

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE BATNA 1

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE

FILIERE CHIMIE

THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité

Physique, chimie théorique et chimie informatique

Présentée par

M^{elle} LEMMOUCHI MERIEM

Thème

***Etude structurale des triflates des
lanthanides et des actinides***

Soutenue publiquement le 17/10/2016

JURY

DIBI Ammar Prof.-Université de Batna

Président

OUDDAI Nadia Prof.- Université de Batna

Rapporteur

BELLOUM Mohamed Prof.- Université de Batna

Examineur

Zouchoune Bachir Prof.- Université d'Oum El Bouaghi

Examineur

LATELLI Nadjia M.C.- Université de M'sila

Examinatrice

LAKEHAL SALIMA M.C.- Université d'Oum El Bouaghi

Examinatrice

2016/2017

DÉDICACE

A mon père.

A ma mère, l'être qui m'est le plus chère.

*Devant tous les sacrifices que vous avez consentis
pour moi, aucune dédicace ne saurait exprimer la
grandeur des sentiments que j'ai pour vous.*

Que Dieu m'aide pour que je vous comble à mon tour.

A mes sœurs et frères.

A tous ceux qui me sont chers.

Remerciements

Cette thèse a été effectuée au laboratoire «chimie des matériaux et des vivants: Activité, Réactivité» département de chimie, faculté des sciences de l'université de BATNA, sous la direction de Madame OUDDAI Nadia: professeur à l'université de Batna à qui je tiens particulièrement à remercier, pour avoir proposé le sujet et pour avoir dirigé ce travail, elle a été toujours à l'écoute ; très disponible qu'elle veuille trouver ici l'expression de ma sincère gratitude pour ces conseils, sa gentillesse et sa patience durant ces années de thèse ainsi pour le temps qu'elle a bien voulu me consacrer et sans elle cette thèse n'aurait jamais vu le jour.

J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à Monsieur DIBI Ammar, Professeur à l'université de Batna, pour l'honneur qu'il me fait en examinant cette thèse et en présidant le jury.

Je remercie vivement Monsieur BELLOUM Mohamed, Professeur à l'université de Batna, pour avoir bien voulu examiner ce travail.

J'adresse également ma gratitude à Monsieur ZOUCOUNE Bachir professeur à l'université Larbi Ben M'hidi d'Oum El Bouaghi, pour avoir accepté de juger ce travail.

J'exprime également toute mes vifs remerciements à LATELLI Nadja, Maître de conférences à l'université de M'sila qui a accepté de juger ce travail.

Je tiens également à remercier très sincèrement LAKEHAL Salima maître de conférences à l'université Larbi Ben M'hidi d'Oum El Bouaghi, pour l'honneur qu'elle nous a fait en acceptant d'examiner notre travail.

Enfin, j'adresse mes remerciements à tous mes collègues du laboratoire de recherche et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

TABLE DES MATIERES

Liste des abréviations	1
Liste des tableaux	2
Liste des schémas	5
Liste des figures	7
INTRODUCTION GENERALE	8
Chapitre 1 : Etude théorique de l'arrangement structural des complexes triflates des actinides $An(OTf)_3$ où ($An= Th, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk$ et No).	13
I. Introduction	14
II. La présence des actinides	15
III. Les caractéristiques des orbitales f des actinides	16
IV. Spéciation des actinides	17
V. Les structures géométriques des composés de coordination	18
V.1 Coordinance	18
V.2. Les nombres de coordination	19
V.2.1. Complexes de coordination quatre	19
V.2.2. Complexes de coordination cinq	20
V.2.3. Complexes de coordination six	20
V.2.4. Complexes de coordination sept	21
V.2.5. Complexes de coordination huit	21
V.2.6. Complexes de coordination neuf	21
V.2.7. Complexes de coordination plus grande	22
VI. Chimie de Coordination des actinides	24
VII. Méthodes de calcul	25
VII.1. Aperçu historique de la DFT	26
VII.2. Principes de la théorie DFT	27
VII.3. Les différentes approximations de la DFT	28
VII.3.1. LDA ou approximation de la densité locale	28
VII.3.2. GGA ou approximation des gradients généralisée	28
VII.3.3. Les fonctionnelles hybrides	28
VIII. Les descripteurs géométriques $An(OTf)_3$	29
VIII. 1. Les géométries optimisées des $An(OTf)_3$ et leurs paramètres structuraux	30

VIII.2. Classification des géométries des triflates des actinides	35
VIII.2.1. La géométrie idéale de $U(OTf)_3$	35
VIII.2.2. La géométrie Distordue de $No(OTf)_3$	36
VIII.2.3. La géométrie exceptionnelle du $Th(OTf)_3$	36
VIII.3. Les fréquences de vibration de la géométrie idéale et exceptionnelle du prisme trigonal	38
IX. Les descripteurs quantiques	39
IX.1. Les descripteurs de la réactivité	39
IX.1.1. Potentiel chimique électronique	40
IX.1.2. Dureté (Hardness) globale	40
IX.1.3. L'indice d'électrophilie globale	40
IX.2. Analyse des orbitales moléculaire:	43
IX.3. La population des orbitales atomiques des triflates des actinides	49
IX.4. Étude topologique de la densité électronique: analyse QTAIM	50
IX.4. 1. L'analyse topologique de la densité électronique	51
IX.4.2. Chemins de liaisons	52
IX.4.3. Le laplacien de la densité	52
IX.4.4. Caractérisation des points critiques	52
X. L'analyse des charges de Hirshfeld	57
XI. Conclusion	58
Références	59
<i>Chapitre 2 : Etude théorique de l'arrangement structural des complexes triflates des Lanthanides $Ln(OTf)_4$ où ($Ln = La, Ce$ et Lu).</i>	65
I. Introduction	66
II. Généralités sur les lanthanides	66
III. Nature de la liaison métal – ligand	68
IV. Propriétés spectroscopiques des Lanthanides	69
V. Applications des complexes des lanthanides comme catalyseurs	69
VI. Les descripteurs géométriques des $Ln(OTf)_3$:	71
VI.1. Analyse géométrique et structurale	71
VI.2. Calcul des fréquences	74
VI.3. Analyse orbitalaire	76
VI.4. L'analyse des charges de Hirshfeld	79

VI.5. Les descripteurs de la réactivité	80
VI.6. Étude topologique de la densité électronique: analyse QTAIM	83
VII. Conclusion	85
Références	86
Chapitre 3 : Etude théorique de l'arrangement structural des complexes triflates des Actinides $An(OTf)_4$ où ($An= Th, U$ et Pu).	90
I. Introduction	91
II. Origine des actinides dans l'environnement	92
III. Degré d'oxydation des actinides en milieu biologique	93
IV. Les descripteurs géométriques des $An(OTf)_4$	94
IV.1. Analyse géométrique et structurale	94
IV.2. Calcul des fréquences	98
IV.3. Analyse orbitale	99
IV.4. L'analyse des charges de Hirshfeld:	102
IV.5. Les descripteurs de la réactivité	103
IV.6. Étude topologique de la densité électronique: analyse QTAIM	105
V. Conclusion	107
Références	108
Chapitre 4 : Propriétés spectroscopiques des triflates des lanthanides et des actinides $M(OTf)_n$; où ($M= Ce, Th, Np, Pu, Am, Cm$ and Bk); ($n=3$ and 4).	110
I. Introduction	111
II. La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (TD-DFT)	111
II.1. les transitions radiatives	112
II.2. les transitions non radiatives	112
III. Terminologie utilisée en UV	112
III.1. Groupement chromophore	112
III.2. Groupement auxochrome	112
III.3. Effet bathochromique	112
III.4. Effet hyperchromique	112
III.5. Transitions de type (MC) « centrées sur le métal »	113
III.6. Transitions de type (MLCT) « transfert de charge de métal à ligand »	113
III.7. Transitions de type (LLCT) « transfert de charge de ligand à ligand »	113
III.8. Transitions de type (ILCT) « transfert de charge intra-ligand »	114

III.9. Transitions de type (LC) « centré sur le ligand »	114
IV. RÉSULTATS ET DISCUSSION	114
VI.1. Le domaine ultraviolet (UV)	115
VI.2. Le domaine visible	117
VI.3. Le domaine UV- visible- IR	119
V. Conclusion	121
Références	122
CONCLUSION GENERALE	124
Résumé	128

Abréviations

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

ADF: Amsterdam Density Functional.

AIM: Atoms in Molecules.

An: Actinide.

BCP: Bond Critical Point.

DFT: Density Functional Theory.

GGA: Generalized Gradient Approximation.

HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital.

Ln: Lanthanide.

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital.

OTf: Trifluorométhanesulfonate (CF_3SO_3^-).

PW91: Fonctionnelle de corrélation de Perdew et Wang de 1991.

TP: Prisme Trigonal.

TZP: Triple Zeta Polarisée.

ZORA: Zeroth Order Regular Approximation.

μ : Potentiel Chimique Electronique.

η : La Dureté Chimique.

ω : L'electrophilicité Globale.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I. 1 : Les différents polyèdres de coordination.	23
Tableau I. 2 Le nombre des molécules d'eau liées aux actinides et les distances métal-eau.	24
Tableau I. 3: Les paramètres structuraux principaux des géométries des complexes $An(OTf)_3$; où (An= Th, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk et No).	31
Tableau I. 4: Les paramètres structuraux de la géométrie optimisée du ligand OTf.	33
Tableau I. 5: Energie (E), occupation (OCC) et pourcentage atomique (%) de la HOMO-1 et HOMO-2 du ligand OTf.	34
Tableau I. 6: Les descripteurs de la réactivité globale (eV) de $M(OTf)_3$ où (M= La, Ce, Nd, Eu., Gd,Er, Yb, Lu, Th, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk and No).	42
Tableau I. 7: La composition de la HOMO et la LUMO de $An(OTF)_3$ où (An= Th, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk et No).	45
Tableau I. 8: La population des orbitales atomiques de $Th(OTf)_3$ et $U(OTf)_3$ avec un calcul: petit, moyen et grand cœur.	49
Tableau I. 9: La population de l'orbitale atomique de $An(OTf)_3$ avec le calcul moyen cœur. où (An= Th, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk et No).	50
Tableau I. 10 : Les valeurs du calcul QTAIM de $An(OTf)_3$ où (An= Th, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk et No).	55
Tableau I. 11: les valeurs moyennes des charges atomiques de Hirshfeld des complexes $An(OTf)$	57
Tableau II. 1 : Origine du nom des terres rares.	67
Tableau II. 2 : les valeurs principales de la structure hexagonale des complexes $Ln(OTf)_4$; (Ln= La, Ce et Lu).	72

Tableau II. 3: les paramètres structuraux des complexes $\text{Ln}(\text{OTf})_4$; ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$ et Lu).	73
Tableau II. 4: La composition de la HOMO et la LUMO de $\text{Ln}(\text{OTf})_4$ où ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Lu}$).	76
Tableau II. 5 : les charges des Hirshfeld des complexes $\text{Ln}(\text{OTf})_4$ où ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$ et Lu).	79
Tableau II. 6: Les descripteurs de la réactivité globale (eV) de $\text{Ln}(\text{OTf})_4$ où ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$ et Lu).	81
Tableau II. 7 : Les valeurs du calcul QTAIM de $\text{Ln}(\text{OTf})_4$ où ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$ et Lu).	83
Tableau III. 1: les paramètres structuraux des complexes $\text{An}(\text{OTf})_4$ où ($\text{An} = \text{Th}, \text{U}$ et Pu).	95
Tableau III. 2: les paramètres structuraux des complexes $\text{An}(\text{OTf})_4$ où ($\text{An} = \text{Th}, \text{U}$ et Pu).	97
Tableau III. 3: La composition de la HOMO et la LUMO de $\text{An}(\text{OTf})_4$ où ($\text{An} = \text{Th}, \text{U}$ et Pu).	99
Tableau III. 4 : les charges des Hirshfeld des complexes $\text{An}(\text{OTf})_4$; ($\text{An} = \text{Th}, \text{U}$ et Pu).	102
Tableau III. 5: Les descripteurs de la réactivité globale (eV) de $\text{An}(\text{OTf})_4$ où ($\text{An} = \text{Th}, \text{U}$ et Pu).	103
Tableau III. 6 : Les valeurs du calcul QTAIM de $\text{An}(\text{OTf})_4$ où ($\text{An} = \text{Th}, \text{U}$ et Pu).	105
Tableau IV.1: Les absorptions des composés $\text{Th}(\text{OTf})_4, \text{Np}(\text{OTf})_3$ et $\text{Pu}(\text{OTf})_3$ selon le calcul TDDFT.	115
Tableau IV. 2: Les absorptions des composés $\text{Ce}(\text{OTf})_4$ et $\text{Pu}(\text{OTf})_4$ selon le calcul TDDFT.	118

Tableau IV.3: Les absorptions des composés $\text{Am}(\text{OTf})_3$, $\text{Cm}(\text{OTf})_3$ et $\text{Bk}(\text{OTf})_3$ 120
selon le calcul TDDFT.

LISTE DES SCHÉMAS

Schéma I. 1: La géométrie optimisée (TP) de $An(OTf)_3$ où ($An = Th, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk$ et No).	29
Schéma I. 2: La position des atomes de soufre dans la géométrie (TP) dans le cas des $An(OTf)_3$ où ($An = U$ et No).	32
Schéma I. 3 : la forme des orbitales HOMO-1 et HOMO-2 du ligand libre OTf.	34
Schéma I. 4: La géométrie prisme trigonal idéal du complexes $U(OTf)_3$.	35
Schéma I. 5: La géométrie prisme trigonal déformée des complexes $An(OTf)_3$ où ($An = Np, Pu, Am, Cm, Bk$ et No).	36
Schéma I. 6: L'arrangement structurel du triflate de thorium $Th(OTf)_3$.	37
Schéma I. 7: La géométrie prisme trigonal exceptionnelle du complexe $Th(OTf)_3$.	37
Schéma I. 8: Le diagrammes DFT des orbitales moléculaires des complexes $An(OTf)_3$ où ($An = Th, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk$ et No).	46
Schéma I. 9 : la région de la liaison covalente des complexes triflates des actinides $An(OTf)_3$ où ($An = Th, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk$ et No).	48
Schéma I. 10: Représentation des points critiques sur les graphes moléculaires des complexes $An(OTf)_3$ où ($An = Th, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk$ et No).	56
Schéma II. 1: La géométrie optimisée de $Ln(OTf)_4$ où ($Ln = La, Ce$ et Lu).	71
Schéma II. 2 : L'arrangement du polyèdre hexagonal de $Ln(OTf)_4$ où ($Ln = La, Ce$ et Lu).	72
Schéma II. 3: La position des soufres dans les cas des complexes $La(OTf)_4$ et $Ce(OTf)_4$.	74

Schéma II. 4 : la région de la liaison covalente des complexes Ce(OTf) ₄ et Lu(OTf) ₄ .	77
Schéma II. 5: diagramme orbitalaire DFT des composés Ln(OTf) ₄ où (Ln= La, Ce et Lu).	78
Schéma II. 6: Représentation des points critiques sur les graphes moléculaires des complexes Ln(OTf) ₄ où (Ln = La, Ce et Lu).	84
Schéma III. 1: La géométrie optimisée de An(OTf) ₄ où (An = Th, U et Pu).	94
Schéma III. 2 : la position des atomes d'oxygènes par rapport au centre métallique des triflates des actinides An(OTf) ₄ où (An= Th, U et Pu).	96
Schéma III. 3 : la région de la liaison covalente des complexes U(OTf) ₄ et Pu(OTf) ₄ .	100
Schéma III. 4: diagramme orbitalaire DFT des composés An(OTf) ₄ où (An= Th, U et Pu).	101
Schéma III. 5: Représentation des points critiques sur les graphes moléculaires des complexes An(OTf) ₄ où (An = Th, U et Pu).	106
Schéma IV. 1: Les transitions d'excitation pour les complexes Pu(OTf) ₃ , Th(OTf) ₄ et Np (OTf) ₃ calculées par la méthode TD-DFT en phase gazeuse.	117
Schéma IV. 2: Les transitions d'excitation pour les complexes Pu(OTf) ₄ et Ce (OTf) ₄ calculées par la méthode TD-DFT en phase gazeuse.	118

LISTE DES FIGURES

Figure I. 1: Le rayon ionique An^{+3} et la liaison An-O tracés en fonction du numéro atomique des actinides.	33
Figure I. 2: Les spectres de vibration de $U(OTf)_3$ et $Th(OTf)_3$.	38
Figure II. 1: Les spectres de vibration de $Ln(OTf)_4$ où ($Ln= La, Ce$ et Lu).	75
Figure II. 2: les niveaux des énergies LUMO des complexes $L(OTf)_n$ où ($Ln= La, Ce$ et Lu et $n= 3$ et 4).	82
Figure III. 1: Les spectres de vibration de $An(OTf)_4$ où ($An= Th, U$ et Pu).	98
Figure III. 2: les niveaux des énergies LUMO des complexes $An(OTf)_n$ où ($An= Th, U$ et Pu et $n= 3$ et 4).	104
Figure IV.1 : les différentes propriétés des spectres UV-visible	113
Figure IV. 2: Les spectres d'absorption UV des complexes $Np(OTf)_3$, $Pu(OTf)_3$ et $Th(OTf)_4$	116
Figure IV. 3: Les spectres d'absorption UV des complexes $Pu(OTf)_4$ et $Ce(OTf)_4$.	119
Figure IV. 4: Les spectres d'absorption UV des complexes $Am(OTf)_3$, $Cm(OTf)_3$ et $Bk(OTf)_3$	121

INTRODUCTION

GÉNÉRALE

Introduction Générale :

Notre projet de recherche s'inscrit dans le cadre de la continuation des travaux déjà effectués sur les triflates des lanthanides au sein du laboratoire : chimie des matériaux et des vivants: activité, réactivité de l'université Hadj Lakhdar - Batna. L'idée centrale de nos travaux est de trouver des différences entre les triflates des actinides et ceux des lanthanides, de point de vue aussi bien structural que propriétés.

Les deux familles présentent effectivement des fortes analogies dans leurs propriétés chimiques, leur différenciation est hautement souhaitable et pourrait être utile dans divers domaines [1, 2].

Les triflates métalliques constituent des acides de Lewis dont la force est supérieure à celle des acides de Lewis les plus classiques, ils peuvent être considérés comme des superacides. En 1991 apparaissent les premiers acides de Lewis tolérants, non réactifs à l'humidité, thermiquement stables et solubles dans les solvants organiques, sont: les triflates de lanthanides et des actinides [3, 4].

Les réactions catalysées par les acides de Lewis sont d'un grand intérêt, car elles permettent des réactivités et des sélectivités intéressantes sous des conditions douces [5- 7].

Et sont de bons précurseurs dans les synthèses organique et organométallique, comme (Diels-Alder et Friedel-Crafts...). Ils sont également utilisés dans l'industrie nucléaire [8].

La connaissance d'une structure géométrique est un point crucial pour la compréhension de ses propriétés de ce fait notre travail vise à corréler les descripteurs géométriques à la propriété catalytique de ces derniers.

La DFT conceptuelle nous procure la possibilité de lier les descripteurs quantiques à l'acidité des triflates des lanthanides et des actinides.

D'une manière générale, les complexes triflates des lanthanides et actinides, possèdent une chimie structurale riche et des propriétés magnétiques et électrochimiques attrayantes, ce qui pourrait conduire au développement de nouveaux matériaux fonctionnels [9]. Selon les récentes données disponibles; plusieurs composés des triflates des actinides ont été rapportés [10- 13].

Notre intérêt vise l'étude des triflates des lanthanides et des actinides du type : $M(OTf)_n$ où ($M = La, Ce, Gd, Yb, Lu, Th, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk$ et No); $n = (3 \text{ et } 4)$. Ces complexes étudiés se composent de structures synthétisées et déterminés aux rayons X [14- 18] et d'autre hypothétiques.

L'étude rationnelle du mode de coordination du ligand triflate au métal sera effectuée aux moyens de calculs quantiques basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres. Le premier chapitre est consacré à l'étude structurale des triflates des actinides $An(OTf)_3$ où ($An = Th, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk$ et No), suivie par une étude comparative avec les triflates des lanthanides étudiés auparavant.

Dans le second chapitre, une étude effectuée sur les composés $Ln(OTf)_4$ où ($Ln = La, Ce$ et Lu) , afin de voir l'effet de l'ajout d'un ligand OTf sur les propriétés structurales et réactives de ces complexes.

Le troisième chapitre de ce mémoire est une analyse rationnelle de la structure électronique des triflates des actinides $An(OTf)_4$ où ($An = Th, U$ et Pu).

Pour le dernier chapitre nous nous sommes penchés sur les propriétés spectroscopiques des triflates des lanthanides et des actinides $M(OTf)_n$; où ($M = Ce, Th, Np, Pu, Am, Cm$ and Bk); ($n=3$ and 4).

Enfin, ce manuscrit se termine par une conclusion qui évoque les principaux résultats obtenus et leurs apports significatifs sur ce vaste domaine de recherche et quelques perspectives.

Références

- [1] C. Piguet, J. C. G. Bünzli, *Chem. Soc. Rev.* 28 (1999) 347.
- [2] K. A. Gschneidner, Jr. L. Eyring, G. R. Choppin, G. H. Lander, Elsevier Science. Amsterdam. 18 (1994).
- [3] N. Sabbatini, M. Guardigli, J. M. Lehn, *Coord. Chem. Rev.* 123 (1993) 201–228.
- [4] J. C. G. Bünzli, C. Piguet, *Chem. Soc. Rev.* 34 (2005) 1048–1077.
- [5] D. Schinzer, *Selectivities in Lewis acid promoted reactions*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. (1989).
- [6] H. Yamamoto, *Lewis acids in organic synthesis*, Vols 1-2, Wiley-VCH: Weinheim. (2000).
- [7] S. Kobayashi, *Synlett.* (1994) 689; F. T. Edlmann, *New. J. Chem.* 19 (1995) 535; H. Schumann, J. A. Meese-Marktscheffel, A. Dietrich, F. H. G'orlitz, *J. Organomet. Chem.* 299 (1992) 430.
- [8] G. A. Lawrance, *Chem. Rev.* 17 (1986) 86.
- [9] *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 7574–7578.
- [10] E. N. Rizkalla, G. R. K. A. Gschneidner, Jr. L. Eyring, G. R. Choppin, G. H. Lander. Elsevier Science. Amsterdam. (1994) 529–558.
- [11] S.A. Cotton, *lanthanide and actinide chemistry- inorganic chemistry.* (2006) 193.
- [12] K. Lyczko, *al. Inorganic Chemistry Communications.* 24 (2012) 234–236.
- [13] *Eur. J. Inorg. Chem.* (1999) 2005-2007.

[14] J.C. Berthet, M. Nierlich, M. Ephritikhine, *C. R. Chimie.* 5 (2002).

[15] A. K. Nezhad, R. F. Alamdari, *Tetrahedron.* 57 (2001) 6805- 6807.

[16] L. Alamos, P. Mary, New of the Chemistry Division, L. J. Sonnenberg, E. B. Bursten, Homoleptic nine-coordinate An(III) and Ln(III) complexes Classic high-symmetry species that advance our understanding of f-element structure, bonding. (2004).

[17] J. C. Berthet, M. Lance, M. Nierlich, M. Ephritikhine, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1998) 1373.

[18] C. Apostolidis, B. Schimmelpfennig, N. Magnani, P. Lindqvist-Reis, O. Walter, R. Sykora, A. Morgenstern, E. Colineau, R. Caciuffo, R. Klenze, R.G. Haire, J. Rebizant, F. Bruchertseifer, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 6343–6347.

Chapitre 1

*Etude théorique de l'arrangement structural
des complexes triflates des actinides $An(OTf)_3$
où ($An = Th, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk$ et No).*

I. Introduction

La chimie de coordination a trouvé l'expression pour expliquer les substances chimiques que nous envisageons aujourd'hui comme extrêmement simple, cependant qu'on appelait auparavant "composés complexes" [1] à cause de la consternation que leur existence générait dans l'esprit des chimistes au début du 20ème siècle; car ces substances sont stables et en même temps ce sont des combinaisons de composés chimiques indépendamment stables.

Le nombre de contacts ou de voisinages immédiats entre particules est un paramètre fondamental de la structure des liquides et des solides amorphes [2- 6] ainsi que des matériaux granulaires [7- 8]. Beaucoup de travaux récents abordent cette question sous l'angle du calcul du nombre de coordination d'après des modèles théoriques fondés sur des postulats assez divers [5, 7, 9 et 10].

Les chimistes de coordination se sont concentrés sur l'étude de la formation, la réactivité et la structure d'architectures moléculaires d'un centre métallique et de ses coordinats. La coordination au métal modifie très profondément les propriétés électroniques du ligand, transformant ainsi complètement sa réactivité. On ne connaît que très peu des composés organométalliques d'occurrence naturelle [11], tandis que les dérivés M-O ou M-N sont de légion. La plupart des composés organométalliques ont des propriétés physiques semblables à celles des composés organiques plutôt qu'à celles des composés inorganiques. Un grand nombre d'entre eux possèdent des structures moléculaires non compactes et de ce fait existent aux températures ordinaires sous forme de cristaux [12].

L'étude de la chimie de coordination des actinides a été limitée par un certain nombre de facteurs ; le rayonnement, la toxicité, les très petites quantités disponibles et la demi-vie des actinides qui est très courte. La grande majorité des études ont rapporté concerné les métaux : le thorium et l'uranium, ce dernier en particulier, est le métal le moins radioactif de la série et facile à manipuler [13].

Le succès de la modélisation des ions des actinides en solution commence avec une compréhension détaillée de la direction des interactions entre les ions et les molécules des ligands. Le niveau de compréhension nécessaire à cette modélisation peut considérablement bénéficier de l'étude de la liaison électronique, les propriétés structurales et spectroscopiques et la chimie de coordination bien définies des complexes des actinides [14].

Dans ce chapitre, notre étude a été focalisé sur les propriétés structurales des triflates des actinides à l'aide des calculs théoriques en utilisant le logiciel ADF, avec une aperçue profonde sur les différentes propriétés structurales et les modes de coordination ont été présentées.

II. La présence des actinides

Les actinides (An) correspondent aux éléments de la ligne 7 de la classification périodique. Ils possèdent comme orbitales de valence, les orbitales 5f et 6d, et présentent de nombreux degrés d'oxydation (de III à VII) et donc une chimie riche et complexe tant au niveau des phases liquides que des phases solides. Certains actinides présentent de plus la particularité de ne pas exister sous forme d'ions simples An^{P+} mais de s'associer à de l'oxygène pour former An_2O^{2+} c'est le cas de l'uranium, du neptunium ou du plutonium au degré VI qui forment de tels ions actinyle. Les ions actinide, comme de nombreux ions en chimie, peuvent, pour un degré d'oxydation donné, se trouver dans des symétries différentes [15].

Les premiers composés de l'uranium et du thorium ont été découverts en 1789, la plupart de ces éléments sont des produits fabriqués en 20ème siècle. Le thorium et l'uranium ont une longue durée de vie et présentent dans la terre en quantités importantes, mais pour des raisons pratiques, l'actinium et le protactinium se produisent dans la nature en très petites quantités, tandis que des quantités microscopiques de plutonium, générés par capture de neutrons par l'uranium. Toutes les actinides sont radioactifs, parfois intensément;

cela nécessite un soin particulier à leur manipulation, et la radioactivité joue souvent un part à leur chimie [16].

III. Les caractéristiques des orbitales f des actinides

Pour les actinides il existe une compétition entre les configurations $5f^n 6d^0 7s^2$, $5f^{n-1} 6d^1 7s^2$ et $5f^{n-2} 6d^2 7s^2$. Pour les éléments de la première moitié de la série le passage de 5f à 6d est plus aisé que pour les lanthanides (4f→5d). Il s'en suit une plus grande tendance à “fournir” des électrons liants [17].

Pour les éléments qui se trouvent au début de la série des actinides, les électrons dans les orbitales 6d sont plus faibles en énergie que les orbitales 5f, et ça c'est clair à partir des configurations électroniques de l'état fondamental des atomes des actinides, qui montrent que les orbitales 6d sont remplies avant 5f. Les orbitales 5f commencent à être remplies au niveau de protactinium.

Les orbitales 5f ne sont pas protégés par les sous-couches remplies 6s et 6p comme les orbitales 4f des lanthanides qui sont (protégés par les sous-couches 5s et 5p correspondant). En outre, l'écart énergétique entre les configurations $5f^n 7s^2$ et $5f^{n-1} 6d^1 7s^2$ est inférieure à celui des lanthanides.

Les orbitales 5f sont plus perturbées dans la liaison, mais la dégénérescence des électrons de 5f, 6d, et 7s signifie que plusieurs électrons extérieurs peuvent être impliqués dans la formation des composés.

Cependant, les énergies des orbitales 5f chutent rapidement avec l'augmentation de nombre atomique, de sorte que les structures électroniques des actinides ultérieurs et leurs ions deviennent de plus en plus comme ceux des lanthanides [18].

Les orbitales 5f sont plus étendues vers les orbitales 6s et 6p que ne le sont les orbitales 4f vers les orbitales 5s et 5p. Ceci induit, dans certains cas, une contribution covalente aux liaisons ioniques. Ainsi dans UF_3 il existe un faible recouvrement entre les orbitales 5f et les orbitales des atomes de fluor (ce qui n'existe pas avec le néodyme). Pour la même raison les propriétés magnétiques des actinides sont influencées par les ligands. Le rayon ionique des actinides est plus élevé que celui des lanthanides. Ils présenteront en général des valences plus élevées. La seconde moitié de la série des actinides ressemble beaucoup plus aux lanthanides [17].

IV. Spéciation des actinides [15]

Il existe ainsi de multiples possibilités de coordination tant en solution qu'à l'état solide. La spéciation, c'est-à-dire la connaissance du degré d'oxydation et de la nature du polyèdre de coordination d'un élément, fait donc partie des données fondamentales pour le physico-chimiste qui étudie les propriétés de ces radionucléides en phase condensée (composés solides, solution, milieux fondus). En chimie moléculaire des cations actinide ou en chimie du solide des composés contenant des actinides, la compréhension des modes de liaison est donc fondamentale pour la connaissance des propriétés complexes des orbitales 5f. Au-delà des données structurales, point de départ élémentaire pour une meilleure compréhension des modes de liaison, les propriétés électroniques et plus particulièrement celles des états de valence s'avèrent indispensables.

Cependant, bien que la nature de la liaison soit une grandeur nécessaire à la compréhension du comportement de ces éléments, elle est difficilement accessible par l'expérience et par nature peu quantifiable. En effet, elle dépend de plusieurs paramètres interdépendants comme l'extension des orbitales impliquées dans cette liaison

(ionocovalence), la nature des ligands, l'état de valence de l'actinide, la symétrie du polyèdre de coordination.

La connaissance de la structure électronique de l'ion métallique en relation avec son environnement est ainsi tout à fait nécessaire. Ce problème est assez général en chimie et assez bien maîtrisé pour les « éléments légers » de la classification périodique. Il est en revanche terriblement compliqué dans le cas des actinides en raison de la complexité de leur structure électronique induisant une grande richesse de degrés d'oxydation.

Pour mieux comprendre l'arrangement structural et le type de coordination il faut d'abord connaître :

V. Les structures géométriques des composés de coordination

V.1 Coordinance

Un composé de coordination ou un complexe résulte de l'association d'un cation métallique central et un certain nombre de molécules neutres ou d'ions; appelés ligands. Alfred Werner est considéré comme le fondateur de la chimie de coordination. C'est en 1893 que Werner eut l'inspiration que le nombre de groupement fixés sur l'ion métallique n'est pas forcément égal à son nombre d'oxydation [19]. D'où les trois postulats qu'il proposa :

Les métaux possèdent deux types de valence, la valence primaire qui correspond à la formation de l'ion et une valence secondaire, qui correspondent au nombre de groupements fixés sur l'ion métallique.

- La valence primaire est satisfaite par des ions. Par exemple, dans la solution de chlorure de cobalt dans l'ammoniaque $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ il y a trois ions chlorures Cl^- .
- La valence secondaire est satisfaite par des ions (positifs ou, le plus souvent, négatifs) ou par des molécules. Dans l'exemple précédant les six molécules d'ammoniac.

Il a de plus émis l'hypothèse, quel que soit l'élément, ses valences primaires et secondaires pouvaient varier indépendamment.

Le terme de valence secondaire a maintenant été remplacé par coordinence et celui de valence primaire par degré d'oxydation, mais à part cela l'idée de Werner reste essentiellement inchangée, son œuvre lui a valu le prix Nobel de chimie en 1913. Bien que non exhaustive, les ions des composés de coordination n'ont pas de coordinence fixe. Il faut insister sur le fait qu'il existe en général peu de relation entre la formule empirique d'un composé et la coordinence ou la géométrie de l'espèce complexée qu'elle décrit [19].

V.2. Les nombres de coordination

Les nombres de coordination et les géométries associées sont conditionnés essentiellement par les interactions électrostatiques et stériques entre le cation métallique et les ligands [20, 21]

D'un point de vue électrostatique, ces ions très durs vont accommoder un grand nombre d'atomes donneurs (de 8 à 9), de façon à minimiser l'énergie électrostatique.

D'un autre côté, minimiser les contraintes stériques est également très important. Un ligand multi-denté donné peut imposer une coordination particulière autour de l'ion. Les nombres de coordination variant entre 3 et 14 peuvent être observés à l'état solide, mais les plus fréquents se situent entre 6 et 10. Les polyèdres de coordination associés sont souvent déformés par rapport aux polyèdres modèles.

Les différents types de coordination sont présentés ci dessous

V.2.1. Complexes de coordination quatre:

La coordinence quatre est très courante. Les complexes avec cette coordinence présentent deux arrangements des ligands possibles : tétraédrique ou plan carré.

❖ La géométrie tétraédrique: correspond à l'état d'hybridation sp^3 . On la trouve à la fois pour les métaux de transition de la droite du bloc d et les autres éléments du groupe

principal. En 1969 Brunner a préparé le premier complexe asymétrique tétraédrique : $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{CO})(\text{NO}))^+]$ où le ligand cyclopentadiényl est considéré monodenté [22].

❖ La géométrie plane carrée :

Se retrouve presque uniquement dans les complexes de métaux de transition. Cet arrangement correspondant à l'état d'hybridation dsp^2 , il est fréquent et dominant pour les ions de la deuxième et de la troisième série possédant une configuration d^8 : rhodium(I), iridium(I), palladium(II), platine(II) et or(III) [23].

V.2.2. Complexes de coordination cinq:

Moins courant que quatre, mais quand même très important. Il existe essentiellement deux formes de géométries :

❖ Bipyramide à base triangulaire :

Trois ligands forment un triangle équilatéral (ligands équatoriaux). Le métal se situe au centre de ce triangle. Les deux derniers ligands (ligands axiaux) se situent perpendiculairement au plan précédent.

❖ Pyramide à base carrée :

Quatre ligands forment un carré (ligands équatoriaux). Le métal se situe au centre de ce carré. Le dernier ligand (ligand axial) se situe perpendiculairement au plan précédent.

De nombreux exemples de coordination cinq ont été mis en évidence et il est clair à présent que cette coordination est beaucoup plus fréquente qu'on ne le pensait, mais elle est souvent déformée [19].

V.2.3. Complexes de coordination six:

Est la plus courante. Elle correspond à une géométrie octaédrique, rarement à une géométrie trigonale prismatique. Il est important de remarquer que l'on trouve la géométrie

octaédrique aussi bien dans les complexes des métaux de transition que dans ceux des éléments des groupes principaux. Cette coordination est moins fréquente pour les lanthanides et les actinides. Dans l'octaèdre, les ligands se situent au centre des faces d'un cube, le métal se trouvant au centre de ce cube.

On trouve la configuration trigonale prismatique dans quelques complexes possédant des ligands soufrés comme $[\text{Re}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_3]$. L'exemple le plus caractéristique de cette forme de coordination six est le complexe $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$ [24].

V.2.4. Complexes de coordination sept:

Une géométrie principale est adoptée par les complexes de coordination sept ; prisme trigonal capé (trigonal prismatique a une face centrée). Il y a d'autres géométries; octaèdre à face centrée, et bipyramide pentagonale.

V.2.5. Complexes de coordination huit:

Il existe essentiellement deux configurations habituelles de huit ligands autour d'un atome central, l'antiprisme à base carré et le dodécaèdre. La disposition de huit ligands aux coins d'une boîte à base carrée n'est pas nécessairement cubique. Si les ligands du haut de la boîte sont tournés de 45° par rapport à l'axe de rotation 4, il en résulte un antiprisme carré.

Les complexes suivants présentent la configuration dodécaèdre:

$\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $[\text{n-Bu}_4\text{N}]_3\text{Mo}(\text{CN})_8$ [25] et $[\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_2]\text{Mo}(\text{CN})_8$ [26]. L'antiprisme à base carré est adopté par : $\text{H}_4\text{W}(\text{CN})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [27] et par $\text{H}_4\text{W}(\text{CN})_8 \cdot 4\text{HCl} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [28].

V.2.6. Complexes de coordination neuf: [29, 30]

L'arrangement le plus favorable de neuf atomes autour d'un métal central est sous deux formes : prisme trigonal tricoiffé et antiprisme carré cappé.

De nombreux sels hydratés des lanthanides (par exemple $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$) adoptent cette coordination. On la trouve également dans les réseaux cristallins des sels tels que PbCl_2

et UCl_4 . Un autre mode possible de la coordinance neuf est l'antiprisme carré qui à été observé dans le complexe $[\text{Th}(\text{CF}_3\text{COCHCOCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]$.

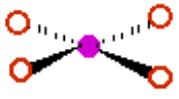
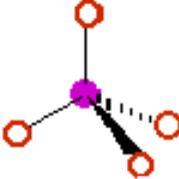
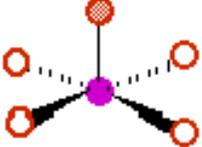
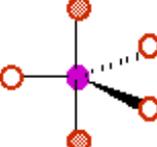
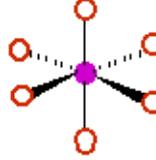
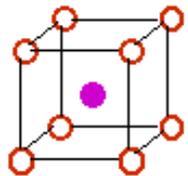
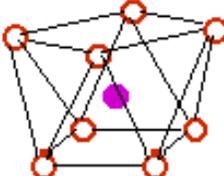
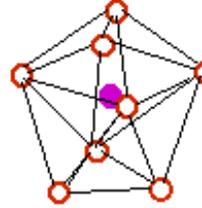
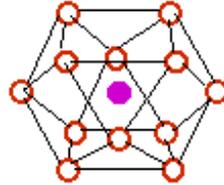
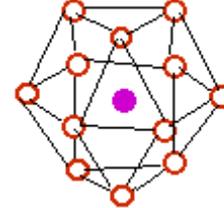
V.2.7. Complexes de coordination plus grande : [29, 30]

Trois structures symétriques de coordinance dix avec une énergie presque égale sont l'antiprisme carré tel que le complexe $\text{K}_4[\text{Th}(\text{O}_2\text{CCO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, le prisme trigonal et le tétradécaèdre. Ces géométries sont plus stables que l'antiprisme pentagonal, le prisme pentagonal et le prisme carré.

La coordinance onze est très rare, par contre la coordinance douze existe et sa géométrie se présente sous forme de l'icosahédon et le cubooctahédon. L'ion $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{-3}$ possède la géométrie d'un icosaèdre tordue [31].

Un nombre plus élevé de coordination, jusqu'à seize, sont connus, en particulier parmi les composés organométalliques et les borohydrides.

Le tableau I. 1 donne les polyèdres de coordination rencontrés dans les complexes, et résume les coordinances mentionnés précédemment.

Tableau I. 1: Les différents polyèdres de coordination.							
Coordinance	4		5		6	7	
Polyèdre	Plan carrée	tétraédrique	Pyramide à base carrée	Bipyramide trigonale	octaédrique	Prisme trigonale	Prisme trigonal capé
							
Coordinance	8			9	12		
Polyèdre	cubique	Anti prisme à base carrée	dodécaédrique	Prisme trigonal tri- capé	cuboctaédrique	Anti- cuboctaédrique	
							

VI. Chimie de Coordination des actinides

Comme pour les lanthanides, les complexes des actinides présentent un nombre élevé de coordination. L'étude des ions aqueux des actinides fait une comparaison intéressante [32]

Tableau I. 2: Le nombre des molécules d'eau liées aux actinides et les distances métal-eau^a. a: L'incertitude du nombre d'hydratation est généralement de l'ordre de 1.

