



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *L'Université Toulouse III - Paul Sabatier*
Discipline ou spécialité : *Physico-chimie théorique*

Présentée et soutenue par *Ludovic Castro*
Le 25 septembre 2012

Titre :

Etude Théorique de la Structure et de la Réactivité de Complexes de Lanthanides et d'Actinides : Activation de petites Molécules

JURY

Pr. Feliu MASERAS : Rapporteur
Dr. Nicolas MEZAILLES : Rapporteur
Pr. Michel ETIENNE : Examineur
Pr. Karsten MEYER : Examineur
Pr. F. Geoffrey N. CLOKE : Examineur

Ecole doctorale : *Sciences de la Matière*
Unité de recherche : *LPCNO - UMR5215*
Directeur(s) de Thèse : *Pr. Laurent MARON*
Rapporteurs : *Pr. Feliu MASERAS et Dr. Nicolas MEZAILLES*

THESE DE DOCTORAT

présentée au Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets
UMR 5215, INSA/UPS/CNRS, 135 avenue de Rangueil
31077 Toulouse Cedex 4, France

devant l'Université Toulouse III
en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE TOULOUSE III

Discipline : Physico-chimie théorique
Ecole doctorale : Sciences de la Matière

par

Ludovic CASTRO

ETUDE THEORIQUE DE LA STRUCTURE ET DE LA REACTIVITE DE
COMPLEXES DE LANTHANIDES ET D'ACTINIDES
ACTIVATION DE PETITES MOLECULES

Rapporteur : M. Feliu MASERAS, Professeur, ICIQ, Tarragone
Rapporteur : M. Nicolas MEZAILLES, Docteur, Ecole Polytechnique
Examineur : M. Michel ETIENNE, Professeur, Université Toulouse III
Examineur : M. Karsten MEYER, Professeur, Université d'Erlangen
Examineur : M. F. Geoffrey N. CLOKE, Professeur, Université de Sussex
Directeur : M. Laurent MARON, Professeur, Université Toulouse III

Remerciements

Je tiens avant tout à remercier mes parents pour leur soutien indéfectible depuis 26 ans.

Merci à Laurent MARON pour m'avoir permis de réaliser cette thèse de doctorat sous sa direction. Laurent, je te remercie pour ta disponibilité, ta générosité et le partage de tes connaissances. Je sais que j'ai pu vivre une thèse exceptionnelle grâce à ton encadrement.

Je remercie également Romuald POTEAU pour avoir accepté de codiriger cette thèse, ainsi que Xavier MARIE pour m'avoir intégré dans son laboratoire.

Je remercie les autres membres permanents de l'équipe : Iker, Lionel, Franck et Iann. Merci à vous pour votre aide et les discussions enrichissantes.

Merci aussi aux non-permanents avec qui j'ai pu partager, rire et apprendre. Je pense à Noémi, Chiara, Stéphanie, Léa, Max, Nico, Thomas, Christos, Tao et Dave. Je remercie en particulier Ahmed YAHIA pour son soutien et son aide en début de thèse, ainsi que pour son amitié durable.

Je remercie Odile EISENSTEIN pour sa gentillesse et sa pédagogie. Je suis ravi que nous ayons travaillé ensemble. Merci aussi à nos collaborateurs étrangers, avec qui j'ai pu discuter, échanger et réfléchir. Je pense aux professeurs Karsten MEYER, William J. EVANS, Richard A. ANDERSEN, Polly L. ARNOLD et F. Geoffrey N. CLOKE. Un grand merci à Oanh P. LAM, avec qui j'ai pu longuement travailler avec enthousiasme sur une partie importante de ma thèse.

Je remercie ma tutrice pédagogique Sophie HOYAU. Merci Sophie pour ta disponibilité, ton incroyable et contagieuse joie de vivre, ton soutien permanent et ta pédagogie exceptionnelle. Sache que tu es pour moi la meilleure enseignante de chimie de l'Université Toulouse III. Je remercie aussi Véronique PIMIENTA et Jérôme GIRARD pour toute la partie enseignements.

Je tiens à remercier ma famille et mes amis proches. Ces trois dernières années n'ont pas été de tout repos au niveau personnel, et c'est grâce à vous que j'ai pu malgré tout maintenir mon cap au niveau professionnel. Bienvenue à Séléna dans notre monde.

Je remercie finalement les dotations d'heures de calculs du CINES et du CALMIP sans lesquelles les calculs présents dans cette thèse n'auraient pu être réalisés.

A mes parents

Abréviations

Å : Angström (10^{-10} m)

Ar : cycle aromatique à six carbones

B3 : Fonctionnelle d'échange à trois paramètres de Becke

COT : η^8 -cyclooctatétrène (η^8 -C₈H₈)

Cp : η^5 -cyclopentadiényle (η^5 -C₅H₅)

Cp* : η^5 -pentaméthylcyclopentadiényle (η^5 -C₅Me₅)

CPP : Potentiel de polarisation du cœur

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité

E : énergie électronique

Et : éthyle

G° : enthalpie libre (ou énergie de Gibbs) dans les conditions standards

HOMO : Plus haute orbitale moléculaire occupée

iPr : isopropyle

LUMO : Plus basse orbitale moléculaire vacante

Me : méthyle

mes : mésitylène

NBO : technique d'analyse de la densité électronique « Natural Bond Orbitals »

NPA : technique d'analyse de la population électronique « Natural Population Analysis »

PW91 : Fonctionnelle de corrélation de Perdew et Wang de 1991

tacn : triazacyclononane

tBu : tertibutyle

THF : tétrahydrofurane

NB : toutes les énergies données dans cette thèse sont en kcal/mol, les distances sont en Å et les angles en degré.

Table des matières

Introduction générale	13
Chapitre I. Méthodologie	15
Introduction	16
I.1. Méthodes de la chimie théorique servant l'étude d'une réaction chimique	17
I.1.1. Etude statique de la réactivité chimique	17
I.1.2. Calcul de l'énergie d'une structure moléculaire à partir de sa fonction d'onde	18
L'équation de Schrödinger indépendante du temps	18
Le principe variationnel	19
L'approximation de Born-Oppenheimer	20
La méthode LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals)	21
Le produit de Hartree	23
La méthode SCF (Self-Consistent Field)	24
Le déterminant de Slater	25
La méthode Hartree-Fock	26
Les fonctions de base	26
Les méthodes explicitement corrélées	27
I.1.3. Calcul de l'énergie d'une structure moléculaire à partir de sa densité électronique	28
Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	29
La méthodologie SCF de Kohn-Sham	29
Les fonctionnelles d'échange-corrélation	31
I.2. Traitement spécifique des lanthanides	32
I.2.1. Généralités sur les lanthanides	32
I.2.2. Effets relativistes et pseudopotentiels atomiques relativistes	33
I.2.2.1. Les effets relativistes	33
I.2.2.2. Les pseudopotentiels atomiques relativistes	35
Motivation	35
L'approximation du cœur gelé	35
La théorie de Philipps et Kleinmann	37
Le pseudopotentiel	38
Génération d'un pseudopotentiel relativiste	39
Le choix de la partition cœur-valence	40
Le potentiel de polarisation du cœur	41
I.2.3. Modélisation des lanthanides	42
I.3. Traitement spécifique des actinides	44
I.3.1. Généralités sur les actinides	44
I.3.2. Modélisation des actinides	45
I.4. Méthodologie générale	45
Bibliographie	47

Chapitre II. Etude de la participation des électrons 5f dans la réactivité de complexes d'uranium IV	50
Introduction	51
II.1. Présentation du type de réactivité étudiée : activations de liaisons inertes	52
La métathèse de liaison sigma	53
La métathèse de liaison pi (ou insertion)	54
L'état de transition de métathèse	54
Le transfert de groupement méthyle	55
II.2. Comparaison des pseudopotentiels relativistes à petit et grand cœur pour le complexe modèle $Cp_2U^{IV}Me_2$	56
II.2.1. Validation de l'utilisation de la DFT	56
II.2.2. Comparaison des structures optimisées	56
II.2.3. Etude d'une réaction modèle : l'activation C-H du méthane	58
II.2.4. Etude d'une réaction modèle : l'activation Si-H du silane	60
II.3. Vérification des tendances	62
II.3.1. Présentation des réactions étudiées	62
II.3.2. Comparaison des structures optimisées	64
II.3.3. Comparaison des valeurs énergétiques	65
II.4. Application à un problème expérimental : l'activation C-H des dérivés de la pyridine par $Cp_2U^{IV}Me_2$	68
II.4.1. Contexte expérimental	68
II.4.2. Modélisation	70
II.4.3. Etude avec pseudopotentiel à petit cœur	70
Réactions entre $Cp_2U^{IV}Me_2$ et les dérivés de la N-oxypyridine	70
Réactions entre $Cp_2U^{IV}Me_2$ et les dérivés de la pyridine	75
Conclusions	80
II.4.3. Etude avec pseudopotentiel à grand cœur	80
Les géométries des points stationnaires	80
Les répartitions de charges	80
Les valeurs énergétiques	81
Conclusion	84
Bibliographie	85
Chapitre III. Etude de la réactivité de complexes d'uranium III avec CO_2 et autres molécules analogues	88
Introduction	89
III.1. Etude préliminaire	90
III.1.1. Présentation des molécules à activer	90
Le dioxyde de carbone et ses anions	90
Le sulfure de carbone et ses anions	92
Le sulfure de carbonyle et ses anions	92
Données énergétiques de CO_2 , COS et CS_2	94
L'azoture de phényle et ses anions	94
L'isocyanate de phényle et ses anions	96
III.1.2. Modes de coordination des molécules à activer : monomères	96
III.1.2.1. Le dioxyde de carbone	96
Mode de coordination eta-1-O	98
Mode de coordination eta-2-CO	98
Mode de coordination eta-1-C	100
Mode de coordination eta-2-OO	100

III.1.2.2. Le sulfure de carbone	101
Mode de coordination eta-1-S	101
Mode de coordination eta-2-CS	101
Mode de coordination eta-1-C	102
Mode de coordination eta-2-SS	102
III.1.2.3. Le sulfure de carbonyle	102
Modes de coordination eta-1-O et eta-1-S	102
Modes de coordination eta-2-CO et eta-2-CS	103
Mode de coordination eta-1-C	104
Mode de coordination eta-2-OS	104
III.1.3. Dimères : problème de l'oxydation	104
Le dioxyde de carbone	104
Le sulfure de carbone	106
Le sulfure de carbonyle	107
Conclusion	108
III.2. Chronologie de la littérature	108
III.2.1. Le travail pionnier de Richard A. Andersen	108
Données expérimentales	109
Modélisation	109
Réaction avec CS ₂	110
Réaction avec COS	115
Réaction avec PhN ₃	119
Réaction avec PhNCO	121
Discussion	123
III.2.2. Première réaction avec CO ₂ chez Michel Ephritikhine	126
III.2.3. Le premier ligand macrocyclique de Karsten Meyer	127
III.2.4. Augmentation de flexibilité du ligand de Karsten Meyer	130
Données expérimentales	130
Modélisation	131
Résultats de l'étude théorique	131
Conclusion	138
III.2.5. Le complexe sandwich de F. Geoffrey N. Cloke	139
Données expérimentales	139
Modélisation	139
Calculs avec ligands simplifiés	140
Calculs avec ligands réels	144
Calculs via la structure du complexe oxo expérimental	147
Un mécanisme alternatif	151
Et pour [$((^t\text{BuArO})_3\text{mes})\text{U}^{\text{III}}$] ?	156
Conclusion	157
Bibliographie	160
Chapitre IV. Etude de la réactivité d'un complexe de samarium II avec CO₂ et COS	163
Introduction	164
IV.1. Etude préliminaire	165
IV.1.1. Modes de coordination des molécules à activer : monomères	165

IV.1.1.1. Le dioxyde de carbone	165
Mode de coordination eta-1-O	166
Mode de coordination eta-2-CO	166
Mode de coordination eta-1-C	166
Mode de coordination eta-2-OO	166
IV.1.1.2. Le sulfure de carbonyle	167
Modes de coordination eta-1-O et eta-1-S	167
Modes de coordination eta-2-CO et eta-2-CS	167
Mode de coordination eta-1-C	168
Mode de coordination eta-2-OS	168
IV.1.2. Présentation des dimères	169
Le dioxyde de carbone	169
Le sulfure de carbonyle	170
IV.2. La réactivité observée par l'équipe de William J. Evans	171
Données expérimentales	171
Modélisation	171
Réaction avec CO ₂ : comment former un oxalate ?	171
Réaction avec CO ₂ : les profils énergétiques	175
Réaction avec CO ₂ : conclusion	180
Réaction avec COS : les profils énergétiques	181
Réaction avec COS : conclusion	185
Conclusion	187
Bibliographie	188
Chapitre V. Etude de la réactivité d'un complexe de cérium III avec CH₃OSO₂CH₃	189
Introduction	190
V.1. Etude expérimentale	191
V.2. Etude théorique	194
V.2.1. Modélisation	194
V.2.2. Etude structurale des réactifs	195
V.2.3. Profils énergétiques des activations C-H	197
V.2.4. Géométries des points stationnaires des réactions d'activation C-H	203
V.2.5. Profils énergétiques des transferts de méthyle	206
V.3. Discussion	208
Conclusion	212
Bibliographie	213
Conclusion générale	215

Introduction générale

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. La structure électronique de l'atome, des molécules et des complexes organométalliques, l'évaluation de leurs propriétés spectroscopiques et magnétiques, la simulation de systèmes périodiques et des nanoparticules, ou encore la structuration de molécules d'intérêts biologiques sont des exemples de sujets désormais traitables théoriquement. Chaque échelle et chaque type de problème disposent de techniques adaptées à leur modélisation. Au cours de cette thèse, nous nous situerons à l'échelle de systèmes comportant jusqu'à deux centaines d'atomes, dont un ou deux métaux lourds.

Les problèmes abordés au cours de ce travail concernent principalement des complexes métalliques, en particulier de lanthanides et d'actinides. Les aspects spectroscopiques et magnétiques ne seront pas abordés dans cette thèse, l'intérêt se portant plutôt sur la structure des complexes ainsi que sur leur réactivité. Le cœur de ce travail concerne en effet la réactivité de ces complexes vis-à-vis de l'activation de petites molécules, en particulier CO_2 et autres molécules assimilées telles que COS et CS_2 . Ces systèmes métalliques peuvent comporter de nombreux atomes dus à la présence de ligands volumineux. C'est pourquoi les deux premiers chapitres de cette thèse tenteront de proposer une méthode théorique permettant une étude aisée et systématique des mécanismes réactionnels impliquant ces complexes, avant que ne soit présentée dans les trois derniers chapitres la réactivité proprement dite.

Le premier chapitre fera le point sur les méthodes de chimie théorique utilisées en modélisation moléculaire afin de décrire les complexes de lanthanides et d'actinides. Les méthodes basées sur la fonction d'onde et sur la densité ρ seront présentées, ainsi que la méthode des pseudopotentiels atomiques relativistes. Le second chapitre tentera de jauger l'importance des électrons 5f dans la réactivité des complexes organométalliques d'uranium IV en comparant les données cinétiques et thermodynamiques issues de calculs réalisés avec des pseudopotentiels simulant ou non ces électrons 5f. En outre, une étude théorique complète sera réalisée conjointement à des résultats expérimentaux afin de rationaliser la réactivité d'un complexe d'uranium IV avec divers dérivés de la pyridine. Ceci permettra de valider l'utilisation du pseudopotentiel simulant les électrons 5f et ainsi de proposer une

méthode tout à la fois légère et raisonnable permettant d'optimiser des systèmes dinucléaires d'uranium IV.

Dans le chapitre III, une étude théorique complète sera réalisée concernant la réactivité de complexes d'uranium III avec CO_2 et autres molécules analogues, en parallèle de résultats expérimentaux issus de la littérature. Ces études permettront en particulier de comprendre la sélectivité de ces réactions. L'importance de la prise en compte des effets stériques dans les calculs théoriques sera mise en lumière. Le chapitre IV fera de même pour un complexe de samarium II. Enfin, le chapitre V présentera une réactivité différente à base de métathèses de liaisons entre un complexe de cérium III et MeOSO_2Me . Ce dernier travail confirmera l'importance de la prise en compte des effets stériques en modélisation moléculaire.

Ce manuscrit propose une étude théorique ambitieuse apportant de nombreux éléments sur la réactivité des complexes de lanthanides et d'actinides vis-à-vis de petites molécules, et plus généralement sur le traitement théorique des actinides.

Chapitre I

Méthodologie

Introduction

Chimie théorique, modélisation moléculaire et chimie computationnelle. Ces trois expressions sont souvent interchangeables dans le jargon habituel des chercheurs, mais il est important, surtout pour les non-initiés, de comprendre la différence entre ces trois termes afin de pouvoir situer cette thèse dans l'une de ces catégories. Une théorie est une ou un ensemble de plusieurs règles postulées afin de décrire le comportement de systèmes physiques. Souvent, en tout cas dans le domaine des sciences, ces théories sont quantitatives et sont exprimées par des équations mathématiques. Cette nature quantitative permet à la théorie d'être testée par l'expérience. Les théories de la mécanique classique par exemple, ont pu être validées pour décrire les comportements de systèmes macroscopiques mais s'est avérée inapplicable aux systèmes moléculaires, pour lesquels la mécanique quantique doit plutôt être utilisée. Le but d'une théorie est d'être la plus générale possible, sans prêter attention aux conséquences pratiques. Ainsi, la théorie quantique est extrêmement puissante, mais ses équations sont intraitables à part pour le plus idéal des systèmes. Un modèle en revanche introduit des approximations simplificatrices dans une théorie plus générale afin d'en extraire l'utilité pratique. Un modèle peut ainsi devenir délibérément très qualitatif (par exemple la méthode *Valence Shell Electron Pairs Repulsion*, VSEPR) car sa valeur ne réside pas dans sa « beauté » mais dans sa capacité à résoudre des problèmes concrets. Bien que de nombreuses théories et de nombreux modèles ne soient pas difficiles à manipuler mathématiquement, d'autres ne peuvent l'être que grâce à l'assistance des ordinateurs. Les avancées en informatique permettent aujourd'hui de valider des théories pour des systèmes de plus en plus complexes et de tester ainsi leur robustesse.

Quelles sont donc les différences entre la chimie théorique, la modélisation moléculaire et la chimie computationnelle ? Parmi les membres de la communauté, les chimistes théoriciens sont ceux dont le but principal est de développer de nouvelles théories et/ou de nouveaux modèles, afin de pouvoir traiter des problèmes chimiques de plus en plus complexes avec de plus en plus de précision. Les chercheurs impliqués dans la modélisation moléculaire se concentrent quant à eux sur des systèmes de fort intérêt chimique (molécules biologiques, clusters, nanoparticules, complexes de métaux...) et n'hésitent pas à sacrifier de la rigueur théorique de façon à obtenir des résultats corrects de la manière la plus pratique possible. Ces derniers sont souvent en étroite collaboration avec des chimistes expérimentateurs. Enfin, la chimie computationnelle s'intéresse surtout aux aspects informatiques, par exemple au

développement de nouveaux algorithmes afin de résoudre les équations particulièrement complexes de la chimie théorique.

Cette thèse présente un travail de modélisation moléculaire. La plupart des travaux reportés ici ont été réalisés conjointement à des expériences dans le domaine de la chimie organométallique des lanthanides et des actinides, et s'intéressent donc à des systèmes chimiques complexes (par exemple des dimères d'actinides présentant deux centaines d'atomes). De nombreux modèles ont ainsi été utilisés afin de simplifier les calculs, le travail en amont ayant été de sélectionner les approximations adéquates permettant de simplifier drastiquement le problème sans trop perdre de précision. Afin de réaliser de tels compromis, il est nécessaire d'avoir une solide connaissance de la chimie théorique et de pouvoir sélectionner les méthodes selon le problème à traiter.

Cette partie présente en premier lieu quelques méthodes de base de la chimie théorique utilisées pour modéliser des réactions chimiques, puisque c'est le problème qui nous a principalement intéressés au cours de cette thèse. Dans un second temps, les problèmes plus spécifiques liés à la modélisation des complexes de lanthanides et d'actinides sont présentés. Enfin, la méthodologie exacte utilisée lors de cette thèse est décrite.

I.1. Méthodes de la chimie théorique servant l'étude d'une réaction chimique

I.1.1. Etude statique de la réaction chimique

En modélisation moléculaire, une réaction chimique peut être étudiée par des approches statique ou dynamique. Puisque seule la première a été utilisée lors de ce travail de thèse, elle sera la seule décrite ici. L'approche statique permet de calculer des grandeurs thermodynamique (énergie de Gibbs d'une réaction ΔG°) et cinétique (énergie de Gibbs d'activation ΔG^\ddagger) à partir des énergies de Gibbs G° calculées pour les différents points stratégiques d'une réaction chimique, c'est-à-dire les réactifs, les produits, les intermédiaires réactionnels et les états de transition. Ces différentes structures stratégiques sont des points stationnaires sur l'hypersurface d'énergie potentielle (HSEP) du système considéré. Pour une molécule donnée, l'HSEP est définie par l'énergie potentielle de l'ensemble des atomes de cette molécule, pour tous les arrangements atomiques possibles. Elle possède donc $3N-6$ dimensions (plus une pour l'énergie), avec N le nombre d'atomes considérés et N supérieur

ou égal à 3. Cette dimensionnalité dérive de la nature tridimensionnelle de l'espace cartésien. Chaque structure moléculaire, qui est donc un point stationnaire de l'HSEP, peut ainsi être définie par un vecteur \mathbf{X} tel que $\mathbf{X} = (x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_N, y_N, z_N)$. Pour les molécules de plus de deux atomes, les HSEP sont impossibles à visualiser. Habituellement, des coupes en deux ou trois dimensions sont construites pour montrer respectivement l'importance d'une courbe ou d'une surface d'énergie potentielle.

Les structures stratégiques d'une réaction chimique sont aisément identifiables sur une HSEP. En effet, les réactifs, produits et intermédiaires réactionnels sont tous des minima sur la HSEP. Ce sont donc des structures qui présentent des dérivées secondes à l'énergie positives dans toutes les directions. L'état de transition liant deux minima est quant à lui un minimum dans toutes les directions sauf une, celle de la coordonnée réactionnelle, pour laquelle il est un maximum. Il présentera donc une seule dérivée seconde à l'énergie négative. Grâce à ces caractéristiques, il est possible de détecter les différents points stationnaires d'une HSEP en optimisant des structures moléculaires grâce à certains algorithmes. Les méthodes de calcul que nous allons utiliser doivent donc être capable de calculer l'énergie et le hessien (matrice carrée des dérivées partielles secondes à l'énergie) de structures moléculaires ainsi que d'optimiser aisément leurs géométries.

I.1.2. Calcul de l'énergie d'une structure moléculaire à partir de sa fonction d'onde

Depuis la découverte de la quantification de l'énergie par Max Planck en 1900, il est devenu de plus en plus clair au fil du XX^{ème} siècle que la mécanique classique était incapable de décrire correctement les comportements de la lumière et des systèmes atomiques et moléculaires. Une nouvelle théorie apparut alors et fut nommée la mécanique quantique. Afin de calculer l'énergie (ou n'importe quelle autre propriété) d'une structure moléculaire, il est donc nécessaire d'utiliser cette théorie. Ce chapitre en présente les bases appliquées aux systèmes moléculaires.

L'équation de Schrödinger indépendante du temps [1]

Le postulat fondamental de la mécanique quantique est le suivant : une fonction d'onde Ψ existe pour n'importe quel système chimique et certains opérateurs peuvent agir sur cette fonction afin d'en extraire les propriétés observables du système. En particulier, l'opérateur permettant d'extraire l'énergie du système se nomme l'opérateur Hamiltonien \hat{H} . Nous

pouvons alors écrire l'équation suivante, pour laquelle Ψ est une fonction propre et E , l'énergie, en est la valeur propre associée :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Il s'agit de l'équation de Schrödinger indépendante du temps. La forme générale de l'opérateur Hamiltonien dans un contexte moléculaire prend en compte cinq contributions à l'énergie totale du système : les énergies cinétiques des électrons et des noyaux, l'énergie d'attraction électron-noyau, et les énergies de répulsions électron-électron et noyau-noyau. Sous forme mathématique, ce Hamiltonien \hat{H} prend la forme suivante en unités atomiques :

$$\hat{H} = -\sum_i \frac{1}{2} \Delta_i - \sum_k \frac{1}{2m_k} \Delta_k - \sum_{i,k} \frac{Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{k<l} \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}}$$

Avec i et j représentant les électrons, k et l représentant les noyaux, Δ_a l'opérateur Laplacien appliqué à la particule a , m_k et Z_k respectivement la masse et le numéro atomique du noyau k , et r_{ab} la distance entre les particules a et b .

De nombreuses fonctions propres Ψ existent pour une molécule donnée, chacune étant associée à une valeur propre E différente. Il existe ainsi un ensemble de fonctions orthonormales Ψ_i associées aux valeurs propres E_i . Considérons l'application de l'équation de Schrödinger à une fonction Ψ_i , multiplions par Ψ_j par la gauche, puis intégrons sur un volume élémentaire $d\mathbf{r}$ de $3n$ dimensions (avec n le nombre de particules du système). Ce processus amène à la généralité suivante :

$$\int \Psi_j \hat{H} \Psi_i d\mathbf{r} = E_i \int \Psi_j \Psi_i d\mathbf{r} = E_i \delta_{ij}$$

Avec δ_{ij} le delta de Kronecker (égal à 1 si $i = j$ ou égal à 0 si $i \neq j$), conséquence de la nature orthonormale des fonctions Ψ_i . Cette formule est d'une très grande utilité, puisque nous voyons qu'une fois une fonction d'onde Ψ_i en main, il suffit de construire et de résoudre l'intégrale de gauche (avec $i = j$) pour en obtenir l'énergie associée E_i .

Le principe variationnel

Le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système donné est que l'ensemble des fonctions orthonormales Ψ_i est inconnu. Posons donc une fonction arbitraire Φ , fonction des coordonnées électroniques et nucléaires du système. Cette fonction doit être une combinaison linéaire des Ψ_i :

$$\Phi = \sum_i c_i \Psi_i$$

Puisque nous ne connaissons pas les fonctions Ψ_i , nous ne connaissons pas non plus leurs coefficients c_i . Cependant, la condition de normalisation de Φ impose une contrainte aux coefficients :

$$\int \Phi^2 d\mathbf{r} = 1 = \sum_i c_i^2$$

Evaluons l'énergie associée à la fonction Φ .

$$\int \Phi \hat{H} \Phi d\mathbf{r} = \sum_{i,j} c_i c_j \int \Psi_i \hat{H} \Psi_j d\mathbf{r} = \sum_i c_i^2 E_i$$

Ainsi, l'énergie associée à Φ peut être déterminée à partir des coefficients c_i et des énergies E_i associées aux fonctions Ψ_i . Mais nous ne connaissons toujours pas ces quantités. Cependant, dans l'ensemble des énergies E_i , il existe forcément une énergie minimale E_0 , correspondant à l'état fondamental caractérisé par la fonction d'onde associée Ψ_0 . Nous pouvons ainsi écrire :

$$\int \Phi \hat{H} \Phi d\mathbf{r} - E_0 \int \Phi^2 d\mathbf{r} = \sum_i c_i^2 (E_i - E_0)$$

Et puisque le terme de droite est forcément supérieur ou égal à zéro :

$$\frac{\int \Phi \hat{H} \Phi d\mathbf{r}}{\int \Phi^2 d\mathbf{r}} \geq E_0$$

L'énergie associée à notre fonction d'onde d'essai Φ sera donc toujours supérieure ou égale à l'énergie de l'état fondamental du système. Une fois la fonction d'onde d'essai construite (de la manière que l'on souhaite), il suffira de chercher les meilleurs coefficients c_i permettant de minimiser l'énergie associée à Φ de façon à se rapprocher au maximum de la fonction d'onde décrivant l'état fondamental du système. Ce processus se nomme le principe variationnel.

L'approximation de Born-Oppenheimer [2]

Les fonctions d'onde moléculaires sont très difficiles à exprimer à cause du mouvement corrélé des particules. En effet, les termes d'attraction et de répulsion présents dans l'Hamiltonien moléculaire impliquent qu'aucune particule ne se déplace indépendamment des autres (ce phénomène est appelé corrélation). Néanmoins, l'approximation de Born-

Oppenheimer simplifie un peu ce problème. Elle se base sur le fait que les noyaux d'un système moléculaire se déplacent beaucoup moins vite que les électrons. La relaxation électronique suite à un mouvement nucléaire peut ainsi être considérée comme instantanée. Il est donc possible de découpler ces deux mouvements, et de calculer l'énergie et la fonction d'onde électroniques d'un système en supposant les noyaux fixes. Ainsi, la corrélation présente dans le terme attractif électron-noyau est éliminée et l'énergie de répulsion noyau-noyau devient une constante pour une géométrie donnée. Dans le cadre de cette approximation, l'équation de Schrödinger devient l'équation de Schrödinger électronique :

$$(\hat{H}_{el} + V_N)\Psi_{el}(\mathbf{q}_i; \mathbf{q}_k) = E_{el}\Psi_{el}(\mathbf{q}_i; \mathbf{q}_k)$$

où \hat{H}_{el} est l'opérateur Hamiltonien dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer (il comprend donc uniquement le terme cinétique des électrons, le terme d'attraction électron-noyau et le terme de répulsion électron-électron), V_N est l'énergie de répulsion noyau-noyau, Ψ_{el} est la fonction d'onde électronique, pour laquelle les coordonnées électroniques \mathbf{q}_i sont des variables alors que les coordonnées nucléaires \mathbf{q}_k sont devenues des paramètres, et E_{el} est l'énergie électronique.

La méthode LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals)

L'approximation de Born-Oppenheimer simplifie le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger car la corrélation électron-noyau a disparu. Néanmoins, la corrélation électron-électron est toujours présente et demeure particulièrement gênante. Imaginons pour l'instant l'approche la plus simple en considérant un système moléculaire à un seul électron. Comme dit précédemment, nous pouvons construire nos fonctions d'onde d'essai de la manière que l'on souhaite. Dans le cas de l'atome d'hydrogène, l'équation de Schrödinger électronique peut être résolue de manière exacte, et les fonctions propres qui en résultent sont les orbitales atomiques (OA) 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, etc... Dans une situation moléculaire, ces OA peuvent servir de fonctions de base afin de créer nos fonctions d'onde d'essai moléculaires (nommées orbitales moléculaires, OM). Une fonction d'onde d'essai Φ s'écrit alors comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques. C'est la méthode LCAO :

$$\Phi = \sum_{i=1}^N a_i \varphi_i$$

Les N orbitales atomiques φ_i sont les fonctions de base, chacune étant associée à un coefficient a_i . Evaluons maintenant l'énergie de cette fonction d'essai.

$$E = \frac{\sum_{i,j} a_i a_j \int \varphi_i \hat{H} \varphi_j d\mathbf{r}}{\sum_{i,j} a_i a_j \int \varphi_i \varphi_j d\mathbf{r}} = \frac{\sum_{i,j} a_i a_j H_{ij}}{\sum_{i,j} a_i a_j S_{ij}}$$

Les éléments H_{ij} et S_{ij} , respectivement nommés intégrales de résonance et de recouvrement, ne sont plus aussi simples que précédemment puisque les OA ne sont pas des fonctions orthonormales. L'objectif est maintenant de se rapprocher le plus possible de la fonction d'onde moléculaire de l'état fondamental en utilisant le principe variationnel. Il faut ainsi chercher les coefficients a_k qui minimisent l'énergie de Φ . La dérivée de E par rapport à toutes ses variables (les coefficients a_k) doit donc être égale à zéro.

$$\frac{\partial E}{\partial a_k} = 0 \quad \forall k$$

Effectuer ce processus pour les N variables a_k amène à un système de N équations à N inconnues devant être satisfaites pour que l'équation précédente soit vraie.

$$\sum_{i=1}^N a_i (H_{ki} - ES_{ki}) = 0 \quad \forall k$$

Ce système peut être résolu par construction et résolution de l'équation séculaire associée :

$$\begin{bmatrix} H_{11} - ES_{11} & \cdots & H_{1N} - ES_{1N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{N1} - ES_{N1} & \cdots & H_{NN} - ES_{NN} \end{bmatrix} = 0$$

En général, il existe N racines E qui vérifient l'équation séculaire. Chaque valeur E_j pourra ainsi être réinjectée dans chacune des N équations linéaires afin de déterminer un ensemble différent de coefficients, a_{ij} . Ces coefficients définissent une fonction d'onde moléculaire optimale Φ_j , combinaison linéaire des fonctions de base atomiques :

$$\Phi_j = \sum_{i=1}^N a_{ij} \varphi_i$$

Dans un système à un électron, l'OM de plus basse énergie sera l'état fondamental du système alors que les OM de plus haute énergie seront les états excités.

Le produit de Hartree [3]

Dans un système à plusieurs électrons, la méthode précédente peut aussi être appliquée en utilisant un formalisme à un électron. Regardons la forme de l'Hamiltonien à un électron \hat{H}_{1e} (sans répulsion électron-électron) :

$$\hat{H}_{1e} = - \sum_i \frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{i,k} \frac{Z_k}{r_{ik}}$$

Cet opérateur est séparable et peut se réécrire :

$$\hat{H}_{1e} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i \quad \text{avec} \quad \hat{h}_i = -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{ik}}$$

avec \hat{h}_i l'Hamiltonien monoélectronique, N le nombre total d'électrons et M le nombre total de noyaux. Les fonctions propres des Hamiltoniens monoélectroniques doivent satisfaire l'équation de Schrödinger suivante, avec ψ_i les fonctions d'onde monoélectroniques :

$$\hat{h}_i \psi_i = \varepsilon_i \psi_i$$

Puisque l'Hamiltonien à un électron est séparable, ses fonctions propres à plusieurs électrons peuvent être construites comme des produits des fonctions d'onde monoélectroniques et sont appelées produits de Hartree Ψ_{HP} :

$$\Psi_{HP} = \psi_1 \psi_2 \cdots \psi_N$$

Il est alors facile de vérifier que la valeur propre de Ψ_{HP} (l'énergie totale) est égale à la somme des énergies monoélectroniques ε_i associées aux fonctions monoélectroniques ψ_i :

$$\hat{H}_{1e} \Psi_{HP} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i \psi_1 \psi_2 \cdots \psi_N = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \psi_1 \psi_2 \cdots \psi_N = \left(\sum_{i=1}^N \varepsilon_i \right) \Psi_{HP}$$

Il est donc possible, pour un système à plusieurs électrons, d'utiliser la méthode LCAO puis de résoudre l'équation séculaire avec un Hamiltonien à un électron. L'énergie totale est alors égale à la somme des énergies des OM occupées, calculées grâce à un formalisme monoélectronique. Le remplissage des OM se fait intuitivement (deux électrons par OM). C'est la méthode utilisée dans le cadre de la théorie de Hückel [4]. Néanmoins, cette méthode n'est pas suffisante puisqu'elle ne prend pas en compte la répulsion électron-électron.

La méthode SCF (Self-Consistent Field)

Que se passe-t-il maintenant si nous utilisons le produit de Hartree afin de calculer des énergies à partir du vrai Hamiltonien moléculaire ? Nous voulons donc trouver les orbitales moléculaires ψ qui minimisent l'énergie suivante :

$$E = \int \Psi_{HP} \hat{H} \Psi_{HP} d\mathbf{r}$$

Il se trouve que chaque orbitale ψ_i est alors une fonction propre de son Hamiltonien \hat{h}_i avec :

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\Delta_i - \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{ik}} + V_i\{j\}$$

où le terme final est un potentiel d'interaction entre l'électron i et tous les autres électrons occupant les orbitales $\{j\}$. Il peut être calculé comme :

$$V_i\{j\} = \sum_{j \neq i} \int \frac{\rho_j}{r_{ij}} d\mathbf{r}$$

avec ρ_j la densité de charge associée à l'électron j . Le terme de répulsion inter-électronique pour un électron devient donc équivalent au terme d'attraction électron-noyau, au détail près que les électrons ne sont pas considérés comme des charges ponctuelles, d'où l'intégration sur tout l'espace. Chaque électron est ainsi traité comme ressentant un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons. Néanmoins, $\rho_j = |\psi_j|^2$. Comment peut-on donc utiliser les orbitales moléculaires ψ_j dans l'Hamiltonien avant même qu'elles ne soient connues ? Hartree a proposé en 1928 une méthode pour contourner ce problème, le « Self-Consistent Field » (SCF). Le principe est de partir d'orbitales moléculaires d'essai afin de construire les Hamiltonien monoélectroniques \hat{h}_i . La résolution des équations de Schrödinger monoélectroniques amènent à un nouvel ensemble d'orbitales ψ , différentes des fonctions d'essai initiales. Des opérateurs plus précis sont ainsi créés et un nouvel ensemble de fonctions ψ est déterminé. Le processus est répété jusqu'à ce que la différence entre un nouvel ensemble et l'ensemble précédent soit faible (ceci est subjectif, et le système est dit convergé lorsqu'il atteint un critère prévu à l'avance).

Maintenant que la méthode générale est présentée, il est nécessaire d'introduire un nouvel élément qui a pour l'instant été ignoré : le spin de l'électron.

Le déterminant de Slater [5]

Tous les électrons sont caractérisés par un nombre quantique magnétique de spin. Les fonctions propres de spin sont orthonormales et sont nommées α et β . De plus, le principe de Pauli affirme que deux électrons ne peuvent être caractérisés par le même ensemble de nombres quantiques [6]. Ainsi, il ne peut être placé que deux électrons dans une OM, de nombres quantiques magnétiques de spin $\frac{1}{2}$ (α) et $-\frac{1}{2}$ (β). Le principe de Pauli stipule aussi qu'une fonction d'onde électronique doit changer de signe quand les coordonnées de deux électrons sont échangées. Prenons l'exemple de deux électrons de spin opposés sur deux orbitales différentes, le produit de Hartree correspondant s'écrit :

$$\Psi_{HP} = \psi_a(1)\alpha(1)\psi_b(2)\beta(2)$$

L'échange des deux électrons donne la fonction Ψ_{HP}' :

$$\Psi_{HP}' = \psi_a(2)\alpha(2)\psi_b(1)\beta(1) \neq -\Psi_{HP}$$

Le produit de Hartree ne respecte donc pas le principe de Pauli. Une petite modification peut néanmoins être effectuée de façon à réparer ce problème :

$$\Psi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(1)\alpha(1)\psi_b(2)\beta(2) - \psi_a(2)\alpha(2)\psi_b(1)\beta(1)]$$

Cette nouvelle fonction d'onde, Ψ_{SD} , respecte le principe de Pauli et se nomme déterminant de Slater. La constante est indispensable pour assurer la condition de normalisation de Ψ_{SD} .

La forme générale d'un déterminant de Slater est la suivante :

$$\Psi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \chi_1(1) & \cdots & \chi_N(1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(N) & \cdots & \chi_N(N) \end{bmatrix}$$

où N est le nombre total d'électrons du système considéré et χ est une spinorbitale, c'est-à-dire le produit d'une fonction d'onde d'espace et d'une fonction de spin. Considérons maintenant l'énergie de répulsion associée à un déterminant de Slater représentant deux électrons de spin α :

$$\int \Psi_{SD} \frac{1}{r_{12}} \Psi_{SD} d\mathbf{r}_1 d\omega_1 d\mathbf{r}_2 d\omega_2 = J_{ab} - K_{ab}$$

J_{ab} et K_{ab} sont respectivement l'intégrale Coulombienne (représentant la répulsion Coulombienne entre les nuages électroniques des orbitales a et b) et l'intégrale d'échange, caractéristique du déterminant de Slater et sans correspondant en mécanique classique. K_{ab} n'apparaît dans le développement que si les deux électrons sont de même spin.

La méthode Hartree-Fock [7-8]

Fock proposa donc d'appliquer la méthode SCF de Hartree en utilisant comme fonction d'onde électronique un déterminant de Slater. Les OM sont toujours déterminées individuellement en tant que fonctions propres des Hamiltonien monoélectroniques, mais maintenant le champ moyen que ressent un électron comprend l'énergie d'échange en plus de la répulsion Coulombienne. Quelques années plus tard, Roothaan décrit les équations permettant d'effectuer des calculs Hartree-Fock (HF) associés à la méthode LCAO. L'opérateur monoélectronique est alors défini pour chaque électron i comme l'opérateur de Fock :

$$\hat{f}_i = -\frac{1}{2}\Delta_i - \sum_k^M \frac{Z_k}{r_{ik}} + V_i^{HF}\{j\}$$

où le dernier terme comprend le calcul des intégrales Coulombiennes et d'échange. En utilisant la méthode LCAO et le principe variationnel, l'équation séculaire suivante est formée comme précédemment afin de trouver les racines E_j :

$$\begin{bmatrix} F_{11} - ES_{11} & \cdots & F_{1N} - ES_{1N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ F_{N1} - ES_{N1} & \cdots & F_{NN} - ES_{NN} \end{bmatrix} = 0$$

Le calcul des éléments de matrice F impliquent le calcul préalable de la matrice densité, elle-même définie à partir des coefficients associés aux fonctions de base de la méthode LCAO. Une matrice densité d'essai est donc proposée au départ, puis un cycle SCF est lancé jusqu'à convergence.

Les fonctions de base

Afin de décrire le plus précisément possible la densité de probabilité électronique d'un système moléculaire, il est nécessaire de choisir avec soin la nature des fonctions mathématiques à utiliser pour construire les orbitales atomiques de base. Les fonctions de type Slater ressemblent beaucoup aux orbitales atomiques de l'atome d'hydrogène et se présentent donc comme des fonctions idéales [9]. Cependant, il n'existe pas de résolution

analytique des intégrales de la méthode Hartree-Fock avec de telles fonctions, ce qui limite leur utilisation. Une alternative est l'utilisation de fonctions Gaussiennes [10]. Cependant, celles-ci présentent deux inconvénients par rapport aux fonctions de Slater : elles ont une dérivée nulle au voisinage du noyau et décroissent plus vite que les orbitales réelles, ce qui est inadapté à la représentation du comportement des électrons dans la région de valence. Une stratégie consiste à utiliser des combinaisons linéaires de fonctions Gaussiennes (dites primitives) se rapprochant des fonctions de type Slater.

Des fonctions de polarisation peuvent aussi être utilisées afin d'augmenter la flexibilité de la densité de probabilité électronique. Il s'agit de fonctions de nombre quantique $l_{max} + 1$ pour un type d'atome donné. Par exemple, pour un atome d'hydrogène, une fonction de polarisation de type p peut être ajoutée, afin d'augmenter la flexibilité de l'électron de l'orbitale $1s$ (ce qui peut être nécessaire, par exemple pour décrire une liaison très polarisée comme H-F).

Les méthodes explicitement corrélées

Le problème de la méthode Hartree-Fock est l'absence de prise en compte de la corrélation électronique. En effet, chaque électron est traité comme ressentant le champ moyen créé par les autres électrons. Pour pallier à ce problème, une solution consiste à rendre la fonction d'onde plus précise, en la construisant comme une combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater [11] :

$$\Psi = c_0 \Psi_{HF} + c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 + \dots$$

avec c les coefficients associés à chaque déterminant. Pour la plupart des systèmes chimiques, l'erreur principale de l'approximation Hartree-Fock est l'absence de prise en compte du mouvement corrélé instantané de chaque électron par rapport aux autres. C'est ce que l'on nomme la corrélation dynamique. Il est observé que pour la plupart de ces systèmes, le déterminant de Slater Ψ_{HF} domine largement dans la construction de Ψ . Cependant, dans d'autres situations, un ou plusieurs déterminants peuvent avoir un poids aussi important que Ψ_{HF} . C'est par exemple le cas de systèmes où deux orbitales frontières π et π^* sont quasi-dégénérées. Ce phénomène est appelé corrélation non-dynamique. L'erreur dans ce cas-là n'est pas due au mouvement corrélé des électrons, mais à la nature mono-déterminantale de la fonction d'onde. La méthode la plus efficace pour prendre en compte parfaitement les deux types de corrélation s'appelle l'interaction de configuration [12]. Elle consiste à construire la fonction d'onde comme la combinaison linéaire de tous les déterminants de Slater possibles pour le système considéré. A partir des OM construites avec un calcul Hartree-Fock, il est en

effet possible de construire un ensemble de déterminants de Slater correspondant à l'excitation d'un électron d'une orbitale occupée vers une orbitale vacante. De la même façon, il est possible de construire un ensemble de déterminants de Slater correspondant aux excitations de deux électrons, etc... jusqu'à ce que tous les arrangements électroniques possibles aient été effectués. La méthode est ensuite d'appliquer le principe variationnel sur la combinaison linéaire de déterminants de Slater afin d'optimiser en même temps les coefficients des fonctions de base et les coefficients associés aux déterminants de Slater. Il est évident que ce type de calcul ne peut être réalisé que pour des systèmes très petits, le temps de calcul nécessaire devenant rapidement gigantesque.

Une alternative consiste à sélectionner un espace dit actif, c'est-à-dire un ensemble pertinent d'OM pour le problème considéré, puis d'effectuer une interaction de configuration seulement dans cet espace actif. C'est la méthode CASSCF (Complete Active Space Self-Consistent Field) [13]. Pour le cas précédent, l'espace actif pourrait par exemple être les deux orbitales frontières quasi-dégénérées π et π^* . Cette méthode permet d'économiser beaucoup de temps de calcul en ne construisant que les déterminants de Slater susceptibles d'avoir un poids important dans le développement de la fonction d'onde totale. Néanmoins, il s'agit toujours d'un calcul assez coûteux. Il est en effet impossible d'optimiser des géométries en CASSCF pour des complexes de lanthanides et d'actinides.

Plusieurs alternatives existent afin de prendre en compte la corrélation électronique d'une manière plus simple. L'une d'entre elles est la principale méthode utilisée dans cette thèse et sera donc développée dans le chapitre suivant : il s'agit de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

I.1.3. Calcul de l'énergie d'une structure moléculaire à partir de sa densité électronique

Une fonction d'onde est un objet mathématique complexe et difficilement interprétable. Serait-il possible de calculer l'énergie d'un système en changeant de quantité de base ? Oui, à condition de pouvoir exprimer l'opérateur Hamiltonien à partir de cette quantité (comme c'est le cas dans la méthode Hartree-Fock). Or, l'Hamiltonien ne dépend que du nombre total d'électrons et des positions et numéros atomiques des noyaux. La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$, intégrée sur tout l'espace, est égale au nombre total d'électrons. De plus, la présence des noyaux se caractérise par des maxima locaux de densité électronique. Ainsi,

avec une densité électronique en main, il est possible de construire un opérateur Hamiltonien, ce qui en fait une quantité de base de choix pour une nouvelle méthode théorique.

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, pour Density Functional Theory) est basée sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn établis en 1964 [14]. Dans la méthode DFT, chaque électron interagit avec les autres et avec un potentiel externe. Dans une situation moléculaire, ce potentiel externe est l'attraction nucléaire. Le premier théorème prouve par l'absurde *qu'une densité électronique donnée ρ_0 détermine un unique potentiel externe v_{ext} , donc un unique Hamiltonien. De plus, comme ce dernier ne définit pas uniquement la fonction d'onde de l'état fondamental, mais aussi les fonctions d'onde des états excités, il y a un très grand nombre d'informations contenu dans la densité électronique.*

Une densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ définit donc une fonction d'onde Ψ et un Hamiltonien \hat{H} . A partir d'une densité donnée, on peut ainsi évaluer l'énergie associée E et écrire, grâce au principe variationnel :

$$\int \Psi \hat{H} \Psi d\mathbf{r} = E \geq E_0$$

Avec E_0 l'énergie de l'état fondamental du système. Ainsi, plus l'énergie associée à une densité électronique sera basse, plus cette densité se rapprochera de la densité exacte de l'état fondamental. D'où le second théorème : *il existe une fonctionnelle $E[\rho(\mathbf{r})]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Pour un potentiel externe v_{ext} donné, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, la densité électronique associée étant la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$.*

L'approche permettant de mettre à profit ces deux théorèmes dans une méthode de calcul satisfaisante apparut en 1965 : il s'agit de la méthodologie SCF de Kohn-Sham.

La méthodologie SCF de Kohn-Sham [15]

La première idée fondamentale est de considérer un système fictif d'électrons sans interactions ayant pour densité de l'état fondamental la densité du vrai système pour lequel les électrons interagissent. La fonctionnelle $E[\rho(\mathbf{r})]$ peut alors se décomposer en cinq contributions :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_{ni}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ne}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + \Delta T[\rho(\mathbf{r})] + \Delta V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$$

$T_{ni}[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie cinétique des électrons sans interactions, $V_{ne}[\rho(\mathbf{r})]$ est le potentiel d'attraction électron-noyau, $V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ est le potentiel de répulsion électron-électron classique, $\Delta T[\rho(\mathbf{r})]$ est la correction à l'énergie cinétique dérivant de la véritable interaction des électrons, et $\Delta V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ est l'ensemble des corrections non classiques pour le potentiel de répulsion électron-électron. Cette fonctionnelle peut se réécrire, si on exprime la densité en terme d'orbitales, comme :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \sum_i^N \left(\left\langle \chi_i \left| -\frac{1}{2} \Delta_i \right| \chi_i \right\rangle - \left\langle \chi_i \left| \sum_k^M \frac{Z_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|} \right| \chi_i \right\rangle \right) + \sum_i^N \left\langle \chi_i \left| \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right| \chi_i \right\rangle + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$$

Avec N le nombre d'électrons, M le nombre de noyaux, et où la densité s'exprime, pour une fonction d'onde de type déterminant de Slater :

$$\rho = \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | \chi_i \rangle$$

Les deux termes $\Delta T[\rho(\mathbf{r})]$ et $\Delta V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ ont été rassemblés dans l'unique terme $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$, que l'on nomme l'énergie d'échange-corrélation. L'idée de considérer un système d'électrons sans interactions permet d'exprimer l'opérateur Hamiltonien comme une somme d'Hamiltonien monoélectroniques, que l'on appelle les opérateurs de Kohn-Sham \hat{h}_i^{KS} :

$$\hat{h}_i^{KS} = -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_k^M \frac{Z_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}$$

$$\text{avec } V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}$$

Les orbitales χ qui minimisent l'énergie doivent satisfaire les équations :

$$\hat{h}_i^{KS} \chi_i = \varepsilon_i \chi_i$$

Puisque l'énergie que nous minimisons est exacte, les orbitales χ doivent définir la densité exacte. Ces orbitales sont exprimées comme combinaisons linéaires de fonctions de base, et les coefficients associés sont déterminés par résolution du déterminant séculaire, comme c'est le cas dans la méthode Hartree-Fock. Les éléments de matrice F sont simplement remplacés par des éléments de matrice K , associés aux opérateurs de Kohn-Sham. Les deux méthodes sont d'ailleurs très proches, puisque les énergies cinétiques et l'attraction nucléaire des

éléments K sont identiques à ceux de F . De plus, si la densité qui apparaît dans l'opérateur de répulsion électronique classique est exprimée à partir des mêmes fonctions de base que les orbitales de Kohn-Sham, alors les intégrales associées à la répulsion électronique sont les mêmes dans K et dans F . Et puisque la matrice densité est nécessaire pour calculer les éléments K (comme c'était le cas pour les éléments F dans la méthode Hartree-Fock), la méthodologie suit aussi un processus SCF.

La différence principale entre la méthode Hartree-Fock et la méthode DFT est que cette dernière ne contient aucune approximation, elle est exacte. Il suffit de connaître l'expression de E_{xc} à partir de ρ . Malheureusement, bien que le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn prouve qu'une telle fonctionnelle existe, il n'existe aucun indice permettant de déterminer sa forme. Il est donc nécessaire d'approximer E_{xc} .

Les fonctionnelles d'échange-corrélation [16]

La théorie de la DFT est donc parfaitement exacte puisque la densité qui minimise l'énergie totale est la densité exacte du système de N électrons en interaction. Elle devient approximée à partir du moment où l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} doit être exprimée analytiquement, et n'est alors plus une méthode variationnelle.

La première approche permettant d'exprimer E_{xc} est basée sur l'approximation de la densité locale, dite LDA. Cette approche est fondée sur le modèle du gaz uniforme d'électrons. Pour un tel système, la contribution provenant de l'échange électronique est connue et provient de la fonctionnelle d'énergie d'échange définie par Dirac. Pour l'énergie de corrélation, des techniques de Monte Carlo quantique ont permis son calcul dans le cas du gaz uniforme d'électrons. Bien que satisfaisantes dans certains cas, les fonctionnelles LDA sont souvent insuffisantes pour traiter des systèmes moléculaires complexes, pour lesquels la densité est très éloignée de l'uniformité.

Une deuxième approche a été développée de manière à prendre en compte la variation spatiale de la densité électronique dans des systèmes moléculaires. Elle se nomme GGA (Generalized Gradient Approximation) et exprime l'énergie d'échange-corrélation en fonction de la densité électronique mais aussi de son gradient. Ces fonctionnelles peuvent être construites à partir de données empiriques consistant en une interpolation numérique de résultats expérimentaux sur un grand nombre de molécules, ou bien à partir des principes de la mécanique quantique.

Les méthodes GGA sont plus satisfaisantes que les méthodes LDA, mais ne sont toujours pas suffisantes pour décrire de manière satisfaisante des systèmes complexes. Un degré de précision supplémentaire peut être obtenu en combinant l'échange et la corrélation obtenus avec les méthodes GGA avec un certain pourcentage de l'échange Hartree-Fock. Ces fonctionnelles sont nommées fonctionnelles hybrides. La détermination du pourcentage d'échange Hartree-Fock à inclure est alors réalisée de manière empirique. Ces fonctionnelles améliorent significativement les résultats et sont devenues depuis plusieurs années un choix très populaire pour décrire les systèmes moléculaires.

I.2. Traitement spécifique des lanthanides

I.2.1. Généralités sur les lanthanides [17]

Les lanthanides sont les éléments chimiques dont le numéro atomique est compris entre $Z=57$ (La) et $Z=71$ (Lu). La particularité de cette famille d'éléments correspond au remplissage électronique graduel des orbitales 4f. Pour La, la sous-couche 5d est plus basse en énergie que la 4f, d'où sa configuration électronique $[\text{Xe}]6s^25d^1$. Plus on avance dans la famille, plus il y a de protons dans les noyaux, et plus les orbitales 4f se contractent. Cela a pour conséquence de rendre les orbitales 4f plus stables que les orbitales 5d. Les éléments Ce et Pr présentent donc respectivement les configurations $[\text{Xe}]6s^25d^14f^1$ et $[\text{Xe}]6s^24f^3$. Ce schéma continue pour les éléments Nd à Eu, avec la configuration $[\text{Xe}]6s^24f^n$ (avec $n = 4$ à 7). Après Eu, la forte stabilité associée au demi-remplissage de la sous-couche 4f est telle que l'électron suivant est ajouté dans la 5d. Ainsi, l'élément Gd présente la configuration $[\text{Xe}]6s^25d^14f^7$. A partir de Tb, le schéma précédent est répété, et les configurations $[\text{Xe}]6s^24f^n$ (avec $n = 9$ à 14) apparaissent pour les éléments Tb à Yb. Enfin, pour Lu, la couche 4f est remplie, sa configuration étant $[\text{Xe}]6s^25d^14f^{14}$. Les ions les plus communs de la famille sont au degré d'oxydation III, même si certains lanthanides présentent aussi les degrés d'oxydation II et IV.

Comme on le voit dans la figure 1, les orbitales 4f sont très contractées et ne peuvent pas faire de recouvrements importants avec les orbitales des ligands. Elles ne participent donc pas significativement à la liaison chimique. En conséquence, les effets de champ de ligands sont très faibles et les propriétés spectroscopiques et magnétiques des lanthanides ne sont que peu affectées par leur environnement. Les interactions entre lanthanide et ligands sont principalement d'ordre électrostatique, d'où leur attirance pour des ligands de haute électronégativité, tels que les halogénures de faible numéro atomique. De plus, la géométrie

des complexes de lanthanides ne dépend pas du champ des ligands comme c'est le cas pour les métaux de transition, mais plutôt des répulsions stérique et électronique inter-ligands.

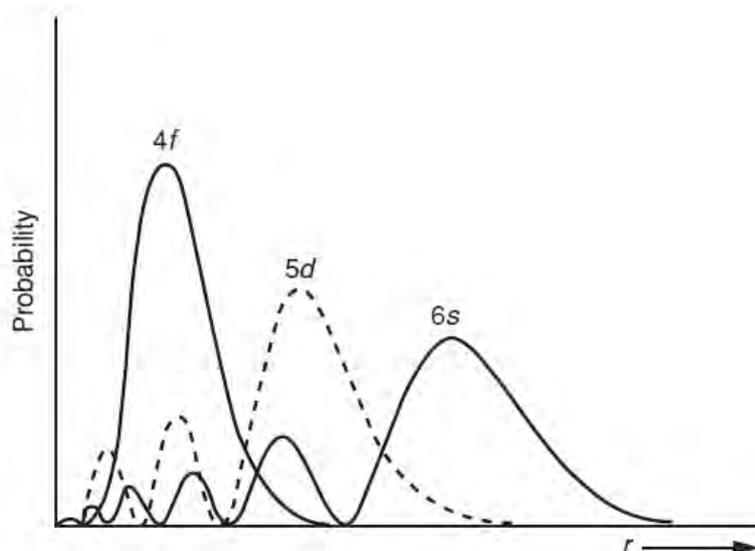


Figure 1. Parties radiales des orbitales 4f, 5d et 6s du cérium.

Dans la série des lanthanides, le rayon atomique ainsi que le rayon ionique des ions Ln^{3+} diminuent à mesure que l'on avance vers les plus grands numéros atomiques. Ceci est dû au fait que les orbitales 4f écrantent mal les électrons périphériques de la charge nucléaire. Ainsi, quand la charge augmente en avançant dans la série, les orbitales 6s et 5d se contractent et les rayons atomiques et ioniques diminuent. Cette contraction des lanthanides est aussi en partie due aux effets de la relativité restreinte [18]. Puisque ces éléments ont un noyau atomique relativement lourd, ces effets doivent de toute façon être pris en compte.

I.2.2. Effets relativistes et pseudopotentiels atomiques relativistes

I.2.2.1. Les effets relativistes

Les approches non-relativistes décrites dans le chapitre I.1. et basées sur l'Hamiltonien de type Schrödinger se sont avérées adaptées à la description des systèmes organiques. Toutefois, les effets relativistes deviennent non négligeables à partir du potassium ($Z=19$) et il est donc nécessaire de les prendre en compte pour décrire correctement les lanthanides [18-23]. L'origine de ces effets est l'augmentation de la vitesse des électrons de cœur, en particulier des électrons de l'orbitale 1s, à mesure que le numéro atomique de l'élément augmente. Lorsque cette vitesse atteint un dixième de la vitesse de la lumière, l'électron commence à avoir un comportement relativiste, ce qui provoque des effets directs et indirects.

Par exemple, les orbitales atomiques s et p de l'atome ont tendance à se contracter et se stabiliser (effet direct), tandis que les orbitales d et f ont plutôt tendance à se dilater et se déstabiliser (effet indirect) [18,23-24]. Ceci explique la couleur de l'or par rapport à l'argent. Il est évident qu'afin d'obtenir une bonne description des complexes métalliques, et en particulier des longueurs de liaison, il est indispensable de tenir compte de ce genre d'effets. La méthode la plus rigoureuse est de résoudre numériquement l'équation de Dirac, faisant intervenir l'Hamiltonien de Dirac relativiste, mais ce type de calculs est extrêmement lourd et ne convient pas aux systèmes que nous étudions dans cette thèse [25]. Une transformation de cette équation permet d'obtenir un Hamiltonien relativiste plus simple \hat{H}_R , ayant pour avantage de faire apparaître les différentes corrections relativistes à appliquer à l'Hamiltonien de Schrödinger \hat{H} , ainsi que leur signification physique.

$$\hat{H}_R = \hat{H} + \hat{W}_{mv} + \hat{W}_D + \hat{W}_S + \hat{W}_{SO}$$

Ces termes correctifs peuvent être divisés en deux catégories : les termes scalaires et les termes non-scalaires. \hat{W}_{mv} et \hat{W}_D font partie de la première catégorie. \hat{W}_{mv} traduit la correction de masse en fonction de la vitesse tandis que \hat{W}_D , le terme de Darwin, n'a pas d'interprétation classique simple. Ces deux termes conservent les symétries non-relativistes et ont pour effet de modifier les énergies et les formes des orbitales déterminées par le calcul non-relativiste. Ils sont prépondérants dans le cœur de l'atome. Les termes \hat{W}_S et \hat{W}_{SO} sont quant à eux des termes non-scalaires, c'est-à-dire qu'ils modifient la symétrie de la fonction d'onde non-relativiste. \hat{W}_S est un terme de spin et traduit l'interaction entre le champ magnétique extérieur et le moment magnétique de spin. Il est nul en l'absence de champ magnétique extérieur, ce qui est le cas dans notre étude, et peut donc être ignoré. \hat{W}_{SO} , le terme de couplage spin-orbite, induit des dédoublements de niveaux énergétiques. Ce terme, bien qu'étant primordial pour la description de grandeurs spectroscopiques, sera négligé dans cette thèse. En effet, en première approximation nous considérons que la correction spin-orbite est identique pour tous les points stratégiques d'une HSEP et peut donc être négligée par effet différentiel dans le calcul des grandeurs énergétiques d'une réaction. En revanche les deux termes scalaires doivent être pris en compte. Puisqu'il n'est pas possible de le faire explicitement (à l'aide d'un Hamiltonien relativiste) pour des systèmes aussi volumineux, il convient d'envisager de les traiter implicitement à l'aide de pseudopotentiels atomiques relativistes.

I.2.2.2. Les pseudopotentiels atomiques relativistes [26-28]

Motivation

Nous savons que le comportement chimique des éléments du tableau de Mendeleïev est exclusivement dû à la structure électronique de leurs couches de valence. Ainsi, ce sont les électrons de valence des atomes qui déterminent les propriétés chimiques des molécules et des complexes métalliques. Les électrons de cœur sont quant à eux beaucoup plus liés aux noyaux et ne sont que très peu affectés par l'environnement moléculaire. Ont ainsi été imaginés des méthodes permettant de ne plus prendre en compte explicitement ces électrons de cœur inactifs en simulant leur présence sans pour autant modifier les propriétés des électrons de valence. Ces méthodes remplacent les électrons de cœur par un potentiel effectif qui agit sur les électrons de valence (effet d'écrantage du noyau) afin que le comportement de ces derniers soit équivalent à celui qu'ils auraient dans le champ du potentiel réel. Les avantages de ces méthodes sont multiples :

- La diminution du nombre d'électrons à traiter lors du calcul.
- La possibilité d'augmenter la taille de la base utilisée pour décrire les électrons de valence.
- L'introduction des effets relativistes dans le potentiel effectif, permettant ainsi de se passer de l'utilisation d'un Hamiltonien relativiste.

Il va ainsi falloir définir une partition des électrons du système entre ceux que l'on considère comme étant de cœur et ceux que l'on considère comme étant de valence. Cette partition devra prendre en compte le fait qu'il ne doit pas exister d'interaction forte entre les électrons de cœur et de valence. Dans la plupart des atomes, ceci n'est pas difficile à effectuer, les électrons de cœur étant chimiquement inactifs et leur densité maximale se trouvant dans la région de cœur. Mais parfois, la frontière est moins évidente. Nous verrons plus loin que c'est le cas en particulier pour les métaux de transition, les lanthanides et les actinides.

L'approximation du cœur gelé [29]

En général, il n'est pas possible de factoriser une fonction d'onde exacte en une partie de cœur et une partie de valence. Cependant, ceci est possible dans une méthode monodéterminantale comme Hartree-Fock. On peut ainsi écrire :

$$\psi(1,2, \dots, n) = \phi_{cœur}(1,2, \dots, n_c)\phi_{val}(n_c + 1, \dots, n)$$

Avec ψ la fonction d'onde exacte, ϕ_{coeur} la partie de cœur, ϕ_{val} la partie de valence, n_c le dernier des électrons de cœur et n le dernier des électrons de valence. L'Hamiltonien général devient alors séparable en trois termes :

$$\hat{H} = \hat{H}_{coeur} + \hat{H}_{val} + \hat{H}_{coeur-val}$$

Avec :

$$\hat{H}_{coeur} = \sum_{i=1}^{n_c} \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j>i}^{n_c} \frac{1}{r_{ij}}$$

$$\hat{H}_{val} = \sum_{i=n_c+1}^n \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i=n_c+1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}}$$

$$\hat{H}_{coeur-val} = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=n_c+1}^n \frac{1}{r_{ij}}$$

\hat{H}_{coeur} correspond donc à la partie de \hat{H} qui ne concerne que les électrons de cœur, \hat{H}_{val} correspond à la partie qui ne concerne que les électrons de valence, et $\hat{H}_{coeur-val}$ traite l'interaction entre les électrons de cœur et les électrons de valence, c'est-à-dire l'énergie de répulsion entre chaque électron de cœur et chaque électron de valence.

L'approximation du cœur gelé consiste à conserver tous les électrons en maintenant constantes (ou gelées) les orbitales des électrons de cœur lors du calcul de la fonction d'onde du système. Cette approximation permet de réduire le nombre d'électrons à traiter lors d'un calcul de corrélation électronique. Toutefois, elle présente certains défauts importants :

- Nécessité d'utiliser une base suffisamment riche pour décrire toutes les orbitales.
- Nécessité de calculer toutes les intégrales bi-électroniques valence-valence mais aussi cœur-valence et cœur-cœur.
- Nécessité de respecter la condition d'orthogonalité entre les orbitales de cœur et de valence.
- Impose l'utilisation d'un Hamiltonien relativiste pour la prise en compte des effets relativistes.

Le gain de coût calculatoire est ainsi extrêmement faible par rapport à un calcul classique de la fonction d'onde. Puisque nous ne voulons que traiter explicitement les électrons de valence, une meilleure idée consiste à négliger le terme \widehat{H}_{coeur} et à remplacer le terme $\widehat{H}_{coeur-val}$ par un potentiel effectif. C'est ce sur quoi se base la théorie de Phillips et Kleinman.

La théorie de Phillips et Kleinman [30]

Cette théorie consiste donc à remplacer le terme de répulsion cœur-valence (qui est une interaction non locale) par un potentiel effectif local capable de prendre en compte la condition d'orthogonalité entre le cœur et la valence afin d'empêcher l'effondrement des orbitales de valence dans la région spatiale de cœur, mais sans explicitement l'imposer.

