

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



THESE



Présentée devant :

L'UNIVERSITE LARBI BEN M'HIDI OUM EL BOUAGHI

FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE

DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE

Pour l'obtention du Diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : Chimie physique

Par :

Bennaceur Houria

THEME

Etude théorique des composés half-sandwich des lanthanides

Soutenue le : 10/09/2015 devant le jury composé de :

Bouhenguel Mustafa	Professeur	Université d'Oum El Bouaghi	Président
Ouddai Nadia	Professeur	Université de Batna	Rapporteur
Dibi Ammar	Professeur	Université de Batna	Examineur
Hammoutène Dalila	Professeur	Université USTHB Alger	Examinatrice
Latelli Nadjia	M.C	Université de M'sila	Examinatrice
Zouchoune Bachir	Professeur	Université d'Oum El Bouaghi	Examineur

Année universitaire 2014/2015

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

REMERCIEMENTS

"يارب لك الحمد كما ينبغي لجلال وجهك وعظيم سلطانك"

*J'exprime mes profonds remerciements à ma directrice de thèse, Madame **Ouddai Nadia** Professeur à l'Université de Batna, pour avoir accepté de diriger ce travail et pour l'aide compétente qu'elle m'a apportée pour sa patience et son encouragement à finir ce travail.*

*J'exprime ma plus profonde gratitude à monsieur **Bouhenguel Mustafa** Professeur à l'université de Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi pour l'honneur qu'il me fait en examinant cette thèse et en présidant le jury.*

*Je tiens également à remercier très sincèrement Madame **Hammoutène Dalila**, Professeur à l'université USTHB D'Alger, pour avoir accepté de venir à Oum El Bouaghi et pour juger ce travail.*

*J'adresse également mes vifs remerciements à **Latelli Nadja**, Maître de conférences à l'université de M'sila qui a accepté de juger ce travail.*

*Mes vifs remerciements vont également à Monsieur **Dibi Ammar**, Professeur à l'université de Batna d'avoir accepté de juger ce travail.*

*J'exprime également toute ma gratitude au monsieur **Zouchoune Bachir**, Professeur à l'université de Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi, pour avoir accepté de juger ce travail.*

*Merci enfin à toutes les personnes que j'ai rencontrées au laboratoire «**chimie des matériaux et des vivants: Activité, Réactivité** » et à toutes les personnes extérieures du laboratoire qui m'ont aidé directement et indirectement.*

DÉDICACE

À ma mère AICHA et mon père Mohammed

À mon mari Mechenene Madjid

À mes enfants ASMA et Mohammed

À mes frères et mes sœurs

Je dédie ce modeste travail

*« N'acceptez jamais la défaite,
vous êtes peut-être à un pas de la
réussite »*

Jack E. Addington

Sommaire.....	1
Liste des Figures	4
Liste des Tableaux.....	7
Liste des Abréviations.....	10
Introduction générale.....	13

Chapitre I : Etude des complexes homoléptiques des Lanthanides de type

[Ln(AlMe₄)₃, Ln= (Lu, Y, La)]

I. 1. Introduction.....	17
I. 2. Méthodes de calcul.....	21
I. 3. Analyse géométrique et structurale.....	22
I. 3.1. Les fréquences de vibration.....	28
I. 3.2. Analyse de charges et Moments dipolaires.....	29
I. 3.3. Analyse orbitale.....	30
I. 3.5. Descripteurs chimiques de la réactivité	34
I. 3.6. Analyse énergétique.....	35
I.3.7. Energie de dissociation de la liaison La (AlMe ₄) ⁺² -(AlMe ₄) ⁻¹	37
I.3.8. Calcul d'optimisation de géométrie avec contrainte.....	38
I.4. La méthode AIM et ses analyses.....	39
I.4.1. Caractérisation des points critiques.....	39
I. 4.2. Analyse des composés Ln(AlMe ₄) ₃ par la méthode AIM.....	40
I. 5. Les propriétés optiques.....	45
I. 5.1. Domaine spectral.....	45

I. 5.2. Effet de l'environnement sur les transitions.....	46
I.5.3. UV/ vis spectroscopie.....	47
I. 6. Conclusion.....	55
I.7. Références.....	56

**Chapitre II : Approche théorique des complexes half-Sandwichs Bis
(triméthylaluminium) des Lanthanides de type $[\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2\text{Cp}^{\text{R}}]$, Ln=
(Lu, Y, La) et $\text{Cp}^{\text{R}} = (1,3\text{-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_5\text{H}_3, \text{C}_5\text{Me}_5)$**

II. 1. Introduction.....	61
II.2. Méthodologie et détails de calculs en DFT.....	64
II.3. Analyse géométrique et structurale.....	64
II.3.1. Les fréquences de vibration.....	68
II.3.2. Analyse de charges et Moments dipolaires.....	69
II.3.3. Analyse orbitalaire.....	70
II.3.4. Analyse les descripteurs chimiques.....	74
II.3.5. Analyse de la décomposition énergétique.....	75
II.3.6. Analyse par la méthode AIM.....	80
II.4. Propriétés optiques.....	82
II.4.1. Les spectres UV-vis des complexes 2a(Lu), 2b(Y), 2e(La).....	82
II.4.2. Les spectres UV-vis des complexes 5a(Lu), 5b(Y), 5e(La).....	88

II.5. Conclusion.....	94
II.6. Références.....	95

Publication : DFT study of half-Sandwich Bis (tetramethylaluminate) Lanthanide Complexes	99
---	-----------

**Chapitre III : Etude en DFT et TD-DFT des complexes half-sandwichs bis
(triméthylaluminium) des lanthanides du type $[\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2\text{Cp}^{\text{R}}]$, Ln= (Lu,
Y, La) et $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3$]**

III. 1. Introduction.....	110
III. 2. Détails de calculs.....	111
III. 3. Analyse géométrique et structurale.....	112
III.4. Les fréquences de vibration.....	117
III. 5. Analyse de charges et moments dipolaires.....	118
III.6. Analyse des orbitales moléculaires des complexes $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2\text{Cp}^{\text{R}}$	119
III.7. Analyse orbitalaire de diagramme comparatif.....	124
III. 8. Analyse les descripteurs chimiques.....	125
III. 9. Analyse par décomposition de l'énergie.....	126
III.10. Energie de dissociation de la liaison $(\text{Cp}^{\text{R}}\text{La}(\text{AlMe}_4))^{+1} - (\text{AlMe}_4)^{-1}$	128
III.11. Analyse par la méthode AIM.....	129

III.12. Les spectres UV-vis des complexes 3a(Lu), 3b(Y), 3e(La).....	132
III.13. Conclusion.....	142
III.14. Références.....	143
Conclusion générale.....	146
RÉSUMÉ.....	148
ABSTRACT.....	148

Liste des Figures

Chapitre I		
Figure I.1	Position des lanthanides dans le tableau périodique avec leur numéro atomique	17
Figure I.2	Synthèse des complexes homoléptiques des lanthanides $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$	19
Figure I.3	Structures expérimentales de complexes $\text{Y}(\text{AlMe}_4)_3$ 1a et $\text{Lu}(\text{AlMe}_4)_3$ 1h	20
Figure I.4	Structure expérimentale de complexe $\text{La}(\text{AlMe}_4)_3$ 1b	20
Figure I.5	La géométrie optimisée des complexes 1a et 1h	22
Figure I.6	La géométrie optimisée de complexe 1b	22
Figure I.7	Longueur de liaison optimisée Ln-C en fonction du rayon ionique des lanthanides. La régression linéaire en rouge est caractérisée par $R=0.994$	26
Figure I.8	L'arrangement bipyramide à base carrée	27
Figure I.9	L'arrangement prisme trigonal centré	27
Figure I.10	Spectre vibrationnel des complexes 1a , 1b et 1h	28
Figure I.11	Diagramme orbitalaire des complexes 1a , 1b et 1h	31
Figure I.12	Orbitale moléculaire HOMO-3 du complexe 1b	32
Figure I.13	Structure de complexe $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$ ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Lu}$). Les points critiques de liaisons sont figurés par des points rouges	44
Figure I.14	Structure de complexe $\text{La}(\text{AlMe}_4)_3$. Les points critiques de liaisons sont figurés par des points rouges	44
Figure I.15	Domaine de l'UV et du visible entre 200 et 780 nm	46
Figure I.16	Les différentes propriétés des spectres UV-visible	47
Figure I.17	Spectres d'absorptions UV-visible des complexes 1a , 1b et 1h	48
Figure I.18	Orbitales frontières responsables des principales transitions d'excitation calculées du complexe 1a (Y)	51
Figure I.19	Orbitales frontières responsables des principales transitions d'excitation calculées du complexe 1b (La)	52
Figure I.20	Orbitales frontières responsables des principales transitions d'excitation calculées du complexe 1h (Lu)	53

Chapitre II		
Figure II.1	Le premier complexe lanthanidocène	61
Figure II.2	Complexes Borohydrures de lanthanides porteurs de ligands de type Cp ^R	62
Figure II.3	Evolution de l'angle de torsion θ en fonction des rayons ioniques pour Ln(AlMe ₄) ₂ Cp ^R	67
Figure II.4	Spectres vibrationnels des complexes 2a , 2b et 2e , 5a , 5b et 5e	68
Figure II.5	Diagrammes orbitaux moléculaires obtenus en méthode DFT pour les composés optimisés	73
Figure II.6	L'énergie BDE des complexes 2a , 2b , 2e , 5a , 5b et 5e	77
Figure II.7	L'énergie E _{pauli} + E _{orb} des complexes 2a , 2b , 2e , 5a , 5b et 5e	78
Figure II.8	L'énergie électrostatique des complexes 2a , 2b , 2e , 5a , 5b et 5e	79
Figure II.9	Représentation graphique du calcul AIM pour les complexes Ln(AlMe ₄) ₂	80
Figure II.10	Spectres d'absorptions UV-visible des complexes 2a , 2b et 2e	84
Figure II.11	Spectres d'absorptions UV-visible des complexes 5a , 5b et 5e	88
Chapitre III		
Figure III.1	La structure des complexes 3a , 3b et 3e	113
Figure III.2	La structure optimisée des complexes 3a , 3b et 3e	113
Figure III.3	Distance Ln...C4 dans 3a , 3b et 3e en fonction du rayon ionique	114
Figure III.4	Spectre vibrationnelle des complexes 3a , 3b et 3e	117
Figure III.5	Diagramme orbitalaire des complexes 3a , 3b et 3e	121
Figure III.6	OM HOMO-4 des complexes 3e et 3e'	123
Figure III.7	Diagramme orbitalaire des complexes 2a , 3a et 5a	124
Figure III.8	L'énergie BDE des complexes 3a , 3b , 3e et 3a' , 3b' , 3e'	127
Figure III.9	Structure des complexes 3a et 3b . Les points critiques de liaisons en rouges	131

Figure III.10	Structure du complexe 3e . Les points critiques de liaison sont en rouge	131
Figure III.11	Spectres d'absorptions UV-visible des complexes 3a et 3a'	133
Figure III.12	Spectres d'absorptions UV-visible des complexes 3b et 3b'	133
Figure III.13	Spectres d'absorptions UV-visible des complexes 3e et 3e'	134
Figure III.14	Le gap ($E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$) en fonction de la longueur d'onde λ	134
Figure III.15	Orbitales frontières responsables des principales transitions d'excitation calculées des complexes 3a et 3a'	139
Figure III.16	Orbitales frontières responsables des principales transitions d'excitation calculées des complexes 3b et 3b'	140
Figure III.17	Orbitales frontières responsables des principales transitions d'excitation calculées des complexes 3e et 3e'	141

Liste des Tableaux

Chapitre I		
Tableau I.1	Rayons ioniques (en Å) des ions Ln(III) pour différents nombres de coordination NC, d'après les réf [2,3]	18
Tableau I.2	Paramètres structuraux calculés de Ln(AlMe ₄) ₃ /Ln= (Lu, Y et La)	23
Tableau I.3	Charges atomiques nettes de (1a , 1b et 1h) obtenues à l'aide de l'analyse de Hirshfeld	29
Tableau I.4	Les énergies (E), l'occupation (Occ), les pourcentages (%) et les types de quelque OMs pour les complexes 1a , 1b et 1h	33
Tableau I.5	Descripteurs de la réactivité globaux (eV)	34
Tableau I.6	Décomposition de l'énergie de liaison BDE (eV) obtenue par un calcul PW91, ZORA/TZP sur les composées [Ln ⁺³ -(AlMe ₄) ⁻³], (Ln=Lu, Y, La)]	35
Tableau I.7	Pourcentage de l'interaction globale, électrostatique et orbitalaire dans la liaison Ln-(AlMe ₄) ₃	36
Tableau I.8	Décomposition de l'énergie de liaison BDE (eV) obtenue par calcul PW91, ZORA/TZP sur les composées [La(AlMe ₄) ₂] ⁺¹ -(AlMe ₄) ⁻¹]	37
Tableau I.9	Pourcentage de l'interaction globale attractive des interactions électrostatiques et orbitales dans la liaison La-AlMe ₄	38
Tableau I.10	L'énergie de liaison pour les deux calculs	38
Tableau I.11	Les propriétés topologiques (en unité atomique) aux niveaux des points critiques BCP de complexes 1a , 1b et 1h	43
Tableau I.12	Configurations électroniques de transition et forces d'oscillateur (f) pour les transitions optiques des bandes d'absorption dans la région visible et UV pour 1a , 1b et 1h .	49
Chapitre II		
Tableau II.1	Principaux paramètres structuraux calculés pour les complexes Ln(AlMe ₄) ₂ Cp ^R	66
Tableau II.2	Angles de torsion θ (°) pour Ln(AlMe ₄) ₂ Cp ^R	67
Tableau II.3	Les charges atomiques nettes des composés 2a , 2b , 2e , 5a , 5b et 5e obtenues à l'aide de l'analyse de Hirshfeld	69
Tableau II.4	Les énergies (E), l'occupation (Occ), les pourcentages(%) et les types de quelque OMs pour les complexes 2a , 2b , 2e , 5a , 5b et 5e	72

Tableau II. 5	Descripteurs globaux de la réactivité (eV)	74
Tableau II.6	Décomposition en termes orbitales [Eorb+Epauli] et électrostatique Eelect des BDE dans 2a, 2b, 2e, 5a, 5b et 5e	76
Tableau II.7	Pourcentage de l'interaction globale attractive des interactions électrostatiques et orbitales dans la liaison $\text{Cp}^{\text{R}}\text{Ln}^{+2}-(\text{Al}_2\text{Me}_4)^{-2}$	79
Tableau II. 8	Les propriétés topologiques (en unité atomique) aux niveaux des points critiques BCP des complexes 2a, 2b, 2e, 5a, 5b et 5e	81
Tableau II.9	Configurations électroniques de transition et forces d'oscillateur (f) pour les transitions des bandes d'absorption dans la région visible et UV pour 2a, 2b et 2e	83
Tableau II.10	Les orbitales moléculaires impliquées dans les transitions d'excitation pour 2a, 2b et 2e calculées par la TD-DFT	85
Tableau II.11	Configurations électroniques de transition et forces d'oscillateur (f) pour les transitions optiques des bandes d'absorption dans la région visible et UV pour 5a, 5b et 5e	89
Tableau II.12	Les orbitales moléculaires impliquées dans les transitions d'excitation pour 5a, 5b et 5e calculé par TD-DFT	90
Chapitre III		
Tableau III.1	Paramètres géométriques optimisés et énergies de liaison des complexes 3a, 3b, 3e, 3a', 3b' et 3e'	115
Tableau III.2	Les charges atomiques nettes des (3a, 3b, 3e, 3a', 3b' et 3e') obtenues à l'aide de l'analyse de Hirshfeld	118
Tableau III.3	Les énergies (E), l'occupation (Occ), les pourcentages (%) et les types de quelque OMs des complexes 3a, 3b et 3e	122
Tableau III.4	Les énergies (E) des orbitales occupées et vacantes pour les complexes 3a, 3b, 3e, 3a', 3b' et 3e'	123
Tableau III.5	Descripteurs de la réactivité globaux (eV)	125
Tableau III.6	Décomposition de l'énergie de liaison BDE (eV) obtenue par calcul PW91, ZORA/TZP des composés $[(\text{Cp}^{\text{R}}\text{Ln})^{+2}-(\text{AlMe}_4)^{-2}]$, (Ln=Lu, Y et La)	126
Tableau III.7	Pourcentage de l'interaction globale attractive des interactions électrostatiques et orbitales dans la liaison Ln-AlMe ₄	128

Tableau III.8	Décomposition de l'énergie de liaison BDE (eV) de 3e	128
Tableau III.9	Paramètres AIM sur les BCP des complexes 3a , 3b et 3e	130
Tableau III.10	Configurations électroniques de transition et forces d'oscillateur (f) pour les transitions optiques des bandes d'absorption dans la région visible et UV pour 3a et 3a'	135
Tableau III.11	Configurations électroniques de transition et forces d'oscillateur (f) pour les transitions optiques des bandes d'absorption dans la région visible et UV pour 3b et 3b'	136
Tableau III.12	Configurations électroniques de transition et forces d'oscillateur (f) pour les transitions optiques des bandes d'absorption dans la région visible et UV pour 3e , 3e'	137

Liste des abréviations

Ln	Lanthanide
Cp	Le groupe $C_5H_5^-$, Cyclopentadienyle
Cp*	$(C_5Me_5)^-$
Me	Methyl
NC	Nombres de Coordination
ADF	Amsterdam Density Functional
DFT	Density Functional Theory
GGA	Approximation des gradients generalisee
ZORA	Zero-Order Regular Approximation
SCF	Self Consistent Field
PBE	Perdew, Burke et Ernzenhorf
PW91	Perdew –Wang
TBE	Total Bonding Energy
SAOP	Statistical Average of Orbital Potentials
OM	Orbitale Moléculaire
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
μ	Potentiel chimique
η	Dureté chimique
ω	Électrophilicité
BDE	Bond Dissociation Energy
AIM	Atoms In Molecules

Liste des abréviations

NBO	Natural Bond Orbital
BCP	Bond Critical Point
LMCT	Ligand to Métal Charge Transfer
MLCT	Métal to Ligand Charge Transfer
ICT	Intramolecular Charge Transfer
UV	Ultraviolet

*Introduction
générale*

INTRODUCTION GENERALE

La mécanique classique est un outil important de la chimie théorique. Contrairement à la mécanique quantique, limitée aux petits systèmes, la mécanique moléculaire permet la modélisation d'objets de plus en plus complexes.

Les avancées méthodologiques de la physico-chimie théorique alliées à l'augmentation des ressources informatiques et des méthodes de calculs permettent aujourd'hui à la modélisation moléculaire de traiter de nombreux types de problèmes. Chaque échelle et chaque type de problème disposent de techniques adaptées à leur modélisation.

La chimie des complexes organométalliques des lanthanides, connaît un développement remarquable tant sur le plan expérimental que théorique. Les propriétés spectroscopiques, électroniques et magnétiques particulières des lanthanides permettent leur utilisation dans de nombreux domaines en tant que catalyseurs, sondes magnétiques, marqueurs ou matériaux luminescents.

La chimie organométallique des lanthanides est une discipline encore relativement récente, qui s'est développée à la fin de l'année 1970. Les complexes half-sandwichs des lanthanides quant à eux ont suscité depuis quelques années un regain d'intérêt en raison de leur grand potentiel en catalyse, particulièrement en catalyse de polymérisation.

Très récemment, l'équipe Melanie Zimmermann et collaborateurs ont synthétisé une série de complexes half-sandwichs (hémimétallocènes) des lanthanides du type $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2\text{Cp}^{\text{R}}$. Le complexe homoléptique du type $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$ réagit avec un sel substitué pour donner le complexe half-sandwich $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2\text{Cp}^{\text{R}}$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = 1,3\text{-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_5\text{H}_3$ et $\text{C}_5\text{Me}_5, \text{Me}_3\text{SiC}_5\text{Me}_4$) (voir **Schéma 1**).

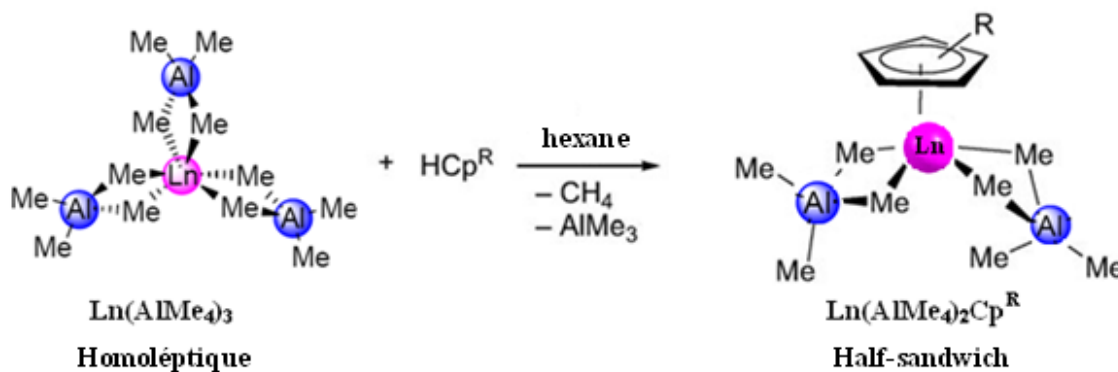


Schéma 1

La connaissance de la structure électronique des molécules est très importante pour comprendre la géométrie, les propriétés et la réactivité. Nous essayerons de comprendre les modes de liaison métal-ligand dans les complexes étudiés, le nombre de coordination et d'interpréter leurs propriétés physicochimiques.

Le manuscrit proposé, présente outre une introduction et une conclusion générales, trois chapitres ; le premier est consacré à une approche théorique des propriétés électroniques, structurales et optiques d'une famille de complexes homoléptiques du type $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$.

Le second chapitre porte sur l'étude d'une famille de complexes trivalents de forme half-sandwich $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2\text{Cp}^{\text{R}}$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = 1,3\text{-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_5\text{H}_3$ et C_5Me_5). En plus de l'analyse structurale et électronique, un intérêt particulier portera sur une étude rationnelle du mode de coordination du métal.

Le troisième et le dernier chapitre est consacré à l'étude des complexes half-sandwich $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2\text{Cp}^{\text{R}}$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Me}_3\text{SiC}_5\text{Me}_4$). L'étude portera sur l'effet du solvant sur la structure et les propriétés.

Nous avons choisi d'utiliser des calculs DFT (Density Functional Theory) relativistes dans le cadre de l'approximation régulière d'ordre zéro, méthode bien adapté à l'étude de gros systèmes organométalliques. Les résultats DFT présentés dans ce travail ont été effectués en utilisant des fonctionnelles du type GGA. Nous mettons en œuvre pour cela, le code ADF (Amsterdam Density Fonctional).

Chapitre I

Etude des complexes homoléptiques

des Lanthanides de type

$[\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3, \text{Ln} = (\text{Lu}, \text{Y}, \text{La})]$

Tableau I.1 : Rayons ioniques (en Å) des ions Ln(III) pour différents nombres de coordination NC, d'après les réf [2,3]

Lanthanide	NC=6	NC=7	NC=8	NC=9	NC=10	NC=12
La	1.032	1.100	1.116	1.216	1.270	1.360
Ce	1.010	1.070	1.143	1.196	1.250	1.340
Pr	0.990		1.126	1.179		
Nd	0.983		1.109	1.163		1.270
Sm	0.958	1.020	1.079	1.132		1.240
Eu	0.947	1.010	1.066	1.120		
Gd	0.938	1.000	1.053	1.107		
Tb	0.923	0.980	1.040	1.095		
Dy	0.912	0.970	1.027	1.083		
Ho	0.901		1.015	1.072	1.120	
Y	0.900	0.960	1.019	1.075		
Er	0.890	0.945	1.004	1.062		
Tm	0.880		0.994	1.052		
Yb	0.868	0.925	0.985	1.042		
Lu	0.861		0.977	1.032		

Dans le contexte d'une analyse du mode de coordination des lanthanides, nous nous sommes intéressés à l'étude théorique de complexes homoléptiques des lanthanides Ln(AlMe₄)₃ synthétisés et caractérisés récemment par le groupe de Melanie Zimmermann et collaborateurs [9.10].

Les premiers complexes homoléptiques du type Ln(AlMe₄)₃ synthétisés en 1995 par William J. Evans, Reiner Anwander, and Joseph W. Ziller, sont Nd(AlMe₄)₃, Y(AlMe₄)₃ et Sm (AlMe₄)₃ [10].

Les complexes Ln(AlMe₄)₃ sont obtenus par la réaction (voir **Figure I.2**), où Le lanthanide (III) est lié à trois ligands de triméthylaluminiums (AlMe₄).

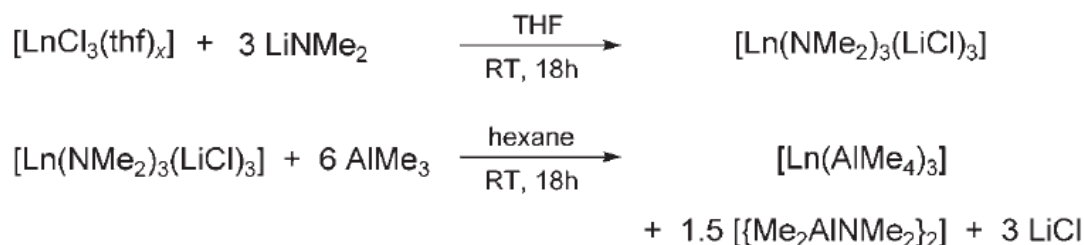


Figure I.2 : Synthèse des complexes homoléptiques des lanthanides $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$

La **Figure I.3** et la **Figure I.4** schématisent les complexes étudiés dans ce chapitre. L'analyse structurale aux rayons-X montre que le nombre de coordination de l'ion lanthanide est 6 pour **1a**(Y) et **1h**(Lu), le métal est lié η^2 aux trois ligands (AlMe_4). Pour le complexe **1b**(La) l'analyse montre que le nombre de coordination du lanthane est 7 (voir **Figure I.4**), deux ligands (AlMe_4) sont liés η^2 et le troisième η^3 .

Dans ce chapitre, nous allons effectuer un calcul quantique basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, sur les complexes homoléptiques des lanthanides $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$, pour déterminer le nombre de coordination du ligand AlMe_4 et étudier les propriétés optiques de ces composés. Parmi les travaux théoriques les plus significatifs à notre sens, figurent ceux menés sur une série de molécules $\text{M}(\text{AlMe}_4)_3$ en 2011 par Giovanni Occhipinti et al [11].

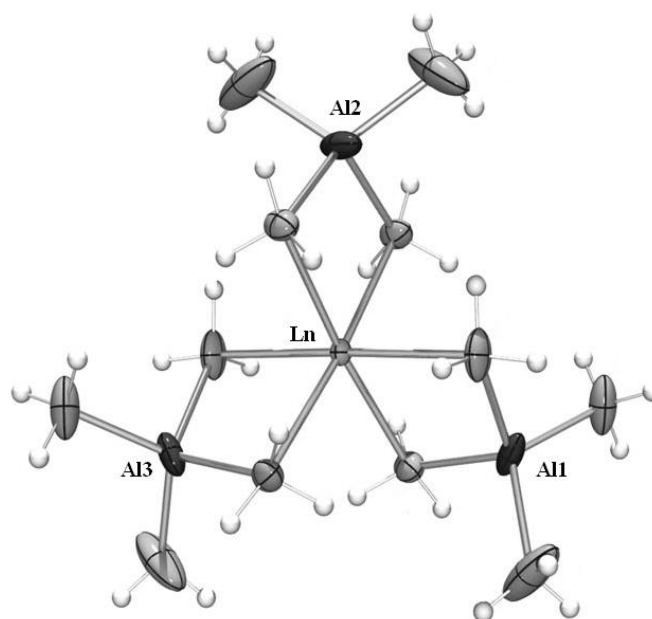


Figure I.3 : Structures expérimentales de complexes $\text{Y}(\text{AlMe}_4)_3$ **1a** et $\text{Lu}(\text{AlMe}_4)_3$ **1h**

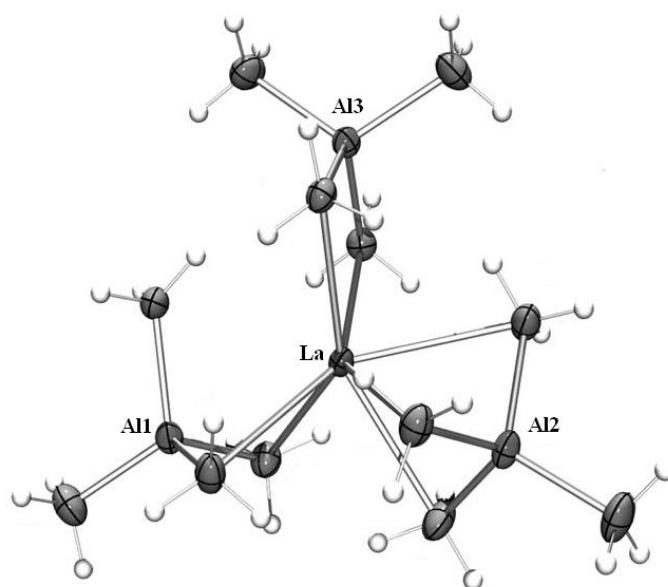


Figure I.4 : Structure expérimentale de complexe $\text{La}(\text{AlMe}_4)_3$ **1b**

I. 2. Méthodes de calcul

Nous avons fait appel à la théorie de la fonctionnelle de la densité, le choix de cette méthode de calcul pour l'étude des complexes organométalliques des lanthanides, a été dicté par ses réussites dans ce domaine [12]. Au plan pratique, la prise en compte de la corrélation électronique dans la DFT (Density Functional Theory) ne conduit pas à une augmentation considérable du temps de calcul comme c'est le cas dans les théories ab initio de type post- Hartree-Fock [13]. Ces dernières sont impraticables dans le cas des gros systèmes organométalliques qui nous intéressent.

Nous avons utilisé deux fonctionnelles d'échange et de corrélation, celles de Perdew- Burke-Ernzerhof (PBE) et celle de Perdew -Wang (PW91) [14], ainsi que des bases d'orbitales de Slater de type Triple Zeta polarisées(TZP). Les résultats ont été comparés à celles des données expérimentales.

L'approximation du cœur gelé où la densité du cœur atomique est obtenue à partir des calculs Dirac-Slater à quatre composantes issus du sous programme DIRAC, a été utilisée pour tous les atomes, à savoir le coeur gelé 1s pour H, 2s et 2p pour C, 3s et 3p pour Al, augmentée par la fonctionnelle de polarisation 2p single- ξ pour l'atome de H avec la fonctionnelle polarisée 3d single- ξ pour C et la fonction polarisée 4p single- ξ pour Al. La base atomique du lanthanide est la suivante: triple ξ -STO pour les orbitales de valences 4f, 5d et 6s. Le paramètre d'intégration et le critère de convergence de l'énergie ont été mis à 6 et 10^{-3} ua, respectivement.

Le programme DGrid / Basin [15] a permis l'ensemble des calculs AIM (Atoms In Molecules) et Le programme Chemcraft 1.4 [16] a été utilisé pour la représentation des points critiques.

Des spectres d'absorption électronique ont été prédits à l'aide de calculs de transitions en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps, méthode introduite dans le programme ADF (Amsterdam Density Functional) qui utilise la fonctionnelle SAOP (the Statistical Average of Orbital Potentials) [17].

I. 3. Analyse géométrique et structurale

Pour cette première famille des complexes **1a**(Y), **1b**(La) et **1h**(Lu) (**Figure I.5**, **Figure I.6**) nous avons effectué des optimisations de géométries au niveau ZORA/TZP avec les deux fonctionnelles (GGA : PBE et PW91).

La comparaison de ces deux fonctionnelles a été menée pour choisir la fonctionnelle la mieux adaptée pour nos systèmes. Nous donnerons les longueurs de liaisons et les angles des complexes **1a**, **1b** et **1h**, **Tableau I.2**, les résultats ont été comparés à celles des données expérimentales (Les valeurs expérimentales sont données en gras et italique).

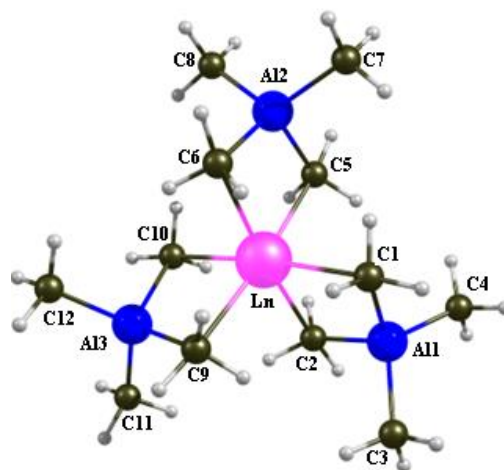


Figure I.5 : La géométrie optimisée des complexes **1a** et **1h**

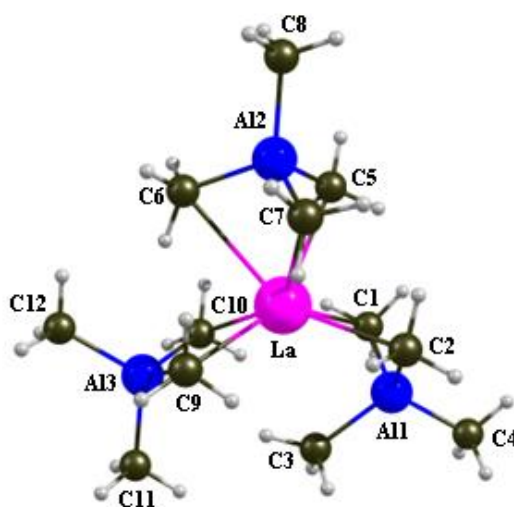


Figure I.6 : La géométrie optimisée de complexe **1b**

Tableau I.2: Paramètres structuraux calculés de Ln(AlMe₄)₃/Ln= (Lu, Y et La)

Ln(AlMe ₄) ₃	1a(Y)	1b(La)	1h(Lu)
	PBE / PW91	PBE / PW91	PBE / PW91
	Distances (Å)		
Ln-C1	2.574 / 2.570 2.510(6)	2.963 / 2.960 2.902(3)	2.520 / 2.516 2.466(2)
Ln-C2	2.573 / 2.569 2.507(7)	2.803 / 2.805 2.735(3)	2.517 / 2.513 2.471(2)
Ln-C3	4.468 / 4.459	3.181 / 3.165 3.154	4.409 / 4.402 4.362
Ln-C5	2.576 / 2.572 2.505(6)	2.815 / 2.807 2.772(3)	2.518 / 2.513 2.455(2)
Ln-C6	2.576 / 2.572 2.505(6)	3.127 / 3.109 2.892(3)	2.518 / 2.513 2.455(2)
Ln-C9	2.573 / 2.569 2.505(7)	2.733 / 2.730 2.701(3)	2.517 / 2.513 2.471(2)
Ln-C10	2.575 / 2.570 2.514(8)	2.733 / 2.729 2.697(3)	2.520 / 2.516 2.466(2)
Ln-Al1	3.116 / 3.111	3.064 / 3.058 3.032(1)	3.060 / 3.056 3.017(5)
Ln-Al2	3.112 / 3.114	3.056 / 3.045 2.996(1)	3.056 / 3.052 3.006(8)
Ln-Al3	3.116 / 3.111	3.320 / 3.311 3.264(1)	3.060 / 3.055 3.017
Al1-C1	2.118 / 2.114	2.065 / 2.060 2.048(4)	2.115 / 2.112 2.018
Al1-C2	2.119 / 2.115	2.090 / 2.086 2.072(4)	2.117 / 2.113 2.078
Al1-C3	1.986 / 1.983	2.026 / 2.021 2.001(3)	1.985 / 1.982 1.961
Al1-C4	1.987 / 1.983	1.982 / 1.977 1.955(4)	1.986 / 1.982 1.964
Al2-C5	2.115 / 2.112	2.088 / 2.085 2.056(4)	2.115 / 2.112 2.088
Al2-C6	2.115 / 2.112	2.031 / 2.028 2.036(4)	2.115 / 2.112 2.089

Al2-C7	1.987 / 1.983	2.058 / 2.054 2.040(4)	1.986 / 1.982 1.961
Al2-C8	1.987 / 1.983	1.982 / 1.977 1.959(4)	198.6 / 1.982 1.961
Al3-C9	2.119 / 2.115	2.112 / 2.109 2.080(3)	2.117 / 2.113 2.078
Al3-C10	2.118 / 2.114	2.113 / 2.110 2.080(3)	2.115 / 2.112 2.084
Al3-C11	1.986 / 1.983	1.992 / 1.982 1.972(3)	1.985 / 1.982 1.961
Al3-C12	1.987 / 1.983	1.992 / 198.2 1.965(4)	1.986 / 1.982 1.964
Ln(AlMe₄)₃	1a(Y)	1b(La)	1h(Lu)
	PBE / PW91	PBE / PW91	PBE / PW91
	Angles de liaisons (°)		
Al1-Ln-Al2	119.9 / 119.9	133.6 / 133.5 133.3	119.8 / 119.9 119.5
Al2-Ln-Al3	119.9 / 119.8	113.4 / 113.6 116.5	119.9 / 119.8 119.5
Al3-Ln-Al1	120.2 / 120.2	113.0 / 112.8 110.2	120.3 / 120.2 121.1
C1-Ln-C2	84.8 / 84.8	71.8 / 71.7 72.5	86.5 / 86.5 86.3(7)
C5-Ln-C6	84.5 / 84.6	66.3 / 66.5 69.1	86.5 / 86.4 86.3
C9-Ln-C10	84.8 / 84.8	78.7 / 78.8 78.8(1)	86.5 / 86.6 87.1
C1-Al1-C2	110 / 110	108.9 / 109.1 108.1	109.2 / 109.2 108.4(9)
C5-Al2-C6	110 / 110	104.7 / 104.6 103.6	109.4 / 109.3 108.1
C9-Al3-C10	110 / 110	110.3 / 110.5 110.9(2)	109.2 / 109.2 108.4

On remarque que Les fonctionnelles PBE et PW91 donnent des valeurs proches aux valeurs expérimentales, avec une surestimation des liaisons lanthanide-carbone et aluminium- carbone.

Les deux fonctionnelles fournissent des angles analogues et sont également en bon accord avec les valeurs expérimentales, avec des déviations qui ne dépassent pas 2°.

Les temps de calculs étant globalement les mêmes pour les deux fonctionnelles considérées. Notre choix est fixé sur la fonctionnelle PW91, parce qu'elle est la plus utilisée par différentes équipes de chercheurs. Effectivement de nombreuses études théoriques ont montré que l'approche DFT/ZORA/PW91/TZP, reproduit les géométries expérimentales et les propriétés de l'état fondamental des composés d'éléments lanthanides, avec une précision satisfaisante [18-20].

Les géométries des systèmes $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$ ont été optimisées sans aucune contrainte de symétrie. Les déviations entre les distances Ln-C1, Ln-C2 calculées et expérimentales des complexes **1a**(Y), **1b**(La) et **1h**(Lu) sont respectivement plus longues de : 0.06 Å, 0.05 Å, 0.05 Å, 0.06 Å, 0.07 Å et 0.04 Å.

La **Figure I.7** montre les longueurs de liaisons moyennes Ln-C optimisées le long de la famille des trois lanthanides étudiés. Il est intéressant de noter que la distance Ln-C varie linéairement (R environ 0,994) avec l'augmentation des rayons ioniques des ions lanthanidiques.

Nous remarquons aussi que le complexe qui possède la distance Ln-C la plus courte est celui qui correspond au centre métallique le plus riche en électrons **1h**(Lu) (71 électrons), la situation inverse est observée dans **1b**(La). Cette variation de liaison Ln-C en suivant l'ordre : La > Y > Lu est en accord avec la théorie de contraction lanthanidique. Les distances Al-C sont identiques dans chaque complexe.

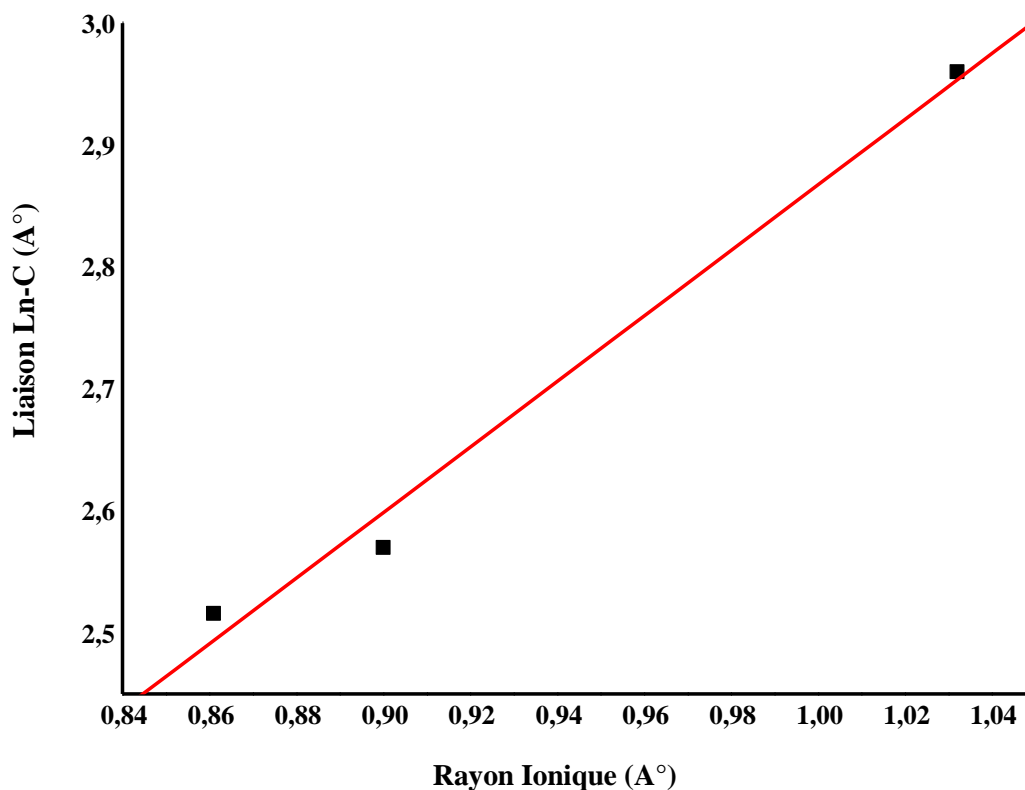


Figure I.7 : Longueur de liaison optimisée Ln-C en fonction du rayon ionique des lanthanides. La régression linéaire en rouge est caractérisée par $R=0.994$

Pour l'angle Al-Ln-Al (Ln = Lu, Y, et La) entre les ligands AlMe_4 le complexe **1b**(La) présente la valeur la plus élevée de l'angle Al1-Ln-Al2 , 133.5° . La variation des angles Al-Ln-Al de ces complexes **1a**(Y), **1b**(La) et **1h**(Lu) peut être expliquée par la différence dans les structures voir (**Figure I.5**, **Figure I.6** et **Tableau I-2**). Les angles C-Al-C dans un ligand AlMe_4 sont de l'ordre de 110° .

