



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE AL-HADJ LAKHDER DE BATNA  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE



## *Mémoire*

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

### *MAGISTER*

*Option: PHYSIQUE CHIMIE THÉORIQUE CHIMIE INFORMATIQUE*

### *Thème :*

# *Propriétés réactives des triflates des lanthanides et des actinides*

### *Présenté par :*

*LEMMOUCHI MERIEM*

Soutenue à Batna, le : 26/10/2010

Devant le jury composé de :

A. Dibi	Prof	Université de Batna	Président
N. Ounissi	M.C	Université de Batna	Rapporteur
H. Meghezzi	Prof	USTHB	Examineur
A. Djebaili	Prof.	Université de Batna	Examineur



## *Remerciements*

Ce mémoire est réalisé au département de chimie, faculté des sciences de l'université de BATNA, sous la direction de Madame OUNISSI Nadia, Maître de conférences à l'université de BATNA, à qui Je tiens particulièrement à remercier, pour avoir proposé le sujet et pour avoir dirigé ce travail. Qu'elle veuille trouver ici l'expression de ma sincère gratitude pour ces conseils, sa gentillesse et sa patience durant ces années de thèse.

Mes remerciements vont à:

- Monsieur Hacene Meghezzi, professeur à l'université USTHB pour avoir bien voulu examiner ce travail.
- à Monsieur DIBI Amar, Professeur à l'université de Batna, pour l'honneur qu'il me fait en examinant ce mémoire et en présidant le jury.
- Professeur A. Djebailli, qui a bien voulu faire part de jury pour examiner ce mémoire.

Je tiens enfin à remercier mes collègues, mes amis et les membres de ma famille pour leurs encouragements.

Et envers tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce mémoire.



## SIGLES ET ABBREVIATIONS

Afin d'alléger le texte, diverses abréviations ont été utilisés pour désigner certains groupes ou composés comme les complexes triflates des actinides et lanthanides  $M(OTf)_3$  et  $M(OTf)_4$ . Les abréviations et sigles mentionnés ci-dessous ont également été utilisés.

Ln	Lanthanides
An	Actinides
CN	coordination number
HSAB	Hard and Soft Acids and Bases
$CF_3SO_3^-$	trifluorométhanesulfonique
OM	Orbitale Moléculaire
GGA-BP	Generalized Gradient approximation- Beck, Perdew
DFT	Density Functional Theory
TZP	triple zeta polarisée
ADF	Amsterdam Density Functional
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
Occ	Occupation



# SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....7

## CHAPITRE I

Généralités.....10

1- Lanthanides (Ln) ou bien les terres rares.....11

2- Les actinides (An) .....12

3- Données fondamentales sur les Actinides et les Lanthanides.....13

    3.1- Propriétés électroniques.....13

    3.2- Le degré d'oxydation .....14

    3.3- Rayons ioniques .....14

    3.4 - Nature de la liaison métal – ligand.....16

        3.4.1- Le principe HSAB (Hard and Soft Acids and Bases).....16

        3.4.2- Cas des ions lanthanides et actinides.....16

    3.5. Réaction avec l'eau.....17

        3.5.1. Hydratation.....17

4- L'anion triflate.....19

5- L'acide triflique.....20

    5.1- Synthèse de l'acide triflique.....21

    5.2- Activité de l'acide triflique comme catalyseur acide.....22

6- Définition des triflates des Actinides et Lanthanides.....23

7- Synthèse du triflate d'uranium .....25

    7.1- Synthèse des complexes homoleptiques  $U(OTf)_3$  et  $U(OTf)_4$  .....25

8- Synthèse des triflates des Lanthanides.....26

9- Introduction.....28

10- Les méthodes et les logiciels utilisés lors de nos calculs.....28

11- Etude géométrique du ligand OTF.....31

    11.1- Le Calcul de fréquences .....32



11.2 Les paramètres de la géométrie.....	33
11.2- Les charges.....	34
11.3- Diagramme orbitalaire DFT de l'espèce OTF .....	35
11.4- Analyse des orbitales frontières du ligand OTF.....	36
12- Conclusion.....	39
Références.....	40

## CHAPITRE II

I –Introduction.....	44
II-Les moyens de calculs.....	46
III-Le choix de la géométrie de départ.....	46
III .1-Les valeurs de départ.....	48
IV-Etude géométrique des complexes $M(OTF)_3$ (M: Sc, Ce, Yb et U).....	49
1- Calcul de fréquences .....	49
2- Les structures des géométries optimisées.....	50
3- Les paramètres structuraux des géométries modélisées.....	53
3.1- Les distances.....	53
3.2- Les Angles.....	55
4- Les charges.....	57
5-Analyse orbitalaire.....	59
6-Conclusion.....	63
Références.....	64



## CHAPITRE III

1 – Introduction.....	67
2 –Etude géométrique des complexes $Ce(OTF)_4$ et $U(OTF)_4$ .....	68
2.1- Les structures des géométries optimisées.....	68
2.2- Calcul de fréquence.....	70
2.1- paramètres structuraux des $Ce(OTF)_4$ et $U(OTF)_4$ .....	71
2.4- Les charges.....	72
2.5- Analyse orbitale.....	73
2.6- Les orbitales frontières.....	74
3-Conclusion.....	77
Références.....	78
CONCLUSION GENERALE.....	79



# Introduction Générale



## Introduction générale

Dans ce manuscrit nous nous sommes intéressés aux structures électroniques des composés de triflates des actinides et des lanthanides de formule générale  $M(\text{OTF})_n$ , ( $M$  : Sc, Ce, Yb et U ;  $n = 3, 4$ ) formés à partir d'un centre métallique lié aux trois et quatre ligands OTF (OTF :  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  trifluorométhanesulfonique). Cette étude nous a permis de comprendre l'arrangement structural de ces complexes, qui sont des acides de Lewis utilisés en tant que catalyseurs de nombreuses réactions de synthèse organique et organométallique.

Les triflates métalliques constituent des acides de Lewis dont la force est supérieure à celle des acides de Lewis les plus classiques, ils peuvent être considérés comme des "superacides". Leur utilisation et le nombre d'articles dans la littérature ont considérablement augmenté durant ces dernières années.

Ce travail est divisé en trois chapitres. Le premier rappelle les généralités des propriétés fondamentales des actinides et des lanthanides ainsi que la définition d'anion triflate, acide triflique et les triflates des actinides et des lanthanides, on décrit également les moyens de calculs de chimie quantique utilisés, ensuite une étude théorique en méthode DFT a été effectuée sur le ligand OTF à l'aide du logiciel ADF.

Le deuxième chapitre de cette thèse décrit la comparaison des structures électroniques des complexes triflates  $M(\text{OTF})_3$  ( $M$ : Sc, Ce, Yb et U).

Dans le troisième chapitre, une étude complémentaire effectuée sur deux composés  $M(\text{OTF})_4$  ( $M$  : U, Ce), afin de voir l'effet de l'ajout d'un ligand OTF sur les propriétés des complexes  $\text{U}(\text{OTF})_4$  et  $\text{Ce}(\text{OTF})_4$ , et où les principaux résultats théoriques obtenus en méthode DFT sont présentés.

Nous terminons notre travail par une conclusion générale qui regroupe les principaux résultats concernant les propriétés structurales du ligand OTF et les complexes triflates  $M(\text{OTF})_3$  ( $M$ : Sc, Ce, Yb et U),  $\text{U}(\text{OTF})_4$  et  $\text{Ce}(\text{OTF})_4$ .



# Chapitre 1

## Etude théorique de la structure électronique du ligand OTF

( $\text{CF}_3\text{SO}_3$  trifluorométhanesulfonique)



# Généralités



Dans ces dernières années les efforts ont augmenté pour étudier les propriétés physico-chimiques des actinides et des Lanthanides, les propriétés chimiques des éléments 4f et 5f sont très semblables, rendant leur séparation difficile [1]. Au cours de ce travail on va essayer de faire une petite recherche sur ces deux familles, nous rappellerons d'abord les caractéristiques similaires, tant au niveau des structures électroniques et des degrés d'oxydation qu'au niveau des rayons ioniques, des deux familles d'éléments. Puis, nous décrirons les degrés d'hydratation de ces cations métalliques, puisque les effluents radioactifs se trouvent en solution aqueuse.

### 1- Lanthanides (Ln) ou bien les terres rares :

Le groupe des lanthanides est constitué par quinze éléments compris entre le Lanthane ( $Z=57$ ) et Lutécium ( $Z=71$ ) et lorsque celui est complété par le Scandium ( $Z=21$ ) et l'yttrium ( $Z=39$ ), on appelle cette série les Terres Rares en raison des grandes analogies de leurs comportements chimiques. Les éléments 4f occupent dans le tableau périodique une position particulière, puisque ils sont tous réunis dans une même case, ce qui conduit à l'écriture d'une ligne supplémentaire, en dehors du ce tableau.

Numéro atomique	Nom	Symbole
21	Scandium	Sc
39	Yttrium	Y
57	Lanthane	La
58	Cérium	Ce
59	Praséodyme	Pr
60	Néodyme	Nd
61	Prométhium	Pm
62	Samarium	Sm
63	Europium	Eu
64	Gadolinium	Gd
65	Terbium	Tb
66	Dysprosium	Dy
67	Holmium	Ho
68	Erbium	Er
69	Thulium	Tm
70	Ytterbium	Yb
71	Lutécium	Lu

**Tableau 1** : numéro atomique, nom et symbole des terres rares.



## 2- Les actinides (An) :

La série chimique des actinides comprend les éléments chimiques du tableau périodique se situant entre l'actinium et le lawrencium, possédant donc un numéro atomique entre 89 et 103 inclus . Les actinides sont tous des éléments radioactifs et tirent leur nom de l'actinium ( $Z=89$ ). L'uranium et le thorium sont relativement abondants à l'état naturel du fait de la très longue demi-vie de leurs isotopes les plus stables. Les actinides comprennent des éléments artificiels, les transuraniens, plus lourds que l'uranium ; ils sont générés par des captures de neutrons qui n'ont pas été suivis de fissions.

Numéro atomique	Nom	Symbole
89	Actinium	Ac
90	Thorium	Th
91	Protactinium	Pa
92	Uranium	U
93	Neptunium	Np
94	Plutonium	Pu
95	Américium	Am
96	Curium	Cm
97	Berkélium	Bk
98	Californium	Cf
99	Einsteinium	Es
100	Fermium	Fm
101	Mendélévium	Md
102	Nobélium	No
103	Lawrencium	Lw

**Tableau 2** : numéro atomique, nom et symbole des Actinides.

### 3- Données fondamentales sur les Actinides et les Lanthanides :

Les lanthanides ont été principalement découverts au 19<sup>ème</sup> siècle et les actinides au 20<sup>ème</sup> siècle à l'exception de l'uranium et le thorium mis en évidence au début du 19<sup>ème</sup> siècle. Ils ont été classés en famille à partir de 1940 grâce aux travaux de Seaborg [2]. Certains éléments tels que le lanthane (34 ppm), le cérium (60 ppm) et le néodyme (33 ppm) se trouvent en quantité plus abondante que le plomb (0,0063 ppm) dans la croûte terrestre.

#### 3.1- Propriétés électroniques:

Les structures électroniques de La série des lanthanides correspondent au remplissage des orbitales 4f et celles des actinides au remplissage des orbitales 5f. Des similitudes de comportement chimique seront observées entre les éléments des deux familles ayant le même remplissage électronique de la sous-couche f, comme par exemple, l'américium et l'euporium, (voir tableau 3) [3].

Lanthanides	Atome			M <sup>3+</sup>	Actinides	Atome			M <sup>3+</sup>
Lanthane	4f <sup>1</sup>	5d <sup>1</sup>	6s <sup>2</sup>	[Xe]	Actinium	6d <sup>1</sup>	7s <sup>2</sup>		[Rn]
Cérium	4f <sup>2</sup>		6s <sup>2</sup>	4f <sup>1</sup>	Thorium	6d <sup>2</sup>	7s <sup>2</sup>		5f <sup>1</sup>
Praséodyme	4f <sup>3</sup>		6s <sup>2</sup>	4f <sup>2</sup>	Protactinium	5f <sup>2</sup>	6d <sup>1</sup>	7s <sup>2</sup>	5f <sup>2</sup>
Néodyme	4f <sup>4</sup>		6s <sup>2</sup>	4f <sup>3</sup>	Uranium	5f <sup>3</sup>	6d <sup>1</sup>	7s <sup>2</sup>	5f <sup>3</sup>
Prométhium	4f <sup>5</sup>		6s <sup>2</sup>	4f <sup>4</sup>	Neptunium	5f <sup>5</sup>		7s <sup>2</sup>	5f <sup>4</sup>
Samarium	4f <sup>6</sup>		6s <sup>2</sup>	4f <sup>5</sup>	Plutonium	5f <sup>6</sup>		7s <sup>2</sup>	5f <sup>5</sup>
Euporium	4f <sup>7</sup>		6s <sup>2</sup>	4f <sup>6</sup>	Américium	5f <sup>7</sup>		7s <sup>2</sup>	5f <sup>6</sup>
Gadolinium	4f <sup>7</sup>	5d <sup>1</sup>	6s <sup>2</sup>	4f <sup>7</sup>	Curium	5f <sup>7</sup>	6d <sup>1</sup>	7s <sup>2</sup>	5f <sup>7</sup>
Terbium	4f <sup>9</sup>		6s <sup>2</sup>	4f <sup>8</sup>	Berkélium	5f <sup>8</sup>	6d <sup>1</sup>	7s <sup>2</sup>	5f <sup>8</sup>
Dysprosium	4f <sup>10</sup>		6s <sup>2</sup>	4f <sup>9</sup>	Californium	5f <sup>10</sup>		7s <sup>2</sup>	5f <sup>9</sup>
Holmium	4f <sup>11</sup>		6s <sup>2</sup>	4f <sup>10</sup>	Einsteinium	5f <sup>11</sup>		7s <sup>2</sup>	5f <sup>10</sup>
Erbium	4f <sup>12</sup>		6s <sup>2</sup>	4f <sup>11</sup>	Fermium	5f <sup>12</sup>		7s <sup>2</sup>	5f <sup>11</sup>
Thulium	4f <sup>13</sup>		6s <sup>2</sup>	4f <sup>12</sup>	Mendélévium	5f <sup>13</sup>		7s <sup>2</sup>	5f <sup>12</sup>
Ytterbium	4f <sup>14</sup>		6s <sup>2</sup>	4f <sup>13</sup>	Nobélium	5f <sup>14</sup>		7s <sup>2</sup>	5f <sup>13</sup>
Lutécium	4f <sup>14</sup>	5d <sup>1</sup>	6s <sup>2</sup>	4f <sup>14</sup>	Lawrencium	5f <sup>14</sup>		7s <sup>2</sup>	5f <sup>14</sup>

**Tableau 3 :** Structures électroniques des lanthanides et des actinides [3]



### 3.2- Le degré d'oxydation :

Les degrés d'oxydation les plus stables sont ceux pour lesquels la couche f sera vide, pleine ou à moitié pleine.

Le degré d'oxydation le plus stable en solution aqueuse pour tous les lanthanides est le degré (III), cependant certains lanthanides comme le samarium, l'euporium et l'ytterbium peuvent exister à l'état d'oxydation (II) le lanthane ne se trouve qu'au degré d'oxydation (III) car la perte de trois électrons conduit à la configuration d'un gaz rare. On notera aussi la possibilité d'un état (IV) dans le cas du cérium, du praséodyme et du terbium. Pour les actinides, les degrés d'oxydation est de (II) à (VII), mais le degré (III) est le plus stable de l'américium au ménélevium (voir tableau 4) [4].

Lanthanides														
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		2	2		2	2			2	2		2	2	
3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Actinides														
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw
						2			2	2	2	2	2	
3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	4	4	4	4	4	4	4	4	4					
		5	5	5	5	5								
			6	6	6	6								
				7	7	7								

**Tableau 4 :** Degrés d'oxydation des lanthanides et des actinides [4].

### 3.3- Rayons ioniques :

Les deux séries 4f et 5f présentent une diminution du rayon ionique lorsque le numéro atomique (Z) des éléments augmente. Cette contraction monotone du rayon ionique s'explique par l'augmentation de la charge nucléaire effective lorsqu'un électron est ajouté dans les orbitales f profondes [5]. L'effet d'écran d'un électron 4f sur un autre électron de valence est faible entraînant une contraction progressive des orbitales 5s, 5p et 6s, 6p vers le cœur.

Les deux familles Ln(III) et An(III) présentent des rayons ioniques similaires qui varient entre 0,9Å et 1,1Å, pour un nombre de coordination de 6 (tableau-5). La taille des ions n'est donc pas un paramètre permettant de discriminer les deux familles d'éléments f, (voir tableau 5) [6].



Ln (III)	CN = 6	CN = 7	CN = 8	CN = 9	CN = 10	CN = 12	An (III)	CN = 6	CN = 8
La	1,032	1,100	1,160	1,216	1,270	1,360	Ac	1,120	1,26
Ce	1,010	1,070	1,143	1,196	1,250	1,340	Th		
Pr	0,990		1,126	1,179			Pa	1,05	1,20
Nd	0,983		1,109	1,163		1,270	U	1,028	1,160
Pm	0,970		1,093	1,144			Np	1,011	1,141
Sm	0,958	1,020	1,079	1,132		1,240	Pu	0,995	1,123
Eu	0,947	1,010	1,066	1,120			Am	0,980	1,106
Gd	0,938	1,000	1,053	1,107			Cm	0,970	1,094
Tb	0,923	0,980	1,040	1,095			Bk	0,955	1,077
Dy	0,912	0,970	1,027	1,083			Cf	0,945	1,066
Ho	0,901		1,015	1,072	1,120		Es	0,934	1,053
Er	0,890	0,945	1,004	1,062			Fm	0,922	1,040
Tm	0,880		0,994	1,052			Md	0,912	1,028
Yb	0,868	0,925	0,985	1,042			No	0,902	1,017
Lu	0,861		0,977	1,032			Lw	0,896	1,010

CN : le nombre de coordination

**Tableau 5 :** Rayons ioniques (en Å) des ions lanthanides (III) et actinides (III) pour différents nombres de coordination [6].



### 3.4 - Nature de la liaison métal – ligand :

#### 3.4.1- Le principe HSAB (Hard and Soft Acids and Bases):

Le concept de dureté chimique a été défini par Pearson en 1963 [7], en relation avec la réaction acide-base de Lewis suivante :



Où A est un acide de Lewis, ou accepteur d'électrons, et B est une base, ou donneur d'électrons.

En 1963, Pearson classe les acides et les bases en deux catégories selon leur polarisabilité (pouvoir réducteur, degré d'insaturation) :

- les acides durs et les bases dures, qui sont difficilement polarisables.
- les acides mous et les bases molles, qui sont facilement polarisables.

Il postule alors la préférence qu'ont les acides de Lewis à former des liaisons de coordination avec des ligands de même nature, c'est le principe HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) :

« Les acides durs interagissent plus fortement avec les bases dures, les acides mous avec les bases molles ».

Les interactions acide dur – base dure sont de nature principalement ionique (niveaux d'énergie éloignés) et les interactions acide mou – base molle sont de nature principalement covalente (niveaux d'énergie proches).

#### 3.4.2- Cas des ions lanthanides et actinides :

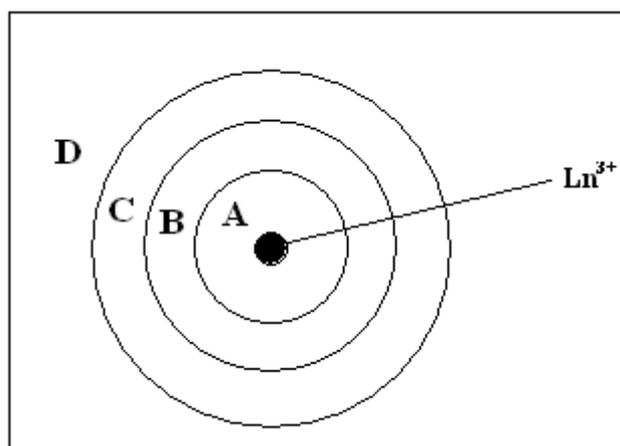
Les cations lanthanides et actinides au degré d'oxydation (+III) possèdent une densité de charge élevée et sont peu polarisables du fait de la faible extension spatiale des orbitales f. Ils sont donc considérés comme des acides durs selon la classification de Pearson. Ils interagissent préférentiellement avec des ligands à atomes donneurs durs tels que l'oxygène pour former des liaisons à caractère électrostatique. Ces cations ont notamment une forte affinité pour les molécules d'eau. Les ligands oxygénés chargés du type carboxylate sont capables de déplacer les molécules d'eau fortement liées au cation trivalent et forment des complexes stables dans l'eau. Parmi les donneurs neutres, les amines polarisables sont préférées aux oxygènes des éthers et les groupes donneurs carboxamides et sulfoxides interagissent mieux que des ligands moins polaires comme les alcools. D'une manière générale, le caractère électrostatique de la liaison métal-ligand rend les complexes 'labiles' avec des cinétiques de complexation rapides.