L'Hamiltonien qui nous intéresse s'écrit :

$$\widehat{H}_{PK} = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i} \right) + V_{coeur-val}$$

Avec $V_{coeur-val}$ le potentiel effectif local de répulsion cœur-valence. Si on applique cet Hamiltonien sur une fonction de valence et une fonction de cœur, on peut écrire les équations aux valeurs propres suivantes :

$$\widehat{H}_{PK} |\phi_{val}\rangle = E_{val} |\phi_{val}\rangle$$

$$\widehat{H}_{PK} |\phi_{coeur}\rangle = E_{coeur} |\phi_{coeur}\rangle$$

La contrainte d'orthogonalité entre le cœur et la valence étant définie quant à elle par :

$$\langle \phi_{val} | \phi_{coeur} \rangle = 0$$

Cette condition est respectée si $|\phi_{val}\rangle$ s'écrit sous la forme suivante :

$$|\phi_{val}\rangle = |\chi_{val}\rangle - \sum_{i=1}^{n_c} \langle \chi_{val} | \phi_{coeur} \rangle |\phi_{coeur}\rangle$$

Ainsi, il en découle que :

$$\widehat{H}_{PK} |\phi_{val}\rangle = \widehat{H}_{PK} |\chi_{val}\rangle - \sum_{i=1}^{n_c} \langle \chi_{val} | \phi_{coeur} \rangle \widehat{H}_{PK} |\phi_{coeur}\rangle$$

$$= \widehat{H}_{PK}|\chi_{val}\rangle - E_{coeur} \sum_{i=1}^{n_c} \langle \chi_{val} | \phi_{coeur} \rangle | \phi_{coeur} \rangle$$

Et que :

$$E_{val}|\phi_{val}\rangle = E_{val}|\chi_{val}\rangle - E_{val} \sum_{i=1}^{n_c} \langle \chi_{val} | \phi_{coeur} \rangle | \phi_{coeur} \rangle$$

Or, puisque $\widehat{H}_{PK}|\phi_{val}\rangle = E_{val}|\phi_{val}\rangle$:

$$\{\widehat{H}_{PK} + \sum_{i=1}^{n_c} (E_{val} - E_{coeur})|\phi_{coeur}\rangle \langle \phi_{coeur}| \} |\chi_{val}\rangle = E_{val}|\chi_{val}\rangle$$

Cette équation aux valeurs propres peut se réécrire :

$$\left\{ \sum_{i=1}^n \left(-\frac{1}{2}\Delta_i - \frac{Z}{r_i} \right) + V_{coeur-val} + V_{PK} \right\} |\chi_{val}\rangle = E_{val}|\chi_{val}\rangle$$

Ainsi, la condition d'orthogonalité cœur-valence amène à remplacer les orbitales de valence ϕ_{val} par des pseudo-orbitales χ_{val} qui possèdent les mêmes énergies E_{val} que les vraies orbitales de valence. Le terme additionnel dans l'Hamiltonien V_{PK} est un potentiel répulsif (puisque $E_{val} - E_{coeur}$ est forcément un terme positif) qui assure l'orthogonalité cœur-valence de manière implicite. L'ensemble $V_{coeur-val} + V_{PK}$ peut être remplacé par un potentiel local total nommé pseudopotentiel.

De plus, l'équation aux valeurs propres est satisfaite pour toute solution de la forme :

$$|\chi_{val}\rangle = a_{val}|\phi_{val}\rangle + \sum_{i=1}^{n_c} a_{coeur}|\phi_{coeur}\rangle$$

Avec a_{val} et a_{coeur} étant respectivement les coefficients associés aux orbitales de valence et de cœur. Toute pseudo-orbitale peut donc être construite sous la forme d'une combinaison linéaire d'orbitales de valence et de cœur. Ainsi, les pseudo-orbitales de valence contiennent « l'information du cœur ».

Le pseudopotentiel [31]

On peut ainsi définir un pseudopotentiel qui remplace $V_{coeur-val} + V_{PK}$ en choisissant des pseudo-orbitales χ_{val} sans nœud. Deux contraintes s'appliquent sur ces dernières :

- Dans la région de cœur, elles doivent présenter une croissance aussi régulière que possible.

- Du fait que les interactions moléculaires dépendent des recouvrements de la partie externe des orbitales atomiques, les pseudo-orbitales doivent être aussi proches que possible des orbitales réelles dans la région de valence.

Un pseudopotentiel peut avoir une forme locale ou semi-locale. Sous la forme locale, un pseudopotentiel est considéré comme constant quelles que soient le nombre quantique l de l'électron de valence sur lequel il agit. Cette approximation n'est que peu fondée dès lors que l'atome considéré possède plus d'un électron. En effet, les électrons de symétries différentes sont soumis à des potentiels différents. Sous la forme semi-locale, le pseudopotentiel dépend du nombre quantique l . C'est cette forme qui est utilisée dans cette thèse.

Génération d'un pseudopotentiel relativiste

Le but est donc de générer un pseudopotentiel pour chaque symétrie l des couches de valence occupées. Dans le cas général, l'équation aux valeurs propres pour une orbitale de valence de symétrie l s'écrit :

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z}{r} + V_{val} + V_{cœur-val}\right)\phi_l = \varepsilon_l\phi_l$$

Avec V_{val} le potentiel de répulsion entre électrons de valence seulement, évalué avec les orbitales ϕ_l .

Lorsqu'on utilise un pseudopotentiel, l'équation aux valeurs propres est remplacée par :

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z_{eff}}{r} + V'_{val} + V_l^{eff}\right)\chi_l = \varepsilon_l\chi_l$$

Avec V'_{val} le potentiel de répulsion entre électrons de valence seulement, évalué avec les pseudo-orbitales χ_l , la charge nucléaire effective $Z_{eff} = Z - n_c$ et V_l^{eff} le potentiel effectif de cœur. On peut en déduire ce dernier :

$$V_l^{eff} = \varepsilon_l + \frac{\left(\frac{1}{2}\Delta + \frac{Z_{eff}}{r} - V'_{val}\right)\chi_l}{\chi_l}$$

Chaque pseudo-orbitale χ_l génère donc un potentiel effectif de cœur unique V_l^{eff} .

Pour un atome donné, le pseudopotentiel total V^{eff} est donc défini par :

$$V^{eff} = \sum_{l=0}^{\infty} V_l^{eff} \left(\sum_m |lm\rangle\langle lm| \right)$$

Le projecteur sur les harmoniques sphériques $|lm\rangle$ assure que chaque terme V_l^{eff} du pseudopotentiel V^{eff} n'agit bien que sur les électrons de valence de symétrie l .

Pour un atome donné, un pseudopotentiel est donc extrait par un calcul atomique de référence qui présente des pseudo-orbitales et des énergies associées correctes. Il faut noter que les équations précédentes sont de type Schrödinger, ce qui est tout-à-fait justifié pour les électrons de valence qui sont très peu relativistes, même pour les atomes lourds. Mais puisque nous voulons que le pseudopotentiel V^{eff} comporte les effets relativistes, le calcul atomique de référence doit être relativiste. En général un calcul Hartree-Fock relativiste est réalisé.

Enfin, deux grandes méthodes existent pour générer des pseudopotentiels :

- La méthode dite « shape-consistent » [32-33] : elle repose sur la construction préalable des pseudo-orbitales et le calcul de référence doit permettre d'obtenir de bons χ_l et ε_l .

- La méthode dite « energy-consistent » [34] : l'information orbitalaire est totalement ignorée, et l'extraction des pseudopotentiels ne repose que sur la reproduction d'un ensemble d'observables (énergies, potentiels d'ionisation, électroaffinité...). Les pseudo-orbitales obtenues comme solutions de cette méthode ont une forme globalement identiques à celles des pseudo-orbitales imposées à priori dans la méthode « shape-consistent ».

Les pseudopotentiels utilisés dans cette thèse sont de type « energy-consistent ».

Le choix de la partition cœur-valence

La séparation entre le cœur et la valence doit théoriquement obéir à une règle : les orbitales dites de cœur et celles dites de valence doivent être séparées spatialement et énergétiquement. Néanmoins, ce ne sont pas forcément les orbitales « classiques » de cœur et de valence telles qu'elles apparaissent dans le tableau de Mendeleïev. C'est à celui qui génère le pseudopotentiel de décider quelles seront les pseudo-orbitales de valence associées et donc quelles seront les orbitales de cœur simulées par le pseudopotentiel. Ceci permet par exemple de placer les orbitales très internes 4f des lanthanides dans le partie de cœur, même si ce sont formellement des orbitales de valence. La liberté de partition cœur-valence est ainsi totale.

L'approximation la plus sévère des pseudopotentiels est l'approximation du cœur gelé. Les pseudopotentiels sont alors extraits pour une configuration électronique donnée et sont ensuite utilisés dans des calculs moléculaires où seuls les électrons de valence « classiques » sont considérés dans le champ du cœur figé représenté par le pseudopotentiel. Cette approximation est correcte pour les éléments à cœur dur, c'est-à-dire très peu polarisables, des colonnes 13 à 18 du tableau de Mendeleïev. Pour ces éléments, on utilise ce qu'on appelle un pseudopotentiel à grand cœur. Dans cette thèse, les éléments Si et S ont été traités avec de tels pseudopotentiels.

Cette approximation n'est plus correcte pour les métaux de transition, les lanthanides et les actinides, puisque plusieurs configurations peuvent exister pour un métal donné. Par exemple, pour un atome de cuivre dont le numéro atomique est $Z=29$, les configurations $3d^94s^2$ et $3d^{10}4s^1$ sont en compétition. Ainsi, la couche 3d ne doit surtout pas figurer dans le cœur et fait partie intégrante de la valence. Les pseudopotentiels sont alors dits à petit cœur.

Enfin, les éléments des colonnes 1 et 2 ont un cœur mou, très polarisable. L'approximation à cœur gelé est donc très discutable ici. Un pseudopotentiel à petit cœur peut être utilisé, dans ce cas la sous-couche de valence fait partie intégrante de la valence (par exemple les électrons $5s^25p^66s^1$ sont traités explicitement pour l'atome de césium). Un pseudopotentiel à grand cœur peut aussi être utilisé, mais la prise en compte de la polarisation de la sous-couche de valence doit être réalisée après coup grâce à un potentiel de polarisation du cœur V_{CPP} .

Le potentiel de polarisation du cœur [35]

Lorsque la polarisation du cœur n'est pas bien prise en compte à cause de l'utilisation d'un pseudopotentiel à grand cœur, celle-ci peut être estimée après coup par un potentiel de polarisation du cœur ajusté sur des données empiriques. Ce potentiel est défini comme suit :

$$V_{CPP} = -\frac{1}{2} \sum_{\lambda} \alpha_{\lambda} \vec{E}_{\lambda}^2$$

Avec α_{λ} la polarisabilité dipolaire du cœur de l'atome λ déterminée expérimentalement et \vec{E}_{λ} le champ électrique généré par tous les autres électrons et noyaux sur le cœur considéré.

I.2.3. Modélisation des lanthanides

Dans cette thèse, les complexes de lanthanides étudiés sont des complexes de cérium au degré d'oxydation III ($[\text{Xe}]4f^1$) et de samarium aux degrés d'oxydation II et III (respectivement $[\text{Xe}]4f^6$ et $[\text{Xe}]4f^5$). Pour le samarium, de nombreux électrons sont non appariés, ce qui sous-entend que des méthodes multi-déterminantales devraient être employées afin de traiter correctement la corrélation non-dynamique. Cependant, et comme dit précédemment, la taille des systèmes étudiés ne permet pas l'utilisation de méthodes explicitement corrélées pour l'optimisation de tels complexes. Des exemples de la littérature montrent néanmoins que l'utilisation de la DFT couplée à celle de pseudopotentiels relativistes à petit cœur donne de très bons résultats [36]. Les pseudopotentiels relativistes à petit cœur traitent explicitement les électrons des couches $n = 4, 5$ et 6 , c'est-à-dire 30 électrons pour Ce ($4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^1 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$) et 34 électrons pour Sm ($4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^6 5s^2 5p^6 6s^2$).

Néanmoins, comme dit précédemment, il est utile de noter que les électrons $4f$ sont très internes et ne participent que très peu à la liaison chimique et donc à la réactivité [37]. Des études théoriques montrent en effet que les pseudopotentiels à grand cœur, incluant les électrons $4f$ dans le cœur, reproduisent très bien les géométries, les énergies, et les données spectroscopiques calculées avec les pseudopotentiels à petit cœur ou déterminées par l'expérience [38-43]. Par exemple, une étude comparative sur un ensemble de complexes $[\text{Ln}(\text{NH}_2)_3]$ ($\text{Ln}=\text{La-Lu}$) a été réalisée avec pseudopotentiels à petit et grand cœurs [36]. Les optimisations de géométrie ont été réalisées aux niveaux Hartree-Fock, B3LYP, B3PW91 et MP2 (méthode ab-initio perturbative). La comparaison entre les deux pseudopotentiels a montré que :

- L'utilisation de pseudopotentiels à grand cœur provoque une surestimation de la longueur de liaison Ln-N de 0,04 Å par rapport aux calculs petit cœur. Cet écart est constant sur toute la série des lanthanides. Cette surestimation a été attribuée à un mauvais traitement de la corrélation cœur-valence et devrait être atténuée par l'utilisation d'un potentiel de polarisation du cœur (CPP).
- La nature du pseudopotentiel n'affecte pas la valeur de l'angle N-Ln-N.
- L'analyse de population NPA (Natural Population Analysis) de la fonction d'onde optimisée avec des pseudopotentiels à petit cœur montre que la population des orbitales $4f$ est presque identique à celle du cation libre, ce qui signifie que la population des orbitales $4f$ n'est pas affectée par la coordination des ligands amidures.

Cette analyse indique également que les orbitales 5d, 6s et 6p sont très peu peuplées, ce qui suggère une interaction essentiellement ionique entre le cation métallique et les ligands anioniques qui l'entourent.

Une fois la pertinence de l'utilisation des pseudopotentiels à grand cœur démontrée, les auteurs ont évalué l'influence du niveau de calcul sur la géométrie de ces mêmes complexes. De manière générale, il a été montré que les calculs Hartree-Fock, B3LYP, B3PW91 et MP2 conduisent à des géométries assez proches. Toutefois, l'absence de corrélation propre à la méthode Hartree-Fock conduit à des liaisons un peu plus longues que celles obtenues avec les méthodes DFT et MP2. Les résultats de ces deux dernières méthodes étant quasiment identiques, le coût calculatoire de la méthode perturbative joue en sa défaveur. Enfin, la robustesse de la fonctionnelle PW91 vis-à-vis de la représentation d'interactions faibles [44], combinée à l'excellente estimation de la contraction des lanthanides a conduit les auteurs à retenir la fonctionnelle B3PW91 par rapport à B3LYP. Afin de confirmer la validité de l'utilisation de pseudopotentiels à grand cœur par rapport à ceux à petit cœur, une comparaison des fréquences de vibration CO au sein des complexes $\text{H}_2\text{Yb}(\text{CO})$ a été effectuée et confirme la validité des pseudopotentiels à grand cœur [40]. Depuis, de nombreuses études de mécanismes réactionnels ont démontré la capacité de ces pseudopotentiels à rationaliser des résultats expérimentaux [45-47].

Les pseudopotentiels à grand cœur sont adaptés au degré d'oxydation du lanthanide dans le système considéré. Ils traitent explicitement 11 électrons dans le cas des ions de lanthanides au degré d'oxydation III ($5s^25p^65d^16s^2$). Le principal problème de ces pseudopotentiels est que leur utilisation est réservée à l'étude de réactions pour lesquelles le degré d'oxydation du métal ne varie pas. C'est souvent le cas pour les réactions de type métathèse, très courantes dans la chimie des lanthanides, mais le problème peut se poser pour des mécanismes durant lesquels se déroulent une oxydation ou une réduction du centre métallique. En revanche, ce type de pseudopotentiels offre un double avantage : ils permettent d'alléger considérablement les calculs sans perte de précision (on passe d'une trentaine d'électrons à traiter explicitement à seulement 11), et les complexes deviennent alors des pseudo-couches fermées présentant un état de spin singulet, si bien que l'utilisation d'une méthode mono-déterminantale comme la DFT devient pleinement justifiée.

I.3. Traitement spécifique des actinides

I.3.1. Généralités sur les actinides [17]

Les actinides sont les éléments chimiques dont le numéro atomique est compris entre $Z=89$ (Ac) et $Z=103$ (Lr). La particularité de cette famille d'éléments correspond au remplissage électronique graduel des orbitales 5f. Pour Ac et Th, la sous-couche 6d est plus basse en énergie que la 5f, d'où leurs configurations électroniques $[Rn]7s^26d^1$ et $[Rn]7s^26d^2$. Plus on avance dans la famille, plus il y a de protons dans les noyaux, et plus les orbitales 5f se contractent. Cela a pour conséquence de rendre les orbitales 5f plus stables que les orbitales 6d. Les éléments Pa à Np présentent donc les configurations $[Rn]7s^26d^15f^n$ (avec $n = 2$ à 4) puis les orbitales 6d ne sont plus du tout peuplées pour Pu et Am, qui présentent respectivement les configurations $[Rn]7s^25f^6$ et $[Rn]7s^25f^7$. Après Am, la forte stabilité associée au demi-remplissage de la sous-couche 5f est telle que l'électron suivant est ajouté dans la 6d. Ainsi, l'élément Cm présente la configuration $[Rn]7s^26d^15f^7$. A partir de Bk, le schéma précédent est répété, et les configurations $[Rn]7s^25f^n$ (avec $n = 9$ à 14) apparaissent pour les éléments Bk à No. Enfin, pour Lr, la couche 5f est remplie, est la configuration est $[Rn]7s^26d^15f^{14}$. Contrairement aux lanthanides, il n'existe pas de degré d'oxydation majoritaire pour l'ensemble des actinides. Au début de la famille, les orbitales 5f et 6d sont très proches en énergie (plus que les orbitales 4f et 5d des lanthanides), ce qui a pour effet de mettre plus d'électrons à disposition pour faire des liaisons, et fait donc apparaître une plus grande variété de degrés d'oxydation, comme pour les métaux de transition. Par exemple, l'uranium peut prendre quatre degrés d'oxydation différents (de III à VI). A partir de Bk néanmoins, le degré d'oxydation III tend à se généraliser puisque les orbitales 5f deviennent plus internes. La seconde moitié de la famille a donc typiquement un comportement proche de celui des lanthanides.

Les orbitales 5f des actinides étant relativement moins contractées que les orbitales 4f des lanthanides (ce qui est en partie dû à des effets relativistes plus importants, ayant pour conséquence de dilater encore plus les orbitales d et f), il est probable qu'elles soient utilisées pour la coordination des ligands. Néanmoins, les liaisons covalentes peuvent aussi être réalisées grâce à l'utilisation des orbitales 6d. Comme pour les lanthanides, il existe une contraction des actinides à mesure que le numéro atomique augmente.

I.3.2. Modélisation des actinides

Dans cette thèse, les complexes d'actinides étudiés sont des complexes d'uranium aux degrés d'oxydation III et IV (respectivement $[\text{Rn}]5f^3$ et $[\text{Rn}]5f^2$). En association avec des pseudopotentiels relativistes à petit cœur, l'utilisation de la DFT a souvent démontré un bon accord entre géométries calculées et expérimentales [48-51]. L'utilisation de la fonctionnelle hybride B3PW91 a de plus permis d'obtenir des géométries et des spectres électroniques comparables à des méthodes explicitement corrélées [52-53]. En revanche, contrairement aux lanthanides, aucune étude n'a été réalisée afin de comparer l'efficacité d'un pseudopotentiel relativiste à grand cœur (avec électrons 5f dans le cœur) et celle d'un pseudopotentiel à petit cœur. Ceci est dû au fait que les orbitales 5f sont plus diffuses que les orbitales 4f des lanthanides et devraient donc jouer un plus grand rôle dans la réactivité. Pourtant, la question de l'utilité de la présence des électrons 5f dans les calculs de réactivité demeure. Les systèmes à traiter dans cette thèse étant de plus très volumineux (de nombreux dimères d'uranium), il serait utile d'avoir à disposition un outil plus léger que le pseudopotentiel à petit cœur pour décrire l'actinide. Le deuxième chapitre de cette thèse se penche sur ce problème. Dans le cas de l'uranium, le pseudopotentiel à petit cœur traite explicitement 32 électrons ($5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^3 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$) et le pseudopotentiel à grand cœur adapté au degré d'oxydation IV traite explicitement 12 électrons ($6s^2 6p^6 6d^2 7s^2$).

I.4. Méthodologie générale

Tous les calculs de cette thèse ont été réalisés avec le programme Gaussian 09 [54]. La méthode employée est la DFT, avec la fonctionnelle hybride B3PW91 [55-56]. Des calculs CASSCF « simple point » (sans optimisation de géométrie) ont été réalisés pour certaines structures. Ces calculs particuliers seront décrits au moment opportun dans le corps de la thèse. Des calculs « simple point » avec CPP (Core Polarization Potential) ont aussi été réalisés avec le logiciel Molpro [57]. Ils seront aussi décrits dans le corps de la thèse. Les atomes H, C, N et O ont été décrits avec la base de fonctions Gaussiennes contractées 6-31G(d,p) [58]. Le cérium a été traité avec un pseudopotentiel à grand cœur de Stuttgart adapté au degré d'oxydation III (11 électrons explicites) et sa base associée [59-60]. Une orbitale de polarisation de type f a été ajoutée à la base [36]. Le samarium a été décrit avec un pseudopotentiel à grand cœur de Stuttgart adapté au degré d'oxydation III (11 électrons explicites), ainsi qu'avec un pseudopotentiel à petit cœur de Stuttgart (34 électrons explicites),

et leurs bases associées [59-61]. Une orbitale de polarisation de type f a été ajoutée à la base du pseudopotentiel à grand cœur [36]. Sera précisé dans le corps de thèse quel pseudopotentiel a été utilisé pour tel calcul. L'uranium a aussi été traité à la fois avec un pseudopotentiel à grand cœur de Stuttgart adapté au degré d'oxydation IV (12 électrons explicites) et avec un pseudopotentiel à petit cœur de Stuttgart (32 électrons explicites), et leurs bases associées [62-65]. Une orbitale de polarisation de type g a été ajoutée à la base du pseudopotentiel à grand cœur [62-63]. Sera aussi précisé dans le corps de thèse quel pseudopotentiel a été utilisé pour tel calcul. Les atomes Si et S ont été décrits avec des pseudopotentiels de Stuttgart (respectivement 4 et 6 électrons explicites) et leurs bases associées [66]. Une orbitale de polarisation de type d a été ajoutée aux bases du silicium et du soufre [67]. Tous les pseudopotentiels utilisés sont relativistes. Les calculs ont été réalisés en phase gazeuse et les optimisations ont été réalisées sans contrainte de symétrie. Les calculs de fréquence (dans l'approximation harmonique) ont permis de vérifier la nature des molécules optimisées (minima de la HSEP ou états de transition) et de déterminer les énergies de Gibbs G° à partir des énergies électroniques E calculées. La connexion entre les états de transitions et les réactifs, produits et intermédiaires réactionnels a été vérifiée systématiquement à l'aide d'un processus IRC (Intrinsic Reaction Coordinate). Les analyses de population électronique NPA (Natural Population Analysis) et de liaisons NBO (Natural Bond Orbital) ont été utilisées dans certains cas [68].

Bibliographie

- [1] E. Schrodinger, *Ann. Physik*, **1926**, 79, 361
- [2] M. Born, J.M. Oppenheimer, *Ann. Physik*, **1927**, 84, 457
- [3] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **1928**, 24, 89, 111, 426
- [4] E. Hückel, *Z. Phys.*, **1931**, 70, 204
- [5] J.C. Slater, *Phys. Rev.*, **1930**, 31, 126
- [6] W. Pauli, *Phys. Rev.*, **1940**, 58, 716
- [7] V. Fock, *Z. Phys.*, **1930**, 31, 126
- [8] C.C.J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **1951**, 23, 69
- [9] J.C. Slater, *Phys. Rev.*, **1930**, 36, 57
- [10] S.F. Boys, *Proc. Roy. Soc.*, **1950**, A 200, 542
- [11] B. Levy, G. Berthier, *Int. J. Quant. Chem.*, **1968**, 2, 307
- [12] S.F. Boys, G.B. Cook, C.M. Reeves, I. Shavitt, *Nature*, **1958**, 178, 1207
- [13] B.O. Roos, P.R. Taylor, *Chem. Phys.*, **1980**, 48, 157
- [14] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, **1964**, 136, B864
- [15] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.*, **1965**, 140, A1133
- [16] P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker, *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 1793
- [17] S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry*, Wiley, New-York, **2006**
- [18] P. Pyykkö, J.P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.*, **1979**, 12, 276
- [19] M. Dolg, H. Stoll, *Electronic Structure Calculations for Molecules Containing Lanthanide Atoms*, Elsevier, Amsterdam, **1996**
- [20] R.D. Köhn, G. Kociok-Köhn, H. Schumann, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Wiley, New-York, **1994**
- [21] R. Anwander, *Lanthanides : Chemistry and Use in Organic Synthesis, Topics in Organometallic Chemistry*, Springer, Berlin, **1999**
- [22] M.C. Cassani, Y.K. Gun'ko, P.B. Hitchcock, A.G. Hulkes, A.V. Khvostov, M.F. Lappert, A.V. Protchenko, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 1-2, 71
- [23] P. Pyykkö, *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 563
- [24] W.H.E. Schwartz, *Fundamentals of Relativistic Effects in Chemistry*, Springer, Berlin, **1990**

- [25] M. Dolg, *Theo. Chim. Acta*, **1996**, 93, 141
- [26] M. Krauss, W.J. Stevens, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **1984**, 35, 357
- [27] M. Dolg, *Relativistic Electronic Structure Theory – Part 1*, P. Schwerdtfeger Ed., Elsevier, Amsterdam, **2003**
- [28] C. Teichteil, L. Maron, V. Vallet, *Relativistic Electronic Structure Theory – Part 2*, P. Schwerdtfeger Ed., Elsevier, Amsterdam, **2004**
- [29] H. Hellmann, *J. Chem. Phys.*, **1935**, 3, 61
- [30] J.C. Phillips, L. Kleinman, *Phys. Rev.*, **1959**, 116, 287
- [31] L.R. Kahn, W.A. Goddard III, *Chem. Phys. Lett.*, **1968**, 2, 667
- [32] P. Durand, J.C. Barthelat, *Theo. Chim. Acta*, **1975**, 38, 283
- [33] Y.S. Lee, W.C. Ermler, K.S. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, **1977**, 67, 5861
- [34] M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 86, 866
- [35] W. Müller, J. Flesch, W. Meyer, *J. Chem. Phys.*, **1984**, 80, 3297
- [36] L. Maron, O. Eisenstein, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, 104, 7140
- [37] A.J. Freeman, R.E. Watson, *Phys. Rev.*, **1962**, 127, 2058
- [38] L. Perrin, L. Maron, O. Eisenstein, M.F. Lappert, *New J. Chem.*, **2003**, 27, 121
- [39] L. Perrin, L. Maron, O. Eisenstein, *Faraday Discuss.*, **2003**, 124, 25
- [40] L. Maron, L. Perrin, O. Eisenstein, R.A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 5614
- [41] L. Maron, L. Perrin, O. Eisenstein, *Dalton Trans.*, **2002**, 534
- [42] E.L. Werkema, E. Messines, L. Perrin, L. Maron, O. Eisenstein, R.A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 7781
- [43] N. Barros, O. Eisenstein, L. Maron, T.D. Tilley, *Organometallics*, **2006**, 25, 5699
- [44] T.A. Wesolowski, O. Parisel, Y. Ellinger, J. Weber, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, 101, 7818
- [45] E.L. Werkema, R.A. Andersen, A. Yahia, L. Maron, O. Eisenstein, *Organometallics*, **2010**, 29, 5103
- [46] E.L. Werkema, R.A. Andersen, A. Yahia, L. Maron, O. Eisenstein, *Organometallics*, **2009**, 28, 3173
- [47] C. Iftner, F. Bonnet, F. Nief, M. Visseaux, L. Maron, *Organometallics*, **2011**, 30, 4482
- [48] M. Pepper, B. Bursten, *Chem. Rev.*, **1991**, 91, 719
- [49] G. Schreckenbach, P.J. Hay, R.L. Martin, *J. Comput. Chem.*, **1999**, 20, 70
- [50] P.J. Hay, *Faraday Discuss.*, **2003**, 124, 69

- [51] N. Kaltsoyannis, *Chem. Soc. Rev.*, **2003**, 32, 9
- [52] C. Clavaguera-Sarrio, V. Vallet, D. Maynau, C.J. Marsden, *J. Chem. Phys.*, **2004**, 121, 5312
- [53] X. Cao, M. Dolg, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 900
- [54] Gaussian 09, Revision A2, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [55] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 5648
- [56] K. Burke, J.P. Perdew, W. Yang, *Electronic Density Functional Theory : Recent Progress and New Directions*, Eds: J.F. Dobson, G. Vignale, M.P. Das, Plenum, New-York, **1998**
- [57] H.J. Werner, P.J. Knowles, G. Knizia, F.R. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, R. Lindh, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, K. R. Shamasundar, T.B. Adler, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D.L. Cooper, M.J.O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, A. Hesselmann, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Jansen, C. Köppl, Y. Liu, A.W. Lloyd, R.A. Mata, A.J. May, S.J. McNicholas, W. Meyer, M.E. Mura, A. Nicklaß, D.P. O'Neill, P. Palmieri, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, T. Shiozaki, H. Stoll, A.J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, M. Wang, A. Wolf, Molpro **version 2008.1**.
- [58] W.J. Hehre, R. Ditchfield, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1972**, 56, 2257
- [59] M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta*, **1989**, 75, 173
- [60] M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta*, **1993**, 85, 441
- [61] M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.*, **1989**, 90, 1730
- [62] W. Küchle, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.*, **1994**, 100, 7535
- [63] X.Y. Cao, M. Dolg, H. Stoll, *J. Chem. Phys.*, **2003**, 118, 487
- [64] A. Moritz, X.Y. Cao, M. Dolg, *Theor. Chim. Acta*, **2007**, 118, 845
- [65] A. Moritz, X.Y. Cao, M. Dolg, *Theor. Chim. Acta*, **2007**, 117, 473
- [66] A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll; H. Preuss, *Mol. Phys.*, **1993**, 80, 1431
- [67] A.W. Ehlers, M. Böhme, S. Dapprich, A. Gobbi, A. Höllwarth, V. Jonas, K.F. Köhler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, 208, 111
- [68] A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 899

Chapitre II

**Etude théorique de la participation
des électrons 5f dans la réactivité de
complexes d'uranium IV**

Introduction

Les complexes organométalliques de lanthanides peuvent être modélisés à l'aide de pseudopotentiels relativistes à grand cœur incluant les électrons 4f dans le cœur. En effet, les orbitales 4f étant très internes, les électrons correspondants n'ont que peu de rôle à jouer dans la structure et la réactivité de ces complexes. Des études théoriques ont démontré la pertinence de l'utilisation de tels pseudopotentiels, puisqu'ils permettent de réduire nettement le nombre d'électrons à traiter explicitement sans toutefois perdre de précision. Ceci a permis l'étude de systèmes moléculaires possédant de nombreux atomes, dont un ou plusieurs lanthanides, pour un coût calculatoire tout à fait acceptable.

Concernant les actinides, les études théoriques se sont pendant longtemps concentrées sur le cas de l'ion uranyle, $[\text{UO}_2]^{2+}$, en particulier sur sa structure, sa solvation et sa spectroscopie [1-21]. Ce composé a pu être étudié à l'aide de méthodes élaborées en raison de sa petite taille. En ce qui concerne la modélisation des complexes organométalliques d'actinides, cette question de la taille a souvent posé problème. Les ligands y sont souvent imposants et un grand nombre d'électrons doit alors être traité. Les méthodes explicitement corrélées deviennent rapidement inutilisables, alors que la présence des électrons 5f non appariés peut poser un problème de corrélation électronique non-dynamique. Des travaux montrent ainsi que la DFT, à cause de sa nature monodéterminantale, n'est pas une méthode adéquate pour traiter certains problèmes expérimentaux liés aux actinides, tels que la réduction de l'ion uranyle par l'eau [21]. En revanche, les géométries et les fréquences de vibrations calculées en DFT sur des systèmes organométalliques d'actinides sont en excellent accord avec les données expérimentales [22-23]. Une étude a démontré que des complexes tels que Cp_2UO et Cp_2UNMe peuvent être décrits à l'aide d'un seul déterminant de Slater, ce qui permet dans ces cas-là d'utiliser la DFT sans risque [24].

Plusieurs études de mécanismes réactionnels impliquant divers systèmes organométalliques d'actinides (principalement de thorium et d'uranium) ont ensuite démontré que les orbitales 5f sont mises à contribution dans la coordination des ligands, mais aucune participation active des électrons 5f n'a été reportée [22-23,25]. De récentes publications de Moritz *et al.* proposent la définition de pseudopotentiels relativistes à grand cœur pour les actinides, incluant les électrons 5f dans le cœur, analogues aux pseudopotentiels utilisés couramment pour décrire la chimie des lanthanides [26-27]. Dans cet article, l'utilisation de ces pseudopotentiels mène à des résultats très satisfaisants pour des systèmes tels que AnF_4 . Ces

pseudopotentiels, en plus de traiter les effets relativistes, ont deux grands avantages : ils réduisent significativement le coût calculatoire, ce qui permet ainsi de traiter des systèmes plus volumineux, et transforment le système à couche ouverte en pseudo-couche fermée, validant directement l'utilisation de la DFT. La question est donc la suivante : la réactivité d'un système organométallique d'actinides peut-elle être décrite sans le traitement explicite des électrons 5f ? L'utilisation exclusive des électrons 6d permet-elle de reproduire correctement les structures et la réactivité ?

Ce chapitre se penche sur ce problème en comparant la structure et la réactivité de divers complexes organométalliques calculées à l'aide de pseudopotentiels relativistes à petit et grand cœurs. Des réactions modèles sont étudiées pour des complexes d'uranium IV (le degré d'oxydation qui nous intéressera dans la suite de cette thèse). Dans une première partie, les types de réactivité étudiés sont présentés. La comparaison entre les deux pseudopotentiels est ensuite effectuée sur un complexe modèle, $\text{Cp}_2\text{U}^{\text{IV}}\text{Me}_2$. L'étude est alors élargie à d'autres complexes et diverses réactions. Enfin, l'étude théorique d'un problème expérimental concret, l'activation C-H des dérivés de la pyridine par le complexe $\text{Cp}_2\text{U}^{\text{IV}}\text{Me}_2$, permet de comparer les deux pseudopotentiels dans une situation où les résultats expérimentaux sont connus.

II.1. Présentation du type de réactivité étudiée : activations de liaisons inertes

L'activation et la fonctionnalisation sélective de liaisons inertes est un processus important de la chimie car elle permet de transformer des matières premières organiques issues de la pétrochimie en molécules plus élaborées. La chimie organométallique est un outil de choix pour effectuer ce type de réactions en conditions douces.

L'inertie de certaines liaisons résulte de la combinaison de divers facteurs :

- La faible polarisabilité de la liaison (C-H, C-F) combinée à la haute énergie de l'orbitale σ^* à activer.
- La faible accessibilité des liaisons entre deux atomes polyvalents et en particulier tétravalents (C-C, Si-C, Si-Si).
- La forte énergie des liaisons à activer (voir tableau 1).

Les deux premiers points influencent la cinétique de la réaction, tandis que le dernier joue sur son bilan thermodynamique. Le tableau 1 montre que les liaisons σ inertes ont une énergie comprise entre 70 et 110 kcal/mol. Afin d'activer de telles liaisons, les systèmes organométalliques doivent permettre de compenser, au moins, ce coût énergétique. On voit aussi que de manière générale, l'augmentation de la polarisabilité d'un atome formant la liaison à activer induit une diminution significative de la force de la liaison. C'est par exemple le cas lorsque sont comparées C-H, Si-H et Sn-H.

Liaison activée	Molécule	$E_D^0(298\text{ K})$
C-H	CH ₄	104,8
	C ₂ H ₄	111,1
	C ₆ H ₆	111,1
Si-H	SiH ₄	91,7
Sn-H	(<i>n</i> -Bu) ₃ SnH	73,7
C-F	CH ₃ F	112,7
	C ₂ F ₆	126,7
C-C	C ₂ H ₆	89,8
Si-Si	Si ₂ H ₆	74,0
	Si ₂ Me ₆	80,4
N-N	N ₂	225,8

Tableau 1. Energies de liaison expérimentales (rupture homolytique), en kcal/mol [28]. L'énergie de la liaison N-N de N₂ est donnée à titre de référence.

Différents mécanismes d'activation ont été observés [29-31], mais les réactions modèles présentées dans ce chapitre sont des activations de liaisons via des mécanismes de métathèse.

La métathèse de liaison σ [32,33].

Soit un complexe métallique du type L_nM-X. La métathèse de liaison σ correspond à l'activation de la liaison σ d'un composé A-B menant à la formation du complexe L_nM-A et du composé X-B (figure 1). Il s'agit d'un processus concerté de rupture et de formation de deux liaisons σ , sans changement de degré d'oxydation du métal. Le schéma réactionnel se décompose en deux étapes : coordination de la molécule A-B à activer, puis activation de la liaison via un état de transition à quatre centres impliquant quatre électrons. Ce type de réaction est souvent observé dans la chimie des métaux d⁰ et des lanthanides, car ceux-ci n'ont pas d'électrons disponibles pour réaliser d'autres mécanismes d'activation, tels que l'addition oxydante.

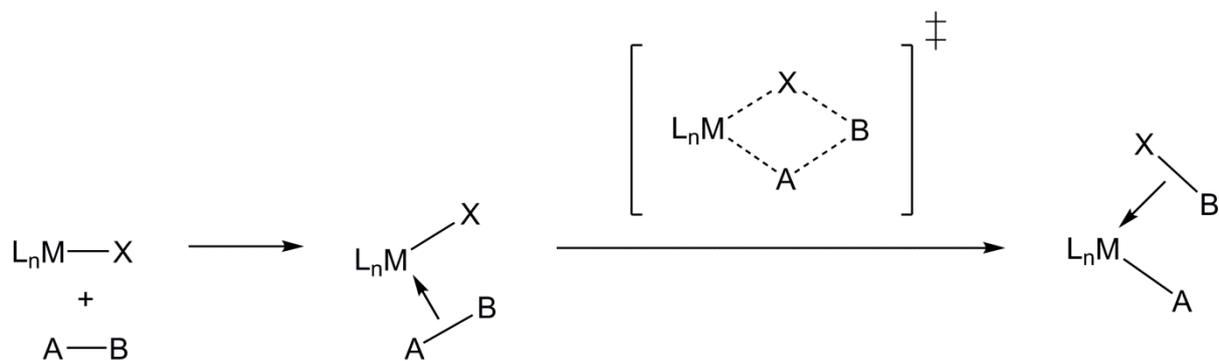


Figure 1. Schéma de la réaction de métathèse de liaison σ .

La métathèse de liaison π (ou insertion) [32,34-35].

Soit un complexe métallique du type L_nM-X . La métathèse de liaison π correspond à l'activation de la liaison π d'un composé $A=B$ menant à la formation du complexe $L_nM-A-B-X$ (figure 2). Il s'agit d'un processus concerté de rupture d'une liaison σ et d'une liaison π et de formation de deux liaisons σ . Le schéma réactionnel implique les mêmes étapes que pour la métathèse de liaison σ . Ce processus mène, grâce à plusieurs activations successives, à la formation d'un polymère.

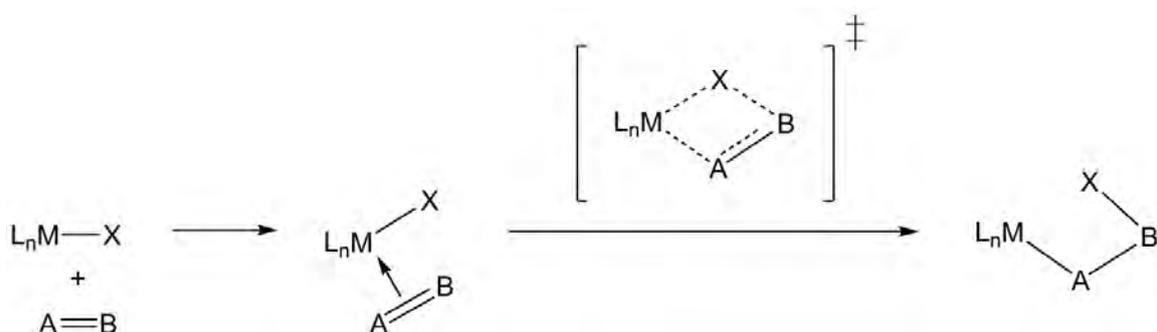


Figure 2. Schéma de la réaction de métathèse de liaison π .

L'état de transition de métathèse

Ces deux réactions impliquent la formation d'un état de transition à quatre centres, durant lequel se déroulent deux ruptures et deux formations de liaisons dans un processus concerté. La figure 3 présente les conventions des sites d'attaque α et β sur le complexe métallique. Il a été montré que la répartition des charges partielles présentée dans la figure 3 favorise la formation d'un tel état de transition [33]. L'électrodéficiency du centre métallique favorise en effet une charge négative sur les centres en position α et positive sur celui en position β . Par exemple, dans le cas d'une liaison C-H, l'orientation la plus favorable cinétiquement est celle qui place le carbone en position α et l'hydrogène en position β . Cette relocalisation des

charges explique donc la régiosélectivité observée lors d'activations de liaisons hétéronucléaires, ainsi que l'importance de la polarisabilité des liaisons à activer dans la cinétique de la réaction.

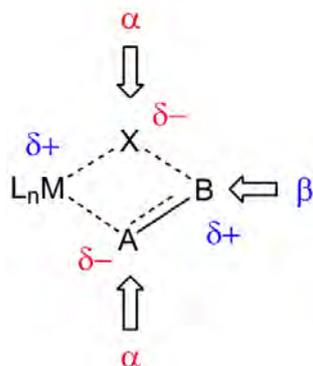


Figure 3. Schéma de l'état de transition de métathèse.

II.1.2. Transfert de groupement méthyle

Le transfert de groupement méthyle est un cas particulier de métathèse de liaison σ pour lequel $B = \text{Me}$. Ainsi, cette réaction correspond à l'activation de la liaison σ d'un composé $A\text{-Me}$ menant à la formation du complexe $L_nM\text{-A}$ et du composé $X\text{-Me}$ (figure 4).

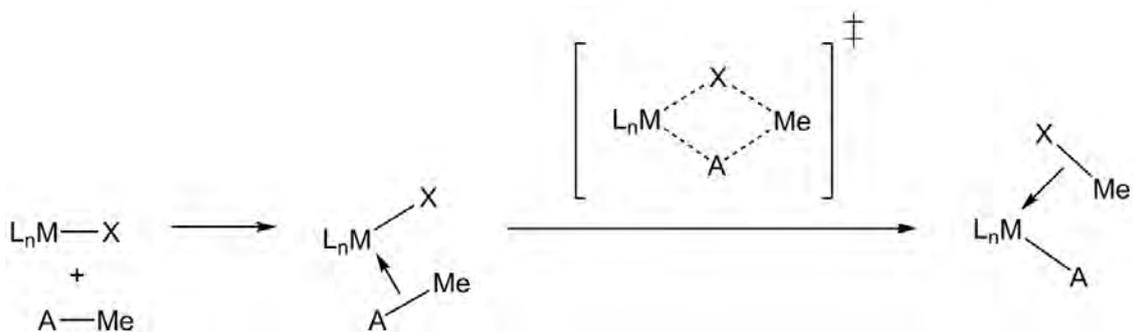


Figure 4. Schéma de la réaction de transfert de groupement méthyle.

Le schéma réactionnel présente deux étapes : coordination de la molécule $A\text{-Me}$ puis transfert du groupe méthyle via un état de transition durant lequel se déroulent deux formations et deux ruptures de liaison concertées. Le groupement méthyle apparaît plan lors de cet état de transition, ce qui contraint l'atome lié au méthyle dans $A\text{-Me}$ à être éloigné du centre métallique. Afin de favoriser la formation d'un tel état de transition, il sera souvent nécessaire de créer une interaction stabilisante entre A et le métal, grâce à d'autres atomes que celui lié au groupement méthyle. Il est ainsi possible de voir apparaître un état de transition à cinq ou

six centres (figure 5). Ces états de transition peuvent aussi être vus comme des substitutions nucléophiles d'ordre 2 (SN2) du point de vue du groupement méthyle.

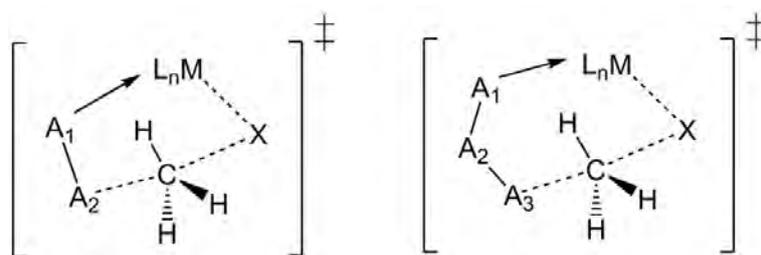


Figure 5. Schémas de l'état de transition de transfert de groupement méthyle, à cinq (gauche) ou six (droite) centres.

II.2. Comparaison des pseudopotentiels relativistes à petit et grand cœur pour le complexe modèle $\text{Cp}_2\text{U}^{\text{IV}}\text{Me}_2$

II.2.1. Validation de l'utilisation de la DFT

Afin de valider l'utilisation de la DFT dans le cas de $\text{Cp}_2\text{U}^{\text{IV}}\text{Me}_2$, un calcul explicitement corrélé de type CASSCF a été réalisé. Puisqu'il est impossible d'optimiser le complexe à ce niveau de calcul, la géométrie a préalablement été optimisée au niveau DFT à l'aide du pseudopotentiel relativiste à petit cœur. Ensuite, un calcul « simple point » CASSCF, en imposant comme espace actif les sept orbitales 5f (CASSCF [2,7]), a été réalisé sur la géométrie optimisée. Il a ainsi été possible d'observer le développement de la fonction d'onde multi-référentielle sur les différentes configurations électroniques possibles. Les résultats montrent qu'un déterminant est très majoritaire par rapport aux autres, avec un coefficient de plus de 0,999. Après vérification, les orbitales simplement occupées sont bien des orbitales 5f pures. Pour ce complexe, la fonction d'onde peut ainsi être représentée par un seul déterminant de Slater. Il est donc tout à fait raisonnable d'utiliser la DFT dans la suite de cette étude.

II.2.2. Comparaison des structures optimisées

Le complexe d'uranium $\text{Cp}_2\text{U}^{\text{IV}}\text{Me}_2$ a été optimisé au niveau DFT à l'aide des deux pseudopotentiels. Les géométries des structures optimisées sont présentées dans la figure 6 (pour le traitement petit cœur uniquement) et le tableau 2. Comme il a déjà été observé dans le cas des lanthanides [26-27,36], l'utilisation du pseudopotentiel à grand cœur a tendance à surestimer les longueurs de liaisons, puisque la liaison U-Me est plus longue de 0,08 Å que

celle calculée avec le pseudopotentiel à petit cœur. C'est aussi le cas pour la distance X-U (X étant ici le centroïde du ligand cyclopentadiényle), même si l'effet est moindre (0,04 Å). Ceci est lié à une mauvaise description de la corrélation cœur-valence liée à l'absence explicite de la couche de sous-valence n=5 dans le traitement grand cœur. En effet, dans une situation moléculaire, la couche de sous-valence peut être polarisée et son traitement implicite ne permet pas de prendre en compte cette polarisation statique. L'article de Moritz *et al.* montre néanmoins que l'addition d'un potentiel de polarisation du cœur (CPP) aux calculs grand cœur permet de rectifier les longueurs de liaison d'un système tel que AnF₄ [26]. Les différences observées sur les angles sont quant à elles très faibles, avec des valeurs un peu plus larges dans le cas du traitement grand cœur.

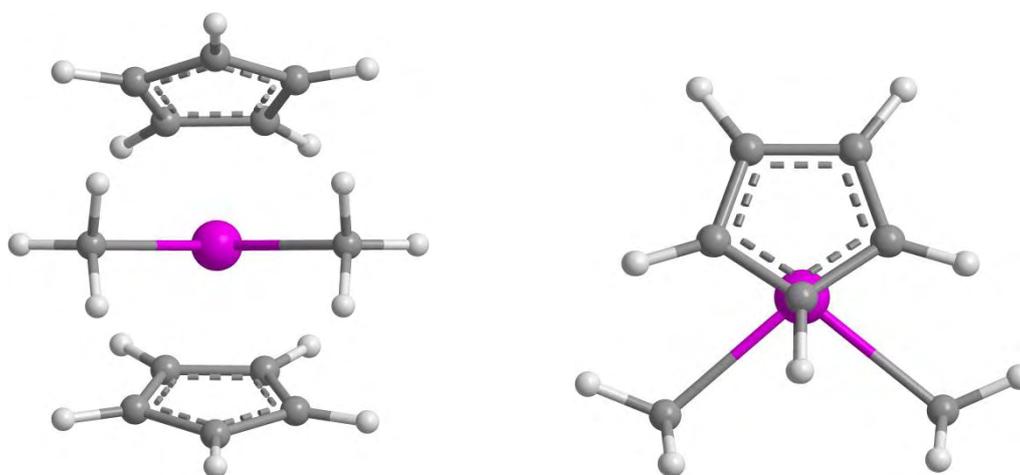


Figure 6. Deux vues du complexe Cp₂U^{IV}Me₂ optimisé avec le pseudopotentiel à petit cœur.

	U-X	U-Me	X-U-X	Me-U-Me
Petit cœur	2,46	2,39	127,8	99,8
Grand cœur	2,50	2,47	132,8	103,7
Différence	0,04	0,08	5,0	3,9

Tableau 2. Paramètres géométriques du complexe Cp₂U^{IV}Me₂ optimisé avec les pseudopotentiels à petit et grand cœur. X représente le centroïde du ligand Cp. Les distances sont données en Angström et les angles en degré.

Une analyse NBO permet de jauger de la participation des orbitales de valence de l'uranium dans les liaisons U-Me, ce pour les deux traitements (tableau 3). Dans le cas du traitement explicite de la couche n=5, les orbitales 5f participent à la liaison à hauteur de 21% et s'hybrident principalement avec les orbitales 6d (59%) et 7s (15%). Dans le cas du traitement implicite de la couche n=5, les orbitales 5f ne sont bien sûr pas utilisées, et la coordination des ligands méthyles se fait presque exclusivement grâce aux orbitales 6d (88% de participation). Le poids important que prennent les orbitales 6d dans les deux traitements n'est pas étonnant

au vu de la géométrie du complexe. Il est en effet connu que les metallocènes coudés de type Cp_2M présentant une symétrie C_{2v} développent trois orbitales à forte composante d dans le plan équatorial [37]. Deux orbitales de symétries $1a_1$ et $1b_2$ pointent vers les flancs tandis qu'une orbitale de symétrie $2a_1$, plus haute en énergie, pointe vers le centre. C'est ce qui explique la possibilité d'avoir jusqu'à trois ligands dans le plan équatorial.

	7s	6p	6d	5f
Petit cœur	15	5	59	21
Grand cœur	4	7	88	1

Tableau 3. Analyse NBO de la participation des orbitales de valence de l'uranium dans les liaisons U-Me. Les valeurs données sont des pourcentages.

Les électrons 6d suffisent-ils néanmoins à décrire correctement la réactivité se déroulant dans le plan équatorial du complexe ? Est-ce que l'absence des électrons 5f va jouer un rôle déterminant dans cette réactivité ? Pour y répondre, une première réaction modèle est étudiée : l'activation C-H du méthane.

II.2.3. Etude d'une réaction modèle : l'activation C-H du méthane

La réaction d'activation de la liaison C-H de CH_4 par $Cp_2U^{IV}Me_2$ a été étudiée avec les deux types de traitement. Cette réaction, aussi appelée échange de Watson, a été observée pour la première fois avec le complexe $Cp^*_2Lu^{III}Me$ [38]. Cette observation avait mis en lumière les potentialités d'activation de liaisons inertes par des composés à base de lanthanides, de métaux d^0 , puis de thorium. Dans le cas de $Cp_2U^{IV}Me_2$, son équation bilan s'écrit :

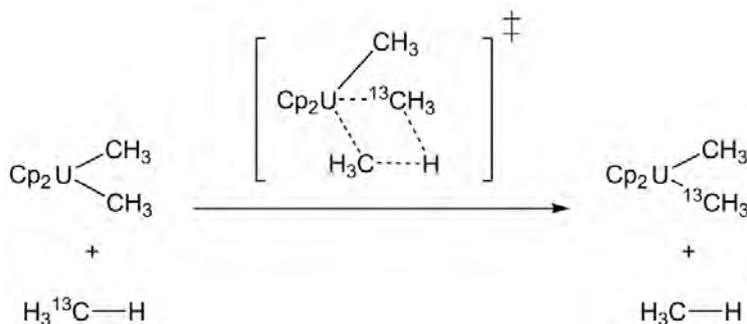


Figure 6. Réaction d'activation C-H de CH_4 par $Cp_2U^{IV}Me_2$, aussi nommée échange de Watson.

Puisque la réaction correspond à un simple échange de méthyle, celle-ci est bien entendu athermique ($\Delta_r G^\circ = 0$). La géométrie de l'état de transition de métathèse est présentée dans la figure 7 pour les deux types de traitement. Il s'agit d'un transfert de proton, comme en atteste l'angle $H_3C-H-^{13}CH_3$, environ égal à 180° . Le proton transféré fait une interaction agostique

avec le métal. Ceci a déjà été observé dans des études antérieures [22,39]. Les mêmes tendances que pour le réactif sont observées, puisque les distances U-C sont plus longues pour le traitement grand cœur, avec un maximum de déviation égal à 0,09 Å, et que les angles sont proches. Les énergies d'activation sont calculées égales à 41,7 kcal/mol et 45,8 kcal/mol pour les traitements petit cœur et grand cœur respectivement (voir figure 8). On observe donc une surestimation de 4,1 kcal/mol pour le traitement grand cœur, ce qui est inférieur à l'erreur systématique de la méthode DFT (5 kcal/mol) [40-41].

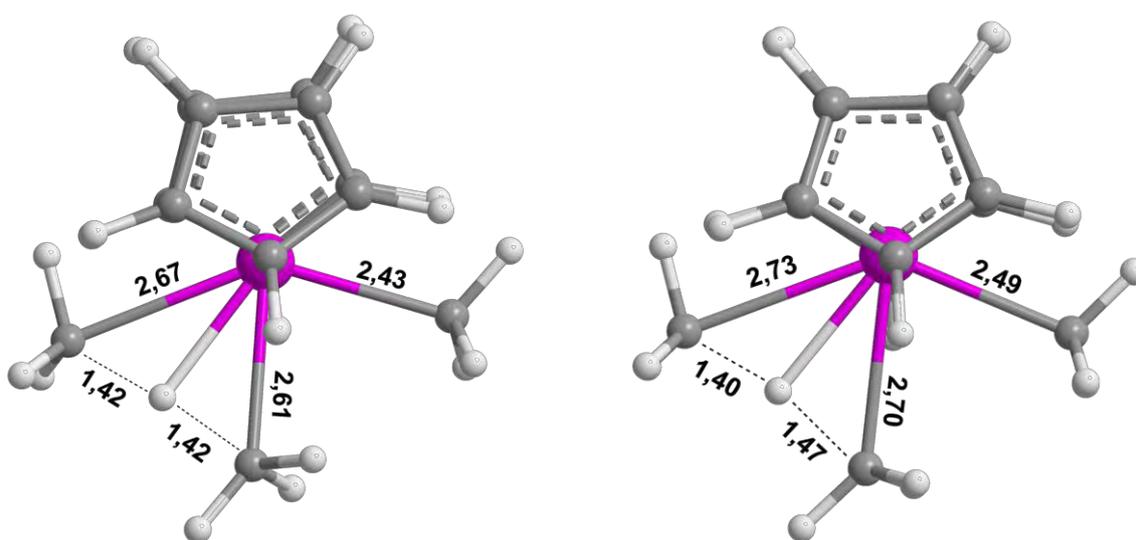


Figure 7. Structures optimisées des états de transition d'activation C-H du méthane, pour un traitement petit cœur (gauche) et grand cœur (droite).

Est-ce qu'une telle différence d'énergie pourrait aussi être due au mauvais traitement de la corrélation cœur-valence ? Afin de répondre à cette question, des calculs « simple point » ont été réalisés sur les réactifs et les états de transition optimisés avec le pseudopotentiel à grand cœur. Ils consistent en un calcul grand cœur avec addition d'un CPP, afin de voir si ce dernier peut rectifier la valeur de la barrière d'activation. Il n'a pas été possible d'optimiser les géométries ni de réaliser de calcul de fréquence avec le CPP. Les différences d'énergies électroniques ΔE^\ddagger ont donc été comparées. Sans utilisation du CPP, les énergies d'activation électroniques sont égales à 28,8 kcal/mol et 34,1 kcal/mol pour les traitements petit cœur et grand cœur respectivement (voir figure 8). On observe donc une surestimation de 5,3 kcal/mol de la part du traitement grand cœur. Notons que les valeurs des barrières en termes d'énergie électronique E sont plus faibles d'une douzaine de kcal/mol que leurs analogues en termes d'énergie de Gibbs G° . Ce gain est relié à l'absence de prise en compte de l'entropie, qui tend ici à stabiliser les réactifs par rapport à l'état de transition. Ce gain est estimé généralement à 10-15 kcal/mol, selon Watson et Eisenstein [42]. L'énergie d'activation électronique calculée avec le traitement grand cœur plus l'addition du CPP, est quant à elle

égale à 29,3 kcal/mol. La différence avec le traitement petit cœur est cette fois-ci égale à seulement 0,5 kcal/mol. Le CPP a donc clairement amélioré la valeur de la barrière.

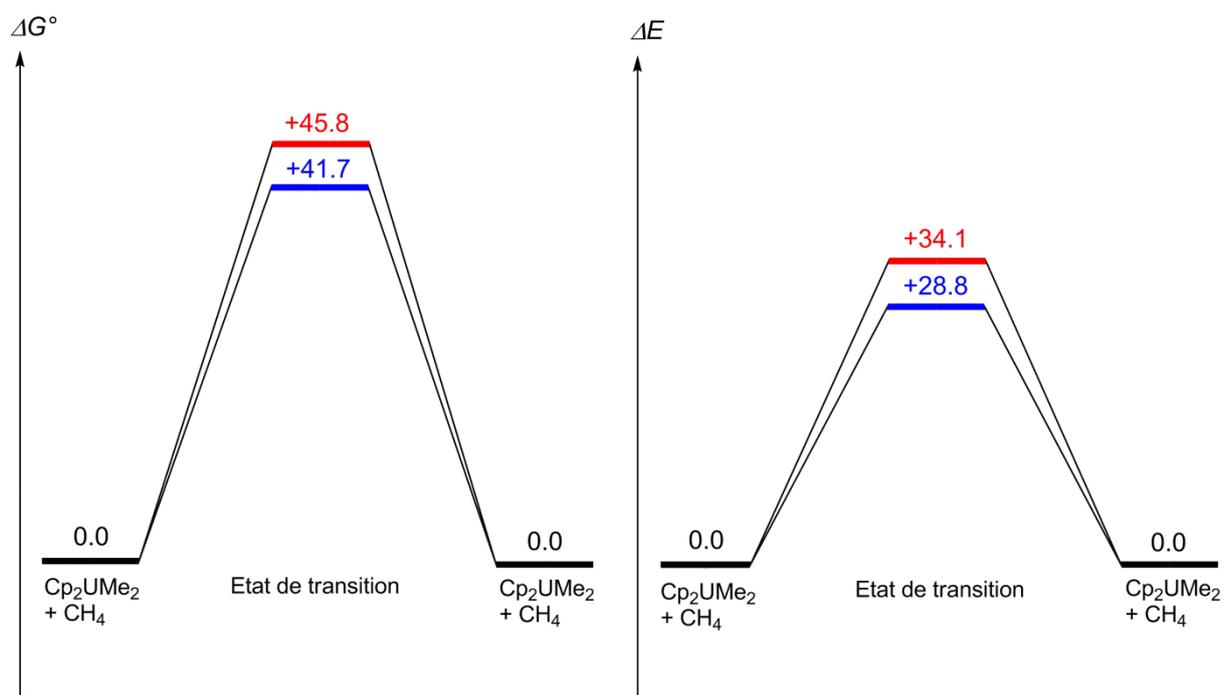


Figure 8. Profils énergétiques en G° (gauche) et en E (droite) de la réaction d'activation C-H de CH_4 par $\text{Cp}_2\text{U}^{\text{IV}}\text{Me}_2$. Les énergies issues des calculs petit cœur sont en bleu, celles issues des calculs grand cœur sont en rouge. Les valeurs sont en kcal/mol.

II.2.4. Etude d'une réaction modèle : l'activation Si-H du silane

Afin de jauger la robustesse du pseudopotentiel à grand cœur, une réaction analogue a été calculée, mais cette fois-ci avec SiH_4 , de façon à obtenir un bilan thermodynamique non nul. L'équation-bilan de la réaction s'écrit :

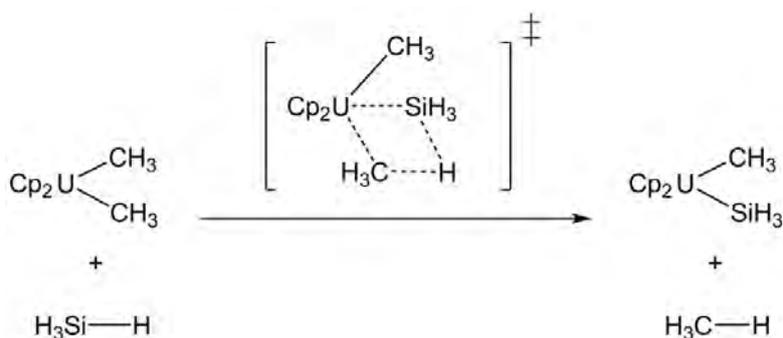


Figure 9. Réaction d'activation Si-H de SiH_4 par $\text{Cp}_2\text{U}^{\text{IV}}\text{Me}_2$.

Les profils réactionnels sont présentés dans la figure 10. Les énergies d'activation sont égales à 29,2 kcal/mol et 34,7 kcal/mol pour les traitements petit cœur et grand cœur respectivement.

La barrière en grand cœur est plus haute de 5,5 kcal/mol, ce qui est comparable à la réaction étudiée précédemment. Les énergies de réaction sont quant à elles égales à -8,4 kcal/mol et -13,0 kcal/mol pour les traitements petit cœur et grand cœur respectivement. La différence énergétique est de 4,6 kcal/mol, avec cette fois une valeur plus basse pour le traitement grand cœur. Dans tous les cas, ces valeurs sont proches de l'erreur systématique de la méthode DFT.

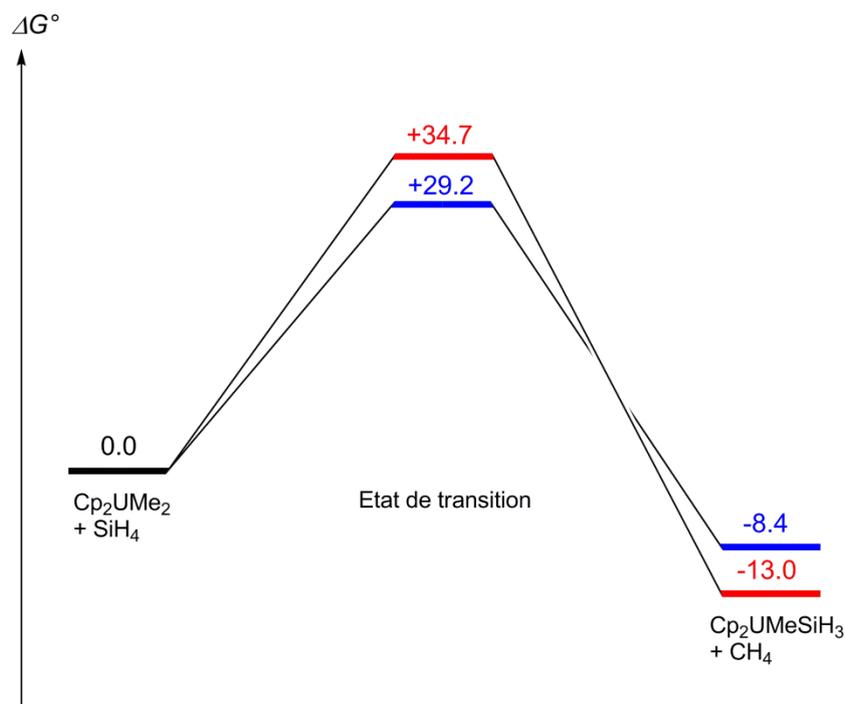


Figure 10. Profil énergétique de la réaction d'activation Si-H de SiH₄ par Cp₂U^{IV}Me₂. Les énergies issues des calculs petit cœur sont en bleu, celles issues des calculs grand cœur sont en rouge. Les valeurs sont données en kcal/mol.

Il est intéressant de noter que cette réaction est cinétiquement plus facile que l'activation C-H du méthane, puisque la barrière d'activation est inférieure d'environ une dizaine de kcal/mol (environ 30 kcal/mol pour l'activation Si-H contre 40 kcal/mol pour l'activation C-H). Ceci est dû à la plus grande polarisabilité de la liaison Si-H de SiH₄ par rapport à la liaison C-H de CH₄, favorisant une meilleure répartition des charges au niveau de l'état de transition.

La géométrie de l'état de transition de métathèse est représentée pour les deux traitements dans la figure 11. Globalement, les observations sont toujours les mêmes, avec des distances plus longues en traitement grand cœur, et cette fois-ci une déviation assez élevée de 0,15 Å pour une distance U-C qui n'est pas une liaison complètement formée. En revanche, les distances impliquant l'atome de silicium sont très bien représentées (0,01 Å de surestimation en grand cœur).