Le calcul montre que les composés **1a**(Y) et **1h**(Lu) possèdent une structure bipyramidale à base carrée et les ligands (AlMe_4) sont bidentés. Le nombre de coordination est égal à 6 (**Figure I.8**).

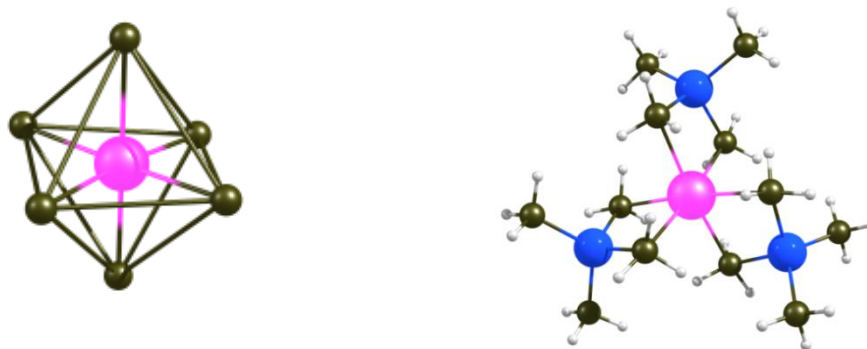


Figure I.8 : L'arrangement bipyramide à base carrée

Pour **1b**(La), le lanthane est lié aux trois ligands AlMe_4 avec un nombre de coordination égal à 7 (**Figure I.9**), deux ligands AlMe_4 sont bidentés et le troisième est tridenté.

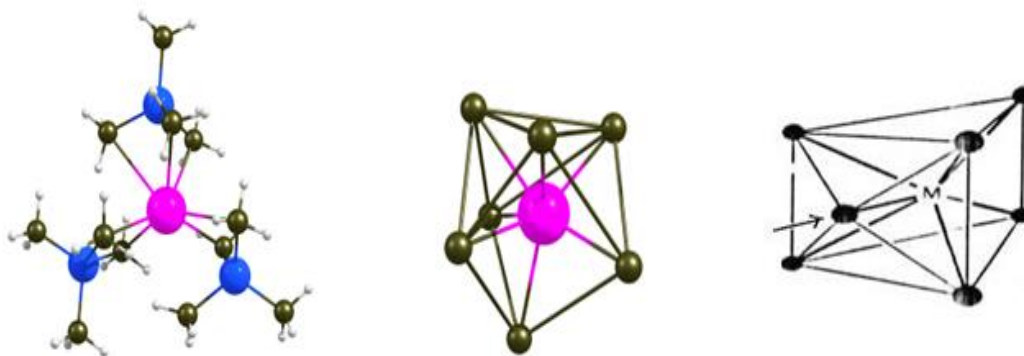


Figure I.9 : L'arrangement prisme trigonal centré

I. 3.1. Les fréquences de vibration

D'après le calcul des fréquences sur les géométries optimisées des complexes homoléptiques tris (méthylaluminium) des lanthanides $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$ (où $\text{Ln}=\text{Lu}$, Y et La), le diagramme d'IR intensité (Km/mole) en fonction de la fréquence (cm^{-1}) montre que toutes les fréquences sont positives, en conséquence les géométries sont toutes stables (Voir la **Figure I.10**).

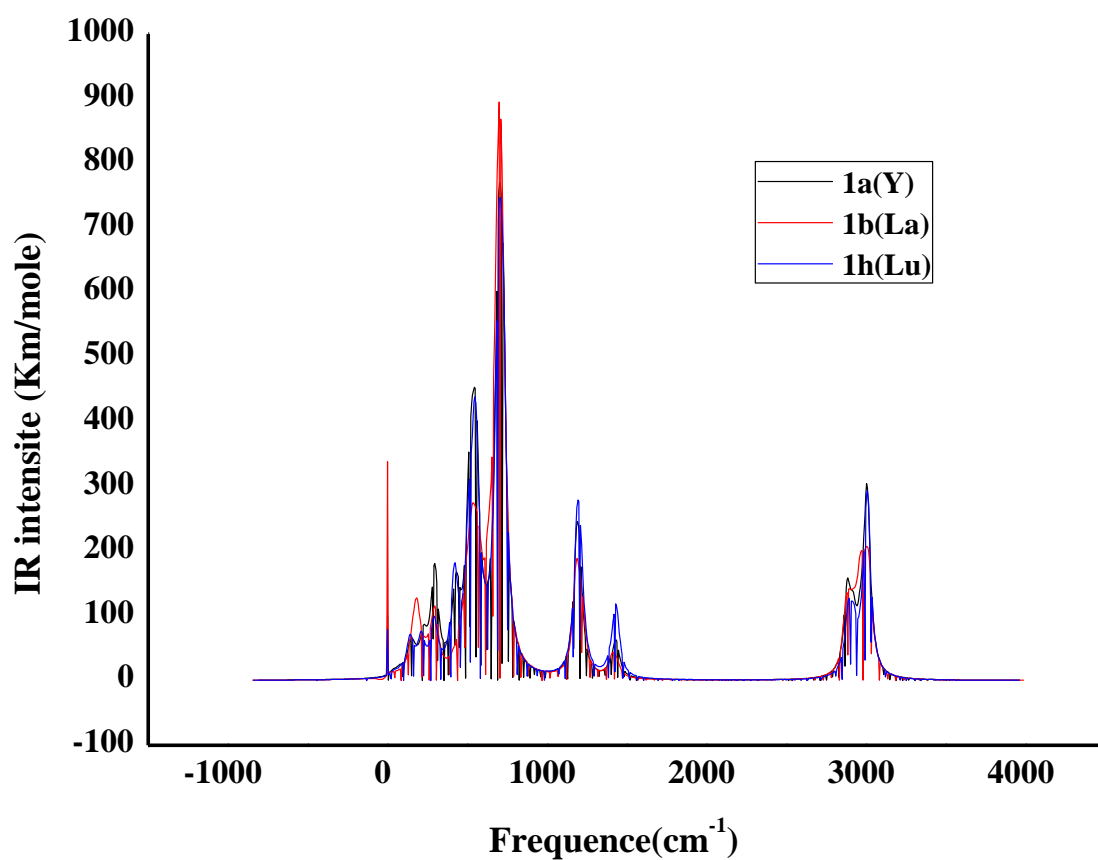


Figure I.10 : Spectre vibrationnel des complexes **1a**, **1b** et **1h**

I.3.2. Analyse des charges et moments dipolaires

Le résultat de l'analyse de population de Hirshfeld des complexes **1a(Y)**, **1b(La)** et **1h(Lu)** est donné dans le **Tableau I.3**.

Tableau I.3 : Charges atomiques nettes de (**1a**, **1b** et **1h**) obtenues à l'aide de l'analyse de Hirshfeld

	1a(Y)	1b(La)	1h(Lu)
Ln	0.751	0.719	0.744
Al1	0.370	0.362	0.369
Al2	0.369	0.363	0.368
Al3	0.370	0.365	0.369
C1	-0.239	-0.236	-0.238
C2	-0.239	-0.241	-0.237
C3	-0.267	-0.238	-0.268
C4	-0.267	-0.265	-0.268
C5	-0.239	-0.241	-0.237
C6	-0.239	-0.237	-0.237
C7	-0.267	-0.236	-0.268
C8	-0.267	-0.265	-0.267
C9	-0.239	-0.234	-0.237
C10	-0.239	-0.234	-0.238
C11	-0.267	-0.267	-0.268
C12	-0.267	-0.267	-0.268
μ (debye)	0.047	2.485	0.013

Comme déjà vu les charges métalliques nettes calculées sont globalement faibles relativement à l'état d'oxydation +3. Ceci, s'explique toujours par la donation électronique forte du ligand au métal, notamment par AlMe_4 dont la charge négative formelle -3 s'affaiblit par le transfert de charge $(\text{AlMe}_4)^{-3} \rightarrow \text{Ln}^{+3}$. Tous les atomes de carbone sont chargés négativement. Les atomes de carbone directement liés au métal sont moins négatifs que ceux non liés. La charge négative sur les deux carbones liés au lanthanide et la charge positive de ce dernier, montre l'existence d'une attraction électrostatique dans tous les composés de la série.

La charge sur les atomes d'aluminium est positive, donc l'interaction électrostatique avec les métaux est répulsive, la liaison Ln-Al est inexistante.

Nous remarquons que le moment dipolaire de complexe **1b**(La) est le plus élevé dans la série. Cette différence peut être attribuée à sa structure (voir **Figure I.5**, **Figure I.6** et **Tableau I.3**).

I. 3.3. Analyse orbitale

Les diagrammes orbitales moléculaires obtenus en méthode DFT pour les différents composés optimisés **1a**(Y), **1b**(La) et **1h**(Lu) sont comparés sur la **Figure I.11**. La composition des orbitales frontières est donnée dans le **Tableau I.4**.

A première vue, on remarque un large écart énergétique séparant les orbitales occupées des orbitales vacantes (respectivement 3.86, 3.25 et 4.43 eV). La perte de deux électrons pour le composé **1b**(La) engendre un écart énergétique HOMO/LUMO égal à 0,55eV et traduit une stabilité acceptable.

Dans les composés **1a**(Y), **1b**(La) et **1h**(Lu) les orbitales moléculaires les plus hautes occupées HOMO, HOMO-1, HOMO-2 sont localisées sur le ligand AlMe_4 , avec une participation du carbone de 76 % et 24% d'aluminium.

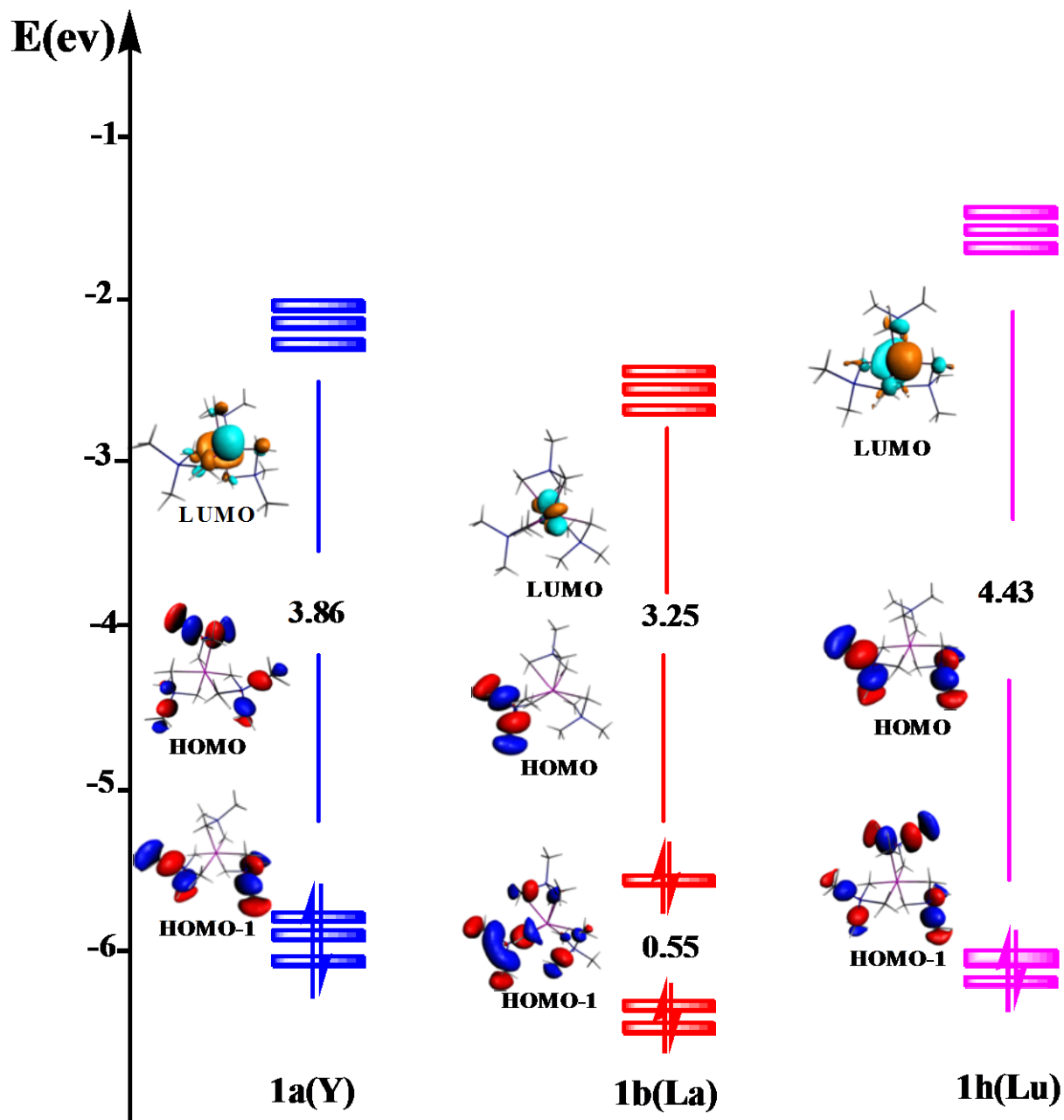


Figure I.11 : Diagramme orbitaire des complexes 1a, 1b et 1h

Pour les trois complexes, les orbitales moléculaires les plus basses vacantes (LUMO) sont à caractère métallique, la participation de l'atome de carbone n'est que de 7 % (voir **Tableau I.3**).

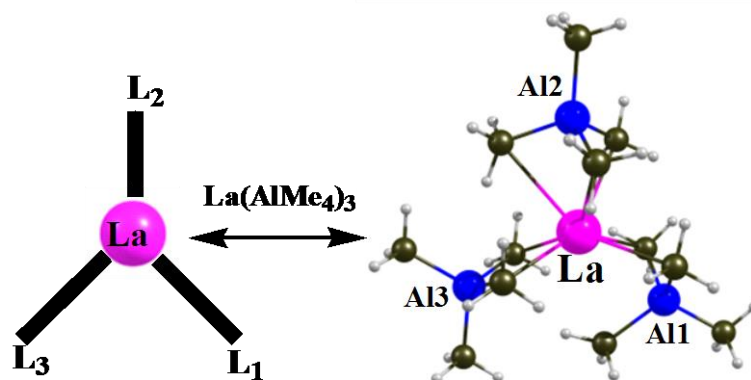


Schéma I.1

L'interaction entre le métal et les deux ligands (L1, L2) **Schéma I.1** dans le complexe **1b(La)** apparaît dans la **Figure I.12**, ce résultat indique l'existence d'une liaison entre La-C3 donc le ligand AlMe₄ (L1, L2) est tridenté et que le centre métallique [La] possède une coordination égale à huit. L'existence d'une liaison covalente entre les ligands L1, L2 et le lanthane est visualisée dans la **Figure I.12**

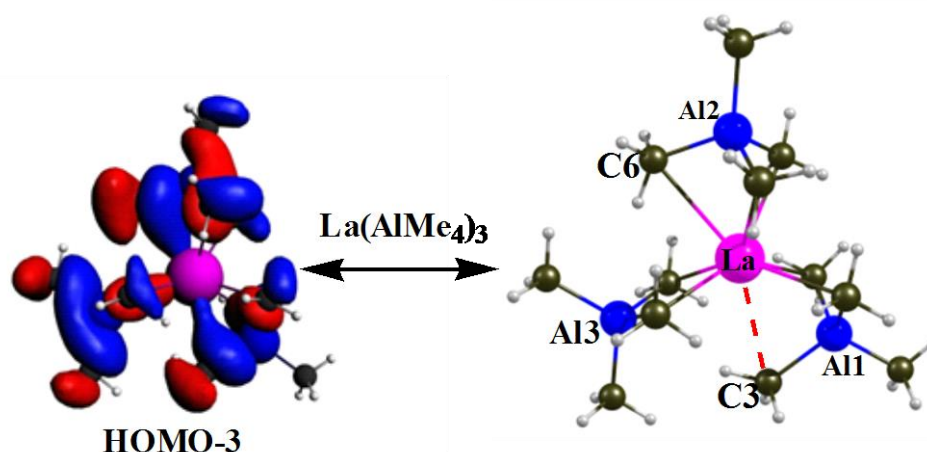


Figure I.12 : Orbitale moléculaire HOMO-3 du complexe **1b**

Tableau I.4 : les énergies (E), l'occupation (Occ), les pourcentages (%) et les types de quelque OMs pour les complexes **1a**, **1b** et **1h**

OM	Energy(eV)	Occup	Ln%	C %	Al%
1a(Y)					
HOMO-2	-6.02	2	0	78	22
HOMO-1	-5.98	2	0	79	21
HOMO	-5.97	2	0	76	24
LUMO	-2.11	0	93	7	0
LUMO+1	-2.09	0	95	5	0
LUMO+2	-2.08	0	96	4	0
1b(La)					
HOMO-2	-6.28	2	0	80	20
HOMO-1	-6.20	2	0	81	19
HOMO	-5.65	2	0	76	24
LUMO	-2.40	0	100	0	0
LUMO+1	-2.37	0	100	0	0
LUMO+2	-2.35	0	100	0	0
1h(Lu)					
HOMO-2	-6.08	2	0	77	23
HOMO-1	-6.03	2	0	78	22
HOMO	-6.03	2	0	79	21
LUMO	-1.60	0	93	7	0
LUMO+1	-1.56	0	94	6	0
LUMO+2	-1.55	0	95	5	0

I.3.5. Descripteurs chimiques de la réactivité

Plusieurs descripteurs chimiques de la réactivité ont été développés pour comprendre et prévoir la réactivité chimique. Le potentiel chimique électronique μ et la dureté globale η peuvent être calculés à partir des énergies des orbitales frontières E_{HOMO} et E_{LUMO} comme suit [21-24]:

$$\mu = \frac{E_H + E_L}{2} \quad (I, 1)$$

$$\eta = E_L - E_H \quad (I, 2)$$

A partir du potentiel électronique chimique et la dureté chimique, l'indice global de l'électrophilicité (ω) mesurant la stabilisation du système quand il acquiert une charge électronique supplémentaire (ΔN), a été défini par Parr comme [25]:

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (I, 3)$$

Cet indice exprime la capacité d'un électrophile d'acquérir une charge électronique supplémentaire. On note que cet indice d'électrophilicité a été utilisé pour classer une série de réactifs intervenant dans les réactions de substitution électrophilique [26].

Les énergies HOMO et LUMO, les potentiels chimiques électroniques μ , duretés chimiques η et les indices d'électrophilicités ω des complexes **1a(Y)**, **1b(La)** et **1h(Lu)**, sont donnés dans le **Tableau I.5**.

Tableau I.5: Descripteurs de la réactivité globaux (eV)

Structure	μ	η	ω	E_{LUMO}	E_{HOMO}
1a(Y)	-4.04	3.86	2.12	-2.114	-5.974
1b(La)	-4.03	3.25	2.49	-2.408	-5.654
1h(Lu)	-3.81	4.43	1.64	-1.601	-6.032

Qualitativement on peut noter que toutes les électrophilicités ont été calculées et données selon l'équation I.3. Les complexes **1a**(Y), **1b**(La) et **1h**(Lu) se trouvent dans la gamme des électrophiles forts.

La dureté chimique a été donnée par l'équation (I.2). Plus l'écart énergétique HOMO-LUMO est élevé, plus la molécule est stable ou moins réactive [27-30]. Les résultats indiquent que le composé **1h**(Lu) est le plus dur et décroît dans le sens :



I.3.6. Analyse énergétique

Afin d'évaluer l'importance des contributions covalente et ionique dans l'énergie d'interaction, nous avons reporté dans le **Tableau I.6** les différents termes composant l'énergie de liaison BDE (Band Dissociation Energy). Dans cette étude, nous nous sommes basés sur un diagramme de décomposition d'énergie de type Ziegler-Rauk. Une fragmentation formelle a été effectuée, en considérant les trois ligands comme un fragment (3L), ce dernier interagit avec le centre métallique.

Tableau I.6: Décomposition de l'énergie de liaison BDE (eV) obtenue par un calcul PW91, ZORA/TZP sur les composées $[\text{Ln}^{+3}-(\text{AlMe}_4)^{-3}]$, (Ln=Lu, Y, La)

Structure	E_{Pauli}	E_{elec}	E_{str}	E_{Orb}	BDE
1a (Y)	6.51	-37.62	-31.11	-20.89	-52.00
1b (La)	5.74	-36.54	-30.80	-19.86	-50.66
1h (Lu)	5.72	-35.12	-29.40	-18.19	-47.59

Le terme énergie d'interaction orbitalaire, noté E_{orb} , traduit le caractère covalent, est se trouve stabilisant. Il provient du mélange entre orbitales moléculaires occupées et vacantes des fragments. Le terme électrostatique E_{elec} , représente quant à lui l'interaction électrostatique classique entre charges portées par les fragments ($E_{\text{elec}} < 0$).

La répulsion stérique, due à l'interaction entre orbitales moléculaires occupées des fragments, est exprimée par le terme de Pauli ($E_{\text{Pauli}} > 0$). Dans ce tableau $E_{\text{str}} = E_{\text{elec}} + E_{\text{Pauli}}$. L'énergie de liaison des fragments BDE s'exprime comme étant la somme

$$\text{BDE} = E_{\text{str}} + E_{\text{orb}}$$

Pour l'ensemble de nos composés (**1a**, **1b** et **1h**), l'énergie de liaison entre fragments BDE semble dépendre essentiellement du terme ionique E_{elec} . D'une manière générale, le terme E_{str} varie peu alors que le terme E_{orb} augmente de façon nette dans la série **1a**, **1b** et **1h**. L'énergie d'interaction des ligands dans les complexes varie peu d'un système à l'autre, et suit presque la même tendance que l'énergie électrostatique. Le complexe **1h** possède la plus faible énergie d'interaction. Les valeurs négatives des énergies BDE calculées entre les deux fragments $\text{Ln}^{+3} + (\text{AlMe}_4)^{-3}$, sont importantes.

Le rapport de l'énergie électrostatique et de l'énergie orbitaire, telles qu'obtenues par cette méthode peut donner une mesure approximative du degré de covalence dans la liaison métal-ligand [31] Dans le **Tableau I.7** le rapport $E_{\text{elec}}/E_{\text{orb}}$ indique une liaison ionique majoritaire qu'on peut bien confirmer en analysant la **Figure I.5** et la **Figure I.6**. Dans le cas des complexes **1a** et **1h** les degrés de covalence et ionique sont très semblables.

Tableau I.7: Pourcentage de l'interaction globale, électrostatique et orbitaire dans la liaison $\text{Ln}-(\text{AlMe}_4)_3$

	1a(Y)	1b(La)	1h(Lu)
%Eorb+Pauli	28	26	28
%Eelec	72	74	72

Les résultats de l'analyse énergétique sont en bon accord avec les résultats de l'analyse de Hirshfeld.

I.3.7. Energie de dissociation de la liaison La (AlMe₄)₂⁺¹-(AlMe₄)⁻¹

Afin d'analyser la nature d'interaction entre le métal (La) et les différents ligands (**Schéma I.1**), ionique ou covalent dans le complexe **1b**(La) nous reportons dans le **Tableau I.8** la décomposition de l'énergie de liaisons BDE.

La comparaison des valeurs de BDE (voir **Tableau I.8**) calculées pour les trois fragments indique que la liaison La-C est légèrement plus forte dans La(AlMe₄)⁺²-L2 (-6.72 eV) que dans La(AlMe₄)⁺²-L3 (-6.28 eV). Les énergies de liaisons BDE des fragments La(AlMe₄)⁺²-L1 et La(AlMe₄)⁺²-L2 sont presque identique avec une petite différence (0.02 eV).

Tableau I.8: Décomposition de l'énergie de liaison BDE (eV) obtenue par calcul PW91, ZORA/TZP sur les composées [La(AlMe₄)₂]⁺¹-(AlMe₄)⁻¹

	E_{Pauli}	E_{elec}	E_{str}	E_{Orb}	BDE
La(AlMe₄)⁺²-L1	3.04	-6.42	-3.32	-3.38	-6.70
La(AlMe₄)⁺²-L2	3.04	-6.43	-3.33	-3.38	-6.72
La(AlMe₄)⁺²-L3	3.33	-6.36	-3.25	-3.03	-6.28

Les résultats obtenus après fragmentations énergétiques montrent clairement que les deux ligands L1 et L2 sont stabilisés par l'état de coordination supplémentaire.

Le rapport de l'énergie électrostatique et de l'énergie orbitale, telles qu'obtenues par cette méthode peut donner une mesure approximative du degré de covalence dans la liaison métal-ligand. Dans le **Tableau I.9** le rapport E_{elec}/E_{orb} indique une liaison ionique majoritaire.

Tableau I.9 : Pourcentage de l'interaction globale attractive des interactions électrostatiques et orbitales dans la liaison La-AlMe₄

	La(AlMe ₄) ⁺² -L1	La(AlMe ₄) ⁺² -L2
%Eorb+Pauli	5	5
%Eelec	95	95

I.3.8. Calcul d'optimisation de géométrie avec contrainte

L'analyse de complexe **1b**(La) par la méthode AIM et l'analyse des orbitales moléculaires ont montré que le ligand L1 (**Schéma I.1, Figure 1.12**) est tridenté et que le centre métallique [La] possède une coordination égale à huit. Après optimisation de la géométrie sans aucune contrainte, ensuite on a fait un calcul avec contrainte sur les distances La-C1, La-C2, ces dernières sont fixées respectivement à la valeur 2.960 et 2.805Å.

L'énergie obtenue de la géométrie avec un calcul sans contrainte (**Tableau I.10**) est plus basse que l'énergie obtenue avec un calcul avec contrainte. La structure possédant le nombre de coordination égal à huit est plus stable que la structure de nombre de coordination sept.

Tableau 1.10 : L'énergie de liaison pour les deux calculs

1b(La)	Calcul avec contrainte	Calcul sans contrainte	ΔE
E (eV)	-257.7843 eV	-257.7852 eV	0.0009 eV

I.4. La méthode AIM et ses analyses

La théorie AIM [32] ("Atoms In Molecules") développée par le professeur Bader. Elle permet de rassembler ces notions et de donner une description topologique d'une molécule et plus particulièrement de ses liaisons chimiques. En particulier elle fournit une description basée sur l'étude de la densité électronique $\rho(r)$ qui peut être obtenue par des calculs de mécanique quantique ou de manière expérimentale [33,34]. La théorie AIM offre une définition permettant de caractériser une liaison chimique entre deux atomes. Cette théorie indique donc l'existence d'une liaison entre deux atomes non pas sur des critères géométriques, mais sur des critères électroniques. L'existence d'une liaison chimique entre une paire d'atomes est conditionnée par l'apparition d'un point critique de la liaison BCP [35]. Ce point est défini comme étant un minimum de densité électronique le long du chemin de liaison et un maximum dans les deux autres directions perpendiculaires.

Nous allons donc en premier lieu s'intéresser à l'application de la méthode topologique (AIM) à l'étude des liaisons Ln-ligand. Notre étude cible la caractérisation de la liaison entre les lanthanides (Y, La, Lu) et le ligand AlMe_4 et déterminer le nombre coordination.

I.4.1. Caractérisation des points critiques

On appelle Point Critique (CP en anglais) un point où la densité électronique présente une particularité topologique (maximum ou minimum).

Il existe quatre types de points critiques:

- *NCP (Nuclei Critical Point) : point critique de noyau
- *BCP (Bond Critical Point) : point critique de liaison
- *RCP (Ring Critical Point) : point critique de cycle (benzène, cyclopropane...)
- *CCP (Cage Critical Point) : point critique de cage (fullérène, cubane...)

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

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

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

Le premier chiffre (ici 3) indique que $\nabla\rho$ est égal à zéro dans les trois directions de l'espace. Le deuxième chiffre est la somme des signes de $\nabla^2\rho$ dans les trois directions de l'espace. Ainsi pour un BCP, on a deux signes négatifs et un signe positif soit $(-1) + (-1) + (1) = -1$. Il existe une équation équivalente à celle de la variance en thermodynamique qui permet de vérifier que l'on a trouvé tous les points critiques (relation de Poincare-Hopf) :

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

La localisation des BCP est plus complexe: les algorithmes de calculs se fondent sur l'approximation grossière qu'un BCP se situe entre deux noyaux puis ils examinent cette région de l'espace de manière itérative [36].

I. 4.2. Analyse des composés $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$ par la méthode AIM

L'analyse structurale des complexes $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$ aux rayons-X montre que le nombre de coordination de l'ion lanthanide est varié entre 6 et 7. Les lanthanides Y et Lu sont liés à trois groupes $\eta^2\text{-AlMe}_4$ mais l'ion La est lié à deux groupes $\eta^2\text{-AlMe}_4$ et un ligand $\eta^3\text{-AlMe}_4$. On va analyser le nombre de coordination dans les complexes **1a**(Y), **1b**(a) et **1h**(u) par la méthode AIM [25]. Les résultats de cette analyse, indiquent clairement l'existence d'un point critique (BCP) entre chaque paire d'atomes liés.

La nature de cette liaison peut être décrite par la valeur de la densité électronique, $\rho(r)$, et le laplacien de la densité électronique, $\nabla^2\rho(r)$. Ainsi, l'interaction sans partage des électrons ou de l'interaction couche fermée, que l'on trouve dans les états répulsives

des gaz nobles, les liaisons ioniques, les liaisons hydrogènes et les liaisons Van der Waals, sont caractérisées par une faible valeur de $\rho(r)$ et des valeurs de $\nabla^2\rho(r)$ positives, tandis que les valeurs élevées de $\rho(r)$ et $\nabla^2\rho(r)$ négatifs sont liées à la présence de la liaison covalente [37].

Une meilleure description peut être basée sur d'autres propriétés telles que la densité d'énergie cinétique $G(r)$, la densité d'énergie électronique totale $H(r)$, et le rapport de ces quantités à la densité électronique $\rho(r)$ [38]. Le laplacien est lié à la densité d'énergie cinétique $G(r)$ (partout positif) et à la densité d'énergie potentielle $V(r)$ (partout négatif) à chaque point [39]. Les deux propriétés montrent un comportement différent dans les différents types des liaisons et sont donc utilisées dans des analyses topologiques de complexes des métaux de transition [38].

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 [40-44] :

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

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

- ❖ la classe III, correspond à une interaction covalente pure

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

- ❖ La classe II est liée aux interactions intermédiaires

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

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. Les résultats de calcul AIM sont résumés dans le **Tableau I. 11** pour l'ensemble des complexes **1a(Y)**, **1b(La)** et **1h(Lu)**.

D'après les résultats de l'analyse AIM on observe l'existence des six points critiques pour les complexes **1a(Y)** et **1h(Lu)** **Figure I. 13**. Les BCP ont été localisés entre les atomes Ln-C. Ils sont représentés par les petites sphères rouges. On remarque que pour la liaison Ln-C les BCP sont localisés au milieu de la liaison.

Pour le complexe **1b**(La) les résultats de l'analyse AIM indique l'existence des huit points critiques **Figure I. 14** qui est vérifié par Giovanni Occhipinti et al [11] avec la méthode NBO.

La valeur du laplacien de la densité au point critique de liaison Ln-ligand $\nabla^2(\text{BCP})$ est dans tous les cas largement positive (**Tableau I. 11**) et comprise entre 0.04 et 0.11 (unités atomiques), ce qui est un indicateur d'une interaction à couche fermées (liaison ionique).

Le point critique BCP8 de liaison La-C (**Figure I. 14**) est caractérisé par de valeur relativement basse de la densité électronique $\rho(r)$, de valeur positive du laplacien $\nabla^2\rho(r)$ et de valeur positive de $H(r)$. Ces paramètres; selon le classement de Espinosa et al correspondent à la liaison de type ionique.

Le BCP6 La-C (**Figure I. 13**) est caractérisé par une valeur de la densité électronique $\rho(r)$ valent 0.021 et des valeurs de laplacien $\nabla^2\rho(r)$ de 0.049, ces valeurs indiquent une liaison ionique.

Tableau I. 11 : Les propriétés topologiques (en unité atomique) aux niveaux des points critiques BCP de complexes **1a**, **1b** et **1h**

Complexes	Points Critiques	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$	$ V /G$	$H(\mathbf{r})$
1a(Y)	BCP1	0.0376	0.1048	1.0900	-0.0026
	BCP2	0.0377	0.1047	1.0918	-0.0026
	BCP3	0.0374	0.1042	1.0897	-0.0026
	BCP4	0.0374	0.1042	1.0892	-0.0025
	BCP5	0.0376	0.1048	1.0897	-0.0026
	BCP6	0.0377	0.1047	1.0917	-0.0026
1b(La)	BCP1	0.0323	0.0764	1.0928	-0.0020
	BCP2	0.0323	0.0767	1.0918	-0.0019
	BCP3	0.0253	0.0576	1.0476	-0.0007
	BCP4	0.0266	0.0600	1.0593	-0.0009
	BCP5	0.0210	0.0492	1.0044	-0.0369
	BCP6	0.0350	0.0909	1.0913	-0.0023
	BCP7	0.0350	0.0913	1.0900	-0.0023
	BCP8	0.0189	0.0452	0.9916	0.0633
1h(Lu)	BCP1	0.0428	0.1145	1.1671	0.0057
	BCP2	0.0431	0.1151	1.1689	-0.0059
	BCP3	0.0430	0.1151	1.1683	-0.0058
	BCP4	0.0430	0.1151	1.1683	-0.0058
	BCP5	0.0428	0.1145	1.1672	0.0057
	BCP6	0.0431	0.1152	1.1689	-0.0059

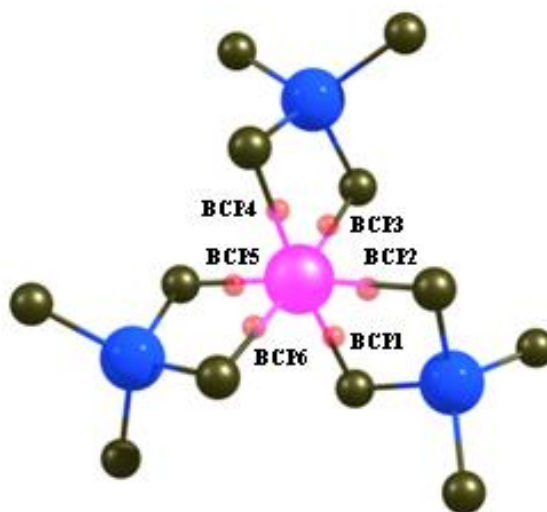


Figure I.13: Structure de complexe $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$ ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Lu}$)
Les points critiques de liaisons sont figurés par des points rouges

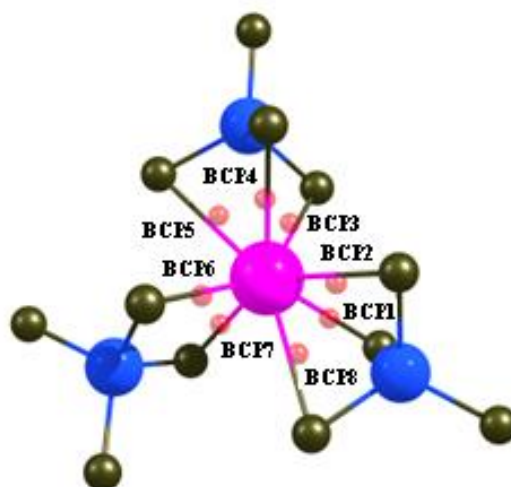


Figure I.14: Structure de complexe $\text{La}(\text{AlMe}_4)_3$
Les points critiques de liaisons sont figurés par des points rouges

I. 5. Les propriétés optiques

Les propriétés photophysiques et photochimiques des complexes homoliptiques peuvent être révélées par des études théoriques. Le choix de la stratégie de calcul est la partie la plus délicate. En principe, la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT : Time Dependent Density Functional Theory) [45-47] est une méthode de choix pour calculer les propriétés de réponse des molécules, pour des perturbations dépendantes du temps. Deux quantités en rapport avec le spectre UV-visible sont accessibles à partir des calculs TDDFT, l'énergie de chaque transition électronique et la force d'oscillateur correspondante. Grâce à ces deux données, les spectres UV- visible sont ensuite simulés.

I. 5.1. Domaine spectral

Dans une molécule, les transitions électroniques ont lieu dans la région de l'ultraviolet (400-10 nm environ) et du visible (800-400 nm) figure I.15.

Proche IR	1000 nm (10 000 cm ⁻¹)
visible	800 nm - 400 nm
*Rouge	700 nm
*Orangé	620 nm
*Vert	530 nm
*Bleu	470 nm
*Violet	420 nm
Proche UV	400-200 nm
UV-lointain	200 nm - 10 nm

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.

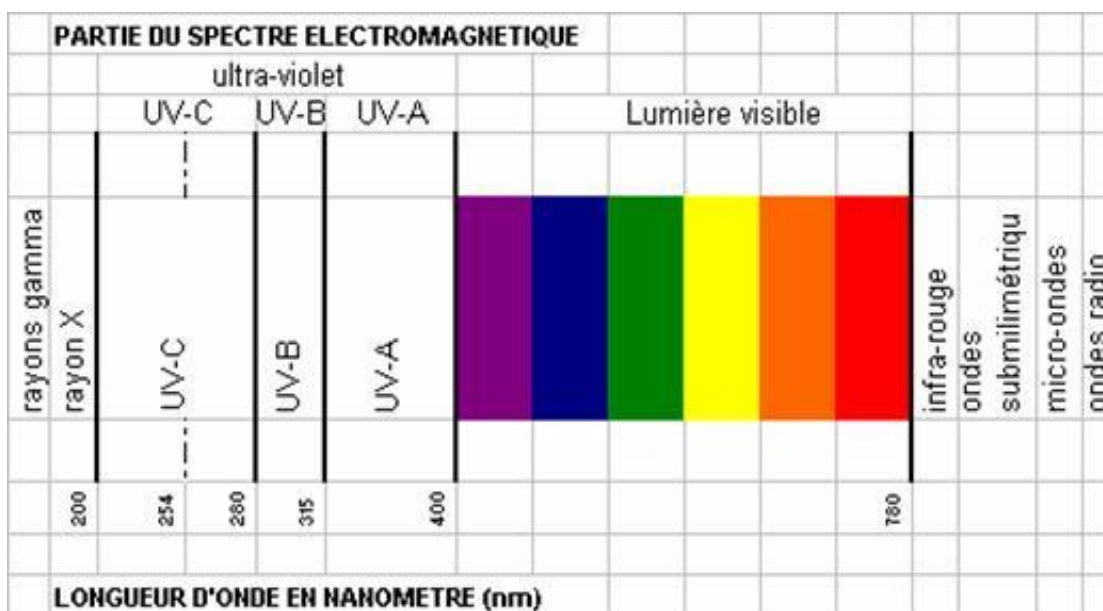


Figure I.15 : Domaine de l'UV et du visible entre 200 et 780 nm

I. 5.2. Effet de l'environnement sur les transitions

***Terminologie :**

Groupe ment chromophore : groupe ment insaturé covalent responsable de l'absorption.

Groupe ment auxochrome : groupe ment 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.

Effet bathochromique : déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes.

Effet hypsochrome : déplacement des bandes d'absorption vers les courtes longueurs d'onde.

Effet hyperchromique : augmentation de l'intensité d'absorption (contraire = hypochromique).

Effet hypochrome : diminution de l'intensité d'absorption.

Ces effets sont illustrés sur la figure suivante :

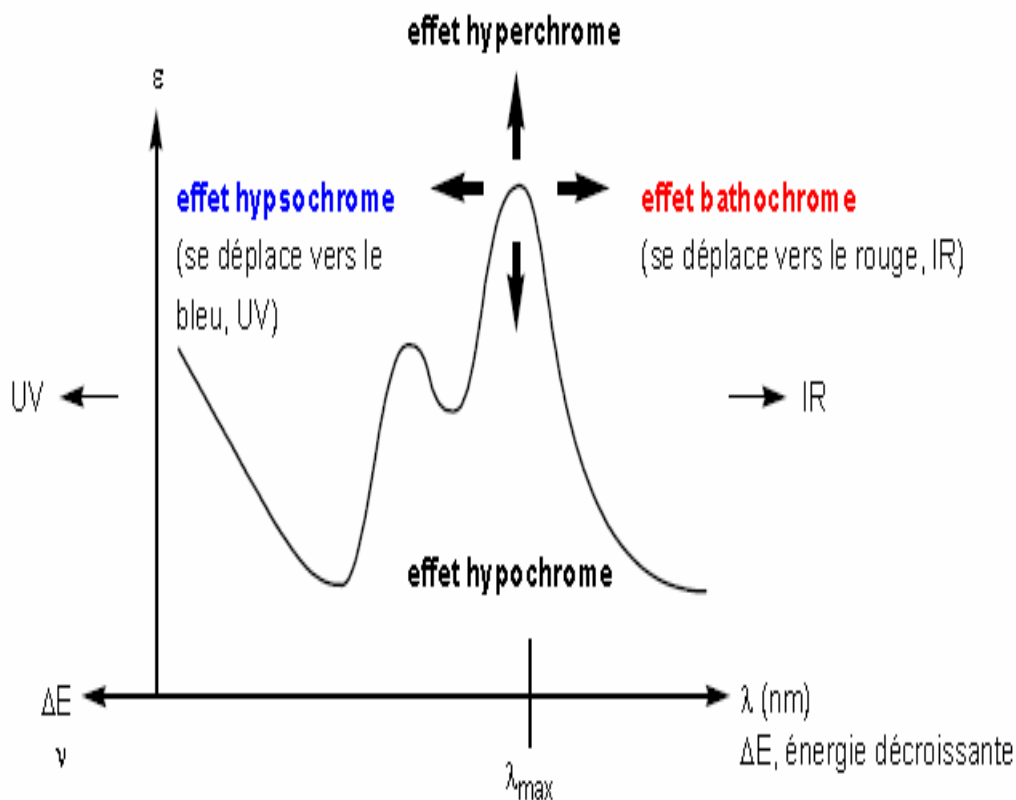


Figure I.16 : Les différentes propriétés des spectres UV-visible

I.5.3. UV/ vis spectroscopie

L'étude théorique des spectres électroniques des **1a**(Y), **1b**(La) et **1h**(Lu), a été effectuée au moyen de la TDDFT. Les principales transitions électroniques singulet-singulet, les longueurs d'ondes, les forces de l'oscillateur, les compositions, les transitions et les caractères d'excitation sont données dans le **Tableau II.12**. Les spectres simulés UV-visible calculés pour **1a**(Y), **1b**(La) et **1h**(Lu) sont visualisés sur la **Figure I.17**, seules les transitions ayant des valeurs de force de l'oscillateur plus grandes que 0.0005 unité atomique de l'oscillateur sont données dans le **Tableau II.12**. En outre, nous concentrons notre discussion sur les transitions prédominantes en pourcentage. Les **Figures I.18, I.19, I.20** montrent les orbitales frontières les plus représentatives dans les états fondamentaux.