Ces deux familles de cations sont donc des acides durs, cependant l'extension spatiale des orbitales 5f est plus importante que celles des orbitales 4f ce qui rend les actinides moins durs que les lanthanides. En effet, les électrons 5f sont plus polarisables que les 4f car ils sont moins protégés par les électrons de valence. Un faible pourcentage de covalence peut alors intervenir dans les liaisons formées avec les ligands possédant des atomes donateurs mous (soufre, azotes aromatiques) [8]. Cette faible différence électronique entre les deux familles d'actinides et de lanthanides est un paramètre majeur exploité dans le cadre de la séparation de ces deux séries d'éléments f.

### 3.5. Réaction avec l'eau :

#### 3.5.1. Hydratation :

Pour les cations en solution aqueuse, un modèle (Burgess et al. en 1978) utilisant quatre zones différentes de solvatation (zones A, B, C et D, figure-1) peut servir à illustrer des aspects importants de l'hydratation [9].



**Figure-1-**

Zones d'hydratation d'un cation  $\text{Ln}^{3+}$ . Zone A, la première sphère d'hydratation et Zone B, la seconde sphère d'hydratation, Zone C, eau désordonnée, Zone D, le solvant [9].

Des mesures de diffraction des rayons X sur des solutions aqueuses concentrées de chlorures de lanthanides (environ  $3 \text{ mol.L}^{-1}$ ) effectuées par Habenschuss et Spedding en 1979-1980 [10] ont permis de déterminer le nombre de molécules d'eau de sphère interne. L'analyse des résultats montre que l'hydratation des lanthanides (III) sur la série est différente. En effet, le nombre d'hydratation est de 9 pour les lanthanides légers (La au Nd) et de 8 pour les lanthanides plus lourds (Tb au Lu). Ces résultats sont confirmés par des mesures de



diffraction des neutrons en 1989 par Merbach et al [11]. Quant aux lanthanides du milieu de la série, ils présentent des nombres de coordination intermédiaires. Deux explications sont avancées: soit ils présentent une structure qui est intermédiaire aux deux groupes, soit ils existent sous la forme des deux structures en équilibre. Il semblerait que les ions  $\text{Sm}^{3+}$  et  $\text{Eu}^{3+}$  existent en équilibre entre la forme octa-coordonnée et nona-coordonnée [12].

La	Pr	Nd	Sm	Eu	Tb	Dy	Er	Tm	Yb	Lu
9.1	9.2	8.9	8.8	8.3	8.2	7.9	8.2	8.1	7.9	8.0

**Tableau 6 :** Nombre de molécules d'eau liées au cation  $\text{Ln}^{3+}$ , déterminé par diffraction des rayons X (excepté pour Yb, diffraction des neutrons) [9].

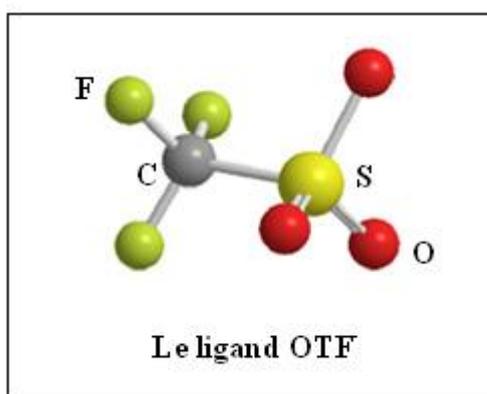
Quant aux actinides, les techniques par rayons X restent très limitées. Les valeurs du nombre d'hydratation des actinides ont été estimées par Fourest et al. En 1984 par interpolation en utilisant les valeurs relatives aux ions  $\text{Ln}^{3+}$  déterminées par Habenschuss et Spedding [13]. Le nombre d'hydratation serait de 9 pour le début de la série et 8 pour la fin. Un changement du nombre d'hydratation est également observé au milieu de la série (berkelium au californium). En 1991, Beitz détermine un nombre de coordination de 9 pour le curium par mesure de luminescence [14].



Dans notre travail, nous nous intéressons à l'étude théorique des complexes triflates des actinides et des lanthanides d'abord il faut rappeler que les triflates des actinides et des lanthanides ont été employés dans des réactions de cyclisation catalytiques d'alcools et d'acides insaturés, leur utilisation est comme catalyseurs efficaces dans de nombreux processus. L'activité de ces catalyseurs dans diverses réactions de synthèse organique permet de constater le potentiel important que présentent les triflates métalliques, et également l'acide triflique et l'anion triflate.

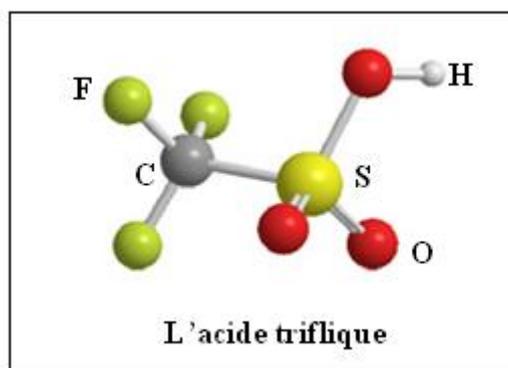
#### 4- L'anion triflate :

L'anion triflate  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  est la base conjuguée de l'acide triflique ( $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ) qu'est un super acide 1000 Fois plus corrosif que l'acide sulfurique concentré. Ces 2 espèces ont la faculté de résister aux réactions d'oxydo- réduction. Il est désigné par la formulation OTF. L'anion triflate est non réactif aux attaques de nucléophiles, même puissants. C'est un anion fortement stabilisé, présente en plus l'avantage d'être remarquablement stable chimiquement et thermiquement. Son utilisation pour la synthèse de catalyseurs organométalliques est fréquente [15]. De tous les dérivés de l'acide triflique, les plus connus sont certainement les triflates métalliques, et notamment les triflates des terres rares. Ce sont des composés homoleptiques, plus ou moins hydratés, présentant une acidité de Lewis remarquable [16]. De nombreuses études ont porté sur leur utilisation avec parfois des résultats très prometteurs et des particularités telle la possibilité de travailler en milieu aqueux. Les atomes de terres rares les plus utilisés en catalyse sont l'ytterbium et le lanthane, auxquels doivent être associés au même titre d'autres métaux comme le scandium ou le bismuth [17], qui présentent également des activités intéressantes. Jusqu'à présent, peu de catalyseurs de ce type ont été utilisés à l'échelle industrielle; néanmoins, leur indéniable potentiel pourrait conduire à de nouvelles applications dans les prochaines années [15].



## 5- L'acide triflique :

L'acide trifluorométhanesulfonique  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ , appelé plus communément acide triflique, compte parmi les acides connus les plus forts, avec un  $\text{pK}_a = -13.6$ , il est désigné par la formulation (OTFH). Ce liquide, fumant à l'air, incolore légèrement brunâtre, est inflammable, fortement hygroscopique et incompatible avec les bases. L'acide triflique présente de nombreux avantages, sa stabilité thermique est de loin supérieure à toutes celles des autres acides, sa résistance face aux réactions d'oxydoréduction, et le fait qu'il ne libère pas d'ions fluorures, même en présence de nucléophiles forts. Grâce à ses propriétés spéciales, l'acide triflique est utilisé dans de nombreuses applications, telles que dans l'industrie plastique comme catalyseur de polymérisation-oligomérisation, dans l'industrie du pétrole comme catalyseur de protonisation, ou encore dans l'industrie pharmaceutique pour synthétiser des nucléosides, des antibiotiques, des stéroïdes, des protéines, des glycosides, etc. L'acide triflique et ses dérivés couvrent donc une large gamme de réactions en chimie organique. Beaucoup de réactions chimiques et de processus ne peuvent pas être réalisés sans eux. Les sels d'acide triflique sont, eux aussi, très intéressants dans la technologie et au laboratoire. Ils sont utilisés en microélectronique, dans la technologie des membranes polymères et dans la synthèse organique. Un développement récent est l'utilisation de triflates de lanthanides comme nouveau catalyseur pour différents processus chimiques [18].

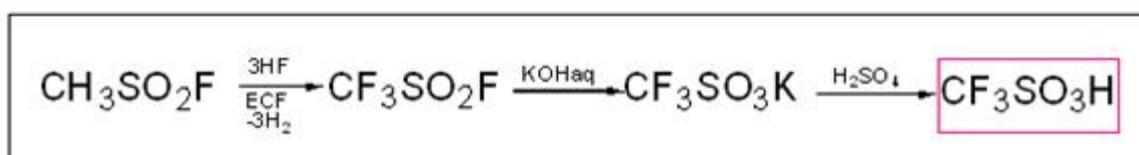




## 5.1- Synthèse de l'acide triflique :

Diverses méthodes d'analyse, comme par exemple la spectroscopie de résonance ionique cyclotronique en phase gazeuse (I. R. C.) [19], la résonance magnétique nucléaire (R.M.N) [20] ou la conductimétrie [21] ont permis l'évaluation des propriétés acido-basiques intrinsèques des superacides. Par conductimétrie, les constantes de dissociation de HI, FSO<sub>3</sub>H et CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H ont été mesurées dans l'acide acétique. Ces mesures ont montré que l'acide triflique est le plus fort des trois dans l'acide acétique [22]. Par contre, dans l'acide sulfurique, l'acide triflique possède une force comparable à celle de l'acide chlorosulfonique, et il est plus faible que l'acide fluorosulfonique [23].

La synthèse de l'acide triflique a été pour la première fois décrite en 1954 [21]. Depuis, la préparation de cet acide a été décrite selon diverses méthodes [21,24]. La fluoration électrochimique (ECF) de fluorure ou de chlorure de méthanesulfonyle semble être la méthode la plus utilisée (Equation1) [24].

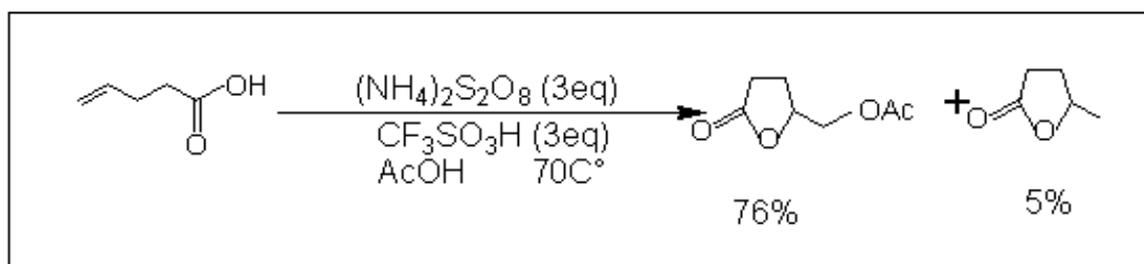


**Equation 1** : Synthèse de l'acide triflique.

## 5.2- Activité de l'acide triflique comme catalyseur acide :

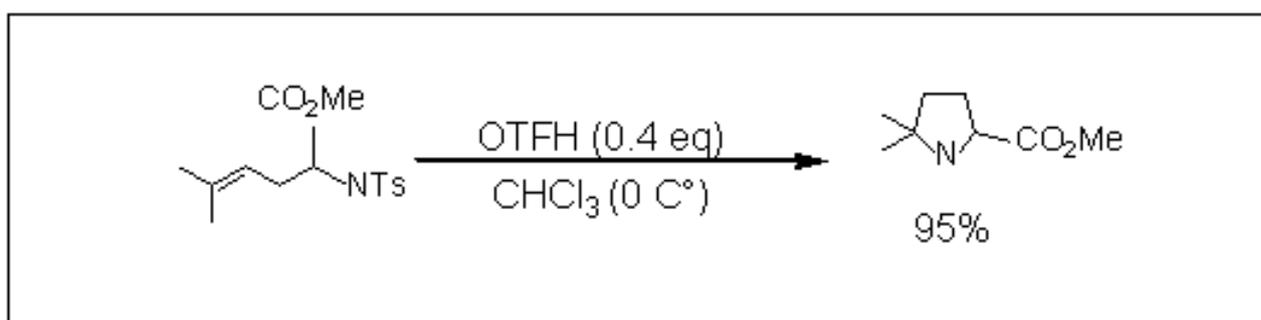
L'acide triflique est commercialement disponible, ainsi il a été utilisé en tant que catalyseur acide dans diverses réactions de synthèse organique.

Dans cette partie, nous n'aborderons que quelques exemples choisis de réactions utilisant le OTFH, notamment des réactions de cyclisation impliquant l'attaque d'un nucléophile sur une double liaison ainsi que quelques réactions de formation de liaisons C-C. La préparation oxydante de lactones acétylées (Equation-2) a été réalisée par l'utilisation d'acide triflique dans la réaction d'acétoxylation d'acides carboxyliques insaturés.



**Equation -2-**

Par ailleurs, la cyclisation de sulfonamides homoallyliques en présence d'un excès de OTFH a conduit à la synthèse de plusieurs pyrrolidines en présence de 0,4 à 0,6 équivalent de OTFH dans le chloroforme à 0°C (Equation 3) ou de 0,2 équivalent de OTFH dans le toluène à 100 °C [25].

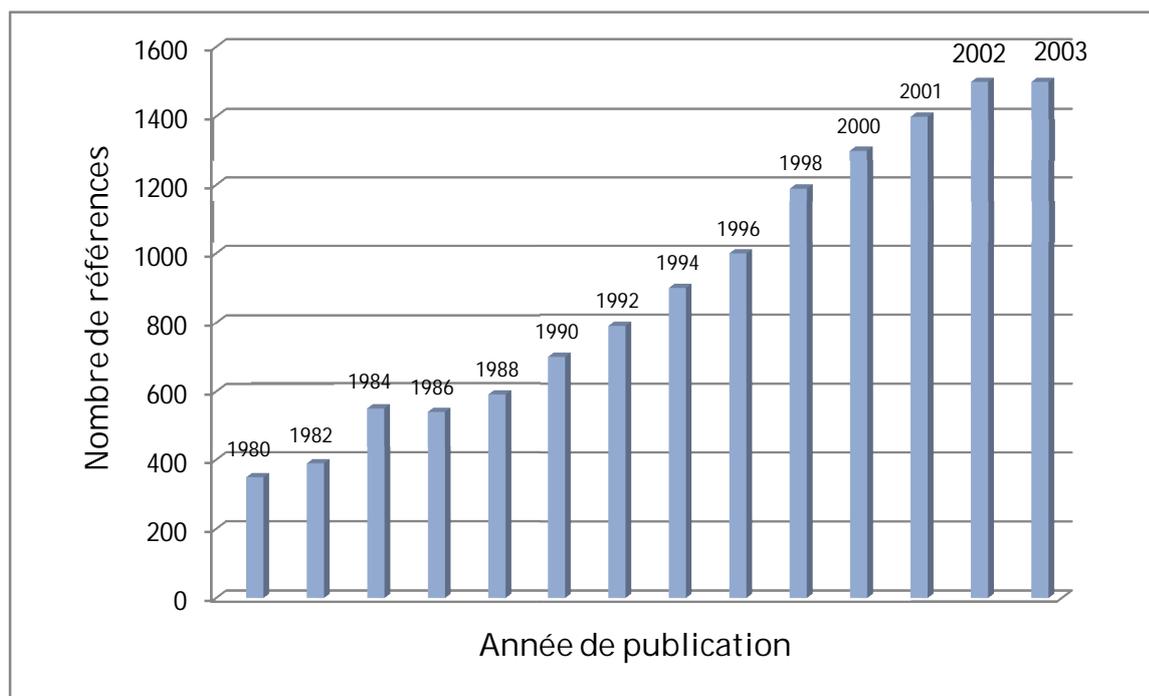


**Equation -3-**

## 6- Définition des triflates des Actinides et Lanthanides :

Les acides de Lewis ou bien les triflates des Actinides et Lanthanides sont formés d'un métal central qui appartient à l'une de ces deux familles liées aux ligands OTF ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ )

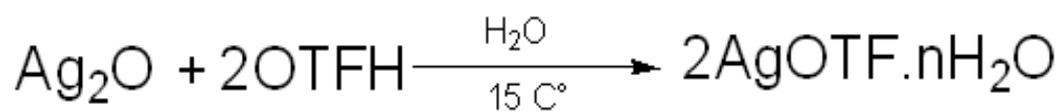
Ces triflates sont utilisés en tant que catalyseurs de nombreuses réactions de synthèse organique. Leur utilisation et le nombre d'articles dans la littérature ont considérablement augmenté durant ces dernières années, comme le montre la figure 2.



**Figure-2** : Données obtenues selon le SciFinder Scholar 2004 [26].

Les triflates des actinides et lanthanides sont utilisés comme catalyseurs dans différents types de réactions comme (Diels-Alder et Friedel-Crafts...).

La préparation de ces sels métalliques est en général effectuée par la réaction de l'acide triflique avec un dérivé métallique. Ces synthèses se différencient par la nature du dérivé métallique utilisé, qui se présente généralement sous la forme d'oxyde ou d'hydroxyde [27], de carbonate [28] ou d'halogénure [29] (voir équation 4) et permettent l'obtention de triflates le plus souvent hydratés.



**Equation 4 :** la synthèse des triflates des métaux.

Une méthode de synthèse par voie électrochimique de préparation des triflates et de bis triflimidures métalliques a été récemment mise au point au laboratoire en collaboration avec la société Rhodia Organique [30]. Cette méthode consiste à réduire l'acide triflique à la cathode et à oxyder directement le métal à l'anode. Il y a alors formation du sel anhydre en solution.



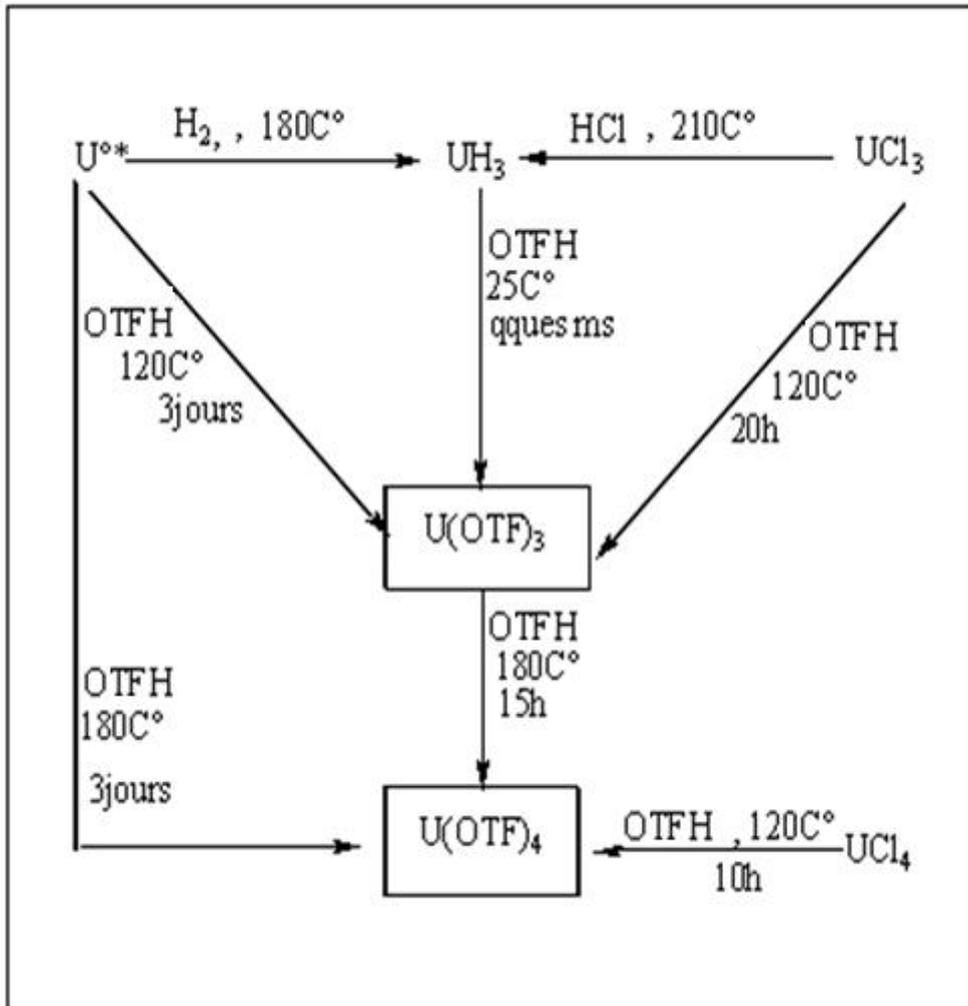
## 7- Synthèse du triflate d'uranium :

- L'équipe de Jean-Claude Berthet a Présenté les différentes méthodes de la synthèse des complexes triflate de l'uranium par :
  - Le traitement de  $\text{UO}_3$  par l'acide triflique pur ou en solution aqueuse permet d'isoler le triflate d'uranyle non solvato  $\text{UO}_2(\text{OTf})_2$ , celui-ci est obtenu plus simplement en chauffant une suspension d' $\text{UO}_3$  dans l'anhydride triflique, qui s'avère également un excellent agent de déshydratation .
  - Les triflates homoleptiques  $\text{U}(\text{OTf})_n$ , ( $n = 3, 4$ ) sont obtenus aisément, en chauffant des copeaux d'uranium métallique ou d'hydruure d'uranium  $\text{UH}_3$  dans l'acide triflique pur.  
Selon la température du milieu (120 ou 180 °C), on obtient sélectivement l'espèce de l'uranium (III) ou de l'uranium (IV).
  - La protonation des complexes alkyles et amidures par le triflate de pyridinium ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{O}_3\text{SCF}_3$ ) est une méthode générale d'accès vers les complexes triflates.

