

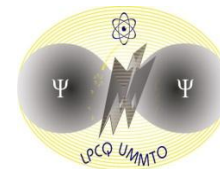


UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

LABORATOIRE DE PHYSIQUE ET CHIMIE QUANTIQUE



Mémoire de Master

SPECIALITE PHYSIQUE

Option :

Physique de l'Interaction Rayonnement Matière

Thème :

Etude DFT relativiste de la réactivité des complexes organométalliques de lanthanides et d'actinides : activation de la liaison C-H du méthane par les complexes Cl_2MCH_3

Proposé et dirigé par :

Mr. Aziz EL KECHAI

Présenté par :

Mr. Hakim DEHBI

Soutenu le : 05/ 09/ 2015

Devant le jury composé de :

Mr. Said BOUARAB

Professeur

UMMTO

President

Mr. El Hocine MEGCHICHE

MCA

UMMTO

Examineur

2014 / 2015

A mes parents,

A mes frères et sœurs,

A mes meilleurs amis Hakim et Samir.

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ) de l'Université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou, je tiens donc à remercier le directeur de laboratoire le professeur H. BOUZAR pour m'avoir accueillie dans le laboratoire et permis de bénéficier d'un environnement scientifique de qualité.

Je tiens à remercier particulièrement et chaleureusement a mon promoteur Monsieur EL KACHAI Aziz, Maître de conférence a UMMTO, pour tous les efforts qu'il a déployé afin de mener à terme ce travaille tout en lui expriment ma gratitude pour sa disponibilité, son aide, sa rigueur scientifique et ses précieux conseils durant le déroulement de ce travail.

Je remercie également messieurs les membres de jury qui nous font l'honneur d'accepter d'examiner ce modeste travail.

Mes remerciements s'adressent aussi envers tous les enseignants qui ont donné le meilleur d'eux-mêmes pour nous assurer une formation de qualité et de renommé international.

Merci à tous les membres de laboratoire pour l'ambiance de travail agréable tout particulièrement la doctorante F. KIAS qui ma beaucoup aidé a mené a bien ce mémoire.

Glossaire

ADF: *Amsterdam Density Functional.*

BDE: *Bond Dissociation Energy.*

COSMO: *Conductor-like Screening Model.*

Cp: *Cyclopentadienyle.*

DFT: *Density Functional Theory.*

DZP: *Double Zeta Polarization.*

GGA: *Generalized Gradient Approximation.*

HF: *Hartree-Fock.*

HOMO: *Highest Occupied Molecular Orbital.*

LDA: *Local Density Approximation.*

LUMO: *Lowest Unoccupied Molecular Orbital.*

LSDA: *Local Spin Density Approximation.*

LT: *Linear Transit*

OMF: *Orbitale Moléculaire Frontière*

SCF: *Self Consistent Field* (Champ auto cohérent ou self consistant), méthode itérative de résolution des équations HF et DFT.

TBE: *Total Bond Energy*

TZP: *Triple Zeta Polarization*

ZORA: *Zeroth Order Regular Approximation.*

ZPE: *Zero Point Energy* (Energie de vibration du point zéro).

Sommaire

I. Introduction.....	1
II. Etat de la question et aperçu bibliographique.....	3
III. Méthode quantique utilisée	4
III.1. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	4
III.2. Effets relativistes	7
III.3. Logiciels utilisés	7
□ Amsterdam Density Functional (ADF 2012)	7
□ ADF-GUI.....	8
□ MOLEKEL	8
IV. Etude des complexes organométalliques Cl ₂ MCH ₃ (M= Ln, An).....	9
IV.1. Propriétés structurales des complexes étudiés.....	9
IV.1.a Optimisation des géométries moléculaires des composés Cl ₂ MCH ₃	9
IV.1.b Ordres de liaisons de Nalewajski-Mrozek (NMBO)	11
IV.2. Propriétés électroniques des complexes étudiés.....	13
IV.2.a Energies totales de liaison (TBE)	13
IV.2.b Décomposition des énergies totales de liaison	14
IV.2.c Analyse orbitale	15
IV.2.d Analyse des charges de Hirshfeld.....	17
V. Etude de la réactivité des complexes organométalliques Cl ₂ MCH ₃ (M= Ln, An) : activation de la liaison C-H du méthane	18
□ Introduction	18
□ Etude des réactions Cl ₂ MCH ₃ +CH ₄ (M= La, Lu, U et Pu)	18
□ Géométrie moléculaire de l'état de transition	20
□ Calcul de fréquences	22
□ Analyse des orbitales moléculaires frontières (OMF) :	24

□ Analyse des populations de Mulliken :	26
Conclusion générale	27
Références bibliographiques	28
Annexes	30
Annexe 1 : Fichier de calcul Input de ADF	30
Annexe 2 : Diagramme d'OMF d'un complexe d'actinide	31
Annexe 3 : Spectre de vibration de l'état de transition de la réaction $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2\text{ThCH}_3$	32
Annexe 4 : Résolution des équations de Kohn et Sham (Calcul auto-cohérent SCF)	33

I. Introduction

La chimie organométallique des complexes 5f des actinides et 4f des lanthanides connaît depuis une quinzaine d'années un essor spectaculaire avec la synthèse de nouveaux composés moléculaires intéressants tant par leur structure que par leurs propriétés physicochimiques.

La richesse de la chimie des complexes organoactinides est liée à la présence d'électrons 5f actifs qui participent à la formation des liaisons et au volume important des actinides leur permettant de former des complexes de nombre de coordination plus élevé et d'avoir un grand nombre de degrés d'oxydation par rapport aux lanthanides.

La nature ionique ou covalente des liaisons dans les complexes organoactinides et les mécanismes régissant leur réactivité restent mal connus. L'étude théorique de ces complexes et de leur réactivité est donc indispensable et un défi important à relever. Le domaine de l'étude théorique de la réactivité de tels composés est quasiment vierge, d'où l'originalité de ce travail. L'intérêt de l'étude de tels complexes est multiple :

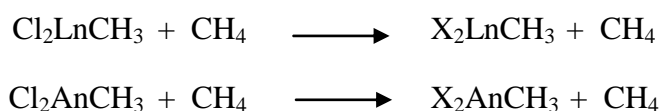
- ils présentent souvent des arrangements structuraux nouveaux, inexistant en chimie de coordination des métaux de transition, signifiant parfois la présence d'interactions spécifiques nouvelles entre métal et ligands, dues aux effets relativistes et à l'intervention des orbitales 5f de l'actinide
- la problématique de la différenciation lanthanide-actinide et son importance dans le retraitement des déchets radioactifs,
- l'application potentielle en catalyse (valorisation des hydrocarbures,...).

La nécessité et l'importance de l'étude théorique s'expliquent par :

- l'existence de contraintes de toxicité, de radioactivité et de rareté fréquentes dans le domaine des actinides, ce qui rend très souvent indispensable l'approche théorique,
- et par le fait que les méthodes quantiques permettent de modéliser, avec une bonne précision, différents processus réactionnels.

L'activation des liaisons inertes a suscité un intérêt considérable pour des raisons économiques et énergétiques et des complexes des métaux de transition ont été largement utilisés pour permettre un certain nombre de transformations.

Notre travail porte sur l'étude de la structure électronique de complexes organométalliques de formule Cl_2MCH_3 avec $\text{M} = \text{Ln}$ et An (où $\text{Ln} = \text{La, Ce, Pm, Gd, Yb, Lu}$ et $\text{An} = \text{Ac, Th, U, Pa, Np, Pu}$) et de l'activation de la liaison C-H du méthane par ces complexes :



Nous avons focalisé notre attention sur l'étude des complexes d'actinides; l'intérêt est de comprendre et de prévoir la réactivité de ces complexes vis-à-vis de l'activation de la liaison C-H. Dans un premier temps, nous avons étudié la structure électronique de ces complexes afin de pouvoir déterminer la nature des liaisons métal- ligand.

Dans un second temps, nous comparons la réactivité de ces complexes à celle de leurs homologues de lanthanides pour identifier les facteurs pouvant influencer l'activation de la liaison C-H.

Enfin, il s'agit de montrer que la méthode théorique utilisée (DFT relativiste), qui a fait ses preuves dans la prédiction des géométries moléculaires et certaines propriétés électroniques, peut être appliquée avec succès à l'étude de la réactivité et confirmer ainsi les potentialités des complexes organoactinides pour l'activation de liaisons simples de type C-H, C-C ou C-F, les applications pratiques qui peuvent découler de l'activation de liaisons fortes (conversion et/ou valorisation des hydrocarbures) et de la différenciation actinide /lanthanide (retraitement des déchets radioactifs).

II. Etat de la question et aperçu bibliographique

L'activation des liaisons inertes a longtemps été un souci principal des théoriciens et expérimentateurs de chimie organométallique. L'activation de liaisons par des complexes de lanthanides a attiré moins d'attention en dépit de la découverte principale par Watson de l'activation de CH_4 par $\text{Cp}^*_2\text{Lu-CH}_3$ [1]. La chimie organométallique des complexes de lanthanides est le souci d'un nombre relativement petit de groupes dans le monde en dépit de la capacité bien connue des complexes de lanthanides d'être impliqués dans des processus catalytiques importants incluant la polymérisation [2,3]. En outre, seulement quelques éléments de la série de lanthanides ont été expérimentalement étudiés en raison des problèmes de stabilité. Ces études ont porté sur les systèmes relativement réduits comme les complexes halogénures [4-7].

Par contre, la réactivité des complexes d'actinides a fait l'objet de très peu d'études aussi bien théoriques qu'expérimentales. Les calculs sur des composés et de la réactivité moléculaires organométalliques des complexes de lanthanide et d'actinide sont rares [8-10], particulièrement quand on tient compte du fait que, dans beaucoup de cas, les centres lanthanides et actinides ont été représentés par les centres métalliques isoélectroniques du groupe 3. Plusieurs facteurs ont probablement découragé des études informatiques des complexes d'élément f. Une difficulté principale est la présence des couches ouvertes 4f et 5f. Un autre problème est l'importance du couplage spin-orbite sur la structure des complexes 4f parce que les électrons 4f ne participent pas à la liaison, à la différence de ce qui a été montré pour des actinides [11]. C'est dans ce contexte qu'on se propose d'étudier la réactivité des complexes de lanthanides et d'actinides et d'établir ainsi la différence de réactivité entre les composés de lanthanides, objets déjà d'une étude par le groupe d'Eisenstein [12] Toulouse et ceux d'actinides pour lesquels très peu de travaux ont été effectués [13].

III. Méthode quantique utilisée

III.1. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (dont l'acronyme est DFT) est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi [14-15]. L'idée fondamentale est de chercher à formuler l'énergie exacte de l'état fondamental d'un système moléculaire comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ [16]. Nous rappelons que ce système moléculaire est composé de N électrons, à la position \vec{r}_i soumis au potentiel externe V_{ext} exercés par les noyaux de charge Z_I à la position \vec{R}_I . Dans un souci de simplicité, nous considérons un système moléculaire dont l'état fondamental est non-dégénéré. La densité électronique ρ de l'état fondamental est une fonctionnelle du potentiel extérieur V_{ext} . Hohenberg et Kohn ont démontré [17] par l'absurde que la réciproque est également vraie en 1964 : le potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ est, à une constante près, une fonctionnelle unique de $\rho(\vec{r})$. Cette relation biunivoque entre densité ρ de l'état fondamental et potentiel extérieur V_{ext} est le fondement du premier théorème énoncé par Hohenberg et Kohn :

- **Premier théorème de Hohenberg et Kohn** [17]: Le potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ est, à une constante près, une fonctionnelle de $\rho(\vec{r})$; par conséquent, comme $V_{ext}(\vec{r})$ définit l'Hamiltonien du système, l'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de $\rho(\vec{r})$.