Le spectre UV- visible des complexes **1a**(Y), **1b**(La) et **1h**(Lu) obtenu par des calculs théoriques au moyen de la méthode TD-DFT employant le modèle de potentiel SAOP (the statistical average of orbital potentials).

Les trois composés absorbent intensivement dans l'ultra-violet, le domaine s'étale entre 180 nm et 290 nm. La transition HOMO-LUMO de **1b**(La) est fortement bathochromiquement décalée par rapport aux complexes **1a**(Y) et **1h**(Lu), cela est lié à la faible valeur du gap (HOMO-LUMO) de **1b**(La).

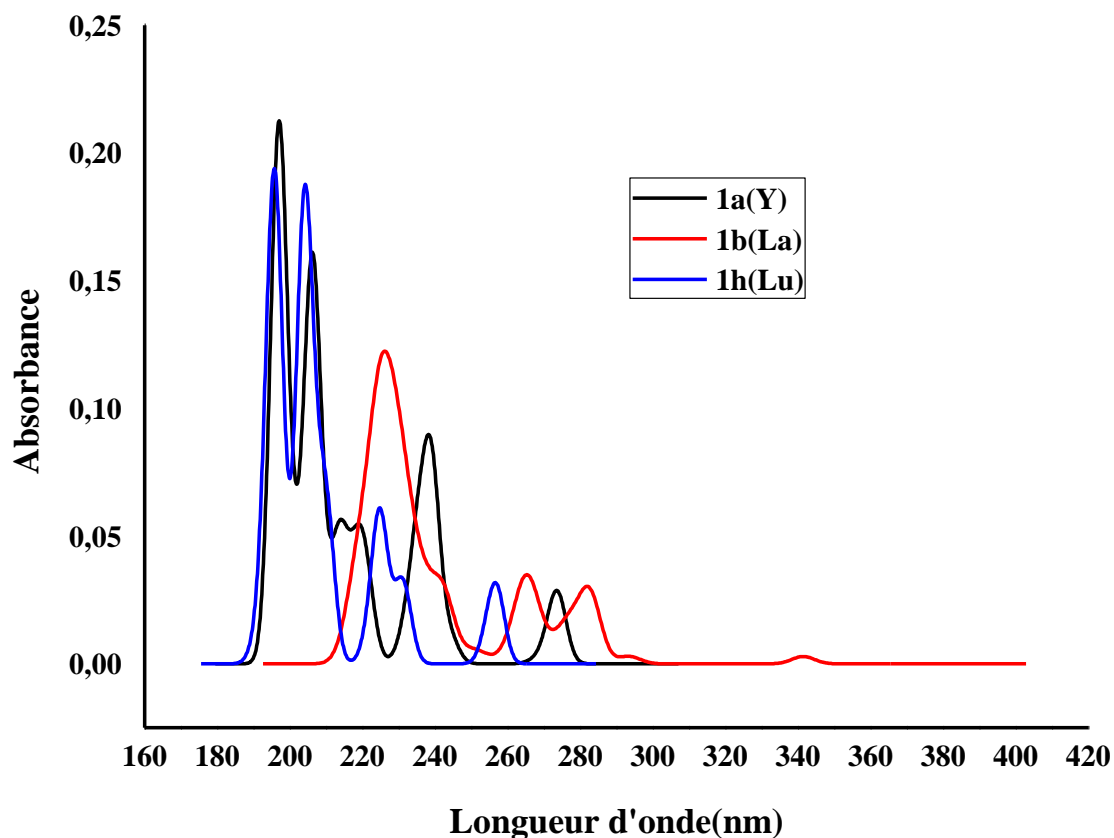


Figure I.17 : Spectres d'absorptions UV-visible des complexes **1a**, **1b** et **1h**

Tableau I.12: Configurations électroniques de transition et forces d'oscillateur (f) pour les transitions optiques des bandes d'absorption dans la région visible et UV pour **1a**, **1b** et **1h**.

λ (nm)	f	Composition%	Transition	Caractère
1a(Y)				
274.65	0.0037	(96.2%)	HOMO \rightarrow LUMO	LMCT
273.95	0.0123	(48.8%)	HOMO-1 \rightarrow LUMO	LMCT
238.83	0.0354	(53.6%)	HOMO-5 \rightarrow LUMO +1	LMCT
220.60	0.0080	(98.8%)	HOMO-1 \rightarrow LUMO +5	LMCT
213.72	0.0232	(99.1%)	HOMO-3 \rightarrow LUMO +3	ICT
206.90	0.0008	(73.3%)	HOMO \rightarrow LUMO +8	ICT
197.25	0.0239	(56.3%)	HOMO \rightarrow LUMO +9	ICT
1b(La)				
341.42	0.0028	(99.9%)	HOMO \rightarrow LUMO	LMCT
282.51	0.0275	(97.2%)	HOMO-1 \rightarrow LUMO	LMCT
265.52	0.0229	(91.7%)	HOMO-4 \rightarrow LUMO	LMCT
242.06	0.0249	(89.1%)	HOMO-2 \rightarrow LUMO +1	LMCT
227.56	0.0005	(62.8%)	HOMO-2 \rightarrow LUMO +4	LMCT
1h(Lu)				
257.27	0.0112	(78.8%)	HOMO \rightarrow LUMO	LMCT
257.08	0.0093	(87.0%)	HOMO \rightarrow LUMO +1	LMCT
257.07	0.0266	(92.7%)	HOMO-5 \rightarrow LUMO	LMCT
204.70	0.0820	(86.7%)	HOMO-6 \rightarrow LUMO +3	ICM
196.32	0.0683	(97.3%)	HOMO \rightarrow LUMO +9	ICM

Les pics d'absorption correspondant aux transitions HOMO→LUMO, avec des intensités faibles, se situent à des énergies inférieures, vers 341 nm, 275 nm et 257 nm à force d'oscillateur $f = 0.0028$, 0.0037 et 0.0112 pour les composés **1b**(La), **1a**(Y) et **1h**(Lu) respectivement, les transitions qui les constituent correspondent à des transferts de charge des orbitales localisées sur le ligand AlMe₄ vers des orbitales situées sur le métal.

On remarque que toutes les transitions principales qui constituent ces spectres sont associées à un transfert de charge du ligand vers le métal, la rétrodonation du métal au ligand n'est observée dans aucun composé.

Pour le complexe **1a**(Y), le spectre enveloppe sept excitations dans la région 180 nm à 290 nm (**Tableau II.12**) dont quatre sont à force d'oscillateur élevée (0.0123 , 0.0354 , 0.0232 et 0.0239) attribuées aux maxima d'absorption situés à 274, 238, 214 et 197 nm. La première excitation correspond à la transition HOMO-1 vers la LUMO indiquant un transfert de charge du ligand vers le métal (LMCT) avec un taux de participation de 49%. La deuxième excitation correspond à une transition de la HOMO-5 vers la LUMO indiquant un transfert de charge ligand métal (LMCT) avec un taux de participation de 54%. La troisième excitation correspond à une transition de la HOMO-3 à LUMO+3 indiquant un transfert intra charge (ICT) avec un taux de participation de 99%. La quatrième excitation correspond à une transition HOMO à LUMO+9 indiquant un transfert intra charge avec un taux de participation de 56%.

Le spectre UV- visible du complexe **1b**(La) est caractérisé par cinq bandes d'absorption ; trois bandes intenses et deux autres de plus faibles intensités. La première bande centrée à 283 nm est la plus intense. Cette transition s'établit du ligand vers le métal c'est une transition HOMO-1 à LUMO (97%) et correspond à une transition de transfert de charge du ligand au métal. La deuxième bande est importante centrée à 266 nm et absorbe relativement à une énergie élevée dans la région de l'ultra violet, est moins intense que la première bande, correspond à la transition HOMO-4 à LUMO (92%).

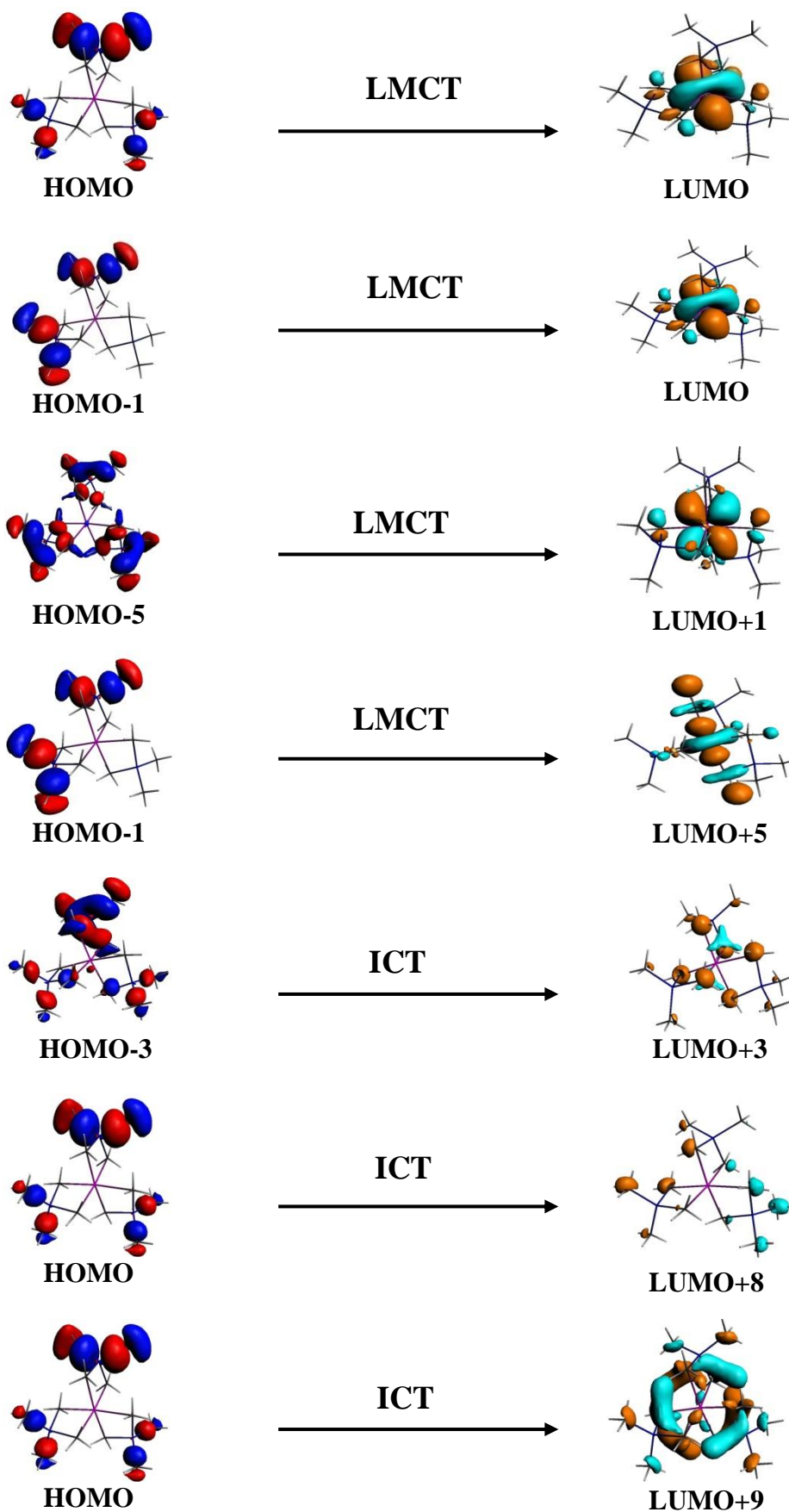


Figure I.18: Orbitales frontières responsables des principales transitions d'excitation calculées du complexe **1a(Y)**

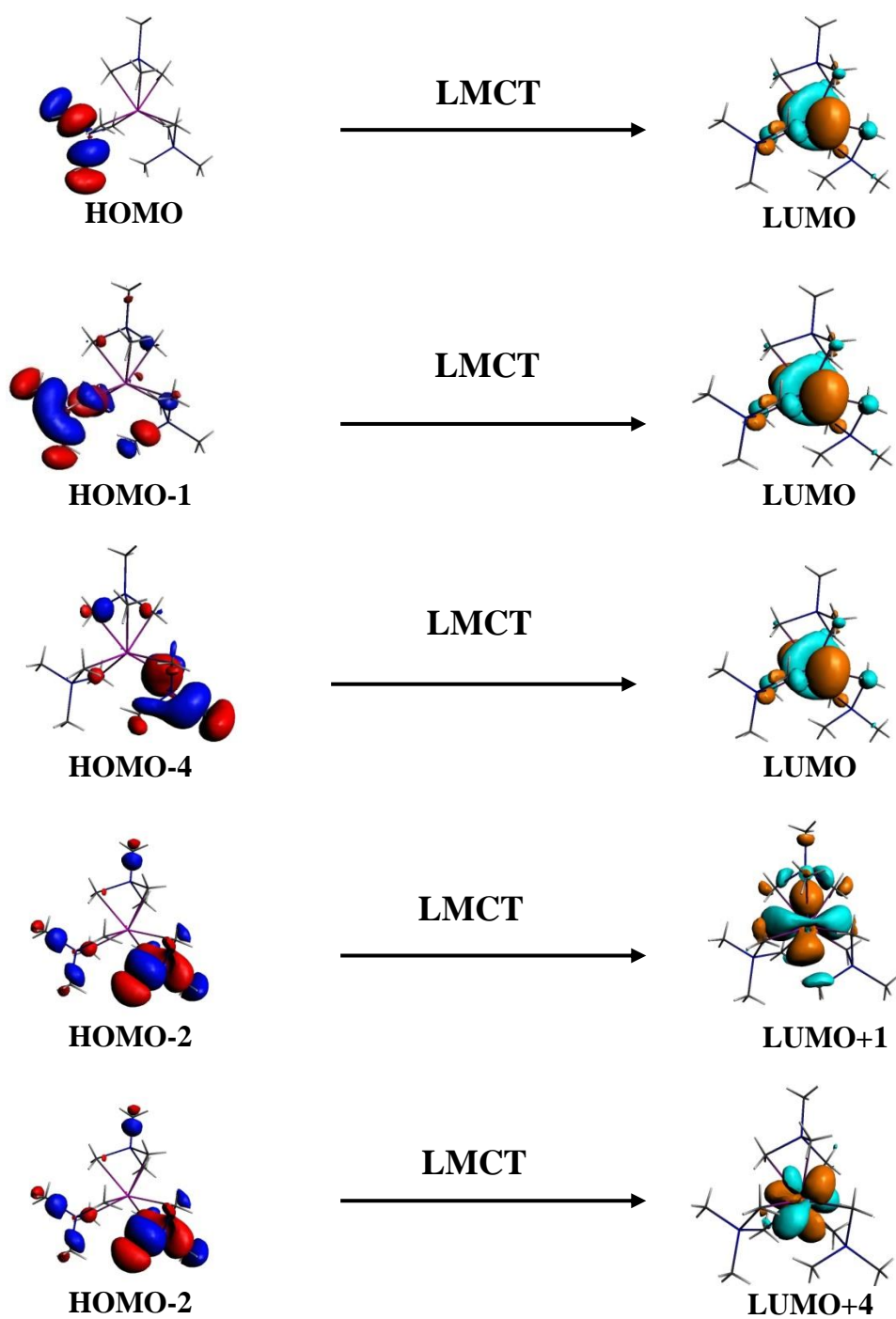


Figure I.19 : Orbitales frontières responsables des principales transitions d'excitation calculées du complexe **1b(La)**

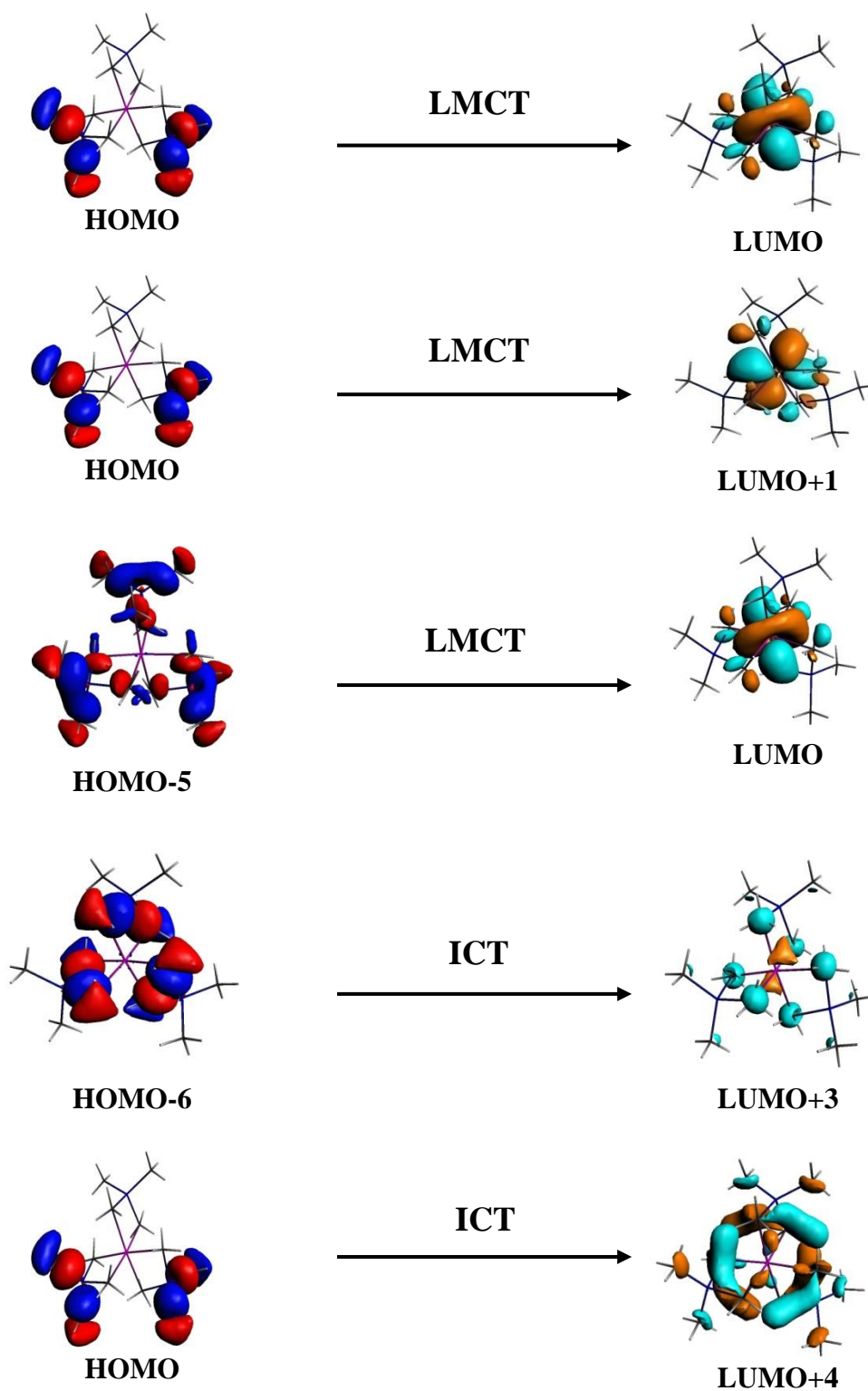


Figure I.20 : Orbitales frontières responsables des principales transitions d'excitation calculées du complexe **1h**(Lu)

La troisième bande centrée à 242 nm absorbe à l'énergie la plus élevée, est plus intense que la deuxième bande. On remarque que toutes les transitions qui constituent ce spectre sont associées à un transfert de charge ligand métal.

Presque les mêmes excitations sont observées pour le spectre de **1h**(Lu), mais avec des intensités différentes. Le premier pic d'absorption de ce spectre se situe à 257 nm à force d'oscillateur 0.0266 et correspond à une transition HOMO-5 à LUMO indiquant un transfert de charge ligand métal. Le deuxième pic à 205 nm et à force d'oscillateur 0.0820 relatif à une transition HOMO-6 à LUMO+3 et à un transfert intra charge. Le troisième pic à 196 nm et à force d'oscillateur 0.0683 correspond à une transition HOMO à LUMO+9 indiquant un transfert intra charge.

I.6. Conclusion

Les calculs DFT entrepris dans le cadre de la méthode relativiste ZORA/TZP/ (PBE/PW91) sur les composés **1a**(Y), **1b**(La) et **1h**(Lu).

- La comparaison entre les résultats de calcul d'optimisation par les deux fonctionnelles PBE, PW91 montre que : la fonctionnelle PW91 est la plus adéquate à l'étude structurale et électronique de nos composés.
- Toutes les molécules sont stables et ne présentent aucune fréquence imaginaire.
- La perte de deux électrons pour le composé **1b**(La) engendre un écart énergétique HOMO/LUMO égal à 0,55eV et traduit une stabilité acceptable.
- Le point le plus important est celui obtenu par l'analyse AIM qui montre le nombre de coordination entre le métal et le ligand dans le complexe **1b**(La) égal à 8 contrairement aux données expérimentales qui indiquent l'existence du nombre de coordination égal à 7.
- L'analyse AIM et la décomposition énergétique indiquent une forte liaison ionique Ln-(AlMe₄) avec une contribution covalente, la plus forte est obtenue avec **1a**(Y) et **1b**(La).
- La TDDFT montre que l'intensité des transitions est liée au métal.
- Les transitions HOMO/LUMO présentent un déplacement bathochromique.

I.7. Références:

- [1] C. C. Hinckley, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5160.
- [2] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **1976**, *32*, 751.
- [3] G. R. Choppin, E. N. Rizkalla, In Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths; Vol 18. Lanthanides/ Actinides Chemistry, Gschneider, K. A. Jr. Eyring, L. Choppin, G. R and Lander, G.H. *Elsevier Science, chap . 1994*, 128.
- [4] a) The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements; 3rd ed.; Morss, L. R. Edelstein, N. Fuger, J. Katz, *J. Eds. Springer. Dordrecht, The Netherlands, 2006*. (b) Ephritikhine. M, *Dalton Trans.* **2006**, 2501.
- [5] E. A. Quadrelli, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 167.
- [6] K. S. Pitzer, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 271.
- [7] G. R. J. Choppin, *Less.-Common Met.* **1984**, *100*, 141.
- [8] J-C. G. Bünzli, G. R. Choppin, Chemical Properties of the Rare Earth Elements, *Elsevier. Amsterdam. 1989*, 1.
- [9] W. J. Evans, R. Anwander, and J. W. Ziller, *Organometallics.* **1995**, *14*, 1107.
- [10] M. Zimmermann, N. Å. Frøystein, A. Fischbach, P. Sirsch, H. M. Dietrich, K. W. Törnroos, E. Herdtweck, and R. Anwander , *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8784.
- [11] G. Occhipinti, C. Meermann, H. M. Dietrich, R. Litlabø, F. Auras, K. W. Törnroos, C. Maichle-Mössmer, V. R. Jensen, and R. Anwander, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6323.

- [12] (a) E. J. Baerends, D. E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.* **1973**, 2, 41. (b) L. Versluis, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 322. (c) G. te Velde, E. J. Baerends, *J. Comput. Phys.* **1992**, 99, 84. (d) E. van Lenthe, J. G. Snijders, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 6505. (e) E. van Lenthe, A. E. Ehlers, E. J. Baerends, *J. Chem Phys.* **1999**, 110, 8943.
- [13] W. Kutzelnigg, W. Klopper, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 1985.
- [14] (a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1986**, 84, 4524. (b) A. D. Becke, *Phys. Rev. A.* **1988**, 38, 3098. (c) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B.* **1986**, 33, 8882. (d) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B.* **1986**, 33, 7406. (e) J. P. Perdew. *Phys. Rev. B.* **1986**, 33, 8822.
- [15] M. Kohout, program DGrid, Version 4.3, **2008**.
- [16] Chemcraft, release 1.4, <http://www.chemcraftprog.com/>.
- [17] M. Gruning, O. V. Gritsenko, S. J. A van Gisbergen, E. J. Baerends, *J.Chem.Phys.* **2001**,114, 652.
- [18] S. Lakehal, N. Ouddai, D. Hannachi, M. Bououdina, *Journal of Quantum Chemistry.* **2012**, 9, 1.
- [19] S. Lakehal, N. Ouddai, *J. Rare Earths.* **2010**, 28, 161.
- [20] H. Bennaceur, N .Ouddai, *J. Chem. Pharm. Res.* **2014**, 6, 18.
- [21] P. Cimino, R. Improta, G. Bifulco, R. Riccio, L. Gomez-Paloma, V. Barone, *J. Org.Chem.* **2004**, 69, 2816.
- [22] P. Parr, G. Pearson, R. G, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7512.

- [23] H. Chermette, *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 129.
- [24] R. G. Parr, W. Wang, *Density Theory for atoms and Molecules*, Oxford University Press: Oxford, **1989**.
- [25] R. G. Parr, L. Szentpaly, S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1922.
- [26] P. Perez, L. R. Domingo, M. J. Aurell, R. Contreras, *Tetrahedron*. **2003**, *59*, 3117.
- [27] P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1793.
- [28] D. Manna, K. T. Ghanty, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 11060.
- [29] P. K. Chattaraj, B. Maiti, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2705.
- [30] R. G. Pearson, Stroudsburg, PA: Dowden, Hutchinson & Ross., **1973**.
- [31] M. Lein, A. Szabo, A. Kovacs, G. Frenking, *Faraday Discuss.* **2003**. *124*. 365.
- [32] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules - A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1990**.
- [33] A. Bentien, A. E. C. Palmqvist, J. D. Bryan, S. Lattner, G. D. Stucky, L. Furenlid, B. B. Iversen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3613.
- [34] Coppens, P. *X-ray charge densities and chemical bonding*, Oxford University Press, Oxford, **1997**.
- [35] a) P. L. A. Popelier, G. Logothetis, *J. Organomet. Chem.* **1998**. 555, 101. (b) T.S. Thakur, G.R. Desiraju, *J. Mol. Struct. Theochem.* **2007**. 810, 143.
- [36] E. Derat, thèse doctorat, Étude théorique de la formation et de la réactivité de complexes organométalliques à base de zirconium, l'Université de de Reims Champagne-Ardenne, **2004**.

- [37] S. Lakehal, thèse doctorat, Etude théorique des propriétés et de la structure électronique de composés de l'ytterbium, mono et bimétalliques, l'Université de Batna, **2013**.
- [38] I.V. Novozhilova, A.V.Volkov, P. Coppens, *Inorganic Chemistry*. **2004**, *43*, 2299.
- [39] a) P. Macci, A. Sironi, *Coord. Chem. ReV.* **2003**, *383*, 238. b) E. Espinosa, I. Alkorta, J. Elguero, E. Molins, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 5529. c) S. Mebs, J. Henn, B. Dittrich, C. Paulmann, P. Luger, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113*, 8366.
- [40] D. Marabello, R. Bianchi, G. Gervasio, F. Cargnoni, *Acta Cryst A*. **2004**. *60*. 494.
- [41] R. F. W. Bader, H. Essén, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 1943.
- [42] A. Espinosa, L. Alkorta, J. Elguero, E. Molins, *J. Chem. Phys.* 2002. *117*, 5529.
- [43] A. N. Egorova, V. G. Tsirelson, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. **2006**, *51*, 941.
- [44] B. Carles, M. Costas, J. M. Poblet, M. Rohmer et al, *Inorg. Chem.* **1996**. *35*, 298.
- [45] K. Fukui, *Theory of Orientation and Stereoselection*, Springer, Berlin. **1970**.
- [46] M. E. Cassida, H. Chermette, D. Jacquemin, *J. Mol. Struct. : THEOCHEM*, **2009**, *914*, 1.
- [47] M. E. Cassida, *J. Mol. Struct. : THEOCHEM*. **2009**, *914*, 3.

Chapitre II

Approche théorique des complexes

half-Sandwichs Bis

(triméthylaluminium) des

Lanthanides de type

$[Ln(AlMe_4)_2 Cp^R]$, $Ln = (Lu, Y, La)$ et

$Cp^R = (1,3-(Me_3Si)_2C_5H_3, C_5Me_5)]$

II. 1. Introduction

La chimie organométallique des lanthanides a connu un formidable développement au cours des 30 dernières années [1-4]. Les premiers complexes lanthanidocène ont été synthétisés en 1954 par Wilkinson et Birmingham (**Figure II.1**) [5]

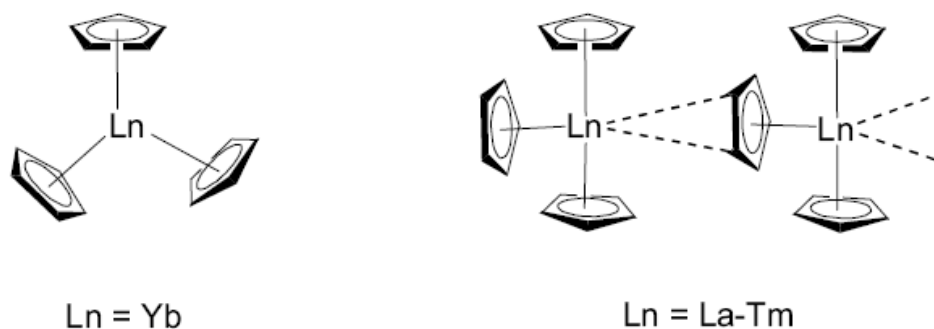


Figure II.1 : Le premier complexe lanthanidocène

Les complexes half-sandwichs (demi-sandwichs), appelés aussi (les hémimétalloènes) suscitent un grand intérêt en raison de propriétés catalytiques exceptionnelles [6-9] mais cet intérêt est amoindri par la difficulté de leur synthèse [10]. En effet ce type de complexe subi des réactions avec les éléments lourds de la série des lanthanides [11] et par fois même en présence de ligands encombrant [12,13].

Le ligand cyclopentadiényle Cp a été utilisé afin d'obtenir des complexes sandwichs [14] ou des complexes half-sandwichs [15] (voir **Figure II.2**). L'utilisation du ligand cyclique conjugué de type C_nH_n ($n = 5$) a permis de stabiliser les états d'oxydations élevés des ions lanthanides Ln^{+3} [16]. Les ligands Cp sont plutôt des ligands auxiliaires (observateurs) et normalement ne participent pas dans les réactions parce qu'ils sont fortement liés au métal. Mais leurs propriétés électroniques et stériques influencent la réactivité du composé de façon significative. Par exemple, les composés du ligand Cp* (C_5Me_5) sont plus solubles et plus stables.

L'un des premiers complexes half-sandwich de lanthanides synthétisés en 1998, fut celui du composé de l'ytterbium $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Yb}(\mu\text{-OC}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O})]_2(\mu\text{-THF})(\text{THF})$ par Qiancai Liu et Mengxian [17].

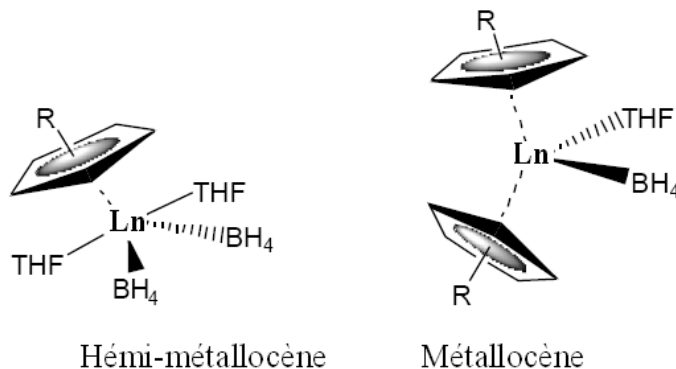


Figure II.2 : Complexes Borohydrures de lanthanides porteurs de ligands de type Cp^{R}

Récemment, Melanie Zimmermann et collaborateurs ont synthétisé une série de complexes half-sandwichs des lanthanides du type $[\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2\text{Cp}^{\text{R}}]$ [18]. Le complexe $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2\text{Cp}^{\text{R}}$ a été préparé par voie de synthèse [19] selon le **Schéma II.1**. La réaction d'un équivalent de complexe homoléptique $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$ ($\text{Ln} = \mathbf{1a}(\text{Y}), \mathbf{1e}(\text{La})$ et $\mathbf{1h}(\text{Lu})$) [20] (étudié dans le chapitre I), avec un équivalent de substitué cyclopentadiène HCp^{R} ($\text{Cp}^{\text{R}} = 1,3\text{-}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_5\text{H}_3$ et C_5Me_5) [21], dans l'hexane à température ambiante donne le complexe half-sandwich (hémimétallocène) $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2\text{Cp}^{\text{R}}$ d'un nouveau type, stable. Cette stratégie peut être appliquée de façon avantageuse pour générer in situ des catalyseurs permettant la polymérisation contrôlée de l'isoprène [18, 22,23].

Les précatalyseurs $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2\text{Cp}^{\text{R}}\{\mathbf{2a}(\text{Lu}), \mathbf{2b}(\text{Y}), \mathbf{2e}(\text{La}), \mathbf{5a}(\text{Lu}), \mathbf{5b}(\text{Y})$ et $\mathbf{5e}(\text{La})\}$, en solution dans un solvant hexane et activés par un cocatalyseur ($[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, ou $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$, peuvent être actifs en catalyse de polymérisation.

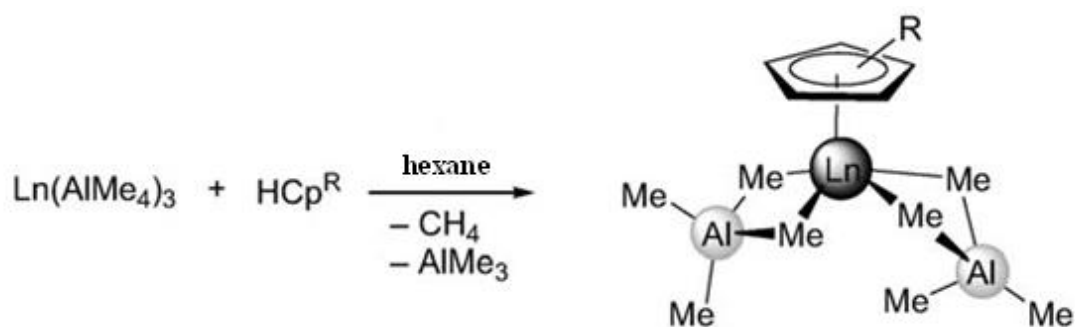


Schéma II.1 : Synthèse des complexes $[Ln(AlMe_4)_2Cp^R]$: ($Ln=Lu, Cp^R=[1,3-(Me_3Si)_2C_5H_3]$ (**2a**) ; $Ln=Y, Cp^R=[1,3-(Me_3Si)_2C_5H_3]$ (**2b**) ; $Ln=La, Cp^R=[1,3-(Me_3Si)_2C_5H_3]$ (**2e**) ; $Ln=Lu, Cp^R=[C_5Me_5]$ (**5a**) ; $Ln=Y, Cp^R=[C_5Me_5]$ (**5b**) ; $Ln=La, Cp^R=[C_5Me_5]$ (**5e**).

Le cocatalyseur est une espèce chimique utilisée dans de nombreuses réactions catalytiques pour activer le précurseur d'un catalyseur. Après l'étape d'activation, sa présence dans le milieu réactionnel peut lui conférer différents rôles. Par exemple, le cocatalyseur peut faciliter la solubilisation de l'espèce active et intervenir comme contre-ion. La force de coordination entre l'espèce active et le cocatalyseur devient alors un paramètre important de l'activité catalytique [24].

Nous nous sommes intéressés à la série de complexes **2a**(Lu), **2b**(Y) et **2e**(La) et **5a**(Lu), **5b**(Y) et **5e**(La), l'analyse de leur structure, la connaissance de leur réactivité, ainsi qu'à leurs applications dans des procédés de catalyse de polymérisation ; sont les points importants de notre projet de recherche.

L'approche théorique de ces complexes réalisée au moyen de calculs quantiques en utilisant la méthode DFT dans sa formulation relativiste ZORA [25]. La DFT est un outil efficace pour la détermination d'arrangements structuraux de molécules organométalliques [26-30]. Tous les calculs ont été réalisés en phase gaz, en utilisant le pseudopotentiel à cœur moyen. Notons qu'aucune investigation théorique générale et systématique n'a été entreprise sur ces complexes.

Afin de compléter notre étude nous avons entrepris une étude des propriétés optiques des complexes half-sandwichs des lanthanides **2a**(Lu), **2b**(Y) , **2e**(La) et **5a**(Lu), **5b**(Y) et **5e**(La), en utilisant la TD-DFT (Time-Dependent Density Functional Theory). Nous nous intéressons aux propriétés des états excités des ces complexes.

II.2. Méthodologie et détails de calculs en DFT

Les calculs ont été effectués en utilisant la méthode DFT en incluant les corrections relativistes au moyen de l'hamiltonien ZORA (Zero-Order Regular Approximation) [25]. Ces calculs DFT/ZORA ont été réalisés moyennant le code ADF version 2012.01 [26], développé par Baerends et al [27]. La corrélation électronique a été traitée au sein de l'approximation du gradient général avec la fonctionnelle de Perdew et Wang PW91 [28]. La base des orbitales de valence de Slater triple- ξ (STO) augmentée d'un jeu de fonctions de polarisation a été utilisée pour tous les atomes.

Enfin, les géométries moléculaires et les orbitales moléculaires ont été calculées et dessinées par les sous programmes ADF view [29] et MOLEKEL 4.3 [30-32]. Le programme DGrid / Basin [33] a permis l'ensemble des calculs AIM et Le programme Chemcraft 1.4 [34] a été utilisé pour la représentation des points critiques. Les transitions électroniques ont été calculées à l'aide de l'approche TDDFT [35,37] utilisant la fonctionnelle SAOP.

II.3. Analyse géométrique et structurale

L'optimisation des géométries sans contrainte de symétrie confirme l'arrangement structural C_s pour les complexes **2a**(Lu), **2b**(Y) et **2e**(La) et aucune symétrie n'est obtenue pour **5a**(Lu), **5b**(Y) et **5e**(La). Les paramètres structuraux des complexes étudiés (**Schéma II.2**) obtenus suite à une optimisation géométrique en fonctionnelles GGA : PW91, avec la base TZP sont reportés dans le **Tableau II.1**.

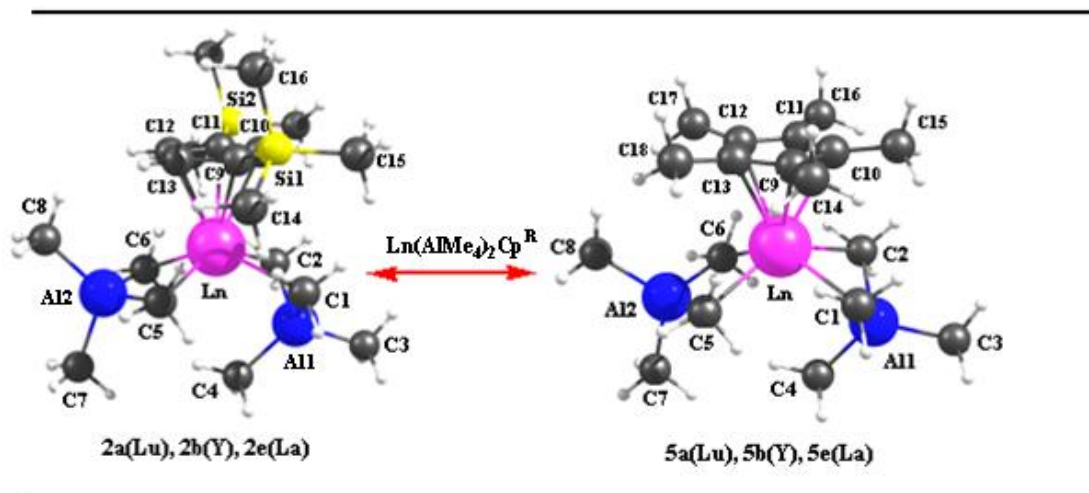


Schéma II.2

Les distances les plus importantes des géométries optimisées en DFT pour les différents complexes étudiés sont rassemblées dans le tableau 1 accompagnées de quelques valeurs expérimentales pour comparaison. Un bon accord entre théorie et expérience est observé en général. Il apparaît que les calculs surestiment les distances métal-carbone (Ln-C_1 , Ln-C_2 , Ln-C_5 et Ln-C_6) elles sont respectivement plus longues de : 0.084 Å, 0.012 Å, 0.101 Å, 0.029 Å, 0.072 Å, 0.047 Å, 0.046 Å, 0.102 Å et 0.098 Å, 0.056 Å et 0.063 Å que celles obtenues par diffraction aux rayons X. Cette surestimation n'affecte pas le résultat du calcul puisque elle reste dans l'intervalle des valeurs trouvées dans des travaux antérieurs réalisés sur d'autres complexes organolanthanides.

Les distances calculées Ln-Cp et Ln-Cg (distance lanthanide-centroïde), Ln-Al , Ln-C (**Tableau II.1**) augmentent avec le rayon ionique dans la série [38], $\text{La} > \text{Y} > \text{Lu}$.

Comme attendu, la distance C-C calculée dans le complexe est supérieure à celle observée dans l'anion cyclopentadiényle libre qui est de 1.38 Å.

Les angles de liaison calculés (voir **Tableau II.1**) sont également en très bon accord avec les distances expérimentales, bien que présentant une légère surestimation de 1°. L'angle de torsion θ dans les complexes $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2\text{Cp}^{\text{R}}$ (voir **Schéma II.3**, **Tableau II.2** et **Figure II.3**) varie de 75° à 88° et diminue avec l'augmentation des rayons ioniques des ions lanthanides $2\text{e} < 2\text{b} < 2\text{a}$ et $5\text{e} < 5\text{b} < 5\text{a}$.