### 7.1-Synthèse des complexes homoleptiques $\text{U}(\text{OTf})_3$ et $\text{U}(\text{OTf})_4$ :

La préparation en grande quantité des espèces homoleptiques  $\text{U}(\text{OTf})_n$  ( $n = 3-6$ ) selon des méthodes simples et rapides ferait de ces composés des précurseurs de choix pour le développement de la chimie de l'uranium, au même titre que  $\text{UI}_3(\text{THF})_4$  et  $\text{UCl}_4$ , qui sont pratiquement les seuls précurseurs solubles disponibles à ce jour [31].

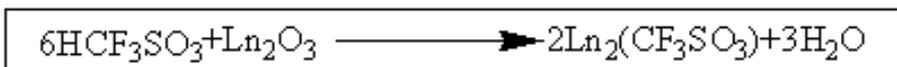
- L'équipe de Michel Ephritikhine a trouvé plusieurs voies de synthèse des composés  $\text{U}(\text{OTf})_3$  et  $\text{U}(\text{OTf})_4$  ; celles-ci sont résumées sur la figure-3 [32] :



**Figure-3** : Synthèse des complexes triflate homoleptiques  $U(OTf)_n$  ( $n = 3, 4$ ).

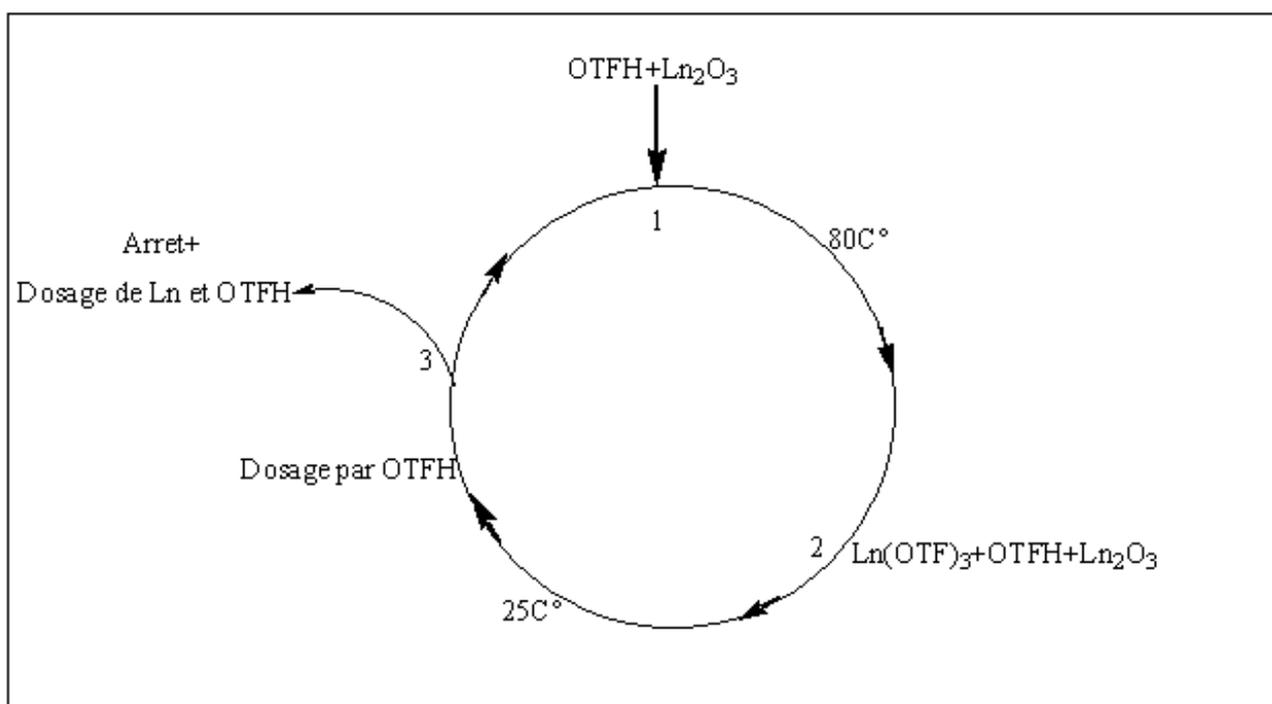
### 8- Synthèse des triflates des Lanthanides :

La synthèse classiquement décrite par Spedding et Al (1966) et reprise par Xiao et Tremaine (1996). La Figure 4 illustre le principe de cette synthèse. Les solutions mères de triflates des lanthanides sont obtenues par réaction à chaud ( $80^\circ C$ ) entre l'acide triflique et l'oxyde de lanthanide. L'avancement de la réaction est contrôlé par la mesure du pH. Dans un réacteur est introduite une solution d'acide triflique (Strem Chemicals, 99 %), de molalité connue (environ  $2.5 \text{ mol.kg}^{-1}$ ), à laquelle ils ont ajouté doucement de la poudre d'oxyde de lanthanide (poudre pure à 99.9 %, Strem Chemicals) en excès. La réaction est exothermique.



**Equation-5:** la Synthèse des triflates des Lanthanides

La solution est chauffée à environ 80°C pendant trois heures, puis est refroidie. Au cours de la réaction, le pH a augmenté. Ils ont ajouté donc de l'acide triflique afin d'avoir un pH acide, compris entre 1.5 et 2. L'opération est répétée plusieurs fois (chauffage, refroidissement et ajout d'acide triflique), jusqu'à ce que le pH reste au point équivalent, c'est-à-dire entre 1.5 et 2. La solution finale présente donc un léger excès d'acide triflique. La solution est ensuite filtrée. L'idéal est l'obtention de poudre de triflates de lanthanides exemptes d'acide triflique, et que l'on peut mettre directement en solution [33].



**Figure-4 :** Schéma de la synthèse des triflates de lanthanides.



## 9- Introduction :

Dans le but de comprendre l'effet du ligand OTF ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ) sur les propriétés physiques des complexes triflates des actinides et des lanthanides et voir leur effet sur l'arrangement structural de ces composés il nous a semblé nécessaire de comprendre tout d'abord leurs propriétés physico-chimiques, pour cela nous allons aborder une approche théorique sur ce ligand.

## 10- Les méthodes et les logiciels utilisés lors de nos calculs :

Il existe plusieurs logiciels de calculs dans le domaine de la chimie quantique avec pour chacun, des spécificités. Pour le travail de thèse présenté dans ce manuscrit, nous avons utilisé le programme ADF (Amsterdam Density Functional) développé dans les années 70 par Baerends et collaborateurs [34] et constamment amélioré depuis. Ce logiciel se base sur un processus de calcul itératif analogue à la procédure SCF (self consistent field) et utilise une approche dite "fragmentée" de telle sorte que :

- Le système polyatomique à calculer est construit conceptuellement à partir de fragments qui peuvent être de simples atomes ou des éléments de taille plus importante comme des ligands, des groupes fonctionnels ou des molécules.
- Les orbitales monoélectroniques moléculaires sont calculées comme combinaisons linéaires d'orbitales de fragments.
- Les analyses de l'énergie de liaison se font en termes de propriétés de fragments, l'énergie totale du système étant référencée par rapport à celle de la somme des fragments.

Le programme ADF dispose initialement d'une grande variété de fonctionnelles d'échange-corrélation et permet également d'incorporer les effets relativistes au sein des calculs soit par le biais d'une approche scalaire soit par l'inclusion des termes de spin-orbit [35].

Les fonctionnelles semi-locales (GGA) (Generalized Gradient approximation) disponibles sont :

- Pour la partie échange : B88 [36], PW86 [37], PW91 [38]
- Pour la partie corrélation : P86 [37], PW91, LYP [39].

Certaines de ces fonctionnelles contiennent à la fois les parties d'échange et de corrélation dans leur implémentation : c'est notamment le cas de PW91 où BLYP.

Les bases utilisées par ADF sont des orbitales de type Slater dont la gamme varie de la base minimale à la qualité type TZ2P (base Triple Zeta associée à deux fonctions de polarisation



contribuant à déformer le nuage électronique). Ce programme permet ainsi de générer des bases de très haute qualité quand la situation le requiert.

Dans notre travail les fonctionnalités d'ADF permettent l'évaluation des points suivants:

- Minimum d'énergie
- Fréquences de vibrations de spectres I.R

Il existe d'autres logiciels de chimie quantique, utilisés pour les calculs DFT comme par exemple les logiciels présents dans le tableau 7.



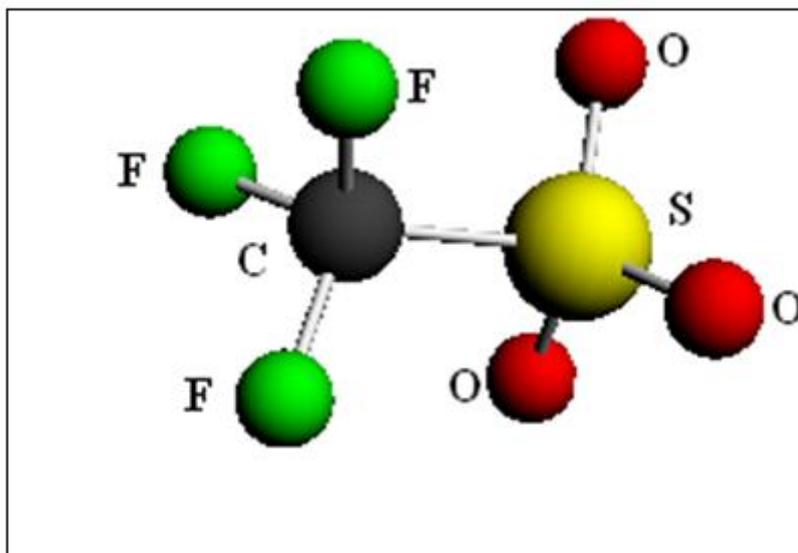
Logiciel	Provenance	Base	Fonctionnalités
Gaussian [40]	USA	Gaussienne	* Le plus populaire et le plus usité * Idéal pour les systèmes à couches fermées * Plusieurs méthodes disponibles : - HF : RHF, UHF, ROHF, ... - DFT : LDA, GGA, hybrides - Moller-Plesset, CI, CASSCF
Orca	Allemagne	Gaussienne	* Plusieurs méthodes disponibles : - HF : RHF, UHF, ROHF, ... - DFT : LDA, GGA, hybrides - Moller-Plesset, CI, CASSCF - Semi-empiriques : AM1, PM3, ZINDO, MNDO, ... * Prédiction des propriétés moléculaires, électroniques et magnétiques d'atomes, molécules et clusters: - calculs des états excités (TDDFT) - modélisation de paramètres spectroscopiques (RPE, RMN, Mössbauer, IR et Raman, ...)
deMon [41]	Canada	Gaussienne	Calculs précis et rapides des systèmes de grande taille incluant des métaux de transition avec optimisation de géométrie et recherche des états de transition
DGauss [42]	USA	Gaussienne	Prédiction des propriétés moléculaires, électroniques et magnétiques d'atomes, molécules et clusters: * calcul des fréquences IR et Raman * simulation de spectres RMN et photoélectroniques, * densités d'états en chimie du solide, ...
Dmol [43]	Suisse	Gaussienne	Code utilisé en recherche dans l'industrie pharmaceutique Prédiction des propriétés thermochimiques et optiques

**Tableau 7:** Les divers logiciels de chimie quantique.

- Dans notre travail, Nous avons utilisé la méthode (DFT) (Density Functional Theory) au niveau GGA-BP (Approximation du Gradient Généralisé) avec la base TZP (triple zeta polarisée) et l'intégrale d'ordre 6 pour l'optimisation de la géométrie et dans l'étude quantitative.
- L'optimisation de la géométrie d'équilibre a été effectuée et visualisée avec le programme ADF (Amsterdam Density Functional).

## 11- Etude géométrique du ligand OTF :

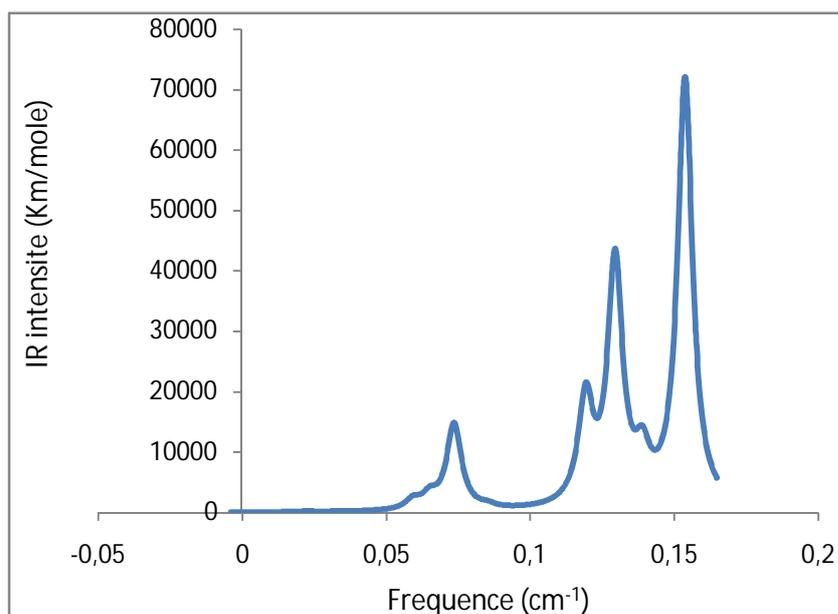
- D'après l'optimisation du ligand OTF en méthode DFT à l'aide du logiciel ADF, les principaux résultats de la géométrie finale sont donnés aux cours de ce chapitre.



**Figure-5:** la géométrie optimisée du ligand OTF.



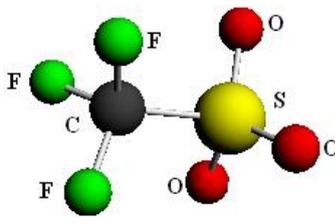
## 11.1- Le Calcul de fréquence :



**Figure-6** : l'intensité (IR) en fonction de fréquence.

D'après le calcul de fréquence de la géométrie finale en méthode DFT avec le logiciel ADF, le diagramme d'IR intensité (Km/mole) en fonction de fréquence ( $\text{cm}^{-1}$ ) présente des fréquences positives ; il y a aucune fréquence négative, ceci prouve que la géométrie du ligand OTF modélisée en symétrie  $C_{3v}$  est réelle et stable.

## 11.2- Les paramètres de la géométrie :

		Les valeurs calculées	Les valeurs de départ
	<b>Les liaisons</b> (Å)	<b>C-F</b>	1.37
		<b>S-O</b>	1.47
		<b>S-C</b>	1.90
	<b>Les angles</b> (°)	<b>&lt;OSO</b>	115.9
		<b>&lt;FCF</b>	106.6
		<b>&lt;FCS</b>	112.2
		<b>&lt;OSC</b>	101.9

**Tableau 8:** paramètres structuraux du ligand OTF.

La valeur de la liaison interatomique C-F calculée pour le ligand OTF de symétrie  $C_{3v}$  est identique à celle de départ et reste dans le domaine de liaison simple.

La variation entre les valeurs de la liaison S-O et S-C calculées et de départ est de 0.01(Å)

On constate que les valeurs des angles sont remarquablement bien reproduites par rapport aux valeurs de départ. Par exemple la déviation des valeurs les angles  $<OSO$  et  $<FCS$  sont respectivement de  $0.3^\circ$  et  $0.1^\circ$ .

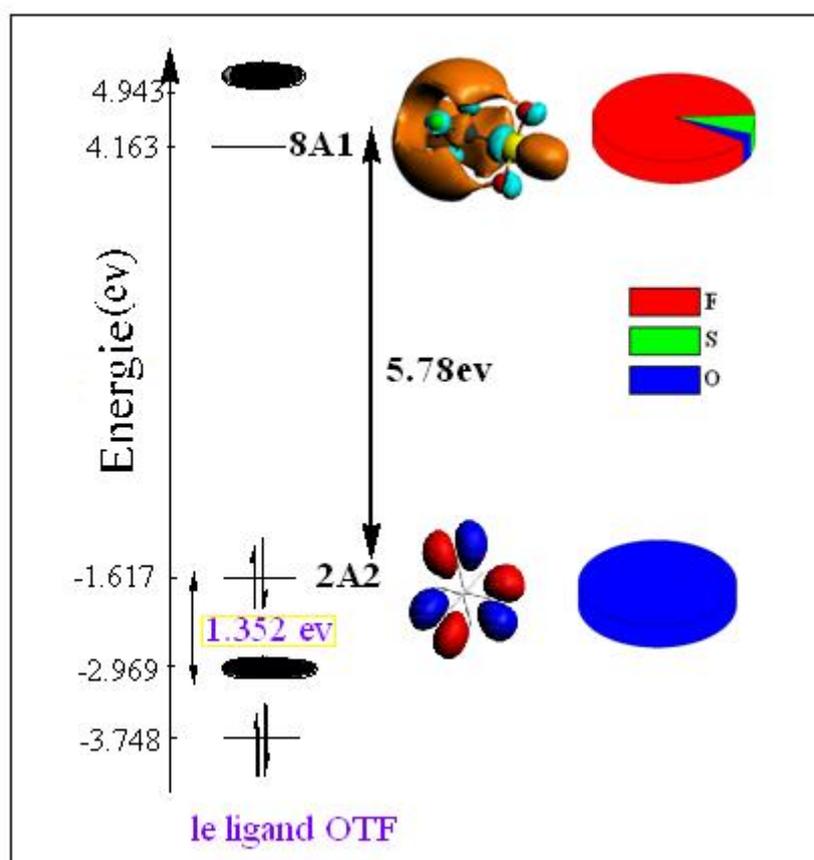
### 11.3- Les charges :

	Atome	Mulliken	Hirshfeld
	1 C	0.17	0.86
	2 S	0.33	1.46
	3 O	-0.37	-0.73
	4 O	-0.37	-0.73
	5 O	-0.37	-0.73
	6 F	-0.13	-0.38
	7 F	-0.13	-0.38
	8 F	-0.13	-0.38

**Tableau-9:** les charges du Mulliken et Hirshfeld du ligand OTF

D'après l'analyse des charges soit de Mulliken ou de Hirshfeld du ligand OTF chargé négativement de valeur de (-1), il apparaît que La charge négative est localisée sur les oxygènes, quant à la charge positive, elle se trouve préférentiellement sur le soufre et le carbone (voir tableau 9).

### 11.4- Diagramme orbitalaire DFT de l'entité OTF :



**Figure-7** : Diagramme orbitalaire DFT de l'entité OTF

Le diagramme orbitalaire obtenu en méthode DFT pour l'espèce OTF est représenté sur la figure-3 qui montre une bonne stabilité de ce composé à cause de l'écart énergétique large séparant les orbitales occupées et les orbitales vacantes (5.78 eV).

Un écart énergétique HOMO/HOMO-1 de (1.352 eV), peut être obtenu en oxydant l'entité OTF. La perte de deux électrons de l'orbitale  $2A_2$  (voir figure 7) affectera les atomes d'oxygènes. Par conséquent les doublets  $\pi$  des trois oxygènes permettent à ce composé de jouer le rôle de donneur d'électrons. La formation de  $(OTF)^+$  est envisageable au travers de l'orbitale  $2A_2$ .

### 11.5 - Analyse des orbitales frontières du ligand OTF :

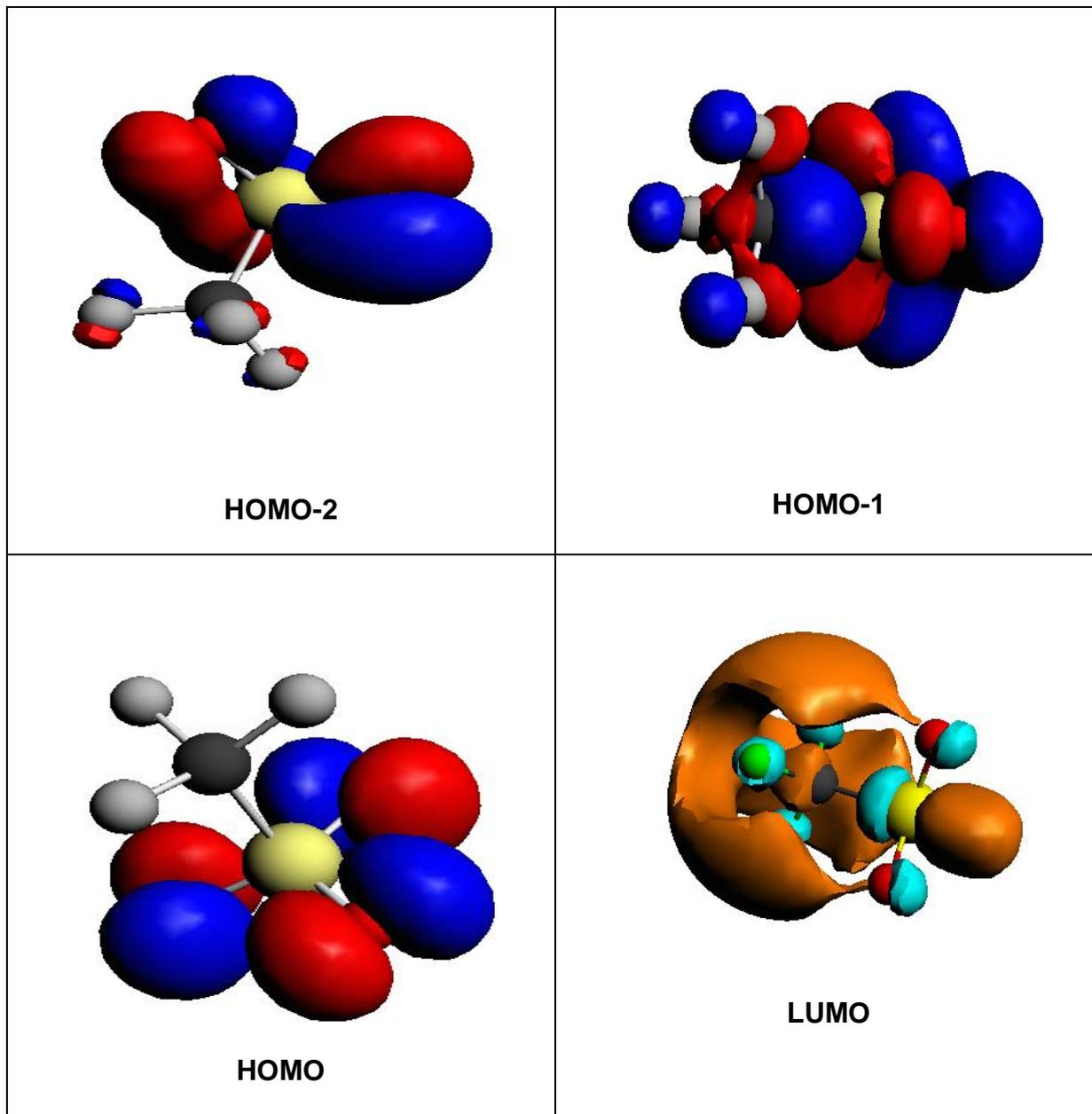


Tableau-10-1 : La forme des orbitales frontières du ligand OTF.