Etat d'Ox		Th	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf
6	MO ₂ ²⁺		5.0	5.0	6.0			
	M-OH ₂ (Å)		2.40	2.42	2.40–2.45			
5	MO ²⁺			5.0	4.0			
	M-OH ₂ (Å)			2.50	2.47			
4	M ⁴⁺	10.0	9.0; 10.0	11.2	8 ou 9			
	M-OH ₂ (Å)	2.45	2.51;	2.40	2.39			
			2.42					
3	M ³⁺		9 ou 10	9 ou 10	10.2	10.3	10.2	8.5 ± 1.5
	M-OH ₂ (Å)		2.61	2.52	2.51	2.48	2.45	2.4

Le meilleur ion aqueux est l'ion uranyle hydraté [UO₂(OH₂)₅]²⁺ (voir tableau I. 2) qui a été isolé de plusieurs sels étudiés par des méthodes de diffraction ainsi que des procédés d'absorption des rayons X (EXAFS). Cependant, les ions [MO₂(aq)]²⁺ et [MO₂(aq)]⁺ où (M= Np, Pu) et (M = U, Np, Pu) respectivement sont existés. Les nombres de coordination des actinides hydratés An⁺³ semblent être supérieures à ceux des ions Ln³⁺, et ceci s'explique par les rayons ioniques légèrement les plus élevée dans le cas des ions des actinides. L'un des ions aqueux [Pu(H₂O)₉]³⁺ qu'est caractérisé par sa géométrie trigonal prismatique, ressemblant fortement à la série des lanthanides correspondant [32].

La corrélation entre les structures géométriques des deux familles triflates des actinides (An) et des lanthanides (Ln) et en particulier le mode de la liaison entre les métaux et les oxygènes des ligands OTf s'avère un délicat problème pour la séparation entre les similitudes topologique de ces complexes, pour cela dans ce chapitre nous avons utilisés les méthodes de calcul suivantes et nous avons focalisé sur les propriétés géométriques des triflates des actinides afin de résumer les déférences obtenus.

VII. Méthodes de calcul

Pour ce manuscrit, les méthodes de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont actuellement le meilleur choix pour tous les calculs de la structure électronique des complexes des triflates des lanthanides et des actinides. Ces méthodes ont montré leur efficacité pour le calcul des complexes de grande taille, comportant quelques centaines d'atomes. Ces méthodes donnent dans des temps de calculs relativement raisonnables des résultats satisfaisants. Dans ce memoire tous les calculs ont été réalisés à l'aide du programme ADF (Amsterdam Density Functional) mis au point par Baerends et al.[33].

La corrélation électronique a été traitée au sein de l'approximation du gradient général avec la fonctionnelle de Perdew et Wang PW91 [34]. Les configurations électroniques des atomes ont été décrites par les orbitales de type Slater (STO) où la base de H 1s, 2s et 2p de C, F et O, 3s et 3p pour S, augmentée par la fonction de polarisation 2p single ζ pour l'atome de H avec la fonctionnelle polarisée 3d single ζ pour C, F et , O et la fonction polarisée 4p single ζ pour S. La base atomique du lanthanide et actinide est la suivante: triple ζ - STO pour les orbitales de valences 5f, 4f, 5d et 6s, l'approximation des cœurs gelés a été appliquée pour les orbitales de cœur de tous les atomes. Nous avons mis en œuvre dans notre étude théorique, la DFT relativiste dans l'Approximation Régulière d'Ordre Zéro (ZORA) [35]. Le paramètre d'intégration et le critère de convergence de l'énergie ont été mis à 6 et 10^{-3} ua, respectivement. Les optimisations de géométrie sont

réalisées en phase gazeuse sans contraintes de symétrie. Les fréquences de vibration sont systématiquement calculées.

Tous ces critères sont appliqués sur la géométrie des triflates des actinides, ont donné leurs arrangements structuraux comparables à ceux obtenus avec les triflates des lanthanides [36].

Les propriétés physiques et chimiques d'une molécule sont fortement liées au nombre d'électrons de valence et à l'arrangement structural. Les chercheurs s'intéressant à la chimie de coordination font alors appel à des règles empiriques et des outils théoriques de simulation qui leur permettent de calculer avec précision les propriétés des molécules en fonction de leur structure. Pour les triflates des actinides $An(OTf)_3$ nous avons appliqué différentes méthodes théoriques, parmi ces outils théoriques ; la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) que l'on va donner un aperçu avant de commencer l'analyse structurale des complexes triflates des actinides.

VII.1. Aperçu historique de la DFT

La théorie de la fonctionnelle de la densité a pour objet de décrire un système en considérant la densité $\rho(r)$ comme variable de base. Ainsi le problème à n électrons est étudié dans l'espace de $\rho(r)$ qui est de dimension 3 au lieu de l'espace de dimension $3n$ de la fonction d'onde ψ . Les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent L. H. Thomas et E. Fermi en 1927 [37].

Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée en supposant la densité électronique homogène. Ce modèle a été amélioré par P. A. Dirac en 1930 [37] avec un terme d'échange. Un peu plus tard, en 1951 J. C. Slater [37] proposa un modèle basé sur l'étude d'un gaz uniforme améliorée avec un potentiel local. Cette méthode, appelée Hartree-Fock-Slater ou $X\alpha$, fut essentiellement

utilisée en physique du solide dans les années 70. Mais la DFT a véritablement commencé avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [38] qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité.

Alors que le premier réussit applications de DFT pour la recherche sur la structure électronique moléculaire a commencé à apparaître dans les années 90 avec le développement des fonctionnels d'échange et de corrélation [37, 39- 41], les plus précises et les plus rapides pour le calcul des propriétés électroniques de grands systèmes moléculaires ou a été introduite dans le code Gaussienne. Enfin nous signalons par le prix Nobel qui a été attribué à Kohn et à Pople [42, 43] en 1998 dans le cadre de développement de cette méthode.

VII.2. Principes de la théorie DFT :

La fonctionnelle de la densité électronique, telle qu'elle est utilisée aujourd'hui, est en fait basée sur les théorèmes publiés en 1964 par Hohenberg et Kohn [38]. Le premier théorème a comme conséquence que l'énergie de l'état fondamental d'un système ne dépend que de sa densité électronique. Le deuxième théorème qui montre que l'énergie de l'état fondamental est donnée par la densité électronique exacte [38], permet la mise en œuvre du principe variationnel. Cependant, ces théorèmes ne permettent pas pour autant des calculs précis. En particulier, l'énergie ne peut pas être calculée de façon exacte, car l'expression de la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ n'est pas connue. La méthode de Kohn et Sham, proposée en 1965, permet de remédier à ce problème [44]. Ces auteurs considèrent un système fictif d'électrons non interagissant ayant la même densité électronique que le système réel étudié. Cette méthode propose de calculer l'énergie cinétique notée $T_s[\rho]$ à partir des spin-orbitales φ_i de ce système fictif.

VII.3. Les différentes approximations de la DFT :

Comme c'est le problème de la fonction de corrélation et d'Exchange reste toujours délicat l'utilisation des approximations est toujours demandable et pour cela des nouvelles approximations ont été trouvées avec la DFT. D'après Ziegler les fonctionnels d'énergie d'échange-corrélation ont été classifiés en trois générations.

VII.3.1. LDA ou approximation de la densité locale :

L'approximation de la densité locale LDA (de l'anglais Local Density Approximation) proposée par Kohn et Sham, en 1965 [44] est basée sur le modèle du gaz uniforme d'électrons.

VII.3.2. GGA ou approximation des gradients généralisée :

Cette deuxième génération de fonctionnelle introduit donc une information sur le gradient de la densité. La première amélioration que l'on puisse apporter à la méthode LDA consiste donc à exprimer la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation en fonction de la densité électronique et de son gradient. Cette technique est appelée « approximation de l'expansion du gradient » (**GGA**).

De nombreuses fonctionnelles ont été développées depuis, tant pour l'échange que pour la corrélation. Parmi les plus connues et les plus utilisées on peut citer les fonctionnelles d'échange de Becke (B88) [45]. Pour la corrélation, on a les fonctionnelles de Perdew (P86) [46], de Lee, Yang et Parr (LYP) [47] et de Perdew et Wang (PW91) [48, 37]. Pour nos calculs on a utilisé la PW91 (Perdew Wang 91).

VII.3.3. Les fonctionnelles hybrides

Les fonctionnels hybrides sont des fonctionnels d'énergie qui contiennent les deux types : l'échange de DFT (c-à-d. une pièce de LDA et une pièce de GGA) et un type de Hartree-Fock d'échange calculé à partir des orbitales. L'utilisation de la partie d'échange HF

associée aux fonctionnelles GGA fournit des résultats comparables à ceux de l'approximation des gradients généralisés.

La première fonctionnelle de ce type a été proposée par Becke, et des gradients généralisés. La première fonctionnelle de ce type a été proposée par Becke, et contient 50 % d'échange HF, la fonctionnelle de ce type actuellement la plus utilisée est celle connue sous le nom B3LYP [37, 49].

La méthode DFT appliquée sur une série des triflates des actinides $An(OTf)_3$ a permis de classer les résultats obtenus en deux catégories ; la première catégorie présente les descripteurs géométriques de cette famille et la deuxième est pour les descripteurs quantiques.

VIII. Les descripteurs géométriques des $An(OTf)_3$:

L'arrangement spatial des atomes dans les complexes $An(OTf)_3$ forme un prisme trigonal avec un nombre de coordination égal à six et les trois ligands [OTf] sont bidentés (voir Schéma I.1).

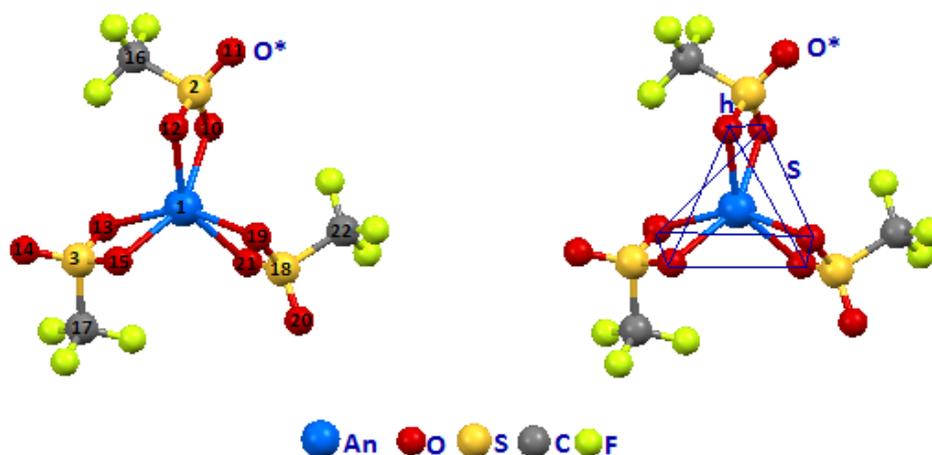


Schéma I. 1: La géométrie optimisée (TP) de $An(OTf)_3$ où ($An = Th, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk$ et No). $O^* =$ l'atome libre.

VIII. 1. Les géométries optimisées des $An(OTf)_3$ et leurs paramètres structuraux :

Les paramètres géométriques de $An(OTf)_3$ sont résumés dans le tableau I. 3. Les longueurs de la liaison An-O sont comprises entre 2,37 Å et 2,46 Å, ces valeurs se trouvent dans la gamme des valeurs obtenues expérimentalement par d'autres équipes de chercheurs [50- 55] ; par exemple dans le cas des complexes $U(OTf)_3(OPPh_3)$ [56] et $U(C_5H_5)_3(OTf)(CNtBu)$ [57], où le ligand [OTf] est monodenté, la longueur de la liaison U-O est de 2.446Å , 2.485Å respectivement . Dans le composé $U(C_5Me_5)_2(OTf)_2(OH_2)$ [58] deux valeurs de longueur de liaison U-O (2.361 et 2.401 Å) sont obtenues. La différence entre les distances (An-O) dépend de la différence des rayons ioniques des centres métalliques et leurs électronégativités proposées par Allerd Rochow et al. [58].

Tableau I. 3: Les paramètres structuraux principaux des géométries des complexes An(OTf) ₃ ; où (An= Th, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk et No).								
An(OTf)₃	Th	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	No
<u>Les liaisons An-O (Å)</u>								
An-O10	2.45	2.41	2.41	2.39	2.39	2.40	2.39	2.42
An-O12	2.45	2.41	2.40	2.42	2.42	2.38	2.38	2.42
An-O13	2.46	2.41	2.41	2.40	2.38	2.40	2.39	2.42
An-O15	2.46	2.41	2.42	2.41	2.40	2.40	2.38	2.42
An-O19	2.43	2.41	2.42	2.42	2.42	2.38	2.37	2.42
An-O21	2.46	2.41	2.41	2.39	2.39	2.40	2.39	2.42
<u>Les distances An-S (Å)</u>								
An-S2	3.08	3.03	3.01	3.01	3.01	3.00	2.98	3.01
An-S3	3.09	3.03	3.02	3.01	3.00	3.00	2.98	3.01
An-S18	3.06	3.03	3.02	3.01	3.01	3.00	2.99	3.01
<u>Les distances An-O*</u>								
An-O11	4.30	4.22	4.21	4.23	4.23	4.19	4.19	4.20
An-O14	4.30	4.24	4.22	4.21	4.20	4.21	4.19	4.21
An-O20	4.25	4.23	4.25	4.20	4.20	4.24	4.22	4.21
<u>Les liaisons S-O (Å)</u>								
S2-O10	1.52	1.52	1.52	1.52	1.52	1.51	1.51	1.50
S2-O12	1.52	1.52	1.52	1.51	1.51	1.52	1.51	1.50
S3-O13	1.52	1.52	1.52	1.52	1.52	1.51	1.51	1.50
S3-O15	1.52	1.52	1.52	1.52	1.51	1.51	1.51	1.50
S18-O19	1.52	1.52	1.51	1.51	1.52	1.51	1.51	1.50
S18-O21	1.51	1.52	1.52	1.52	1.51	1.51	1.51	1.50
<u>Les liaisons S-C (Å)</u>								
S2(3,18)-C16(17,22)	1.90	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89
<u>Les angles <SAnS (°)</u>								
S2-An-S3	112	120	119	123	128	113	116	120
S3-An-S18	131	120	121	121	118	116	118	120
S18-An-S2	117	120	120	116	114	131	126	120
<u>Les angles <OAnO (°)</u>								
O10- An -O12	58.5	59.9	60.1	60.0	60.0	60.10	60.3	59.5
O13- An -O15	58.4	59.6	59.7	60.1	60.2	60.00	60.6	59.5
O19- An -O21	58.8	59.7	57.7	60.0	59.9	60.10	60.4	59.5
<u>Les angles <OSO (°)</u>								
O10- S2 -O12	103	104	105	105	105	105	105	106
O13- S3 -O15	103	104	105	105	105	105	105	106
O19- S18 -O21	104	104	105	105	105	105	105	106
<u>Les angles <AnOSO (°)</u>								
An -O10-S2-O12	0.81	0.70	0.48	1.25	0.89	0.83	0.006	1.43
An -O13-S3-O15	0.25	0.27	0.78	0.30	0.61	0.52	0.34	1.29
An -O19-S18-O21	1.47	0.80	1.42	1.48	1.59	3.35	1.90	1.28
<u>Les Paramètres de la Géométrie Prisme Trigonal (TP)</u>								
S: valeur latérale d'arête (Å).	2.40 3.41 3.75	3.62	3.66 3.71	3.60 3.77	3.53 3.79	3.49 3.81	3.53 3.72	3.72 3.87
h: la séparation inter triangulaire (Å).	2.41 3.55	2.40	2.41	2.41	2.41	2.40	2.40	2.41
α: L'angle de torsion (°).	3	1	18	21	20	10	14	28

Toutes les distances entre l'actinide et les atomes d'oxygène dans les composés $U(OTf)_3$ et $No(OTf)_3$ sont équidistants ($U-O = 2.41\text{Å}$) et ($No-O = 2,42\text{ Å}$). En outre; Les angles $SAnS$ ($An = U$ et No) sont égaux à 120° . Cette distribution des trois atomes de soufre par rapport à la position fixe du centre métallique; forme une pyramide triangulaire équilatérale (La base triangulaire est $(S1-S2-S3)$ (voir schéma I. 2).

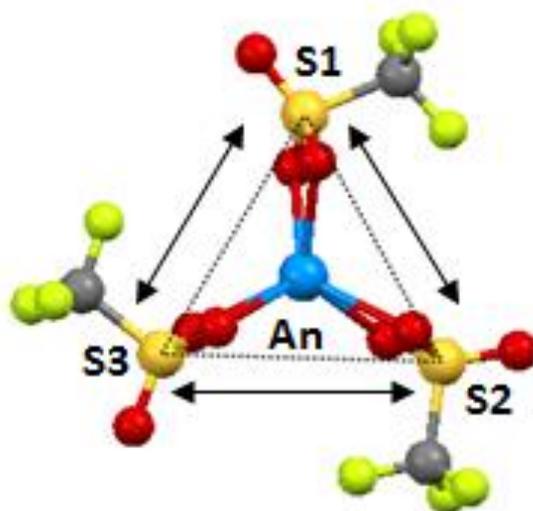


Schéma I. 2: La position des atomes de soufre dans la géométrie (TP) dans le cas des $An(OTf)_3$ où ($An = U$ et No).

Les calculs d'optimisation des géométries des complexes $An(OTf)_3$, ont montré une baisse dans les valeurs moyenne des longueurs des liaisons $An-O$ suivant l'ordre $Th > U > Np > Pu > Am > cm > Bk$, excepté pour le complexe $No(OTf)_3$; où une augmentation est observée (voir le tableau I. 3). Les tendances de la liaison moyenne entre les actinides et les oxygènes en fonction du rayon ionique des métaux An^{+3} sont présentées dans la figure I.1.

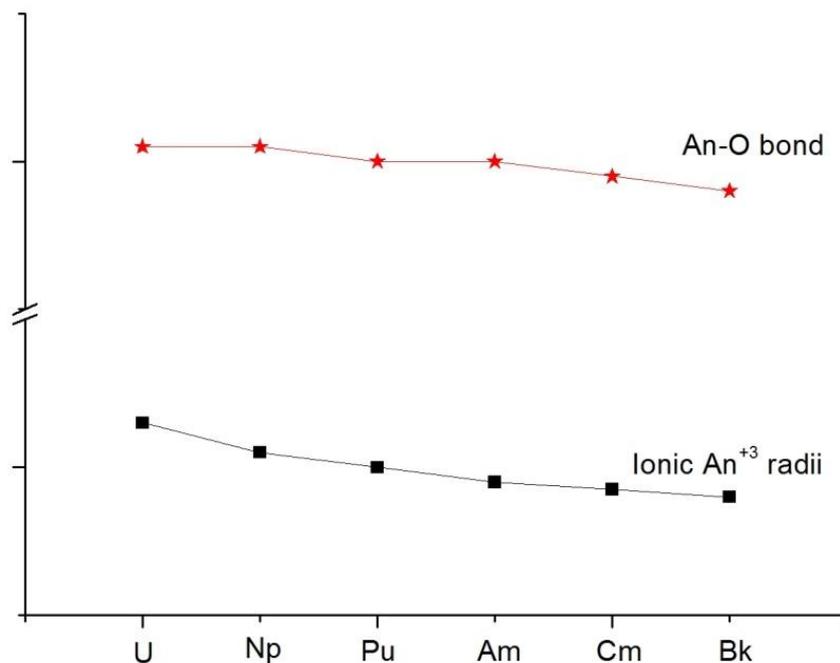


Figure I. 1: Le rayon ionique An^{+3} [59] et la liaison An-O tracés en fonction du numéro atomique des actinides.

Si on compare la valeur de la liaison S-O du ligand OTf (voir tableau I. 4) avec celle des complexes $An(OTf)_3$ (voir tableau I.3), on constate une surestimation de cette liaison dans les cas des ces composés triflates. Par contre, on constate une diminution d'environ de 10° de la valeur de l'angle SOS des complexes $An(OTf)_3$ comparant à celle du ligand OTf (voir tableau I.3 et tableau I.4).

Tableau I. 4: Les paramètres structuraux de la géométrie optimisée du ligand OTf.						
C-F (Å)	S-O (Å)	S-C (Å)	<OSO (°)	<FCF (°)	<FCS (°)	<OSC (°)
1.37	1.47	1.90	115.9	106.6	112.2	101.9

Les valeurs des liaisons C-F et S-C et les valeurs des angles FCF, FCS et OSC restent invariable par rapport à celles des complexes $An(OTf)_3$.

Les orbitales moléculaires OM du ligand OTf à savoir HOMO-1 et HOMO-2 (voir schéma I.3) sont constituées des orbitales atomique OA de soufre et d'oxygène (voir tableau I.5). Le caractère de la liaison S-O est liant (voir schéma I.3). Ce n'est pas étonnant de constater l'élongation de cette liaison du ligand qui passe de 1.47 Å dans le ligand libre (voir tableau I.4) à 1.52 Å lié pour les complexes triflates des actinides An(OTf)₃ (voir tableau I.3), parce que le ligand OTf est défini comme l'entité donatrice d'électrons au fragment métallique.

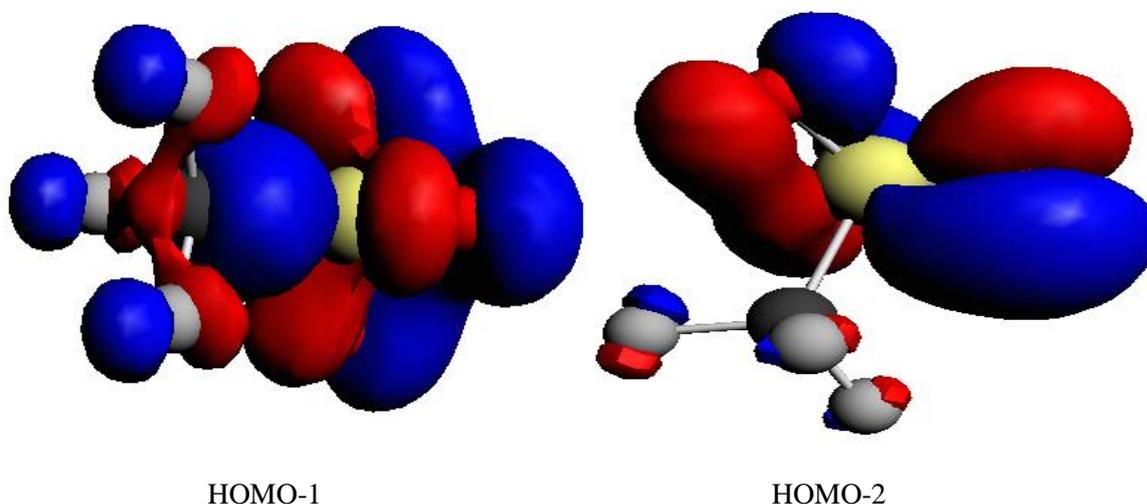


Schéma I. 3 : la forme des orbitales HOMO-1 et HOMO-2 du ligand libre OTf.

Tableau I. 5: Energie (E), occupation (OCC) et pourcentage atomique (%) de la HOMO-1 et HOMO-2 du ligand OTf.					
C3v	E(ev)	OCC(elec)	%	orbitale	Fragment
HOMO-2	-2.969	2	90	p	O
			6	d	S
			1	p	F
HOMO-1	-2.867	2	54	p	O
			13	p	C
			13	p	F
			9	s	C
			8	d	S

VIII.2. Classification des géométries des triflates des actinides:

La sphère de coordination entre les six atomes d'oxygène et l'actinide crée deux pyramides triangulaires, la base triangulaire de ces pyramides forme une géométrie prisme trigonal (TP). Ce cristal (TP) est constitué en deux triangles l'un est supérieur O1-O2-O3 et le deuxième est bas O4-O5-O6 avec une valeur d'arrête (s) et une valeur de séparation inter-triangulaire (h) (voir schéma I. 4 et I. 5).

Nous considérons l'angle de torsion α ($\alpha = \text{O1-T1-O4-T2}$) entre les deux plans; (T1 et T2 sont les centroides des deux plans). A partir de la configuration D_{3h} (prisme triangulaire) de référence du polyèdre ($\alpha = 0^\circ$) [60].

Dans la section suivante, nous avons organisé les géométries des triflate des actinides selon les trois paramètres géométriques α , s et h . Nous remarquons trois catégories qui varient selon la nature du centre métallique.

VIII.2.1. La géométrie idéale de U(OTf)₃ :

Le complexe U(OTf)₃ a un angle de torsion $\alpha = 1^\circ$, une seule valeur de séparation inter-triangulaire (h) [2.40Å] et une valeur d'arrête (s) [3.62Å]. L'atome d'uranium est entouré par trois atomes de soufre formant un angle de 120° (voir tableau I. 3 et schéma I. 4).

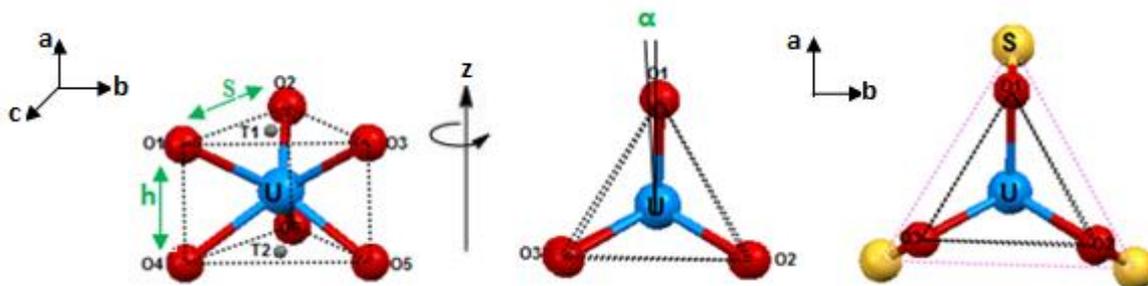


Schéma I. 4: La géométrie prisme trigonal idéal du complexes U(OTf)₃.

VIII.2.2. La géométrie Distordue de $\text{No}(\text{OTf})_3$:

La sphère de coordination de $\text{No}(\text{OTf})_3$ montre une pyramide triangulaire équilatérale où les longueurs des arêtes (s) sont [3,72 Å et 3,87 Å]. Nous remarquons également que cette géométrie possède le plus grand écart entre les deux plans (28 °) (voir tableau I. 3).

La structure des complexes $\text{Np}(\text{OTf})_3$, $\text{Pu}(\text{OTf})_3$, $\text{Am}(\text{OTf})_3$, $\text{Cm}(\text{OTf})_3$, $\text{Bk}(\text{OTf})_3$ et $\text{No}(\text{OTf})_3$; est un prisme trigonal déformé avec une valeur de séparation inter-triangulaire (h) et différentes valeurs d'arête (s) (voir schéma I. 5).

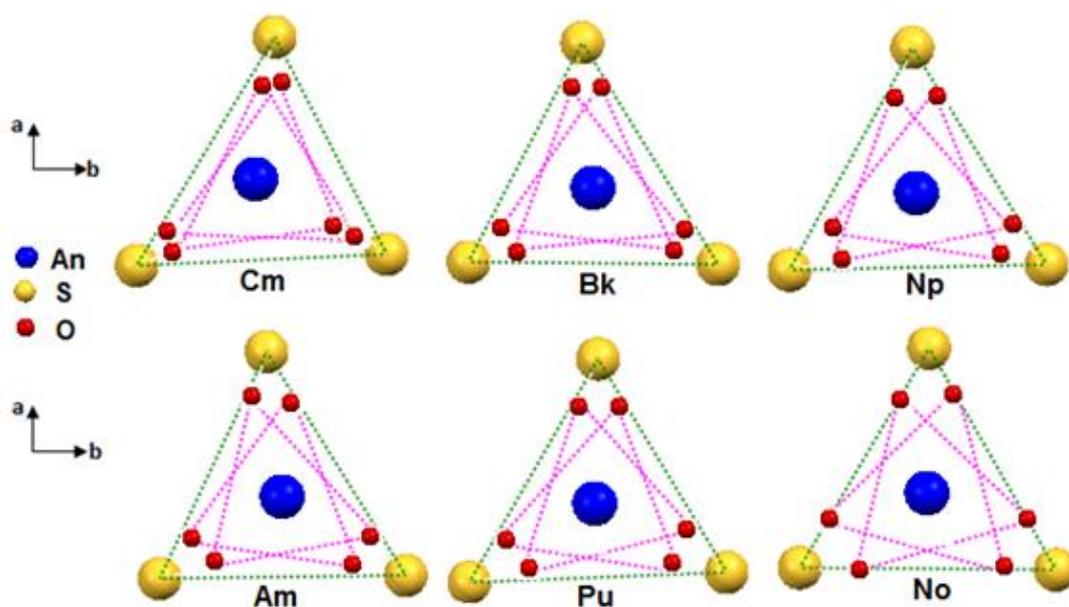


Schéma I. 5: La géométrie prisme trigonal déformée des complexes $\text{An}(\text{OTf})_3$ où (An = Np, Pu, Am, Cm, Bk et No).

VIII.2.3. La géométrie exceptionnelle du $\text{Th}(\text{OTf})_3$:

La géométrie du triflate de thorium présente une particularité dans la disposition des trois ligands $[\text{OTf}]$. Deux se trouvent dans deux plans parallèles, le troisième se place dans le plan perpendiculaire aux deux premiers (voir schéma I. 6).

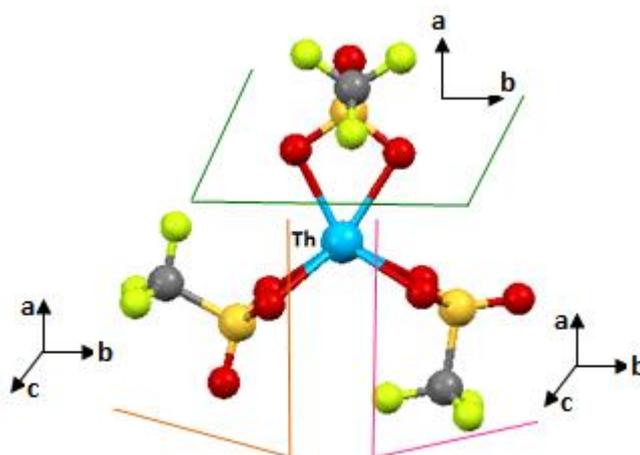


Schéma I. 6: L'arrangement structural du triflate de thorium $\text{Th}(\text{OTf})_3$.

Cette géométrie se caractérise par trois valeurs d'arête ($S1 = 2.40\text{\AA}$, $S2 = 3.41\text{\AA}$ et $S3 = 3.75\text{\AA}$), deux valeurs de séparation inter-triangulaire ($h1 = 2.41\text{\AA}$ et $h2 = 3.55\text{\AA}$) et un angle de torsion (α) égal à 3° (voir schéma I. 7).

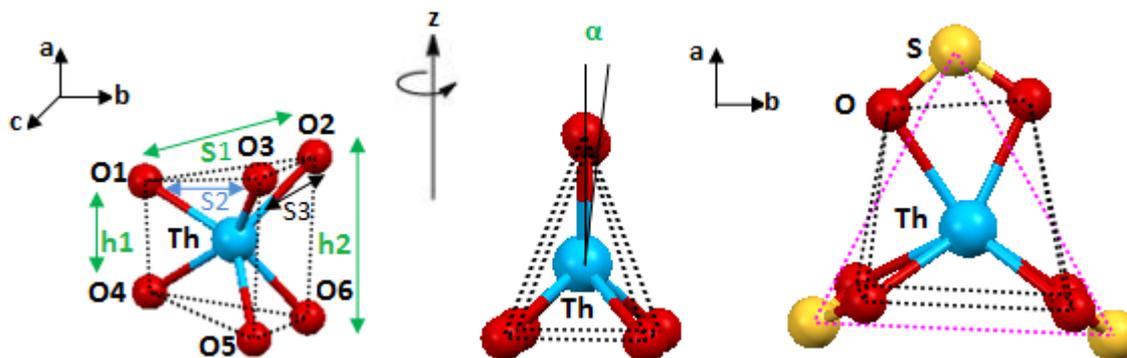


Schéma I. 7: La géométrie prisme trigonal exceptionnelle du complexe $\text{Th}(\text{OTf})_3$.

On peut conclure que les deux bases triangulaires de la géométrie prisme trigonal de $\text{U}(\text{OTf})_3$ sont superposées qui n'est pas le cas dans le composé $\text{No}(\text{OTf})_3$. Pour le reste des composés $\text{An}(\text{OTf})_3$ ($\text{An} = \text{Th}, \text{Np}, \text{Pu}, \text{Am}, \text{Cm}$ et Bk), nous trouvons la même géométrie mais il est déformée parce que les valeurs des liaisons $\text{An}-\text{O}$ sont différentes (voir le tableau I. 3). Une géométrie exceptionnelle pour le triflate de thorium est observée. Nous attribuons cette différence à l'angle de torsion α .

VIII.3. Les fréquences de vibration de la géométrie idéale et exceptionnelle du prisme trigonal:

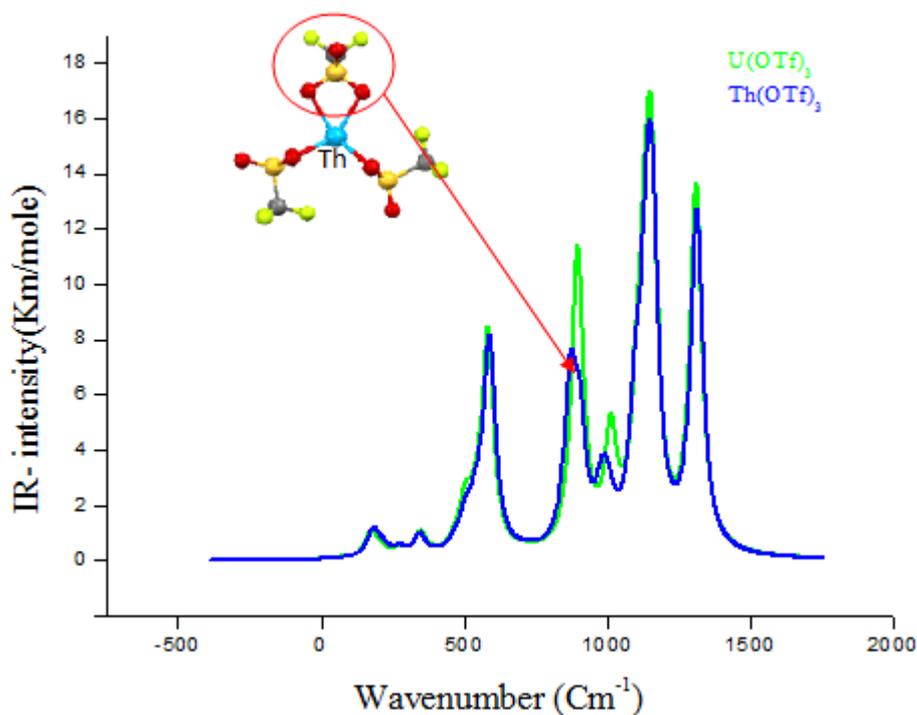


Figure I. 2: Les spectres de vibration de $U(OTf)_3$ et $Th(OTf)_3$.

Les fréquences de vibration ont été calculées en utilisant la méthode DFT. Ils ont prouvé pour les deux triflates d'uranium et de thorium, que leurs géométries de leurs configurations TP sont stables et réales. La différence entre la géométrie du prisme trigone idéal du $U(OTf)_3$ et l'exceptionnelle de $Th(OTf)_3$, est le pic au près de 907 cm^{-1} (voir Figure I. 2). Cette vibration peut être affectée à la vibration du ligand OTf qui se trouve dans la surface verticale du complexe $Th(OTf)_3$ (voir schéma I. 6).

L'analyse topologique émerge un descripteur géométrique relatif à la rotation du plan contenant un ligand OTf par rapport aux deux autres. Cette spécificité est propre au triflate du thorium. Le mode de coordination exceptionnel du $Th(OTf)_3$ est unique comparant à la série des triflate des lanthanides étudiés.

IX. Les descripteurs quantiques:

IX.1. Les descripteurs de la réactivité

Si la chimie est la science qui traite de la construction, la transformation et les propriétés des molécules, la chimie théorique [61] combine les méthodes mathématiques avec les lois fondamentales de la physique pour étudier les processus d'intérêt chimique. Le comportement d'un atome ou d'une molécule est souvent caractérisé par quelques paramètres, que les chimistes déduisent de leurs expériences et leurs intuitions et les utilisent pour prédire la réactivité chimique [62]. Actuellement, la chimie quantique offre la possibilité d'étudier la réactivité chimique [63, 64] à l'aide de plusieurs théories.

Les théories quantiques de la réactivité chimique peuvent être divisées en deux catégories :

- Les méthodes statiques dans lesquelles la réactivité est exprimée par des indices caractérisant la molécule à l'état isolé.
- Les méthodes dynamiques dans lesquelles la réactivité est exprimée par des indices caractérisant la molécule en état d'interaction avec d'autres molécules.

Plusieurs concepts chimiques exprimant, d'une manière qualitative, la réponse de la distribution électronique d'une molécule A lors de l'approche d'une autre molécule B ont été introduits par Pearson dans le cadre du principe HSAB [65]. Pearson a formulé son principe HSAB (hard and soft acids and bases HSAB) comme suit : Les acides durs préfèrent de réagir avec les bases dures et les acides mous préfèrent de réagir avec les bases molles.

Cependant, la classification d'un nouveau acide ou d'une nouvelle base n'est pas toujours évidente et l'insertion d'un composé dans l'échelle de dureté ou de mollesse peut conduire à de vives discussions.

IX.1.1. Potentiel chimique électronique

Selon Parr [66], L'identification du multiplicateur de Lagrange à l'électronégativité a été le premier pas vers la DFT conceptuelle [67].

$$\mu = -\chi = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad (1)$$

IX.1.2. Dureté (Hardness) globale

La deuxième propriété qu'on peut tirer est définie comme la dureté (Hardness) chimique:

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(r)} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad (2)$$

En utilisant la méthode des différences finies, on obtient :

$$\eta = \frac{I-A}{2} \quad (3)$$

Le potentiel chimique électronique μ et la dureté globale η peuvent être calculées à partir des énergies des orbitales frontières E_{HOMO} et E_{LUMO} comme suit [66, 68] :

$$\mu = \left(\frac{\epsilon_{\text{HOMO}} + \epsilon_{\text{LUMO}}}{2} \right) \quad (4)$$

$$\eta = (\epsilon_{\text{LUMO}} - \epsilon_{\text{HOMO}}) \quad (5)$$

IX.1.3. L'indice d'électrophilie globale

La question posée est ainsi de savoir combien un électrophile pouvait acquérir d'électrons, s'il était immergé dans une mer d'électrons libre. La valeur du nombre d'électrons acquis et la stabilisation énergétique qui en découlerait, permettrait de comparer

le pouvoir électrophile de deux espèces [69, 70]. Soit donc un électrophile, la variation de son énergie électronique lors d'un transfert de charge à potentiel externe constant peut s'écrire :

$$\Delta E = \mu^0 \Delta N + \frac{1}{2} \eta \Delta N^2 \quad (6)$$

La stabilisation énergétique optimale sera atteinte lorsque la dérivée par rapport au transfert de charge est nulle, soit pour :

$$\Delta N_{\max} = -\frac{\mu^0}{\eta} \quad (7)$$

La variation d'énergie devient :

$$\Delta E = -\frac{\mu^2}{2\eta} \quad (8)$$

Le pouvoir électrophile est donc défini comme la stabilisation énergétique due au transfert de charge :

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (9)$$

Les triflates des actinides et des lanthanides sont utilisés comme catalyseur dans une variété des réactions chimiques comme (Diels-Alder et Friedel-Crafts...). La connaissance des descripteurs η , μ et ω de la DFT conceptuelle s'impose. Les valeurs calculées de ces derniers se trouvent dans le tableau I. 6.

Tableau I. 6: Les descripteurs de la réactivité globale en (eV) de $M(\text{OTf})_3$ où ($M = \text{La, Ce, Nd, Eu, Gd, Er, Yb, Lu, Th, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk}$ and No).

Ln	μ	η	ω	E_{HOMO}	E_{LUMO}	An	μ	η	ω	E_{HOMO}	E_{LUMO}
La	-6.15	4.65	4.07	-8.48	-3.83	Th	-6.10	5.47	3.40	-8.84	-3.37
Ce	-6.62	3.78	5.78	-8.51	-4.72	U	-4.02	0.70	11.54	-4.37	-3.67
Nd	-6.91	3.36	7.09	-8.59	-5.22	Np	-4.48	1.00	10.03	-4.98	-3.98
Eu	-6.36	4.59	4.41	-8.66	-4.07	Pu	-5.08	1.31	9.86	-5.74	-4.43
Gd	-5.98	5.10	3.50	-8.53	-3.43	Am	-5.80	1.64	10.25	-6.62	-4.98
Er	-5.59	5.92	2.64	-8.55	-2.63	Cm	-6.27	2.25	8.70	-7.40	-5.15
Yb	-5.51	5.82	2.61	-8.43	-2.60	Bk	-6.86	1.72	13.68	-7.72	-6.00
Lu	-5.74	5.80	2.84	-8.64	-2.84	No	-5.43	5.99	2.46	-8.43	-2.44

Pour les triflates des actinides les valeurs d'électrophilicité citées dans le tableau I.6 montrent que $\text{Bk}(\text{OTf})_3$ présente une capacité plus grande à arracher les électrons, ceci indique que le complexe $\text{Bk}(\text{OTf})_3$ possède le fort caractère électrophile. D'après les valeurs d'électrophilicité et de la dureté, les complexes $\text{Bk}(\text{OTf})_3$ et $\text{U}(\text{OTf})_3$ sont des acides de Lewis un peu faible, comparant aux $\text{Th}(\text{OTf})_3$ et $\text{No}(\text{OTf})_3$; qui sont les acides les plus durs de la série étudiée (voir le tableau I. 6).