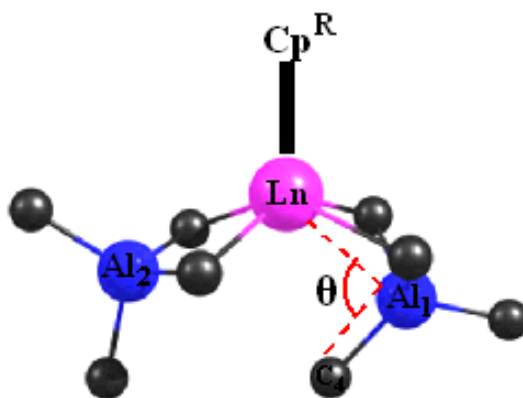


Schéma II.3

Tableau II.1 : Principaux paramètres structuraux calculés pour les complexes Ln(AlMe₄)₂Cp^R / les valeurs en gras correspondent aux valeurs cristallographiques

longueurs de liaisons(Å)										
	Ln-(Cp)	Ln-Cg	Ln-C ₁	Ln-C ₂	Ln-C ₅	Ln-C ₆	Ln...C ₄	Ln-Al ₁	Ln-Al ₂	C-C
2a(Lu)	2.627-2.648	2.34	2.647	2.647	2.529	2.529	3.461	2.941	3.047	1.427
	2.580(2)–2.596(1)	2.29	2.563(1)	2.563(1)	2.517(1)	2.517(1)	3.492(2)	2.913(5)	3.029(5)	1.424
2b(Y)	2.681-2.697	2.39	2.725	2.725	2.589	2.589	3.271	2.949	3.103	1.427
	2.620(3)–2.641(2)	2.34	2.624(2)	2.624(2)	2.560(2)	2.560(2)	3.302(3)	2.913(9)	3.078(1)	1.419
2e(La)	2.849-2.859	2.58	2.909	2.909	2.732	2.732	3.214	3.069	3.276	1.426
5a(Lu)	2.633-2.636	2.33	2.644	2.644	2.547	2.548	3.503	2.943	3.094	1.428
	2.566(3)-2.603(3)	2.28	2.572(3)	2.597(3)	2.501(3)	2.501(3)	3.447	2.913(9)	3.061(9)	1.414
5b(Y)	2.684-2.689	2.39	2.731	2.722	2.610	2.608	3.260	2.939	3.152	1.428
5e(La)	2.831-2.845	2.56	2.904	2.892	2.763	2.757	3.247	3.075	3.319	1.427
	2.753(2)-2.801(3)		2.802(4)	2.794(3)	2.707(3)	2.694(3)	3.140(3)	3.014(9)	3.268(9)	
angles(°)										
	Al ₁ -Ln-Al ₂	C ₁ -Ln-C ₂	C ₅ -Ln-C ₆		C ₁ -Al ₁ -C ₂		C ₅ -Al ₂ -C ₆		Al ₁ -Ln-Al ₂	
2a(Lu)	114	77	85		105		108		114	
	114(1)	79(5)	84(5)		105(7)		108(6)		114(1)	
2b(Y)	117	76	84		107		109		117	
	117(3)	78(1)	83(1)		106(1)		109(1)		117(3)	
2e(La)	118	70	79		108		111		118	
5a(Lu)	113	79	84		108		108		113	
	112(2)	80(1)	84(1)		107(1)		108		112(2)	
5b(Y)	115	77	82		109		110		115	
5e(La)	117	72	78		110		111		117	
	117	73(1)	78(1)						117	

Tableau II.2 : Angles de torsion θ ($^\circ$) pour $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2\text{Cp}^{\text{R}}$

	2a(Lu)	2b(Y)	2e(La)	5a(Lu)	5b(Y)	5e(La)
θ ($^\circ$)	87	80	75	88	80	76

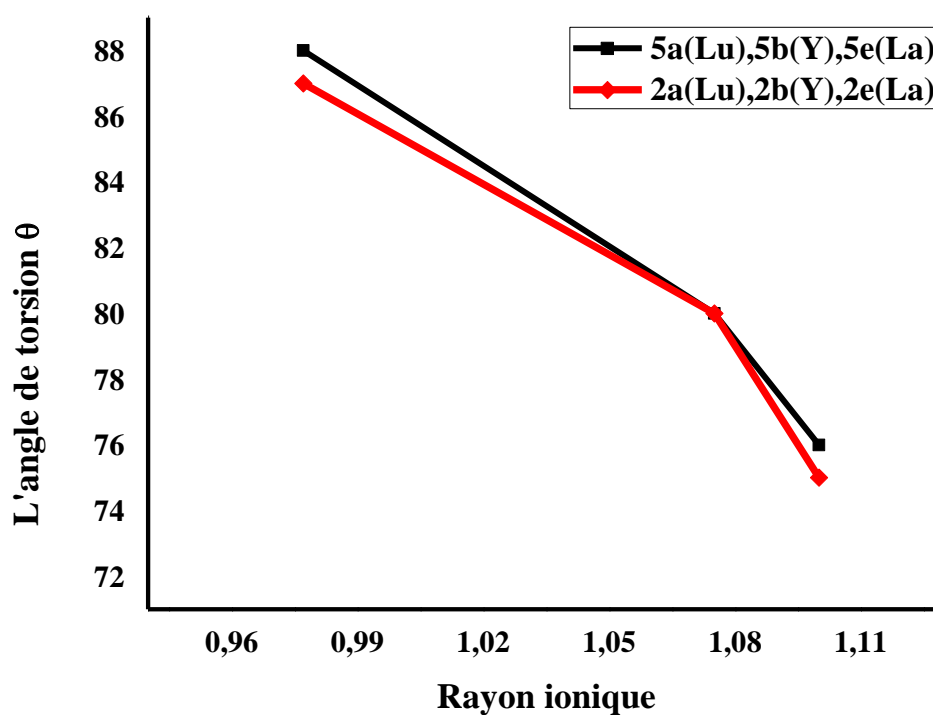


Figure II.3 : Evolution de l'angle de torsion θ en fonction des rayons ioniques pour $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2\text{Cp}^{\text{R}}$

II.3.1. Les fréquences de vibration

Afin de s'assurer que les géométries optimisées représentent des états d'équilibre stationnaires, nous avons effectué des calculs de fréquences pour les complexes **2a**(Lu), **2b**(Y) et **2e**(La) et **5a**(Lu), **5b**(Y) et **5e**(La) au moyen de la méthode DFT. Le diagramme d'intensité (Km/mole) en fonction de la fréquence (1/cm) (**Figure II.4**) montre que toutes les valeurs des fréquences sont positives, en conséquence les géométries sont réelles et stables.

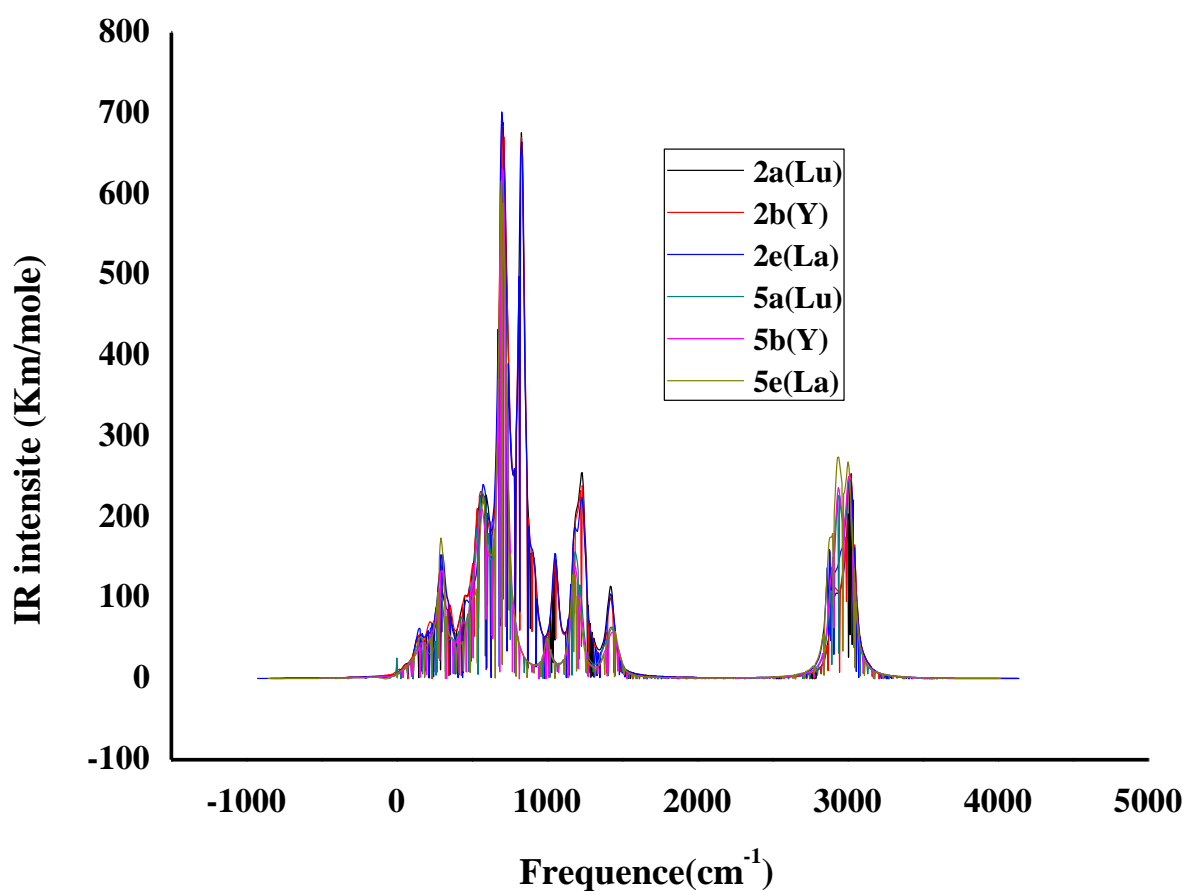


Figure II.4 : Spectres vibrationnels des complexes **2a**, **2b** et **2e**, **5a**, **5b** et **5e**

II.3.2. Analyse de charges et moments dipolaires

L'étude des charges nettes atomiques par l'analyse de Hirshfeld [39], sur ces complexes est rapportée dans le **Tableau II.3**.

Tableau II.3 : Les charges atomiques nettes des composés **2a**, **2b** et **2e**, **5a**, **5b** et **5e** obtenues à l'aide de l'analyse de Hirshfeld

	2a(Lu)	2b(Y)	2e(La)	5a(Lu)	5b(Y)	5e(La)
Ln	0.678	0.652	0.683	0.667	0.639	0.672
Al₁	0.357	0.361	0.362	0.357	0.360	0.362
Al₂	0.366	0.366	0.364	0.365	0.365	0.363
C₁	-0.241	-0.241	-0.240	-0.238	-0.238	-0.239
C₂	-0.241	-0.241	-0.240	-0.238	-0.238	-0.239
C₃	-0.264	-0.263	-0.265	-0.265	-0.264	-0.267
C₄	-0.256	-0.250	-0.243	-0.258	-0.250	-0.244
C₅	-0.239	-0.240	-0.236	-0.238	-0.240	-0.237
C₆	-0.239	-0.240	-0.236	-0.238	-0.240	-0.237
C₇	-0.267	-0.267	-0.269	-0.269	-0.268	-0.270
C₈	-0.270	-0.270	-0.269	-0.268	-0.268	-0.269
C₉	-0.124	-0.121	-0.127	-0.036	-0.033	-0.037
C₁₀	-0.074	-0.071	-0.075	-0.032	-0.030	-0.035
C₁₁	-0.124	-0.121	-0.127	-0.035	-0.032	-0.038
C₁₂	-0.072	-0.070	-0.073	-0.036	-0.033	-0.036
C₁₃	-0.072	-0.070	-0.073	-0.036	-0.032	-0.035
C₁₄	-0.201	-0.201	-0.201	-0.105	-0.104	-0.105
Cp	-0.319	0.304	-0.329	-0.176	-0.162	-0.183
Si	0.378	0.380	0.378	-	-	-
μ (debye)	3.602	3.603	3.658	4.292	4.509	4.439

D'après ces valeurs, on constate que les charges sur les atomes des lanthanides sont positives. La charge négative sur les carbones liés au lanthanide et la charge positive de ce dernier, montrent l'existence d'une attraction électrostatique dans tous les composés. Tous les atomes de carbone sont chargés négativement. La charge négative sur les atomes carbones de cyclopentadiényle liés directement au SiMe₃ augmente sous l'effet de ce dernier, quelque soit le métal. Ceci suggère l'existence d'une donation électronique du ligand SiMe₃ vers le ligand Cp, cette dernière reste limitée à ce ligand.

De manière générale, Les différentes charges du métal et du carbone dans les espèces half-sandwich **2a**(Lu), **2b**(Y) et **2e**(La) et **5a**(Lu), **5b**(Y) et **5e**(La) établissent des structures polarisées (**Tableau II.3**). Cette observation est confirmée par les moments dipolaires calculés, qui sont aussi de bons descripteurs de la distribution de la charge totale dans l'état fondamental.

II.3.3. Analyse orbitalaire

Les diagrammes orbitales moléculaires obtenus en méthode DFT pour les différents composés optimisés à couches fermées en accord avec l'état d'oxydation +3 des ions lanthanides $Ln = (Lu^{+3}, Y^{+3}, La^{+3})$ sont comparés sur la **Figure II.5**. Les pourcentages sont donnés pour les OMs (**Schéma II.4**, **Tableau II.4** et **Figure II.5**). Nous avons également dessiné les orbitales moléculaires les plus significatives.

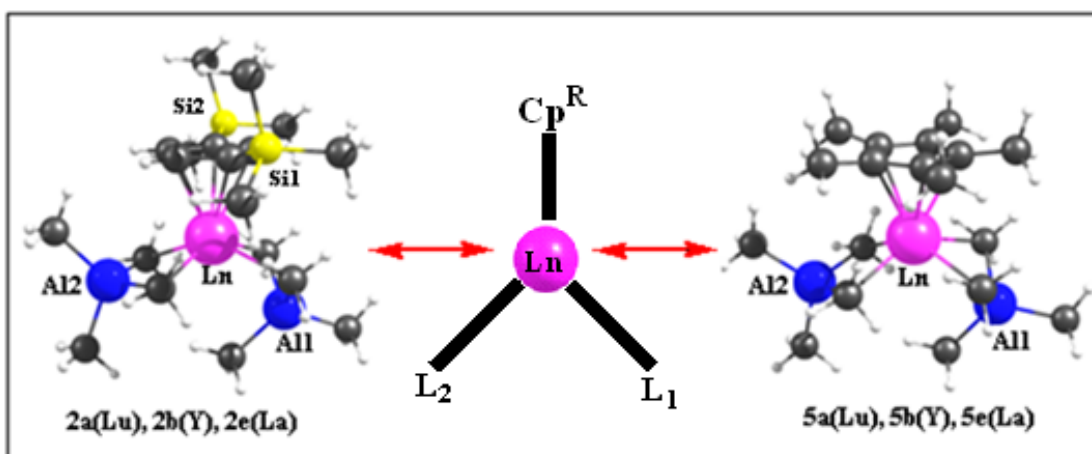


Schéma II.4

Les valeurs élevées des écarts énergétiques entre les orbitales moléculaires occupées et vacantes; respectivement 3.26 et 3.80 eV, traduisent une bonne stabilité des composés étudiés. La position énergétique de l'orbitale LUMO, permet à ces composés de jouer le rôle d'accepteur d'électrons.

Pour les composés **2a**(Lu), **2b**(Y) et **2e**(La), les orbitales moléculaires les plus hautes occupées ont essentiellement une composition à fort caractère du groupe méthyle (78.%) et Al Px (4.%dyz + 18.%Px). Comme le montre la **Figure II.5**, le ligand 1,3-(Me₃Si)₂C₅H₃ ne contribue pas à la formation de cette orbitale. Toutefois, pour la HOMO des complexes **5a**(Lu), **5b**(Y) et **5e**(La) (**Figure II.5**), la participation des OA d métallique est faible, le ligand Cp possède un taux de participation de 90%.

Le substituant 1,3 (Me₃Si)₂C₅H₃, affecte les niveaux énergétiques et la composition des orbitales moléculaires hautes occupées des composés **2a**(Lu), **2b**(Y) , **2e**(La). En effet, la substitution du carbone par le silicium dans les composés 5 génère les composés 2. Le caractère et la composition des orbitales frontières des composés **5a**(Lu), **5b**(Y) et **5e**(La), expliquent le réarrangement des orbitales moléculaires occupées des composés **2a**(Lu), **2b**(Y) et **2e**(La).

Les LUMOs des complexes **2a**(Lu), **2b**(Y) , **2e**(La) et **5a**(Lu), **5b**(Y) et **5e**(La) (**Figure II.5**) sont caractérisées par des liaisons π liantes et antiliantes, localisées sur le métal et le ligand cyclopentadiényle avec une contribution plus que 60% métallique.

Tableau II.4 : Les énergies (E), l'occupation (Occ), les pourcentages(%) et les types de quelque OMs pour les complexes **2a**, **2b**, **2e** , **5a**, **5b** et **5e**

OM	Energy(eV)	Occu	Ln%	Cp ^R %(Si%)	L ₁ %(Al%)	L ₂ %(Al%)
2a(Lu)						
HOMO-2	-5.98	2	0	1(0)	99(21)	0
HOMO-1	-5.83	2	6	86(2)	5(0)	3(0)
HOMO	-5.69	2	0	0	0	100(22)
LUMO	-1.88	0	66	34(0)	0	0
2b(Y)						
HOMO-2	-6.00	2	3	70(0)	10(3)	17(4)
HOMO-1	-5.83	2	6	86(2)	5(0)	3(0)
HOMO	-5.63	2	0	0	0	100(22)
LUMO	-2.15	0	80	20(0)	0	0
2e(La)						
HOMO-2	-5.81	2	5	7(0)	23(2)	65(7)
HOMO-1	-5.73	2	7	87(2)	3(0)	3(0)
HOMO	-5.56	2	0	0	0	100(22)
LUMO	-2.18	0	82	18(0)	0	0
OM	Energy(eV)	Occup	Ln%	Cp ^R %	L ₁ %(Al%)	L ₂ %(Al%)
5a(Lu)						
HOMO-2	-5.57	2	0	0	0	100(22)
HOMO-1	-5.37	2	10	90	0	0
HOMO	-5.34	2	10	90	0	0
LUMO	-1.61	0	66	26	4(0)	4(0)
5b(Y)						
HOMO-2	-5.47	2	0	0	0	100(22)
HOMO-1	-5.36	2	9	91	0	0
HOMO	-5.31	2	11	89	0	0
LUMO	-1.90	0	75	19	4(0)	2(0)
5e(La)						
HOMO-2	-5.45	2	0	0	0	100(21)
HOMO-1	-5.22	2	11	89	0	0
HOMO	-5.14	2	10	90	0	0
LUMO	-1.88	0	86	14	0	0

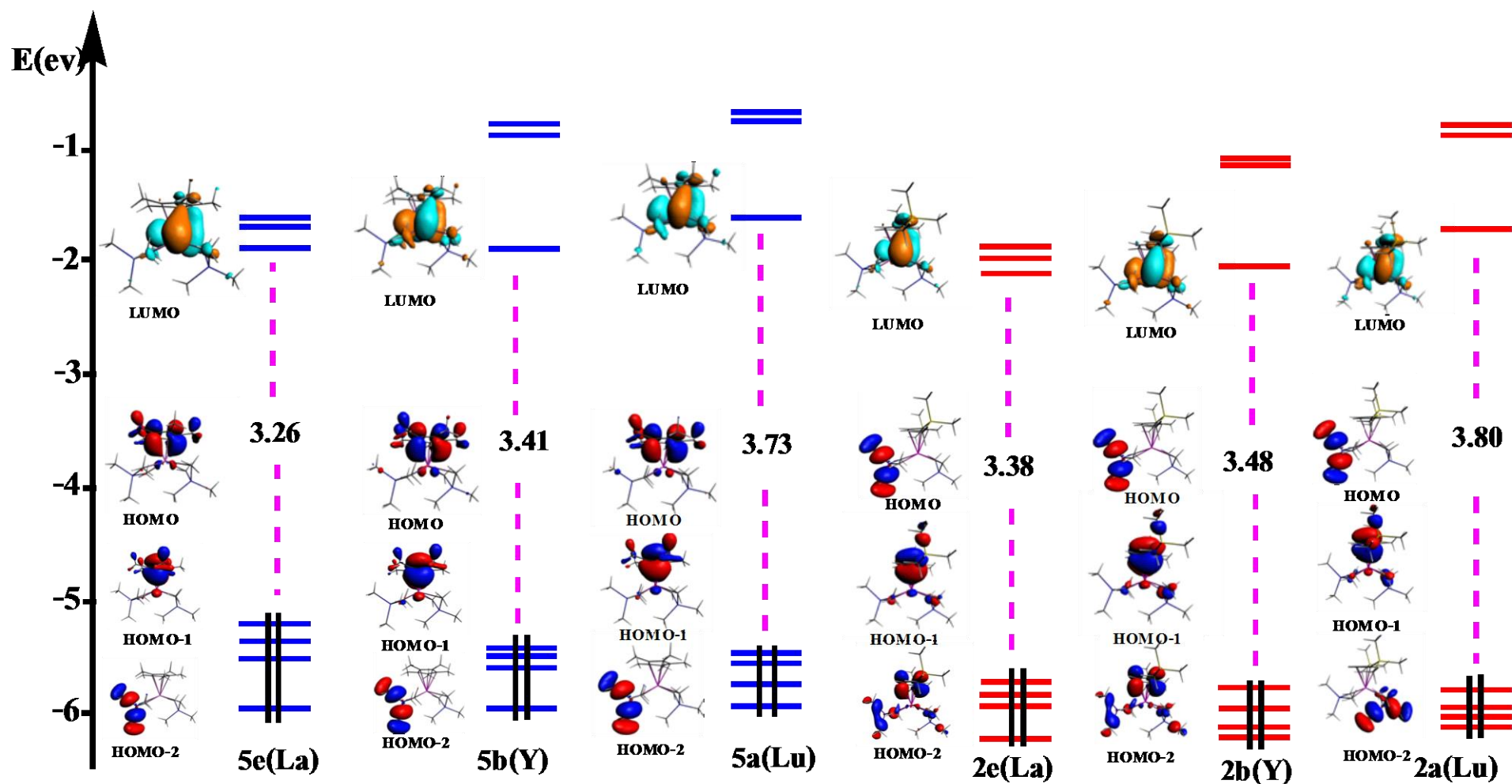


Figure II.5 : Diagrammes orbitales moléculaires obtenus en méthode DFT pour les composés optimisés

II.3.4. Analyse les descripteurs chimiques

Le potentiel chimique électronique μ et la dureté globale η peuvent être calculés à partir des énergies des orbitales frontières E_{HOMO} et E_{LUMO} [40,41].

$$\mu = \frac{E_H + E_L}{2} \quad (II, 1)$$

$$\eta = E_L - E_H \quad (II, 2)$$

L'indice d'électrophilicité ω est lié au potentiel chimique μ par la relation suivante [42] :

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (II, 3)$$

Le potentiel électronique chimique (μ), la dureté chimique (η) et l'indice de l'électrophilicité (ω) calculés pour la série de complexes half-Sandwich des lanthanides **2a(Lu)**, **2b(Y)**, **2e(La)** et **5a(Lu)**, **5b(Y)** et **5e(La)** sont rassemblés dans le **Tableau II.5**.

Tableau II. 5. Descripteurs globaux de la réactivité (eV)

	μ	η	ω	E_{LUMO}	E_{HOMO}
2a(Lu)	-3.78	3.80	1.88	-1.886	-5.690
2b(Y)	-3.89	3.48	2.17	-2.152	-5.631
2e(La)	-3.87	3.37	2.22	-2.186	-5.564
5a(Lu)	-3.47	3.73	1.61	-1.611	-5.342
5b(Y)	-3.60	3.41	1.90	-1.901	-5.314
5e(La)	-3.51	3.25	1.89	-1.889	-5.148

Le potentiel chimique électronique est défini comme le négatif de l'électronégativité d'une molécule [43] et donné selon l'équation (II.1) Les valeurs de μ pour les six complexes sont présentées dans le **Tableau II. 5**. La tendance dans le potentiel chimique électronique est **5a** (-3.47 eV) > **5e** (-3.51eV) > **5b** (-3.60 eV) > **2a** (-3.78 eV) > **2e** (-3.87 eV) > **2b** (-3.89 eV). Les composés **5a**(La) et **2b**(Y) possèdent les réactivités limites. Le plus grand potentiel chimique électronique est attribué au complexe le plus réactif. En conclusion, la substitution diminue 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 (II.2) ; où E_{LUMO} et E_{HOMO} sont les énergies des orbitales LUMO et HOMO respectivement. Plus l'écart énergétique HOMO-LUMO est grand, plus la molécule est stable ou moins réactive [44-47]. Le **Tableau II. 5** donnent les valeurs calculées de la dureté chimique pour les cinq composés. Les résultats indiquent que le composé **2a**(Lu) est le plus dur.

L'indice d'électrophilicité est donné par l'équation (II.3), 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 [48-50]. Les valeurs d'électrophilicité des complexes **2e**(La) et **2b**(Y) sont les plus élevées et qualifient ces systèmes comme des acides de Lewis forts.

II.3.5. Analyse de la décomposition énergétique

Un aspect important du programme ADF, est le calcul de l'énergie de liaison de Zigler-Rauk [51,51] 'Bonding Energy' de la molécule, à partir des atomes ou de groupements d'atomes. Dans le cas d'une molécule AB, cette grandeur est donnée par la différence entre l'énergie des atomes A et B et celle de la molécule.

$$\Delta E = E(AB) - E(A) - E(B)$$

Le programme ADF permet la décomposition de l'énergie de liaison **BDE**, en une partie stérique **Estr** et une partie d'interaction orbitale **Eorb** selon le modèle de Morokuma [53,54] valable pour les molécules à couches complètes.

$$BDE = E_{str} + E_{orb} = E_{ele} + E_{pauli} + E_{orb}$$

Dans la partie stérique **E_{str}**, on trouve le terme classique d'interaction électrostatique entre les charges portées par les fragments **E_{elec}**. Le terme répulsif de Pauli **E_{pauli}** provenant de la répulsion entre orbitales doublement occupées :

$$E_{str} = E_{ele} + E_{pauli}$$

Le terme **E_{orb}** est stabilisant : il provient des interactions entre orbitales vacantes et occupées des fragments. Dans notre cas, nous avons considéré [Cp^RLn] (Ln = Lu, La et Y) comme un seul (fragment A). Afin d'étudier son énergie de liaison avec (AlMe₄)₂ (fragment B).

Tableau II.6 : Décomposition en termes orbitales [E_{orb}+E_{pauli}] et électrostatique E_{elec} des BDE dans **2a**, **2b**, **2e**, **5a**, **5b** et **5e**

	E_{elec}	E_{orb}+E_{pauli}	BDE
2a(Lu)	-18.16	-3.00	-21.17
2b(Y)	-17.01	-3.34	-20.35
2e(La)	-16.46	-2.84	-19.30
5a(Lu)	-18.05	-2.76	-20.72
5b(Y)	-16.97	-2.88	-19.85
5e(La)	-16.49	-2.30	-18.79

Le **Tableau II.6** regroupe les différentes contributions énergétiques mises en jeu dans la complexation du fragment métallique au fragment triméthylaluminium telles qu'obtenues par la méthode d'analyse énergétique implémentée dans le code ADF. L'énergie totale de liaison y est divisée en trois termes, énergie électrostatique, énergie de pauli et énergie orbitale.

Nous illustrons sur les **Figures II.6, II.7 et II.8**, les résultats de la BDE, E_{pauli}+E_{orb} et E_{elec} afin de les analyser:

La comparaison des valeurs de BDE (**Figure II.6**) calculées pour les complexes **2a**(Lu), **2b**(Y), **2e**(La) et **5a**(Lu), **5b**(Y) et **5e**(La) indique que la liaison Ln-C est légèrement plus forte dans les complexes **2a**(Lu), **2b**(Y) et **2e**(La) que dans les complexes **5a**(Lu), **5b**(Y) et **5e**(La). Les énergies de dissociation BDE de la liaison Ln-C augmentent avec le changement de substitution Cp^R notamment avec Cp^R= (1,3-(Me₃Si)₂C₅H₃).

Le complexe **5e**(La) possède la plus faible énergie d'interaction. Les complexes **2a**(Lu) et **5a**(Lu) sont principalement les plus stables, cette stabilisation semble être plus prononcée dans le cas du composé [(1,3-(Me₃Si)₂C₅H₃)Lu(AlMe₄)₂].

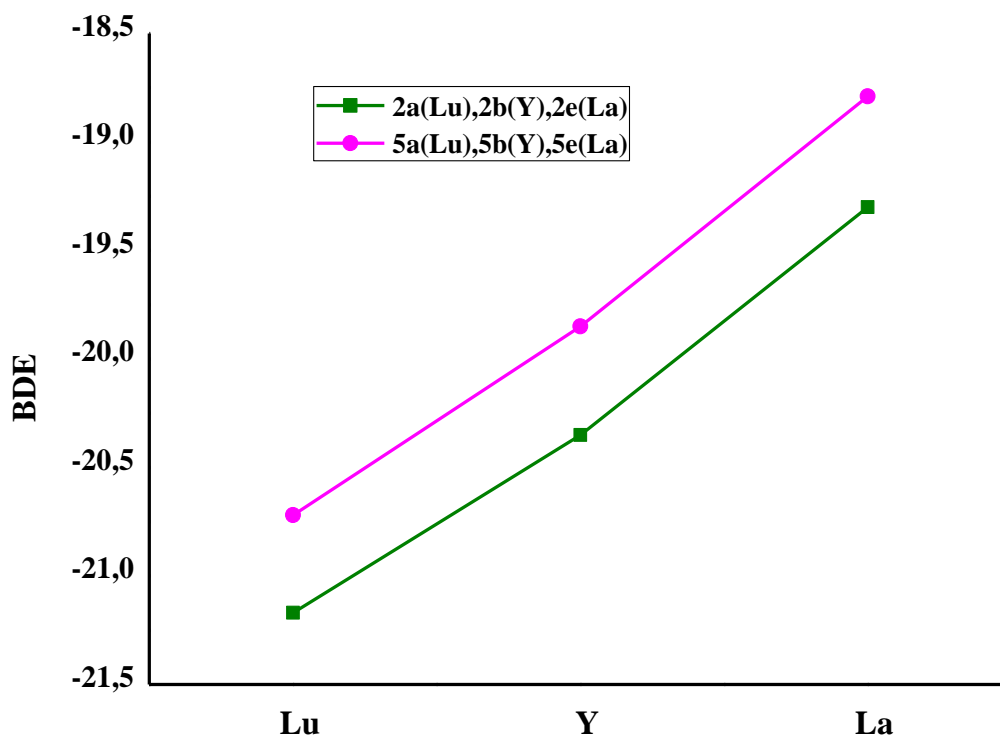


Figure II.6 : L'énergie BDE des complexes **2a**, **2b**, **2e**, **5a**, **5b** et **5e**

Le terme d'énergie d'interaction orbitalaire E_{orb} , qui traduit le caractère covalent est stabilisant. La répulsion stérique, due à l'interaction entre OMs occupées des fragments, est exprimée par le terme de Pauli ($E_{Pauli} > 0$). Le caractère covalent et la

répulsion stérique ($E_{orb} + E_{pauli}$) sont plus négatifs dans les complexes **2a**(Lu) et **2b**(Y) que dans le reste des complexes de la série (**Figure II.7**).

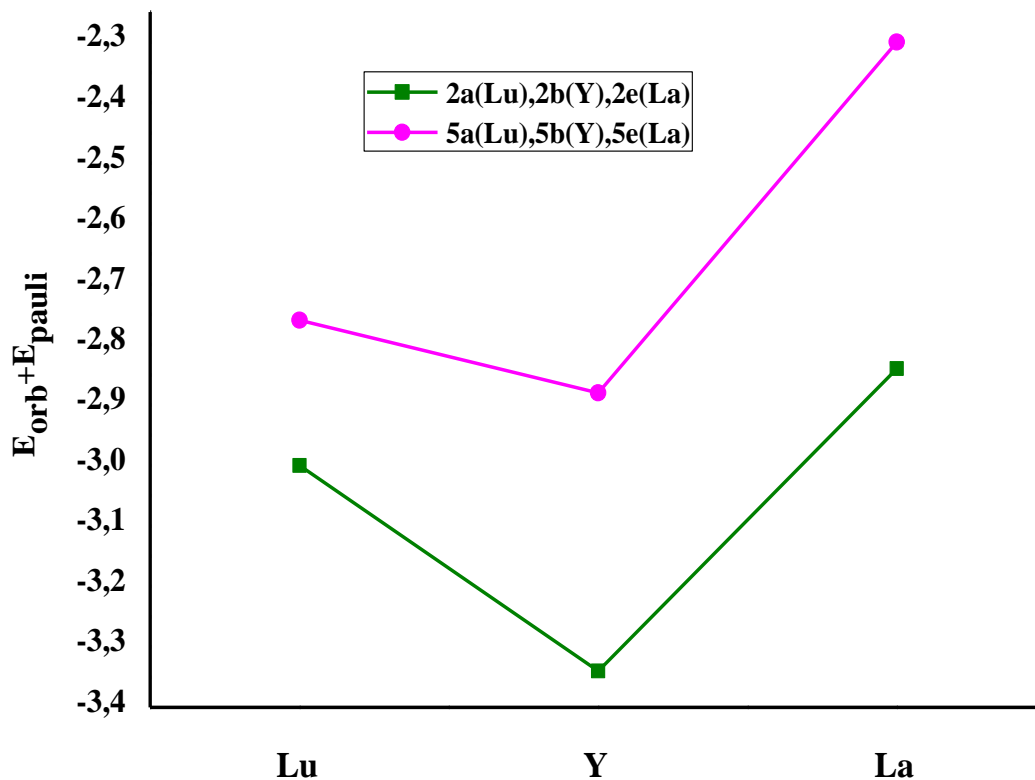


Figure II.7 : L'énergie $E_{pauli} + E_{orb}$ des complexes **2a**, **2b**, **2e**, **5a**, **5b** et **5e**

Le terme électrostatique E_{ele} (**Figure II.8**) représente quant à lui l'interaction électrostatique classique entre charges portées par les fragments ($E_{ele} < 0$). On constate que E_{ele} prédomine largement, ce qui est en accord avec le caractère ionique de la dissociation. Noter que l'interaction électrostatique calculée pour **2a**(Lu), **5a**(Lu) est plus faible par rapport aux autres.

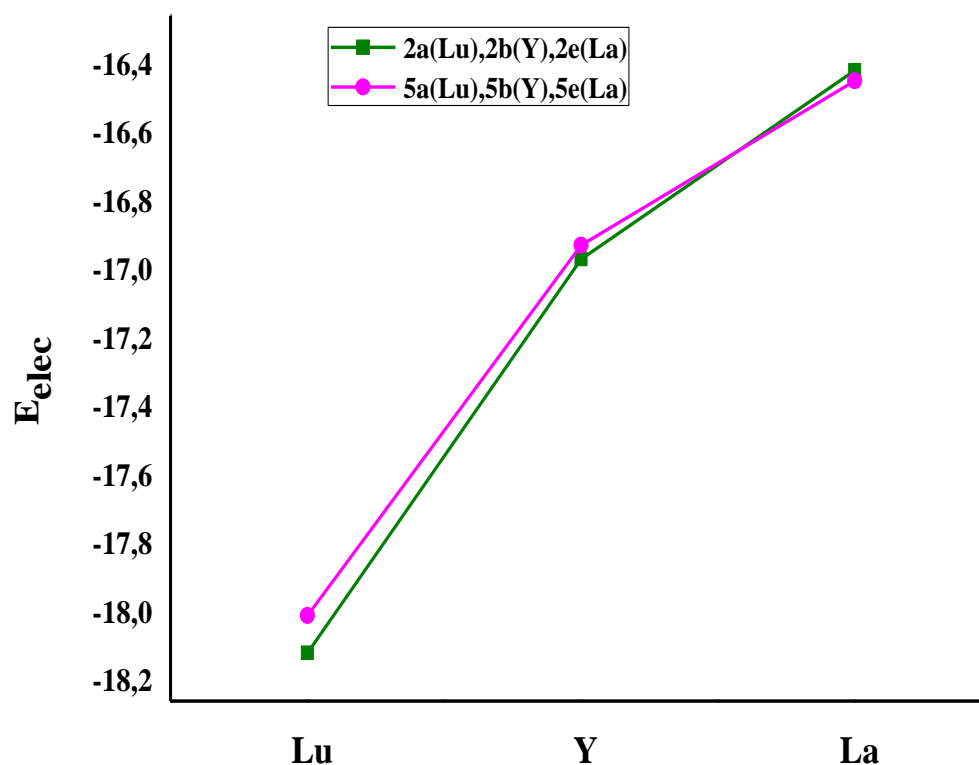


Figure II.8 : L'énergie électrostatique des complexes **2a**, **2b**, **2e**, **5a**, **5b** et **5e**

Le rapport entre l'énergie électrostatique et orbitalaire, obtenue par cette méthode, peut donner une mesure approximative du degré de covalence dans la liaison métal-ligand [55]. Dans le **Tableau II. 7**, le rapport E_{ele} / E_{orb} indique une liaison ionique, la substitution 1,3 $(Me_3Si)_2C_5H_3$ augmente le degré de covalence dans la liaison $Cp^R Ln-(AlMe_4)_2$. Le pourcentage de l'interaction électrostatique et orbitalaire indique clairement que la partie la plus importante de l'interaction attractive est électrostatique.

Tableau II.7 : Pourcentage de l'interaction globale attractive des interactions électrostatiques et orbitales dans la liaison $Cp^R Ln^{+2}-(Al_2Me_4)^{-2}$

	2a(Lu)	2b(Y)	2e(La)	5a(Lu)	5b(Y)	5e(La)
%Eorb	14	16	15	13	15	12
%Eele	86	84	85	87	85	88

II.3.6. Analyse par la méthode AIM

Les complexes half-Sandwich $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2\text{Cp}^{\text{R}}$ des lanthanides contiennent deux ligands, le ligand Cp et le ligand AlMe_4 . Le ligand Cp^{R} adapte une coordination η^5 [18], avec le métal. La flexibilité coordinative du ligand AlMe_4 comme en témoigne $\eta^{1/2/3}$ modes de coordination [18]. Cette dernière a été analysée par l'approche AIM de Bader et al [56, 57].

La méthode AIM est un outil de choix pour comparer les différences dans les liaisons. Cette méthode permet en effet de déterminer l'existence ou non d'une liaison entre 2 atomes, de la force d'une liaison en fonction de la densité électronique $\rho(r)$ au point critique (BCP) mais aussi de savoir si cette liaison est de type covalent ou polaire via la valeur du laplacien $\nabla^2\rho(r)$ de la densité électronique $\rho(r)$ au point critique (BCP).

Si le laplacien est négatif, la liaison est du type covalent. En outre, la valeur de la densité électronique au point critique (BCP) est un indicateur de la force de cette liaison. Plus cette valeur est grande, plus la liaison est forte.

Nous avons calculé la densité électronique $\rho(r)$, son laplacien $\nabla^2\rho$, et la densité d'énergie H , aux BCP de la liaison lanthanide-carbone pour les systèmes considérés. Elles sont résumées dans le **Tableau II. 8** et représentés par la **Figure II.9**.

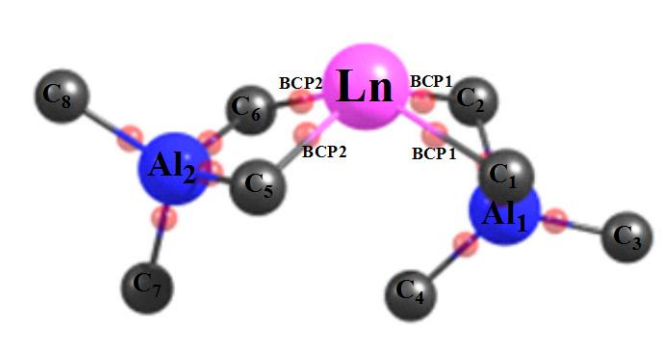


Figure II.9. Représentation graphique du calcul AIM pour les complexes $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2$

Tableau II. 8 : Les propriétés topologiques (en unité atomique) aux niveaux des points critiques BCP des complexes **2a**, **2b**, **2e**, **5a**, **5b** et **5e**

	Critical Points	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$	$H(\mathbf{r})$
2a(Lu)	BCP1	0.0356	0.0922	-0.0034
	BCP2	0.0417	0.1130	-0.0051
2b(Y)	BCP1	0.0300	0.0828	-0.0007
	BCP2	0.0360	0.1031	-0.0019
2e(La)	BCP1	0.0281	0.0685	-0.0010
	BCP2	0.0345	0.0932	-0.0020
5a(Lu)	BCP1	0.0359	0.0924	-0.0036
	BCP2	0.0394	0.1112	-0.0043
5b(Y)	BCP1	0.0299	0.0820	-0.0007
	BCP2	0.0337	0.1011	-0.0012
5e(La)	BCP1	0.0280	0.0686	-0.0010
	BCP2	0.0321	0.0890	-0.0015

En général, ρ est supérieur à 0.20 a.u., $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$ dans une liaison covalente et ρ est inférieure à 0,1 a.u., $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$ dans le cas des interactions à couches fermées (par exemple ioniques, Van der Waals ou liaison hydrogène) [57]. La faible valeur de la densité électronique au point critique de la liaison lanthanide – ligand ($\rho(\mathbf{r}) \approx 0.03$ a.u.) et la déplétion locale forte (Laplacien > 0) confirment une interaction électrostatique entre lanthanide et les atomes de carbone des ligands.

Les faibles valeurs de $H(\mathbf{r})$ (voir **Tableau II. 8**) des liaisons lanthanide-carbone témoignent de la présence d'un caractère covalent partiel.

II.4. Propriétés optiques

La TDDFT [58-60] est une généralisation du formalisme de la fonctionnelle de la densité. Cette généralisation offre une voie rigoureuse pour le calcul de spectres d'excitations électroniques. La connaissance des états électroniques excités des molécules est importante si on veut comprendre ce qui se passe au niveau microscopique en spectroscopie et en photochimie. La tâche principale des calculs en TDDFT a été de déterminer et d'interpréter les spectres électroniques d'absorption.

La TDDFT est également appliquée à l'étude des propriétés optiques des espèces à couches fermées telles que les complexes $\text{Cp}^{\text{R}}\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2$ avec ($\text{Ln}=\text{Y}^{+3}$, La^{+3} , Lu^{+3}), $\text{Cp}^{\text{R}}=(1,3-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_5\text{H}_3, \text{C}_5\text{Me}_5)$.

De manière générale, nous avons retrouvé les spectres d'absorption des composés étudiés par les calculs TDDFT tout en attribuant la nature des transitions formant chaque bande d'absorption.

