

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DE BATNA
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE

THESE

THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité
CHIMIE
Présentée par

LAKEHAL SALIMA

Thème

Etude théorique des propriétés et de la structure électronique de composés de l'ytterbium, mono et bimétalliques

JURY

A. DIBI	Professeur Université de Batna	Président
N. OUDDAI	Professeur Université de Batna	Rapporteur
D. HAMMOUTENE	Professeur Université USTHB	Examinatrice
A. RAHMOUNI	Professeur Université de Saida	Examineur
M. OMARI	Professeur Université de Biskra	Examineur
M. BELLOUM	Professeur Université de Batna	Examineur

2012/2013

Remerciements

Je tiens à remercier tout d'abord les membres de mon jury, Madame D.Hammountène Professeur à USTHB, et Messieurs A.Rahmouni Professeur à l'université de Saida M.Oumari Professeur à l'université de Biskra et M. BELLOUM Professeur à l'université de Batna de me faire l'honneur de juger mon travail de thèse.

Un grand merci pour Monsieur le Professeur A. DIBI de l'Université de Batna d'avoir aimablement accepté de présider le jury de cette thèse.

Je dois beaucoup à ma Directrice de thèse, Madame N.Ouddai pour son encadrement, son encouragement, sa confiance et son esprit de critique vis-à-vis de mon travail. Merci, pour son immense patience et pour la relecture plus qu'attentive de mon manuscrit ainsi que pour le temps qu'elle m'a accordé même quand elle n'en avait pas.

Mes remerciements vont également à mes collègues du laboratoire, merci à vous tous.

Mes derniers remerciements et les plus importants, vont à mes proches : mes parents mon meilleur soutien pendant toute ma scolarité, merci pour m'avoir poussé si loin dans mes études. À mes frères et à mes sœurs, merci Fatima pour m'avoir toujours poussé à faire mieux et m'avoir tant aidé.

Abbreviations

HF: Hartree-Fock

SCF: Self Consistent Field

LCAO: Linear Combination of Atomic Orbitals

AIM: Atoms In Molecules

BCP: Bond Critical Point.

HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital

DFT : Density Functional Theory

LDA: Local Density Approximation

GGA: Generalized Gradient Approximation

ZORA : Zeroth Order Regular Approximation

BDE : Bond Dissociation Energy.

Guan : Guanidinate.

Cp : Cyclopentadienile.

μ : Potentiel chimique électronique.

η : La dureté chimique.

ω : L'électrophilicité globale.

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre1 : Généralités	9
1.1 Introduction	9
1.2 Les terres rares	10
1.2.1 Caractéristiques générales	10
1.2.2 Le rayon ionique	12
1.2.3 L'ion ytterbium	14
1.2.4 Applications liées aux propriétés optiques de l'ytterbium	14
1.2.5 L'ytterbium en catalyse	15
1.3 Méthodes de calculs quantiques utilisées	16
1.3.1 Bases de la Chimie quantique	16
1.3.2 Équation de Schrödinger	16
1.3.3 Approximation Born-Oppenheimer	18
1.4 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	18
Bibliographie	22

Chapitre2 : Etude comparative des complexes mono-lanthanides de type $Cp_2Ln[(^iPrN)_2CN(^iPr)_2]$, Ln= Yb, Lu, Y, Dy et Gd	24
2.1 Introduction	24
2.2 La méthode de calcul	25
2. 3 Systèmes étudiés	29
2.4 Résultats et discussion	29
2.4.1Analyse géométrique	29
2.4.2 Analyse de charge	34
2.4.3 Analyse orbitalaire	35
2.4.4 Décomposition énergétique de la liaison Ln-N dans les complexes $Cp_2Lu[(^iPrN)_2CN(^iPr)_2]$ et $Cp_2Y[(^iPrN)_2CN(^iPr)_2]$	42
2.5 Conclusion	44
Bibliographie	46
Chapitre3: Etude théorique des composés d'ytterbium tri-chélates	48
3.1 Introduction	48
3.2 Concept de la DFT conceptuelle	50
3.2.1 Dureté globale et Indice d'électrophilicité globale	50
3.3 L'analyse géométrique et structurale	53
3.4 L'analyse de la décomposition énergétique	57
3.5 Analyse AIM	59
3.6 Force d'acidité de Lewis	60

Conclusion	64
Bibliographie	66
Chapitre4: Complexe de l'ytterbium bimétallique	69
4.1 Introduction	69
4.2 L'analyse topologique de la densité électronique	69
4.2.1 Chemins de liaisons	71
4.2.2 Le laplacien de la densité	72
4.2.5 Caractérisation des points critiques	72
4.3 Les systèmes étudiés	73
4.4 Résultats et discussion	75
4.4.1 Analyse géométrique	75
4.4.2 Analyse de charge	77
4.4.3 Analyse orbitale	78
4.4.4 Analyse énergétique	78
4.4.5 Analyse topologique	80
4.5 Conclusion	87
Bibliographie	88
Conclusion générale	90

La chimie de coordination est née des travaux pionniers de Werner [1] au début du siècle, dernier. Elle étudie les espèces moléculaires appelées complexes résultant de la fixation des ligands sur des cations métalliques. Ces ligands sont en général des molécules organiques possédant des atomes donneurs au sens de Lewis. Ils sont polydentates et disposent d'une ou plusieurs chambres de coordination pouvant «loger» un ou plusieurs cations métalliques; on dit qu'ils sont mono ou polynucléants.

La conception de Ligand joue un rôle très important dans la chimie organolanthanide. Le faible recouvrement des orbitales f avec les orbitales du ligand dans les complexes organolanthanides contribue au caractère ionique prédominant de ces derniers composés. Par conséquent, le nombre des ligands qui peuvent être coordonnés autour du métal ne dépend pas des effets du champ cristallin mais de la taille, de la basicité et de la fonctionnalisation du ligand. Il devrait également noter que la règle du 18-électrons n'est pas respectée comme en chimie des métaux de transition. Les nombres de coordination sont habituellement entre 7 et 9, mais peuvent descendre à 2 ou 3 et augmenter jusqu'à 10 ou 12.

Le début de la chimie organolanthanide remonte à l'année 1954, quand Birmingham et Wilkinson ont rapporté la synthèse des premiers complexes tris-cyclopentadienyl de lanthanide (Cp_3Ln) [2]. Cependant, un inconvénient important produit dans ce jeune domaine de chimie organométallique était l'instabilité intrinsèque de certaines classes des complexes organolanthanides à cause de leur sensibilité souvent extrême envers des traces d'air et d'humidité. Ainsi, pendant 50 ans, les composés organométalliques des terres rares sont restés une curiosité. Cette situation a changé lentement vers la fin des années 70 et le début des années 80 où des techniques préparatoires et analytiques plus sophistiquées sont devenues plus généralement disponibles [3,4]. Le secteur s'est développé encore plus rapidement vers la fin des années 80, en grande partie stimulé par la

découverte du grand intérêt de ces derniers composés comme réactifs dans la synthèse organique et en tant que catalyseurs homogènes très actifs [5].

Les amidinates et les guanidates de lanthanide comportent une classe relativement nouvelle de complexes de terre rare contenant les ligands *N*-chélatants. De tels composés sont connus depuis moins de 25 ans, où les premiers ont été rapportés vers l'année 1990, aucune utilisation pratique n'a été envisagée pour les amidinates de lanthanide. Depuis, les amidinates (et les guanidates étroitement liés) des terres rares se sont avérés être fortement prometteurs en ce qui concerne leurs applications dans la catalyse et la science des matériaux.

Après la découverte des complexes tris-cyclopentadienyl des éléments de lanthanide par Wilkinson et Birmingham [2], la plupart des composés organolanthanides étudiés étaient des complexes du type sandwich contenant les ligands non substitués ou des cycles cyclopentadienyl substitués [5]. Leur stabilité relativement élevée contre l'humidité et l'air a motivé de nombreux groupes de recherche pour développer le secteur de la chimie des lanthanides pendant les trois dernières décennies. L'inconvénient principal produit en employant le ligand Cp non substitué était certainement la difficulté d'obtenir d'autres composés que Cp_3Ln . Avec l'introduction du ligand Cp* (pentaméthylcyclopentadienyl) dans la chimie organolanthanide, des composés plus souples du type Cp^*_2LnX sont devenus plus facilement disponibles et cette ouverture de la sphère de coordination mène au développement de plusieurs dérivés chimiques.

Plus tard, il a été démontré que les divers complexes de lanthanide montrent une activité catalytique fortement efficace pour des transformations d'oléfine comprenant l'hydrogénation, la polymérisation, l'hydroboration, l'hydrosilylation, l'hydroamination, et l'hydrophosphination [6,7]. Cependant, en cette chimie la saturation stérique de la sphère de coordination autour des ions d'éléments *f* est beaucoup plus importante que le nombre d'électrons de valence. Ainsi la recherche courante dans ce secteur est de plus en plus concentrée sur le développement des

ensembles alternatifs de ligand. Les Amidinates et les guanidinate jouent un rôle central dans ce domaine de recherche.

Les ligands de guanidinate (schéma 1), diffèrent des amidinates par le fait qu'ils contiennent un azote tertiaire lié à l'atome de carbone central de l'unité NCN. Le début de leur chimie de coordination remonte à l'année 1970, quand Lappert *et al ont* rapporté les premiers complexes de guanidinate des métaux de transition [8]. Ces anions forment des ligands attrayants en raison de l'accordabilité stérique et électronique par des variations systématiques des substituants aux atomes d'azote.

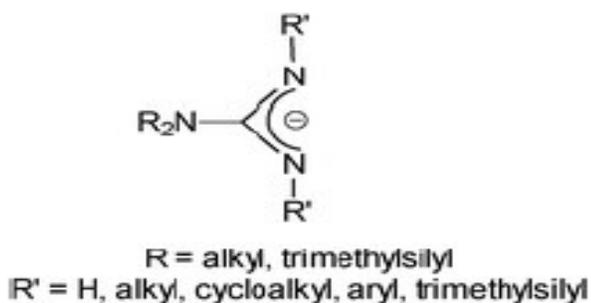


Schéma1

Le mode général de coordination du guanidinate (R = ligands de NR₂) est montré dans le schéma 2. Les deux ligands A et C montrent une chimie riche de coordination dont laquelle la chélation et le mode pontant sont les modes de coordination et le plus commun est le type de chélation **B**.

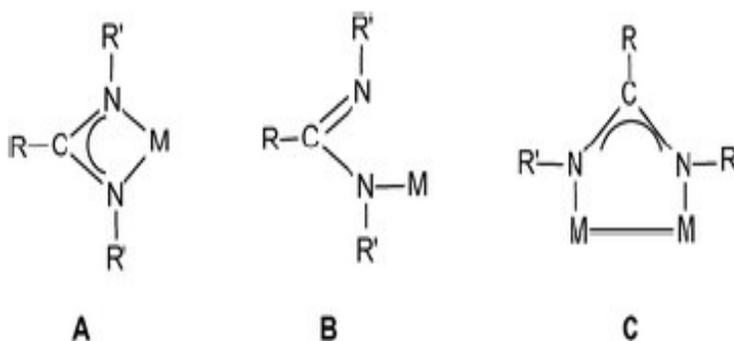


Schéma2

En revanche, il y a des exemples rares de la coordination monodentate (B) en métal. Ce type de liaison peut être le résultat de l'encombrement stérique dans certains ligands de guanidinate contenant les substituants très encombrants. En outre le mode de coordination C est très commun en chimie des métaux de transition.

Dans la chimie d'organolanthanides l'état d'oxydation bivalent est le plus facilement accessible dans les conditions normales pour le samarium, l'euprium, et l'ytterbium. Les composés de ces éléments dans l'état d'oxydation +2 sont des agents réducteurs plus forts et subissent une grande variété de réactions redox intéressantes [5]. Juste comme en chimie du cyclopentadienyl-lanthanide, les espèces bivalentes stables étaient d'intérêt particulier pour la chimie d'amidinate et de guanidinate de lanthanide, du à leur réactivité élevée prévue. En fait, les complexes benzamidinates de l'ytterbium (II) contenant le ligand [$RC_6H_4C(NSiMe_3)_2$] solubles et très réactifs ont été rapportés dès 1990 [9]. Ces complexes se sont avérés des agents réducteurs forts.

En 2007, les premiers complexes homoleptiques de guanidinate de lanthanide(II), $Ln(Giso)_2$ ($Ln = Sm, Eu, Yb$; $Giso = Cy_2NC(NAr)_2$; $Ar = C_6H_3iPr_2$) ont été rapportés et ont montré, des géométries de coordinations différentes (y compris un nouvel exemple planaire de coordination égale à 4)[10], en particulier, les études aux rayons X ont indiqué des géométries de coordination planaires de

coordination 4 pour les dérivés de Sm et Eu, alors que l'ytterbium (II) est tétraédrique tordu.

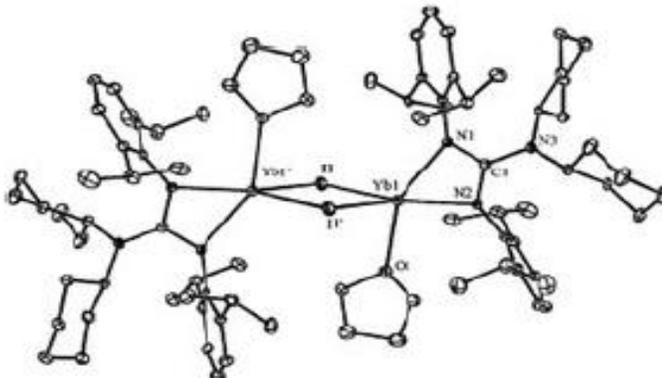


Schéma 3 : structure moléculaire de $[(\text{Giso})\text{Yb}(\text{THF})(\mu\text{-I})_2]$
(Giso=Cy₂NC(NAr)₂, Ar=C₆H₃iPr₂ 2,6)

Amidines et guanidines de lanthanide dans la catalyse homogène

Au moment où les premiers amidines de lanthanide ont été rapportés au début des années 90, ces composés pour lesquelles personne ne pouvait envisager une utilisation pratique, ont semblé être juste une curiosité du laboratoire pour lesquelles personne ne pourrait envisager aucune utilisation pratique. Cette situation a changé complètement quand, en 2002, a été découvert que les complexes homoleptiques triamidines de lanthanide montrent une activité extrêmement élevée pour la polymérisation ouverture de cycle de caprolactone la température ambiante [11]. C'était la première fois que l'activité catalytique a été trouvée pour des amidines de lanthanide et elle a stimulé davantage le travail dans le domaine. Certains aspects des applications catalytiques des complexes d'amidines de lanthanide ont été reportés dans l'article [12]

Réactions de polymérisation catalysées par des complexes d'amidines et de guanidines de lanthanide en particulier à base d'ytterbium

Cela a pris plusieurs années de recherche avec les amidines et les guanidines de lanthanide pour prouver qu'ils sont des catalyseurs efficaces

particulièrement pour des réactions de polymérisation. La majorité des travaux publiés jusqu'ici comporte la polymérisation des monomères polaires tels que ϵ -caprolactone (CL), D, L - le lactide ou le méthylméthacrylate (MMA), mais les résultats prometteurs ont été également réalisés avec des oléfines simples. Le complexe $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NC}(\text{NPr}^i)_2]_2\text{Ln}(\mu\text{-Me})_2\text{Li}(\text{THF})_2$ ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Nd}$) montre l'activité extrêmement élevée pour la polymérisation ouverture de cycle de ϵ -caprolactone pour donner des polymères en poids moléculaires importants.

Récemment, les borohydrures de lanthanide de guanidinate $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NC}(\text{NCy})_2]\text{Ln}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Er}, \text{Yb}$) et $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NC}(\text{NCy})_2]_2\text{Ln}(\text{BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})_2$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Yb}$) ont montré leur activité pour la polymérisation ouverture de cycle lactide racémique aussi bien que la polymérisation méthylique de méthacrylate [13,14]. Récemment, il a été rapporté que des complexes d'amide d'ytterbium stabilisés par les ligands liés de bis(amidinate) *cf.*, sont les initiateurs efficaces pour la polymérisation de L - lactide [13].

Complexes d'amidinate et de guanidinate de lanthanide en science des matériaux

La découverte des amidinates et des guanidinates de lanthanide comme catalyseurs, de tels complexes s'avèrent être des précurseurs valables en science des matériaux et nanotechnologie.

Bien que ce champ d'application soit encore à ses début, les premiers résultats sont prometteurs et indiquent que les amidinates volatils de lanthanide pourraient jouer un rôle significatif comme précurseurs d'ALD (Atomic Layer Deposition) à l'avenir.

Objectifs et développements

Ce manuscrit est consacré à l'étude des propriétés électroniques et structurales ainsi que les propriétés optiques des complexes d'ytterbium mono et

bimétalliques et l'influence des ligands entourant le métal sur la liaison métal-ligand. Une étude comparative effectuée aux moyens de calculs quantiques en méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité a été entreprise sur une série de complexes de terres rares. Le principal attrait de l'utilisation de la DFT vient de son coût informatique faible, en même temps, elle s'est avérée très efficace pour un grand nombre de systèmes organiques et inorganiques où elle donne de très bons résultats, ce qui explique l'engouement important pour cette approche [15-16]. Le traitement des terres rares est en revanche plus complexe car ces systèmes combinent plusieurs difficultés telles que les effets relativistes. Leurs influences sur les propriétés des complexes de terres rares sont fortes et ne sauraient donc être négligées et posent des difficultés considérables dans le travail théorique [17], ce qui nous motive à les étudier.

Ainsi, après une partie introductive présentant l'histoire des composés organolanthanides et l'intérêt des complexes des guanidates des lanthanides et plus particulièrement les guanidates d'ytterbium ainsi que certaines applications de ces derniers, Nous rappellerons dans un premier chapitre les propriétés de quelques éléments de terres rares ainsi que les méthodes de calculs de chimie quantique utilisées dans notre travail, pour mettre en relief la particularité des composés d'ytterbium. Le deuxième chapitre sera consacré à l'étude comparative des structures électroniques des composés monométalliques des terres rares du type $Cp_2Ln[(^iPrN)_2CN(^iPr)_2]$, avec $Ln = Yb, Lu, Y, Gd$ et Dy .

Le troisième chapitre consiste en une étude comparative d'une série de complexes de formule générale $Yb(L)_3$ avec $L = OTF, TOS, NBSA, DOS$ et ClO_4 afin d'évaluer l'effet de l'environnement de l'ytterbium sur les propriétés catalytiques, en utilisant la DFT.

Dans le dernier chapitre, nous nous sommes penchés sur l'étude de la liaison métal-ligand dans des composés d'ytterbium bimétalliques utilisant la méthode AIM.

Bibliographie

- [1] La vie des sciences CRAS; P, 188 ; tome 5, n03 Mais-juin **1988**.
- [2] G. Wilkinson and J. M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76, 6210
- [3] H. Schumann, *Angew. Chem.*, **1984**, 96, 475
- [4] H. Schumann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1984**, 23, 474
- [5] F. T. Edelmann, in *Comprehensive Organometallic Chemistry III, Complexes of Scandium, Yttrium and Lanthanide Elements*, ed. R. H. Crabtree and D. M. P. Mingos, Elsevier, Oxford, **2006**, 3, 1.
- [6] R. Anwender, in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, ed. B. Cornils and W. A. Herrmann, Wiley-VCH, Germany, **2002**, 2, 974.
- [7] S. Hong and T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.*, **2004**, 37, 673
- [8] G. Chandra, A. D. Jenkins, M. F. Lappert and R. C. Srivastava, *J. Chem. Soc.*, **1970**, 2550.
- [9] F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.*, **1994**, 137, 403
- [10] D. Heitmann, C. Jones, P. C. Junk, K.-A. Lippert and A. Stasch, *Dalton Trans.*, **2007**, 187
- [11] Y. Luo, Y. Yao, Q. Shen, J. Sun and L. Weng, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 662, 144
- [12] S. Arndt and J. Okuda, *Adv. Synth. Catal.*, **2005**, 347, 339
- [13] F. T. Edelmann, *Adv. Organomet. Chem.*, **2008**, 57, 183
- [14] G. G. Skvortsov, M. V. Yakovenko, G. K. Fukin, A. V. Cherkasov and A. A. Trifonov, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **2007**, 56, 1742 .
- [15] N. Kalt Soyannis, *chem, soc, rev* ; **2002**, 32, 9.
- [16] D. Guillaumont, *J Phys. chem. A* **2004**, 108, 6893.
- [17] Yang J, Dolg M. *Theor. Chem. Acc.* **2005**, 113, 212,.

1.1 Introduction

La chimie quantique possède un grand nombre de méthodes permettant de décrire les liaisons chimiques, leur nature et leur énergie. Le point de départ est la méthode Hartree-Fock, laquelle, avec la technique de combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO) développée par C.C.J. Roothaan, a constitué pendant des décennies (et constitue encore aujourd'hui) la méthode servant de comparaison à tous les calculs plus élaborés. Les limitations de la méthode HF étant bien connues, des méthodes corrélées (voire hautement corrélées), appelées post-Hartree-Fock, sont indispensables à une description fiable et prédictive des structures chimiques et de leurs propriétés.

La densité électronique est la grandeur naturellement utilisée par la théorie de la fonctionnelle de la densité. Cette méthode de la chimie quantique est devenue, depuis une vingtaine d'années, la méthode incontournable car elle permet d'appréhender des systèmes de grande taille (200 à 300 atomes) pour un coût de calcul modeste, comparé aux méthodes post-HF. Avec ce développement et la puissance des ordinateurs, des structures d'environ 1000 atomes sont envisageables. Les complexes organométalliques des lanthanides avec des centaines d'atomes peuvent alors être facilement modélisés. Les développements de R.G. Parr depuis 1960 [1] sur la réactivité chimique en DFT ont permis de donner un cadre théorique fondamental à des notions jusqu'alors empiriques telles que l'affinité électronique, l'électronégativité et la dureté.

L'intérêt porté aux complexes organométalliques de lanthanides n'a cessé de croître ces dernières années. Notamment leur utilisation en catalyse de polymérisation est devenue un sujet très important d'applications. Les complexes des lanthanides ont été considérés comme des remplaçants potentiels de métallocènes du groupe IV. Ils ne sont pas toxiques et, peu coûteux.

Dans ce chapitre, nous citerons quelques caractéristiques des terres rares en particulier l'ytterbium d'une manière tout à fait généraliste. Puis nous traiterons les évolutions de la chimie quantique au cours du siècle dernier qui ont amené à la DFT.