D'après le premier théorème, il existe une et une seule fonctionnelle de la densité donnant l'énergie de l'état fondamental d'un système à N électrons. Le second théorème assure que cette fonctionnelle obéit au principe variationnel :

- **Second théorème de Hohenberg et Kohn** La fonctionnelle de ρ qui donne l'énergie de l'état fondamental d'un système à N électrons n'atteint son minimum que pour la densité électronique exacte correspondant à cet état.

Le problème majeur de la DFT est que l'expression de cette fonctionnelle reste inconnue.

Abordons maintenant l'approche de Kohn et Sham [5] pour obtenir E .

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{en}[\rho] + E_{ee}[\rho] + E_{nn} \quad (1.1)$$

avec T : l'énergie cinétique,

E_{en} : l'énergie d'interaction électron-noyau,

E_{ee} : l'énergie d'interaction électron-électron.

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, l'énergie d'interaction noyau-noyau E_{nn} est une constante. Nous ne la considérons plus par la suite. De plus, E_{ee} peut s'écrire comme la somme d'un terme de Coulomb J et un terme d'échange K . L'équation 1.1 s'écrit alors :

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{en}[\rho] + J[\rho] + K[\rho] + E_{nn}$$

Les expressions analytiques de E_{en} et J sont bien connues :

$$E_{ne}[\rho] = \sum_I \int \frac{Z_I \rho(\vec{r})}{|\vec{R}_I - \vec{r}|} d\vec{r} \quad (1.2)$$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}') \rho(\vec{r})}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}' d\vec{r} \quad (1.3)$$

tandis que les termes d'énergie cinétique T et d'échange K ne peuvent être exprimés analytiquement à ce jour.

L'idée fondatrice de l'approche de Kohn et Sham est d'écrire l'énergie cinétique T en deux termes, un terme calculable exactement et un terme de correction plus petit. Le terme calculable exactement est évalué en introduisant un système fictif de N électrons indépendants ayant la même densité électronique que le système réel. L'équation de Schrödinger de ce système fictif admet comme solution exacte le déterminant de Slater des orbitales moléculaires ψ_i . L'énergie cinétique de ce même système est donc donnée par :

$$T_S = \sum_i^N \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle \quad (1.4)$$

La différence entre T_S et T est petite. Elle est absorbée dans un terme d'échange-corrélation. En effet, une expression générale de l'énergie DFT peut être donnée par :

$$E_{DFT}[\rho] = T[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (1.5)$$

En écrivant $E_{DFT} = E$, cette expression définit E_{xc} :

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - E_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (1.6)$$

La première parenthèse de l'équation 1.6 peut être considérée comme l'énergie cinétique de corrélation tandis que le deuxième terme de l'équation 1.6 contient à la fois un terme d'échange et celui d'énergie potentielle de corrélation. Ce terme d'échange-corrélation concentre les approximations de la DFT.

- **Les fonctionnelles utilisées**

- **L'approximation de la densité locale**

Dans l'approximation de la densité locale (LDA pour Local Density Approximation), la densité est localement traitée comme un gaz d'électrons homogène, c'est à dire variant peu localement. Même en introduisant la densité de spin (LSDA pour Local Spin Density Approximation), ce type d'approximation conduit généralement à des erreurs supérieures à l'énergie de corrélation.

- **Les méthodes de gradient corrigé**

Les améliorations de la LDA doivent considérer un gaz d'électron non-uniforme. Une manière de réaliser cela est de rendre E_{xc} dépendante non seulement de la densité ρ , mais également de ses variations à travers les dérivées de ρ . Ce sont les méthodes du gradient corrigé ou approximation du gradient généralisé (GGA pour Generalized Gradient Approximation). Pour aller plus loin, les méthodes méta GGA introduisent également une dépendance en densité d'énergie cinétique τ .

Dans le cadre de ces méthodes, l'énergie d'échange-corrélation peut donc s'écrire sous la forme suivante :

$$E_{xc} = \int e^{xc} (\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}), \nabla \rho_{\uparrow}(\vec{r}), \nabla \rho_{\downarrow}(\vec{r}), \tau_{\uparrow}, \tau_{\downarrow}) d\vec{r} \quad (1.7)$$

III.2. Effets relativistes [18]

L'opérateur Hamiltonien dans l'équation de Schrödinger n'est valable que pour des particules dont la vitesse n'est pas de l'ordre de celle de la lumière. L'effet relativiste se manifeste dans la masse d'une particule par :

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

On peut négliger cet effet pour beaucoup d'atomes, mais lorsque la charge nucléaire devient grande, la vitesse des électrons devient assez élevée (proche de celle de la lumière), l'approximation non-relativiste cesse d'être valable.

La masse relativiste d'un électron de l'hydrogène est 1.000027 fois la masse de l'électron au repos. En plus de l'effet sur la masse de l'électron, une vitesse élevée pour une particule chargée induit un moment orbitalaire grand, donc un champ magnétique non négligeable. Son interaction avec le moment magnétique de spin des électrons a une rupture des niveaux d'énergie dégénères. On parle du couplage spin-orbite.

III.3. Logiciels utilisés

- **Amsterdam Density Functional (ADF 2012)**

Le logiciel ADF (Amsterdam Density Functional), développé par le groupe de EJ Bearends [19] d'Amsterdam, est l'un des logiciels les plus performants pour les calculs de chimie quantique ; ce programme, basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), permet d'étudier des molécules en phase gazeuse ou en solution et de comprendre et prédire la structure électronique et la réactivité des complexes moléculaires. Les éléments lourds et les métaux de transitions sont correctement modélisés avec l'approche ZORA relativiste [20], technique fiable implémentée dans le logiciel ADF.

Avec le programme de calcul ADF, la réactivité et la spectroscopie des molécules sont modélisées avec des méthodes DFT précises et efficaces (implémentation des

dernières fonctionnelles locales d'échange et de corrélation (XC), des ensembles de base de tous les électrons et prise en compte des effets relativistes).

Différentes fonctionnelles locale LDA et non local GGA, avec des bases d'orbitales qui s'étendant de la simple zêta (SZ) à la quadruple zêta (QZ) avec des fonctions de polarisation par exemple : la DZP double + une fonction de polarisation, la TZP valence triple zêta+ une fonction de polarisation qui sont utilisées dans notre étude.

ADF ne calcule pas l'énergie totale du système, mais plutôt l'énergie totale de liaison des systèmes moléculaires, qui est définie par la différence entre les énergies de la molécule et de ses fragments pris individuellement (atomes).

- **ADF-GUI**

Le logiciel ADF-GUI nous permet de visualiser et de dessiner les orbitales moléculaires à partir du fichier t21 généré à la fin du calcul par ADF.

- **MOLEKEL**

MOLEKEL [21] nous permet de visualiser les molécules afin de mesurer les paramètres géométriques (les distances entre atomes, les angles...), les charges portées par les atomes, ainsi que le moment dipolaire de la molécule.

IV. Etude des complexes organométalliques Cl₂MCH₃ (M= Ln, An)

IV.1. Propriétés structurales des complexes étudiés

Avant d'aborder l'étude de la réactivité des complexes organométalliques de lanthanides et d'actinides, on procède tout d'abord à l'optimisation des géométries de ces composés en utilisant la commande "Geometry Optimization" d'ADF2012, opération qui consiste à minimiser l'énergie de la molécule à partir des coordonnées atomiques. Cette optimisation, au moyen de la technique employée, i.e. ADF/ZORA utilisant la fonctionnelle d'échange et de corrélation de Becke-Perdew (BP86) [22], s'effectue en deux temps:

- avec une base DZP (Double Zêta Polarisée) dans le formalisme "spin restreint" dans un premier temps (pour accélérer le processus de convergence),
- puis avec une base plus étendue TZP (Triple Zêta Polarisée) dans le formalisme "spin non restreint" (du fait que nos composés sont des systèmes à couches ouvertes), dans un deuxième temps. Ensuite, pour étudier les réactions avec le méthane, d'autres calculs seront effectués.

IV.1.a Optimisation des géométries moléculaires des composés Cl₂MCH₃

Les géométries des composés Cl₂LnCH₃ (avec Ln= La, Ce, Pm, Gd et Lu) et celles des complexes Cl₂AnCH₃ (avec An= Th, Pa, U, Np et Pu) ont été complètement optimisées en utilisant la méthode DFT/ZORA/BP86 et les résultats de ces optimisations sont résumés dans les tableaux **1.a** (pour les composés Ln) et **1.b** (pour les composés An) ci-dessous, où les distances sont données en angströms et les angles en degrés.

Complexes /Paramètres	La	Ce	Pm	Gd	Lu
Z	57	58	61	64	71
Rayon ionique (Å)	1.03	1.01	0.97	0.94	0.86
Ln-Cl	2.634	2.617	2.585	2.514	2.447
Ln-C	2.474	2.446	2.440	2.365	2.301
Cl-Ln-Cl	121.9	129.2	127.3	119.8	130.6
Cl-Ln-C	112.1	115.4	113.3	109.7	114.7

Tableau 1.a Paramètres géométriques des complexes Cl₂LnCH₃ (avec Ln=La, Ce, Pm, Gd et Lu)

On constate que les distances de liaison (figure 1) Ln-Cl des complexes de lanthanides Cl_2LnCH_3 diminuent le long de la ligne du tableau périodique ; ceci est conforme à l'évolution des rayons ioniques des éléments lanthanides ; soit $d(\text{La-Cl}) > d(\text{Ce-Cl}) > d(\text{Pm-Cl}) > d(\text{Gd-Cl}) > d(\text{Lu-Cl})$ et on constate la même évolution pour les distances de liaison (figure 1) Ln-C ; soit $d(\text{La-C}) > d(\text{Ce-C}) > d(\text{Pm-C}) > d(\text{Gd-C}) > d(\text{Lu-C})$. Concernant les angles, la valeur moyenne est de 120° pour Cl-Ln-Cl, de 110° pour Cl-Ln-C et Ln-C-H respectivement.

Complexes / Paramètres	Th	Pa	U	Np	Pu
Z	90	91	92	93	94
Rayon ionique	0.94	0.78	0.73	0.75	0.86
An-Cl	2.589	2.542	2.528	2.527	2.533
An-C	2.402	2.349	2.365	2.361	2.359
Cl-An-Cl	131.2	121.4	110.9	111.1	117.6
Cl-An-C	113.6	108.7	101.3	99.2	98.1

Tableau 1.b Paramètres géométriques des complexes Cl_2AnCH_3 (avec An=Th, Pa, U, Np et Pu)

On remarque, dans le tableau 1.b, que les longueurs de liaisons An-Cl varient entre 2.53 \AA et 2.56 \AA et sont légèrement inférieures à leurs homologues Ln-Cl du fait du rayon ionique des Ln plus grand que celui des An ; il en est de même pour les liaisons An-C. Par contre, les angles ne sont pratiquement pas affectés en remplaçant Ln par An.

Les géométries moléculaires optimisées des complexes organométalliques de lanthanides Cl_2LaCH_3 et Cl_2UCH_3 sont données en figures 1.a et 1.b, respectivement.