II.4.1. Le spectre UV-vis des complexes **2a**(Lu), **2b**(Y) et **2e**(La)

A partir de la géométrie de l'état fondamental, nous avons déterminé le spectre d'absorption des complexes **2a**(Lu), **2b**(Y) et **2e**(La) par un calcul TDDFT (**Figure II.10**) employant le modèle de potentiel SAOP (statistical average of orbital potentials).

La configuration électronique des transitions et forces d'oscillateurs (f) pour les transitions des bandes d'absorption dans l'UV-visible sont rassemblés dans le **Tableau II.9**. Ces complexes absorbent dans le même domaine de longueurs d'onde.

Les premiers pics d'absorption correspondent aux transitions HOMO→LUMO, en accord avec l'écart énergétique calculé pour les complexes **2a**(Lu), **2b**(Y) et **2e**(La) respectivement (3.80 eV, 3.48 eV et 3.38 eV).

La transition HOMO-LUMO de **2e**(La) est bathochromiquement décalée par rapport aux complexes **2a**(Lu), et **2b**(Y). Plusieurs excitations dans la région 180-350 nm peuvent être attribuées à différentes transitions autres que HOMO → LUMO (voir le **Tableau II.9**).

Tableau II.9 : configurations électroniques de transition et forces d'oscillateur (f) pour les transitions des bandes d'absorption dans la région visible et UV pour **2a**, **2b** et **2e**

λ (nm)	f	Composition%	Transition	Caractère
2a(Lu)				
302.72	0.0214	(99.5%)	HOMO → LUMO	LMCT
279.02	0.0538	(95.0%)	HOMO-1 → LUMO	LMCT
237.66	0.0190	(97.9%)	HOMO-1 → LUMO+2	LMCT
224.68	0.0337	(50.5%)	HOMO-3 → LUMO+2	LMCT
212.91	0.0161	(82.2%)	HOMO-1 → LUMO+4	ICT
203.04	0.0247	(78.7%)	HOMO → LUMO+9	LMCT
2b(Y)				
311.72	0.0177	(99.6%)	HOMO → LUMO	LMCT
287.06	0.0515	(95.8%)	HOMO-1 → LUMO	LMCT
265.85	0.0227	(77.0%)	HOMO-4 → LUMO	LMCT
259.21	0.0278	(86.8%)	HOMO-5 → LUMO	LMCT
218.79	0.0434	(68.5%)	HOMO-3 → LUMO+2	LMCT
207.10	0.0349	(80.3%)	HOMO-3 → LUMO+5	LMCT
2e(La)				
335.38	0.0112	(99.5%)	HOMO → LUMO	LMCT
309.89	0.0409	(96.7%)	HOMO-1 → LUMO	LMCT
288.55	0.0159	(66.2%)	HOMO-3 → LUMO	LMCT
274.84	0.0273	(94.2%)	HOMO-5 → LUMO+1	LMCT
226.21	0.0296	(73%)	HOMO-1 → LUMO+7	LMCT

L'augmentation du nombre de transitions LMCT et de leur force d'oscillateur montre bien l'effet donneur des ligands.

Les pics d'absorption correspondent aux transitions HOMO-1→LUMO avec des intensités faibles, ils se situent à des énergies, 279 nm, 287 nm, 310 nm et à force d'oscillateur élevée ($f=0.0538$), (0.0515) et (0.0409) respectivement pour les complexes **2a**(Lu), **2b**(Y), **2e**(La), les transitions qui les constituent correspondent à des transferts de charge des orbitales localisées sur le ligand cyclopentadiényle Cp^R (1,3-(Me₃Si)₂C₅H₃) vers des orbitales situées sur le métal (LMCT).

Le pic d'intensité 203 nm à force d'oscillateur ($f= 0.0247$), dû principalement aux transitions LMCT de la HOMO vers la LUMO+9, présente un caractère hyperchrome dans le spectre de **2a**(Lu).

Globalement, toutes les bandes permises étudiées sont des transitions de transfert de charge, du ligand vers le métal, la situation inverse n'est pas observée.

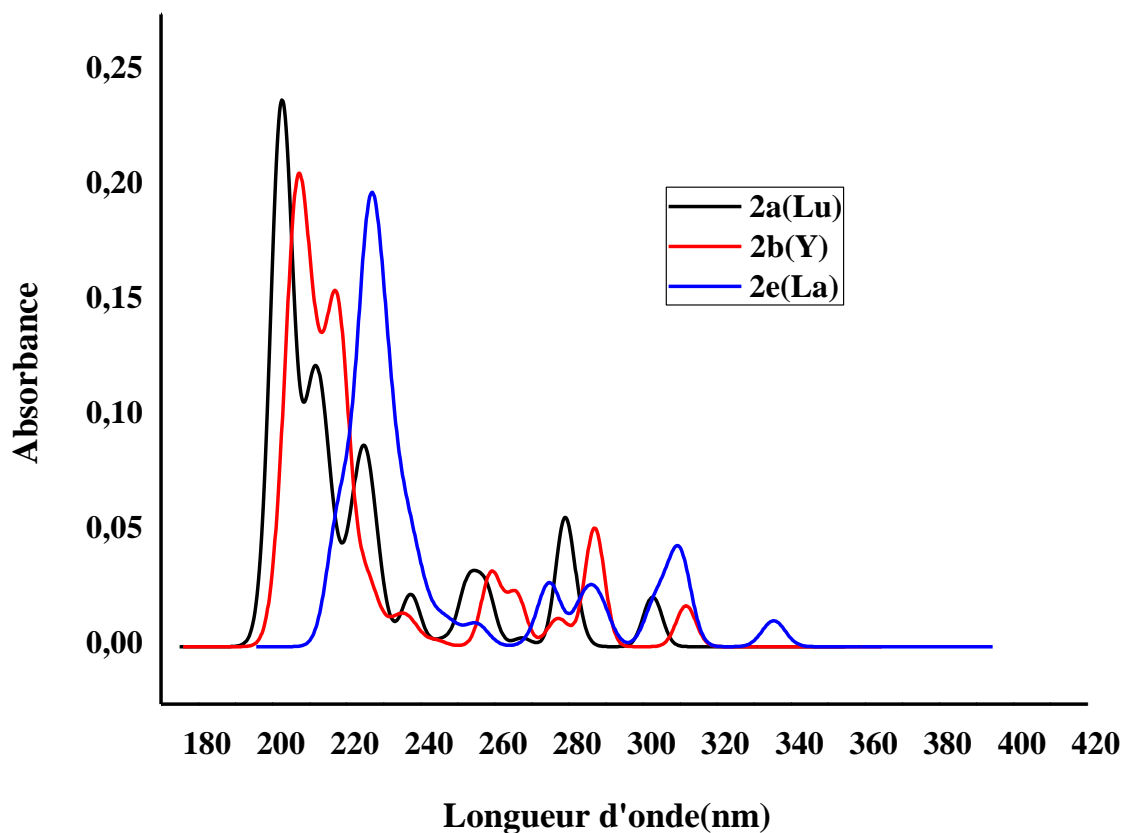
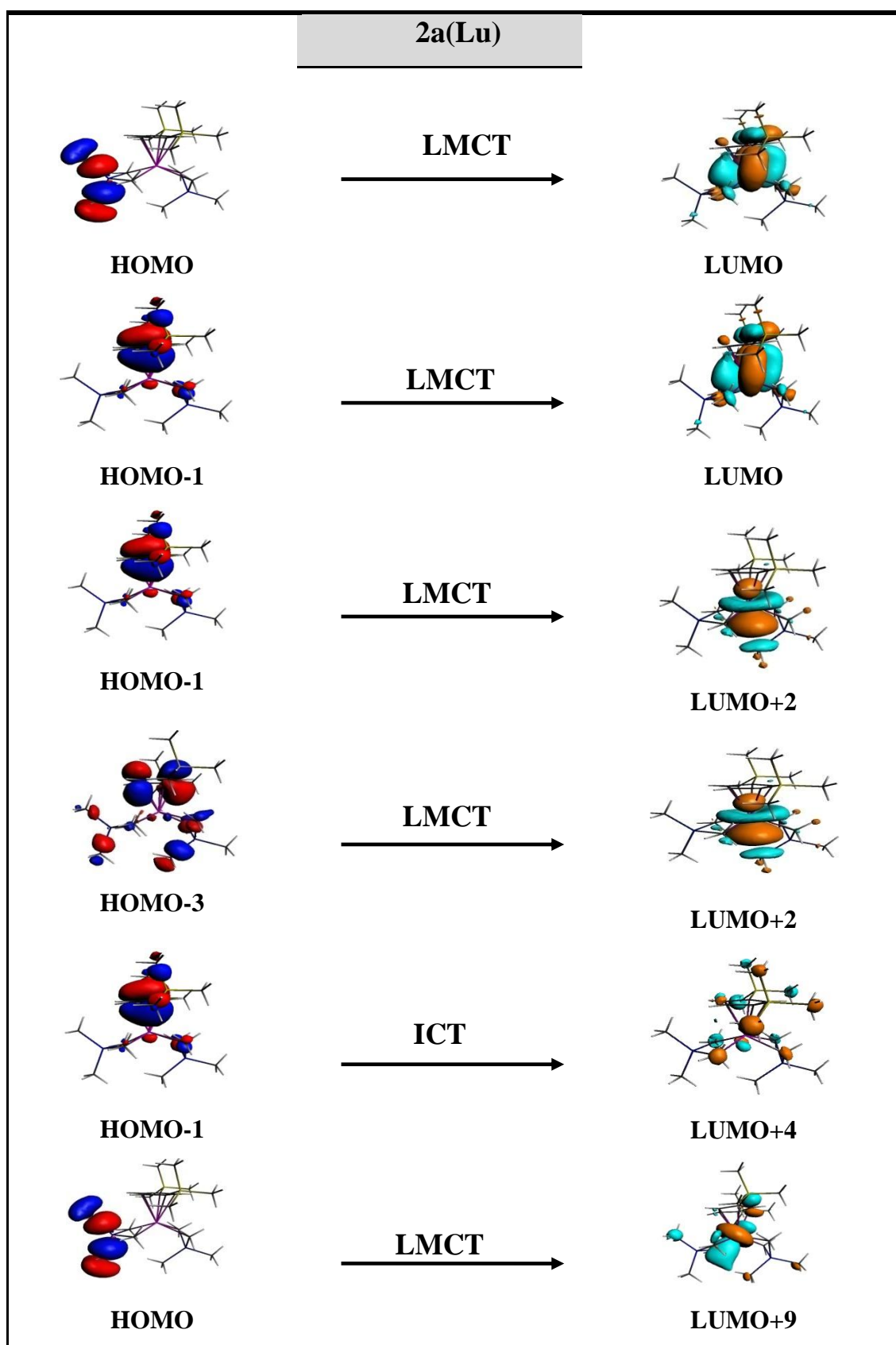
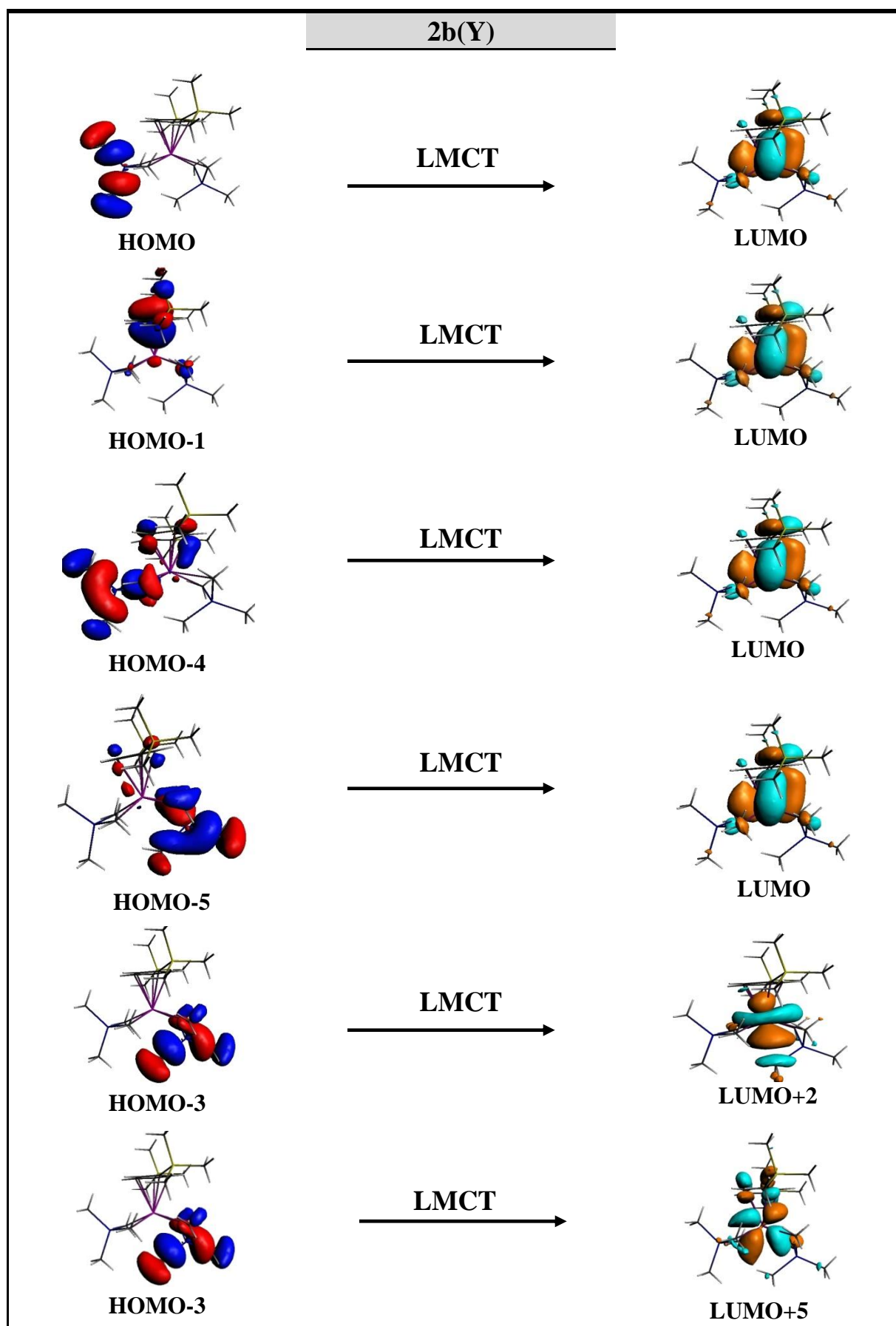
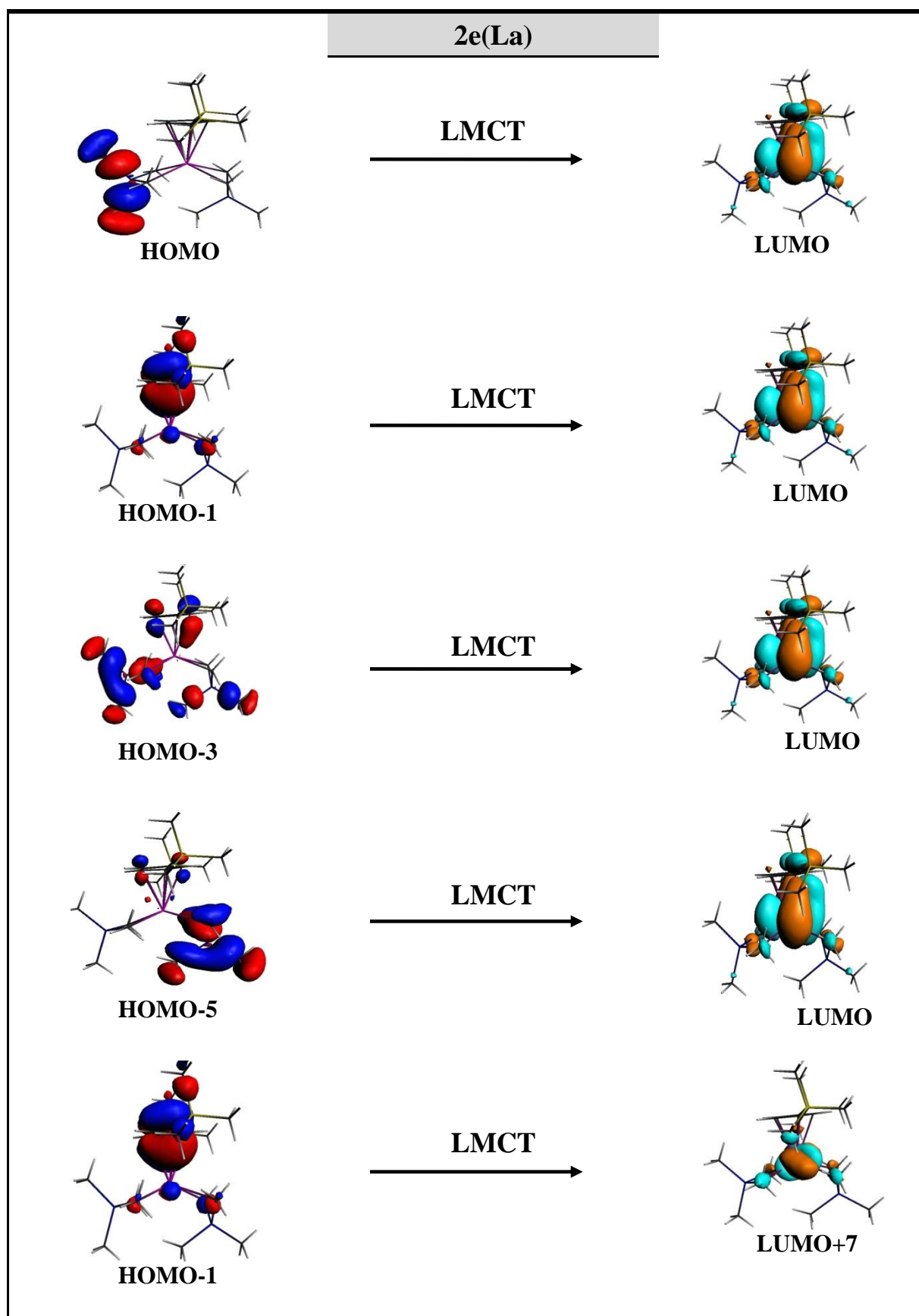


Figure II.10 : Spectres d'absorptions UV-visible des complexes **2a**, **2b** et **2e**

Tableau II.10 : Les orbitales moléculaires impliquées dans les transitions d'excitation pour **2a**, **2b** et **2e** calculées par la TD-DFT







II.4.2. Le spectre UV-vis des complexes **5a**(Lu), **5b**(Y) et **5e**(La)

Les spectres UV-vis du complexe **5a**(Lu), **5b**(Y) et **5e**(La) (**Figure II.11**) obtenus par des calculs théoriques au moyen de la méthode TD-DFT employant le modèle de potentiel SAOP (statistical average of orbital potentials). La configuration électronique des transitions et forces d'oscillateurs (f) pour les transitions optiques des bandes d'absorption dans les UV-visible sont rassemblés dans le **Tableau II.11**.

Les complexes **5a**(Lu), **5b**(Y) et **5e**(La) absorbent dans le même domaine de longueurs d'onde. Seules les intensités des raies changent d'un complexe à l'autre (**Figure II.11**).

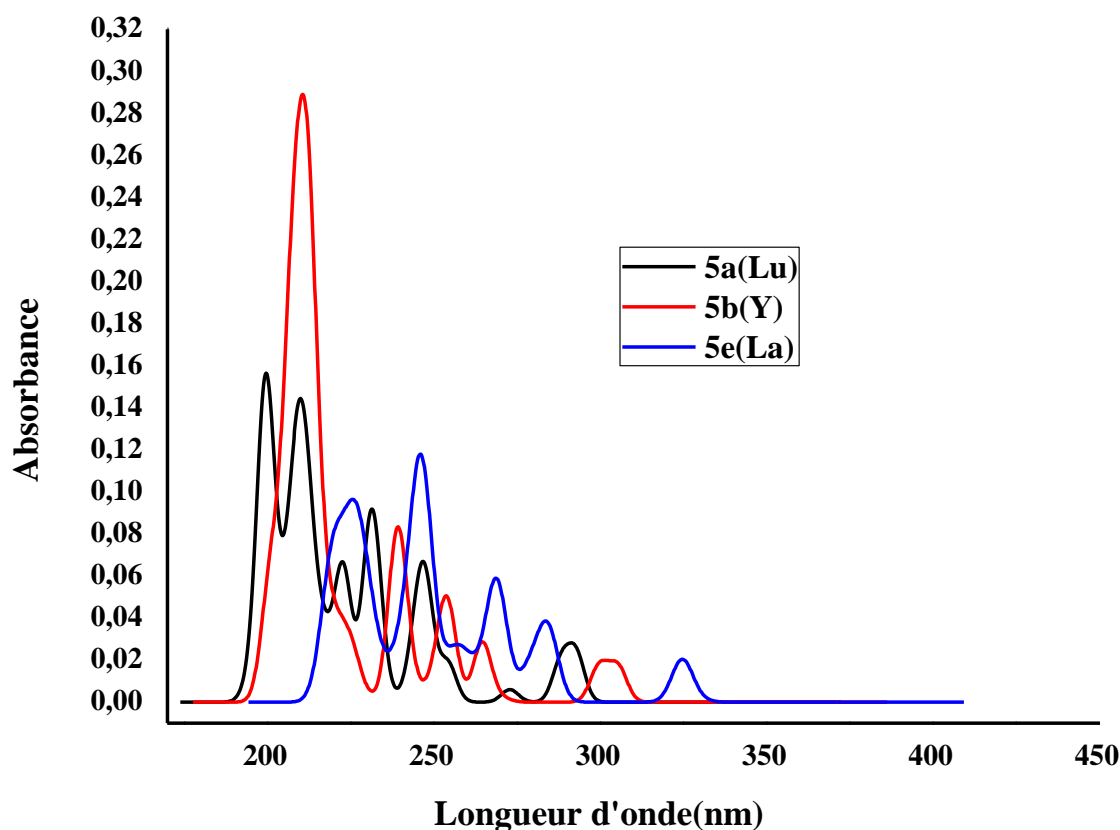
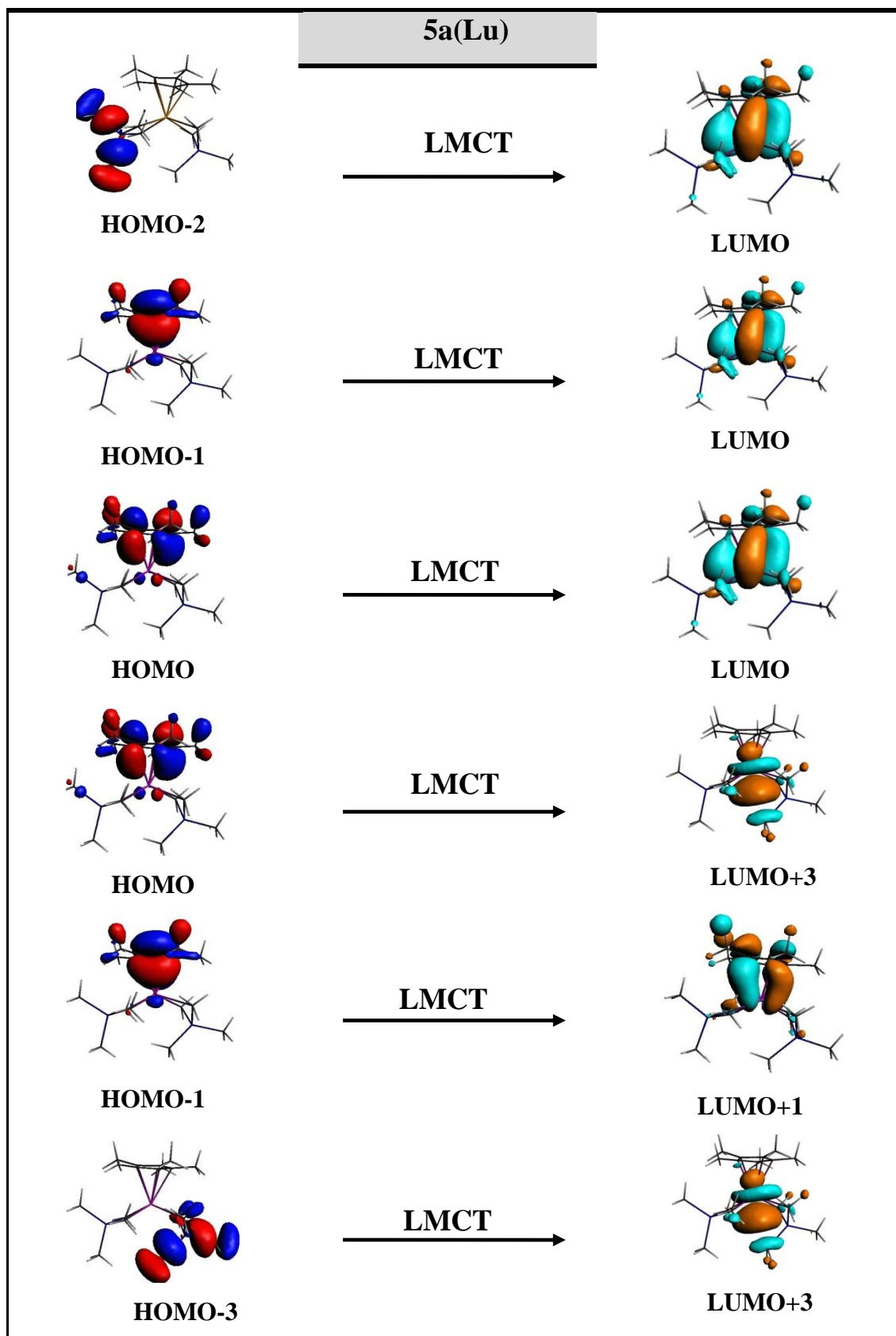


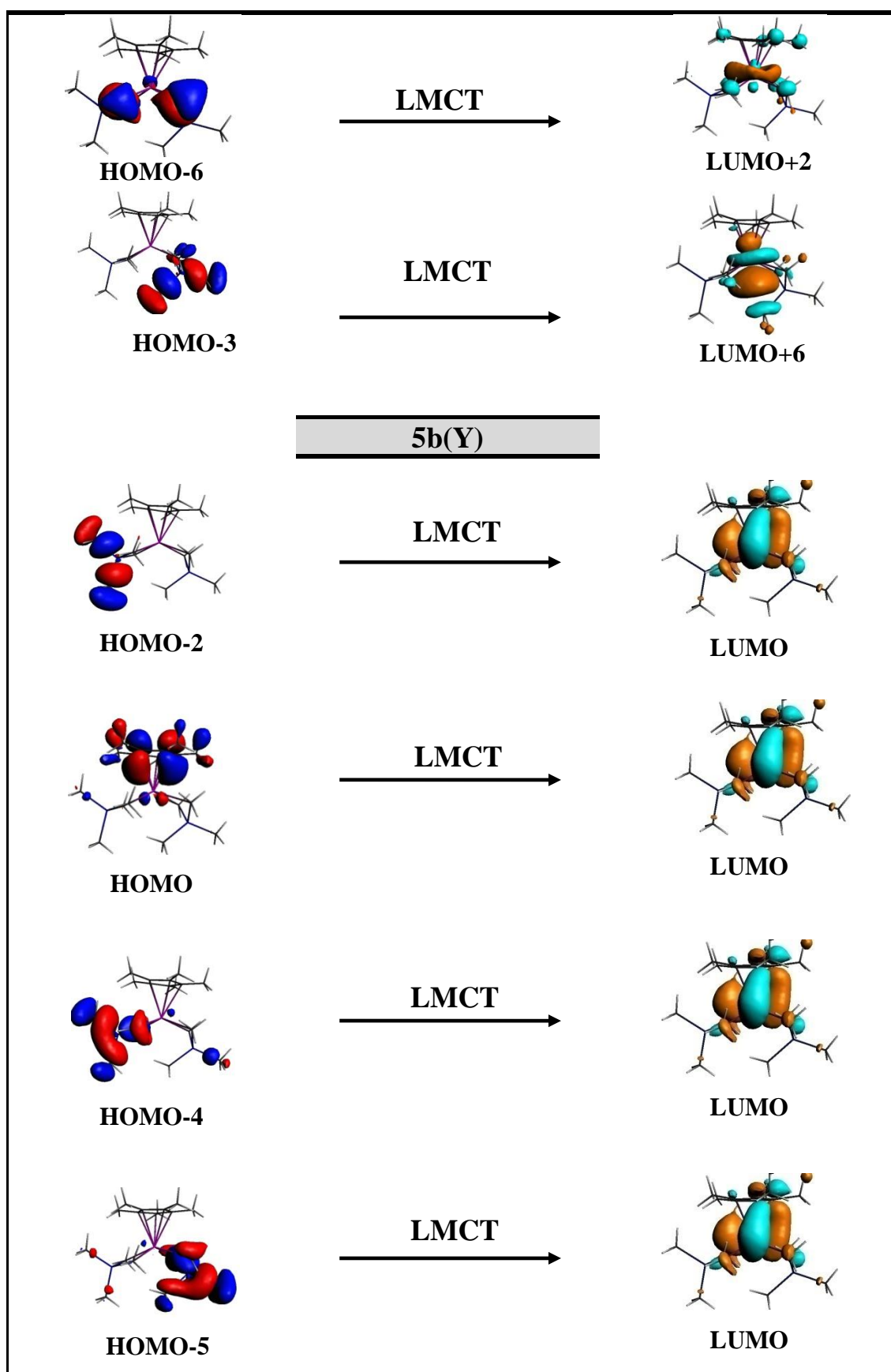
Figure II.11: Spectres d'absorptions UV-visible des complexes **5a**, **5b** et **5e**

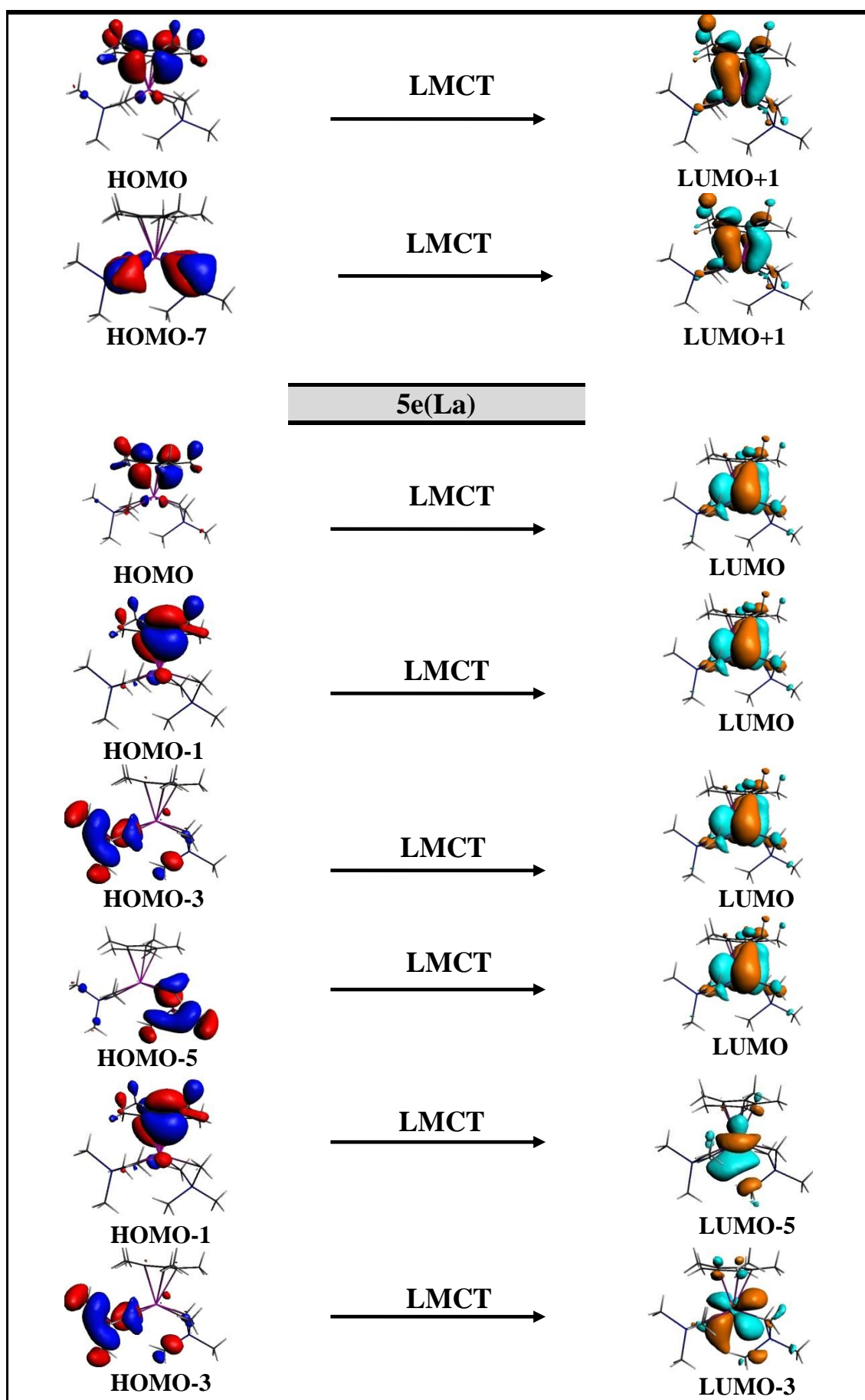
Tableau II.11: configurations électroniques de transition et forces d'oscillateur (f) pour les transitions optiques des bandes d'absorption dans la région visible et UV pour **5a**, **5b** et **5e**

λ (nm)	f	Composition%	Transition	Caractère
5a(Lu)				
292.84	0.0223	(86.5%)	HOMO-2 \rightarrow LUMO	LMCT
288.52	0.0142	(84.2%)	HOMO-1 \rightarrow LUMO	LMCT
287.58	0.0052	(71.7%)	HOMO \rightarrow LUMO	LMCT
247.25	0.0238	(86.1%)	HOMO \rightarrow LUMO+3	LMCT
231.49	0.0489	(79.9%)	HOMO-1 \rightarrow LUMO+1	LMCT
222.83	0.0587	(84.1%)	HOMO-3 \rightarrow LUMO+3	LMCT
211.39	0.0441	(90.4%)	HOMO-6 \rightarrow LUMO+2	LMCT
199.98	0.0135	(95.2%)	HOMO-3 \rightarrow LUMO+6	LMCT
5b(Y)				
305.42	0.0165	(92%)	HOMO-2 \rightarrow LUMO	LMCT
300.48	0.0054	(83.7%)	HOMO \rightarrow LUMO	LMCT
264.64	0.0285	(98.8%)	HOMO-4 \rightarrow LUMO	LMCT
254.38	0.0376	(97.7%)	HOMO-5 \rightarrow LUMO	LMCT
240.19	0.0334	(51.1%)	HOMO \rightarrow LUMO+1	LMCT
211.52	0.1222	(66.7%)	HOMO-7 \rightarrow LUMO+1	LMCT
5e(La)				
329.98	0.0008	(96.9%)	HOMO \rightarrow LUMO	LMCT
325.06	0.0114	(94.0%)	HOMO-1 \rightarrow LUMO	LMCT
284.28	0.0347	(96.5%)	HOMO-3 \rightarrow LUMO	LMCT
269.38	0.0356	(96.9%)	HOMO-5 \rightarrow LUMO	LMCT
246.62	0.0174	(70.8%)	HOMO-1 \rightarrow LUMO+5	LMCT
226.21	0.0174	(63.3%)	HOMO-3 \rightarrow LUMO+3	LMCT

Tableau II.12 : Les orbitales moléculaires impliquées dans les transitions d'excitation pour **5a**, **5b** et **5e** calculé par TD-DFT







Les premiers pics d'absorption correspondent aux transitions HOMO-2→LUMO, avec des intensités faibles, ils se situent à des énergies inférieures, vers les 293 nm et 305 nm et à force d'oscillateur ($f= (0.0223)$ et (0.0165) respectivement pour les composés **5a**(Lu) et **5b**(Y) **Tableau II.11**. La transition HOMO-LUMO de **5e**(La) est fortement bathochromiquement décalée par rapport aux complexes **1a**(Y) et **1h**(Lu).

Le spectre d'absorption UV-visible du complexe **5a**(Lu), présente plusieurs bandes d'absorbance. Chacune de ces bandes peut être attribuée à une ou plusieurs transitions électroniques au sein du complexe (**Figure II.11**, **Tableau II.11**). Ces bandes enveloppe trois excitations dans la région 180 nm à 300 nm à force d'oscillateur élevée ($f=0.0489$, 0.0587 et 0.0441), situés respectivement à 231.49 nm, 222.83 nm, 211.39 nm. Ces excitations correspondent à une transition des orbitales occupées situées dans le ligand AlMe₄ vers des orbitales situées dans le métal indiquant un transfert de charge ligands métal (LMCT).

Le spectre de **5b**(Y) représente trois pics d'absorption distincts, le premier pic se situe à 254 nm et à force d'oscillateur ($f= 0.0376$). Le deuxième pic centré à 240 est d'intensité moyenne. Le troisième pic de forte intensité se situe à 212 nm.

On remarque le caractère hyperchrome dans le spectre de **5b**(Y), représenté par l'intensité du pic à 212 nm et à force d'oscillateur importante ($f= 0.1222$), dû principalement à la transition LMCT de la HOMO-7 vers la LUMO+1(**Tableau II.11**, **Figure II.11** et **Tableau II.12**).

Le spectre UV-vis du complexe **5e**(La) est caractérisé par six bandes d'absorption ; trois bandes intenses et trois autres de plus faibles intensités. Le premier pic centré à 269 nm est de faible intensité. Le pic à 247 nm est très intense. Le troisième pic qui se situe approximativement à 226 nm et à force d'oscillateur ($f=0.0174$) dû à la transition électronique d'orbitale (HOMO-3) à contribution majoritaire ligand AlMe₄ vers la LUMO+3, localisée sur le métal (LMCT).

En conclusion, tous les pics d'absorption étudiés dans les complexes **5a**(Lu), **5b**(Y) et **5e**(La) sont des transitions de transfert de charge, du ligand vers le métal.

II.5. Conclusion

La structure électronique d'une série de complexes half-sandwich des lanthanides de forme $[\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2\text{Cp}^{\text{R}}]$, $\text{Ln}^{+3} = (\text{Lu}, \text{Y}, \text{La})$ et $\text{Cp}^{\text{R}} = (1,3\text{-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_5\text{H}_3, \text{C}_5\text{Me}_5)$ est étudiée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité relativiste ZORA/TZP/PW91.

- L'étude des paramètres structuraux a montré que la longueur de la liaison métal-carbone calculée est toujours surestimée par rapport aux valeurs expérimentales. L'étude révèle que l'angle de torsion θ diminue avec l'augmentation des rayons ioniques. L'effet de substitution, 1,3-(Me₃Si)₂C₅H₃ sur les orbitales moléculaires occupées est stabilisant.
- L'analyse AIM et la décomposition énergétique indiquent une forte liaison ionique Ln-C avec une contribution covalente, la plus forte est obtenue avec La(AlMe₄)₂(C₅Me₅) (Eorb(88%) et Eele(12%)). La substitution 1,3-(Me₃Si)₂C₅H₃ augmente le degré de covalence de la liaison.
- L'analyse électronique a identifié deux bons précatalyseurs classés par leur forte acidité, Y(AlMe₄)₂(1,3-(Me₃Si)₂C₅H₃) et La(AlMe₄)₂(1,3-(Me₃Si)₂C₅H₃). En conclusion, les meilleurs précatalyseurs qui émergent de notre étude sont **2b**(Y) et **2e**(La).
- L'étude des spectres UV-visible des deux composés **2a**(Lu), **5b**(Y) a montré un caractère hyperchrome dans le domaine ultra-violet. Toutes les transitions principales qui constituent les spectres de complexes **2a**(Lu), **2b**(Y), **2e**(La) et **5a**(Lu), **5b**(Y) et **5e**(La) sont associées à un transfert de charge entre le ligand vers le métal (LMTC)

II.6. Références

- [1] H. B. Kagan, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1805.
- [2] H. Schumann, J. A. Meese-Marktscheffel, L. Esser, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 865.
- [3] T. J. Marks, R. D. Ernst, in *Comp. Organomet. Chem. Vol. 3, Chap. 2* (Eds.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1982**.
- [4] F. T. Edelmann, in *Comp. Organomet. Chem. II, Vol. 4, Chap. 2* (Eds.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**.
- [5] G. Wilkinson, J. M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6210.
- [6] G. Jeske, L. E. Schock, P. N. Swepston, H. Schumann, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8103.
- [7] Z. Hou, Y. Luo, X. Li, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3114.
- [8] C. J. Schaverien, *Organometallics.* **1994**, *13*, 69.
- [9] P. J. Shapiro, W. D. Cotter, W. P. Shaefer, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4623.
- [10] R. Anwander, M. G. Klimpel, H. M. Dietrich, D. J. Shorokov, W. Scherer, *Chem. Commun.* **2003**, 1008.
- [11] R. Poli, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 509
- [12] H. J. Heeres, A. Meetsma, J. H. Teuben, R. D. Rogers, *Organometallics.* **1989**, *8*, 2637.
- [13] H. M. Detrich, G. Raudaschl-Sieber, R. Anwander, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5303.
- [14] C. Janiak, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 66.
- [15] S. Arndt, J. Okuda, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1953.