C3v	E(ev)	OCC	OM	%	L'orbitale	Fragment
<b>HOMO-2</b>	-2.969	2	8 E1:1	90	P	O
				6	D	S
				1	P	F
<b>HOMO-1</b>	-2.867	2	7 A1	54	P	O
				13	P	C
				13	P	F
				9	S	C
				8	D	S
<b>HOMO</b>	-1.617	2	2 A2	100	P	O
<b>LUMO</b>	4.163	0	8 A1	89	S	F
				7	P	S
				3	P	O
<b>LUMO+1</b>	4.943	0	9 E1:1	68	S	F
				13	P	S
				6	P	O
				5	P	C
				4	P	F
				2	D	S
				1	D	C
<b>LUMO+2</b>	4.943	0	9 E1:2	68	S	F
				13	P	S
				6	P	O
				5	P	C
				4	P	F
				2	D	S
				1	D	C

**Tableau-10-2** : Energie (E), occupation (OCC) et pourcentage atomique (%) de quelques orbitales moléculaires (OMs) du ligand OTF.



La HOMO est centrée sur l'oxygène, formée d'orbitales à caractère  $\pi$  et représentent les doublets libres de l'oxygène. Les deux orbitales occupées HOMO-1 et HOMO-2 portent également un fort caractère oxygène, une délocalisation est observée dans la HOMO-1 où le carbone contribue avec 22%.

La LUMO, orbitale vacante peut être considérée comme une orbitale frontière à caractère  $\sigma$ , centrée sur le fluore. Une éventuelle interaction orbitalaire se fera sur le fluore.



## 12- Conclusion

Notre analyse nous a permis de montrer que l'entité OTF est très réactive contrairement à ce qui est connu [15]. Les oxygènes du ligand trifluorométhanesulfonique portent une charge négative peuvent établir des interactions électrostatiques, à cette interaction s'ajoutent des interactions orbitales.

Le diagramme orbitalaire a montré la présence de deux orbitales frontières, dont la HOMO et la LUMO.

La HOMO présente des lobes localisés sur les trois oxygènes, bien diffus et présentent une bonne expansion spatiale. La LUMO montre une orbitale de type  $\sigma$  localisée sur le fluore. L'oxydation du ligand OTF est possible, la perte de deux électrons touchera les trois atomes d'oxygènes, et engendrera une structure stable avec un gap de 1.352ev.



## Références

- [1]. Silva. R. J ; Nitsche. H ; Radiochim ; 70/71. 377; Acta (1995); Choppin. G. R; Nash. K. L; Radiochim. 70/71. 225; Acta (1995).
- [2]. Seaborg. G. T ; Radiochimica Acta ; 61 ; 115-122 ; (1993).
- [3]. Cotton. F. A; Wilkinson. G ; Advanced Inorganic Chemistry; A Comprehensive Text; Interscience Publishers; (1967).
- [4]. Choppin. G. R. J; Alloys and Compounds; 223. 174; (1995).
- [5]. Quadrelli. E. A; Inorg Chem; 167-169; 41; (2002); Pitzer. K. S; Acc. Chem. Res; 271-276; 12; (1979).
- [6]. Choppin. G. R; Rizkalla. E. N; In Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths; Vol 18; Lanthanides Actinides Chemistry ; Gschneider. K. A; Eyring.Jr. L; Choppin. G.R; and Lander. G.H; Elsevier Science; chap 128; (1994); Shannon.R. D; Acta Cryst; 751-767; A32; (1976).
- [7]. Pearson.R. G. J; Am. Chem;; 3533-3539; Soc. 85; (1963).
- [8]. Wietzke. R; Mazzanti. M; Latour. J.M; Pécaut.J; Cordier. P. Y; Madic. C; Inorg Chem; 6690-6697; 37; (1998). Jensen. M. P; Bond. A. H. J; Am Chem; 9870-9877; Soc. 124; (2002).
- [9]. Rizkalla. E. N; Choppin. G. R; In Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earths; Vol 18; Lanthanides Actinides Chemistry; Gschneider. K. A; Eyring. Jr. L; Choppin. G.R; and Lander. G.H; Elsevier Science; chap 127; (1994).
- [10]. Habenschuss. A; Spedding. F. H. J; Chem Phys; 442-450; 73(1); (1980).
- [11]. Cossy. C; Barnes. A. C; Enderby. J. E; Merbach. A. E. J; Chem Phys; 3254-3260; 90(6); (1989); Cossy. C; Merbach. A. E; Pure Appl Chem; 1785-1796; 60; (1988).
- [12]. Helm. L; Merbach. A. E; Coord. Chem; 151-181; 187; Rev (1999);
- [13]. Fourest. B; Duplessis. J; David. F; 36; 191; Radiochimica Acta; (1984).
- [14]. Beitz.J. V; 52-53; 35; Radiochimica Acta;( 1991).
- [15]. Jean. P.S ; Acide triflique et dérivés ; l'actualité chimique ; n° 292 décembre (2005).
- [16]. Kobayashi. S. et al ; Chem ; Rev102 ; 2227 ; (2002).
- [17]. Le Roux C ; *et al* ; *Eur ; J. Org. Chem*; 2517; (2004).
- [18]. EdeLstein. N. M. J; Alloys and Compounds; 223; 197; (1995).



- [19]. Koppel. I. A ; Taft. R. W ; Anvia.F ; Zhu. S. Z ; Hu. L. Q ; Sung. K. S ; DesMarteau. D. D ; Yagupolskii. L. M ;. The Gas-Phase Acidities of Very Strong Neutral Bronsted Acids; J. Am. Chem; 3047-3057; Soc. 116; (1994).
- [20]. Koeberg.Telder. A ; Cerfontain. H; Solutes in sulfuric acid; VI; Nuclear magnetic resonance study of organic sulfonic acids and proton nuclear magnetic resonance standards; pK(BH) detremination of sufonic acid; J. Chem; Soc. Perkin Trans. 2; 226-229; (1975).
- [21]. Haszeldine. R. N ; Kidd. J. M; Perfluoroalkyl derivatives of sulfur; I. Trifluoromethanesulfonic acid; J. Chem; Soc. 4228-4232; (1954).
- [22]. Engelbrecht. A. B; Rode. M; Determination of the dissociation constants of hydroiodic acid, fluosulfonic acid, and trifluoromethanesulfonic acid in glacial acetic acid; Monatsh. Chem; 1315-1319;103; (1972); Synthesis, Academic Press, London; (1994).
- [23]. Russell. D. G ; Senior. J. B; Trifluoromethanesulfonic acid; I; Trifluoromethanesulfonic acid as a weak acid of the sulfuric acid solvent system; Can. J. Chem. 52; 2975-2977; (1974).
- [24]. Bielefeldt. D ; Marhold. A; The preparation of trifluoromethanesulfonic acid (Bayer, A. G.); DE 3712318; 11-4-(1987); Brice. T. J; Trott. P. W; Fluorocarbon sulfonic acids and derivatives (Minnesota Mining and Manufacturing Co.); US 2732398; 24; 1; (1956).
- [25]. Schlummer. B; Hartwig. J. F; Bronsted acid-catalyzed intramolecular hydroamination of protected alkenylamines; Synthesis of pyrrolidines and piperidines; Org. Lett4; 1471-1474; ( 2002).
- [26]. Lydie. C ; cycloisomerisation d'alcools et d'acides carboxyliques insatures catalysée par des triflates métalliques. Application en chimie des aromes et parfumes ; p43 ; 13 décembre (2004).
- [27]. Gramstad. T; Haszeldine. R. N; Perfluoroalkyl derivatives of sulfur. IV. Perfluoroalkanesulfonic acids; J. Chem. Soc. 173-180; (1956).
- Moniotte. P ; Hubert. A. J ; Teyssie. P; Role of copper(I) complexes in the selective formation of oxazoles from unsaturated nitriles and diazoesters; J. Organomet. Chem. 88; 115-120; (1975).
- [28]. Hedwig. G. R ; Parker. A. Solvation of ions. XXIII; Enthalpies of transfer of some divalent metal ions from water to nonaqueous solvents; J. Am. Chem. Soc. 96; 6589-6593; (1974).
- Imuta. J ; Saito. J ; Ueda, T. Preparation of silver sulfonate salts (Mitsui Petrochemical Industries, Co. Ltd. Japan.); JP 05213854; 10; 2; (1992).



- [29]. Dalziel. J. R ; Aubke. F; Trifluoromethanesulfonates of iodine; *Inorg. Chem.* 12; 2707-2711; (1973).
- Petrov,.V. A; Reaction of boron triflate with polyfluoroolefins; Synthesis of polyfluorinated allyl trifluoromethanesulfonates; *J. Org. Chem.* 63; 2988-2992; (1998).
- [30]. Dunach. E ; Favier. I ; Hebrault. D ; Desmurs. J. R; Electrochemical preparation method for metallic salts (Rhodia Chimie, Fr and Rhodia, Poulenc Chimie); FR 2818994; 29-12; (2000).
- Favier I ; Dunach. E; Novel electrosynthesis of metallic bis(trifluoromethanesulfonyl) Imides; *Tetrahedron Lett.* 44; 2031-2032; (2003).
- [31]. Avens. L.R; Bott. S.G; Clark. D.L; Sattelberger. A.P; Watkin. J.G; Zwick. B.D; *Inorg. Chem.* 33; 2248; (1994).
- [32]. Hamidi. M.E.M; Pascal. J.L; *Polyhedron* 13 (11); 1787; (1994).
- [33 ]. Emilie .P; les Lanthanides dans les fluides géologique , étude expérimentale des propriete thermodynamiques standard et de solubilités ; (2006).
- [34]. Baerends. E. J ; et teVelde. G ; *J. Comp. Phys.* 99 ; 84 ; (1992). Baerends. E. J ; Ellis. D. E ; et Ros. P ; *Chem. Phys.* 2; 41; (1973).
- [35]. TeVelte. G; Bickelhaupt. F. M; Baerends. E. J; Fonseca Guerra. C; Van Gisbergen .S. J. A; Snijders. J. G; et Ziegler .T; *J. Comp. Chem.* 22; 931; (2001).
- [36]. Becke. A. D; *Phys. Rev. A* 38; 3098; (1988).
- [37]. Perdew. J. P; et Wang. Y; *Phys. Rev. B* 33; 8800; (1986).
- [38]. Perdew. J. P; et Wang .Y; *Phys. Rev. B* 45; 244; (1992).
- [39]. Lee. C ; Yang. W; et Parr. R. G ; *Phys. Rev. B* 37 ; 785 ; (1988).
- [40]. Pople. J. A ; et al ; Gaussian 98 (Revision A.7) Gaussian.inc. Pittsburgh PA ; (1998).
- [41]. Casida. M. E ; et al ; deMon Software ; (1997).
- [42]. DGauss. U; Cray Research Inc; Cray Research Park; 655 Lone Oak Drive; Eagan; MN 55121.
- [43]. Ridley. J. E; and Zerner; M. C; *Theoret. Chim. Acta.* 42; 223.



# Chapitre 2

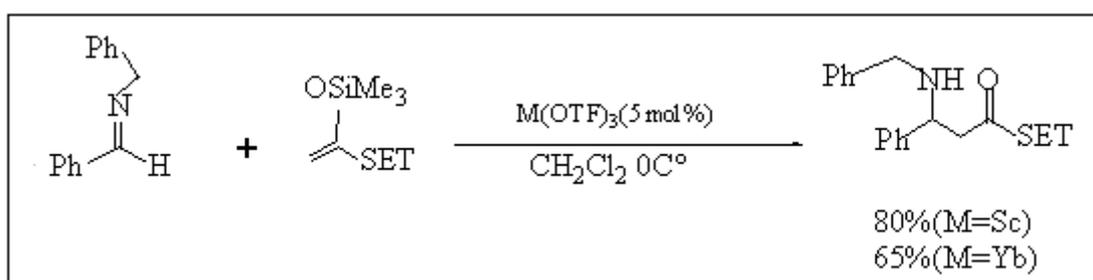
## Etude théorique des triflates des actinides et des lanthanides

( $M(OTf)_3$ , M: Sc, Yb, Ce et U)



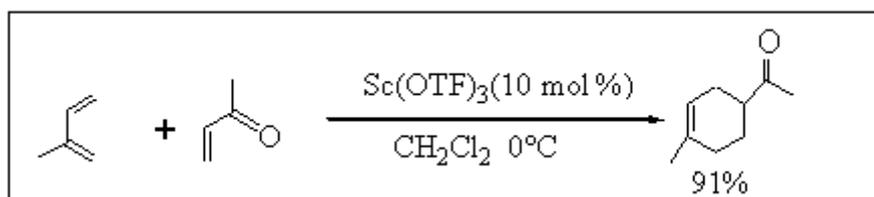
## I - Introduction

Les acides de Lewis classiques comme le chlorure d'aluminium ( $\text{AlCl}_3$ ), de titane ( $\text{TiCl}_4$ ) et d'étain ( $\text{SnCl}_4$ ) ou encore l'éthérate de trifluorure de bore ( $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ ), catalysant de nombreuses réactions comme (Diels-Alder et Friedel-Crafts...). Cependant, ils sont généralement utilisés en quantité stœchiométrique et tendent à être remplacés, quand cela est possible, par d'autres acides de Lewis (triflates d'Actinides et Lanthanides), plus réactifs et plus sélectifs, et qui peuvent être employés en plus faible quantité grâce à leur caractère acide plus fort [1]. Parmi les divers triflates métalliques, ceux du scandium(III) et d'ytterbium(III) semblent être les plus utilisés. Par exemple, dans la catalyse d'une réaction de type Mannich, le triflate de scandium est plus efficace que celui d'ytterbium (Equation 1) [2].



Equation 1

Les triflates des lanthanides ont également montré une bonne activité dans certaines réactions de cycloaddition [3]. Ainsi, la réaction entre le méthylvinylcétone et l'isoprène en présence de 10% molaire de  $\text{Sc(OTf)}_3$  conduit à l'adduit correspondant avec un rendement de 91% (Equation 2).



Equation 2

Dans les mêmes conditions, en présence de  $\text{Yb(OTf)}_3$  (10 mol%), seulement des traces de l'adduit de la réaction de Diels-Alder ont été obtenues [4].



La préparation de ces sels métalliques est en général effectuée par réaction de l'acide triflique avec un dérivé métallique. Ces synthèses se différencient par la nature du dérivé métallique utilisé, qui se présente généralement sous la forme d'oxyde ou d'hydroxyde [5,6], de carbonate [7,8], ou d'halogénure [9,10] et permettent l'obtention de triflates le plus souvent hydraté.

Les complexes triflates des lanthanides et actinides ont fait l'objet, ces dernières années, de très nombreuses études, notamment quant à leurs applications. Nous avons décidé de développer la chimie des complexes triflates des actinides et lanthanides, en nous focalisant en particulier sur le Scandium le Cérium et L'Ytterbium (famille des lanthanides) qui sont très stables et semblent être les plus utilisés. Pour la famille d'Actinides l'uranium est le métal le moins radioactif de la série, facile à manipuler, et qui possède en plus l'avantage de disposer d'une palette de degrés d'oxydation allant de +3 à +6 [11].

## II- Les moyens de calculs:

Dans notre travail les calculs DFT sont effectués avec le programme ADF, en utilisant la fonctionnelle GGA BP, les procédures de calcul d'optimisation de structures utilisées.

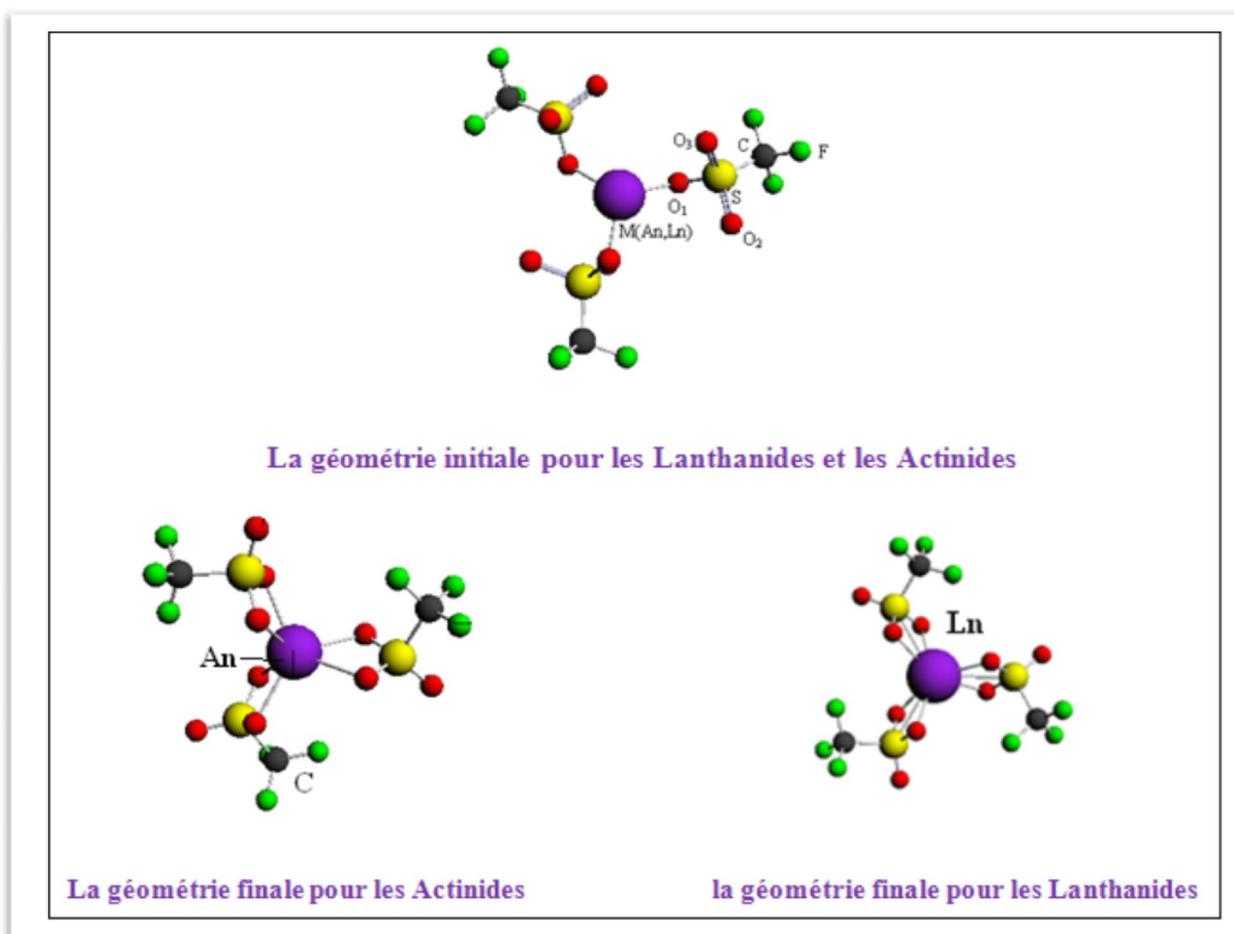
Pour ces complexes des corrections relativistes ont été ajoutées en utilisant l'hamiltonien scalaire ZORA (zeroth order regular approximation).

En utilisant la base TZP (Triple Zeta Polarisée) avec l'intégrale d'ordre 6.

## III- Le choix de la géométrie de départ :

Les critères que nous proposons sont appliqués sur la géométrie initiale qui se trouve dans la littérature où les ligands triflates sont considérés monodentés (dans les articles de Jean Claude et leurs collaborateurs [11, 12, 13]).