Pour les triflates des lanthanides la valeur la plus grande de ω de $\text{Nd}(\text{OTf})_3$ présente sa capacité de arracher les électrons, donc ce complexe joue le rôle d'un électrophile. La valeur la plus faible de ω du complexe $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ indique que ce complexe est un acid de Lewis plus faible comparant aux $\text{Nd}(\text{OTf})_3$ et $\text{Ce}(\text{OTf})_3$.

L'échelle de réactivité établie suivant le potentiel chimique électronique (μ) [71], classe les composés étudiés. $U(OTf)_3$ et $Yb(OTf)_3$ sont les plus réactifs et $Nd(OTf)_3$ et $Bk(OTf)_3$ les moins réactifs.

IX.2. Analyse des orbitales moléculaire:

Afin d'enrichir notre étude, il nous paraît utile de discuter la composition des orbitales moléculaire. L'analyse de ces dernières montre que l'orbitale moléculaire la plus haute occupée de $Th(OTf)_3$ a un caractère ligand OTf, la contribution de l'oxygène se trouve dans l'orbitale spin bêta. Le participe du thorium par l'orbitale 6d se situe au niveau de l'orbitale spin alpha, les composés $An(OTf)_3$ où ($An= U, Np, Pu, Bk, Cm$ et Am) contribuent à la liaison covalente par l'orbitale 5f localisée sur les spins orbitales alpha et beta.

La perte d'un électron de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée HOMO du complexe $Th(OTf)_3$ améliore considérablement son écart énergétique et stabilise sa structure (voir le schéma I. 8 et tableau I. 7).

Une délocalisation des orbitales frontières sur tous les atomes du composé $No(OTf)_3$ est observée (voir le tableau I. 7). Le $No(OTf)_3$ est capable de gagner un électron, pour améliorer son gap énergétique (voir schéma I. 8).

Plus de l'interaction électrostatique entre les ligands OTf et l'actinide on observe une interaction à caractère covalent entre les orbitales π d'oxygènes et les orbitales f des métaux. (voir schéma I.9)

Une interaction covalente très faible entre le métal et le ligand OTf au niveau de l'orbitale HOMO-17 du complexe triflate du thorium a été observée.

Le triflate du nobelium a présenté une liaison covalente au niveau des orbitales HOMO et HOMO- 6 (voir schéma I.9)

Pour les complexes $An(OTf)_3$ où ($An= U, Np, Pu, Bk, Cm$ et Am), les orbitales π d'oxygènes sont formés une liaison covalente très forte dans le cas du $Bk(OTf)_3$ et $No(OTf)_3$ (voir schéma I.9).

Tableau I. 7: La composition de la HOMO et la LUMO de An(OTf)₃ où (An= Th, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk et No).

		Alpha spin						Beta spin					
		E(ev)	OCC	%M	%O	%S	%C	E(ev)	OCC	%M	%O	%S	%C
<u>Th(OTf)₃</u>	<u>HOMO</u>	-4.08	1	100(6d)	0	0	0	-8.84	1	0	100(2p)	0	0
	<u>LUMO</u>	-3.47	0	100(5f)	0	0	0	-3.37	0	100(5f)	0	0	0
<u>U(OTf)₃</u>	<u>HOMO</u>	-4.37	1	100(5f)	0	0	0	-4.15	1	100(5f)	0	0	0
	<u>LUMO</u>	-4.02	0	100(5f)	0	0	0	-3.67	0	100(5f)	0	0	0
<u>Np(OTf)₃</u>	<u>HOMO</u>	-4.98	1	100(5f)	0	0	0	-4.55	1	100(5f)	0	0	0
	<u>LUMO</u>	-4.71	0	100(5f)	0	0	0	-3.98	0	100(5f)	0	0	0
<u>Pu(OTf)₃</u>	<u>HOMO</u>	-5.74	1	100(5f)	0	0	0	-4.94	1	100(5f)	0	0	0
	<u>LUMO</u>	-5.49	0	100(5f)	0	0	0	-4.43	0	100(5f)	0	0	0
<u>Am(OTf)₃</u>	<u>HOMO</u>	-6.62	1	100(5f)	0	0	0	-5.28	1	100(5f)	0	0	0
	<u>LUMO</u>	-6.30	0	100(5f)	0	0	0	-4.98	0	100(5f)	0	0	0
<u>Cm(OTf)₃</u>	<u>HOMO</u>	-7.40	1	100(5f)	0	0	0	-5.39	1	100(5f)	0	0	0
	<u>LUMO</u>	-7.10	0	100(5f)	0	0	0	-5.15	0	100(5f)	0	0	0
<u>Bk(OTf)₃</u>	<u>HOMO</u>	-7.72	1	100(5f)	0	0	0	-6.28	1	100(5f)	0	0	0
	<u>LUMO</u>	-7.28	0	100(5f)	0	0	0	-6.00	0	100(5f)	0	0	0
<u>No(OTf)₃</u>	<u>HOMO</u>	-8.43	1	26(5f)	74(2p)	0	0	-8.43	1	40(5f)	60(2p)	0	0
	<u>LUMO</u>	-2.44	0	70(5f)	0	20	10	-8.12	0	34(5f)	66(2p)	0	0

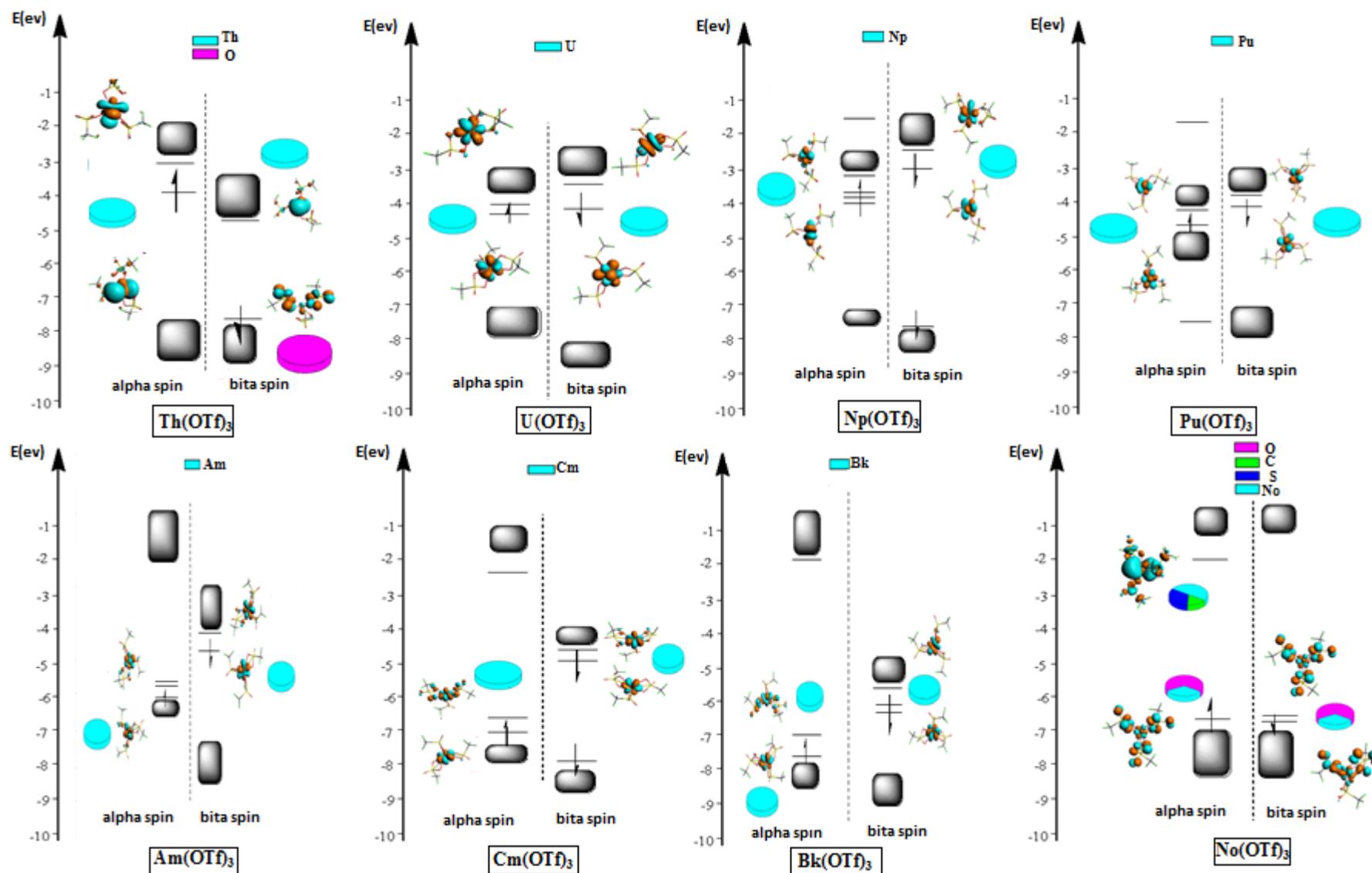
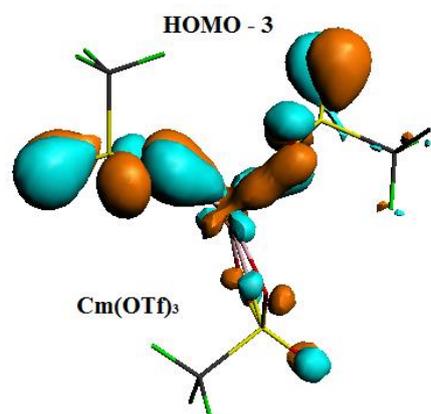
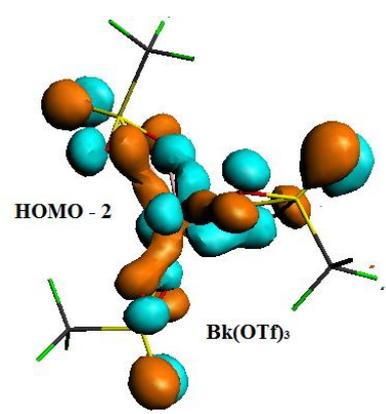
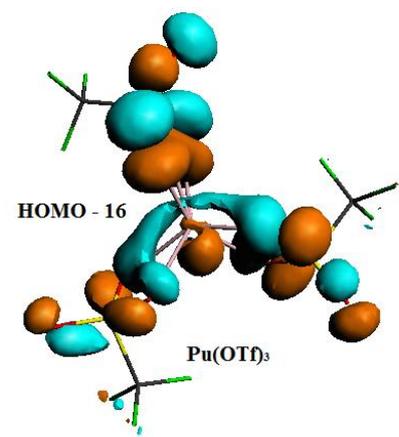
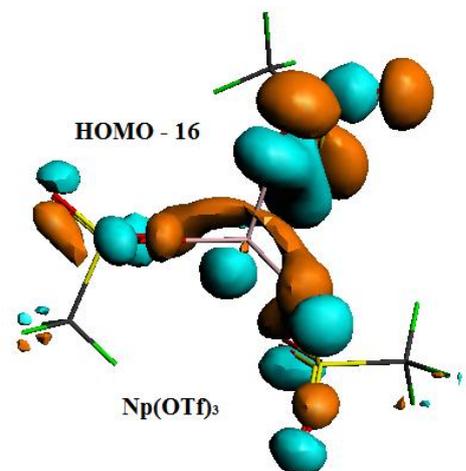
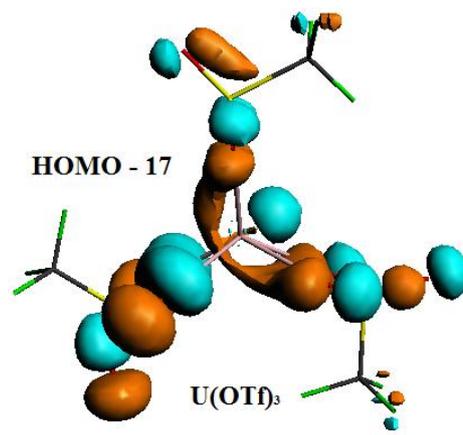
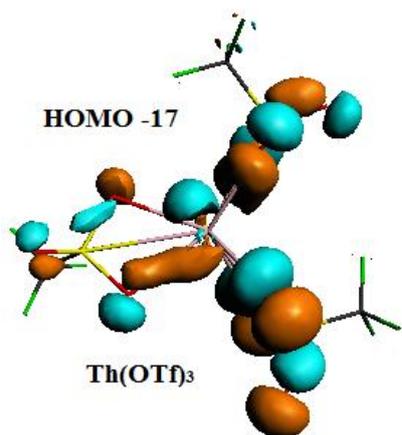


Schéma I. 8: Le diagrammes DFT des orbitales moléculaires des complexes $An(OTf)_3$ où ($An = Th, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk$ et No).



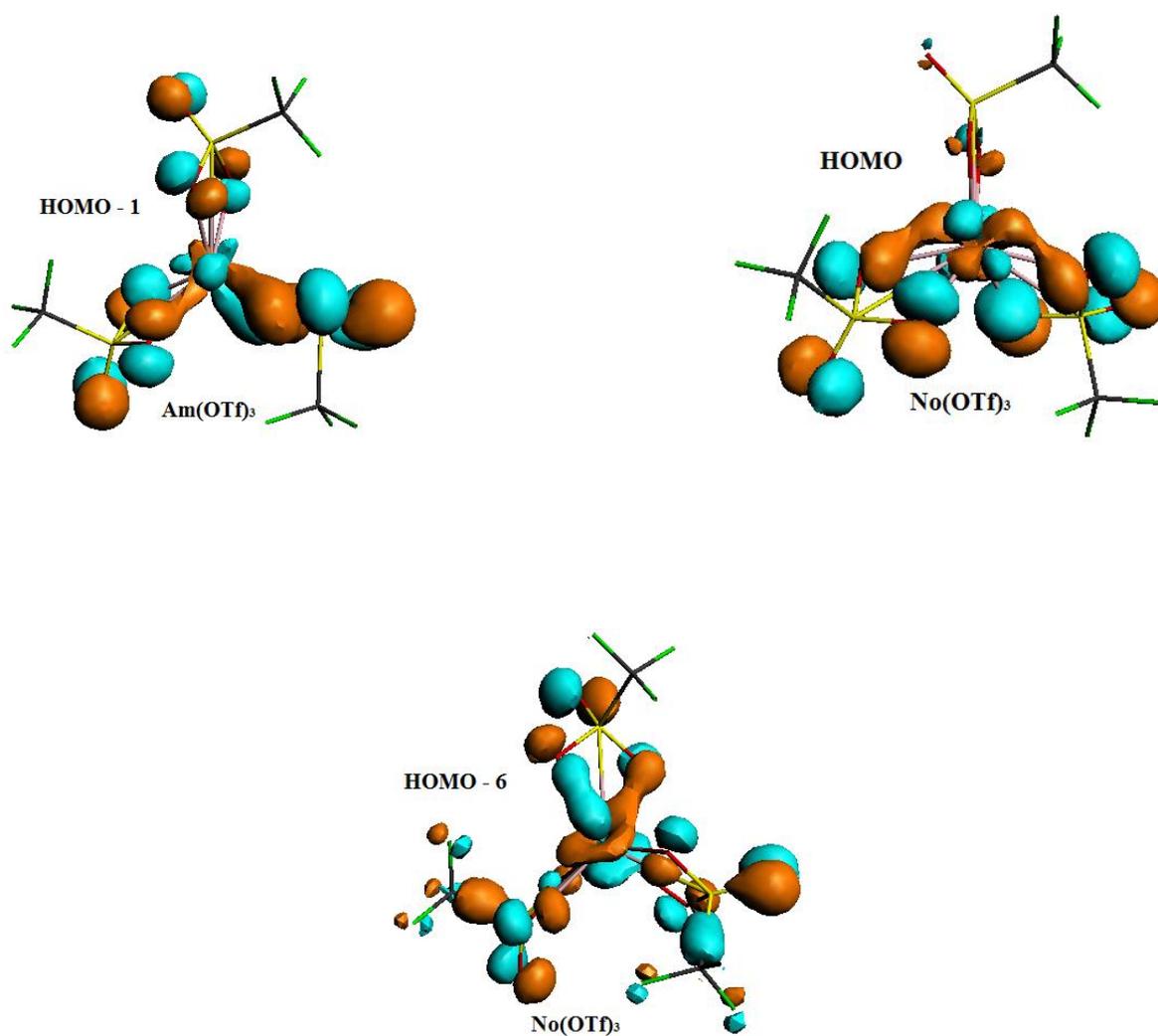


Schéma I. 9 : la région de la liaison covalente des complexes triflates des actinides An(OTf)₃ où (An = Th, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk et No).

IX.3. La population des orbitales atomiques des triflates des actinides

Pour mieux comprendre la contribution de l'orbitale 5f dans la liaison pour les complexes $An(OTf)_3$, nous avons effectué des calculs DFT et traité les électrons de valence (un pseudo potentiel petit, moyen et grand) pour les triflates d'uranium et de thorium, car ils représentent l'idéal et l'exceptionnelles des géométries. Ce calcul est inspiré de calcul précédents sur $Ln(OTf)_3$ [71]. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau I. 8.

Tableau I. 8: La population des orbitales atomiques de $Th(OTf)_3$ et $U(OTf)_3$ avec un calcul pseudo potentiel petit, moyen et grand.

<u>complexe</u>	<u>s</u>	<u>p</u>	<u>d</u>	<u>f</u>
$Th(OTf)_3$ <u>petit cœur de Th</u>	1.3139	3.0091	0.9776	0.3799
$Th(OTf)_3$ <u>moyen cœur de Th</u>	1.3131	3.0090	0.9778	0.3795
$Th(OTf)_3$ <u>grand cœur de Th</u>	1.3140	3.0091	0.9775	0.3799
$U(OTf)_3$ <u>petit cœur de U</u>	1.1451	2.9691	0.4239	2.1303
$U(OTf)_3$ <u>moyen cœur de U</u>	1.1455	2.9696	0.4245	2.1305
$U(OTf)_3$ <u>grand cœur de U</u>	1.1450	2.9692	0.4239	2.1309

Quelque soit le type de calcul de pseudo potentiel (grand, moyen ou petit cœur), nous constatons que la population des orbitales atomiques pour les deux complexes triflates de uranium et thorium est pratiquement le même, il ya une légère différence de 10^{-3} . Ces résultats nous a permit de choisir le calcul avec un cœur moyen pour toute la série des complexes $An(OTf)_3$ où ($An = Th, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk$ et No) (voir tableau I. 8).

La comparaison des populations des orbitales atomiques ; fournit une information précieuse, à savoir l'occupation de l'orbitale 6d est par un électron pour tous les complexes, excepté pour le $Th(OTf)_3$ où les deux électrons participent davantage à la liaison thorium-oxygène. L'orbital 5f de $Th(OTf)_3$ est moins peuplée par rapport au reste des complexes, ceci montre

que cette orbitale ne contribue pas dans la liaison Th-O et explique l'exception observée dans la géométrie de Th(OTf)₃ (voir tableau I. 9).

Tableau I. 9: La population de l'orbitale atomique de An(OTf)₃ avec le calcul de pseudo potentiel moyen où (An= Th, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk et No).

complexe	<u>s</u>	<u>p</u>	<u>d</u>	<u>f</u>
Th(OTf) ₃	1.3131	3.0090	0.9778	0.3795
U(OTf) ₃	1.1450	2.9696	0.4245	2.1305
Np(OTf) ₃	1.1138	2.9890	0.4161	3.1862
Pu(OTf) ₃	1.1018	3.0049	0.4098	4.1861
Am(OTf) ₃	1.1119	3.0108	0.4042	5.2117
Cm(OTf) ₃	1.1110	3.0061	0.4117	6.1952
Bk(OTf) ₃	1.1098	3.0091	0.3939	6.1934
No(OTf) ₃	1.0946	3.0575	0.2332	7.0107

IX.4. Étude topologique de la densité électronique: analyse QTAIM :

L'évolution des propriétés de la liaison M-O entre les métaux des deux familles (actinides et lanthanides) et les oxygènes des ligands OTf, a permis de comprendre le mode de la liaison et les diverses implications sur le système moléculaire, notamment par la recherche de cohérence et de transférabilité des propriétés de liaison métal-ligand. Pour cela en a étudié les composés triflates des actinides et lanthanides avec l'analyse topologique AIM.

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 [72, 74]. 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.

IX.4. 1. L'analyse topologique de la densité électronique

Les positions nucléaires correspondent à des maxima locaux de la distribution de charge du système, topologiquement représentés par des points critique (3,-3) dits attracteurs de la densité.

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. 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 :

$$\overrightarrow{\nabla\rho(r)} \cdot \overrightarrow{n(r)} = 0 \quad (10)$$

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.

IX.4. 2. Chemins des liaisons

Bader définit un chemin de liaison [75] 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.

IX.4.3. Le laplacien de la densité

Le laplacien $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ est un outil puissant [76] 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 $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ est positif, c'est l'effet de diminution de la densité suivant la liaison qui prédomine et si au contraire $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ 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.

IX.4. 4. Caractérisation des points critiques [77]

Quel que soit le type de points critiques, ceux sont toujours des points pour lesquels le gradient de la densité électronique est nul ($\nabla\rho(\mathbf{r}) = 0$), 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.

La localisation des BCP est plus compliquée, 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.

Selon le signe de la densité d'énergie totale d'électrons $H(r_c)$, Espinosa et al a divisé l'interaction atomique en trois catégories [78- 82] :

- 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 II est liée aux interactions intermédiaires

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

- la classe III, correspond à une interaction covalente pure

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

Il est important de connaître la force et le type de liaison du ligand triflate, notre étude est effectuée à l'aide de l'analyse Bader [83]. Selon les valeurs du tableau I. 10; les points critiques entre le métal et l'oxygène des groupes OTf (voir schéma I.10), sont caractérisés par des valeurs relativement faibles de $\rho(r)$, les valeurs de $H(r)$ sont négatives et les valeurs du rapport $|V|/G$ sont inférieures à deux. Les paramètres des points critiques BCP correspondent tous à des interactions intermédiaires. Les valeurs positives de $\nabla^2\rho(r)$ sont liées à l'ordre de liaison. La plus grande valeur de $\rho(r)$ correspond à la liaison la plus forte [84], ceci est en accord avec les résultats trouvés avec les descripteurs quantiques pour $\text{Th}(\text{OTf})_3$.

Tableau I. 10 : Les valeurs du calcul QTAIM de $An(OTf)_3$ où ($An= Th, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk$ et No) en (ua).

<u>complexe</u>	<u>liaison</u>	<u>$\rho(r)$</u>	<u>$\nabla^2\rho(r)$</u>	<u>V /G</u>	<u>$H(r)$</u>
Th(OTf)₃	Th-O	0.1112	0.1551	1.3726	-0.00226
U(OTf)₃	U-O	0.1000	0.2123	1.2483	-0.01463
Np(OTf)₃	Np-O	0.0989	0.1977	1.2245	-0.0175
Pu(OTf)₃	Pu-O	0.09531	0.1366	1.2974	-0.0172
Am(OTf)₃	Am-O	0.0911	0.1983	1.2570	-0.01715
Cm(OTf)₃	Cm-O	0.1014	0.1776	1.2910	-0.01823
Bk(OTf)₃	Bk-O	0.09985	0.1896	1.2778	-0.01823
No(OTf)₃	No-O	0.09965	0.1366	1.2974	-0.01445

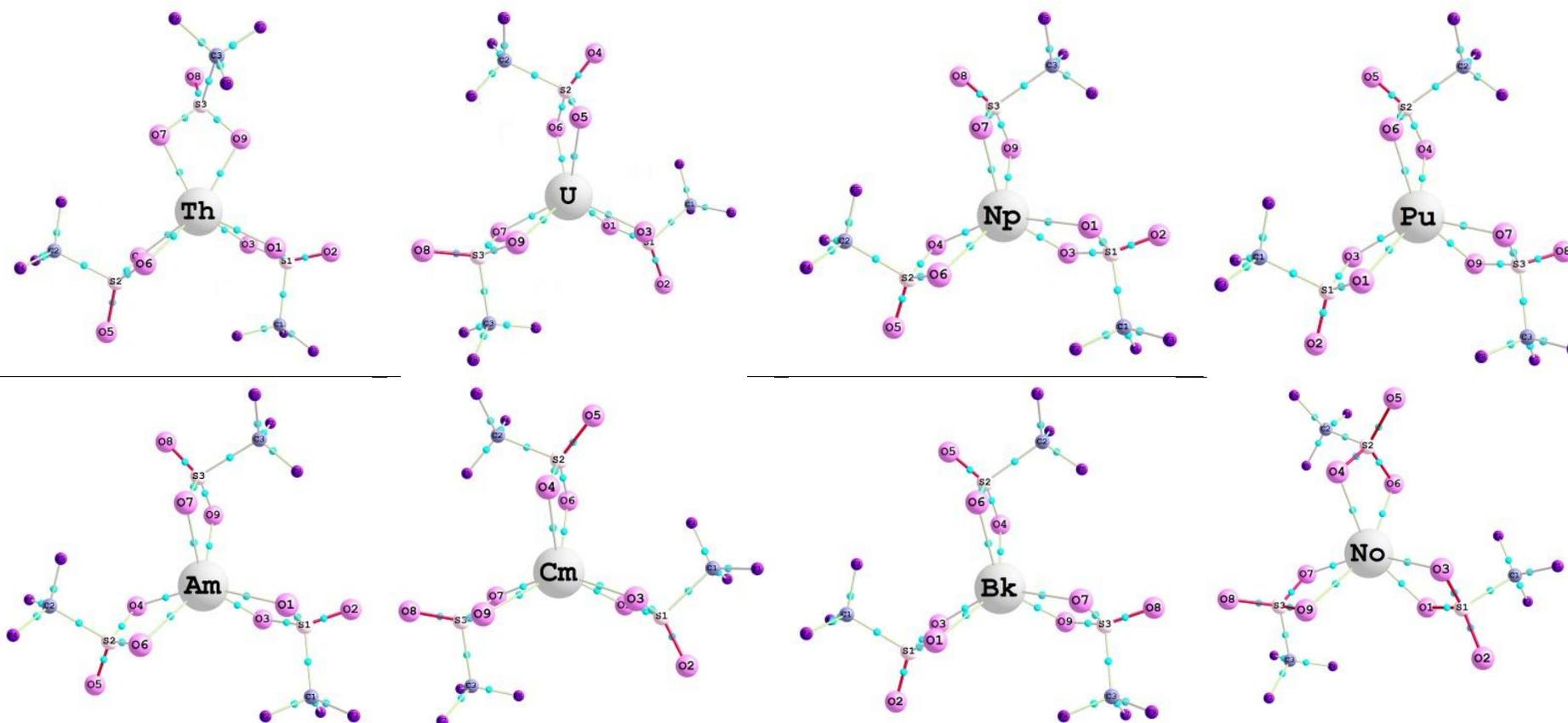


Schéma I. 10: Représentation des points critiques sur les graphes moléculaires des complexes $An(OTf)_3$ où ($An = Th, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk$ et No).

X. L'analyse des charges de Hirshfeld :

Toutes les valeurs présentées dans le tableau I. 11 sont les valeurs moyennes des charges de Hirshfeld sur chaque atome dérivé du calcul quantique DFT.

Tableau I. 11: les valeurs moyennes des charges atomiques de Hirshfeld des complexes $An(OTf)_3$. O* : l'atome libre.									
	Th	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	No	OTf
An	0.58	0.67	0.66	0.80	0.80	0.65	0.79	0.74	/
O	-0.23	-0.24	-0.24	-0.26	-0.26	-0.23	-0.25	-0.24	-0.73
O*	-0.22	-0.22	-0.22	-0.22	-0.22	-0.22	-0.22	-0.22	-0.73
S	0.44	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	1.46
C	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.86

Un changement radical au niveau de la distribution des charges sur les atomes du ligand OTf après le passage de l'état libre à l'état coordonné, une perte d'un électron au niveau du soufre et du carbone est observée, le gain d'un demi-électron pour tous les atomes des oxygènes a été remarqué.

Selon les valeurs du tableau I. 11, nous observons que les valeurs des charges sur les métaux des complexes triflates sont positives, les valeurs obtenues pour le thorium sont beaucoup plus faibles. Cependant une différence dans le sens de variation des charges sur les autres métaux est observée. La charge négative sur les deux oxygènes (O) liés au métal et la charge positive de ce dernier montre l'existence d'une attraction électrostatique dans tous les composés de la série étudiés. Les charges moyennes sur l'oxygène n'est pas lié au métal (O*) et le soufre varient peu avec la nature du métal central, et les valeurs des charges sur le carbone sont les mêmes pour tous les complexes étudiés (voir tableau I. 11). Les valeurs fournies par les charges (Tableau I. 11) sont largement positives pour Am (+0,80) et Pu (+0,80) et la charge très négative sur chaque oxygène lié aux Pu et Am (-0,26), montrent une

forte liaison ionique dans les deux complexes $\text{Am}(\text{OTf})_3$ et $\text{Pu}(\text{OTf})_3$. La distribution de la charge du complexe $\text{Th}(\text{OTf})_3$ se spécifie par la charge la plus faible (voir tableau I. 11) et par conséquent une liaison plus faible, son énergie de liaison reste au même ordre de grandeur que celles de ses homologues.

XI. Conclusion

Les calculs quantiques effectués en méthode DFT sur les triflates des actinides $\text{An}(\text{OTf})_3$ retrouvent la géométrie des lanthanides $\text{Ln}(\text{OTf})_3$; où le ligand OTf est bidenté.

Les valeurs ; latérale d'arête (s) et de séparation inter-triangulaire (h) ; expliquent l'exceptionnalité de la structure distordue du $\text{Th}(\text{OTf})_3$.

L'analyse AIM des orbitales frontières du $\text{Th}(\text{OTf})_3$ a montré que dans ce dernier, l'orbitale 5d contribue fortement dans la liaison covalente Th-O.

Le caractère covalent a apparu dans toute la série triflates des actinides étudiée.

La dureté calculée la plus élevée est observée dans $\text{Th}(\text{OTf})_3$. Les valeurs d'électrophilicité calculées pour la série $\text{M}(\text{OTf})_3$ où (M= Nd, Ce, Bk and U) ; se situent dans la gamme des valeurs des acides de Lewis forts.

De notre recherche émerge une propriété intéressante. Pour les deux triflates ; d'ytterbium $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ et d'uranium $\text{U}(\text{OTf})_3$, une forte acidité a été calculée, par conséquent ces deux composés sont qualifiés comme potentiels en catalyse.

Références

- [1] D.H. Bush, Chem.Rev. 93 (1993) 847-860.
- [2] J. D. Bernal, Nature 183 (1959) 141.
- [3] J. L. Finney, Proc. Roy. Soc. A 319 (1970) 479, 319 (1970) 495.
- [4] D. J. Adams, A. J. MATHESON, J. Chem. Phys. 56 (1972) 1989.
- [5] D. E. G. Williams, Philos. Mag. B 50 (1984) 363.
- [6] G. S. Cargill, Solid State Phys. 30 (1985) 227.
- [7] M. Shahinpoor, Advances in the Mechanics and the Flow of Granular Materials, Trans. Tech. Publications. (1983).
- [8] K. Gotoh , J. L. Finney, Nature. 252 (1974) 202.
- [9] H. J. Frost, Acta Metall. 30 (1982) 889.
- [10] J. A. Dodds, J. Colloid Interface Sci. 77 (1980) 317.
- [11] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 2125-2126.
- [12] G.E. Coates, M.L.H. Green, P. Poweel, K. Wade, Principe of Organometallic Chemistry. (1968).
- [13] J. Wiley, Ltd. Lanthanide and Actinide Chemistry, Cotton. (2006).
- [14] L. Alamos, P. Mary, New of the Chemistry Division, L. J. Sonnenberg, E. B. Bursten, Homoleptic nine-coordinate An(III) and Ln(III) complexes Classic high-symmetry species that advance our understanding of f-element structure, bonding.
- [15] E. Simoni, C. Den Auwer, Spéciation des actinides au moyen du rayonnement synchrotron, (2005).

- [16] S.A. Cotton, lanthanide and actinide chemistry- inorganic chemistry. (2006) 144.
- [17] S. Dronet, M. Bouvet, Lanthanides Actinides et Imagerie par Résonance Magnétique, Laboratoire de chimie inorganique et Matériaux Moléculaires – UPMC. (2007).
- [18] S.A. Cotton, lanthanide and actinide chemistry- inorganic chemistry. (2006) 150.
- [19] S.F.A.Kettla, physico-chimie inorganique, une approche basée sur la chimie de coordination. (1999).
- [20] G. R. Choppin, J. Less-Common Met, 100 (1984) 141.
- [21] T. Moeller, Complexes of lanthanide in MTP International review of science, inorganic series one, lanthanides and actinides, University Park Press. (1972).
- [22] H.Brunner, Transition metal chemistry and optical activity-werner type complexes, organometallic compounds, Enantioselective Catalysis, (1991) 166-179.
- [23] W.M.Latimer, Oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solution, 2nd edn, prentice-hall, englewood cliffs, new jersey. (1952).
- [24] R.A. Andersen, E. Carmana-Guzma, J.F. Gibson, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1976) 2204.
- [25] B.J.Carden, J.A.Cummingham, R.Eisenberg, Inorg. Chem. 9 (1970) 356.
- [26] S.S. Basson, L.D. C.Bok, J.G. Leipoldt, Acta. Cryst. 36 (1980) 1209.
- [27] L.D. C.Bok, J.F. Leipoldt, S.S. Basson; Z. Anorg. Allg. Chem. 392 (1972) 303.
- [28] D.D. Perrin, W.L.F. Armarego, D.R. Perrin, Purification Of Laboratory Chemicals, 2^{ème} Ed, Pergamon Press. (1980).
- [29] M.G.B. Drew, Coord. Chem. Rev, 24 (1977) 179.
- [30] W. Schlenk, Thal; Chem. Ber. 46 (1913) 2843.
- [31] N. Audebrand, J. P. Auffrédic, P. Bénard-Rocherullé, D. Louër, Acta Cryst; 12, (1997) 1748-1751.

- [32] S.A. Cotton, lanthanide and actinide chemistry- inorganic chemistry. (2006) 174.
- [33] E. J. Baerends, D. E. Ellis, P. Ros, Chem. Phys. 2 (1973) 41.
- [34] J. P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B: Condens. Matter, 46 (1992) 6671.
- [35] E. van Lenthe, A. Ehlers, E. J. Baerends, J. Chem. Phys. 110 (1999) 8943.
- [36] D. Hannachi, N. Ouddai, H. Chermette, Dalton Trans. 39 (2010) 3673–3680.
- [37] C. Corminboeuf, F. Tran, J. Weber, Journal of Molecular Structure: Theochem. 762 (2006).
- [38] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev., 136 (1964).
- [39] H. Chermette, Coordination Chemistry Reviews 699 (1998) 178-180.
- [40] T.A. Barckholtz, B.E. Bursten: Journal of Organometallic Chemistry .596 (2000) 212.
- [41] M. Roger, L. Belkhiri, P. Thuéry, Thérèse. Arliguie, M. Fourmigué, A. Boucekkine, M. Ephritine Organometallics. 24 (2005) 4941.
- [42] W. Kohn, Rev. Mod. Phys. 71 (1999) 1253.
- [43] J.A. Pople, Rev. Mod. Phys. 71 (1999) 1267.
- [44] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A1113.
- [45] Becke, A. D, Phys. Rev. A 38 (1988) 3098.
- [46] Perdew, J. P, Phys. Rev. B 33 (1986) 8822.
- [47] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, Phys. Rev. B 37 (1988) 785.
- [48] Perdew, J. P, Burke, K; Wang, Y, Phys. rev. B 54 (1996) 16533.
- [49] A.D. Becke, J. Chem. Phys. 98 (1993) 5648.
- [50] K. I. M. Ingram, M. J. Tassell, A. J. Gaunt, N. Kaltsoyannis, Covalency in the f Element-Chalcogen Bond. (2008) 7826.
- [51] Jia. Xu, Xi. Jin, M. Zhou, A Matrix Isolation Infrared Spectroscopic and Theoretical Study. (2007) 7108.

-
- [52] C. Boehme, G. Wipff, Importance of Counterions and Stoichiometry for Binding Energies. A Theoretical Study. (1999) 6025.
- [53] K. I. M. Ingram, M. J. Tassell, A. J. Gaunt, N. Kaltsoyannis, *Inorg.chem.* 47 (2008) 7824- 7833.
- [54] C. R. Graves, E. J. Schelter, T. Cantat, B. L. Scott, J. L. Kiplinger. *Organometallics.* 27 (2008) 5371- 5378.
- [55] J. C. Berthet, M. Nierlich, M. Ephritikhine, *Angew.chem.Int.Ed.* 42 (2003) 1952- 1954.
- [56] J. C. Berthet, M. Lance, M. Nierlich, M. Ephritikhine, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1999) 2005-2007.
- [57] J. C. Berthet, M. Lance, M. Nierlich, M. Ephritikhine, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1998) 1373.
- [58] A.L. Allred, E.G. Rochow, *J. Org. Chem.* 5(1949) 264.
- [59] G. R. Choppin, E. N. Rizkalla, In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol 18; K. A. Gschneider, Jr. L. Eyring, G.R. Choppin, G.H. Lander, Elsevier Science. chap 128 (1994); R. D. Shannon, *Acta Cryst.* A32 (1976) 751-767.
- [60] S. Lakehal, N.Ouddai, D.Hannachi, M.Bououdina, *International Journal of Quantum Chemistry*. DOI: 10.1002/qua (2012) 24339.
- [61] F. Jansen, *Introduction to Computational Chemistry*, J. Wiley and sons, Inc., New York, (1999).
- [62] W. Yang, R.G. Parr, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 82 (1985) 6723.
- [63] H. Chermette. *J. Comp. Chem.* 20 (1999) 129.
- [64] F. De Proft, P. Geerlings. *Chem. Rev.* 101 (2001) 1451.
- [65] R. G. Pearson, *Journal of Chemical Education.* 1987, 64, 561.

- [66] R. G. Parr, W. Wang, Density Theory for atoms and Molecules, Oxford University Press: Oxford, (1989).
- [67] R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy, W. E. Palke, J. Chem. Phys. 68 (1978) 308.
- [68] R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. 105 (1983) 7512.
- [69] R. G. Parr, L. Von Sventpaly, S. Liu, J. Am. Chem. Soc. 121 (1999) 1922.
- [70] P. K.Chattaraj, U.Sarkar, Roy, D. R. Chem. Rev. 106(6) (2006) 2065-2091.
- [71] S. Lakehal, N.Ouddai, D.Hannachi, M.Bououdina, International Journal of Quantum Chemistry. DOI: 10.1002/qua (2012) 24339.
- [72] A.L. Allred, E.G. Rochow, J. Org. Chem. 5 (1949) 264.
- [73] A. Bentien, A. E. C. Palmqvist, J. D. Bryan, S. Lattuner, G. D. Stucky, L. Furenlid, B. B. Iversen, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 39 (2000) 3613-3616.
- [74] P. Coppens, X-ray charge densities and chemical bonding, Oxford University Press,Oxford, (1997).
- [75] R. F. W. Bader, J. Phys. Chem. 102 (1998) 7314.
- [76] T. Kaharu, R.Ishii, T.Adachi, T.Yoshida, S.Takahashi, J.Mater.Chem. 5 (1995) 687.
- [77] S. Lakehal, Etude théorique des propriétés et de la structure électronique de composés de l'ytterbium, mono et bimétalliques. 73 (2013).
- [78] D. Marabello, R. Bianchi, G. Gervasio, F. Cargnoni, Acta Cryst A. 60 (2004) 494.
- [79] R. F. W Bader, H. J. Essén. Chem. Phys. 80 (1984) 1943.
- [80] Espinosa A., Alkorta L., Elguero J., Molins E. J. Chem. Phys. 117 (2002) 5529.
- [81] A. N. Egorova, V. G. Tsirelson, Russian Journal of Inorganic Chemistry. 51(2006) 941.
- [82] B. Carles, M. Costas, J.M. Poblet, M. Rohmer et al, Inorg. Chem. 35 (1996) 298.