- [16] S. Arndt, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics*. **2003**, *22*, 775.
- [17] Q. Liu et Mengxian, *Journal of Organometallic Chemistry*. **1998**, *553*, 179.
- [18] M. Zimmermann, K. W. Tçrnroos, H. Sitzmann, and R. Anwander, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7266.
- [19] After submission of this work, the synthesis of complexes 3 and the catalytic performance of mixtures 3/ [Ph₃C][B(C₆F₅)₄]/Al(*i*Bu)₃ in the polymerization of butadiene was reported, see: D. Robert, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2801.
- [20] M. Zimmermann, N. U. Fröystein, A. Fischbach, P. Sirsch, H. M. Dietrich, K. W. Tçrnroos, E. Herdtweck, R. Anwander, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8784.
- [21] E. W. Abel, S. Moorhouse, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *29*, 227.
- [22] R. Anwander, M. G. Klimpel, H. M. Dietrich, J. D. Shorokhovb, and W. Scherer, *The Royal Society of Chemistry*. **2003**, *48*, 1008.
- [23] H. M. Dietrich, C. Zapilko, E. Herdtweck, R. Anwander, *Organometallics*. **2005**, *24*, 5767.
- [24] R. Raucoules, thèse de doctorat, étude théorique des réactions d'oligomérisation des oléfines catalysées par des complexes du fer, l'Université Pierre et Marie Curie – Paris, **2010**.
- [25] E. van Lenthe, A. Ehlers and E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.*, **1999**, *110*, 8943.
- [26] ADF2012.01, SCM; Theoretical Chemistry, Vrije University: Amsterdam, The Netherlands; <http://www.scm.com>

- [27] E. J. Baerends, D. E. Ellis and P. Ros, *Chem. Phys.* **1973**, 2, 41.
- [28] J. P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **1992**, 46, 6671.
- [29] R. Anwander, in *Topics in Organometallic Chemistry*, Vol. 2 (Ed.: S.Kobayashi), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **1999**.
- [30] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr, Sect. A.* **1976**, 32, 751.
- [31] T. Arliguie, P. Thuéry, M. Fourmigué, M. Ephritikhine, *Organometallics*. **2003**, 22, 3000.
- [32] T. Arliguie, P. Thuéry, M. Fourmigué, M. Ephritikhine, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4502.
- [33] M. Kohout, program DGrid, Version 4.3, **2008**.
- [34] Chemcraft, release 1.4, <http://www.chemcraftprog.com/>.
- [35] K. Fukui, *Theory of Orientation and Stereoselection*. **1970**, Springer, Berlin.
- [36] Cassida, M. E, H. Chermette, Jacquemin, D. *J. Mol. Struct. : THEOCHEM*, **2009**, 914, 1.
- [37] M. E. Cassida, *J. Mol. Struct. : THEOCHEM*. **2009**, 914, 3.
- [38] S. Lakehal, N. Ouddai, *J. Rare Earths*. **2010**, 28, 161.
- [39] F. L. Hirshfeld, *Theor, Chim. Acta.* **1977**, 44, 129.
- [40] R. G. Parr, W. Wang, "Density Theory for atoms and Molecules", Oxford University Press: Oxford, **1989**.
- [41] a) R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7512. (b) R. G. Pearson, "Chemical Hardness; Applications from Molecules to Solids" Wiley VHC. Verlag GMBH; Weinheim. Germany. **1997**.
- [42] R. G. Parr, L.V. Szentpaly, S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**.
- [43] R. G. Pearson, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 250.
- [44] P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1793.
- [45] D. Manna, K. T. Ghanty, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 11060.

- [46] P. K. Chattaraj, B. Maiti, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2705.
- [47] R. G. Pearson, Stroudsburg, PA: Dowden, Hutchinson & Ross. **1973**.
- [48] R. G. Parr, L. Szentpaly, S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1922.
- [49] T. Koopmans, *Physica*. **1933**, *1*, 104.
- [50] R. G. Pearson, *VCH, Weinheim*. **1997**.
- [51] F. M. Bickelhaupt, E J. Baerends, Kohn-Sham Density Functional Theory: Predicting and Understanding Chemistry. In: *Rev. Comput. Chem.*; Lipkowitz K B, Boyd D B. Eds.; Wiley-VCH: New York, **2000**, *15*, 1.
- [52] T. Ziegler, A. Rauk, *Inorg. Chem.*, **1979**, *18*, 1558.
- [53] K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 1236.
- [54] K. Kitaura, K. Morokuma, *Int. J. Quant. Chem.* **1976**, *10*, 325.
- [55] M. Lein, Szabo. A, Kovacs. A. Frenking, G. Faraday. Discuss. **2003**, *124*, 365.
- [56] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules - A Quantum Theory*, Oxford University Press: Oxford, **1990**.
- [57] C. F. Matta, R. J. Boyd, *The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA and Drug Design*, Eds. Wiley-VCH: Weinheim. **2007**, 1.
- [58] D. J. Tozer, R.D. Amos, N.C. Handy, B.O. Roos, Serrano-Andres, L. Mol. *Phys.* **1999**, *97*, 859.
- [59] E. K. U. Gross, J. F. Dobson, M. Petersilka, in *Density Functional Theory*, Ed. Nalewajski, R. F., Springer : Heidelberg, **1996**.
- [60] M. E. Casida, C. Jamorski, K. C. Casida, D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 4439.

Publication



DFT study of half-sandwich bis (tetramethylaluminate) lanthanide complexes

Houria Bennaceur and Nadia Ouddai

Laboratoire de chimie des matériaux et des vivants: Activité, Réactivité, University, Hadj Lakhdar, Batna, Algeria

ABSTRACT

Electronic structure of the half-sandwich complexes $[Ln(AlMe_4)_2Cp^R]$ with ($Ln=Lu, Y, La$), ($Cp^R = 1,3-(Me_3Si)_2C_5H_3$ and C_5Me_5), has been investigated using density functional theory method at the ZORA/PW91/TZP level. The study reveals that the twist angle θ decreases with increasing ionic radii and the effect of substitution, 1, 3-(Me_3Si) $_2C_5H_3$ on the occupied molecular orbitals, ensuring a great stability. The quantum theory of atoms in molecules (AIM) and energy decomposition analysis indicate that the substitution 1, 3-(Me_3Si) $_2C_5H_3$ increases the degree of covalency in the bonding $Cp^R Ln$ (Lu^{+3}, Y^{+3}, La^{+3})-(AlMe $_4$) $_2$. According to the Pearson terminology, The $La(AlMe_4)_2(1,3-(Me_3Si)_2C_5H_3)$ complex shows the higher acidity.

Keywords: lanthanides, Cyclopentadienyl ligands, DFT, Half-Sandwich, Acidity Strength, AIM, Dipole moment

INTRODUCTION

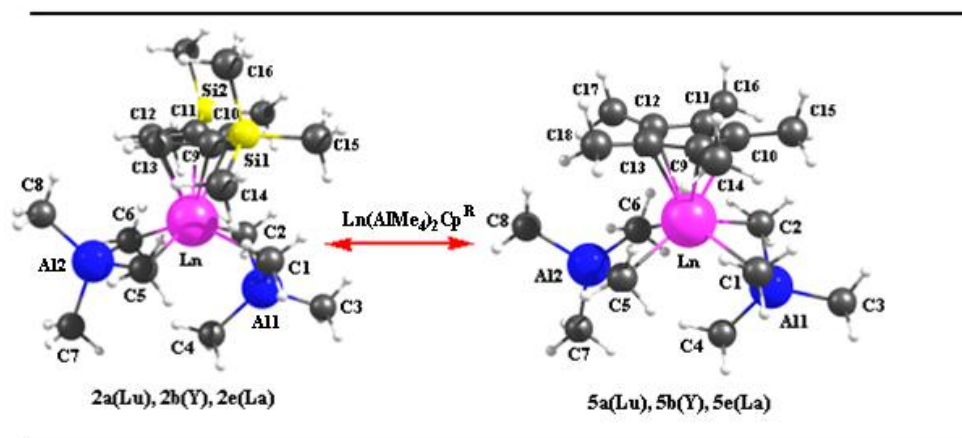
Lanthanide complexes have very rich and diversified coordinating properties and reactivities, and have been vastly used in organic and polymer synthesis [1]. Monocyclopentadienyl or half-sandwich complexes have recently attracted considerable attention in organorare-earth metal chemistry [2-4]. The rare earth metals usually adopt the +3 oxidation state as the most stable oxidation state [5]. Recently, the complexes half-sandwich bis(tetramethylaluminate) lanthanide complexes of the type $Ln(AlMe_4)_2Cp^R$ containing various substituted cyclopentadienyl ancillary ligands have been synthesized and characterized by X-ray structure analysis [6-8]. These complexes are active in isoprene polymerization as precatalyst with boron-containing cocatalysts, such as $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$, $[PhNMe_2H][B-(C_6F_5)_4]$, or $B(C_6F_5)_3$ produces initiators for the fabrication of trans -1, 4-polyisoprene [6]. Within this framework, we found interesting to consider a series of half-sandwich complexes $[Ln(AlMe_4)_2Cp^R]$, $Ln=(Lu, Y, La)$ and $Cp^R=(1,3-(Me_3Si)_2C_5H_3, C_5Me_5)$ (see scheme 1) to understand some peculiar geometries, properties and chemical reactivity. The aim of our work is also to investigate further the nature of bonding between metal and ligand. In our study we will make use of density functional theory (DFT) calculations. DFT is an effective tool for the determination of structural arrangements of organometallic molecules [9].

EXPERIMENTAL SECTION

Computational Method

Our calculations were performed using the Amsterdam density functional (ADF) program developed by Baerends and co-workers [10]. Electron correlation was treated within general gradient approximation with the PW91 functional [11]. The atom electronic configurations were described by a triple ζ Slater type orbital (STO) basis set for H 1s, and 2s and 2p for C, 3s and 3p for Al, and Si, augmented with 2p single- ζ polarization functions for H atoms, with 3d single- ζ polarization functions for C and 4p single- ζ polarization functions for Al and Si. The atomic basis set of the lanthanide atoms is the following: a triple ζ -STO for the outer 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 scalar zero-order-regular approximation method [12]. The bonding interactions have been analyzed by means of Morokuma-type energy decomposition analysis (decomposition of the bonding energy into the Pauli (exchange) repulsion, total steric interaction, and orbital interaction terms) [13], developed by Ziegler and Rauk for DFT methods and incorporated in ADF [14]. The basis set superposition error was assessed on complexes. The topological analyses were calculated with Dgrid [15], using tape 21 file exported from ADF.

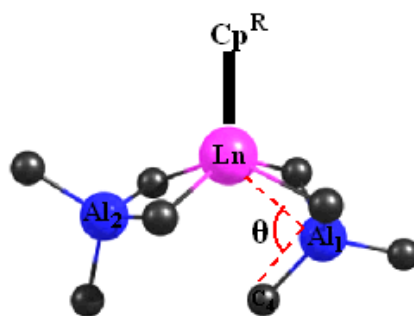


Scheme 1

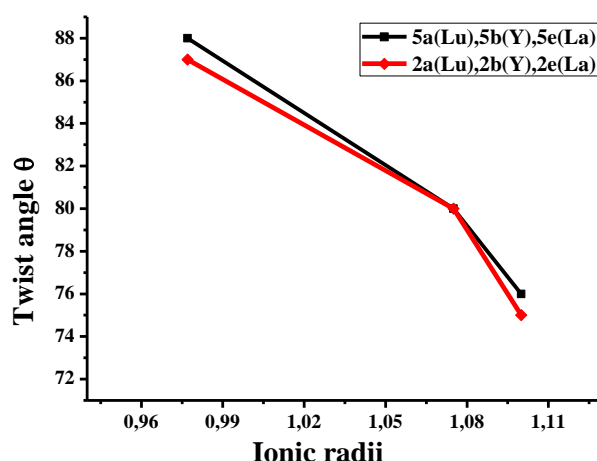
RESULTS AND DISCUSSION

Molecular geometry optimization

The optimized geometrical parameters and the available experimental data are summarized in Table 1 for the molecular structures 2a, 2b, 2e, 5a, 5b and 5e. They are given relevant optimized bond distances and angles values for the Y, La, Lu complexes are closed shell systems, their fundamental state are singlet state computed at the ZORA/PW91 /TZP level. The geometries were fully optimized in Cs for 2a, 2b, 2e and no symmetry for 5a, 5b, 5e without constraints. First of all, it can be seen in Table 1, there is good overall agreement between optimized and X-ray data. Nevertheless, the distances Ln-C₁, Ln-C₂, Ln-C₅ and Ln-C₆ (2.647 Å, 2.725 Å, 2.644 Å, 2.904 Å, 2.892 Å, 2.529 Å, 2.589 Å, 2.547 Å, 2.763 Å, 2.548 Å, 2.757 Å) are respectively somewhat higher of 0.084 Å, 0.101 Å, 0.072 Å, a maximum deviation 0.102 Å, 0.098 Å, 0.012 Å, 0.029 Å, 0.046 Å, 0.056 Å, 0.047 Å and 0.063 Å as obtained by X-ray diffraction. This overestimation may have resulted as a consequence of the selected theoretical method and molecular systems chosen in our present investigation. The distances calculated Ln-Cp and Ln-Cg(ring centroid), Ln-Al, Ln-C (Table1) increase with increase of the ionic radii of the lanthanide ions in the series [16], La > Y > Lu.



Scheme 2

Fig. 1 Evolution of Twist angle θ for $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2\text{Cp}^{\text{R}}$

The twist angle θ for $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2\text{Cp}^{\text{R}}$ (Scheme 2, Table 2, Fig 1) varies from 75° to 88° and decreases with increasing ionic radii $2e < 2b < 2a$ and $5e < 5b < 5a$. But the trend for twist angle θ in both complexes 2b, 5b are similar. For 2a, 5a and 2e, 5e there are clearly two different behaviors.

Table 1. Computed and experimental structural data in grass of $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2\text{Cp}^{\text{R}}$ complexes

	Bond length (\AA)								
	Ln-(Cp)	Ln-Cg	Ln-C ₁	Ln-C ₂	Ln-C ₅	Ln-C ₆	Ln...C ₄	Ln-Al ₁	Ln-Al ₂
2a(Lu)	2.627-2.648	2.34	2.647	2.647	2.529	2.529	3.461	2.941	3.047
	2.580(2)-2.596(1)	2.29	2.563(1)	2.563(1)	2.517(1)	2.517(1)	3.492(2)	2.913(5)	3.029(5)
2b(Y)	2.681-2.697	2.39	2.725	2.725	2.589	2.589	3.271	2.949	3.103
	2.620(3)-2.641(2)	2.34	2.624(2)	2.624(2)	2.560(2)	2.560(2)	3.302(3)	2.913(9)	3.078(1)
2e(La)	2.849-2.859	2.58	2.909	2.909	2.732	2.732	3.214	3.069	3.276
5a(Lu)	2.633-2.636	2.33	2.644	2.644	2.547	2.548	3.503	2.943	3.094
	2.566(3)-2.603(3)	2.28	2.572(3)	2.597(3)	2.501(3)	2.501(3)	3.447	2.913(9)	3.061(9)
5b(Y)	2.684-2.689	2.39	2.731	2.722	2.610	2.608	3.260	2.939	3.152
5e(La)	2.831-2.845	2.56	2.904	2.892	2.763	2.757	3.247	3.075	3.319
	2.753(2)-2.801(3)		2.802(4)	2.794(3)	2.707(3)	2.694(3)	3.140(3)	3.014(9)	3.268(9)
	Bond angle length ($^\circ$)								
	Al ₁ -Ln-Al ₂	C ₁ -Ln-C ₂	C ₅ -Ln-C ₆	C ₁ -Al ₁ -C ₂	C ₅ -Al ₂ -C ₆	Al ₁ -Ln-Al ₂			
2a(Lu)	114	77	85	105	108	114			
	114(1)	79(5)	84(5)	105(7)	108(6)	114(1)			
2b(Y)	117	76	84	107	19	117			
	117(3)	78(1)	83(1)	106(1)	109(1)	117(3)			
2e(La)	118	70	79	108	111	118			
5a(Lu)	113	79	84	108	108	113			
	112(2)	80(1)	84(1)	107(1)	108	112(2)			
5b(Y)	115	77	82	109	110	115			
5e(La)	117	72	78	110	111	117			
	117	73(1)	78(1)			117			

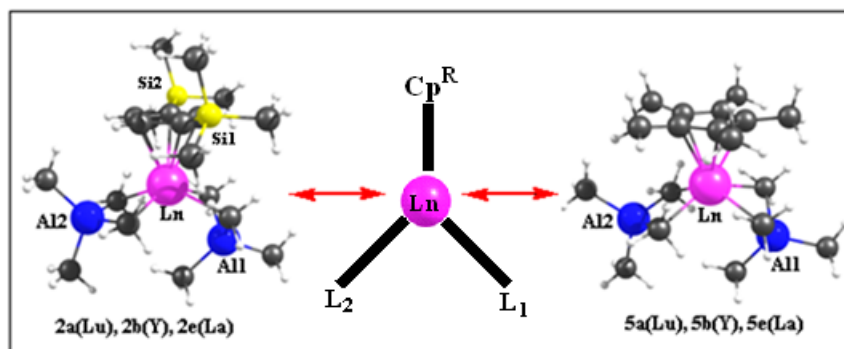
Table 2. Twist angle θ ($^\circ$) for $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2\text{Cp}^{\text{R}}$

	2a(Lu)	2b(Y)	2e(La)	5a(Lu)	5b(Y)	5e(La)
θ ($^\circ$)	87	80	75	88	80	76

Frontier Molecular Orbital Properties:

The frontier molecular orbital compositions and energy levels of 2a, 2b, 2e, 5a, 5b and 5e are shown in Table 3, Fig.2 and Scheme 3, respectively. A large gap vary from 3.26 to 3.80 eV, separates the lowest unoccupied molecular orbital LUMO from the highest occupied molecular orbital HOMO, ensuring the good stability of 2a, 2b, 2e, 5a, 5b and 5e (see Fig. 2). As shown in Fig. 2, the stabilization of the HOMO level is more prominent in 2a than that of all compounds, and the order of stabilization of the HOMO energy levels is as follows: 2a (-5.69 eV) > 2b (-5.63eV) > 2e (-5.56 eV) > 5a (-5.34 eV) > 5b (-5.31eV) > 5e (-5.14eV), which is consistent with the nature of metal and the

ligand. The HOMO of 2a, 2b and 2e is essentially a σ bonding orbital, is mainly composed of Al Px (4.0% d_{yz} + 18.0%Px) and methyl group (78.0%). As shown in Fig. 2, the silyl ligand do not play a significant role on the composition of HOMO for 2a, 2b and 2e, but with respect to 5a, 5b and 5e, It is obvious in Fig. 2 that in the HOMO the Ln d orbital (10%) is bonding with the Cp (90%) group. The effect of substituent 1,3-(Me₃Si)₂C₅H₃ on the highest occupied molecular orbital's, particularly the difference in energy and composition of HOMO's compounds 2 and 5. Indeed, the substitution of carbon by silicon in compound 5 generates compounds 2. The binding nature and composition of the HOMO's compounds 5 explains the rearrangement of high occupied molecular orbital's in 2.



Scheme 3

Table 3. Energies (ϵ .eV) and percentage compositions of selected orbitals (MO) in the Homo-Lumo region of complexes Ln(AlMe₄)₂Cp^R

OM	Energy(eV)	Occu	Ln%	Cp ^R %	L ₁ %(Al%)	L ₂ %(Al%)
2a(Lu)						
Homo-2	-5.98	2	0	1(0)	99(21)	0
Homo-1	-5.83	2	6	86(2)	5(0)	3(0)
Homo	-5.69	2	0	0	0	100(22)
Lumo	-1.88	0	66	34(0)	0	0
2b(Y)						
Homo-2	-6.00	2	3	70(0)	10(3)	17(4)
Homo-1	-5.83	2	6	86(2)	5(0)	3(0)
Homo	-5.63	2	0	0	0	100(22)
Lumo	-2.15	0	80	20(0)	0	0
2e(La)						
Homo-2	-5.81	2	5	7(0)	23(2)	65(7)
Homo-1	-5.73	2	7	87(2)	3(0)	3(0)
Homo	-5.56	2	0	0	0	100(22)
Lumo	-2.18	0	82	18(0)	0	0
OM	Energy(eV)	Occup	Ln%	Cp ^R %	L ₁ %(Al%)	L ₂ %(Al%)
5a(Lu)						
Homo-2	-5.57	2	0	0	0	100(22)
Homo-1	-5.37	2	10	90	0	0
Homo	-5.34	2	10	90	0	0
Lumo	-1.61	0	66	26	4(0)	4(0)
5b(Y)						
Homo-2	-5.47	2	0	0	0	100(22)
Homo-1	-5.36	2	9	91	0	0
Homo	-5.31	2	11	89	0	0
Lumo	-1.90	0	75	19	4(0)	2(0)
5e(La)						
Homo-2	-5.45	2	0	0	0	100(21)
Homo-1	-5.22	2	11	89	0	0
Homo	-5.14	2	10	90	0	0
Lumo	-1.88	0	86	14	0	0

The composition of the LUMO of 2a, 2b, 2e, 5a, 5b and 5e is a π and π^* orbital localized on the lanthanide atom and cyclopentadienyl ligand, with more than 60% composition metallic, showing that the tetramethylaluminate ligands do not cause a significant change in LUMO distribution. The orbital energy levels of HOMO and LUMO are influenced by changing the lanthanide and the substituent in cyclopentadienyl ligand. The LUMO energy level of

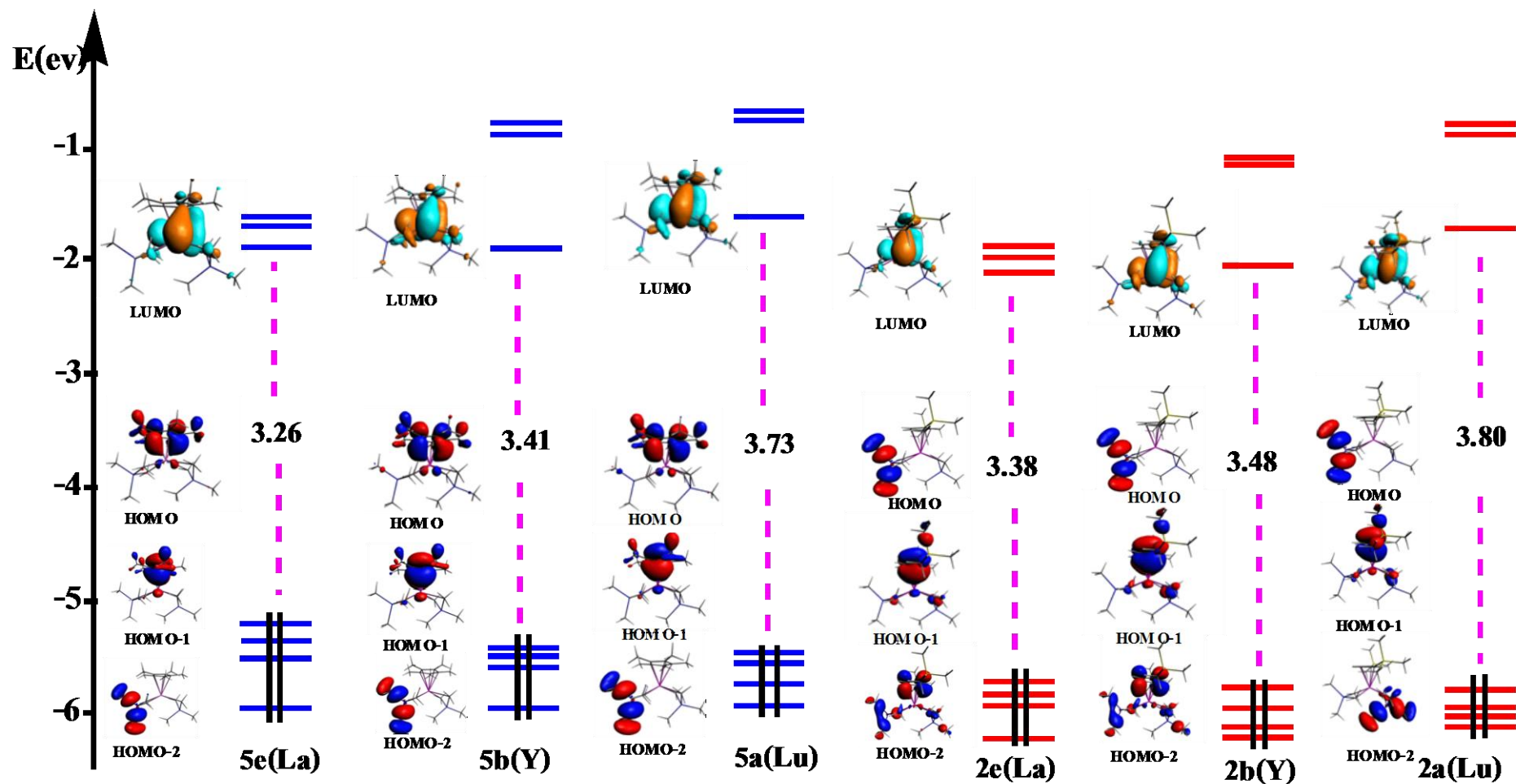


Fig. 2 Comparative MO diagrams of the studied systems

5e, 5b and 2a are comparable with only 0.02 eV stabilization for 5b, which results in the broader HOMO-LUMO gap in 2a (3.80 eV) than in 5e (3.26 eV). This indicates that the effect of the energy of the π^* orbital is negligible.

Population Analysis and Dipole Moments

Table 4 shows the atomic net charges for 2a, 2b, 2e, 5a, 5b and 5e complexes, obtained using the Hirshfeld analysis [17]. In all neutral complexes, the carbon atoms are negatively charged. Interestingly, only the net negative charge on the carbons of the cyclopentadienyl is high in the case of the 2a, 2b and 2e, this suggests that the electronic donation of SiMe_3 is limited to Cp. The different metal and carbon charges in the half-sandwich species establish polarized structures (Table 4), an observation that is confirmed by the computed dipole moments, which are also good descriptors of the ground-state total charge distribution. Larger dipole moments are calculated for the half-sandwich species, amounting to 3.60 and 4.50 D for 2a and 5b, respectively, due the particular orientation of the SiMe_3 group tethered to 2a, 2b, 2e for the former and the negative C_5Me_5 at 5a, 5b, 5e for the latter.

Table 4. Hirshfeld charge analysis and Dipole Moments

	2a(Lu)	2b(Y)	2e(La)	5a(Lu)	5b(Y)	5e(La)
Ln	0.678	0.652	0.683	0.667	0.639	0.672
Al₁	0.357	0.361	0.362	0.357	0.360	0.362
Al₂	0.366	0.366	0.364	0.365	0.365	0.363
C₁	-0.241	-0.241	-0.240	-0.238	-0.238	-0.239
C₂	-0.241	-0.241	-0.240	-0.238	-0.238	-0.239
C₃	-0.264	-0.263	-0.265	-0.265	-0.264	-0.267
C₄	-0.256	-0.250	-0.243	-0.258	-0.250	-0.244
C₅	-0.239	-0.240	-0.236	-0.238	-0.240	-0.237
C₆	-0.239	-0.240	-0.236	-0.238	-0.240	-0.237
C₇	-0.267	-0.267	-0.269	-0.269	-0.268	-0.270
C₈	-0.270	-0.270	-0.269	-0.268	-0.268	-0.269
C₉	-0.124	-0.121	-0.127	-0.036	-0.033	-0.037
C₁₀	-0.074	-0.071	-0.075	-0.032	-0.030	-0.035
C₁₁	-0.124	-0.121	-0.127	-0.035	-0.032	-0.038
C₁₂	-0.072	-0.070	-0.073	-0.036	-0.033	-0.036
C₁₃	-0.072	-0.070	-0.073	-0.036	-0.032	-0.035
C₁₄	-0.201	-0.201	-0.201	-0.105	-0.104	-0.105
Cp	-0.319	0.304	-0.329	-0.176	-0.162	-0.183
Si	0.378	0.380	0.378	-	-	-
μ (debye)	3.602	3.603	3.658	4.292	4.509	4.439

Energy-decomposition analysis

The $\text{Cp}^{\text{R}}\text{Ln}-(\text{AlMe}_2)_2$ bond dissociation energy was computed for 2a, 2b, 2e, 5a, 5b and 5e, considering a heterolytic process, i.e., the bonding energy (BDE) between $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Ln}]$ ($\text{Ln} = \text{Lu}, \text{La}$ and Y) and $(\text{AlMe}_2)_2$ fragments. The advantage of this approach is to estimate the interaction energy BDE between the metal center and the tetramethylaluminum group, as the sum of the energy contributions of the stabilizing orbital interaction E_{orb} , and repulsion interactions E_{pauli} :

$$\text{BDE} = E_{\text{elec}} + E_{\text{orb}} + E_{\text{pauli}}$$

E_{elec} is the classical electrostatic interaction between the charge distributions of the interacting fragments in their unrelaxed geometry. E_{pauli} roughly corresponds to the energy issued of the interaction between the occupied orbitals of the fragments. E_{orb} mainly accounts for the interaction between occupied and vacant orbitals. The latter can be decomposed into σ and π components, which were calculated using the procedure implemented in the ADF code [14,13].

Table 5. Various energy contributions

	E_{elec}	$E_{\text{orb}} + E_{\text{pauli}}$	BDE
2a(Lu)	-18.16	-3.00	-21.17
2b(Y)	-17.01	-3.34	-20.35
2e(La)	-16.46	-2.84	-19.30
5a(Lu)	-18.05	-2.76	-20.72
5b(Y)	-16.97	-2.88	-19.85
5e(La)	-16.49	-2.30	-18.79

Comparison of the BDE values (Table 5) computed for the six complexes indicates that the $\text{Cp}^{\text{R}}\text{Ln}-(\text{AlMe}_4)_2$ bonding presents a weak ionic character and is slightly stronger in 2a than in other molecules. The substitution 1, 3- $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_5\text{H}_3$ increases the covalency degree in the $\text{Cp}^{\text{R}}\text{Ln}-(\text{AlMe}_4)_2$ bonding (see Table 6).

Table 6. Percentage of electrostatic and orbital contributions to the $\text{Cp}^{\text{R}}\text{Ln}-(\text{AlMe}_4)_2$ bonding

	2a(Lu)	2b(Y)	2e(La)	5a(Lu)	5b(Y)	5e(La)
%Eorb	14	16	15	13	15	12
%Eele	86	84	85	87	85	88

The topological analysis of AIM

The half-sandwich complexes $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2\text{Cp}^{\text{R}}$ contain two ligands, Cp^{R} and AlMe_4 . The ligand Cp^{R} displayed η^5 coordination [18], to the metal center in these complexes. The coordinational flexibility of the $[\text{AlMe}_4]$ ligand, as evidenced by $\eta^{1/2/3}$ coordination modes [8]. This coordination has been analyzed by AIM approach of Bader and coworkers [19, 20]. This method tells us that there is one bond critical point (BCP) between each pair of atoms that are bonded to one another and describes chemical bonding in terms of bond critical points (BCPs) and bond paths. The values of the electronic charge density, $\rho(r)$, Laplacian, $\nabla^2\rho(r)$, and the energy density, $H(r)$, at the Lanthanide-Carbon BCPs of the complexes under study (see Table 7, Fig. 3).

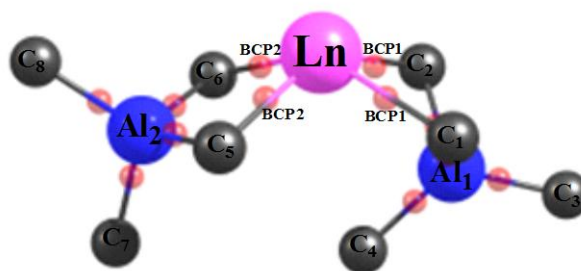


Fig. 3 Molecule Graph of $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2$, BCPs (red)

In general, $\rho(r)$ is greater than 0.20 a.u., $\nabla^2\rho(r) < 0$ in covalent bonding and $\rho(r)$ less than 0.10 a.u., $\nabla^2\rho(r) > 0$ in a closed-shell interaction (e.g., ionic, van der Waals, or hydrogen) [20]. The low value of the electronic density at the Lanthanide – ligand critical point ($\rho(r) \approx 0.03$ a.u.) and the strong local depletion ($\text{Laplacian} > 0$) confirm an electrostatic interaction between the Lanthanide and the Carbon atoms of the ligands. The covalent partial character of the bond in all complexes indicated by the small negative values (-0.0007 to -0.0051 in Table 7) for the term $H(r)$ at the BCP of the Ln-C bond path [9].

Table 7. Topological properties at Ln-C BCP's of $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2$

	Critical Points	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$H(r)$
2a(Lu)	BCP1	0.0356	0.0922	-0.0034
	BCP2	0.0417	0.1130	-0.0051
2b(Y)	BCP1	0.0300	0.0828	-0.0007
	BCP2	0.0360	0.1031	-0.0019
2e(La)	BCP1	0.0281	0.0685	-0.0010
	BCP2	0.0345	0.0932	-0.0020
5a(Lu)	BCP1	0.0359	0.0924	-0.0036
	BCP2	0.0394	0.1112	-0.0043
5b(Y)	BCP1	0.0299	0.0820	-0.0007
	BCP2	0.0337	0.1011	-0.0012
5e(La)	BCP1	0.0280	0.0686	-0.0010
	BCP2	0.0321	0.0890	-0.0015

Acidity Strength

Chemical hardness is associated with the stability and reactivity of a chemical system. On the basis of frontier molecular orbital's, chemical hardness corresponds to the gap between the HOMO and LUMO. Chemical hardness was calculated as [21].

$$\eta = E_L - E_H$$

The low reactivity of a molecule is attributed to its wide energy gap HOMO-LUMO. Table 8 contains the computed chemical hardness values for the six compounds. The results indicate that 2a is the harder and less reactive than all complexes. Electronic chemical potential is defined as the negative of electronegativity of a molecule [22], and determined using equation.

$$\mu = (E_H + E_L) / 2$$

Physically, μ describes the escaping tendency of electrons from an equilibrium system. The values of μ for the six complexes are presented in Table 8. The trend in electronic chemical potential is 5a (-3.47 eV) > 5e (-3.51 eV) > 5b (-3.60 eV) > 2a (-3.78 eV) > 2e (-3.87 eV) > 2b (-3.89 eV). The largest electronic chemical potential is attributed to the most reactive complex. In conclusion the substitution decreases the reactivity. The global electrophilicity index, is a measure of the molecule's ability to accept electrons [23], was approximated by

$$\omega = (\mu^2 / 2\eta)$$

Electrophilicity index quantifies the energy stabilization in energy after a system accepts additional electronic charge from another species. The electrophilicity values for 2b and 2e complexes are the greater, which exhibit that these systems are the strong Lewis acids.

Table 8. Overall reactivity descriptors (ev)

	μ	η	ω	E_{LUMO}	E_{HOMO}
2a(Lu)	-3.78	3.80	1.88	-1.886	-5.690
2b(Y)	-3.89	3.48	2.17	-2.152	-5.631
2e(La)	-3.87	3.37	2.22	-2.186	-5.564
5a(Lu)	-3.47	3.73	1.61	-1.611	-5.342
5b(Y)	-3.60	3.41	1.90	-1.901	-5.314
5e(La)	-3.51	3.25	1.89	-1.889	-5.148

CONCLUSION

Electronic structure of half-sandwich $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2\text{Cp}^R$ complexes have been investigated. Geometrical analysis suggest that the twist angle θ obtained for La $(\text{AlMe}_4)_2(1, 3-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_5\text{H}_3)$ and La $(\text{AlMe}_4)_2(\text{C}_5\text{Me}_5)$ $\theta = 75^\circ$ and 76° respectively, can be correlated to the precatalytic reactivity. Based on this analysis, La $(\text{AlMe}_4)_2(1, 3-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_5\text{H}_3)$, La $(\text{AlMe}_4)_2(\text{C}_5\text{Me}_5)$ are the best precatalysts. AIM and energy decomposition analyses indicate a majority ionic bonding in all systems, the most significant is obtained with La $(\text{AlMe}_4)_2(\text{C}_5\text{Me}_5)$ (Eorb(88%), Eele(12%)), and that the substitution 1,3- $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_5\text{H}_3$ increases the degree of covalency bonding. The quantique analysis identified Y $(\text{AlMe}_4)_2(1, 3-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_5\text{H}_3)$ and La $(\text{AlMe}_4)_2(1, 3-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_5\text{H}_3)$ as two good precatalysts classified by their high acidity.

Acknowledgements

The authors are very thankful to the « Université Lyon 1 and CNRS UMR 5180 Sciences Analytiques; Laboratoire de Chimie Physique Théorique, bâtiment Dirac, 43 boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex (France) » for offering the computing facilities and helpful discussion with the scientists.

REFERENCES

- [1] Peng Cui; Yaofeng Chen; Xin Xu and Jie Sun, *The Royal Society of Chemistry.*, **2008**,11(43), 5547-5549.
- [2] Andreas Fischbach; Eberhardt Herdtweck; Reiner Anwander, *Inorganica Chimica Acta.*, **2006**, 359(15), 4855-4864.
- [3] Erwan Le Roux; Yucang Liang; Karl W Törnroos; François Nief; Reiner Anwander, *Organometallics*, **2012**, 31(18), 6526-6537.
- [4] Lars N Jende; Cäcilia Maichle Mössmer; Christoph Schädle; Reiner Anwander, *Journal of Organometallic Chemistry.*, **2013**, 744(1), 74-81.
- [5] Zhaomin Hou; Yunjie Luo; Xiaofang Li, *Journal of Organometallic Chemistry.*, **2006**, 691(14), 3114-3121.
- [6] Reiner Anwander; Michael G Klimpel; Martin Dietrich H; Dmitry J Shorokhovb and Wolfgang Scherer, *The Royal Society of Chemistry.*, **2003**, 48(73), 1008-1011.
- [7] H Martin Dietrich; Clemens Zapolko; Eberhardt Herdtweck; Reiner Anwander, *Organometallics.*, **2005**, 24(23), 5767-5771.
- [8] Melanie Zimmermann; Karl W Törnroos; Helmut Sitzmann; and Reiner Anwander; *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14(24), 7266-7277.
- [9] Salima Lakehal; Nadia Ouddai; Douniazed Hannachi, Mohamed Bououdina, *Journal of Quantum Chemistry.*, **2012**,9(1), 1-6.
- [10] E J Baerends; D E Ellis; P Ros, *Chem Phys.*, **1973**, 2(1), 41-51.
- [11] J P Perdew; J A Chevary; S H Vosko; K A Jackson; M R Pederson; D J Singh; C Fiolhais, *Phys Rev B.*, **1992**, 46(11), 6671-6687.
- [12] E Van Lenthe; A. Ehlers; E J Baerends, *J Chem Phys.*, **1999**, 110(18), 8943-8953.
- [13] F M Bickelhaupt; E J Baerends; In: Rev Comput Chem, K B Lipkowitz; D B Boyd, Eds,Wiley-VCH: New York., **2000**, 15(1).1-86.
- [14] T Ziegler; A Rauk; *Inorg, Chem.*, **1979**, 18(6), 1558-1565.
- [15] M Kohout, program DGrid, Version 4.3, **2008**.
- [16] Salima Lakehal; Nadia Ouddai, *J. Rare Earths.*, **2010**, 28(2), 161-165.
- [17] F L Hirshfeld, *Theor, Chim. Acta.*, **1977**, 44(2), 129-138.
- [18] Dominique Robert; P Thomas; Spaniol; and Jun Okuda, *Eur J. Inorg Chem.*, **2008**, 2008(18), 2801-2809.
- [19] R F W Bader. Atoms in Molecules - A Quantum Theory, Oxford University Press: Oxford, **1990**.
- [20] Matta C F, Boyd R J. The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA and Drug Design, Eds. Wiley-VCH: Weinheim **2007**, 1-13.
- [21] H Chermette, *J. Comput Chem.*, **1999**, 20 (1), 129-154.
- [22] Robert G Parr; Ralph G Pearson, *J. Am Chem Soc.*, **1983**, 105(26): 7512-7516.
- [23] Robert G Parr; László v Szentpály and Shubin Liu, *J. Am Chem Soc.*, **1999**, 121(9), 1922-1924.

Chapitre III

*Etude en DFT et TD-DFT des
complexes half-Sandwichs Bis*

(triméthylaluminium) des

Lanthanides de type

$[\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2\text{Cp}^{\text{R}}]$, Ln= (Lu, Y, La) et

$\text{Cp}^{\text{R}} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3$

III. 1. Introduction

La chimie organométallique s'est considérablement développée grâce à l'utilisation des ligands cycliques et aromatiques de formule $C_nH_n^{q-}$ ($n = 5, 6, 7$ et 8) et de leurs dérivés substitués. Le ligand cyclopentadiényle (Cp) a joué un rôle très important dans le développement de la chimie organométallique [1.2].

Parmi les composés organométalliques des lanthanides les plus connus, ceux de forme half-sandwich $Ln(AlMe_4)_2Cp^R$ sont particulièrement uniques suscitant ces dernières années de nombreuses études expérimentales [3-8] et pour lesquels peu d'études théoriques ont été effectuées.

Dans ce chapitre nous allons aborder l'étude théorique des complexes $Ln(AlMe_4)_2Cp^R$ [$Ln = (Lu, Y, La)$ et $Cp^R = (C_5Me_4SiMe_3)$] synthétiser par Melanie Zimmermann et al [6], qui s'inscrit dans le d'une continuité du chapitre précédent, où nous avons étudié les complexes $Ln(AlMe_4)_2Cp^R$ [$Ln = (Lu, Y, La)$ et $Cp^R = (1,3-(Me_3Si)_2C_5H_3, C_5Me_5)$].

Le complexe $Ln(AlMe_4)_2Cp^R$ a été préparé par voie de synthèse [9] selon le **Schéma III.1**. L'analyse structurale aux rayons-X montre que l'ion Ln est lié à deux ligands, un ligand cyclopentadiényle η^5-Cp^R et deux ligands triméthylaluminium η^2-AlMe_4 .

On s'intéresse dans ces complexes au mode de liaison métal-ligand, et plus particulièrement au nombre de coordination du ligand $AlMe_4$, ensuite étudier les propriétés optiques de ces composés en utilisant la méthode TD-DFT (Time-Dependent Density Functional Theory).

Afin de voir l'influence du solvant sur les propriétés physico-chimiques ciblées, nous allons reprendre les calculs en introduisant le solvant hexane $\epsilon = 1.88$ utilisé dans la partie expérimentale.