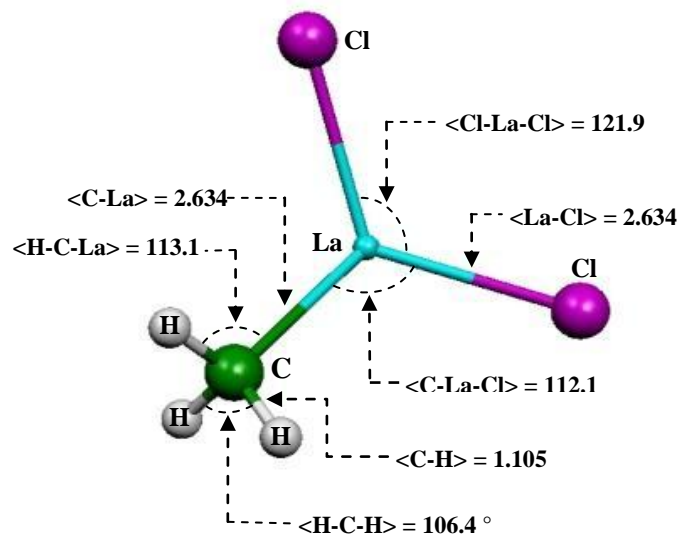


Figure.1.a Géométrie optimisée du complexe Cl_2LaCH_3 au niveau de la théorie ZORA/BP86/TZP

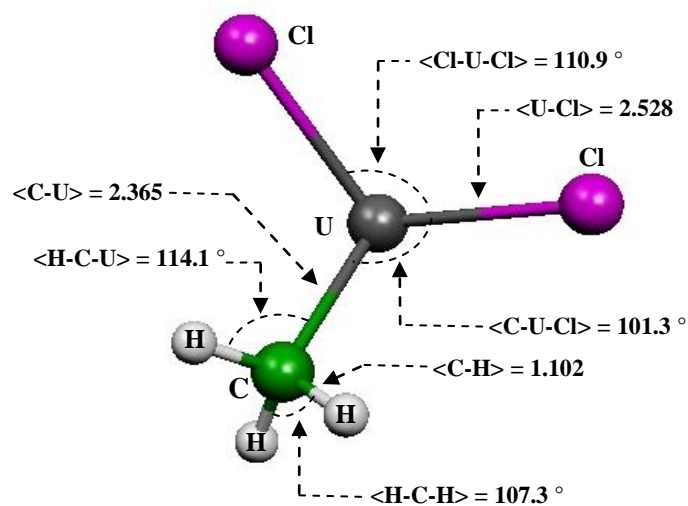


Figure.1.b Géométrie optimisée du complexe Cl_2UCh_3 au niveau de la théorie ZORA/BP86/TZP

IV.1.b Ordres de liaisons de Nalewajski-Mrozek (NMBO)

Les ordres de liaisons de Nalewajski-Mrozek (NMBO : NM Bond Orders) [23], donnés dans le tableau.2, constituent un autre outil d'analyse concernant principalement les liaisons métal central-ligands.

Complexe/ paramètres	Lanthanides				Actinides			
	La	Ce	Gd	Lu	Th	Pa	U	Np
M-Cl	0.993	1.030	1.054	1.001	1.083	1.304	1.275	1.235
M-C	0.867	0.893	0.904	0.844	0.919	1.044	1.009	1.001

Tableau.2 NMBO des liaisons M-Cl et M-C des complexes Cl₂MCH₃ (M=Ln, An)

On constate que les NMBO des liaisons M-Cl et M-C des complexes Cl₂MCH₃ sont en moyenne proches de 1 indiquant ainsi le caractère simple de ces liaisons.

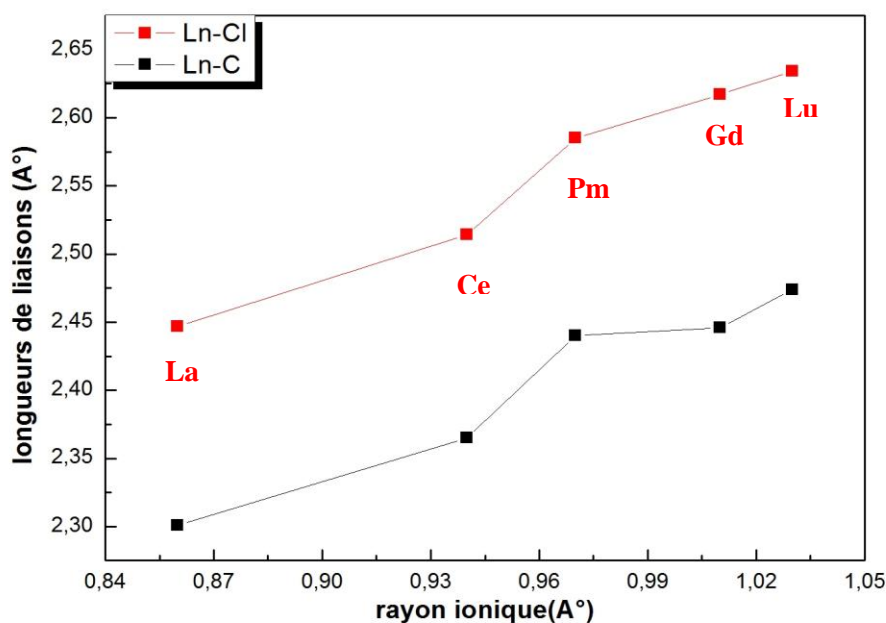


Figure 2 Longueurs de liaisons Ln-Cl et Ln-C optimisées en fonction des rayons ioniques des lanthanides La, Ce, Pm, Gd et Lu respectivement.

On constate que les distances de liaison (figure 2) Ln-Cl des complexes de lanthanides Cl₂LnCH₃ diminuent le long de la ligne du tableau périodique, ceci est conforme à l'évolution des rayons ioniques des éléments lanthanides ; soit $d(\text{La-Cl}) > d(\text{Ce-Cl}) > d(\text{Pm-Cl}) > d(\text{Gd-Cl}) > d(\text{Lu-Cl})$ et on constate la même évolution pour les distances de liaison (figure 2) Ln-C ; soit $d(\text{La-C}) > d(\text{Ce-C}) > d(\text{Pm-C}) > d(\text{Gd-C}) > d(\text{Lu-C})$.

IV.2. Propriétés électroniques des complexes étudiés

IV.2.a Energies totales de liaison (TBE)

L'énergie totale de liaison représente la différence d'énergie entre la somme des énergies de chaque atome (constituant de la molécule) pris séparément et l'énergie de cette molécule est:

$$TBE = E(AB) - E(A) - E(B)$$

Les TBE calculées au niveau DFT/ZORA/BP86/DZP et TZP, sur des systèmes moléculaires en phase gazeuse, sont données dans le tableau 3.

Complexes/ Paramètres		TBE	
		DZP (eV)	TZP (eV)
Complexes de lanthanides Cl_2LnCH_3	La	-31.898	-31.912
	Ce	-31.965	-32.455
	Pm	-30.476	-34.047
	Gd	-32.142	-35.696
	Lu	-30.819	-30.895
Complexes d'actinides Cl_2AcCH_3	Th	-32.641	-33.188
	Pa	-32.467	-33.456
	U	-32.165	-33.722
	Np	-32.124	-34.888
	Pu	-30.423	-34.223

Tableau 3 Energies totales de liaison (eV) des différents complexes Cl_2MCH_3

Les résultats montrent que les TBE des complexes organométalliques de lanthanides sont très proches de celles de composés d'actinides, ces derniers étant légèrement plus stables. On constate que l'effet de la base est très important sur les TBE, à savoir qu'une base plus étendue (TZP) conduit à une TBE plus basse, rendant ainsi le complexe plus stable.

On remarque aussi que la différence d'énergie entre les deux bases (TZP et DZP) diffère d'un complexe à un autre, ceci est dû à la différence entre les populations électroniques α et β (la polarisation de spin) ; la différence des TBE dans les deux bases augmente avec la polarisation de spin.

IV.2.b Décomposition des énergies totales de liaison

Dans le but d'étudier la stabilité relative des complexes organométalliques et la nature des liaisons des complexes organométalliques d'actinides et de lanthanides, on a rapporté, dans le tableau ci-dessous, les différents termes d'énergies pour un complexe d'actinide (Cl_2ThCH_3) et un autre de lanthanide (Cl_2GdCH_3).

Complexes	Cl_2GdCH_3	Cl_2ThCH_3
Répulsion Pauli E_{Pauli}	72.932	79.150
Energie électrostatique E_{ELEC}	-17.531	-19.789
Interaction stérique E_{STER}	55.401	59.361
Interaction orbitaire E_{ORB}	-96.097	-92.549
Interaction spin-orbite	-0.249	-2.954
Interaction spin-orbite $E_{\text{SPIN+ORB}}$	-96.222	-94.005
T.B.E	-40.821	-34.644

Tableau 4 Décomposition de la TBE (eV) pour les complexes Cl_2ThCH_3 et Cl_2GdCH_3

L'énergie de liaison TBE peut s'écrire comme la somme d'une énergie stérique (terme ionique), d'une énergie d'interaction orbitaire (terme covalent) et de l'énergie apportée par le solvant :

$$\text{TBE} = E_{\text{STER.}} + E_{\text{ORB.}} + E_{\text{SOLV}}$$

L'énergie stérique se décompose elle-même en deux termes, le terme correspondant à l'énergie électrostatique E_{ELEC} et celui relatif à la répulsion, dite de Pauli E_{PAULI}

$$E_{\text{STER.}} = E_{\text{ELEC.}} + E_{\text{PAULI}}$$

On constate, tout d'abord, les valeurs élevées de la répulsion de Pauli, E_{PAULI} , pour le complexe traduisant une forte interaction électronique probablement due aux distances métal-ligands courtes et une répulsion entre ligands. L'énergie électrostatique attractive E_{ELEC} contrebalance relativement cette répulsion et est à l'origine des liaisons métal-ligands. Cependant, le principal effet stabilisant est produit par l'interaction orbitaire très forte (supérieur en valeur absolue à E_{PAULI}), traduisant ainsi un caractère légèrement covalent, encore plus accentué dans les complexes d'actinides. La prépondérance de cet effet covalent (dû à E_{ORB}) sur l'effet ionique ($E_{\text{STER.}}$), dans les composés actinides est sans aucun doute liée à la présence des orbitales 5f qui font partie de la couche de valence pour les actinides, alors que pour les lanthanides, ce sont plutôt les orbitales 5d

qui contribuent essentiellement aux liaisons chimiques, la participation des électrons 4f étant minoritaire.

IV.2.c Analyse orbitale

Dans le but d'étudier le rôle des orbitales du métal central, particulièrement celles des couches de valence d et f, dans la covalence et la stabilité des composées organométalliques étudiés, on entreprend une analyse orbitale en donnant les énergies et les compositions des orbitales moléculaires frontières (OMF). On donne, dans le tableau 5, les OMF avec les pourcentages $\%$ (6d/5f/An/Cl₂+CH₃) pour les contributions orbitales métalliques 6d et 5f et celle des deux ligands Cl₂+CH₃.