1.2 Les terres rares

1.2.1 Caractéristiques générales

Les éléments 4f du tableau périodique compris entre le lanthane ($Z = 57$) et le lutécium ($Z = 71$) définissent la série des lanthanides, et, lorsque celle-ci est complétée par le scandium ($Z = 21$) et l'yttrium ($Z = 39$), on appelle cette série les terres rares, dont les configurations électroniques sont rassemblées dans le tableau 1. L'évolution scientifique et technique dans le domaine de la connaissance des propriétés des terres rares et dans les méthodes permettant de les séparer a été telle qu'elles sont devenues aujourd'hui des éléments essentiels de notre vie quotidienne. Le développement des systèmes de haute technologie où la spécificité des propriétés est un élément nécessaire et permet de prévoir que le rôle joué par les terres rares ne cessera de prendre de l'importance. Les progrès effectués ces dernières années tant dans les techniques industrielles de séparation qu'au niveau de la qualité des produits (pureté, morphologie, réactivité) et de la connaissance des utilisations possibles, permettent de répondre aux besoins nouveaux et pointus du marché et doivent contribuer à donner à ces éléments un rôle essentiel dans de multiples applications industrielles présentes ou à venir.

Tableau 1 : les configurations électroniques des lanthanides :			
lanthanide	Configuration atomique	Configuration Ln+3	Degrés d'oxydation
Lanthane, La	[Xe] 5d ¹ 6s ²	[Xe]	3
Cérium, Ce	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹	3-4
Praséodyme, Pr	[Xe] 4f ³ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ²	3-4
Néodyme, Nd	[Xe] 4f ⁴ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ³	2-3-4
Prométhium, Pm	[Xe] 4f ⁵ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁴	2-3
Samarium, Sm	[Xe] 4f ⁶ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁵	2-3
Europium, Eu	[Xe] 4f ⁷ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁶	2-3
Gadolinium, Gd	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁷	3
Terbium, Tb	[Xe] 4f ⁹ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁸	3-4
Dysprosium, Dy	[Xe] 4f ¹⁰ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁹	2-3-4
Holmium, Ho	[Xe] 4f ¹¹ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰	2-3
Erbium, Er	[Xe] 4f ¹² 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ¹¹	3
Thulium, Tm	[Xe] 4f ¹³ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ¹²	2-3
Ytterbium, Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ¹³	2-3
Lutétiun, Lu	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴	3

1.2.2 Le rayon ionique

Les lanthanides présentent une diminution du rayon ionique lorsque le numéro atomique (Z) des éléments augmente. Cette contraction monotone [2,3] du rayon ionique s'explique par l'augmentation de la charge nucléaire effective lorsqu'un électron est ajouté dans les orbitales f profondes. 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.

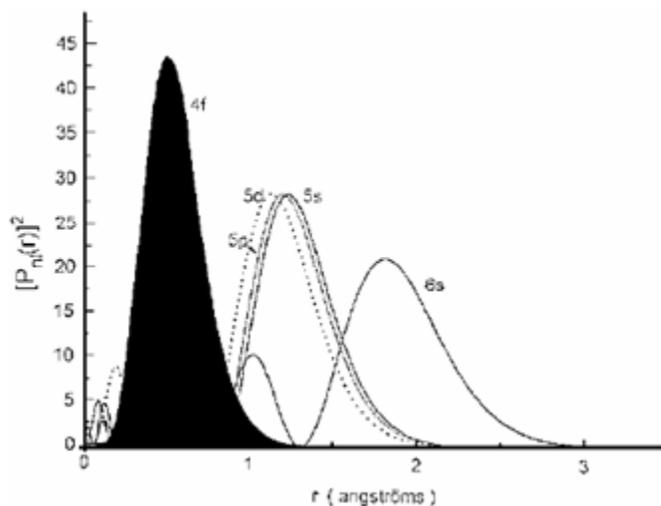


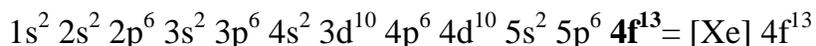
Figure 1. Probabilité de présence radiale des électrons en fonction de leur distance au noyau pour les orbitales $4f$, $5d$, $5s$, $5p$ et $6s$

La couche $4f$ présente également une particularité intéressante : son extension spatiale est moins importante que les deux couches $5s$ et $5p$ qui lui sont pourtant inférieures en énergie (Figure 1). Ce confinement de l'orbitale $4f$ est d'autant plus important que l'on avance dans la série des lanthanides. On parle de contraction lanthanidique. Les électrons de la couche $4f$ sont donc protégés des influences électrostatiques extérieures. Ce blindage électrostatique explique aussi la réactivité chimique peu différenciée des lanthanides et les difficultés de séparation et de purification qui en ont longtemps résulté.

Tableau 1 : Rayons ioniques (en Å) des ions lanthanides (III) pour différents nombres de coordination						
lanthanide	CN=6	CN=7	CN=8	CN=9	CN=10	CN=12
La	1.036	1.100	1.160	1.216	1.270	1.360
Ce	1.010	1.070	1.143	1.196	1.250	1.340
Pr	0.990		1.126	1.179		
Nd	0.983		1.109	1.163		1.270
Pm	0.970		1.093	1.144		
Sm	0.958	1.020	1.079	1.132		1.240
Eu	0.947	1.010	1.066	1.120		
Gd	0.938	1.000	1.053	1.107		
Tb	0.923	0.980	1.040	1.095		
Dy	0.912	0.970	1.027	1.083		
Ho	0.901		1.015	1.072	1.120	
Y	0.900	0.960	1.019	1.075		
Er	0.890	0.945	1.004	1.062		
Tm	0.880		0.994	1.053		
Yb	0.868	0.925	0.985	1.042		
Lu	0.861		0.977	1.032		
Sc	0.745	0.870				

1.2.3 L'ion ytterbium

L'ion ytterbium possède 67 électrons. La répartition des 67 électrons de l'ion Yb^{3+} dans l'ensemble des couches électroniques constitue la configuration électronique de l'ion. On la note:



La couche 4f est donc incomplète : il manque un électron. Les propriétés de cet unique électron célibataire dans la configuration 4f sont responsables des propriétés optiques de l'ion Yb^{3+} .

Ce n'est pas le seul état de valence possible pour l'ytterbium puisque l'on rencontre aussi l'ion divalent Yb^{2+} . En chimie organométallique, les complexes comportant l'ytterbium au degré d'oxydation II sont instables. Dans les chapitres 2 et 3, nous ne considérerons que les complexes de lanthanides au degré d'oxydation III.

1.2.4 Applications liées aux propriétés optiques de l'ytterbium

Les propriétés optiques de l'ytterbium sont partie intégrante des technologies les plus modernes des télécommunications et de la reproduction des images et de leur transmission, en particulier, la radiographie médicale. L'image radiologique est transformée en image optique par un écran renforçateur utilisant la capacité d'un luminophore à transformer le rayonnement X en lumière visible, lumière à laquelle les émulsions photographiques sont bien plus sensibles qu'aux rayons-X. Cela conduit de nos jours au développement de l'imagerie médicale.

Un autre domaine privilégié de la luminescence de l'ytterbium est celui des lasers qui sont principalement des lasers solides qui émettent des radiations de longueur d'onde précisément définie

1.2.5 L'ytterbium en catalyse

Ces dernières années, les complexes d'ytterbium ont suscité une attention considérable en raison de leur application en tant que catalyseurs dans divers réactions chimiques. De tous les catalyseurs, les plus connus sont certainement les triflates d'ytterbium. Ce sont des composés homoleptiques, plus ou moins hydratés, qui présentent une acidité de Lewis remarquable [4-14]. 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.

Une autre famille de catalyseurs tels que (p-toluènesulfonate) nosylate (p-nitrobenzènesulfonate) et dodécylsulfate d'ytterbium, présentent également des activités intéressantes et jouent un rôle d'acide de Lewis particulièrement efficace. 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. Plusieurs raisons expliquent l'enthousiasme généré par cette classe de catalyseurs, comme le fait d'être facilement accessibles, stables à l'air et catalyseurs non toxiques.

1.3 Méthodes de calculs quantiques utilisées

1.3.1 Bases de la Chimie quantique

La mécanique quantique est arrivée au début des années 1900. En effet, Max Planck a proposé une avancée majeure avec les radiations du corps noir émises par des particules microscopiques. Cela a permis de réconcilier les différences entre les prédictions faites par les modèles de mécanique classique et les expériences réalisées. Au cours du XX^{ème} siècle, il est devenu clair que la quantification de l'énergie n'était pas une propriété uniquement pour la lumière mais aussi pour les particules fondamentales qui forment la matière.

Ce phénomène n'a pas d'explication provenant de la mécanique classique ou Newtonienne vue que l'énergie varie de façon continue. On a dû réinventer tout un ensemble de lois et postulats pour la mécanique quantique.

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

1.3.2 Équation de Schrödinger

L'équation $H\psi = E\psi$ est communément appelée équation de Schrödinger, indépendante du temps. Cet opérateur prend en compte 5 interactions : l'énergie cinétique des noyaux T_N , l'énergie cinétique des électrons T_e , la répulsion électrostatique internucléaire V_{NN} et interélectronique V_{ee} et enfin, l'attraction des électrons vers les noyaux V_{Ne} . On peut développer l'Hamiltonien selon cette équation :

$$H = T_N + T_e + V_{NN} + V_{ee} + V_{Ne} \quad (1)$$

Ce qui donne avec son expression analytique :

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

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

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

Une des spécificités de la fonction d'onde quelconque est qu'elle doit être orthonormée. L'intégration de son produit conjugué vaut l'unité et les produits croisés sont nuls.

$$\int \psi_j^* \psi_i dr = \delta_{ij} \quad (3)$$

Où δ_{ij} symbole de Kronecker, vaut 1 pour $i = j$ et 0 pour $i \neq j$.

1.3.3 Approximation de Born-Oppenheimer

Il s'agit de la première approximation de la chimie quantique. Elle est basée sur le fait de l'énorme différence de masse entre noyaux et électrons. En effet, les noyaux sont environ 2000 fois plus lourds que les électrons. Par conséquent, on peut considérer qu'ils vont rester immobiles par rapport aux électrons (ce qui nous intéresse car ce sont les électrons qui participent à la liaison chimique). Ainsi, le terme d'énergie cinétique des noyaux T_N peut être négligé, les positions des noyaux deviennent finalement des paramètres de l'équation de Schrödinger dont l'Hamiltonien peut être divisé en deux termes :

$$H = H_e + V_{NN} \quad (4)$$

où

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{Ne} \quad (5)$$

est appelé Hamiltonien électronique et où V_{NN} , la répulsion électrostatique internucléaire, est une constante. Par conséquent, résoudre l'équation de Schrödinger revient à chercher les fonctions d'ondes électroniques $\varphi(\{r\})$ qui ne dépendront que des positions des électrons et qui seront solutions de l'équation de Schrödinger électronique $H_e\varphi(\{r\}) = E_e\varphi(\{r\})$. L'énergie totale E du système considéré sera donc la somme de l'énergie électronique E_e et du potentiel d'interaction électrostatique internucléaire V_{NN} .

1.4 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Une molécule ou un solide n'est rien d'autre qu'un ensemble de N noyaux et de n électrons en interaction, et l'expression formelle de l'Hamiltonien d'un tel système est bien connue. Cependant, le traitement quantique d'un problème à plusieurs corps en interaction est d'une complexité redoutable, de sorte qu'une résolution directe de l'équation de Schrödinger n'est pas envisageable. Un formalisme datant

des années 1960 appelé Density Functional Theory (DFT) est à la base de nombreux calculs numériques dont les résultats sont généralement en très bon accord avec l'expérience. Bien que ses fondements soient assez anciens, ce n'est qu'après l'accroissement significatif de la puissance de calcul qu'on s'est rendu compte de la force de cette théorie, ce qui a finalement rapporté un prix Nobel de chimie à Walter Kohn en 1998.

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi [15,16] selon lequel toute propriété électronique d'un système peut être calculée à partir de sa densité électronique.

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

$$V_{ne}[\rho(r)] = \sum_k^{noyaux} \int \frac{Z_k}{|r-r_k|} \rho(r) dr \quad (6)$$

Attraction noyaux-électrons

$$V_{ee}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1-r_2|} dr_1 dr_2 \quad (7)$$

Répulsion électronique

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

$$T[\rho(r)] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(r) dr \quad (8)$$

Ces trois composantes sont dépendantes de la densité qui elle-même est dépendante de la position r (3 coordonnées de l'espace). L'énergie est donc fonction d'une fonction : la densité est donc une fonctionnelle.

Nous avons vu que la densité détermine le potentiel extérieur, qui détermine l'hamiltonien et la fonction d'onde. Avec tous ces éléments, l'énergie est donc calculable. Cependant, nous n'avons pas simplifié le problème de la théorie des orbitales moléculaires car au final, il faut résoudre l'équation de Schrödinger ce qui est assez difficile. Pour cela, Kohn et Sham [17,18] ont imaginé un Hamiltonien correspondant à un système d'électrons indépendants. L'hamiltonien est donc une somme d'opérateurs monoélectroniques avec des déterminants de Slater des fonctions propres monoélectroniques comme fonctions propres et la somme des valeurs propres monoélectroniques comme valeurs propres. L'intérêt de cette reformulation est que l'on va pouvoir écrire les équations de Kohn-Sham monoélectroniques qui peuvent être résolues analytiquement, contrairement à l'équation de Schrödinger. Ainsi l'énergie s'écrira :

$$E[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{Ne}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + \Delta T[\rho(r)] + \Delta V_{ee}[\rho(r)] \quad (9)$$

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

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

$$E[\rho(r)] = \sum_i^N \left(\left\langle \chi_i \left| \frac{1}{2} \nabla^2 \right| \chi_i \right\rangle - \left\langle \chi_i \left| \sum_k^{noyau} \frac{z_k}{|r_i - r_k|} \right| \chi_i \right\rangle \right) + \sum_i^N \left\langle \chi_i \left| \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r_i - r'|} dr' \right| \chi_i \right\rangle + E_{xc}[\rho(r)] \quad (10)$$

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

$$\rho = \sum_i^N \langle \chi_i | \chi_i \rangle \quad (11)$$

On remarque que les termes correctifs ΔT et ΔV_{ee} ont été regroupés dans un seul terme E_{xc} qui fait référence à l'énergie d'échange-corrélation. C'est un terme très difficile à comprendre et à calculer car dans ce terme sont inclus non seulement les effets d'échange-corrélation de la mécanique quantique mais aussi, les corrections classiques de l'auto-interaction et la différence d'énergie cinétique entre le modèle fictif d'électrons indépendants et le modèle réel.

Le véritable problème dans l'utilisation de la méthode de Kohn-Sham (dans les méthodes DFT en général) consiste à trouver une bonne approximation de la fonctionnelle E_{xc} qui, bien qu'universelle, est inconnue. On sait simplement qu'elle dépend du «trou d'échange-corrélation» $\rho_{xc}(r_1, r_2)$ qui n'est autre que la zone de déplétion créée autour de l'électron par un autre électron du fait du respect du principe de Pauli (pour les électrons de même spin) et de la répulsion de coulomb qui empêche deux électrons de se trouver au même endroit au même moment.

$$E_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho_{xc}(r_1, r_2)}{r_{12}} d^3r_1 d^3r_2 \quad (12)$$

En pratique, il existe plusieurs familles de fonctionnelles utilisées en DFT pour tenter de représenter E_{xc} : signalons les fonctionnelles LDA (Local Density approximation) [19,20] basées sur le modèle du gaz uniforme d'électrons et les fonctionnelles GGA (Generalized Gradient Approximation) faisant intervenir le gradient de la densité électronique. Les résultats DFT présentés dans ce travail ont été effectués en utilisant des fonctionnelles de type GGA.

Bibliographie

- [1] Parr .R. G., *J. Chem. Phys.* **1960**, *33*, 1184.
- [2]Quadrelli, E. A. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 167.
- [3] Pitzer, K. S. *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 271.
- [4] Kobayashi,S. *chem.lett.* **1991**, 2187.
- [5] Kobayashi,S ; Sugiura,M ; Kitagawa, H ; Lam,W.W.L . *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 2227.
- [6] Tran, A. T ; Deydier, S ; Bonnaffe,D, Le Narvor, C . *Tetrahedron Letters.*, **2008**, *49*, 2163.
- [7] Garaleh, M; Lahcini,M ; Kricheldorf, H.R ; Weidner,S.M . *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2009**, *47*, 170.
- [8] Shiiba,T ; Yonezawa, K ; Takeda, N ; Matsumoto, Y ; Yashiro, M ; Komiyama, M. *J.Mol.catal.*, **1993**, *84*, 21.
- [9] Morrow, J.R ; Buttrey, L.A ; Shelton, V.M ; Berback, K.A. *J.Am.Chem.Soc.*, **1992**, *114*, 1903.
- [10] Manabe,K ; Nobutou,D ; Kobayashi, S. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **2005**, *13*, 5154.
- [11]Gonzalez,L ; Ramis,X ; Maria Salla, J ; Serra,A ; Mantecon, A. *European Polymer Journal .*, **2008**, *44*, 1535.
- [12]Kumar,A ; Israr,A ; Sudersham Rao,M. *Can.j.chem.*, **2008**, *86*, 899.
- [13] Chen, Z. W ; Wang, Y. L ; Chen, R.E ; Wei Ke Su. *Chinese Chemical Letters.*, **2008**, *19*,1024.
- [14]Weike Su, Dong Yang, Can Jin, Bo Zhang. *Tetrahedron Letters*, **2008**, *49*, 3391.
- [15]Thomas, L. H.. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **1927**, *23* , 542.
- [16]Fermi, Enrico. *Rend. Accad. Naz. Lincei .* **1927**, *6*, 602.
- [17] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, 864.

[18] Kohn, W.; Sham, L. *J. Phys. Rev.*, **1965**, *140*, 1113.

[19] Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.

[20] Ziegler, T. *Chem. Rev.*, **1991**, *91*, 651.

2.1 Introduction

La chimie des lanthanides s'est développée rapidement, ces dernières années. La compréhension de la liaison entre le lanthanide et les ligands est importante pour mieux comprendre la structure, les propriétés et la réactivité chimique des composés lanthanides [1-5]. Le développement de nouvelles méthodes théoriques a amélioré la recherche dans ce domaine. Ces méthodes peuvent être utilisées pour une meilleure compréhension des systèmes étudiés. Elles fournissent donc un lien précieux entre plusieurs concepts utilisés par les expérimentateurs.

En raison des avantages au niveau des ressources informatiques, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) s'est imposée comme une méthode de choix pour étudier la structure électronique des complexes de lanthanide.

L'intérêt de ce chapitre s'est porté sur l'étude des complexes organolanthanide guanidinate. Cette étude a été motivée par l'importance de ces composés et en particulier les ligands guanidines, ces ligands ont été développés ultérieurement par rapport aux autres analogues azotés. Cependant, ces dernières années, l'intérêt pour ce ligand s'est développé et beaucoup de nouveaux systèmes à base de guanidinate sont apparus [6-7]. Le second facteur qui nous a encouragés à étudier la chimie de ces complexes est la relative rareté dans la littérature scientifique d'études traitant les propriétés des complexes organométalliques de lanthanides à base du ligand guanidinate d'un point de vue théorique.

Lors de la première étape, des calculs DFT ont été entrepris sur un système à base d'ytterbium. A l'origine, il s'agissait de choisir la fonctionnelle qui reproduit au mieux les longueurs de liaisons et les angles. Dans un but de comparaison, on a entrepris des calculs DFT sur une série de complexes analogues de lanthanides.

2.3 Systèmes étudiés

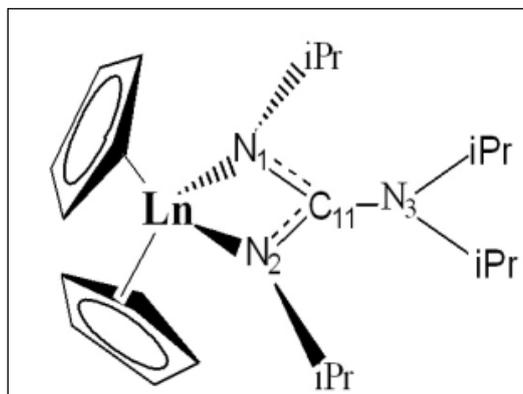


Figure1 : schéma représentatif des systèmes étudiés.

$\text{Ln} = \text{Lu}, \text{Yb}, \text{Y}, \text{Dy}$ et Gd

La figure1 schématise les systèmes étudiés dans ce chapitre. Ces complexes ont été synthétisés par Jie Zhang et son équipe [8-9] par l'insertion d'un carbodiimide dans la liaison σ du lanthanide-azote. Cette méthode s'avère très efficace pour la synthèse des guanidates et amidates des lanthanides [10].

L'analyse structurale aux rayons-X montre que le nombre de coordination de l'ion lanthanide est 8. L'ion Ln est lié à deux groupes $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ et un ligand η^2 -guanidinate. Le ligand guanidinate forme un chélate avec le lanthanide, l'unité LnNCN est coplanaire. L'objet de notre étude théorique est une analyse rationnelle du mode de liaison du ligand guanidinate et le lanthanide.

Les structures trouvées par diffraction aux rayons X constituent notre point de départ. Malheureusement, Pour les complexes du gadolinium et lutétium, pour lesquels aucune structure expérimentale n'est disponible, nous avons établi une approximation basée sur les rayons ioniques Ln^{+3} , en prenant les structures des complexes dysprosium et ytterbium comme point de départ pour les complexes du gadolinium et du lutétium respectivement.

2.2 Méthode de calcul

Les composés étudiés dans le cadre de cette thèse, comportent plus d'une soixantaine d'atomes, la méthode choisie doit être capable de traiter des systèmes de taille importante avec précision. De plus, il sera nécessaire, non seulement d'accéder à l'énergie d'un complexe, mais également de pouvoir optimiser sa géométrie sans contrainte de symétrie et calculer son spectre vibrationnel. C'est pourquoi nous avons opté pour la DFT, dont l'utilisation pour l'étude des complexes de métaux de transition a été largement validée [11-19].

L'ensemble des calculs présentés dans ce chapitre ont été effectués avec le code ADF (Amsterdam Density Functional-version 2007 2008), développé par Baerends et Ellis [20]. Les calculs ont été effectués avec les bases doubles zêta avec un cœur gelé à 1s pour les atomes d'azote, et de carbone, et une base double zêta polarisée gelée à 2p pour les atomes de lanthanides et une intégration numérique évaluée à 10^{-6} près. Les effets relativistes sont traités dans le cadre de l'approximation ZORA [21].