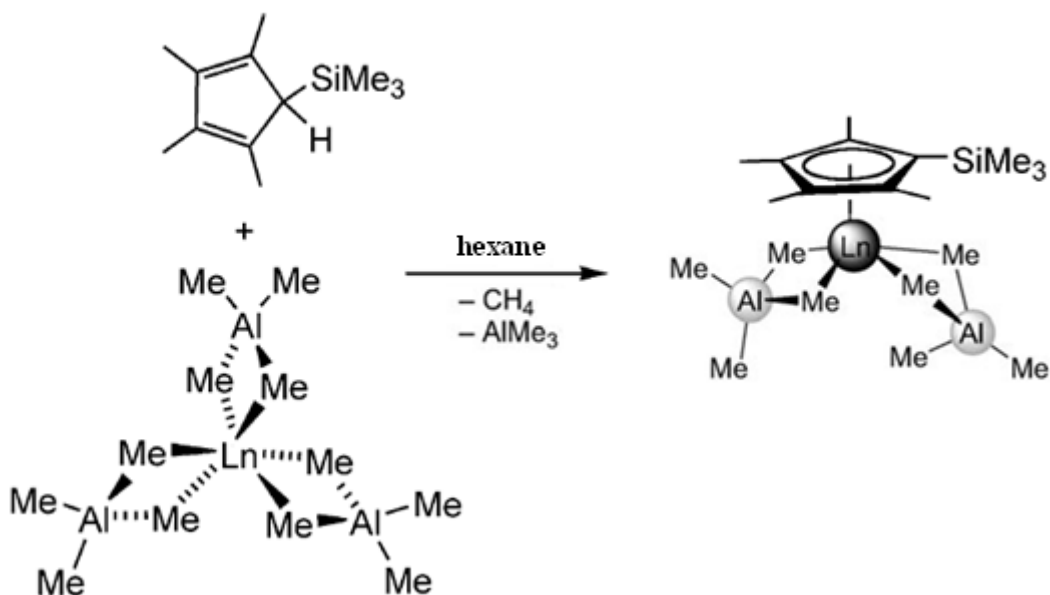


Schéma III.1 : Voie de synthèse du complexe $[Ln(AlMe_4)_2Cp^R]$: ($Ln=Lu, Cp^R=[C_5Me_4SiMe_3]$ (**3a**); $Ln=Y, Cp^R=[C_5Me_4SiMe_3]$ (**3b**); $Ln=La, Cp^R=[C_5Me_4SiMe_3]$ (**3e**))

III. 2. Détails de calculs

Les calculs sont effectués en méthode de la fonctionnelle de la densité en incluant les corrections relativistes au moyen de l'hamiltonien ZORA (Zero-Order Regular Approximation [10]) ont été réalisés avec le programme ADF version 2012 [11]. La corrélation électronique a été traitée au sein de l'approximation du gradient général avec la fonctionnelle de Perdew et Wang PW91 [12]. Les géométries ont été réoptimisées en tenant compte des effets de solvant au moyen du modèle COSMO (Conductor-like Screening Model) de Klamt et Shuurmann [13].

Les transitions électroniques ont été calculées à l'aide de l'approche TDDFT méthode introduite dans le programme ADF qui utilise la fonctionnelle SAOP [14] et les critères d'optimisation par défaut [15].

III.3. Analyse structurale

Les géométries moléculaires bis(triméthylaluminium) des Lanthanides du type $[\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2\text{Cp}^{\text{R}}]$, Ln= (Lu, Y, La) et $\text{Cp}^{\text{R}}=\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3$ ont été optimisées au niveau DFT/ZORA/PW91/TZP. Aucune contrainte géométrique n'a été utilisée. Les calculs ont été effectués en premier lieu, pour les complexes $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2\text{Cp}^{\text{R}}$ en phase gazeuse, à partir des données RX, ensuite en solution (hexane) au moyen du modèle de solvation COSMO.

Les paramètres d'optimisation de la géométrie moléculaire (distance, angles) des trois complexes **3a**(Lu), **3b**(Y) et **3e**(La) à l'état gaz et les complexes **3a'**(Lu), **3b'**(Y) et **3e'**(La) en présence du solvant sont tabulés dans le **Tableau.III.1**. Les structures optimisées avec l'arrangement de numérotation sont montrées sur les **Figure III.1** et **Figure III.2**.

Quand on compare les paramètres calculés (distance, angles) **Tableau.III.1** dans les deux cas (absence et présence du solvant) on peut déduire que les paramètres sont quasiment identiques.

Nos résultats de calcul pour le complexe **3b** sont en bon accord avec les données expérimentales. Cependant, les distances métal-ligand (Y-Cp et Y-C) calculées sont de manière générale légèrement surestimées. Les déviations entre les distances Y-C₁, Y-C₂, Y-C₅ et Y-C₆, calculées et expérimentales sont respectivement plus longues de: 0.05 Å, 0.06 Å, et 0.09 Å, 0.07 Å.

D'après les résultats du **Tableau III.1**, les distances métal-ligand dans le cas des complexes **3a**(Lu), **3b**(Y) et **3e**(La), suit donc la variation des rayons ioniques. Ce qui signifie que les liaisons $\text{Ln}^{+3}(\text{AlMe}_4)$ sont à caractère ionique prédominant.

On constate que les distances Ln...C4 dans les complexes **3a**(Lu), **3b**(Y) et **3e**(La), diminuent avec l'augmentation du rayon ionique (**Figure III.3**) selon l'ordre La > Y > Lu.

D'un autre côté, Les longueurs des liaisons C-C dans le cycle cyclopentadiényle, sont bien plus élevées que celle du cyclopentadiényle à l'état libre (1.38 Å°).

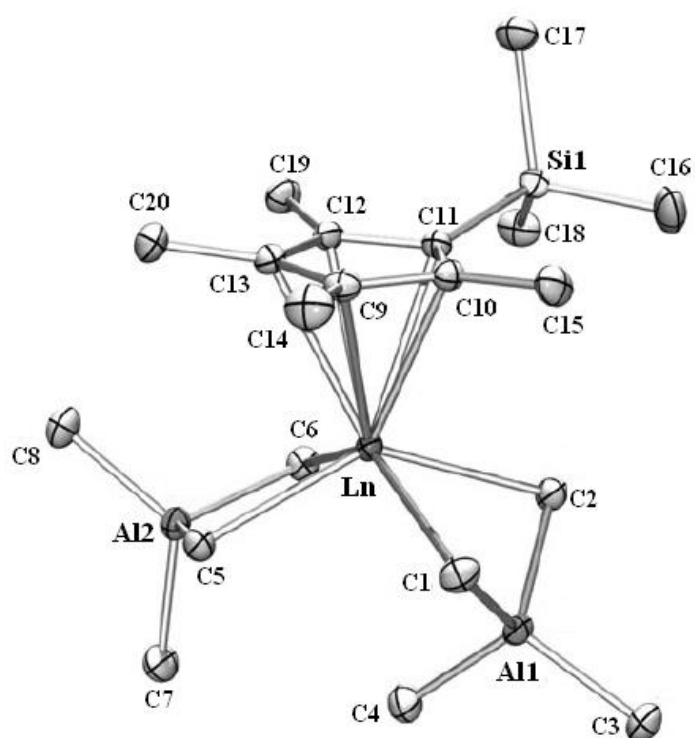


Figure III.1 : La structure des complexes **3a**, **3b** et **3e**

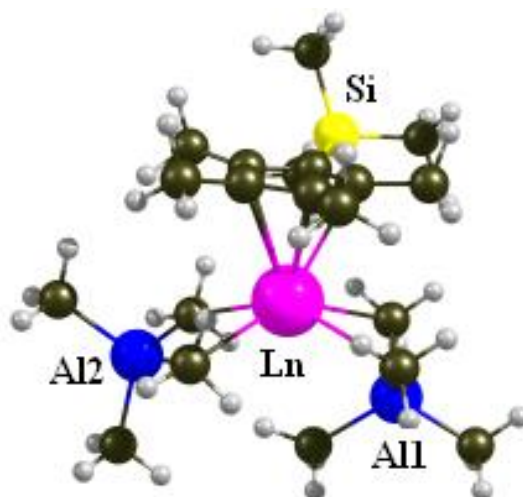


Figure III.2 : La structure optimisée des complexes **3a**, **3b** et **3e**

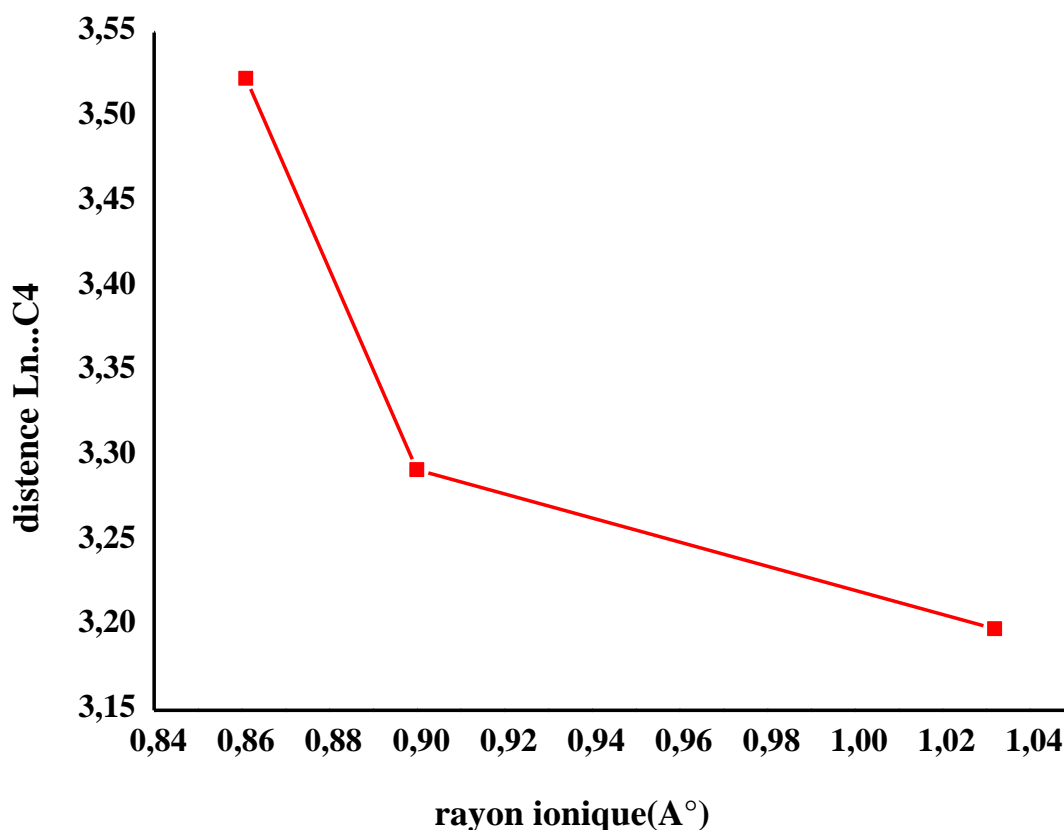


Figure III.3 : Distance Ln...C4 dans **3a**, **3b** et **3e** en fonction du rayon ionique

Les valeurs TBE (Total Bonding Energy) calculées en présence du solvant des complexes **3a'**(Lu), **3b'**(Y) et **3'**(La) sont plus basses que celles données par le calcul à l'état gazeux **3a**(Lu), **3b**(Y) et **3e**(La) (**Tableau.III.1**). Elles indiquent que le solvant tend à stabiliser les structures moléculaires. La stabilisation énergétique du complexe augmente avec le rayon ionique du métal lanthanide.

Comme attendu, Les angles calculés sont également en bon accord avec les données expérimentales. L'angle de torsion θ dans les complexes **3a**(Lu), **3b**(Y) et **3e**(La) (**Tableau II.1**) varie de 74° à 88° et diminue avec l'augmentation des rayons ioniques des ions lanthanides **3e** < **3b** < **3a**.

Tableau III.1 : Paramètres géométriques optimisés et énergies de liaison des complexes **3a**, **3b**, **3e**, **3a'**, **3b'** et **3e'**

	3a(Lu)	3a'(Lu)	3b(Y)	3b'(Y)	3e(La)	3e'(La)
			<u>Distances (Å°)</u>			
Ln-(Cp)	2.624-2.657	2.624-2.657	2.672-2.712 2.610-2.664(3)	2.672-2.712	2.814-2.2876	2.814-2.2876
Ln-Cg	2.344	2.344	2.400 2.35	2.400	2.569	2.569
Ln-C₁	2.648	2.648	2.729 2.679(3)	2.729	2.944	2.944
Ln-C₂	2.647	2.647	2.730 2.669(3)	2.730	2.942	2.942
Ln-C₅	2.561	2.561	2.620 2.530(3)	2.620	2.758	2.758
Ln-C₆	2.535	2.535	2.598 2.520(3)	2.598	2.756	2.756
Ln...C₄	3.523	3.523	3.292 3.297(4)	3.292	3.198	3.198
Ln-Al₁	2.953	2.953	2.954 2.929(1)	2.954	3.072	3.072
Ln-Al₂	3.094	3.094	3.153 3.099(1)	3.153	3.319	3.319
C-C	1.432	1.432	1.432	1.432	1.431	1.431
TBE (eV)	-365.283	-365.369	-365.826	-365.910	-366.538	-366.618

	3a(Lu)	3a'(Lu)	3b(Y)	3b'(Y)	3e(La)	3e'(La)
			<u>Angles (°)</u>			
Al₁-Ln-Al₂	111.8	111.8	114.2 <i>110.3(3)</i>	114.2	117.2	117.2
C₁-Ln-C₂	78.2	78.9	76.9 <i>76.3(1)</i>	76.9	70.7	70.7
C₅-Ln-C₆	84.5	84.5	82.9 <i>83.2(1)</i>	82.9	78.1	78.1
C₁-Al₁-C₂	107.7	107.7	109.5 <i>106.8(1)</i>	109.5	110.7	110.7
C₅-Al₂-C₆	108.8	108.8	110.1 <i>107.9(1)</i>	110.1	110.6	110.6
Ln-C₁-C₂-Al₁	232.8	232.8	238.1 <i>239.0</i>	238.1	246.1	246.1
Ln-C₂-C₁-Al₁	127.2	127.2	121.9 <i>121.0</i>	121.9	113.9	113.9
Ln-C₅-C₆-Al₂	192.9	192.9	189.5 <i>188.7</i>	189.5	183.8	183.8
Ln-C₆-C₅-Al₂	167.1	167.1	170.5 <i>171.3</i>	170.5	176.2	176.2
θ	88.6	88.6	81	81	74.5	74.5

Les valeurs expérimentales sont données en gras et italique

III. 4. Les fréquences de vibration

D'après le calcul de fréquence sur les géométries optimisées **3a**(Lu), **3b**(Y) et **3e**(La) le diagramme d'IR intensité (Km/mole) en fonction de la fréquence (cm⁻¹) montre que les fréquences sont positives (**Figure III.4**), en conséquence les géométries sont stables.

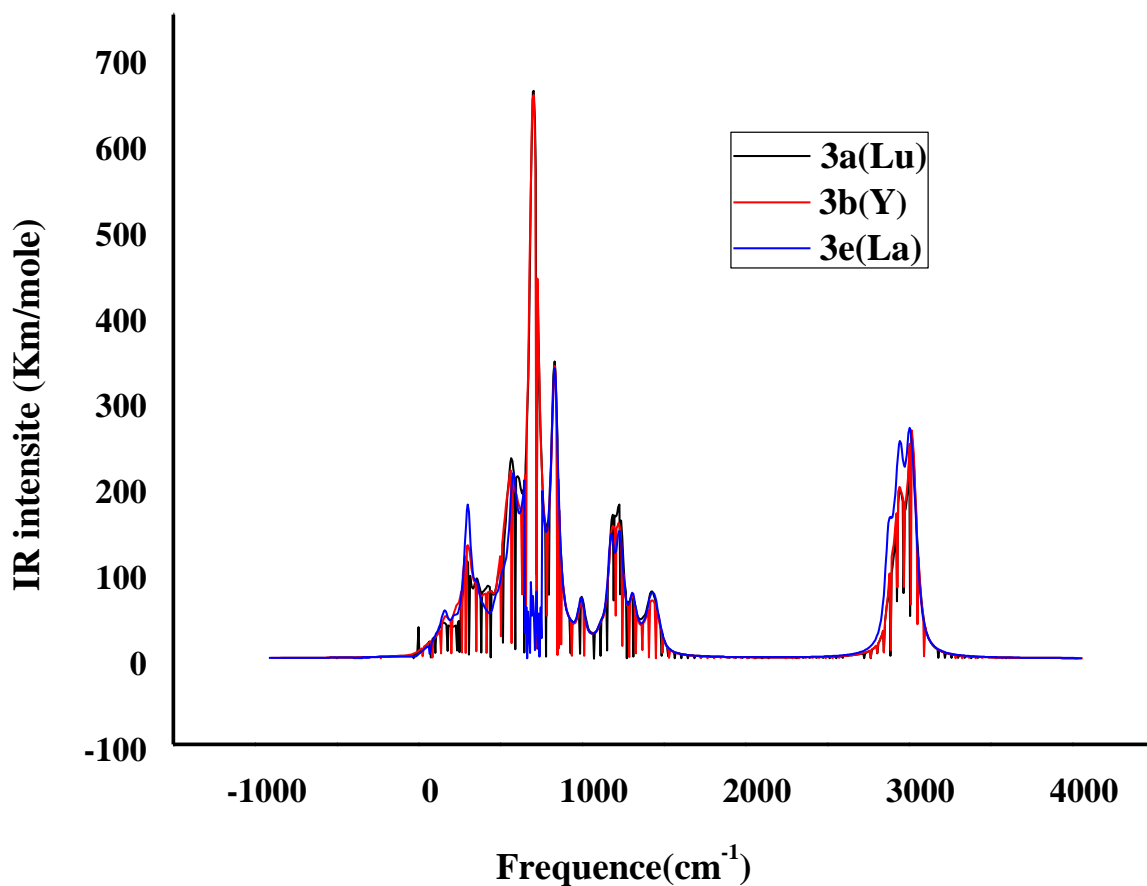


Figure III. 4 : Spectre vibrationnelle des complexes **3a**, **3b** et **3e**

III. 5. Analyse de charges et Moments dipolaires

L'étude des charges nettes atomiques par l'analyse de Hirshfeld [16], et les valeurs des moments dipolaires des complexes à l'état gazeux **3a**(Lu), **3b**(Y) et **3e**(La) et en présence du solvant (**3a'**(Lu), **3b'**(Y) et **3e'**(La)) est présentée dans le **Tableau III.2**.

Tableau III.2 : Les charges atomiques nettes des (**3a**, **3b**, **3e**, **3a'**, **3b'** et **3e'**) obtenues à l'aide de l'analyse de Hirshfeld

	3a (Lu)	3a' (Lu)	3b (Y)	3b' (Y)	3e (La)	3e' (La)
Ln	0.6738	0.6737	0.6470	0.6472	0.6750	0.6766
Al1	0.3566	0.3588	0.3597	0.3615	0.3589	0.3603
Al2	0.3676	0.3705	0.3667	0.3693	0.3632	0.3652
Cp	-0.2595	-0.2647	-0.2448	-0.2497	-0.2647	-0.2719
Si	0.3795	0.3798	0.3812	0.3815	0.3780	0.3781
C1	-0.2393	-0.2400	-0.2391	-0.2397	-0.2387	-0.2394
C2	-0.2400	-0.2404	-0.2403	-0.2407	-0.2398	-0.2402
C3	-0.2655	-0.2683	-0.2645	-0.2673	-0.2656	-0.2683
C4	-0.2589	-0.2611	-0.2514	-0.2533	-0.2441	-0.2456
C5	-0.2384	-0.2388	-0.2403	-0.2408	-0.2367	-0.2374
C6	-0.2377	-0.2382	-0.2399	-0.2404	-0.2367	-0.2374
C7	-0.2686	-0.2719	-0.2679	-0.2714	-0.2701	-0.2736
C8	-0.2686	-0.2708	-0.2687	-0.2710	-0.2691	-0.2716
C9	-0.0307	-0.0317	-0.0286	-0.0295	-0.0332	-0.0347
C10	-0.0302	-0.0310	-0.0273	-0.0279	-0.0313	-0.0325
C11(Si)	-0.1375	-0.1385	-0.1334	-0.1344	-0.1401	-0.1414
C12	-0.0314	-0.0326	-0.0280	-0.0292	-0.0305	-0.0320
C13	-0.0297	-0.0309	-0.0275	-0.0287	-0.0296	-0.0313
C (Me(Cp))	-0.1091	-0.1090	-0.1071	-0.1071	-0.1063	-0.1063
C(Si)	-0.2016	-0.2032	-0.2014	-0.2031	-0.2006	-0.2023
μ (debye)	4.2660	4.8078	4.4278	4.9823	4.4029	4.8357

On remarque que les charges des atomes augmentent légèrement avec l'effet de solvant.

Pour l'ensemble de nos complexes, l'analyse de Hirshfeld montre clairement une diminution de la charge nette atomique du métal comparée à l'état d'oxydation formel +3 ce qui traduit le transfert de charge attendu ligand → métal.

La charge nette légèrement faible de Y (+0.647) comparée à celle du Lu (+0.673) et La (+0.675) dans les complexes **3a**(Lu), **3b**(Y) et **3e**(La), suggère la présence d'une donation électronique du ligand au métal, plus importante dans le complexe à base d'yttrium.

Le moment dipolaire est une grandeur physique qui témoigne de la polarité d'une molécule. Une molécule possède un moment dipolaire différent de zéro, lorsqu'il existe un barycentre des charges positives distinct du barycentre des charges négatives.

Le complexe **3b'** possède la valeur la plus élevée et le complexe **3a** la valeur la plus faible. Le solvant influe sur le moment dipolaire, ses valeurs calculées suivent l'ordre:

$$\mathbf{3b'} > \mathbf{3a'} > \mathbf{3e'} > \mathbf{3b} > \mathbf{3e} > \mathbf{3a}$$

III. 6. Analyse des orbitales moléculaires des complexes $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2\text{Cp}^{\text{R}}$

Le diagramme et l'allure des orbitales moléculaires obtenus en méthode DFT (en phase gazeuse) pour les trois complexes **3a**(Lu), **3b**(Y) et **3e**(La) sont représentés sur la **Figure III.5** (seule les orbitales moléculaires occupées les plus hautes en énergie et vacantes les plus basses en énergie sont schématisées).

Les pourcentages et les énergies des orbitales frontières des complexes **3a**(Lu), **3b**(Y) et **3e**(La) sont données dans le **Tableau III.3**, **Schéma III.2**.

L'écart énergétique séparant les orbitales occupées des orbitales vacantes (3.66 eV (**3a**), 3.36 eV (**3b**) et 3.22 eV (**3e**)) montre une bonne stabilité.

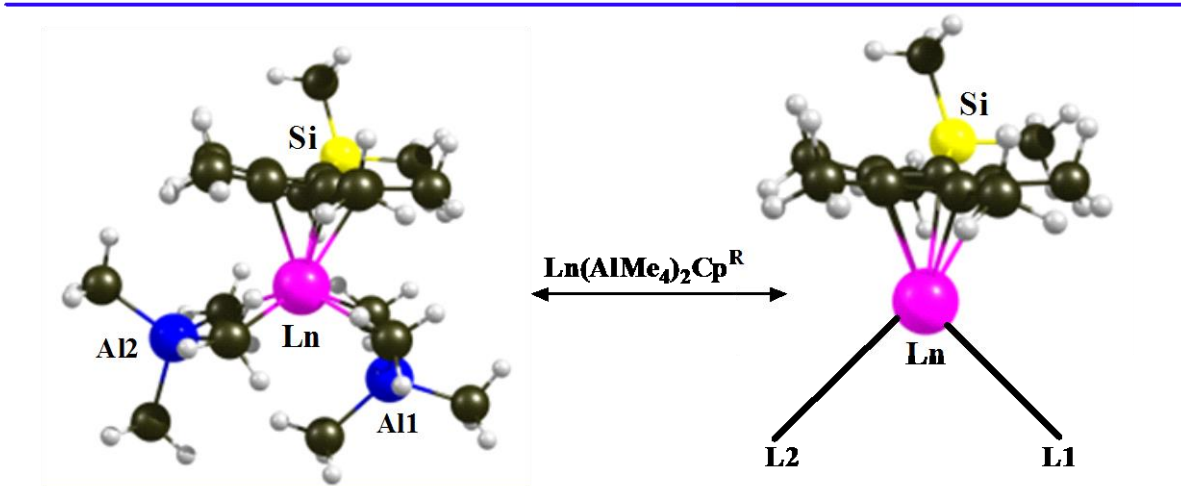


Schéma III.2

Du point de vue orbitalaire, la dureté augmente avec l'énergie du gap HOMO/LUMO [22], ainsi plus sa valeur est élevée, plus le complexe est dur.

Les orbitales vacantes LUMO des complexes **3a**(Lu), **3b**(Y) et **3e**(La) sont stabilisées (**Tableau III.3**). Elles restent toujours exposées et susceptibles d'accepter des électrons.

Les trois complexes **3a**(Lu), **3b**(Y) et **3e**(La) possèdent des orbitales frontières semblables à caractère ligand Cp^R pour la plus haute orbitale occupée et à caractère métallique pour la plus basse vacante.

Dans les complexes **3a**(Lu), **3b**(Y) et **3e**(La), l'ensemble des orbitales moléculaires les plus hautes occupées présentent une contribution de 9% des orbitales 5d à caractère métallique ; ce résultat témoigne de l'existence des liaisons covalentes faibles métal-ligand.

Le résultat le plus important se situe au niveau de l'orbitale moléculaire HOMO-4. Cette dernière montre clairement le recouvrement liant entre le lanthane et le carbone C4, la liaison covalente schématisée par la **Figure III.6**, confirme l'existence d'une hapticité supplémentaire.

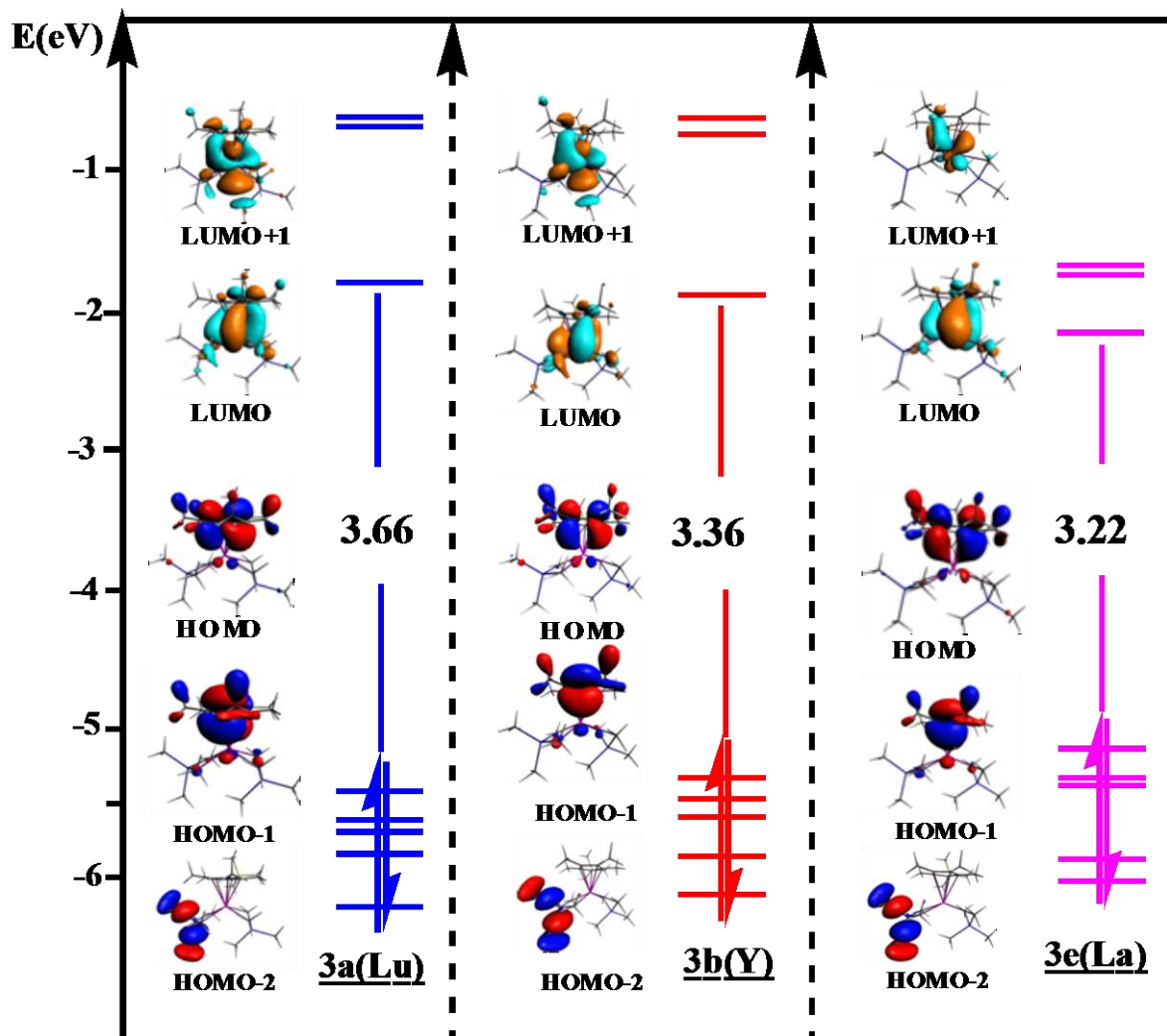


Figure III.5 : Diagramme orbitalaire des complexes **3a**, **3b** et **3e**

Tableau III.3 : Les énergies (E), l'occupation (Occ), les pourcentages (%) et les types de quelque OMs des complexes **3a**, **3b** et **3e**

OM	E(eV)	Occup	Ln%	Cp ^R %(Si%)	L ₁ %(Al%)	L ₂ %(Al%)
<u>3a(Lu)</u>						
HOMO-2	-5.607	2	0	0	0	100
HOMO-1	-5.511	2	8	90	2	0
HOMO	-5.376	2	10	90	0	0
LUMO	-1.711	0	63	28	4	5
<u>3b(Y)</u>						
HOMO-2	-5.512	2	0	0	0	100
HOMO-1	-5.508	2	4	94	2	0
HOMO	-5.358	2	9	91	0	0
LUMO	-1.994	0	79	15	4	2
<u>3e(La)</u>						
HOMO-2	-5.473	2	0	0	0	100
HOMO-1	-5.409	2	9	90	1	0
HOMO	-5.223	2	9	91	0	0
LUMO	-2.044	0	82	17	1	0

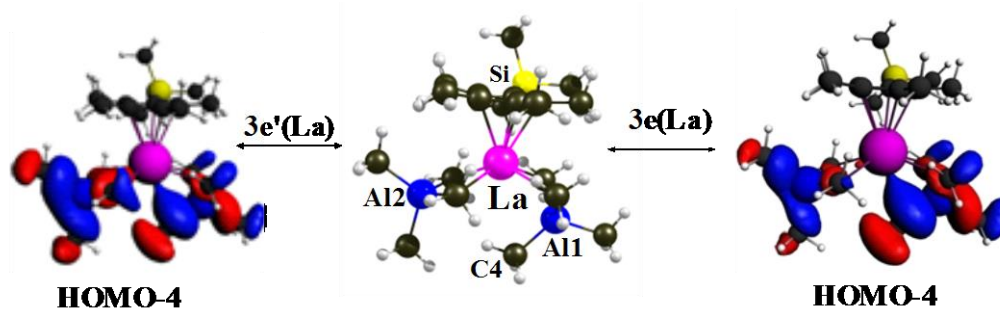


Figure III.6 : OM HOMO-4 des complexes **3e** et **3e'**

La prise en compte du solvant dans nos calculs, affecte légèrement les énergies des orbitales occupées et vacantes (voir **Tableau III.4**).

Les gaps énergétiques des complexes obéissent à l'ordre croissant : **3e' < 3e < 3b' < 3b < 3a' < 3a**

Tableau III.4 : Les énergies (E) des orbitales occupées et vacantes pour les complexes **3a**, **3b**, **3e**, **3a'**, **3b'** et **3e'**

	3a(Lu)	3a'(Lu)	3b(Y)	3b'(Y)	3e(La)	3e'(La)
E_{HOMO-4}	-6.248	-6.291	-6.141	-6.201	-6.100	-6.132
E_{HOMO-3}	-5.864	-5.915	-5.959	-5.986	-5.983	-6.029
E_{HOMO-2}	-5.607	-5.696	-5.512	-5.619	-5.473	-5.592
E_{HOMO-1}	-5.511	-5.438	-5.508	-5.439	-5.409	-5.354
E_{HOMO}	-5.376	-5.298	-5.358	-5.285	-5.223	-5.167
E_{LUMO}	-1.711	-1.658	-1.994	-1.946	-2.044	-2.002
E_{LUMO+1}	-0.793	-0.757	-0.953	-0.912	-1.746	-1.709
E_{LUMO+2}	-0.743	-0.679	-0.874	-0.815	-1.746	-1.649
E_{LUMO+3}	-0.661	-0.595	-0.719	-0.666	-1.635	-1.607
gap	3.665	3.640	3.365	3.339	3.219	3.165

III.7. Analyse comparative des diagrammes orbitaux

Nous avons étudié les complexes **2a(Lu)** et **5a(Lu)** dans le chapitre II et le complexe **3a(Lu)** dans ce chapitre, une analyse comparative des diagrammes orbitaux des trois complexes **5a(Lu)**, **3a(Lu)** et **2a(Lu)** nous a semblé utile. Le diagramme est représenté sur la **Figure III.7**.

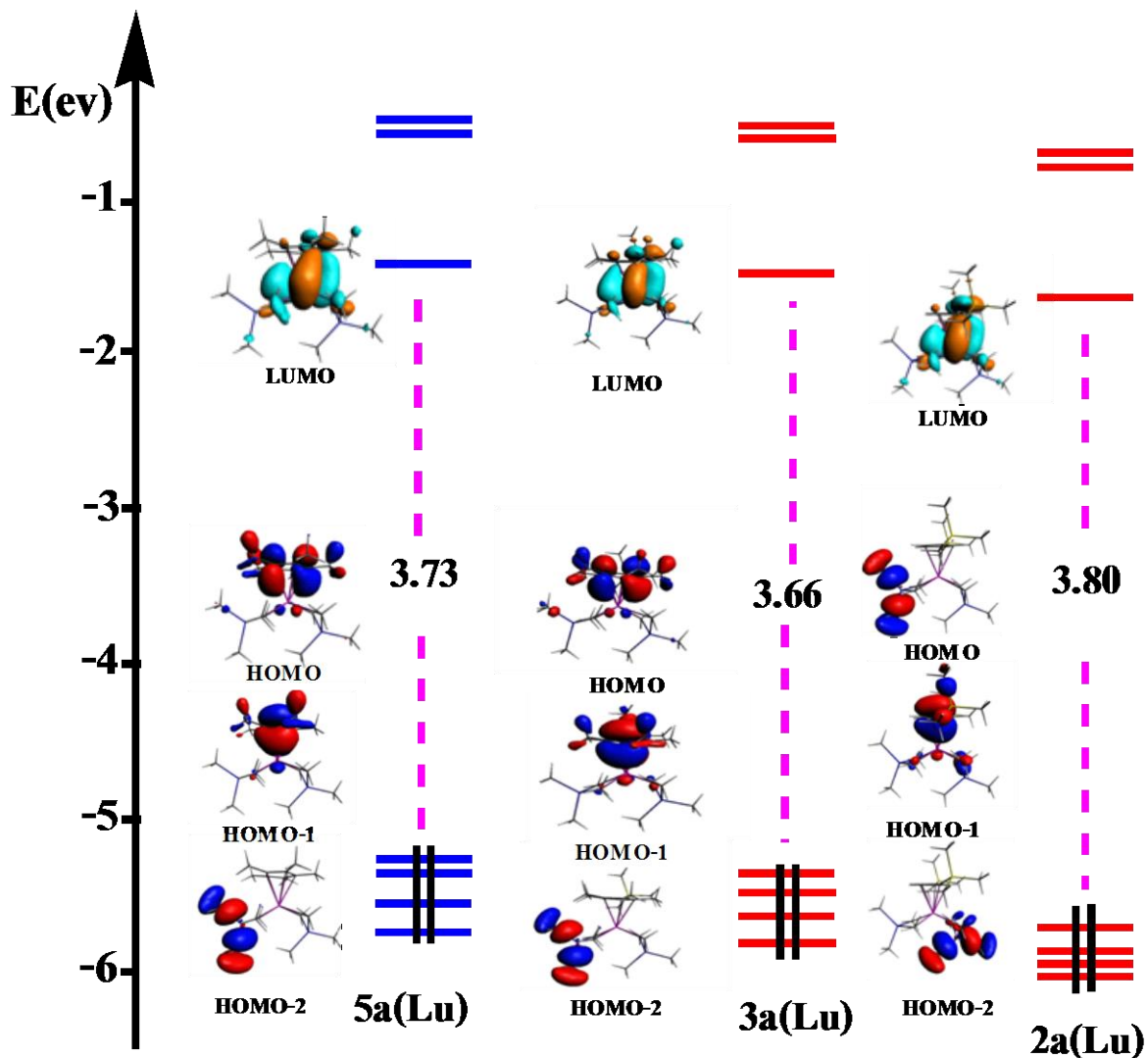


Figure III.7 : Diagramme orbitalaire des complexes **2a**, **3a** et **5a**

Sur le diagramme représenté par la **Figure III.7** l'influence du changement de substitution Cp^R est bien présente. L'écart énergétique HOMO-LUMO décroît dans le sens **2a** > **5a** > **3a** >. Le substituant 1,3 (Me₃Si)₂ C₅H₃, abaisse les niveaux énergétiques des orbitales occupées, et stabilise davantage le composé.

Dans le cas du complexe **2a**, le calcul révèle que la HOMO est localisé sur le ligand AlMe₄. Par contre, la HOMO des complexes **3a** et **5a** est délocalisée sur le métal et le ligand Cp^R, avec un faible pourcentage métallique.

On remarque que l'HOMO-2 dans les complexes **3a** et **5a**, est devenue la HOMO de complexe **2a**. Même remarque pour les autres complexes (**2b**, **3b**, **5b** et **2e**, **3e** et **5e**).

III. 8. Analyse les descripteurs chimiques

Les énergies HOMO et LUMO, les potentiels chimiques électroniques μ , duretés chimiques η et les indices d'électrophilicités ω des complexes (**3a**, **3b**, **3e**, **3a'**, **3b'** et **3e'**), sont donnés dans le **Tableau III.5**.

Tableau III.5 : Descripteurs de la réactivité globaux (eV)

Structure	μ	η	ω	E _{LUMO}	E _{HOMO}
3a(Lu)	-3.543	3.665	1.712	-1.711	-5.376
3a'(Lu)	-3.478	3.640	1.661	-1.658	-5.298
3b(Y)	-3.675	3.365	2.006	-1.993	-5.358
3b'(Y)	-3.615	3.339	1.956	-1.946	-5.285
3e(La)	-3.633	3.219	2.050	-2.044	-5.223
3e'(La)	-3.584	3.165	2.029	-2.002	-5.167

D'une manière générale, La tendance dans le potentiel chimique électronique est **3a** (-3.54 eV) > **3e** (-3.63eV) > **3b** (-3.67 eV) pour les complexes **3a**, **3b**, **3e** et **3a'** (-3.47 eV) > **3e'** (-3.58 eV) > **3b'** (-3.61 eV) pour les complexes **3a'**, **3b'**, **3e'**.

On constate que la substitution diminue les potentiels chimiques électroniques de toute la série étudiée.

Les potentiels chimiques électroniques μ , duretés chimiques η et les indices d'électrophilicités ω sont influencés par le solvant. En conclusion, l'effet de solvant augmente la réactivité.

III. 9. Analyse par décomposition de l'énergie

L'analyse de décomposition de l'énergie d'interaction, BDE (Bond Dissociation Energy) est un outil qui permet d'investiguer et de quantifier la nature de la liaison chimique, puisque l'énergie d'interaction d'un système peut être séparée en différentes contributions ayant chacune une signification physique particulière [17].

Nous reportons dans le **Tableau III.6** la décomposition de l'énergie de liaisons BDE. Nous donnons également la décomposition de l'énergie d'interactions orbitales symbolisée par E_{orb} , cette énergie traduit le caractère covalent (voir chapitre II) des interactions métal-ligand mises en jeu. L'énergie de répulsion de Pauli E_{Pauli} , l'énergie électrostatique E_{elec} , et leur somme respective représentant le terme stérique E_{str} sont également reportées dans le **Tableau III.6**. Cette dernière, traduit le caractère ionique des interactions dans tous les complexes étudiés.

Tableau III.6 : Décomposition de l'énergie de liaison BDE (eV) obtenue par calcul PW91, ZORA/TZP des composés $[(Cp^R Ln)^{+2}-(AlMe_4)^{-2}]$, (Ln=Lu, Y et La)

Structure	E_{Pauli}	E_{elec}	E_{str}	E_{orb}	BDE
3a(Lu)	5.64	-17.98	-12.33	-8.28	-20.62
3a'(Lu)	5.64	-17.98	-12.33	-8.27	-20.70
3b(Y)	4.56	-16.83	-12.26	-7.48	-19.75
3b'(Y)	4.56	16.83	-12.26	-7.48	-19.83
3e(La)	4.80	-16.33	-11.52	-7.17	-18.70
3e'(La)	4.80	-16.33	-11.52	-7.17	-18.77

Les résultats de la décomposition énergétique pour les complexes **3a**, **3b**, **3e** et **3a'**, **3b'**, **3e'** sont très semblables. Dans les complexes **3a'**, **3b'** et **3e'**, l'augmentation significative de l'énergie de liaisons (**Tableau III.6** et **Figure III.8**) est attribuée à l'effet du solvant. Globalement, nous constatons que les complexes **3a** et **3a'**, ont une énergie de liaison métal-ligand plus stabilisante que pour les autres complexes.

Les valeurs de l'énergie électrostatique sont de même ordre de grandeur pour les trois composés **3a**, **3b** et **3e**. La liaison Ln-AlMe₄ est plus ionique que covalente ($E_{elec} < E_{orb} < 0$).

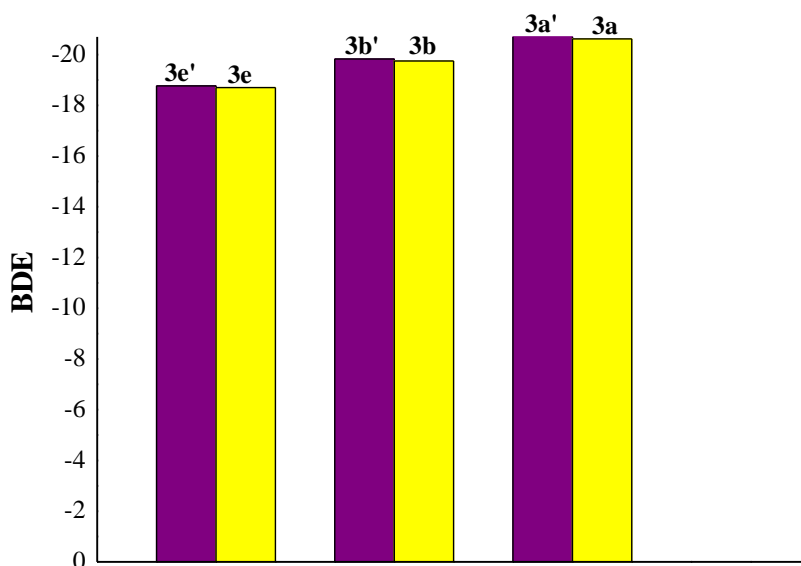


Figure III.8 : L'énergie BDE des complexes **3a**, **3b**, **3e** et **3a'**, **3b'**, **3e'**

La composante stérique, qui est la somme de la répulsion de Pauli (répulsion entre paires d'électrons) et les interactions électrostatiques stabilisantes, est comme attendu, plus déstabilisante pour lutécium que pour lanthane du fait de distances Lu–ligand plus courtes.