Orbitales		HOMO			LUMO		
Complexes/ Paramètres	Energies (eV)	Contribution % (5d/4f/Ln/L)		Energie (eV)	Contribution % (5d/4f/Ln/L)		
Complexes de lanthanides Cl ₂ LnCH ₃	La	-5.739	(17.2/1.71/21.9/74.51)		-2.438	(55.27/1.73/95.63/1.12)	
	Ce	-3.882	(0/96.23/97.92/0)		-3.816	(0/95.99/95.99/0)	
	Pm	-5.407	(11.94/1.34/16.03/81.24)		-5.368	(0/92.51/98.53/0)	
	Gd	-6.121	(12.22/4.62/21.62/74.48)		-2.919	(0/98.25/98.25/0)	
	Lu	-6.485	(11.45/0/20.83/77.09)		-3.116	(56.71/0/95.15/0)	
Complexes/ Paramètres	Energie (eV)	Contribution % (6d/5f/An/L)		Energie (eV)	Contribution % (6d/5f/An/L)		
Complexes d'actinides Cl ₂ AcCH ₃	Th	-4.265	(50.51/1.98/95.68/0)		-2.516	(43.06/54.06/98.52/0)	
	Pa	-3.759	(3.96/94.3/98.26/0)		-3.203	(4.6/93.19/97.79/0)	
	U	-2.091	(9.2/83.39/98.21/0)		-2.035	(12.49/65.23/94.08/3.72)	
	Np	-4.295	(0/96.07/96.07/0)		-3.852	(0/93.93/93.93/3.74)	
	Pu	-4.916	(0/96.31/96.31/0)		-4.879	(0/90.19/98.37/0)	

Tableau 5 Energies et composition des orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO)

Les résultats du tableau 5 montrent, tout d'abord, que les énergies des HOMOs des composés de lanthanides sont plus basses (d'environ 2 eV en moyenne) comparativement à celles des complexes d'actinides, donc plus stabilisées. D'autre part, on note une contribution majoritaire des électrons 5f dans les HOMO des composés organo-actinides (plus de 90%), alors que celle des orbitales 4f des lanthanides est insignifiante (ne dépassant pas les 5%) à l'exception de Cérium. Enfin, les ligands méthyle et chlores n'apportent aucune contribution aux OMF.

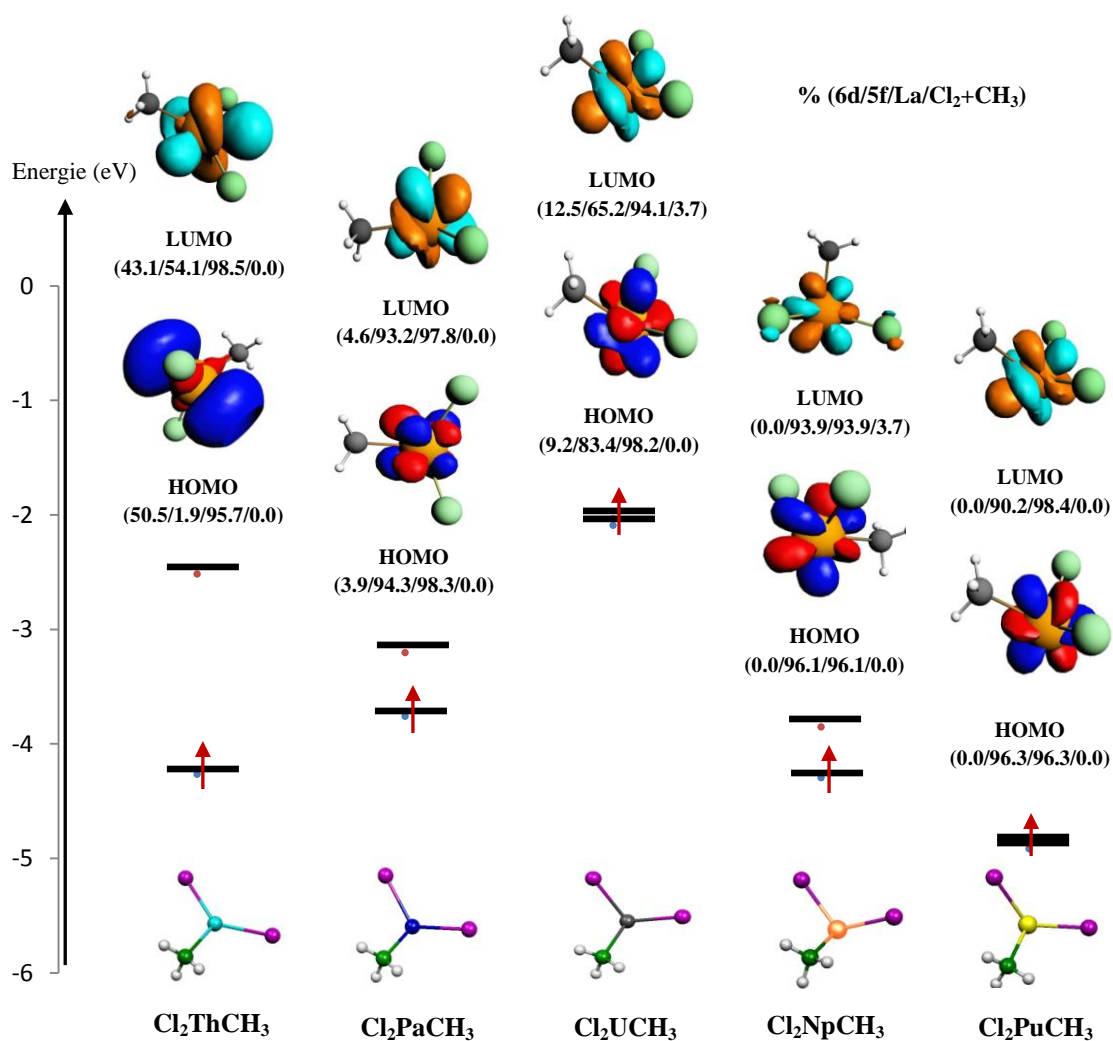


Figure 3 Diagramme des OMF des complexes Cl₂AnCH₃ (avec An= Th, Pa, U, Np et Pu)

On constate dans ce diagramme l'énorme gap HOMO-LUMO (environ 1.8 eV) pour le composé de Th, faisant de ce dernier un complexe très stable relativement à ses autres congénères ; les gaps les plus bas sont observés pour les complexes de l'uranium et du plutonium.

IV.2.d Analyse des charges de Hirshfeld

Les charges (qui ne sont pas des observables physiques) sont calculées selon plusieurs schémas : analyse de Mulliken [(qui reste très approximative du fait de sa forte dépendance de la base utilisée), celle de Hirshfeld [24] qui s'accorde bien avec l'intuition chimique. Dans le tableau 6, sont donc données les charges atomiques de Hirshfeld des différents complexes : la donation de ligand au métal est mise en évidence par la charge nette du métal.

Complexes / Paramètres	Lanthanides					Actinides				
	La	Ce	Pm	Gd	Lu	Th	Pa	U	Np	Pu
M	0.859	0.851	0.906	0.795	0.827	0.613	0.633	0.659	0.668	0.780
Cl	-0.301	-0.301	-0.343	-0.282	-0.295	-0.216	-0.221	-0.229	-0.237	-0.285
C	-0.313	-0.309	-0.299	-0.296	-0.305	-0.280	-0.290	-0.286	-0.279	-0.290
<H>	-0.019	-0.021	-0.026	-0.021	-0.023	-0.033	-0.034	-0.028	-0.028	-0.026

Tableau 6 Analyse de population de Hirshfeld, pour les complexes Cl₂MCH₃ (M = La, Ce, Pm, Gd, Lu, Th, Pa, U, Np et Pu), obtenue par calcul relativiste ZORA/BP86-/TZP.

La donation ligands-métal est montrée par la charge nette du métal central et les faibles charges négatives portées par les autres ligands ; on remarque les charges nettes portée par le métal central lanthanide sont plus élevées que celles des actinides, ce qui signifie que la donation métal-ligands est plus importante dans les complexes d'actinides.

V. Etude de la réactivité des complexes organométalliques Cl_2MCH_3 (M= Ln, An) : activation de la liaison C-H du méthane

▪ Introduction

On commence par l'optimisation de tous les complexes qui vont être mis en œuvre dans les réactions, à savoir les complexes organométalliques Cl_2MCH_3 de lanthanides (M=La et Lu) et d'actinides (M=Pu et U) traités dans la partie structurale, ainsi que l'hydrocarbure méthane CH_4 dont on cible l'activation de l'une de ses liaisons C-H.

Des calculs LT (*Linear Transit*) ont été effectués avec le programme ADF2012, en utilisant la fonctionnelle GGA/BP86 avec une base Triple Zêta Polarisée, TZP. Des corrections relativistes de type scalaire ZORA ont été également introduites.

▪ Etude des réactions $\text{Cl}_2\text{MCH}_3 + \text{CH}_4$ (M= La, Lu, U et Pu)

Pour étudier la réaction, on effectue un LT (Linear Transit) qui permet de déterminer le chemin réactionnel, à savoir identifier tous les états moléculaires qui interviennent au cours de la réaction (réactifs, états intermédiaires, états de transition et produits). Ensuite, on procède à l'optimisation de géométrie de ces états (réactifs, états intermédiaires, état de transition, produits); pour vérifier la nature des points stationnaires, des calculs de fréquences analytiques ont été réalisés.

Nous avons optimisé dans un premier temps les structures de tous les points stationnaires (réactifs, intermédiaires (IM1 et IM2), état de transition (TS), produits), cela avec l'approche GGA. Dans un deuxième temps, on a procédé aux calculs des fréquences de vibration afin de vérifier la nature de ces points stationnaires et déterminer également l'énergie de vibration de point zéro (ZPVE). Les points stationnaires ont été identifiés pour les minimums (nombre de fréquences imaginaires NIMG=0), tandis que, pour le point de selle d'ordre 1 (TS), NIMG=1.

Les énergies relatives des différents états (relativement aux corps de départ, les réactifs) sont données dans le tableau 7, alors que le diagramme du chemin réactionnel de la réaction d'un composé de lanthanide avec le méthane ($\text{Cl}_2\text{GdCH}_3 + \text{CH}_4$) est donné en figure 4.

	Cl ₂ LaCH ₃ +CH ₄	Cl ₂ LuCH ₃ +CH ₄	Cl ₂ UCH ₃ +CH ₄	Cl ₂ PuCH ₃ +CH ₄
Réactifs	0	0	0	0
IM1	-19.96	-64.08	-36.12	-41.97
TS	-54.63	-112.43	-52.52	-24.34
IM2	-23.18	-84.67	-20.1	-34.84
Produits	3.75	-82.27	24.53	-13.45

Tableau 7 Energies relatives de liaison (Kcal/mol) des différents états au cours des réactions
Cl₂MCH₃+CH₄

Lorsque deux atomes s'unissent pour former une molécule, la liaison chimique créée stabilise le système : ceci se traduit par une libération d'énergie, généralement sous forme de chaleur. A l'inverse, pour rompre la liaison qui unit deux atomes dans une molécule, il faut fournir une énergie à cette molécule. Toutes les réactions présentent un bilan énergétique comme dans notre cas on s'intéresse à l'énergie d'activation (la différence énergétique entre l'état intermédiaire 1 et l'état de transition) de la liaison C-H qui est l'énergie nécessaire pour rompre la liaison C-H.