Le choix du potentiel d'échange et de corrélation

En ce qui concerne le potentiel, il a été montré dans la littérature que les géométries des complexes de lanthanides calculées au niveau PW91/TZP et BP/TZP donnent d'excellents résultats vis-à-vis des structures expérimentales obtenues par diffraction aux rayons X [8]. La comparaison de ces deux fonctionnelles a été menée pour choisir la fonctionnelle la mieux adaptée pour nos systèmes. Nous donnerons les longueurs de liaisons et les angles du complexe $\text{Cp}_2\text{Yb}[(^i\text{PrN})_2\text{CN}(^i\text{Pr})_2]$, les résultats ont été comparés à ceux des données expérimentales.

Le tableau 1 rassemble une sélection de longueurs de liaisons et d'angles. On constate que Les fonctionnelles PW91 et BP86 donnent des valeurs proches aux valeurs expérimentales, avec une surestimation des distances ytterbium-azote. Elles sont respectivement plus longues de 0.08 et 0.09 que celles observées dans le composé synthétisé. Les angles sont remarquablement bien reproduits avec des déviations qui ne dépassent pas 2° .

Les temps de calculs étant globalement les mêmes pour les deux fonctionnelles considérées. Notre choix est fixé sur la fonctionnelle PW91, parce qu'elle donne des valeurs calculées plus proches des valeurs expérimentales que celles obtenues avec la fonctionnelle BP86. Les conditions de travail considérées comme optimales, au niveau de la géométrie, et du temps de calcul, sont obtenues pour la base TZP, le potentiel PW91 [22] et l'intégration numérique 10^{-6} . La géométrie optimisée est représentée sur la figures 2.

Tableau1 : Comparaison des principaux paramètres structuraux de la géométrie optimisée du complexe $\text{Cp}_2\text{Yb}[(^i\text{PrN})_2\text{CN}(^i\text{Pr})_2]$ avec les deux fonctionnelle GGA BP et GGA PW91. Les distances sont données en Å , les angles en degrés.

	GGA PW91	Expérimentales	GGA BP
longueurs de liaisons (Å)			
Yb-N ₁	2.365	2.278(4)	2.375
Yb-N ₂	2.357	2.288(5)	2.362
C ₁₁ -N ₁	1.341	1.337(7)	1.343
C ₁₁ -N ₂	1.343	1.329(7)	1.346
C ₁₁ -N ₃	1.428	1.427(7)	1.432
Angles (°)			
N ₁ -Yb-N ₂	57	59(15)	57
Yb-N ₁ -C ₁₁	95	94(3)	95
Yb-N ₂ -C ₁₁	95	93(3)	95
N ₁ -C ₁₁ -N ₂	113	114(5)	113
N ₂ -C ₁₁ -N ₃	121	122(5)	121
N ₁ -C ₁₁ -N ₃	125	124(5)	126

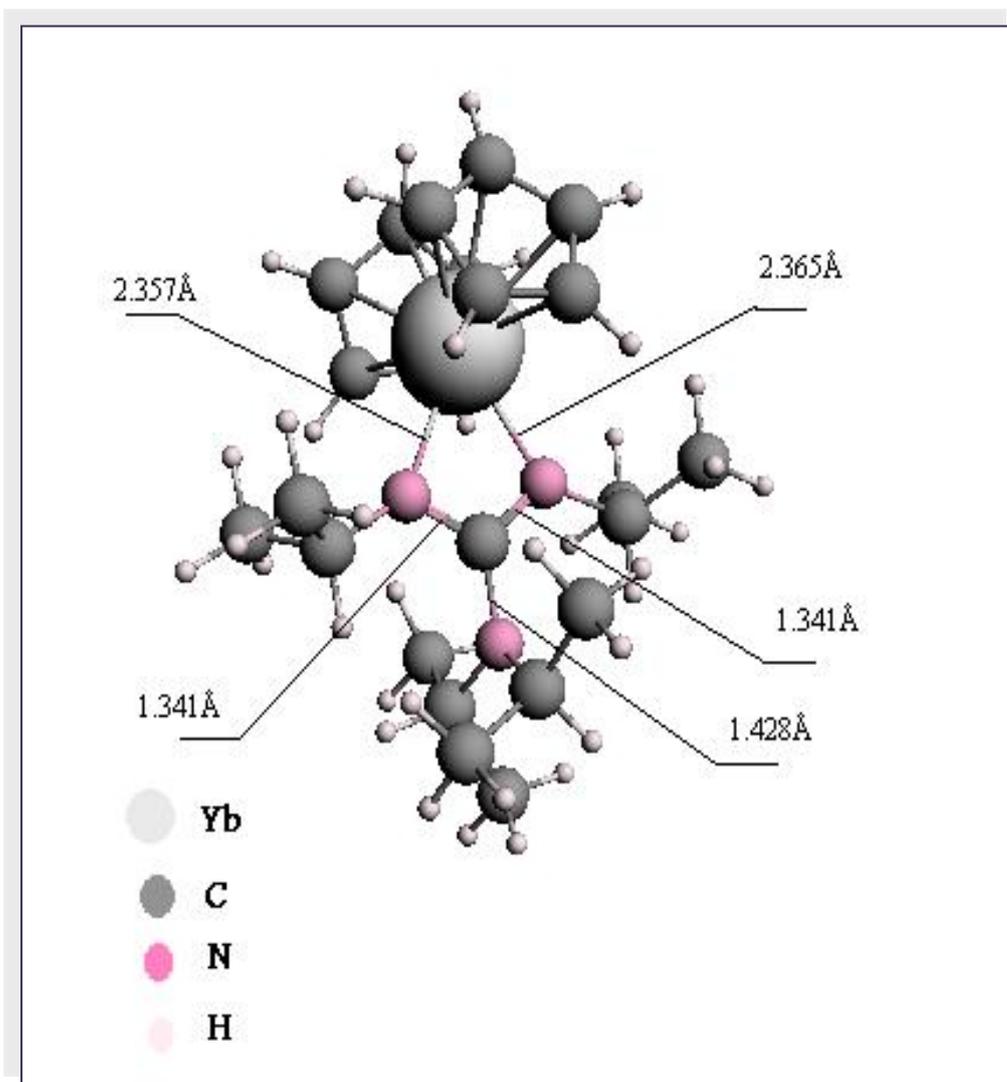


Figure2 : Structure optimisée du système $\text{Cp}_2\text{Yb}[(^i\text{PrN})_2\text{CN}(^i\text{Pr})_2]$

2.4 Résultats et discussion

2.4.1 Analyse géométrique

Les calculs DFT effectués sur la géométrie du complexe $\text{Cp}_2\text{Yb}[(^i\text{PrN})_2\text{CN}(^i\text{Pr})_2]$, pour maintenir les meilleurs critères de calculs, une optimisation d'autres complexes analogue de terre rares a été menée. Alors, une comparaison de leurs structures électronique nous a semblé nécessaire. Le tableau 2 rassemble les principaux résultats de l'optimisation des complexes $\text{Cp}_2\text{Ln}[(^i\text{PrN})_2\text{CN}(^i\text{Pr})_2]$, avec $\text{Ln}=\text{Lu}, \text{Y}, \text{Gd}$ et Dy ainsi que Yb .

Les géométries optimisées sont alors quasiment inchangées. En général, on observe que les distances calculées sont en bon accord avec les distances expérimentales, cependant il apparaît que les calculs surestiment les distances métal-azote et métal-centroïde, elles sont respectivement plus longues de : 0.087 Å, 0.041 Å, 0.043 Å et 0.055 Å, 0.035 Å, 0.046 Å que celles obtenues par diffraction aux rayons X. Cette surestimation n'affecte pas le résultat du calcul puisqu'elle reste dans l'intervalle des valeurs trouvées dans des travaux antérieurs réalisés sur d'autres complexes organolanthanides [23].

Malgré cette déviation, une bonne corrélation distance lanthanide-azote et lanthanide-centroïde est observée pour toute la série étudiée (voir la figure 1).

Les liaisons C-N du chélate sont légèrement allongées (1,34 Å au lieu de 1,33 Å). Par conséquent le tétraèdre est légèrement distordu. L'angle dièdre Ln-N1-C11-N2 vaut 0, 0.6, 0.2, 1.1 et 1.5 pour Lu, Yb, Y, Dy et Gd respectivement. Une structure plane est alors obtenue avec le complexe à base de lutécium. La plus grande valeur de l'angle dièdre est obtenue avec le gadolinium, on prévoit un moment dipolaire élevé.

Les longueurs de liaisons C-N₃ (voir figure 4) varient entre 1.42 Å et 1.44 Å, et diminuent avec l'augmentation du nombre d'électrons 4f excepté pour le Lutécium et l'yttrium qui sont exclus de cette comparaison, du fait qu'ils sont des métaux de transition (figure 3).

Les valeurs des longueurs de liaisons et angles du ligand guanidinate sont peu déviées par rapport aux données expérimentales (déviations de moins de 2° pour tous les angles).

La figure 2 montre les longueurs de liaisons moyennes Ln-N et Ln-cent optimisées le long de la famille des cinq lanthanides étudiés. Il est intéressant de noter que la distance métal-ligand augmente linéairement avec l'augmentation des rayons ioniques des ions lanthanidiques [24, 25].

Tableau2 : principaux paramètres structuraux des géométries optimisées des complexes $\text{Cp}_2\text{Ln}[(^i\text{PrN})_2\text{CN}(^i\text{Pr})_2]$, Ln= Lu ,Yb, Y,Dy et Gd. Les distances sont données en Å, les angles en degrés. Les données correspondantes disponibles des structures X des composés sont reportées en italique.

	longueurs de liaisons (Å)				
	Lu	Yb	Y	Dy	Gd
$d(\text{Ln-N1})$	2.337	2.365/2.278(4)	2.362/2.321(3)	2.362/2.319(4)	2.398
$d(\text{Ln-N2})$	2.332	2.357/2.288(5)	2.378/2.316(3)	2.380/2.321(4)	2.390
$d(\text{Ln-cent})^a$	2.380	2.385/2.330	2.410/2.375	2.421/2.375	2.450
$d(\text{C11-N1})$	1.344	1.341/1.337(7)	1.343/1.326(4)	1.347/1.330(5)	1.345
$d(\text{C11-N2})$	1.343	1.343/1.329(7)	1.344/1.340(4)	1.344/1.323(5)	1.341
$d(\text{C11-N3})$	1.443	1.428/1.427(7)	1.445/1.421(5)	1.439/1.427(5)	1.444
	Angles (°)				
N1-Ln-N2	57.8	56.7/58.7(15)	56.7/57.7(10)	56.9/57.5(12)	56.3
Cent-Ln-Cent	130.7	129.5	129.3	127.0	128.8
Ln-N1-C11	93.9	94.9/93.6(3)	94.4/94.0(2)		94.5
Ln-N2-C11	94.2	95.2/93.4(3)	94.7/94.2(2)	94.1/94.0(3)	94.9
N1-C11-N2	114.1	113.2/114.2(5)	114.1/114.1(3)	114.3/114.6(4)	114.2
N2-C11-N3	120.5	121.3/122.1(5)	125.4/123.3(3)	121.7/122.2(4)	120.5
N1-C11-N3	125.4	125.5/123.7(5)	120.4/122.6(3)	124.0/123.3(4)	125.3
Ln-N1-C11-N2	0.0	0.6	0.2	1.1	1.5

a cent est le centroïde du cyclopentadienyl

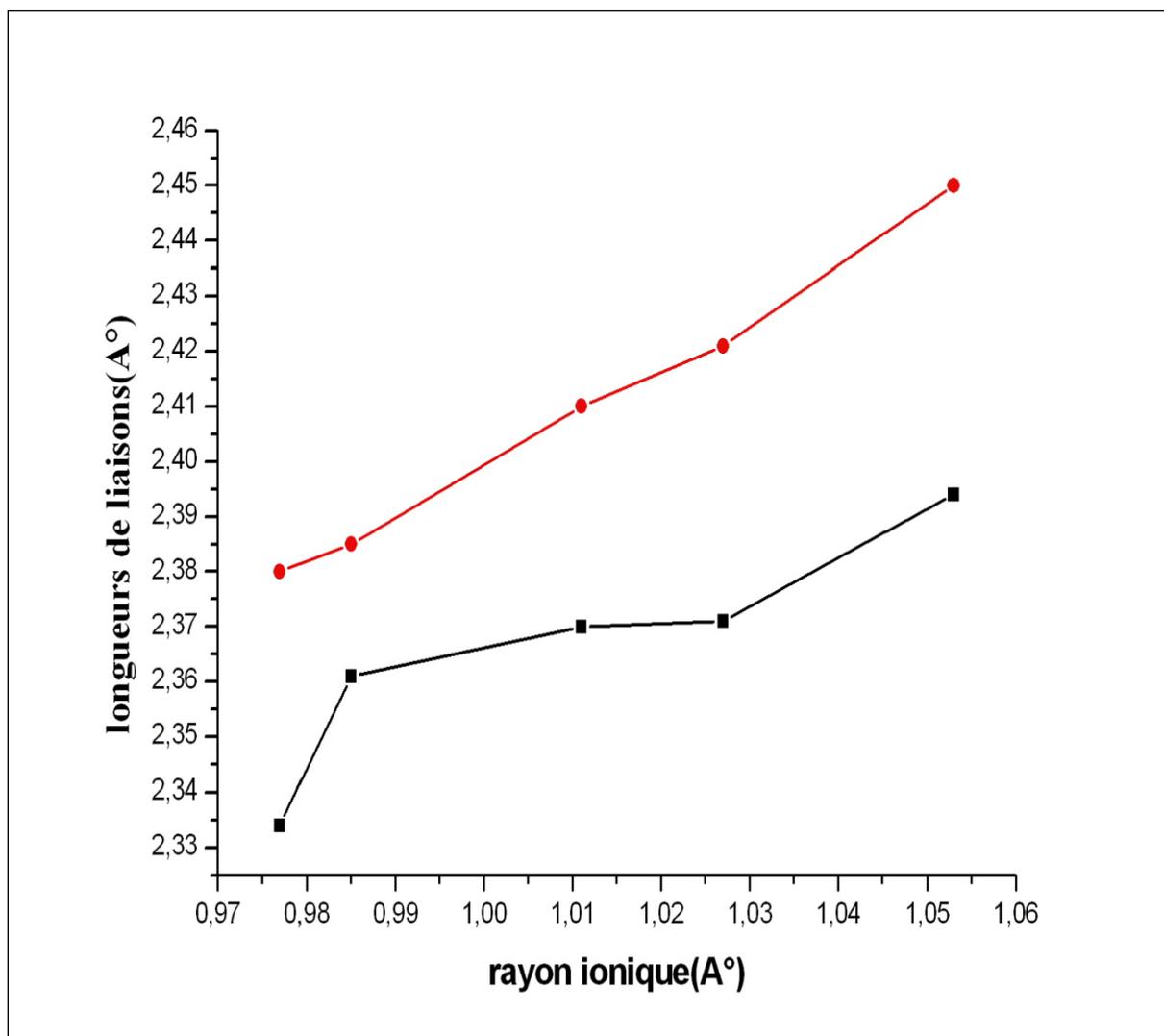


Figure3: longueurs de liaisons moyennes Ln-N et Ln-cent optimisées en fonction des rayons ioniques des lanthanides Lu, Yb, Y, Dy et Gd respectivement. Le trait en rouge représente la liaison moyenne Ln-azote et le trait noir Ln-centroïde.

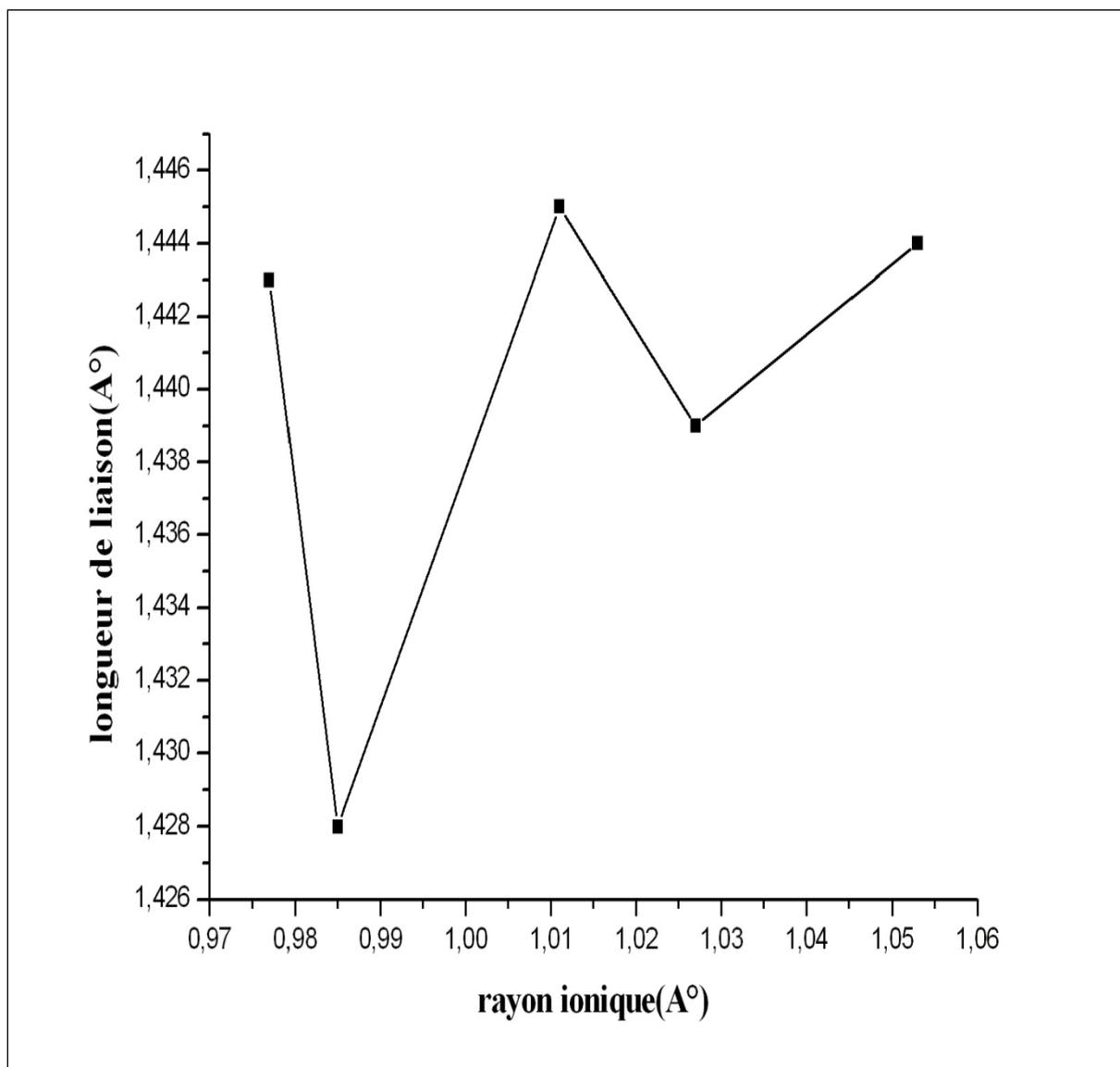


Figure4: longueurs de liaisons C₁₁-N₃ optimisées en fonction des rayons ioniques des lanthanides Lu, Yb, Y, Dy et Gd respectivement

2.4.2 Analyse de charge

Les résultats des charges de Hirshfeld sont rapportés dans le tableau 3. Toutes les charges nettes moyennes sur les atomes d'azote, lanthanides et carbone C_{11} sont données pour tous les complexes. La charge positive métallique diminue du Lu au Gd excepté pour le dysprosium. La charge nette portée par ce métal est plus positive comparée aux autres complexes de lanthanide, ceci signifie que la liaison ionique créée avec le ligand guanidinate est plus forte dans ce complexe.

Tableau 3 : les charges de Hirshfeld des différents composés étudiés.

	Ln	N ₁	N ₂	C ₁₁	N ₃	$\Delta(Ln-N_1)$	$\Delta(Ln-N_2)$	$\Delta(C_{11}-N_3)$
Lu	0.650	-0.180	-0.176	0.140	-0.078	0.830	0.826	0.218
Yb	0.650	-0.163	-0.159	0.134	-0.090	0.813	0.809	0.224
Y	0.590	-0.183	-0.186	0.143	-0.075	0.773	0.776	0.218
Dy	0.706	-0.197	-0.189	0.139	-0.076	0.903	0.895	0.215
Gd	0.564	-0.179	-0.175	0.144	-0.075	0.743	0.739	0.219

2.4.3 Analyse orbitalaire

Les diagrammes orbitaux moléculaires obtenus en méthode DFT pour les différents composés optimisés sont comparés sur les deux figures 5 et 6. Figure 5 pour les complexes à couches ouvertes (Yb, Dy et Gd) et la figure 6 pour les complexes à couches fermées (Y et Lu).

On remarque que l'écart énergétique séparant les orbitales occupées des orbitales vacantes varie selon le type de remplissage des niveaux énergétiques. L'écart HOMO-LUMO est faible dans les complexes à base d'ytterbium et de dysprosium par rapport au gadolinium en tenant compte des spins α et β . (voir figure 5). Les composés aux couches fermées présentent une bonne stabilité d'un écart HOMO-LUMO de 3.13eV et 2.91eV pour Lu et Y respectivement.

La Figure 7 récapitule l'écart entre l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) et l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO), de tous les systèmes étudiés. On remarque que les écarts HOMO-LUMO sont forts dans Y, Gd et Lu dont les couches 4f sont respectivement vides, à moitié remplies et totalement remplies et sont donc les complexes les plus stables [26]. L'examen de leur HOMO montre que leur composition possède un fort caractère ligand guanidinate avec 76% pour l'yttrium, 74% pour le lutécium et 75% pour le gadolinium.

D'autre part, l'examen de la HOMO des complexes de l'ytterbium et du dysprosium sont principalement à caractère métallique et présentent des pourcentages variant de 72% à 98% pour Yb et Dy respectivement, comme il est illustré dans le tableau 4.

Le schéma des orbitales frontières montre que la HOMO du complexe de gadolinium (énergétiquement le plus stable) est complètement différente de celle du complexe de Dy où le caractère des orbitales f domine (figure 8) ; tandis que la composition de la LUMO est identique aux autres (figure 8 et tableau 5).