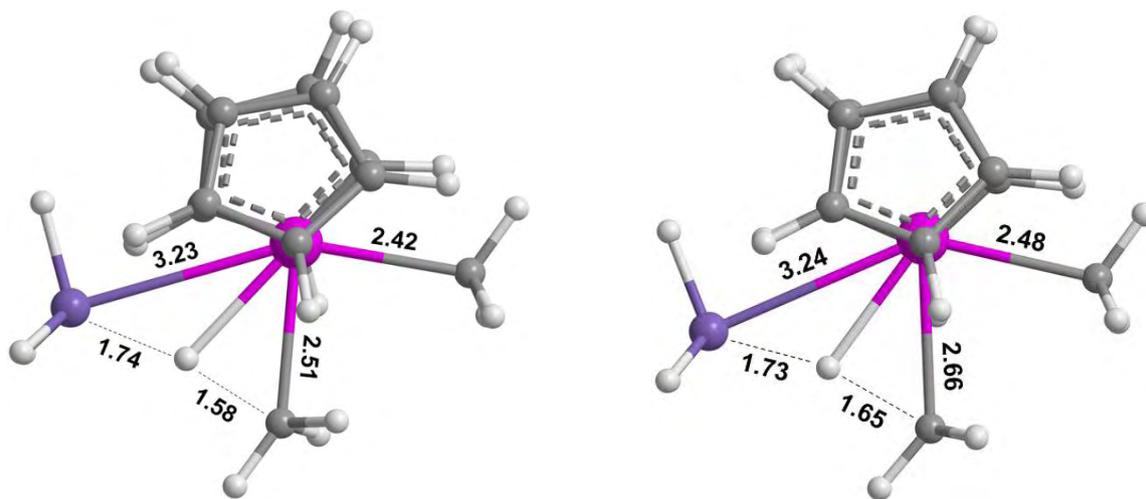


Figure 11. Structures optimisées des états de transition d'activation Si-H du silane, pour un traitement petit cœur (gauche) et grand cœur (droite).

II.3. Vérification des tendances

Certaines tendances se détachent de l'étude précédente : au niveau géométrique, les angles sont toujours bien représentés, mais les distances de liaison impliquant l'uranium sont toujours plus longues pour le traitement grand cœur ; au niveau énergétique, il y a une légère surestimation d'environ 5 kcal/mol des barrières d'activation, ainsi qu'une légère sous-estimation de l'énergie de réaction là aussi d'environ 5 kcal/mol. Afin de vérifier si ces tendances peuvent être généralisées, une étude d'un plus grand panel de réactions a été réalisée. D'autres ligands et substrats ont été utilisés.

II.3.1. Présentation des réactions étudiées

Deux nouveaux types de complexes d'uranium IV ont été étudiés : $[(COT)Cp]U^{IV}X$ et $[(ArO)_3N]U^{IV}X$, avec X un ligand anionique. La dénomination complète du ligand $[(ArO)_3N]^{3-}$ est tri(2-hydroxy-benzyle)amine et sa formule est représentée dans la figure 12. Ces deux complexes ont été choisis pour leurs similarités avec des complexes expérimentaux étudiés dans le chapitre III de cette thèse. Afin de tester la robustesse du pseudopotentiel à grand cœur, trois ligands X différents ont été testés : le ligand CH_3^- , le ligand NH_2^- et le ligand OH^- . Cette série de ligands permet de couvrir une vaste gamme d'effets électroniques : inductif donneur (CH_3), inductif et mésomère donneurs (NH_2), inductif accepteur et mésomère donneur (OH).

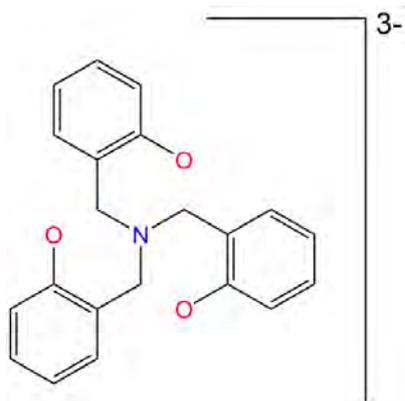


Figure 12. Formule du ligand tri-anionique $[(\text{ArO})_3\text{N}]^{3-}$.

Les réactions étudiées sont au nombre de quatre : l'activation C-H du méthane, l'activation Si-H du silane, l'insertion de l'éthylène, et le transfert de méthyle du formiate de méthyle :

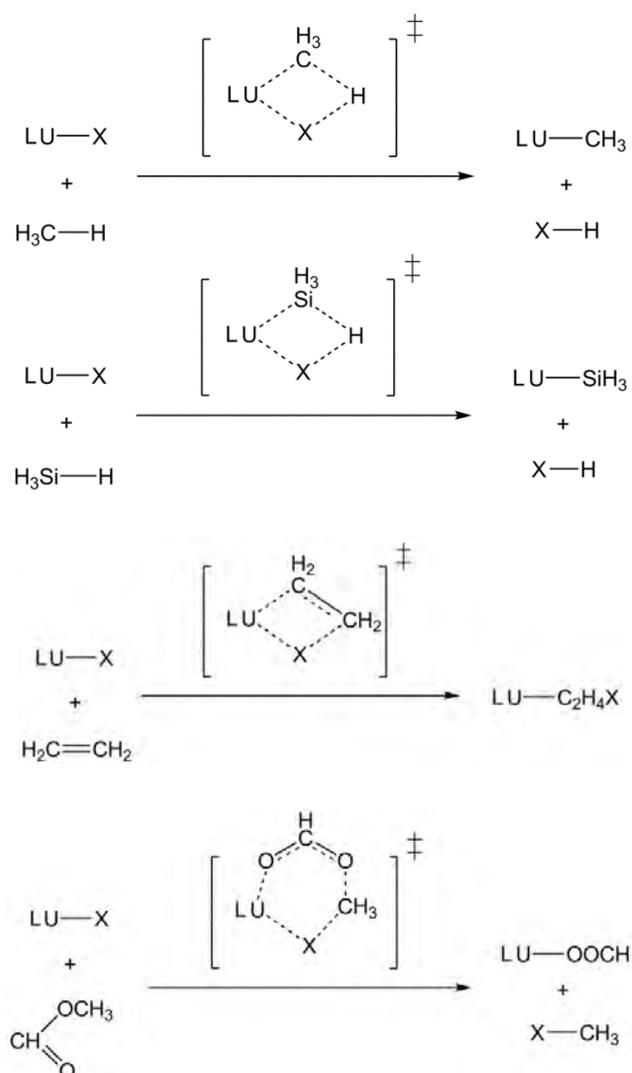


Figure 13. Réactions étudiées dans ce chapitre, de haut en bas : activation C-H de CH_4 , activation Si-H de SiH_4 , insertion de C_2H_4 , transfert du méthyle de HCOOCH_3 . $\text{L} = [(\text{COT})\text{Cp}]$ ou $[(\text{ArO})_3\text{N}]$. $\text{X} = \text{CH}_3$, NH_2 ou OH .

On note la présence d'un cycle à six centres stabilisant pour le transfert de méthyle du formiate de méthyle.

II.3.2. Comparaison des structures optimisées

Le tableau 4 reporte les distances U-X et U-Si pour les six réactifs et les produits $LU^{IV}(SiH_3)$. Elles sont données pour les traitements petit cœur et grand cœur. On observe toujours une surestimation des longueurs pour le traitement grand cœur, avec un maximum de déviation à 0,09 Å pour $[(COT)Cp]U^{IV}(OH)$. Quel que soit la nature de l'atome considéré, la valeur de la surestimation est à peu près équivalente. Néanmoins, ces différences sont plutôt faibles pour le silicium, comme il a déjà été observé auparavant.

	Petit cœur	Grand cœur	Différence
$[(COT)Cp]U(CH_3)$	2,42	2,50	0,08
$[(COT)Cp]U(NH_2)$	2,19	2,26	0,07
$[(COT)Cp]U(OH)$	2,07	2,16	0,09
$[(COT)Cp]U(SiH_3)$	3,01	3,04	0,03
$[(ArO)_3N]U(CH_3)$	2,41	2,48	0,07
$[(ArO)_3N]U(NH_2)$	2,20	2,26	0,06
$[(ArO)_3N]U(OH)$	2,07	2,12	0,05
$[(ArO)_3N]U(SiH_3)$	3,03	3,07	0,04

Tableau 4. Distances U-X et U-Si pour les six réactifs et les produits $LU^{IV}(SiH_3)$, en Å.

Le tableau 5 reporte les paramètres géométriques pour les produits de l'insertion de l'éthylène, $LU(C_3H_7)$, $LU(C_2H_4NH_2)$ et $LU(C_2H_4OH)$, et du transfert de méthyle, $LU(OOCH)$. Les différences au niveau des angles sont négligeables, ce qui confirme les tendances à ce niveau. Les liaisons $U-C^1$, $U-O^1$ et $U-O^2$ sont plus longues dans le cas du traitement grand cœur, avec un maximum de déviation de 0,10 Å pour $U-C^1$ dans $[(ArO)_3N]U(C_3H_7)$. Enfin, les distances n'impliquant pas l'atome d'uranium, C^1-C^2 , C^2-X et $C-O$, sont inchangées selon le pseudopotentiel utilisé.

Cette étude montre qu'il sera possible, dans la suite de cette thèse, de comparer les structures optimisées en DFT avec le pseudopotentiel à grand cœur avec les structures expérimentales pour les complexes d'uranium IV. Il faudra simplement garder en tête la surestimation systématique des liaisons impliquant l'atome d'uranium.



	U-C ¹	C ¹ -C ²	C ² -X
[(COT)Cp]U(C ₃ H ₇)	2,43 / 2,52 // 0,09	1,53 / 1,54 // 0,01	1,53 / 1,53 // 0,00
[(COT)Cp]U(C ₂ H ₄ NH ₂)	2,48 / 2,54 // 0,06	1,52 / 1,52 // 0,00	1,50 / 1,51 // 0,01
[(COT)Cp]U(C ₂ H ₄ OH)	2,49 / 2,55 // 0,06	1,50 / 1,50 // 0,00	1,49 / 1,51 // 0,02
[(ArO) ₃ N]U(C ₃ H ₇)	2,40 / 2,50 // 0,10	1,53 / 1,54 // 0,01	1,53 / 1,53 // 0,00
[(ArO) ₃ N]U(C ₂ H ₄ NH ₂)	2,46 / 2,53 // 0,07	1,53 / 1,53 // 0,00	1,50 / 1,50 // 0,00
[(ArO) ₃ N]U(C ₂ H ₄ OH)	2,48 / 2,53 // 0,05	1,50 / 1,50 // 0,00	1,50 / 1,49 // 0,01
	U-C ¹ -C ²	C ¹ -C ² -X	
[(COT)Cp]U(C ₃ H ₇)	126,3 / 123,3 // 3,0	113,0 / 113,2 // 0,2	
[(COT)Cp]U(C ₂ H ₄ NH ₂)	97,7 / 96,7 // 1,0	106,7 / 107,4 // 0,7	
[(COT)Cp]U(C ₂ H ₄ OH)	96,5 / 96,4 // 0,1	109,2 / 109,6 // 0,4	
[(ArO) ₃ N]U(C ₃ H ₇)	115,3 / 118,1 // 2,8	115,8 / 113,1 // 2,7	
[(ArO) ₃ N]U(C ₂ H ₄ NH ₂)	95,6 / 96,0 // 0,4	107,7 / 107,8 // 0,1	
[(ArO) ₃ N]U(C ₂ H ₄ OH)	96,9 / 98,1 // 1,2	109,8 / 106,0 // 3,8	
	U-O ¹	U-O ²	C-O
[(COT)Cp]U(OOCH)	2,44 / 2,49 // 0,05	2,44 / 2,49 // 0,05	1,26 / 1,26 // 0,00
[(ArO) ₃ N]U(OOCH)	2,42 / 2,45 // 0,03	2,46 / 2,51 // 0,05	1,26 / 1,26 // 0,00
	O ¹ -U-O ²	O ¹ -C-O ²	
[(COT)Cp]U(OOCH)	53,7 / 52,8 // 0,9	121,8 / 122,3 // 0,5	
[(ArO) ₃ N]U(OOCH)	53,9 / 53,1 // 0,8	121,7 / 121,9 // 0,2	

Tableau 5. Paramètres géométriques des produits des réactions d'insertion de l'éthylène et de transfert de méthyle. (Petit cœur / Grand cœur // |Différence|)

II.3.3. Comparaison des valeurs énergétiques

Les états de transition des réactions présentées dans la figure 13 ont été calculés. Une géométrie est présentée à titre d'exemple dans la figure 14 pour chaque type de réaction. Le tableau 6 présente les énergies d'activation et de réactions, pour les traitements petit cœur et grand cœur. Pour les quatre réactions impliquant le complexe [(COT)Cp]U(CH₃), les barrières d'activation sont surestimées en traitement grand cœur, comme vu précédemment, avec des différences comprises entre 2,9 et 6,6 kcal/mol. Lorsque le ligand CH₃⁻ est remplacé par NH₂⁻ les barrières d'activation deviennent très proches voire un peu sous-estimées en traitement grand cœur, avec des différences comprises entre -0,6 et -2,4 kcal/mol. Enfin,

lorsque le ligand X est OH, les barrières sont sous-estimées en traitement grand cœur, avec des différences comprises entre -4,1 et -4,7 kcal/mol. Ce changement de comportement en fonction du ligand X est intéressant. On peut l'interpréter comme suit : nous savons que le pseudopotentiel à grand cœur, à cause du manque de corrélation cœur-valence, tend à allonger les liaisons impliquant l'uranium. Or, une liaison U-O est plus ionique qu'une liaison U-N, elle-même plus ionique qu'une liaison U-C. Si une liaison U-O, très ionique, est plus longue qu'elle ne devrait l'être, on peut comprendre que le complexe correspondant devient plus réactif qu'il ne devrait l'être lui aussi. Ainsi, les barrières d'activation impliquant ce complexe deviennent (par erreur) plus basses qu'elles ne devraient l'être. Ceci est confirmé par les différences des énergies de réaction qui suivent le même schéma que les énergies d'activation.

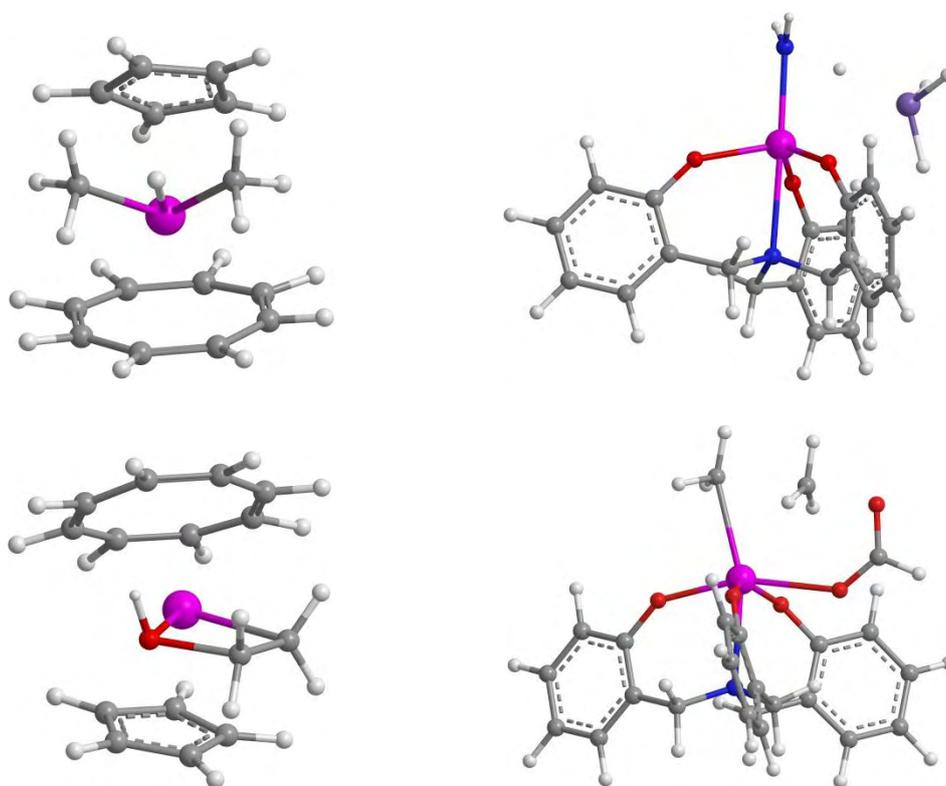


Figure 14. Structures optimisées des états de transition suivants : activation C-H de CH_4 par $[(\text{COT})\text{Cp}]\text{U}(\text{CH}_3)$ (haut gauche), activation Si-H de SiH_4 par $[(\text{ArO})_3\text{N}]\text{U}(\text{NH}_2)$ (haut droite), insertion de C_2H_4 dans $[(\text{COT})\text{Cp}]\text{U}(\text{OH})$ (bas gauche), transfert de méthyle de HCOOCH_3 vers $[(\text{ArO})_3\text{N}]\text{U}(\text{CH}_3)$ (bas droite).

Ainsi, les erreurs énergétiques liées à l'utilisation du pseudopotentiel à grand cœur seraient de deux types : d'une part un effet direct lié au manque de prise en compte de la polarisation statique de la couche de sous-valence, qui tendrait à augmenter les barrières d'activation, et d'autre part un effet indirect lié à l'augmentation des longueurs de liaisons qui, dans certains cas, tendrait à diminuer les barrières d'activation. C'est ainsi que pour un ligand comme NH_2^- le pseudopotentiel à grand cœur fonctionnerait particulièrement bien, grâce à une

compensation des deux types d'erreurs. Ce comportement est aussi observé pour le deuxième type de complexes, [(ArO)₃N]UX, mais avec une plus faible amplitude dans les différences d'énergies. Globalement, les différences entre les deux traitements sont toujours faibles, mais nous voyons que nous ne pourrions pas prédire, dans d'autres situations, si les barrières d'activation et les énergies de réaction calculées seront sous-estimées ou bien surestimées.

Réactifs	Produits	$\Delta G^\#$	$\Delta_r G^\circ$
[(COT)Cp]U(CH ₃) + CH ₄	[(COT)Cp]U(CH ₃) + CH ₄	34,5 / 39,6 // 5,1	0,0 / 0,0 // 0,0
[(COT)Cp]U(CH ₃) + SiH ₄	[(COT)Cp]U(SiH ₃) + CH ₄	22,2 / 28,8 // 6,6	-12,2 / -15,6 // -3,4
[(COT)Cp]U(CH ₃) + C ₂ H ₄	[(COT)Cp]U(C ₃ H ₇)	22,2 / 28,3 // 6,1	-9,1 / -8,1 // 1,0
[(COT)Cp]U(CH ₃) + HCOOCH ₃	[(COT)Cp]U(OOCH) + C ₂ H ₆	40,2 / 43,1 // 2,9	-67,4 / -67,8 // -0,4
[(COT)Cp]U(NH ₂) + CH ₄	[(COT)Cp]U(CH ₃) + NH ₃	39,1 / 37,8 // -1,3	31,4 / 28,9 // -2,5
[(COT)Cp]U(NH ₂) + SiH ₄	[(COT)Cp]U(SiH ₃) + NH ₃	28,4 / 27,8 // -0,6	19,3 / 13,3 // -6,0
[(COT)Cp]U(NH ₂) + C ₂ H ₄	[(COT)Cp]U(C ₂ H ₄ NH ₂)	24,3 / 23,5 // -0,8	12,4 / 10,0 // -2,4
[(COT)Cp]U(NH ₂) + HCOOCH ₃	[(COT)Cp]U(OOCH) + CH ₃ NH ₂	39,5 / 37,1 // -2,4	-30,2 / -33,3 // -3,1
[(COT)Cp]U(OH) + CH ₄	[(COT)Cp]U(CH ₃) + H ₂ O	52,8 / 48,5 // -4,3	54,3 / 49,4 // -4,9
[(COT)Cp]U(OH) + SiH ₄	[(COT)Cp]U(SiH ₃) + H ₂ O	40,3 / 35,6 // -4,7	42,1 / 33,9 // -8,2
[(COT)Cp]U(OH) + C ₂ H ₄	[(COT)Cp]U(C ₂ H ₄ OH)	38,2 / 33,6 // -4,6	36,1 / 30,0 // -6,1
[(COT)Cp]U(OH) + HCOOCH ₃	[(COT)Cp]U(OOCH) + CH ₃ OH	50,7 / 46,6 // -4,1	-5,7 / -11,0 // -5,3
[(ArO) ₃ N]U(CH ₃) + CH ₄	[(ArO) ₃ N]U(CH ₃) + CH ₄	34,6 / 38,5 // 3,9	0,0 / 0,0 // 0,0
[(ArO) ₃ N]U(CH ₃) + SiH ₄	[(ArO) ₃ N]U(SiH ₃) + CH ₄	26,3 / 30,7 // 4,4	-7,9 / -9,7 // -1,8
[(ArO) ₃ N]U(CH ₃) + C ₂ H ₄	[(ArO) ₃ N]U(C ₃ H ₇)	20,1 / 24,0 // 3,9	-9,4 / -9,6 // -0,2
[(ArO) ₃ N]U(CH ₃) + HCOOCH ₃	[(ArO) ₃ N]U(OOCH) + C ₂ H ₆	36,1 / 37,0 // 0,9	-65,8 / -67,1 // -1,3
[(ArO) ₃ N]U(NH ₂) + CH ₄	[(ArO) ₃ N]U(CH ₃) + NH ₃	37,8 / 39,0 // 1,2	31,2 / 30,3 // -0,9
[(ArO) ₃ N]U(NH ₂) + SiH ₄	[(ArO) ₃ N]U(SiH ₃) + NH ₃	30,1 / 31,6 // 1,5	23,2 / 20,6 // -2,6
[(ArO) ₃ N]U(NH ₂) + C ₂ H ₄	[(ArO) ₃ N]U(C ₂ H ₄ NH ₂)	22,8 / 25,1 // 2,3	9,6 / 8,6 // -1,0
[(ArO) ₃ N]U(NH ₂) + HCOOCH ₃	[(ArO) ₃ N]U(OOCH) + CH ₃ NH ₂	37,0 / 33,7 // -3,3	-29,0 / -31,1 // -2,1
[(ArO) ₃ N]U(OH) + CH ₄	[(ArO) ₃ N]U(CH ₃) + H ₂ O	49,1 / 49,3 // 0,2	51,3 / 52,2 // 0,9
[(ArO) ₃ N]U(OH) + SiH ₄	[(ArO) ₃ N]U(SiH ₃) + H ₂ O	41,6 / 40,5 // -1,1	43,4 / 42,5 // -0,9
[(ArO) ₃ N]U(OH) + C ₂ H ₄	[(ArO) ₃ N]U(C ₂ H ₄ OH)	33,9 / 34,8 // 0,9	33,1 / 30,1 // -3,0
[(ArO) ₃ N]U(OH) + HCOOCH ₃	[(ArO) ₃ N]U(OOCH) + CH ₃ OH	44,3 / 43,7 // -0,6	-7,1 / -7,5 // -0,4

Tableau 6. Energies d'activation et de réaction pour toutes les réactions présentées dans la figure 13. (Petit cœur / Grand cœur // **Différence « Grand cœur – Petit cœur »**).

II.4. Application à un problème expérimental : l'activation C-H des dérivés de la pyridine par $\text{Cp}_2\text{U}^{\text{IV}}\text{Me}_2$

Afin de tester une dernière fois la pertinence de l'utilisation du pseudopotentiel à grand cœur pour traiter la chimie organométallique des complexes d'uranium IV, un problème expérimental ne faisant intervenir que des monomères métalliques a été traité avec les deux types de pseudopotentiels. L'interprétation des résultats théoriques est réalisée d'une part avec le pseudopotentiel à petit cœur et d'autre part avec le pseudopotentiel à grand cœur. La comparaison des interprétations permettra de jauger la validité du pseudopotentiel à grand cœur dans une situation concrète. Pour une plus grande clarté, les noms et formules des molécules étudiées dans cette partie sont présentées dans la figure 15. Si on ne prend en compte que les positions ortho des cycles aromatiques, il est important de noter que la pyridine et la N-oxypyridine ne peuvent faire que des activations C-H de carbones hybridés sp^2 , la 2,6-lutidine et la N-oxy-2,6-lutidine ne peuvent faire que des activations C-H de carbone hybridés sp^3 , et que la 2-picoline et la N-oxy-2-picoline peuvent faire les deux types d'activation C-H.

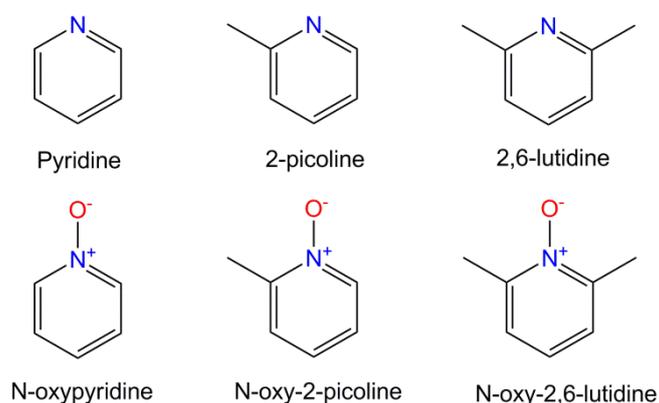


Figure 15. Présentation des réactifs.

II.4.1. Contexte expérimental

En 2005 a été publiée une étude du groupe de Jacqueline L. Kiplinger de Los Alamos (USA) traitant de la réactivité entre un complexe d'uranium IV, $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{U}^{\text{IV}}\text{Me}_2$, avec la N-oxypyridine [43]. Le but de l'étude était de synthétiser le complexe oxo-carbène d'uranium VI $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{U}^{\text{VI}}(=\text{O})(=\text{CH}_2)$ avec libération concomitante de méthane, par transfert d'hydrogène d'un groupement méthyle vers l'autre, induit par une oxydation du métal elle-même induite par un transfert d'oxygène. Il est en effet connu que l'uranium IV est très oxophile et que le degré d'oxydation VI de l'uranium est stable [44]. La N-oxypyridine étant

un agent de transfert d'oxygène utilisé de manière routinière dans la synthèse de complexes oxos de métaux de transition et d'actinides [45-48], il s'agit ici d'un candidat idéal. Pourtant, contre toute attente, l'addition d'un équivalent de N-oxypyridine dans une solution de toluène de $(C_5Me_5)_2U^{IV}Me_2$ à température ambiante résulte rapidement en l'activation d'une liaison C-H en position ortho du cycle de la N-oxypyridine, avec perte de méthane et formation du nouveau complexe $(C_5Me_5)_2U^{IV}Me[\eta^2-(O,C)-ONC_5H_4]$, avec un rendement de plus de 70% (figure 16). La réaction se réalisant aussi avec le thorium [43], dont la configuration électronique de valence est s^2d^2 , aucun intermédiaire de degré d'oxydation VI ne doit participer à la réaction. Une étude isotopique montre qu'elle se déroule par transfert direct d'hydrogène de la N-oxypyridine vers l'un des groupements méthyle [43]. Dans le même article, il est précisé qu'aucune réaction ne se produit entre la N-oxy-2,6-lutidine et $(C_5Me_5)_2U^{IV}Me_2$, même en chauffant à 60°C pendant 12 heures.

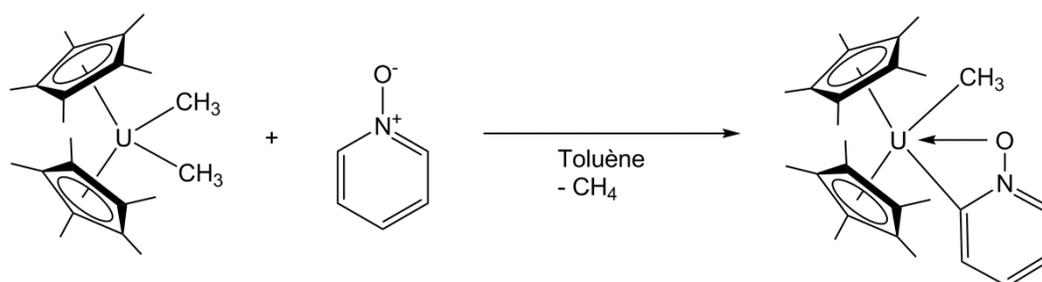


Figure 16. Réaction d'activation C-H en position ortho de la N-oxypyridine par $(C_5Me_5)_2U^{IV}Me_2$.

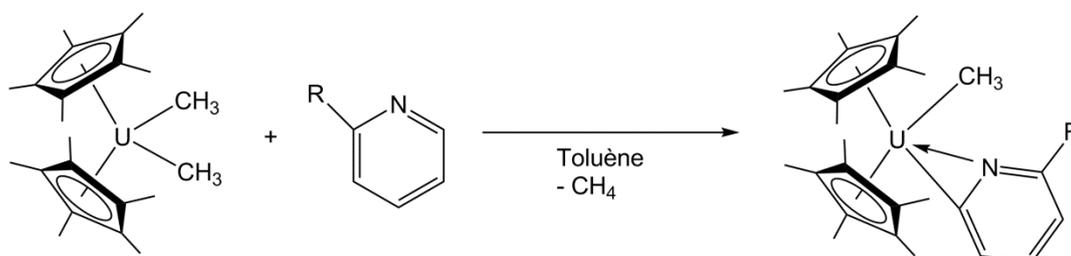


Figure 17. Réactions d'activation C-H en position ortho de la pyridine (R=H) et de la 2-picoline (R=Me) par $(C_5Me_5)_2U^{IV}Me_2$.

Une seconde étude publiée en 2006 montre que le complexe $(C_5Me_5)_2U^{IV}Me_2$ réagit de la même manière avec la pyridine et la 2-picoline, en 2 jours à température ambiante, avec des rendements de plus de 90% (figure 17) [49]. Il est intéressant de noter que la 2-picoline réalise une activation C-H sur un carbone de type sp^2 , en position ortho du cycle aromatique. Aucun produit correspondant à une activation C-H du carbone du substituant méthyle, hybridé sp^3 , n'est détecté. Il y a donc une préférence régiosélective pour l'activation de la liaison C-H du carbone hybridé sp^2 . Des études isotopiques montrent dans ces deux cas que

les réactions se déroulent aussi par transfert direct d'hydrogène des cycles aromatiques vers l'un des groupements méthyles du complexe d'uranium IV.

Aucune étude n'a été publiée concernant d'éventuelles réactions entre $(C_5Me_5)_2U^{IV}Me_2$ et la N-oxy-2-picoline ou la 2,6-lutidine.

II.4.2. Modélisation

Notre étude théorique a quatre objectifs :

- Valider le mécanisme d'activation C-H direct pour les réactions observées expérimentalement.
- Comprendre l'absence de réactivité de la N-oxy-2,6-lutidine.
- Comprendre la sélectivité de l'activation C-H du carbone hybridé sp^2 de la 2-picoline.
- Prédire les réactions de $(C_5Me_5)_2U^{IV}Me_2$ avec la N-oxy-2-picoline et la 2,6-lutidine.

Tous les calculs ont été réalisés en phase gazeuse puisque le solvant utilisé, le toluène, est très peu polaire et aprotique. Nous n'attendons donc pas d'interaction particulière entre le solvant et les composés étudiés. Le complexe $(C_5Me_5)_2U^{IV}Me_2$ a été modélisé par $Cp_2U^{IV}Me_2$ afin d'augmenter la vitesse des calculs. Plusieurs études ont en effet montré que Cp pouvait décrire de manière correcte le ligand Cp^* pour un coût calculatoire bien moindre [22-23,50-53]. L'étude théorique a été réalisée à la fois avec le pseudopotentiel à petit cœur et le pseudopotentiel à grand cœur.

II.4.3. Etude avec pseudopotentiel à petit cœur

Réactions entre $Cp_2U^{IV}Me_2$ et les dérivés de la N-oxypyridine

Le profil énergétique de la réaction entre $Cp_2U^{IV}Me_2$ et la N-oxypyridine est présenté figure 18. La réaction débute par la coordination de la N-oxypyridine sur le centre métallique. L'adduit le plus stable que nous avons déterminé présente une coordination par l'oxygène entre les deux groupements méthyles. Sa structure est présentée dans la figure 19. La distance U-O est assez courte (2,46 Å), caractéristique d'une forte interaction électrostatique entre l'uranium (charge NPA de +1,42) et l'oxygène (charge NPA de -0,49). L'angle Me-U-Me est passé de $99,8^\circ$ dans $Cp_2U^{IV}Me_2$ à $144,6^\circ$ dans l'adduit, afin d'autoriser la coordination de la N-oxypyridine. Les distances U-Me se sont allongées, passant de 2,39 Å dans $Cp_2U^{IV}Me_2$ à 2,48 Å dans l'adduit. Ceci peut être expliqué par des liaisons U-Me moins ioniques à cause de la présence de l'oxygène très électronégatif, qui accapare la densité électronique de l'uranium.

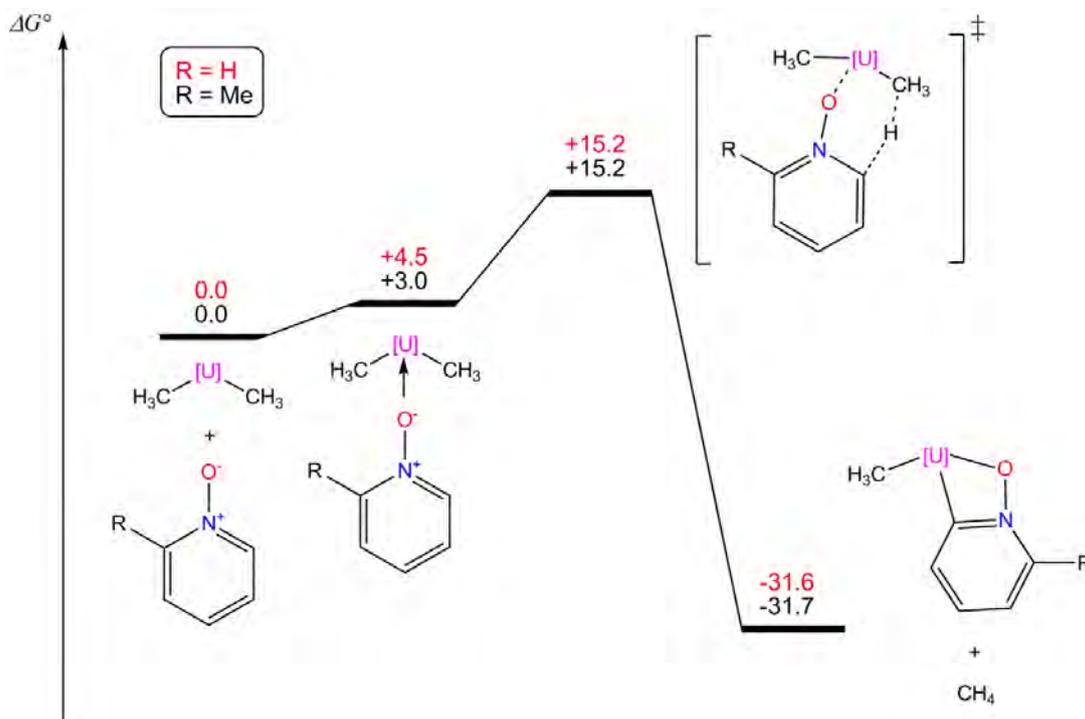


Figure 18. Profils énergétiques de l'activation C-H de la N-oxypyridine (R=H) et de l'activation C-H en position sp^2 de la N-oxy-2-picoline (R=Me) par $Cp_2U^{IV}Me_2$. L'ensemble (Cp_2U) est représenté par [U]. Les énergies sont données en kcal/mol.

Cet adduit se trouve à +4,5 kcal/mol par rapport aux réactifs séparés. Ceci montre que la coordination de la N-oxypyridine est relativement forte, puisqu'elle compense assez bien la perte d'entropie estimée à 10-15 kcal/mol. La barrière d'activation est calculée égale à +15,2 kcal/mol, caractéristique d'une réaction cinétiquement facile. Comme on peut le voir dans la structure de l'état de transition (figure 19), la réaction consiste en un transfert de proton entre la position ortho de la N-oxypyridine et l'un des groupements méthyle du complexe. L'angle $Me-H-C_{ortho}$ est en effet environ égal à 180° . La structure présente un cycle à six centres, dont l'alternance de charges stabilise l'état de transition (voir figure 20). Ceci est très similaire à l'activation C-H de C_6F_5H reportée par Werkema et al. [50], qui a été décrite comme un transfert de proton avec assistance nucléophile d'un atome de fluor. Ici, l'assistance se fait grâce à l'atome d'oxygène. La distance $U-Me_{partant}$ s'est allongée de 0,17 Å par rapport à l'adduit, initiant son départ sous forme de méthane. La liaison $C_{ortho}-H$ est rompue (1,28 Å, contre 1,08 Å dans la N-oxypyridine libre) mais la liaison $Me-H$ est encore longue (1,56 Å). Une donation $\sigma(C_{ortho}-H) \rightarrow U$ et une rétro-donation $M-Me_{partant} \rightarrow \sigma^*(C_{ortho}-H)$ sont observées au second ordre de l'analyse NBO. L'énergie de réaction calculée est de -31,6 kcal/mol, caractéristique d'une réaction très favorable thermodynamiquement. Ceci pouvait être attendu, puisque la molécule de méthane générée est très stable, et qu'une interaction U-O a

été formée. Le fragment $[\eta^2-(O,C)-ONC_5H_4]$ est presque plan et demeure dans le plan équatorial formé par les deux ligands Cp.

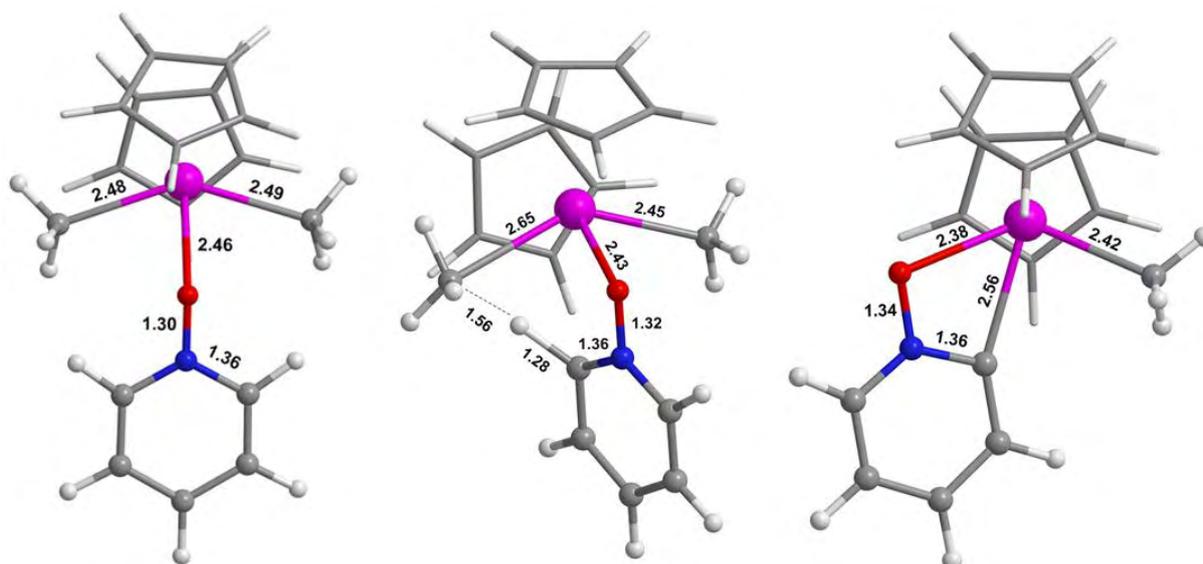


Figure 19. Structures de l'adduit (gauche), de l'état de transition (centre) et du produit (droite) de la réaction d'activation C-H de la N-oxypyridine par $Cp_2U^{IV}Me_2$.

Cette première étude montre que la réaction entre $Cp_2U^{IV}Me_2$ et la N-oxypyridine est très favorable cinétiquement et thermodynamiquement, ce qui est en parfait accord avec les résultats expérimentaux. Bien que la réaction avec la N-oxy-2-picoline n'ait pas été réalisée expérimentalement, elle a aussi été calculée. Deux liaisons C-H peuvent être activées dans ce cas-là : soit celle du carbone hybridé sp^2 en ortho du cycle, soit celle du carbone hybridé sp^3 du groupement méthyle. Le profil énergétique de la première situation est présenté figure 18. Il est globalement très proche de celui trouvé avec la N-oxypyridine (mêmes valeurs d'énergies d'activation et de réaction), puisque la seule différence est le remplacement d'un hydrogène spectateur par un méthyle spectateur. La seule conséquence de ce changement concerne l'adduit, qui à cause d'une gêne stérique de la part du méthyle en position ortho, se doit de faire pivoter le cycle de la N-oxy-2-picoline perpendiculairement au plan équatorial du complexe (voir figure 21). Ceci a néanmoins peu d'influence sur son énergie.

Le profil énergétique de l'activation C-H du carbone hybridé sp^3 de la N-oxy-2-picoline est présenté figure 22. La réaction débute par la coordination du substrat par l'atome d'oxygène, l'adduit étant le même que celui trouvé pour l'activation du carbone hybridé sp^2 . La barrière d'activation est calculée égale à +21,1 kcal/mol, ce qui est 6 kcal/mol plus élevé que pour l'activation du carbone hybridé sp^2 . La structure de l'état de transition est donnée dans la figure 21. La liaison C-H est égale à 1,38 Å, caractéristique d'une forte activation, mais la liaison Me-H est encore longue (1,50 Å). Une donation $\sigma(C_{sp^3}-H) \rightarrow U$ et une rétro-donation

$M-Me_{\text{partant}} \rightarrow \sigma^*(C_{\text{sp}^3}-H)$ sont observées au second ordre de l'analyse NBO. La différence d'énergie entre les états de transition des activations des carbones hybridés sp^2 et sp^3 peut être expliquée par l'alternance de charges, qui devient défavorable dans le second cas, à cause de la présence d'un cycle à sept centres (voir figure 20). L'énergie de réaction est égale à -27,7 kcal/mol, ce qui est thermodynamiquement très favorable. On peut conclure de cette étude que l'on devrait s'attendre à une activation préférentielle de la liaison C-H du carbone hybridé sp^2 dans le cas de la N-oxy-2-picoline.

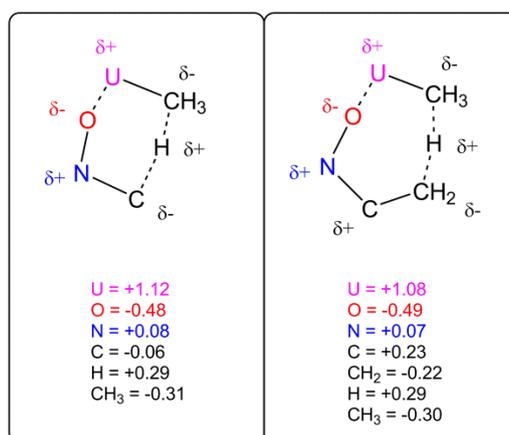


Figure 20. Charges NPA des états de transition des activations C-H de la N-oxypyridine (gauche) et du carbone hybridé sp^3 de la N-oxy-2-picoline (droite).

Dans le cas de la N-oxy-2,6-lutidine, aucune réaction ne se produit expérimentalement. Le profil énergétique calculé est représenté dans la figure 22. L'adduit de coordination est énergétiquement plus haut que ceux des autres substrats, +10,4 kcal/mol par rapport aux réactifs séparés. La coordination est plus faible due à une interaction U-O moins importante. La distance U-O est en effet trouvée égale à 2,51 Å, contre 2,43 Å pour la N-oxy-2-picoline et 2,42 Å pour la N-oxypyridine. Ceci peut être expliqué par la présence d'un deuxième ligand méthyle en position ortho du cycle de la N-oxy-2,6-lutidine qui induit une répulsion stérique avec les ligands Cp. Afin de réduire cette répulsion, le substrat est obligé de s'éloigner et d'effectuer une coordination plus faible. L'état de transition est quant à lui au même niveau que pour l'activation du carbone hybridé sp^3 de la N-oxy-2-picoline : +21,6 kcal/mol. Les structures des états de transition de ces deux réactions ont des géométries tout à fait identiques, avec des distances U-O équivalentes. Ceci est dû au fait que le deuxième substituant méthyle ne pointe plus dans la direction des ligands Cp, comme c'est le cas dans l'adduit. Les énergies de réaction sont aussi identiques, puisque les géométries des produits sont complètement équivalentes. Ces résultats posent un problème vis-à-vis des observations expérimentales puisqu'ils prédisent une réaction cinétiquement accessible et

thermodynamiquement favorable. Nous assistons ici à une limitation de la modélisation du ligand Cp* par le ligand Cp. En effet, si le ligand Cp est remplacé par le vrai ligand Cp* au niveau de l'état de transition, la barrière est de +42,0 kcal/mol, ce qui n'est plus cinétiquement favorable.

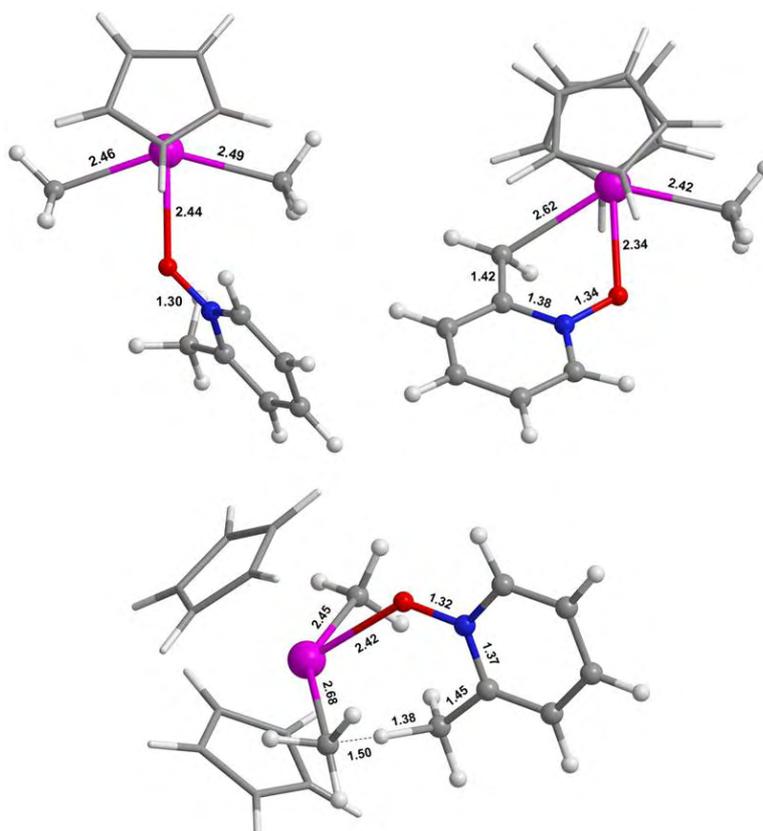


Figure 21. Structures de l'adduit (haut gauche), de l'état de transition (bas) et du produit (haut droite) de la réaction d'activation C-H du carbone hybridé sp^3 de la N-oxy-2-picoline par $Cp_2U^{IV}Me_2$.

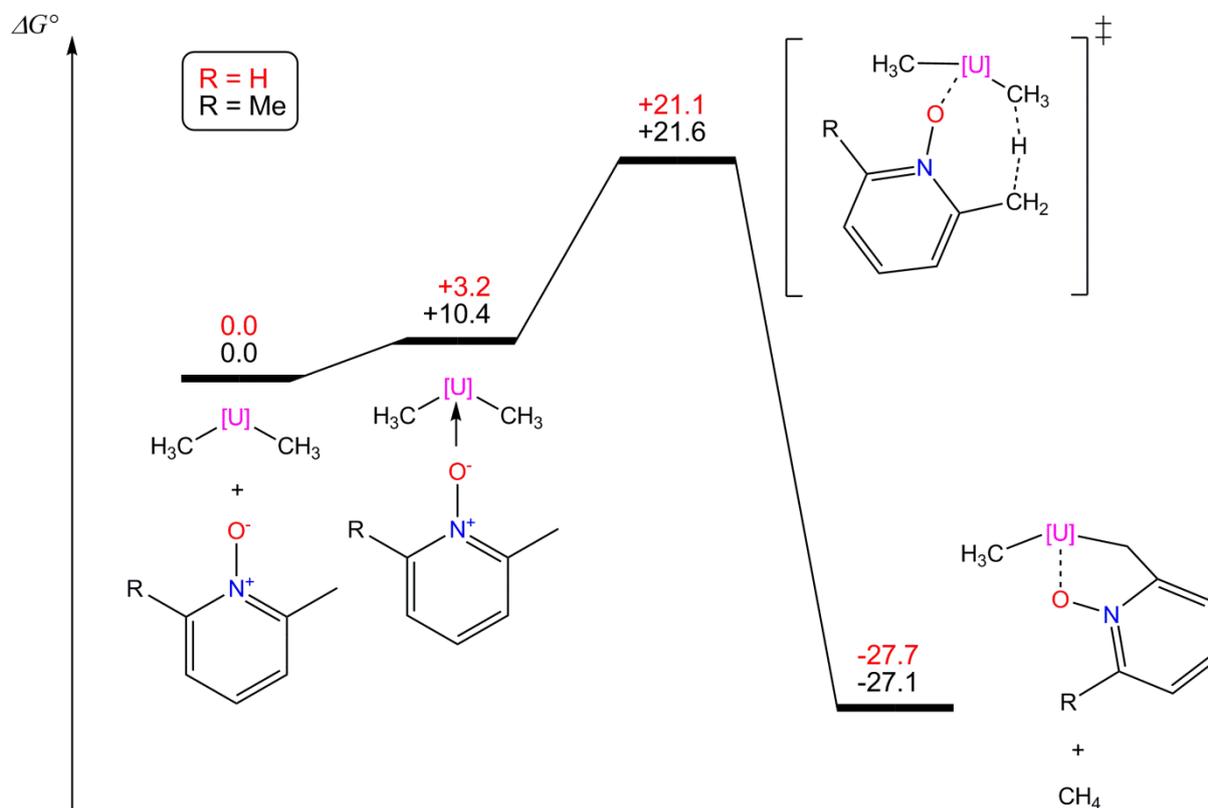


Figure 22. Profils énergétiques de l'activation C-H du carbone hybridé sp^3 de la N-oxy-2-picoline (R=H) et de l'activation C-H de la N-oxy-2,6-lutidine (R=Me) par $Cp_2U^{IV}Me_2$. L'ensemble (Cp_2U) est représenté par [U]. Les énergies sont données en kcal/mol.

Réactions entre $Cp_2U^{IV}Me_2$ et les dérivés de la pyridine.

Le profil énergétique de la réaction entre $Cp_2U^{IV}Me_2$ et la pyridine est présenté figure 23. La réaction débute par la coordination de la pyridine sur le centre métallique. L'adduit le plus stable que nous avons déterminé présente une coordination par l'azote entre les deux groupements méthyles. Sa structure est présentée dans la figure 24. La distance U-N est égale à 2,69 Å caractéristique d'une interaction électrostatique modérée entre l'uranium (charge NPA de +1,47) et l'azote (charge NPA de -0,47). L'angle Me-U-Me est passé de 99,8° dans $Cp_2U^{IV}Me_2$ à 142,0° dans l'adduit, afin d'autoriser la coordination de la pyridine. Les distances U-Me se sont allongées, passant de 2,39 Å dans $Cp_2U^{IV}Me_2$ à 2,46 Å dans l'adduit. Contrairement au cas de la N-oxy-pyridine, le cycle de la pyridine est perpendiculaire au plan équatorial du complexe. L'absence de l'oxygène rapproche le cycle des ligands méthyle, ce dernier se devant de pivoter afin d'éviter une répulsion stérique. Cet adduit se trouve à +8,6 kcal/mol par rapport aux réactifs séparés. La coordination de la pyridine est donc, comme attendu, moins forte que celle de la N-oxy-pyridine. La barrière d'activation est calculée égale

à +28,4 kcal/mol, ce qui est presque le double de la valeur trouvée pour la N-oxypyridine. Cette barrière est synonyme d'une réaction cinétiquement plus difficile mais faisable. Ceci est en accord avec les résultats expérimentaux, puisque la réaction entre $\text{Cp}_2\text{U}^{\text{IV}}\text{Me}_2$ et la pyridine se déroule en 2 jours à température ambiante. La structure de l'état de transition est présentée figure 24. On peut y voir deux explications à la hauteur de la barrière d'activation. Elle présente d'une part un cycle à cinq centres déstabilisant, dont l'alternance de charges est présentée dans la figure 25. D'autre part, il y a une absence d'assistance nucléophile forte comme c'était le cas pour la N-oxypyridine. En revanche, un détail important de la géométrie de cet état de transition est l'interaction η^2 stabilisante de la liaison N=C du cycle de la pyridine, qui apporte de la densité électronique à l'uranium (donation au second ordre de l'analyse NBO) et compense ainsi partiellement l'absence de l'atome d'oxygène. L'énergie de réaction calculée est de -19,3 kcal/mol, ce qui est thermodynamiquement favorable. La valeur est plus élevée de 13 kcal/mol par rapport à l'énergie de réaction entre $\text{Cp}_2\text{U}^{\text{IV}}\text{Me}_2$ et la N-oxypyridine car l'uranium IV préfère former des interactions avec l'oxygène qu'avec l'azote. Cette étude est en parfait accord avec les résultats expérimentaux puisque la réaction est prédite favorable thermodynamiquement, et accessible mais lente cinétiquement.

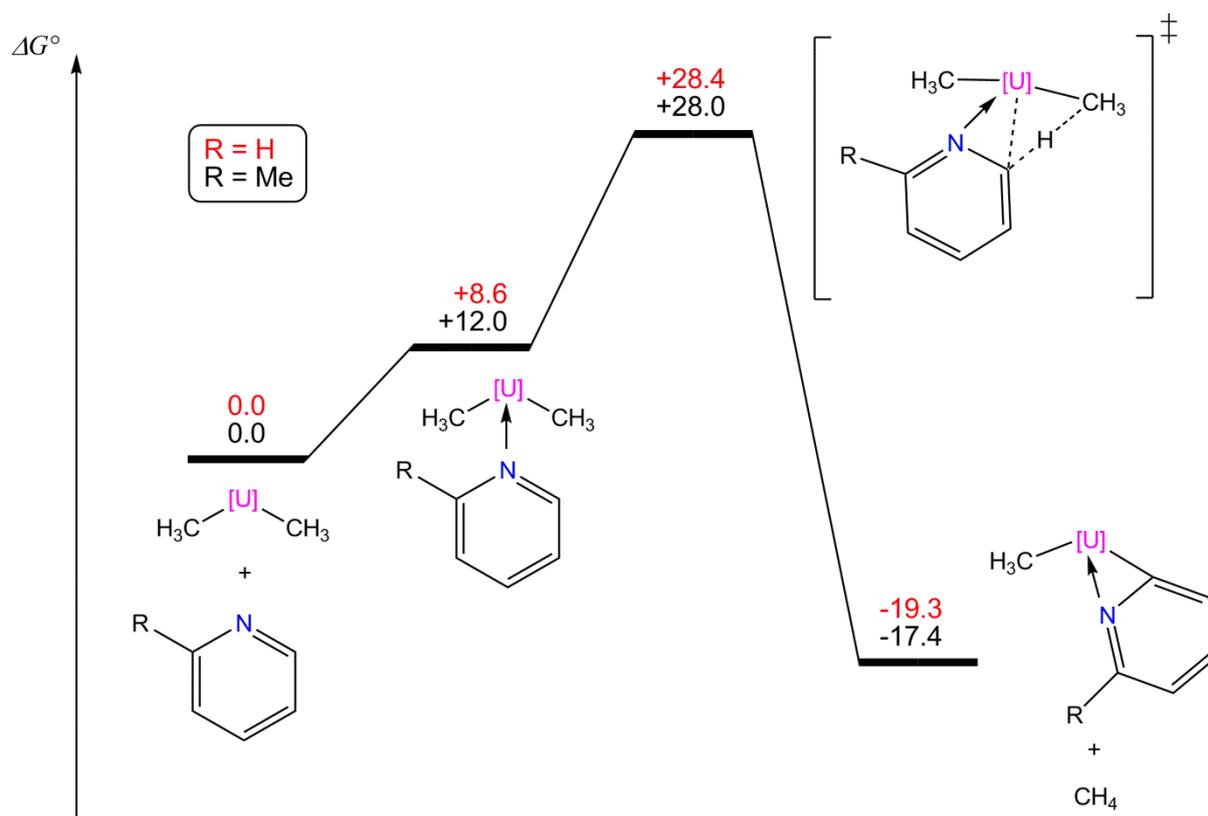


Figure 23. Profils énergétiques de l'activation C-H de la pyridine (R=H) et de l'activation C-H du carbone hybridé sp^2 de la 2-picoline (R=Me) par $\text{Cp}_2\text{U}^{\text{IV}}\text{Me}_2$. L'ensemble (Cp_2U) est représenté par [U]. Les énergies sont données en kcal/mol.

Le profil énergétique de la réaction d'activation C-H du carbone hybridé sp^2 en ortho de la 2-picoline par $Cp_2U^{IV}Me_2$ est présenté dans la figure 23. La seule différence avec la pyridine est le remplacement d'un hydrogène spectateur par un groupe méthyle spectateur. C'est pourquoi les barrières d'activation sont à peu près identiques (+28,0 kcal/mol contre +28,4 kcal/mol pour la pyridine) ainsi que les énergies de réaction (-17,4 kcal/mol contre -19,3 kcal/mol pour la pyridine). L'adduit de coordination de la 2-picoline est simplement un peu plus haut en énergie (+12,0 kcal/mol contre +8,6 kcal/mol pour la pyridine) à cause de la gêne stérique provoquée par le ligand méthyle additionnel, obligeant la 2-picoline à affaiblir l'interaction U-N (distance de 2,75 Å contre 2,69 Å pour la pyridine).

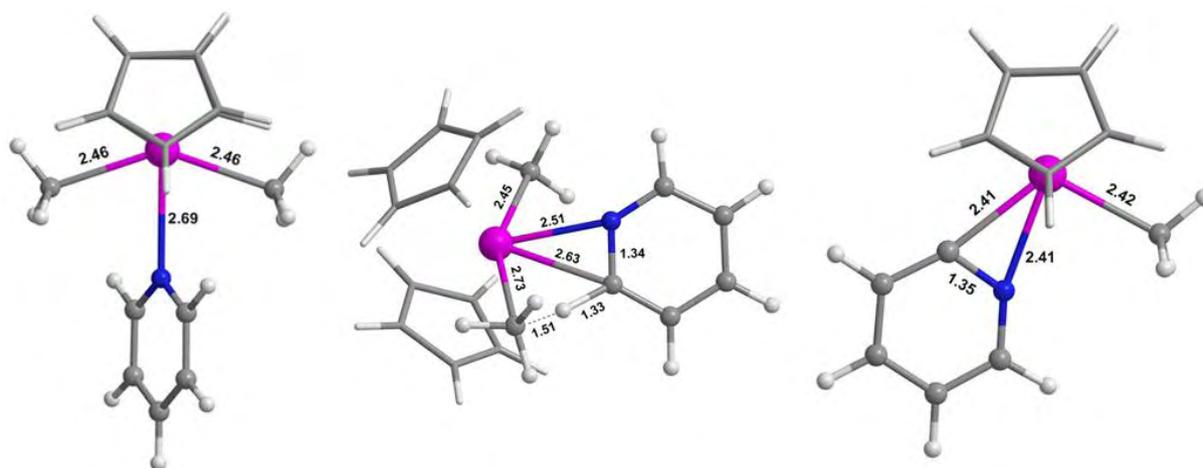


Figure 24. Structures de l'adduit (gauche), de l'état de transition (centre) et du produit (droite) de la réaction d'activation C-H de la pyridine par $Cp_2U^{IV}Me_2$.

Le profil énergétique de la réaction d'activation C-H du carbone hybridé sp^3 du substituant méthyle de la 2-picoline par $Cp_2U^{IV}Me_2$ est présenté dans la figure 26. La réaction débute par la coordination du substrat par l'atome d'azote, l'adduit étant le même que celui trouvé pour l'activation du carbone hybridé sp^2 . La barrière d'activation est calculée égale à +29,3 kcal/mol, ce qui est 1,3 kcal/mol plus élevé que pour l'activation du carbone hybridé sp^2 . La structure de l'état de transition est donnée dans la figure 27. La valeur de la barrière, à peu près identique à celle de l'activation du carbone hybridé sp^2 , peut être expliquée par deux faits : une meilleure alternance de charges due à la présence d'un cycle stabilisant à six centres (voir figure 25) compensée par l'absence d'interaction entre la liaison N=C du cycle de la 2-picoline et l'uranium, et donc l'absence d'assistance nucléophile. Ces deux effets antagonistes amènent à une barrière à peu près équivalente pour les deux activations. Thermodynamiquement, l'énergie de réaction est calculée égale à -15,9 kcal/mol, ce qui est favorable, et un peu plus élevé que pour l'activation du carbone sp^2 (-17,4 kcal/mol). Cette petite différence peut aussi être due à l'absence d'interaction entre la liaison N=C et l'uranium.

La structure du produit présente un cycle à quatre centres U-N-C-C rappelant l'interaction entre un allyle et un centre métallique. Expérimentalement, seule l'activation du carbone sp^2 de la 2-picoline est observée. Nous voyons en effet que la réaction est cinétiquement et thermodynamiquement un petit peu plus favorable pour cette activation. Néanmoins, les différences sont de 1,3 et 1,5 kcal/mol pour les états de transition et les produits respectivement, ce qui est inférieur à l'erreur systématique de la méthode DFT. Ces valeurs ne permettent donc pas de conclure. Peut-être que la présence des ligands réels favoriserait plus l'état de transition de l'activation du carbone sp^2 .

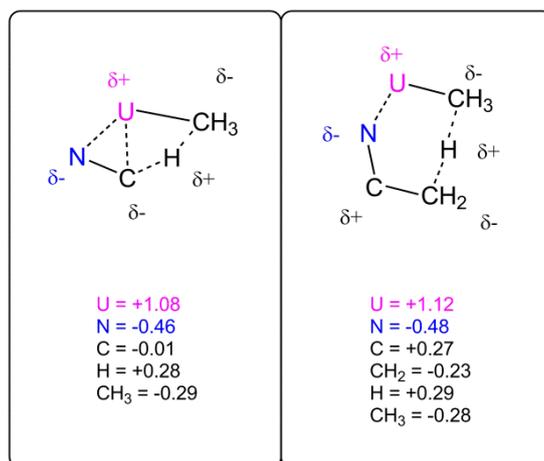


Figure 25. Charges NPA des états de transition des activations C-H de la pyridine (gauche) et du carbone hybridé sp^3 la 2-picoline (droite).

Le profil énergétique de la réaction d'activation C-H de la 2,6-lutidine est présenté figure 26. L'adduit de coordination se place à +18,7 kcal/mol par rapport aux réactifs séparés. Cette coordination est donc défavorable. Ceci peut s'expliquer par la forte répulsion stérique entre les deux ligands méthyle de la 2,6-lutidine et les ligands Cp. L'interaction U-N en devient très affaiblie, avec une distance de 3,18 Å, contre 2,75 Å pour la 2-picoline et 2,69 Å pour la pyridine. L'état de transition se place à 35,6 kcal/mol, ce qui est 6 kcal/mol plus haut que son équivalent en 2-picoline, pour les mêmes raisons, la distance U-N étant de 2,86 Å, contre 2,66 Å pour la 2-picoline. Il ne fait d'ailleurs aucun doute que la présence des ligands Cp* aurait comme effet d'augmenter encore plus cette barrière d'activation. L'énergie de réaction est quant à elle toujours favorable, même si plus élevée (-11,3 kcal/mol). Cette réaction n'a pas été tentée expérimentalement, mais nul ne doute qu'elle ne serait pas effective, en raison d'une barrière d'activation bien trop élevée.

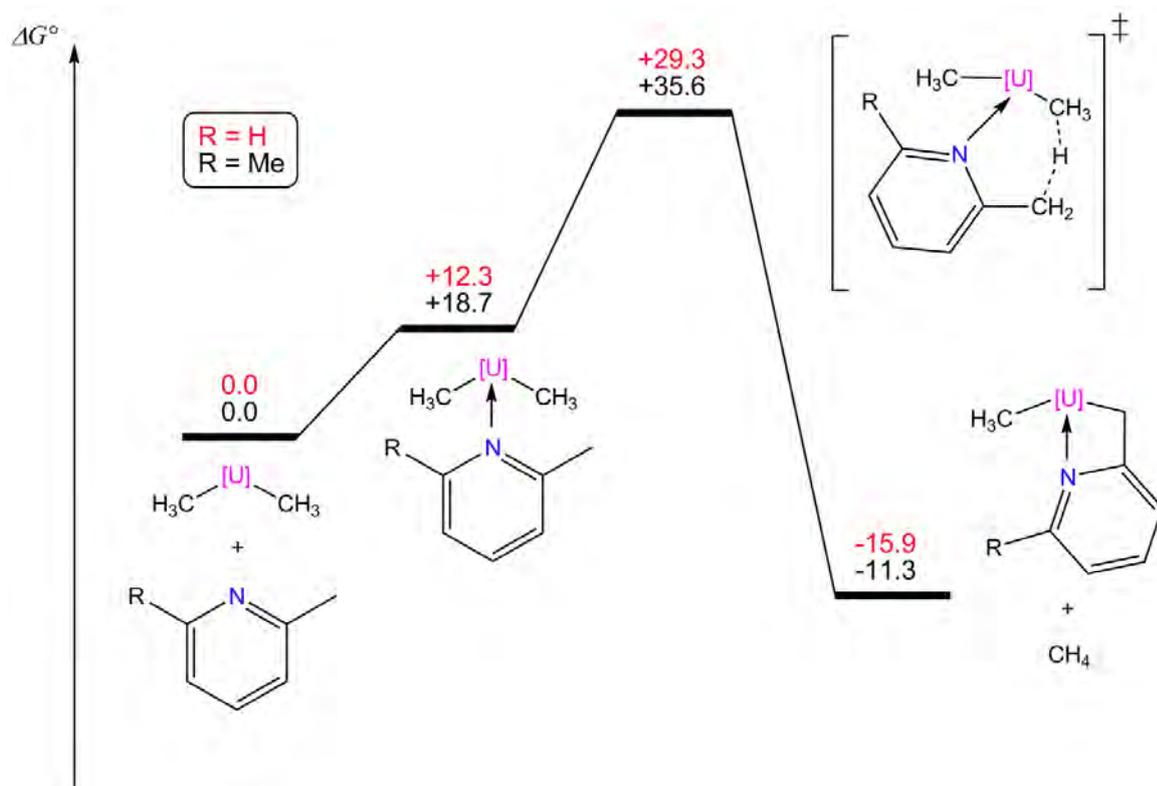


Figure 26. Profils énergétiques de l'activation C-H du carbone hybridé sp^3 de la 2-picoline ($\text{R}=\text{H}$) et de l'activation C-H de la 2,6-lutidine ($\text{R}=\text{Me}$) par $\text{Cp}_2\text{U}^{\text{IV}}\text{Me}_2$. L'ensemble (Cp_2U) est représenté par [U]. Les énergies sont données en kcal/mol.