Les énergies d'activation des réactions représentées ($|IM1-TS|$) ci-dessus sont : -34.67, -48.35, -14.4 et -13.63 Kcal/mol respectivement pour La, Lu, U et Pu ; on remarque que l'énergie d'activation pour les lanthanides est plus grande (-34.67 et -48.35 Kcal/mol) par rapport à celle des actinides (-14.4 et -13.63 Kcal/mol). Ceci nous montre clairement qu'il est plus facile de rompre une liaison C-H du méthane par un complexe d'actinide que par un complexe de lanthanide.

On peut voir, sur la figure 4, les paramètres optimisés de différentes géométries observées au cours de la réaction.

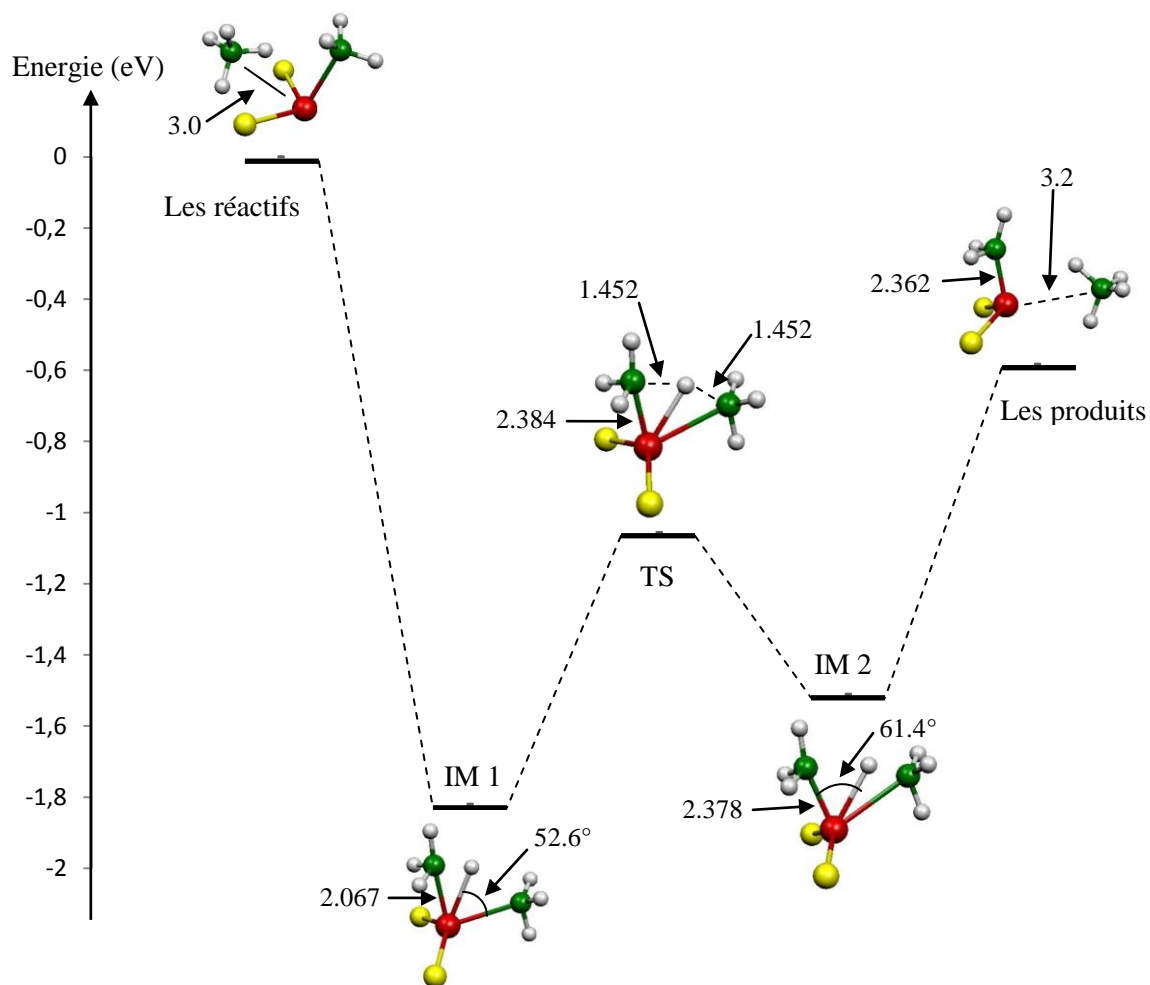


Figure 4 Diagramme d'énergie des différents états obtenus au cours de la réaction $\text{Cl}_2\text{PuCH}_3 + \text{CH}_4$ (calculs BP86/TZP). Les longueurs sont en Å, les angles en degrés.

■ Géométrie moléculaire de l'état de transition

Dans les tableaux 8.a et 8.b, nous donnons les paramètres géométriques calculés, à savoir les distances et les angles de liaison des états de transition des réactions $\text{Cl}_2\text{LnCH}_3 + \text{CH}_4$ et $\text{Cl}_2\text{AnCH}_3 + \text{CH}_4$.

Complexes	La	Ce	Pm	Gd	Lu
Ln-Cl ₁	2.738	2.637	2.629	2.608	2.476
Ln-Cl ₂	2.737	2.640	2.630	2.604	2.475
Ln-C ₁	2.604	2.465	2.522	2.475	2.384
Ln-C ₂	2.604	2.465	2.522	2.475	2.384
Cl ₁ -Ln-Cl ₂	132.4	129.3	135.9	132.4	132.2
C ₁ -Ln-C ₂	74.7	78.3	76.7	80	86.8
C ₁ -H-C ₂	161.7	154.8	158.7	155	149.6

Tableau 8.a Paramètres géométriques du TS. Les distances sont données en Angström et les angles en degré

Complexes	Th	Pa	U	Np	Pu
An-Cl ₁	2.590	2.568	2.568	2.570	2.572
An-Cl ₂	2.590	2.568	2.568	2.570	2.572
An-C ₁	2.405	2.506	2.469	2.461	2.472
An-C ₂	2.403	2.506	2.467	2.464	2.471
Cl ₁ -An-Cl ₂	125	120	123.1	125.1	130.8
C ₁ -An-C ₂	66.4	70.6	72.9	72.5	71.8
C ₁ -H-C ₂	179.1	171.9	169.7	171.5	172.5

Tableau 8.b Paramètres géométriques du TS. Les distances sont données en Angström et les angles en degré

On remarque que Les distances M – C₁ et M – C₂ sont à peu près égales. La distance M-C s'allonge légèrement dans l'état de transition. Les distances M - Cl n'augmentent que très légèrement puisqu'elles n'interviennent pas dans la réaction. Le proton H est en pont à quasi mi-distance des deux carbones des deux groupements méthyles et forme avec ces derniers un angle proche de 180°. Ce qui conduit à une faible distance M-H sans pour autant qu'il y ait formation de liaison puisque les deux atomes sont chargés positivement. L'angle C₁-M-C₂ tourne autour de 75°. Il s'agit d'un transfert de proton entre les deux groupements méthyles à proximité du cation de métal comme en atteste cette géométrie.

Les structures de tous les états de transitions calculés ont des géométries identiques. Dans la figure 5, sont représentées les géométries de l'état de transition des réactions Cl₂LaCH₃+CH₄ et Cl₂ThCH₃+CH₄ (données à titre d'exemple).

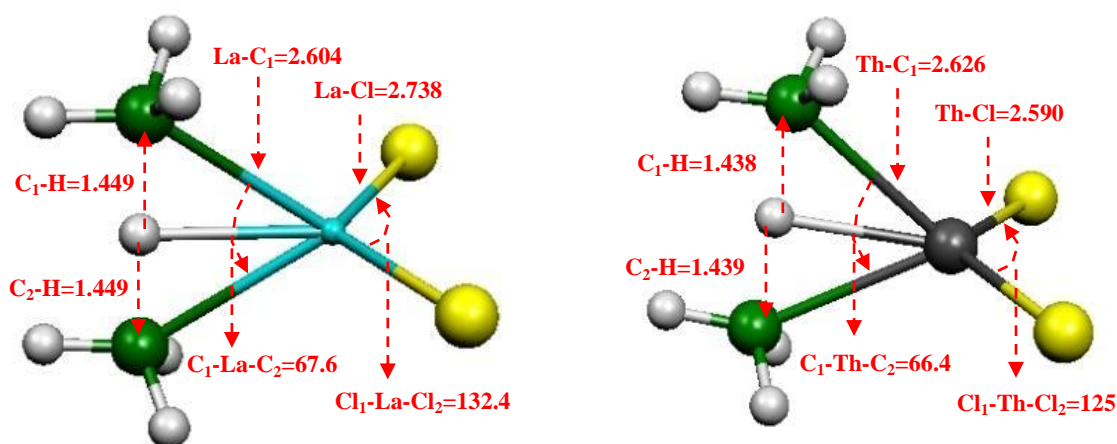


Figure 5 géométries optimisées de l'état de transition des réactions $\text{Cl}_2\text{LaCH}_3+\text{CH}_4$ et $\text{Cl}_2\text{ThCH}_3+\text{CH}_4$

D'après les géométries ci-dessus, on remarque bien le passage de l'hydrogène de CH_4 qui se transfère vers le CH_3 du complexe; il s'agit d'un échange d'un groupement méthyle et de la formation de la molécule de méthane au cours d'un processus impliquant la formation d'un état de transition à quatre centres durant lequel se déroulent deux ruptures et deux formations de liaisons.

▪ Calcul de fréquences

Une optimisation géométrique ne révèle pas en soi la nature du point stationnaire découvert. Il faut, pour distinguer celui-ci, calculer la fréquence de la géométrie optimisée.

Ce calcul est rendu possible grâce à la commande *Frequencies* de ADF. (Il est même possible de réaliser une seule tâche, soit une optimisation suivie d'un calcul de fréquence de la géométrie optimisée). Nous nous occuperons dans le cas présent de faire la distinction entre les points minima et le point-selle à l'aide des calculs de fréquences. Ces opérations permettront de dégager une gamme d'informations : des fréquences, des intensités, les modes normaux de vibration correspondants, l'énergie point de zéro (énergie résiduelle de vibration à $T=0^\circ\text{K}$) de la structure et diverses propriétés thermo-chimiques. Les fréquences inférieures à zéro sont appelées fréquences imaginaires. Le nombre de fréquences imaginaires définit le type de point stationnaire auquel correspond la structure moléculaire donnée. Par définition, une structure comptant n fréquences imaginaires est un point-selle d'ordre n . Ainsi, le minimum

n'aura aucune fréquence imaginaire, et une structure de transition ordinaire aura une fréquence imaginaire puisqu'il s'agit d'un point-selle de premier ordre.