[83] A.M. Mendoza-Wilson, G.D. Ávila-Quezada, R.R. Balandrán-Quintana, D. Glossman-Mitnik, S. Ruiz-Cruz, Characterization of the semiquinones and quinones of (–)-epicatechin by means of computational chemistry, *J. Mol. Struct. : THEOCHEM* 897 (2009) 6–11.

[84] M.Lein, A.Szabo, A.Kovacs, G.Frenking. *Faraday. Discuss.* 124 (2003) 365-378.

COMPARATIVE STUDY OF THE LANTHANIDE (Ln) AND ACTINIDE (An) TRIFLATE COMPLEXES M(OTf)_n

M. Lemmouchi¹, D. Hannachi^{1,2}, and N. Ouddai¹

UDC 541.49:546.65:541.6

Theoretical studies on the lanthanide and actinide triflate complexes M(OTf)_n where M = La, Ce, Gd, Yb, Lu, Th, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, and No; $n = 3$ and 4 , are carried out using functional density theory (DFT). The study of An(OTf)₃ complexes showed that the three OTf groups are bidentate, generating a trigonal prism (TP). Two limiting structures of TP are observed; the most distorted is the thorium triflate Th(OTf)₃ and the ideal one is U(OTf)₃. The highest population contribution of $5d$ orbital compared to $5f$ orbital in Th–O bond of Th(OTf)₃ explains the distortion. The intramolecular rearrangement of the OTf ligands in Ln(OTf)₃ generates two conformers. In Yb(OTf)₃, the pseudo-eclipsed and the staggered conformations are stable and can be isolated.

DOI: 10.1134/S0022476615080065

Keywords: triflate, lanthanide, actinide, coordination, intramolecular rearrangement.

INTRODUCTION

The importance of lanthanide and actinide triflates lays in the fact that the trivalent lanthanide (Ln) and actinide (An) ions exhibit strong analogies in their chemical properties and their differentiation is highly desirable and potentially useful in various areas [1, 2]. The utility of lanthanide triflates has been clearly recognized in recent years [3], as Lewis acid catalysts in a variety of organic reactions, as well as precursors in inorganic and organometallic synthesis and they are also used in the nuclear industry [4]. In coordination chemistry, the selective complexation of actinides(III) and lanthanides(III) with efficient extracting molecules is an important problem for both fundamental aspects and applications, in particular in the partitioning of spent nuclear fuels [5, 6]. Generally, the actinide-based compounds are of great current interest not only for their relevance in the nuclear industry and the associated environmental concerns but also for their rich structural chemistry and attractive magnetic and electrochemical properties, which could lead to the development of new functional materials [7]. According to the recent available data several triflate actinide compounds have been reported [8-11]. Our study fits into the research focus of differentiation between structural properties of actinides and lanthanides. The analysis of actinide and lanthanide triflates family of the type M(OTf)_n, where M = La, Ce, Gd, Yb, Lu, Th, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, and No; $n = 3$ and 4 has the main objective; rational study of coordination mode between the triflate ligand and the metal. This theoretical approach uses quantum calculations based on the theory of functional density.

¹Laboratoire Chimie des matériaux et des vivants: Activité, Réactivité, Université El-Hadj Lakhdar, Batna, Algeria; ouddai_nadia@yahoo.fr. ²University Farhat Abbasse, Setif, Algeria. The text was submitted by the authors in English. *Zhurnal Strukturnoi Khimii*, Vol. 56, No. 8, pp. 1557-1565, December, 2015. Original article submitted August 05, 2014.

COMPUTATIONAL DETAILS

Quantum calculations were carried out using the Amsterdam Functional Density program developed by Baerends and co-workers [12]. Electron correlation was treated within general gradient approximation with the functional PW91 [13]. The atom electronic configurations were described by a triple ξ Slater type orbital (STO) basis set, $2s$ for C and F, $2p$ for and O, $3s$ and $3p$ for S, augmented with $3d$ single- ξ polarization functions for C, F, and O, and $4p$ single- ξ polarization functions for S. The atomic basic set of the lanthanide and actinide atoms is the following: a triple ξ -STO for the outer $5f$, $4f$, $5d$ and $6s$ orbitals, a frozen core approximation for the shells of lower energy. Relativistic corrections were taken into account with the use of the relativistic (ZORA) method [14]. The integration parameter and the energy convergence criterion were set to be 6 and 10^{-3} au, respectively.

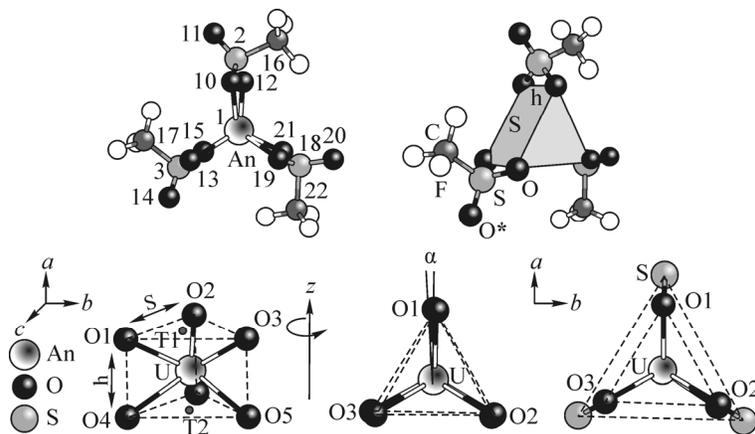
RESULTS AND DISCUSSION

The structural arrangement of actinide triflates were comparable to those obtained with the lanthanide triflates [15]. The spatial arrangement of atoms in $An(OTf)_3$ forms a trigonal prism with coordination number equals to six and ligands OTf are bidentate.

Geometric descriptors. The structural parameters of $An(OTf)_3$. The geometric parameter of $An(OTf)_3$ are summarized in Table 1. The lengths of the An–O bond are between 2.37 Å and 2.46 Å, these values are in the range of those obtained experimentally by other research teams [16-21]; for example in $[U(OTf)_3(OPPh_3)_4]$ [22] and $[U(C_5H_5)_3(OTf)(CNtBu)]$ complexes [23], where the ligand OTf is monodentate, the bond length U–O are 2.446 Å and 2.485 Å, respectively. In $[U(C_5Me_5)_2(OTf)_2(OH_2)]$ [22] the U–O are 2361 Å and 2401 Å. The difference between the distances (An–O) is dependent on the difference of ionic radii of the metal centers and their electronegativities proposed by Allerd and Rochow [24]. All distances between the actinide and the oxygen atoms in the $U(OTf)_3$ and $No(OTf)_3$ compounds are equidistant (U–O = 2.41 Å) and (No–O = 2.42 Å). In addition, the angles SAnS (An = U and No) are 120° . The distribution of the three atoms of sulfur relative to the fixed position of the metal center; form an equilateral triangular pyramid (the triangular base (S1–S2–S3)) (Scheme 1).

Classification of the actinide trigonal prism geometries. The coordination sphere of actinide creates with the six oxygen atoms two triangular pyramids, the upper one O_{10} – O_{13} – O_{19} and the lower one O_{12} – O_{15} – O_{21} , these summits form trigonal prism (TP) geometry. This TP crystal is characterized with a side ridge value (s) and inter-triangular separation value (h) (Scheme 1) [26].

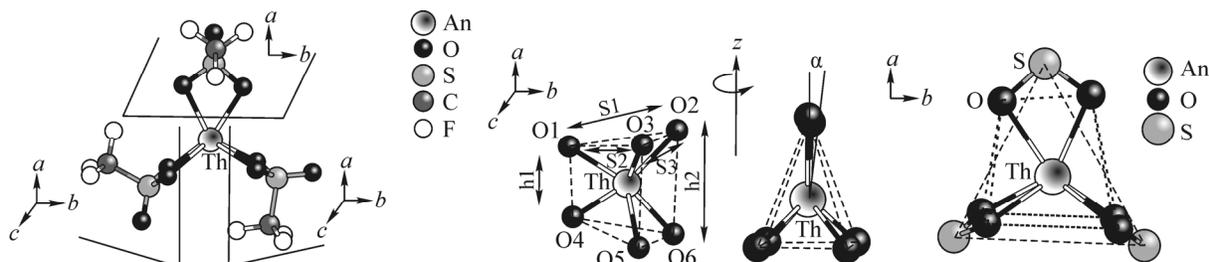
Ideal trigonal prism of $U(OTf)_3$, both triangular bases of the trigonal prism geometry of $U(OTf)_3$ are superposed and this compound has a twist angle $\alpha = 1^\circ$, only one inter-triangular separation (h) value 2.40 Å and one side



Scheme 1. The prism trigonal geometry and the ideal one of $U(OTf)_3$.

TABLE 1. Main Geometry Parameters of An(OTf)₃ Compounds

An(OTf) ₃	Th	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	No
An–O bond lengths (Å)								
An–O10	2.45	2.41	2.41	2.39	2.39	2.40	2.39	2.42
An–O12	2.45	2.41	2.40	2.42	2.42	2.38	2.38	2.42
An–O13	2.46	2.41	2.41	2.40	2.38	2.40	2.39	2.42
An–O15	2.46	2.41	2.42	2.41	2.40	2.40	2.38	2.42
An–O19	2.43	2.41	2.42	2.42	2.42	2.38	2.37	2.42
An–O21	2.46	2.41	2.41	2.39	2.39	2.40	2.39	2.42
An–S distances (Å)								
An–S2	3.08	3.03	3.01	3.01	3.01	3.00	2.98	3.01
An–S3	3.09	3.03	3.02	3.01	3.00	3.00	2.98	3.01
An–S18	3.06	3.03	3.02	3.01	3.01	3.00	2.99	3.01
An–O* distances (Å)								
An–O11	4.30	4.22	4.21	4.23	4.23	4.19	4.19	4.20
An–O14	4.30	4.24	4.22	4.21	4.20	4.21	4.19	4.21
An–O20	4.25	4.23	4.25	4.20	4.20	4.24	4.22	4.21
S–O bond lengths (Å)								
S2–O10	1.52	1.52	1.52	1.52	1.52	1.51	1.51	1.50
S2–O12	1.52	1.52	1.52	1.51	1.51	1.52	1.51	1.50
S3–O13	1.52	1.52	1.52	1.52	1.52	1.51	1.51	1.50
S3–O15	1.52	1.52	1.52	1.52	1.51	1.51	1.51	1.50
S18–O19	1.52	1.52	1.51	1.51	1.52	1.51	1.51	1.50
S18–O21	1.51	1.52	1.52	1.52	1.51	1.51	1.51	1.50
S–C bond lengths (Å)								
S2(3,18)–C16(17,22)	1.90	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89
∠SAnS angles (deg)								
S2–An–S3	112	120	119	123	128	113	116	120
S3–An–S18	131	120	121	121	118	116	118	120
S18–An–S2	117	120	120	116	114	131	126	120
∠OAnO angles (deg)								
O10–An–O12	58.5	59.9	60.1	60.0	60.0	60.10	60.3	59.5
O13–An–O15	58.4	59.6	59.7	60.1	60.2	60.00	60.6	59.5
O19–An–O21	58.8	59.7	57.7	60.0	59.9	60.10	60.4	59.5
∠OSO angles (deg)								
O10–S2–O12	103	104	105	105	105	105	105	106
O13–S3–O15	103	104	105	105	105	105	105	106
O19–S18–O21	104	104	105	105	105	105	105	106
∠AnOSO angles (deg)								
An–O10–S2–O12	0.81	0.70	0.48	1.25	0.89	0.83	0.006	1.43
An–O13–S3–O15	0.25	0.27	0.78	0.30	0.61	0.52	0.34	1.29
An–O19–S18–O21	1.47	0.80	1.42	1.48	1.59	3.35	1.90	1.28
Trigonal prism geometry parameters								
S: side ridge value, Å	2.40, 3.41, 3.75	3.62	3.66, 3.71	3.60, 3.77	3.53, 3.79	3.49, 3.81	3.53, 3.72	3.72, 3.87
h: inter-triangular separation, Å	2.41, 3.55	2.40	2.41	2.41	2.41	2.40	2.40	2.41
α: twist angle, deg	3	1	18	21	20	10	14	28



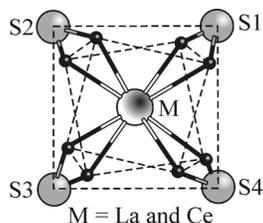
Scheme 2. The thorium triflate $\text{Th}(\text{OTf})_3$ trigonal prism parameters.

ridge value (s) 3.62 Å. The uranium atom is surrounded by three sulfur atoms forming an angle of 120° (Scheme 1 and Table 1).

Exceptional trigonal prism of $\text{Th}(\text{OTf})_3$. The geometry of thorium triflate has a peculiarity in the arrangement of the three ligands OTf. Two are in two parallel planes; the third is placed in the perpendicular plane (Scheme 2). This geometry is characterized by three values of the side ridge ($S_1 = 2.40$ Å, $S_2 = 3.41$ Å, and $S_3 = 3.75$ Å), two values of inter-triangular separation ($h_1 = 2.41$ Å and $h_2 = 3.55$ Å) and a twist angle (α) equal to 3.13° . The difference between the ideal trigonal prism geometry of $\text{U}(\text{OTf})_3$ and the exceptional one of $\text{Th}(\text{OTf})_3$ is the presence of a peak near to 907 cm^{-1} . This vibration can be assigned to the stretching vibration of the OTf ligand that is located in the vertical surface (Scheme 2 and Fig. 1).

Quantum descriptors. As previously mentioned, the actinide and lanthanide triflates are used as catalyst in a variety of chemical reactions. The knowledge of the descriptors η , μ and ω of the DFT conceptual is required, the calculated values of these latter are found in Table 2.

A strong Lewis acidity, as well as catalytic activity [27], could be predicted for these compounds. Chemical hardness is associated with the stability and reactivity of a chemical system. On the basis of frontier molecular orbitals, chemical hardness corresponds to the gap between the HOMO and LUMO. Chemical hardness was calculated as the method in [28-33].



Scheme 3. The position of the sulfur atoms of $\text{La}(\text{OTf})_4$ and $\text{Ce}(\text{OTf})_4$ complexes.

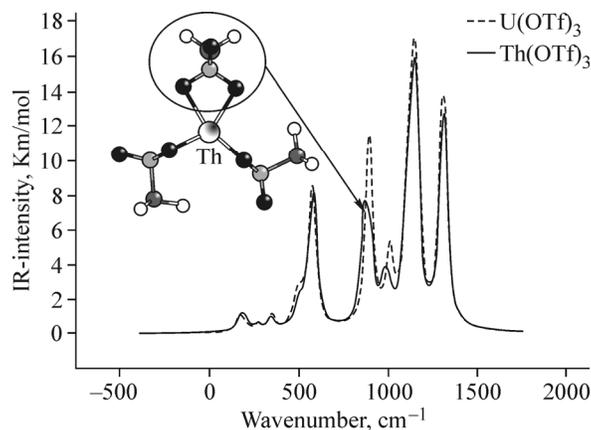


Fig. 1. Theoretical vibrational spectra of $\text{U}(\text{OTf})_3$ and $\text{Th}(\text{OTf})_3$.

TABLE 2. Overall Reactivity Descriptors (eV) of M(OTf)₃, where M = La, Ce, Nd, Eu, Gd, Er, Yb, Lu, Th, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, and No

Ln	μ	η	w	E_{HOMO}	E_{LUMO}	An	μ	η	w	E_{HOMO}	E_{LUMO}
La	-6.15	4.65	4.07	-8.48	-3.83	Th	-6.10	5.47	3.40	-8.84	-3.37
Ce	-6.62	3.78	5.78	-8.51	-4.72	U	-4.02	0.70	11.54	-4.37	-3.67
Nd	-6.91	3.36	7.09	-8.59	-5.22	Np	-4.48	1.00	10.03	-4.98	-3.98
Eu	-6.36	4.59	4.41	-8.66	-4.07	Pu	-5.08	1.31	9.86	-5.74	-4.43
Gd	-5.98	5.10	3.50	-8.53	-3.43	Am	-5.80	1.64	10.25	-6.62	-4.98
Er	-5.59	5.92	2.64	-8.55	-2.63	Cm	-6.27	2.25	8.70	-7.40	-5.15
Yb	-5.51	5.82	2.61	-8.43	-2.60	Bk	-6.86	1.72	13.68	-7.72	-6.00
Lu	-5.74	5.80	2.84	-8.64	-2.84	No	-5.43	5.99	2.46	-8.43	-2.44

The electrophilicity values listed in Table 2 show that Bk(OTf)₃ has a greater ability to remove electrons, this indicates that Bk (OTf)₃ has a strong electrophilicity. Based on the values of the hardness and electrophilicity, Nd(OTf)₃, Ce(OTf)₃, Bk(OTf)₃ and U(OTf)₃ are soft Lewis acids, Th(OTf)₃ and No(OTf)₃ are the hardest of all studied series (Table 2). According to the reactivity scale established following the electronic chemical potential (μ) [26], U(OTf)₃ and Yb(OTf)₃ are the most reactive and Nd(OTf)₃ and Bk(OTf)₃ are the less reactive.

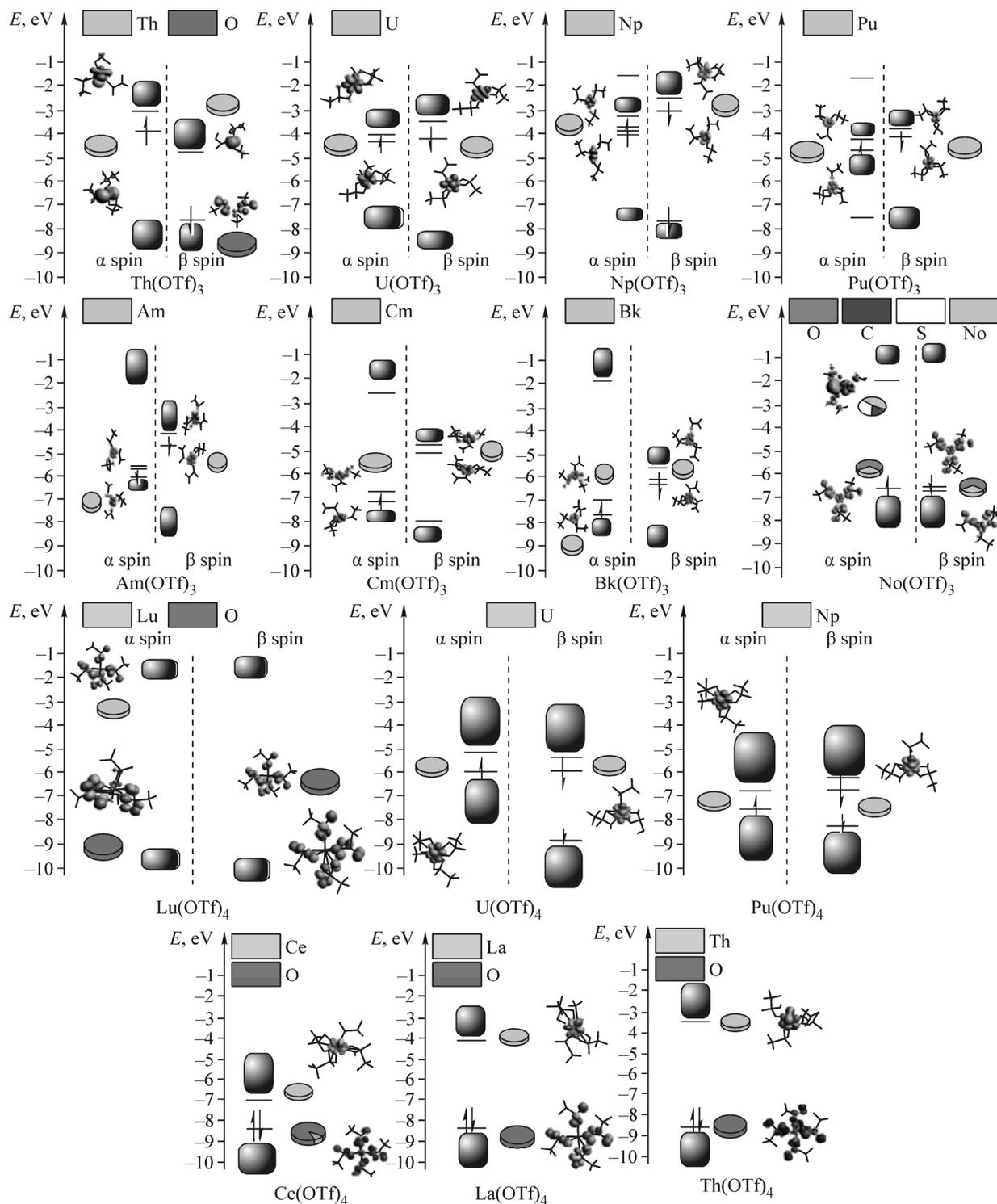
The structural arrangement of lanthanide and actinide triflates M(OTf)₄. The main objective of this theoretical approach is to provide informations on the structural properties of M(OTf)₄ (M = La, Ce, Lu, Th, U and Pu), especially for Ce(OTf)₄, Th(OTf)₄ and U(OTf)₄, where the X-ray structure determination was not performed [34-36].

As in M(OTf)₃, the ligand OTf prefers the bidentate position. The length of the M–O in the case of La(OTf)₄ and Lu(OTf)₄ binding is longer than La(OTf)₃, and Lu(OTf)₃ (2.49 Å and 2.29 Å) [15], respectively. Furthermore, this bond is shorter in the case of Ce(OTf)₄ and U(OTf)₄ for Ce(OTf)₃ and U(OTf)₃ [15] (Tables 1 and 3). The geometries of La(OTf)₄ and Ce(OTf)₄, have high regularity; namely SMS angles and distances between the metal and the sulfur atoms (M–S) are identical in each complex, the four sulfur atoms on the vertices of a square (Scheme 3).

Molecular orbital analysis. It seems useful to discuss the composition of the molecular orbitals. The analysis shows that the highest occupied molecular orbital of the Th(OTf)₃ has ligand character, the contribution of oxygen is located in the beta spin. The participation by 6*d* orbital in the case of thorium triflate is situated at the alpha orbital spin, the compounds An(OTf)₃ in which An = U, Np, Pu, Bk, Am, and Cm contribute to the covalent bond by 5*f* orbital localized on alpha and beta spin. The loss of an electron from the highest occupied molecular orbital (HOMO) of Th(OTf)₃, significantly improves its energy gap and stabilizes its structure (Scheme 4). A delocalization of the frontier orbital on all the atoms is observed in the case of No(OTf)₃. No(OTf)₃ is able to gain an electron to improve its energetic gap (Scheme 5). The addition of one ligand OTf to Th(OTf)₃ makes it more stable and improves its energy gap (5.084 eV) compared to the other complexes M(OTf)₄, where M = La, Ce, Lu, U, and Pu. The contribution of the 5*f* orbital in HOMO and LUMO is 100% for U(OTf)₄ and Pu(OTf)₄. For other compounds M(OTf)₄, where M = La, Ce, Lu, and Th, the oxygen character (the 2*p* orbital) is predominant in the HOMO, while the LUMO is totally metallic (the 5*f* orbital) (Scheme 5). In order to better understand the contribution of the 5*f* orbital in the bonding in An(OTf)₃, as for the Ln(OTf)₃ [26] we performed DFT calculations and treated valence electrons (small, medium, and big core) for the uranium and thorium triflates, as they represent the ideal and exceptional geometries. Whatever the type of calculation (large, medium, or small core) (Table 4), we notice that the atomic

TABLE 3. Main Geometry Parameters of M(OTf)₄ Compounds, where M = La, Ce, Lu, Th, U, and Pu; O* is Free Atom

Parameter	La	Ce	Lu	Th	U	Pu	Parameter	La	Ce	Lu	Th	U	Pu
M–O, Å	2.58	2.44	2.35	2.46	2.38	2.42-2.36	$\angle\text{OMO}$, deg	56	59	60	58	60	60
M–O*, Å	4.28	4.17	3.94	4.25	4.16	4.20	$\angle\text{SMS}$, deg	90	90	97	100	100	102
M–S, Å	3.17	3.05	2.93	3.09	3.01	3.02							



Scheme 4. DFT molecular orbital diagrams of $M(\text{OTf})_n$, where ($M = \text{La}, \text{Ce}, \text{Lu}, \text{Th}, \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}, \text{Am}, \text{Cm}, \text{Bk},$ and No) and $n = 3, 4$.

orbital population for both U and Th is practically the same; with a slight difference of 10^{-3} order. This justifies our choice of computing with medium core (Table 5). Comparing the populations of atomic orbitals provides precious information, namely, in all complexes occupation of the orbital $6d$ by an electron was observed, except for $\text{Th}(\text{OTf})_3$ in which the two electrons are more involved in the thorium-oxygen bond. The $5f$ orbital of $\text{Th}(\text{OTf})_3$ is less populated compared to the rest of the compounds, and this shows that this orbital does not contribute in Th–O bond and explains exception observed (Table 5).

TABLE 4. Population of the Atomic Orbital of Th(OTf)₃ and U(OTf)₃ with Small, Medium, and Large Core Calculations

Complex	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	Complex	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>
Th(OTf) ₃ small core Th	1.3139	3.0091	0.9776	0.3799	U(OTf) ₃ small core U	1.1451	2.9691	0.4239	2.1303
Th(OTf) ₃ medium core Th	1.3131	3.0090	0.9778	0.3795	U(OTf) ₃ medium core U	1.1455	2.9696	0.4245	2.1305
Th(OTf) ₃ large core Th	1.3140	3.0091	0.9775	0.3799	U(OTf) ₃ large core U	1.1450	2.9692	0.4239	2.1309

TABLE 5. Population of the Atomic Orbital An(OTf)₃ with Medium Core Calculation

Complex	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	Complex	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>
Th(OTf) ₃	1.3131	3.0090	0.9778	0.3795	Am(OTf) ₃	1.1119	3.0108	0.4042	5.2117
U(OTf) ₃	1.1450	2.9696	0.4245	2.1305	Cm(OTf) ₃	1.1110	3.0061	0.4117	6.1952
Np(OTf) ₃	1.1138	2.9890	0.4161	3.1862	Bk(OTf) ₃	1.1098	3.0091	0.3939	6.1934
Pu(OTf) ₃	1.1018	3.0049	0.4098	4.1861	No(OTf) ₃	1.0946	3.0575	0.2332	7.0107

Topological study of electron density: QTAIM analysis. The Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM) of Bader [37], states that there is one bond critical point (BCP) between each pair of atoms and a chemical bonding interactions may be characterized and classified according to the properties of the electron and energy densities at these BCP [26]. The topological properties of electron density $\rho(r)$, Laplacian $\nabla^2\rho(r)$, the ratio ($|V|/G$) (where $V(r)$ is the electronic potential energy density and $G(r)$ is kinetic energy density), the total electronic energy density $H(r)$ are summarized in Table 6. Depending on the sign of the total energy density of electrons $H(r)$, Espinosa and Al divided the atomic interaction into three categories [38-42].

According to the values of Table 6, the critical points between the metal and the oxygen of the OTf groups are characterized relatively by low values of $\rho(r)$, the $H(r)$ has negative values and the ratio $|V|/G$ values are less than two. These parameters of critical points BCP correspond to intermediate interactions for all the studied triflate complexes. The positive values of $\nabla^2\rho(r)$ are related to the binding order. The greater value of $\rho(r)$ corresponds to the strongest bond [43], this is in agreement with the results found with the quantum descriptors for Th(OTf)₃ and U(OTf)₄.

Lanthanide triflate intramolecular rearrangements. Description of Ln(OTf)₃ skeleton, where Ln = La, Ce, Gd, Yb, and Lu. The skeleton of lanthanide triflates Ln(OTf)₃ is formed by three bidentate OTf groups related to the central metal; in a way as to form two conformers in the trigonal prism geometry (TP) [15]. The skeleton is characterized by two dihedral twist angles notated θ and φ (Scheme 5). Quantum computing has shown that the conformer 2 is more stable than the conformer 1 [15]. The compound Yb(OTf)₃ makes the exception with its θ and φ angles, as shown in Table 7. Our results give that the staggered geometry is the stable one. The conformer 1 (Conf1) corresponds to the pseudo-eclipsed form; to gain insights about this offset we measure the dihedral twist angle $\beta = \text{C-S-S-C}$ for each complex. The pseudo-eclipsed conformation shows a deviation of the β angle between two triflate groups. Our calculations show that Yb(OTf)₃ has the highest value of β , and Lu(OTf)₃ presents the smallest α value (Table 8).

TABLE 6. QTAIM Calculated Values of M(OTf)_{*n*}, where M = La, Ce, Lu, Th, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, and No; *n* = 3, 4

Complex	Bond	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$ V /G$	$H(r)$	Complex	Bond	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$ V /G$	$H(r)$
Th(OTf) ₃	Th-O	0.1112	0.1551	1.3726	-0.0226	No(OTf) ₃	No-O	0.0996	0.1366	1.2974	-0.0144
U(OTf) ₃	U-O	0.1000	0.2123	1.2483	-0.0146	La(OTf) ₄	La-O	0.0798	0.1448	1.0032	-0.0941
Np(OTf) ₃	Np-O	0.0989	0.1977	1.2245	-0.0175	Ce(OTf) ₄	Ce-O	0.0759	0.1886	1.0743	-0.0038
Pu(OTf) ₃	Pu-O	0.0953	0.1366	1.2974	-0.0172	Th(OTf) ₄	Th-O	0.0887	0.1311	1.3311	-0.0162
Am(OTf) ₃	Am-O	0.0911	0.1983	1.2570	-0.0171	U(OTf) ₄	U-O	0.1034	0.1720	1.3023	-0.0185
Cm(OTf) ₃	Cm-O	0.1014	0.1776	1.2910	-0.0182	Pu(OTf) ₄	Pu-O	0.0984	0.1714	1.2817	-0.0168
Bk(OTf) ₃	Bk-O	0.0998	0.1896	1.2778	-0.0182						

TABLE 7. Dihedral Angles Measuring of Ln(OTf)₃, where Ln = La, Ce, Gd, Yb, and Lu. The Bold Values Correspond to Conformer 2

Parameter	La(OTf) ₃	Lu(OTf) ₃	Ce(OTf) ₃	Gd(OTf) ₃	Yb(OTf) ₃
	θ, deg				
C10–S13–Ln–S14	339, 180	21, 181	340, 180	339, 182	26, 203
C11–S14–Ln–S15	165, 180	198, 180	169, 180	164, 182	206, 202
C12–S15–Ln–S13	175, 180	193, 181	172, 179	170, 182	203, 203
C10–S13–Ln–S15	159, 0	202, 2	159, 0	159, 0	208, 29
	φ, deg				
O9–S13–Ln–S14	159, 180	202, 2	159, 0	158, 182	207, 23
O8–S14–Ln–S15	344, 0	18, 1	348, 0	343, 2	26, 23
O7–S15–Ln–S13	355, 0	13, 1	353, 0	351, 2	24, 23
O9–S13–Ln–S15	338, 180	22, 182	339, 180	338, 182	29, 209

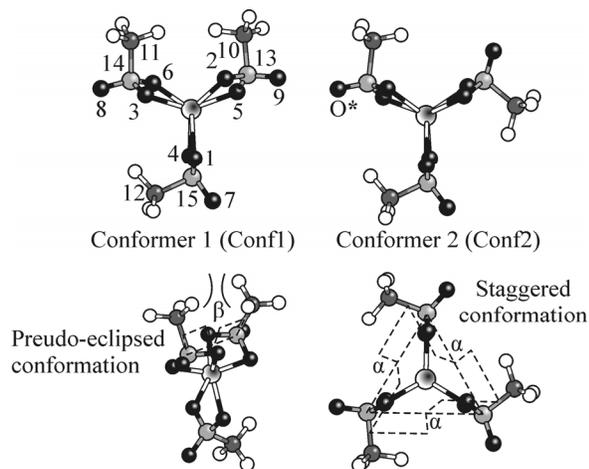
TABLE 8. β and α (deg) Values for Ln(OTf)₃

	La(OTf) ₃	Ce(OTf) ₃	Gd(OTf) ₃	Lu(OTf) ₃	Yb(OTf) ₃
β	33	29	34	36	49
α	180	179	175	119	178

TABLE 9. The Gibbs Energy, kcal/mol

Ln(OTf) ₃	G _{Conf1}	G _{TS}	G _{Conf2}	ΔG _{TS–Conf2}	Ln(OTf) ₃	G _{Conf1}	G _{TS}	G _{Conf2}	ΔG _{TS–Conf2}
La(OTf) ₃	–3642.880	–3640.700	–3643.180	2.480	Yb(OTf) ₃	–3533.047	–3515.550	–3533.532	17.982
Ce(OTf) ₃	–3645.185	–3644.818	–3645.519	0.701	Lu(OTf) ₃	–3618.460	–3615.390	–3618.930	3.540
Gd(OTf) ₃	–3834.830	–3832.520	–3835.213	2.693					

Mechanistic study. The passage Conf1 ↔ Conf2 corresponds to the rotation of the ligand OTf around the Ln–S bond with a twist angle ω. The conformational analysis based on ω angle involves varying the value of the dihedral angle in regular steps from ω1 (value of Conf1) to ω2 (value of Conf2). The results are presented in Table 9. The energy difference ΔG between the intermediate state (TS) and the final state (conf2) in the intramolecular rearrangement of Lu(OTf)₃ is equal to



Scheme 5. La(OTf)₃ conformers.

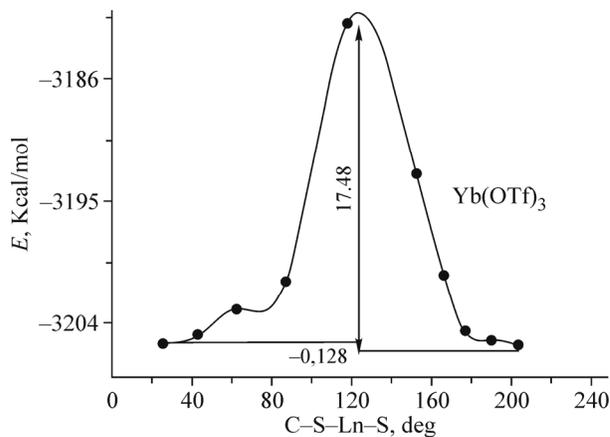


Fig. 2. Variation of the potential energy surface according to the ω angle of Yb(OTf)₃.

3.54 Kcal/mol, and this value is close to those of La(OTf)₃ and Gd(OTf)₃. For the ytterbium triflate, the ΔG is five times higher than those of the remaining compounds of the series. The ω angle of the transition state is equal to 113°, which correspond to an imaginary peak at -52 cm^{-1} (Fig. 2).

CONCLUSIONS

Quantum calculations on actinide triflates An(OTf)₃ found that their geometry is similar to lanthanide triflates Ln(OTf)₃, where the OTf ligand is bidentate. The values of side ridge (*s*) and inter-triangular separation (*h*) explain the exceptionality of the Th(OTf)₃ structure.

The QTAIM analysis showed that the Th(OTf)₃ contributes greatly with 5*d* orbital in Th–O bond and gives the highest calculated hardness. The electrophilicity calculated values for the M(OTf)₃ series, where M = Nd, Ce, U and Bk agree with the range of strong Lewis acids.

For ytterbium Yb(OTf)₃ and uranium U(OTf)₃ a strong acidity is predicted, so that these two compounds are classified as potential catalysts. Within the family of lanthanide triflates Ln(OTf)₃, where Ln = La, Ce, Gd, Yb and Lu, our study shows the existence of two conformations: pseudo-eclipsed and staggered forms. For all compounds the two geometric forms are in equilibrium, except for the ytterbium triflate where both forms are stable and can be isolated. The peculiarity observed in the latter explains its high catalytic activity.

REFERENCES

1. C. Piguet and J. C. G. Bünzli, *Chem. Soc. Rev.*, **28**, 347-358 (1999).
2. K. A. Gschneidner Jr., L. Eyring, G. R. Chopin, and G. H. Lander (eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Lanthanides/Actinides: Chemistry*, Elsevier Science (1994), p. 18.
3. a) S. Kobayashi, *Synlett*, 689 (1994); F. T. Edelman, *New J. Chem.*, **19**, 535 (1995); b) H. Schumann, J. A. Meese-Marktscheffel, A. Dietrich, and F. H. Görlitz, *J. Organomet. Chem.*, **299**, 430 (1992).
4. G. A. Lawrance, *Chem. Rev.*, **17**, 86 (1986).
5. *Actinides and Fission Products Partitioning and Transmutation, Status and Assessment Report*, Proc. 5th Int. Information Exchange Meeting, Mol, Belgium, 1998, NEA/OECD, Paris (1999), pp. 25-27.
6. a) K. L. Nash, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **11**, 729 (1993); b) K. A. Gschneidner Jr., L. Eyring, G. R. Chopin, and G. H. Lander (eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Lanthanides/Actinides: Chemistry*, Elsevier Science, Amsterdam, (1994), p. 197.
7. G. Nocton, F. Burdet, J. Pécaut, and M. Mazzanti, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**, 7574-7578 (2007).
8. a) J. H. Matonic, B. L. Scott, and M. P. Neu, *Inorg. Chem.*, **40**, 2638/2639 (2001); b) P. Lindqvist-Reis, C. Apostolidis, J. Rebizant, A. Morgenstern, R. Klenze, O. Walter, T. Fanghänel, and R. G. Haire, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 919-922 (2007); c) S. Skanthakumar, M. R. Antonio, R. E. Wilson, and L. Soderholm, *Inorg. Chem.*, **46**, 3485-3491 (2007).
9. S. A. Cotton, in: *Lanthanide and Actinide Chemistry – Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons (2006), p. 193.
10. K. Lyczko et al., *Inorg. Chem. Commun.*, **24**, 234-236 (2012).
11. J. C. Berthet, M. Lance, M. Nierlich, and M. Ephritikhine, *J. Inorg. Chem.*, 2005-2007 (1999).
12. E. J. Baerends, D. E. Ellis, and P. Ros, *Chem. Phys.*, **2**, 41 (1973).
13. J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B*, **46**, 6671 (1992).
14. E. Van Lenthe, A. Ehlers, and E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.*, **110**, 8943 (1999).
15. D. Hannachi, N. Ouddai, and H. Chermette, *Dalton Trans.*, **39**, 3673-3680 (2010).
16. G. A. Shamov, *Inorg. Chem.*, **51**, 6507-6516 (2012)
17. K. I. M. Ingram, M. J. Tassell, A. J. Gaunt, and N. Kaltsoyannis, *Inorg. Chem.*, **47**, 7824-7833 (2008).

18. A. J. Gaunt, S. D. Reilly, A. E. Enriquez, B. L. Scott, J. A. Ibers, P. Sekar, K. I. M. Ingram, N. Kaltsoyannis, and M. P. Neu, *Inorg. Chem.*, **47**, No. 1, 29-41 (2008).
19. C. R. Graves, E. J. Schelter, T. Cantat, B. L. Scott, and J. L. Kiplinger, *Organometallics*, **27**, 5371-5378 (2008).
20. J. C. Berthet, M. Nierlich, and M. Ephritikhine, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 1952-1954 (2003).
21. J. C. Berthet, M. Lance, M. Nierlich, and M. Ephritikhine, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1373 (1998).
22. A. L. Allred and E. G. Rochow, *J. Org. Chem.*, **5**, 264 (1949).
23. S. Lakehal, N. Ouddai, D. Hannachi, and M. Bououdina, *Int. J. Quantum Chem.*, 24339 (2012).
24. R. G. Pearson, *Coord. Chem. Rev.*, **100**, 403 (1990).
25. P. Geerlings, F. De Proft, and W. Langenaeker, *Chem. Rev.*, **103**, 1793 (2003).
26. P. G. Parr and R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7512 (1983).
27. R. G. Parr, L. Szentpaly, and S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 1922 (1999).
28. T. Koopmans, *Physica*, **1**, 104 (1933).
29. S. Liu, *J. Chem. Sci.*, **117**, 477 (2005).
30. K. Lyczko et al., *Inorg. Chem. Commun.*, **24**, 234-236 (2012).
31. A. Khalafi-Nezhad and R. F. Alamdari, *Tetrahedron*, **57**, 6805-6807 (2001).
32. A. M. Mendoza-Wilson, G. D. Ávila-Quezada, R. R. Balandrán-Quintana, D. Glossman-Mitnik, and S. Ruiz-Cruz, *J. Mol. Struct. : THEOCHEM*, **897**, 6-11 (2009).
33. D. Marabello, R. Bianchi, G. Gervasio, and F. Cargnoni, *Acta Crystallogr.*, **60**, 494 (2004).
34. R. F. W. Bader and H. J. Essen, *J. Chem. Phys.*, **80**, 1943-1960 (1984).
35. A. Espinosa, L. Alkorta, J. Elguero, and E. Molins, *J. Chem. Phys.*, **117**, 5529 (2002).
36. A. N. Egorova and V. G. Tsirelson, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **51**, 941 (2006).
37. B. Carles, M. Costas, J. M. Poblet, and M. Rohmer, et al., *Inorg. Chem.*, **35**, 298 (1996).
38. M. Lein, A. Szabo, A. Kovacs, and G. Frenking, *Faraday Discuss.*, **124**, 365-378 (2003).