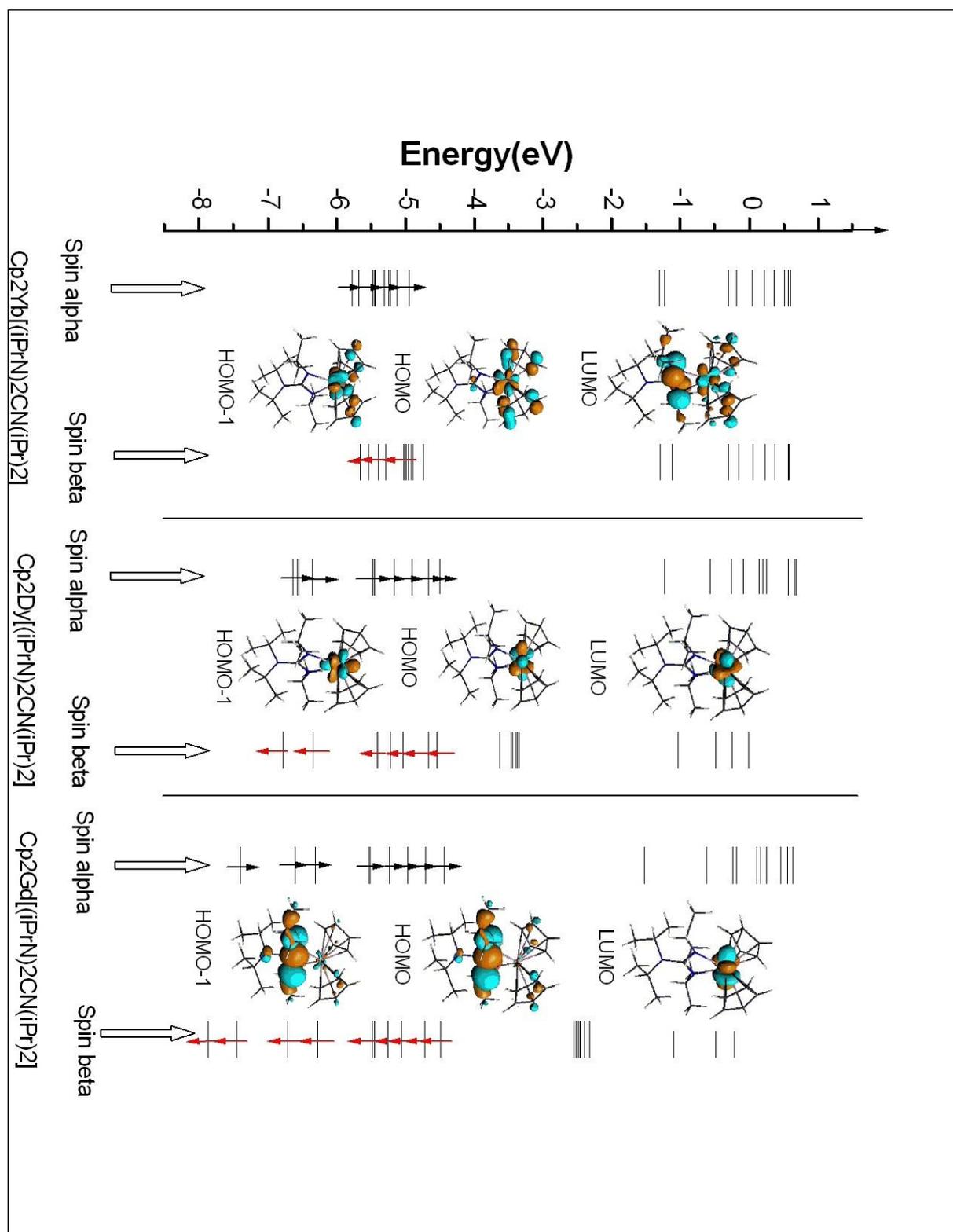


Figure 5 : Diagrammes orbitales moléculaires obtenus en méthode DFT pour les composés optimisés $\text{Cp}_2\text{Ln}[(^i\text{PrN})_2\text{CN}(^i\text{Pr})_2]$, Ln= Yb, Dy et Gd.

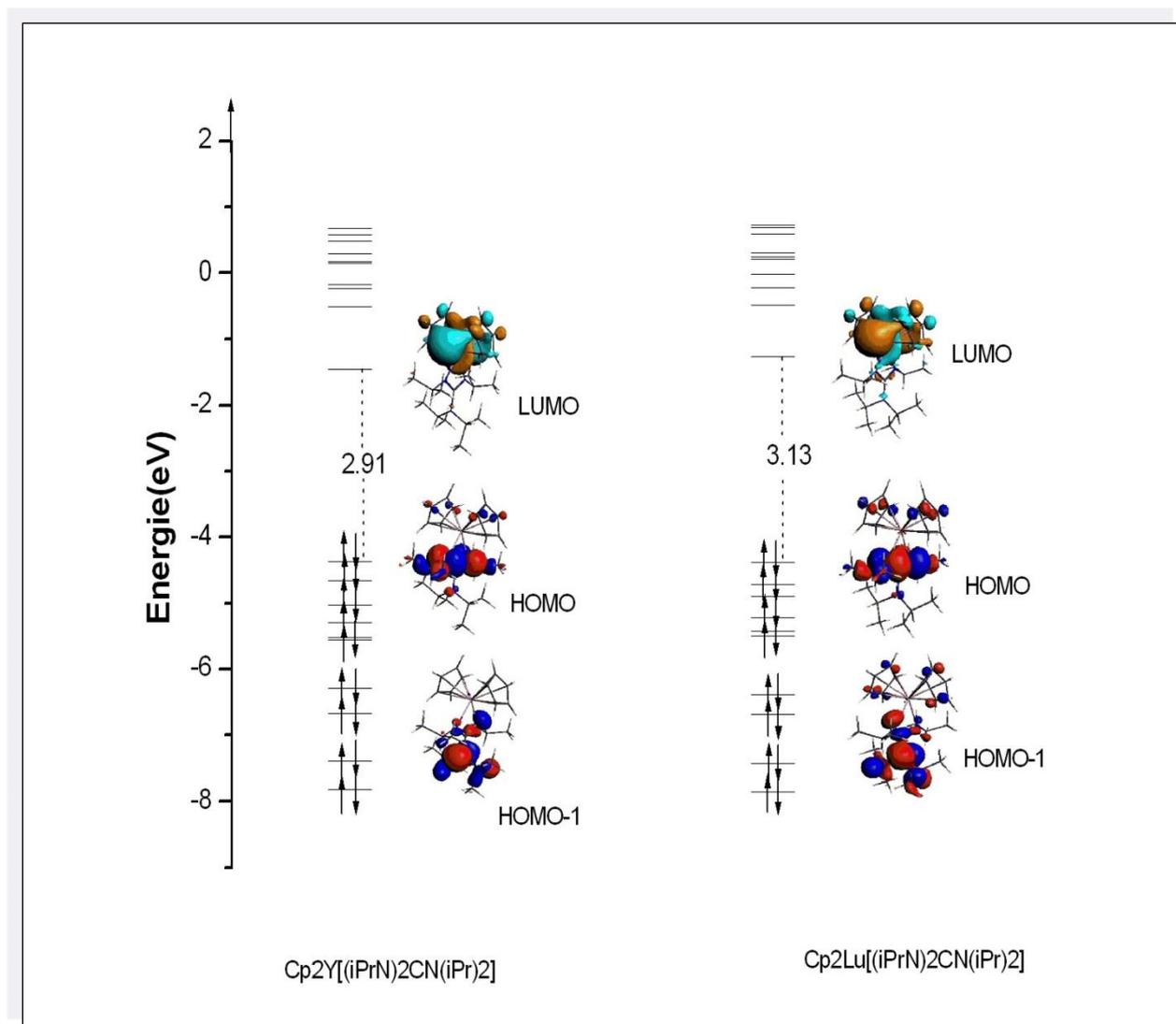


Figure6 : Diagrammes orbitales moléculaires obtenus en méthode DFT pour les composés optimisés $\text{Cp}_2\text{Ln}[(^i\text{PrN})_2\text{CN}(^i\text{Pr})_2]$, Ln= Y et Lu

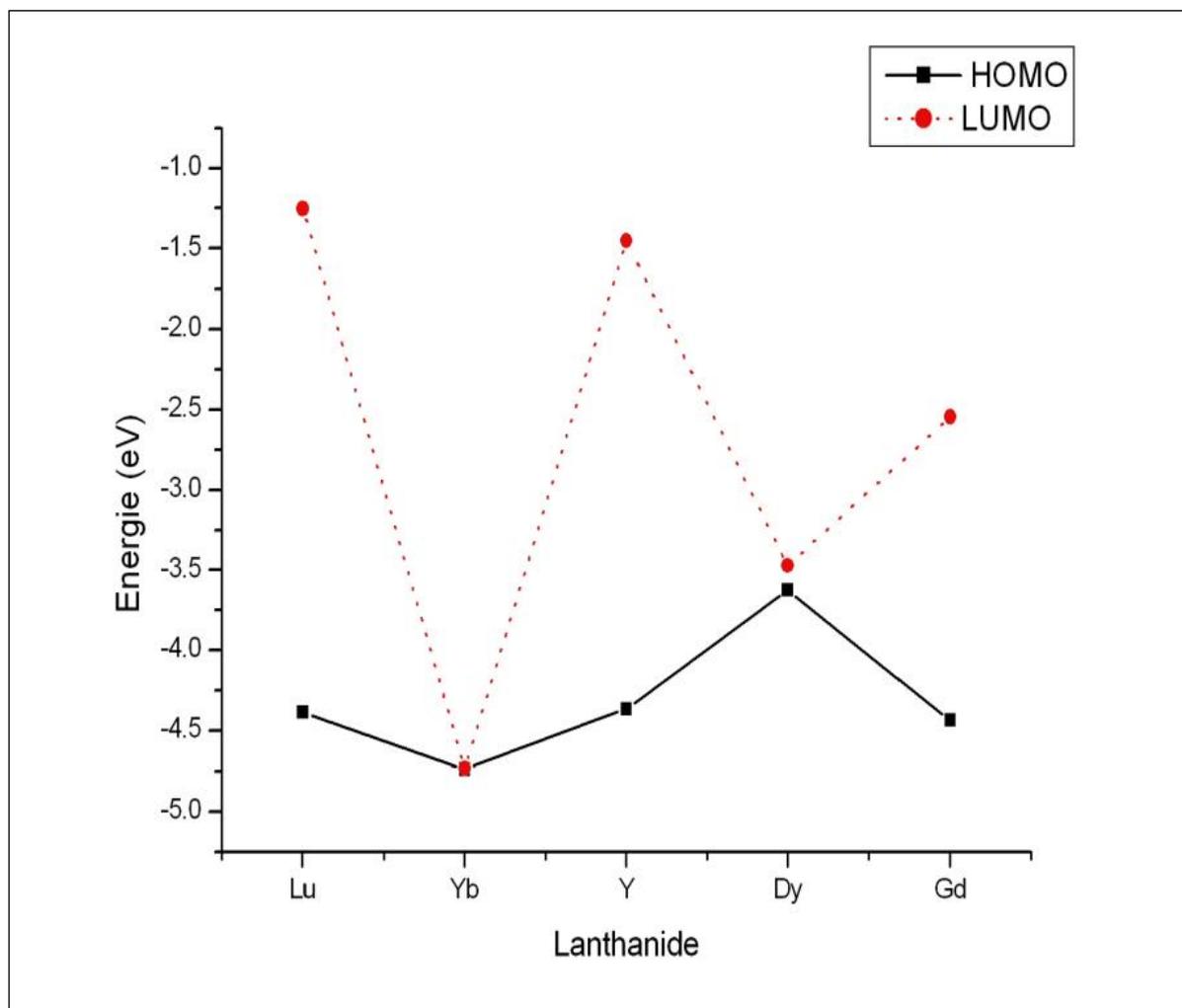


Figure 7 : Evolution de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) et l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO) des complexes $\text{Cp}_2\text{Ln}[(^i\text{PrN})_2\text{CN}(^i\text{Pr})_2]$, Ln= Lu ,Yb, Y,Dy et Gd.

Tableau 4: Energies (E, eV) et localisations (en pourcentage) de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HO) pour les différents composés $\text{Cp}_2\text{Ln}[(^i\text{PrN})_2\text{CN}(^i\text{Pr})_2]$, Ln= Lu ,Yb, Y,Dy et Gd

	Ln%	N1%	N2%	Energie(eV)
Lu	0	36.08	37.82	-4.386
Yb	71.74	0	0	-4.740
Y	0	39.05	37.17	-4.364
Dy	98.38	0	0	-3.625
Gd	0	36.24	38.62	-4.432

Tableau 5: Energies (E, eV) et localisations (en pourcentage) de l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (BV) pour les différents composés $\text{Cp}_2\text{Ln}[(^i\text{PrN})_2\text{CN}(^i\text{Pr})_2]$, Ln= Lu ,Yb, Y,Dy et Gd

	Ln%	N1%	N2%	Energie(eV)
Lu	70.1	0	0	-1.253
Yb	53.31	13.77	13.93	-4.735
Y	72.98	0	0	-1.450
Dy	100	0	0	-3.473
Gd	97.46	0	0	-2.545

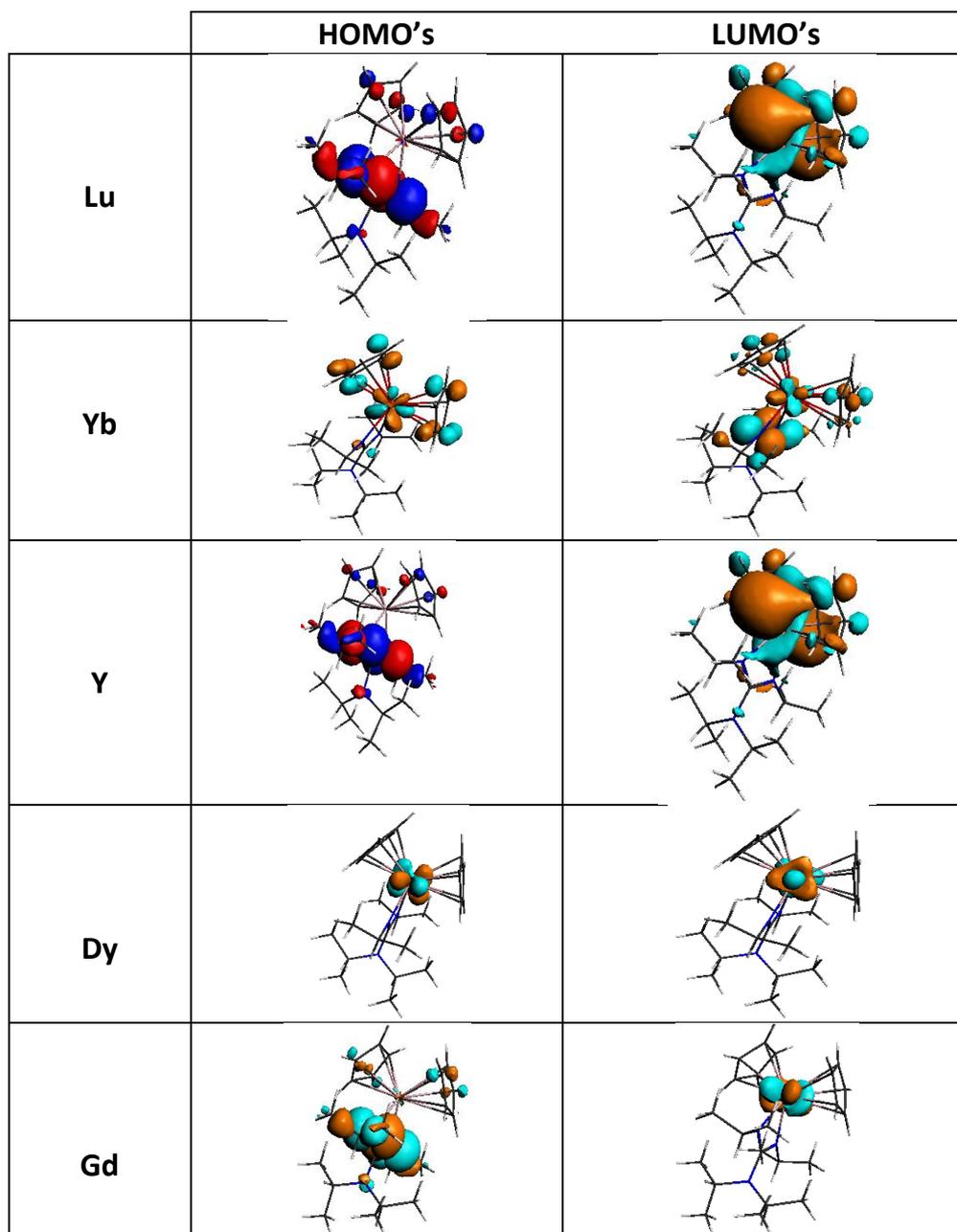


Figure8 : HOMO et LUMO des complexes $\text{Cp}_2\text{Ln}[(^i\text{PrN})_2\text{CN}(^i\text{Pr})_2]$,
 $\text{Ln} = \text{Lu}, \text{Yb}, \text{Y}, \text{Dy}$ et Gd .

Tableau 7 : populations de Mulliken dans les orbitales de valence de $[\text{Cp}_2\text{Ln-guan}]$ (Ln = Gd, Dy, Yb) et la polarisation de spin correspondant.

spin	<u>5s+6s</u>		<u>5d</u>		<u>4f</u>		<u>5p</u>		<u>6s+5d+5p</u>	<u>4f</u>	<u>total</u>
	α	β	α	β	α	β	α	β	$\alpha - \beta$	$\alpha - \beta$	$\alpha - \beta$
Gd	1.088	1.069	0.595	0.488	7.017	0.14	3.068	3.046	0.148	6.877	7.025
Dy	1.08	1.07	0.56	0.49	7.01	2.23	3.079	3.060	0.099	4.78	4.879
Yb	1.05	1.05	0.40	0.40	6.99	6.45	2.98	2.98	0.00	0.54	0.54

Tableau 8: Energies (eV) pour $[\text{Cp}_2\text{Ln-guan}]$ (Ln=Gd,Dy,Yb, Y,Lu)

	HOMO energy	LUMO energy	Eletrostatic energy	Kinetic energy	Coulombic energy	XC energy	Total bonding energy
Lu	-4.386	-1.253	-277.38	314.44	-69.64	-345.78	-378.67
Yb	-4.740	-4.735	-277.47	328.27	-84.52	-346.56	-379.56
Y	-4.364	-1.450	-276.76	328.27	-84.52	-346.56	-379.56
Dy	-3.625	-3.473	-276.56	296.03	-57.15	-343.35	-381.04
Gd	-4.434	-2.545	-277.79	350.31	-102.83	-358.75	-389.06

Le complexe à base de gadolinium avec la multiplicité la plus élevée (7) est énergétiquement le complexe le plus stable et possède la plus forte énergie d'échange-corrélation (voir tableau 8).

L'analyse de population des orbitales métalliques est donnée dans le tableau 7 pour des systèmes à couches ouvertes, étudiés.

Dans ce tableau, nous donnons les populations d'orbitales métalliques pour les orbitales moléculaires α et β et leurs différences sont également reportées.

La différence entre les populations électroniques totales α et β du métal représente une densité de spin (dernière colonne du tableau 7). Nous remarquons que les valeurs calculées pour les complexes de Gd et de Dy dévient de 7 et de 5, respectivement, qui sont les nombres réels d'électrons dépareillés de ces complexes mais la déviation est plus importante dans Yb ; ceci signifie que la densité de spin dans ce complexe est bien distribuée entre le métal et le ligand.

2.4.4. Décomposition énergétique de la liaison Ln-N dans les complexes

$\text{Cp}_2\text{Lu}[(^i\text{PrN})_2\text{CN}(^i\text{Pr})_2]$ et $\text{Cp}_2\text{Y}[(^i\text{PrN})_2\text{CN}(^i\text{Pr})_2]$:

La décomposition du diagramme d'énergie de Ziegler-Rauk [27-28] implémentée dans le code ADF est une procédure qui permet de calculer l'énergie de liaison d'un système et de la décomposer en différentes contributions d'intérêt chimique. Le système est pour cela astucieusement divisé en fragments qui vont permettre d'isoler les liaisons dont on veut étudier l'énergie. La procédure de décomposition par le code ADF d'une molécule A-B est la suivante:

-tout d'abord, un calcul de l'énergie de stabilisation liée aux effets électrostatiques est effectué $\Delta E_{\text{elec}} < 0$. Il s'agit d'une contribution déstabilisante résultant de la répulsion entre les nuages électroniques et entre les nuages de deux fragments A et B; et une contribution stabilisante résultant de l'attraction entre le nuage d'un fragment et le noyau de l'autre. Cette contribution stabilisante prédomine généralement.

-les deux autres termes entrant dans BDE décrivent en quelque sorte l'ensemble de toutes les relaxations électroniques produites par la mise en interaction des fragments portant leurs densités électroniques d'espèces isolées. Le terme de répulsion d'échange

ou répulsion de Pauli (E_{Pauli}), calculé à partir des densités non monoélectroniques, peut être grossièrement assimilé à la somme des répulsions à 4 électrons-2 orbitales entre les deux fragments. Le terme appelé interaction orbitalaire E_{orb} peut être assimilé, dans le cadre de l'approximation monoélectronique, à la somme des interactions stabilisantes à 2 électrons-2 orbitales.

Le fichier Out de l'ADF contient une section consacrée à l'analyse énergétique qui détaille les valeurs de chacune des contributions. L'énergie électrostatique et la répulsion de Pauli sont regroupées sous le terme énergie stérique.

La somme de l'énergie stérique et de l'énergie orbitalaire donne l'énergie totale de liaison BDE (ΔE_{tot}) comme illustré dans l'équation 1 :

$$\begin{aligned}\Delta E_{\text{tot}} &= \Delta E_{\text{int}} + \Delta E_{\text{orb}} \\ &= \Delta E_{\text{elec}} + \Delta E_{\text{Pauli}} + \Delta E_{\text{pol}} + \Delta E_{\text{cov}} \quad (1)\end{aligned}$$

Dans notre cas, nous avons considéré Ln-Cp₂ comme un seul (fragment A), afin d'étudier son énergie de liaison avec le guanidinate (fragment B).

Le tableau 9 regroupe les différentes contributions énergétiques mises en jeu dans la complexation du fragment métallique au fragment guanidinate telles qu'obtenues par la méthode d'analyse énergétique implémentée dans le code ADF. L'énergie totale de liaison y est divisée en trois termes, énergie électrostatique, énergie de Pauli et énergie orbitalaire.

Tableau 9: Energie (eV) de décomposition de la liaison Ln-N dans les complexes $\text{Cp}_2\text{Lu-guan}$ and $\text{Cp}_2\text{Y-guan}$.