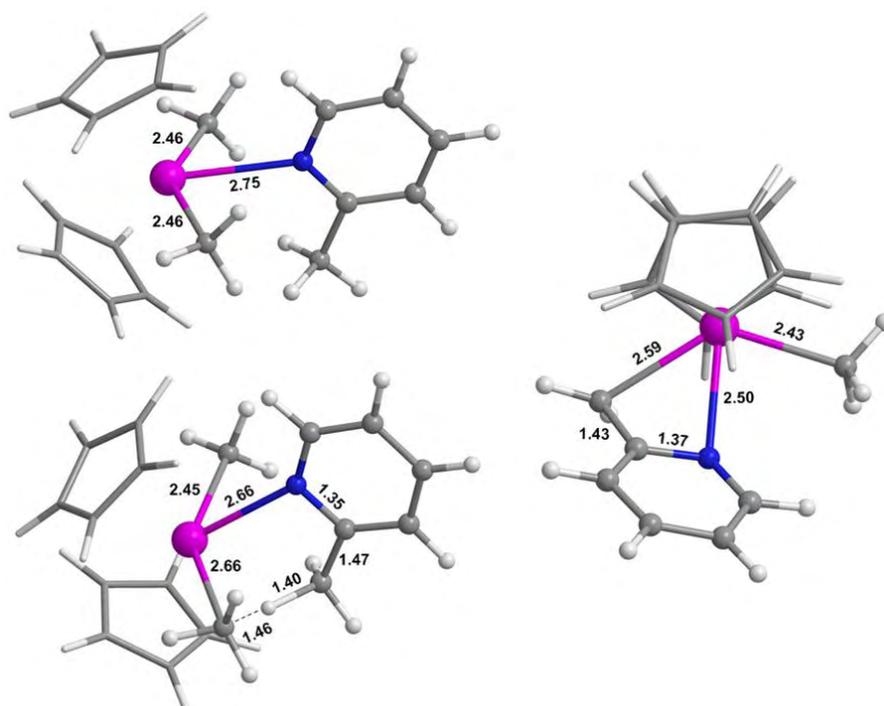


Figure 27. Structures de l'adduit (haut gauche), de l'état de transition (bas gauche) et du produit (droite) de la réaction d'activation C-H du carbone hybridé sp^3 de la 2-picoline par $\text{Cp}_2\text{U}^{\text{IV}}\text{Me}_2$.

Conclusions

Notre étude théorique valide les activations C-H directes de la N-oxypyridine, de la 2-picoline et de la pyridine. L'absence de réactivité de la N-oxy-2,6-lutidine est liée à des répulsions stériques entre les substituants méthyle du substrat et les ligands Cp* du complexe, menant à une barrière d'activation trop élevée pour que la réaction soit observable. La préférence de l'activation C-H du carbone hybridé sp^2 de la 2-picoline par rapport à celle du carbone hybridé sp^3 n'est pas complètement claire. Les données théoriques vont dans ce sens, mais l'écart n'est pas assez élevé pour pouvoir conclure. Enfin, nous prédisons l'activation du carbone hybridé sp^2 de la N-oxy-2-picoline et une absence de réactivité avec la 2,6-lutidine.

II.4.4. Etude avec pseudopotentiel à grand cœur

L'étude a été réalisée indépendamment avec le pseudopotentiel relativiste à grand cœur.

Les géométries des points stationnaires

Les géométries de tous les points stationnaires (adduits, états de transition et produits) ont été comparées entre les deux méthodes. Aucune différence frappante n'est à signaler, en dehors des écarts habituels (liaisons globalement plus longues en traitement grand cœur). Le seul point de divergence concerne l'adduit de 2,6-lutidine. En effet, aucun adduit de coordination n'a été détecté dans le cas du traitement à grand cœur : l'optimisation mène au départ de la 2,6-lutidine, l'interaction U-N ne se maintenant pas. Ceci peut être expliqué facilement : en effet, cette coordination est déjà la moins forte dans le cas du traitement petit cœur à cause des gênes stériques entre les méthyles et les ligands Cp (+18,7 kcal/mol par rapport aux réactifs), et puisque la distance U-N est forcément plus longue en traitement grand cœur, la coordination en devient défavorable.

Les répartitions de charges

Les répartitions de charges trouvées au niveau des états de transition sont analogues à celles trouvées dans les calculs avec le pseudopotentiel à petit cœur. Même si les valeurs absolues des charges sont différentes, les tendances sont les mêmes. Un exemple est donné dans la figure 28 (état de transition de l'activation C-H de la N-oxypyridine).

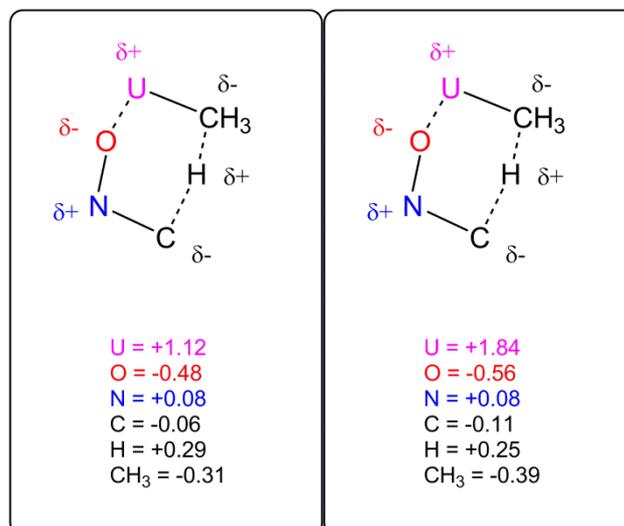


Figure 28. Répartitions des charges NPA calculées pour l'état de transition de l'activation C-H de la N-oxypyridine par $\text{Cp}_2\text{U}^{\text{IV}}\text{Me}_2$ avec les pseudopotentiels petit cœur (gauche) et grand cœur (droite).

Les valeurs énergétiques

Les valeurs énergétiques des réactions entre les dérivés de la N-oxypyridine et $\text{Cp}_2\text{U}^{\text{IV}}\text{Me}_2$ sont données dans le tableau 7 pour les deux types de traitements. Comme prévu, les valeurs absolues sont bien sûr différentes, mais il est intéressant d'observer que les tendances sont globalement très proches. Nous avons vu que parmi les adduits des dérivés de la N-oxypyridine, seul celui de la N-oxy-2,6-lutidine se démarquait par sa coordination affaiblie due aux gênes stériques. Cette différence est parfaitement reproduite avec le traitement grand cœur. Les barrières d'activation sont les mêmes pour les activations C-H de la N-oxypyridine et du carbone hybridé sp^2 de la N-oxy-2-picoline, +18,4 et +18,6 kcal/mol, ce qui est juste 3 kcal/mol au-dessus de la valeur calculée en traitement petit cœur. Idem pour les activations de la N-oxy-2,6-lutidine et du carbone hybridé sp^3 de la N-oxy-2-picoline, avec cette fois une différence de 5 kcal/mol avec les calculs petit cœur. Enfin, les valeurs d'énergies de réactions sont très proches entre les deux traitements, avec là aussi deux blocs qui se détachent, un pour les activations des carbones sp^2 et un pour les activations des carbones sp^3 . Ainsi, les conclusions que l'on aurait tirées des calculs grand cœur auraient été exactement les mêmes que celles issues des calculs petit cœur, à savoir une rationalisation de l'activation C-H de la N-oxypyridine, une activation préférentielle du carbone hybridé sp^2 pour la N-oxy-2-picoline, et une limitation du ligand Cp en ce qui concerne la N-oxy-2,6-lutidine.

	Adduit	Etat de transition	Produits
Traitement petit cœur			
N-oxypyridine	+4,5	+15,2	-31,6
N-oxy-2-picoline (carbone sp ²)	+3,0	+15,2	-31,7
N-oxy-2-picoline (carbone sp ³)	+3,2	+21,1	-27,7
N-oxy-2,6-lutidine	+10,4	+21,6	-27,1
Traitement grand cœur			
N-oxypyridine	+6,3	+18,4	-31,0
N-oxy-2-picoline (carbone sp ²)	+6,4	+18,6	-30,5
N-oxy-2-picoline (carbone sp ³)	+5,7	+26,2	-25,2
N-oxy-2,6-lutidine	+9,3	+26,9	-24,5

Tableau 7. Valeurs énergétiques des réactions entre les dérivés de la N-oxypyridine et Cp₂U^{IV}Me₂ pour les deux types de traitements.

Les valeurs énergétiques des réactions entre les dérivés de la pyridine et Cp₂U^{IV}Me₂ sont données dans le tableau 8 pour les deux types de traitements. La seule différence concernant les adduits est l'absence de coordination de la 2,6-lutidine, comme expliqué précédemment. Les barrières d'activation des réactions impliquant la pyridine et la 2-picoline sont toutes très proches et comprises dans l'erreur systématique de la méthode DFT, comme c'est le cas en traitement petit cœur. La seule barrière qui se démarque est celle de l'activation C-H de la 2,6-lutidine, plus élevée d'environ 5 kcal/mol, comme c'était le cas en traitement petit cœur. Enfin, les énergies de réactions sont globalement très proches entre les deux traitements. Ici aussi, les conclusions que l'on aurait tirées des calculs grand cœur auraient été les mêmes que celles issues des calculs petit cœur : la rationalisation d'une réaction lente pour la pyridine, la difficulté à expliquer clairement la sélectivité de l'activation C-H du carbone sp² de la 2-picoline, et la prédiction d'une réaction impossible pour la 2,6-lutidine.

	Adduit	Etat de transition	Produits
Traitement petit cœur			
Pyridine	+8,6	+28,4	-19,3
2-picoline (carbone sp ²)	+12,0	+28,0	-17,4
2-picoline (carbone sp ³)	+12,3	+29,3	-15,9
2,6-lutidine	+18,7	+35,6	-11,3
Traitement grand cœur			
Pyridine	+9,4	+35,2	-17,3
2-picoline (carbone sp ²)	+13,2	+36,6	-16,7
2-picoline (carbone sp ³)	+13,0	+34,2	-14,6
2,6-lutidine	Pas d'adduit	+40,8	-10,8

Tableau 8. Valeurs énergétiques des réactions entre les dérivés de la pyridine et Cp₂U^{IV}Me₂ pour les deux types de traitements.

Le pseudopotentiel relativiste à grand cœur de l'uranium IV se montre ainsi particulièrement robuste et cette étude montre qu'il peut être utilisé sans risque pour traiter des problèmes concrets. Les interprétations tirées de tels calculs sont équivalentes à celles issues de calculs petit cœur.

Conclusion

Dans cette partie, l'importance de la participation des électrons 5f dans la réactivité des complexes organométalliques d'uranium IV a été étudiée. En comparant deux types de pseudopotentiels, l'un contenant les électrons 5f dans le cœur et l'autre les traitant explicitement, il est clair que la participation de ces électrons est faible. Les orbitales 5f sont utilisées pour la coordination des substrats, mais les orbitales 6d peuvent les remplacer et jouer le même rôle. Une surestimation systématique des distances de liaison impliquant l'atome d'uranium apparaît à cause de l'absence de la couche de sous-valence $n=5$, dont la polarisation statique ne peut plus être prise en compte. Cette différence géométrique avait déjà été observée dans les calculs utilisant le pseudopotentiel à grand cœur pour les lanthanides. En revanche, les angles sont parfaitement reproduits. Au niveau énergétique, des différences proches de l'erreur systématique de la méthode DFT sont observées pour les barrières d'activation et les énergies de réaction. Ces erreurs semblent être dues à une combinaison des effets directs du manque de corrélation cœur-valence lié à l'absence de la couche de sous-valence et des effets indirects liés à l'augmentation des longueurs de liaison.

La comparaison entre ces deux pseudopotentiels dans le cas d'un problème de réactivité expérimental montre qu'ils mènent tous deux aux mêmes conclusions. L'utilisation du pseudopotentiel à grand cœur peut être d'une grande aide pour l'étude de systèmes très volumineux contenant plusieurs actinides. En effet, les dimères d'uranium IV étudiés dans la partie III de cette thèse sont trop imposants pour être optimisés avec le pseudopotentiel à petit cœur. Cette étude préliminaire montre ainsi que le pseudopotentiel à grand cœur peut être utilisé sans risque. Il s'agit d'une étude préalable obligatoire qui nous permet maintenant d'étudier de manière systématique la réactivité des complexes organométalliques d'uranium IV. Cette étude comparative a déjà été élargie aux complexes d'uranium III, ainsi que de neptunium et de plutonium III et IV. Pour les complexes d'actinides III, les différences entre les deux pseudopotentiels sont encore plus faibles que celles décrites dans ce chapitre. Pour les complexes de Np(IV) et Pu(IV), les différences sont globalement du même ordre que pour U(IV). Tous ces résultats n'ont pas été présentés ici car ils n'apportent aucune donnée importante pour la suite de notre étude.

Bibliographie

- [1] P.J. Hay, R.L. Martin, G. Schreckenbach, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 6259
- [2] N. Iché-Tarrat, N. Barros, C.J. Marsden, L. Maron, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 2093
- [3] C.J. Marsden, N. Ismail, J.L. Heully, *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *217*, 048
- [4] E. O'Grady, N. Kaltsoyannis, *Dalton Trans.*, **2002**, 1233
- [5] A. Yahia, P.L. Arnold, J.B. Love, L. Maron, *Chem. Commun.*, **2009**, 2402
- [6] T.W. Hayton, J. M. Boncella, B.L. Scott, P.D. Palmer, E.R. Batista, P.J. Hay, *Science*, 2005, *310*, 1941
- [7] N. Kaltsoyannis, *Chem. Soc. Rev.*, **2003**, *32*, 9
- [8] N. Ismail, J.L. Heully, T. Saue, J.P. Daudey, C.J. Marsden, *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, *300*, 296
- [9] V. Vallet, U. Wahlgren, B. Schimmelpfennig, Z. Sbazzo, I. Grenthe, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 11999
- [10] V. Vallet, U. Wahlgren, B. Schimmelpfennig, H. Moll, Z. Sbazzo, I. Grenthe, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 3516
- [11] C. Clavaguera-Sarrio, V. Vallet, D. Mayнау, C.J. Marsden, *J. Chem. Phys.*, **2004**, *121*, 5312
- [12] C. Clavaguera-Sarrio, S. Hoyau, N. Ismail, C.J. Marsden, *J. Chem. Phys. A*, **2003**, *107*, 4515
- [13] J.L. Sonnenberg, P.J. Hay, R. L. Martin, B.E. Bursten, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 2255
- [14] M. Pepper, B.E. Bursten, *Chem. Rev.*, **1991**, *91*, 719
- [15] J. Li, B.E. Bursten, B.Y. Liang, L. Andrews, *Science*, **2002**, *295*, 2242
- [16] D. Hagberg, G. Karlstrom, B.O. Roos, L. Gagliardi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 14250
- [17] L. Gagliardi, B.O. Roos, *Nature*, **2005**, *433*, 848
- [18] R.G. Denning, J.C. Green, T.E. Hutchings, C. Dallera, A. Tagliaferri, K. Giarda, N.B. Brookes, L. Braicovich, *J. Chem. Phys.*, **2002**, *117*, 8008
- [19] I. Infante, L.J. Visscher, *J. Chem. Phys.*, **2004**, *121*, 5783
- [20] G.S. Groenewold, A.K. Gianotto, K.C. Cossel, M.J. Van Stipdonk, D T. Moore, N. Polfer, J. Oomens, W.A. De Jong, L. Visscher, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 4802
- [21] V. Vallet, B. Schimmelpfennig, L. Maron, C. Teichteil, T. Leininger, O. Gropen, I. Grenthe, U. Wahlgren, *Chem. Phys.*, **1999**, *244*, 185
- [22] P. Yang, I. Warnke, R.L. Martin, P.J. Hay, *Organometallics*, **2008**, *27*, 1384
- [23] A. Yahia, L. Maron, *Organometallics*, **2009**, *28*, 672
- [24] N. Barros, D. Mayнау, L. Maron, O. Eisenstein, G.F. Zi, R.A. Andersen, *Organometallics*,

2007, 26, 5059

- [25] T. Cantat, C.R. Graves, K.C. Jantunen, C.J. Burns, B.L. Scott, E.J. Schelter, D.E. Morris, P.J. Hay, J.L. Kiplinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 17537
- [26] A. Moritz, X.Y. Cao, M. Dolg, *Theor. Chim. Acta*, **2007**, 118, 845
- [27] A. Moritz, X.Y. Cao, M. Dolg, *Theor. Chim. Acta*, **2007**, 117, 473
- [28] D.R. Lide, H.P.R. Frederiske, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 77th. CRC Press, Boca Raton, **1996-1997**
- [29] S. Niu, M.B. Hall, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 353
- [30] J.A. Labinger, J.E. Bercaw, *Nature*, **2002**, 417, 507
- [31] S. Murai, *Activation of Unreactive Bonds and Organic Synthesis, Topics in Organometallic Chemistry*, Springer, Berlin, **1999**
- [32] P.L. Watson, G.W. Parshall, *Acc. Chem. Res.*, **1985**, 18, 51
- [33] M.L. Steigerwald, W.A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 308
- [34] P.L. Watson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 337
- [35] P.L. Watson, D.C. Roe, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 6471
- [36] L. Maron, O. Eisenstein, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, 104, 7140
- [37] T.A. Albright, *Tetrahedron*, **1982**, 38, 1339
- [38] P.L. Watson, *Chem. Commun.*, **1983**, 276
- [39] L. Maron, L. Perrin, O. Eisenstein, *Dalton Trans.*, **2002**, 534
- [40] N.E. Schultz, Y. Zhao, D.G. Truhlar, *J. Comput. Chem.*, **2008**, 29, 185
- [41] Y. Zhao, D.G. Truhlar, *Acc. Chem. Res.*, **2008**, 41, 157
- [42] P.L. Watson, O. Eisenstein, *J. Chem. Educ.*, **2002**, 79, 1269
- [43] J.A. Pool, B.L. Scott, J.L. Kiplinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 1338
- [44] S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry*, Wiley, New-York, **2006**
- [45] R.R. Schrock, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 145
- [46] C.C. Cummins, R.R. Schrock, W.M. Davis, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 1448
- [47] S.M. Mullins, A.P. Duncan, R.G. Bergman, J. Arnold, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 6952
- [48] K.M. Sung, R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 1931
- [49] J.A. Pool, B.L. Scott, J.L. Kiplinger, *J. Alloys Comp.*, **2006**, 418, 178
- [50] E.L. Werkema, E. Messines, L. Perrin, L. Maron, O. Eisenstein, R.A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 7781

- [51] E.L. Werkema, R.A. Andersen, A. Yahia, L. Maron, O. Eisenstein, *Organometallics*, **2009**, *28*, 3173
- [52] E.L. Werkema, A. Yahia, L. Maron, O. Eisenstein, R.A. Andersen, *New J. Chem.*, **2010**, *34*, 2189
- [53] E.L. Werkema, R.A. Andersen, A. Yahia, L. Maron, O. Eisenstein, *Organometallics*, **2010**, *29*, 5103

Chapitre III

**Etude de la réactivité de complexes
d'uranium III avec CO₂ et autres
molécules analogues**

Introduction

Dans la Nature, le cycle du carbone permet de recycler 203 gigatonnes de dioxyde de carbone chaque année [1]. Bien que le CO₂ émis par les activités humaines ne représente que 7 gigatonnes, c'est-à-dire 3,4 % du total de CO₂ converti dans le cycle naturel, cet excès ne peut pas être recyclé par les processus naturels [1]. En conséquence, le dioxyde de carbone s'accumule dans l'atmosphère et provoque le changement climatique via son rôle de gaz à effet de serre. Il est de plus prévu que 80 à 85 % de l'apport énergétique mondial soit toujours issu des énergies fossiles jusqu'en 2030 [1]. Il est donc vital de développer des stratégies afin de limiter cette accumulation de CO₂ dans l'atmosphère. L'une d'entre elles est l'utilisation du dioxyde de carbone émis et sa transformation. Trois principales voies sont possibles : l'utilisation industrielle de CO₂ en tant que matière première [2-7], sa fixation dans la biomasse aquatique [8-9], et l'implémentation d'un cycle photosynthétique artificiel ayant la capacité de recycler CO₂ comme le fait la Nature [10,11]. C'est la première voie qui va nous intéresser dans cette thèse.

Le dioxyde de carbone est peu utilisé dans des applications industrielles car cela reste une molécule de faible réactivité [1]. Des recherches doivent ainsi encore être effectuées afin d'identifier ses activations potentielles. Peu de réactions impliquant CO₂ sont faisables thermodynamiquement. Une approche très prometteuse permettant de favoriser son activation est sa coordination à des complexes de métaux de transition [1-5]. En effet, la coordination de CO₂ à des centres métalliques diminue l'énergie d'activation nécessaire à la réalisation de nombreuses réactions catalytiques. Il devient ainsi possible de transformer cette molécule « inerte » en produits chimiques utiles.

Ces dernières années, les avancées de la recherche en chimie organométallique ont présenté de nouveaux types de réactivité entre CO₂ et des complexes organométalliques de lanthanides et d'actinides à faible valence tels que le samarium II [12-15] et l'uranium III [16-25]. Ces métaux ont la capacité de réduire aisément CO₂ et de le transformer en d'autres espèces chimiques, tels que des oxalates ou des carbonates. Les expériences se sont aussi focalisées sur des molécules analogues, telles que COS, le sulfure de carbonyle [12,26], et CS₂, le sulfure de carbone [27-30], souvent dans un but purement académique. La connaissance de la réactivité de ces espèces permet d'élaborer de nouvelles stratégies de réactions catalytiques utiles pour l'industrie chimique à plus ou moins long terme.

Dans ce chapitre, des réactions entre des complexes organométalliques d'uranium III et CO₂, COS, CS₂, et autres hétéroallènes sont étudiées de manière théorique. Dans un premier temps, les petites molécules étudiées dans ce chapitre sont présentées, ainsi que leurs interactions avec des complexes monomériques d'uranium III. Les réactions étudiées impliquant des systèmes très volumineux, il sera nécessaire de proposer une méthode permettant d'estimer l'oxydation des complexes métalliques à l'aide d'un pseudopotentiel relativiste à grand cœur. La seconde partie présentera une chronologie des réactions observées entre des complexes d'uranium III et CO₂ ou autres molécules analogues. Parmi ces différentes études, les plus importantes seront rationalisées par des calculs DFT. Il s'agit des réactions observées par les groupes de Richard A. Andersen en 1986 [26-27], de Karsten Meyer en 2010 [22] et de F. Geoffrey N. Cloke en 2009 [21].

III.1. Etude préliminaire

III.1.1. Présentation des molécules à activer

Le dioxyde de carbone et ses anions

Le dioxyde de carbone est une molécule à 16 électrons de valence, de formule CO₂, linéaire dans son état électronique fondamental et appartenant au groupe de symétrie $D_{\infty h}$ [31]. Son optimisation conduit à un angle de 180° et deux liaisons C-O de 1,16 Å (1,16 Å expérimentalement [32-37]). L'atome de carbone est hybridé sp, d'où une liaison plus courte que les liaisons C(sp²)-O observées par exemple dans les cétones. C'est une molécule globalement apolaire, présentant deux liaisons polaires (charges partielles de -0,52 pour les atomes d'oxygène et de +1,04 pour l'atome de carbone). Le carbone possède ainsi un caractère acide de Lewis et est un centre électrophile, tandis que les oxygènes ont un caractère basique de Lewis et sont des centres nucléophiles. La plupart des réactions catalytiques impliquant CO₂ requièrent une activation acide-base simultanée, avec à la fois l'atome de carbone et l'un des atomes d'oxygène impliqués dans l'interaction avec le centre métallique [1]. Le diagramme orbitalaire HOMO-LUMO calculé pour CO₂ est présenté dans la figure 1. Il existe donc deux orbitales HOMO dégénérées de symétrie $1\pi_g$ [38] et deux orbitales LUMO dégénérées de symétrie $2\pi_u$ [39]. Si un électron est ajouté à la molécule afin de former le radical anion CO₂^{•-}, l'angle O-C-O doit se couder afin d'abaisser l'énergie de l'une des deux orbitales LUMO et ainsi stabiliser l'électron supplémentaire.

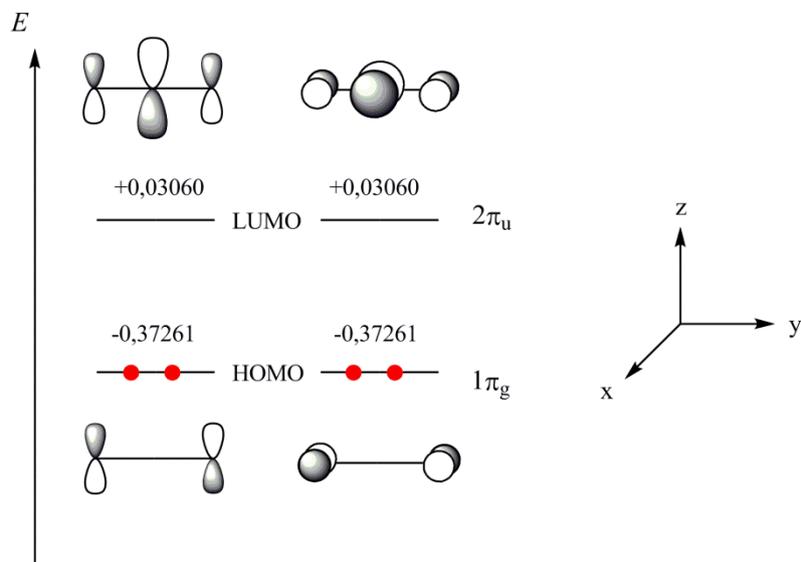


Figure 1. Diagramme orbitalaire HOMO-LUMO calculé pour CO_2 . L'énergie est donnée en u.a.

En effet le radical anion a été optimisé et l'angle passe de 180° à 134° . Les distances C-O s'allongent jusqu'à $1,25 \text{ \AA}$, ce qui est cohérent avec l'occupation d'une orbitale antiliante π^* . Les charges partielles deviennent alors $-0,77$ pour les oxygènes et $+0,53$ pour le carbone central. Le diagramme HOMO-LUMO de $\text{CO}_2^{\cdot-}$ est présenté dans la figure 2.

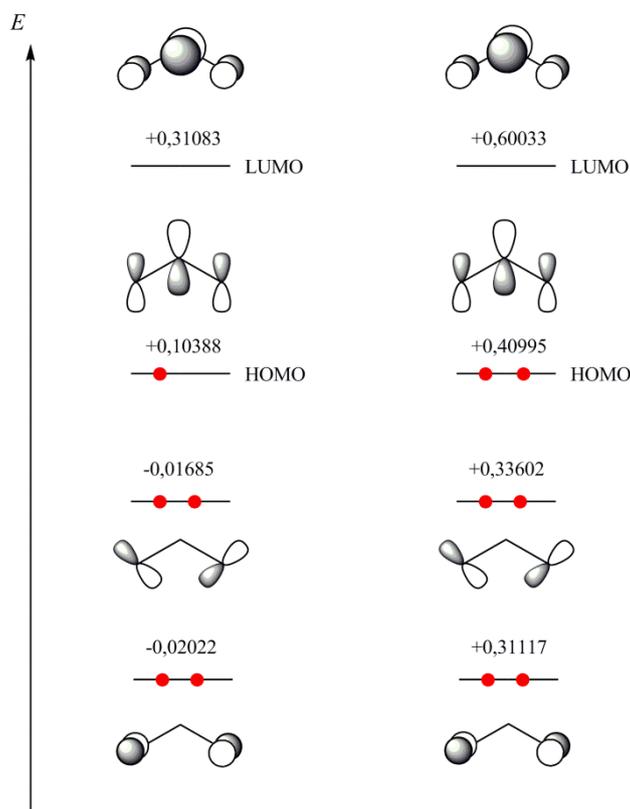


Figure 2. Diagrammes HOMO-LUMO du radical anion $\text{CO}_2^{\cdot-}$ (gauche) et du dianion CO_2^{2-} (droite). Les énergies sont données en u.a.

Le dianion CO_2^{2-} a été optimisé à la fois dans son état de spin singulet et triplet. Le premier est plus stable de 47,6 kcal/mol et sera le seul considéré. Puisqu'un électron est ajouté dans l'orbitale antiliante π^* la plus basse, la molécule a tendance à se couder encore plus (115°) et les liaisons C-O s'allongent encore (1,34 Å). Les charges partielles deviennent $-1,01$ pour les oxygènes et $+0,02$ pour le carbone central. Le diagramme orbitalaire HOMO-LUMO de CO_2^{2-} est présenté dans la figure 2.

Le sulfure de carbone et ses anions

Le sulfure de carbone est une molécule à 16 électrons de valence de formule CS_2 , linéaire dans son état électronique fondamental et appartenant au groupe de symétrie $D_{\infty h}$. Son optimisation conduit à un angle de 180° et deux liaisons C-S de 1,57 Å (1,56 Å expérimentalement [32-37]). L'atome de carbone est hybridé sp, d'où une liaison plus courte que les liaisons $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-S}$ observées par exemple dans les thiocétones. C'est une molécule globalement apolaire, présentant deux liaisons polaires (charges partielles de $+0,23$ pour les atomes de soufre et de $-0,46$ pour l'atome de carbone). Contrairement à ce qui est observé dans CO_2 , le carbone possède donc un caractère basique de Lewis et est un centre nucléophile, alors que les soufres ont un caractère légèrement acide de Lewis et sont des centres électrophiles. Le diagramme orbitalaire HOMO-LUMO calculé pour CS_2 est complètement analogue à celui de CO_2 mais présente un gap HOMO-LUMO plus faible (0,205 u.a. contre 0,403 u.a. pour CO_2), suggérant une occupation plus aisée des orbitales LUMO.

Le radical anion $\text{CS}_2^{\cdot-}$ a été optimisé. Il présente un angle de 141° et des distances C-S de 1,66 Å. Les charges partielles deviennent alors $-0,25$ pour les soufres et $-0,50$ pour le carbone central. Le dianion CS_2^{2-} présente quant à lui deux distances C-S de 1,77 Å et un angle de 115° . Les charges partielles deviennent alors $-0,68$ pour les soufres et $-0,64$ pour le carbone central. Ce sont bien entendu les atomes de soufre qui captent le plus de densité électronique et dont la charge diminue le plus puisque les orbitales 3p ont un poids plus important que l'orbitale 2p du carbone.

Le sulfure de carbonyle et ses anions.

Le sulfure de carbonyle est une molécule à 16 électrons de valence, de formule COS, linéaire dans son état électronique fondamental et appartenant au groupe de symétrie $C_{\infty v}$. Son optimisation conduit à un angle O-C-S de 180° , une liaison C-O de 1,16 Å (identique à la

liaison C-O de CO₂) et une liaison C-S de 1,57 Å (identique à la liaison C-S de CS₂) (1,16 Å et 1,56 Å expérimentalement [32-37]). C'est une molécule polaire, présentant deux liaisons polaires non équivalentes (charge partielle de -0,42 pour l'oxygène, +0,04 pour le soufre et de +0,38 pour l'atome de carbone). Le carbone possède ainsi un caractère acide de Lewis comme pour CO₂ et peut être vu comme un centre électrophile, alors que l'oxygène a un caractère basique de Lewis et est un centre nucléophile. Le diagramme orbitalaire HOMO-LUMO calculé pour COS est analogue à celui de CO₂, à la différence que les tailles des orbitales atomiques 2p et 3p respectivement de l'oxygène et du soufre sont différentes. Les orbitales 3p ont une extension spatiale plus importante. Le gap HOMO-LUMO vaut 0,272 u.a., intermédiaire entre CO₂ et CS₂.

Le radical anion COS⁻ présente un angle de 134°, une distance C-O de 1,21 Å et une distance C-S de 1,75 Å. Les charges partielles deviennent alors -0,61 pour l'oxygène, -0,57 pour le soufre et +0,18 pour le carbone. Le dianion COS²⁻ a aussi été optimisé. Le calcul mène à sa dissociation et forme CO et le dianion S²⁻. Il suffit donc de placer deux électrons dans une orbitale π* de COS pour induire la rupture de la liaison C-S et former le monoxyde de carbone.

Un résumé des paramètres géométriques et des charges NPA de CO₂, CS₂, COS et leurs anions est présenté dans le tableau 1.

	d(C-O)	d(C-S)	Angle	q[O]	q[S]	q[C]
CO ₂	1,16	-	180	-0,52	-	+1,04
CO ₂ ⁻	1,25	-	134	-0,77	-	+0,53
CO ₂ ²⁻	1,34	-	115	-1,01	-	+0,02
CS ₂	-	1,57	180	-	+0,23	-0,46
CS ₂ ⁻	-	1,66	141	-	-0,25	-0,50
CS ₂ ²⁻	-	1,77	115	-	-0,68	-0,64
COS	1,16	1,57	180	-0,42	+0,04	+0,38
COS ⁻	1,21	1,75	134	-0,61	-0,57	+0,18
COS ²⁻	-	-	-	-	-	-

Tableau 1. Paramètres géométriques et charges NPA de CO₂, CS₂, COS et leurs anions.

Données énergétiques de CO₂, CS₂ et COS.

Certaines propriétés énergétiques issues de la littérature concernant CO₂, CS₂ et COS sont présentées dans le tableau 2 [32,38,40-51]. Les valeurs des potentiels d'ionisation et des affinités électroniques montrent que CS₂ est comparativement meilleur σ -donneur (plus faible potentiel d'ionisation) et meilleur π -accepteur (plus grande affinité électronique) que CO₂ et COS. La faible énergie de liaison de la liaison C-S de COS montre que cette molécule peut être un bon agent de carbonylation en présence d'une espèce thiophilique capable de capter l'atome de soufre. De nombreux exemples de la littérature en attestent [52-55]. Ceci explique la dissociation de l'anion COS²⁻ en CO et S²⁻ : la simple occupation de l'orbitale LUMO de COS par deux électrons suffit à rompre la liaison C-S. On pourra donc s'attendre à une carbonylation facile de COS à partir de sa simple coordination à un centre métallique capable d'un fort transfert de charge. La liaison C-S plus forte de CS₂ est moins susceptible de se rompre à partir d'une simple coordination à un métal.

	CO ₂	CS ₂	COS
Energie de liaison (kcal/mol)	125,8	102,9	72,0 (OC-S) 157,0 (O-CS)
Potentiel d'ionisation (eV)	13,78	10,09	11,20
Affinité électronique (eV)	-0,60	1,00	0,46

Tableau 2. Energies de liaison, potentiels d'ionisation et affinités électroniques de CO₂, CS₂ et COS rapportés dans la littérature.

L'azoture de phényle et ses anions.

L'azoture de phényle est une molécule isolobale à CO₂ de formule PhN₃. En effet, sa formule présente un azote central chargé positivement, équivalent au carbone dans CO₂, un azote terminal chargé négativement, équivalent à un oxygène de CO₂, et enfin un groupe Ph-N, équivalent au second oxygène de CO₂. Son optimisation amène à la géométrie présentée dans la figure 3. Les charges partielles calculées y sont également présentées. Le diagramme HOMO-LUMO calculé est présenté dans la figure 4. La présence du cycle aromatique brise la symétrie de la molécule par rapport à CO₂, d'où l'absence d'orbitales dégénérées. Les orbitales HOMO et LUMO sont néanmoins équivalentes à celles de CO₂, en dehors du fait que des contributions du cycle aromatique apparaissent pour la HOMO et que les trois orbitales p impliquées dans la LUMO ont la même extension spatiale. Les géométries et

charges du monoanion sont aussi présentées dans la figure 3. Il est important de noter que l'optimisation du dianion PhN_3^{2-} mène à la dissociation de la molécule en PhN^{2-} et N_2 . Comme pour COS, il suffit d'occuper doublement l'orbitale LUMO π^* pour rompre une liaison N-N et former la très stable molécule de diazote.

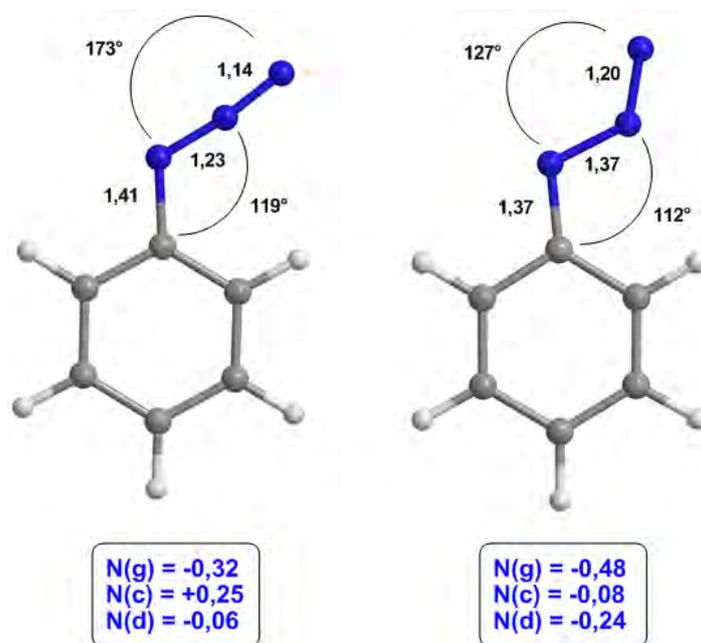


Figure 3. Géométries et charges NPA de PhN_3 (gauche) et du radical anion $\text{PhN}_3^{\cdot-}$ (droite). N(g) est l'azote de gauche sur chaque structure, N(c) est l'azote du centre et N(d) est l'azote de droite.

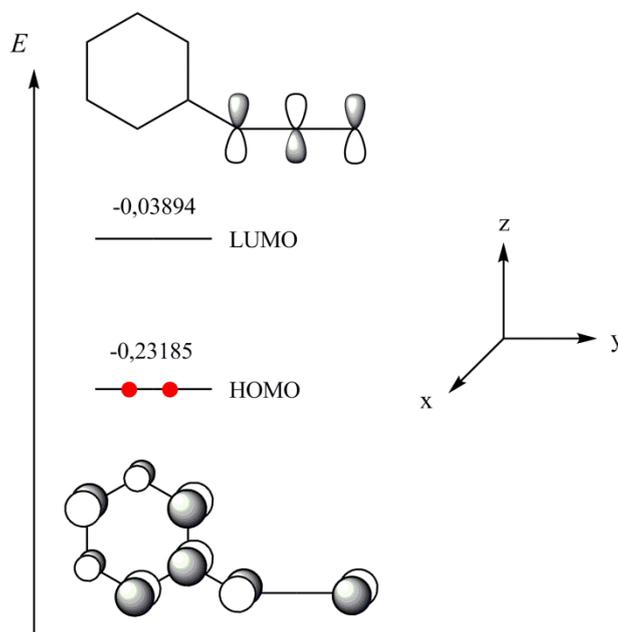


Figure 4. Diagramme HOMO-LUMO de PhN_3 . Les énergies sont données en u.a.

L'isocyanate de phényle.

L'isocyanate de phényle est aussi une molécule isolobale à CO_2 de formule PhNCO . Son optimisation mène à la géométrie présentée dans la figure 5. Le diagramme HOMO-LUMO calculé est équivalent à celui calculé pour PhN_3 . Les géométries des anions sont aussi présentées dans la figure 5.

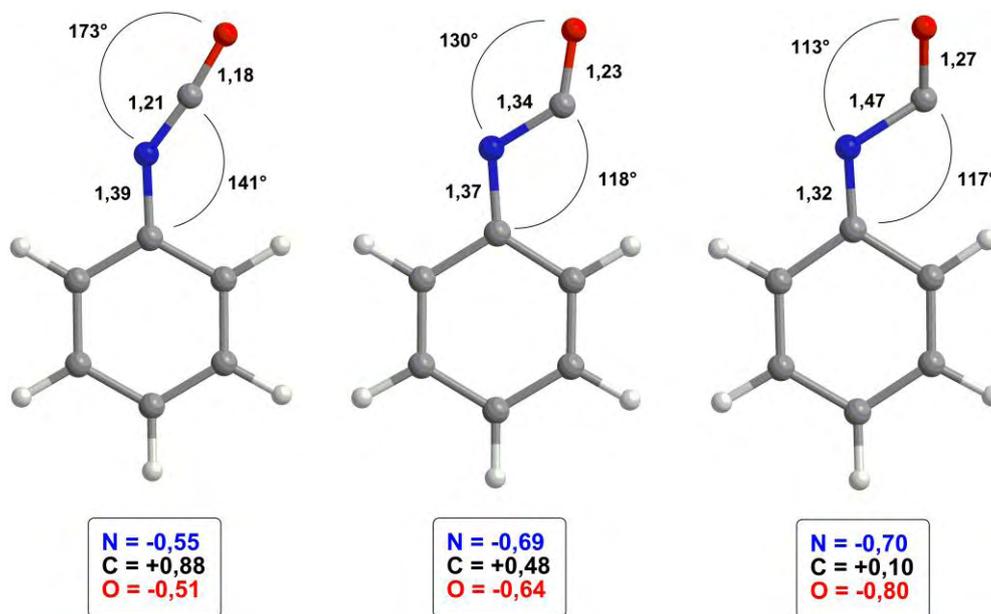


Figure 5. Géométries et charges NPA de PhNCO (gauche), du radical anion $\text{PhNCO}^{\bullet-}$ (centre) et du dianion PhNCO^{2-} (droite).

III.1.2. Modes de coordination des molécules à activer : monomères

III.1.2.1. Le dioxyde de carbone

Initialement perçu comme un ligand pauvre, il est aujourd'hui évident que le dioxyde de carbone présente plusieurs sites de coordination et une grande variété de modes de coordination [1-6]. En effet, comme dit précédemment, les oxygènes peuvent interagir avec un métal en tant que bases de Lewis, le carbone central peut interagir en tant qu'acide de Lewis et les doubles liaisons $\text{C}=\text{O}$ contiennent des électrons π capables d'interagir avec les orbitales de type d et f des métaux de transition, lanthanides et actinides. Quand les orbitales LUMO deviennent occupées, l'état de plus basse énergie correspond à une géométrie coudée de CO_2 . Une interaction entre un métal et CO_2 impliquant un transfert de charge vers CO_2 induit donc forcément une perte de linéarité. Les quatre principaux modes de coordination de CO_2 décrits dans la littérature sont présentés dans la figure 6 [1-6].

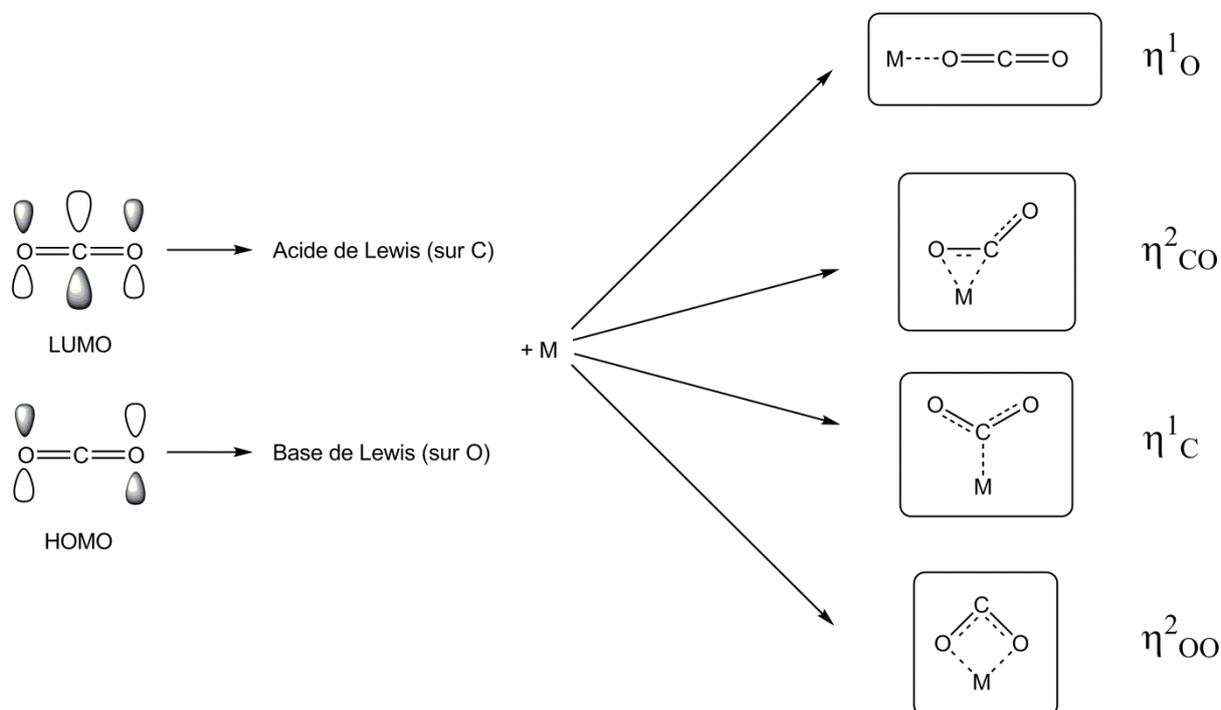


Figure 6. Quatre principaux modes de coordination de CO_2 rapportés dans la littérature.

Un complexe organométallique modèle d'uranium III a été choisi afin d'étudier comparativement ces modes de coordination avec CO_2 . Il s'agit du complexe $[(\text{COT})(\text{Cp})\text{U}^{\text{III}}]$. Les calculs ont été réalisés avec le pseudopotentiel à petit cœur puisqu'il s'agit de monomères à petits ligands. Les complexes ont été optimisés avec deux multiplicités de spin distinctes : 4 et 2. L'état quadruplet peut correspondre à deux situations : celle où la coordination de CO_2 n'implique pas de transfert de charge du métal vers CO_2 , il s'agit alors d'une interaction entre CO_2 neutre et le complexe d'uranium III (qui, rappelons-le, possède 3 électrons non appariés dans ses orbitales 5f) et celle où la coordination implique un transfert de charge du métal vers CO_2 . Dans ce second cas, l'uranium III est oxydé en uranium IV et le CO_2 est réduit en $\text{CO}_2^{\cdot-}$. La multiplicité de spin ne varie pas car il y a toujours 3 électrons non appariés (2 dans les orbitales 5f de U(IV) et 1 dans le radical anion, tous dans l'état de spin α). L'état doublet peut lui aussi correspondre à deux situations : celle où une double oxydation du métal s'est produite (oxydation de l'uranium III en uranium V, qui possède 1 électron dans les orbitales 5f, d'où l'état doublet) et où CO_2 a été doublement réduit en CO_2^{2-} (qui est intrinsèquement une espèce singulet), et celle où l'uranium III est oxydé en uranium IV et CO_2 est réduit en $\text{CO}_2^{\cdot-}$, avec un électron d'état de spin β pour la partie $\text{CO}_2^{\cdot-}$. Les quatre situations sont résumées dans la figure 7.

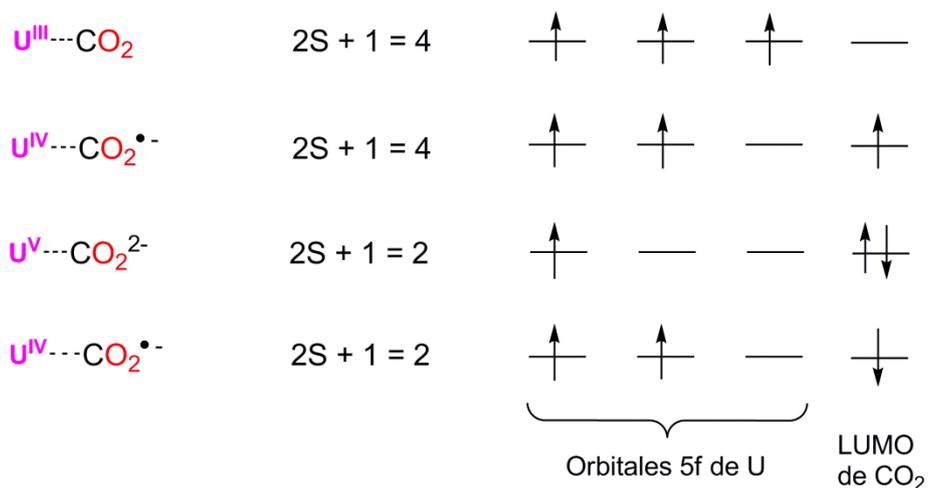


Figure 7. Quatre situations électroniques possibles suite à la coordination de CO_2 sur un complexe d'uranium III.

Mode de coordination η^1O

Ce mode de coordination est de nature électrostatique : il s'agit d'une interaction entre le centre métallique chargé positivement et un des oxygènes de CO_2 chargé négativement. Aucun transfert de charge n'a lieu. Ce mode n'a jamais été identifié par diffraction des rayons X dans la littérature, mais l'a cependant été par des méthodes spectroscopiques et théoriques pour le complexe $[Cu(CO_2)]$ [56]. L'adduit optimisé avec notre complexe modèle pour ce mode de coordination est plus stable dans son état quadruplet que dans son état doublet. La géométrie de cet adduit présente une molécule de CO_2 inchangée par rapport à CO_2 libre (liaisons C-O de 1,16 Å et angle de 179°) et une longue distance U-O de 2,93 Å. L'analyse NBO montre qu'il s'agit bien d'un uranium III en interaction avec un oxygène de CO_2 neutre. La formation de cet adduit est endergonique de +4,7 kcal/mol par rapport à $[(COT)(Cp)U^{III}]$ et CO_2 . L'interaction électrostatique est donc faible et ne compense pas totalement la perte d'entropie liée à la formation de l'adduit.

Mode de coordination η^2CO

Ce mode de coordination est le plus couramment observé expérimentalement. Le premier complexe de ce type dont la structure a été caractérisée est $[(PCy_3)_2Ni(CO_2)]$ [57]. Plus tard, $[(PMe_3)_4Fe(CO_2)]$ fut identifié [58], ainsi que d'autres complexes de Nb et Mo [59-61]. Notre complexe modèle dans ce mode de coordination est plus stable dans son état quadruplet que dans son état doublet. Sa géométrie est présentée dans la figure 8. Elle présente deux liaisons C-O non équivalentes : 1,25 Å pour la liaison en interaction avec l'uranium (égal à la distance

C-O dans $\text{CO}_2^{\cdot-}$) et 1,20 Å pour celle pointant vers l'opposé du métal. L'angle O-C-O est de 144° , ce qui se rapproche mais n'atteint pas sa valeur dans $\text{CO}_2^{\cdot-}$ (134°).

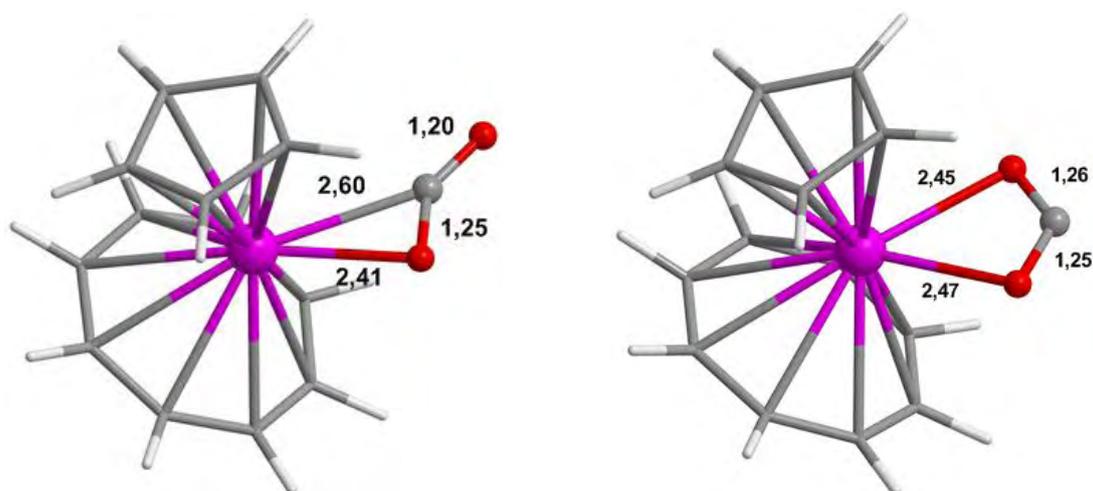


Figure 8. Structures optimisées des complexes $[(\text{COT})(\text{Cp})\text{U}(\text{CO}_2)]$ pour les modes de coordination $\eta^2\text{CO}$ (gauche) et $\eta^2\text{OO}$ (droite).

Dans la littérature, ce mode de coordination est décrit par deux processus électroniques: une donation électronique d'une orbitale π de CO_2 vers une orbitale vacante d_z^2 du métal et une rétrodonation de la part d'une orbitale d_{xy} du métal vers une orbitale vacante π^* de CO_2 [1-6]. Ce processus est équivalent au modèle de Dewar-Chatt-Duncanson pour la description de l'interaction entre les métaux et les alcènes [62-64]. Dans notre calcul, les analyses NBO et orbitaire concordent sur le fait que deux électrons célibataires sont placés dans deux orbitales 5f pures de l'uranium, le dernier se situant dans une orbitale moléculaire issue de l'interaction entre l'orbitale π^* de CO_2 et une orbitale hybride 6d-5f de l'uranium. Une visualisation de cette orbitale est présentée dans la figure 9. Ce complexe ne peut donc pas être décrit par le modèle Dewar-Chatt-Duncanson comme c'est le cas pour les métaux de transition, mais plutôt par un transfert de charge de l'uranium vers l'orbitale π^* de CO_2 . La formation de ce complexe est endergonique de +8,3 kcal/mol. Il ne s'agit donc pas d'une coordination très favorable. Ceci peut être expliqué par la rupture difficile des liaisons inertes C=O, même si l'oxydation de U^{III} vers U^{IV} et la formation d'une interaction U-O sont des processus favorables thermodynamiquement.

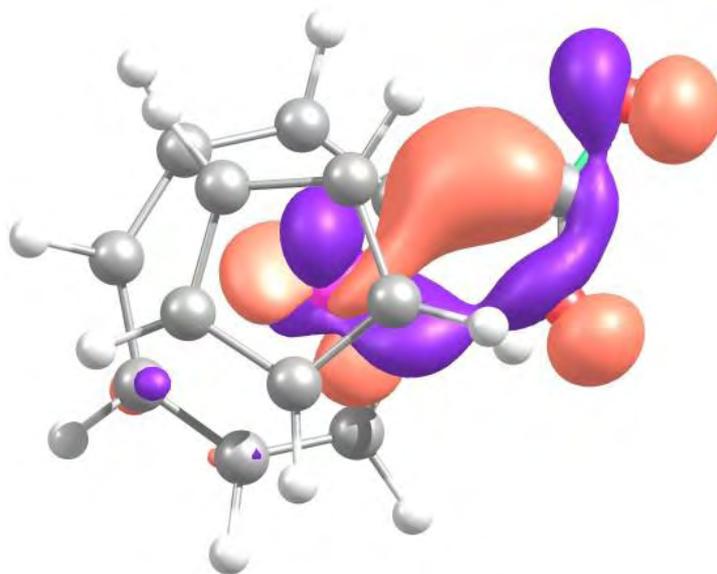


Figure 9. Orbitale HOMO de [(COT)(Cp)U(CO₂)] dans le mode de coordination $\eta^2\text{CO}$.

Mode de coordination $\eta^1\text{C}$

Ce mode de coordination est décrit dans la littérature comme résultant d'un fort transfert de charge entre l'orbitale d_{z^2} d'un métal et l'orbitale antiliante π^* de CO₂ [1-6]. Il est donc préféré pour les métaux riches et peut être facilité par des interactions faibles entre les oxygènes de CO₂ et des acides de Lewis localisés dans la sphère de coordination du métal. Dans le cas de notre complexe, l'optimisation d'un tel adduit mène au mode de coordination $\eta^2\text{CO}$.

Mode de coordination $\eta^2\text{OO}$

Le dernier mode de coordination peut être décrit comme un complexe carboxylate, avec une liaison ionique M^+CO_2^- et peut être rencontré dans le cas des alcalins ou des alcalino-terreux ainsi que dans l'adsorption de CO₂ sur des surfaces métalliques [1]. Le système a été optimisé et est calculé un peu plus stable dans son état doublet. Sa géométrie est présentée dans la figure 8. Les liaisons C-O sont assez longues (1,26 Å et 1,25 Å) et l'angle O-C-O est de 127°, ce qui est proche des paramètres de CO₂⁻. Néanmoins, les analyses d'orbitales et NBO montrent que le principal processus électronique est un double transfert de charge de l'uranium vers CO₂, avec le passage concomitant de U^{III} vers U^V. En effet, l'électron célibataire se trouve dans une orbitale 5f pure tandis que 2 électrons sont appariés sur l'orbitale π^* de CO₂ sans interaction avec le métal. Ce double transfert augmente les charges négatives des oxygènes de CO₂ et favorise ainsi les interactions électrostatiques U-O. La formation de cet adduit est endergonique de +11,2 kcal/mol.

III.1.2.2. Le sulfure de carbone

Mode de coordination $\eta^1\text{S}$

Nous ne nous attendions pas à obtenir un adduit favorable avec un tel mode de coordination puisque l'atome de soufre dans CS_2 est chargé positivement. Un adduit est néanmoins trouvé, avec une distance U-S très longue de 3,16 Å. La molécule de CS_2 y est inchangée. La formation de cet adduit est calculée endergonique de +4,6 kcal/mol.

Mode de coordination $\eta^2\text{CS}$

Il s'agit du mode de coordination le plus courant pour les complexes de CS_2 . Ceci est dû au fait que la rétrodonation vers l'orbitale π^* de CS_2 est forte grâce à l'interaction entre le métal et la liaison C-S (n'oublions pas que CS_2 possède un caractère π -accepteur plus fort que CO_2). Divers complexes tels que $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CS}_2)(\text{PMe}_3)]$ [65], $[(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{CS}_2)]$ [52] ou $[\text{CpCo}(\text{PPh}_3)(\text{CS}_2)]$ [66] présentent ce mode de coordination. Dans le cas de notre complexe modèle, l'état de spin quadruplet mène à la structure la plus stable, dont la géométrie est présentée dans la figure 10.

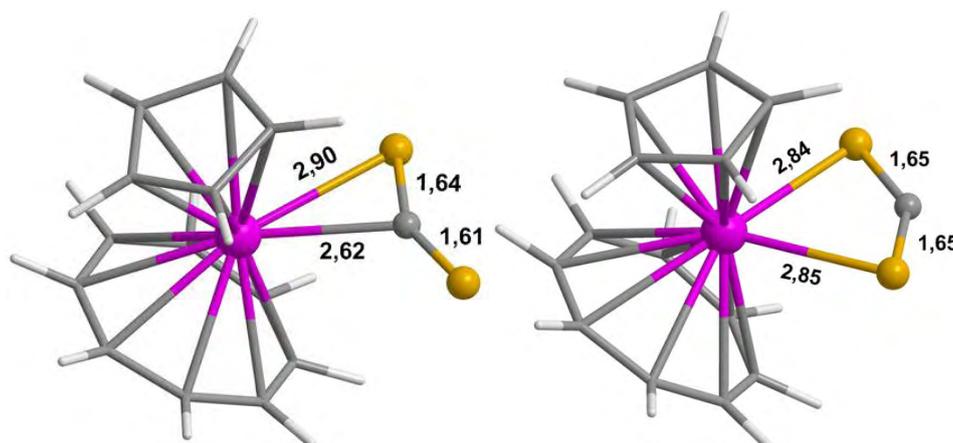


Figure 10. Structures optimisées des complexes $[(\text{COT})(\text{Cp})\text{U}(\text{CS}_2)]$ pour les modes de coordination $\eta^2\text{CS}$ (gauche) et $\eta^2\text{SS}$ (droite).

La structure est analogue à celle trouvée pour CO_2 , avec deux liaisons C-S non équivalentes (1,64 Å et 1,61 Å, rappelant $\text{CS}_2^{\cdot-}$) et un angle S-C-S de 156° , ce qui est plus élevé que $\text{CS}_2^{\cdot-}$ (141°). L'analyse orbitale montre que la situation est la même que pour CO_2 , c'est-à-dire que le principal processus électronique est un transfert de charge de l'uranium vers CS_2 . La formation de ce complexe est exergonique de -3,9 kcal/mol. Cette différence avec CO_2 (+8,3 kcal/mol) est due au fait que les liaisons C-S de CS_2 sont moins fortes que les liaisons C-O de

CO₂ et que son caractère π -accepteur est plus prononcé, ce qui rend plus favorable un transfert de charge vers CS₂ que vers CO₂.

Mode de coordination $\eta^1\text{C}$

Comme pour CO₂, l'optimisation de ce mode de coordination mène à la formation du complexe précédent $\eta^2\text{CS}$. Théoriquement, un tel complexe aurait pu être stabilisé grâce à la charge négative du carbone dans CS₂, mais il semble préférable de former une interaction entre le métal et une liaison C-S afin de favoriser le transfert de charge vers CS₂. Quelques complexes présentant ce mode de coordination ont néanmoins été reportés dans la littérature, par exemple [CpFe(CO)₂(CS₂)] [67].

Mode de coordination $\eta^2\text{SS}$

Le complexe dans ce mode de coordination n'a pas été trouvé avec une multiplicité de spin égale à 4. L'optimisation mène alors à la formation du mode $\eta^2\text{CS}$. Dans l'état doublet, le mode $\eta^2\text{SS}$ est optimisé. Ceci peut être expliqué par le fait que les atomes de soufre ne sont suffisamment chargés négativement pour maintenir des interactions U-S que dans le cas d'un double transfert de charge de l'uranium vers CS₂. En effet, une analyse orbitale montre un double transfert de charge et donc une double oxydation de U^{III} vers U^V. La géométrie du complexe est présentée dans la figure 10. Sa formation est endergonique de +0,5 kcal/mol.

III.1.2.3. Le sulfure de carbonyle.

Modes de coordination $\eta^1\text{S}$ et $\eta^1\text{O}$

Les adduits optimisés dans ces deux modes de coordination sont trouvés bien plus stables dans leurs états quadruplets que dans leurs états doublets. En effet, il s'agit, comme pour CO₂ et CS₂, d'interactions faibles entre COS et un uranium III. Leurs formations sont endergoniques de +5,3 kcal/mol pour $\eta^1\text{O}$ et de +6,4 kcal/mol pour $\eta^1\text{S}$. Cette faible différence énergétique entre les deux adduits prouve à quel point l'interaction entre le substrat et le centre métallique est faible. En effet, si l'interaction électrostatique était forte, l'adduit $\eta^1\text{O}$ serait trouvé bien plus stable que l'adduit $\eta^1\text{S}$.

Modes de coordination $\eta^2\text{CS}$ et $\eta^2\text{CO}$

Dans la littérature, le mode $\eta^2\text{CO}$ n'a jamais été identifié pour COS, alors que le mode $\eta^2\text{CS}$ est le plus courant. Des complexes tels que $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{V}(\text{COS})]$ [68], $[(\text{PMe}_3)_4\text{ReH}(\text{COS})]$ [69] ou $[(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2\text{Ru}(\text{COS})]$ [52] présentent ce mode de coordination. La préférence pour ce mode est expliquée par un meilleur transfert de charge vers la π^* de COS lorsque la liaison C-S est en interaction avec le métal. En effet, les poids des orbitales p de l'orbitale π^* sont plus importants sur le soufre que sur l'oxygène. Dans le cas de notre complexe modèle et dans l'état de spin quadruplet, le mode $\eta^2\text{CS}$ est trouvé plus favorable que $\eta^2\text{CO}$ de seulement 2,1 kcal/mol. Sa géométrie est présentée dans la figure 11. Une analyse orbitalaire montre qu'il s'agit, comme pour CO_2 et CS_2 , d'un transfert de charge de l'uranium vers COS. Sa formation est endergonique de +3,1 kcal/mol par rapport à $[(\text{COT})(\text{Cp})\text{U}^{\text{III}}]$ et COS, ce qui est compris entre les valeurs trouvées pour CO_2 et CS_2 . Ceci est cohérent avec le fait que COS possède une affinité électronique plus importante que CO_2 mais moins que CS_2 .

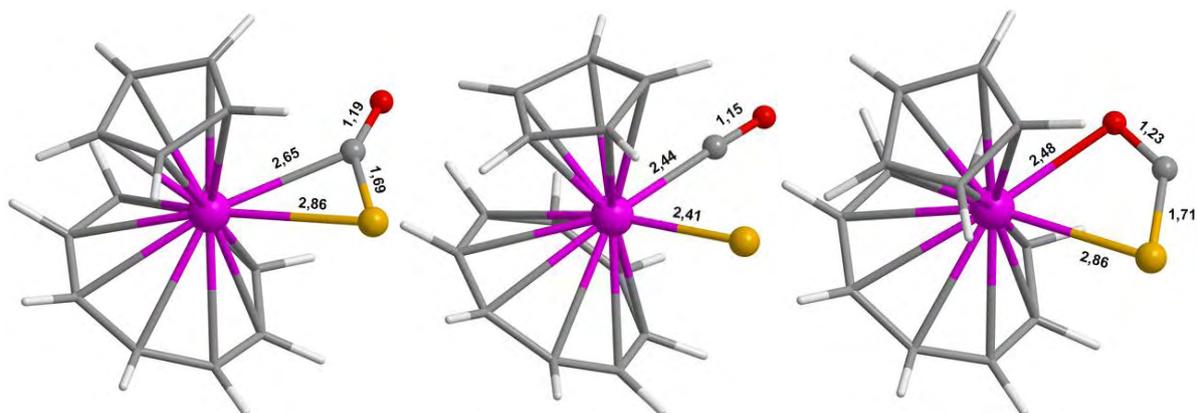


Figure 11. Structures optimisées des complexes $[(\text{COT})(\text{Cp})\text{U}(\text{COS})]$ pour les modes de coordination $\eta^2\text{CS}$ (gauche) et $\eta^2\text{OS}$ (droite), et du complexe $[(\text{COT})(\text{Cp})\text{U}(\text{CO})(\text{S})]$ (centre).

Il est important de remarquer que le complexe $\eta^2\text{CS}$ mène à la rupture de la liaison C-S s'il est optimisé dans l'état de spin doublet. Le groupe sulfido S^{2-} est formé ainsi que la molécule CO qui reste coordonnée au métal par l'atome de carbone. L'uranium subit donc une double oxydation et passe de U^{III} à U^{V} . La géométrie de ce complexe est présentée dans la figure 11. Sa formation est exergonique de -5,5 kcal/mol par rapport aux réactifs séparés. Ceci est cohérent avec l'étude préliminaire sur COS, qui montre que l'optimisation du dianion COS^{2-} mène à la rupture de la liaison C-S. Ainsi, une simple coordination de COS à un atome d'uranium, grâce à un double transfert de charge, mène directement à la formation de CO et d'un groupement sulfido.

Mode de coordination $\eta^1\text{C}$

Comme pour CO_2 et CS_2 , l'optimisation de ce mode de coordination mène à la formation du complexe $\eta^2\text{CS}$.