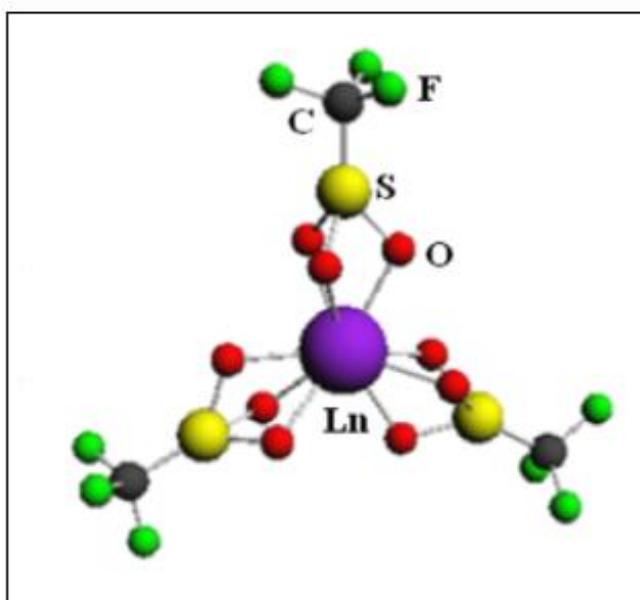
Les géométries optimisées des complexes des actinides et des lanthanides sont représentées sur la figure 1.



**Figure -1** : la géométrie de départ des actinides et lanthanides et leurs géométries optimisées.

- L'équipe de Moulay El Mustapha Hamidi a synthétisé les composés de type  $\text{Ln}(\text{OTf})_3$  ( $\text{Ln} : \text{Eu}, \text{Lu}$  et  $\text{OTf} : \text{CF}_3\text{SO}_3$ ) [14]

L'analyse chimique, la spectroscopie de vibration (Infrarouge (IR) et Raman (R)) et la spectroscopie d'absorption X, EXAFS de ces composés, ont montré que le groupement [OTF] est tridenté et que le centre métallique [Ln] possède une coordination égale à neuf. La diffraction de rayons X sur les poudres révèle que ces composés présentent une isostructure et cristallisent dans un système monoclinique (groupe d'espace P21/m). L'EXAFS montre que les distances Ln-O sont respectivement 2.48 Å pour Eu et 2.34 Å pour Lu.

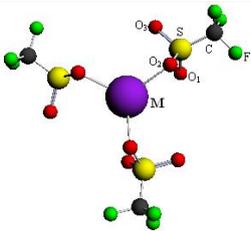


**Figure- 2** : La structure de  $\text{Ln}(\text{OTf})_3$  proposée par l'équipe de Moulay El Mustapha Hamidi.

Après l'optimisation de la géométrie soit en partant d'une structure monodentée ou tridentée, on obtient une structure bidentée. Quand on fait un calcul single point, l'énergie obtenue de la géométrie bidentée est plus basse que la géométrie tridentée et la structure bidentée est plus stable que la forme tridentée.

### III .1- Les valeurs de départ :

Quelques paramètres structuraux des complexes  $M(\text{OTf})_3$ , ( $M$  : Sc, Yb, Ce et U) relatifs aux géométries initiales sont obtenus lorsque on a fait une pré-optimisation de ces composés (voir tableau1).

				
	Sc(OTf) <sub>3</sub>	Yb(OTf) <sub>3</sub>	Ce(OTf) <sub>3</sub>	U(OTf) <sub>3</sub>
M-O <sub>1</sub> (Å)	2.17	2.46	2.58	2.21
M-O <sub>2</sub> (Å)	3.96	2.46	3.56	3.39
M-O <sub>3</sub> (Å)	2.16	4.27	3.88	3.66
M-S(Å)	2.75	3.06	3.53	3.21
MSM(°)	120	119.8	117.5	118.2

**Tableau 1** : quelques valeurs de départ de  $M(\text{OTf})_3$ , ( $M$  : Sc, Yb, Ce et U).

M : le centre métallique.

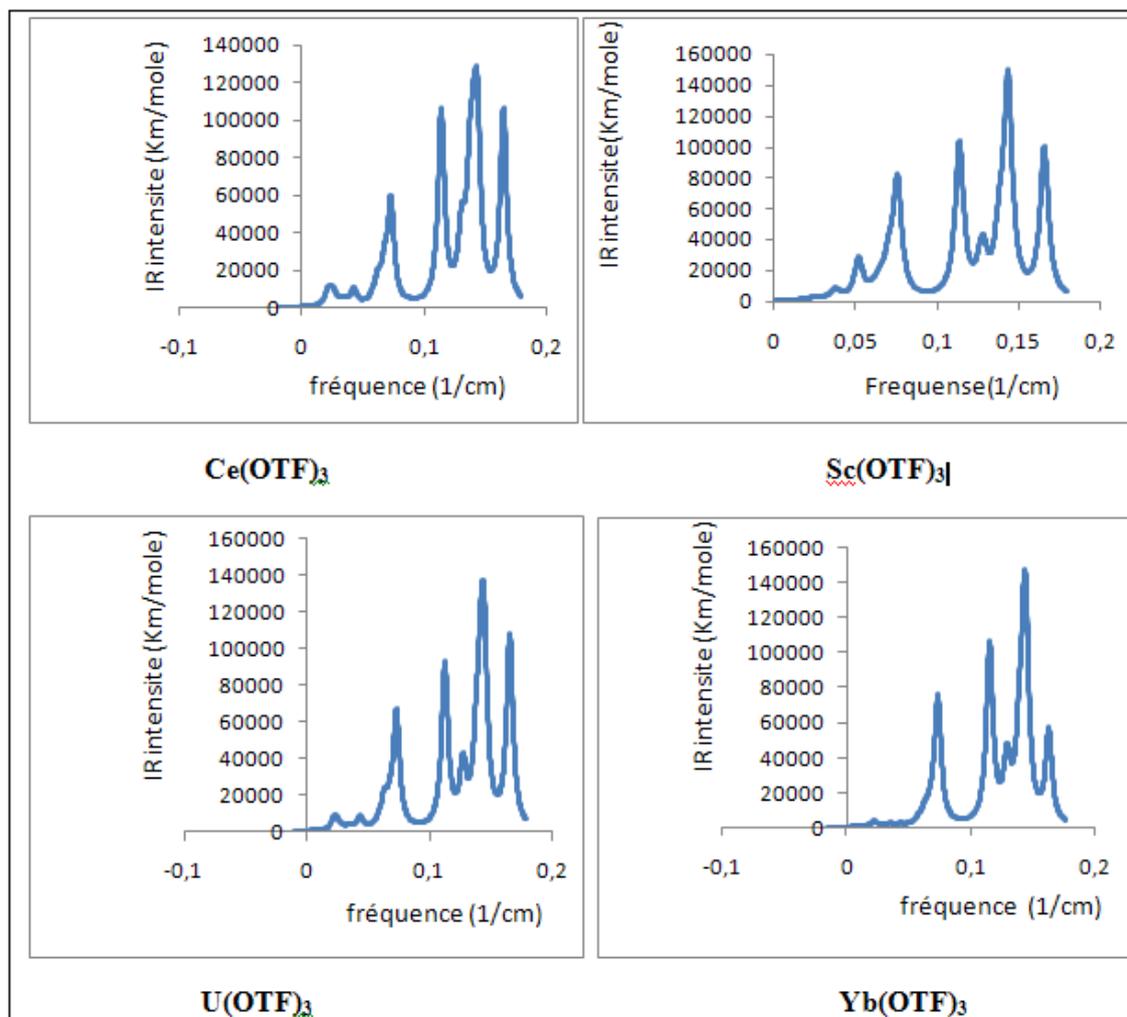
O<sub>1</sub>, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> : les oxygènes.

S : le soufre.

#### IV- Etude géométrique des complexes $M(OTf)_3$ (M: Sc, Ce, Yb et U) :

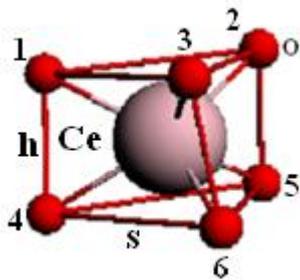
##### 4- Calcul de fréquence :

D'après le calcul de fréquence sur la géométrie optimisé, le diagramme d'IR intensité (Km/mole) en fonction de la fréquence ( $cm^{-1}$ ) montre que les fréquences sont positives, en conséquence les géométries sont stables.

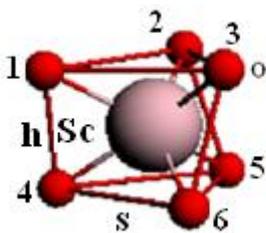
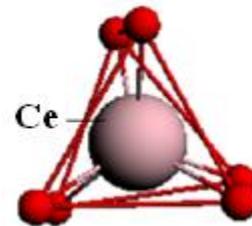


**Figure -3** : les diagrammes de fréquences de  $M(OTf)_3$ , (M :Sc,Yb,Ce et U).

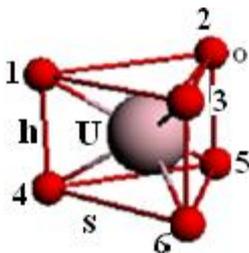
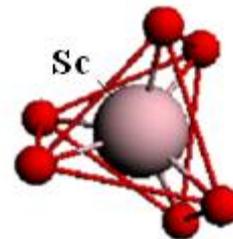
## 2- Les structures des géométries optimisées :



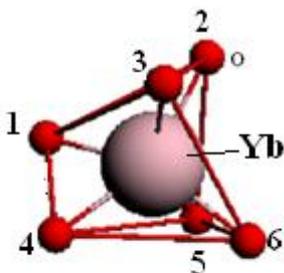
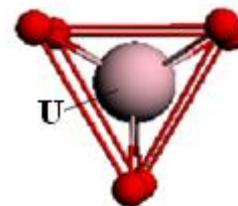
$$h=2.41 \text{ \AA}, s=3.76 \text{ \AA}$$



$$h=2.38 \text{ \AA}, s=3.20 \text{ \AA}$$

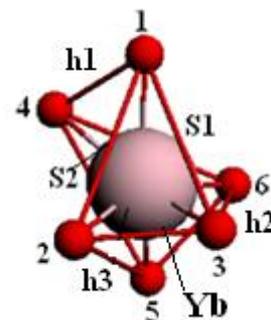


$$h=2.40 \text{ \AA}, s=3.62 \text{ \AA}$$



$$S1=3.55 \text{ \AA}, S2=3.67 \text{ \AA}$$

$$h1= 2.40 \text{ \AA}, h2= 3.54 \text{ \AA}, h3= 3.64 \text{ \AA}$$



**Figure- 4 :** L'arrangement prisme trigonal des atomes d'oxygène coordonnée au métal M (M : Sc, Ce, Yb et U)



La sphère de coordination, des complexes triflates des lanthanides et des actinides étudiés, peut être décrite comme étant constituée de deux triangles  $O_1-O_2-O_3$  et  $O_4-O_5-O_6$  avec une valeur latérale d'arête (s) et d'une séparation inter-triangulaire (h). Les six atomes d'oxygène forment un grand prisme trigonal avec l'ion métallique situé au centre.

Les complexes  $Ce(OTF)_3$ ,  $Sc(OTF)_3$  et  $U(OTF)_3$  présentent une seule valeur de séparation inter-triangulaire (h) qui est comprise entre 2.38Å et 2.41Å et une valeur latérale d'arête (s) de 3.20Å à 3.76Å, le triflate de scandium présente les valeurs les plus petites, ces valeurs dépendent du rayon ionique des centres métalliques de ces complexes.

Le complexe  $Yb(OTF)_3$  fait l'exception par les deux valeurs latérales d'arête  $S1=3.55$  Å et  $S2=3.67$  Å et les trois valeurs de séparation inter-triangulaire (h) de 2.40 Å, 3.54 Å, 3.64 Å. On considère l'angle de torsion  $\alpha=O_1-T_1-O_4-T_2$  entre les deux plans  $O_1O_2O_3$  et le plan  $O_4O_5O_6$  qui sont formés par les six atomes d'oxygènes liés au métal ( $T_1$  et  $T_2$  sont les centroides des deux plans voir figure 4).

Pour un prisme trigonal idéal l'angle de torsion  $\alpha=0^\circ$ , en conséquence la géométrie prisme trigonal du triflate d'uranium est presque idéale, celles des complexes triflates de cérium et scandium ne le sont pas (voir tableau 2). Le complexe  $Yb(OTF)_3$  donne la géométrie prisme trigonal la plus distordue avec trois valeurs d'angle de torsion  $\alpha$  (voir tableau 2).

Le complexe	L'angle de torsion $\alpha$ (°)
$Sc(OTF)_3$	22.8
$Ce(OTF)_3$	8.2
$Yb(OTF)_3$	36, 26, 16
$U(OTF)_3$	1

**Tableau 2 :** l'angle de torsion  $\alpha$  de complexe  $M(OTF)_3$ , (M: Sc, Yb, Ce et U).

Comme on a dit précédemment que le complexe  $Yb(OTF)_3$  démontre trois valeurs de séparation inter-triangulaire (h), deux valeurs latérales d'arête (s) et trois angles de torsion  $\alpha$  les plus élevés, ceci peut contribuer à faire de ce composé un catalyseur plus efficace que le scandium et le cérium, surtout si on considère le centre métallique ( $Yb^{+3}$ ), est plus dégagé et par suite peut interagir facilement dans les réactions. Par exemple dans la réaction de la nitration de bromobenzène catalysée par  $Ln(OTF)_3$  montre que le complexe  $Yb(OTF)_3$  donne un rendement plus élevé égale à (62%) par rapport au  $Ce(OTF)_3$  (21%) [15].

L'effet du rayon ionique de lanthanide (III) sur l'acylation d'asnisol avec l'anhydride acétique toujours le triflate d'ytterbium donne le rendement le plus grand [16] (voir tableau 3).



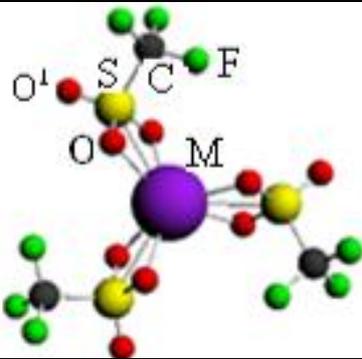
<b>Ln(OTF)<sub>3</sub></b>	<b>Rayon ionique (Å)</b>	<b>Rendement (%)</b>
La	1.172	37
Sm	1.098	75
Eu	1.087	82
Yb	1.008	95

**Tableau 3 :** l'effet du rayon ionique de lanthanide (III) sur l'acylation d'asnisol avec l'anhydride acétique.

La géométrie prisme trigonal de triflate d'uranium peut expliquer la faible réactivité de ce composé puisque le centre métallique est couvert totalement par les six atomes d'oxygènes des trois ligands OTF.

### 3-Les paramètres structuraux des géométries modélisées :

#### 3.1- Les distances (Å) :



Ce(OTF) <sub>3</sub>	Yb(OTF) <sub>3</sub>	Sc(OTF) <sub>3</sub>	U(OTF) <sub>3</sub>
Ce-O =2.50	Yb-O =2.35	Sc-O =2.17	U-O =2.42
Ce-O <sup>1</sup> =4.33	Yb-O <sup>1</sup> =4.13	Sc-O <sup>1</sup> =3.97	U-O <sup>1</sup> =4.23
Ce-S= 3.11	Yb-S= 2.94	Sc-S= 2.76	U-S= 3.03

**Tableau 4 :** les valeurs de distances de M(OTF)<sub>3</sub>, (M: Sc, Yb, Ce et U).

M : le centre métallique.

O<sup>1</sup>, O: les oxygènes.

S : le soufre.

Les résultats trouvés par les différentes équipes de chercheurs, au moyen de calculs quantiques, effectués sur des structures similaires comportant des lanthanides et actinides dans différents environnements. Les valeurs qui nous intéressent dans notre travail sont les distances M-O (M: Ce, Yb et U), rassemblées dans le tableau 4-1.

	Ce-O	Yb-O	U-O
Ln [N(OPH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	2.39		
Ln [N(OPH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>			2.39
LnH <sub>2</sub> O		2.849	
Ln(OH) <sub>2</sub>		2.077	
[Ln(OTf)2(terpy)2(py)] <sup>+</sup>	2.490		
[An(OTf)2(terpy)2(py)] <sup>+</sup>			2.497
[Ln(OTf)2(terpy)2(H <sub>2</sub> O)] <sup>+</sup>	2.522		

**Tableau 4-1 :** quelques valeurs de distance métal-oxygène M-O, (M: Yb, Ce et U) [17, 18, 19].



Dans le cas de la longueur de la liaison métal-oxygène, deux types de valeurs sont obtenues. Les premières valeurs obtenues comprises entre 2.17Å et 2.50Å concernant, le cas où le métal forme une liaison avec l'atome d'oxygène. Les valeurs se trouvent dans la gamme des valeurs obtenues expérimentalement par d'autres équipes de chercheurs (voir tableau 4-1)

Les secondes valeurs trouvées théoriquement toujours pour la liaison métal oxygène sont comprises entre 3.97 Å et 4.33 Å, ces valeurs concernent la structure bidentée trouvée par nos calculs et où l'atome d'oxygène se trouve non lié au métal.

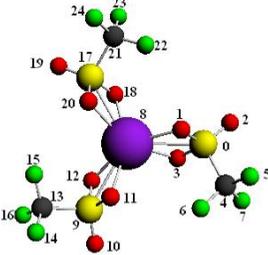
Les distances M-S sont identiques dans chaque complexe et le complexe triflate de Sc prend la plus petite valeur.

**Remarque :**

La différence entre les distances (M-O) est due à la différence des rayons ioniques des centres métalliques et à leurs électronégativités proposées par Allerd et Rochow [20].

### 3.2- Les Angles (°) :

**Tableau 5:** les valeurs des angles de M(OTF)<sub>3</sub> (M : Sc, Ce, Yb et U).

			
L'angle dans un ligand OTF lié au métal (°)			
Sc(OTF) <sub>3</sub>	Yb(OTF) <sub>3</sub>	U(OTF) <sub>3</sub>	Ce(OTF) <sub>3</sub>
<OMO=66.7	<OMO=61.6	<OMO=59.7	<OMO=57.6
Les angles entre les OTF (°)			
Sc(OTF) <sub>3</sub>	Yb(OTF) <sub>3</sub>	U(OTF) <sub>3</sub>	Ce(OTF) <sub>3</sub>
<SScS=120 <OScO=95	<SYbS=120 <OYbO=98.2	<SUS=120 <OUO=97.3	<SCeS=120 <OCeO=97.1
Les Angles Dièdres (°)			
Sc(OTF) <sub>3</sub>	Yb(OTF) <sub>3</sub>	U(OTF) <sub>3</sub>	Ce(OTF) <sub>3</sub>
Sc(8)-O(1)-S(0)-O(2)=132.6 Sc(8)-O(2)-S(0)-O(1)=297° Sc(8)-O(2)-S(0)-O(3)=63 Sc(8)-O(3)-S(0)-O(2)=227.5 Sc(8)-O(1)-S(0)-O(3)=359.6 Sc(8)-O(3)-S(0)-O(1)=0.4	Yb(8)-O(1)-S(0)-O(2)=131.9 Yb(8)-O(2)-S(0)-O(1)=296.5 Yb(8)-O(2)-S(0)-O(3)=63.8 Yb(8)-O(3)-S(0)-O(2)=228.2 Yb(8)-O(1)-S(0)-O(3)=358.6 Yb(8)-O(3)-S(0)-O(1)=1.3	U(8)-O(1)-S(0)-O(2)=132.8 U(8)-O(2)-S(0)-O(1)=296.3 U(8)-O(2)-S(0)-O(3)=63.7 U(8)-O(3)-S(0)-O(2)=227.1 U(8)-O(1)-S(0)-O(3)=359.3 U(8)-O(3)-S(0)-O(1)=0.7	Ce(8)-O(1)-S(0)-O(2)=135 Ce(8)-O(2)-S(0)-O(1)=295.3 Ce(8)-O(2)-S(0)-O(3)=63.7 Ce(8)-O(3)-S(0)-O(2)=224.8 Ce(8)-O(1)-S(0)-O(3)=358.8 Ce(8)-O(3)-S(0)-O(1)=1.9
Sc(8)-O(10)-S(9)-O(11)=132.7 Sc(8)-O(11)-S(9)-O(10)=297.1 Sc(8)-O(10)-S(9)-O(12)=63.1 Sc(8)-O(12)-S(9)-O(10)=227.5 Sc(8)-O(12)-S(9)-O(11)=359.8 Sc(8)-O(11)-S(9)-O(12)=0.3	Yb(8)-O(10)-S(9)-O(11)=131.8 Yb(8)-O(11)-S(9)-O(10)=296.5 Yb(8)-O(10)-S(9)-O(12)=63.8 Yb(8)-O(12)-S(9)-O(10)=228.2 Yb(8)-O(12)-S(9)-O(11)=358.6 Yb(8)-O(11)-S(9)-O(12)=1.4	U(8)-O(10)-S(9)-O(11)=133.8 U(8)-O(11)-S(9)-O(10)=296.3 U(8)-O(11)-S(9)-O(12)=63.6 U(8)-O(12)-S(9)-O(11)=226.2 U(8)-O(12)-S(9)-O(11)=359.8 U(8)-O(11)-S(9)-O(12)=0.2	Ce(8)-O(10)-S(9)-O(11)=136.2 Ce(8)-O(11)-S(9)-O(10)=295.4 Ce(8)-O(11)-S(9)-O(12)=64 Ce(8)-O(12)-S(9)-O(11)=223.7 Ce(8)-O(12)-S(9)-O(11)=358 Ce(8)-O(11)-S(9)-O(12)=2
Sc(8)-O(19)-S(17)-O(20)=132.7 Sc(8)-O(20)-S(17)-O(19)=297 Sc(8)-O(19)-S(17)-O(18)=63 Sc(8)-O(18)-S(17)-O(19)=227.4 Sc(8)-O(20)-S(17)-O(18)=359.7 Sc(8)-O(18)-S(17)-O(20)=0.3	Yb(8)-O(18)-S(17)-O(19)=132 Yb(8)-O(19)-S(17)-O(18)=296.5 Yb(8)-O(19)-S(17)-O(20)=63.7 Yb(8)-O(20)-S(17)-O(19)=228 Yb(8)-O(18)-S(17)-O(20)=358.8 Yb(8)-O(20)-S(17)-O(18)=1.2	U(8)-O(18)-S(17)-O(19)=132.8 U(8)-O(19)-S(17)-O(18)=296.3 U(8)-O(19)-S(17)-O(20)=63.8 U(8)-O(20)-S(17)-O(19)=227.2 U(8)-O(20)-S(17)-O(18)=359.2 U(8)-O(20)-S(17)-O(18)=0.8	Ce(8)-O(20)-S(17)-O(19)=135.1 Ce(8)-O(19)-S(17)-O(20)=296 Ce(8)-O(19)-S(17)-O(18)=64.5 Ce(8)-O(18)-S(17)-O(19)=225 Ce(8)-O(18)-S(17)-O(20)=358.9 Ce(8)-O(20)-S(17)-O(18)=1.1



Pour l'angle OMO (M : Sc, Ce, Yb et U) dans un ligand OTF le complexe triflate de scandium présente la plus grande valeur.