	Energie de Pauli (E_{pauli})	Energie Orbitalaire (E_{orb})	Energie Electrostatique (E_{elec})	Energie Totale de liaison (BDE)
$\text{Cp}_2\text{Lu-guan}$	4.96	-3.97	-9.62	-8.63
$\text{Cp}_2\text{Y-guan}$	4.25	-3.71	-8.80	-8.26

La Comparaison des valeurs de BDE (voir tableau 9) calculées pour les deux complexes indique que la liaison Lu-N est plus forte dans $\text{Cp}_2\text{Lu-guan}$ que dans $\text{Cp}_2\text{Y-guan}$ (-8.63 eV et -8.26 eV, respectivement). Le caractère covalent et la répulsion stérique ($E_{\text{orb}} + E_{\text{pauli}}$) sont différents par 0.45 eV dans deux complexes. Noter que l'interaction électrostatique calculée pour $\text{Cp}_2\text{Lu-guan}$ est plus faible que celle de $\text{Cp}_2\text{Y-guan}$ (voir le tableau 8). Dans cette comparaison la liaison lutécium-azote présente un caractère ionique faible.

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats des calculs DFT sur une série de complexes d'organolanthanides guanidates du type $\text{Cp}_2\text{Ln}[(^i\text{PrN})_2\text{CN}(^i\text{Pr})_2]$, Ln= Lu, Yb, Y, Dy et Gd

L'étude des paramètres structuraux a montré que la longueur de la liaison métal-azote calculée est toujours surestimée par rapport aux valeurs expérimentales. Pour le complexe à base d'ytterbium, la longueur de la liaison ytterbium-azote calculée se trouve la plus longue de la série, et surestimée par rapport à la valeur expérimentale par 0.09 Å.

Le complexe d'ytterbium présente d'autres particularités par rapport aux autres composés étudiés dans ce chapitre. Il se distingue par la composition de ses orbitales frontières HOMO et LUMO, ces dernières présentent un fort caractère métallique. Sachant que toute la réactivité d'un composé est gouvernée par ses orbitales frontières, en particulier la HOMO et la LUMO, en conséquence l'ytterbium possède un rôle important dans la réactivité.

L'énergie totale de liaison pour le complexe d'ytterbium et d'yttrium est la même, en raison de la grande similitude de ces deux atomes, en particulier les niveaux énergétiques des orbitales d et f. L'écart énergétique HOMO/LUMO est différent dans les deux complexes. Le composé d'yttrium est beaucoup plus stable que celui de l'ytterbium, ceci est peut être dû à la présence des électrons f.

Les paramètres structuraux théoriques obtenus pour les deux composés, celui du gadolinium et celui du luthétium, ne peuvent malheureusement pas être comparés aux valeurs expérimentales puisque ces complexes n'ont pas été synthétisés. Cependant, compte tenu de la précision des résultats des calculs DFT pour les autres complexes de la série, et d'autres cités dans la littérature, on peut valider les structures optimisées des complexes modèles.

L'évolution calculée de la liaison Lanthanide-guanidinate et Lanthanide-centroïde en fonction du rayon ionique a révélé que les distances lanthanide-ligand varient proportionnellement en diminuant avec le rayon ionique. L'évolution de la charge de Hirschfield sur le métal au sein de la série, a montré la particularité du composé au dysprosium, ce dernier établit la plus forte liaison ionique métal-guanidinate.

Bibliographie

- [1] Frank T Edelman. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**.
- [2] Pi C, Zhu Z, Weng L, Chena Z, Zhou X. *The Royal Society of Chemistry*, **2007**, 2190.
- [3] Yuan F, Zhu Y, Xiong L. *Journal of Organometallic Chemistry*, **2006**, 691, 3377.
- [4] Zhou L, Sun H, Chen J, Yao Y, Shen Q. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2005**, 43, 1778.
- [5] Trifonov A A, Fedorova E A, Fukin G K, Bochkarev M N. *J. Inorg. Chem.*, **2004**, 7, 4396.
- [6] Zhang J, Ma L, Han Y, F H Zhengxing Zhang, Cai R, Chen Z, Zhou X. *Dalton Trans.*, **2009**, 3298.
- [7] Zhang Jie, Cai Ruifang, Weng Linhong, Zhou Xigeng. *Inorganic Chemistry Communications* **2007**, 10, 1265.
- [8] Zhang J, Cai R, Weng L, Zhou X. *Organometallics*, **2004**, 13, 3303.
- [9] Zhang J, Cai R, Zhou X. *Organometallics*, **2003**, 26, 5385.
- [10] Jie Zhang, Ruyi Ruan, Zehuai Shao, Ruifang Cai, Linhong Weng, and Xigeng Zhou. *Organometallics*, **2002**, 21, 1420.
- [11] Abraham F. Jalbouta, Mohammed Solimannejad. *Journal of Molecular Structure (Theochem)* , **2003**, 640 , 21.
- [12] Yi Luo, Parasuraman Selvam, Yuki Ito, Akira Endou, Momoji Kubo, Akira Miyamoto. *Journal of Organometallic Chemistry*, **2003**, 679 , 84.
- [13] Erick J. Palmer, Bruce E. Bursten. *Polyhedron*, **2006**, 25, 575.
- [14] Christopher J. Cramer and Donald G. Truhlar. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, 11, 10757.
- [15] Yury Minenkov , Åsmund Singstad , Giovanni Occhipinti and Vidar R. Jensen. *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 5526.
- [16] Abdelghani May, Nadia Ouddai . *Comptes Rendus Chimie*, **2012**, 15, 86.
- [17] Nadia Ouddai, Karine Costuas, Mustafa Bencharif, Jean-Yves Saillard, Jean-François Halet. *Comptes Rendus Chimie*, **2005**, 8, 1336.

- [18] Ouddai .N, Bencharif.M, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, **2004**, 709, 109.
- [20] Baerends E J, Ellis D E, Ros P. Self-consistent molecular Hartree-Fock-Slater calculations. The computational procedure. *Chem. Phys.*, **1973**, 2, 41.
- [21] van Lenthe E, Ehlers A, Baerends E J. *J. Chem. Phys.*, **1999**, 110, 8943.
- [22] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J, Fiolhais C.. *Phys. Rev. B.*, **1992**, 46,6671.
- [23] Wang Dongqi, Zhao Cunyuan, Phillips David Lee. **2004**, 23, 1953.
- [24] Luo Y, Selvam P, Ito Y, Kubo M, Miyamoto A. *Inorganic Chemistry Communications*, **2003**, 6, 1243.
- [25] Luo Y, Selvam P, Koyama M, Kubo M, Miyamoto A. *Inorganic Chemistry Communications*, **2004**, 7, 566.
- [26] Schinzel S, Bindl M, Visseaux M, Chermette H. *J. Phys. Chem. A*, **2006**,110, 11324.
- [27] Bickelhaupt F M, Baerends E J. Kohn-Sham Density Functional Theory: Predicting and Understanding Chemistry. In: *Rev. Comput. Chem.*; Lipkowitz K B, Boyd D B. Eds.; Wiley-VCH: New York, **2000**, 15, 1.
- [28] Ziegler T, Rauk A. *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, 1558.

3.1 Introduction

L'utilisation des triflates des lanthanides dans le domaine de la catalyse a démarré en 1991 par le groupe de Kobayashi [1], car ils sont largement utilisés comme de bons catalyseurs alternatifs pour de nombreuses réactions organiques (Diels-Alder, Michael, allylation de carbonyles) [2-4]. Récemment, une remarquable activité catalytique de ces composés pour l'hydrolyse d'acides nucléiques a été découverte, permettant ainsi l'hydrolyse de l'ADN [5] et de l'ARN [6] dans des conditions physiologiques avec des vitesses raisonnables.

Les résultats expérimentaux ont révélé que les triflates d'ytterbium (III) donnent les bons rendements et les meilleures sélectivités dans diverses réactions [7-11]

Un regain d'intérêt pour la famille originale de catalyseurs à base d'ytterbium. Le tosylate (p-toluènesulfonate), nosylate (p-nitrobenzènesulfonate) et le dodécylsulfate d'ytterbium, ont été étudiés comme des alternatives du triflate d'ytterbium dans des réactions organiques de Friedel-Crafts (alkylation et d'acylation), la nitration aromatique et la réaction de Diels-Alder [12-16]. Pour ces catalyseurs, aucune étude structurale ou théorique n'a été réalisée. Cependant, leur utilisation dans le domaine de la catalyse est très large et donne des rendements élevés.

Le but de ce chapitre est d'effectuer sur une série de formule générale Yb(L)_3 avec $\text{L} = \text{OTf}$, TOS , NBSA , DOS et ClO_4 , une étude comparative afin d'évaluer l'effet de l'environnement de l'ytterbium sur les propriétés catalytiques en utilisant la méthode DFT. La DFT est un outil efficace pour la détermination d'arrangements structuraux de molécules organométalliques [17-21]. Elle apporte une aide de tout premier ordre lorsque la détermination de la structure par diffraction des rayons X n'est pas possible. Les nombreux outils spectroscopiques et physico-chimiques disponibles actuellement donnent de nombreuses indications sur

l'arrangement spatial, mais ils ne permettent pas toujours de lever toutes les interrogations sur une géométrie.

Le concept de « DFT conceptuelle » a été privilégié au cours de ce chapitre. Son intérêt est multiple. D'une part, il permet généralement de retrouver les résultats de la théorie des orbitales frontières. D'autre part, il offre un cadre privilégié pour la définition d'indices de réactivité. Et enfin, il a permis de démontrer la validité de grands principes empiriques de réactivité comme le principe Hard and Soft Acids and Bases.

3.2 Concept de la DFT conceptuelle

Le développement des indices théoriques de réactivité, principalement ceux issus de la DFT conceptuelle relève d'une théorie développée récemment il y a quelque dizaines d'années qui a prouvé son efficacité pour expliquer ou prédire la réactivité des systèmes moléculaires.

L'importance de la plus haute orbitale moléculaire occupée et de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée dans les réactions chimiques a été introduite et expliquée par Fukui [22].

3.2.1 Dureté globale et Indice d'électrophilicité globale

A partir d'une étude sur les réactions entre acides et bases de Lewis, Pearson [23] en 1963, classe les ions et les molécules en deux catégories. Les substances dites « dures » et celles dites « molles ». Il met en évidence que les réactions entre ions et molécules d'une même catégorie, forment des composés ayant des énergies de cohésion plus importantes que les réactions entre réactifs de catégorie différentes. Il propose donc le principe selon lequel les acides « durs » préfèrent réagir avec les bases « dures », les acides « mous » préfèrent eux réagissent avec les bases « molles » [24].

Des indices globaux sont définis comme des dérivés de l'énergie électronique (E) par rapport à N le nombre d'électrons du système, en gardant le potentiel extrême $v(r)$ constant. Le potentiel chimique électronique μ qui a été identifié comme le négatif de l'électronégativité ($\mu = -\chi$) [25] est donné ci-dessous:

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad (11)$$

En 1983, Parr et Pearson [26] identifient la dureté à la dérivée seconde de l'énergie par rapport au nombre d'électrons :

$$\eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{V(r)} \quad (12)$$

Le potentiel chimique électronique μ qui caractérise la tendance des électrons à s'échapper d'un système en équilibre et la dureté chimique η ont été rapprochés par l'application du théorème de Koopmans, qui propose une formule pour calculer la dureté chimique et le potentiel chimique électronique μ à partir des énergies des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO E_H et E_L respectivement :

$$\mu = \frac{E_H + E_L}{2} \quad (13)$$

$$\eta = E_L - E_H \quad (14)$$

D'autres paramètres de réactivité pouvant également être définis à partir du potentiel chimique électronique μ et la dureté chimique η , sont la mollesse globale $S = (1/\eta)$ et l'électrophilicité globale ω , où une valeur élevée de μ et une valeur basse de η caractérise un bon électrophile. L'indice d'électrophilicité ω est lié au potentiel chimique μ par la relation suivante [27] :

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (15)$$

Cet indice exprime la capacité d'un électrophile d'acquérir une charge électronique supplémentaire. On note que cet indice d'électrophilicité a été utilisé pour classer une série de réactifs intervenant dans les réactions de substitution électrophilique [28].

Un autre terme qu'on peut calculer à partir du potentiel chimique est ω^- (nucléophilicité), qui exprime la capacité d'un nucléophile à libérer une charge électronique supplémentaire, cet indice est développé par Jaramillo et al [29, 30].

$$\omega^- = \frac{1 (\mu_A - \mu_B)^2}{2 (\eta_A - \eta_B)^2} \times \eta_A \quad (16)$$

Où

A : nucléophile

B : électrophile.

Cet indice a été utilisé pour classer une série de nucléophiles.

3.3 Analyse géométrique et structurale

Dans ce chapitre, nous avons utilisé la fonctionnelle GGA PW91 comme dans le chapitre précédent, sa validité a été vérifiée en comparant nos calculs aux données expérimentales disponibles.

L'approche zora + cœur gelé [31], a été démontrée à plusieurs reprises [20,32-34], le cas des lanthanides reste débattu. Il est en effet possible d'inclure les orbitales 4f des lanthanides dans le potentiel de cœur du fait de leur faible participation, à la liaison chimique. L'avantage en est bien entendu un gain en temps de calcul, quant à l'inconvénient, il touche toutes les réactions faisant intervenir les électrons f. Maron et Eisenstein ont montré que dans le cas des systèmes $\text{Ln}(\text{NR}_2)_3$, $\text{R}=\text{H}$, SiH_3 , les orbitales 4f ne participaient pas à la liaison métal- ligand [35]. Pour cela, ils ont comparé les résultats du calcul petit et large cœur sur des données structurales et sur le calcul des rayons ioniques des lanthanides trivalents. Aucune différence significative n'a été observée, justifiant l'utilisation d'un pseudopotentiel large cœur. Les orbitales 4f peuvent, malgré tout, influencer indirectement les propriétés du métal notamment via les effets de corrélation électroniques [36].

L'analyse des paramètres structuraux des triflates de lanthanides, a révélé une géométrie déformée pour le triflate d'ytterbium avec un angle de torsion $\theta = 29,57^\circ$ (voir tableau 1).

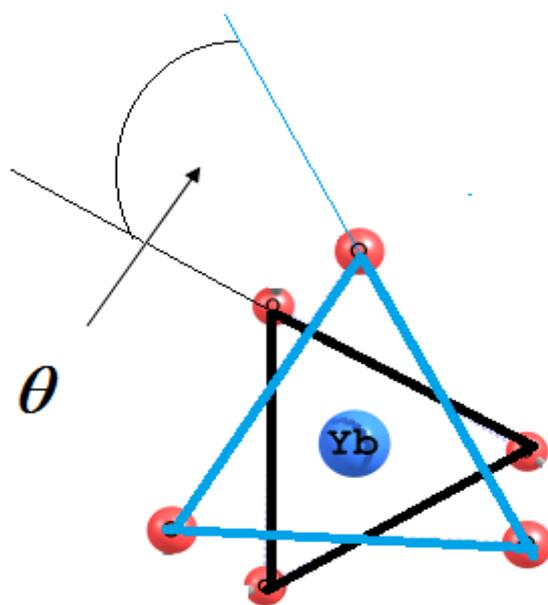


Schéma 1: l'angle de torsion θ

La spécificité de l'ytterbium par rapport à ses homologues, nous a incités à élargir notre travail. L'effet de l'environnement de l'ytterbium sur la géométrie, en particulier l'angle de torsion sera analysé afin d'établir une corrélation entre structure et propriété catalytique.

Tableau 1 : Angles de torsion θ (°) pour les triflates des lanthanides						
	La(OTF) ₃	Ce(OTF) ₃	Gd(OTF) ₃	Sm(OTF) ₃	Yb(OTF) ₃	Lu(OTF) ₃
θ (°)	0	0	0	0	29.57	0

Les géométries des systèmes Yb(L)₃, L = OTF, TOS, NBSA, DOS et ClO₄ ont été optimisées sans aucune contrainte de symétrie. Les paramètres géométriques sont illustrés dans la figure 1 et tableau 2. Le calcul montre que tous les composés de la série présentent une structure prismatique trigonale (TP) et les ligands (L) sont bidentés.

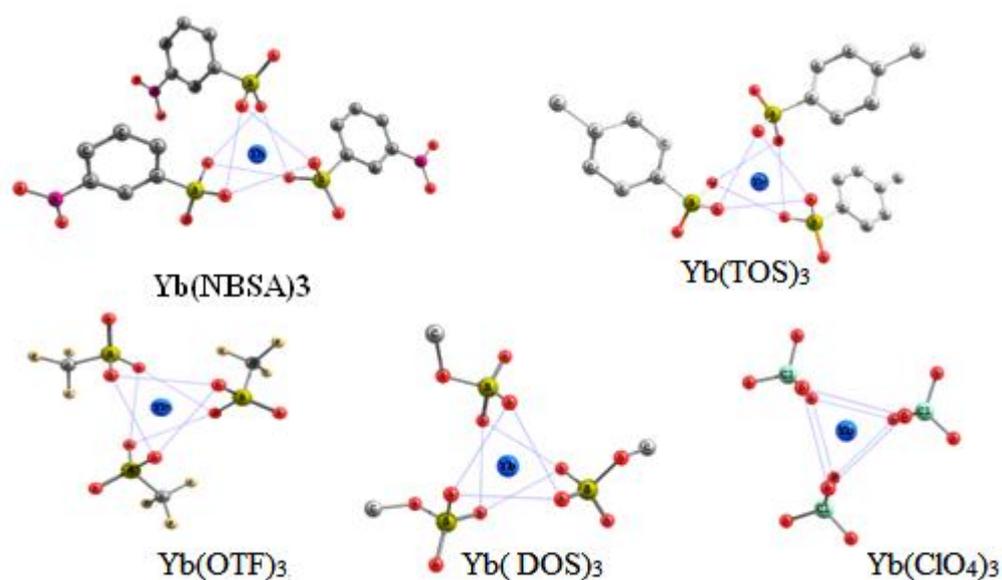


Figure 1 . géométries optimisées des composés $\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3$, $\text{Yb}(\text{TOS})_3$, $\text{Yb}(\text{NBSA})_3$, $\text{Yb}(\text{DOS})_3$ et $\text{Yb}(\text{OTF})_3$

La position des atomes d'oxygène autour de l'atome central Yb peut être définie par l'angle de rotation θ du triangle supérieur des atomes d'oxygène O ... O ... O par rapport à celui d'en bas O... O... O , à partir de la configuration idéale D_{3h} du polyèdre ($\theta = 0^\circ$), (voir schéma 1) avec une valeur d'arête latérale (s) de 3,42 Å, 3,40 Å et 3,51 Å, et une séparation inter triangulaire (h) de 2,39 Å pour $\text{Yb}(\text{TOS})_3$, $\text{Yb}(\text{NBSA})_3$ et $\text{Yb}(\text{DOS})_3$ respectivement (voir schéma 2).

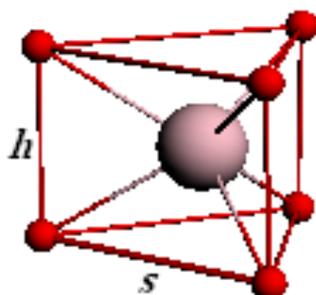


Schéma 2 : arrangement trigonal prismatique

Les liaisons ytterbium-oxygène sont bien équivalentes aux valeurs expérimentales, et à d'autres composés contenant cette liaison [37, 38], avec une liaison Yb-O variant de 2,29 Å (DOS) à 2,34 Å (OTF). Les six atomes d'oxygène entourant l'atome central Yb définissent une coordination anti-prismatique distordue. L'angle de torsion θ de Yb(ClO₄)₃ est proche de zéro (0,91 °), ce qui signifie que la symétrie de la molécule est essentiellement D_{3h}. Cependant, pour Yb(TOS)₃, θ s'avère être la plus élevée 32,44 ° et présente le prisme trigonal le plus distordu.

Selon le modèle de Kepert [39, 40]:

$$\tan\theta = \frac{b \sin\phi}{(4 - b^2)^{1/2}} \quad (17)$$

Où le paramètre b est donné par $b = r(\text{O} \dots \text{O}) / r(\text{Yb-O})$. θ est l'angle de torsion, ϕ décrit la rotation de chacun des trois plans de cycle chélate de la configuration du polyèdre prismatique trigonal régulier (symétrie D_{3h}). L'angle de torsion prévu pour ce modèle est en bon accord avec les valeurs calculées par la méthode DFT (voir tableau 2).

	Yb(ClO ₄) ₃	Yb(NBSA) ₃	Yb(TOS) ₃	Yb(OTF) ₃	Yb(DOS) ₃
Yb-O (Å)	2.297	2.300	2.298	2.340	2.290
Cl-O(Å)	1.557				
S-O(Å)		1.520	1.520	1.510	1.510
O-Yb-O(°)	63	62	63	61	63
O-S-O(°)		104	104	105	104
O-Cl-O(°)	100				
θ (°)	-1	32	32	29	31
θ_{Kepert} (°)	0	29	29	30	30

3.4 Analyse de la décomposition énergétique

La connaissance de la nature de l'énergie des liaisons métal-ligand dans les complexes est cruciale pour la compréhension des réactions chimiques et les procédés catalytiques impliquant des composés métalliques. En effet, la perte d'un ligand et la formation de nouvelles liaisons sont deux étapes essentielles dans toute réaction chimique. Par conséquent, il apparaît important de connaître la décomposition de l'énergie.

Dans cette étude, nous nous sommes basés sur un diagramme de décomposition d'énergie de type Ziegler-Rauk. Une fragmentation formelle a été effectuée, en considérant les trois ligands comme un fragment (3L), ce dernier interagit avec le centre métallique.

L'avantage de cette approche est d'estimer l'énergie d'interaction BDE entre le centre métallique et le ligand (3L) en tenant compte des diverses facteurs de stabilisation régissant cette interaction, notamment en termes d'interaction électrostatique et une éventuelle contribution covalente.

Cette analyse a été effectuée sur $\text{Yb}(\text{OTF})_3$, $\text{Yb}(\text{DOS})_3$, $\text{Yb}(\text{TOS})_3$ et $\text{Yb}(\text{NBSA})_3$. Les résultats de la décomposition énergétique obtenus sont rapportés dans la figure 2.