Comme suggéré par lein et al [18], Le rapport de l'énergie électrostatique et de l'énergie orbitale, telles qu'obtenues par la méthode de décomposition énergétique, peut donner une mesure approximative du degré de covalence dans la liaison métal-ligand. Le rapport E_{elec}/E_{orb} indique une liaison ionique majoritaire (**Tableau III.7**).

Tableau III.7 : Pourcentage de l'interaction globale attractive des interactions électrostatiques et orbitales dans la liaison Ln-AlMe₄

	3a(Lu)	3b(Y)	3e(La)
%E _{orb} +Pauli	13	15	13
%E _{elec}	87	85	87

III.10. Energie de dissociation de la liaison (Cp^RLa(AlMe₄)⁺¹ - (AlMe₄)⁻¹

Nous présentons dans le **Tableau III.8**, les différentes contributions de l'énergie de liaison des fragments pour le complexe **3e(La)** **Schéma III.2**.

Tableau III.8 : Décomposition de l'énergie de liaison BDE (eV) de **3e**

	E _{Pauli}	E _{elec}	E _{str}	E _{orb}	BDE
(Cp ^R LaL2) ⁺¹ -(L1) ⁻¹	2.75	-6.13	-3.38	-2.79	-6.17
(Cp ^R LaL1) ⁺¹ -(L2) ⁻¹	2.89	-5.92	-3.03	-2.76	-5.79

La comparaison des valeurs de BDE calculées pour les deux fragments indique que la liaison La-C est légèrement plus forte dans (Cp^RLaL2)⁺¹-(L1)⁻¹ que dans (Cp^RLaL1)⁺¹-(L2)⁻¹.

Les résultats obtenus après fragmentations énergétiques montrent clairement que le ligand L1 est stabilisé par l'état de coordination supplémentaire.

III.11. Analyse par la méthode AIM

En complément des méthodes de décomposition de l'énergie d'interaction qui offrent une analyse quantitative de la liaison chimique, des approches plus interprétatives sont disponibles telles que les analyses topologiques. L'analyse AIM [19-21] est un modèle de chimie quantique caractérisant la liaison chimique d'un système en se basant sur une approche topologique de la densité de charge. L'analyse de cette théorie permet de déterminer les liaisons entre atomes, chaque liaison possède un point critique appelé BCP.

Le **Tableau III.9** présente les résultats de l'analyse AIM pour l'ensemble de complexes **3a**, **3b** et **3e**.

Les calculs AIM, nous confirment un résultat très important concernant le nombre de coordination du métal aux ligands AlMe_4 . Les deux lanthanides yttrium et lutécium sont liés aux deux groupes $\eta^2\text{-AlMe}_4$ **Figure III.9**, l'ion La est lié à un ligand $\eta^2\text{-AlMe}_4$ et au second ligand $\eta^3\text{-AlMe}_4$ **Figure III.10**.

L'analyse topologique de la densité électronique sur les complexes **3a**, **3b** et **3e** montre également une densité électronique faible et la valeur du laplacien de la densité largement positive (**Tableau III.9**) au BCP de la liaison. Ces paramètres indiquent une liaison ionique.

Le point critique BCP5 de la liaison La-C4 (**Figure III.10**) possède une faible densité électronique $\rho(r)$, des valeurs positives pour le laplacien $\nabla^2\rho(r)$ et pour $H(r)$. Ces paramètres selon le classement de Espinosa et al correspondent à la liaison ionique.

En conclusion, l'analyse AIM confirme le caractère ionique de la liaison $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2$, résultat déjà trouvé par le calcul de fragmentation.

Tableau III.9 : Paramètres AIM sur les BCP des complexes **3a**, **3b** et **3e**

	Critical Points	$\rho(r)$	$\nabla^2 \rho(r)$	$ V /G$	$H(r)$
3a(Lu)	BCP1	0.0356	0.0925	1.1286	-0.0034
	BCP2	0.0356	0.0913	1.1322	-0.0035
	BCP3	0.0406	0.1137	1.1415	-0.0047
	BCP4	0.0388	0.1074	1.1346	-0.0042
3b(Y)	BCP1	0.0298	0.0825	1.0318	-0.0007
	BCP2	0.0298	0.0819	1.0338	-0.0007
	BCP3	0.0346	0.1031	1.0537	-0.0015
	BCP4	0.0333	0.0987	1.0456	-0.0012
3e(La)	BCP1	0.0270	0.0650	1.0475	-0.0008
	BCP2	0.0270	0.0655	1.0487	-0.0008
	BCP3	0.0325	0.0905	1.0629	-0.0015
	BCP4	0.0324	0.0903	1.0607	-0.0015
	BCP5	0.0177	0.0432	0.9995	0.0139

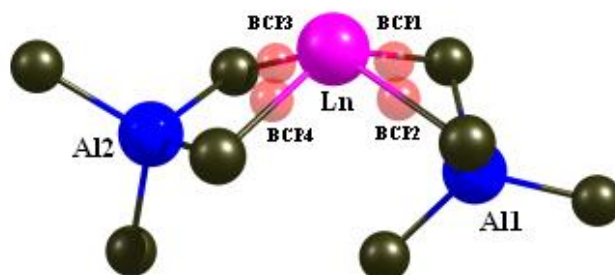


Figure III.9: Structure des complexes **3a** et **3b**. Les points critiques de liaisons en rouges

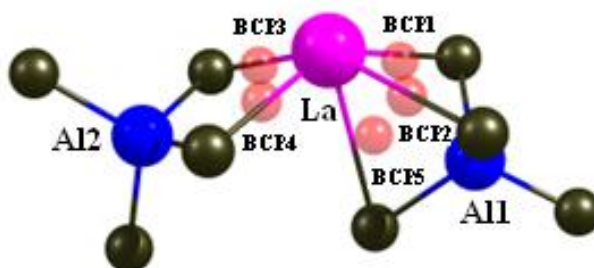


Figure III.10: Structure du complexe **3e**. Les points critiques de liaison sont en rouge

III.12. Les spectres UV-vis des complexes **3a(Lu)**, **3b(Y)** et **3e(La)**

Parmi les méthodes capables de décrire les états excités des molécules, la TDDFT [22-25] est très probablement celle la plus utilisée actuellement pour l'étude des molécules de taille moyenne et grande.

Nous étudierons dans un premier temps les spectres théoriques d'absorption UV-visible des complexes $\text{Cp}^{\text{R}}\text{Ln}(\text{AlMe}_3)_4$ en phase gaz **3a(Lu)**, **3b(Y)** et **3e(La)** et en solution (hexane) **3a'(Lu)**, **3b'(Y)** et **3e'(La)**. Les spectres électroniques ont été obtenus par la méthode TD-DFT employant le modèle de potentiel SAOP pour les deux états. Pour chaque système, nous avons comparé les excitations permises singulet-singulet issues de nos calculs.

Les spectres simulés UV-visible calculés pour les complexes (**3a, 3a'**) et (**3b, 3b'**) et (**3e, 3e'**) sont visualisés sur les **Figures III.11, III.12, III.13**. Les longueurs d'ondes, les forces de l'oscillateur, les compositions, les transitions et les caractères d'excitation sont données dans les **Tableau III.10, III.11 et III.12**. Seules les transitions ayant des valeurs de force de l'oscillateur plus grandes que 0.001 unité sont données. La position, l'intensité et la forme des bandes d'absorption des composés en solution sont influencées par le solvant.

Les complexes (**3a, 3b, 3e** et **3a', 3b', 3e'**) absorbent dans le même domaine de longueurs d'onde et présentent des bandes de transfert de charge du ligand vers le métal (LMCT) très intense dans la partie ultra-violet du spectre d'absorption.

Deux types de transitions peuvent être distingués : le transfert de charge du ligand vers le métal (LMCT) et le transfert intra charge (ICT). La rétrodonation du métal au ligand (MLCT) n'est pas observée.

La **Figure III.14** montre le gap ($E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$) diminue avec l'augmentation de la longueur d'onde λ .

Les propriétés optiques des composés ont été comparées deux à deux, selon la nature de la phase. On retrouve globalement des allures de bande similaires même si les positions exactes et les intensités relatives ne sont pas toujours bien reproduites. L'absorption s'effectue d'une manière presque identique pour les complexes en phase gazeuse et en solution, et légèrement plus intense en solution.

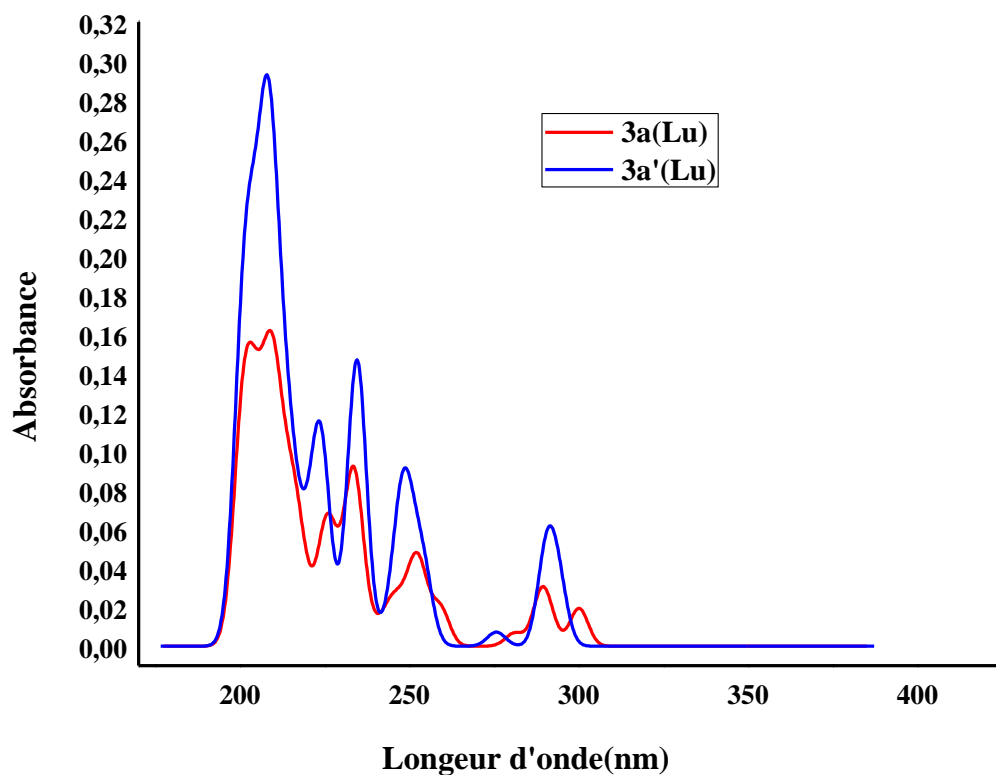


Figure III.11: Spectres d'absorptions UV-visible des complexes 3a et 3a'

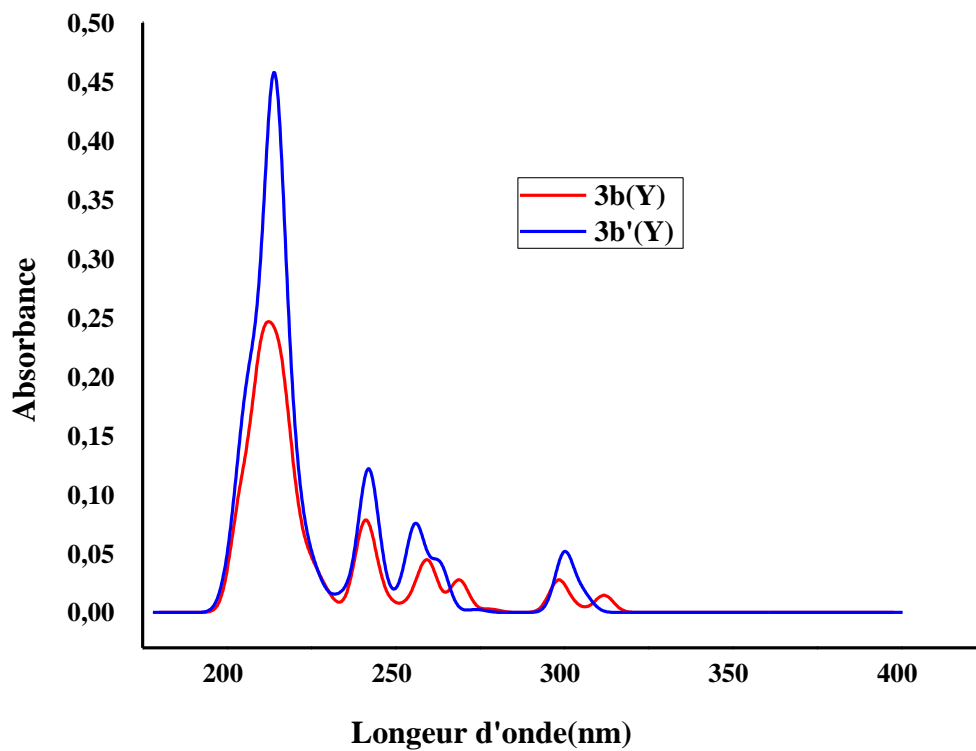


Figure III.12: Spectres d'absorptions UV-visible des complexes 3b et 3b'

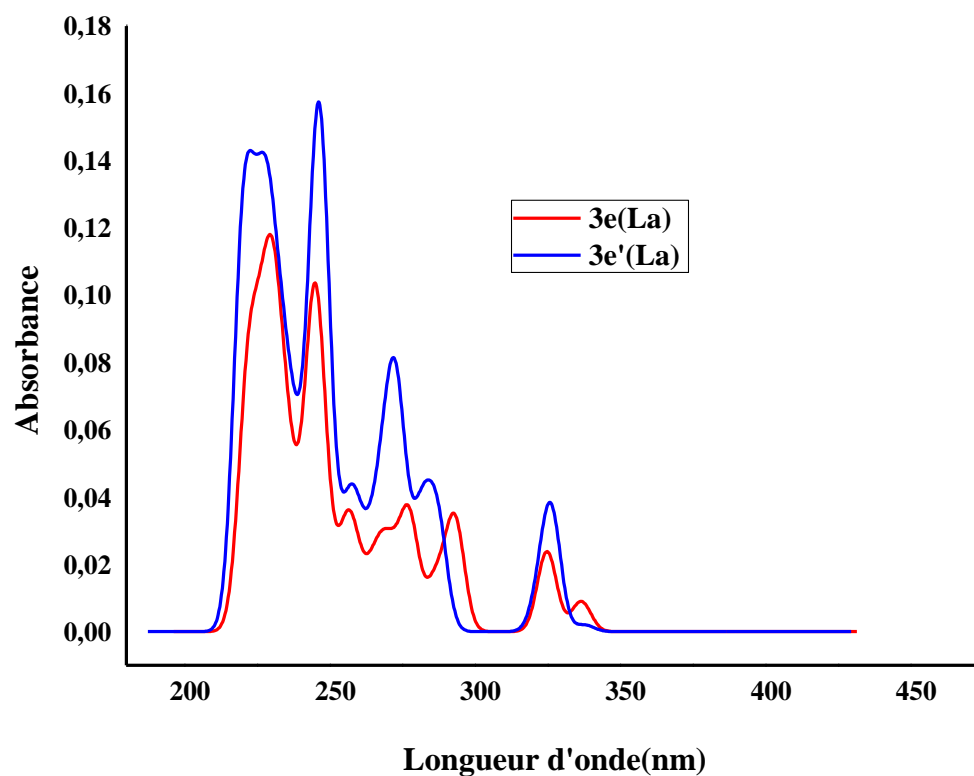


Figure III.13 : Spectres d'absorptions UV-visible des complexes **3e** et **3e'**

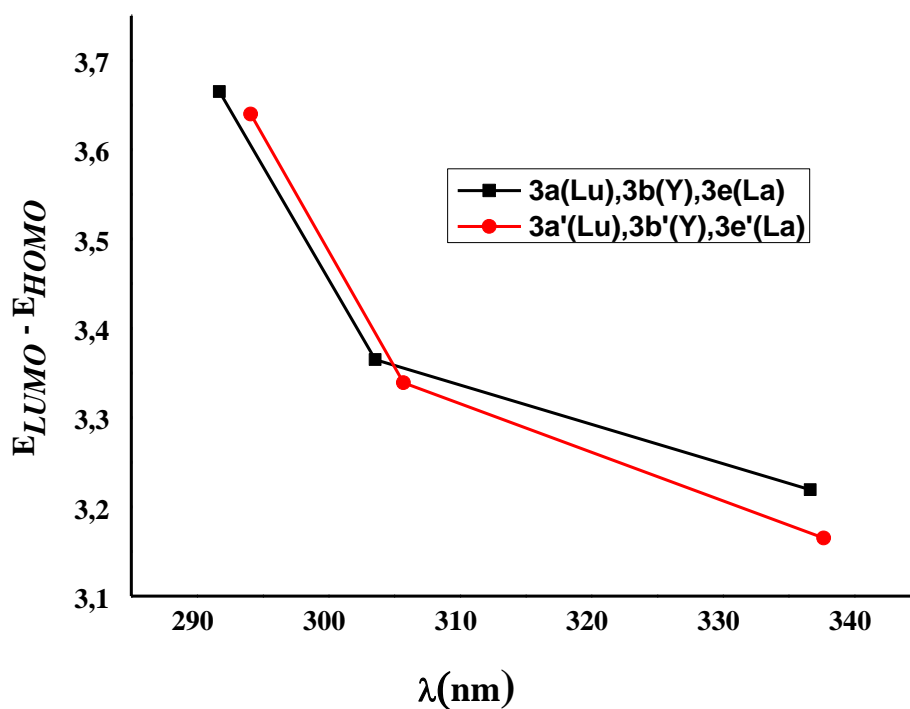


Figure III.14: Le gap ($E_{HOMO} - E_{LUMO}$) en fonction de la longueur d'onde λ

Tableau III.10: configurations électroniques de transition et forces d'oscillateur (f) pour les transitions optiques des bandes d'absorption dans la région visible et UV pour **3a** et **3a'**

λ (nm)	f	Composition%	Transition	Caractère
3a(Lu)				
300.01	0.0193	(91%)	HOMO-2 \rightarrow LUMO	LMCT
291.70	0.0054	(85.1%)	HOMO \rightarrow LUMO	LMCT
289.08	0.0269	(93.8%)	HOMO-1 \rightarrow LUMO	LMCT
253.00	0.0286	(86.8%)	HOMO-5 \rightarrow LUMO	LMCT
234.19	0.0438	(61.2%)	HOMO-1 \rightarrow LUMO+1	LMCT
225.62	0.0578	(70.0%)	HOMO-3 \rightarrow LUMO+2	LMCT
209.39	0.0084	(26.4%)	HOMO-3 \rightarrow LUMO+8	ICT
204.55	0.0135	(87.6%)	HOMO-2 \rightarrow LUMO+6	LMCT
3a'(Lu)				
294.08	0.0274	(86.4%)	HOMO \rightarrow LUMO	LMCT
290.62	0.0377	(92.1%)	HOMO-1 \rightarrow LUMO	LMCT
275.60	0.0072	(99.5%)	HOMO-3 \rightarrow LUMO	LMCT
249.69	0.0219	(89.2%)	HOMO-5 \rightarrow LUMO	LMCT
235.45	0.0103	(98.8%)	HOMO-2 \rightarrow LUMO+3	ICT
223.15	0.0196	(82.6%)	HOMO \rightarrow LUMO+4	ICT
208.77	0.0685	(57.9%)	HOMO-5 \rightarrow LUMO+3	ICT

Tableau III.11 : configurations électroniques de transition et forces d'oscillateur (f) pour les transitions optiques des bandes d'absorption dans la région visible et UV pour **3b** et **3b'**

λ (nm)	f	Composition%	Transition	Caractère
3b(Y)				
311.86	0.0145	(96%)	HOMO-1 \rightarrow LUMO	LMCT
303.57	0.0037	(91.8%)	HOMO \rightarrow LUMO	LMCT
298.37	0.0269	(95%)	HOMO-2 \rightarrow LUMO	LMCT
268.88	0.0275	(98.6%)	HOMO-4 \rightarrow LUMO	LMCT
259.91	0.0177	(52.8%)	HOMO-1 \rightarrow LUMO+1	LMCT
241.82	0.0070	(92.2%)	HOMO-1 \rightarrow LUMO+3	LMCT
211.59	0.0359	(84%)	HOMO-8 \rightarrow LUMO+1	LMCT
3b'(Y)				
305.70	0.0139	(93.9%)	HOMO \rightarrow LUMO	LMCT
300.36	0.0119	(96.3%)	HOMO-2 \rightarrow LUMO	LMCT
256.40	0.0495	(98.6%)	HOMO-5 \rightarrow LUMO	LMCT
243.16	0.0397	(43.1%)	HOMO \rightarrow LUMO+1	LMCT
214.54	0.0959	(55.9%)	HOMO-4 \rightarrow LUMO+3	LMCT

Tableau III.12 : configurations électroniques de transition et forces d'oscillateur (f) pour les transitions optiques des bandes d'absorption dans la région visible et UV pour **3e, 3e'**

λ (nm)	f	Composition%	Transition	Caractère
3e(La)				
336.65	0.0080	(68.5%)	HOMO -1 \rightarrow LUMO	LMCT
336.65	0.0080	(29.3%)	HOMO \rightarrow LUMO	LMCT
324.79	0.0237	(95.1%)	HOMO-2 \rightarrow LUMO	LMCT
293.03	0.0330	(96.6%)	HOMO-3 \rightarrow LUMO	LMCT
277.24	0.0333	(96.9%)	HOMO-5 \rightarrow LUMO	LMCT
245.81	0.0655	(39.4%)	HOMO-2 \rightarrow LUMO+4	LMCT
		(22.3%)	HOMO-2 \rightarrow LUMO+3	LMCT
230.47	0.0129	(49.9%)	HOMO-8 \rightarrow LUMO	LMCT
		(31%)	HOMO-3 \rightarrow LUMO+2	LMCT
3e'(La)				
337.681	0.0019	(97%)	HOMO \rightarrow LUMO	LMCT
326.34	0.0334	(96.5%)	HOMO-1 \rightarrow LUMO	LMCT
270.56	0.0370	(46.9%)	HOMO \rightarrow LUMO+1	LMCT
257.13	0.0228	(41%)	HOMO \rightarrow LUMO+4	LMCT
247.12	0.0947	(38.7%)	HOMO-1 \rightarrow LUMO+4	LMCT
226.92	0.0381	(77.6%)	HOMO-3 \rightarrow LUMO+2	LMCT

Dans le cas du complexe **3a**, les deux transitions de plus basses en énergie sont calculées pour $\lambda = 312$ nm (force de l'oscillateur = 0.0145) et $\lambda = 304$ nm (force de l'oscillateur = 0.0037) (**Tableau III.10**). La longueur d'onde égale à 312 nm est associée à une transition électronique **Figures III.15** de l'HOMO-1 située sur le ligand AlMe_4 vers la LUMO qui est majoritairement localisée sur le centre métallique du Lu (MLCT). La longueur d'onde égale à 304 nm est associée à une transition de la HOMO située sur le ligand cyclopentadiényle à la LUMO. La transition électronique de plus basse énergie. Pour le spectre électronique du **3a'** obtenu dans l'hexane montre globalement des allures de bande similaires à celle de spectre du complexe **3a**, même si les positions exactes et les intensités relatives ne sont pas toujours bien reproduites.

Dans le cas de complexe **3b**, les plus grandes forces d'oscillateur sont obtenues pour les transitions (HOMO-2 à LUMO, HOMO-4 à LUMO, HOMO-8 à LUMO+1), qui absorbent respectivement entre 298 nm, 269 nm, 212 nm. Le dernier pic possède un déplacement hyperchrome. Pour le complexes **3b'**, les plus grandes forces d'oscillateur sont obtenues pour les transitions (HOMO-5 à LUMO, HOMO à LUMO+1, HOMO-4 à LUMO+3) qui absorbent entre 256 nm, 243 nm, 215 nm.

Le spectre UV-vis du complexe **3e** est caractérisé par plusieurs bandes d'absorption, deux bandes plus intenses, où chaque bande d'absorption inclut deux transitions électroniques. La bande centrée à 246 nm est associée à deux transitions HOMO-2 à LUMO+4, HOMO-2 à LUMO+3. La deuxième bande importante centrée à 230 nm qui absorbe relativement à une énergie élevée. Cette bande est la plus intense dans le spectre montré sur la **Figure III.13**, est associée aux deux transitions HOMO-8 à LUMO, HOMO-3 à LUMO+2. Le complexe **3e'** est caractérisé par cinq bandes, deux intenses et trois de plus faibles intensités où chaque bande d'absorption inclut une seule transition électronique. A 227 nm une transition de type (LMCT) associée totalement au passage de la HOMO-3 à LUMO+2. La transition de longueur d'onde 247 nm, la plus intense du spectre est associée à la transition HOMO-1 à LUMO+4 (**Figure III.13**)

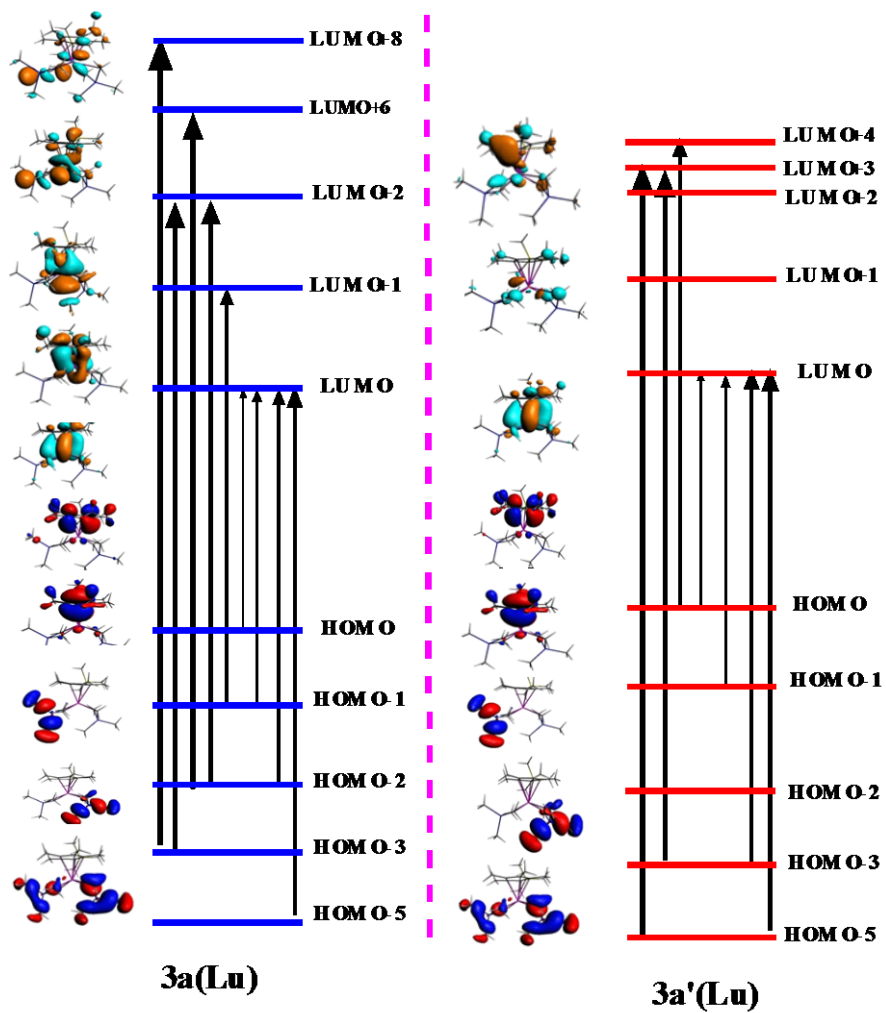


Figure III.15: Orbitales frontières responsables des principales transitions d'excitation calculées des complexes **3a** et **3a'**

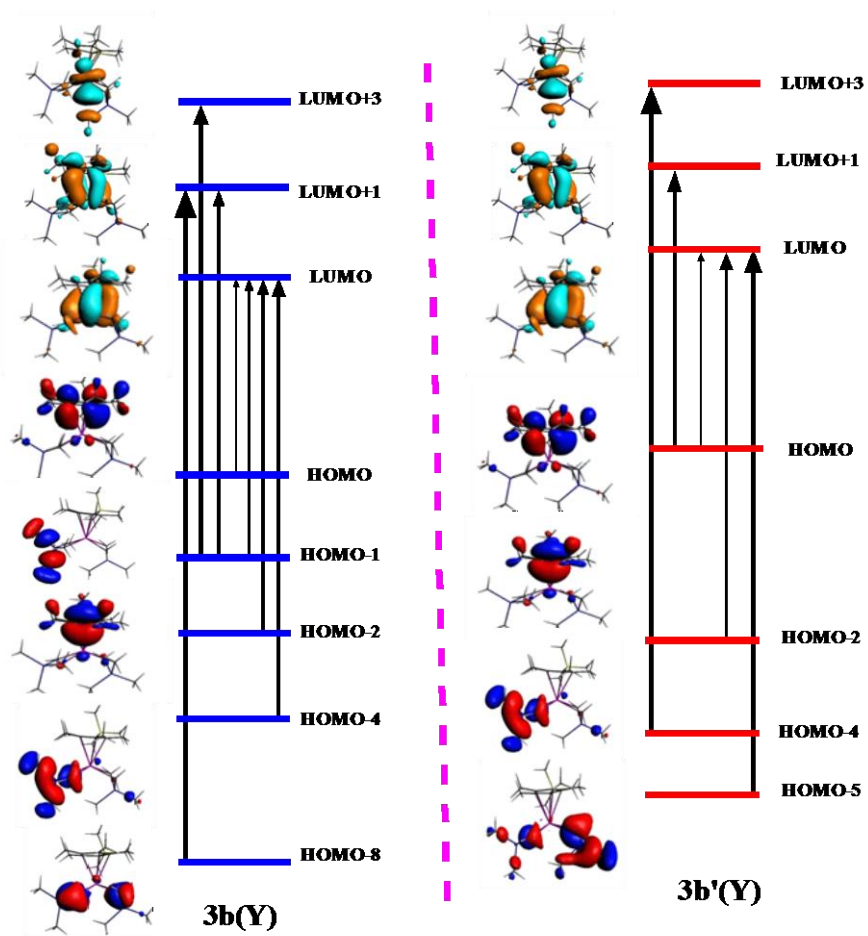


Figure III.16: Orbitales frontières responsables des principales transitions d'excitation calculées des complexes **3b** et **3b'**

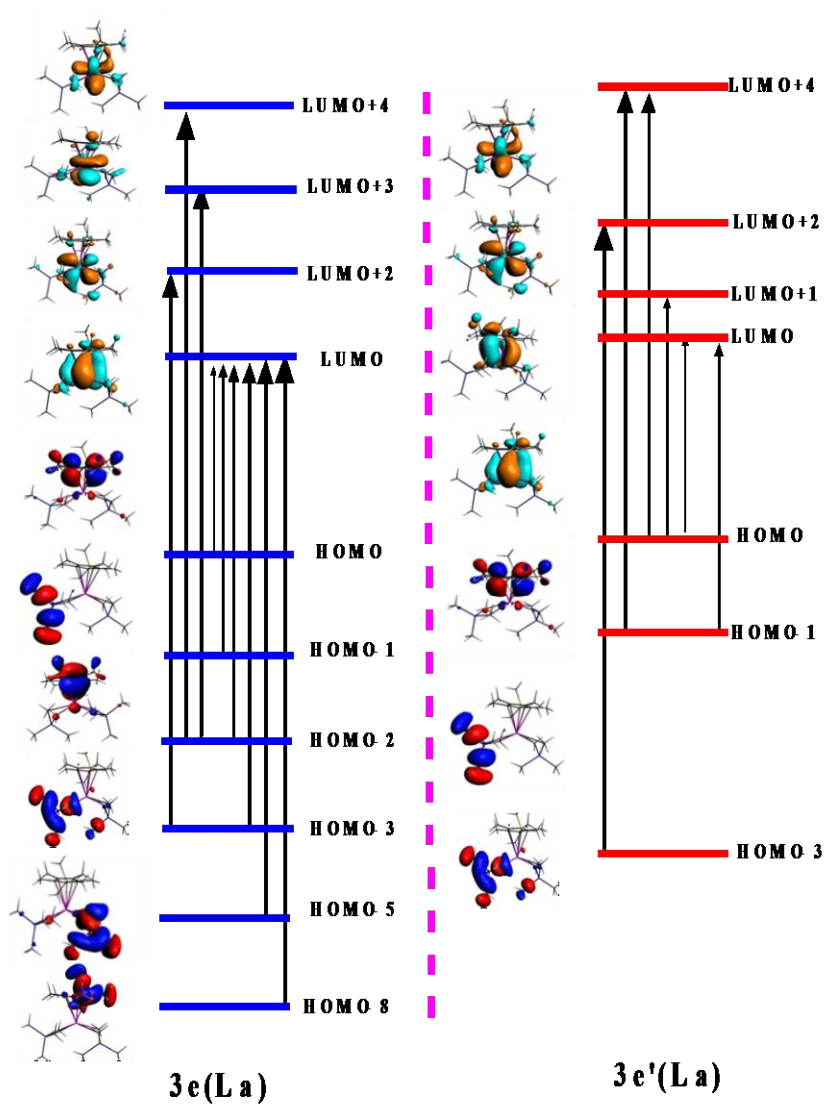


Figure III.17 : Orbitales frontières responsables des principales transitions d'excitation calculées des complexes **3e** et **3e'**

III. 13. Conclusion

Nous avons rapporté dans ce chapitre des études en DFT de la série des complexes half-sandwich des lanthanides de forme $[\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2\text{Cp}^{\text{R}}]$, $\text{Ln}^{+3} = (\text{Lu}, \text{Y et La})$ et $\text{Cp}^{\text{R}} = (\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)$ à l'état gaz et en présence du solvant hexane.

- Les changements des paramètres en passant d'une forme à une autre, à l'état gaz et en solution, sont très semblables.
- Les résultats de l'étude géométrique sont en bon accord avec l'expérience.
- Notre approche théorique a révélé que la distance $\text{Ln}\dots\text{C4}$ diminue avec l'augmentation des rayons ioniques.
- Les valeurs importantes du gap HOMO-LUMO témoignent de la stabilité des complexes étudiés.
- L'analyse de complexe **3e**(La) par la méthode AIM et l'analyse des orbitales moléculaires ont montré que le ligand L1 est coordonné au métal central selon un mode $\eta^3 - \text{AlMe}_4$.
- L'examen de la décomposition de l'énergie d'interaction entre fragments $\text{Cp}^{\text{R}}\text{Ln}$ et AlMe_4 confirme également le caractère ionique $\text{Ln}-\text{AlMe}_4$ notamment dans le cas des composés au lutécium et lanthane.
- Les spectres électroniques obtenus par l'utilisation de la fonctionnelle SAOP montrent que les différentes bandes d'absorptions subissent des déplacements hyperchromiques lors de l'ajout du solvant.

III. 14. Références

- [1] H. Schumann, J. A. Meese-Marktscheffel, L. Esser, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 865.
- [2] R. Anwander, in Topics in Organometallic Chemistry, Vol. 2 (Ed.: S.Kobayashi), *Springer- Verlag, Berlin Heidelberg*, **1999**.
- [3] R. Anwander, M. G. Klimpel, H. M. Dietrich, D. J. Shorokov, W. Scherer, *Chem. Commun.* **2003**, 1008.
- [4] H. Martin. Dietrich, C. Zapilko, E. Herdtweck, R. Anwander, *Organometallics*. **2005**, *24*, 5767.
- [5] D. Robert, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2801.
- [6] M. Zimmermann, K. W. Törnroos, H. Sitzmann, and R. Anwander, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7266.
- [7] H. M. Dietrich, K. W. Törnroos, E. Herdtweck, and R. Anwander. *Organometallics*. 2009, *28*, 6739.
- [8] R. Litlabø, M. Enders, K. W. Törnroos, and R. Anwander, *Organometallics*. 2010, *29*, 2588.
- [9] After submission of this work, the synthesis of complexes 3 and the catalytic performance of mixtures 3/ $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/\text{Al}(\text{iBu})_3$ in the polymerization of butadiene was reported, see: D. Robert, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2801.
- [10] E. V. Lenthe, A. Ehlers and E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 8943.
- [11] ADF2012.01, SCM; Theoretical Chemistry, Vrije University: Amsterdam, The Netherlands; <http://www.scm.com>

- [12] J. P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* **1992**, *46*, 6671.
- [13] A. Klamt, G. Schuurmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1993**, *2*, 799.
- [14] M. Gruning, O.V. Gritsenko, S. J. A van Gisbergen, E. J. Baerends, *J.Chem.Phys.* **2001**,*114*, 652.
- [15] R. V. Leeuwen, E.J. Baerends, *Phys. Rev A.* **1994**. *49*. 2421.
- [16] F. L. Hirshfeld, Theor, *Chim. Acta.*, **1977**, *44*, 129.
- [17] A. Marjolin, thèse de doctorat, modelisation statique et dynamique de cations lanthanides et actinides en solution, l'Université Pierre et Marie Curie – Paris, **2013**.
- [18] M. Lein, A. Szabo, A. Kovacs, G. Frenking, *Faraday. Discuss.* **2003**. *124*. 365.
- [19] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules - A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1990**
- [20] A. Bentien, A. E. C. Palmqvist, J. D. Bryan, S. Lattner, G. D. Stucky, L. Furenlid, B. B. Iversen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3613.
- [21] Coppens, P. *X-ray charge densities and chemical bonding*, Oxford University Press, Oxford, **1997**
- [22] (a) C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5523.(b) C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 5853.
- [23] K. Fukui, *Théory of Orientation and Stereoselection.* **1970**, Springer, Berlin.
- [24] M. E. Casida, H. Chermette, D. Jacquemin, *THEOCHEM.* **2009**, *914*, 1.
- [25] M. E. Casida, *THEOCHEM.* **2009**, *914*, 3.

*Conclusion
générale*

CONCLUSION GENERALE

Dans le cadre de l'étude de la nature de la liaison métal-Ligand, du mode de coordination et des propriétés physico-chimiques, nous avons entrepris une approche théorique aux moyens de calculs quantiques sur des familles de complexes organométalliques des lanthanides.

La famille des complexes homoléptiques de formule générale $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$ a permis d'établir le mode de coordination métal- ligand. Un résultat intéressant fournit par une multitude d'analyses théoriques comme l'analyse AIM, concerne le nombre de coordination. En effet le lanthane dans le complexe $\text{La}(\text{AlMe}_4)_3$ possède un nombre de coordination égal à 8. L'étude en méthode TDDFT a montré clairement l'influence du métal sur l'intensité lumineuse.

L'étude de la structure électronique et moléculaire des complexes half-sandwich des lanthanides de formule générale $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2\text{Cp}^{\text{R}}$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = 1,3\text{-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_5\text{H}_3$ et C_5Me_5) a identifié deux bons précatalyseurs classés par leur forte acidité, $\text{Y}(\text{AlMe}_4)_2(1,3\text{-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_5\text{H}_3)$ et $\text{La}(\text{AlMe}_4)_2(1,3\text{-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_5\text{H}_3)$ sont les plus forts acides de Lewis. L'étude des spectres UV-visible a montré l'existence des transitions associées à un transfert de charge du ligand vers le métal, quelque soit le lanthanide utilisé.

La dernière partie de notre étude concerne la famille $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2\text{Cp}^{\text{R}}$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Me}_3\text{SiC}_5\text{Me}_4$). L'analyse du complexe au lanthane par la méthode AIM et l'analyse des orbitales moléculaires ont montré que le ligand AlMe_4 est coordonné au métal central selon un mode η^3 . Les spectres électroniques obtenus par l'utilisation de la fonctionnelle SAOP montrent des changements considérables entre l'état gaz et en présence du solvant.

En conclusion, les calculs en DFT relativiste, conduisent à des géométries moléculaires en bon accord avec les structures expérimentales. L'analyse AIM et la décomposition énergétique indiquent une forte liaison ionique Ln-AlMe_4 avec une contribution covalente.

Résumé

Résumé

Notre étude porte sur des complexes organométalliques des lanthanides au moyen de la DFT et TDDFT.

La première partie décrit la structure électronique des complexes homoléptiques de formule générale $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$, le nombre de coordination métal- ligand (AlMe_4) trouvé est égal à 8.

L'analyse des complexes half-sandwich du type $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2\text{Cp}^{\text{R}}$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = 1,3(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_5\text{H}_3$ et C_5Me_5), a engendré deux bons précatalyseurs.

L'étude en présence du solvant des complexes $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2\text{Cp}^{\text{R}}$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Me}_3\text{SiC}_5\text{Me}_4$) a donné des résultats intéressants en rapport avec le domaine d'absorption et l'intensité lumineuse.

Mots clés : DFT, TDDFT, half-sandwich, homoléptique.

Abstract

Our study focuses on organometallic complexes of lanthanides using the DFT and TDDFT.

The first part describes the electronic structure of homoleptic complexes of the general formula $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$, the coordination number of metal-ligand (AlMe_4) found is equal to 8.

Analysis half-sandwich complexes of the type $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2\text{Cp}^{\text{R}}$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = 1,3(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_5\text{H}_3$ et C_5Me_5), spawned two good precatalysts.

The study of complexes $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2\text{Cp}^{\text{R}}$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Me}_3\text{SiC}_5\text{Me}_4$) in the presence of solvent gave interesting results related to the area of absorption and light intensity.

Key words : DFT, TDDFT, half-sandwich, homoleptic.

المخلص

ترتكز دراستنا على المعقدات العضو معدنية لعناصر اللانثانيد باستخدام DFT و TDDFT.

الجزء الأول يخص دراسة مركبات $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_3$ ، عدد التنسيق بين المعدن والرابط (AlMe_4) يساوي 8

تحليل المجمعات نصف شطيرة من نوع $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2\text{Cp}^{\text{R}}$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = 1,3(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_5\text{H}_3$ et C_5Me_5) ولدت اثنين من قبل المحفزات الجيدة.

ولدت اثنين من قبل المحفزات الجيدة.

الدراسة لمعقدات $\text{Ln}(\text{AlMe}_4)_2\text{Cp}^{\text{R}}$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Me}_3\text{SiC}_5\text{Me}_4$) في وجود مذيب، أعطى نتائج مثيرة للاهتمام

تتعلق بمجال الامتصاص وشدة الضوء.

الحمد لله

الذي بنعمته تتم الصالحات