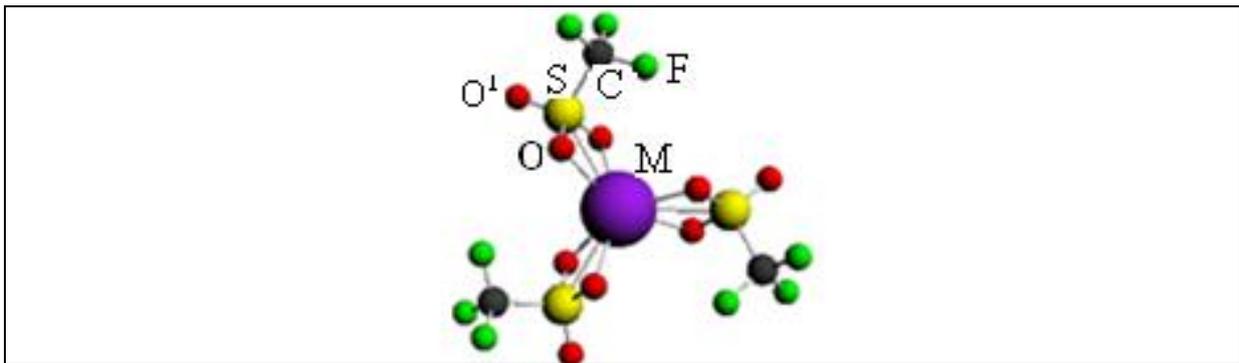
Les angles SMS, (M : Sc, Ce, Yb et U) entre les ligands OTF sont de l'ordre de  $120^\circ$  et comme on a trouvé que la valeur de la distance entre le soufre et l'atome central est identique pour chaque complexe, par conséquent les trois soufres se trouvent dans les sommets d'un triangle équilatéral.

On constate qu'il y a 6 valeurs des Angles Dièdres (M-O-S-O) (M : Sc, Ce, Yb et U)

Les positions des oxygènes qui sont liées aux atomes centraux forment avec le soufre un cercle pour tous les complexes, par contre les autres angles dièdres prennent des valeurs différentes.

La variation des angles dièdres des ces complexes peut être expliquée par la différence dans les structures prismes trigonaux (voir la figure 4 et tableau 5).

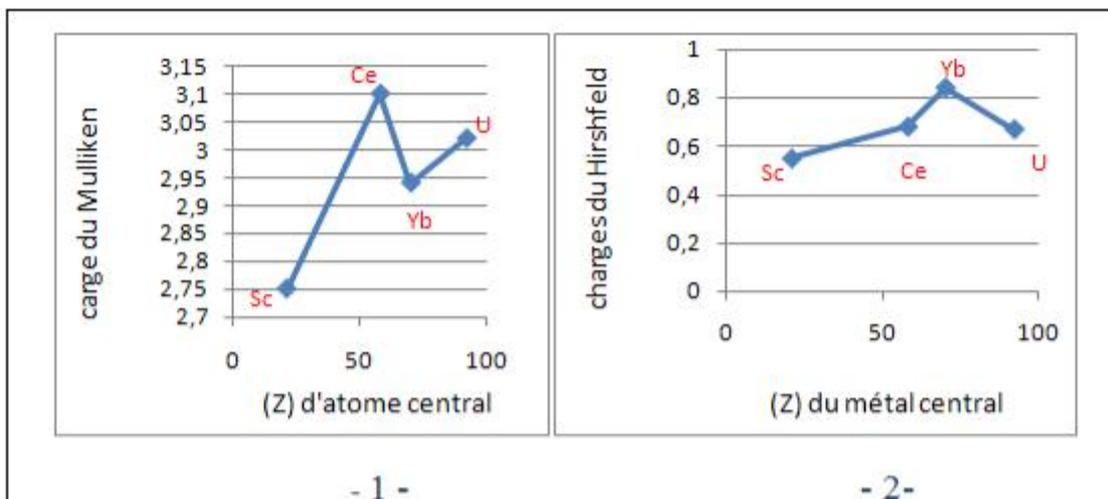
#### 4- Les charges :



Ce(OTF) <sub>3</sub>		Yb(OTF) <sub>3</sub>		Sc(OTF) <sub>3</sub>		U(OTF) <sub>3</sub>	
Mulliken	Hirshfeld	Mulliken	Hirshfeld	Mulliken	Hirshfeld	Mulliken	Hirshfeld
Ce= 1.70	Ce= 0.68	Yb= 1.63	Yb= 0.84	Sc=1.45	Sc=0.55	U=1.68	U=0.67
$\sum^*S= 1.59$	$\sum^* S= 0.43$	$\sum^* S= 1.60$	$\sum^* S= 0.42$	$\sum^* S= 1.60$	$\sum^* S= 0.44$	$\sum^* S= 1.58$	$\sum^* S= 0.43$
$\sum^*F=-0.34$	$\sum^* F=-0.05$	$\sum^*F=-0.34$	$\sum^*F=-0.06$	$\sum^*F=-0.33$	$\sum^* F=-0.05$	$\sum^*F=-0.34$	$\sum^* F=-0.06$
$\sum^*O=-0.73$	$\sum^*O=-0.23$	$\sum^* O=-0.73$	$\sum^*O=-0.26$	$\sum^*O=-0.73$	$\sum^*O=-0.23$	$\sum^* O=-0.74$	$\sum^*O=-0.24$
$\sum^*C= 0.93$	$\sum^* C= 0.22$	$\sum^*C= 0.93$	$\sum^* C= 0.22$	$\sum^* C=0.96$	$\sum^*C= 0.22$	$\sum^* C= 0.95$	$\sum^* C= 0.22$
$\sum^*O^I=-0.59$	$\sum^*O^I=-0.22$	$\sum^*O^I=-0.59$	$\sum^*O^I=-0.22$	$\sum^*O^I=-0.58$	$\sum^*O^I=-0.22$	$\sum^*O^I=-0.59$	$\sum^*O^I=-0.22$

$\sum^*S$  : la moyenne de la somme des charges du soufre  
 $\sum^*F$  : la moyenne de la somme des charges du fluore  
 $\sum^*O, \sum^*O^I$  : la moyenne de la somme des charges d'oxygène  
 $\sum^*C$  : la moyenne de la somme des charges du carbone

**Tableau 6:** les valeurs des charges du Mulliken et Hirshfeld de M(OTF)<sub>3</sub> (M: Sc, Yb, Ce et U).



**Diagramme 1:** Les charges des atomes centraux en fonction du numéro atomique (Z)



D'après les valeurs du tableau 6 et le diagramme 1 on observe que les valeurs des charges sur les métaux des complexes triflates sont positives, les valeurs obtenues pour le Scandium se trouvent largement plus faibles et ceci quelque soit la méthode de détermination utilisée. Néanmoins une différence dans le sens de variation des charges des trois autres métaux est observée.

La charge négative sur les deux oxygènes liés au métal (O) et la charge positive de ce dernier, montre l'existence d'une attraction électrostatique dans tous les composés de la série.

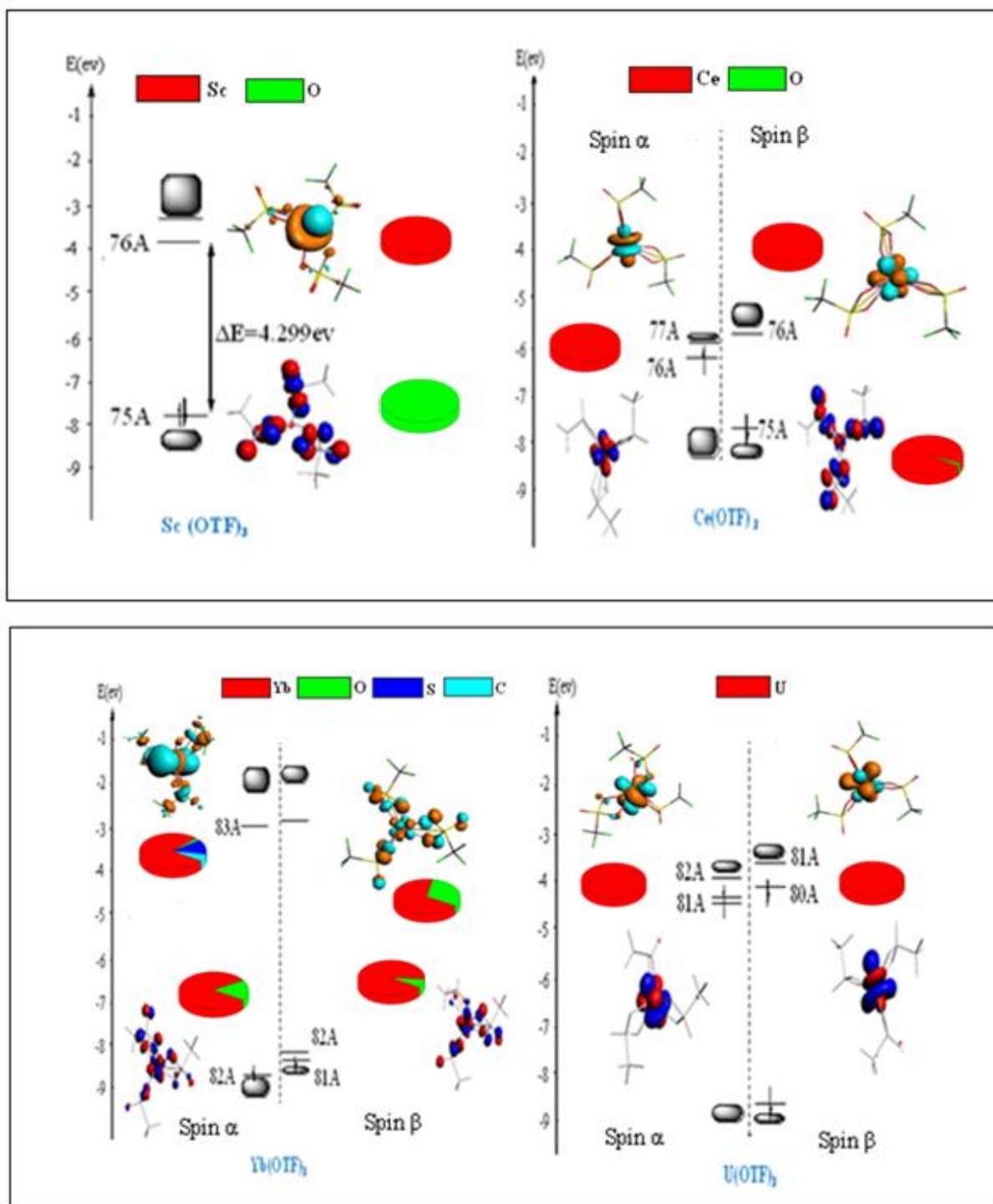
les valeurs fournies par le tableau 6 à savoir la charge de Hirshfeld largement positives pour l'ytterbium (+0.84) et la charge de Hirshfeld négative sur chaque oxygène lié à l'ytterbium (-0.26), témoignent d'une forte liaison ionique dans le composé à base d'ytterbium.

Les charges moyennes sur les carbones, fluores, oxygènes non liés au métal ( $O^1$ ) et les soufres varient peu avec la nature du métal (voir tableau 6).

**Remarque :**

On observe que les valeurs moyennes des charges du soufre, oxygène, fluore et le carbone dans le complexe où l'atome central est le scandium prennent les valeurs les plus grandes par rapport aux autres complexes.

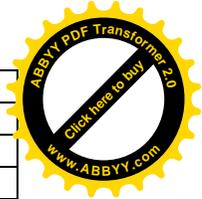
### 5- Analyse orbitaire :



**Figure -5** : diagramme orbitaire DFT de composés  $M(OTf)_3$  ( $M$ : Sc, Ce, Yb et U).

	Sc(OTf) <sub>3</sub>	Ce(OTf) <sub>3</sub>		Yb(OTf) <sub>3</sub>		U(OTf) <sub>3</sub>	
		Spin α	Spin β	Spin α	Spin β	Spin α	Spin β
HOMO-2							
HOMO-1							
HOMO							
LUMO							
LOMO+1							
LUMO+2							

**Tableau 7:** la forme des quelques OMs des complexes M(OTf)<sub>3</sub> (M : Sc, Yb, Ce et U ).



Ce(OTF) <sub>3</sub>												
Spin α						Spin β						
	HOMO-2	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1	LUMO+2	HOMO-2	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1	LUMO+2
E (ev)	-8.885	-8.583	-6.947	-6.852	-6.799	-6.779	-8.913	-8.880	-8.575	-6.405	-6.375	-6.286
Occ	1	1	1	0	0	0	1	1	1	0	0	0
OM	74A	75A	76A	77A	78A	79A	73A	74A	75A	76A	77A	78A
% et le Type d'OM	87.9 P : "O" 2.4 F : "Ce"	91.1 P : "O" 5.0 F : "Ce"	98.2 F : "Ce"	98.1 F : "Ce"	97.5 F : "Ce"	98.1 F : "Ce"	87.5 P : "O" 1.7 D : "Ce"	90.14 P : "O"	92.1 P : "O" 1.7 F : "Ce"	99 F : "Ce"	98 F : "Ce"	95 F : "Ce"
Yb(OTF) <sub>3</sub>												
Spin α						Spin β						
	HOMO-2	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1	LUMO+2	HOMO-2	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1	LUMO+2
E (ev)	-8.559	-8.460	-8.459	-2.613	1.684	-1.682	-8.333	-8.176	-8.175	-8.047	-2.563	-1.677
Occ	1	1	1	0	0	0	1	1	1	0	0	0
OM	80A	81A	82A	83A	84A	85A	79A	80A	81A	82A	83A	84A
% et le Type d'OM	79.6 P : "O" 17.5 F : "Yb"	16.8 P : "O" 75.8 F : "Yb"	61.9 F : "Yb" 13.9 P : "O" 1.3 P : "Yb"	43.4 D : "Yb" 27.1 S : "Yb" 12.1 S : "S" 3.0 S : "C" 2.6 P : "C" 2.1 P : "O"	44.3 D : "Yb" 10.4 S : "S" 8 P : "S" 1.0 D : "S" 5.3 S : "C" 6.3 P : "C" 6 P : "O" 1.5 S : "F"	43.8 D : "Yb" 10.4 S : "S" 8.6 P : "S" 4.6 S : "C" 6.0 P : "C" 7.5 P : "O" 1.3 S : "F"	96.3 F : "Yb"	10.1 P : "O" 83.3 F : "Yb"	83 F : "Yb" 7.0 P : "O"	64.4 F : "Yb" 29.3 P : "O"	28.0 S : "Yb" 41.5 D : "Yb" 12.7 S : "S" 2.7 P : "C" 3.2 S : "C" 2.2 P : "O"	45 D : "Yb" 9.1 S : "S" 7.6 P : "S" 1.0 P : "Yb" 5.3 S : "C" 6.3 P : "C" 5.9 P : "O" 1.5 S : "F"
UOTF <sub>3</sub>												
Spin α						Spin β						
	HOMO-2	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1	LUMO+2	HOMO-2	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1	LUMO+2
E (ev)	-8.630	-4.378	-4.371	-4.022	-3.877	-3.769	-9.028	8.618	-4.150	-3.678	-3.509	-3.399
Occ	1	1	1	0	0	0	1	1	1	0	0	0
OM	79A	80A	81A	82A	83A	84A	78A	79A	80A	81A	82A	83A
% et le Type d'OM	94.1 P : "O" 1.0 F : "U"	89 F : "U" 6.3 S : "U"	96.9 F : "U"	91.7 F : "U" 2.2 D : "U"	96.6 F : "U"	89.7 F : "U" 5.3 D : "U"	88.9 P : "O" 1.0 F : "U"	93.7 P : "O"	92 F : "U" 4 S : "U"	96 F : "U"	90.6 F : "U" 4.4 D : "U"	91 F : "U" 3.4 D : "U"
Sc(OTF) <sub>3</sub>												
	HOMO-2		HOMO-1		HOMO		LUMO		LUMO+1		LUMO+2	
E (ev)	-9.107		-9.106		-8.810		-4.508		-3.969		-3.968	
Occ	2		2		2		0		0		0	
OM	73A		74A		75A		76A		77A		78A	
% et le Type d'OM	88.41 P : "O" 2.97 D : "Sc"	87.8 P : "O" 3.05 D : "Sc"	95.53 P : "O"		89.37 D : "Sc"		87.01 D : "Sc" 3.95 P : "O"	87.23 D : "Sc" 6.22 P : "O"				

**Tableau 8** : les energies (E), l'occupation (Occ), le pourcentages(%) et les types de quelque OMs pour les complexes M(OTF)<sub>3</sub>, (M : Sc, Yb, Ce, U)



Les diagrammes orbitales moléculaires obtenus en méthode DFT pour les différents composés optimisés sont comparés sur la figure 5. A première vue, on remarque pour  $\text{Sc}(\text{OTF})_3$  un large écart énergétique séparant les orbitales occupées des orbitales vacantes (4.299eV), ceci montre une bonne stabilité de ce complexe. Par contre, pour les autres complexes si on prend en considération l'écart énergétique entre l'orbitale la plus haute occupée et l'orbitale la plus basse vacante on trouve un petit écart énergétique qui prouve que ces complexes sont moins stables par rapport au  $\text{Sc}(\text{OTF})_3$ .

L'analyse des orbitales frontières moléculaires (voir figure 5) montre que l'orbitale moléculaire la plus haute occupée du composé  $\text{Sc}(\text{OTF})_3$  est à caractère ligand OTF, quant à celle de composé  $\text{U}(\text{OTF})_3$  est métallique. Une délocalisation de cette orbitale sur toute la molécule est observée dans le cas du composé  $\text{Yb}(\text{OTF})_3$ , même dans cette situation le pourcentage métallique reste prépondérant.

Le composé  $\text{Sc}(\text{OTF})_3$  présente des orbitales moléculaires occupées à caractère ligand OTF et des orbitales vacantes hautes en énergie et à caractère métallique (voir tableau 8). Pour les deux complexes  $\text{U}(\text{OTF})_3$  et  $\text{Ce}(\text{OTF})_3$  les orbitales moléculaires hautes occupées, sont sensiblement plus hautes en énergie que celles du  $\text{Sc}(\text{OTF})_3$  et  $\text{Yb}(\text{OTF})_3$  (voir tableau 8).

La perte d'un électron de l'orbitale HOMO (spin  $\alpha$ ) du composé  $\text{Ce}(\text{OTF})_3$  (voir figure 5) améliore considérablement son gap et par conséquent stabilise la structure.

Il est donc intéressant de voir la nature de cette orbitale, d'après la figure 5, cette dernière est métallique. La perte d'un électron dans le composé  $\text{Ce}(\text{OTF})_3$  affecterait la partie métallique. D'après la figure 5, le composé  $\text{U}(\text{OTF})_3$  est capable de donner un composé chargé +3.

La perte de ces électrons améliore considérablement l'écart énergétique HOMO/LUMO.

Les orbitales moléculaires concernées par cette perte sont la HOMO, HOMO-1 (spin  $\alpha$ ) et la HOMO (spin  $\beta$ ), d'après le tableau 7, ces trois orbitales moléculaires sont métalliques.

L'exception que fait le composé  $\text{Yb}(\text{OTF})_3$  est son aptitude à gagner un électron afin d'améliorer son gap (voir figure 5). L'orbitale moléculaire qui logera cet électron est une LUMO (spin  $\beta$ ) cette-ci se trouve délocalisée sur toute la molécule.