Chapitre 2

*Etude théorique de l'arrangement structural
des complexes triflates des Lanthanides
 $Ln(OTf)_4$ où ($Ln = La, Ce$ et Lu).*

I. 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 des 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.

Les complexes des lanthanides les plus stables sont obtenus avec des ligands multidentates, chélatants [6]. Parmi ces complexes; les complexes triflates des lanthanides qui sont utilisés dans le domaine de la catalyse car ils sont des bons catalyseurs alternatifs pour de nombreuses réactions organiques (Diels-Alder, Michael, allylation de carbonyles) [7-9]. Ce complément d'analyse vise une étude rationnelle de la structure électronique des trois composés $\text{Ln}(\text{OTf})_4$ où ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$ et Lu). Le triflate de cerium $\text{Ce}(\text{OTf})_4$ a été synthétisé par L'équipe de Jean-Claude Berthet en 2002 [10].

L'utilisation a démarré en 1991 par le groupe de Kobayashi [11], récemment, une remarquable activité catalytique de ces composés triflates des lanthanides pour l'hydrolyse d'acides nucléiques a été découverte, permettant ainsi l'hydrolyse de l'ADN [12] et de l'ARN [13] dans des conditions physiologiques avec des vitesses raisonnables.

II. Généralités sur les lanthanides [6]

C'est en 1787 qu'un suédois, Carl Axel Arrhénius découvrit un minerai noir particulier dans les carrières de feldspath d'Ytterby, près de Stockholm. Le finlandais Johan Gadolin en 1794 en sépara un oxyde non caractérisé. En 1803 un autre oxyde du même type fut isolé par Jacob Berzélius et Wilhem Hisinger à partir d'un autre minerai découvert en Suède et appelé

cérite. En fait ces oxydes n'étaient pas des corps simples. En 1907 on élucida la composition de ces deux minerais qui contenaient 14 éléments différents. (Voir tableau II. 1)

Les lanthanides (Ln) ne sont pas exceptionnellement rares comme l'indiquerait leur nom "terre rare". Certes, ils comptent parmi les éléments les moins abondants, mais au même titre que les éléments de la cinquième période de la classification de Mendéléev (Mo, Ag, Cd, Sn, I...). Le problème est que les minerais sont peu concentrés en lanthanides et donc peu d'entre eux présentent un intérêt commercial.

Tableau II. 1 : Origine du nom des terres rares.	
<u>Terre rare</u>	<u>Origine du nom</u>
<u>Lanthane</u>	grec : <i>lanthanein</i> , être caché
<u>Cérium</u>	Cérés (planète)
<u>Praséodyme</u>	grec : <i>prasios</i> , vert et <i>didumos</i> , jumeau
<u>Néodyme</u>	grec : <i>neos</i> , nouveau et <i>didumos</i> , jumeau
<u>Prométhéum</u>	Prométhée
<u>Samarium</u>	samarskite (mineral, du nom de Samarski, ingénieur des mines russe)
<u>Europium</u>	Europe
<u>Gadolinium</u>	Gadolin
<u>Terbium</u>	Ytterby (ville de Suède)
<u>Dysprosium</u>	grec : <i>dusproitos</i> , d'un abord difficile
<u>Holmium</u>	Stockholm
<u>Erbium</u>	Ytterby (ville de Suède)
<u>Thulium</u>	Thule (ancien nom de la Scandinavie)
<u>Ytterbium</u>	Ytterby (ville de Suède)
<u>Lutécium</u>	Lutèce

La production des terres rares nécessite plusieurs étapes :

- concentration du minerai, notamment par triage gravimétrique.
- cracking du minerai avec des acides et des bases fortes à 100-150°C, et solubilisation des sulfates et phosphates de terres rares, alors que les silicates restent solides.
- élimination du thorium, souvent présent avec les terres rares, par précipitation sélective des sels de thorium (phosphates, fluorures, oxalates ou hydroxydes) à un pH donné.
- séparation individuelle des terres rares, qui reste, actuellement encore un problème difficile du point de vue économique, malgré l'efficacité des techniques.

III. Nature de la liaison métal – ligand

➤ Cas des ions lanthanides :

Les cations lanthanides au degré d'oxydation +III possèdent une densité de charge élevée et sont peu polarisables du fait de la faible extension spatiale des orbitales 4f. Ils sont donc considérés comme des acides durs selon la classification de Pearson. Ils interagissent préférentiellement avec des ligands à atomes donneurs durs tels que l'oxygène pour former des liaisons à caractère électrostatique. Ces cations ont notamment une forte affinité pour les molécules d'eau. Les ligands oxygénés chargés du type carboxylate sont capables de déplacer les molécules d'eau fortement liées au cation trivalent et forment des complexes stables dans l'eau.

Parmi les donneurs neutres, les amines polarisables sont préférées aux oxygènes des éthers et les groupes donneurs carboxamides et sulfoxides interagissent mieux que des ligands moins polaires comme les alcools. D'une manière générale, le caractère électrostatique de la liaison métal-ligand rend les complexes 'labiles' avec des cinétiques de complexation rapides.

[14, 15].

IV. Propriétés spectroscopiques des Lanthanides [16]

Tous les ions lanthanides, excepté La(III) et Lu(III) de configurations électroniques $4f^0$ et $4f^{14}$ respectivement sont luminescents. Les transitions f-f sont théoriquement interdites par les règles de sélection (règle de Laporte et règle de spin).

En pratique, le couplage des états électroniques avec les états vibrationnels et les mélanges de fonctions d'ondes de différents nombres quantiques J ou de différentes parités atténuent cette interdiction. De ce fait, les ions lanthanides ont des coefficients d'extinction molaire faibles (entre 1 et $10 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et certains ions présentent une durée de vie de luminescence longue (de l'ordre de la milliseconde pour les ions Eu(III) et Tb(III)).

L'influence du blindage des électrons 4f et le champ cristallin sur les orbitales 4f est faible, ainsi, la longueur d'onde d'émission du métal est indépendante du ligand organique utilisé et n'est pratiquement pas déplacée. Par ailleurs, l'absorption et l'émission sont quasi-monochromatiques.

L'efficacité de la luminescence des ions Ln(III) est liée à la différence d'énergie entre les niveaux excités et le niveau fondamental : plus la différence d'énergie est faible, plus les processus de retour à l'état fondamental non radiatifs sont probables.

V. Applications des complexes des lanthanides comme catalyseurs

L'utilisation des éléments des lanthanides comme catalyseurs asymétriques [17, 18] a été démontré pour la première fois par Danishefsky et al. avec une réaction de Diels-Alder, activée par le complexe $[\text{Eu}(\text{hfc})_3]$; dont les excès énantiomériques pouvaient atteindre 58% [19]. Les propriétés catalytiques des lanthanides proviennent principalement de leur acidité selon Lewis. Par conséquent, les plus petits ions de la série permettent généralement d'obtenir de meilleurs rendements.

L'activité des sels des triflates des lanthanides en tant que catalyseur pour de nombreuses formations de liaisons C-C (réactions de Diels-Alder, de Michael, allylation de

carbonyles) est largement reconnue [20, 21]. Les sels $\text{Ln}(\text{Cl})_3$ sont moins utilisés mais présentent tout de même des propriétés catalytiques très utiles pour, par exemple, la silylcyanation des aldéhydes. Ainsi, de nombreux complexes de lanthanide chiraux ont été mis au point pour la catalyse énantiosélective, telles que la réduction de Meerwein- Ponndorf-Verley [22], des réactions d'hydrogénation et d'hydroamination [23] ou encore de Mukaiyama [24].

Le but de ce chapitre est effectué sur une série des lanthanides de formule générale $\text{Ln}(\text{OTf})_4$ avec ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$ et Lu). Une étude comparative présente l'évaluation de l'effet de l'ajout d'un ligand OTf sur l'environnement de coordination, en utilisant pour cette étude la méthode DFT.

La DFT est un outil efficace pour la détermination de l'arrangement structural des molécules organométalliques [25- 28]. 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 l'arrangement structural des triflates des lanthanides et les résultats de la théorie des orbitales frontières. D'autre part, il offre un cadre privilégié pour la définition d'indices de réactivité.

VI. Les descripteurs géométriques des $\text{Ln}(\text{OTf})_3$:

VI.1. Analyse géométrique et structurale

L'analyse de l'arrangement structural des triflates de lanthanides $\text{Ln}(\text{OTf})_4$ où ($\text{Ln} = \text{La}$, Ce et Lu), a révélé une géométrie bidentée avec un nombre de coordination égale à huit, tel que chaque groupement OTf se lie au centre métallique par deux atomes d'oxygène et le troisième reste libre (voir schéma II. 1).



Schéma II. 1: La géométrie optimisée de $\text{Ln}(\text{OTf})_4$ où ($\text{Ln} = \text{La}$, Ce et Lu). O^* = l'atome libre.

Les quatre ligands OTf sont liés au centre métallique d'une façon de former un polyèdre hexagonal. La position des atomes d'oxygène autour des atomes centraux des complexes étudiés peut être définie par trois paramètres structuraux : l'angle de rotation β entre le carré supérieur des quatre atomes d'oxygène O_{15} O_{18} O_{20} O_{28} le plan bas formé par O_{14} O_{17} O_{21} O_{27} , une valeur latérale d'arête (s), et une séparation entre les deux plans carrés (h) (voir schéma II. 2).

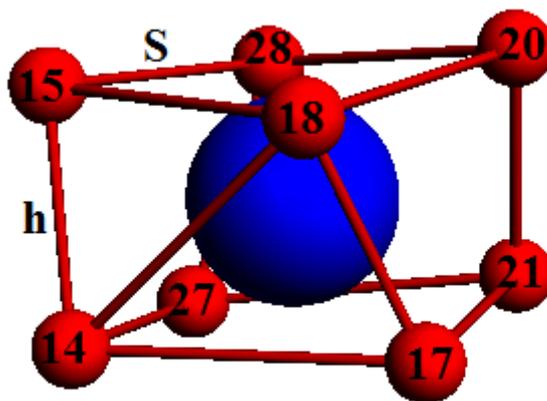


Schéma II. 2 : L'arrangement du polyèdre hexagonal de $\text{Ln}(\text{OTf})_4$ où ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$ et Lu).

L'étude de l'effet de l'ajout d'un ligand OTf sur l'environnement structural, en particulier les paramètres structuraux (β , s et h) seront analysés et les valeurs sont regroupées dans le tableau II. 2.

Tableau II. 2 : les valeurs principales de la structure hexagonale des complexes $\text{Ln}(\text{OTf})_4$; ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$ et Lu).			
	s (Å)	h (Å)	β (°)
Ce(OTf)₄	3.12	2.40	22.7
	3.05		
La(OTf)₄	3.26	2.41	20.46
	3.34		
Lu(OTf)₄	2.95	2.38	2.97
	3.23		10.63
	3.06		
	3.15		

A première vue, les résultats obtenus montrent, que le complexe $\text{Lu}(\text{OTf})_4$ fait l'exception par quatre valeurs latérales d'arête (s), deux valeurs d'angle de torsion β et une

valeur plus basse de la séparation entre les deux plans carrés (h) (voir tableau II. 2). Ces résultats mettent la géométrie hexagonale du $\text{Lu}(\text{OTf})_4$ plus déformée par rapport aux deux complexes $\text{La}(\text{OTf})_4$ et $\text{Ce}(\text{OTf})_4$.

Les paramètres structuraux importants des géométries optimisées en DFT pour les différents complexes étudiés sont rassemblés dans le tableau II. 3.

Tableau II. 3: les paramètres structuraux des complexes $\text{Ln}(\text{OTf})_4$; (Ln= La, Ce et Lu).			
	La	Ce	Lu
Ln-O (Å)	2.58	2.44	2.35
Ln-S (Å)	3.17	3.05	2.93
<OLnO (°)	56	59	60
<SLnS (°)	90	90	97

La longueur de la liaison M-O dans le cas de $\text{La}(\text{OTf})_4$ et $\text{Lu}(\text{OTf})_4$ est plus longue que dans $\text{La}(\text{OTf})_3$ et $\text{Lu}(\text{OTf})_3$ (2,49 Å et 2,29 Å) [29] respectivement. D'autre part cette liaison est plus courte dans le cas de $\text{Ce}(\text{OTf})_4$ que $\text{Ce}(\text{OTf})_3$ (2,46 Å) [29].

Les géométries des deux complexes $\text{La}(\text{OTf})_4$ et $\text{Ce}(\text{OTf})_4$, présentent une régularité élevée ; à savoir les angles SLnS et les distances entre le métal et les atomes de soufre (Ln-S) sont identiques dans chaque complexe, les quatre atomes de soufre sont sur les sommets d'un carré (voir schéma II. 3). La position des atomes de soufre dans le cas de $\text{Lu}(\text{OTf})_4$ montre encore une fois la déformation de leur géométrie hexagonale.

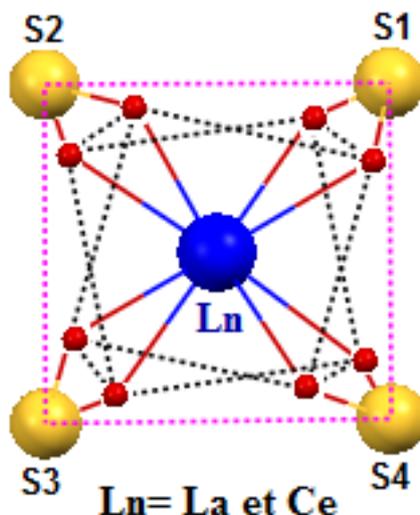


Schéma II. 3: La position des soufres dans les cas des complexes $\text{La}(\text{OTf})_4$ et $\text{Ce}(\text{OTf})_4$.

Les valeurs des angles OLnO dans le cas des deux complexes $\text{La}(\text{OTf})_4$ et $\text{Lu}(\text{OTf})_4$ sont diminués par rapport aux valeurs des complexes $\text{La}(\text{OTf})_3$ (57.9°) [29], et $\text{Lu}(\text{OTf})_3$ (63.1°) [26] respectivement ; par contre la valeur reste invariable dans le cas de $\text{Ce}(\text{OTf})_4$ et $\text{Ce}(\text{OTf})_3$ (59°) [29].

VI.2. Calcul des fréquences

D'après le calcul de fréquence sur les géométries optimisés des complexes $\text{Ln}(\text{OTf})_4$ où ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$ et Lu) ; le diagramme d'IR intensité (Km/mole) en fonction de la fréquence (cm^{-1}) montre que les fréquences sont positives, en conséquence les géométries sont stables. (Voir figure II.1).

Le diagramme de fréquence indique quatre pics plus étendus de la structure optimisé des deux complexes $\text{La}(\text{OTf})_4$ et $\text{Ce}(\text{OTf})_4$ avec une tendance générale dirige vers les basses fréquences de la plupart des vibrations. Ces fréquences dépendent de l'élongation de la liaison S-O^* au niveau de la bande intense de 1250 cm^{-1} à 1500 cm^{-1} ; par contre le digramme de fréquence du complexe $\text{Lu}(\text{OTf})_4$ présente seulement trois pics ; le dernier pic présente la vibration au niveau de la liaison C-F (de 1000 cm^{-1} à 1200 cm^{-1}) (voir figure II. 1).

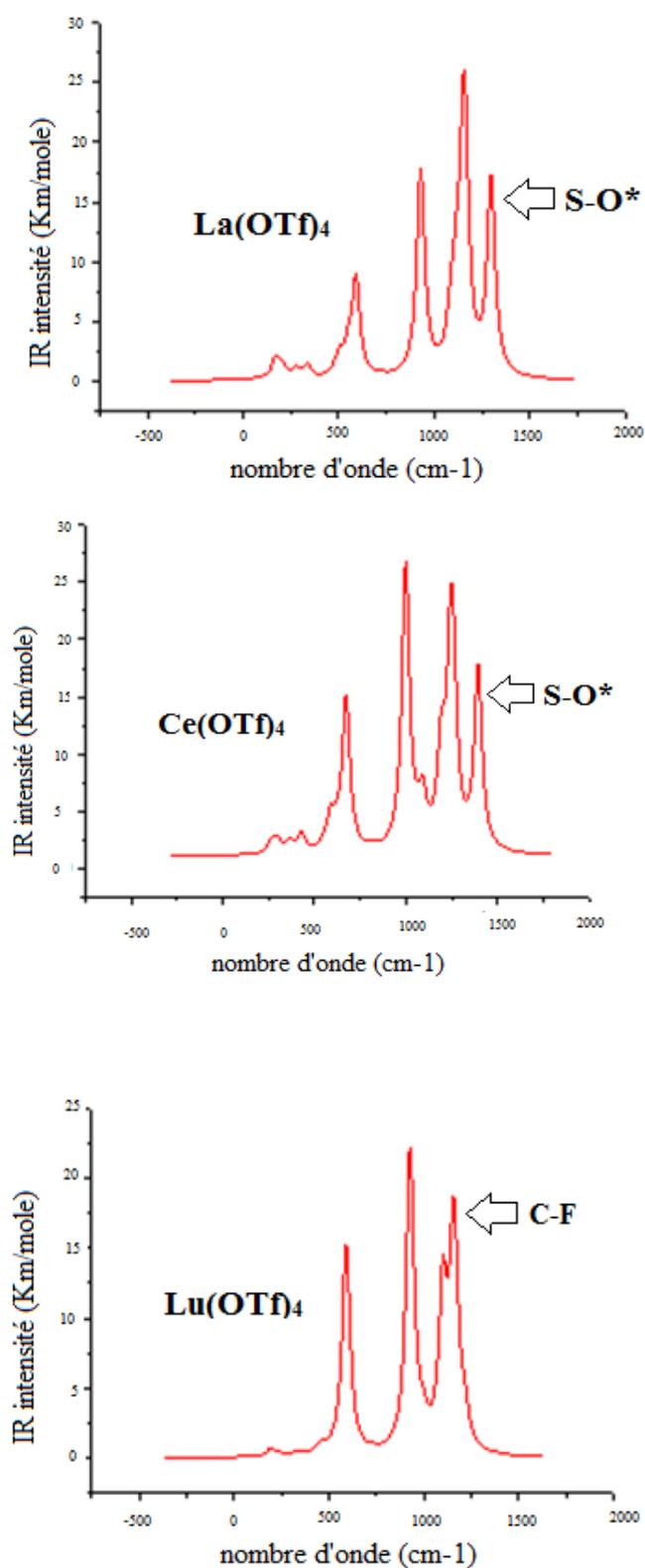


Figure II. 1: Les spectres de vibration de $\text{Ln}(\text{OTf})_4$ où (Ln= La, Ce et Lu).

VI.3. Analyse orbitalaire :

Les complexes des lanthanides montrent un exemple typique, sur le diagramme des structures des orbitales moléculaires, dans laquelle la bande de valence est constituée d'une bande d'oxygène 2p et la bande de conduction est constituée d'orbitales métalliques d vacantes. La valeur 8eV du gap énergétique ($E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$) peut être considérée comme un bon critère de stabilité en fonction de la dureté maximale principale [30]. Comme prévu pour les composés de terres rares, les orbitales f se trouvent dans la bande interdite, leur rôle dans la stabilité du composé étant petite, et ne peut avoir lieu uniquement par la dégénérescence des orbitales 4f-5d, et aucune interaction entre les orbitales du bloc 4f et les orbitales du ligand [31- 33].

Les diagrammes orbitales moléculaires et la composition de la HOMO et la LUMO obtenus en méthode DFT pour les composés optimisés $\text{Ln}(\text{OTf})_4$ (Ln= La, Ce et Lu): sont illustrés sur le schéma II. 5 et le tableau II. 4.

Tableau II. 4 : La composition de la HOMO et la LUMO de $\text{Ln}(\text{OTf})_4$ où (Ln= La, Ce, Lu).									
HOMO					LUMO				
Complexe	E(ev)	OCC	%Ln	%O	E(ev)	OCC	%Ln	%O	
La	-8.698	2	0	100	-4.063	0	100	0	
Ce	-8.807	2	10	90	-7.444	0	100	0	
Lu	Spin α	-8.829	1	0	100	-2.259	0	100	0
	Spin β	-8.653	1	0	100	-8.535	0	0	100

Pour le complexe triflate de lanthane $\text{La}(\text{OTf})_4$ on remarque une bonne stabilité à cause de l'écart énergétique qui sépare les orbitales occupées et les orbitales vacantes (4.635 ev) (voir tableau II. 4). Le gap énergétique séparant les orbitales occupées des orbitales

vacantes pour le complexe $\text{Ce}(\text{OTf})_4$ est acceptable (1.363 eV) comparant avec celui de $\text{Ce}(\text{OTf})_3$ (0.133 eV) [29], ceci a bien apparu lorsque on a ajouté un ligand OTf. L'aptitude à gagner un électron (spin β) pour le complexe $\text{Lu}(\text{OTf})_4$ qui a une couche ouverte, abaisse leurs orbitales occupées, et stabilise davantage ce composé. L'analyse des orbitales frontières moléculaires, montre que l'orbitale la plus haute occupée HOMO des trois complexes $\text{La}(\text{OTf})_4$, $\text{Ce}(\text{OTf})_4$ et $\text{Lu}(\text{OTf})_4$ est majoritairement à caractère ligand OTf, quand la LUMO est à caractère métallique, une exception a été remarquée au niveau de spin β du complexe $\text{Lu}(\text{OTf})_4$, ce complexe présente des orbitales frontières totalement à caractère ligand OTf (voir tableau II. 4).

Contrairement aux trifluorométhanesulfonate des lanthanides $\text{Ln}(\text{OTf})_3$ [29] qui présentent des interactions électrostatiques, le caractère covalent a apparu au niveau de l'orbitale HOMO-3 et HOMO-25 des deux complexes $\text{Ce}(\text{OTf})_4$ et $\text{Lu}(\text{OTf})_4$ respectivement (voir schéma II. 4)

Le triflate du lanthane présente aucune liaison covalente, il préfère l'attraction électrostatique comme son homologue $\text{La}(\text{OTf})_3$.

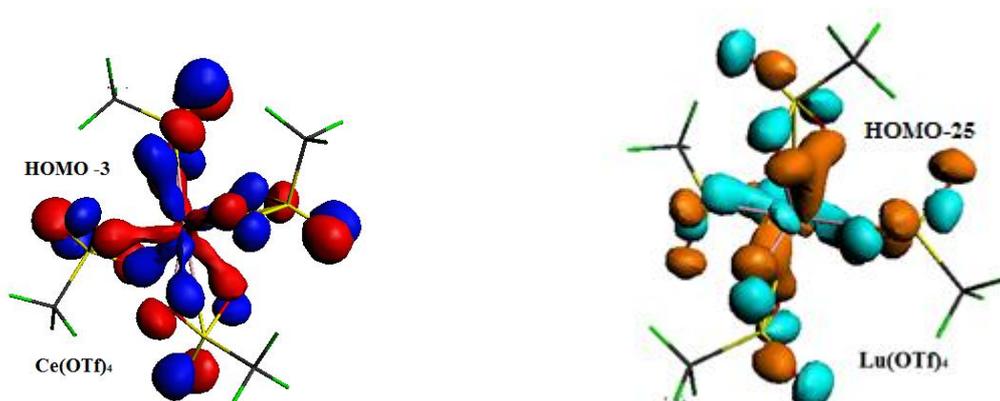


Schéma II. 4 : la région de la liaison covalente des complexes $\text{Ce}(\text{OTf})_4$ et $\text{Lu}(\text{OTf})_4$.

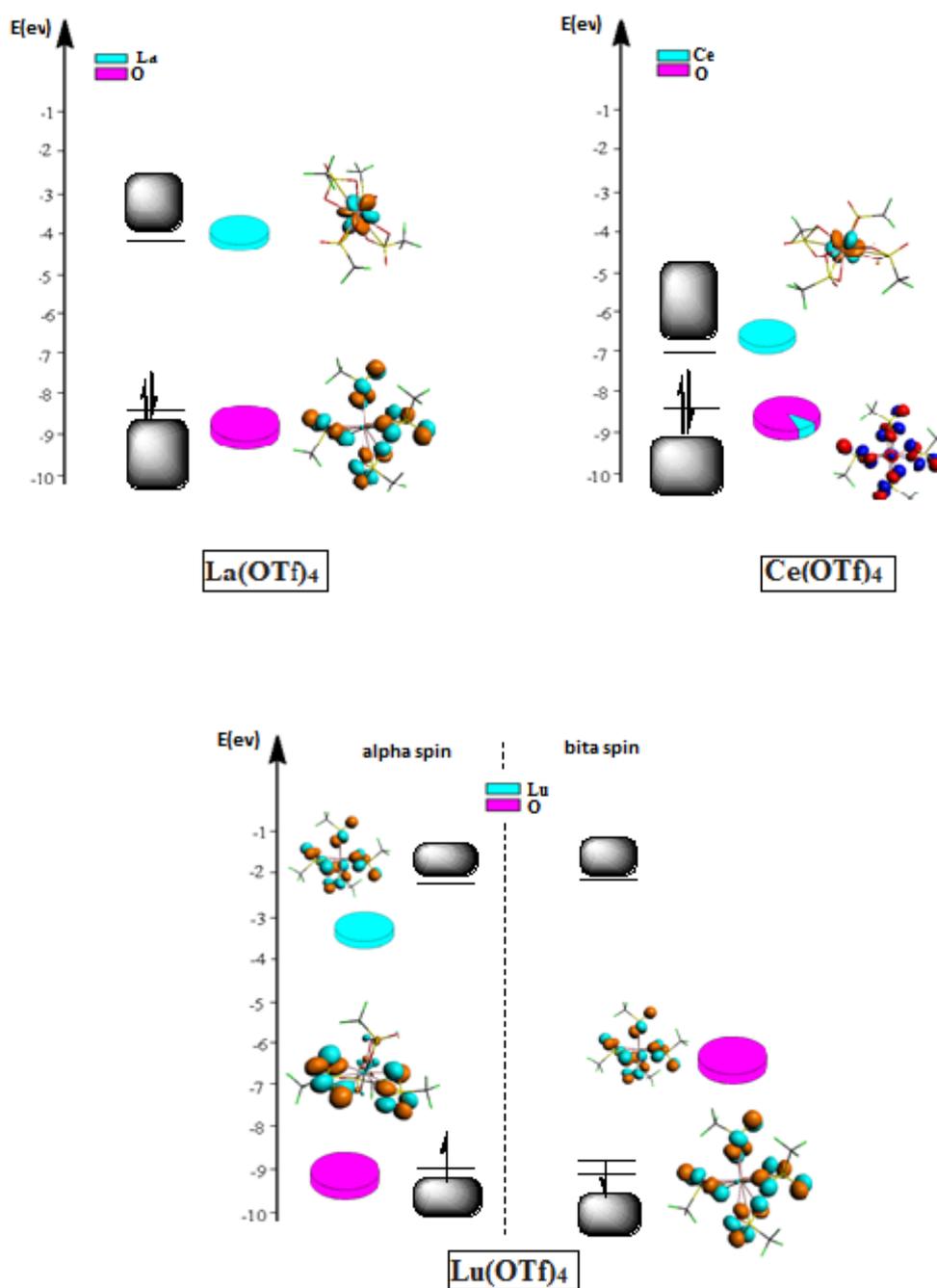


Schéma II. 5: diagramme orbitalaire DFT des composés Ln(OTf)₄ où (Ln= La, Ce et Lu).

VI.4. L'analyse des charges de Hirshfeld:

Le tableau II. 5 présente les charges atomiques nettes moyennes pour les complexes $\text{Ln}(\text{OTf})_4$ où ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$ et Lu) obtenues en utilisant l'analyse de Hirshfeld.

Tableau II. 5: les charges des Hirshfeld des complexes $\text{Ln}(\text{OTf})_4$ où ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$ et Lu).			
	La	Ce	Lu
Ln	0.66	0.64	0.60
O	-0.22	-0.22	-0.22
S	0.44	0.44	0.44
C	0.22	0.22	0.22

Une forte charge positive portée par les métaux dans les trois complexes. Tous les oxygènes portent la même charge négative, la même chose a été remarquée pour les atomes de soufre et les atomes de carbone (voir tableau II. 5). La charge du centre métallique du complexe $\text{La}(\text{OTf})_4$ est plus élevée que celle du $\text{Ce}(\text{OTf})_4$ et $\text{Lu}(\text{OTf})_4$, donc ce composé montre une forte liaison ionique.

Si on compare les charges de Hirshfeld des complexes étudiés dans ce chapitre avec celles des complexes $\text{Ln}(\text{OTf})_3$ [29] on remarque que : les charges des atomes centraux ont diminué dans le cas des complexes $\text{Ln}(\text{OTf})_4$ (voir tableau II. 5) que celles de $\text{Ln}(\text{OTf})_3$ ($\text{La}(0.78)$, $\text{Ce}(0.74)$ et $\text{Lu}(0.73)$), et les charges d'oxygène ont augmenté (-0.25, -0.24 et -0.25 pour les complexes $\text{La}(\text{OTf})_3$, $\text{Ce}(\text{OTf})_3$ et $\text{Lu}(\text{OTf})_3$ respectivement), donc la liaison ionique sera plus faible lorsque on a ajouté un ligand OTf.

Les charges des atomes de soufre ont augmenté dans le cas des complexes $\text{Ln}(\text{OTf})_4$ (voir tableau II. 6) par rapport à celles des composés $\text{Ln}(\text{OTf})_3$ (0.43 pour les trois complexes $\text{Ln}(\text{OTf})_3$ où (Ln= La, Ce et Lu) [29] et les valeurs des charges sur les atomes de carbone restent invariables pour tous les complexes $\text{Ln}(\text{OTf})_n$ où (Ln= La, Ce, Lu et n= 3,4).

VI.5. Les descripteurs de la réactivité

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 (5 de chapitre 1). Plus l'écart énergétique HOMO-LUMO est grand, plus la molécule est stable ou moins réactive [34- 37]. Le tableau II. 6 contient les valeurs calculées de la dureté chimiques pour les trois composés. Les résultats indiquent que le composé $\text{Lu}(\text{OTf})_4$ est le plus dur et le moins réactif.

Le potentiel chimique électronique est défini comme le négatif de l'électronégativité d'une molécule [38] et donné selon l'équation (4 de chapitre 1). La tendance dans le potentiel chimique électronique est $\text{Lu}(\text{OTf})_4 > \text{La}(\text{OTf})_4 > \text{Ce}(\text{OTf})_4$.

L'indice d'électrophilicité est donné par l'équation (9 de chapitre 1), 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 [39, 40]. La valeur d'électrophilicité pour le complexe $\text{Ce}(\text{OTf})_4$ est la plus grande et qualifié ce système comme un acide de Lewis fort. La valeur notable est celle de $\text{Lu}(\text{OTf})_4$, se trouve plus faible par rapport à la série étudié.(voir tableau II. 6).

Tableau II. 6: Les descripteurs de la réactivité globale (eV) de Ln(OTf) ₄ où (Ln= La, Ce et Lu).					
	μ	η	w	E_{HOMO}	E_{LUMO}
La	-6.380	4.635	4.390	-8.698	-4.063
Ce	-8.125	1.363	24.217	-8.807	-7.444
Lu	-5.544	6.570	2.339	-8.829	-2.259

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 [41]. Le calcul des niveaux d'énergie LUMO sont classés sur la figure II. 2.

D'après ce classement, il bien clair que le composé Ce(OTf)₄ 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 : Ce(OTf)₄ > La(OTf)₄ > Lu(OTf)₄.

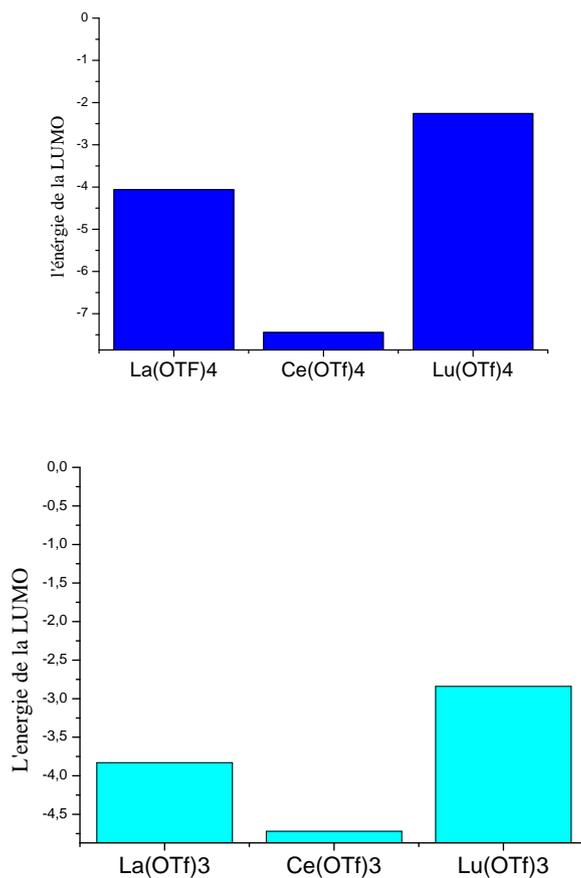


Figure II. 2: les niveaux des énergies LUMO des complexes L(OTf)_n où (Ln= La, Ce et Lu et n= 3 et 4).

Si on compare les complexes L(OTf)_n où (Ln= La, Ce et Lu et n= 3 et 4) qui sont présentés dans la figure II. 2, on constate que le triflate de cérium reste toujours l'acide de Lewis le plus fort ; ceci montre son utilisation sans cesse dans le domaine catalytique [42-46].

VI.6. Étude topologique de la densité électronique: analyse QTAIM :

Pour approfondir d'avantage notre étude de la liaison Ln-O et pour voir l'effet de l'ajout d'un ligand OTf sur cette liaison, nous avons fait appel à l'approche AIM de Bader et all (pour plus de détaille voir chapitre 1). Les résultats de cette analyse, indiquent clairement l'existence d'un point critique (BCP) entre chaque paire d'atomes liés (voir schéma II.6). Les liaisons chimiques peuvent être caractérisées et classées en fonction des propriétés des électrons et des densités d'énergie au niveau des BCP. Les données du tableau II. 7 nous permettent d'établir les caractéristiques des BCP de cette liaison dans le cas des triflates des lanthanides Ln(OTf)₄.

Tableau II. 7 : Les valeurs du calcul QTAIM de Ln(OTf) ₄ où (Ln= La, Ce et Lu) en (ua).					
complexe	liaison	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	V /G	$H(\mathbf{r})$
La(OTf)₄	La-O	0.0798	0.1448	1.0032	-0.0941
Ce(OTf)₄	Ce-O	0.0759	0.1886	1.0743	-0.0038
Lu(OTf)₄	Lu-O	0.0789	0.1977	1.1245	-0.0175

Les valeurs de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ varient entre 0.0759 et 0.0798, et les valeurs du laplacien $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ varient entre 0.1448 et 0.1977. 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 [47]. La distinction entre les interactions partagées et non partagées sur la base de $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ 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 [48]. 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 $\rho(\mathbf{r})$ [49].

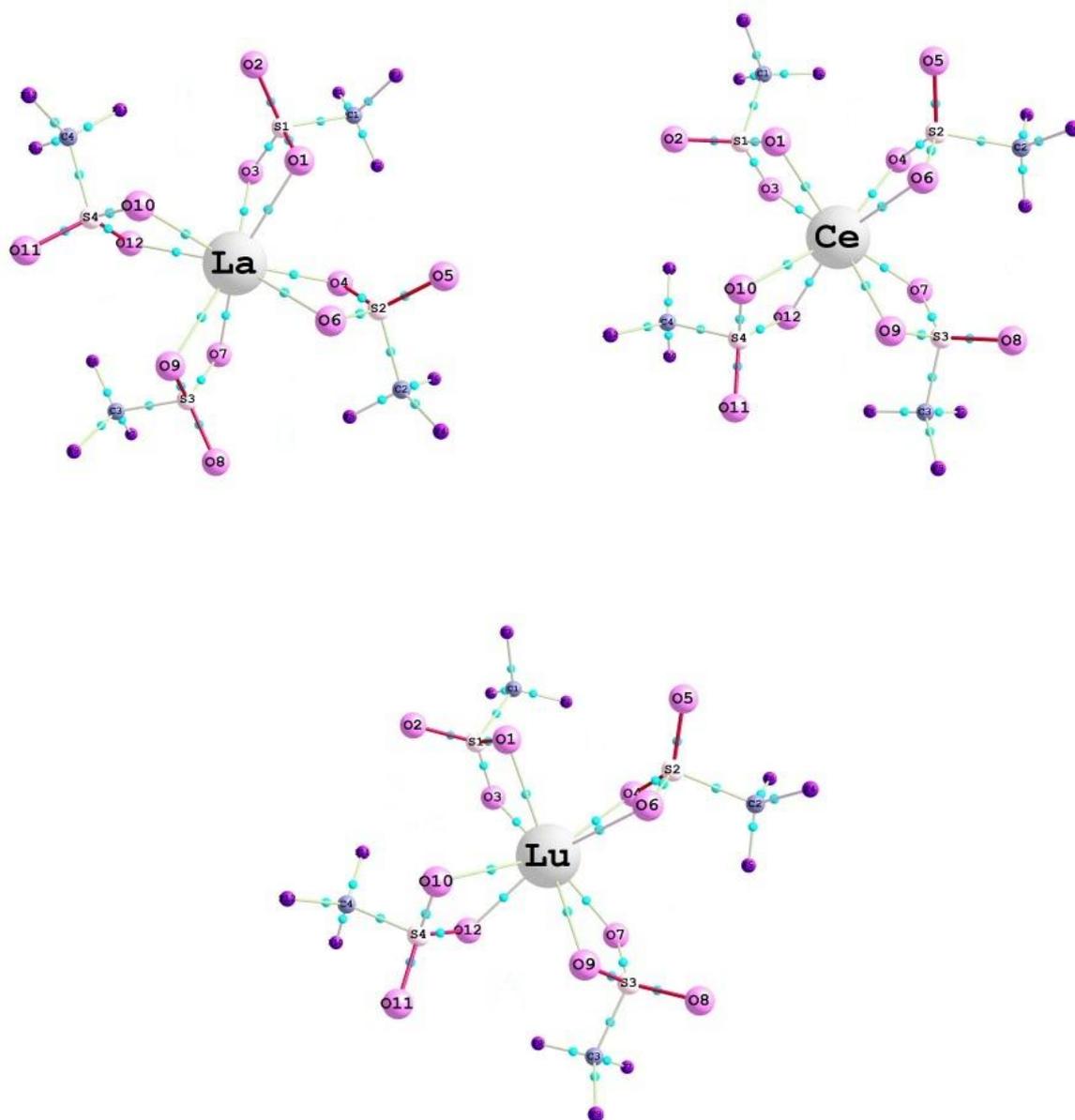


Schéma II. 6: Représentation des points critiques sur les graphes moléculaires des complexes $\text{Ln}(\text{OTf})_4$ où $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$ et Lu .

VII. Conclusion

Nous avons présenté une étude DFT de la structure des composés triflates des lanthanides $\text{Ln}(\text{OTf})_4$ où ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$ et Lu). Les résultats confirment une autre fois le même mode de coordination bidenté des lanthanides trifluoromethanesulfonate.

L'analyse géométrique montre que les structures bidentées sont les plus stables, et un polyèdre hexagonal est identifié pour toute la série étudié. Cette structure ce trouve plus déformée dans le cas de $\text{Lu}(\text{OTF})_4$.

Pour les complexes $\text{La}(\text{OTf})_4$ et $\text{Ce}(\text{OTf})_4$, les quatre atomes de soufre sont dans les coins d'un carré.

L'analyse géométrique montre que les structures bidentées sont les plus stables, et un polyèdre hexagonal est identifié pour toute la série étudié. Cette structure ce trouve plus déformée dans le cas de $\text{Lu}(\text{OTF})_4$.

Les deux complexes $\text{Ce}(\text{OTf})_4$ et $\text{Lu}(\text{OTf})_4$ présentent une liaison covalente contrairement aux leurs homologues $\text{Ce}(\text{OTf})_3$ et $\text{Lu}(\text{OTf})_3$.

Lorsqu'on a ajouté un ligand OTf, la liaison ionique entre le métal centrale du complexe $\text{La}(\text{OTf})_4$ et les oxygènes des ligands OTf est devenu plus faible comparant avec celle de $\text{La}(\text{OTf})_3$.

Le composé $\text{Ce}(\text{OTf})_n$ où ($n = 3$ et 4) possède la LUMO la plus basse en énergie, par conséquent, c'est l'acide de Lewis le plus fort dans toute la série étudié ; ceci montre son utilisation sans cesse dans le domaine catalytique.