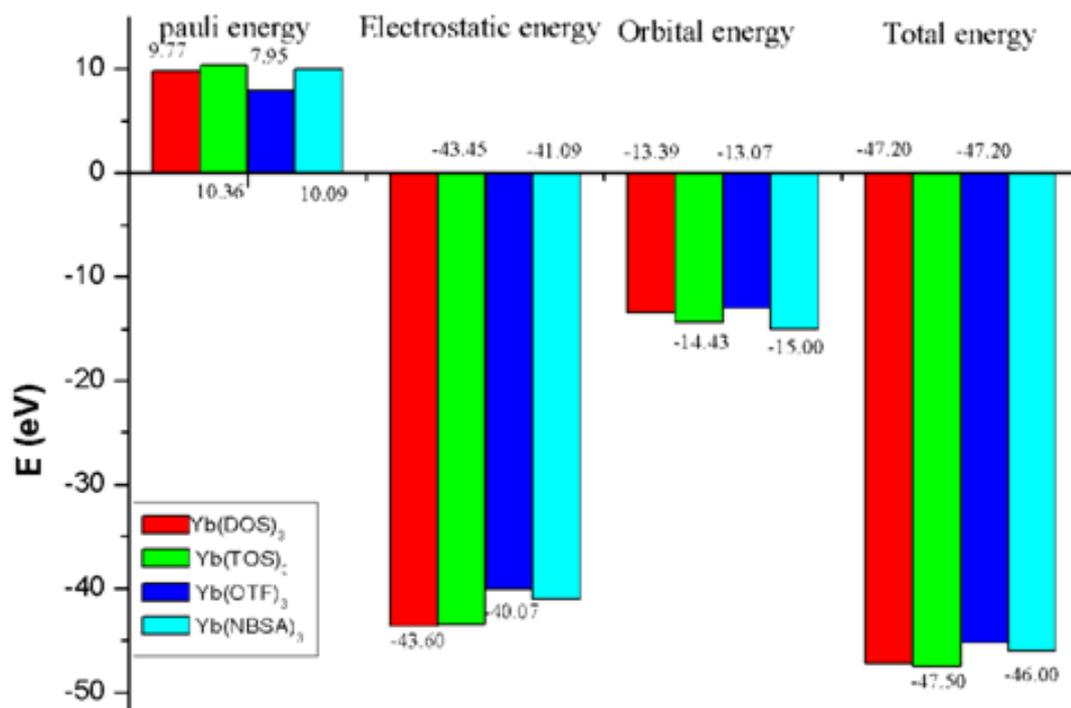


Figure 2: Les différentes contributions énergétiques

Le rapport entre l'énergie électrostatique et orbitale, obtenue par cette méthode, peut donner une mesure approximative du degré de covalence dans la liaison métal-ligand [41]. Dans le tableau 3, le rapport $E_{\text{ele}} / E_{\text{orb}}$ indique une liaison ionique majoritaire, ceci est réconforté par l'analyse de la figure 2. Le pourcentage de l'interaction électrostatique et orbitale indique clairement que la partie la plus importante de l'interaction attractive est électrostatique. L'énergie d'interaction des ligands dans les complexes varie peu d'un système à l'autre, et suit presque la même tendance que l'énergie électrostatique. Le complexe Yb(OTF)₃ possède la plus faible énergie d'interaction, mais reste comparable à celle du composé Yb(NBSA)₃. Une corrélation entre la longueur de liaison ytterbium-oxygène et l'énergie de liaison peut être établie.

Tableau 3: Pourcentage de l'interaction globale attractive des interactions électrostatiques et orbitales dans la liaison Yb-L

	Yb(DOS) ₃	Yb(TOS) ₃	Yb(OTF) ₃	Yb(NBSA) ₃
%Eorb	8	9	12	11
%Eele	92	91	88	89

3.5 Analyse AIM

Pour approfondir d'avantage notre étude de la liaison Yb-L, nous avons fait appel à l'approche AIM de Bader et all. [42,43] (qui sera plus détaillée dans le chapitre 4). Les résultats de cette analyse, indiquent clairement l'existence d'un point critique (BCP) entre chaque paire d'atomes liés. Les liaisons chimiques peuvent être caractérisées et classées en fonction des propriétés des électrons et des densités d'énergie au niveau des BCP. Nous avons calculé la densité électronique ρ , son laplacien $\nabla^2\rho$, et la densité d'énergie H , aux BCP de la liaison ytterbium-oxygène pour les systèmes considérés. Les données du tableau 4 nous permettent d'établir les caractéristiques des BCP de ces liaisons.

Tableau 4: Propriétés topologiques des composés d'ytterbium aux BCP

	bond	d	d_1	d_2	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$H(r)$
Yb(DOS) ₃	Yb-O	2.290	1.198	1.093	0.059	0.24	-0.0050
Yb(OTF) ₃	Yb-O	2.340	1.222	1.123	0.053	0.21	-0.0038
Yb(NBSA) ₃	Yb-O	2.300	1.200	1.096	0.060	0.25	-0.0050
Yb(TOS) ₃	Yb-O	2.290	1.190	1.090	0.057	0.24	-0.0050
Yb(ClO ₄) ₃	Yb-O	2.297	1.200	1.097	0.059	0.24	-0.0050

d est la distance interatomique (Å); d_1 et d_2 distances (Å) du BCP aux deux atomes liés, respectivement.

En général, ρ est inférieure à 0,1, dans le cas des interactions à couches fermées (par exemple ioniques, Van der Waals ou liaison hydrogène), [42]. Pour les liaisons ytterbium-oxygène (voir tableau 4), les valeurs de ρ se situent à la limite inférieure de l'intervalle, intermédiaire entre ces interactions et les interactions covalentes ($\rho > 0,2$). Les interactions à couches fermées se caractérisent généralement par une diminution de la densité électronique dans la zone de contact entre les deux atomes, et une valeur positive du laplacien de ρ , comme c'est le cas dans ces systèmes.

La faible valeur de la densité électronique au point critique de la liaison ytterbium-ligand ($\rho \approx 0,05$ au) et la déplétion locale forte (Laplacien > 0) confirment une interaction électrostatique entre l'ytterbium et les atomes d'oxygène des ligands. Les faibles valeurs de $H(r)$ (voir tableau 4) des liaisons Yb-O témoignent de la présence d'un caractère covalent partiel.

3.6 Force d'acidité de Lewis

La force de l'acidité de Lewis, ainsi que l'activité catalytique, peuvent être prédites pour ces composés [44]. L'énergie de la LUMO est un indicateur semi-quantitatif de l'énergie d'arrachement électronique (l'opposé de l'affinité électronique). Un électrophile fort se caractérisera donc par « une LUMO de basse énergie ». Un niveau d'énergie LUMO bas pour un acide de Lewis engendre une acidité plus forte, et donc une meilleure activation. Le calcul des niveaux d'énergie LUMO sont classés sur la figure 3.

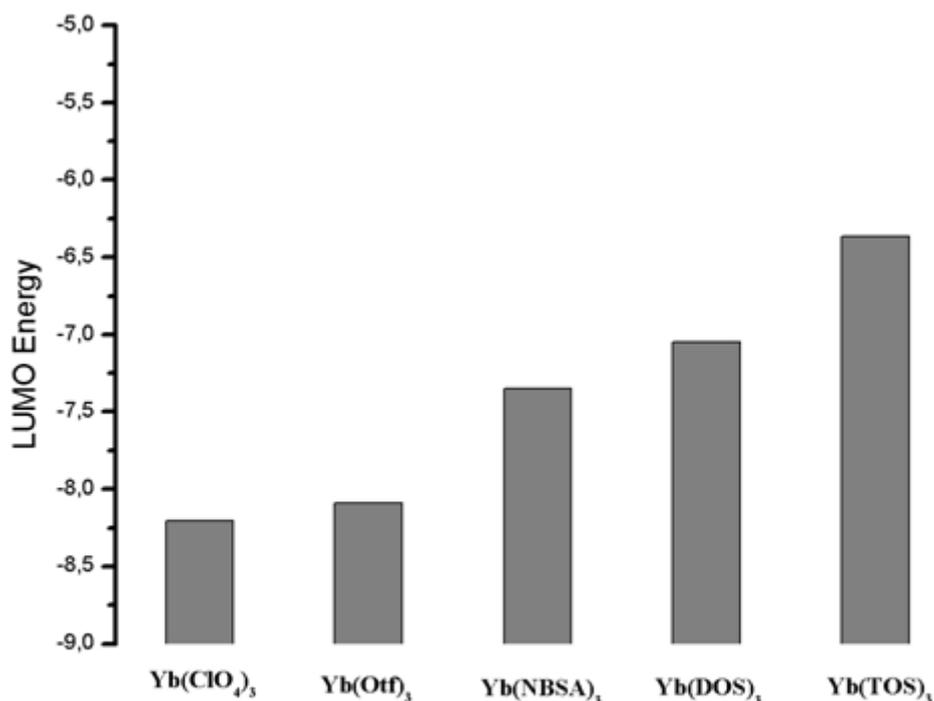


Figure 3 : les niveaux d'énergies LUMO

D'après ce classement, il est bien clair que le composé Yb(ClO₄)₃ possède la LUMO la plus basse en énergie, par conséquent, c'est l'acide de Lewis le plus fort. On peut classer la force d'acidité de ces composés selon leurs énergies des LUMO comme suit :



La dureté chimique est associée à la stabilité et la réactivité d'un système chimique. Sur la base des orbitales moléculaires frontières, la dureté chimique correspond à l'écart entre la plus haute orbitale moléculaire occupée et la plus basse inoccupée. Chimiquement la dureté a été donnée par l'équation (13), où E_{LUMO} et E_{HOMO} sont les énergies LUMO α et HOMO α respectivement. Plus l'écart énergétique HOMO-LUMO est grand, plus la molécule est stable ou moins réactive [45-48]. Le tableau 6 contient les valeurs calculées de la dureté chimique pour les cinq composés. Les résultats indiquent que le composé Yb(OTf)₃ est le plus dur.

Le potentiel chimique électronique est défini comme le négatif de l'électronégativité d'une molécule [49] et donné selon l'équation (14).

Les valeurs de μ pour les cinq complexes sont présentées dans le tableau 5 . La tendance dans le potentiel chimique électronique est $\text{Yb(TOS)}_3 > \text{Yb(DOS)}_3 > \text{Yb(OTF)}_3 > \text{Yb(NBSA)}_3 > \text{Yb(ClO}_4)_3$. Les composés Yb(TOS)_3 et $\text{Yb(ClO}_4)_3$ possèdent les réactivités limites.

L'indice d'électrophilicité est donné par l'équation (15). Il s'agit d'une mesure de la stabilisation de l'énergie après qu'un système accepte une charge électronique supplémentaire d'une autre espèce [51,52]. Les valeurs d'électrophilicité pour les complexes Yb(NBSA)_3 et $\text{Yb(ClO}_4)_3$ sont les plus grandes et qualifient ces systèmes comme des acides de Lewis forts. La valeur notable est celle de Yb(NBSA)_3 , qui se trouve être deux fois plus élevée que celle de Yb(OTF)_3 .

structure	μ	η	ω	E_{LUMO}	E_{HOMO}
$\text{Yb(ClO}_4)_3$	-6.11	4.78	3.90	-3.72	-8.502
Yb(NBSA)_3	-5.85	3.07	5.57	-4.319	-7.394
Yb(TOS)_3	-4.40	4.28	2.26	-2.261	-6.549
Yb(OTF)_3	-5.54	5.92	2.54	-2.58	-8.507
Yb(DOS)_3	-4.56	5.70	1.83	-1.717	-7.417

3.7 L'énergie d'interaction métal-ligand et la dureté

L'interaction métal-ligand peut être évaluée en calculant l'énergie métal-ligand et la dureté des ligands décrite par la théorie HSAB (Hard and Soft Acids and Bases)[53].

L'énergie de décomposition indique que l'interaction ytterbium-oxygène est essentiellement gouvernée par des forces électrostatiques. Il est naturel de rechercher une relation directe entre la dureté du ligand et les énergies d'interaction calculées. La figure 4 et le tableau 6 montrent qu'il existe une relation linéaire (R environ 0,94) entre ces quantités: l'augmentation de la dureté du ligand avec sa force d'interaction.

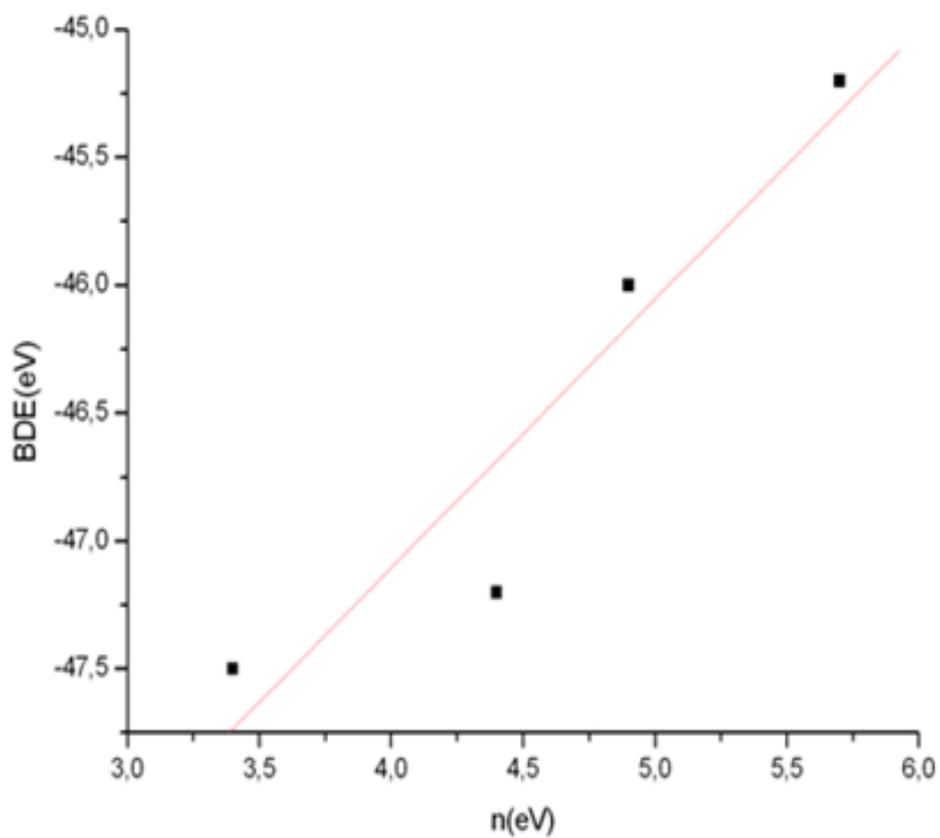


Figure 4 : L'énergie de la décomposition de la liaison ytterbium-ligand en fonction de la dureté globale du ligand. La régression linéaire en rouge est caractérisée par $R=0.94$

Tableau 6: Energies (eV) des interactions des ligands, et duretés (eV) calculées		
	BDE	η
Yb(NBSA) ₃	-46.0	4.9
Yb(TOS) ₃	-47.5	3.04
Yb(OTF) ₃	-45.2	5.39
Yb(DOS) ₃	-47.2	4.6

3.8 Conclusion

Nous avons présenté une étude DFT de la structure des composés d'ytterbium possédant des ligands chélatants. Les résultats fournissent une bonne série de catalyseurs classés en fonction de différents paramètres étudiés. L'analyse géométrique suggère que les structures bidentées sont les plus stables et une structure prismatique trigonale est identifiée pour la première fois pour les composés: p-toluènesulfonates d'ytterbium Yb(TOS)₃, nitrobenzènesulfonique d'ytterbium Yb(NBSA)₃ et le dodécylsulfate d'ytterbium Yb(DOS)₃. Le degré de torsion, l'angle θ , peut être corrélé à la réactivité catalytique de la série étudiée. Sur la base de cette analyse, Yb(TOS)₃ avec $\theta = 32,44^\circ$ se trouve être le meilleur catalyseur.

L'analyse AIM et la décomposition énergétique indiquent une forte liaison ionique oxygène-ytterbium avec une contribution covalente la plus forte, obtenue avec Yb(OTF)₃.

L'analyse électronique a identifié deux bons catalyseurs classés par leur forte acidité, $\text{Yb}(\text{NBSA})_3$ et $\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3$ sont les plus forts acides de Lewis. En conclusion, les meilleurs catalyseurs qui émergent de notre étude sont $\text{Yb}(\text{TOS})_3$, $\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3$ et $\text{Yb}(\text{NBSA})_3$, ces catalyseurs présentent des caractéristiques prometteuses et peuvent rivaliser $\text{Yb}(\text{OTf})_3$, dans certains mécanismes réactionnels.

References

- [1] Kobayashi,S. *Chem.Lett.* **1991**, 2187.
- [2] Kobayashi,S ; Sugiura,M ; Kitagawa, H ; Lam,W.W.L . *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 2227.
- [3] Tran, A. T ; Deydier, S ; Bonnaffe,D, Le Narvor, C . *Tetrahedron Letters...*, **2008**, 49, 2163.
- [4] Garaleh, M; Lahcini,M ; Kricheldorf, H.R ; Weidner,S.M . *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2009**, 47, 170.
- [5] Shiiba,T ; Yonezawa, K ; Takeda, N ; Matsumoto, Y ; Yashiro, M ; Komiyama, M. *J.Mol.catal.*, **1993**, 84, 21.
- [6] Morrow, J.R ; Buttrey, L.A ; Shelton, V.M ; Berback, K.A. *J.Am.Chem.Soc.*, **1992**, 114, 1903.
- [7] Manabe,K ; Nobutou,D ; Kobayashi, S. *Bioorganic & Medicinal Chemistry .*, **2005**, 13, 5154.
- [8]Gonzalez,L ; Ramis,X ; Maria Salla, J ; Serra,A ; Mantecon, A. *European Polymer Journal .*, **2008**, 44, 1535.
- [9]Kumar,A ; Israr,A ; Sudersham Rao,M. *Can.j.chem.*, **2008**, 86, 899.
- [10] Chen, Z. W ; Wang, Y. L ; Chen, R.E ; Wei Ke Su. *Chinese Chemical Letters.*, **2008**, 19,1024.
- [11]Weike Su, Dong Yang, Can Jin, Bo Zhang. *Tetrahedron Letters.*, **2008**, 49, 3391.
- [12] Parac-Vogt, T. N.; Binnemans, K. *Tetrahedron Letters .*, **2004**, 45, 3137.
- [13] Parac-Vogt, T. N.; Deleersnyder, K.; Binnemans, K. *J Alloys Compd.* **2004**, 374, 46.
- [14] Parac-Vogt, T. N.; Pachini, S.; Nockemann, P.; Van Hecke, K.; Van Meervelt, L.; Binnemans, K. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 4560.
- [15] Parac-Vogt, T. N ; Deleersnyder, K.; Binnemans, K. *Eur. J. Org. Chem.*, **2005**, 1810.
- [16] Deleersnyder, K.; Mehdi, H.; Horváth, I. T.; Binnemans, K .; Parac-Vogt T. N. *Tetrahedron.*, **2007**, 63, 9063.

- [17] A. Dhouib, M. Abderrabba, K. Essalah, V. Brites, M. Hochlaf. *International Journal of Quantum Chemistry*, **2012**, 112, 2032.
- [18] Hannachi, D.; Ouddai, N.; Chermette, H. *Dalton Trans.*, **2010**, **39**, 3673.
- [19] Lakehal, S.; Ouddai, N.; *Journal of Rare Earths.*, **2010**, 28, 161.
- [20] Vetere, V ; Roos, B. O ; Maldivi, P ; Adamo, C ; *Chemical Physics Letters*, **2004**, 396, 452.
- [21] Eisenstein, O ; Maron, L. *Journal of Organometallic Chemistry.*, **2002**, 647, 190.
- [22] K. Fukui, *Science*. **1982**, 218, 747.
- [23] Pearson, R.G. *J.AM.CHEM. SOC.* **1963**, 85, 3533.
- [24] Pearson, R.G. *J. CHEM. Educ.* **1968**, 45, 581.
- [25] Parr R. G., Wang W., "Density Theory for atoms and Molecules", Oxford University Press: Oxford, **1989**.
- [26] (a) Pearson R. G., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7512.
(b) Pearson R. G., "Chemical Hardness ; Applications from Molecules to Solids" *Wiley VHC. Verlag GMBH ; Weinheim. Germany.* **1997**.
- [27] Parr R. G., Szentpaly L.V , S Liu , *J. Am. Chem. Soc.* **1999**.
- [28] Perez P., Domingo L. R., Aurell M. J., Contreras R. ; *Tetrahedron*, **2003**, 59, 3117.
- [29] Jaramillo P ., Contreras R., Tiznado W. , Fuentealba P. , *J. Phys ; Chem. A* 110, **2006** ,8181.
- [30] Jaramillo P ., Fuentealba P. , Pérez p ; *Chem. Phys. Lett.* **2006** , 427 ,421.
- [31] E. Van Lenthe, E.J. Baerends, J.G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 4597.
- [32] Vallet. V, Schimmelpfennog. B, *chem. Phys*, 1999, 244, 185.
V. Vetere, B.O. Roos, P. Maldivi, C. Adamo, *Chem. Phys. Lett* 2004, 396, 452.
- [33] E.R. Batista, R.L. Martin, P.J. Hay, *J. Chem. Phys.* 2004, 121, 11104
- [34] T. Yang, B.E. Bursten, *Inorg. Chem.* 2006. 45, 5291.
- [35] L. Maron, O, Eisenstein, *J. Phys. Chem. A* 2000, 104, 7140.
- [36] J. Laerdahl, .Faegri Jr., I. Visscher, T. Saue, *J. Chem. Phys.* 1998, 109, 10806.

- [37] Trifonov, A. T.; Spaniol, T. P.; . Okuda, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 926.
- [38] Evans, W. J.; Dominguez, R.; Hanusa, T. P. *Organometallics.* **1986**, 5, 263.
- [39] Kepert, D. L. *Inorganic Stereochemistry.* Springer-Verlag. Berlin.Heidelberg and New York. **1982**.
- [40] Kepert, D. L. *Prog. Inorg. Chem.* **1977**, 23, 1.
- [41] Lein, M.; Szabo, A.; Kovacs, A.; Frenking, G. *Faraday. Discuss.* **2003**, 124, 365.
- [42] Bader, R. F. W. Oxford University Press, *Oxford*, **1990**.
- [43] Matta, C. F.; Boyd, R. J. ed. C. F. Matta and R. J. Boyd, *Wiley-VCH, Weinheim* , **2007**,1.
- [44] Pearson, R.G. *Coord. Chem. Rev.***1990**, 100, 403.
- [45] Geerlings,P.; De Proft, F.; Langenaeker,W. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1793.
- [46] Manna, D.; Ghanty, K.T. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14, 11060–11069
- [47] Chattaraj, P. K.; Maiti, B. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 2705.
- [48] Pearson, R. G. Stroudsberg, PA: Dowden, Hutchinson & Ross., **1973**.
- [49] Pearson, R. G. *Acc. Chem. Res.*, **1993**, 26, 250.
- [50] Parr, P. G.; Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 7512.
- [51] Parr, R. G.; Szentpaly, L.; Liu, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 1922.
- [52] Koopmans, T. *Physica.*, **1933**, 1, 104.
- [53] Liu, S. *J. Chem. Sci.*, **2005**, 117, 477.
- [54] Pearson,R. G. *VCH, Weinheim.*, **1997**.