Mode de coordination $\eta^2\text{OS}$

L'adduit présentant ce mode de coordination est plus stable dans son état doublet. Comme pour CO_2 et CS_2 , il s'agit d'un double transfert de charge de l'uranium vers COS. La géométrie de l'adduit est présentée dans la figure 11. La formation de ce complexe est endergonique de +6,5 kcal/mol, ce qui est intermédiaire entre les formations des complexes $\eta^2\text{-OO}$ (+11,2 kcal/mol) et $\eta^2\text{-SS}$ (+0,5 kcal/mol) avec CO_2 et COS respectivement.

Un récapitulatif des énergies de formation calculées pour les divers complexes de CO_2 , CS_2 et COS est présenté dans le tableau 3. Globalement, les énergies suivent l'ordre d'affinité électronique des trois molécules puisque leurs coordinations impliquent systématiquement des transferts de charge de la part de l'uranium. Il est ainsi plus simple de former un complexe de coordination de CS_2 que de COS, et plus simple de former un complexe de COS que de CO_2 . De plus, le mode de coordination $\eta^1\text{-O}$ (ou $\eta^1\text{-S}$) correspond à un uranium III, le mode $\eta^2\text{-CO}$ (ou $\eta^2\text{-CS}$) à un uranium IV et le mode $\eta^2\text{-OO}$ (ou $\eta^2\text{-SS}$ ou $\eta^2\text{-OS}$) à un uranium V.

	CO_2	CS_2	COS
$\eta^1\text{-O}$	+4,7	-	+5,3
$\eta^2\text{-CO}$	+8,3	-	+5,2
$\eta^2\text{-OO}$	+11,2	-	-
$\eta^1\text{-S}$	-	+4,6	+6,4
$\eta^2\text{-CS}$	-	-3,9	+3,1
$\eta^2\text{-SS}$	-	+0,5	-
$\eta^2\text{-OS}$	-	-	+6,5

Tableau 3. Energies de Gibbs de formation des complexes de coordination de CO_2 , CS_2 et COS avec $[(\text{COT})(\text{Cp})\text{U}^{\text{III}}]$ avec plusieurs modes de coordination.

III.1.3. Dimères : le problème de l'oxydation

Le dioxyde de carbone

La réaction entre un complexe d'uranium III et CO_2 peut aussi mener à la formation d'un dimère d'uranium IV pour lequel CO_2 a été réduit en CO_2^{2-} . A cause de la taille d'un tel système, il est impossible d'optimiser un dimère d'uranium IV en utilisant le pseudopotentiel

relativiste à petit cœur pour décrire les atomes d'uranium. Nous avons donc réalisé l'optimisation avec le pseudopotentiel relativiste à grand cœur. Puisque les deux centres métalliques deviennent des pseudo-couches fermées, deux états de spin sont possibles pour ce complexe dinucléaire : singulet (les deux électrons de CO_2^{2-} sont appariés) et triplet. L'état singulet est trouvé beaucoup plus stable que l'état triplet de 46,8 kcal/mol. Sa géométrie est présentée dans la figure 12. Elle présente de longues distances C-O de 1,27 et 1,34 Å et un angle O-C-O de 116° , rappelant le dianion CO_2^{2-} . Les charges NPA calculées pour ce complexe sont +1,76 pour l'uranium en interaction avec le carbone, +1,90 pour l'autre uranium, +0,46 pour le carbone, -0,78 pour l'oxygène pontant et -0,71 pour l'autre oxygène.

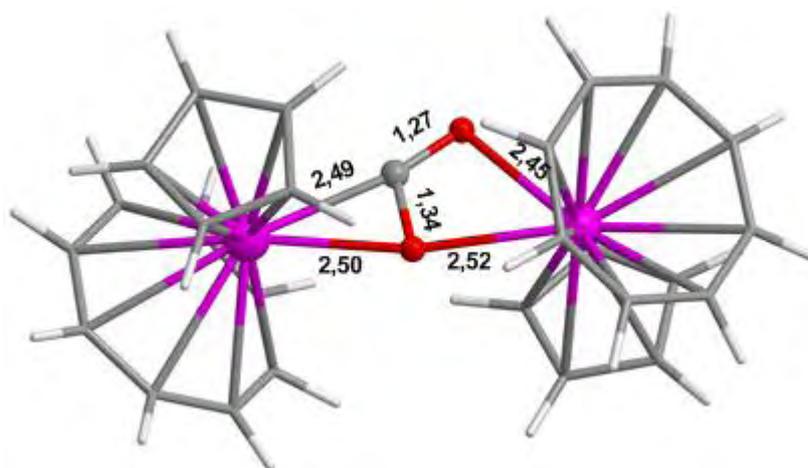


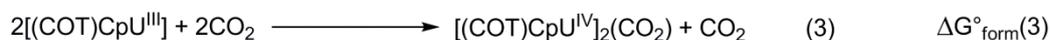
Figure 12. Structure optimisée du complexe $[(\text{COT})\text{CpU}^{\text{IV}}]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-CO}_2)$.

Un problème se pose concernant l'estimation de l'énergie de formation de ce dimère. En effet, l'équation chimique qui nous intéresse implique deux complexes d'uranium III et CO_2 réagissant ensemble pour former le dimère d'uranium IV :



Or, le dimère d'uranium a été optimisé avec le pseudopotentiel relativiste à grand cœur adapté au degré d'oxydation IV. Ce pseudopotentiel ne peut pas être utilisé pour optimiser le réactif d'uranium III. C'est là son principal défaut : il ne peut être utilisé que pour des réactions n'impliquant aucune oxydation ou réduction du métal, telles que des métathèses de liaison. Une solution consiste à passer par le calcul du monomère d'uranium IV décrit dans la partie III.1.2. En effet, il est possible de calculer l'énergie de ce monomère à l'aide du pseudopotentiel à grand cœur afin de placer énergétiquement le dimère par rapport à celui-ci. Puisque nous avons déjà calculé l'énergie de formation du monomère d'uranium IV à l'aide du pseudopotentiel à petit cœur, il n'y a plus qu'à faire une addition pour estimer l'énergie de

formation du dimère par rapport aux réactifs. Un résumé de la méthode est présenté grâce à aux équations suivantes :



$$\Delta G^\circ_{\text{form}}(3) = \Delta G^\circ_{\text{form}}(1) + \Delta G^\circ_{\text{form}}(2)$$

L'énergie de formation du complexe d'uranium IV $[(\text{COT})(\text{Cp})\text{U}^{\text{IV}}(\text{CO}_2)]$ (dans le mode de coordination $\eta^2\text{-CO}$) a été calculée égale à +8,3 kcal/mol grâce au pseudopotentiel à petit cœur. Ce complexe a aussi été optimisé avec le pseudopotentiel à grand cœur de façon à obtenir $\Delta G^\circ_{\text{form}}(2)$, qui est calculée égale à -43,8 kcal/mol. Il suffit d'additionner ces deux valeurs pour obtenir l'énergie de formation du dimère par rapport à $[(\text{COT})(\text{Cp})\text{U}^{\text{III}}]$ et CO_2 , qui est donc ici égale à -35,5 kcal/mol. La formation de ce complexe est ainsi trouvée très favorable. La perte d'énergie due à la rupture des liaisons C-O de CO_2 est compensée par la formation de trois interactions U-O stabilisantes et du passage de U^{III} à U^{IV} pour deux atomes d'uranium.

Le sulfure de carbone

Un complexe analogue a été calculé pour CS_2 et est présenté dans la figure 13. L'état singulet est trouvé beaucoup plus stable que l'état triplet de -32,5 kcal/mol. Elle présente de longues distances C-S de 1,69 et 1,74 Å et un angle S-C-S de 122°, rappelant le dianion CS_2^{2-} . Les charges NPA calculées pour ce complexe sont +1,73 pour l'uranium en interaction avec le carbone, +1,55 pour l'autre uranium, -0,75 pour le carbone, 0,00 pour le soufre pontant et +0,02 pour l'autre soufre. La répartition des charges est ainsi très différente de son homologue en CO_2 . Le carbone est ici chargé négativement et peut agir comme un centre nucléophile. L'énergie de formation de ce complexe est estimée de la même manière que pour le dimère de CO_2 à -30,7 kcal/mol. Cette énergie est un peu plus faible en valeur absolue que pour CO_2 , car bien que CS_2 soit un meilleur accepteur d'électrons que CO_2 , la formation des trois interactions U-S reste bien moins favorable que celle des trois interactions U-O.

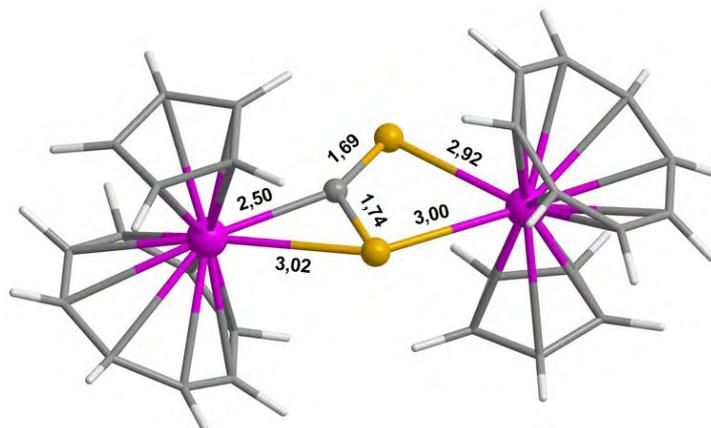


Figure 13. Structure optimisée du complexe $[(\text{COT})(\text{Cp})\text{U}^{\text{IV}}]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-CS}_2)$.

Le sulfure de carbone

Deux isomères dimériques existent pour COS. Les deux ont été optimisés et sont présentés dans la figure 14. Ils sont tous deux bien plus stables dans leurs états de spin singulet que triplet. Le complexe de gauche est calculé plus favorable de 4 kcal/mol que celui de droite. Ceci peut se comprendre par le fait que la liaison C-S est ainsi en interaction avec un atome d'uranium et favorise le transfert de charge de ce dernier vers l'orbitale π^* de COS. Cela a tendance à allonger grandement la liaison C-S (1,87 Å) et ainsi tendre vers la formation de la très stable molécule CO. Le double transfert électronique ne rompt pas la liaison C-S comme c'est le cas dans le monomère d'uranium V mais s'en approche. Les charges NPA calculées pour ce complexe sont +1,62 pour l'uranium en interaction avec le carbone, +1,74 pour l'autre uranium, +0,05 pour le carbone, -0,22 pour le soufre et -0,65 pour l'oxygène. L'énergie de formation de ce complexe est calculée égale à -31,0 kcal/mol.

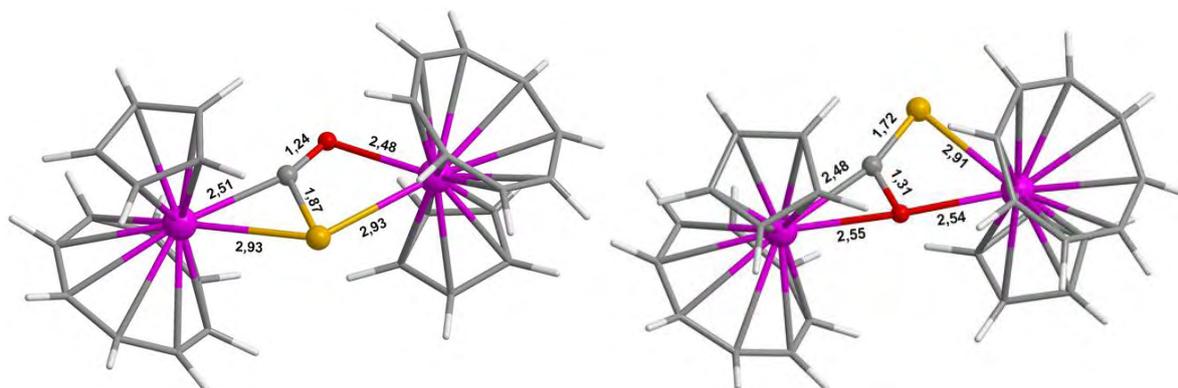


Figure 14. Structures optimisées des deux isomères du complexe $[(\text{COT})(\text{Cp})\text{U}^{\text{IV}}]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-COS})$.

Conclusion

Les valeurs énergétiques calculées montrent que les formations des dimères d'uranium IV pour CO₂, CS₂ et COS sont bien plus favorables que les formations des monomères correspondants. Il est ainsi raisonnable de penser qu'une réaction entre un complexe d'uranium III et une de ces molécules débutera toujours par la formation d'un complexe bimétallique de ce type.

Un point important de cette partie est la manière dont nous avons calculé l'étape d'oxydation. En effet, le calcul de mécanismes réactionnels impliquant des dimères d'uranium IV ne peut pas être réalisé à l'aide du pseudopotentiel à petit cœur, car ceci rend les calculs d'optimisation impossibles à effectuer. Seule l'utilisation du pseudopotentiel à grand cœur permet de réaliser ce genre de calculs, mais celle-ci empêche le calcul rigoureux de l'étape d'oxydation de l'uranium III vers l'uranium IV. Notre méthode, qui utilise les deux types de pseudopotentiels, permet d'estimer cette étape d'oxydation en passant par le calcul d'un monomère d'uranium IV. Ceci peut être réalisé avec d'autres types de métaux et d'autres substrats. C'est une méthode générale qui permet une utilisation plus large des pseudopotentiels à grand cœur adaptés à certains degrés d'oxydation.

III.2. Chronologie de la littérature

Cette partie de la thèse va présenter toutes les études réalisées entre 1985 et 2010 concernant la réactivité de complexes d'uranium III avec CO₂ et autres molécules analogues. Des études théoriques viendront les rationaliser au fur et à mesure. L'objectif est de comprendre les critères qui régissent ces réactions. En effet, divers produits ont été observés dans la littérature selon la nature des complexes utilisés. Il est nécessaire de comprendre les mécanismes de formation de ces différents produits afin d'aider les expérimentateurs à optimiser leurs complexes par une architecture moléculaire des ligands et ainsi ouvrir la voie à de nouveaux processus catalytiques impliquant CO₂.

III.2.1. Le travail pionnier de Richard A. Andersen

Les premiers travaux expérimentaux sur le sujet proviennent du groupe de Richard A. Andersen de l'Université de Berkeley en Californie et furent publiés en 1985 et 1986 [26-27,70]. Ils concernent l'étude de la réactivité des complexes [(C₅H₄Me)₃U^{III}(THF)] et [(C₅H₄SiMe₃)₃U^{III}] avec CS₂, COS, PhN₃ et PhNCO.

Données expérimentales

Expérimentalement, l'addition d'un équivalent de CS_2 à une solution de $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_3\text{U}^{\text{III}}(\text{THF})]$ dans le diéther à 0°C résulte en la formation immédiate du complexe dinucléaire $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_3\text{U}^{\text{IV}}]_2[\mu-\eta^1, \eta^2-\text{CS}_2]$ [27]. Un produit analogue est observé pour la réaction entre un équivalent de CS_2 et $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_3\text{U}^{\text{III}}]$ à -70°C . Les absorptions en RMN ^1H montrent que les atomes d'uranium sont tétravalents dans les deux produits. Ceci suggère qu'une double réduction de CS_2 vers CS_2^{2-} a eu lieu. $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_3\text{U}^{\text{IV}}]_2[\mu-\eta^1, \eta^2-\text{CS}_2]$ a été caractérisé par cristallographie des rayons X [27].

Une solution de $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_3\text{U}^{\text{III}}(\text{THF})]$ dans le diéther a été mise en contact avec COS à 1 atm à température ambiante. Un produit est immédiatement formé et a été caractérisé par RMN ^1H et ^{13}C ainsi que par cristallographie des rayons X : il s'agit du complexe μ -sulfido $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_3\text{U}^{\text{IV}}]_2[\mu-\text{S}]$ [26]. Les atomes d'uranium y sont aussi trouvés tétravalents par RMN ^1H .

$[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_3\text{U}^{\text{III}}(\text{THF})]$ réagit avec RN_3 ($\text{R} = \text{SiMe}_3$ ou Ph) dans le diéther à température ambiante pendant 30 minutes pour former le complexe $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_3\text{U}^{\text{V}}\text{NR}]$ avec libération simultanée de N_2 [70]. A l'inverse, la réaction entre $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_3\text{U}^{\text{III}}(\text{THF})]$ et PhNCO ne mène pas au produit $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_3\text{U}^{\text{V}}\text{NPh}]$, mais résulte en la formation du complexe dinucléaire $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_3\text{U}^{\text{IV}}]_2[\mu-\eta^1, \eta^2-\text{PhNCO}]$ [70]. Ce complexe ne libère pas CO , même en chauffant à 80°C .

Modélisation

Les calculs ont été effectués pour le complexe $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_3\text{U}^{\text{III}}(\text{THF})]$. Tous les dimères ont été calculés avec le pseudopotential relativiste à grand cœur. Les étapes d'oxydation ont été calculées avec la méthode présentée dans la section III.1.3. Les calculs ont été réalisés en phase gazeuse car le diéther est un solvant apolaire et aprotique. La molécule de THF n'a pas été prise en compte. Nous pouvons en effet supposer que l'interaction entre le THF et l'uranium est assez faible pour être négligée, la coordination des substrats induisant le départ de la molécule de THF.

Réaction avec CS₂

Afin de comprendre pourquoi le complexe μ -sulfido [(C₅H₄Me)₃U^{IV}]₂[μ -S] n'est pas observé dans la réaction avec CS₂ alors qu'il l'est avec COS, le profil énergétique menant à sa formation a été étudié. Nous avons fait l'hypothèse que la façon la plus simple de le former était de passer par le complexe observé expérimentalement, [(C₅H₄Me)₃U^{IV}]₂[μ - η^1, η^2 -CS₂], puis de libérer la molécule CS. Le profil énergétique est présenté dans la figure 15.

La première étape de la réaction est la formation du complexe bimétallique observé expérimentalement, [(C₅H₄Me)₃U^{IV}]₂[μ - η^1, η^2 -CS₂], calculée exergonique de -17,9 kcal/mol donc très favorable thermodynamiquement. Néanmoins, cette valeur est plus faible que celle calculée pour le complexe modèle [(COT)(Cp)U^{III}], qui était de -30,7 kcal/mol. Ceci peut être expliqué par l'encombrement stérique des trois ligands cyclopentadiényles qui empêche l'uranium non lié au carbone de former une interaction avec les deux atomes de soufre. Le mode de coordination est ainsi μ - η^1, η^2 au lieu de μ - η^2, η^2 comme c'était le cas pour le complexe modèle. La comparaison entre les structures théorique et expérimentale de ce produit est présentée dans le tableau 4. Les distances U-S sont globalement plus longues que celles observées expérimentalement à cause de l'utilisation du pseudopotentiel à grand cœur. Les angles sont en très bon accord. Il y a cependant un gros problème concernant les liaisons C-S : les deux liaisons sont équivalentes dans le cas du calcul théorique, ce qui est cohérent avec l'occupation d'une orbitale π^* de CS₂, alors qu'elles sont très différentes dans la structure expérimentale. Une des deux liaisons y est vraiment très courte (1,46 Å) alors que l'autre est très longue (1,83 Å).

Brennan et al. proposent la configuration de Lewis **A** représentée dans la figure 16 pour expliquer leur géométrie expérimentale. Notre structure calculée correspondrait plutôt quant à elle à la géométrie de résonance entre les configurations **A** et **B**. Cependant, la liaison expérimentale de 1,46 Å est plus courte qu'une double liaison C-S classique. En effet, la liaison C-S de CS₂ libre mesure 1,57 Å tandis que Pauling suggère qu'une double liaison C-S devrait mesurer 1,61 Å [36]. Cette structure expérimentale fait donc plutôt penser à une molécule CS en interaction avec un uranium III et un groupe sulfido S²⁻ en interaction avec un uranium V, ce qui est bien entendu impossible à reproduire avec le pseudopotentiel à grand cœur adapté au degré d'oxydation IV.

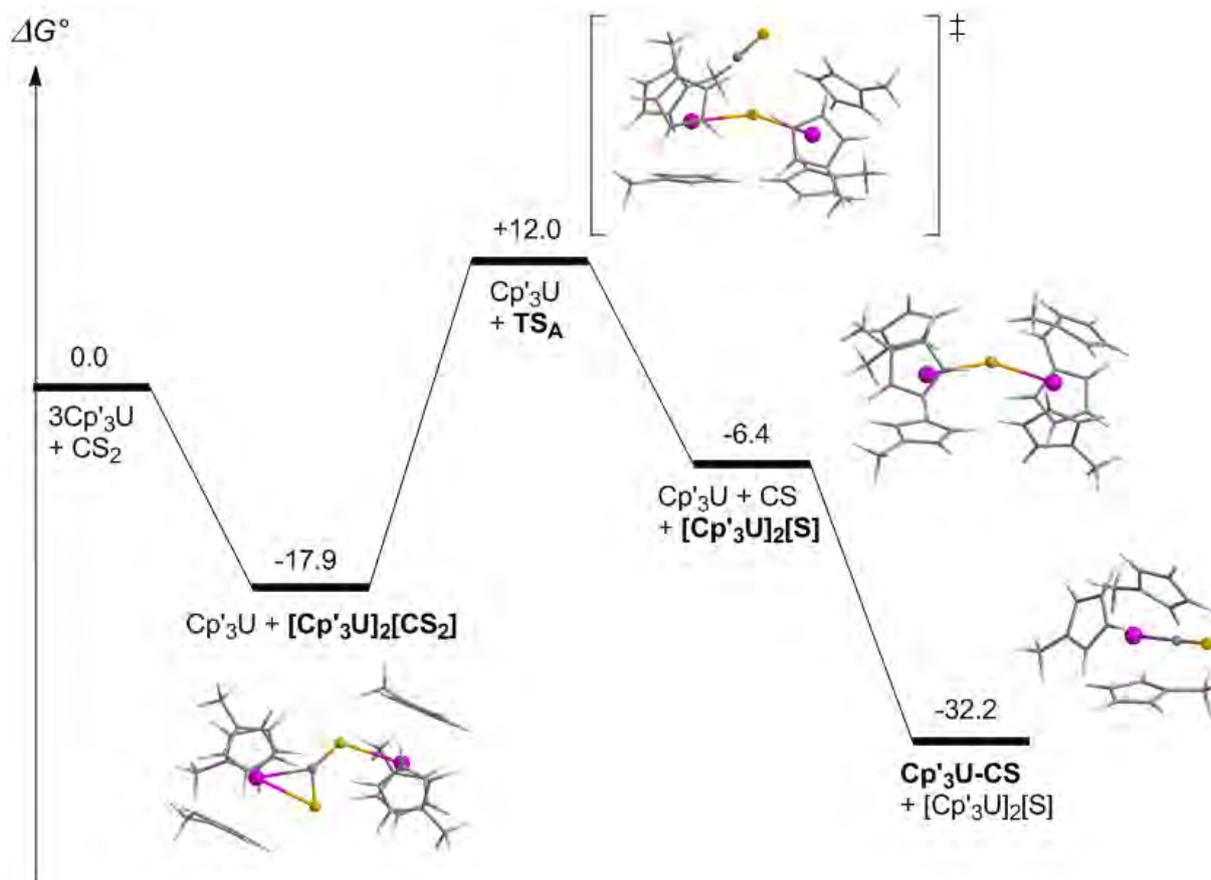


Figure 15. Profil énergétique de la formation du complexe $[(C_5H_4Me)_3U^{IV}]_2[\mu-S]$ à partir de $[(C_5H_4Me)_3U^{III}]$ et CS_2 . Le ligand est noté Cp' . Les composés en gras sont ceux dont les structures 3D sont représentées.

	Théorie	Expérience
U^1-C	2,50	2,53
U^1-S^1	2,90	2,79
S^1-C	1,70	1,46
S^2-C	1,71	1,83
S^1-S^2	3,06	3,01
U^2-S^2	2,86	2,79
U^1-C-S^1	85,3	84,4
U^1-C-S^2	146,6	143,8
S^1-C-S^2	128,1	131,7
$C-S^2-U^2$	118,6	112,4

Tableau 4. Paramètres géométriques du complexe $[(C_5H_4Me)_3U]_2[\mu-\eta^1, \eta^2-CS_2]$ calculés et expérimentaux. U^1 et S^1 représentent respectivement l'uranium et le soufre de gauche sur la structure 3D présentée dans la figure 15.

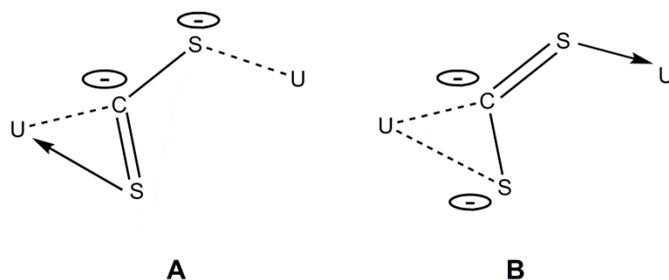


Figure 16. Configurations de Lewis possibles pour le complexe $[(C_5H_4Me)_3U^{IV}]_2[\mu-\eta^1,\eta^2-CS_2]$.

Afin de comprendre pourquoi ce complexe ne se dissocie pas en $[(C_5H_4Me)_3U^{III}(CS)]$ et $[(C_5H_4Me)_3U^V(S)]$, les deux complexes ont été optimisés avec le pseudopotentiel à petit cœur. Ainsi, l'énergie correspondant à la dissociation a pu être évaluée en passant au préalable par le calcul de l'énergie de la réaction suivante :



L'énergie de Gibbs de cette réaction est calculée égale à +4,0 kcal/mol. La dissociation du produit expérimental $[(C_5H_4Me)_3U^{IV}]_2[\mu-\eta^1,\eta^2-CS_2]$ est donc un processus endergonique de +21,9 kcal/mol. C'est pourquoi cette réaction n'est pas observée expérimentalement. L'origine de ces valeurs sera discutée dans la partie III.2.1.5.

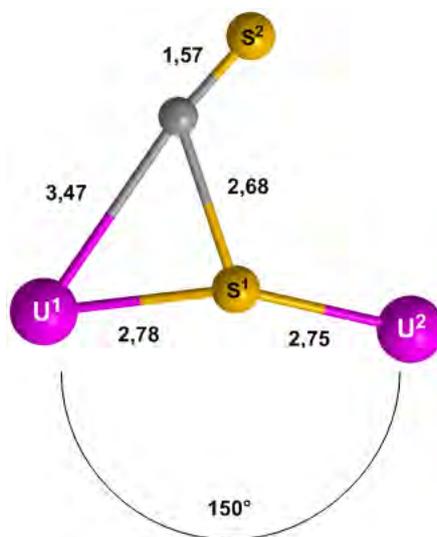


Figure 17. Géométrie du TS_A . Les ligands Cp' n'apparaissent pas par souci de clarté. L'atome U^2 n'est pas dans le plan de la feuille, contrairement à tous les autres atomes.

La seconde étape de la réaction de formation du complexe sulfido est la rupture d'une liaison C-S du produit expérimental menant à la formation de $[(C_5H_4Me)_3U^{IV}]_2[\mu-S]$ et de la molécule CS. La géométrie de l'état de transition TS_A est représentée figure 17. Par rapport au complexe $[(C_5H_4Me)_3U^{IV}]_2[\mu-\eta^1,\eta^2-CS_2]$, l'interaction U^2-S^2 s'est rompue et l'interaction U^2-S^1 s'est formée par migration de l'atome d'uranium U^2 . Les distances U^1-C et S^1-C se sont

allongées en préparation de la libération de CS. La liaison C-S² est égale à 1,57 Å (contre 1,55 Å pour CS libre), montrant que la molécule est presque déjà formée. Il est intéressant de noter l'angle U¹-S¹-U² de 150° qui permet de développer une orbitale de type p sur l'atome de soufre de façon à interagir avec le carbone de CS. La barrière d'activation correspondant à cette libération est assez élevée (+29,9 kcal/mol par rapport au produit expérimental), ce qui est caractéristique d'une réaction lente. La formation du complexe [(C₅H₄Me)₃U^{IV}]₂[μ-S] et de CS libre est quant à elle endergonique de +11,5 kcal/mol par rapport au produit expérimental. Ceci est dû à la faible stabilité de la molécule CS générée. Une façon de compenser cette perte énergétique est de piéger CS avec un autre complexe d'uranium III. Nous voyons en effet qu'en formant le complexe [(C₅H₄Me)₃U^{III}(CS)], la réaction devient exergonique de -14,3 kcal/mol et donc favorable thermodynamiquement. Cependant, les conditions expérimentales montrent que le complexe d'uranium III et CS₂ sont présents en conditions stœchiométriques en début de réaction. Puisque deux complexes d'uranium III sont nécessaires à la capture d'une molécule de CS₂, il ne reste pas de complexe d'uranium disponible pour former [(C₅H₄Me)₃U^{III}(CS)]. Dans les conditions expérimentales, la libération de CS est ainsi un processus défavorable.

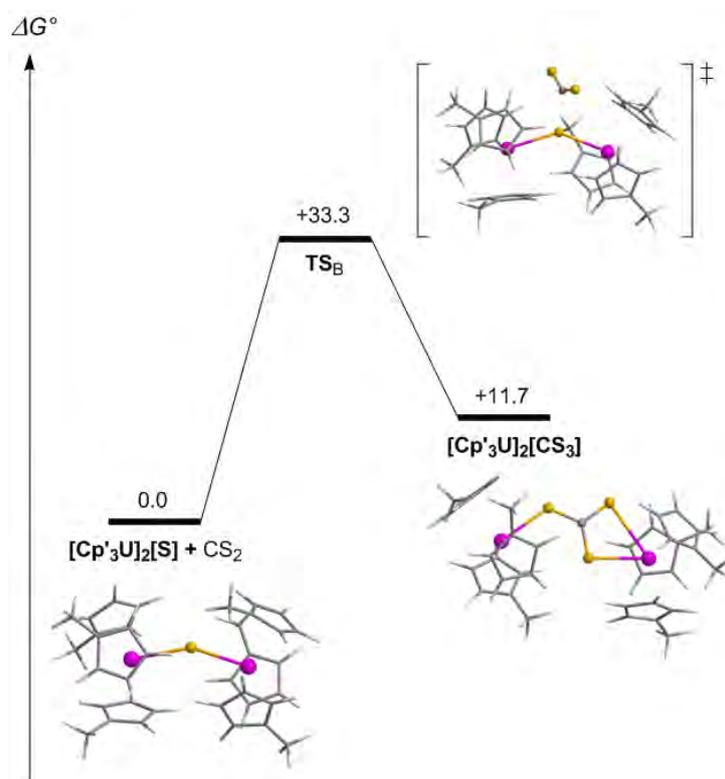


Figure 18. Profil énergétique de la formation du complexe [(C₅H₄Me)₃U^{IV}]₂[μ-CS₃] à partir de [(C₅H₄Me)₃U]₂[μ-S] et CS₂.

Nous désirions aussi voir s'il était possible de faire réagir le complexe $[(C_5H_4Me)_3U^{IV}]_2[\mu-S]$ avec une autre molécule de CS_2 de façon à former le complexe trithiocarbonate $[(C_5H_4Me)_3U^{IV}]_2[\mu-CS_3]$. Le profil énergétique correspondant est présenté figure 18. La géométrie de l'état de transition présente une molécule CS_2 coudée (141°), dont les liaisons ont été allongées ($1,63 \text{ \AA}$ contre $1,57 \text{ \AA}$ dans CS_2 libre), prouvant un transfert de charge de S^{2-} vers l'orbitale π^* de CS_2 . Cette activation de CS_2 permet de préparer la formation de la dernière liaison C-S. La charge NPA du carbone de CS_2 est $-0,49$ alors que celle du groupement sulfido est $-0,61$. Ainsi, une répulsion électrostatique existe entre les deux atomes qui se couplent. C'est la raison pour laquelle la barrière d'activation est si haute en énergie ($+33,3 \text{ kcal/mol}$). La formation de $[(C_5H_4Me)_3U^{IV}]_2[\mu-CS_3]$ est calculée endergonique de $+11,7 \text{ kcal/mol}$, ce qui équivaut à la perte d'entropie de la réaction. La formation du triothiocarbonate n'apporte ainsi pas de stabilité particulière par rapport à un groupement μ -sulfido. Ceci doit être en partie dû au fait que l'encombrement stérique des cyclopentadiényles empêche la formation d'un mode de coordination $\mu-\eta^2, \eta^2$ plus favorable.

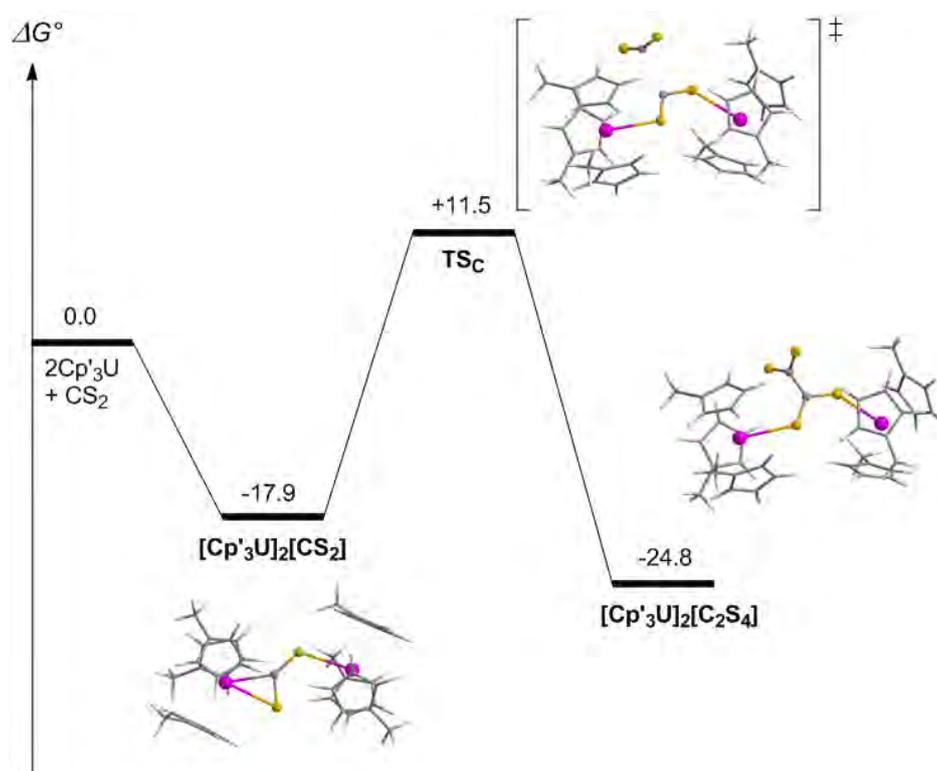


Figure 19. Profil énergétique de la formation de complexe $[(C_5H_4Me)_3U]_2[\mu-C_2S_4]$ à partir de $[(C_5H_4Me)_3U]_2[\mu-CS_2]$ et CS_2 .

Le profil énergétique de la formation d'un hypothétique complexe de tétrathiooxalate a aussi été calculé. On peut en effet imaginer le couplage entre le carbone du complexe expérimental avec le carbone d'une molécule de CS_2 libre. La formation du tétrathiooxalate est trouvée

favorable de -6,9 kcal/mol. Cependant, l'état de transition TS_C se trouve à +29,4 kcal/mol, ce qui est plutôt haut en énergie. Le problème vient du couplage des deux carbones : en effet, ils sont là aussi tous deux chargés négativement et se repoussent. En effet, le carbone de CS_2 est chargé -0,44 alors que celui de $[(C_5H_4Me)_3U^{IV}]_2[\mu-CS_2]$ est chargé -0,54 au niveau de l'état de transition. Les charges sont un peu plus faibles en valeur absolue que dans le cas du trithiocarbonate, d'où une barrière d'activation légèrement plus faible.

En conclusion, nous sommes en très bon accord avec les données expérimentales puisque nous voyons à travers ces différents essais de réactivité que le complexe $[(C_5H_4Me)_3U^{IV}]_2[\mu-CS_2]$ ne peut plus réagir. Avec un excès de complexe d'uranium par rapport à CS_2 , le piégeage de CS aurait sûrement pu être possible, menant ainsi à la formation du complexe μ -sulfido, mais la réaction aurait de toute façon été lente.

Réaction avec COS

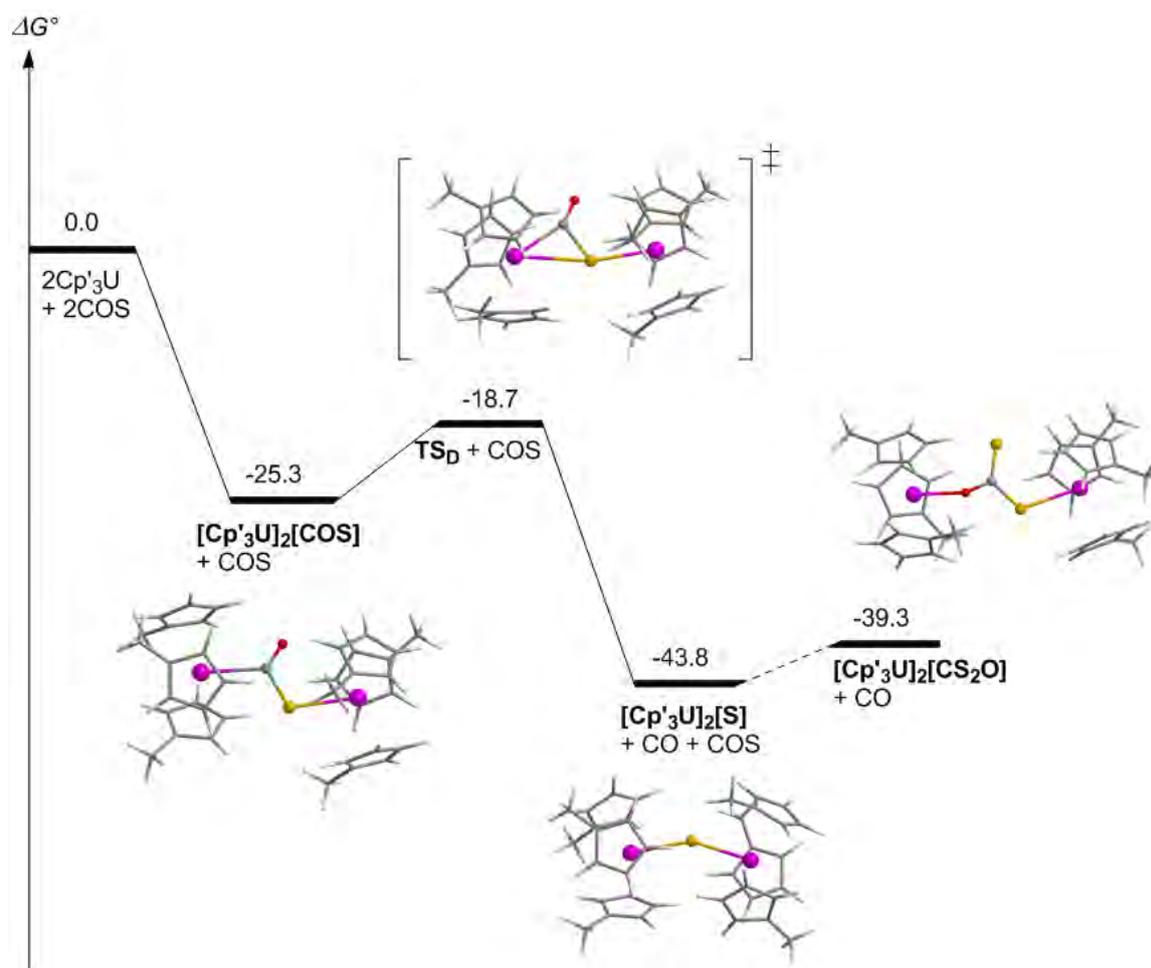


Figure 20. Profil énergétique de la formation du complexe $[(C_5H_4Me)_3U^{IV}]_2[\mu-CS_2O]$ à partir de $[(C_5H_4Me)_3U^{III}]$ et COS .

Le profil énergétique menant à la formation du complexe $[(C_5H_4Me)_3U^{IV}]_2[\mu-S]$ à partir de $[(C_5H_4Me)_3U^{III}]$ et COS est représenté dans la figure 20. La première étape de la réaction est la formation du complexe bimétallique $[(C_5H_4Me)_3U^{IV}]_2[\mu-\eta^1, \eta^2-COS]$. La géométrie trouvée la plus stable est présentée dans la figure 21. Elle est très différente de celle obtenue dans le cas de notre complexe modèle, $[(COT)(Cp)U^{IV}]_2[\mu-\eta^2, \eta^2-COS]$, pour lequel la liaison C-S était en interaction avec un des atomes d'uranium. Ici, un uranium est lié au carbone tandis que le second est lié au soufre. Cette différence de géométrie peut se comprendre par le fait que les ligands cyclopentadiényles empêchent la formation du mode de coordination $\mu-\eta^2, \eta^2$ trouvé dans notre complexe modèle, ce qui pousse l'uranium non lié au carbone à devoir choisir entre le soufre et l'oxygène. Il choisit le soufre grâce à la plus grande polarisabilité de ce dernier, ce qui a tendance à allonger la distance entre l'autre uranium et l'atome de soufre. Néanmoins, cette double coordination carbone-soufre permet une activation aussi importante de la liaison C-S (1,88 Å) que dans le cas du complexe modèle (1,87 Å).

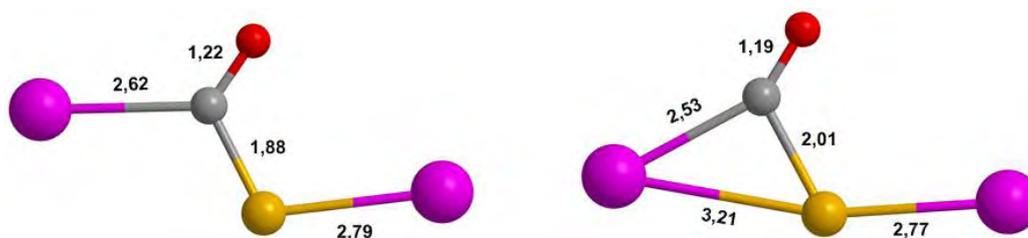


Figure 21. Géométries du complexe $[(C_5H_4Me)_3U^{IV}]_2[\mu-\eta^1, \eta^2-COS]$ (gauche) et de l'état de transition TS_D (droite). Les ligands Cp' ont été omis par souci de clarté.

L'état de transition TS_D correspond à la libération de la molécule CO. Sa géométrie est aussi présentée dans la figure 21. La liaison C-S est allongée de façon à préparer le départ de CO (2,01 Å) tandis que l'atome d'uranium lié au carbone migre de façon à former le pont sulfido. La barrière d'activation correspondant à cet état de transition se trouve à seulement +6,6 kcal/mol par rapport au complexe $[(C_5H_4Me)_3U^{IV}]_2[\mu-\eta^1, \eta^2-COS]$. Cela est principalement dû à la forte stabilité du monoxyde de carbone qui est en train de se former. De plus, la faible distance U-C montre que de fortes donation et rétrodonation stabilisantes sont présentes entre la molécule CO partante et l'uranium. Cette forte stabilité liée à la molécule CO est confirmée par la valeur de l'énergie de Gibbs de la réaction, égale à -18,5 kcal/mol par rapport au complexe bimétallique de COS. De plus, le complexe $[(C_5H_4Me)_3U^{III}]$ et COS étant en conditions stœchiométriques, la molécule CO libérée ne peut pas se coordiner à un autre atome d'uranium. Si c'était le cas, l'énergie de Gibbs de la réaction serait encore plus basse de 8,2 kcal/mol. La question de la formation des complexes $[(C_5H_4Me)_3U^{III}(CO)]$ et $[(C_5H_4Me)_3U^V(S)]$ à partir de $[(C_5H_4Me)_3U^{IV}]_2[\mu-\eta^1, \eta^2-COS]$ peut aussi se poser. Comme

nous l'avons fait pour CS₂, l'énergie de réaction de la formation des deux monomères précédents a été calculée en passant par le calcul préalable de l'équation suivante à l'aide du pseudopotentiel à petit cœur :



L'énergie de Gibbs de cette réaction est calculée égale à -10,0 kcal/mol. La dissociation du produit [(C₅H₄Me)₃U^{IV}]₂[μ-η¹,η²-COS] en ces deux monomères est donc un processus endergonique de +15,3 kcal/mol. L'origine de ces valeurs sera discutée dans la partie III.2.1.5.

La géométrie du complexe [(C₅H₄Me)₃U^{IV}]₂[μ-S] obtenu peut être comparée à celle du produit expérimental. Les distances U-S sont globalement plus longues (2,70 Å contre 2,60 Å pour le complexe expérimental) à cause de l'utilisation du pseudopotentiel à grand cœur, et l'angle U-S-U est calculée plus petit (150,5° contre 164,9° expérimentalement). La différence angulaire est directement liée à la différence des longueurs de liaison. En effet, dans le calcul grand cœur, les distances sont plus longues, ce qui diminue le caractère π des liaisons U-S et a ainsi tendance à couder l'angle U-S-U.

Nous nous sommes ensuite posé la question de la formation du complexe dithiocarbonate, [(C₅H₄Me)₃U^{IV}]₂[μ-η¹,η²-CS₂O], par l'addition électrophile d'une molécule libre de COS sur le groupement négatif sulfido de [(C₅H₄Me)₃U^{IV}]₂[μ-S]. Malgré tous nos efforts, il a été impossible de localiser l'état de transition correspondant à cette addition. Cependant, le produit a été optimisé et sa formation est endergonique de +4,5 kcal/mol par rapport au complexe sulfido et COS, donc non favorable. Un atome d'uranium est lié à l'oxygène du groupement CS₂O²⁻ tandis que le second est lié à un des atomes de soufre. Le deuxième atome de soufre ne fait aucune interaction avec les métaux à cause de l'encombrement stérique des ligands cyclopentadiényles, ce qui a sûrement tendance à déstabiliser le complexe.

Le profil énergétique de la formation du complexe dithiooxalate [(C₅H₄Me)₃U^{IV}]₂[μ-C₂O₂S₂] à partir de [(C₅H₄Me)₃U^{IV}]₂[μ-η¹,η²-COS] et COS a aussi été calculé et est présenté figure 22. La formation du complexe bimétallique de COS est suivie de l'addition d'une molécule de COS libre afin de coupler les deux atomes de carbone. Dans le cas de CS₂, cette addition était défavorable à cause de la répulsion électrostatique présente au niveau de l'état de transition entre les deux carbones chargés négativement. Avec COS, la situation est exactement la même, à la différence que les carbones sont cette fois-ci tous deux chargés positivement (+0,37 pour le carbone de COS libre et +0,11 pour celui du complexe dinucléaire). Cette

répulsion amène à une haute barrière d'activation, dont la valeur est identique à celle calculée pour CS₂, +29,8 kcal/mol.

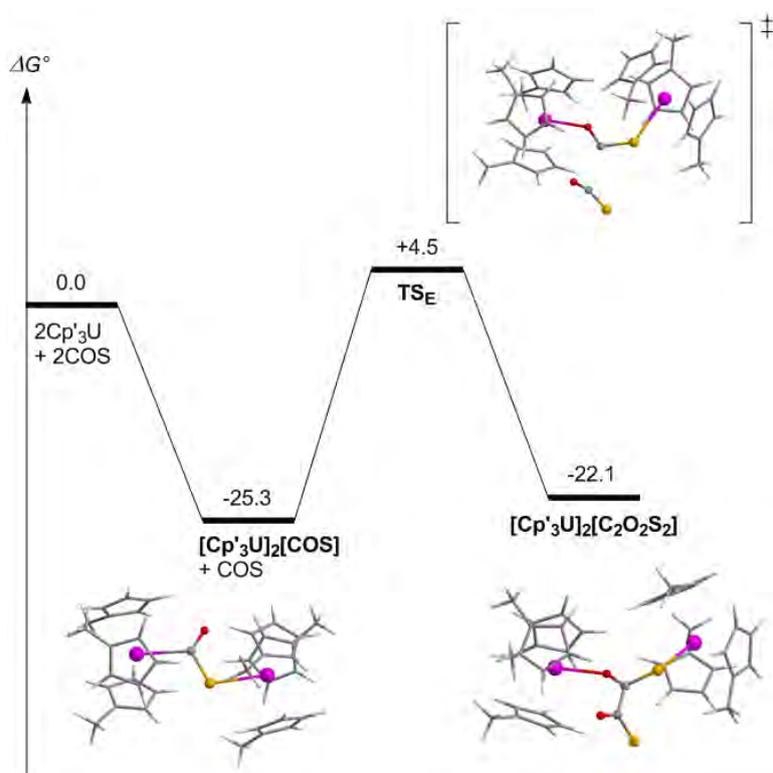


Figure 22. Profil énergétique de la formation du complexe $[(C_5H_4Me)_3U^{IV}]_2[\mu-C_2O_2S_2]$ à partir de $[(C_5H_4Me)_3U^{III}]$ et COS.

Globalement, CS₂ et COS n'ont donc pas la même réactivité. La première étape de la réaction est la formation d'un complexe bimétallique dans lequel le substrat est doublement réduit et deux atomes d'uranium sont oxydés au degré d'oxydation IV. Ce qui se passe ensuite dépend de la nature de la molécule à libérer. Dans le cas de COS, la molécule CO est formée grâce à sa forte stabilité thermodynamique. Expérimentalement, le complexe $[(C_5H_4Me)_3U^{IV}]_2[\mu-\eta^1, \eta^2-COS]$ n'est pas observé car sa durée de vie est très courte. La barrière d'activation de libération de CO est faible, d'où une rupture rapide de la liaison C-S dans $[(C_5H_4Me)_3U^{IV}]_2[\mu-\eta^1, \eta^2-COS]$. En revanche, la faible stabilité de CS interdit la formation du complexe sulfido $[(C_5H_4Me)_3U^{IV}]_2[\mu-S]$ à partir de $[(C_5H_4Me)_3U^{IV}]_2[\mu-\eta^1, \eta^2-CS_2]$. Il est ainsi normal que ce dernier soit observé.

La réaction a ensuite été étudiée avec deux autres molécules isolobales : PhN₃ et PhNCO.

Réaction avec PhN₃

Bien que non présentés ici, des monomères de PhN₃ de la forme [(C₅H₄Me)₃U^{IV}(PhN₃)] (mode de coordination η²NN) ont été optimisés et, comme c'est le cas pour CO₂, CS₂ et COS, le complexe dinucléaire [(C₅H₄Me)₃U^{IV}]₂[PhN₃] est trouvé beaucoup plus stable :



Nous faisons donc l'hypothèse que ce complexe bimétallique est automatiquement formé au début de la réaction entre [(C₅H₄Me)₃U^{III}] et PhN₃. Le profil énergétique de la formation du produit expérimental [(C₅H₄Me)₃U^V(NPh)] est présenté dans la figure 23. La réaction commence donc par la formation du complexe dinucléaire dont la géométrie est représentée dans la figure 24. Le mode de coordination est identique à celui trouvé pour CS₂. Une liaison N-N activée (1,35 Å) est en interaction avec un des atomes d'uranium. Une analyse NBO montre que cette liaison N-N est une liaison simple alors que la seconde liaison N-N (1,24 Å) a un caractère double marqué. Ceci suggère que la rupture de la première ne devrait pas être difficile. En effet, l'état de transition de rupture TS_F dont la géométrie est aussi présentée figure 25 ne se trouve qu'à +5,5 kcal/mol par rapport au complexe précédent, ce qui est synonyme d'une réaction très rapide. Au niveau de cet état de transition, une liaison N-N est très activée et presque rompue (1,74 Å) tandis que la seconde s'est raccourcie (1,18 Å). Il prépare ainsi la formation d'une molécule de diazote.

L'énergie de formation des produits a été calculée avec le pseudopotentiel à petit cœur puisque ce sont des complexes monomériques à différents degrés d'oxydation. L'énergie qui nous intéresse concerne l'équation suivante :



L'énergie de Gibbs est calculée égale à -59,7 kcal/mol. Contrairement à COS et CS₂, les formations de ces complexes d'uranium V et d'uranium III sont donc très favorables par rapport au complexe dinucléaire d'uranium IV. La raison en sera discutée dans la partie III.2.1.5. Il est intéressant de remarquer qu'il est plus favorable de libérer N₂ que de former le complexe [(C₅H₄Me)U^{III}(N₂)] (gain de 3,4 kcal/mol). La coordination n'est pas assez forte pour compenser la perte d'entropie liée à la formation de ce dernier.

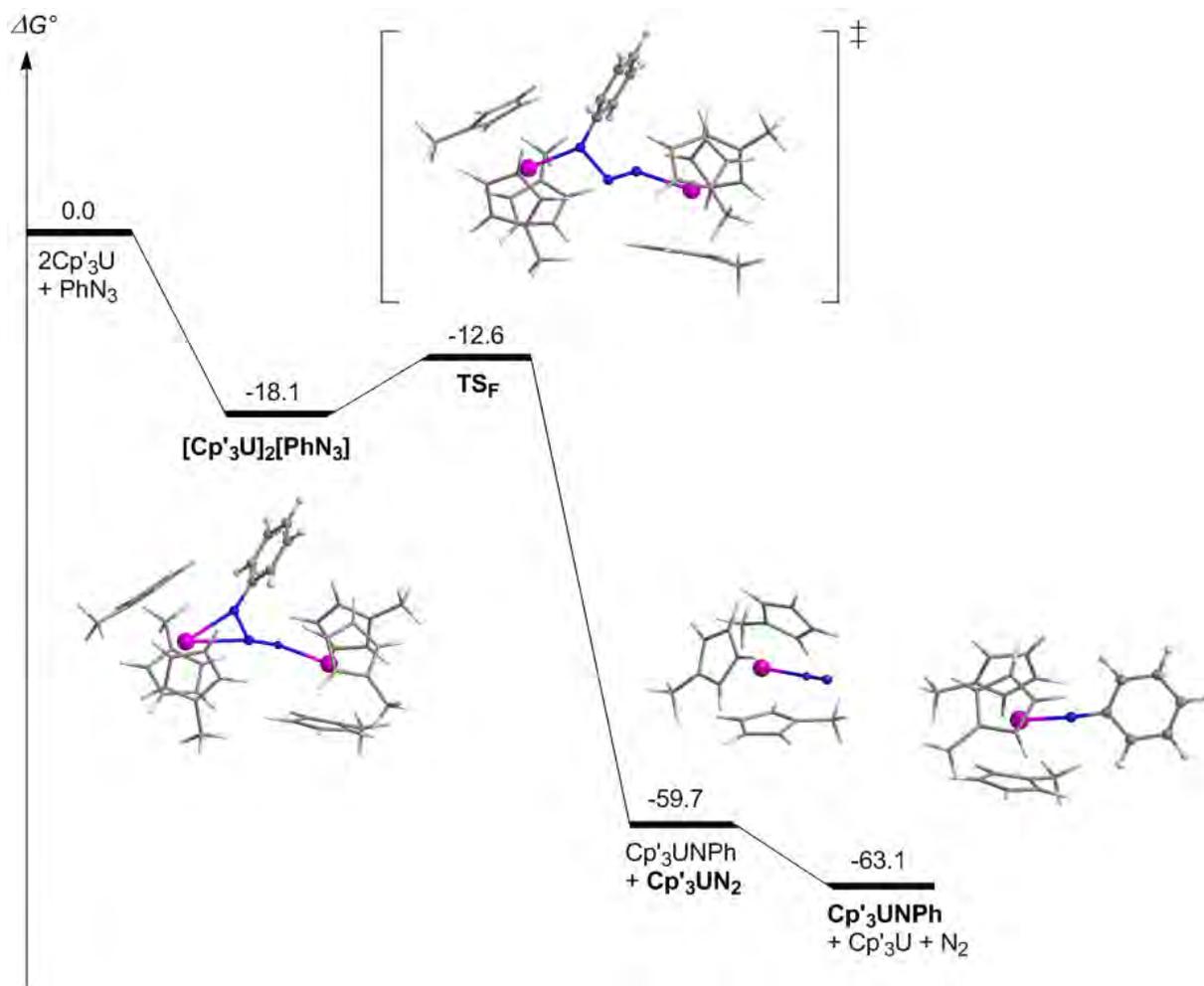


Figure 23. Profil énergétique de la formation du complexe $[(C_5H_4Me)_3U^V(NPh)]$ à partir de $[(C_5H_4Me)_3U^{III}]$ et PhN_3 .

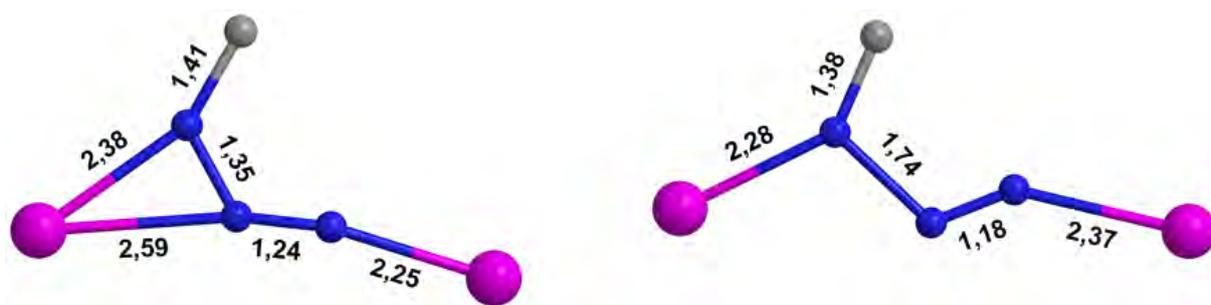


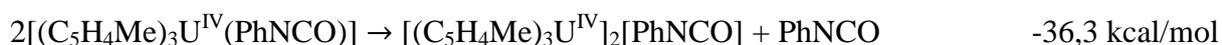
Figure 24. Géométries optimisées de $[(C_5H_4Me)_3U^{IV}]_2[\mu-\eta^1, \eta^2-PhN_3]$ (gauche) et de TS_F (droite). Les ligands cyclopentadiényles ont été omis ainsi que le cycle aromatique de PhN_3 , uniquement représenté par le carbone lié à l'azote.

La géométrie du complexe calculé $[(C_5H_4Me)U^V(NPh)]$ est en bon accord avec celle du produit expérimental. La liaison U-N est calculée égale à 1,95 Å contre 2,02 Å expérimentalement, ce qui induit donc un angle U-N-C(Ph) plus grand de 175,5° contre 167,4° expérimentalement. L'angle quasi-linéaire U-N-C(Ph) suggère que le doublet non liant

de l'azote est utilisé dans l'interaction et que la liaison U-N se rapprocherait plus d'une triple liaison que d'une double. Brennan et al. la présentent en effet comme une triple liaison. Une analyse NBO montre que la liaison U-N est double et qu'une très forte donation du doublet non liant de l'azote vers une orbitale vacante hybride 6d-5f de l'uranium a lieu (125 kcal/mol).

Réaction avec PhNCO

Bien que non présentés ici, le monomère de PhNCO de la forme $[(C_5H_4Me)_3U^{IV}(PhNCO)]$ a été optimisé (mode de coordination η^2NC) et, comme c'est le cas pour PhN_3 , le complexe dinucléaire $[(C_5H_4Me)_3U^{IV}]_2[PhNCO]$ est trouvé bien plus stable :



Nous faisons donc l'hypothèse que ce complexe bimétallique est automatiquement formé au début de la réaction entre $[(C_5H_4Me)_3U^{III}]$ et PhNCO. Le profil de la formation du complexe $[(C_5H_4Me)U^VNPh]$ à partir de $[(C_5H_4Me)_3U^{III}]$ et PhNCO est présenté dans la figure 25. La réaction commence donc par la formation du complexe dinucléaire dont la géométrie est présentée dans le tableau 5, avec celle du produit expérimental. Sa formation est calculée très favorable de -25,4 kcal/mol.

La géométrie du complexe optimisé est globalement en très bon accord avec la structure expérimentale. Les distances U^1-N , U^1-C et U^2-O sont plus longues dans le calcul théorique à cause de l'utilisation du pseudopotentiel à grand cœur. Les angles sont globalement bien reproduits, ainsi que les liaisons N-C et C-O. L'état de transition correspondant à la rupture de la liaison C-N n'a pas été détecté malgré tous nos efforts. En revanche, le complexe $[(C_5H_4Me)U^{III}(OC)]$ a été optimisé avec le pseudopotentiel à petit cœur afin d'estimer l'énergie de Gibbs de la réaction de formation de $[(C_5H_4Me)_3U^V(NPh)]$. Cette dernière est obtenue égale à +37,2 kcal/mol par rapport à $[(C_5H_4Me)_3U^{IV}]_2[PhNCO]$. Cela veut dire que la barrière d'activation correspondant à la rupture de la liaison C-N est supérieure à +37,2 kcal/mol, ce qui est synonyme d'une réaction impossible cinétiquement (en plus de l'être thermodynamiquement). Il est possible de gagner un peu d'énergie dans le bilan thermodynamique en changeant la coordination de CO sur le complexe d'uranium III, puisqu'il est connu que CO est un ligand qui se coordine habituellement par son carbone et non par son oxygène [71]. Ainsi l'énergie de la réaction passe de +37,2 kcal/mol à +21,4 kcal/mol, ce qui est toujours défavorable thermodynamiquement.

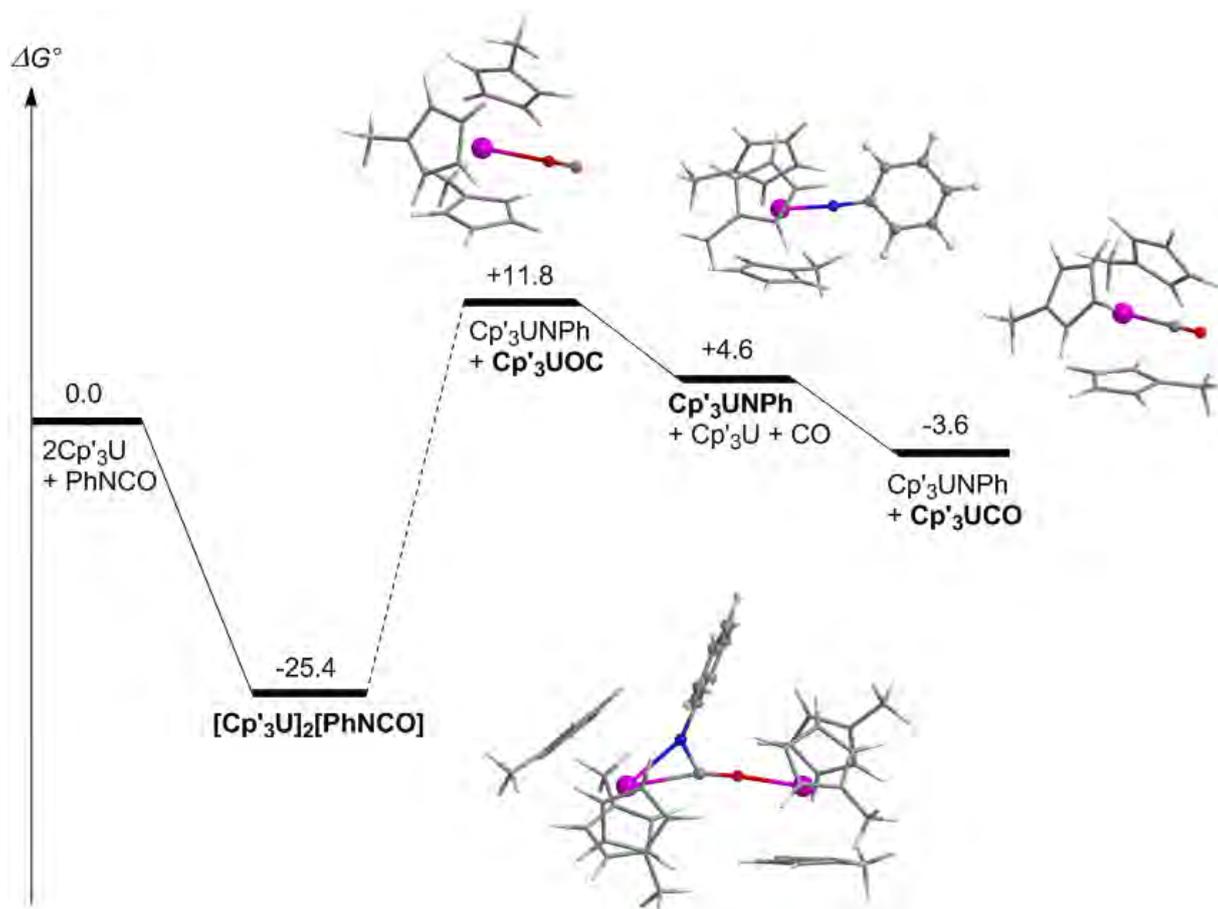


Figure 25. Profil énergétique de la formation du complexe $[(C_5H_4Me)_3U^V(NPh)]$ à partir de $[(C_5H_4Me)_3U^{III}]$ et PhNCO.

	Théorie	Expérience
U ¹ -N	2,44	2,36
U ¹ -C	2,49	2,42
N-C	1,32	1,31
C-O	1,31	1,36
U ² -O	2,22	2,11
U ¹ -N-C(Ph)	155,0	152,3
U ¹ -C-O	165,1	168,1
N-C-O	122,3	118,9
C-N-C(Ph)	128,2	130,1
C-O-U ²	175,0	164,0

Tableau 5. Paramètres géométriques du complexe $[(C_5H_4Me)_3U^{IV}]_2[PhNCO]$ optimisé et expérimental. U¹ est l'uranium de gauche sur la structure du complexe présentée dans la figure 25.