Références

- [1] F. Edelmann, Chem. Soc. Rev.(2009).
- [2] C. Pi, Z. Zhu, L. Weng, Z. Chena, X. Zhou, The Royal Society of Chemistry. (2007) 2190.
- [3] F. Yuan, Y. Zhu, L. Xiong, Journal of Organometallic Chemistry. 691 (2006) 3377.
- [4] L. Zhou, H. Sun, J. Chen, Y. Yao, Q Shen, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 43 (2005) 1778.
- [5] A. A. Trifonov, E. A. Fedorova, G. K. Fukin, M. N. Bochkarev, J. Inorg. Chem. 7 (2004) 4396.
- [6] S. Dronet, M. Bouvet, Lanthanides Actinides et Imagerie par Résonance Magnétique, Laboratoire de chimie inorganique et Matériaux Moléculaires – UPMC. (2007).
- [7] S. Kobayashi, M. Sugiura, H. Kitagawa. Chem. Rev, 102 (2002) 2227-2302.
- [8] A. T. Tran, S. Deydier, D. Bonnaffe, Tetrahedron Letters. 49 (2008) 2163–2165.
- [9] M. Garaleh, M. Lahcini, H.R. Kricheldorf, S.M. Weidner, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 47 (2009) 170-177.
- [10] J.C. Berthet, M. Nierlich, M. Ephritikhine, C. R. Chimie. 5 (2002).
- [11] S.Kobayashi, chem.lett. (1991) 2187-2190.
- [12] T. Shiiba, K. Yonezawa, N. Takeda, Y. Matsumoto, M. Yashiro, M. Komiyama, J.Mol.catal. 84 (1993) 21-25.
- [13] J. R. Morrow, L. A. Buttrey, V. M. Shelton, K. A. Berback, J.Am.Chem.Soc. 114 (1992) 1903-1905.

- [14] R. Wietzke, M. Mazzanti, J. M. Latour, J. Pécaut, P. Y. Cordier, C. Madic, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 6690-6697.
- [15] M. P. Jensen, A. H. Bond, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 9870-9877.
- [16] D. Hannachi, N. Ouddai, Etude théorique de la structure électronique, des propriétés optiques et magnétiques des composés du type $[MLn]_2(\mu-\eta^2:N_2)$ L : ligand donneur d'électrons ; M : Lanthanide. 26 (2011).
- [17] K. Mikami, M. Terada, H. Matsuzawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 3554–3571.
- [18] H. C. Aspinall, *Chem. Rev.* 102 (2002) 1807–1850.
- [19] M. Bednarski, C. Maring, S. Danishefsky; *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 3451–3454.
- [20] S. Kobayashi, Rare earth metal trifluoromethanesulfonates as water-tolerant lewis acid catalysts in organic synthesis, *Synlett.* (1994) 689–701.
- [21] S. Kobayashi, M. Sugiura, H. Kitagawa, W.W. L. Lam ; *Chem. Rev.* . 102 (2002) 2227–2302.
- [22] D. A. Evans, S. G. Nelson, M. R. Gagne, A. R. Muci, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 9800–9801.
- [23] M. A. Giardello, V. P. Conticello, L. L. Brard, M. R. Gagné, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 10241–10254.
- [24] K. Uotsu, H. Sasai, M. Shibasaki, *Tetrahedron Asym.* 6 (1995) 71–74.
- [25] A. Dhouib, M. Abderrabba, K. Essalah, V. Brites, M. Hochlaf, *International Journal of Quantum Chemistry.* 112 (2012) 2032-2042.
- [26] S. Lakehal, N. Ouddai, *Journal of Rare Earths.* 28 (2010) 161-165.
- [27] V. Vetere, B. O. Roos, P. Maldivi, C. Adamo, *Chemical Physics Letters.* 396 (2004) 452-457.

-
- [28] O. Eisenstein, L. Maron, *Journal of Organometallic Chemistry*. 647 (2002) 190–197.
- [29] D.Hannachi, N.Ouddai, H.Chermette, *Dalton Trans.* 39 (2010) 3673-3680.
- [30] M. Torrent-Sucarrat, J. M. Luis, M. Duran, M. Sol`a, *Theochem*, 139 (2005) 727.
- [31] S. Schinzel, M. Bindl, M. Visseaux, H. Chermette, *J. Phys. Chem. A*. 110 (2006) 11324.
- [32] H. Chermette, G. Hollinger, P. Pertosa, *Chem. Phys. Lett.* 86 (1982) 170.
- [33] P. Pyykko, *Chem. Rev.* 88 (1988) 563.
- [34] P.Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker, *Chem. Rev.* 103 (2003) 1793-1874.
- [35] D. Manna, K.T. Ghanty, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 11060–11069.
- [36] P. K.Chattaraj, B. Maiti, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 2705-2710.
- [37] R. G. Pearson, P.A. Stroudsberg, *Dowden Hutchinson & Ross.* (1973).
- [38] R. G. Pearson, *Acc. Chem. Res.* 26 (1993) 250-255.
- [39] R. G.Parr, L. Szentpaly, S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* 121(1999) 1922-1924.
- [40] T. Koopmans, *Physica*. 1(1933) 104-113.
- [41] S. Lakehal, *Etude théorique des propriétés et de la structure électronique de composés de l'ytterbium, mono et bimétalliques.* 60 (2013).
- [42] A. K. Nezhad, R. F. Alamdari, *Tetrahedron*. 57 (2001) 6805- 6807.
- [43] T. Imamoto, Y. Kiode, S. Hiyama, *chem. Lett.* (1990) 1445.
- [44] N. Iranpoor, M. shekarrige, *M. Bull, Chem. Soc.* 72 (1999) 455.
- [45] N. Iranpoor, M. shekarrige, *Tetrahedron*. 56 (2000) 5209.

[46] T. L. Ho, In *Inorganic Synthesis by Oxydation with Metal Compounds*. W. J. Mijs, C.R. Dejonge, I. H. Eds. (1986).

[47] I.V. Novozhilova, A.V.Volkov, *Inorganic Chemistry*. 43 (2004) 2299.

[48] R. F. W. Bader. *Atoms in Molecules : A quantum Theory*. Oxford Univ. Press. (1990).

[49] (a) P.Macci, A.Sironi, *Coord. Chem. ReV.* 383 (2003) 238-239.

(b) E. Espinosa, I. Alkorta, J. Elguero, E. Molins, *J. Chem. Phys.* 117 (2002) 5529.

(c) S. Mebs, J. Henn, B. Dittrich, C. Paulmann, P. Luger, *J. Phys. Chem.* 113 (2009) 8366.

Chapitre 3

*Etude théorique de l'arrangement structural
des complexes triflates des Actinides $An(OTf)_4$
où ($An = Th, U$ et Pu).*

I. Introduction

Les actinides sont les éléments de la classification comportant une couche 5f incomplète. Contrairement aux lanthanides, ils peuvent exister en chimie organométallique à différents degrés d'oxydation [1]. Pour les actinides, les degrés d'oxydation est de (II) à (VII), mais le degré (III) est le plus stable de l'américium au mendélévium [2].

Le complexe triflate d'uranium $U(OTf)_4$ qui a été synthétisé par L'équipe de Jean-Claude Berthet en 2002 [3], est formé de façon quantitative et sélective avec le contrôle de la température du milieu. À 120 °C, seul $U(OTf)_3$ se forme ; celui-ci est facilement oxydé en $U(OTf)_4$ par chauffage à 180 °C dans l'excès d'acide triflique $OTfH$.

La préparation en grande quantité des espèces homoleptiques $U(OTf)_n$ ($n = 3-6$) selon des méthodes simples et rapides ferait de ces composés des précurseurs de choix pour le développement de la chimie de l'uranium [4, 5].

Dans ce chapitre on a fait une étude détaillée de l'effet de l'ajout d'un ligand OTf aux composés déjà étudiés au deuxième chapitre $An(OTf)_4$ où ($An = Th, U$ et Pu) avec une étude comparative est établie. Pour cela nous avons opté pour l'emploi de la DFT, de plus, l'utilisation de la fonctionnelle PW91 qui ont permis d'obtenir des précisions sur les géométries et sur les spectres électroniques de ces composés.

Avant d'étudier l'arrangement structural des complexes $An(OTf)_4$ où ($An = Th, U$ et Pu), il nous a semblé nécessaire de faire une petite introduction sur l'existence des actinides à base (Th, U et Pu) dans la nature et le degré d'oxydation de ces actinides en milieu biologique.

II. Origine des actinides dans l'environnement

Les actinides sont tous des éléments radioactifs et tirent leur nom de l'actinium. L'uranium et le thorium sont des actinides naturels, puisque des constituants trace de la croûte terrestre [6]. La concentration moyenne de l'uranium dans la croûte terrestre est d'environ 3 ppm, mais peut varier très largement selon les matériaux constituant le milieu.

Ainsi, les schistes peuvent contenir jusqu'à 80 ppm d'uranium. Cet actinide est également présent dans les systèmes aquatiques. La concentration moyenne d'uranium dans l'eau de mer est de $3,3 \cdot 10^{-3}$ ppm. Il est à noter que certains compartiments de la biosphère se trouvent artificiellement enrichis en uranium par les activités industrielles telles que le cycle du combustible nucléaire, l'utilisation militaire d'uranium appauvri, l'utilisation de charbon, dont la combustion conduit à l'émission atmosphérique d'uranium, et l'utilisation d'engrais phosphatés, riches en uranium [7]. Les organismes vivants contiennent donc naturellement de l'uranium. La quantité normale d'uranium à l'équilibre chez l'homme est de 90 à 150 μg , avec un apport journalier de 1 à 1,9 μg .

Le thorium est trois à quatre fois plus abondant dans la couche terrestre que l'uranium, sa teneur moyenne dans le sol étant de 9 à 12 ppm. Comme dans le cas de l'uranium, on peut noter un enrichissement artificiel de certains compartiments de la biosphère en thorium, dû aux activités industrielles telles que le cycle du combustible nucléaire, le minerai exploité contenant environ 3,5 fois plus de thorium que d'uranium, ou l'utilisation agricole d'engrais phosphatés [8].

A l'exception de très faibles traces de ^{244}Pu d'origine naturelle, le plutonium est en quasi-totalité d'origine artificielle. Les trois sources principales de la présence de plutonium dans l'environnement sont les essais nucléaires atmosphériques, qui ont disséminé environ $1,3 \cdot 10^{16}$ Bq de $^{239-240}\text{Pu}$, dont 80 % dans l'hémisphère nord, les effluents des usines de retraitement du

combustible (la concentration en plutonium dans la Manche dans le Nord Cotentin, imputée aux rejets de l'usine de La Hague, est aujourd'hui de 10 à 30 mBq.L⁻¹), et les accidents. Ainsi, une douzaine de kilogrammes de plutonium ont été rejetés suite à l'accident de Tchernobyl de 1986. On peut également noter l'existence d'accidents de satellites et avions alimentés en énergie nucléaire, comme celui du satellite SNAP-9A en 1964, donnant lieu à la dissémination d'environ 10¹⁴ Bq de ²³⁸Pu dans l'hémisphère sud [9].

III. Degré d'oxydation des actinides en milieu biologique

De par leur forte tendance à l'hydrolyse à pH physiologique, les actinides ne peuvent exister dans l'organisme que sous forme de complexes ou d'espèces hydrolysées solides ou colloïdales [10]. En solution aqueuse, le seul degré d'oxydation stable du thorium est +IV. A pH physiologique, les sels de thorium s'hydrolysent et forment des particules colloïdales de Th(OH)₄.

En milieu physiologique, les fractions d'uranium absorbées sont converties sous la forme d'ions uranyle UO₂²⁺, l'espèce la plus stable en solution aqueuse [11- 13]. C'est sous cette forme que l'uranium est transporté dans l'organisme [14].

Les ligands présents dans les systèmes biologiques stabilisent fortement le plutonium au degré d'oxydation +IV. le plutonium existe donc majoritairement sous forme de Pu(IV) [15, 16]. Il est à noter que la dismutation du Pu(IV) peut également conduire à la présence, toutefois minoritaire, de Pu(V) et Pu(VI) dans ces milieux.

IV. Les descripteurs géométriques des $An(OTf)_4$:

IV.1. Analyse géométrique et structurale

La détermination des structures des complexes triflates des actinides avec les quatre ligands OTf est essentielle pour une meilleure compréhension de l'arrangement structural de ces composés.

Comme pour les triflates des lanthanides $Ln(OTf)_4$, le mode de coordination bidenté est favorable pour les complexes $An(OTf)_4$ où ($An = Th, U$ et Pu) et l'ajout d'un ligand OTf n'a changé pas cette façon de lier aux quatre ligand OTf (voir schéma III. 1).

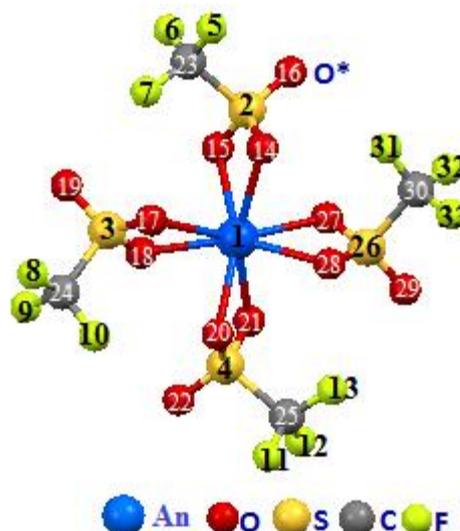


Schéma III. 1: La géométrie optimisée de $An(OTf)_4$ où ($An = Th, U$ et Pu). O^* = l'atome libre.

Après l'étude DFT effectuée sur les géométries des complexes $An(OTf)_4$ où ($An = Th, U$ et Pu), une comparaison de leurs structures électroniques nous a semblé nécessaire. Nous présentons Les principaux résultats dans le tableau III. 1 afin de mettre en exergue les différences.

Tableau III. 1: les paramètres structuraux des complexes $An(OTf)_4$ où ($An= Th, U$ et Pu).			
	Th	U	Pu
An-O (Å)	2.46	2.38	2.42- 2.36
An-S (Å)	3.09	3.01	3.02
<OAnO (°)	58	60	60
<SAnS (°)	100	100	102

Les distances interatomiques (An-O et An-S) calculées pour les composés $An(OTf)_4$ où ($An= Th, U$ et Pu) sont très proches à celles des triflates $An(OTf)_3$ où ($An= Th, U$ et Pu) et sont resté toujours dans la gamme des valeurs trouvées expérimentalement.

Les valeurs des angles OAnO remarquablement bien reproduits avec les valeurs des angles OAnO des complexes $An(OTf)_3$ avec des déviations de 0.1° à 0.5° (voir chapitre 1 tableau I.3).

Pour les angles SAnS, une diminution des valeurs est observée comparant avec celles des $An(OTf)_3$ (une différence d'environ de 16° à 30° voir chapitre 1 tableau I.3).

Le mode de coordination bidenté des complexes $An(OTf)_4$ ne signifie pas que l'arrangement structural et la position de huit atomes d'oxygènes autour des métaux centraux est le même pour les triflates des lanthanides $Ln(OTf)_4$ (voir schéma III. 2 et chapitre 2).

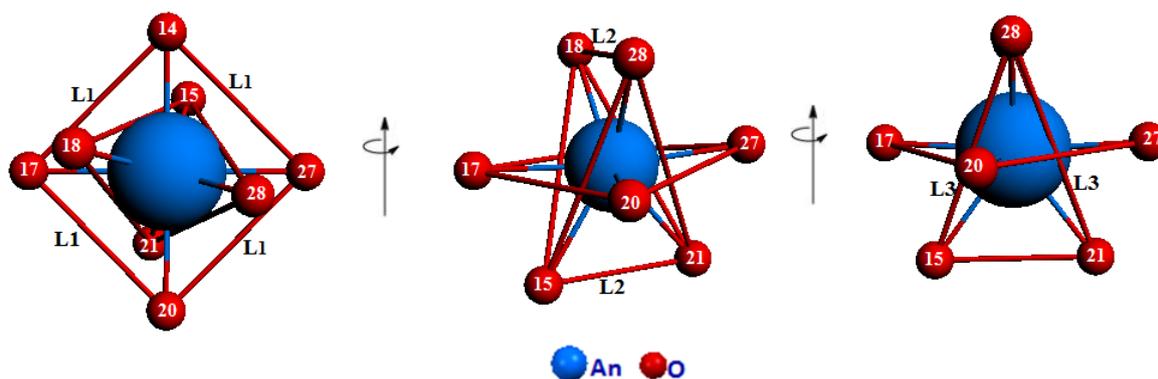


Schéma III. 2 : la position des atomes d'oxygènes par rapport au centre métallique des triflates des actinides $An(OTf)_4$ où ($An = Th, U$ et Pu).

On a constaté une grande différence pour les complexes $An(OTf)_4$, la position des quatre oxygènes $O_{14}O_{17}O_{20}O_{27}$ forme un carré avec une distance $L1$. La position des autres oxygènes $O_{15}O_{18}O_{21}O_{28}$ est caractérisé par les valeurs $L2$ et $L3$ (voir schéma III. 2).

Les valeurs des distances $L1$, $L2$ et $L3$ et les angles entre ces oxygènes sont regroupées dans le tableau III. 2.

Les valeurs ($L1=3.47 \text{ \AA}$, $L2= 2.92 \text{ \AA}$ et $L3= 4.49 \text{ \AA}$) du triflate de thorium sont plus grande que celles du complexe $Pu(OTf)_4$ ($L1= 3.35 \text{ \AA}$, $L2= 2.80 \text{ \AA}$ et $L3= 4.42 \text{ \AA}$).

Les valeurs des angles entre les oxygènes $O_{14}O_{17}O_{20}O_{27}$ sont de 90° par contre, pour les $O_{15}O_{18}O_{21}O_{28}$ les angles sont portés les valeurs de 131° à 133° pour $Th(OTf)_4$ et $Pu(OTf)_4$ respectivement.

Le complexe $U(OTf)_4$ fait l'exception par deux valeurs qui sont obtenu pour les trois paramètres $L1$, $L2$ et $L3$ (voir tableau III. 3).

La position des oxygènes $O_{14}O_{17}O_{20}O_{27}$ n'appartient pas à la forme carrée comparant à celle des deux complexes $Th(OTf)_4$ et $Pu(OTf)_4$.

Les angles entre les oxygènes $O_{15}O_{18}O_{21}O_{28}$ prennent quatre valeurs 70° , 71° , 129° et 130° (voir tableau III. 2).

Tableau III. 2: les paramètres structuraux des complexes $An(OTf)_4$ où ($An= Th, U$ et Pu).			
	Th	U	Pu
L1 (Å)	3.47	3.32- 3.52	3.35
L2 (Å)	2.92	2.72- 2.80	2.80
L3 (Å)	4.49	4.32- 4.40	4.42
<O₂₇-An-O₂₀ (°)	90	90	90
<O₂₀-An-O₁₇ (°)	90	95	90
<O₁₇-An-O₁₄ (°)	90	88	90
<O₁₄-An-O₂₇ (°)	90	87	90
<O₁₄- O₂₇- O₂₀(°)	90	91	90
<O₂₇- O₂₀- O₁₇(°)	90	88	90
<O₂₀- O₁₇- O₁₄(°)	90	89	90
<O₁₇- O₂₀- O₂₇(°)	90	92	90
<O₂₈-An-O₂₁ (°)	131	70	133
<O₂₁-An-O₁₈ (°)	131	130	133
<O₁₈-An-O₁₅ (°)	131	71	133
<O₁₅-An-O₂₈ (°)	131	129	133

On peut conclure que les distances L1, L2 et L3 et les valeurs des angles entre les huit oxygènes par rapport aux centres métalliques révèlent une structure qui n'est pas hexagonale comme celles des triflates des lanthanides $Ln(OTf)_4$.

IV.2. Calcul des fréquences

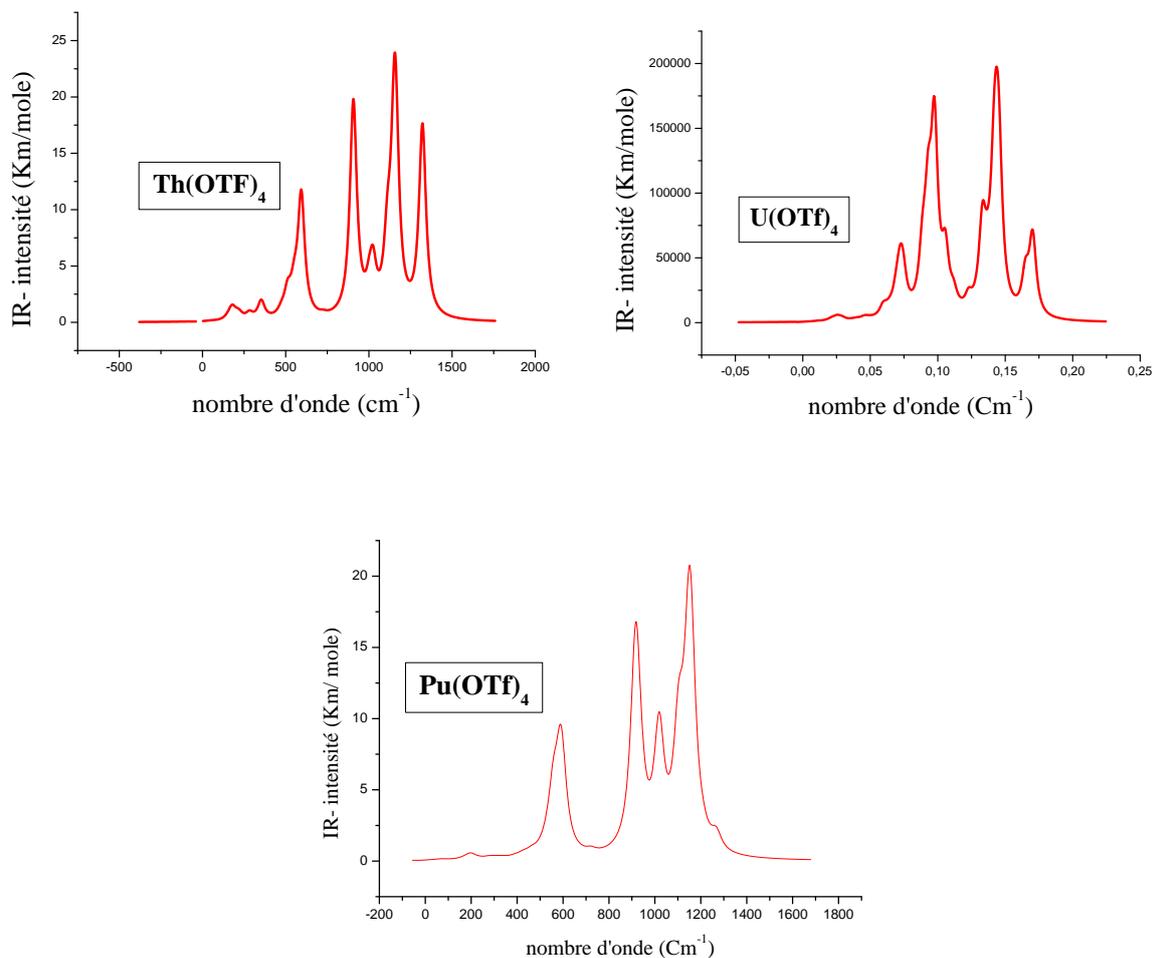


Figure III. 1: Les spectres de vibration de $\text{An}(\text{OTf})_4$ où ($\text{An} = \text{Th}, \text{U}$ et Pu).

Pour confirmer la stabilité et l'existence des complexes $\text{An}(\text{OTf})_4$ où ($\text{An} = \text{Th}, \text{U}$ et Pu) on a fait un calcul de fréquence. D'après ce calcul sur la géométrie optimisée et le diagramme d'IR intensité (Km/mole) en fonction de la fréquence ($1/\text{cm}$) (voir figure III. 1), on a observé que toutes les fréquences sont réelles et positives. Ceci confirme la stabilité de ces trois complexes.

IV.3. Analyse orbitalaire :

Le tableau III. 3 présente les valeurs de la composition de l'orbitale la plus haute occupée HOMO et l'orbitale la plus basse vacante LUMO obtenues en méthode DFT pour les composés $An(OTf)_4$ où ($An = Th, U$ et Pu).

Tableau III. 3: La composition de la HOMO et la LUMO de $An(OTf)_4$ où ($An = Th, U$ et Pu).								
Complexe	HOMO				LUMO			
	E(ev)	OCC	%Ln	%O	E(ev)	OCC	%Ln	%O
Th	-8.779	2	0	100	-3.659	0	100(5f)	0
U <u>Spin α</u>	-5.555	1	100	0	-5.419	0	100	0
<u>Spin β</u>	-5.543	1	100	0	-5.341	0	100	0
Pu <u>Spin α</u>	-7.397	1	100	0	-7.181	0	100	0
<u>Spin β</u>	-6.844	1	100	0	-6.300	0	100	0

Pour le complexe triflate de thorium $Th(OTf)_4$ on remarque une bonne stabilité à cause de l'écart énergétique qui sépare l'orbitale la plus haute occupée (HOMO) et l'orbitale la plus basse vacante (LUMO) avec une valeur de (5.12 eV) et l'ajout d'un ligand OTf n'a pas changé la stabilité de ce composé.

Le composé $U(OTf)_4$ présente un faible écart énergétique et l'ajout d'un ligand OTf n'améliore pas la stabilité de ce complexe. Le gap énergétique peut être amélioré considérablement lors de la perte d'un électron au niveau de spin α et spin β . Théoriquement ce composé peut donner deux états d'oxydation, ceci rend le composé $U(OTf)_4$ plus réactif comme son homologue $U(OTf)_3$.

Pour le complexe $Pu(OTf)_4$, le gap énergétique n'a pas changé lors l'ajout d'un ligand OTf, une différence de 0.035(eV) et 0.034(eV) au niveau de spin α et spin β respectivement est observé.

L'analyse des orbitales frontières moléculaires, montre que l'orbitale la plus haute occupée (HOMO) du complexe $\text{Th}(\text{OTf})_4$ est majoritairement à caractère ligand OTf et la LUMO est totalement métallique, la contribution des orbitales 5f dans le cas de $\text{Th}(\text{OTf})_4$ est observé.

Les orbitales occupées et les orbitales vacantes sont localisées sur le métal dans les deux complexes $\text{U}(\text{OTf})_4$ et $\text{Pu}(\text{OTf})_4$ (voir Schéma III. 4).

Le caractère covalent des deux complexes $\text{U}(\text{OTf})_4$ et $\text{Pu}(\text{OTf})_4$ présente dans le schéma III.3

Une forte liaison covalente au niveau de l'orbitale HOMO- 25 du complexe $\text{U}(\text{OTf})_4$ a été observé.

Le complexe $\text{Pu}(\text{OTf})_4$ présente une forte liaison covalente au niveau de l'orbitale HOMO- 2 comparant avec son homologue $\text{Pu}(\text{OTf})_3$.

Pour le triflate du thorium la faible liaison covalente qui a apparu dans le cas de complexe $\text{Th}(\text{OTf})_3$, elle a disparu dans le cas du composé $\text{Th}(\text{OTf})_4$.

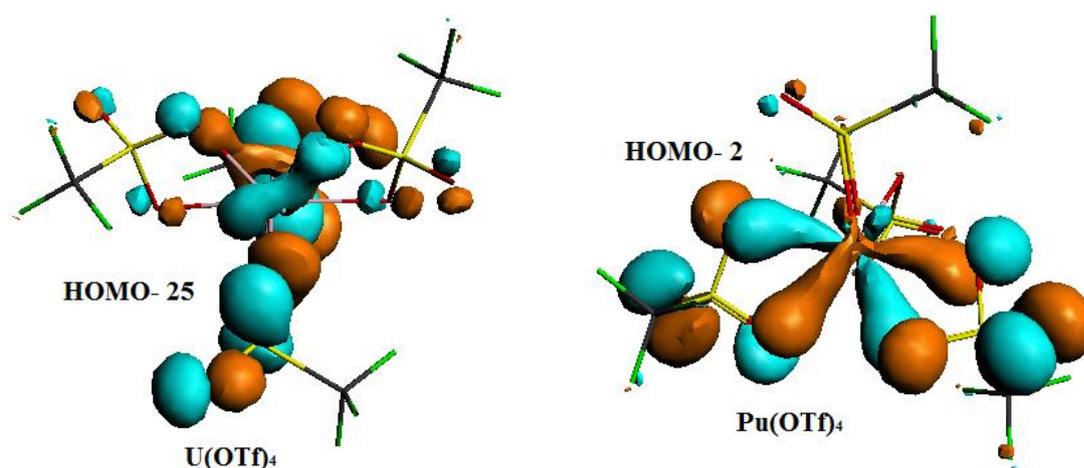


Schéma III. 3 : la région de la liaison covalente des complexes $\text{U}(\text{OTf})_4$ et $\text{Pu}(\text{OTf})_4$.

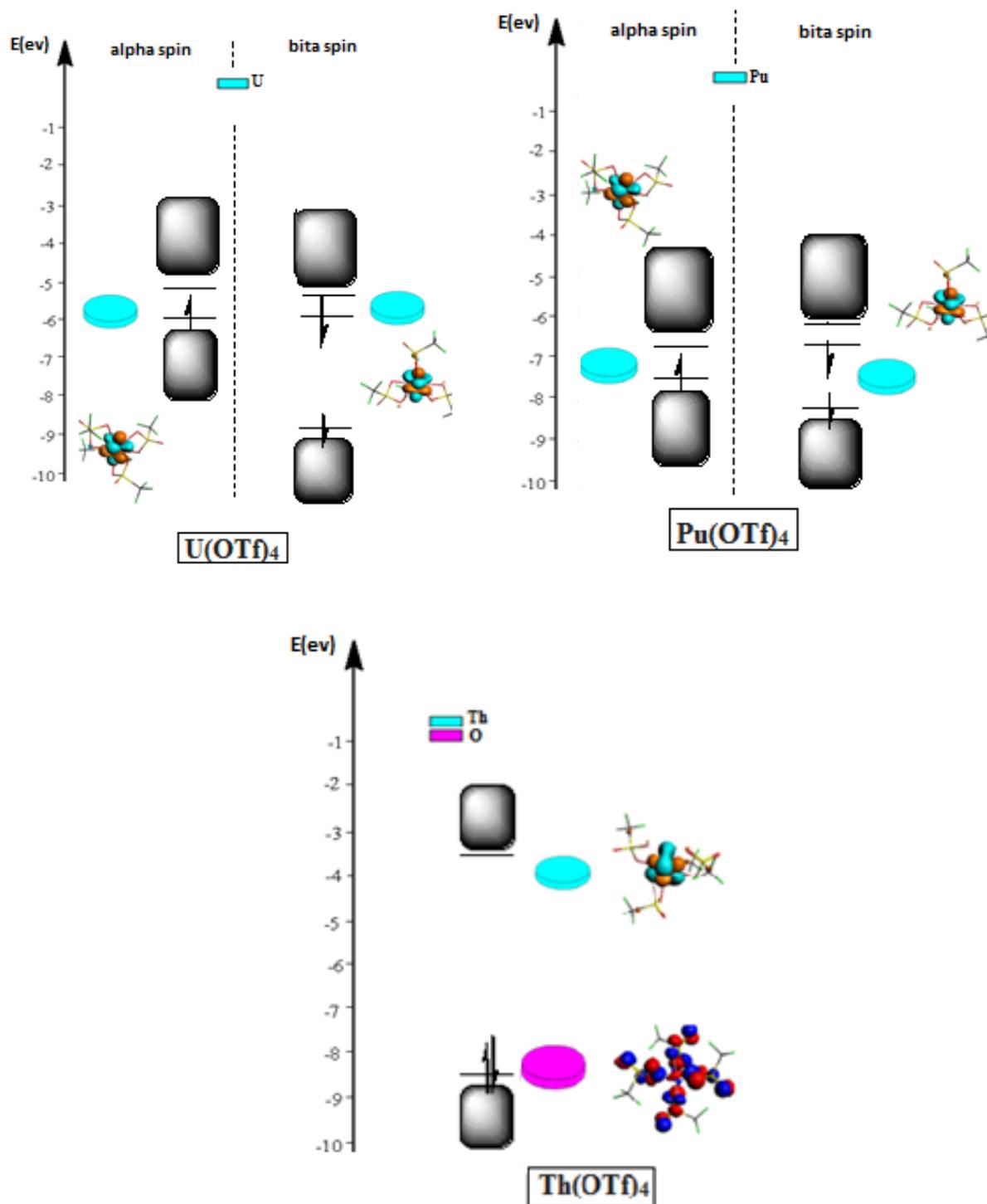


Schéma III. 4: diagramme orbitalaire DFT des composés $An(OTf)_4$ où ($An = Th, U$ et Pu).

IV.4. L'analyse des charges de Hirshfeld:

Le tableau III. 4 regroupe les valeurs moyennes des charges de Hirshfeld des complexes $An(OTf)_4$; ($An = Th, U$ et Pu).

Tableau III. 4 : les charges des Hirshfeld des complexes $An(OTf)_4$; ($An = Th, U$ et Pu).			
	Th	U	Pu
An	0.67	0.64	0.79
O	-0.22	-0.23	-0.24
S	0.44	0.44	0.44
C	0.22	0.22	0.22

Les charges de Hirshfeld montrent une forte interaction électrostatique dans le cas du complexes $Pu(OTf)_4$ à cause de la charge positive la plus forte du métal (0.79) et la charge négative la plus faible des oxygènes (-0.24).

Pour les triflates des actinides $An(OTf)_3$, on a trouvé que les valeurs obtenues pour le thorium sont beaucoup plus faibles ; par contre l'ajout d'un ligand OTf a augmenté la valeur obtenu par le métal de 0.58 dans le cas des $Th(OTf)_3$ à 0.67 dans le cas du complexe $Th(OTf)_4$; ceci est expliqué par la donation du quatrième ligand OTf vers le centre métallique (Th).

Les valeurs des charges sur les métaux U et Pu sont diminués comparant à les valeurs de leurs homologues $U(OTf)_3$ et $Pu(OTf)_3$, ceci s'explique par ses contributions dans la liaison avec le quatrième ligand OTf.

Pour les complexes $An(OTf)_4$, les charges des oxygènes ont augmenté par rapport à celles des $An(OTf)_3$

Les charges des soufres et des carbones restent dans la même gamme et n'ont pas affecté par l'augmentation du nombre de coordination.

IV.5. Les descripteurs de la réactivité

Les résultats correspondants aux énergies HOMO et LUMO, le potentiel chimique, la dureté globale et l'indice d'électrophilicité sont rapportés dans le tableau III. 5

Les valeurs de l'indice d'électrophilicité et le potentiel chimique du complexe $\text{Th}(\text{OTf})_4$ sont supérieurs à celles des $\text{Th}(\text{OTf})_3$ avec une variation de -0.137 (ev) et 0.425 (ev) respectivement.

La valeur de la dureté globale du $\text{Th}(\text{OTf})_4$ est la plus grande comparant à celles de la série étudiée (voir tableau III. 5), ceci montre que ce complexe est le plus dure et le moins réactif.

Le triflate du uranium $\text{U}(\text{OTf})_4$ présente la valeur la plus grande du potentiel chimique donc ce complexe peut considérer comme le complexe le plus réactif de la série.

La valeur d'électrophilicité du $\text{U}(\text{OTf})_4$ est la plus grande ceci montre que ce complexe est un acide de Lewis plus fort.

Tableau III. 5: Les descripteurs de la réactivité globale (eV) de $\text{An}(\text{OTf})_4$ où ($\text{An} = \text{Th}, \text{U}$ et Pu).					
	μ	η	ω	E_{HOMO}	E_{LUMO}
Th	-6.219	5.12	3.776	-8.779	-3.659
U	-5.448	0.214	69.347	-5.555	-5.341
Pu	-6.848	1.097	21.374	-7.397	-6.300

D'après les niveaux d'énergie LUMO qui sont présentés sur la figure III. 2, il apparaît que le complexe $\text{Pu}(\text{OTf})_4$ possède la LUMO la plus basse en énergie, par conséquent, c'est l'acide de Lewis le plus fort.

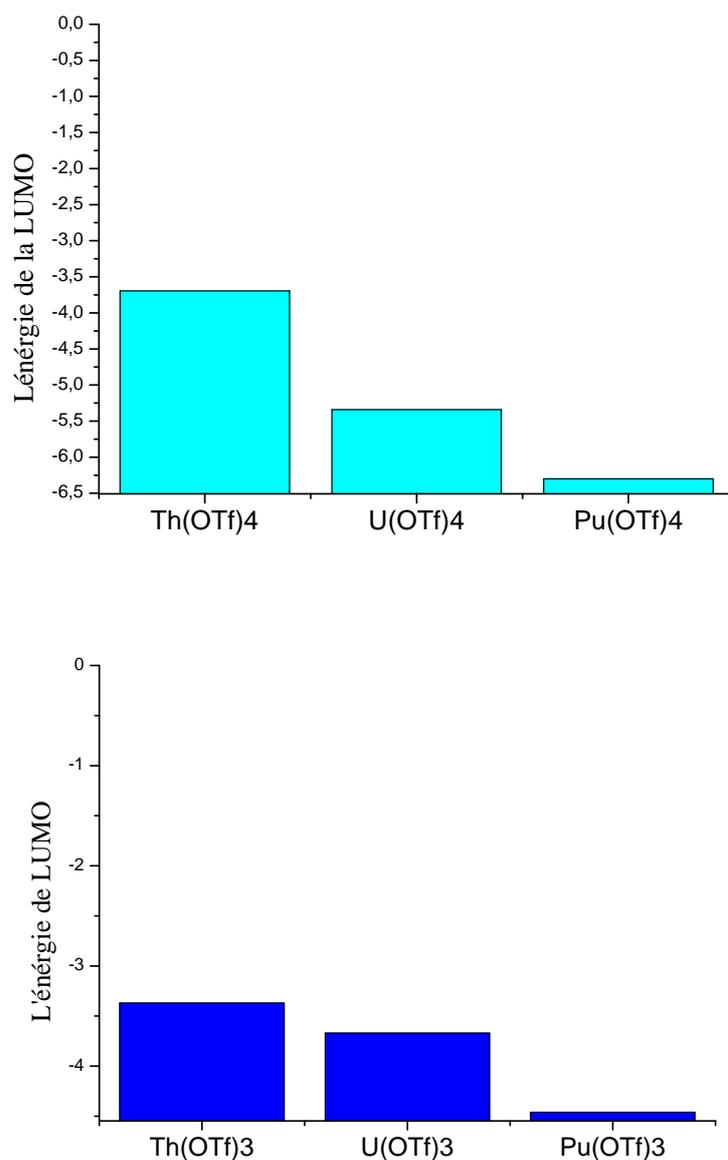


Figure III. 2: les niveaux des énergies LUMO des complexes $\text{An}(\text{OTf})_n$ où ($\text{An} = \text{Th}, \text{U}$ et Pu et $n = 3$ et 4).

IV.6. Étude topologique de la densité électronique: analyse QTAIM :

Toujours dans le but de comprendre l'effet de l'ajout d'un ligand OTf sur le type de coordination actinide- ligand on a effectué un calcul AIM. Le tableau III.6 présente les différentes valeurs de cette technique et ceci pour une meilleure compréhension du mode de coordination des nouvelles liaisons formées dans les complexes $An(OTf)_4$ où ($An= Th, U$ et Pu).

Tableau III. 6 : Les valeurs du calcul QTAIM de $An(OTf)_4$ où ($An= Th, U$ et Pu) en(ua)					
complexe	liaison	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	V /G	$H(r)$
Th(OTf)₄	Th-O	0.0887	0.1311	1.3311	-0.0162
U(OTf)₄	U-O	0.1034	0.1720	1.3023	-0.0185
Pu(OTf)₄	Pu-O	0.0984	0.1714	1.2817	-0.0168

Selon le signe de la densité d'énergie totale d'électrons $H(r_c)$, Espinosa et al a divisé l'interaction atomique en trois catégories [17- 21] :

les caractéristiques des liaisons des complexes triflates $An(OTf)_4$ où ($An= Th, U$ et Pu) nous permettent de les classer comme des interactions intermédiaires .

Les points critiques au niveau des liaisons An-O des complexes $An(OTf)_4$ où ($An= Th, U$ et Pu) (voir schéma III. 5) 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 [22].