## 6- Conclusion :

Nous avons étudié dans ce chapitre les complexes triflates des Actinides et Lanthanides qui sont formés à partir des trois ligands OTF ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ) (trifluorométhanesulfonates). Cette étude nous a permis d'analyser l'arrangement structural de ces complexes.

Les quatre composés  $\text{Sc}(\text{OTF})_3$ ,  $\text{Ce}(\text{OTF})_3$ ,  $\text{Yb}(\text{OTF})_3$  et  $\text{U}(\text{OTF})_3$  sont coordonnés de façon bidentée, leurs géométries sont plus stables que celle proposée par l'équipe de Moulay El Mustapha Hamidi.

La sphère de coordination des triflates des lanthanides et des actinides peut être décrite comme étant constituée de deux triangles, les six atomes d'oxygène forment un prisme trigonal avec le cation  $\text{M}^{3+}$  (M : Sc, Ce, Yb, U) situé au centre.

La géométrie prisme trigonal montre que le complexe  $\text{Yb}(\text{OTF})_3$  est un cas exceptionnel par rapport aux autres complexes, puisque ses angles de torsion sont les plus élevés ( $\alpha=36^\circ$ ,  $26^\circ$ ,  $16^\circ$ ) et le complexe  $\text{U}(\text{OTF})_3$  présente une géométrie idéale avec un angle de torsion ( $\alpha=1^\circ$ ). Si on tient compte de l'écart énergétique HOMO /LUMO calculé, le triflate de Scandium est le complexe le plus stable par rapport aux autres avec une valeur d'énergie de (4.299ev).

Il apparaît que la perte des électrons pour les complexes  $\text{M}(\text{OTF})_3$  (M : Ce, U) améliore l'écart énergétique pour obtenir des géométries stables, par contre  $\text{Yb}(\text{OTF})_3$  fait l'exception et son aptitude à gagner un (1) électron améliore son gap.

D'après l'analyse des orbitales occupées (HOMOs) des complexes  $\text{M}(\text{OTF})_3$  (M : Sc, Ce, Yb, U) sont antiliantes.

L'analyse des charges du Hirshfeld et Mulliken montre l'existence d'une attraction électrostatique entre les centres métalliques des ces complexes et les atomes d'oxygène des ligands OTF il apparaît que le caractère de la liaison M-O est ionique pour tous les omplexes. Les atomes centraux des complexes se trouvent au centre d'un triangle équilatéral, formé de trois côtés qui sont les distances identiques M-S et trois angles SMS d'ordre  $120^\circ$ . Les positions des oxygènes du ligand OTF qui sont liées aux atomes centraux forment avec le soufre un cercle pour tous les complexes.



## Références

- [1]. Coulombel. L; Cycloisomerisation d'alcools et d'acides carboxyliques insatures catalysée par des triflates métalliques applications en chimie des aromes et parfumes ; 45 ; (2004).
- [2]. Kobayashi. S; Araki. M ; Ishitani. H; Nagayama. S; Hachiya. I; Activation of imines by rare earth metal triflates; Ln(OTf)<sub>3</sub>- or Sc(OTf)<sub>3</sub>-catalyzed reactions of imines with silyl enolates and Diels-Alder reactions of imines; 233-234; Synlett (1995).
- [3]. Kobayashi. S ; Hachiya. I ; Takahori. T ; Araki. M ; Ishitani. H; Lanthanide trifluoromethanesulfonates as reusable catalysts; Michael and Diels-Alder reactions. Tetrahedron Lett. 33; 6815-6818; (1992).
- [4]. Kobayashi. S ; Hachiya. I ; Araki. M ; Ishitani. H; Scandium trifluoromethanesulfonate (Sc(OTf)<sub>3</sub>); A novel reusable catalyst in the Diels-Alder reaction; Tetrahedron Lett. 34; 3755-3758; (1993).
- [5]. Gramstad. T ; Haszeldine. R. N; Perfluoroalkyl derivatives of sulfur. IV. Perfluoroalkanesulfonic acids; J. Chem. Soc. 173-180; (1956).
- [6]. Moniotte. P ; Hubert. A. J ; Teyssie. P; Role of copper(I) complexes in the selective formation of oxazoles from unsaturated nitriles and diazoesters; J. Organomet. Chem. 88; 115-120; (1975).
- [7]. Hedwig. G. R ; Parker. A; Solvation of ions. XXIII; Enthalpies of transfer of some divalent metal ions from water to nonaqueous solvents; J. Am. Chem. Soc. 96; 6589-6593; (1974).
- [8]. Imuta. J ; Saito. J ; Ueda. T; Preparation of silver sulfonate salts (Mitsui Petrochemical Industries, Co. Ltd. Japan.); JP 05213854; 10-2; (1992).
- [9]. Dalziel. J. R ; Aubke. F; Trifluoromethanesulfonates of iodine; Inorg. Chem. 12; 2707-2711; (1973).
- [10]. Petrov. V. A; Reaction of boron triflate with polyfluoroolefins; Synthesis of polyfluorinated allyl trifluoromethanesulfonates; J. Org. Chem. 63; 2988-2992; (1998).
- [11]. Berthet. J. C; Nierlich. M; et Ephritikhine. M; C. R. Chimie 5; (2002).
- [12]. Berthet. J.C ; Nierlich. M ; Miquel. Y ; Madic. C ; et Ephritikhine. M ; Service de Chimie Moléculaire ; DSM ; DRECAM ; CNRS URA 331 Laboratoire Claude Fréjacques, CEA/Saclay ; 91191 ; Gif-sur-Yvette ; France.



- [13]. Berthet. J. C ; Lance. M ; Nierlich. M ; et Ephritikhine. M ;Laboratoire de Cristalochimie, Service de Chimie Moléculaire, CNRS URA 331, CEA Saclay ; 91191 Gif sur Yvette ; France ;First uranium(iv) triflates ; Chem. Commun; ( 1998).
- [14]. Hamidi. M; Hnach. M; ZineddineJournal ; Fluorine Chemistry. 99; (1999).
- [15]. Waller. F. J; Barrett. A. G. M; Braddock. D. C; R. McKinnell. M; Ramprasad. D; Lanthanide (III) and Group IV metal triflate catalysed electrophilic nitration: ‘nitrate capture’ and the rôle of the metal centre; (1999).
- [16]. Dzudza. A; Marks. T. J; Lanthanide Triflate-Catalyzed Arene Acylation. Relation to Classical Friedel–Crafts Acylation; (2008).
- [17]. Kieran I. M. Ingram, M. J. Tassell, A. J. Gaunt, et N. Kaltsoyannis, Covalency in the f Element-Chalcogen Bond. Computational Studies of  $M[N(EPR_2)_2]_3$  (M : La, Ce, Pr, Pm, Eu, U, Np, Pu, Am, Cm; E ),( R :O, S, Se, Te),( H, iPr, Ph),7826, (2008).
- [18]. Jia Xu, Xi Jin,et M. Zhou, Department of Chemistry, Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysts and InnoVatiVe Materials, AdVanced Materials Laboratory, Fudan UniVersity, Shanghai 200433, People’s Republic of China, Reactions of Late Lanthanide Metal Atoms with Water Molecules: A Matrix Isolation Infrared Spectroscopic and Theoretical Study, 7108, (2007)
- [19]. C. Boehme ,et G.Wipff, Laboratoire MSM, Institut de Chimie, 4, rue Blaise Pascal, 67 000 Strasbourg, France, Thiophosphoryl Complexes of Trivalent Lanthanide Cations: Importance of Counterions and Stoichiometry for Binding Energies. A Theoretical Study, 6025, (1999)
- [20]. A.L. Allred, E.G. Rochow, J. Org. Chem. 5, 264, (1949).



## Chapitre 3

# Etude théorique des complexes $M(OTF)_4$ (M: Ce et U)



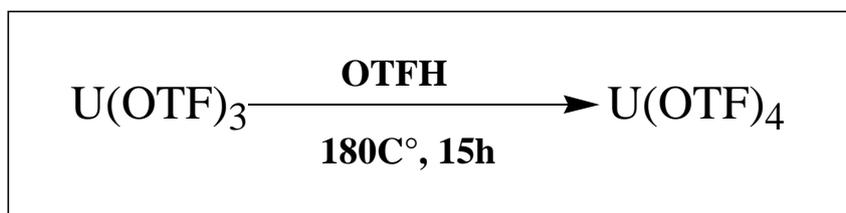
## 1 – Introduction:

Ce complément d'analyse vise une étude rationnelle de la structure électronique des deux composés  $\text{Ce}(\text{OTf})_4$  et  $\text{U}(\text{OTf})_4$  qui sont synthétisés par L'équipe de Jean-Claude Berthet en 2002 [1].

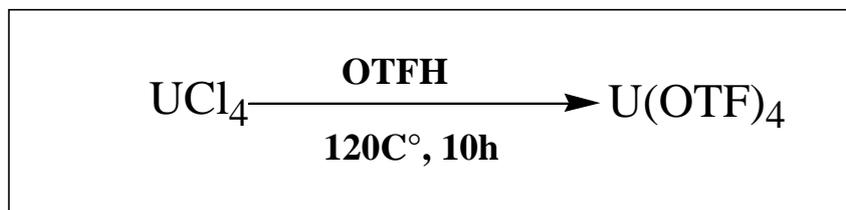
Une étude détaillée de l'effet de l'ajout d'un ligand OTF aux composés déjà étudiés au deuxième chapitre sur les propriétés structurales et réactives.

Ensuite une étude comparative entre le  $\text{Ce}(\text{OTf})_4$  et  $\text{U}(\text{OTf})_4$  sera établie.

Il existe plusieurs voies de synthèse du composé  $\text{U}(\text{OTf})_4$  ; celles-ci sont résumées par les deux équations suivantes [2] :



Equation 1



Equation 2

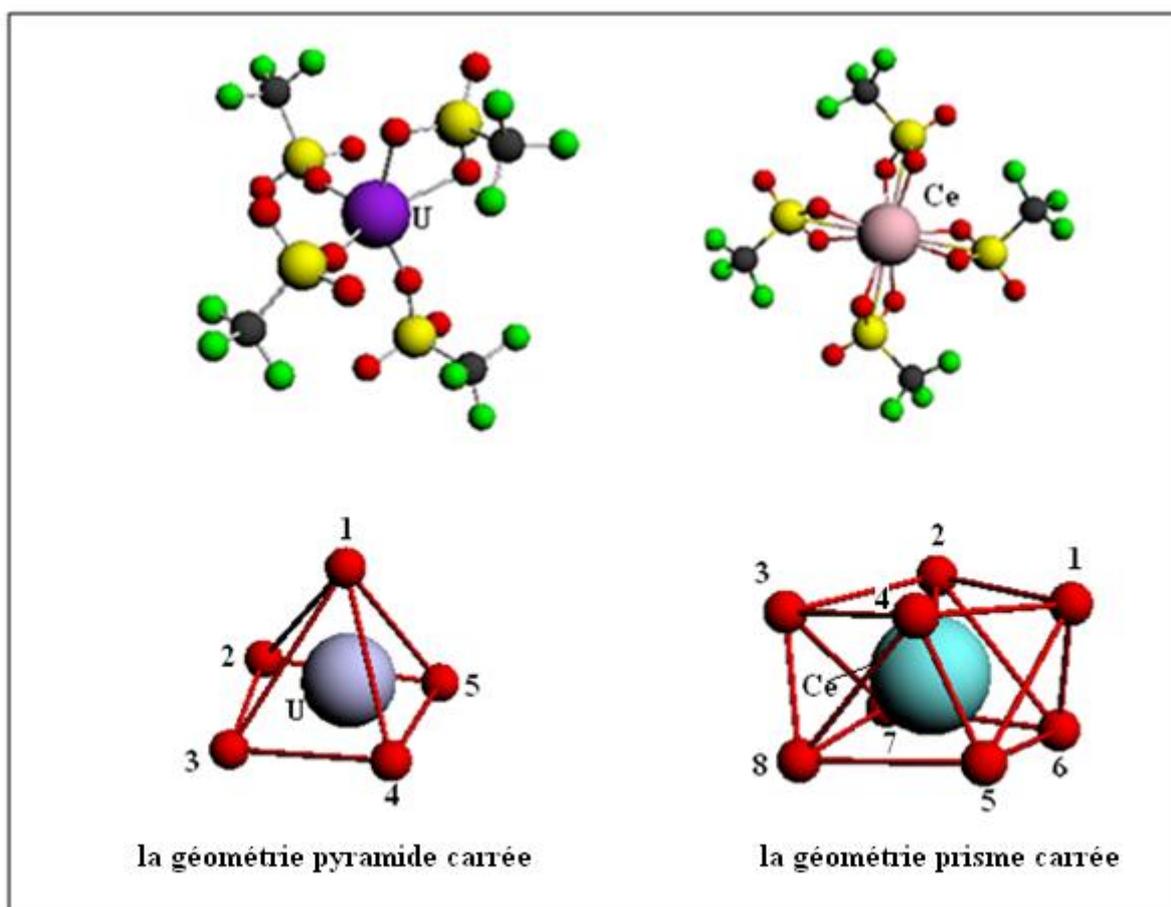
L'obtention du triflate de cérium (IV) anhydre était jusqu'à présent entravée par la sensibilité thermique du composé, qui se réduit en Ce(III) vers 120 °C [3].

## 2 –Etude géométrique des complexes $Ce(OTf)_4$ et $U(OTf)_4$ :

### 2.1- Les structures des géométries optimisées :

D'après l'optimisation de géométrie du complexe  $U(OTf)_4$  et  $Ce(OTf)_4$  à l'aide du logiciel ADF, en utilisant la fonctionnelle GGA BP. Les procédures de calcul d'optimisation de structures utilisées pour ces complexes, des corrections relativistes ont été ajoutées en utilisant l'hamiltonien scalaire ZORA (zeroth order regular approximation) et la base TZP (Triple Zeta Polarisée) avec l'intégrale d'ordre 6.

L'optimisation de géométrie effectuée sur ces deux complexes sans aucune contrainte de symétrie. Les principaux résultats de la géométrie finale sont donnés aux cours de ce chapitre.

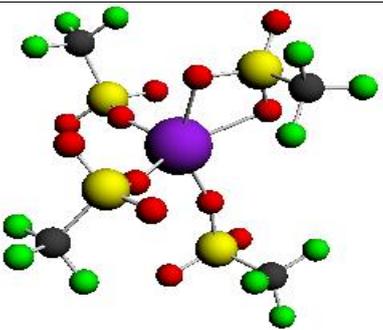
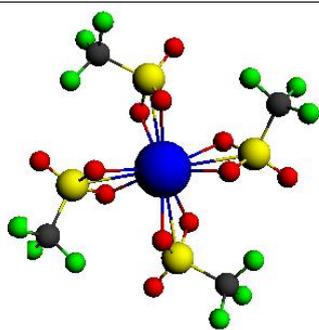


**Figure 1** : La géométrie finale des complexes  $U(OTf)_4$  et  $Ce(OTf)_4$ .

Les résultats obtenus montrent à première vue, une grande différence entre les deux géométries. Pour le composé triflate de cérium, les ligands OTF se trouvent tous bidentés. La situation est totalement différente pour le complexe  $U(OTF)_4$ , trois OTF sont monodentés et le quatrième est bidenté, leur coordination est égale à cinq par contre le cérium est dans une coordination égale à huit (voir figure 1).

Une géométrie pyramide carrée obtenue pour  $U(OTF)_4$ , le  $Ce(OTF)_4$  se présente dans un prisme carré.

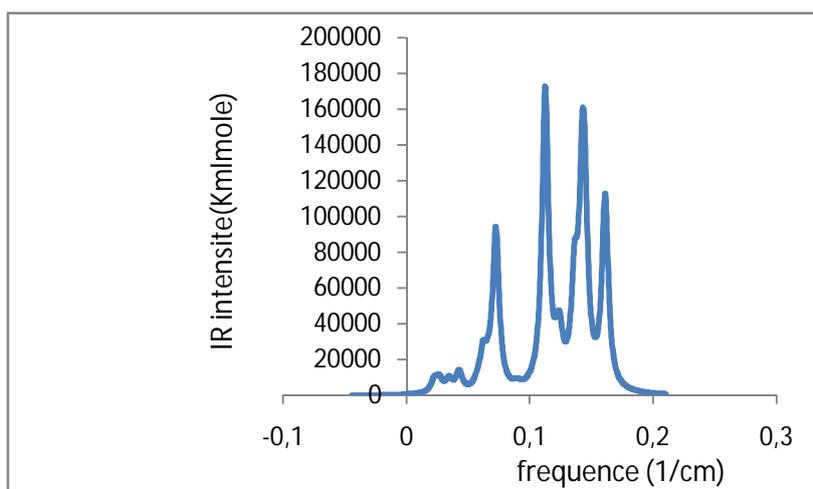
Lorsque on a fait un calcul d'optimisation avec une contrainte pour le complexe  $U(OTF)_4$  coordonné d'une façon bidenté avec les quatre ligands OTF et qu'on a fixé les longueurs des huit liaisons U-O ( $2.38\text{\AA}$ ) on a obtenu une valeur d'énergie de liaison plus basse que celle de complexe  $U(OTF)_4$  lié aux trois ligands OTF monodenté et un bidenté (voir tableau 3).

$U(OTF)_4$	
	
$E_{\text{liaison}} = -209.2838 \text{ ev}$	$E_{\text{liaison}} = -211.3128 \text{ ev}$

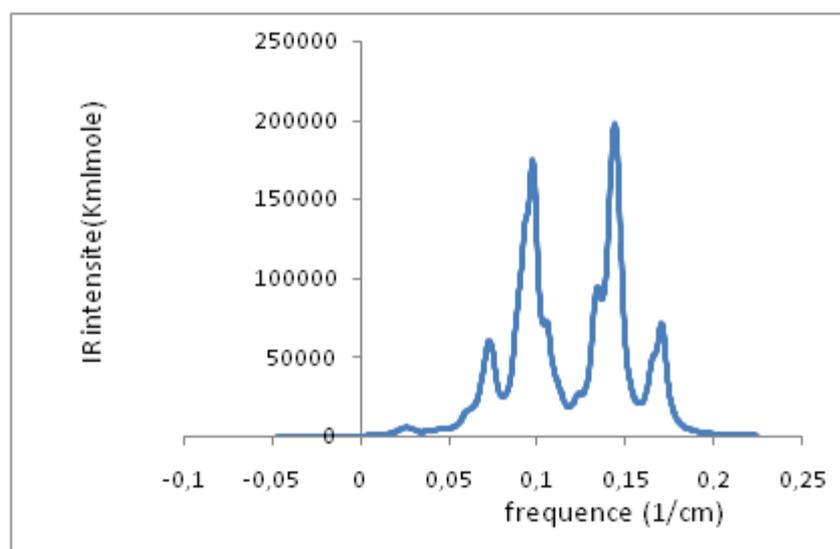
**Tableau 3:** les valeurs d'énergie de liaison pour les deux géométries du complexe  $U(OTF)_4$ .

Ce résultat intéressant nous a encouragé à continuer des calculs qui sont en cours sur toute la série des lanthanides et actinides afin de généraliser cette différence structurale.

## 2.2- Calcul de fréquence :



**Ce(OTF)<sub>4</sub>**

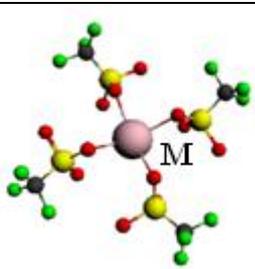


**U(OTF)<sub>4</sub>**

D'après le calcul de fréquence sur la géométrie optimisée et le diagramme d'IR intensité ( $\text{Km/mole}$ ) en fonction de la fréquence ( $1/\text{cm}$ ) on observe que toutes les fréquences sont réelles et positives. Ceci confirme la stabilité des deux complexes.

## 2.3- paramètres structuraux de $Ce(OTF)_4$ et $U(OTF)_4$ :

D'après une pré-optimisation à l'aide de logiciel ADF, quelques valeurs structurales de géométrie de départ sont présentées dans le tableau 1.

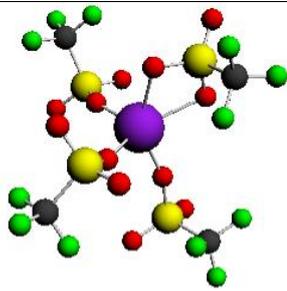
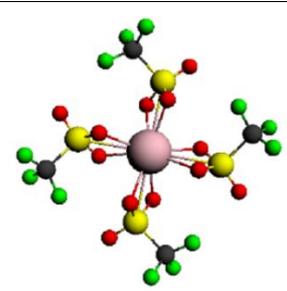
		$U(OTF)_4$	$Ce(OTF)_4$
	M-O (Å)	2.22	2.47
	M-S (Å)	3.21	3.44
	Les angles entres les OTF (°)	94	81.5

**Tableau 1** : quelques valeurs de départ de  $M(OTF)_4$ , (M : Ce et U).

M : le centre métallique.

O: l'oxygène.

Après la modélisation des complexes  $M(OTF)_4$  (M : Ce et U), les valeurs qui nous intéressent sont les longueurs des liaisons M-O et les angles OMO qui sont présentées dans le tableau 2

	 $U(OTF)_4$	 $Ce(OTF)_4$
M-O (monodentée)	2.13	
M-O* (bidentée)	2.38	2.44
OMO (bidenté de chaque OTF)	60.2	58.7
OMO (entre les OTF)	93.5	78.2

**Tableau 2** : les paramètres structuraux de  $M(OTF)_4$ , (M: Ce et U).

M : le centre métallique.