Discussion

Notre étude théorique est en parfait accord avec les résultats expérimentaux puisqu'elle démontre sans équivoque que les produits observés sont les complexes les plus stables pouvant être formés à partir de chaque couple de réactifs. Cependant, afin d'avoir une vue plus globale sur la différence de réactivité entre CS₂, COS, PhNCO et PhN₃, qui sont pourtant des molécules isolobales, une équation doit être étudiée. Il s'agit de l'équation générale suivante :



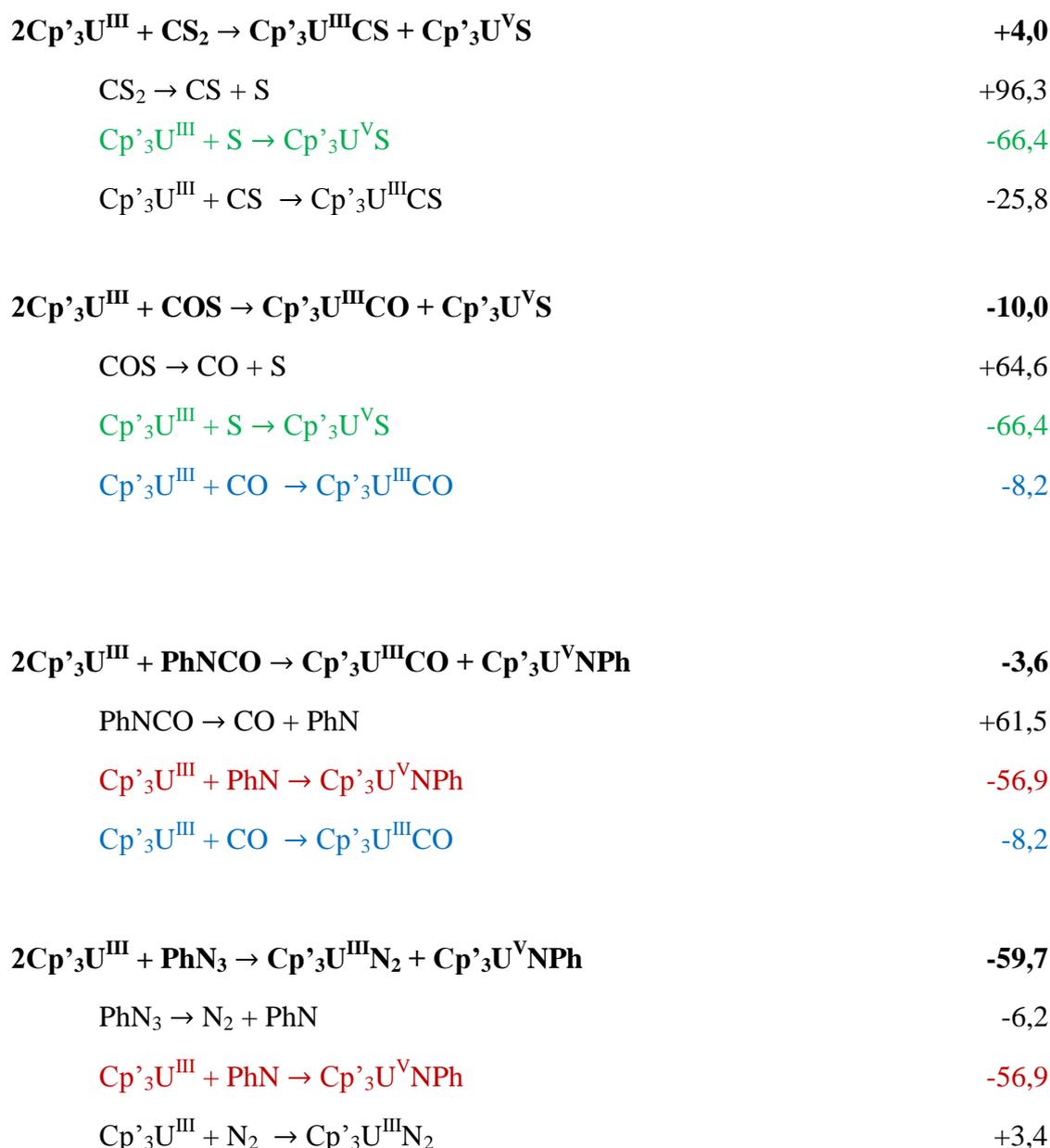
Avec X = S (pour CS₂), O (pour COS et PhNCO) ou N (pour PhN₃), Y = C (pour CS₂, COS et PhNCO) ou N (pour PhN₃) et Z = S (pour CS₂ et COS) ou NPh (pour PhNCO et PhN₃).

Nous avons déjà donné les valeurs d'énergie de Gibbs de cette équation pour chaque substrat dans les parties précédentes. Nous savons ainsi que cette réaction est endergonique de +4,0 kcal/mol pour CS₂ et exergonique de -10,0 kcal/mol pour COS, -3,6 kcal/mol pour PhNCO et -59,7 kcal/mol pour PhN₃. Les valeurs étant très variables d'une molécule à l'autre, il est maintenant intéressant de comprendre l'origine de ces différences. Pour ce faire, nous allons diviser cette équation en trois sous-équations ne comportant qu'une seule formation ou rupture de liaison afin de départager chaque contribution à l'énergie totale.



- (1) X-Y-Z \rightarrow XY + Z
- (2) Cp'_3U^{III} + XY \rightarrow Cp'_3U^{III}XY
- (3) Cp'_3U^{III} + Z \rightarrow Cp'_3U^VZ

L'équation (1) correspond à la rupture de la liaison Y-Z du substrat XYZ. L'énergie électronique de cette réaction est donc égale à l'énergie de cette liaison. L'équation (2) correspond à la coordination de la molécule XY formée dans l'équation (1) à un complexe d'uranium III. Cette coordination se déroule sans changement de degré d'oxydation du métal. Enfin, l'équation (3) correspond à la coordination du groupement Z à un complexe d'uranium III. Cette coordination implique une double oxydation du métal, qui passe ainsi au degré d'oxydation V. Chaque équation sera calculée au niveau DFT. Il est à noter que toutes les valeurs énergétiques correspondant aux équations (2) sont déjà trouvables dans les profils présentés précédemment. Seul le calcul supplémentaire du groupement Z a dû être réalisé afin d'obtenir les valeurs des équations (1) et (3). Les résultats en terme d'énergies de Gibbs sont les suivants :



Pour CS_2 , l'énergie de Gibbs correspondant à la rupture homolytique d'une liaison C-S est égale à +96,3 kcal/mol. L'énergie électronique associée est +109,7 kcal/mol, ce qui est en assez bon accord avec l'énergie de la liaison C-S reportée dans la littérature pour CS_2 (102,9 kcal/mol). La formation du complexe d'uranium V, $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_3\text{U}^{\text{V}}(\text{S})]$, est quant à elle très exergonique de -66,4 kcal/mol par rapport à $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_3\text{U}^{\text{III}}]$ et l'atome de soufre libre. Enfin, comme vu précédemment, la coordination de CS à un complexe d'uranium III est elle aussi très exergonique (-25,8 kcal/mol) dû à la faible stabilité de la molécule CS libre. Au total, la formation de ces deux complexes est endergonique de +4,0 kcal/mol. C'est pourquoi le complexe dimérique $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_3\text{U}^{\text{IV}}]_2[\text{CS}_2]$ ne se dismute pas.

La réaction avec COS peut être comparée à celle avec CS₂. Pour COS, l'énergie de Gibbs correspondant à la rupture homolytique de la liaison C-S est égale à +64,6 kcal/mol. L'énergie électronique associée est +77,0 kcal/mol, ce qui est en assez bon accord avec l'énergie de la liaison C-S reportée dans la littérature pour COS (72,0 kcal/mol). La formation du complexe d'uranium V est commune aux deux réactions et ne joue donc pas de rôle dans la différence de réactivité. La coordination de CO au complexe d'uranium III n'est exergonique que de -8,2 kcal/mol, car la molécule CO est déjà très stable lorsqu'elle est libre, ce qui n'était pas le cas de CS. Ainsi, la différence totale d'énergie entre les deux réactions n'est que de 14 kcal/mol, alors que la liaison C-S est plus faible d'une trentaine de kcal/mol pour COS. Cette fois-ci, la réaction est favorable mais moins que la formation du complexe dimérique [(C₅H₄Me)₃U^{IV}]₂[COS]. Ce dernier n'a donc aucun intérêt à effectuer une dismutation. A la place, il préfère simplement libérer CO tout en gardant les atomes d'uranium au degré d'oxydation IV, plus stable que les degrés d'oxydation III et V.

La réaction avec PhNCO peut être comparée à celle avec COS. Pour PhNCO, l'énergie de Gibbs correspondant à la rupture homolytique de la liaison N-C est égale à +61,5 kcal/mol, ce qui est un peu inférieur à la liaison C-S de COS. La coordination de CO est identique et n'a donc aucun rôle à jouer dans la différence de réactivité. Enfin, la formation du complexe d'uranium V à partir du fragment NPh et de [(C₅H₄Me)₃U^{III}] est exergonique de -56,9 kcal/mol, ce qui est un peu moins favorable que la formation du complexe d'uranium V pour COS (-66,4 kcal/mol). Au global, la réaction devient ainsi un peu moins favorable pour PhNCO que pour COS (-3,6 kcal/mol contre -10,0 kcal/mol). La réactivité des deux espèces devrait cependant être la même, puisque la formation du complexe dimérique se retrouve dans les deux cas plus favorable que cette réaction. Cependant, dans le cas de PhNCO, la molécule de CO ne peut pas être libérée car le fragment PhN ne fait pas un bon groupement pontant, contrairement à l'atome de soufre. Ainsi, PhNCO possède la même réactivité que CS₂, mais pour une raison différente.

Enfin, la réaction avec PhN₃ peut être comparée à celle avec PhNCO. Pour PhN₃, l'énergie de Gibbs correspondant à la rupture homolytique de la liaison N-N est égale à -6,2 kcal/mol. Cette valeur négative reflète la très faible énergie de liaison N-N de PhN₃. En effet, en énergie électronique, la valeur est de +8,0 kcal/mol seulement, en comparaison de +61,5 kcal/mol pour la liaison N-C de PhNCO. La formation du complexe d'uranium V est commune aux deux substrats et n'apporte donc aucune différence dans la réactivité. Enfin, le diazote ne préfère pas se coordonner au complexe d'uranium III, comme vu précédemment. La très grande

différence d'énergie de Gibbs pour cette réaction entre PhNCO (-3,6 kcal/mol) et PhN₃ (-59,7 kcal/mol) est donc essentiellement liée à la force de la liaison N-N de PhN₃ contre celle de la liaison C-N de PhNCO. Ainsi, pour PhN₃, cette réaction devient pour la première fois thermodynamiquement bien plus favorable que la formation du complexe dimérique. C'est pourquoi elle est observée expérimentalement.

En conclusion, nous voyons que même si ces molécules sont isolobales, elles diffèrent beaucoup en ce qui concerne la force des liaisons qui les composent. Il en est de même pour les molécules libérées (CS, CO et N₂) qui ont toutes trois un comportement très différent vis-à-vis de leur coordination à un complexe d'uranium III. Ces différences sont essentielles et permettent d'expliquer les réactivités observées expérimentalement. Enfin, il est clair que le complexe bimétallique du type [(C₅H₄Me)₃U^{IV}]₂[XYZ] est le composé-clé de cette réactivité dû à sa formation aisée et sa forte stabilité. Il favorise ainsi une réactivité de type « dimérique ». Ce complexe ne se dismute que pour PhN₃, et ce pour deux raisons : la très faible force de la liaison N-N de PhN₃ et l'incapacité du fragment PhN à jouer le rôle de groupement pontant.

III.2.2. Première réaction avec CO₂ chez Michel Ephritikhine

La première réaction impliquant un complexe d'uranium III et CO₂ a été observée en 1991 par l'équipe de Michel Ephritikhine du CEA Saclay en France [16]. Le complexe d'uranium utilisé est [(C₅H₄SiMe₃)₃U^{III}]. Il l'avait déjà été par l'équipe de Richard A. Andersen pour la réaction avec CS₂ [27]. Expérimentalement, l'exposition d'une solution de ce complexe à 1 atm de CO₂ à 20°C forme le complexe dinucléaire [(C₅H₄SiMe₃)₃U^{IV}]₂[μ-O] en trois heures. La réaction se déroule aussi avec N₂O. Elle rappelle la synthèse du complexe [Cp₂Ti^{IV}Cl]₂[μ-O] par traitement du complexe de titane III [Cp₂Ti^{III}Cl]₂ avec CO₂ [72], bien que cette dernière demande des conditions bien plus drastiques (10 atm de CO₂ à 90°C).

Un mécanisme hypothétique du groupe de Michel Ephritikhine est la formation préalable d'un complexe dinucléaire dans lequel CO₂ a été doublement réduit par deux complexe d'uranium suivie de la libération de CO. Cette suggestion était bien entendu réalisée sur la base des réactions observées entre [(C₅H₄Me)₃U^{III}] et CS₂/COS. En effet, la réaction avec CS₂ prouve qu'un complexe du type [(C₅H₄SiMe₃)₃U^{III}]₂[XYZ] existe, tandis que celle avec COS est complètement équivalente à ce qui est observé avec CO₂.

Puisque le mécanisme est évident, nous ne l'avons pas étudié théoriquement. Nous pouvons prédire la formation du complexe dinucléaire [(C₅H₄SiMe₃)₃U^{IV}]₂[CO₂] suivie de la libération

de CO. Ce dernier processus doit être plus difficile cinétiquement puisque la liaison C-S est plus polarisable que la liaison C-O, ce qui est cohérent avec une durée de réaction de trois heures.

Cette étude démontre pour la première fois le fort potentiel des complexes d'uranium III en ce qui concerne l'activation de CO₂. Leur réaction se réalise dans des conditions très douces, contrairement à ce qui était connu jusqu'ici pour les métaux de transition. La forte oxophilicité de l'uranium alliée au fort potentiel d'oxydation de l'uranium III explique l'aisance avec laquelle cette réaction se déroule. Néanmoins, suite à cette étude, aucune nouvelle réaction n'a été observée jusqu'en 2004.

III.2.3. Le premier ligand macrocyclique de Karsten Meyer

L'équipe de Karsten Meyer de l'Université d'Erlangen en Allemagne a observé une réaction fascinante en 2004 entre un complexe macrocyclique d'uranium III et CO₂ [17]. Le complexe d'uranium est $[(^{Ad}ArO)_3tacn]U^{III}$ et est représenté dans la figure 26. Le ligand $[(^{Ad}ArO)_3tacn]^{3-}$ se nomme 1,4,7-tri(3-adamantyl-5-tertiobutyl-2-hydroxybenzyl)1,4,7-triazacyclononane et a été utilisé dans plusieurs études de l'équipe de Karsten Meyer [17,19-20,73].

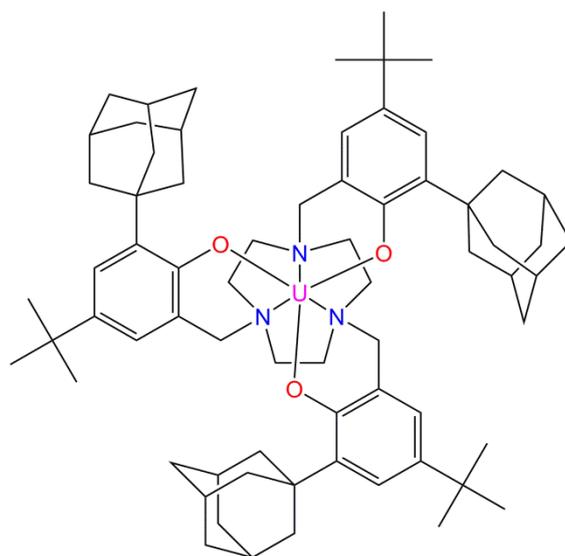


Figure 26. Formule du complexe $[(^{Ad}ArO)_3tacn]U^{III}$.

Des interactions hydrophobes entre les substituants hydrocarbonés déplacent l'atome d'uranium en-dessous du plan trigonal formé par les trois atomes d'oxygène. Les groupements adamantyles sont très volumineux et forment une petite cavité cylindrique au-dessus de l'atome d'uranium. Cet accès est très restrictif pour la venue d'un ligand

supplémentaire, ce qui rend l'uranium particulièrement isolé et protégé. Néanmoins, l'exposition d'une solution de toluène de ce complexe à 1 atm de CO₂ résulte en la formation immédiate du complexe monomérique $[(^{Ad}ArO)_3tacn)U(CO_2)]$ avec un rendement de 50%. Une analyse par diffraction des rayons X confirme la présence d'une molécule de dioxyde de carbone coordonnée à l'atome d'uranium. Son mode de coordination est η^1O . La distance U-O est égale à 2,35 Å, ce qui est bien plus court que celle observée dans notre complexe modèle $[(COT)(Cp)U^{III}(CO_2)]$ dans ce mode de coordination (2,93 Å). La liaison C-O proche de l'uranium mesure 1,12 Å alors que la liaison C-O terminale est égale à 1,28 Å. Rappelons que la distance de CO₂ libre est 1,16 Å. L'angle U-O-C est de 171° tandis que l'angle O-C-O est de 178°. Bien que la molécule de dioxyde de carbone soit linéaire, les distances ne correspondent absolument pas à un CO₂ neutre en interaction avec un complexe d'uranium III comme c'était le cas pour notre complexe modèle. Ces paramètres géométriques suggèrent plutôt une structure moléculaire oscillant entre les deux formes résonantes suivantes :



Une telle structure électronique résulterait donc d'une mono-oxydation de l'uranium III lors de la coordination de CO₂. L'hypothèse du degré d'oxydation IV pour l'uranium est confirmée par des études magnétiques et spectroscopiques (UV-Visible).

La formation d'une géométrie linéaire pour un CO₂ radical anionique n'avait pas été observée dans notre étude préliminaire. Celle-ci est en effet due à la structure si particulière du complexe de Karsten Meyer. Les substituants adamantyles ne laissent qu'une petite cavité cylindrique pour la coordination de substrat, mais celle-ci est suffisante pour que la molécule de dioxyde de carbone la pénètre linéairement. La structure expérimentale présentée dans la figure 27 en atteste. Nous pouvons aussi comprendre qu'aucun dimère du type $[(^{Ad}ArO)_3tacn)U^{IV}]_2[CO_2]$ ne soit formé. Les substituants adamantyles ne permettent pas à deux complexes d'uranium de se rapprocher autant à cause de leur encombrement stérique. Aucun calcul n'a été réalisé sur ce système puisque l'issue semble en être assez claire.

L'équipe de Karsten Meyer a publié un second article en 2005 présentant la réaction entre un complexe analogue pour lequel l'encombrement stérique des ligands a été diminué [18]. Les groupements adamantyles ont été remplacés par des groupements tertibutyles. Le complexe $[(^{tBu}ArO)_3tacn)U^{III}]$ réagit avec CO₂ en quelques minutes à température ambiante pour donner le complexe μ -oxo $[(^{tBu}ArO)_3tacn)U^{IV}]_2[\mu-O]$ avec libération simultanée de CO. Le mécanisme hypothétique de formation de ce produit proposé dans l'article passe par la

formation du complexe $[(^{tBu}ArO)_3tacn)U^{IV}]_2[CO_2]$ qui libère ensuite CO pour former le complexe μ -oxo. Nous sommes en parfait accord avec cette supposition au vu des études précédentes. Le remplacement des groupements adamantyles par des tertiobutyles permet la formation du complexe $[(^{tBu}ArO)_3tacn)U^{IV}]_2[CO_2]$ au début de la réaction grâce à la diminution de l'encombrement stérique. Ici non plus, aucun calcul n'a été réalisé au vu de l'évidence du mécanisme. Il est à noter que le groupement μ -oxo dans $[(^{tBu}ArO)_3tacn)U^{IV}]_2[\mu-O]$ est enfermé dans une cage formée par les groupements tertiobutyles et ainsi complètement protégé.

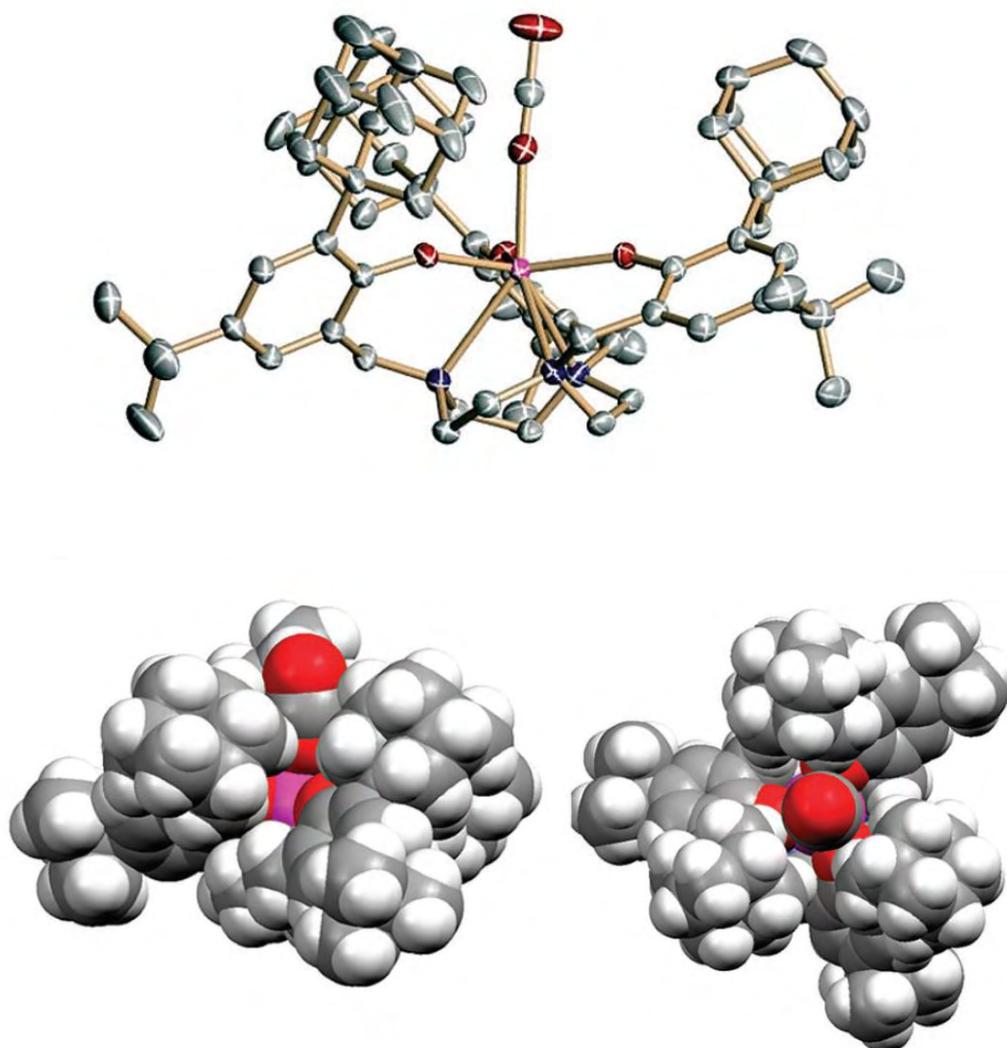


Figure 27. Structure expérimentale du complexe $[(^{Ad}ArO)_3tacn)U^{IV}(CO_2)]$ (haut). Deux représentations dites « space-filling » vues de côté (bas gauche) et de face (bas droite) montrent la cavité cylindrique qu'occupe la molécule de dioxyde de carbone.

III.2.4. Augmentation de la flexibilité du ligand de Karsten Meyer

Données expérimentales

En 2009 et 2010, l'équipe de Karsten Meyer introduit deux nouveaux ligands macrocycliques : $[(^{\text{tBu}}\text{ArO})_3\text{mes}]^{3-}$ [74] et $[(^{\text{Ad}}\text{ArO})_3\text{N}]^{3-}$ [22]. Ils sont tous deux présentés dans la figure 28. Leurs dénominations complètes sont 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tri(2,4-di-tert-butyl-hydroxybenzyle)-benzene et tri(2-hydroxy-3-adamantyl-5-méthyl-benzyl)amine.

Une solution de $[(^{\text{tBu}}\text{ArO})_3\text{mes}]\text{U}^{\text{III}}$ dans le toluène réagit par exposition à 1 atm de CO_2 à température ambiante pour former le complexe dinucléaire $[(^{\text{tBu}}\text{ArO})_3\text{mes}]\text{U}^{\text{IV}}_2[\mu-\eta^2-\eta^2-\text{CO}_3]$ en 10 minutes [22]. De manière similaire, une solution de $[(^{\text{Ad}}\text{ArO})_3\text{N}]\text{U}^{\text{III}}$ dans le DME réagit par exposition à 1 atm de CO_2 à température ambiante pour former le complexe $[(^{\text{Ad}}\text{ArO})_3\text{N}]\text{U}^{\text{IV}}_2[\mu-\eta^1-\eta^2-\text{CO}_3]$ en quelques secondes [22]. Des études magnétiques confirment le degré d'oxydation IV de l'uranium dans ces deux produits.

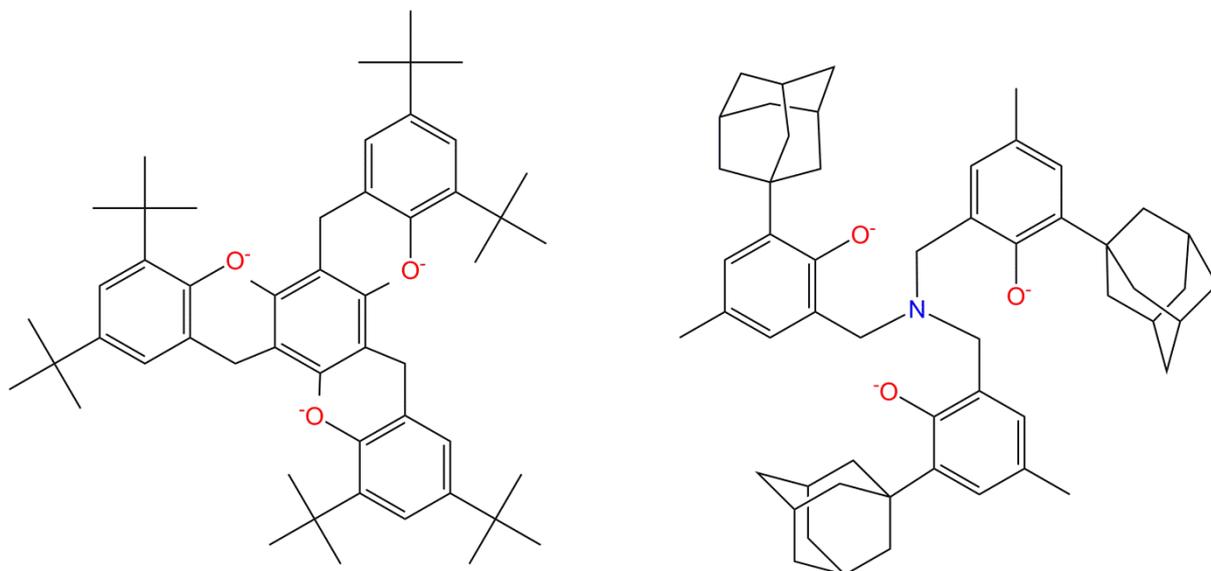


Figure 28. Formules des deux ligands $[(^{\text{tBu}}\text{ArO})_3\text{mes}]^{3-}$ (gauche) et $[(^{\text{Ad}}\text{ArO})_3\text{N}]^{3-}$ (droite).

Les auteurs pensent que la différence de réactivité par rapport au complexe $[(^{\text{tBu}}\text{ArO})_3\text{tacn}]\text{U}^{\text{III}}$ est due à une plus grande flexibilité des ligands $[(^{\text{tBu}}\text{ArO})_3\text{mes}]^{3-}$ et $[(^{\text{Ad}}\text{ArO})_3\text{N}]^{3-}$ permettant une distorsion plus aisée de la sphère de coordination autour de chaque atome d'uranium. Contrairement à la différence de réactivité observée entre $[(^{\text{Ad}}\text{ArO})_3\text{tacn}]\text{U}^{\text{III}}$ et $[(^{\text{tBu}}\text{ArO})_3\text{tacn}]\text{U}^{\text{III}}$, ici l'encombrement stérique des ligands n'a pas été grandement modifié (il y a même des ligands adamantyles présents dans le second complexe) mais ce serait la flexibilité du complexe dans son ensemble qui permettrait cette nouvelle réactivité. Ainsi, les auteurs émettent l'hypothèse que le complexe de carbonate

serait formé via l'addition électrophile d'une molécule de CO₂ sur un complexe $[(^{t\text{Bu}}\text{ArO})_3\text{mes})\text{U}^{\text{IV}}]_2[\mu\text{-O}]$ (ou $[(^{Ad}\text{ArO})_3\text{N})\text{U}^{\text{IV}}]_2[\mu\text{-O}]$) préalablement formé. Le groupement $\mu\text{-oxo}$ aurait donc la capacité de réagir, contrairement au cas présenté dans la partie III.2.3. où il était enfermé dans la cage formée par les groupements tertibutyles. Ici, l'augmentation de flexibilité permettrait l'ouverture de cette cage pour que CO₂ puisse attaquer le groupement $\mu\text{-oxo}$. Afin de vérifier cette hypothèse, les auteurs ont fait réagir $[(^{t\text{Bu}}\text{ArO})_3\text{mes})\text{U}^{\text{III}}]$ et $[(^{Ad}\text{ArO})_3\text{N})\text{U}^{\text{III}}]$ avec 1 atm de N₂O, molécule permettant des transferts aisés d'oxygène, afin d'obtenir les deux complexes $\mu\text{-oxo}$ $[(^{t\text{Bu}}\text{ArO})_3\text{mes})\text{U}^{\text{IV}}]_2[\mu\text{-O}]$ et $[(^{Ad}\text{ArO})_3\text{N})\text{U}^{\text{IV}}]_2[\mu\text{-O}]$. Le traitement de ces deux complexes avec du CO₂ additionnel mène à la formation des deux complexes carbonates $[(^{t\text{Bu}}\text{ArO})_3\text{mes})\text{U}^{\text{IV}}]_2[\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-CO}_3]$ et $[(^{Ad}\text{ArO})_3\text{N})\text{U}^{\text{IV}}]_2[\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^2\text{-CO}_3]$ [22]. Ceci prouve que les groupements $\mu\text{-oxo}$ peuvent en effet être attaqués par CO₂ pour former des groupements carbonates. Afin d'obtenir plus d'informations sur cette réaction, une étude théorique a été réalisée pour le complexe $[(^{t\text{Bu}}\text{ArO})_3\text{mes})\text{U}^{\text{III}}]$.

Modélisation

Tous les dimères ont été calculés avec le pseudopotentiel relativiste à grand cœur. Les étapes d'oxydation ont été calculées avec la méthode présentée dans la section III.1.3. Les calculs ont été réalisés en phase gazeuse car le toluène est un solvant très peu polaire et aprotique. Les groupements tertibutyles périphériques des cycles aromatiques ont été remplacés par des groupements méthyles afin de simplifier les calculs sans toutefois trop altérer les effets stériques et électroniques du complexe.

Résultats de l'étude théorique

Dans un premier temps, le complexe $[(^{Me}\text{ArO})_3\text{mes})\text{U}^{\text{III}}]$ a été optimisé avec le pseudopotentiel à petit cœur. Sa géométrie, présentée dans la figure 29, a ainsi pu être comparée avec la structure expérimentale de $[(^{t\text{Bu}}\text{ArO})_3\text{mes})\text{U}^{\text{III}}]$. Elle présente un axe de symétrie C₃ avec l'uranium coordonné aux trois atomes d'oxygène dans un motif trigonal. La distance U-O moyenne est égale à 2,156 Å, proche de la valeur expérimentale de 2,164 Å. Les cycles aryloxydes sont positionnés perpendiculairement au mésitylène et au plan trigonal formé par les trois oxygènes. La distance C-C moyenne dans le cycle mésitylène est égale à 1,422 Å contre 1,419 Å expérimentalement. La nature planaire du mésitylène permet une coordination de type η^6 à l'atome d'uranium, avec une distance moyenne U-C de 2,72 Å et une distance U-centroïde du cycle de 2,33 Å (contre 2,73 Å et 2,33 Å expérimentalement). Enfin, l'uranium est situé 0,444 Å en-dessous du plan trigonal formé par les trois atomes

d'oxygène, contre 0,464 Å expérimentalement. Globalement, la structure théorique est donc en parfait accord avec la structure expérimentale, démontrant que la méthode décrit bien le système.

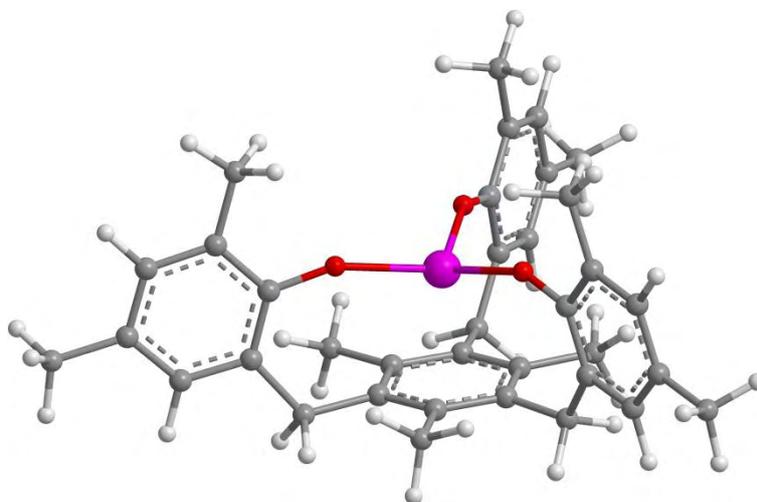


Figure 29. Structure optimisée du complexe $[((^{\text{Me}}\text{ArO})_3\text{mes})\text{U}^{\text{III}}]$.

Le profil énergétique correspondant à la formation du complexe $[((^{\text{Me}}\text{ArO})_3\text{mes})\text{U}^{\text{IV}}]_2[\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-CO}_3]$ via la formation préalable du complexe $\mu\text{-oxo}$ est présenté figure 30. Comme dans le cas de notre complexe modèle, la formation du composé dinucléaire $[((^{\text{Me}}\text{ArO})_3\text{mes})\text{U}^{\text{IV}}]_2[\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-CO}_2]$ est bien plus favorable que celle des composés mononucléaires du type $[((^{\text{Me}}\text{ArO})_3\text{mes})\text{U}^{\text{IV}}(\text{CO}_2)]$. Nous faisons donc l'hypothèse que la réaction débute par la formation de ce complexe. Elle est exergonique de -26,3 kcal/mol et sa géométrie est présentée dans la figure 31. Il est intéressant de voir que la structure des ligands permet au complexe d'établir un mode de coordination $\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2$ très stabilisant puisque formant trois interactions U-O. Les liaisons C-O de la partie CO_2 sont complètement équivalentes à celles déjà trouvées pour notre complexe modèle (1,33 Å et 1,27 Å contre 1,34 Å et 1,27 Å), avec une liaison plus activée que l'autre dû à son interaction π avec le métal adjacent. Ces distances, ainsi que l'angle O-C-O de 116°, sont caractéristiques d'un groupement CO_2^{2-} en interaction avec deux atomes d'uranium IV. Les charges NPA calculées sont égales à +2,51 pour l'uranium en interaction avec le carbone, +2,61 pour l'autre uranium, +0,37 pour le carbone, -0,82 pour l'oxygène pontant et -0,78 pour l'autre oxygène. Ces charges ont globalement les mêmes tendances que celles trouvées pour notre complexe modèle. Les charges des atomes d'uranium sont néanmoins plus importantes en raison de la présence des trois atomes d'oxygène de chaque ligand macrocyclique.

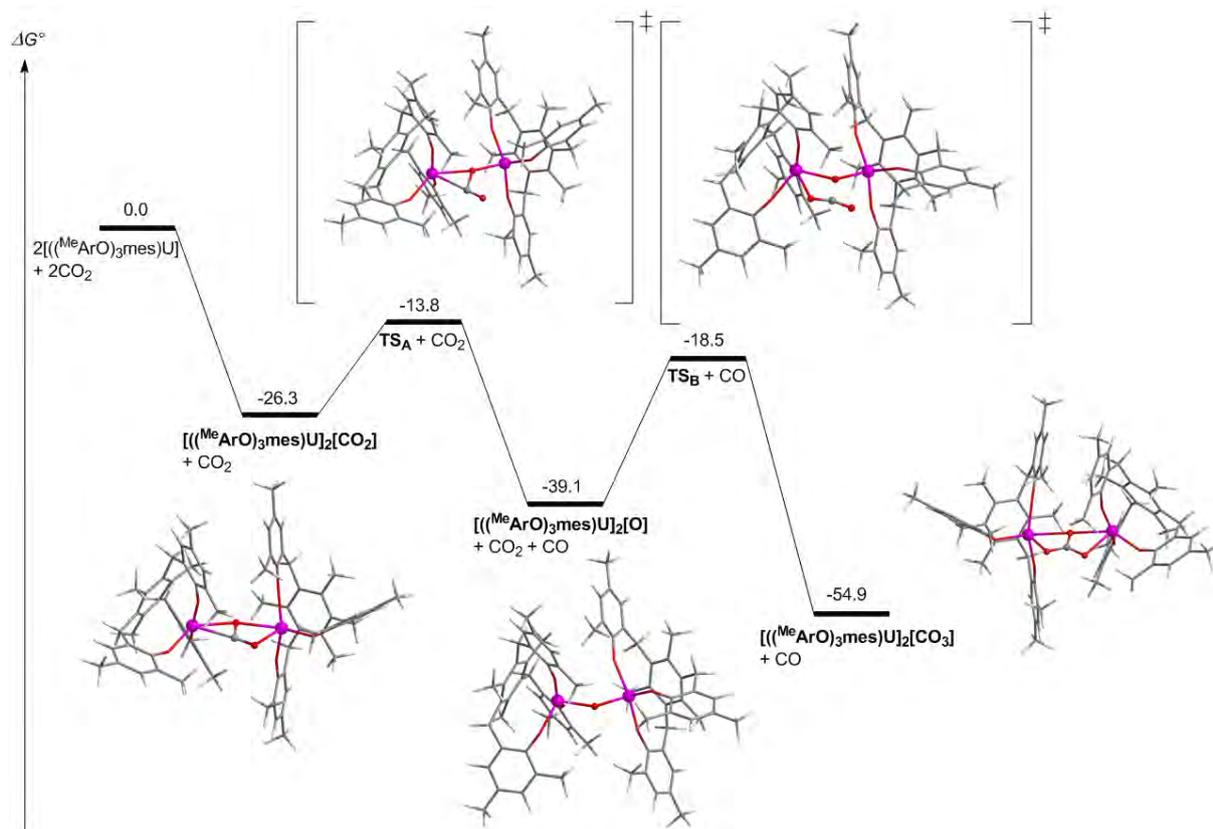


Figure 30. Profil énergétique de la formation du complexe $[(\text{MeArO})_3\text{mes})\text{U}^{\text{IV}}]_2[\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-CO}_3]$.

Au niveau de l'état de transition TS_A , les distances U-O se sont raccourcies et la liaison C-O¹ (voir figure 31 pour la numérotation des atomes) s'est allongée de 1,33 Å à 1,61 Å. Cette forte activation prépare le départ de la molécule CO. L'uranium en interaction avec les deux oxygènes dans le complexe précédent a rompu son interaction avec O². La distance C-O² est de 1,18 Å, se rapprochant de celle de CO libre (1,14 Å). Il est intéressant de voir que l'angle U-O-U n'est pas linéaire mais égal à 152° de façon à développer une orbitale de type p sur le groupement oxo. Cette orbitale reste en interaction avec le CO partant. Enfin, une NBO au second ordre montre que l'oxygène du CO partant donne de la densité électronique à l'orbitale antiliante de la liaison C-O¹, menant ainsi à sa rupture. Cet état de transition se trouve à seulement +12,5 kcal/mol par rapport au complexe dinucléaire $[(\text{MeArO})_3\text{mes})\text{U}^{\text{IV}}]_2[\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-CO}_2]$. Cette valeur est un peu plus élevée que dans le cas de la réaction entre le complexe de Richard A. Andersen et COS, due à la plus forte polarisabilité de la liaison C-S de COS par rapport à celle de la liaison C-O de CO₂, mais est tout de même synonyme d'une réaction facile cinétiquement.

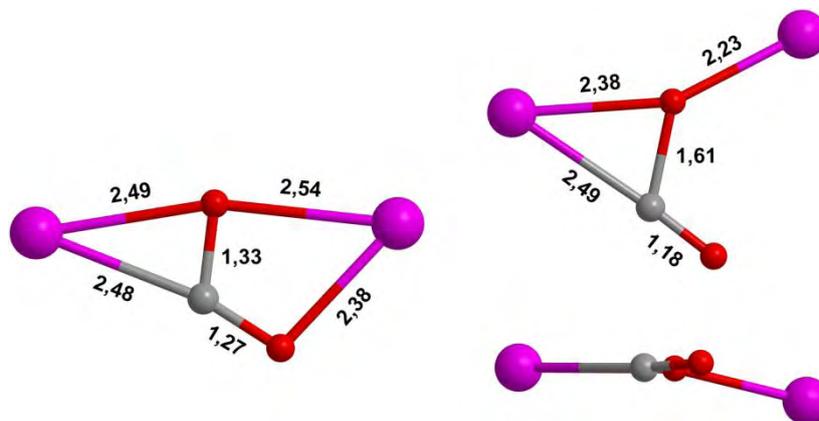


Figure 31. Structures optimisées de $[(^{Me}ArO)_3mes)U^{IV}]_2[\mu-\eta^2-\eta^2-CO_2]$ (gauche) et du TS_A (droite, vue de face et vue de côté). O^1 est l'oxygène pontant tandis que O^2 est l'oxygène de la molécule CO partante. U^1 est l'uranium de gauche, U^2 celui de droite.

Cette rupture de liaison mène à la formation du complexe $[(^{Me}ArO)_3mes)U^{IV}]_2[\mu-O]$ avec libération concomitante de CO . Ce processus est exergonique de $-12,8$ kcal/mol par rapport au complexe dinucléaire de CO_2 et donc thermodynamiquement très favorable comme attendu. L'angle $U-O-U$ est égal à $142,5^\circ$ afin d'éviter tout encombrement stérique entre les ligands de part et d'autre du groupement oxo, permettant à ce dernier de développer une orbitale de type p vers l'extérieur du complexe. Ceci suggère que le groupement oxo peut de nouveau réagir en tant que groupement nucléophile.

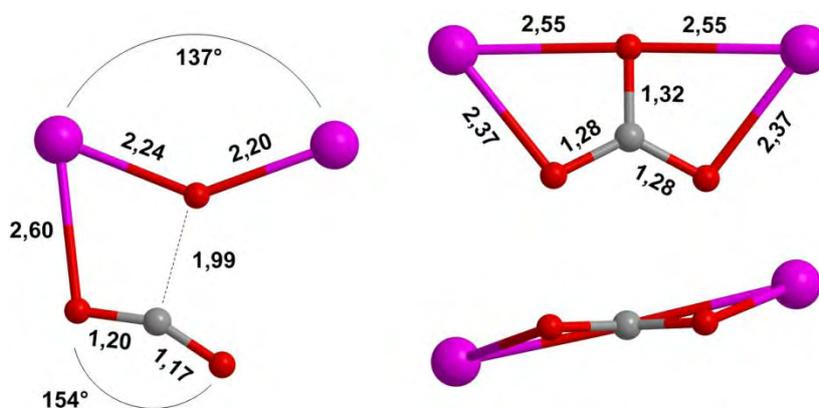


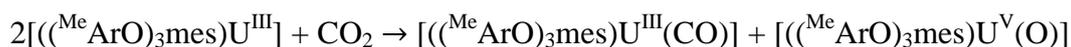
Figure 32. Structures optimisées du TS_B (gauche) et de $[(^{Me}ArO)_3mes)U^{IV}]_2[\mu-\eta^2-\eta^2-CO_3]$ (droite, vue de face et vue de côté).

L'état de transition TS_B d'addition électrophile d'une nouvelle molécule de CO_2 sur ce groupement oxo a donc été optimisé. Il est présenté dans la figure 32. L'angle $U-O-U$ s'est encore fermé (137°) afin que le groupement oxo puisse donner de la densité électronique à la molécule de CO_2 entrante. Ceci est vérifié par l'angle de 154° de cette dernière ainsi que par l'activation d'une de ces liaisons qui passe de $1,16$ Å à $1,20$ Å. Contrairement au cas de CS_2 avec le complexe de Richard A. Andersen, cette fois-ci les deux atomes qui doivent se coupler sont de charges opposées ($-1,30$ pour l'atome d'oxygène du complexe et $+1,09$ pour

l'atome de carbone de CO₂). Ceci stabilise l'état de transition. Un second effet stabilisant est l'interaction très favorable entre l'un des atomes d'oxygène de la molécule entrante et d'un atome d'uranium. Ceci n'était pas possible dans le cas du complexe de Richard A. Andersen à cause de l'encombrement stérique dû aux ligands cyclopentadiényles. Ici, le ligand macrocyclique de Karsten Meyer autorise cette interaction. Ces deux effets stabilisants, qui sont donc dus à la fois à la nature de la molécule de CO₂, dont le carbone est chargé positivement, et à la nature du ligand qui permet une forte flexibilité à la sphère de coordination, ont pour effet de placer cet état de transition à +20,6 kcal/mol par rapport au complexe oxo et la molécule de CO₂ séparés. La valeur était de +33,3 kcal/mol dans le cas du complexe [(C₅H₄Me)₃U^{IV}]₂[μ-S] et CS₂. Cette réaction devient ainsi tout à fait accessible cinétiquement.

Thermodynamiquement, elle est trouvée extrêmement favorable, de -54,9 kcal/mol par rapport aux réactifs séparés. La géométrie optimisée du complexe carbonate est présentée dans la figure 32. Les deux atomes d'uranium sont trouvés respectivement au-dessus et en-dessous du plan formé par la partie CO₃²⁻, de 0,53 Å et 0,44 Å (contre 0,48 Å et 0,42 Å expérimentalement). Le cœur U-CO₃-U présente deux liaisons U-O courtes de 2,37 Å (contre 2,33 Å expérimentalement) et deux liaisons U-O longues de 2,55 Å (contre 2,56 Å et 2,55 Å expérimentalement). Enfin, les liaisons C-O sont égales à 1,28 Å pour deux d'entre elles et 1,32 Å pour celle impliquant l'oxygène pontant (contre 1,28 Å et 1,31 Å expérimentalement). Il y a donc un parfait accord théorie-expérience concernant cette structure. Les géométries théoriques et expérimentales complètes sont présentées dans la figure 33, montrant que même l'orientation des ligands macrocycliques est identique. Le mode de coordination μ-η²-η², permis là encore par la flexibilité du ligand de Karsten Meyer, induit la forte stabilisation observée pour ce complexe carbonate.

Afin de mettre de côté la dissociation du complexe [(^{Me}ArO)₃mes)U^{IV}]₂[μ-η²-η²-CO₂] en [(^{Me}ArO)₃mes)U^V(O)] et [(^{Me}ArO)₃mes)U^{III}(CO)], celle-ci a été calculée en passant au préalable par le calcul de l'énergie de réaction de l'équation suivante avec le pseudopotentiel à petit cœur :



L'énergie de Gibbs de cette réaction est calculée égale à +7,5 kcal/mol. La dissociation du complexe [(^{Me}ArO)₃mes)U^{IV}]₂[μ-η²-η²-CO₂] en ces deux monomères est donc un processus endergonique de +20,0 kcal/mol et ne peut avoir lieu expérimentalement.

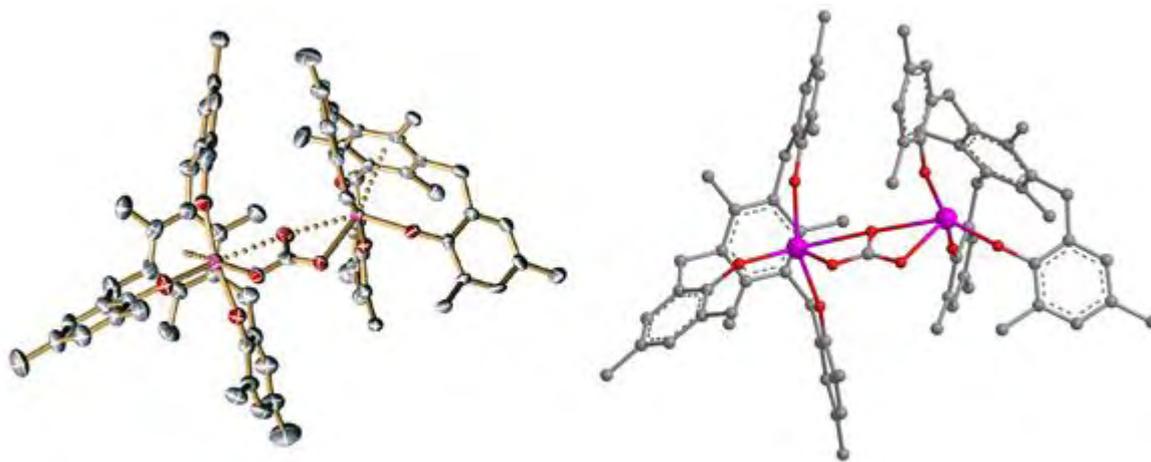


Figure 33. Comparaison de la structure expérimentale de $[(^{t\text{Bu}}\text{ArO})_3\text{mes}]\text{U}^{\text{IV}}_2[\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-CO}_3]$ (gauche) avec la structure optimisée de $[(^{\text{Me}}\text{ArO})_3\text{mes}]\text{U}^{\text{IV}}_2[\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-CO}_3]$ (droite). Les groupements tBu ont été remplacés par des carbones dans la structure expérimentale par souci de clarté. Les atomes d'hydrogène ont été omis dans la structure théorique pour la même raison.

Nous voyons donc qu'en présence de ligands flexibles ne présentant aucune contrainte stérique, il est aisé de former un complexe carbonate à partir d'un complexe d'uranium III et CO_2 . Qu'en est-il pour un complexe de type oxalate ? Afin d'obtenir quelques indices, le profil énergétique de formation du complexe oxalate correspondant a été calculé et est présenté dans la figure 34. La réaction commence encore une fois par la formation du complexe dinucléaire $[(^{\text{Me}}\text{ArO})_3\text{mes}]\text{U}^{\text{IV}}_2[\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-CO}_2]$. L'état de transition TS_C consiste à coupler le carbone d'une molécule de CO_2 libre avec le carbone de la partie CO_2^{2-} du complexe précédent. Leurs charges sont de même signe (+1,11 pour le carbone de CO_2 libre et +0,41 pour le carbone du complexe dinucléaire), ce qui rend un tel couplage théoriquement difficile. La géométrie de TS_C est présentée dans la figure 35. La partie $\text{U-CO}_2\text{-U}$ ne présente plus qu'un mode de coordination $\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^2$ de façon à établir une interaction entre un atome d'uranium et un des oxygènes de la molécule de CO_2 entrante. La distance U-O reste néanmoins relativement longue (2,74 Å), caractéristique d'une interaction faible. La molécule de CO_2 est très faiblement activée puisque les liaisons sont pratiquement inchangées et que l'angle O-C-O n'est que de 173°. La distance C-C est longue (2,94 Å) afin de diminuer la répulsion électrostatique des deux atomes chargés positivement, ce qui est synonyme d'un état de transition avancé. La liaison $\text{U}^1\text{-C}$ de 2,50 Å est presque inchangée par rapport à $[(^{\text{Me}}\text{ArO})_3\text{mes}]\text{U}^{\text{IV}}_2[\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-CO}_2]$, ce qui est en accord avec cette dernière affirmation. L'état de transition se place à +22,6 kcal/mol par rapport à $[(^{\text{Me}}\text{ArO})_3\text{mes}]\text{U}^{\text{IV}}_2[\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-CO}_2]$ et CO_2 libre. C'est un résultat quelque peu inférieur à la valeur trouvée pour la réaction entre $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{U}^{\text{IV}}]_2[\text{CS}_2]$ et CS_2 (+29,4 kcal/mol) mais non suffisant pour concurrencer la rupture de la liaison C-O dans $[(^{\text{Me}}\text{ArO})_3\text{mes}]\text{U}^{\text{IV}}_2[\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-CO}_2]$ (+12,5 kcal/mol).

Cependant, la formation du complexe oxalate est calculée exergonique de -70,4 kcal/mol par rapport aux réactifs séparés, ce qui est plus favorable que la formation conjointe du complexe carbonate et de CO, alors que le gain entropique est plus important dans ce dernier cas. Ceci suggère la très forte stabilité du groupement $C_2O_4^{2-}$ dans le mode de coordination $\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2$. La géométrie de ce complexe est présentée dans la figure 35. Le groupement $C_2O_4^{2-}$ est trouvé plan, les atomes d'uranium étant compris dans ce même plan. En effet, la longue distance entre les deux atomes d'uranium ne force pas ces derniers à se placer au-dessus et en-dessous du plan comme c'était le cas pour le complexe carbonate afin d'éviter des répulsions stériques entre les ligands. La liaison C-C de l'oxalate est calculée égale à 1,55 Å, caractéristique d'une liaison simple, tandis que les liaisons C-O sont toutes équivalentes et égales à 1,26 Å, montrant que les double liaisons C-O sont complètement délocalisées de part et d'autre de la liaison C-C.

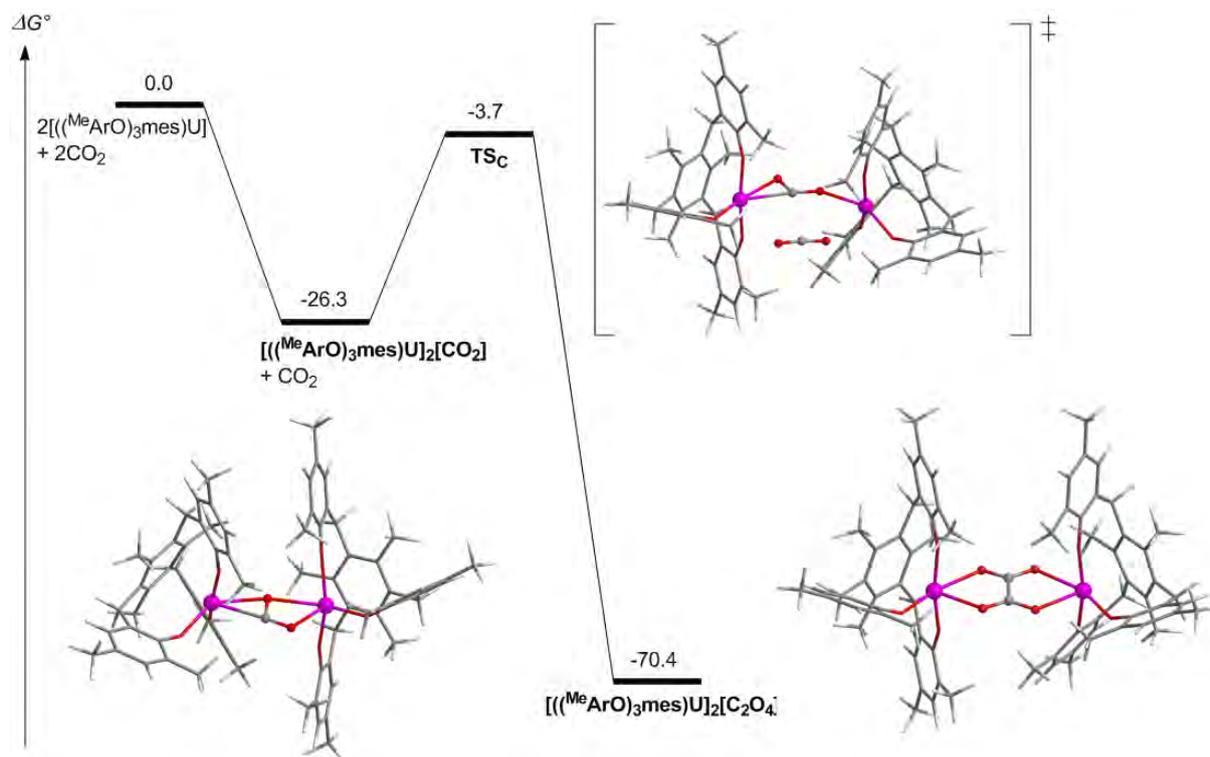


Figure 34. Profil énergétique de la formation du complexe $[(^{\text{Me}}\text{ArO})_3\text{mes}]\text{U}^{\text{IV}}_2[\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{O}_4]$.

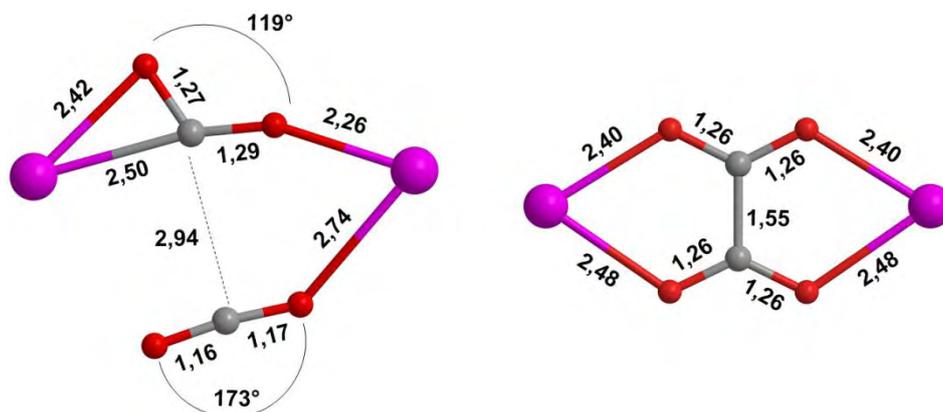


Figure 35. Structures optimisées du TS_C (gauche) et de $[(^{Me}ArO)_3mes)U^{IV}]_2[\mu-\eta^2-\eta^2-C_2O_4]$ (droite). Les distances sont en Å.

Conclusion

Cette étude montre que la flexibilité du ligand macrocyclique de Karsten Meyer permet la formation aisée d'un complexe carbonate par la réaction entre un complexe d'uranium III et CO_2 . La réaction commence par la formation facile d'un complexe μ -oxo due à la libération de la très stable molécule de CO. La flexibilité de la sphère de coordination de chaque uranium permet à ce groupement oxo d'être réactif et d'agir en tant que groupement nucléophile pour une seconde molécule de CO_2 . Celle-ci crée une interaction U-O stabilisante et agit en bon électrophile grâce à la charge positive du carbone. La formation du carbonate est calculée très favorable mais moins que celle de l'oxalate, qui est le produit thermodynamique de la réaction. Néanmoins, cinétiquement, la rupture de la liaison C-O du complexe $[(^{Me}ArO)_3mes)U^{IV}]_2[\mu-\eta^2-\eta^2-CO_2]$ est calculée plus facile de 10 kcal/mol que la formation du complexe oxalate. Cette différence est à peu près équivalente à la perte entropique liée à la formation de l'état de transition de la formation de l'oxalate. Elle démontre ainsi que les deux processus sont à peu près équivalents énergétiquement, mais que le processus intramoléculaire (rupture de liaison C-O) l'emporte sur le processus intermoléculaire (couplage C-C). Une fois la rupture de liaison réalisée, la molécule de CO est libérée, ce qui rend la formation de l'intermédiaire oxo irréversible. Les calculs sont en excellent accord avec les observations expérimentales puisque c'est le carbonate, le produit cinétique, qui est le complexe observé.

III.2.5. Le complexe sandwich de F. Geoffrey N. Cloke

Données expérimentales

En 2009, l'équipe de F. Geoffrey N. Cloke observe une réaction entre le complexe sandwich $[(C_8H_6\{1,4-Si^iPr_3\}_2)(Cp^R)U^{III}(THF)]$ ($R = Me_5, Me_4H$) et CO_2 [21]. L'exposition d'une solution du complexe d'uranium III dans le toluène à 1 bar de CO_2 à $-30^\circ C$ résulte en la formation du complexe dinucléaire $[(C_8H_6\{1,4-Si^iPr_3\}_2)(Cp^R)U^{IV}]_2(\mu-\eta^1-\eta^2-CO_3)$ avec un rendement de 40%. De plus, le complexe $[(C_8H_6\{1,4-Si^iPr_3\}_2)(Cp^*)U^{IV}]_2(\mu-O)$ a été synthétisé indépendamment par réaction entre $[(C_8H_6\{1,4-Si^iPr_3\}_2)(Cp^*)U^{III}(THF)]$, NO et CO [75]. L'exposition de ce complexe à CO_2 n'entraîne aucune réaction (non publié). Ainsi, contrairement au cas de Karsten Meyer, le complexe carbonate observé ne semble pas être synthétisé via la formation préalable d'un intermédiaire μ -oxo. Afin d'en comprendre la raison, une étude théorique a été réalisée.

Modélisation

Le complexe réel $[(C_8H_6\{1,4-Si^iPr_3\}_2)(Cp^*)U^{III}(THF)]$ a été modélisé dans un premier temps par le complexe $[(C_8H_6\{1,4-SiH_3\}_2)(Cp)U^{III}]$ afin de simplifier les calculs. A titre d'exemple, le réactif a été optimisé à la fois avec l'ensemble des ligands réels (sauf la molécule de THF que nous estimons n'avoir aucun rôle dans la réactivité) et les ligands simplifiés. Les deux structures sont présentées dans la figure 36. Les calculs ont été réalisés en phase gazeuse puisque le solvant expérimental est le toluène, très peu polaire et aprotique.

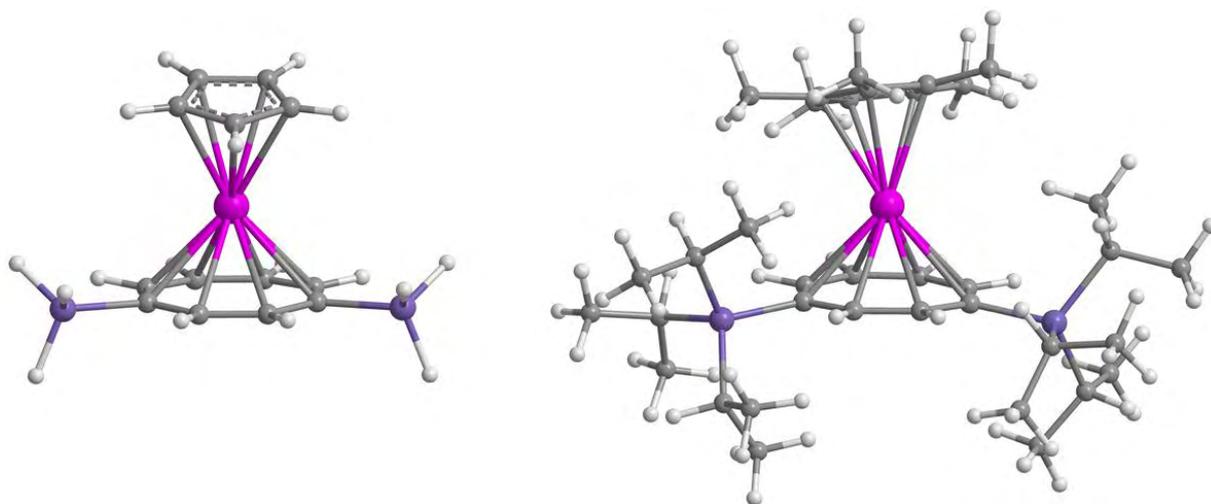


Figure 36. Structures optimisées du complexe simplifié $[(C_8H_6\{1,4-SiH_3\}_2)(Cp)U^{III}]$ (gauche) et du complexe réel $[(C_8H_6\{1,4-Si^iPr_3\}_2)(Cp^*)U^{III}]$ (droite).

Calculs avec ligands simplifiés

Nous avons en premier lieu cherché à comprendre les résultats expérimentaux à l'aide du complexe simplifié. Le produit carbonate est formé avec libération simultanée de CO. Si nous regardons de plus près la structure expérimentale du produit (voir figure 37), nous voyons que les substituants Si^iPr_3 des ligands COT pointent vers l'intérieur du complexe. C'est pourquoi nous avons réalisé les calculs avec les groupements SiH_3 pointant vers l'intérieur des complexes dinucléaires. Nous avons en effet estimé qu'il n'était pas possible pour les ligands COT d'effectuer une rotation dans le plan du cycle une fois un complexe dimérique formé, en raison des répulsions stériques avec les ligands Cp^* opposés.

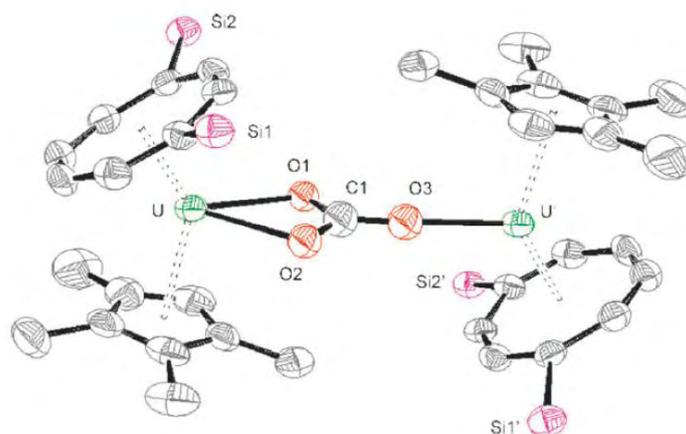


Figure 37. Structure expérimentale du produit $[(\text{C}_8\text{H}_6\{1,4\text{-Si}^i\text{Pr}_3\}_2)(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})\text{U}^{\text{IV}}]_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^2\text{-CO}_3)$. Les groupements isopropyles ont été omis par souci de clarté.

Le profil énergétique de la formation du produit carbonate via la formation préalable d'un complexe μ -oxo est présenté dans la figure 38. Le complexe simplifié ressemblant beaucoup à notre complexe modèle (la seule différence étant la présence de deux groupements SiH_3 à la place de deux atomes d'hydrogène sur le ligand COT), il n'est pas étonnant d'observer que l'énergie de formation du complexe dinucléaire $[(\text{C}_8\text{H}_6\{1,4\text{-SiH}_3\}_2)(\text{Cp})\text{U}^{\text{IV}}]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-CO}_2)$ (-34,1 kcal/mol) soit équivalente à celle trouvée pour $[(\text{COT})(\text{Cp})\text{U}^{\text{IV}}]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-CO}_2)$ (-35,5 kcal/mol). L'énergie de formation du complexe mononucléaire du type $[(\text{C}_8\text{H}_6\{1,4\text{-SiH}_3\}_2)(\text{Cp})\text{U}^{\text{IV}}(\text{CO}_2)]$ est elle aussi trouvée équivalente (+9,1 kcal/mol contre +8,3 kcal/mol pour le complexe modèle). Ainsi, comme pour les autres systèmes, nous faisons l'hypothèse que la formation du complexe dinucléaire est automatique dès la mise en contact des réactifs. De la même façon, la géométrie du complexe est presque identique à celle optimisée pour le complexe modèle et présentée dans la figure 12. Les charges NPA sont aussi semblables pour le fragment $\text{U-CO}_2\text{-U}$ (+1,83 pour l'uranium en interaction avec le carbone, +1,97 pour l'autre uranium, +0,45 pour le carbone, -0,77 pour l'oxygène pontant et -0,72 pour l'autre oxygène).