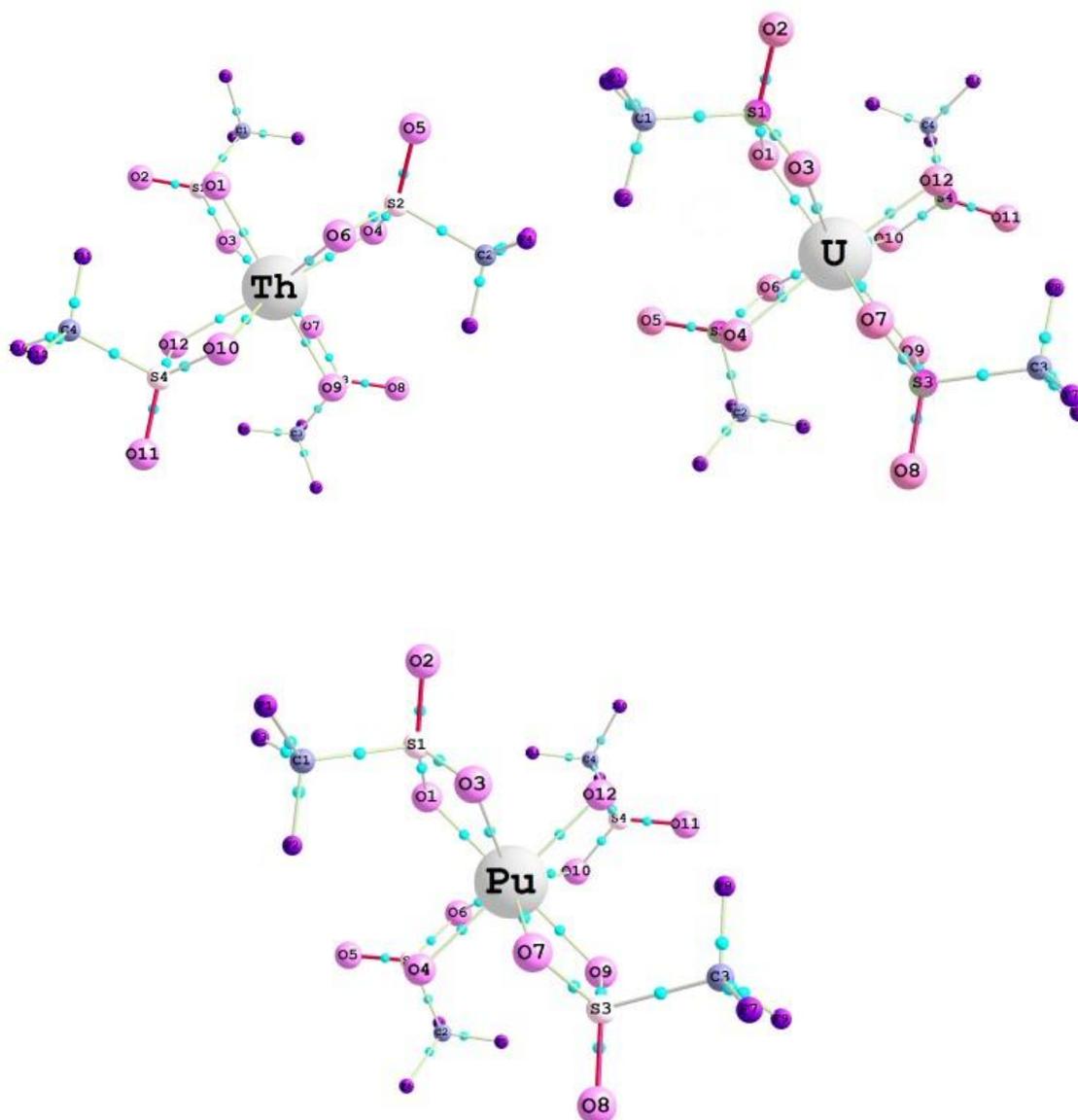


Schéma III. 5: Représentation des points critiques sur les graphes moléculaires des complexes

$\text{An}(\text{OTf})_4$ où (An = Th, U et Pu).

V. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats des calculs DFT sur une série des complexes triflates des actinides de formule générale $An(OTf)_4$, où ($An = Th, U$ et Pu).

Une coordination égale à huit est obtenue et les quatre ligands OTf sont liés à l'actinide avec une façon bidentée.

Les résultats obtenus ont prouvé une grande différence entre l'arrangement structural des complexes $Ln(OTf)_4$ et $An(OTf)_4$, irrégulière géométrie est observée dans le cas de ces derniers et le complexe $U(OTf)_4$ fait l'exception par sa géométrie distordue.

L'ajout d'un ligand OTf a stabilisé le complexe $Th(OTf)_4$ et n'a pas affecté sur le gap énergétique des deux complexes $U(OTf)_4$ et $Pu(OTf)_4$.

Plus des interactions électrostatiques, une apparence de la liaison covalente a été remarquée pour les deux complexes $U(OTf)_4$ et $Pu(OTf)_4$.

La valeur du potentiel chimique et la valeur d'électrophilicité du $U(OTf)_4$ a montré que ce dernier peut classer comme un bon réactif et un fort acide de Lewis.

L'étude QTAIM des composés $An(OTf)_4$, où ($An = Th, U$ et Pu) et l'analyse de liaison An-O a prouvé que les interactions entre cette liaison sont des interactions intermédiaires.

Références

- [1] A. E. Comyns, Chem. Rev. 60 (1960) 124.
- [2] G. R. Choppin, J Alloys and Compounds. 174 (1995) 223.
- [3] J.C. Berthet, M. Nierlich, M. Ephritikhine . C. R. Chimie 5 (2002).
- [4] L. R. Avens, S.G. Bott, D.L. Clark, A. P. Sattelberger, J.G. Watkin, B. D. Zwick, Inorg. Chem. 33 (1994) 2248.
- [5] J. A. Hermann, J. F. Suttle, Inorg. Synth. 5 (1957) 143.
- [6] R. Paulin, Radionucléides naturels in Toxiques nucléaires, Paris, (1997) 3-22.
- [7] J. Garnier-Laplace, C. Colle, M. Morello, Fiche radionucléide : Uranium naturel et environnement. (2001).
- [8] P. Henner, L. Garcia-Sanchez, Fiche radionucléide : Thorium 232 et environnement (2002).
- [9] K. Beaugelin-Seiller, D. Boust, P. Germain, S. Roussel-Debet, Fiche radionucléide : Plutonium et environnement (2004).
- [10] D. M. Taylor, J. Alloy. Compd. 271 (1998) 6-10.
- [11] H. C. Hodge, Introduction to part I. The pharmacology and toxicology of uranium compounds, in Pharmacology and toxicology of uranium compounds, vol. 1, McGraw-Hill, New York. 15 (1949).
- [12] A. L. Dounce, J. J. Flagg, The chemistry of uranium compounds, in Pharmacology and toxicology of uranium compounds, vol. 1, McGraw-Hill, New York. 55 (1949).

-
- [13] P. W. Durbin, Actinides in animals and man, in the chemistry of the actinide and transactinide elements, 3rd edition, L. R. Morss, N. M. Edelstein, J. Fuger, Ed. Springer (2006) 3339.
- [14] C. Pasquier, M. C. Bourguignon, Thérapeutique des contaminations aiguës à l'uranium, dans Travaux Scientifiques C.R.S.S.A. 6 (1977) 149-154.
- [15] K. G. Scott, D. J. Axelrod, H. Fisher, J. F. Crowley, J. G. Hamilton, J. Biol. Chem. 176 (1948) 283-293.
- [16] P. W. Durbin, Health Phys. 29 (1975) 495-510.
- [17] D. Marabello, R. Bianchi, G. Gervasio, F. Cargnoni, Acta Cryst A. 60 (2004) 494.
- [18] R. F. W Bader, H. J. Essén. Chem. Phys. 80 (1984) 1943.
- [19] Espinosa A., Alkorta L., Elguero J., Molins E. J. Chem. Phys. 2002. 117, 5529.
- [20] A. N. Egorova , V. G. Tsirelson, Russian Journal of Inorganic Chemistry. 51 (2006) 941.
- [21] B. Carles, M. Costas, J.M. Poblet, M. Rohmer et al, Inorg. Chem. 35 (1996) 298.
- [22] M. Lein, A.Szabo, A.Kovacs, G.Frenking. Faraday. Discuss. 124 (2003) 365-378.

Chapitre 4

*Propriétés spectroscopiques des triflates
des lanthanides et des actinides $M(OTf)_n$;
où ($M = Ce, Th, Np, Pu, Am, Cm$ et Bk);
($n=3$ et 4).*

I. Introduction

Le calcul des données sur les états électroniques excités des molécules est important si on veut comprendre ce qui se passe au niveau microscopique en spectroscopie et en photochimie. La prédiction ou l'interprétation du spectre de nombreuses molécules, en particulier les molécules de grandes tailles, est une tâche ardue pour les méthodes de calcul théorique.

L'extension de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) au domaine dépendant du temps ou la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (TDDFT) a été initialement proposée par Runge et Gross depuis 30 ans. [1] Récemment, la recherche de l'électroluminescent des matériaux a été le sujet d'intérêt, et certains chercheurs ont étendu leur attention aux métaux lourds et la coordination de leurs complexes, même les complexes de terres rares [2, 3]. En effet, pour tels systèmes, l'importance de la contamination de l'état excité du spin- a été récemment analysée [4]. L'approche de TDDFT a été démontrée pour être fiable pour le calcul des propriétés spectrales de nombreux complexes de métaux de transition [5].

L'étude dans ce chapitre consiste de faire un balayage pour trouver une corrélation entre les propriétés spectroscopiques et l'arrangement structurale des complexes triflates des lanthanides et des actinides $M(OTf)_n$ où ($M= Ce, Th, Np, Pu, Am, Cm$ and Bk); ($n=3$ and 4). Les structures géométriques de l'état fondamental et l'état excité sont optimisés par la méthode DFT [6, 7], des calculs ont été réalisés avec la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (TD-DFT) [8-11] / SAOP [12].

II. La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (TD-DFT) [13]

L'absorption de la lumière visible ou ultra-violette par une molécule provoque une excitation électronique qui entraîne des processus photophysiques de luminescence (retour à l'état fondamental par fluorescence ou phosphorescence), de conversions internes ou de croisements intersystèmes, et des processus photochimiques (rupture de liaison, isomérisation menant à de nouveaux produits soit dans leur état fondamental soit dans un état excité).

La photochimie de diverses molécules peut être étudiée par le biais de la mécanique quantique chimique. Après excitation électronique, une molécule peut subir de nombreux processus ; les processus physiques et les processus chimiques. Ces derniers impliquent un

changement dans les liaisons de la molécule (selon la coordonnée de réaction C.R., on peut observer une rupture de liaison, une isomérisation ...). Les processus physiques font intervenir des transitions non adiabatiques qui, par définition, sont des transitions d'une surface d'énergie potentielle vers une autre.

Il existe deux types de transitions non adiabatiques :

II.1. les transitions radiatives: la fluorescence (transition entre états électroniques de même spin s'accompagnant d'une émission de photon) et phosphorescence (l'émission de photon a lieu lors du passage d'un état électronique vers un état électronique de spin différent).

II.2. les transitions non radiatives: Conversion Interne (transition entre deux états électroniques de même spin), Croisement Inter Système (transition entre deux états électroniques de spin différents. Les processus chimiques qui nous intéressent sont ultrarapides (ils se déroulent dans des temps inférieurs à une picoseconde). Les transitions radiatives ont lieu en des temps plus longs (la fluorescence a lieu entre 10^{-12} et 10^{-6} seconde après l'absorption de photon et la phosphorescence commence entre 10^{-6} et 1 seconde après l'absorption). Les états électroniques excités les plus bas en énergie sont responsables du comportement photochimique et photophysique d'une molécule.

III. Terminologie utilisée en UV

III.1. Groupement chromophore : groupement insaturé covalent responsable de l'absorption (voir figure IV.1).

III.2. Groupement auxochrome: groupement saturé qui, quand il est lié à un chromophore, modifie à la fois la longueur d'onde et augmente l'intensité de l'absorption maximale (voir figure IV.1).

III.3. Effet bathochromique: déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes (contraire = hypsochromique) (voir figure IV.1).

III.4. Effet hyperchromique : augmentation de l'intensité d'absorption (contraire = hypochromique) (voir figure IV.1).

Le domaine du spectre ultraviolet utilisable en analyse s'étend environ de 190 à 400 nm. Le domaine du spectre visible s'étend environ de 400 à 800 nm.

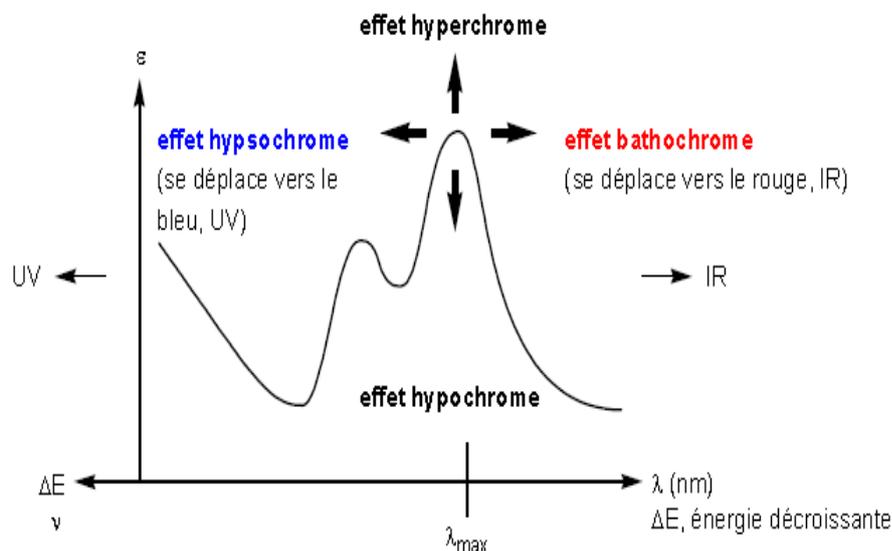


Figure IV.1 : les différentes propriétés des spectres UV-visible

III.5. Transitions de type (MC) « centrées sur le métal » [14]

Les orbitales impliquées dans ce type de transitions sont des orbitales caractérisées par une très forte contribution des orbitales d du métal. Les métaux avec des couches d incomplètes en électron, de d^1 à d^9 , sont les plus susceptibles d'avoir des transitions MC. Ces transitions sont souvent non radiatives et les états correspondants sont plutôt considérés comme étant réactif, car ces transitions possèdent généralement un certain caractère anti-liant par rapport au lien métal-ligand.

III.6. Transitions de type (MLCT) « transfert de charge de métal à ligand » [14]

L'origine de cette transition est une orbitale à caractère métallique alors que l'orbitale de destination est située sur l'un ou l'autre des ligands du complexe. Elles sont souvent observées avec les métaux de configuration d^6 , d^8 et d^{10} , des métaux avec un caractère réducteur plus grand et lorsque les ligands possèdent des orbitales basses en énergie avec un caractère σ^* ou π^* accepteur

III.7. Transitions de type (LLCT) « transfert de charge de ligand à ligand » [14]

Ce type de transition est principalement observé lorsqu'un ligand réducteur et un ligand oxydant sont utilisés sur un même centre métallique. Dans ce type de situation, la transition prend son origine sur le ligand riche en électrons et se terminera sur le ligand le plus pauvre

électroniquement, alors que le rôle du métal est plutôt de servir d'intermédiaire à la communication électronique entre ces deux unités.

III.8. Transitions de type (ILCT) « transfert de charge intra-ligand » [14]

De la même manière que la transition LLCT, la transition ILCT n'implique pas de contribution importante en provenance du centre métallique. Ces transitions sont catégorisées en différentes sous-classes. Un des premiers exemples de celle-ci a été démontré par le groupe de Van Houten *et al.*[15] et plus récemment, par le groupe de Su *et al.*[16]

III.9. Transitions de type (LC) « centré sur le ligand »

Dans beaucoup de composés, la luminescence est produite via une transition LC [17]. Celle-ci est généralement facile à identifier, car les spectres d'émission du chromophore non complexé et une fois complexé sont à quelques détails près identiques. Ceci est vrai surtout pour les complexes de métaux légers et dans les cas où le couplage électronique entre le métal et le ligand est faible voir nul.

IV. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Dans le cas des complexes triflates des lanthanides et des actinides les principaux résultats sont discutés dans la suite de ce chapitre.

Il est à noter que dans très peu de cas la transition électronique responsable de la phosphorescence sera purement due à une seule de ces catégories mentionnées précédemment. De plus, il est très difficile expérimentalement d'établir avec certitude la nature d'une transition.

Pour une série homologue, lorsqu'un changement dans la nature de l'état excité survient, ceci est normalement accompagné par l'un ou plusieurs de ces changements, soit le temps de vie de l'état excité, le rendement quantique ou les constantes radiative et/ou non radiative.

Pour les complexes triflates $M(\text{OTf})_n$; où ($M = \text{Ce, Th, Np, Pu, Am, Cm and Bk}$); ($n=3$ and 4), étudiés dans ce chapitre nous avons distingué trois catégories appropriées à leur gamme de longueur d'onde.

VI.1. Le domaine ultraviolet (UV)

Cette région est dominée par trois complexes triflates ; triflate de thorium, de neptunium et le plutonium, avec la formule générale $\text{Th}(\text{OTf})_4$, $\text{Np}(\text{OTf})_3$ et $\text{Pu}(\text{OTf})_3$ respectivement.

L'énergie d'excitation $E(\text{ev})$, la longueur d'onde λ (nm) et les grandes valeurs de la force d'oscillateur f sont résumés dans les tableaux IV.1. Le tableau comprend également la composition (%) des états excités et le caractère des transitions.

Tableau IV.1: Les absorptions des composés $\text{Th}(\text{OTf})_4$, $\text{Np}(\text{OTf})_3$ et $\text{Pu}(\text{OTf})_3$ selon le calcul TDDFT.						
Complex	λ (nm)	$E(\text{ev})$	f (ua)	%	Transition	Type
Pu(OTf)₃	920.4958	1.3471	0.5376 e10 ⁻⁵	83	HOMO → LUMO	ICT
	332.1369	3.7334	0.3064 e10 ⁻²	98	HOMO-4 → LUMO	LMCT
	279.1786	4.4416	0.1228 e10 ⁻¹	70	HOMO-2 → LUMO+3	ICT
	273.3083	4.5370	0.6299 e10 ⁻²	90	HOMO-10 → LUMO	LMCT
	271.210	4.5721	0.1225 e10 ⁻²	85	HOMO-3 → LUMO+12	MLCT
	266.0373	4.6610	0.2986 e10 ⁻²	95	HOMO-10 → LUMO+1	LMCT
Th(OTf)₄	252.8187	4.9047	0.3422 e10 ⁻⁶	100	HOMO → LUMO	LMCT
	231.416	5.3583	0.1099 e10 ⁻¹	78	HOMO- 4 → LUMO+1	LMCT
	228.811	5.4193	0.1726 e10 ⁻¹	67	HOMO → LUMO+5	LMCT
	226.7532	5.4685	0.3799 e10 ⁻²	95	HOMO-6 → LUMO+3	LMCT
	214.1438	5.7905	0.5787 e10 ⁻²	97	HOMO- 3 → LUMO+5	LMCT
	211.7739	5.8553	0.2093 e10 ⁻²	98	HOMO- 6 → LUMO+6	LMCT
Np(OTf)₃	624.811	1.9846	0.4607 e10 ⁻⁶	4	HOMO → LUMO	ICT
	332.4664	3.7297	0.1779 e10 ⁻¹	61	HOMO-2 → LUMO+11	ICT
	330.1911	3.7554	0.1675 e10 ⁻¹	68	HOMO- 2 → LUMO+12	MLCT
	265.0648	4.6781	0.1099 e10 ⁻¹	67	HOMO → LUMO+11	ICT
	246.766	5.0250	0.8501 e10 ⁻²	99	HOMO- 3 → LUMO+1	LMCT
	237.789	5.2145	0.3903 e10 ⁻²	31	HOMO- 5 → LUMO	LMCT

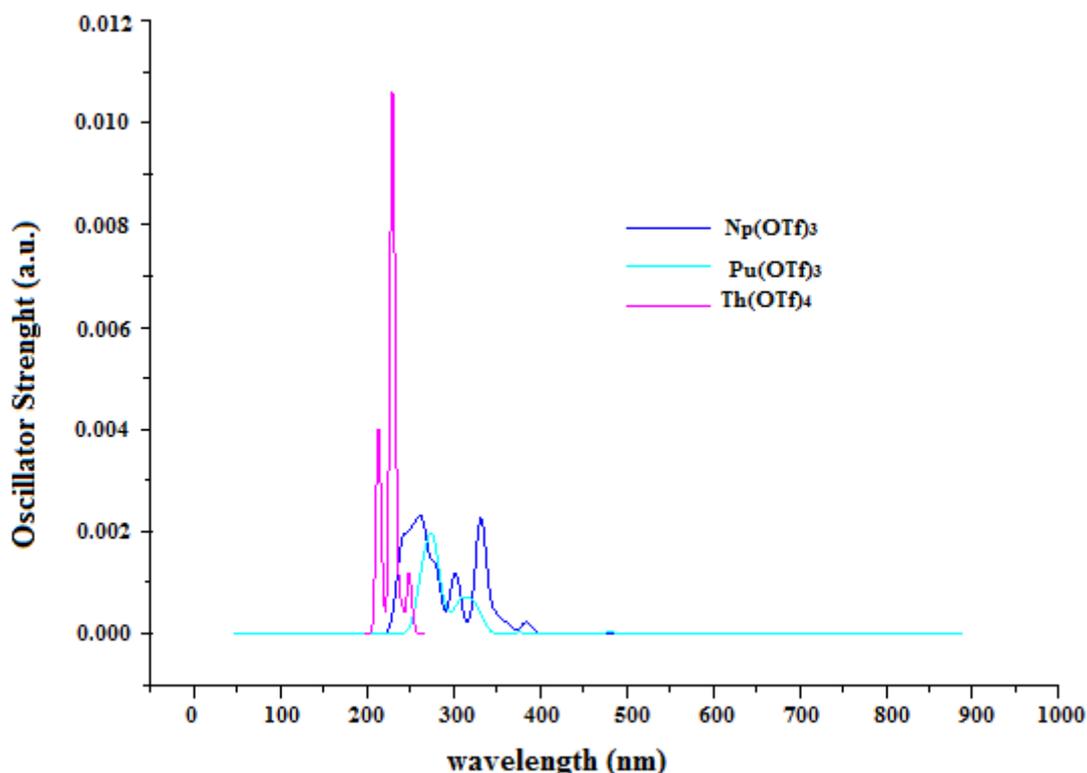


Figure IV. 2: Les spectres d'absorption UV des complexes $\text{Np}(\text{OTf})_3$, $\text{Pu}(\text{OTf})_3$ et $\text{Th}(\text{OTf})_4$.

Les spectres d'absorption rapportés sur la figure IV.2 sont dominés dans les régions UV par les caractéristiques d'absorption qui sont donnés dans le tableau IV.1.

Le spectre du complexe $\text{Th}(\text{OTf})_4$ est réduit comparant avec ceux des complexes $\text{Np}(\text{OTf})_3$ et $\text{Pu}(\text{OTf})_3$ (voir la figure IV.2), et ce complexe dispose le pic le plus pointu qui affecté à une transition de type LMTC (ligand to metal charge transfer).

Un mélange des caractères des transitions MLCT (metal to ligand charge transfer), ICT (Intra charge transfer) et LMCT [18- 21] est observé dans le cas des complexes $\text{Np}(\text{OTf})_3$ et $\text{Pu}(\text{OTf})_3$.

La principale différence entre les spectres d'absorption de ces trois composés est la transition HOMO-LUMO du complexe $\text{Pu}(\text{OTf})_3$ qui est fortement une transition bathochromique. Ces trois complexes sont capables de donner une luminescence dans l'émission (voir tableau IV.1).

Pour enrichir la discussion on a focalisé sur les orbitales frontières comme sources d'informations, dans les deux complexes $\text{Pu}(\text{OTf})_3$ et le $\text{Np}(\text{OTf})_3$ l'orbitale la plus haute occupée HOMO et l'orbitale la plus basse vacante LUMO sont presque localisées entre le métal et le ligand OTf, tandis que dans le cas du complexe $\text{Th}(\text{OTf})_4$ la HOMO et LUMO sont

localisées sur le ligand OTf et le thorium respectivement. Les transitions les plus importantes de ces trois complexes sont représentées sur le schéma IV. 1

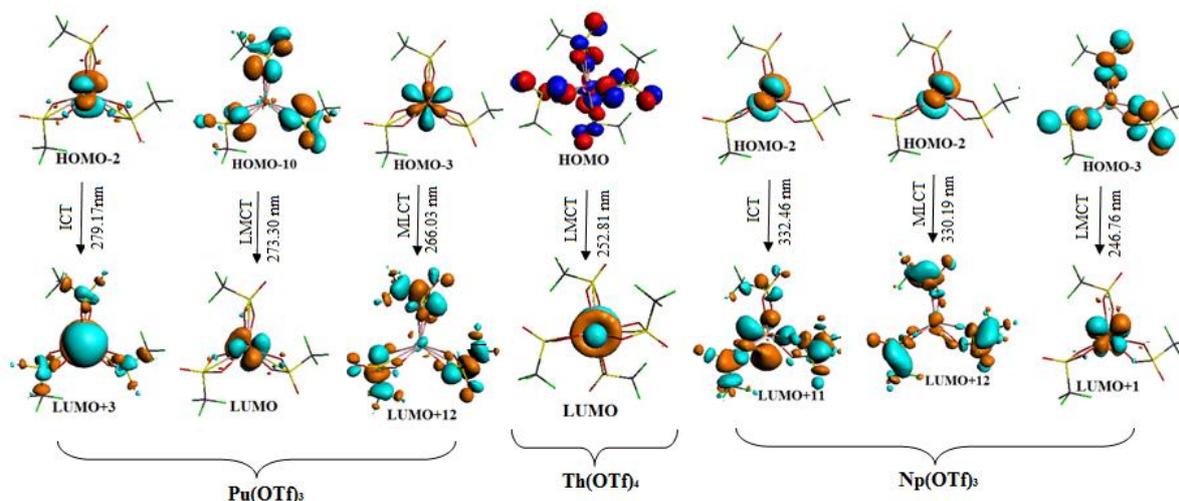


Schéma IV. 1: Les transitions d'excitation pour les complexes $\text{Pu}(\text{OTf})_3$, $\text{Th}(\text{OTf})_4$ et $\text{Np}(\text{OTf})_3$ calculées par la méthode TD-DFT en phase gazeuse.

VI.2. Le domaine visible

Dans le domaine visible, il y a deux complexes dominés par le triflate du cérium $\text{Ce}(\text{OTf})_4$ et le triflate de plutonium $\text{Pu}(\text{OTf})_4$. Les spectres d'absorption électronique de ces complexes sont présentés dans le tableau IV.2.

Pour le complexe $\text{Pu}(\text{OTf})_4$, une bande large est centrée sur le complexe de 615 nm à 437 nm. La région visible de $\text{Ce}(\text{OTf})_4$ se caractérise par une bande plutôt intense entre 493 nm et 424 nm (voir Figure IV.5).

Sur la base des énergies d'excitation calculées et des forces d'oscillateur, le complexe $\text{Ce}(\text{OTf})_4$ montre une caractéristique intéressante qui est présentée sur le pic le plus intense environ de 452 nm comparant à celui du $\text{Pu}(\text{OTf})_4$ (voir le tableau IV.2 et la figure IV.5), cette transition est clairement à un caractère LMCT (voir schéma IV. 2).

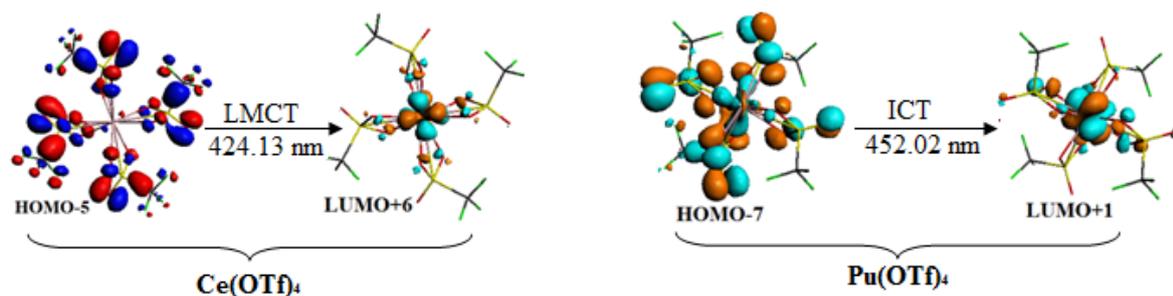


Schéma IV. 2: Les transitions d'excitation pour les complexes Pu(OTf)₄ et Ce(OTf)₄ calculées par la méthode TD-DFT en phase gazeuse.

Tableau IV. 2: Les absorptions des composés Ce(OTf)₄ et Pu(OTf)₄ selon le calcul TDDFT.

Complex	λ (nm)	E(ev)	f (ua)	%	Transition	Type
Ce(OTf)₄	493	2.5144	0.2236 e10 ⁻⁴	53	HOMO → LUMO	LMCT
	461	2.6889	0.1723 e10 ⁻²	35	HOMO-1 → LUMO+3	LMCT
	459	2.7003	0.3686 e10 ⁻²	37	HOMO-5 → LUMO	LMCT
	437	2.8374	0.1615 e10 ⁻¹	54	HOMO-1 → LUMO+6	LMCT
	426	2.9116	0.1959 e10 ⁻¹	46	HOMO-4 → LUMO+6	LMCT
	424	2.9236	0.1454 e10 ⁻¹	58	HOMO-5 → LUMO+6	LMCT
Pu(OTf)₄	872	1.4220	0.4570 e10 ⁻⁴	52	HOMO → LUMO	ICT
	615	2.0163	0.2376 e10 ⁻²	49	HOMO-2 → LUMO+1	ICT
	517	2.3995	0.2392 e10 ⁻²	63	HOMO-3 → LUMO+1	ICT
	480	2.5849	0.4019 e10 ⁻²	52	HOMO-8 → LUMO+1	ICT
	452	2.7432	0.1072 e10 ⁻¹	57	HOMO-7 → LUMO+2	ICT
	437	2.8374	0.1105 e10 ⁻¹	20	HOMO-3 → LUMO+3	ICT

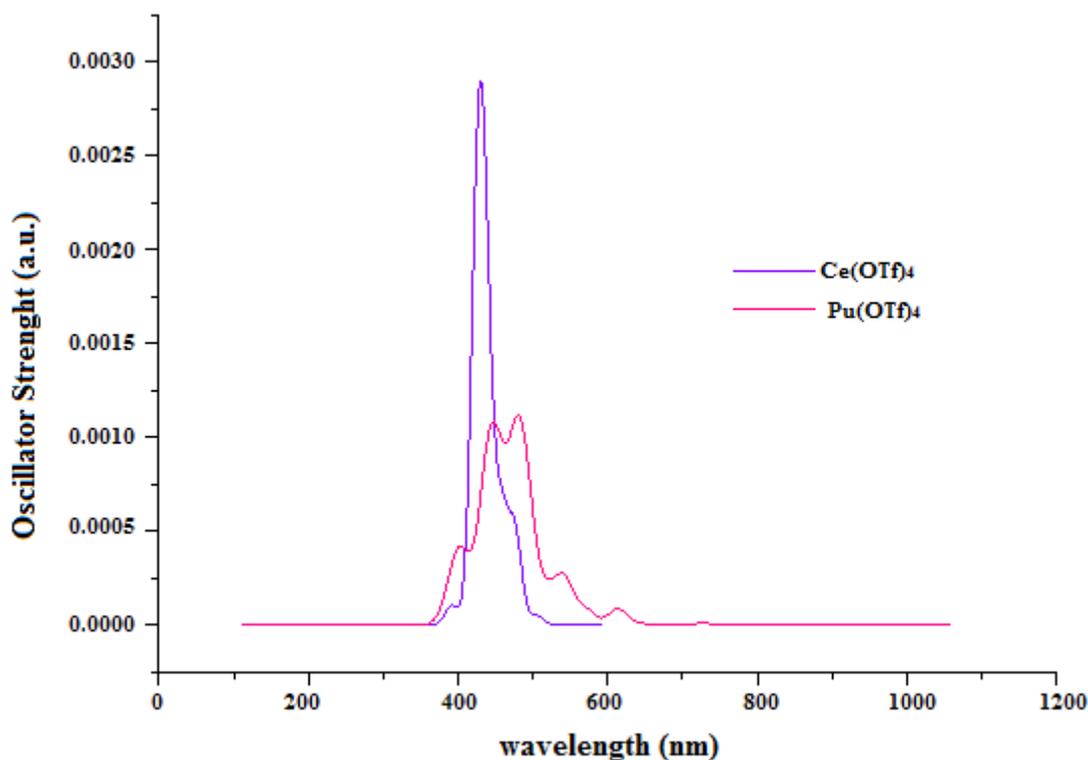


Figure IV. 3: Les spectres d'absorption UV des complexes Pu(OTf)₄ et Ce(OTf)₄.

VI.3. Le domaine UV- visible- IR

Les spectres d'absorption rapportés sur la figure IV.6 sont dominés dans la région UV-visible- infrarouge par des caractéristiques d'absorption qui sont donnés dans le tableau IV.3. La principale différence dans les spectres d'absorption des trois composés Am(OTf)₃, Cm(OTf)₃ et Bk(OTf)₃ est que toutes les transitions sont de type ICT et sont fortement bathochromique par rapport à ceux étudiés précédemment.

Tableau IV.3: Les absorptions des composés Am(OTf)₃, Cm(OTf)₃ et Bk(OTf)₃ selon le calcul TDDFT.

Complex	λ (nm)	E (ev)	f (ua)	%	Transition	Type
Am(OTf)₃	1056	1.1739	0.5175 e10 ⁻³	46	HOMO → LUMO	ICT
	483	2.5682	0.6641e10 ⁻²	68	HOMO-5 → LUMO	ICT
	423	2.9343	0.2131 e10 ⁻²	39	HOMO-10 → LUMO	ICT
	377	3.2894	0.1169 e10 ⁻²	83	HOMO-11 → LUMO	ICT
	302	4.1065	0.9679 e10 ⁻²	86	HOMO-12 → LUMO+1	ICT
	278	4.4676	0.1639 e10 ⁻²	92	HOMO-20 → LUMO	ICT
Cm(OTf)₃	824	1.5055	0.3674 e10 ⁻²	18	HOMO → LUMO	ICT
	518	2.3919	0.1424 e10 ⁻¹	39	HOMO-5 → HOMO-4	ICT
	496	2.4987	0.1002 e10 ⁻¹	26	HOMO-9 → LUMO	ICT
	396	3.1334	0.1678 e10 ⁻¹	69	HOMO- 16 → LUMO	ICT
	279	4.4438	0.9150 e10 ⁻²	99	HOMO-5 → LUMO+1	ICT
	232	5.3492	0.3294 e10 ⁻²	62	HOMO-6 → HOMO	ICT
Bk(OTf)₃	678	1.8286	0.1341 e10 ⁻²	50	HOMO → LUMO	ICT
	624	1.9874	0.1341 e10 ⁻²	57	HOMO-1 → LUMO+4	ICT
	581	2.1355	0.1503 e10 ⁻¹	31	HOMO-4 → LUMO+4	ICT
	421	2.9452	0.1125 e10 ⁻¹	80	HOMO-12 → LUMO+4	ICT
	314	3.9458	0.6701 e10 ⁻²	38	HOMO-2 → LUMO+2	ICT
	273	4.5349	0.2530 e10 ⁻²	74	HOMO-9 → LUMO+1	ICT

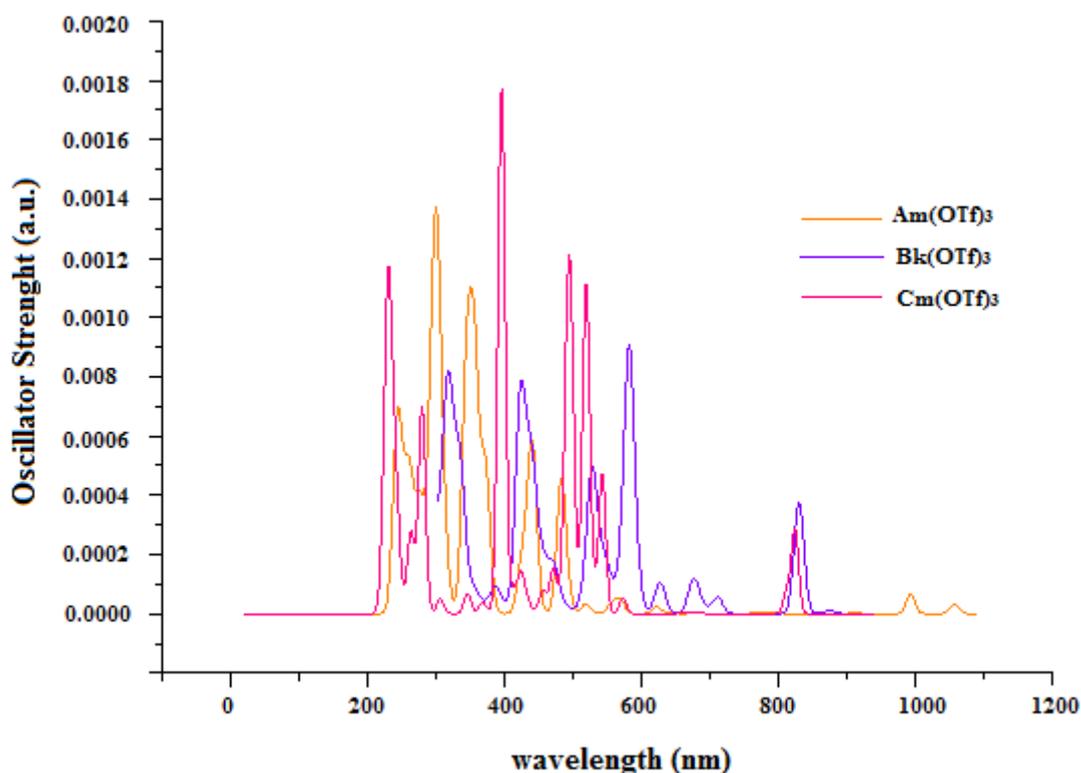


Figure IV. 4: Les spectres d'absorption UV des complexes $\text{Am}(\text{OTf})_3$, $\text{Cm}(\text{OTf})_3$ et $\text{Bk}(\text{OTf})_3$

V. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons appliqué la méthode TDDFT pour examiner les absorptions et les propriétés de luminescence des complexes triflates des lanthanides et des actinides $\text{M}(\text{OTf})_n$; où ($\text{M} = \text{Ce}, \text{Th}, \text{Np}, \text{Pu}, \text{Am}, \text{Cm}$ and Bk); ($n=3$ and 4). Les résultats calculés montrent que les transitions HOMO - LUMO des complexes $\text{Th}(\text{OTf})_4$ et $\text{Np}(\text{OTf})_3$ sont dominés dans la région UV, avec des petites valeurs de la force d'oscillateur f .

La transition de type LMCT est prédominante dans le cas du complexe $\text{Th}(\text{OTf})_4$ et une combinaison des transitions LMCT, MLCT et ICT est observée dans le cas des complexes $\text{Np}(\text{OTf})_3$ et $\text{Pu}(\text{OTf})_3$; pour ces complexes La domination dans la région UV permet probablement de montrer une luminescence dans le spectre d'émission.

Dans le cas des complexes $\text{Pu}(\text{OTf})_4$, $\text{Am}(\text{OTf})_3$, $\text{Cm}(\text{OTf})_3$ et $\text{Bk}(\text{OTf})_3$, les transitions sont de type ICT (intramolecular charge transfer).