La figure suivante montre le spectre de vibration du complexe $\text{Cl}_2\text{GdCH}_3+\text{CH}_4$ à l'état de transition. Il présente une seule fréquence imaginaire ($f = -896 \text{ cm}^{-1}$)

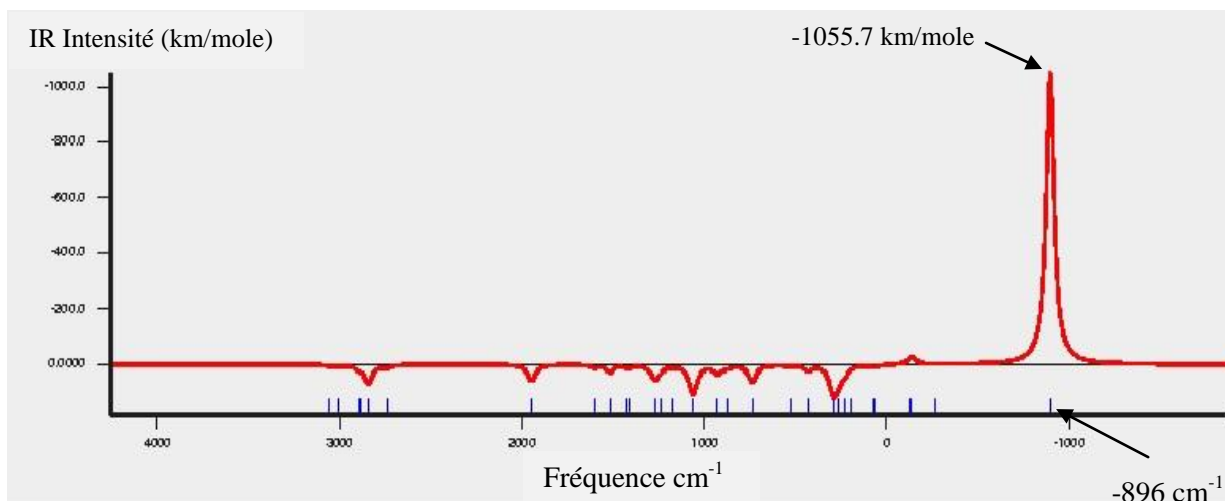


Figure 6 Spectre de vibration de la réaction ($\text{CH}_4 + \text{Cl}_2\text{GdCH}_3$)

Le pic $f = -896 \text{ cm}^{-1}$ correspond à une fréquence Stretching (élongation), c'est le balancement de l'atome d'hydrogène arraché de méthane entre les deux méthyles, celui du complexe initial et celui du méthane après le détachement de l'atome d'hydrogène du CH_4 , ce qui nous donne un état de transition lorsque l'atome d'hydrogène se trouve à mi-distance des deux méthyles.

La fréquence du pic $f = -896 \text{ cm}^{-1}$ de la figure 6 est un mode de vibration Stretching (Elongation) correspondant à la variation de la longueur de la liaison C-H (voir figure 7).

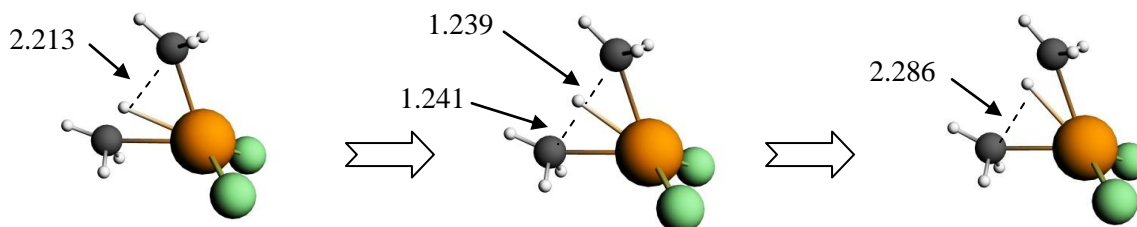


Figure 7 Mode de vibration du complexe $\text{Cl}_2\text{GdCH}_3+\text{CH}_4$ à l'état de transition. Distance en angström.

▪ **Analyse des orbitales moléculaires frontières (OMF) :**

L'étude qualitative de ces réactions a été réalisée par l'analyse des orbitales moléculaires frontières. Afin de connaître le rôle des orbitales des atomes d'actinides et de lanthanides particulièrement celles de la couche de valence 5f et 4f dans les covalences des complexes étudiés lors de la réaction qu'on a effectué, on entreprend une analyse orbitalaire en donnant les énergies et la composition des OMF. On s'intéresse notamment à la HOMO, plus haute occupée et la LUMO, plus basse vacante. Cette méthode affirme que les perturbations mutuelles entre les orbitales des réactifs, sont en général, les éléments qui gouvernent le déroulement et la stéréochimie de la transformation.

On a reporté dans le tableau 9 ci-dessous les valeurs des énergies des OMF et leurs compositions (avec les pourcentages %(6d/5f/La/Ligands), pour les états de transition des différentes réactions.

Orbitales		HOMO		LUMO	
Complexes/ Paramètres	Energies (eV)	Contribution % (5d/4f/Ln/L)	Energie (eV)	Contribution % (5d/4f/Ln/L)	
Complexes de lanthanides Cl ₂ LnCH ₃ +CH ₄	La	-6.482	(3.8/2.4/6.3/83.4)	1.925	(26.3/35.9/86.2/9.5)
	Ce	-3.538	(0.0/81.6/85.2/8.5)	-3.257	(1.4/94.1/95.5/1.2)
	Pm	-4.925	(0.0/95.3/95.3/0.0)	-4.883	(0.0/93.6/93.6/1.1)
	Gd	-6.502	(8.1/5.3/15.4/75.7)	-1.769	(51.7/0.0/74.5/12.8)
Lu	-6.838	(3.6/4.3/7.9/82.7)	-1.513	(27.6/0.0/40.0/50.5)	
Complexes/ Paramètres	Energie (eV)	Contribution % (6d/5f/An/L)	Energie (eV)	Contribution % (6d/5f/An/L)	
Complexes d'actinides Cl ₂ AcCH ₃ +CH ₄	Th	-3.129	(16.9/1.2/41.3/0.0)	1.944	(25.8/54.7/80.4/13.1)
	Pa	-3.856	(13.8/57.6/71.5/23.1)	-3.023	(9.4/80.6/89.9/0.7)
	U	-2.313	(7.7/72.5/80.2/13.8)	-2.276	(0.0/91.6/91.6/2.9)
	Np	-4.305	(0.0/90.2/93.02/0.0)	-4.112	(1.2/86.1/87.3/8.5)
Pu	-1.938	(3.6/87.9/91.6/5.9)	-1.878	(0.0/88.6/95.1/0.0)	

Tableau 9 Les énergies des orbitales frontières HOMO et LUMO des états de transition des réactions étudiées avec la contribution des orbitales f et les ligands.

D'après ce tableau récapitulatif des deux OMF, on constate du point de vue énergétique que l'écart HOMO-LUMO est important pour La, Gd et Lu, alors que pour tous les autres systèmes étudiés, on a un écart très faible ; ceci est dû au remplissage de l'orbitale 4f (pour Ln) et 5f (pour An). La contribution des orbitales f est calculée

majoritaire chez les actinides (5f), contrairement aux lanthanides où l'orbitale 4f participe très peu aux liaisons, ce rôle essentiel étant tenu par l'orbitale 5d.

Le diagramme de la figure 8 ci-dessous montre les deux orbitales moléculaires frontières de état de transition des réactions des complexes lanthanides, soit la HOMO, la plus haute orbitale moléculaire occupée et la LUMO, plus basse orbitale vacante. Les pourcentages 5d/4f/Ln/Ligands indiquent les contributions des orbitales métalliques 5d et 4f ainsi que ceux de métal central et des ligands.

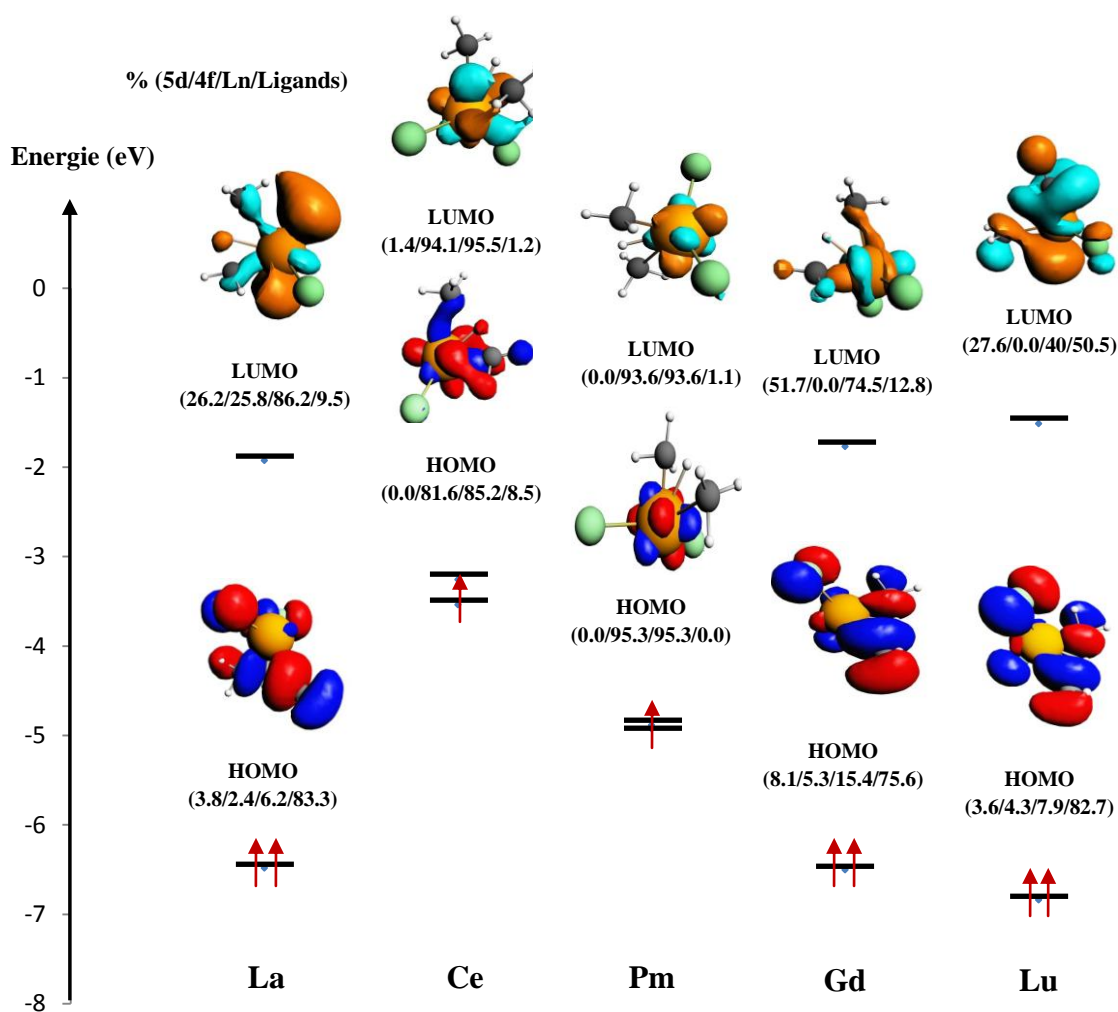


Figure 8 Diagramme des orbitales moléculaires frontières OMF de l'état de transition des réactions $\text{Cl}_2\text{LnCH}_3 + \text{CH}_3$

Dans ce diagramme, on remarque une petite différence sur l'écart énergétique HOMO-LUMO puisque, pour les éléments Ce et Pm, on a un faible gap, 0.281 eV et

0.042 eV respectivement, contrairement aux éléments La, Gd et Lu où on observe un écart énergétique plus important : ceci nous informe que ces éléments sont plus stables.

▪ **Analyse des populations de Mulliken :**

L'analyse des populations de Mulliken (MPA) [25] illustre bien la donation métal-à-ligand ; cette donation est mise en valeur en même temps par la charge nette métallique et par les charges négatives faibles portées par le ligand. Les charges nettes portées par le métal central et les différents ligands à l'état de transition de la réaction et aussi la polarisation de spin de métal sont regroupés dans le tableau 10.