4.1 Introduction

La théorie AIM ("Atoms In Molecules") a été développée au début des années 70 par Richard. F.W.Bader. Elle permet de donner une description topologique d'une molécule et plus particulièrement de ses liaisons chimiques [1,2]. Son principe de base repose sur l'utilisation de la densité électronique ρ comme fonction potentiel $V(r) = \rho(r)$, qui peut être obtenue par des calculs de mécanique quantique ou de manière expérimentale.

Nous envisageons dans cette section d'examiner l'évolution des propriétés de liaisons avec différents ligands des composés d'ytterbium bimétalliques. La base de notre analyse est l'étude des propriétés de liaison en s'appuyant sur l'analyse topologique *AIM*.

D'une manière rationnelle, notre étude cible la caractérisation de la liaison entre l'ytterbium et les ligands pontants (voir schéma 1) et la compréhension du mode de liaison et les diverses implications sur le système moléculaire, notamment par la recherche de cohérence et de transférabilité des propriétés de liaison métal-ligand dans ces composés.

4.2 L'analyse topologique de la densité électronique

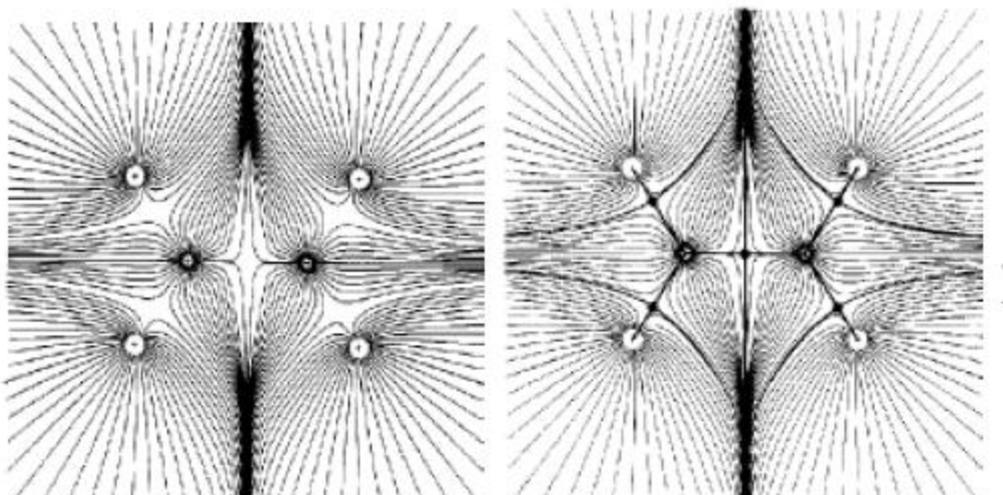


Figure1 : trajectoire de $\nabla\rho(r)$ pour la molécule d'éthylène.

Les positions nucléaires correspondent à des maxima locaux de la distribution de charge du système, topologiquement représentés par des points critiques (3,-3) dits attracteurs de la densité. Comme illustré sur la figure 1 à gauche dans le cas de l'éthylène, les atomes d'hydrogène (points blancs) et de carbone (points plus foncés) se distinguent nettement. Nous remarquons de plus que l'espace moléculaire se trouve alors divisé autour de chaque noyau. Apparaissent ainsi des bassins, régions regroupant toutes les trajectoires du gradient de la densité qui se terminent au niveau d'un même noyau. Bader définit la notion d'atome comme l'union d'un attracteur nucléaire et de son bassin correspondant. Si l'atome est isolé, le bassin associé occupe tout l'espace tridimensionnel. Sinon, on introduit la notion de liaison chimique. Des points supplémentaires apparaissent alors entre les noyaux supposés liés chimiquement : sur le schéma à droite de la figure 1 ils correspondent aux petits points noirs situés sur le segment reliant deux atomes. Il s'agit en fait de points selles (3;-1) appelés points critiques de liaison dans la théorie AIM. Comme l'indique la valeur de sa signature (-1), le point critique de liaison présente une valeur propre positive et deux négatives. La courbure positive indique que la densité au point critique de liaison est minimale le long de l'axe qui le relie aux deux noyaux, nommée ligne d'interaction atomique. L'union du point critique de liaison et de la ligne d'interaction atomique constitue ainsi le chemin de liaison. Le point critique de liaison présente également deux courbures négatives qui définissent un plan, perpendiculaire à la ligne d'interaction atomique, et pour lequel la densité est maximale en r_c . Cette surface interatomique se définit mathématiquement par la relation de flux nul :

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

Elle traduit le fait qu'aucune trajectoire ne puisse passer d'un bassin à l'autre. Elle délimite donc les bassins atomiques, justifiant le nom de séparatrice par une courbe coupant la ligne d'interaction atomique au niveau du point critique de liaison.

4.2.1 Chemins de liaisons

Bader définit un chemin de liaison [3] entre un point critique de liaison (3, -1) et les deux attracteurs atomiques vers lesquels convergent les deux trajectoires issues du point (3, -1). Les noyaux atomiques sont donc liés par l'intermédiaire de ce chemin de liaison. Le graphe moléculaire est la représentation graphique des points critiques de liaisons avec les chemins de liaisons associées.

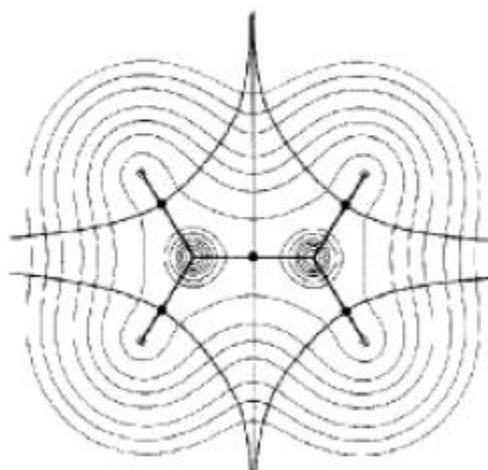


Figure 2. Représentation du graphe moléculaire de l'éthylène

L'ensemble de ces concepts (points critiques de liaison et chemin de liaison) permet au final d'obtenir le graphe moléculaire, représentation graphique du système chimique. La figure 2 illustre le graphe moléculaire de l'éthylène tandis que quelques exemples supplémentaires sont donnés sur la figure 3.

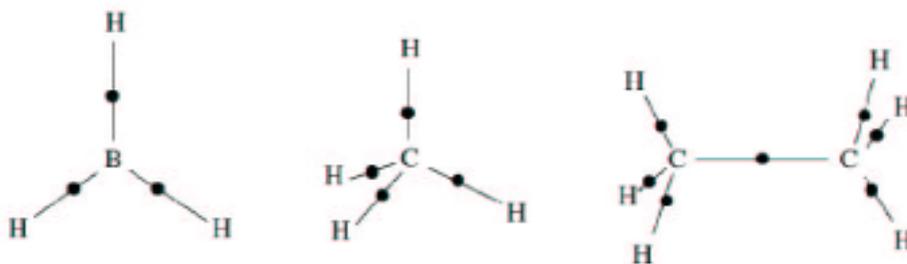


Figure 3. Représentation des graphes moléculaires pour BH_3 , CH_4 et C_2H_6 .

4.2.2 Le laplacien de la densité

Le laplacien $\nabla^2\rho(r)$ est un outil puissant [4] dans la caractérisation des zones de liaisons.

L'analyse *AIM* s'intéresse classiquement aux valeurs du laplacien de la densité aux **points critiques de liaison** (3,-1) - minima locaux de la densité situés entre les noyaux. De part leur nature, les points critiques de liaisons correspondent toujours à un minimum suivant la liaison et un maximum dans le plan perpendiculaire. Le signe du laplacien décrit l'effet dominant. Si $\nabla^2\rho(r)$ est positif, c'est l'effet de diminution de la densité suivant la liaison qui prédomine et si au contraire $\nabla^2\rho(r)$ est négatif, c'est le maximum dans la direction perpendiculaire qui est dominant. Bader a ensuite proposé une interprétation chimique qui identifie une interaction à couches fermées pour un laplacien positif au point critique de liaison (liaison ionique et dative) et une interaction à électrons partagés pour un laplacien négatif (liaison covalente). Bien que cette analyse semble très efficace pour de nombreux systèmes moléculaires, cette interprétation chimique n'est pas physiquement justifiable dans la mesure où le laplacien n'est pas réellement un indicateur de l'appariement électronique.

4.2.3 Caractérisation des points critiques

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Le premier chiffre (ici 3) indique que $\nabla\rho$ est égal à zéro dans les trois directions de l'espace.

Le deuxième chiffre est la somme des signes de $\nabla^2\rho$ dans les trois directions de l'espace.

Ainsi pour un BCP, on a deux signes négatifs et un signe positif soit $(-1)+(-1)+(1)=-1$.

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

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

En pratique la localisation des NCP est très facile puisque toutes les trajectoires du bassin atomique aboutissent au noyau. La localisation des BCP est plus complexe: les algorithmes de calculs se fondent sur l'approximation grossière qu'un BCP se situe entre deux noyaux puis ils examinent cette région de l'espace de manière itérative. La difficulté augmente encore pour la localisation des RCP et des CCP.

4.3 Les systèmes étudiés

*Le composé A :

La chimie des complexes amidinate et guanidinate de lanthanides dans l'état d'oxydation +3 s'est rapidement développée dans les dernières décennies [5-8]. L'intérêt de ces composés provient de leurs nombreuses applications par exemple, dans la catalyse homogène et en tant que précurseurs de matériaux. En comparaison, lanthanides (II) amidinate et guanidinate sont rares [8,9], en dépit de l'importance significative qu'ils possèdent comme agents réducteurs à un électron dans les synthèses organiques et inorganiques. Plus rares encore dans cette classe, les composés homoleptiques tétracoordinés, dont leurs premières caractérisations structurales ont été rapportées par Dennis Heitmann et al [10]. Parmi ces composés, le composé A (voir schéma 1) et ces modèles, construits à partir du composé A en changeant le pont reliant les deux fragments d'ytterbium où A1 le composé à pont fluor, A2 à pont chlore et A3 à pont brome.

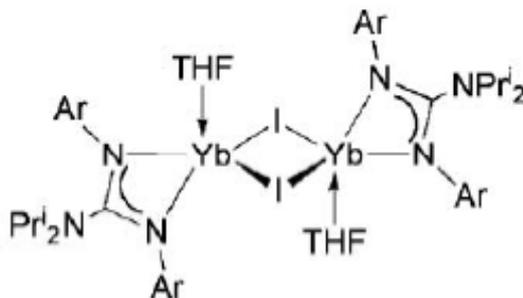


Schéma 1 : Complexe A

*Le composé B est synthétisé par l'équipe de Yingming [11]. Composé très intéressant : trois atomes de chlore constituent l'espacement, un mode de liaison rare, et son étude s'avère indispensable (voir schéma 2).

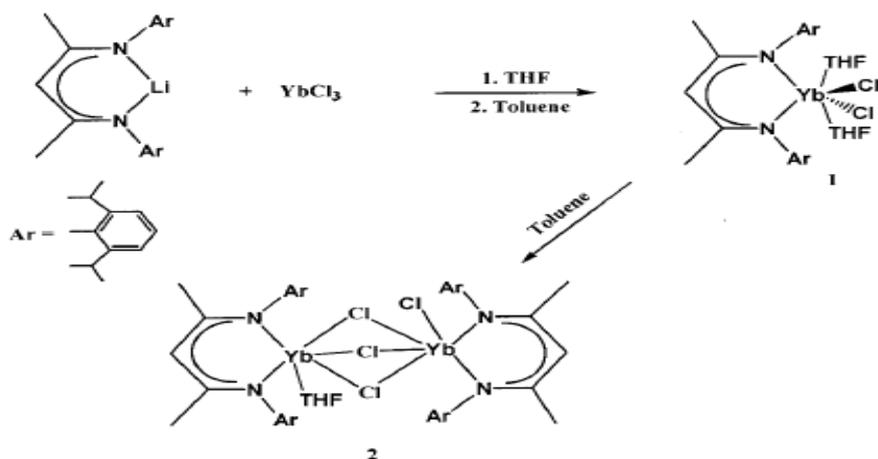


Schéma 2 : la synthèse du complexe B

*Le composé C est synthétisé par l'équipe de Xiaoping Xu, [12], suivant le schéma de synthèse (voir schéma 3)

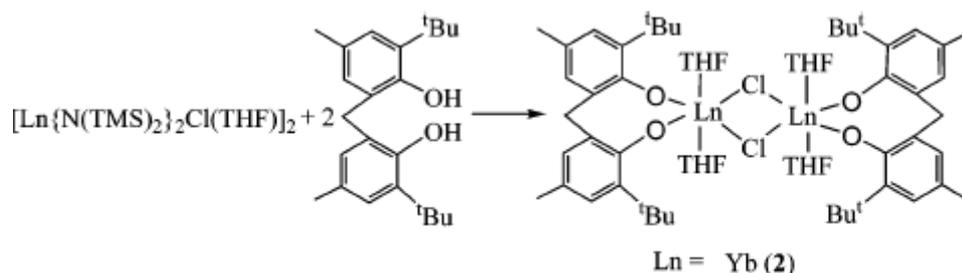


Schéma 3 : la synthèse du complexe C

Le composé C est un très bon précurseur pour la synthèse du méthylène-bis (phénolate) lanthanide amide, par simples réactions de métathèse. Son rôle catalytique dans diverses réactions est bien connu [13-16].

4.4 Résultats et discussion

4.4.1 Analyse géométrique

Les principales données géométriques du complexe A (schéma1) et l'ensemble des modèles étudiés (A1, A2 et A3) sont rapportés dans le tableau 1, ainsi que les données

RX disponibles du complexe A. Tous les composés sont de symétrie C_i . Les distances interatomiques calculées pour A sont très proches de celles mesurées par diffraction des rayons X. Les distances ytterbium-azote sont plus longues de 0.02 Å en moyenne par rapport aux données expérimentales.

Tableau1 : Comparaison des principaux paramètres structuraux des géométries optimisées des complexes étudiés avec les données expérimentales disponibles pour le composé où X=I. Les distances sont données en Å, les angles en degrés.

	A1	A2	A3	A	
				calculées	expérimentales
Longueurs des liaisons (Å)					
Yb-N1	2.450	2.449	2.449	2.445	2.425(9)
Yb-N2	2.443	2.432	2.410	2.367	2.364(10)
Yb-O	2.462	2.468	2.471	2.478	2.427(10)
Yb-X1	2.564	2.742	2.902	3.124	3.094 (14)
Yb-X2	2.590	2.783	2.946	3.168	3.134 (16)
X1-X2	3.320	3.609	3.951	4.408	
Yb-Yb	3.995	4.178	4.312	4.491	
N1-C	1.351	1.356	1.355	1.354	1.332(17)
N2-C	1.362	1.362	1.361	1.363	1.364(15)
N3-C	1.407	1.405	1.402	1.398	1.400(16)
Angles (°)					
N2-Yb-N1	55	55	55	56	55(3)
I1-Yb-I2	78	82	85	89	90(3)
N1-Yb-O	142	144	144	147	145(4)
N2-Yb-O	90	92	93	95	95(3)
O-Yb-I1				87	90(3)
O-Yb-I2				89	90(3)

Dans le cas du composé du chapitre 2 ($Cp_2Yb[(^iPrN)_2CN(^iPr)_2]$) où l'ytterbium est dans l'état d'oxydation +3, la longueur de la liaison ytterbium-azote est de 2.36Å.

Les liaisons Yb-X1 et Yb-X2 sont respectivement plus longue de 0.05 Å et 0.03 Å que celles observées dans le composé synthétisé. Tous les angles sont remarquablement bien reproduits avec des déviations qui ne dépassent pas 3°.

Concernant les modèles A1, A2 et A3, les longueurs des liaisons ainsi que les angles calculés théoriquement sont comparés à ceux du composé A4. Toutes les liaisons des modèles A1, A2 et A3 sont proches de celles du composé A4. Les liaisons les plus remarquables sont celles du motif Yb₂X₂ où on peut établir une corrélation entre le type de l'halogène et les distances Yb-X, Yb-Yb et X-X.

On constate un raccourcissement considérable pour la liaison ytterbium-halogène, cette liaison est de 3.168 Å, 2.946 Å, 2.783 Å et 2.590 Å pour Yb-X₂, X₂=I, Br, Cl et F respectivement (même remarque pour Yb-X₁). Cette tendance de la liaison ytterbium-halogène influe de la même manière sur les distances entre atomes qui forment le pont, c'est-à-dire, les distances Yb...Yb et X₁...X₂, elles se raccourcissent dans le sens A > A₃ > A₂ > A₁, Comme il est bien illustré sur la figure 1.

4-2-Analyse de charge

Tableau 2 : charges de Hirshfield			
	Yb	X	N
A1	0.62	-0.45	-0.22
A2	0.49	-0.24	-0.22
A3	0.48	-0.21	-0.22
A	0.45	-0.15	-0.22

Les charges de Hirshfield (voir Tableau 2), montrent une forte interaction électrostatique dans A1.

4-3-Analyse orbitalaire

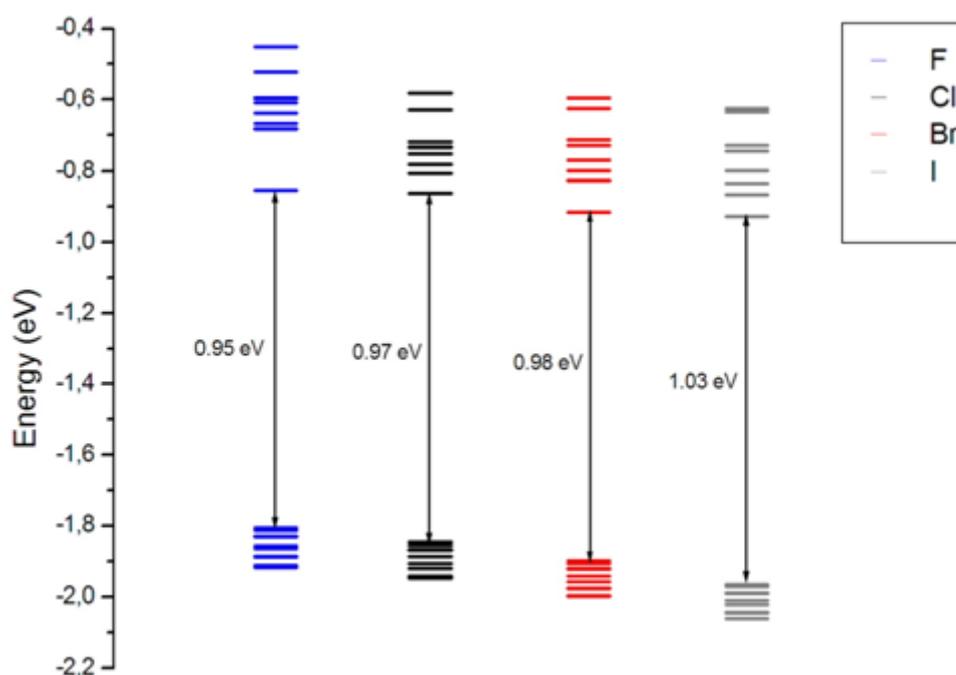


Figure2 : Diagrammes orbitales moléculaires obtenus en méthode DFT pour les composés optimisés

Les diagrammes orbitales moléculaires obtenus en méthode DFT pour ces composés optimisés: sont illustrés sur la figure2. L'écart énergétique séparant les orbitales occupées des orbitales vacantes est acceptable et confirme la stabilité de ces composés. L'influence du changement de l'halogène est bien présente sur ce diagramme où l'écart HOMO-LUMO décroît dans le sens $A > A3 > A2 > A1$ (1.03 eV, 0.98 eV, 0.97 eV et 0.95 eV respectivement). L'insertion de l'atome d'iode au sein de l'espaceur abaisse les orbitales occupées, et stabilise davantage le composé.

4.4.4 Analyse énergétique

Dans cette section, on fait appel au schéma de décomposition de l'énergie de Ziegler–Rauk pour caractériser le type de liaison et les termes d'interactions orbitales et électrostatiques dans l'énergie de liaison des halogènes pour les systèmes étudiés. Le tableau 3 rassemble les valeurs obtenues pour chacun de ces termes.

Tableau 3: Décomposition énergétique de la liaison ytterbium-halogène.				
	E_{Pauli}	$E_{\text{electrostatic}}$	E_{orbital}	BDE
A1	2.42	-12.08	-7.40	-17.06
A2	9.61	-17.66	-7.27	-15.32
A3	6.67	-16.98	-4.76	-15.07
A	6.73	-16.39	-4.29	-13.95

On constate que E_{ele} prédomine largement, ce qui est en accord avec le caractère ionique de la dissociation. Les énergies de dissociation BDE de la liaison Yb-X sont légèrement augmentées avec le changement de X et notamment X=I, BDE se retrouve en ce composé élevé d'environ 3 eV par rapport à A1.

Tableau 4: pourcentage des contributions électrostatique et orbitale à la liaison ytterbium-halogène				
	A1	A2	A3	A
%Eorb	38	29	31	18
%Eelec	62	71	69	82

Le rapport de l'énergie électrostatique et de l'énergie orbitale, telles qu'obtenues par cette méthode peut donner une mesure approximative du degré de covalence dans la liaison métal-ligand [17]. Dans le tableau 4 le rapport E_{ele}/E_{orb} indique une liaison ionique majoritaire.

4.4.5 Analyse topologique

L'analyse topologique de la densité électronique $\rho(r)$ en utilisant la théorie des atomes dans les molécules de Bader (AIM) permet une description quantitative des liaisons, interactions non liantes, structure électronique, et la réactivité [18]. Dans cette théorie, l'existence d'une liaison chimique entre une paire d'atomes est conditionnée par l'apparition d'un point critique de la liaison BCP [19].

La nature de cette liaison peut être décrite par la valeur de la densité électronique, $\rho(r)$, et le laplacien de la densité électronique, $\nabla^2\rho(r)$. Ainsi, l'interaction sans partage des électrons ou de l'interaction couche fermée, que l'on trouve dans les états répulsifs des gaz nobles, les liaisons ioniques, les liaisons hydrogène et les liaisons de Van der Waals, sont caractérisées par une faible valeur de $\rho(r)$ et des valeurs de $\nabla^2\rho(r)$ positives, tandis que les valeurs élevées de $\rho(r)$ et $\nabla^2\rho(r)$ négatives sont liées à la présence de la liaison covalente.