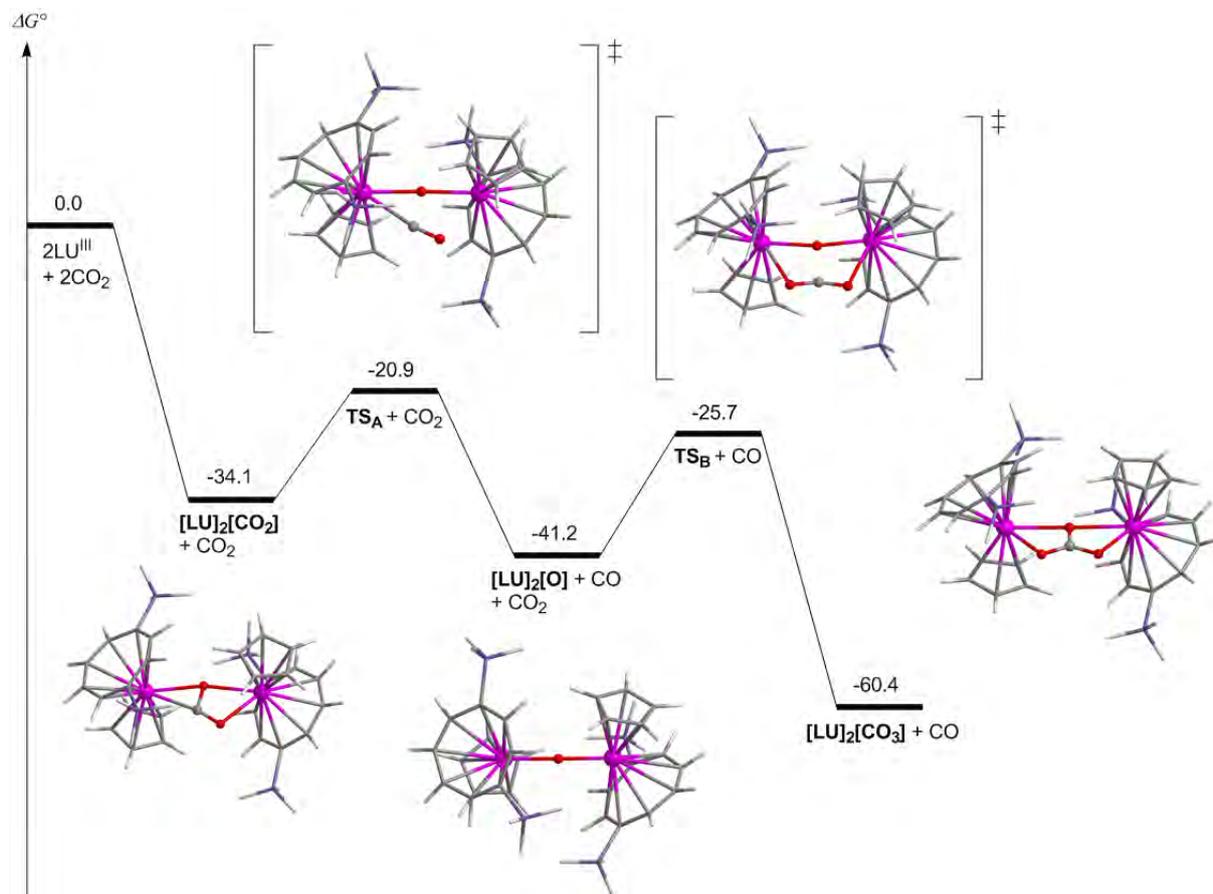


Figure 38. Profil énergétique de la formation du complexe $[(C_8H_6\{1,4-SiH_3\}_2)(Cp)U^{IV}]_2(\mu-\eta^2-\eta^2-CO_3)$ via la formation d'un complexe intermédiaire μ -oxo. L'ensemble des ligands $[(C_8H_6\{1,4-SiH_3\}_2)(Cp)]$ a été remplacé par L dans les notations.

L'état de transition TS_A représente la rupture d'une liaison C-O du complexe $[(C_8H_6\{1,4-SiH_3\}_2)(Cp)U^{IV}]_2(\mu-\eta^2-\eta^2-CO_2)$ afin de libérer la molécule CO. Sa géométrie est présentée dans la figure 39. Contrairement à l'état de transition obtenu dans le cas du complexe de Karsten Meyer, l'angle U-O-U est ici presque linéaire (176°). La nature des ligands en sandwich ne permet pas en effet à l'angle U-O-U de trop se couder à moins d'induire une répulsion stérique entre ligands opposés. Ils permettent aussi un rapprochement important des deux atomes d'uranium, impliquant deux courtes distances U-O ($2,28 \text{ \AA}$ et $2,26 \text{ \AA}$). Dans le cas de Karsten Meyer, ces distances étaient égales à $2,38 \text{ \AA}$ et $2,23 \text{ \AA}$ démontrant qu'une liaison U-O avait un caractère π moins développé que l'autre afin de présenter une orbitale de type p vers la molécule de CO partante. Ici, ce n'est pas le cas. La distance C-O¹ est par ailleurs bien plus longue que dans le cas de Karsten Meyer ($1,84 \text{ \AA}$ contre $1,61 \text{ \AA}$), démontrant une plus grande activation de la liaison C-O¹. La liaison U-C est aussi plus longue ($2,58 \text{ \AA}$ contre $2,49 \text{ \AA}$), ce qui confirme la nature plus tardive de cet état de transition. L'énergie d'activation associée est néanmoins équivalente à celle calculée dans le cas de Karsten Meyer : $+13,2 \text{ kcal/mol}$ par rapport à l'intermédiaire précédent.

L'énergie de Gibbs de la formation du complexe $[(C_8H_6\{1,4-SiH_3\}_2)(Cp)U^{IV}]_2(\mu-O)$ avec libération concomitante de CO est elle aussi équivalente : -41,2 kcal/mol par rapport aux réactifs séparés. Comme attendu, le caractère π des liaisons U-O est aussi renforcé dans le cas du complexe oxo, grâce au très faible encombrement stérique des ligands, d'où un angle U-O-U pratiquement linéaire (178°). Ce groupement oxo peut ensuite réagir en tant qu'espèce nucléophile de façon à se coupler au carbone d'une autre molécule de CO_2 . L'état de transition TS_B correspondant est représenté figure 39. L'angle U-O-U s'est légèrement coudé (166°) de façon à développer une orbitale p pour former l'interaction avec le carbone de CO_2 , mais cet angle est très inférieur à celui obtenu dans le cas du complexe de Karsten Meyer (137°). Ceci induit la possibilité de former deux interactions entre les oxygènes de la molécule de CO_2 et les atomes d'uranium, là où il n'y en avait qu'une seule pour le complexe de Karsten Meyer. Ces deux interactions sont néanmoins faibles au vu de la longueur des distances U-O ($2,85 \text{ \AA}$). La molécule de CO_2 est faiblement activée, ce qui est cohérent avec la faible valeur de l'angle U-O-U. En effet, plus l'angle U-O-U est coudé, plus le transfert de densité électronique du groupement oxo vers l'orbitale π^* de CO_2 est important. La barrière d'activation liée à cet état de transition est égale à +15,5 kcal/mol, ce qui est plus faible que dans le cas de Karsten Meyer (+20,6 kcal/mol). La présence de deux interactions U-O au lieu d'une seule permet d'expliquer cette différence.

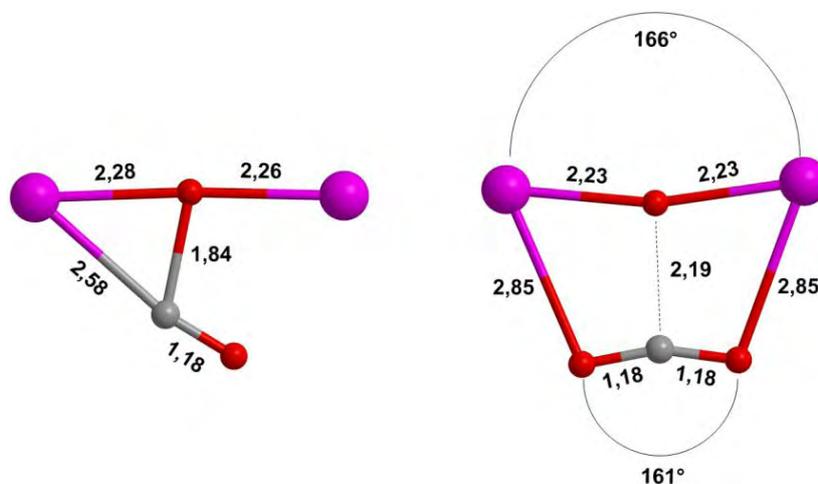


Figure 39. Structures optimisées de TS_A (gauche) et TS_B (droite). Les distances sont en \AA . Les ligands ont été omis par souci de clarté.

Enfin, la formation du complexe carbonate est très exergonique de -60,4 kcal/mol. Le mode de coordination optimisé est $\mu-\eta^2-\eta^2$, ce qui diffère du mode $\mu-\eta^1-\eta^2$ obtenu expérimentalement. Cette différence est due à l'absence de contrainte stérique dans notre complexe simplifié, contrairement au complexe expérimental réel. En effet, le mode de coordination $\mu-\eta^2-\eta^2$ impose à la distance U-U d'être plus courte que dans le cas du mode $\mu-$

η^1 - η^2 présenté dans la figure 37. Une distance U-U plus courte impose une répulsion stérique plus forte entre les ligands cycliques, qui est sans doute trop importante dans le cas des ligands réels, d'où une préférence pour le mode de coordination μ - η^1 - η^2 .

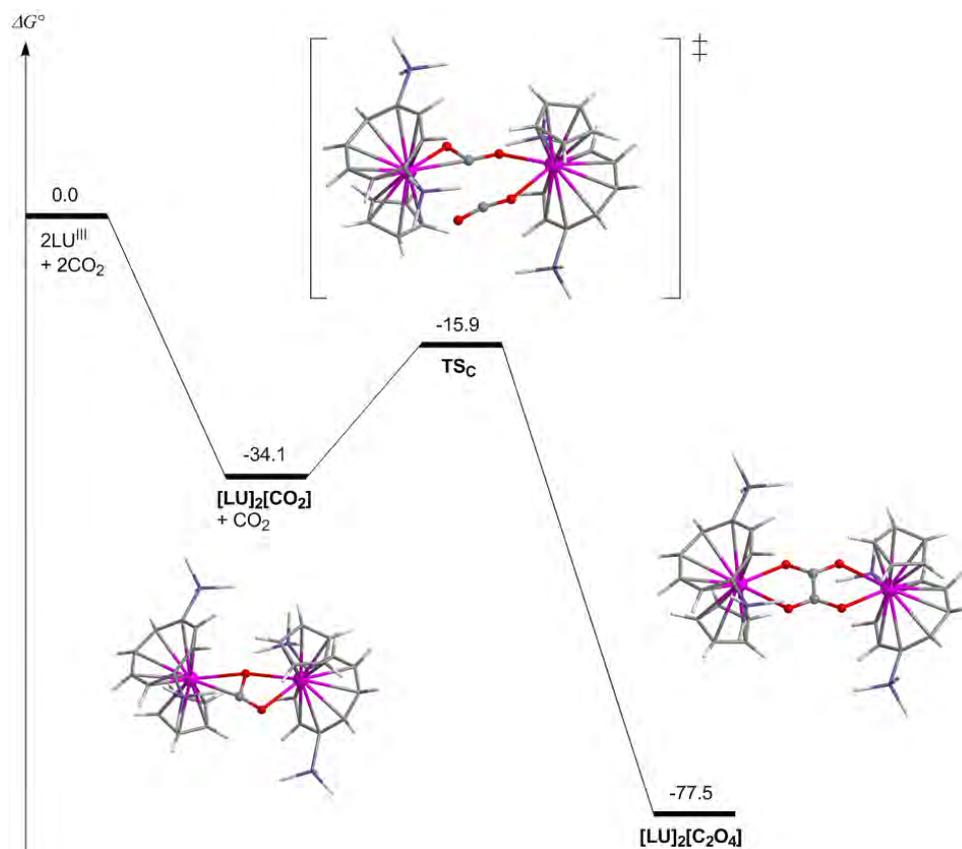


Figure 40. Profil énergétique de la formation du complexe $[(C_8H_6\{1,4-SiH_3\}_2)(Cp)U^{IV}]_2(\mu-\eta^1-\eta^2-C_2O_4)$. L'ensemble des ligands $[(C_8H_6\{1,4-SiH_3\}_2)(Cp)]$ a été remplacé par L dans les notations.

Le profil énergétique correspondant à la formation du complexe oxalate a aussi été calculé avec le ligand simplifié et est représenté dans la figure 40. Nous ne le discuterons pas en détail, mais il est globalement équivalent à celui obtenu pour le complexe de Karsten Meyer. La barrière d'activation correspondant à la formation du complexe oxalate est néanmoins légèrement inférieure (+18,2 kcal/mol contre +22,6 kcal/mol par rapport au complexe dinucléaire de CO₂ et CO₂ libre). Ceci a pour conséquence d'abaisser la différence entre cette barrière d'activation et celle correspondant à la formation du complexe oxo. Dans le cas du système de Cloke, la différence n'est en effet plus que de 5,0 kcal/mol, ce qui maintient toujours un avantage cinétique indéniable pour le processus intramoléculaire. La formation du complexe oxalate est toujours très exergonique (-77,5 kcal/mol par rapport aux réactifs séparés), confirmant sa position de produit thermodynamique de la réaction.

Selon cette étude, les valeurs énergétiques du mécanisme de formation du complexe carbonate via la formation du complexe oxo sont sensiblement équivalentes à celles obtenues pour le complexe de Karsten Meyer. On devrait donc s'attendre à une réactivité similaire. Pourtant, l'expérience montre que le complexe dinucléaire μ -oxo n'est pas réactif vis-à-vis de CO_2 dans le cas du complexe de Geoffrey Cloke. Afin de vérifier si ce désaccord entre la théorie et l'expérience peut être due à la simplification des ligands que nous avons utilisée, les calculs ont été de nouveau réalisés avec les ligands réels.

Calculs avec ligands réels

Le profil énergétique de la formation du complexe carbonate via celle d'un complexe μ -oxo est représenté dans la figure 41 pour le système réel. La réaction débute par la formation du complexe dinucléaire de CO_2 . La géométrie de ce complexe est très différente de celle obtenue avec les ligands simplifiés. La comparaison est présentée dans la figure 42. La forte contrainte stérique due à la présence des groupements isopropyles sur le ligand COT et des substituants méthyles sur le ligand cyclopentadiényle force le système à adopter une structure permettant d'allonger la liaison U-U. Dans le cas du complexe simplifié, le mode de coordination est μ - η^2 - η^2 et la distance U-U est égale à 5,01 Å. Dans le cas du complexe réel, le mode de coordination devient μ - η^1 - η^2 afin d'allonger la distance U-U, qui devient égale à 6,11 Å. En conséquence, la liaison C-O¹ se rétrécit (1,29 Å contre 1,34 Å) et la liaison C-O² s'allonge (1,30 Å contre 1,27 Å) puisque l'atome d'uranium U² ne transfère plus de densité électronique qu'à la liaison C-O², là où la donation était partagée entre les deux liaisons C-O¹ et C-O² dans le complexe simplifié. Malgré ce mode de coordination moins favorable, la répulsion stérique entre les ligands volumineux est quand même très présente. L'énergie de formation de ce complexe passe ainsi de -34,1 kcal/mol à seulement -8,1 kcal/mol.

La différence entre les calculs avec ligands simplifiés et réels devient encore plus dramatique par la suite puisque l'état de transition de rupture de la liaison C-O se trouve à +47,0 kcal/mol par rapport à $[(\text{C}_8\text{H}_6\{1,4\text{-Si}^i\text{Pr}_3\}_2)(\text{Cp}^*)\text{U}^{\text{IV}}]_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^2\text{-CO}_2)$. La barrière d'activation correspondante calculée avec les ligands simplifiés était de +13,2 kcal/mol. Ceci se comprend aisément par le fait que lors de l'état de transition, l'oxygène O² doit ponter les deux atomes d'uranium. Cette nécessité oblige la distance U-U à se raccourcir drastiquement (de 6,11 Å à 4,71 Å). Cette contrainte implique aux ligands COT et Cp de trouver des positions qui ne sont pas forcément favorables énergétiquement. De plus, la répulsion stérique devient excessivement importante. Il est intéressant de noter qu'au niveau de l'état de transition TS_D, la liaison qui se rompt est la liaison U-O² alors que c'était la liaison U-O¹ pour l'état de

transition analogue TS_A . Le mode de coordination $\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^2$ du complexe dinucléaire de CO_2 dans le cas des ligands réels implique en effet une activation plus importante de la liaison U-O^2 , alors que le mode $\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2$ impliquait une plus grande activation de la liaison U-O^1 .

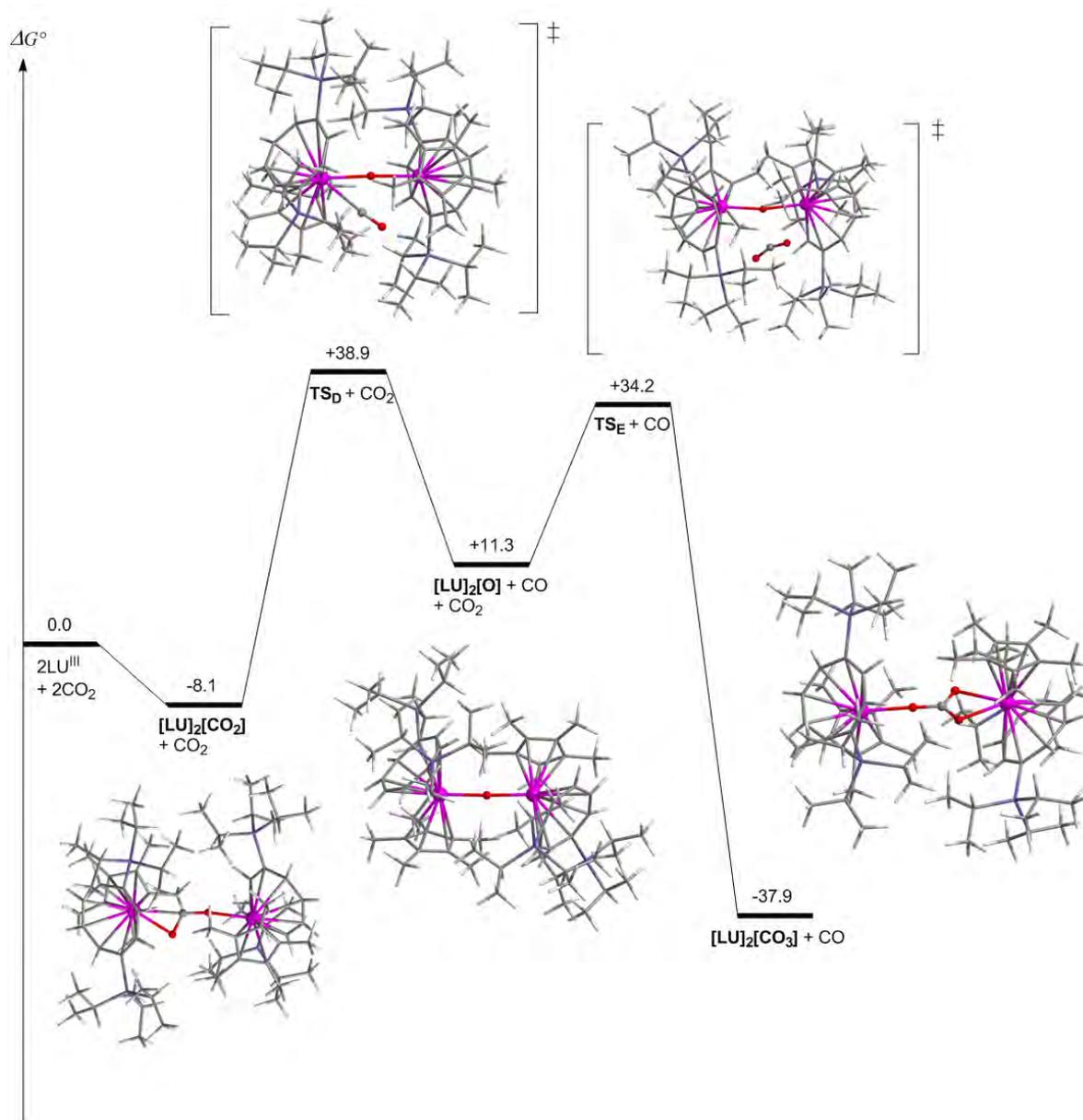


Figure 41. Profil énergétique de la formation du complexe $[(\text{C}_8\text{H}_6\{1,4\text{-Si}^i\text{Pr}_3\}_2)(\text{Cp}^*)\text{U}^{\text{IV}}]_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^2\text{-CO}_3)$ via la formation d'un complexe intermédiaire $\mu\text{-oxo}$. L'ensemble des ligands $[(\text{C}_8\text{H}_6\{1,4\text{-Si}^i\text{Pr}_3\}_2)(\text{Cp}^*)]$ a été remplacé par L dans les notations.

Nous voyons à ce stade que pour un tel système, des simplifications trop importantes des ligands mènent à des résultats complètement erronés. En effet, il est ici clair qu'un complexe $\mu\text{-oxo}$ avec groupements Si^iPr_3 vers l'intérieur ne peut pas être formé à partir de $[(\text{C}_8\text{H}_6\{1,4\text{-Si}^i\text{Pr}_3\}_2)(\text{Cp}^*)\text{U}^{\text{III}}]$ et CO_2 . Le bilan thermodynamique de cette réaction est lui-même endergonique de +11,3 kcal/mol, malgré la formation de la très stable molécule de CO et le

gain entropique correspondant à sa libération. Cette réaction n'est donc favorable ni cinétiquement, ni thermodynamiquement.

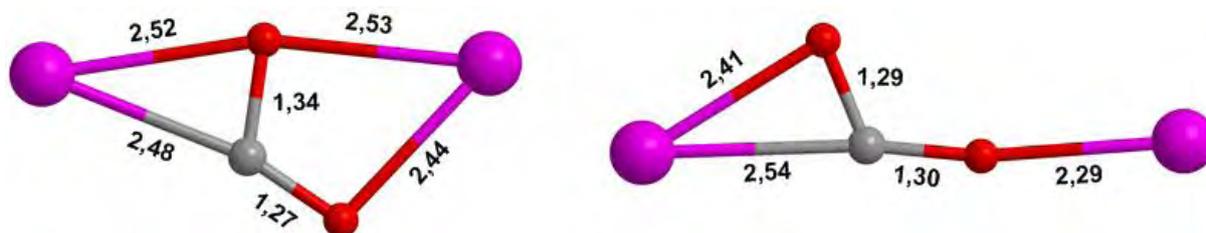


Figure 42. Structures optimisées du complexe dinucléaire de CO₂ avec les ligands simplifiés (gauche) et réels (droite). L'uranium U¹ est celui de gauche sur chaque structure, U² celui de droite. L'oxygène O¹ est l'oxygène pontant dans la structure de gauche, l'autre est O².

L'addition électrophile d'une molécule de CO₂ sur le complexe [(C₈H₆{1,4-SiⁱPr₃}₂)(Cp*)U^{III}]₂(μ-O) est tout de même présentée. L'état de transition TS_E diffère lui aussi de son équivalent avec le complexe simplifié. Le volume important des ligands isopropyles force en effet la molécule de CO₂ entrante à trouver difficilement une cavité mais est dans l'incapacité de former des interactions stabilisantes entre ses atomes d'oxygènes et les atomes d'uranium du complexe μ-oxo. En revanche, la distance O-C entre le groupement oxo et le carbone de CO₂ est égale à 2,18 Å, ce qui est assez court et permet donc une interaction électrostatique stabilisante. La barrière d'activation est ainsi égale à +22,9 kcal/mol par rapport au complexe oxo et CO₂ libre.

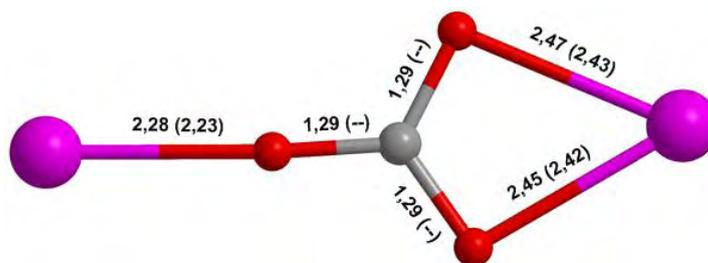


Figure 43. Structure optimisée du complexe [(C₈H₆{1,4-SiⁱPr₃}₂)(Cp*)U^{IV}]₂(μ-η¹-η²-CO₃). Les valeurs entre parenthèses sont les valeurs expérimentales.

Enfin, le complexe carbonate optimisé avec les ligands réels est stable, sa formation étant égale à -37,9 kcal/mol par rapport aux réactifs séparés. Le mode de coordination expérimental μ-η¹-η² est retrouvé comme prévu et permet à la distance U-U d'être suffisamment longue (6,43 Å) pour que la formation du produit soit favorable. La géométrie du complexe carbonate optimisé est représentée dans la figure 43, ainsi que quelques valeurs expérimentales. La diffraction des rayons X n'était pas assez précise pour évaluer les distances C-O. Les

longueurs de liaisons U-O sont bien représentées en tenant compte de l'utilisation du pseudopotentiel à grand cœur. Les trois liaisons C-O sont complètement équivalentes et les trois angles O-C-O sont proches de 120°.

Calculs via la structure du complexe oxo expérimental

Il est important de noter que la structure expérimentale observée pour le complexe μ -oxo est différente de celle obtenue théoriquement. La géométrie expérimentale est représentée dans la figure 44. L'angle U-O-U est coudé de 154,5° contrairement à l'angle de notre structure théorique (proche de 180°) et l'ensemble COT/Cp d'un atome d'uranium a pivoté de 90° par rapport à celui de l'autre atome d'uranium, de façon à diminuer les répulsions stériques. Ceci n'a pu néanmoins se réaliser que parce que les substituants Si^iPr_3 pointent vers l'extérieur du complexe, et non vers l'intérieur comme c'est le cas dans notre étude théorique. Ainsi, même en additionnant une molécule de CO_2 au groupement oxo de ce complexe expérimental, la structure du produit carbonate obtenu ne serait pas celle observée expérimentalement (voir sa structure figure 37). Nous avons tout de même recalculé la réaction de formation du produit carbonate via le complexe oxo expérimental, en maintenant les groupements Si^iPr_3 vers l'extérieur du complexe tout le long de la réaction. Le profil énergétique est représenté dans la figure 45.

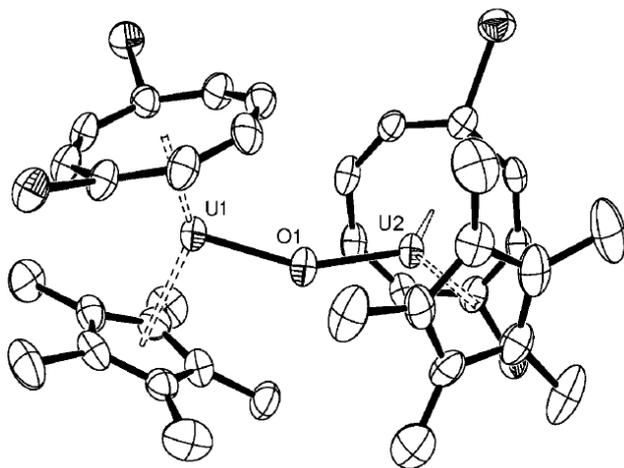


Figure 44. Structure expérimentale du complexe $[(\text{C}_8\text{H}_6\{1,4\text{-Si}^i\text{Pr}_3\}_2)(\text{Cp}^*)\text{U}^{\text{IV}}]_2(\mu\text{-O})$. Les ligands isopropyles ont été omis par souci de clarté.

La réaction commence par la formation du complexe dinucléaire $[(\text{C}_8\text{H}_6\{1,4\text{-Si}^i\text{Pr}_3\}_2)(\text{Cp}^*)\text{U}^{\text{IV}}]_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^2\text{-CO}_2)$ dont la structure ne diffère que très peu du complexe obtenu avec les groupements Si^iPr_3 vers l'intérieur. La seule différence est qu'un ensemble de ligands COT/Cp a pivoté de 90°C autour de l'atome d'uranium auxquels ils sont liés afin d'éviter

toute répulsion avec l'ensemble COT/Cp opposé. En effet, si on nomme X le centroïde du ligand COT et Y le centroïde du ligand Cp, le fait de positionner les substituants SiⁱPr₃ vers l'extérieur du complexe impose à l'angle X-U-Y de s'ouvrir de 135° à 144°. Cette ouverture a tendance à rapprocher les ligands COT et Cp* d'un des atomes d'uranium vers ceux de l'autre. La seule solution pour ne pas induire une trop grande répulsion devient alors de décaler de 90° les ensembles COT/Cp l'un par rapport à l'autre. Il est à noter qu'il était impossible de faire pivoter les ensembles COT/Cp dans le cas du système avec les groupements SiⁱPr₃ vers l'intérieur à cause des groupements isopropyles. Malgré cette différence géométrique, l'énergie de formation de ce complexe est assez proche du cas précédent (-6,8 kcal/mol contre -8,1 kcal/mol).

L'état de transition TS_F en revanche est énergétiquement bien plus bas que son analogue TS_D (+25,4 kcal/mol contre +47,0 kcal/mol par rapport au complexe dinucléaire de CO₂). Sa géométrie est présentée dans la figure 46. Contrairement au cas précédent avec les groupements SiⁱPr₃ vers l'intérieur du complexe, l'angle U-O-U est coudé lors de l'état de transition (152°), comme c'est le cas dans celui du système de Karsten Meyer. Ceci est autorisé grâce à la position décalée de 90° des deux systèmes COT/Cp. La conséquence est qu'une orbitale de type p se développe sur l'oxygène O², ce qui permet de stabiliser de manière importante l'état de transition. De plus, les ensembles COT/Cp étant décalés, le rétrécissement de la distance U-U induit moins de répulsion stérique que dans TS_D. Le processus devient ainsi accessible cinétiquement.

La formation du complexe [(C₈H₆{1,4-SiⁱPr₃}₂)(Cp*)U^{IV}]₂(μ-O) avec libération concomitante de CO devient elle-même énergétiquement favorable (-13,8 kcal/mol contre +11,3 kcal/mol par rapport au complexe de dinucléaire de CO₂). Ceci est bien entendu dû à la plus faible répulsion stérique entre les ensembles COT/Cp. L'angle U-O-U est coudé de 161,3° (contre 154,5° expérimentalement), et les distances U-O sont égales à 2,18 Å (contre 2,11 Å expérimentalement). La formation du complexe oxo identifié expérimentalement comme produit de la réaction entre [(C₈H₆{1,4-SiⁱPr₃}₂)(Cp*)U^{III}], CO et NO pourrait donc aussi être formé avec CO₂.

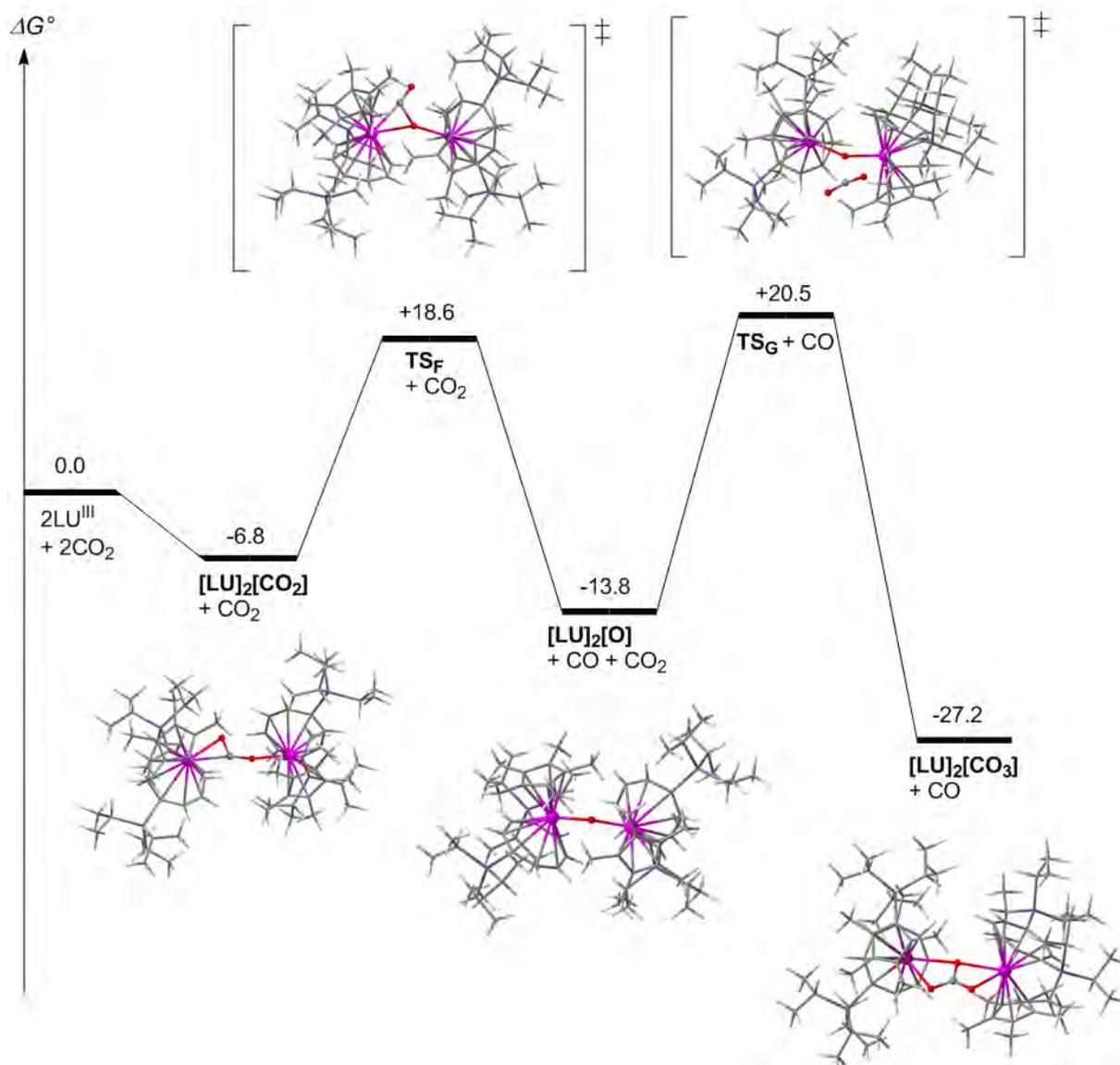


Figure 45. Profil énergétique de la formation du complexe $[(C_8H_6\{1,4-Si^iPr_3\}_2)(Cp^*)U^{IV}]_2(\mu-\eta^2-\eta^2-CO_3)$ via la formation du complexe μ -oxo caractérisé expérimentalement. L'ensemble des ligands $[(C_8H_6\{1,4-Si^iPr_3\}_2)(Cp^*)]$ a été remplacé par L dans les notations.

L'addition électrophile d'une molécule de CO_2 sur le groupement oxo serait en revanche plus compliquée puisque la barrière d'activation correspondante est égale à +34,3 kcal/mol (contre +22,9 kcal/mol pour le système avec les Si^iPr_3 vers l'intérieur). Cette valeur s'explique par le fait que le complexe oxo ne laisse ici aucune place libre pour l'attaque d'une molécule de CO_2 à cause du décalage quasi-parfait de 90° entre les deux ensembles COT/Cp. Ce décalage protège complètement le groupement oxo. Cette protection se constate dans la structure expérimentale de la figure 44. L'ouverture d'une cavité implique que l'ensemble COT/Cp de U^2 (voir la figure 44 pour la numérotation) effectue une rotation autour de U^2 et rapproche ainsi le ligand Cp^* de U^2 du ligand COT de U^1 . Inversement, le ligand COT de U^2 doit se rapprocher du ligand Cp^* de U^1 . Ces deux mouvements provoquent une augmentation de la

répulsion stérique et donc une barrière d'activation élevée. La formation du complexe carbonate est quant à elle favorable (-27,2 kcal/mol) mais moins que lorsque les groupements Si^iPr_3 pointent vers l'intérieur du complexe (-37,9 kcal/mol). Ceci est simplement dû au fait que la formation de l'espèce carbonate dans le mode de coordination $\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2$ empêche le décalage de 90° entre les deux ensembles COT/Cp. En effet, les deux oxygènes en interaction avec chaque atome d'uranium doivent demeurer dans le plan équatorial de chaque ensemble COT/Cp.

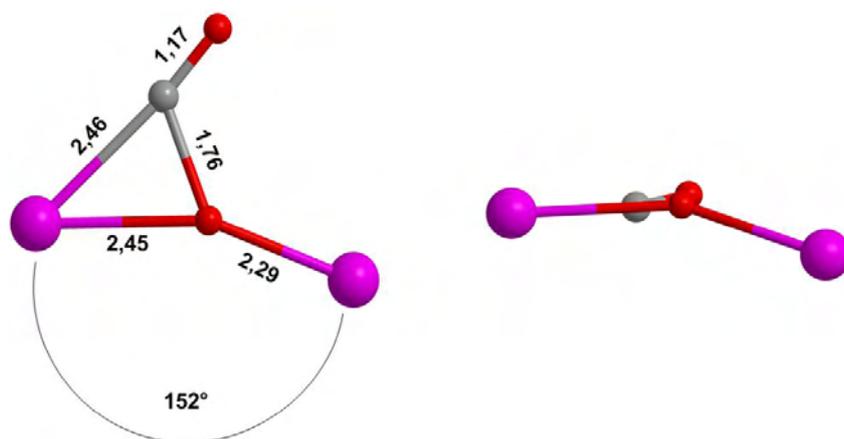


Figure 46. Structure optimisée de TS_F de face (gauche) et de profil (droite). L'uranium U^1 est celui de gauche sur chaque structure, U^2 celui de droite. L'oxygène O^1 est l'oxygène du CO partant dans la structure de gauche, l'autre est O^2 .

Le profil dans sa globalité permet d'observer un fait intéressant lorsqu'on passe du système avec les substituants Si^iPr_3 vers l'intérieur du complexe à celui avec les substituants Si^iPr_3 vers l'extérieur : cette modification entraîne une stabilisation du premier état de transition et du complexe oxo, ce qui a pour effet indirect de défavoriser le second état de transition. Nous comprenons ainsi pourquoi le complexe oxo expérimental ne réagit pas avec CO_2 : la barrière d'activation devient en effet trop importante (+34,3 kcal/mol). Cette haute valeur d'énergie est due à la protection trop importante du groupement oxo. Le complexe doit réorganiser sa structure afin de faire disparaître cette protection et ainsi permettre l'attaque de CO_2 . Cette réorganisation structurale coûte beaucoup d'énergie à cause du manque de flexibilité des ligands. C'est aussi le cas pour les complexes $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_3\text{U}^{\text{IV}}]_2[\mu\text{-O}]$ de Michel Ephritikhine et $[(^{\text{iBu}}\text{ArO})_3\text{tacn}]\text{U}^{\text{IV}}_2[\mu\text{-O}]$ de Karsten Meyer. Les substituants protègent trop le groupement oxo et les ligands sont trop peu flexibles pour être capables de libérer de l'espace pour une molécule de CO_2 . La réaction s'arrête donc là, et aucune formation de carbonate n'est observée.

Un mécanisme alternatif

L'étude théorique précédente démontre que le produit carbonate obtenu par la réaction entre $[(C_8H_6\{1,4-Si^iPr_3\}_2)(Cp^*)U^{III}]$ et CO_2 ne se forme pas via une addition électrophile de CO_2 sur un complexe oxo préalablement formé. Ainsi, il est nécessaire de proposer un nouveau mécanisme menant à ce produit. L'idée est de garder une distance U-U assez longue tout le long de la réaction de façon à ne pas favoriser de fortes répulsions stériques entre les ligands spectateurs. Et si les deux étapes de libération de CO et d'addition électrophile de CO_2 étaient simplement inversées ? C'est pour répondre à cette question que le profil énergétique d'un nouveau mécanisme a été calculé avec les ligands réels. Celui-ci est présenté dans la figure 47.

La réaction débute par la formation du complexe dinucléaire de CO_2 dont la formation est exergonique de -8,1 kcal/mol comme vu précédemment. L'idée est maintenant de réaliser l'addition électrophile d'une autre molécule de CO_2 libre sur ce complexe. L'atome d'oxygène O^1 appartenant à la liaison C-O en interaction avec l'uranium U^1 possède une charge de -0,73 et peut donc agir en tant que groupement nucléophile. L'état de transition TS_H représente ainsi l'attaque du carbone électrophile de CO_2 sur cet atome d'oxygène. Sa géométrie est présentée dans la figure 48. La molécule de CO_2 entrante établit une interaction U^2-O^3 favorable, bien que la distance soit assez longue (2,66 Å). Ceci a pour effet d'activer légèrement la liaison C^2-O^3 . L'angle O-C-O est légèrement coudé démontrant une donation de O^1 vers la molécule de CO_2 entrante. La distance C^2-O^1 est déjà courte (2,08 Å), favorisant la stabilisation dû à l'interaction électrostatique favorable entre ces deux atomes (+1,09 pour C^2 et -0,74 pour O^1). Enfin, la distance U-U reste longue (6,29 Å), ce qui permet d'éviter une répulsion stérique importante entre les ligands. La barrière d'activation correspondant à cette attaque électrophile n'est que de +10,3 kcal/mol par rapport à $[(C_8H_6\{1,4-Si^iPr_3\}_2)(Cp^*)U^{IV}]_2(\mu-\eta^1-\eta^2-CO_2)$ et CO_2 libre, montrant que ce processus est très accessible cinétiquement.

Cet état de transition mène ensuite à la formation d'un intermédiaire instable dans lequel un cycle à six centres UOCOCO est établi. Nous pouvons sans mal négliger cet intermédiaire dans le sens où sa durée de vie expérimentale doit être extrêmement faible. En revanche, l'état de transition suivant, TS_I , est intéressant. Sa géométrie est aussi présentée dans la figure 48. La liaison C^1-O^1 s'est beaucoup allongée (1,68 Å), préparant sa rupture. A l'inverse, la liaison C^1-O^2 s'est raccourcie (1,19 Å) et se rapproche de la longueur de liaison de CO libre (1,14 Å). Les liaisons U^1-C^1 et U^2-O^2 se sont aussi allongées, ce qui prévoit le départ de la molécule de

CO. L'énergie de cet état de transition se place à -0,2 kcal/mol par rapport à TS_H . Il mène enfin à la formation du produit carbonate expérimental avec libération concomitante de CO.

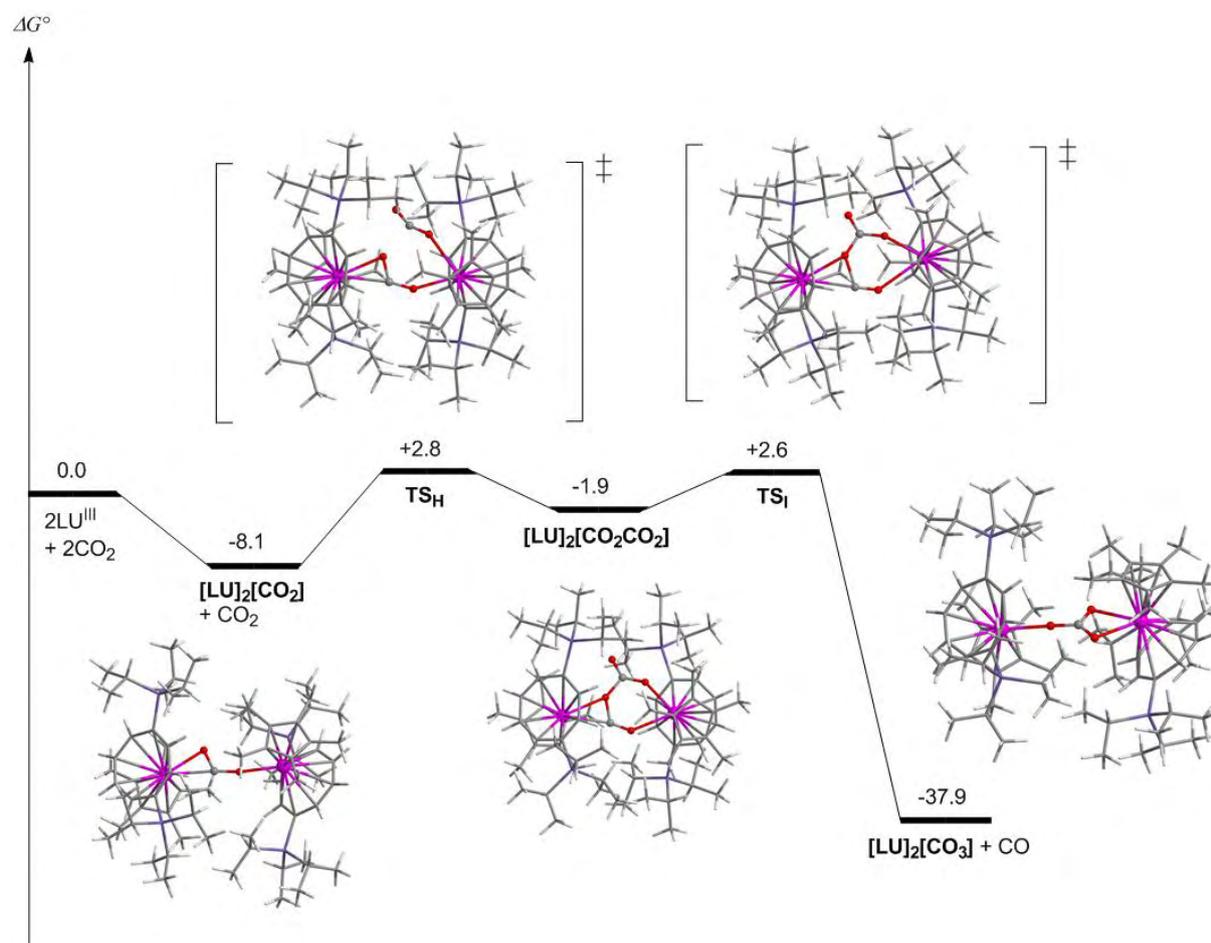


Figure 47. Profil énergétique de la formation du complexe $[(C_8H_6\{1,4-Si^iPr_3\}_2)(Cp^*)U^{IV}]_2(\mu-\eta^1-\eta^2-CO_3)$ via un nouveau mécanisme. L'ensemble des ligands $[(C_8H_6\{1,4-Si^iPr_3\}_2)(Cp^*)]$ a été remplacé par L dans les notations.

Ces deux états de transition représentent en vérité un unique processus, c'est-à-dire le transfert d'un atome d'oxygène du complexe $[(C_8H_6\{1,4-Si^iPr_3\}_2)(Cp^*)U^{IV}]_2(\mu-\eta^1-\eta^2-CO_2)$ vers une molécule de CO_2 libre. Ce processus induit la formation du groupement carbonate CO_3^{2-} et la libération de CO. Le bilan thermodynamique de cette réaction (-37,9 kcal/mol) est équivalent à celui de la réaction passant par la formation préalable de l'oxo puisque les produits sont les mêmes. En revanche, la barrière d'activation est autrement plus accessible (+10,3 kcal/mol contre +47,0 kcal/mol) grâce au maintien d'une longue distance U-U tout le long de la réaction. Ceci évite en effet de trop fortes répulsions stériques entre les ligands COT et Cp^* , ce qui permet aux points stationnaires de la réaction d'évoluer sur une partie énergétiquement basse de l'hypersurface d'énergie potentielle. Ce profil énergétique correspond donc au mécanisme effectif de la réaction observée expérimentalement.

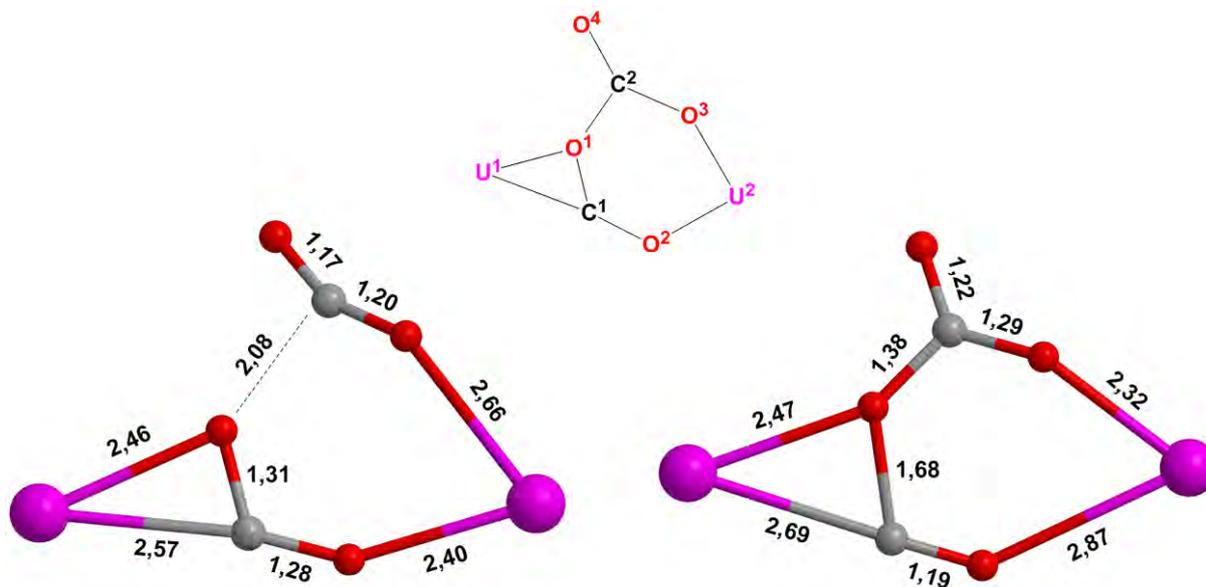


Figure 48. Structures optimisées des états de transition TS_H (gauche) et TS_I (droite). Les labels des atomes sont donnés dans la figure du haut.

Afin d'être le plus complet possible, la formation du complexe oxalate $[(C_8H_6\{1,4-Si^iPr_3\}_2)(Cp^*)U^{IV}]_2(\mu-\eta^2-\eta^2-C_2O_4)$ a aussi été calculée avec les ligands réels. Le profil énergétique est présenté dans la figure 49. Comme nous l'avons remarqué dans les études précédentes, le complexe oxalate est clairement un produit plus stable que son équivalent carbonate, puisque sa formation est exergonique de $-58,1$ kcal/mol (contre $-37,9$ kcal/mol pour le carbonate), alors même que le gain entropique est en faveur de la formation du carbonate. Sa géométrie est identique à celle observée avec les ligands simplifiés ou le complexe de Karsten Meyer, c'est-à-dire présentant deux motifs cycliques à cinq centres UOCCO et une structure parfaitement plane. Les longueurs de liaison sont par ailleurs totalement identiques à celles observées dans le cas du complexe de Karsten Meyer ($1,54$ Å pour la liaison C-C et quatre liaisons C-O identiques de $1,26$ Å, prouvant une excellente délocalisation électronique de part et d'autre de la liaison simple C-C). Cette structure permet aussi de garder une longue distance U-U, de $6,43$ Å.

Au niveau de l'état de transition TS_I , la distance U-U est assez longue pour éviter des répulsions stériques ($6,19$ Å), il est donc normal que la barrière d'activation associée ($+16,5$ kcal/mol par rapport au complexe dinucléaire de CO_2) soit à peu près équivalente à celle obtenue avec les ligands simplifiés ($+18,2$ kcal/mol). Elle reste cependant assez élevée pour favoriser l'état de transition d'addition électrophile de CO_2 sur $[(C_8H_6\{1,4-Si^iPr_3\}_2)(Cp^*)U^{IV}]_2(\mu-\eta^1-\eta^2-CO_2)$ ($+10,3$ kcal/mol), ceci dû entre autres à la difficulté de couplage de deux carbones possédant des charges de même signe ($+1,07$ pour le carbone de

CO₂ libre et +0,48 pour le carbone du complexe [(C₈H₆{1,4-SiⁱPr₃}₂)(Cp*)U^{IV}]₂(μ-η¹-η²-CO₂)).

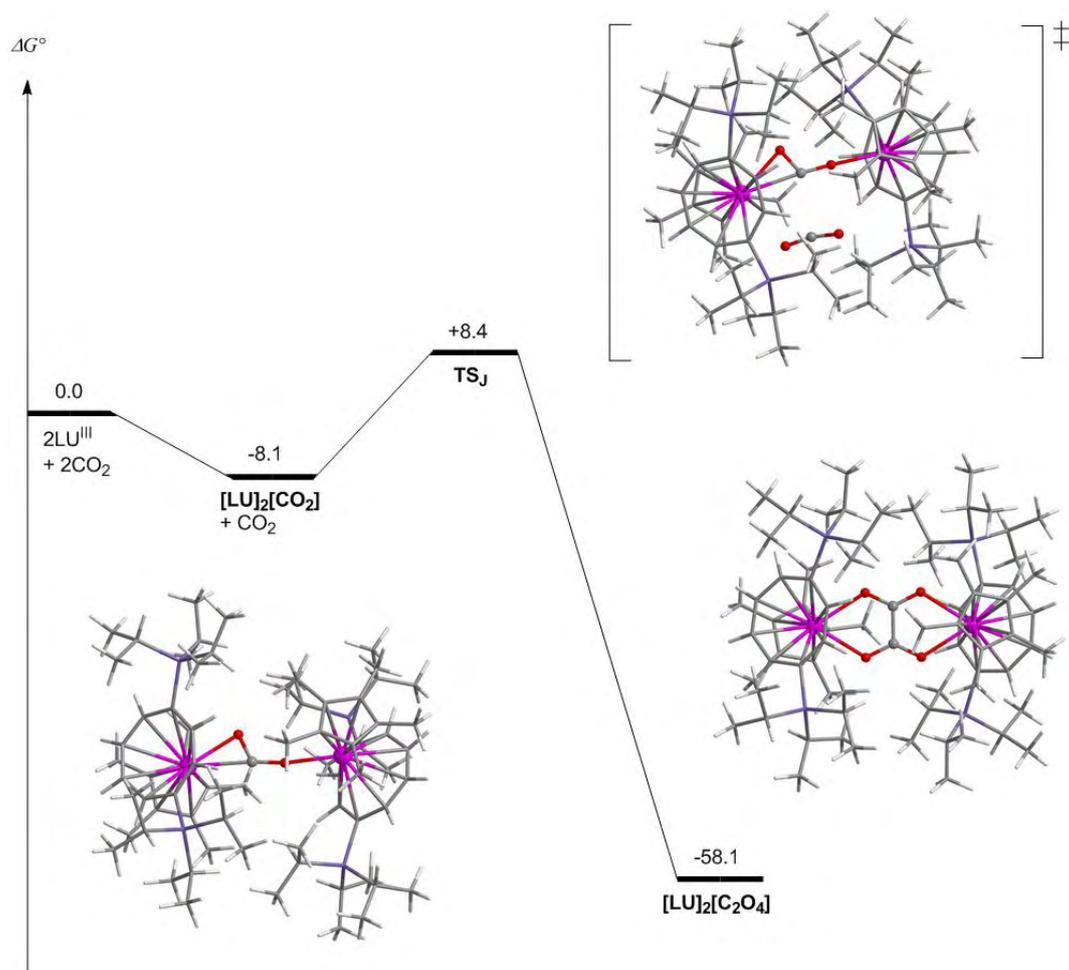


Figure 49. Profil énergétique de la formation du complexe [(C₈H₆{1,4-SiⁱPr₃}₂)(Cp*)U^{IV}]₂(μ-η¹-η²-C₂O₄).

Nous voyons avec cette étude que le mécanisme de formation du produit carbonate observé expérimentalement n'est pas celui que nous avons rationalisé pour le complexe de Karsten Meyer. Le complexe oxo ne peut pas être formé via la réaction de [(C₈H₆{1,4-SiⁱPr₃}₂)(Cp*)U^{III}] et CO₂. Il est donc nécessaire de passer par une voie alternative : le transfert d'oxygène de [(C₈H₆{1,4-SiⁱPr₃}₂)(Cp*)U^{IV}]₂(μ-η¹-η²-CO₂) vers une molécule de CO₂. L'utilisation des ligands réels, en échange de calculs très longs car très coûteux du point de vue informatique, nous ont apporté de précieux renseignements là où les ligands simplifiés menaient à des résultats erronés, en raison de l'absence de prise en compte de l'encombrement stérique des ligands. Cependant, il a été nécessaire de calculer le profil

énergétique du nouveau mécanisme avec les ligands simplifiés afin de voir si ceux-ci nous auraient finalement menés à la même conclusion, malgré des valeurs absolues erronées.

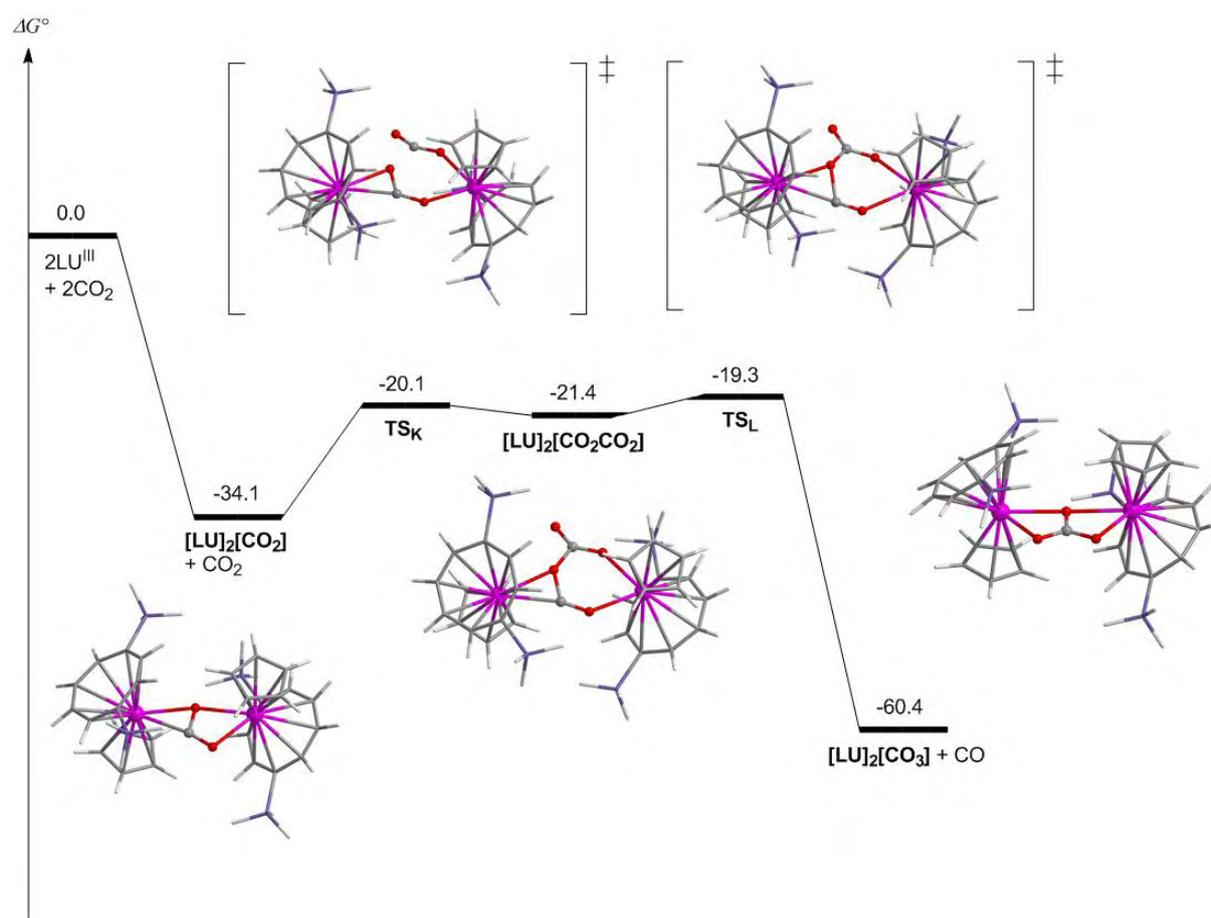


Figure 50. Profil énergétique de la formation du complexe $[(\text{C}_8\text{H}_6\{1,4\text{-SiH}_3\}_2)(\text{Cp})\text{U}^{\text{IV}}]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-CO}_3)$ via le nouveau mécanisme.

Ce profil est représenté dans la figure 50. Les géométries des états de transition sont complètement équivalentes à celles obtenues avec les ligands réels, et la barrière d'activation globale est égale à +14,8 kcal/mol. Rappelons que la barrière d'activation de rupture de la libération de CO était égale à +13,2 kcal/mol dans le cas du complexe simplifié (voir figure 38). Ces deux barrières sont globalement équivalentes et il n'est pas possible de les départager. A l'inverse, les deux barrières sont distantes de 36,7 kcal/mol lorsque les calculs sont réalisés avec les ligands réels. Ainsi, les calculs avec ligands simplifiés ne peuvent pas nous amener à une interprétation correcte de la réactivité du système de F. Geoffrey N. Cloke. C'est une situation où l'apport des effets stériques ne peut pas être négligé.

Et pour $[(\text{tBuArO})_3\text{mes)U}^{\text{III}}]$?

Il est légitime de se demander à quoi ressemblerait le profil énergétique de ce nouveau mécanisme avec le complexe de l'étude précédente : $[(\text{tBuArO})_3\text{mes)U}^{\text{III}}]$. Étonnamment, pour ce complexe, la nature des ligands prévient la formation du premier état de transition de ce nouveau mécanisme. Nous voyons avec la structure du complexe $[(\text{MeArO})_3\text{mes)U}^{\text{IV}}]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-CO}_2)$ qu'il est difficile de placer une molécule de CO_2 afin d'attaquer l'oxygène pontant. Ceci force les ligands macrocycliques à se réorganiser et chaque optimisation mène à la reformation de la structure présentée dans la figure 51 et à l'éloignement de la molécule de CO_2 .

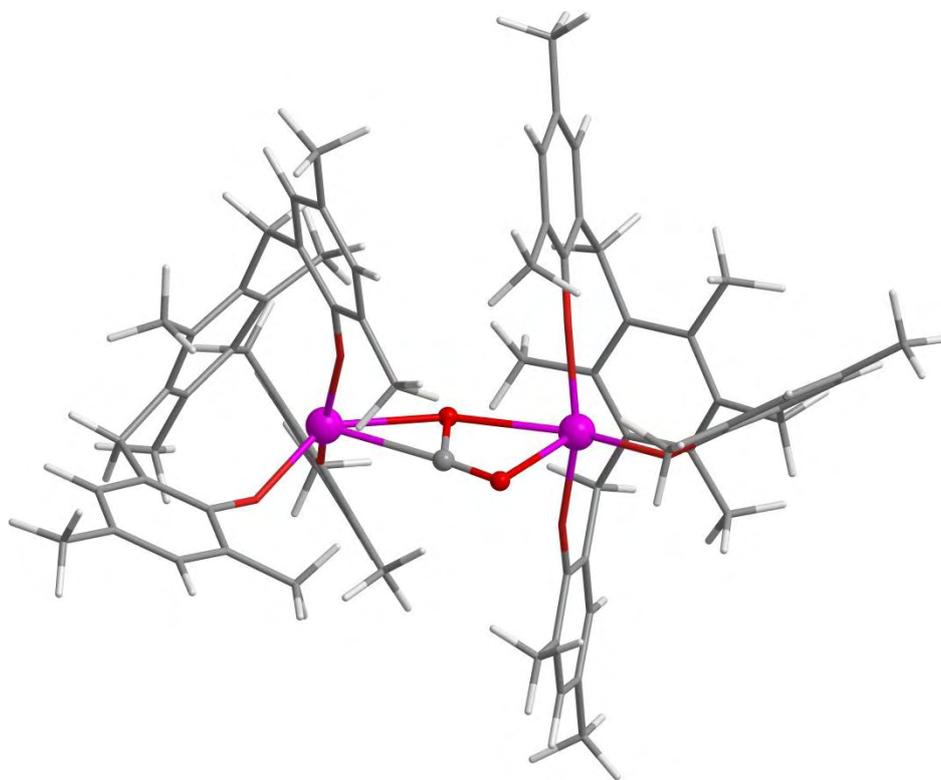


Figure 51. Structure optimisée de $[(\text{MeArO})_3\text{mes)U}^{\text{IV}}]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-CO}_2)$.

Conclusion

Nous avons présenté lors de ce chapitre l'ensemble des réactions reportées entre 1985 et 2010 dans la littérature entre des complexes d'uranium III et CO_2 ou autres hétéroallènes. Plusieurs points importants ressortent de nos études théoriques :

- Toute réaction entre un complexe d'uranium III et CO_2 débute par la formation d'un complexe dimérique d'uranium IV, pour lequel CO_2 est doublement réduit. Il en est de même pour tous les autres hétéroallènes. Ce complexe est le point de départ à toute la réactivité qui suivra.
- La réactivité dépend en partie de la nature du substrat. Nous avons montré que la force des liaisons des réactifs modifiait la réactivité (c'est par exemple le cas de PhN_3 par rapport à PhNCO), mais aussi la capacité des molécules générées à se coordonner à des complexes d'uranium et leurs stabilités relatives (CO , CS , N_2 , etc...), ou encore la capacité de certains groupements à faire de bons groupements pontants ou non.
- De manière générale, l'uranium permet une activation aisée de CO_2 et des autres hétéroallènes. En effet, les complexes d'uranium au degré d'oxydation III présentent un fort potentiel de réduction grâce à la très forte stabilité du degré d'oxydation IV et à l'affinité de ce métal pour l'oxygène. Ceci permet à des réactions qui pour des métaux de transition impliqueraient des conditions de température et de pression importantes de se réaliser dans des conditions douces.
- Trois principaux produits dimériques ont été identifiés : le complexe sandwich de CO_2 , le complexe oxo et le complexe carbonate.
- Le complexe oxalate est toujours calculé comme étant le produit thermodynamique des réactions, mais n'est jamais le produit cinétique. Les mécanismes les plus aisés cinétiquement étant irréversibles, le complexe oxalate n'est jamais observé.
- Le principal critère qui contrôle la réactivité de ces complexes est la nature des ligands impliqués. Ces ligands peuvent agir comme des freins à plusieurs étapes de la réaction. Un ligand extrêmement volumineux pourra par exemple empêcher la formation d'un complexe dimérique. D'autres protégeront tellement le groupement oxo que celui-ci ne pourra plus réagir par la suite. Certains permettront tel ou tel mode de coordination, plus ou moins stable, à cause de répulsions stériques. L'orientation même des ligands, ainsi que leur flexibilité, deviennent importantes et jouent un rôle majeur dans la réactivité.

- Deux mécanismes menant au complexe carbonate, qui est le produit cinétique de ces réactions, ont été trouvés : le premier implique la formation d'un complexe oxo préalable, le second se déroule sans intermédiaire stable. Le passage par l'un ou l'autre de ces mécanismes dépend encore une fois de la nature des ligands impliqués. Si le complexe oxo, qui implique une courte distance U-U, ne peut être formé à cause de trop grandes répulsions stériques, alors le second mécanisme pourra devenir effectif. A l'inverse, ce second mécanisme pourra dans certains cas s'avérer impossible à mettre en œuvre, et c'est alors la formation de l'oxo qui se déroulera préférentiellement.