Références

- [1] E. Runge, E.K.U. Gross. *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984) 997.
- [2] (a) J.F. Wang, R.Y. Wang, J. Yang, Z.P. Zheng, M.D. Carducci, T. Cayou; N Peyghambarian, G.E. Jabbour. *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 6179.
- (b) V. Christou, O.V. Salata, T.Q. Ly, S. Capecchi, N. J. Bailey, A. Cowley, A.M. Chippindale. *Synth. Met.* 7 (2000) 111-112.
- (c) S. Eliseeva, O. Kotova, O. Mirzov, K. Anikin, L. Lepnev, E. Perevedentseva, A. Vitukhnovsky, N. Kuzmina. *Synth. Met.* 141(2004) 225.
- (d) Y.K. Kim, S.W. Pyo, D.S. Choi, H.S. Hue, S.H. Lee, Y.K. Ha, H.S. Lee, J.S. Kim, W.Y. Kim. *Synth. Met.* 113 (2000) 111-112.
- (e) H. Xin, F.Y. Li, Mei. Shi, Z.Q. Bian, C.H. Huang. *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 7166.
- [3] (a) S.F. Li, G.Y. Zhong, W.H. Zhu, F.Y.J.F. Li, W. Pan, H. Tian. *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 3221.
- (b) P.P. Sun, J.P. Duan, H.T. Shih, C.H. Cheng. *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 792.
- (c) J.B. Yu, L. Zhou, H.J. Zhang, Y.X. Zheng, H.R. Li, R.P. Deng, Z.P. Peng, Z.F. Li. *Inorg. Chem.* 44 (2005) 1611.
- (d) C. Adachi, M.A. Baldo, S.R. Forrest. *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 8049.
- [4] A. Ipatov, F. Cordova, L.J. Doriol, M.E. Casida. *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* 60 (2009) 914.
- [5] (a) T. Liu, H.X. Zhang, B.H. Xia. *J. Phys. Chem. A.* 111 (2007) 8724.
- (b) X. Zhou, H.X. Zhang, Q.J. Pan, B.H. Xia, A.C. Tang. *J. Phys. Chem. A.* 109 (2005) 8809.
- (c) X. Zhou, A.M. Ren, J. K. J. Feng. *Organomet. Chem.* 338 (2005) 690.
- (d) A. Albertino, C. Garino, S. Ghiani, R. Gobetto, C. Nervi, L. Salassa, E. Rosenverg, A. Sharmin, G. Viscardi, R. Buscaino, G. Cross, M.J. Milanesio. *Organomet. Chem.* 692 (2007) 1377.
- [6] A. Becke. *Phys. ReV. A* 38 (1988) 3098.
- [7] J.P. Perdew. *Phys. ReV. B* 33 (1986) 8822.
- [8] E.K.U. Gross, W. Kohn. *AdV. Quantum Chem.* 21 (1990) 255.
- [9] E.U.K Gross, J.F. Dobson, M. Petersilka. *Density Functional Theory. In Springer Series "Topics in Current Chemistry"*, Nalewajski, R F Ed, Springer: Heidelberg. (1996).
- [10] M.E. Casida, In *Recent Advances in Density Functional Methods*, Chong, D P Ed, World Scientific: Singapore. (1995) 155.

- [11] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs. *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 9047.
- [12] A. Rosa, G. Ricciardi, unpublished results.
- [13] S. Lebaal, *Chimie des matériaux, Etude Theorique De La Liaison Dans Les Composés Du Titane Mono Et Bimetallique* .(2010).
- [14] S. Ladouceur, *Développement De Luminophores A Base De Complexe D'Iridium (Iii) Et Optimisation De Leurs Propriétés Comme Matériaux Fonctionnels*. Sherbrooke, Québec, Canada, Octobre (2013).
- [15] V. Houten, K. A. Heath, D. C. Barringer, C. A. Rheingold, A. L. Pilato, R. S. Inorg. Chem. 37 (1998) 4647.
- [16] G.G. Shan, H.B. Li, H.T. Cao, D.X. Zhu, Z.M. Su, Y. Liao. *J. Organomet. Chem.* 20 (2012) 713.
- [17] L. Flamigni, A. Barbieri, C. Sabatini, B. Ventura, F. Barigelletti. *Top. Curr. Chem.* 143 (2007) 281.
- [18] C.S. Kramer, T.J.J. Muller. *Eur. J. Org. Chem.* 18 (2003) 3534.
- [19] (a) A.P. Kulkarni, P.T. Wu, T.W. Kwon, S.A. Jenekhe. *J. Phys. Chem.* 109 (2005) 19584.
- (b) M. Sailer, M. Nonnenmacher, T. Oeser, T.J. Muller. *J. Org. Chem.* (2006) 423.
- [20] (a) R.Y. Lai, E.F.L. Fabrizio, S.A. Jenekhe, A.J. Bard. *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 9112.
- (b) R.Y. Lai, X. Kong, S.A. Jenekhe, A.J. Bard. *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 12631.
- [21] M. Kurosawa, T. Nankawa, T. Matsuda, K. Kubo, M. Kurihara, H. Nishihara. *Inorg. Chem.* 38 (1999) 5113.



Spectroscopic properties of lanthanide and actinide triflates: Insight TDDFT

Meriem Lemmouchi and Nadia Ouddai

Laboratoire Chimie des matériaux et des vivants: Activité, Réactivité, Université- Hadj Lakhdar Batna- Algeria

ABSTRACT

Time-Dependent Density Functional Theory (TD-DFT) has become the most widely-used theoretical approach to simulate the optical properties. The TDDFT calculations of the lowest excited states of the lanthanide and actinide triflates $M(OTf)_n$; where ($M= Ce, Th, Np, Pu, Am, Cm$ and Bk); ($n=3$ and 4), provide an accurate description of their UV-visible spectra. The UV region is characterized by the most pointed and reduce peak of the $Th(OTf)_4$ compound that assigned to ligand metal charge transfer (LMCT) transition. The absorption specter of $Np(OTf)_3$ and $Pu(OTf)_3$ is mixed of LMCT, MLCT and intra charge transfer (ICT) transitions. The HOMO-LUMO transition of $Pu(OTf)_3$ are strongly bathochromically shifted compared with those of $Np(OTf)_3$ and $Th(OTf)_4$. These three complexes are capable to give a luminescence in the emission specter. The $M(OTf)_n$ where ($M= Ce, Pu, Am, Cm$ and Bk); ($n=3$ and 4) are dominated in visible, ultra violet and infra read region by LMCT transition of the $Ce(OTf)_4$ and ICT of $Pu(OTf)_4$, $Am(OTf)_3$, $Cm(OTf)_3$ and $Bk(OTf)_3$.

Key words: TDDFT, Triflate, Lanthanide, Actinide, LMCT, MLCT, ICT

INTRODUCTION

The extension of Density functional theory (DFT) to the time dependent domain, namely time-dependent density functional theory (TDDFT) has been originally proposed by Runge and Gross 30 years ago.[1] Recently, the research of electroluminescent materials has been the subject of interest, and some researchers have extended their attention to heavy metal-coordinate complexes, even rare-earth complexes [2, 3]. Indeed, for such systems, the importance of excited-state-spin-contamination has been recently analyzed [4]. The TDDFT approach has been demonstrated to be reliable for calculating spectra properties of many transition metal complexes [5]. In this section we will focus on the spectroscopic properties of the lanthanide and actinide triflates complexes $M(OTf)_n$; where ($M= Ce, Th, Np, Pu, Am, Cm$ and Bk); ($n=3$ and 4), those used as Lewis acid catalysts in a variety of organic reactions, as well as precursors in inorganic and organometallic synthesis and they are also used in the nuclear industry [6].

EXPERIMENTAL SECTION

In this paper we carry out a quantum calculation on the lanthanide and actinide triflates $M(OTf)_n$; where ($M= Ce, Th, Np, Pu, Am, Cm$ and Bk); ($n=3$ and 4); that coordinate with the OTf ligand as bidentate. The geometrical structures of the singlet ground state and the lowest lying triplet excited state are optimized by the DFT [7, 8] method with time-dependent functional theory approach TDDFT [9-12]/SAOP[13] calculations. All calculations are performed using the program ADF (Amsterdam Density Functional) developed by Baerends et al.[14] and the geometrical structures are fully optimized in gas state without any symmetry constraints.

RESULTS AND DISCUSSION

For all the triflate complexes $M(OTf)_n$; where ($M= Ce, Th, Np, Pu, Am, Cm$ and Bk); ($n=3$ and 4), we have distinguished three categories appropriate to their range of wavelength.

3.1. The ultraviolet (UV) region:

This region is dominated by three triflate complexes such as the thorium, neptunium and plutonium triflates, with the general formula $\text{Th}(\text{OTf})_4$, $\text{Np}(\text{OTf})_3$ and $\text{Pu}(\text{OTf})_3$ respectively.

The excitation energies $E(\text{eV})$, the wavelength λ (nm) and the greatest values of the oscillator strengths f are summarized in Tables 1. The tables also include the composition (%) of the excited states and the character of the transitions.

Table 1: The absorptions of the $\text{Th}(\text{OTf})_4$, $\text{Np}(\text{OTf})_3$ and $\text{Pu}(\text{OTf})_3$ compounds according to TDDFT Calculations

Complex	λ (nm)	$E(\text{eV})$	f	%	Transition	Character
$\text{Pu}(\text{OTf})_3$	920.4958	1.3471	0.5376×10^{-5}	83	HOMO \rightarrow LUMO	ICT
	332.1369	3.7334	0.3064×10^{-2}	98	HOMO-4 \rightarrow LUMO	LMCT
	279.1786	4.4416	0.1228×10^{-1}	70	HOMO-2 \rightarrow LUMO+3	ICT
	273.3083	4.5370	0.6299×10^{-2}	90	HOMO-10 \rightarrow LUMO	LMCT
	271.210	4.5721	0.1225×10^{-2}	85	HOMO-3 \rightarrow LUMO+12	MLCT
$\text{Th}(\text{OTf})_4$	266.0373	4.6610	0.2986×10^{-2}	95	HOMO-10 \rightarrow LUMO+1	LMCT
	252.8187	4.9047	0.3422×10^{-6}	100	HOMO \rightarrow LUMO	LMCT
	231.416	5.3583	0.1099×10^{-1}	78	HOMO-4 \rightarrow LUMO+1	LMCT
	228.811	5.4193	0.1726×10^{-1}	67	HOMO \rightarrow LUMO+5	LMCT
	226.7532	5.4685	0.3799×10^{-2}	95	HOMO-6 \rightarrow LUMO+3	LMCT
$\text{Np}(\text{OTf})_3$	214.1438	5.7905	0.5787×10^{-2}	97	HOMO-3 \rightarrow LUMO+5	LMCT
	211.7739	5.8553	0.2093×10^{-2}	98	HOMO-6 \rightarrow LUMO+6	LMCT
	624.811	1.9846	0.4607×10^{-6}	4	HOMO \rightarrow LUMO	ICT
	332.4664	3.7297	0.1779×10^{-1}	61	HOMO-2 \rightarrow LUMO+11	ICT
	330.1911	3.7554	0.1675×10^{-1}	68	HOMO-2 \rightarrow LUMO+12	MLCT
$\text{Pu}(\text{OTf})_3$	265.0648	4.6781	0.1099×10^{-1}	67	HOMO \rightarrow LUMO+11	ICT
	246.766	5.0250	0.8501×10^{-2}	99	HOMO-3 \rightarrow LUMO+1	LMCT
	237.789	5.2145	0.3903×10^{-2}	31	HOMO-5 \rightarrow LUMO	LMCT

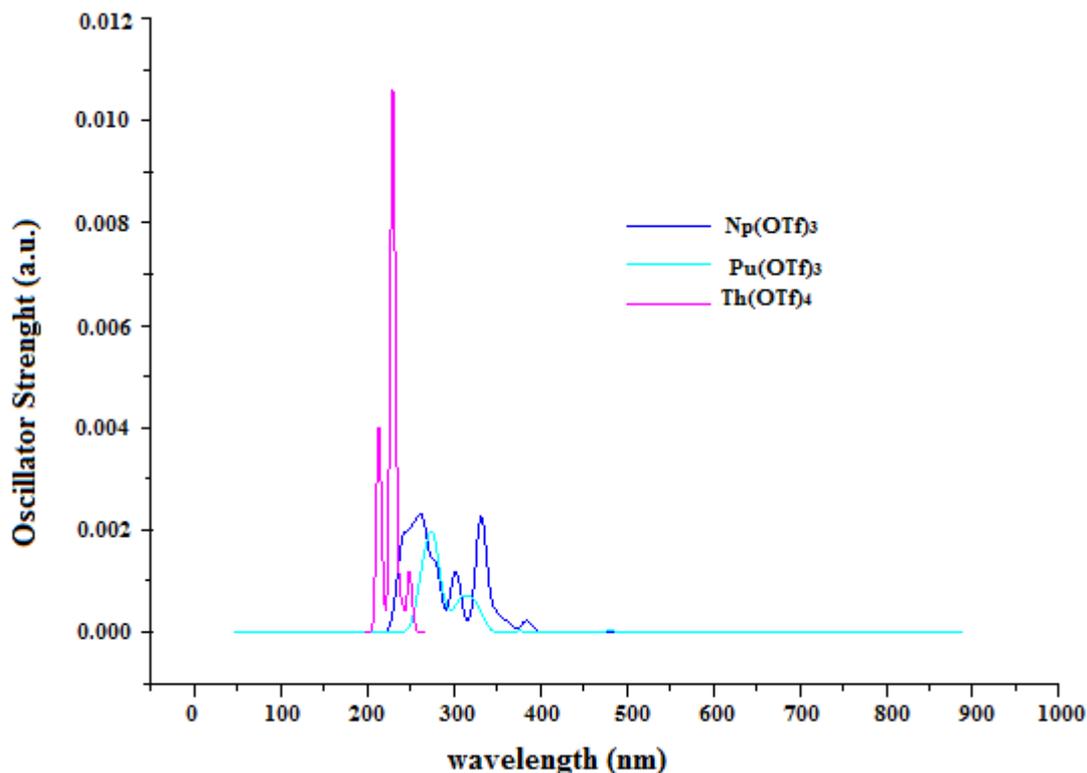


Figure 1: Theoretical UV absorption spectra of $\text{Np}(\text{OTf})_3$, $\text{Pu}(\text{OTf})_3$ and $\text{Th}(\text{OTf})_4$ complexes

The absorption spectra reported in Figure 1 are dominated in the UV regions by absorption features which are given in Table 1. The spectrum of $\text{Th}(\text{OTf})_4$ is reduced compared with those of $\text{Np}(\text{OTf})_3$ and $\text{Pu}(\text{OTf})_3$ (see Figure 1), and it has the most pointed peak that is assigned to LMCT transition (ligand to metal charge transfer). A blend of transition character is observed in the case of $\text{Np}(\text{OTf})_3$ and $\text{Pu}(\text{OTf})_3$: MLCT, ICT and LMCT [15- 18].

The main difference in the absorption spectra of these three compounds is that HOMO-LUMO transition of $\text{Pu}(\text{OTf})_3$ are strongly bathochromically shifted compared with those of $\text{Np}(\text{OTf})_3$ and $\text{Th}(\text{OTf})_4$. These three complexes are capable to give a luminescence in the emission (see Table 1).

The frontier orbitals relevant to discussion are available as supporting information. In both of the $\text{Pu}(\text{OTf})_3$ and the $\text{Np}(\text{OTf})_3$ complexes, the HOMO's and LUMO's are nearly completely localized between the metal and the ligand OTf, while in the case of the $\text{Th}(\text{OTf})_4$ complex, the HOMO's and LUMO's are localized on the OTf ligand and the thorium metal respectively. The important transitions of these three complexes are shown in Figure 2.

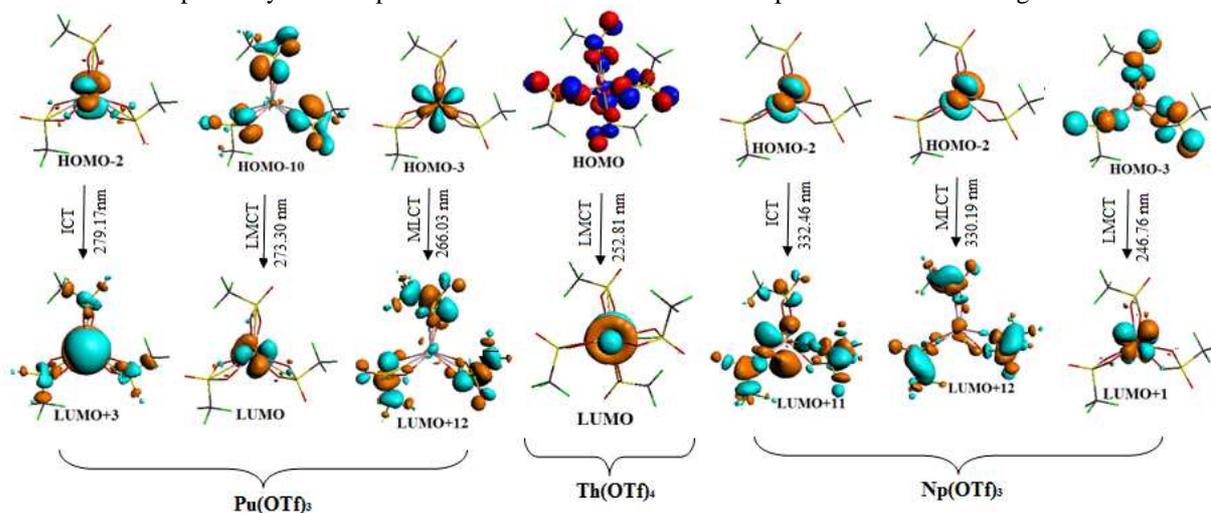


Figure2: The excitation transitions for the $\text{Pu}(\text{OTf})_3$, $\text{Th}(\text{OTf})_4$ and $\text{Np}(\text{OTf})_3$ calculated by TD-DFT in gas phase

3.2. The visible region:

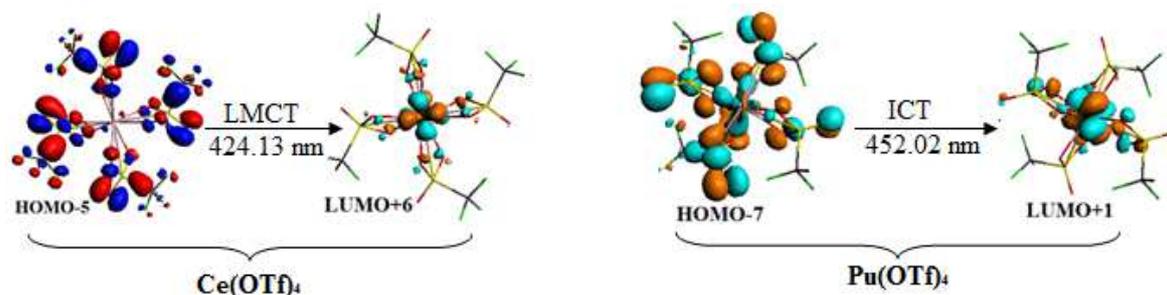
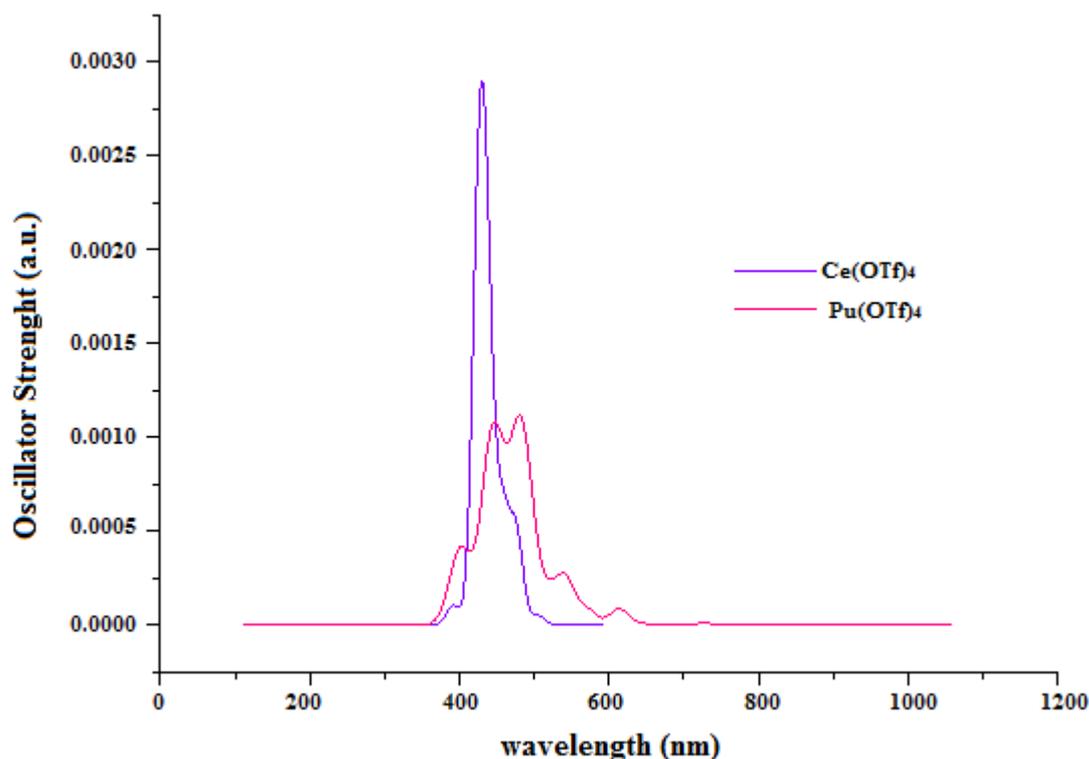
In the visible domain, there are two dominated complexes the cerium triflate $\text{Ce}(\text{OTf})_4$ and the plutonium triflate $\text{Pu}(\text{OTf})_4$. The electronic absorption spectra of these complexes are shown in Table 2.

For the $\text{Pu}(\text{OTf})_4$, a relatively broad band centered in all complexes at 615 nm, 517 nm, 480 nm, 452 nm and 437 nm. The visible region of $\text{Ce}(\text{OTf})_4$ is characterized by a rather intense band between 493 nm and 424 nm (see Figure 4).

On the basis of the calculated excitation energies and oscillator strengths, the $\text{Ce}(\text{OTf})_4$ complex is the best candidate with a quite intense feature peaking comparing to the $\text{Pu}(\text{OTf})_4$ at about 452 nm (see Table 2 and Figure 4), this feature has a clear LMCT character (see Figure 3).

Table 2: The absorptions of the $\text{Ce}(\text{OTf})_4$ and $\text{Pu}(\text{OTf})_4$ compounds according to TDDFT Calculations

Complex	λ (nm)	E(ev)	f	%	Transition	Character
$\text{Ce}(\text{OTf})_4$	493	2.5144	0.2236 e10 ⁻⁴	53	HOMO → LUMO	LMCT
	461	2.6889	0.1723 e10 ⁻²	35	HOMO- 1 → LUMO+3	LMCT
	459	2.7003	0.3686 e10 ⁻²	37	HOMO- 5 → LUMO	LMCT
	437	2.8374	0.1615 e10 ⁻¹	54	HOMO- 1 → LUMO+6	LMCT
	426	2.9116	0.1959 e10 ⁻¹	46	HOMO- 4 → LUMO+6	LMCT
	424	2.9236	0.1454 e10 ⁻¹	58	HOMO-5 → LUMO+6	LMCT
$\text{Pu}(\text{OTf})_4$	872	1.4220	0.4570 e10 ⁻⁴	52	HOMO → LUMO	ICT
	615	2.0163	0.2376 e10 ⁻²	49	HOMO-2 → LUMO+1	ICT
	517	2.3995	0.2392 e10 ⁻²	63	HOMO-3 → LUMO+1	ICT
	480	2.5849	0.4019 e10 ⁻²	52	HOMO-8 → LUMO+1	ICT
	452	2.7432	0.1072 e10 ⁻¹	57	HOMO-7 → LUMO+2	ICT
	437	2.8374	0.1105 e10 ⁻¹	20	HOMO-3 → LUMO+3	ICT

Figure3: The excitation transitions for the Pu(OTf)₄ and Ce(OTf)₄ calculated by TD-DFT in gas phaseFigure4: Theoretical UV absorption spectra of Np(OTf)₃, Pu(OTf)₃ and Th(OTf)₄ complexesTable 3: The absorptions of the Am(OTf)₃, Bk(OTf)₃ and Cm(OTf)₄ complexes according to TDDFT Calculations

Complex	λ (nm)	E (ev)	f	%	Transition	Character
Am(OTf) ₃	1056	1.1739	0.5175 e10 ⁻³	46	HOMO → LUMO	ICT
	483	2.5682	0.6641e10 ⁻²	68	HOMO-5 → LUMO	ICT
	423	2.9343	0.2131 e10 ⁻²	39	HOMO-10 → LUMO	ICT
	377	3.2894	0.1169 e10 ⁻²	83	HOMO-11 → LUMO	ICT
	302	4.1065	0.9679 e10 ⁻²	86	HOMO-12 → LUMO+1	ICT
Cm(OTf) ₃	278	4.4676	0.1639 e10 ⁻²	92	HOMO-20 → LUMO	ICT
	824	1.5055	0.3674 e10 ⁻²	18	HOMO → LUMO	ICT
	518	2.3919	0.1424 e10 ⁻¹	39	HOMO-5 → HOMO-4	ICT
	496	2.4987	0.1002 e10 ⁻¹	26	HOMO-9 → LUMO	ICT
	396	3.1334	0.1678 e10 ⁻¹	69	HOMO- 16 → LUMO	ICT
Bk(OTf) ₃	279	4.4438	0.9150 e10 ⁻²	99	HOMO-5 → LUMO+1	ICT
	232	5.3492	0.3294 e10 ⁻²	62	HOMO-6 → HOMO	ICT
	678	1.8286	0.1341 e10 ⁻²	50	HOMO → LUMO	ICT
	624	1.9874	0.1341 e10 ⁻²	57	HOMO-1 → LUMO+4	ICT
	581	2.1355	0.1503 e10 ⁻¹	31	HOMO-4 → LUMO+4	ICT
Bk(OTf) ₃	421	2.9452	0.1125 e10 ⁻¹	80	HOMO-12 → LUMO+4	ICT
	314	3.9458	0.6701 e10 ⁻²	38	HOMO-2 → LUMO+2	ICT
	273	4.5349	0.2530 e10 ⁻²	74	HOMO-9 → LUMO+1	ICT

3.3. The UV-Visible- IR region

The absorption spectra reported in Figure 5 are dominated in the UV-Visible- IR region by absorption features which are given in Table 3. The main difference in the absorption spectra of the three compounds $\text{Am}(\text{OTf})_3$, $\text{Cm}(\text{OTf})_3$ and $\text{Bk}(\text{OTf})_3$ is that all ICT transitions and they are strongly bathochromically shifted compared with those studied previously.

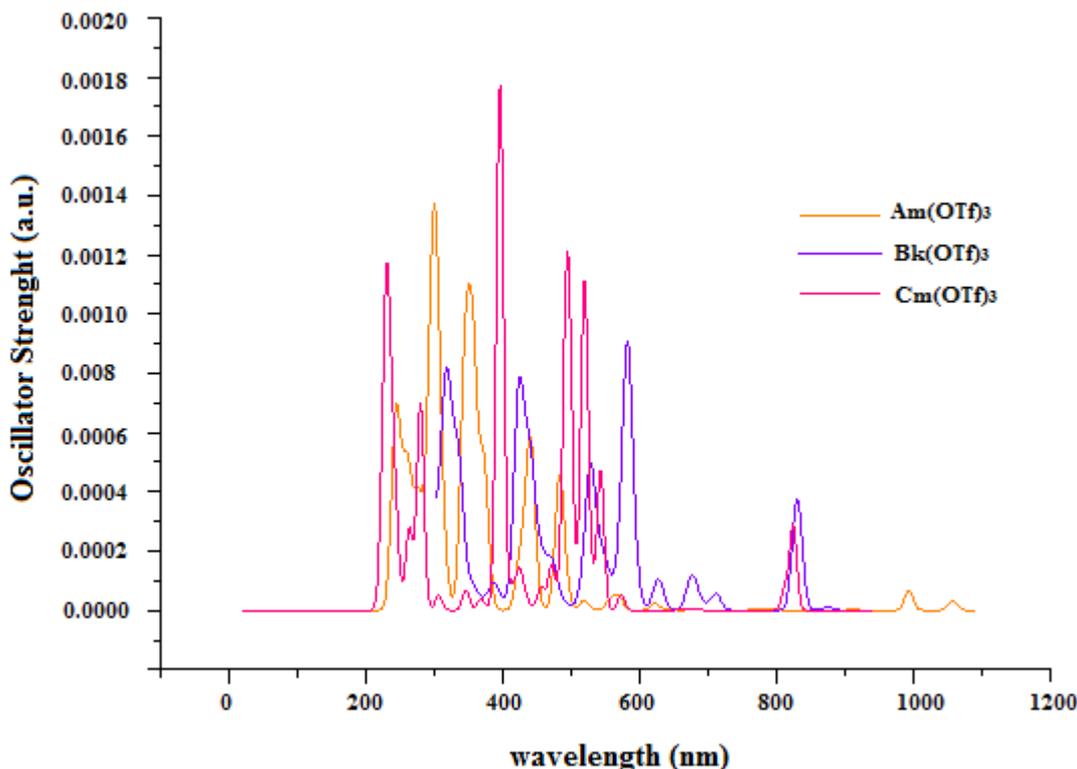


Figure5: Theoretical UV absorption spectra of $\text{Am}(\text{OTf})_3$, $\text{Bk}(\text{OTf})_3$ and $\text{Cm}(\text{OTf})_3$ complexes

CONCLUSION

In this paper, we have applied the TDDFT methods to investigate the absorptions and luminescence properties of the lanthanide and actinide triflates complexes $\text{M}(\text{OTf})_n$; where ($\text{M} = \text{Ce}, \text{Th}, \text{Np}, \text{Pu}, \text{Am}, \text{Cm}$ and Bk); ($n=3$ and 4). The calculated results reveal that the $\text{Th}(\text{OTf})_4$, $\text{Np}(\text{OTf})_3$ and $\text{Pu}(\text{OTf})_3$ complexes are dominated in UV region, with small values of the oscillator strengths f in the HOMO – LUMO's transitions. The ligand to metal charge transfer LMCT is the predominated character in the case of the $\text{Th}(\text{OTf})_4$ and a combination of LMCT, MLCT and ICT is observed in the case of $\text{Np}(\text{OTf})_3$ and $\text{Pu}(\text{OTf})_3$ complexes. The domination in UV region probably allows to these complexes to show luminescence in the emission specter. In the case of the $\text{Pu}(\text{OTf})_4$, $\text{Am}(\text{OTf})_3$, $\text{Cm}(\text{OTf})_3$ and $\text{Bk}(\text{OTf})_3$ compounds, the transitions are intramolecular charge transfer ICT. The visible region of the $\text{Ce}(\text{OTf})_4$ is characterized by a rather intense band between 493 nm and 424 nm and LMCT transition character.

REFERENCES

- [1] E Runge; EKV Gross, Phys. Rev. Lett., **1984**, 52, 997.
- [2] (a) JF Wang; RY Wang; J Yang; ZP Zheng; MD Carducci; T. Cayou; N Peyghambarian; GE Jabbour, J. Am. Chem. Soc., **2001**, 123, 6179.
(b) V Christou; OV Salata; TQ Ly; S Capecchi; N J Bailey; A Cowley ; AM Chippindale, Synth. Met., **2000** , 7, 111-112.
(c) S Eliseeva; O Kotova; O Mirzov; K Anikin; L Lepnev; E Perevedentseva; A Vitukhnovsky; N Kuzmina, Synth. Met., **2004** ,141, 225.
(d) YK Kim; SW Pyo; DS Choi; HS Hue; SH Lee; YK Ha; HS Lee; JS Kim ; WY Kim, Synth. Met., **2000**, 113, 111-112.
(e) H Xin; FY. Li; Mei Shi; ZQ Bian; CH Huang, J. Am. Chem. Soc., **2003**, 125, 7166.
- [3] (a) SF Li; GY Zhong; WH Zhu; FYJF Li; W Pan; H. Tian, J. Mater. Chem., **2005**, 15, 3221.

- (b) PP Sun; JP Duan; HT Shih; CH Cheng, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 81, 792.
- (c) JB Yu; L Zhou; HJ Zhang; YX Zheng; HR Li; RP Deng; ZP Peng ; ZF Li, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 1611.
- (d) C Adachi; MA Baldo; SR Forrest, *J. Appl. Phys.*, **2000**, 87, 8049.
- [4] A Ipatov; F Cordova; LJ Doriol; ME Casida, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM.*, **2009**, 914, 60.
- [5] (a) T Liu; HX Zhang; BH Xia, *J. Phys. Chem. A.*, **2007**, 111, 8724.
- (b) X Zhou; HX Zhang; QJ Pan; BH Xia; AC Tang, *J. Phys. Chem. A.*, **2005**, 109, 8809.
- (c) X Zhou; AM Ren; Feng, *J. K. J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 338.
- (d) A Albertino; C Garino; S Ghiani; R Gobetto; C Nervi; L Salassa; E Rosenverg; A Sharmin; G Viscardi; R Buscaino; G Cross; MJ Milanese, *Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 1377.
- [6] GA Lawrance, *Chem. Rev.*, **1986**, 17, 86.
- [7] A Becke, *Phys. Rev.*, **1988**, A 38, 3098.
- [8] JP Perdew. *Phys. Rev. B.* 33., **1986**, 8822.
- [9] EKV Gross; W Kohn, *Adv. Quantum Chem.*, **1990** , 21, 255.
- [10] EKV Gross; JF Dobson; M Petersilka, *Density Functional Theory. In Springer Series "Topics in Current Chemistry"*, Nalewajski, R F Ed, Springer: Heidelberg., **1996**.
- [11] ME Casida, *In Recent Advances in Density Functional Methods*, Chong, D P Ed, World Scientific: Singapore., **1995**, 155.
- [12] R Bauernschmitt; R Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, **1996**, 104, 9047.
- [13] A Rosa; G Ricciardi, unpublished results.
- [14] EJ Baerends; DE Ellis; P Ros, *Chem. Phys.*, 1973, 2, 41.
- [15] CS Kramer; TJJ Muller, *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, 18, 3534.
- [16] (a) AP Kulkarni; PT. Wu; TW Kwon; SA. Jenekhe, *J. Phys. Chem.*, **2005**, 109, 19584.
- (b) M Sailer; M Nonnenmacher; T Oeser; TJ Muller, *J. Org. Chem.* **2006**, 423.
- [17] (a) RY Lai; EFL Fabrizio; SA Jenekhe; AJ Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 9112.
- (b) RY Lai; X Kong; SA Jenekhe ; AJ Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 12631.
- [18] M Kurosawa; T Nankawa; T Matsuda; K Kubo; M Kurihara; H Nishihara, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 5113.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion Générale :

L'analyse théorique des triflates des lanthanides et des actinides $M(\text{OTf})_n$ où (M : La, Ce, Lu, Th, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk et No); $n = (3 \text{ et } 4)$, est réalisée au moyen de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

L'étude des complexes $An(\text{OTf})_3$ a montré que les trois groupes OTf sont bidentés formant une sphère de coordination égale à six, et génèrent un prisme trigonal. Ce résultat obtenu n'est pas surprenant; il augmente la liste des points de similitude avec les triflates des lanthanides.

Deux structures limites sont observées; le prisme trigonal le plus distordu dans le triflate du thorium $\text{Th}(\text{OTf})_3$ et l'idéal dans $\text{U}(\text{OTf})_3$. Les valeurs de l'angle d'arête latérale (s) et de séparation inter-triangulaire (h); expliquent l'exceptionnalité de la structure distordue du $\text{Th}(\text{OTf})_3$.

Plus de l'interaction électrostatique entre les ligands OTf et l'actinide on observe une interaction à caractère covalent entre les orbitales π d'oxygènes et les orbitales f des métaux pour toute la série triflates des actinides étudiée.

L'analyse QTAIM des orbitales frontières du $\text{Th}(\text{OTf})_3$ a montré que les plus fortes, population et contribution de l'orbitale $5d$ par rapport à $5f$ du $\text{Th}(\text{OTf})_3$ dans la liaison Th-O, expliquent la distorsion de ce dernier.

Les valeurs d'électrophilicité calculées pour la série $M(\text{OTf})_3$ où ($M = \text{Nd, Ce, Bk and U}$); se situent dans la gamme des valeurs des acides de Lewis forts.

De notre recherche émerge une propriété intéressante. Pour les deux triflates de l'ytterbium $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ et d'uranium $\text{U}(\text{OTf})_3$, une forte acidité a été calculée, par conséquent ces deux composés sont qualifiés comme potentiels en catalyse.

L'ajout d'un ligand OTf aux composés triflates déjà étudiés, augmente le nombre de coordination de six à huit et garde la façon bidentée.

L'analyse géométrique montre que les structures bidentées sont les plus stables, et un polyèdre hexagonal est identifié pour toute la série des lanthanides $\text{Ln}(\text{OTf})_4$ étudié.

Le calcul quantique montre que le complexe $\text{Ce}(\text{OTf})_4$ est considéré comme un acide de Lewis le plus fort, et le caractère covalent fort dans ce dernier peuvent expliquer son utilisation sans cesse dans le domaine catalytique.

Pour les triflates des actinides $\text{An}(\text{OTf})_4$ où ($\text{An} = \text{Th}, \text{U}$ et Pu), les résultats obtenus ont prouvé une grande différence entre l'arrangement structural de ces complexes et ceux des $\text{Ln}(\text{OTf})_4$.

Une irrégulière géométrie est observée dans le cas des composés $\text{An}(\text{OTf})_4$ et le complexe $\text{U}(\text{OTf})_4$ fait l'exception par sa géométrie distordue.

La valeur du potentiel chimique et la valeur d'électrophilicité du $\text{U}(\text{OTf})_4$ a montré que ce dernier peut classer comme un bon réactif et un fort acide de Lewis.

Le calcul TDDFT des états excités des triflates des lanthanides et des actinides $\text{M}(\text{OTf})_n$ où ($\text{M} = \text{Ce}, \text{Th}, \text{Np}, \text{Pu}, \text{Am}, \text{Cm}$ and Bk); ($n=3$ and 4) fournit une description précise de leurs spectres UV-visible. La région UV est caractérisée par le pic le plus pointu du composé $\text{Th}(\text{OTf})_4$ qui a assigné à un transfert (LMCT). Le spectre d'absorption du $\text{Np}(\text{OTf})_3$ et $\text{Pu}(\text{OTf})_3$ est un mélange des transitions LMCT, MLCT et ICT. Les trois complexes $\text{Np}(\text{OTf})_3$, $\text{Th}(\text{OTf})_4$ et $\text{Pu}(\text{OTf})_3$ sont capables de donner une luminescence dans le spectre d'émission.

Les complexes $M(\text{OTf})_n$ où ($M = \text{Ce}, \text{Pu}, \text{Am}, \text{Cm}$ et Bk); ($n = 3$ et 4) sont dominés dans la région visible, ultra-violet et infra rouge par une transition LMCT pour $\text{Ce}(\text{OTf})_4$ et ICT pour $\text{Pu}(\text{OTf})_4$, $\text{Am}(\text{OTf})_3$, $\text{Cm}(\text{OTf})_3$ et $\text{Bk}(\text{OTf})_3$.

Résumé :

Ce manuscrit est consacré à l'étude des propriétés électroniques et structurales des complexes trifluorométhanesulfonate des lanthanides et des actinides et l'influence des ligands entourant le métal sur l'arrangement structural. Une étude comparative effectuée aux moyens de calculs quantiques en méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La géométrie prisme trigonale (CN= 6) est obtenue pour $An(OTf)_3$ et $Ln(OTf)_3$ la plus distordue est observée dans $Th(OTf)_3$. La contribution de l'orbitale 5d par rapport à 5f dans la liaison covalente Th-O, explique la distorsion de ce dernier.

Le caractère covalent au niveau des complexes $An(OTf)_3$ a été observé. Les complexes $An(OTf)_4$ et $Ln(OTf)_4$ fournissent des géométries très diverses avec CN=8. Dans les deux familles, le triflate d'uranium se spécifie par la plus forte acidité.

Mots clés: actinide, lanthanide, triflate, trifluorométhanesulfonate, DFT, CN, coordination

Abstract

This manuscript is dedicated to the study of the electronic and structural properties of the lanthanides and actinides trifluoromethanesulfonate complexes, and is showed the influence of the ligands surrounding the metal on the structural arrangement. A comparative study is carried out using the functional density theory (DFT). The trigonal prism geometry (CN = 6) is obtained for $An(OTf)_3$ and $Ln(OTf)_3$ and the most distorted is observed in case of $Th(OTf)_3$. The contribution of the 5d orbital compared to 5f $Th(OTf)_3$ in the Th-O covalent bond, explain the distortion of this latter. The covalent character is observed in the case of $An(OTf)_3$ complexes. The $An(OTf)_4$ and $Ln(OTf)_4$ complexes provide a variety of geometries with CN = 8. In the both families, the uranium triflate is specified by the higher acidity.

المخلص:

هذه العمل مكرس من اجل دراسة الخصائص البنيوية و الالكترونية لمعقدات تريفلات اللانثانيدات و الاكتينيديات و تهتم أيضا بدراسة تأثير المرتبطات المحيطة بالمعدن على التنظيم و الترتيب الهيكلي. و أظهرت النتائج أن هندسة معقد الثوريوم عبارة عن موشور ثلاثي الزوايا مختلف مقارنة مع كل معقدات تريفلات الاكتينيديات و اللانثانيدات المدروسة. مساهمة المدار 5d في الرابطة التساهمية ثوريوم أو كسجين للمعقد تريفلات الثوريوم ساعد في تشوه هندسة هذا الأخير. بالنسبة لكل معقدات تريفلات الاكتينيديات لاحظنا وجود روابط تساهمية. إضافة مرتبط جديد لمعقدات الاكتينيديات و اللانثانيدات زاد في عدد التنسيق و غير من التشابه في الهندسة بين معقدات تريفلات اللانثانيدات و تريفلات الاكتينيديات. في كلا العائلتين معقد تريفلات اليورانيوم يتميز بقوة الحموضة و يحتل مرتبة ضمن أحماض لويس القوية.