O: l'oxygène.

Dans le cas où le ligand OTF est bidenté, la valeur de distance M-O (M : Ce et U) se trouve proche de celle des complexes  $M(OTF)_3$  (M= Ce, U) avec 0.06 Å.

Dans le complexe  $U(OTF)_4$  où le ligand OTF est bidenté les valeurs des distances se trouvent plus longues que celles où le groupement OTF est monodenté, ceci peut être expliqué par le découplage des trois ligands OTF.



Le complexe  $U(OTF)_4$  présente la plus grande valeur de l'angle OMO par rapport au complexe  $Ce(OTF)_4$ .

## 2.4- Les charges :

U(OTF) <sub>4</sub>				Ce(OTF) <sub>4</sub>			
Mulliken		Hirshfeld		Mulliken		Hirshfeld	
9U	2.15	9U	0.85	9Ce	1.63	9Ce	0.64
2O	-0.80	2O	-0.25	2O	-0.69	2O	-0.22
3O	-0.60	3O	-0.23	3O	-0.59	3O	-0.22
4O	-0.60	4O	-0.23	4O	-0.69	4O	-0.23
11O	-0.80	11O	-0.25	11O	-0.68	11O	-0.22
12O	-0.60	12O	-0.23	12O	-0.59	12O	-0.22
13O	-0.60	13O	-0.23	13O	-0.69	13O	-0.23
19O	-0.72	19O	-0.22	19O	-0.69	19O	-0.23
20O	-0.56	20O	-0.20	20O	-0.59	20O	-0.22
21O	-0.72	21O	-0.22	21O	-0.69	21O	-0.22
27O	-0.80	27O	-0.25	27O	-0.69	27O	-0.23
28O	-0.60	28O	-0.23	28O	-0.59	28O	-0.22
29O	-0.61	29O	-0.23	29O	-0.69	29O	-0.22
1S	1.52	1S	0.44	1S	1.63	1S	0.44
10S	1.50	10S	0.44	10S	1.64	10S	0.44
18S	1.60	18S	0.45	18S	1.64	18S	0.44
26S	1.52	26S	0.44	26S	1.64	26S	0.44
5C	0.94	5C	0.22	5C	0.94	5C	0.23
14C	0.95	14C	0.22	14C	0.94	14C	0.23
22C	0.96	22C	0.23	22C	0.94	22C	0.23
30C	0.95	30C	0.22	30C	0.94	30C	0.23

**Tableau 4:** les valeurs des charges du Mulliken et Hirshfeld de  $M(OTF)_4$  (M: Ce et U).

Le tableau 4 présente les charges atomiques nettes pour  $U(OTF)_4$  et  $Ce(OTF)_4$  obtenues en utilisant l'analyse de Hirshfeld et Mulliken.

Quelques soit la méthode de calcul utilisée, une forte charge positive portée par les métaux dans les deux complexes.

Intéressant résultat, tous les oxygènes et quelque soit leur mode de liaison (monodentée où bidentée) portent la même charge négative.

Par conséquent, une liaison ionique existe dans les deux édifices et se trouve plus forte dans  $U(OTF)_4$ .

La charge du centre métallique du complexe  $U(OTF)_4$  est plus élevée que celle du  $U(OTF)_3$  et la charge d'oxygène dans le même complexe a diminué, par conséquent la liaison ionique est plus forte dans ce composé. dans le cas du complexe  $Ce(OTF)_4$  la charge de l'atome central a diminué par rapport à la charge du centre métallique du complexe  $Ce(OTF)_3$  et la charge d'oxygène a augmenté, donc la liaison ionique dans le cas de ce composé est plus faible.

## 2.5- Analyse orbitale :

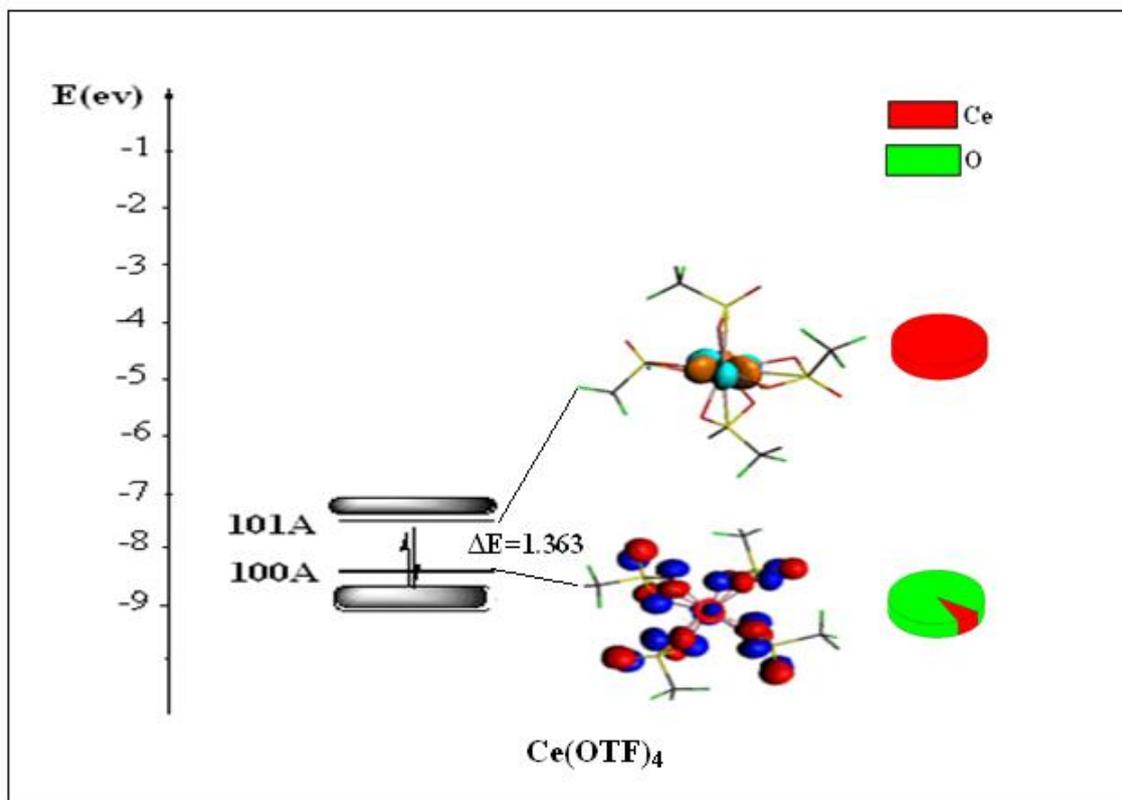
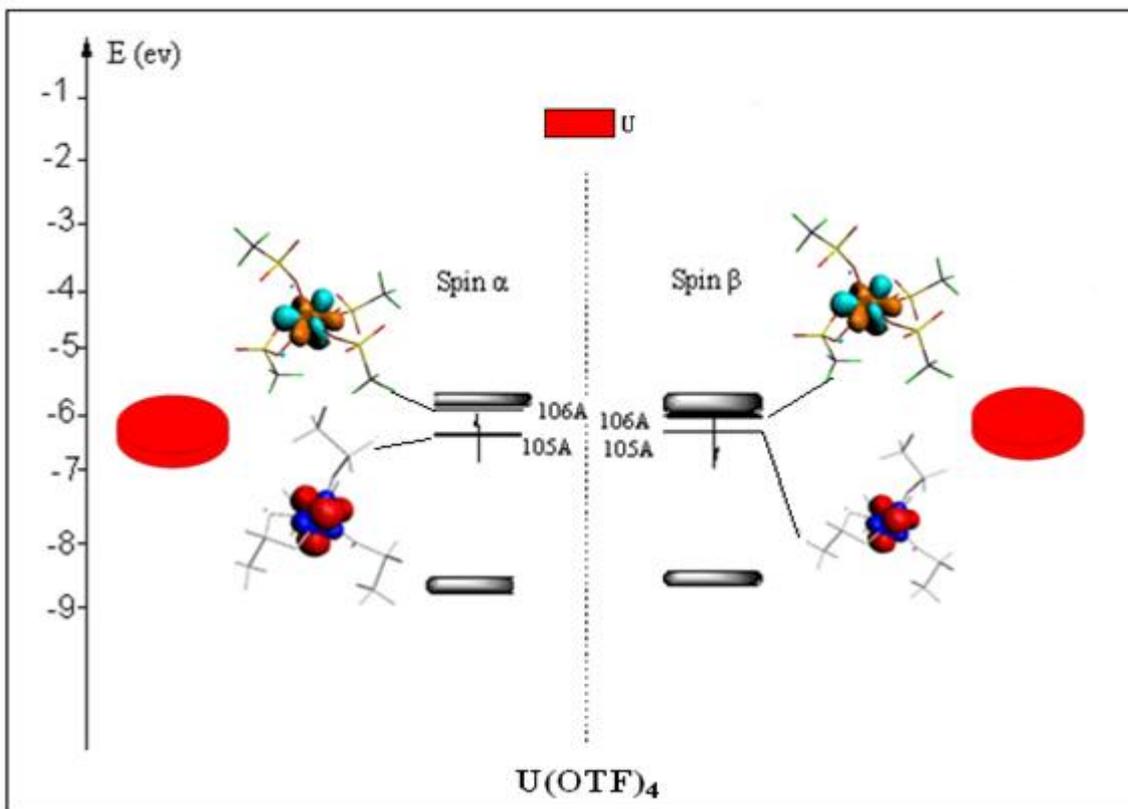


Figure -2 : diagramme orbitale DFT des composés  $M(OTf)_4$  (M: Ce et U).

## 2.6- Les orbitales frontières :

	U(OTf) <sub>4</sub>		Ce(OTf) <sub>4</sub>
	Spin α	Spin β	
HOMO-2			
HOMO-1			
HOMO			
LUMO			
LUMO+1			
LUMO+2			

**Tableau 5** : la forme des orbitales frontières pour les complexes M(OTf)<sub>4</sub>, (M : U, Ce).



		U(OTF) <sub>4</sub>		Ce(OTF) <sub>4</sub>
		Spin $\alpha$	Spin $\beta$	
HOMO-2	E (ev)	-8.578	-8.572	-8.981
	Occ	1	1	2
	OM	103A	103A	98A
	% et le type d'OM	90.46 P → "O"	90.91 P → "O"	85.81 P → "O"
		1.46 F → "U"	1.51 F → "U"	1.53 D → "Ce"
	1.11 D → "S"	1.08 D → "S"		
HOMO-1	E (ev)	-8.557	-8.547	-8.958
	Occ	1	1	2
	OM	104A	104A	99A
	% et le type d'OM	90.81 P → "O"	89.73 P → "O"	87.75 P → "O"
		1.1 F → "U"		
HOMO	E (ev)	-6.147	-6.250	-8.807
	Occ	1	1	2
	OM	105A	105A	100A
	% et le type d'OM	84.91 F → "U"	95.84 F → "U"	85 P → "O"
		8.44 S → "U"		8 F → "Ce"
LUMO	E (ev)	-5.869	-6.001	-7.444
	Occ	0	0	0
	OM	106A	106A	101A
	% et le type d'OM	90.11 F → "U"	89.63 F → "U"	89.69 F → "Ce"
		3.69 D → "U"	3.17 D → "U"	
LUMO+1	E (ev)	-5.857	-5.940	-7.439
	Occ	0	0	0
	OM	107A	107A	102A
	% et le type d'OM	94.81 F → "U"	91.05 F → "U"	96.76 F → "Ce"
		1.40 D → "U"	1.57 D → "U"	
LUMO+2	E (ev)	-5.724	-5.686	-7.366
	Occ	0	0	0
	OM	108A	108A	103A
	% et le type d'OM	92.53 F → "U"	89.19 F → "U"	95.24 F → "Ce"
			2.66 P → "O"	

**Tableau 6 :** les energies (E), l'occupation (Occ), le pourcentage (%) et les types de quelque OMs pour les complexes M(OTF)<sub>4</sub>, (M : U, Ce).



La figure-2 présente le diagramme orbitalaire obtenu en méthode DFT pour les composés  $M(\text{OTF})_4$  (M: Ce et U). Pour le complexe triflate de cérium ( $\text{Ce}(\text{OTF})_4$ ) on remarque une bonne stabilité à cause de l'écart énergétique qui sépare les orbitales occupées et les orbitales vacantes (1.36 eV).

Le composé  $\text{U}(\text{OTF})_4$  présente un faible écart énergétique HOMO( $\text{spin}\alpha$ )/LUMO( $\text{spin}\alpha$ ) de (0.146 eV) cet écart énergétique peut être améliorée considérablement lors de la perte d'un électron  $\alpha$ . Théoriquement ce composé peut donner deux états d'oxydation suite à la perte d'un électron  $\alpha$  et d'un électron  $\beta$ .  $\text{U}(\text{OTF})_4$ , comme son homologue  $\text{U}(\text{OTF})_3$  est réactif.

L'analyse des orbitales frontières moléculaires, montre que l'orbitale la plus haute occupée (HOMO) du complexe  $\text{Ce}(\text{OTF})_4$  est majoritairement à caractère ligand OTF, quand à celle de composé  $\text{U}(\text{OTF})_4$  est métallique (voir tableaux 5,6).

Les complexes  $\text{Ce}(\text{OTF})_4$  et  $\text{U}(\text{OTF})_4$  présentent des orbitales HOMO-1 et HOMO-2 à caractère ligand OTF.

Les orbitales vacantes sont localisées sur le métal dans les deux complexes (voir tableaux 5 et 6).



### 3-Conclusion :

L'étude théorique effectuée au moyen de calculs quantiques sur les deux structures  $U(OTF)_4$  et  $Ce(OTF)_4$  a révélé une grande différence dans l'arrangement structurale. Dans  $Ce(OTF)_4$  les quatre ligands OTF sont bidentés, se trouvent au nombre de coordination égale à huit et engendrent une géométrie prisme carrée. Le composé  $U(OTF)_4$  possède trois ligands OTF monodentés et le quatrième bidenté avec une coordination égale à cinq, la géométrie de ce dernier est pyramide à base carrée.

Les différences dans les paramètres structuraux (angles et longueurs des liaisons) peuvent être attribuées en partie à la nature des atomes métalliques, et l'arrangement structural des deux composés.

Un faible écart énergétique HOMO/LUMO observé dans le composé  $U(OTF)_4$ , ce dernier peut être amélioré en cédant deux électrons. L'oxydation de  $U(OTF)_4$  sera probablement facile, et la réactivité de ce complexe est plus forte que celle de  $Ce(OTF)_4$ .

Malgré la grande différence dans l'arrangement structurale de chaque complexe les charges de Mulliken ou de Hirshfeld ont montré une répartition homogène de la charge négative sur tous les oxygènes, cependant une légère différence dans les valeurs, nous pouvons conclure que la liaison ionique est plus forte dans  $U(OTF)_4$ .



## Références

- [1]. Berthet. J.C ; Nierlich. M ; et Ephritikhine . M ; C. R. Chimie 5 (2002)
- [2]. Berthet J.C; Lance. M; Nierlich. M; Ephritikhine. M; Eur. J. Inorg. Chem; (1999) (2005).
- [3]. Imamoto. T ; Koidi. Y ; Hiyama. S ; Chem. Lett. 1445 ; (1990).



# Conclusion Générale



## Conclusion Générale :

En résumé, notre travail a consisté à l'étude des structures électroniques du ligand triflate (OTF) et divers complexes triflates des actinides et lanthanides, en utilisant la méthode DFT, La fonctionnelle GGA BP, la base TZP (Triple Zeta Polarisée) avec l'intégrale d'ordre 6.

Il apparaît que le ligand OTF est très stable avec un large écart énergétique séparant les orbitales occupées des orbitales vacantes (5.78 eV), aussi un écart très important entre la HOMO et les autres occupées (1.352 eV), cet écart énergétique, permet à ce composé de jouer le rôle aussi bien de donneur des électrons, que d'accepteur, donc les sites actifs de ce ligand se trouvent sur les trois atomes d'oxygène.

les complexes triflates  $M(OTF)_3$  ( $M$  : Sc, Ce, Yb et U) sont coordonnés de façon bidentée, leurs géométries en forme de prisme trigonal est plus stable que celle proposée par l'équipe de Moulay El Mustapha Hamidi.

La géométrie trigonale prismatique montre que le complexe  $Yb(OTF)_3$  est un cas exceptionnel par rapport aux autres complexes, puisque ses angles de torsion sont les plus élevés.

Les centres métalliques de ces complexes sont trouvés au centre d'un triangle équilatéral dont les distances M-S identiques et les trois angles SMS de l'ordre de  $120^\circ$ .

Si on tient compte de l'écart énergétique HOMO /LUMO calculé, le triflate de Scandium est le complexe le plus stable par rapport aux autres avec une valeur de 4.299eV.

Il apparaît que la perte des électrons pour les complexes  $M(OTF)_3$  ( $M$  : Ce, U) améliore l'écart énergétique pour obtenir des géométries stables, par contre  $Yb(OTF)_3$  fait l'exception et son aptitude à gagner un électron améliore son gap.

D'après l'analyse des charges de Hirshfeld et Mulliken qui montrent l'existence d'une attraction électrostatique entre les atomes centraux des ces complexes et les atomes d'oxygène des ligands OTF montre que le caractère de la liaison M-O est fortement ionique.

L'analyse théorique des complexes  $M(OTF)_4$  ( $M$  : Ce, U) a montré également que la géométrie finale du  $Ce(OTF)_4$  est un prisme carré, et celle de  $U(OTF)_4$  est pyramide carrée.

Les distances pour les structures bidentées M-O ( $M$  : Ce, U) sont trouvées plus courtes par rapport aux liaisons M-O dans les complexes  $M(OTF)_3$  ( $M$  : Ce, U) avec respectivement des écarts de  $0.06 \text{ \AA}$  et  $0.04 \text{ \AA}$ .

Pour le complexe triflate de cérium  $Ce(OTF)_4$  on remarque une bonne stabilité de ce composé à cause de l'écart énergétique qui sépare les orbitales occupées et les orbitales vacantes (1.36 eV) par rapport au composé  $U(OTF)_4$  qui présente une faible stabilité.



L'analyse des orbitales frontières moléculaires, montre que la HOMO du complexe  $\text{Ce}(\text{OTf})_4$  est à caractère ligand OTF, quant à celle de composé  $\text{U}(\text{OTf})_4$  est métallique. Les LUMOs sont localisées sur le métal dans les deux complexes.

L'analyse des charges du Mulliken et Hirshfeld montre que le caractère ionique est fort dans le cas du complexe  $\text{U}(\text{OTf})_3$  par rapport au  $\text{U}(\text{OTf})_4$ , par contre le caractère ionique de  $\text{Ce}(\text{OTf})_3$  est plus faible que  $\text{Ce}(\text{OTf})_4$ .

## Résumé :

Ce travail concerne l'étude théorique des complexes triflates des actinides et lanthanides  $M(OTF)_n$ , ( $M : Sc, Ce, Yb$  et  $U$ ,  $n : 3 ; 4$ ) qui sont des acides de Lewis utilisés comme catalyseurs dans nombreuses réactions de synthèse organique. Cette étude est effectuée par la méthode DFT à l'aide de logiciel ADF pour décrire les propriétés énergétiques et structurales des ces composés.

**Mots clés :** triflates, acides de Lewis, catalyseurs, DFT, ADF.

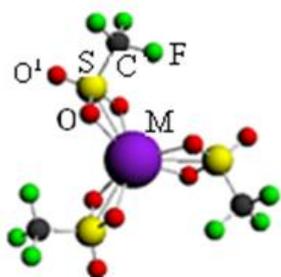
## Abstract :

This work concerns the study of the actinides and lanthanides triflates complexes  $M(OTF)_n$ , ( $M : Sc, Ce, Yb$  et  $U$ ,  $n : 3 ; 4$ ) which are much considered as Lewis acid catalysts in a numerous organic reactions. This study is achieved by DFT method and ADF program to describe the energetic and the structural proprieties of these complexes.

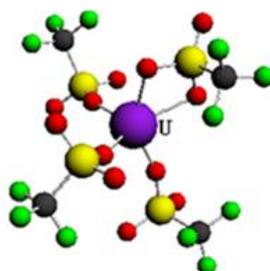
**Key words:** triflates, lewis acid, catalyst, DFT, ADF.

## ملخص:

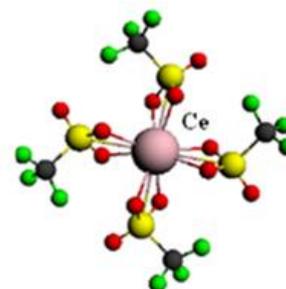
هذا العمل يتعلق بالدراسة النظرية للمعقدات تريفلات اكنتيدي و لانثنيدي التي تصنف ضمن أحماض لويس و التي تستعمل كمحفزات في العديد من التفاعلات العضوية. هذه الدراسة أنجزت بطريقة دفت و بمساعدة برنامج ادف و ذلك لوصف الخصائص الطاقوية و البنيوية لهذه المركبات. كلمات مفتاحية: تريفلات، احماض لويس، محفزات، دفت، ادف.



$M(OTF)_3$   
( $M : Sc, Ce, Yb$  et  $U$ )



$U(OTF)_4$



$Ce(OTF)_4$

## Les complexes triflates des lanthanides et des actinides