Ln	Polarisation de spin métallique	Analyse de population de Hirshfeld				
		Ln	2Cl	H	CH ₃	C'H ₃
La	0.00	1.329	-0.965	0.287	-0.324	-0.327
Ce	1.04	1.283	-0.965	0.306	-0.311	-0.312
Pm	4.35	1.272	-1.047	0.280	-0.254	-0.251
Gd	6.99	1.340	-1.008	0.275	-0.302	-0.305
Lu	0.00	1.268	-0.978	0.282	-0.286	-0.287
An	Polarisation de spin métallique	An	2Cl	H	CH ₃	CH ₃
Th	1.05	0.848	-0.695	0.326	-0.239	-0.240
Pa	2.14	0.894	-0.701	0.228	-0.212	-0.210
U	3.19	1.103	-0.765	0.184	-0.264	-0.259
Np	4.22	1.066	-0.796	0.213	-0.245	-0.239
Pu	5.31	1.131	-0.854	0.201	-0.239	-0.239

Tableau 10 Analyse de Mulliken à l'état de transition et la polarisation de spin métallique

On constate dans les résultats du tableau une alternance de charges positives et négatives sur les quatre centres impliqués dans la réaction. Il a été montré que cette répartition de charges favorise la formation d'un tel état de transition ; on constate une forte donation métal-ligands pour les actinides puisque la charge nette de métal central d'actinide est faible devant celui de lanthanide donc on dit que il y'a plus de donation d'électrons de la part des ligands pour les actinides. En ce qui concerne la polarisation de spin métallique on constate une faible variation des valeurs par rapport aux valeurs théoriques.

Conclusion générale

Nous avons effectué une étude sur la structure électronique des complexes Cl_2AnCH_3 (An: Th, Pa, U, Np et Pu) et Cl_2LnCH_3 (Ln : La, Ce, Pm, Gd et Lu). La deuxième partie du travail a concerné la réactivité de ces composés à travers l'activation de la liaison forte C-H de l'hydrocarbure CH_4 . Pour ces deux études, nous avons mis en œuvre la théorie de la fonctionnelle de la densité dans son approche relativiste (technique DFT/ZORA/BP86), méthode bien adaptée aux complexes organométalliques contenant des éléments lourds.

L'étude a montré tout d'abord que les ions actinides interagissent plus fortement avec les ligands que leurs homologues lanthanides (distances métal central-ligands plus courtes dans les composés d'actinides par rapport à celles observées dans les complexes de lanthanides). D'autre part, ces travaux ont précisé l'importance du rôle joué par les orbitales 5f des métaux actinides (OMF constituées majoritairement par les électrons 5f), alors que les orbitales 4f des lanthanides participent peu aux liaisons chimiques.

Les calculs des énergies d'activation ont montré que les réactions sont cinétiquement favorables. Ce type de réaction est considéré comme un transfert de proton entre deux groupements méthyles chargés négativement à proximité de l'ion métallique. La réaction est favorisée par une répartition des charges dans l'état de transition qui induit des interactions électrostatiques entre les espèces Cl_2M , CH_3 et H et affaiblit ainsi l'énergie d'activation. Notons également que la grande taille des ions métalliques est l'un des facteurs principaux qui rendent la réaction possible.

Ce travail d'initiation à la recherche nous a permis de bien maîtriser certains logiciels de chimie quantique tels qu'ADF (Amsterdam Density Functional), MOLEKEL et ADFGUI.

Comme perspective, cette étude peut être étendue à des complexes plus réalistes, à savoir utiliser des systèmes moléculaires expérimentaux comme $\text{L}_2\text{AnCH}_3 + \text{CH}_4$ où L = Cp(C5H5) et Cp*(C5Me5) ; On peut aussi déterminer l'influence du solvant sur la réactivité de ces complexes en utilisant le modèle COSMO (conductor-like Screening Model) implémenté dans le programme ADF.

Références bibliographiques

- [1] P.L. Watson and G.W. Parshall, *Acc. Chem. Res.*, **1985**, 18, 51.
- [2] J.A. Gladysz, ed. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1167-1681.
- [3] (a) H.B. Kagan. Ed. *Frontiers in Lanthanide Chemistry Chem. Rev.* **2002**, 102, 1805.
(b) R. Anwander. in *Lanthanides: Chemistry and Use in Organic Synthesis. Topics in Organometallic Chemistry.* **1999**, 2, 1-62.
- [4] (a) L. Joubert, B. Silvi and G. Picard, *Theor. Chem. Acc.*, **2000**, 104, 109.
(b) V.G. Solomonik and O. Yu. Marochko, *J. Struct. Chem.*, **2001**, 41, 725.
(c) B. Jansik, A.M.J. Sanchez de Meras, B. Schimmelpfennig, H. Ågren, *J. Chem.Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 4603.
- [5] (a) C. Adamo, P. Maldivi, *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, 268, 61.
(b) C. Adamo, P. Maldivi, *J. Phys. Chem. A.*, **1998**, 102, 6812.
- [6] T. Tsuchiya, T. Taketsugu, H. Nakano, K. Hirao. *J. Mol. Struct. (Theochem)*. **1999**, 461-462, 203.
- [7] (a) R.A. Andersen, J.M. Boncella, C.J. Burns, J.C. Green, D. Hohl, N. Roesch. *J.Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 405.
(b) R.L. DeKock, M.A. Peterson, L.K. Timmer, E.J. Baerends, P.Vernooijs, *Polyhedron*, **1990**, 9, 1919.
- [8] H. Rabaâ, J.-Y. Saillard, R. Hoffmann. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 4327.
- [9] (a) T. Ziegler, E. Folga. *J.Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 636.
(b) E. Folga, T. Ziegler. *Can. J. Chem.* **1992**, 70, 333.
- [10] (a) L. Maron, O. Eisenstein. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 1036.
(b) L. Maron, O. Eisenstein, F. Alary, R. Poteau. *J. Phys. Chem.*, **2002**, 106, 1797.
(c) L. Maron, L. Perrin, O. Eisenstein. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2002**, 534.
(d) L. Perrin, L. Maron, O. Eisenstein. *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 4355.
- [11] (a) P. Pykkö. *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 563.
(b) N. Kaltsoyannis. *Chem.Soc.Rev.*, **2003**, 32, 9.
(c) M. Pepper, B.E. Bursten. *Chem. Rev.*, **1991**, 91, 719.
- [12] (a) L. Maron, L. Perrin, O. Eisenstein. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2002**, 534.
(b) L. Maron, L. Perrin, O. Eisenstein. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2003**, 4313.
(c) N. Barros, O. Eisenstein, L. Maron. *Dalton Trans.*, **2006**, 3052.

- (d) L. Perrin, L. Maron, O. Eisenstein, ACS Symposium: *Activation and Functionalization of C-H Bonds* Karen I. Goldberg and Alan S. Goldman, **2004**.
- [13] (a) K.J. Almeida, H.A. Duarte. *Organometallics*. **2010**, 29, 3735.
(b) K.J. Almeida, T.C. Ramalho, J.L. Neto, R.T. Santiago, V.C. Felicíssimo, H.A. Duarte. *Organometallics*, **2013**, 32, 989.
- [14] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge. Phil. Soc.*, **1927**, 23, 452.
- [15] E. Fermi. *Z. Phys.*, **1928**, 48, 73.
- [16] (a) W. Kohn, L.J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* **1965**, 140, A1133.
(b) W. Kohn, L. J. Sham. *Phys. Rev.*, **1965**, 140, A1133.
- [17] P. Hohenberg, W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, **1964**, 136, B864.
- [18] P. Pyykkö, J.P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.*, **1979**, 12, 276
- [19] ADF2010.01, SCM, *Theoretical Chemistry*, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>.
- [20] E. J. Baerends et O. V. Gritsenko. *J. Phys. Chem.*, **1997**, 101, 5383.
- [21] MOLEKEL4.3. P. Flükiger, H.P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, Swiss Center for Scientific Computing, Manno (Switzerland). **2000**. <http://www.cs.ch/molkelcs>.
- [22] (a) A. D. Becke, *Phys. Rev.* **1988**, A38, 3098.
(b) J. P. Perdew, *Phys. Rev.* **1986**, B33, 34, 394.
- [23] A. Michalak, R.L. DeKock, T. Ziegler. *J. Phys. Chem.*, **2008**, 112, 7256–7263.
- [24] F.L. Hirshfeld. *Theor. Chem.*, **1994**, 51.
- [25] Mulliken. *J. Chem. Phys.*, **1995**, 23, 1833.

Annexes

Annexe 1 : Fichier de calcul Input de ADF

[Il s'agit d'un calcul de transition linéaire (LT) sur la réaction $\text{Cl}_2\text{ThCH}_3 + \text{CH}_4$ au niveau théorique DFT/ZORA/BP/TZP]

occupations smearq=0.001
TITLE Cl2ThCH3+CH4

ATOMS

1 Th	1.58876000000	0.60515500000	0.00000000000
2 Cl	2.63332300000	0.83469100000	2.35750700000
3 Cl	2.63332300000	0.83469100000	-2.35750700000
4 C	-0.81176300000	0.69142100000	0.00000000000
5 H	-1.25985700000	1.16195100000	0.89246300000
6 H	-1.25985700000	1.16195100000	-0.89246300000
7 H	-1.13324200000	-0.37381900000	0.00000000000
8 C	-0.473252119500	-2.822396023000	0.00000000000
9 H	-1.106282119000	-3.455426014000	0.633030000000
10 H	0.159777871500	-2.189366005000	0.633030000000
11 H	-1.106282119000	-2.189366005000	-0.633030000000
12 H	0.159777871500	-3.455426014000	-0.633030000000

END

GUIBONDS

1 1 4 1.0
2 1 2 1.0
3 1 3 1.0
4 4 5 1.0
5 4 6 1.0
6 4 7 1.0
7 8 9 1.0
8 8 10 1.0
9 8 11 1.0
10 8 12 1.0
END

CONSTRAINTS

DIST 8 1 start=4.0 end=1.8
END

CHARGE 0.0 1

UNRESTRICTED

BASIS

type TZP
core Medium
createoutput None
END
XC
GGA Becke Perdew
END

RELATIVISTIC Scalar ZORA

GEOMETRY

Transit 10
Constraints PartialConverge
smooth aggressive
optim Cartesian
iterations 100