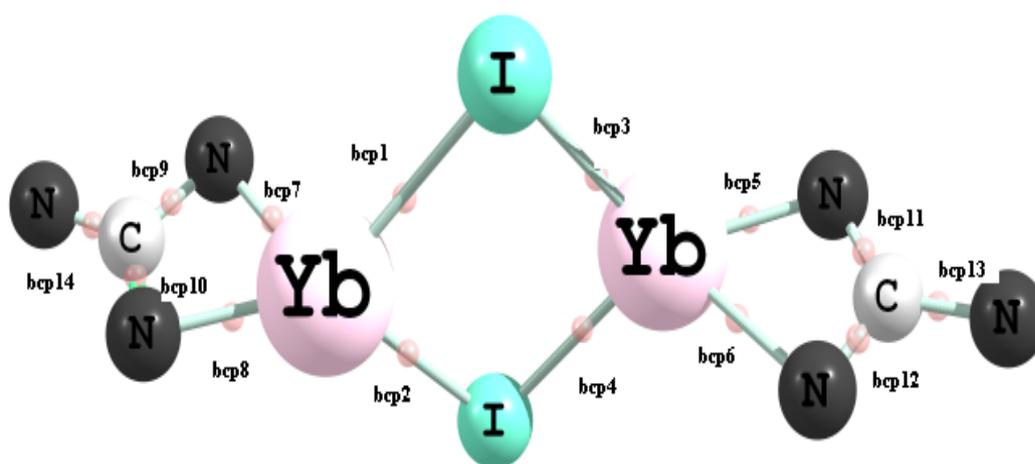


Figure 3. Représentation des graphes moléculaires pour le composé A

Tableau4 : Analyse AIM du composé A, $\rho(r)$ et $\nabla^2\rho(r)$ représentent respectivement les valeurs de la densité électronique et de son laplacien au point critique des liaisons.

Points critiques des liaisons	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$ V /G$	$H(r)$
bcp1	0.0267	0.0604	1.1311	-0.0023
bcp 2	0.0265	0.0606	1.1268	-0.0022
bcp 3	0.0252	0.0570	1.1247	-0.0020
bcp 4	0.0245	0.0536	1.1283	-0.0020
bcp 5	0.0583	0.1934	1.1438	-0.0081
bcp 6	0.0502	0.1559	1.1284	-0.0057
bcp7	0.0586	0.1973	1.1404	-0.0081
bcp8	0.0506	0.1464	1.1481	-0.0064
bcp9	0.3242	-1.3004	6.6734	-0.3947
bcp10	0.2806	-0.5495	3.2108	-0.2509
bcp11	0.2792	-0.5316	3.1631	-0.2472
bcp12	0.3212	-1.2597	6.1685	-0.3905
bcp13	0.2964	-0.7436	3.4449	-0.3145
bcp14	0.2868	-0.6904	3.5606	-0.2811

Dans le fragment Yb_2I_2 ; le bcp Yb-I est caractérisé par une valeur de la densité électronique $\rho(r)$ variant entre 0.024 et 0.026, et une valeur du laplacien $\nabla^2\rho(r)$ variant entre 0.053 et 0.060. Ces valeurs indiquent une faible densité et un laplacien positif, et sont souvent observées pour les liaisons impliquant des atomes de métal, et sont du type interactions non partagées [21]. La distinction entre les interactions partagées et non partagées sur la base de $\nabla^2\rho(r)$ au point critique de la liaison, s'avère utile pour la compréhension de la liaison entre les atomes du groupe principal, elle ne suffit pas quand des atomes plus lourds sont impliqués [18]. Une meilleure description peut être fondée sur d'autres propriétés telles que la densité d'énergie cinétique $G(r_c)$, la densité d'énergie totale électronique $H(r_c)$, et le rapport de ces quantités par rapport à $\rho(r)$ [20].

D'après le théorème du Viriel, le laplacien $\nabla^2\rho(r)$ est lié à la densité d'énergie cinétique $G(r_c)$ (partout positive) et à la densité d'énergie potentielle $V(r_c)$ (partout négative) en chaque point r [21]. Les deux propriétés ont un comportement différent dans les différents types de liaison et sont donc utilisées dans les analyses topologiques des complexes de métaux de transition [20].

Selon le signe de la densité d'énergie totale d'électrons $H(r_c)$, Espinosa et al ont divisé l'interaction atomique en trois catégories [22-26] :

-la classe I correspond à une interaction à couche fermée pure

$$(\rho(r) < 0,07, \nabla^2\rho(r) > 0, H(r_c) > 0, |V|/G < 1)$$

-la classe III, correspond à une interaction covalente pure

$$(\rho(r) > 0,15, \nabla^2\rho(r) < 0, H(r_c) < 0, |V|/G > 2)$$

-La classe II est liée aux interactions intermédiaires

$$(0,07 < \rho(r) < 0,15, \nabla^2\rho(r) < 0, H(r_c) < 0, 1 < |V|/G < 2)$$

Selon les critères ci-dessus, les caractéristiques des liaisons Yb-I nous permettent de les classer dans le type II.

En revanche, aucun de ces points critiques ne se trouve entre centres métalliques Yb-Yb ou I-I. en se basant toujours sur les critères Bader [16], l'absence de ce type de points critiques entre chacun des deux centres métalliques implique l'absence d'une interaction directe métal-métal. Les quatre points critiques au niveau des liaisons Yb-N sont caractérisés, également, par des valeurs de $\rho(r)$ relativement faibles, des valeurs de $\nabla^2\rho(r)$ positives et une $H(r_c)$ négative. Ces paramètres des points critiques BCP correspondent, également, à des interactions intermédiaires. La valeur de $\rho(r)$ est liée à l'ordre de liaison et peut être considérée comme une mesure de sa force, de telle sorte que la valeur la plus grande de $\rho(r)$ correspond à la liaison la plus forte [17].

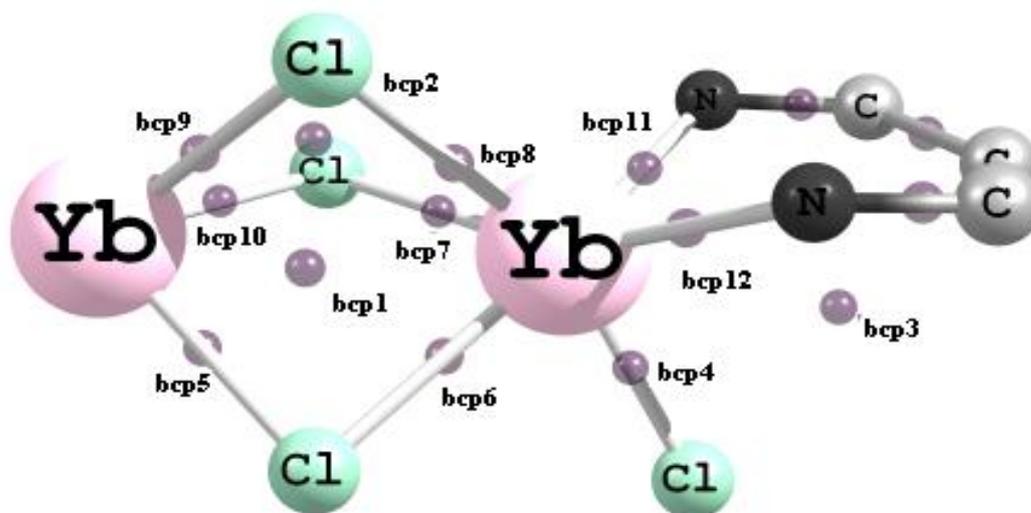


Figure 4 : Représentation des graphes moléculaires pour le composé B

Des liaisons inhabituelles formées par les trois chlores, une analyse qualitative peut être faite en se basant sur la théorie AIM. Pour analyser ce type de liaisons.

Le schéma moléculaire de $\text{Yb}_2\text{Cl}_4\text{N}_2\text{C}_3$, montre 12 points critiques de liaisons (sept Yb-Cl, deux N-N, deux N-C et une C-C) et trois autres points critiques entre deux chlores et un point entre un chlore et un carbone (voir figure 4).

Dans le fragment $\text{Yb Cl}_3\text{Yb}$; les valeurs de la densité électronique $\rho(r)$ des bcp Yb-Cl varient de 0.035 - 0.050 selon l'ordre $\text{bcp5} > \text{bcp10} > \text{bcp9} > \text{bcp6} > \text{bcp7} > \text{bcp8}$ d'après

le schéma de la figure 1 et une valeur de laplacien $\nabla^2\rho(r)$ variant entre 0.053-0.060. Le rapport $|V|/G$ est supérieur à 1 avec H inférieur à zéro ce qui nous permet de classer ces liaisons dans la classe II, c-à-d des liaisons intermédiaires.

Le point le plus important est que le fragment YbCl_3Yb présente deux points critiques supplémentaires ce qui indique la présence de deux liaisons inhabituelles entre les chlores ainsi que la présence d'un autre point critique entre le chlore et un atome de carbone.

Tableau 5 . Analyse AIM du composé B, $\rho(r)$ et $\nabla^2\rho(r)$ représentent respectivement les valeurs de la densité électronique et de son laplacien au point critique de la liaison métal-ligand.

	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$ V /G$	$H(r)$
bcp1	0.0158	0.0472	0.8862	0.0012
bcp 2	0.0165	0.0493	0.8901	0.0012
bcp 3	0.0060	0.0168	0.7606	0.0008
bcp 4	0.0604	0.2072	1.1289	-0.0077
bcp 5	0.0502	0.1614	1.0950	-0.0042
bcp 6	0.0427	0.1503	1.0487	-0.0019
bcp7	0.0389	0.1327	1.0345	-0.0012
bcp8	0.0354	0.1241	1.0172	-0.0005
bcp9	0.0480	0.1654	1.0785	-0.0035
bcp10	0.0481	0.1607	1.0826	-0.0036
bcp11	0.0721	0.2600	1.1307	-0.0098
bcp12	0.0682	0.2521	1.1162	-0.0083

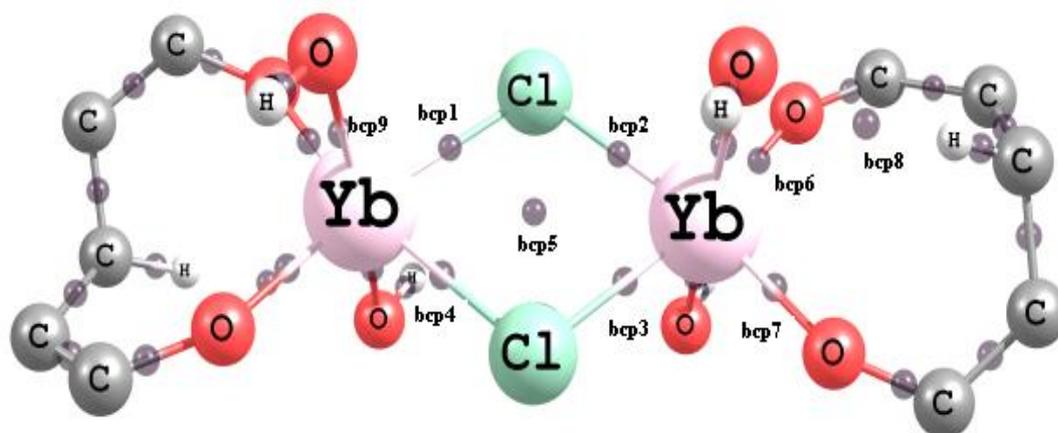


Figure 5– Représentation des points critiques sur le graphe moléculaire du composé C

Les tableaux suivants présentent les résultats de l'analyse AIM pour le composé C

Tableau 6 : Analyse AIM du composé C, $\rho(r)$ et $\nabla^2\rho(r)$ représentent respectivement les valeurs de la densité électronique et de son laplacien au point critique de la liaison métal-ligand.

	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$ V /G$	$H(r)$
bcp1	0.0384	0.1346	1.0276	-0.0010
bcp 2	0.0380	0.1302	1.0259	-0.0009
bcp 3	0.0384	0.1346	1.0275	-0.0010
bcp 4	0.0380	0.1302	1.0259	-0.0009
bcp 5	0.0127	0.0359	0.8239	0.0013
bcp 6	0.0958	0.5114	1.0906	-0.0127
bcp7	0.0970	0.4932	1.1025	-0.0141
bcp8	0.0067	0.0228	0.7211	0.0012
bcp9	0.0568	0.2291	1.0446	-0.0027

Le graphe moléculaire présente tous les points critiques caractérisant les liaisons habituelles de cette molécule avec la présence de trois points critiques inhabituels. Un point dans le centre de l'entité YbCl_2Yb et les deux autres points sont entre un atome d'oxygène et un atome d'hydrogène, en examinant les caractéristiques de ces points ($\rho(r)= 0.0067$, $\nabla^2\rho(r)= 0.0228$, $|V|/G=0.7211$ et $H>0$) ces valeurs indiquent une interaction à couche fermée (c-à-d liaison hydrogénéique)

Les bcp Yb-Cl sont caractérisés par les mêmes valeurs de la densité électronique $\rho(r)$ valent 0.038 et des valeurs de laplacien $\nabla^2\rho(r)$ de 0.13, avec $|V|/G$ supérieur à 1 et H inférieur à zéro ce qui est un indicateur d'une interaction intermédiaire.

4.5 Conclusion

L'analyse topologique effectuée au moyen de la méthode AIM, nous a permis de bien rationaliser les différentes liaisons et confirmer leurs types pour le ligand guanidinate, il est bien clair que d'après les valeurs du laplacien positives et les valeurs de H négatives que les liaisons ytterbium-azote sont identifiées dans la classe III comme des interactions intermédiaires.

La valeur du laplacien de la densité au point critique de la liaison métal-halogène est dans tous les cas positive, et comprise entre 0.13 et 0.16 pour Yb-Cl et 0.06 pour Yb-I; la valeur de H est négative ce qui est un indicateur d'une interaction intermédiaire.

Avec l'apparition des points critiques inattendus indiquant la présence de liaisons, l'étude qualitative effectuée dans ce chapitre nous permet de prévoir des liaisons qui ne sont pas validées par les structures expérimentales ; ceci nous encourage à pousser notre recherche davantage dans ce sens, afin de confirmer ou d'infirmer les résultats trouvés qualitativement.

Bibliographie

- [1] Bentien, A.; Palmqvist, A. E. C.; Bryan, J. D.; Lattner, S.; Stucky, G. D.; Furenlid, L.; Iversen, B. B. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3613.
- [2] Coppens, P. *X-ray charge densities and chemical bonding*, Oxford University Press, Oxford, **1997**.
- [3] Bader. R. F. W. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, 7314.
- [4] Kaharu T., Ishii R., Adachi T., Yoshida T., Takahashi S. *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 687.
- [5] Edelmann. F. T. *Adv. Organomet. Chem.*, **2008**, *57*, 183.
- [6] Edelmann. F. T., D.M.M. Freckmann and H. Schumann, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 1851.
- [7] Bailey. P. J. and S. Pace, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, *214*, 91.
- [8] Edelmann. F. T. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 2253.
- [9] Wedler. M., Noltemeyer. M., Pieper. U., H.-G. Schmidt, D. Stalke and F. T. Edelmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1990**, *29*, 894.
- [10] Dennis Heitmann, Cameron Jones, David P. Mills and Andreas Stasch. ; *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 1877.
- [11] Yingming Yao, Yong Zhang, Qi Shen, and aibe Yu. *Organometallics*, **2002**, *21*, 819.
- [12] Xiaoping Xu, Zhongjian Zhang, Yingming Yao, Yong Zhang, and Qi Shen. *Inorganic Chemistry*, **2007**, *46*.
- [13] Cai, C. X.; Amgoune, A.; Lehmann, C. W.; Carpentier, J. F. *Chem. Commun.* **2004**, 330.
- [14] Yao, Y. M.; Ma, M. T.; Xu, X. P.; Zhang, Y.; Shen, Q.; Wong, W. T. *Organometallics*, **2005**, *24*, 4014.
- [15] Bonnet, F.; Cowley, A. R.; Mountford, P. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9046.
- [16] Yao, Y. M.; Zhang, Y.; Shen, Q.; Yu, K. B. *Organometallics*, **2002**, *21*, 819.
- [17] M. Lein, A. Szabo, A. Kovacs, G. Frenking. *Faraday Discuss.* **2003**, *124*, 365.
- [18] R. F. W. Bader. *Atoms in Molecules : A quantum Theory*. Oxford Univ. Press, 1990.

- [19] (a) Popelier P.L.A., Logothetis G. *J. Organomet. Chem.* **1998**. 555, 101.
(b) Thakur T.S., Desiraju G.R. *J. Mol. Struct. (Theochem.)*. **2007**. 810, 143.
- [20] (a) Macci P., Sironi A. *Coord. Chem. Rev.* **2003**. 238. 383.
(b) Espinosa E., Alkorta I., Elguero J., Molins E. *J. Chem. Phys.* **2002**. 117, 5529.
(c) Mebs S., Henn J., Dittrich B., Paulmann C., Luger P. *J. Phys. Chem. A*. **2009**. 113, 8366.
- [21] Novozhilova I.V., Volkov A.V., Coppens P. *Inorganic Chemistry*. **2004**. 43, 2299.
- [22] Marabello D., Bianchi R., Gervasio G., Cargnoni F. *Acta Cryst A*. **2004**. 60. 494.
- [23] Bader R. F. W, Essén H. *J. Chem. Phys.* **1984**. - 80, 1943.
- [24] Espinosa A., Alkorta L., Elguero J., Molins E. *J. Chem. Phys.* **2002**. 117, 5529.
- [25] Egorova A. N. , Tsirelson V. G. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. **2006**, 51, 941.
- [26] Carles B., Costas M., Poblet J.M., Rohmer M. *et al. Inorg. Chem.* **1996**. 35, 11. 298.

Au cours de ce travail, nous avons effectué pour la première fois une étude théorique sur la structure électronique des complexes d'ytterbium mono et bimétalliques et plus particulièrement à base du ligand guanidinate. L'un des objectifs de ce travail a été de mettre en exergue les spécificités de ce métal. C'est pour cette raison que nous avons établi une étude comparative au sein de la série des lanthanides. Au terme de cette étude, il ressort que le complexe d'ytterbium présente des particularités par rapport aux autres composés étudiés dans le chapitre II. Il se distingue par la composition de ses orbitales frontières HOMO et LUMO, ces dernières présentent un fort caractère métallique. Sachant que toute la réactivité d'un composé est gouvernée par ses orbitales frontières, en particulier la HOMO et la LUMO, en conséquence les orbitales f de l'ytterbium possèdent un rôle important dans la réactivité. Ainsi l'étude des paramètres structuraux a montré que la longueur de la liaison métal-azote calculée est toujours surestimée par rapport aux valeurs expérimentales. Pour le complexe à base d'ytterbium la longueur de la liaison ytterbium-azote calculée se trouve la plus longue de la série, est surestimée par rapport à la valeur expérimentale par 0.09 Å.

Les résultats obtenus dans le chapitre III, fournissent une bonne série de catalyseurs à base d'ytterbium classés en fonction de différents paramètres étudiés. L'analyse géométrique suggère que les structures bidentées sont les plus stables et une structure prismatique trigonale est définie pour la première fois pour les composés: p-toluènesulfonates d'ytterbium $\text{Yb}(\text{TOS})_3$, nitrobenzènesulfonique d'ytterbium $\text{Yb}(\text{NBSA})_3$

et le dodécylsulfate d'ytterbium $\text{Yb}(\text{DOS})_3$. Le degré de torsion, θ peut être corrélé à la réactivité catalytique de la série étudiée. Sur la base de cette analyse, $\text{Yb}(\text{TOS})_3$ avec $\theta = 32,44^\circ$ est le meilleur catalyseur.

L'analyse topologique effectuée dans ce travail, pour les systèmes bimétalliques nous a permis de bien déterminer les différentes liaisons et confirmer leurs types.

Avec l'apparition des points critiques inattendus indiquant la présence de liaisons, l'étude qualitative effectuée dans cette thèse nous permet de prévoir des liaisons qui ne sont pas validées par les structures expérimentales.

Résumé :

Ce manuscrit est consacré à l'étude des propriétés électroniques et structurales ainsi que les propriétés catalytiques des complexes d'ytterbium mono et bimétalliques et l'influence des ligands entourant le métal sur la liaison métal-ligand. Une étude comparative effectuée aux moyens de calculs quantiques en méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité a été entreprise sur une série de complexes de terres rares a montré une spécificité du complexe d'ytterbium par rapport a ses homologues. L'étude des structures électroniques et les propriétés catalytiques d'une famille originale de catalyseurs à base d'ytterbium a permis d'identifier un bon catalyseur avec les meilleurs descripteurs géométriques et quantique. L'application de la méthode AIM pour l'étude des systèmes d'ytterbium bimétallique a montré l'existence des liaisons qui ne sont pas validées par les structures expérimentales.

Abstract

This manuscript is devoted to the study of electronic and structural properties as well as catalytic properties of ytterbium mono and bimetallic complex and the influence of the ligands surrounding the metal on the metal-ligand binding properties. A comparative study means of quantum computation method in DFT was carried out on a series of rare earth complexes showed a specificity of ytterbium complex compared to its counterparts.

The study of electronic structure and catalytic properties of a novel family of ytterbium catalysts is used to identify a good catalyst with the best geometric and quantum descriptors.

The application of the AIM method to the study of bimetallic ytterbium systems showed the existence of bonds that are not validated by the experimental structures.

المخلص:

هذا العمل مخصص لدراسة الخصائص الالكترونية و البنيوية كذلك الخصائص التحفيزية لمعقدات الاتربيوم احادية و ثنائية المعدن و مدى تأثير المرتبطات المحيطة بالمعدن على الروابط المعدنية. كما تطرقنا إلى الدراسة النظرية لمعقد غوانيديئات الاتربيوم و مقارنته ببعض غوانيديئات اللانثيدو. استطعنا من خلال هذه الدراسة الى استخلاص ما يتميز به معقد غوانيديئات الاتربيوم مقارنة بمعقدات غوانيديئات اللانثيد الاخرى.

دراسة البنية الالكترونية و الخصائص التحفيزية لمجموعة من المحفزات التي تحوى الاتربيوم أظهرت محفزا متميزا عن المجموعة المدروسة بخصائص تحفيزية كمية و بنيوية . وأخيرا أعطينا دراسة مفصلة لبنية معقدات الاتربيوم ثنائي المعدن باستعمال نظرية ما يعرف ب" ذرات في الجزيئات" حيث أظهرت هذه الدراسة وجود روابط اضافية بين الذرات لم تظهرها الدراسة التجريبية.