END

SAVE TAPE21 TAPE13

SCF

iterations 500
converge 1.0e-6 1.0e-3
mixing 0.05
lshift 0.018
END

FULLSCF

INTEGRATION 6 6 6
NOPRINT LOGFILE
eor

Annexe 2 : Diagramme d'OMF d'un complexe d'actinide

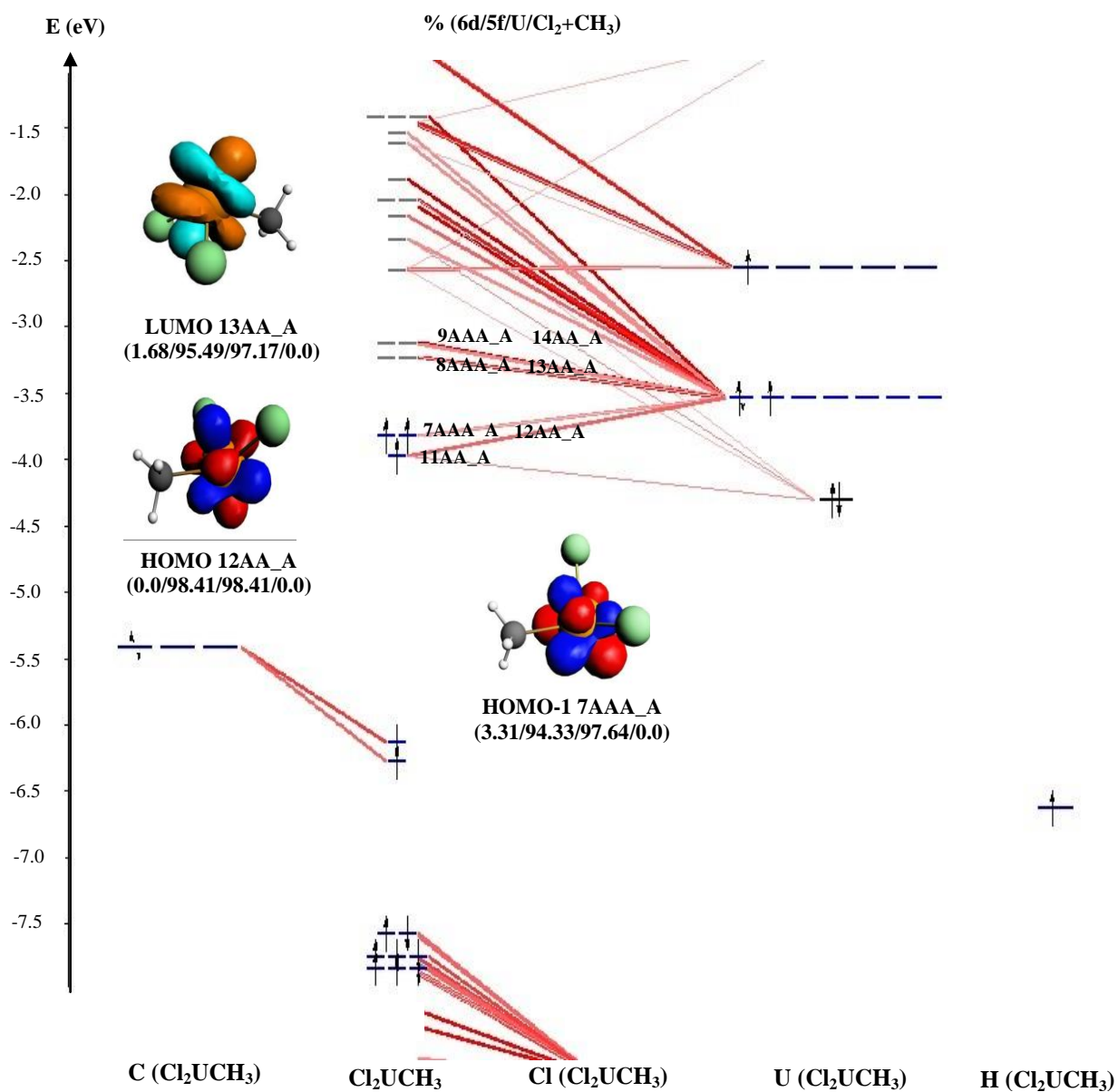


Figure 9 Diagramme des orbitales moléculaires frontières OMF de complexe Cl_2UCH_3

**Annexe 3 : Spectre de vibration de l'état de transition de la réaction
 $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2\text{ThCH}_3$**

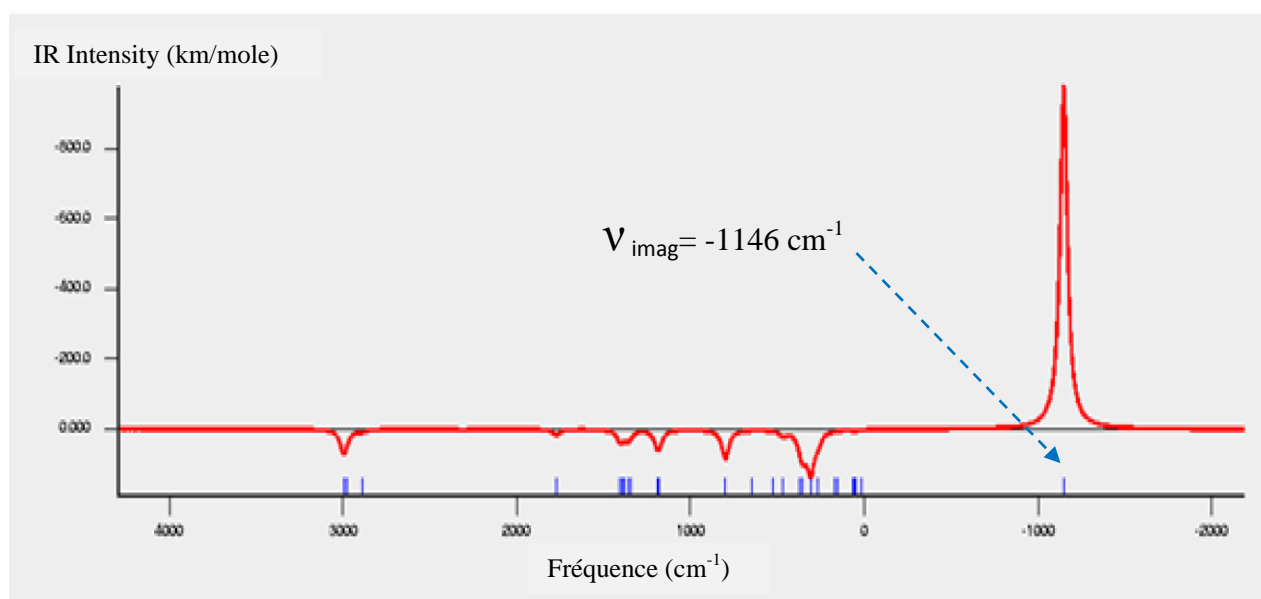
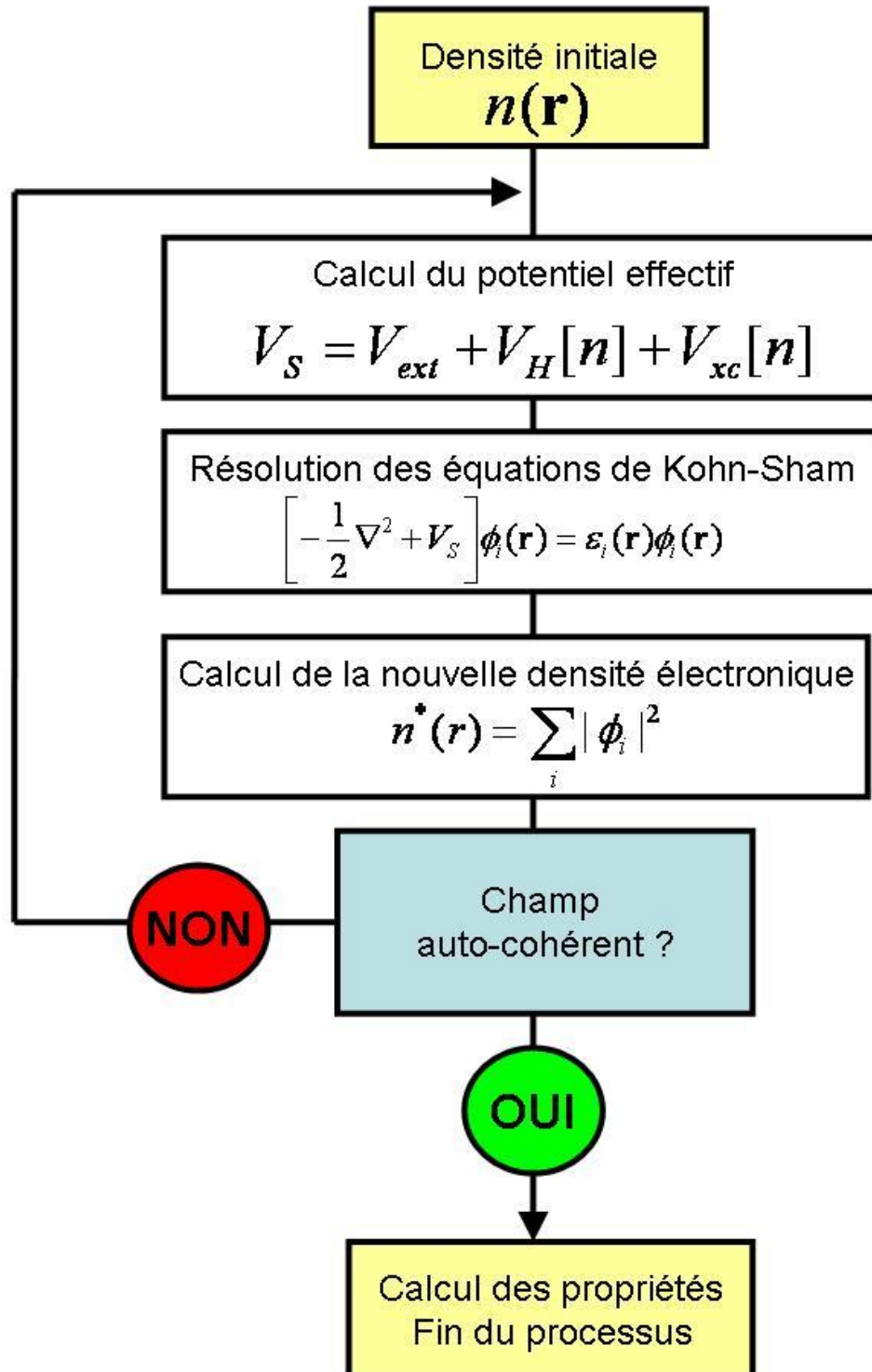


Figure 10 Spectre de vibration de la réaction $\text{Cl}_2\text{ThCH}_3 + \text{CH}_4$

Annexe 4 : Résolution des équations de Kohn et Sham (Calcul auto-cohérent SCF)



Résumé

Ce mémoire présente une étude théorique, à l'aide du formalisme DFT, de la structure et de la réactivité de complexes organométalliques de lanthanides et d'actinides. D'une part, les propriétés structurales et électroniques ont permis de préciser le rôle important joué par les orbitales 5f des composés organoactinides (au contraire des électrons 4f des lanthanides qui participent très peu aux liaisons), ainsi que la nature des liaisons métal-ligands. D'autre part, l'étude de la réactivité, à travers la détermination du chemin réactionnel (réactifs, état de transition, états intermédiaires et produits), a montré que la réaction des complexes Cl_2MCH_3 avec le méthane correspond à un simple échange de méthyles, après rupture d'une liaison C-H de CH_4 . Enfin, les calculs de barrières d'activation et les différentes analyses effectuées ont prouvé que les complexes d'actinides sont plus réactifs vis-à-vis des hydrocarbures que leurs homologues de lanthanides.

Abstract

This memory presents a theoretical study, using the DFT formalism, of the structure and the reactivity of organometallic actinide and lanthanide complexes. On the one hand, the structural and electronic properties permit to specify the major role played by the 5f orbital's of the organoactinide compounds (on the contrary of the 4f electrons of lanthanides who take part very little in the bonds), as well as the nature of the metal-ligands bonds. In addition, the study of the reactivity, through the determination of the reaction path (reagents, transition state, intermediate states and products), showed that the reaction of the Cl_2MCH_3 complexes with methane corresponds to a simple exchange of methyl's, after rupture of a C-H bond of CH_4 . Lastly, the activation barriers calculations and the different analyses carried out proved that the actinide complexes are more reactive with respect to hydrocarbons than their lanthanide counterparts.