Tous ces points montrent qu'il est très difficile de dresser des généralités et que les réactions doivent être traitées au cas par cas. Des effets subtils et souvent indirects font qu'un ligand abaissera une barrière d'activation par rapport à tel autre mais en augmentera une autre. Néanmoins, il est possible de dresser quatre classes de complexes selon la réactivité observée avec CO₂ :

- **Classe A** : les ligands empêchent la formation d'un complexe dimérique à cause de leur encombrement excessif et l'absence de flexibilité globale du complexe.
Exemple : $[(^{\text{Ad}}\text{ArO})_3\text{tacn}]\text{U}^{\text{III}}$
- **Classe B** : le complexe oxo est formé, mais celui-ci ne peut plus réagir à cause d'une protection trop importante et l'absence de flexibilité globale du complexe.
Exemples : $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_3\text{U}^{\text{III}}]$, $[(^{\text{tBu}}\text{ArO})_3\text{tacn}]\text{U}^{\text{III}}$, $[(\text{C}_8\text{H}_6\{1,4\text{-Si}^i\text{Pr}_3\}_2)(\text{Cp}^*)\text{U}^{\text{III}}]$ (avec les substituants SiⁱPr₃ pointant vers l'extérieur).
- **Classe C** : le complexe oxo est formé puis réagit en tant que groupement nucléophile avec CO₂ pour former un complexe carbonate et libérer CO. Le complexe est stériquement dépouillé ou est particulièrement flexible.
Exemples : $[(^{\text{Ad}}\text{ArO})_3\text{N}]\text{U}^{\text{III}}$, $[(^{\text{tBu}}\text{ArO})_3\text{mes}]\text{U}^{\text{III}}$, $[(\text{C}_8\text{H}_6\{1,4\text{-SiH}_3\}_2)(\text{Cp})\text{U}^{\text{III}}]$
- **Classe D** : le complexe carbonate est formé via l'addition électrophile d'une molécule de CO₂ sur le complexe dimérique de CO₂ formé en début de réaction. Ceci peut avoir lieu même pour un complexe très encombré stériquement.
Exemples : $[(\text{C}_8\text{H}_6\{1,4\text{-Si}^i\text{Pr}_3\}_2)(\text{Cp}^*)\text{U}^{\text{III}}]$ (avec les substituants SiⁱPr₃ pointant vers l'intérieur), $[(\text{C}_8\text{H}_6\{1,4\text{-SiH}_3\}_2)(\text{Cp})\text{U}^{\text{III}}]$

Le complexe modèle $[(\text{C}_8\text{H}_6\{1,4\text{-SiH}_3\}_2)(\text{Cp})\text{U}^{\text{III}}]$ appartient à deux classes puisque pour celui-ci, les deux mécanismes de formation du carbonate semblent aussi favorables l'un que l'autre.

Enfin, cette étude est intéressante sur trois points de modélisation moléculaire :

- Le pseudopotentiel à grand cœur permet de comprendre la réactivité observée, ce qui confirme son grand intérêt, déjà entrevu dans le chapitre II. Sans ce pseudopotentiel, aucun calcul de ce chapitre n'aurait été possible.
- Son utilisation a été élargie notamment grâce à une méthode permettant de calculer l'étape d'oxydation à l'aide à la fois d'un pseudopotentiel à grand cœur et d'un pseudopotentiel à petit cœur. Ceci nous a permis, en plus de calculer l'énergie de formation du premier complexe dimérique d'uranium IV pour chaque réaction, de calculer également les formations de monomères d'uranium III ou d'uranium V en cours de réaction. Sans cette méthode, aucun calcul de ce chapitre n'aurait non plus été possible.
- Enfin, nous voyons à quel point il peut être grave de trop simplifier les ligands lors d'un calcul de modélisation moléculaire. Ici, la structure même des ligands est primordiale pour comprendre la réactivité des complexes. Une simplification trop importante mène à des résultats et des interprétations erronés. Il est courant dans la littérature que les théoriciens simplifient les complexes à l'extrême. Maintenant que les moyens calculatoires permettent le calcul de ligands plus volumineux, nous ne devrions plus voir de simplifications importantes pour des complexes organométalliques de taille encore raisonnable comme c'est le cas dans cette thèse.

Bibliographie

- [1] *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*, Ed. M. Aresta, Wiley : New York, **2010**
- [2] K.K. Pandey, *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, 140, 37
- [3] D.H. Gibson, *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 2063
- [4] W. Leitner, *Coord. Chem. Rev.*, **1996**, 153, 257
- [5] D.H. Gibson, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 185, 335
- [6] X.L. Yin, J.R. Moss, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 181, 27
- [7] A.S. Lindsey, H. Jeskey, *Chem. Rev.*, **1957**, 57, 583
- [8] J.A. Bassham, M. Calvin, *The Path of Carbon in Photosynthesis*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, **1957**, p.104
- [9] M.C.W. Evans, B.B. Buchanan, D.I. Arnon, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1966**, 55, 928
- [10] M. Aresta, *Enzymatic and Model Carboxylation and Reduction Reactions for Carbon Dioxide Utilization*, Eds. M. Aresta, J.V. Schloss, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, **1990**
- [11] M. Aresta, E. Quaranta, I. Tommasi, *Photochemical Conversion of Solar Energy*, Eds. E. Pelizzetti, M. Schiavello, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, **1991**
- [12] W.J. Evans, C.A. Seibel, J.W. Ziller, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 770
- [13] W.J. Evans, J.M. Perotti, J.C. Brady, J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 5204
- [14] N.W. Davies, A.S.P. Frey, M.G. Gardiner, J. Wang, *Chem. Commun.*, **2006**, 4853
- [15] L. Castro, S. Labouille, D.R. Kindra, J.W. Ziller, F. Nief, W.J. Evans, L. Maron, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 7886
- [16] J.C. Berthet, J.F. Le Maréchal, M. Nierlich, M. Lance, J. Vigner, M. Ephritikhine, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 408, 335
- [17] I. Castro-Rodriguez, H. Nakai, L.N. Zakharov, A.L. Rheingold, K. Meyer, *Science*, **2004**, 305, 1757
- [18] I. Castro-Rodriguez, K. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 11242
- [19] I. Castro-Rodriguez, K. Meyer, *Chem. Commun.*, **2006**, 1353
- [20] O.P. Lam, C. Anthon, K. Meyer, *Dalton Trans.*, **2009**, 9677
- [21] O.T. Summerscales, A.S.P. Frey, F.G.N. Cloke, P.B. Hitchcock, *Chem. Commun.*, **2009**, 198
- [22] O.P. Lam, S.C. Bart, H. Kameo, F.W. Heinemann, K. Meyer, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 3137
- [23] E.M. Matson, W.P. Forrest, P.E. Fanwick, S.C. Bart, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 4948

- [24] S.M. Mansell, N. Kaltsoyannis, P.L. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 9036
- [25] S.J. Zuend, O.P. Lam, K. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 10626
- [26] J.G. Brennan, R.A. Andersen, A. Zalkin, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 1761
- [27] J.G. Brennan, R.A. Andersen, A. Zalkin, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 1756
- [28] S.J. Zuend, O.P. Lam, K. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 5965
- [29] D. Heitmann, C. Jones, D.P. Mills, A. Stasch, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 1877
- [30] O.P. Lam, L. Castro, B. Kosog, F.W. Heinemann, L. Maron, K. Meyer, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 781
- [31] F.A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, Wiley Eastern, New Delhi, **1976**, 2nd. Edition
- [32] P.C. Cross, L.O. Brockway, *J. Chem. Phys.*, **1935**, *3*, 821
- [33] D.W. Dakin, W.E. Good, D.K. Coles, *Phys. Rev.*, **1946**, *70*, 560
- [34] D.W. Dakin, W.E. Good, D.K. Coles, *Phys. Rev.*, **1947**, *71*, 640
- [35] R.W. Dornte, *J. Am. Chem. Soc.*, **1933**, *55*, 4126
- [36] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, New York, **1969**, p.268
- [37] K. Kuchitsu, K. Oyanagi, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **1977**, 62
- [38] J.W. Rabalais, J.M. McDonald, V. Sherr, S.P.M. McGlynn, *Chem. Rev.*, **1971**, *71*, 73
- [39] K.S. Sidhu, I.G. Csizmadia, O.P. Strausz, H.E. Gunning, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *88*, 2412
- [40] I.L. Karle, J. Karle, *J. Chem. Phys.*, **1949**, *17*, 1057
- [41] J.M. McDonald, J.W. Rabalais, S.P.M. McGlynn, *J. Chem. Phys.*, **1970**, *52*, 1332
- [42] R.C. Brundle, D.W. Turner, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **1969**, *2*, 195
- [43] D.W. Turner, D.P. May, *J. Chem. Phys.*, **1967**, *46*, 1156
- [44] M.I. Al-Joboury, D.P. May, D.W. Turner, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 6350
- [45] R.E. Honing, *J. Chem. Phys.*, **1948**, *16*, 105
- [46] J. Collin, *Bull. Cl. Sci. Acad. R. Belg.*, **1959**, *45*, 105
- [47] J.M. Sichel, M.A. Whitehead, *Theor. Chim. Acta*, **1968**, *11*, 239
- [48] H.E. Hennecke, R.S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 5112
- [49] R.N. Compton, P.W. Reinhardt; C.D. Cooper, *J. Chem. Phys.*, **1975**, *63*, 3829
- [50] F.M. Field, J.L. Fracklin, *Electron Impact Phenomena and the Properties of Gaseous Ions*, Academic Press, New York, **1957**

- [51] V.M. Berdnikov, *Russ. J. Phys. Chem.*, **1975**, 11
- [52] T.R. Gaffney, J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 2851
- [53] K.K. Pandey, S.K. Tewari, *Polyhedron*, **1989**, 9, 1149
- [54] S.K. Tewari, K.K. Pandey, *Syn. React. Inorg. Met.-Aorg. Chem.*, **1989**, 19, 545
- [55] M. Massoudipour, S.K. Tewari, K.K. Pandey, *Polyhedron*, **1989**, 8, 1447
- [56] J. Mascetti, M. Tranquilli, *J. Phys. Chem.*, **1988**, 92, 2177
- [57] M. Aresta, C.F. Nobile, V.G. Albano, E. Forni, M. Manaserro, *Chem. Commun.*, **1975**, 636
- [58] H.H. Karsch, *Chem. Ber.*, **1977**, 110, 2213
- [59] G.S. Bristow, P.B. Hitchcock, D.M. Lappert, *Chem. Commun.*, **1981**, 1145
- [60] R. Alvarez, E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, J.M. Marin, A. Monge, M.L. Poveda, *Chem. Commun.*, **1984**, 1326
- [61] S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 2985
- [62] M. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1951**, 18, C79
- [63] J. Chatt, L.A. Duncanson, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2939
- [64] J. Chatt, L.A. Duncanson, L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 4456
- [65] H.G. Alt, K.H. Schwind, M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, 321, C9
- [66] J. Fortune, A.R. Manning, *Organometallics*, **1983**, 2, 1719
- [67] R.J. Angelici, J.W. Dunker, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 2215
- [68] S. Gambarotta, M.L. Fiallo, C. Floriani, A.C. Villa, C. Guastini, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 3532
- [69] D.L. Allen, M.L.H. Green, J.A. Bandy, *Dalton Trans.*, **1990**, 541
- [70] J.G. Brennan, R.A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 514
- [71] L. Maron, L. Perrin, O. Eisenstein, R.A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 5615
- [72] G. Fachinetti, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 1767
- [73] H. Nakai, X. Hu, L.N. Zakharov, A.L. Rheingold, K. Meyer, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 855
- [74] S.C. Bart, F.W. Heinemann, C. Anthon, C. Hauser, K. Meyer, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 9419
- [75] A.S.P. Frey, F.G.N. Cloke, M.P. Coles, P.B. Hitchcock, *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 9446

Chapitre IV

Etude de la réactivité d'un complexe de samarium II avec CO₂ et COS

Introduction

Dans le chapitre précédent a été présentée la réactivité reportée dans la littérature concernant divers complexes d'uranium III et CO₂ ou autres hétéroallènes. Les études théoriques ont souligné l'importance de la nature des ligands impliqués dans ces réactions et en particulier de la prise en compte de leurs effets stériques. Cette réactivité a aussi été observée avec un autre élément f ces dernières années : le samarium [1-4]. Cet élément, au degré d'oxydation II, est aussi un excellent complexe réducteur puisque le potentiel du couple Sm^{III}/Sm^{II} est égal à -1,55 V/ESH [5]. De nombreuses études l'ont démontré dans la littérature [6-10]. Un article publié en 1998 par l'équipe de William J. Evans [1] présente en particulier la formation d'un complexe dinucléaire oxalate à partir de la réaction entre le réactif [(Cp*)₂Sm^{II}(THF)₂] [11] et CO₂. Aucun oxalate n'a jamais été observé dans le cas de l'uranium, il est donc intéressant de comprendre les critères qui régissent sa formation dans le cas du lanthanide. Ce complexe réagit aussi avec COS afin de former le complexe dithiocarbonate [(Cp*)₂Sm^{III}(μ-η²-η¹-S₂CO)Sm^{III}(Cp*)₂(THF)] et CO [1]. En 2006, l'équipe de Michael G. Gardiner observe la formation d'un complexe dinucléaire carbonate à partir d'un complexe de samarium II à base de ligands porphyrines [3]. Ce dernier propose que la réaction implique un intermédiaire du type oxalate, de la même forme que le produit observé par William J. Evans [1]. Cet intermédiaire libérerait ainsi CO pour former le carbonate. Compte tenu des études précédentes, il est très peu probable qu'il en soit ainsi, puisque nous avons montré, dans le cas de l'uranium, que les complexes oxalates étaient toujours calculés bien plus stables que leurs homologues carbonates. Seules des barrières d'activation trop élevées empêchent leurs formations. Un complexe oxalate n'a donc aucune raison de libérer CO pour former un groupement carbonate. Il nous semble ainsi plus concevable que la différence de réactivité se joue une fois de plus à partir du complexe dinucléaire de CO₂.

Dans une première partie, les monomères et dimères de CO₂ et COS seront présentés dans le cas du complexe modèle [(Cp*)₂Sm^{II}], comme nous l'avons fait avec [(COT)(Cp)U^{III}]. Ensuite, les deux réactions observées par l'équipe de William J. Evans seront étudiées théoriquement. Nous n'avons malheureusement pas eu le temps d'étudier en détail la réaction observée par l'équipe de Michael Gardiner.

IV.1. Etude préliminaire

IV.1.1. Modes de coordination des molécules à activer : monomères

IV.1.1.1. Le dioxyde de carbone

Un complexe organométallique modèle de samarium II a été choisi afin d'étudier comparativement ses modes de coordination avec CO₂. Il s'agit du complexe [(Cp*)₂Sm^{II}], qui sera aussi choisi afin de modéliser [(Cp*)₂Sm^{II}(THF)₂] dans la partie suivante. Les calculs ont été réalisés avec le pseudopotentiel à petit cœur puisqu'il s'agit de monomères à petits ligands. Les complexes ont été optimisés avec deux multiplicités de spin distinctes : 7 et 5. L'état septuplet peut correspondre à deux situations : celle où la coordination de CO₂ n'implique pas de transfert de charge du métal vers CO₂, il s'agit alors d'une interaction entre CO₂ neutre et le complexe de samarium II (qui, rappelons-le, possède 6 électrons non appariés dans ses orbitales 4f) et celle où la coordination implique un transfert de charge du métal vers CO₂. Dans ce second cas, le samarium II est oxydé en samarium III et le CO₂ est réduit en CO₂^{•-}. La multiplicité de spin ne varie pas car il y a toujours 6 électrons non appariés (5 dans les orbitales 4f de Sm(III) et 1 dans le radical anion, tous dans l'état de spin α). L'état quintuplet peut quant à lui correspondre à une seule situation : celle où le samarium II est oxydé en samarium III et CO₂ est réduit en CO₂^{•-}, avec un électron d'état de spin β pour la partie CO₂^{•-}. Les trois situations sont résumées dans la figure 1. Il n'est bien entendu pas possible de réduire doublement CO₂ cette fois-ci puisque le degré d'oxydation IV n'existe pas pour le samarium.

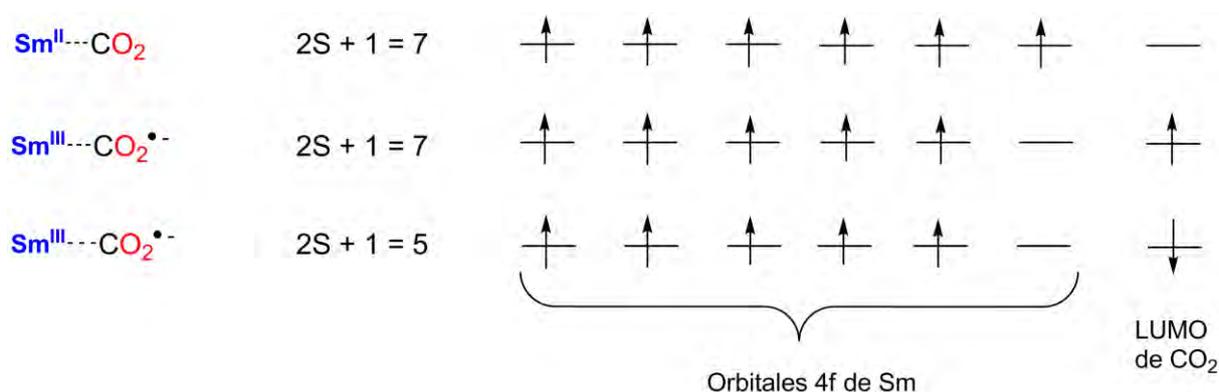


Figure 1. Présentation des différentes configurations électroniques possibles d'un monomère de CO₂ dans le cas du samarium.

NB : Tous les adduits optimisés avec notre complexe modèle sont calculés plus stables dans leurs états septuplet que quintuplet.

Mode de coordination $\eta^1\text{O}$

Le complexe optimisé dans ce mode de coordination mène à la formation d'un adduit linéaire de CO_2 sur le complexe de samarium II. Il s'agit donc, comme pour l'uranium III, d'une interaction électrostatique. La distance Sm-O est égale à 2,77 Å et les liaisons C-O sont de 1,16 Å, comme dans CO_2 libre. La formation de cet adduit est endergonique de +1,5 kcal/mol, ce qui est légèrement plus favorable que pour l'adduit analogue d'uranium III (+4,7 kcal/mol).

Mode de coordination $\eta^2\text{CO}$

Ce mode de coordination n'est pas trouvé favorable pour le complexe de samarium II puisque son optimisation mène au mode de coordination $\eta^1\text{O}$. Dans le cas de l'uranium III, ce complexe était caractérisé par la présence d'un électron célibataire dans une orbitale présentant une contribution 5f/6d de l'uranium. Ici, les orbitales 4f du samarium étant bien plus internes que les orbitales 5f de l'uranium, il est possible de déduire que l'interaction orbitalaire est impossible, ce qui empêche ce mode de coordination.

Mode de coordination $\eta^1\text{C}$

Comme pour l'uranium et sans surprise, l'optimisation mène ici aussi au mode de coordination $\eta^1\text{O}$.

Mode de coordination $\eta^2\text{OO}$

La structure optimisée de cet adduit est présentée dans la figure 2. Les liaisons C-O sont activées (1,25 Å) et l'angle O-C-O est de 128°, ce qui est proche des paramètres de $\text{CO}_2^{\cdot-}$. Un électron célibataire se trouve en effet dans l'orbitale π^* de CO_2 , sans interaction avec le métal. Cette absence de recouvrement orbitalaire montre que, comme dans le cas de l'uranium, l'interaction est de nature électrostatique entre le centre métallique oxydé Sm^{III} et $\text{CO}_2^{\cdot-}$. La formation de cet adduit est endergonique de +13,6 kcal/mol contre +11,2 kcal/mol pour l'équivalent en uranium. Notons toutefois que dans ce dernier cas, il existait une double réduction de CO_2 et une double oxydation de U^{III} vers U^{V} , ce qui n'est pas réalisable avec le samarium. Ceci induisait des charges plus importantes sur le centre métallique et les deux atomes d'oxygènes, d'où la présence d'interactions électrostatiques plus fortes dans le cas de

l'uranium. Ceci est néanmoins contrebalancé par la forte stabilité du degré d'oxydation III du samarium comparé au degré d'oxydation V de l'uranium. Au final, les deux effets s'équilibrent et l'énergie de formation de ces deux adduits est à peu près similaire.

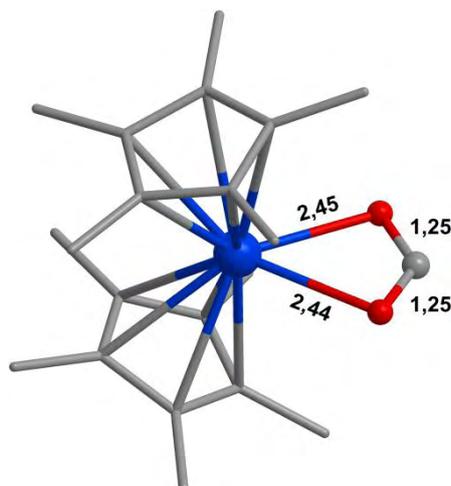


Figure 2. Structure optimisée du complexe $[(Cp^*)_2Sm^{III}(CO_2)]$ dans le mode de coordination η^2OO .

IV.1.1.2. Le sulfure de carbonyle

Modes de coordination η^1O et η^1S

L'adduit optimisé avec le mode de coordination η^1O est l'équivalent de celui trouvé avec CO_2 . La distance Sm-O est de 2,67 Å et la molécule de COS est pratiquement inchangée par rapport à COS libre (liaisons C-O et C-S de 1,17 Å et 1,57 Å respectivement, angle O-C-S de 180°). Il s'agit donc d'une interaction électrostatique. La formation de cet adduit est endergonique de +2,4 kcal/mol (contre +5,3 kcal/mol pour l'uranium III). L'optimisation du complexe présentant le mode de coordination η^1S mène au départ de la molécule de COS. Ainsi, contrairement au cas de l'uranium III, aucun complexe η^1S n'a été découvert. L'uranium semble ainsi avoir une plus forte affinité pour le soufre que ce n'est le cas pour le samarium. Ceci peut s'expliquer par le fait que le soufre est un atome plus mou que l'oxygène et que l'uranium lui-même est plus mou que le samarium.

Modes de coordination η^2CO et η^2CS

Contrairement au cas de CO_2 , des complexes présentant les modes de coordination η^2CO et η^2CS ont été optimisés avec COS. Ceci peut se comprendre par le fait que l'orbitale LUMO de COS est plus basse en énergie que celle de CO_2 et se rapproche ainsi des orbitales 4f et 5d du samarium. Le recouvrement orbitalaire devient ainsi possible. Les géométries de ces deux adduits sont présentées dans la figure 3. Pour η^2CO , la liaison C-O est bien activée (1,24 Å)

tandis que la liaison C-S l'est moins (1,63 Å), dû à l'interaction directe de la première avec le samarium III. Sa formation est endergonique de +6,5 kcal/mol (contre +5,2 kcal/mol pour l'uranium IV). Pour $\eta^2\text{CS}$, la liaison C-S est plus activée (1,67 Å) et la liaison C-O l'est moins (1,19 Å). Sa formation est endergonique de +9,8 kcal/mol (contre +3,1 kcal/mol pour l'uranium IV). Ceci confirme l'affinité plus forte que possède l'uranium pour le soufre comparé au samarium. On voit en effet que le mode de coordination $\eta^2\text{CS}$ est plus stable que le mode $\eta^2\text{CO}$ pour l'uranium. L'inverse est observé en samarium.

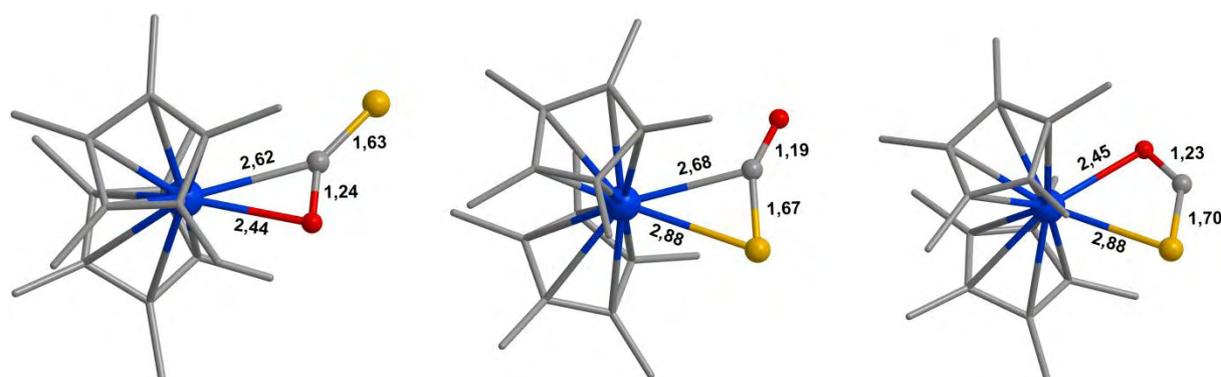


Figure 3. Structures optimisées du complexe $[(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}^{\text{III}}(\text{COS})]$ dans les modes de coordination $\eta^2\text{CO}$ (gauche), $\eta^2\text{CS}$ (milieu) et $\eta^2\text{OS}$ (droite).

Mode de coordination $\eta^1\text{C}$

L'adduit optimisé avec ce mode de coordination mène au complexe $\eta^2\text{CO}$.

Mode de coordination $\eta^2\text{OS}$

Le complexe optimisé dans ce mode de coordination est représenté dans la figure 3. Il présente deux liaisons C-O et C-S activées (respectivement 1,23 Å et 1,70 Å). Comme pour CO_2 , un électron est trouvé dans l'orbitale π^* de COS sans interaction avec le métal. Sa formation est endergonique de +10,9 kcal/mol (contre +6,5 kcal/mol pour l'équivalent en uranium V). Encore une fois, nous voyons que l'affinité plus importante du soufre pour l'uranium rompt l'équilibre que l'on avait observé précédemment pour le mode de coordination $\eta^2\text{OO}$ de CO_2 . L'uranium présente bien un degré d'oxydation moins stable (V) que le samarium (III), mais les deux électrons présents dans l'orbitale π^* de COS induisent des interactions électrostatiques plus fortes avec l'uranium. Ces deux effets antagonistes ne se contrebalancent plus car il y a une nette préférence du soufre pour l'uranium.

IV.1.2. Présentation des dimères

Le dioxyde de carbone

Le dimère $[(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}^{\text{III}}]_2(\text{CO}_2)$ a été optimisé et la géométrie calculée la plus stable est présentée dans la figure 4. Ce complexe présente un fragment CO_2 coulé entre deux atomes de samarium, dont les paramètres géométriques (angle O-C-O de 119° et liaisons C-O de 1,28 Å et 1,30 Å) sont proches de ceux de CO_2^{2-} . Le mode de coordination est $\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^2$ en raison de la présence des ligands Cp^* qui ne peuvent assumer un mode de coordination $\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2$ (qui provoquerait une répulsion stérique trop importante). Un des systèmes Cp^*/Cp^* est d'ailleurs décalé de 90° par rapport à l'autre, afin d'éviter le plus possible ces répulsions. La géométrie est globalement très proche de celle obtenue avec le complexe $[(\text{C}_8\text{H}_6\{1,4\text{-Si}^i\text{Pr}_3\}_2)(\text{Cp}^*)\text{U}^{\text{IV}}]_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^2\text{-CO}_2)$. Seules les liaisons impliquant le samarium sont un peu plus courtes que les équivalentes en uranium, ce qui confirme la nature molle de l'uranium par rapport au samarium (leurs rayons ioniques étant comparables [12]).

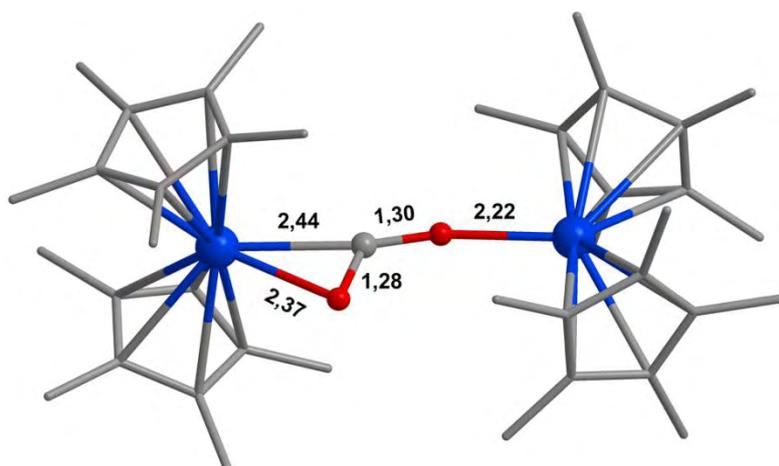


Figure 4. Structure optimisée du complexe $[(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}^{\text{III}}]_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^2\text{-CO}_2)$. Le samarium de gauche est noté Sm^1 , celui de droite Sm^2 , l'oxygène de gauche O^1 et celui de droite O^2 .

L'énergie de Gibbs de formation de ce complexe a été calculée avec la méthode habituelle et se trouve être égale à $-7,9$ kcal/mol. Dans le cas du complexe de Karsten Meyer dont l'étude théorique a été présentée dans la partie III.2.4., le mode de coordination était $\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2$ et l'énergie de formation du complexe dinucléaire de CO_2 était de $-26,3$ kcal/mol. Toujours avec l'uranium, le mode de coordination $\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^2$ du complexe $[(\text{C}_8\text{H}_6\{1,4\text{-Si}^i\text{Pr}_3\}_2)(\text{Cp}^*)\text{U}^{\text{IV}}]_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^2\text{-CO}_2)$ menait à une énergie de formation de seulement $-8,1$ kcal/mol, ce qui se trouve être très proche de l'énergie de formation de $[(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}^{\text{III}}]_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^2\text{-CO}_2)$. Nous voyons ainsi que la nature du métal (uranium ou samarium) ne modifie pas beaucoup cette énergie. En revanche, la nature des ligands est plus importante car elle impose la présence de modes de

coordination plus ou moins stabilisants. Les charges NPA calculées sont égales à +1,92 pour Sm^1 , +2,13 pour Sm^2 , +0,40 pour C, -0,75 pour O^1 et -0,94 pour O^2 .

NB : une étude théorique de Labouille et al. [13] s'intéresse à ce complexe dinucléaire et démontre que son mécanisme de formation ne passe pas nécessairement par la formation préalable d'un complexe mononucléaire radicalaire. Ceci conforte notre hypothèse que les complexes radicalaires (qu'ils soient d'uranium IV ou de samarium III), dont les formations sont toujours endergoniques, ne jouent pas de rôle important dans cette réactivité.

Le sulfure de carbone

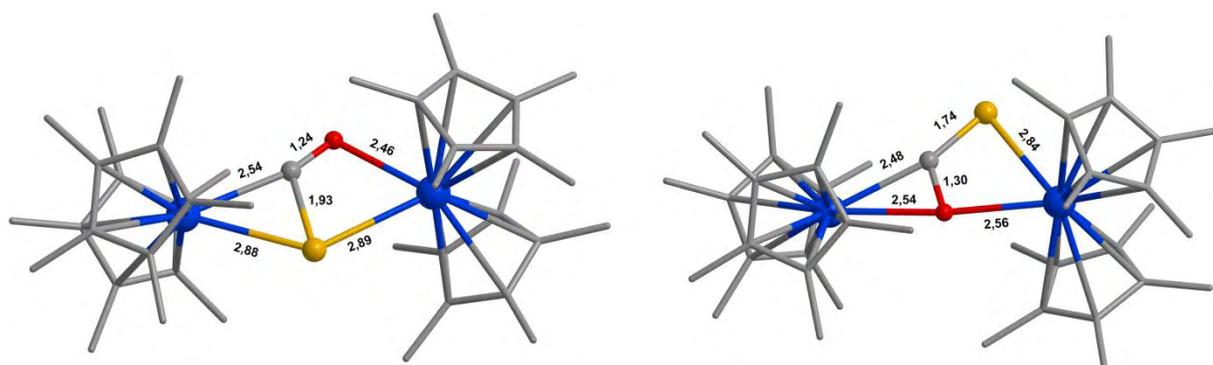


Figure 5. Structure optimisée des deux isomères du complexe $[(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}^{\text{III}}]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-COS})$. Sm^1 est le samarium de gauche, Sm^2 celui de droite, pour chaque structure.

Comme pour l'uranium, deux isomères ont été calculés pour le complexe $[(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}^{\text{III}}]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-COS})$ et sont présentés dans la figure 5. L'atome de soufre permet cette fois-ci la présence du mode de coordination $\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2$ car il permet de maintenir une distance assez longue entre les deux atomes de samarium. Pour le complexe dont la liaison C-S fait une interaction π avec Sm^1 , la liaison C-S est très activée (1,93 Å, contre 1,88 Å pour le complexe analogue $[(\text{COT})(\text{Cp})\text{U}^{\text{IV}}]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-COS})$), ce qui montre que la rupture de la liaison C-S afin de libérer CO devrait être cinétiquement aisée. La géométrie de droite est en revanche assez proche de son homologue en uranium, avec une liaison C-O assez activée (1,30 Å). Les énergies de formation sont égales à -13,7 kcal/mol et -4,7 kcal/mol pour les complexes de gauche et de droite respectivement. Il est facile de comprendre en effet que la forte activation de la liaison C-S joue en la faveur du complexe de gauche. De plus, l'atome de soufre permet un pontage plus aisé entre les deux atomes de samarium. Les charges NPA calculées pour le complexe de gauche sont +1,78 pour Sm^1 , +1,84 pour Sm^2 , +0,03 pour C, -0,68 pour O et -0,44 pour S. La capacité de l'atome de soufre à récupérer de la densité électronique lui permet d'agir en très bon groupe pontant. Les charges NPA calculées pour le complexe de droite sont quant à elles égales à +2,00 pour Sm^1 , +1,79 pour Sm^2 , -0,18 pour C, -0,78 pour O et -0,22 pour S.

IV.2. La réactivité observée par l'équipe de William J. Evans

Données expérimentales

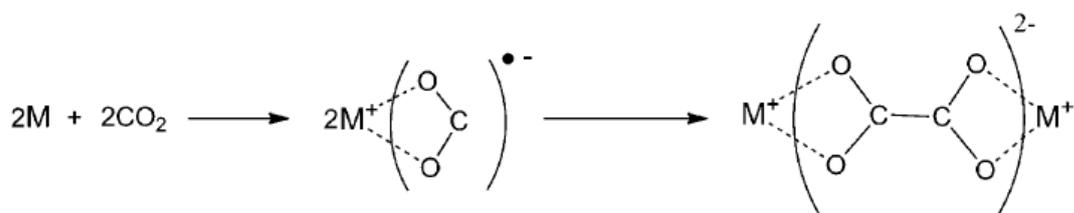
Le complexe $[(Cp^*)_2Sm^{II}(THF)_2]$ réagit avec CO_2 dans le THF à température ambiante en 6 minutes afin de former le complexe dinucléaire oxalate $[(Cp^*)_2Sm^{III}]_2(\mu-\eta^2-\eta^2-C_2O_4)$ avec un rendement de plus de 90% [1]. Le mode de coordination de ce produit est $\mu-\eta^2-\eta^2$ de façon à ce que deux motifs pentacycliques Sm-OCCO soient formés. $[(Cp^*)_2Sm^{II}(THF)_2]$ réagit aussi avec COS dans des conditions identiques et forme le complexe dinucléaire dithiocarbonate $[(Cp^*)_2Sm^{III}(\mu-\eta^2-\eta^1-S_2CO)Sm^{III}(Cp^*)_2(THF)]$ avec libération concomitante de CO [1]. De plus, le complexe $[(Cp^*)_2Sm^{III}]_2(\mu-O)$ a été formé indépendamment et réagit avec CO_2 libre en 1 heure dans le benzène pour former le complexe carbonate $[(Cp^*)_2Sm^{III}(THF)]_2(\mu-\eta^1-\eta^2-CO_3)$ [14]. Le complexe analogue $[(C_5Me_4(SiMe_2(CH_2CH=CH_2))_2Sm^{II}]$ réagit aussi avec CO_2 dans l'hexane pour former le produit oxalate correspondant avec un rendement de plus de 95% [2].

Modélisation

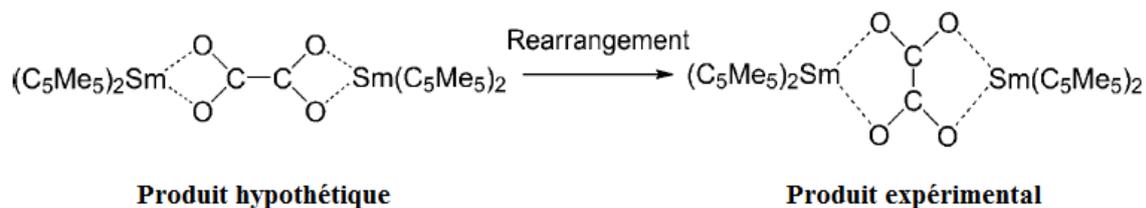
Le complexe $[(Cp^*)_2Sm^{II}(THF)_2]$ a été modélisé par notre complexe modèle $[(Cp^*)_2Sm^{II}]$ puisque nous pouvons estimer que l'interaction entre les molécules de THF et le samarium est faible. Puisque toutes les réactions ont été effectuées dans le THF ou l'hexane, qui sont peu polaire pour le premier et apolaire pour le second, et aprotiques dans les deux cas, les études théoriques ont été réalisées en phase gazeuse. Tous les dimères ont été calculés avec le pseudopotentiel relativiste à grand cœur. Les étapes d'oxydation ont été calculées avec la méthode présentée dans la section III.1.3.

Réaction avec CO_2 : comment former un oxalate ?

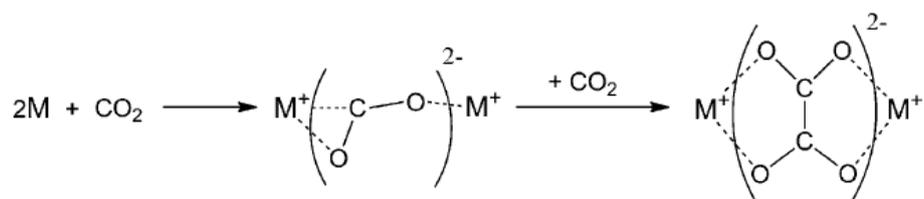
Deux mécanismes peuvent être proposés pour la formation du complexe oxalate $[(Cp^*)_2Sm^{III}]_2(\mu-\eta^2-\eta^2-C_2O_4)$. Le premier implique la formation préalable de monomères du type $[(Cp^*)_2Sm^{III}(CO_2)]$ dans le mode de coordination η^2OO , suivie d'un couplage C-C entre deux monomères :



Ici, le complexe hypothétique formé présente deux cycles à quatre centres Sm-OCO. Or, le complexe expérimental présente deux cycles à cinq centres Sm-OCCO. Il faudrait donc que notre produit hypothétique se réarrange ensuite afin de devenir le complexe expérimental :



Le deuxième mécanisme implique la formation préalable du complexe dimérique $[(Cp^*)_2Sm^{III}]_2(CO_2)$ puis sa réaction avec une molécule de CO_2 libre. Le couplage C-C résulterait ainsi directement en la formation du produit expérimental :



Nous avons toujours fait l'hypothèse dans le chapitre précédent que la durée de vie des monomères radicalaires étaient de toute façon trop courte par rapport à celle du complexe dinucléaire de CO_2 pour avoir une quelconque influence dans la réactivité. Ceci peut se vérifier en comparant les diagrammes énergétiques de quelques complexes de samarium et d'uranium. Observons en détail les figures 6 et 7.

La figure 6 montre de nouveau que la formation du monomère $[(Cp^*)_2Sm^{III}(CO_2)]$ dans le mode de coordination η^2OO est endergonique de +13,6 kcal/mol et que la formation du complexe $[(Cp^*)_2Sm^{III}]_2(\mu-\eta^1-\eta^2-CO_2)$ est exergonique de -7,9 kcal/mol. De plus, nous voyons que la formation du complexe carbonate $[(Cp^*)_2Sm^{III}]_2(\mu-\eta^1-\eta^2-CO_3)$ avec libération concomitante de CO est exergonique de -39,3 kcal/mol et nous savons que cette réaction découle de la formation préalable de $[(Cp^*)_2Sm^{III}]_2(\mu-\eta^1-\eta^2-CO_2)$, qu'il y ait un intermédiaire oxo ou non. Ensuite, la formation du complexe hypothétique $[(Cp^*)_2Sm^{III}]_2(\mu-\eta^2-\eta^2-C_2O_4)$ présentant des cycles à quatre centres Sm-OCO à partir du couplage de deux monomères est exergonique de -51,6 kcal/mol, ce qui confirme la stabilité thermodynamique de l'espèce oxalate. Enfin, la formation du complexe oxalate expérimental est exergonique de -66,4

kcal/mol. Ceci confirme le fait que le complexe hypothétique pourrait se réarranger de façon à former le complexe expérimental, qui est en effet plus stable de 14,8 kcal/mol.

Néanmoins, regardons maintenant les données énergétiques de la figure 7. Nous les connaissons déjà pour la plupart puisqu'elles sont issues de l'étude théorique réalisée pour le complexe de F. Geoffrey N. Cloke avec les ligands réels. Un simple coup d'œil rapide à l'ensemble montre que les deux diagrammes sont presque identiques. Les produits dinucléaires sont simplement un peu plus stables en samarium. Le bilan thermodynamique est donc globalement le même pour les deux systèmes.

Maintenant, rappelons-nous ce qu'il se passe expérimentalement pour le complexe d'uranium. Le produit final de la réaction est le complexe carbonate, avec libération de CO [15]. Ceci confirme donc la formation préalable de l'intermédiaire situé à -8,1 kcal/mol. Si des monomères étaient véritablement formés alternativement et qu'ils avaient la capacité de se coupler de façon à former l'oxalate à quatre centres U-OCO, il n'y aurait aucune raison que ce complexe oxalate ne soit pas observé puisqu'il est plus stable que le carbonate (-46,7 kcal/mol contre -37,9 kcal/mol). Or, seul ce dernier est observé. Ceci confirme bien que les monomères radicalaires n'ont pas le temps de réagir entre eux. Le complexe dinucléaire de CO₂ est formé, et nous avons ensuite démontré que la formation du carbonate était plus aisée cinétiquement que celle de l'oxalate à cinq centres U-OCCO.

Revenons maintenant au diagramme du samarium. Puisque celui-ci est équivalent à celui calculé en uranium, nous savons que les monomères radicalaires ne pourront pas non plus réagir. Ainsi, le complexe dinucléaire de CO₂ est forcément formé au début de la réaction. La différence de réactivité avec le complexe d'uranium dépend seulement de ce qu'il se passe ensuite. Pour le complexe de samarium (et ça n'a jamais été le cas pour l'uranium dans le chapitre III) le produit thermodynamique oxalate à cinq centres Sm-OCCO est formé. Il doit donc forcément y avoir cette fois-ci une préférence cinétique pour cette voie par rapport à celles qui peuvent potentiellement former le produit carbonate (avec ou sans intermédiaire oxo). C'est ce que l'étude théorique va tenter de vérifier et de rationaliser.

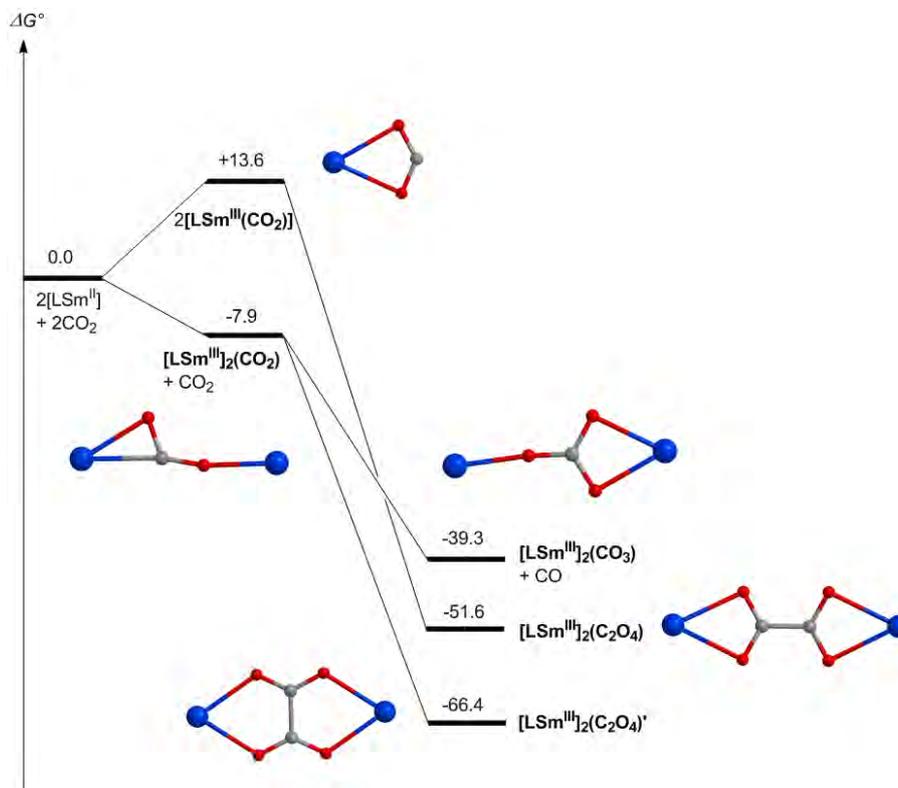


Figure 6. Données énergétiques pour quelques complexes de samarium. Le ligand L est l'ensemble $(\text{Cp}^*)_2$. Les ligands ont été omis dans les structures 3D par souci de clarté.

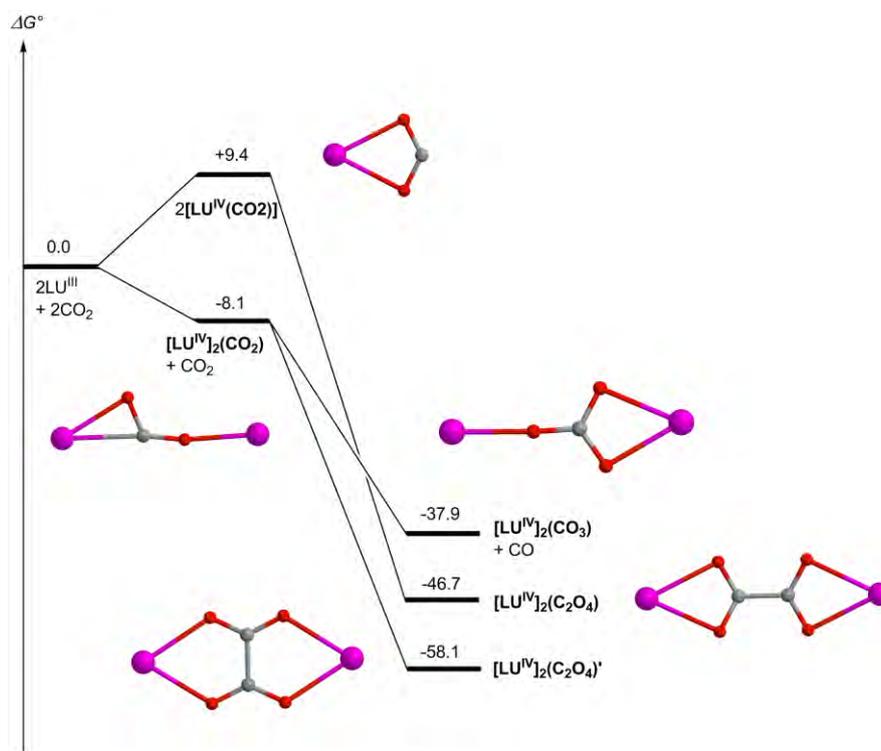


Figure 7. Données énergétiques pour quelques complexes d'uranium. Le ligand L est l'ensemble $[(\text{C}_8\text{H}_6(1,4\text{-Si}^i\text{Pr}_3)_2)(\text{Cp}^*)]$ avec les ligands Si^iPr_3 vers l'intérieur. Les ligands ont été omis dans les structures 3D par souci de clarté.

Réaction avec CO₂ : les profils énergétiques

Le profil énergétique de la formation du complexe carbonate $[(Cp^*)_2Sm^{III}]_2(\mu-\eta^1-\eta^2-CO_3)$ faisant intervenir un intermédiaire μ -oxo est présenté dans la figure 8. Après la formation de l'intermédiaire $[(Cp^*)_2Sm^{III}]_2(\mu-\eta^1-\eta^2-CO_2)$ déjà présenté dans la partie IV.1.2., celui-ci doit se réarranger de façon à préparer la libération de CO. Pour ce faire, il doit passer du mode de coordination $\mu-\eta^1-\eta^2$ à $\mu-\eta^2-\eta^2$. L'état de transition TS_A permet cette isomérisation et se trouve à seulement +6,2 kcal/mol par rapport à $[(Cp^*)_2Sm^{III}]_2(\mu-\eta^1-\eta^2-CO_2)$. Le mouvement consiste seulement en un rapprochement de l'atome Sm^2 vers l'oxygène auquel il n'est pas lié de façon à former les deux interactions Sm^2-O . La formation du complexe $\mu-\eta^2-\eta^2$ est bien entendu non favorable puisqu'elle induit une légère répulsion stérique entre les deux systèmes Cp^*/Cp^* de chaque atome de samarium. Sa formation est endergonique de +4,1 kcal/mol. Cette structure n'agit que comme intermédiaire de façon à provoquer l'état de transition TS_B . En effet, le mode de coordination $\mu-\eta^2-\eta^2$ permet au complexe de présenter d'ores et déjà un groupement oxo pontant.

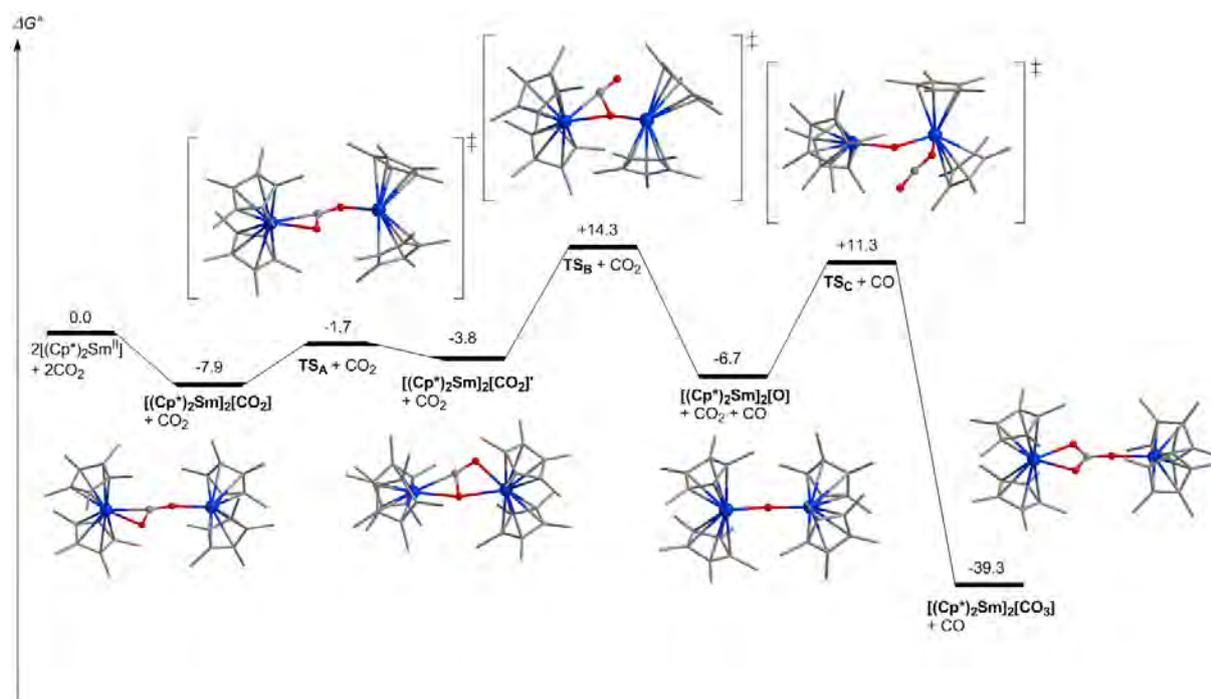


Figure 8. Profil énergétique de la formation du complexe $[(Cp^*)_2Sm^{III}]_2(\mu-\eta^1-\eta^2-CO_3)$ faisant intervenir un intermédiaire μ -oxo. Le samarium de gauche est Sm^1 , celui de droite Sm^2 .

La structure de l'état de transition TS_B est présentée plus en détail dans la figure 9. Comme pour l'étude théorique réalisée pour le système de F. Geoffrey N. Cloke (avec les Si^iPr_3 vers l'extérieur), l'angle $Sm-O-Sm$ est coudé (153°) de façon à développer une orbitale de type p sur l'oxygène pontant. La liaison $C-O^1$ est très activée ($1,77 \text{ \AA}$) et CO est presque déjà formé

(1,17 Å). La géométrie du centre réactionnel semble idéale, mais elle impose le rapprochement d'un ligand Cp* de Sm² vers l'ensemble (Cp*)₂Sm¹, et donc une répulsion stérique conséquente. Ceci induit une barrière d'activation assez élevée de +22,2 kcal/mol par rapport à [(Cp*)₂Sm^{III}]₂(μ-η¹-η²-CO₂), comparable à celle trouvée dans le système de F. Geoffrey N. Cloke (+25,4 kcal/mol).

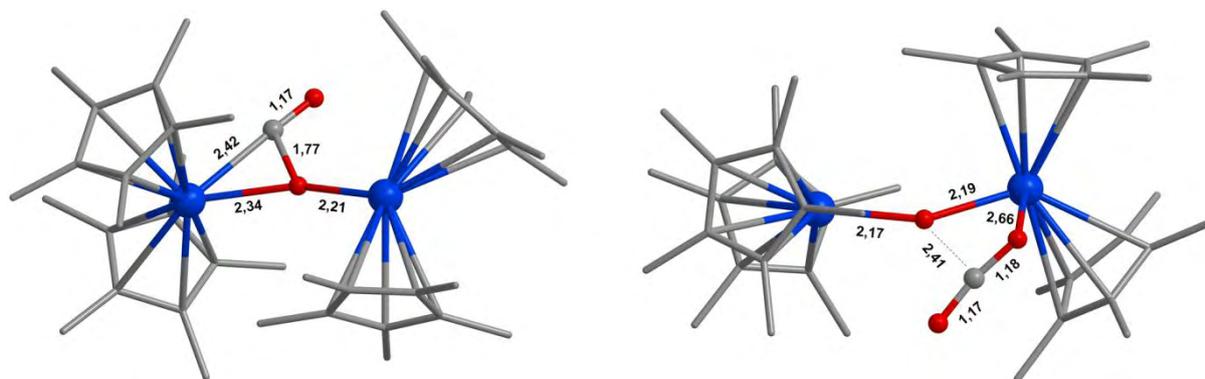


Figure 9. Structures optimisées des états de transition TS_B et TS_C. Sm¹ est le samarium de gauche, Sm² est celui de droite sur chaque structure. O¹ est l'oxygène pontant.

La formation du complexe [(Cp*)₂Sm^{III}]₂(μ-O) avec libération simultanée de CO est endergonique de +1,2 kcal/mol par rapport à [(Cp*)₂Sm^{III}]₂(μ-η¹-η²-CO₂). Ceci s'explique par le raccourcissement de la distance Sm-Sm (4,26 Å contre 5,93 Å dans [(Cp*)₂Sm^{III}]₂(μ-η¹-η²-CO₂)) qui induit de fortes répulsion entre les méthyles des ligands cyclopentadiényles. Afin d'éviter au maximum la répulsion, les deux ensembles Cp*/Cp* sont totalement décalés de 90° l'un par rapport à l'autre, comme c'est le cas dans la structure reportée expérimentalement pour ce complexe [16]. Sa géométrie optimisée est représentée plus en détail dans la figure 10. Les distances Sm-O sont calculées égales à 2,13 Å (contre 2,09 Å expérimentalement) et l'angle Sm-O-Sm est de 177° (contre 180° expérimentalement). Il est clair que le groupement oxo est très protégé par les ligands Cp*. Nous avons vu dans le chapitre III qu'un groupement oxo trop protégé pouvait mener à une barrière d'activation très élevée pour l'addition électrophile de CO₂ sur l'oxo consécutive. Ici, l'état de transition TS_C n'est situé qu'à +18,0 kcal/mol par rapport au complexe oxo et CO₂ libre grâce à la flexibilité des ligands. La structure de TS_C est représentée dans la figure 9. Le complexe s'organise en couplant l'angle Sm-O-Sm (154°) et en formant une interaction Sm²-O (2,66 Å) avec un oxygène de CO₂ libre. Le dioxyde de carbone entrant est peu activé (angle de 167° et liaisons courtes) mais la distance entre son carbone et l'oxo est faible (2,41 Å), ce qui induit une seconde interaction électrostatique stabilisante (+1,10 pour le carbone et -1,19 pour l'oxygène).

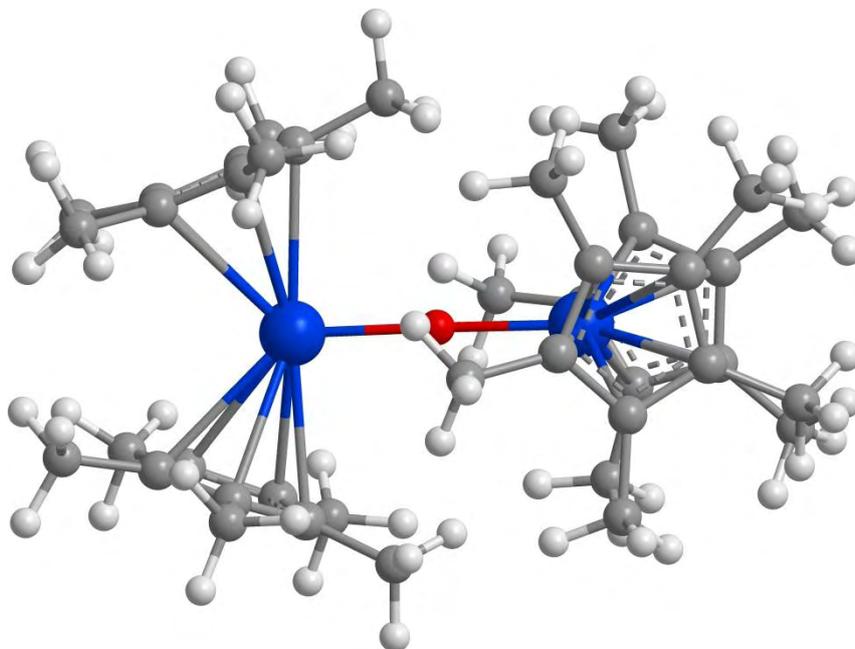


Figure 10. Structure optimisée du complexe $[(Cp^*)_2Sm^{III}]_2(\mu-O)$.

L'état de transition mène à la formation du complexe carbonate $[(Cp^*)_2Sm^{III}]_2(\mu-\eta^1-\eta^2-CO_3)$, dont la formation est exergonique de $-31,4$ kcal/mol par rapport à $[(Cp^*)_2Sm^{III}]_2(\mu-\eta^1-\eta^2-CO_2)$. Le mode de coordination est $\mu-\eta^1-\eta^2$ de façon à allonger la distance Sm-Sm et empêcher des répulsions stériques entre les ligands Cp*, et les deux ensembles Cp*/Cp* sont décalés de 90° . La barrière d'activation de formation de ce complexe à partir de l'oxo et de CO_2 libre est accessible cinétiquement ($+18,0$ kcal/mol) et la formation du carbonate est favorable thermodynamiquement ($-32,6$ kcal/mol). Nous sommes donc en accord avec les observations expérimentales, puisque ce complexe carbonate (avec le même mode de coordination) est formé au bout d'une heure de réaction entre le complexe oxo et CO_2 . Les longueurs C-O expérimentales sont $1,28$ Å, $1,29$ Å et $1,30$ Å, contre $1,29$ Å pour les trois dans la structure théorique, ce qui indique une délocalisation parfaite des deux charges dans le dianion CO_3^{2-} . La distance Sm^2-O est égale à $2,21$ Å théoriquement et expérimentalement. Les distances Sm^1-O sont égales à $2,39$ Å théoriquement, et $2,39$ Å et $2,40$ Å expérimentalement. Nous sommes donc en excellent accord avec les données expérimentales.

Le profil de la formation du complexe oxalate expérimental, $[(Cp^*)_2Sm^{III}]_2(\mu-\eta^2-\eta^2-C_2O_4)$, est représenté figure 11. La réaction débute par la formation du complexe dinucléaire $[(Cp^*)_2Sm^{III}]_2(\mu-\eta^1-\eta^2-CO_2)$, puis par le couplage d'une molécule de CO_2 libre avec le fragment CO_2^{2-} . L'état de transition TS_D se trouve à $+8,9$ kcal/mol par rapport à $[(Cp^*)_2Sm^{III}]_2(\mu-\eta^1-\eta^2-CO_2)$. La molécule de CO_2 entrante établit une interaction stabilisante entre l'un de ses atomes d'oxygène et Sm^2 ($2,69$ Å), et présente des liaisons de $1,17$ Å et un

angle de 174° , démontrant qu'elle n'est pratiquement pas activée. La distance entre les deux atomes de carbone qui doivent se coupler est très longue, $3,17 \text{ \AA}$. Ceci empêche une forte répulsion électrostatique entre ces derniers, puisqu'ils sont tous deux chargés positivement. La formation du produit oxalate est exergonique de $-58,5 \text{ kcal/mol}$ par rapport à $[(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}^{\text{III}}]_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^2\text{-CO}_2)$, ce qui est très favorable. La comparaison structurale entre le complexe optimisé théoriquement et le produit expérimental n'a pas été possible à cause de la mauvaise qualité des données cristallographiques. En revanche, il a été possible de comparer la structure théorique avec celle du complexe analogue $[(\text{C}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2))_2\text{Sm}^{\text{III}}]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{O}_4)$ [2]. La distance C-C est calculée égale à $1,56 \text{ \AA}$, ce qui est exactement la valeur reportée expérimentalement. Les distances Sm-O sont calculées égales à $2,42 \text{ \AA}$ contre $2,40 \text{ \AA}$ pour la structure expérimentale.

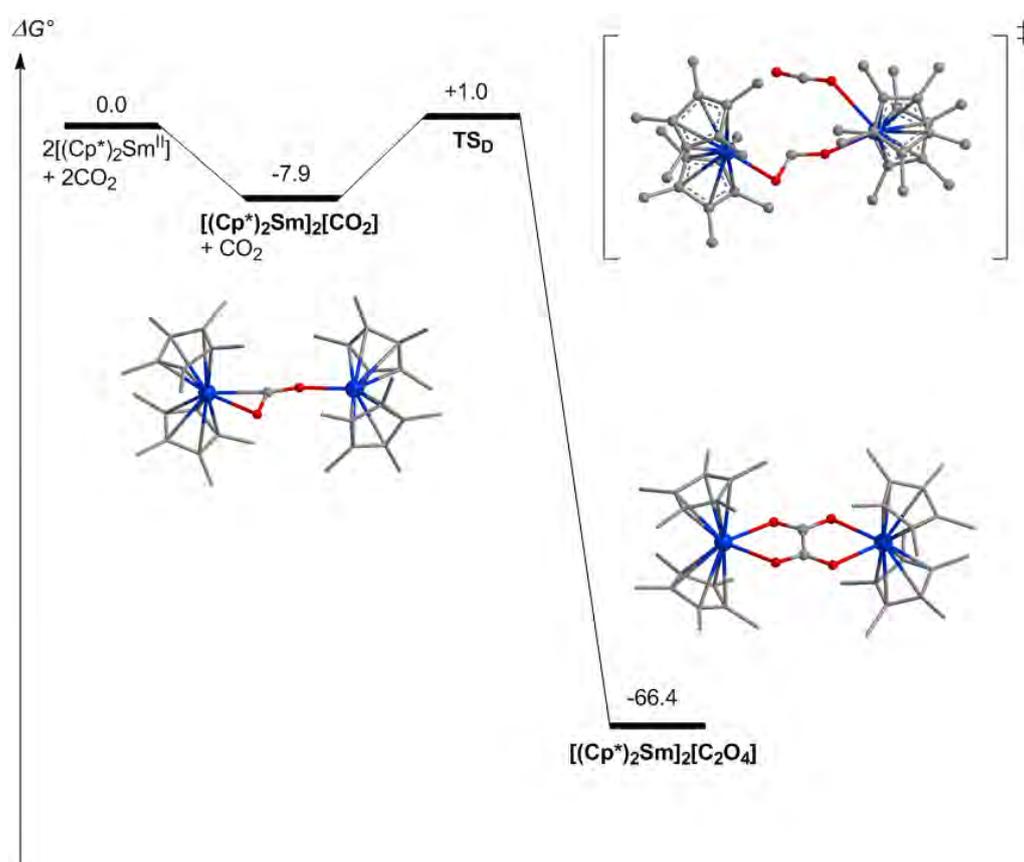


Figure 11. Profil énergétique de la formation du complexe $[(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}^{\text{III}}]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{O}_4)$. Sm^1 est le samarium de gauche et Sm^2 celui de droite.

Enfin, le profil de formation du complexe dinucléaire carbonate sans passage par l'intermédiaire oxo est présenté figure 12. Suite à la formation du complexe dinucléaire $[(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}^{\text{III}}]_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^2\text{-CO}_2)$, une addition électrophile d'une molécule de CO_2 sur le fragment CO_2^{2-} a lieu. La géométrie de l'état de transition est complètement équivalente à celle trouvée pour le complexe de F. Geoffrey N. Cloke. La molécule de CO_2 s'approche en restant dans le

plan Sm-CO₂-Sm et en formant une interaction stabilisante entre l'un de ses atomes d'oxygène et Sm² (2,54 Å). La liaison C-O correspondante est légèrement activée (1,19 Å) et l'angle O-C-O est égal à 159°. La distance entre les deux atomes à coupler C (chargé +1,09) et O (chargé -0,78) est de 2,17 Å, ce qui est assez court pour stabiliser l'état de transition par cette interaction électrostatique stabilisante. L'intermédiaire consécutif est toujours instable et l'état de transition suivant est de plus basse énergie que le précédent. Ainsi, le processus global peut être vu comme un seul état de transition de barrière +6.4 kcal/mol. La géométrie du deuxième état de transition prépare simplement la libération de CO par élongation d'une liaison C-O (1,77 Å). Le produit carbonate formé est le même que précédemment.

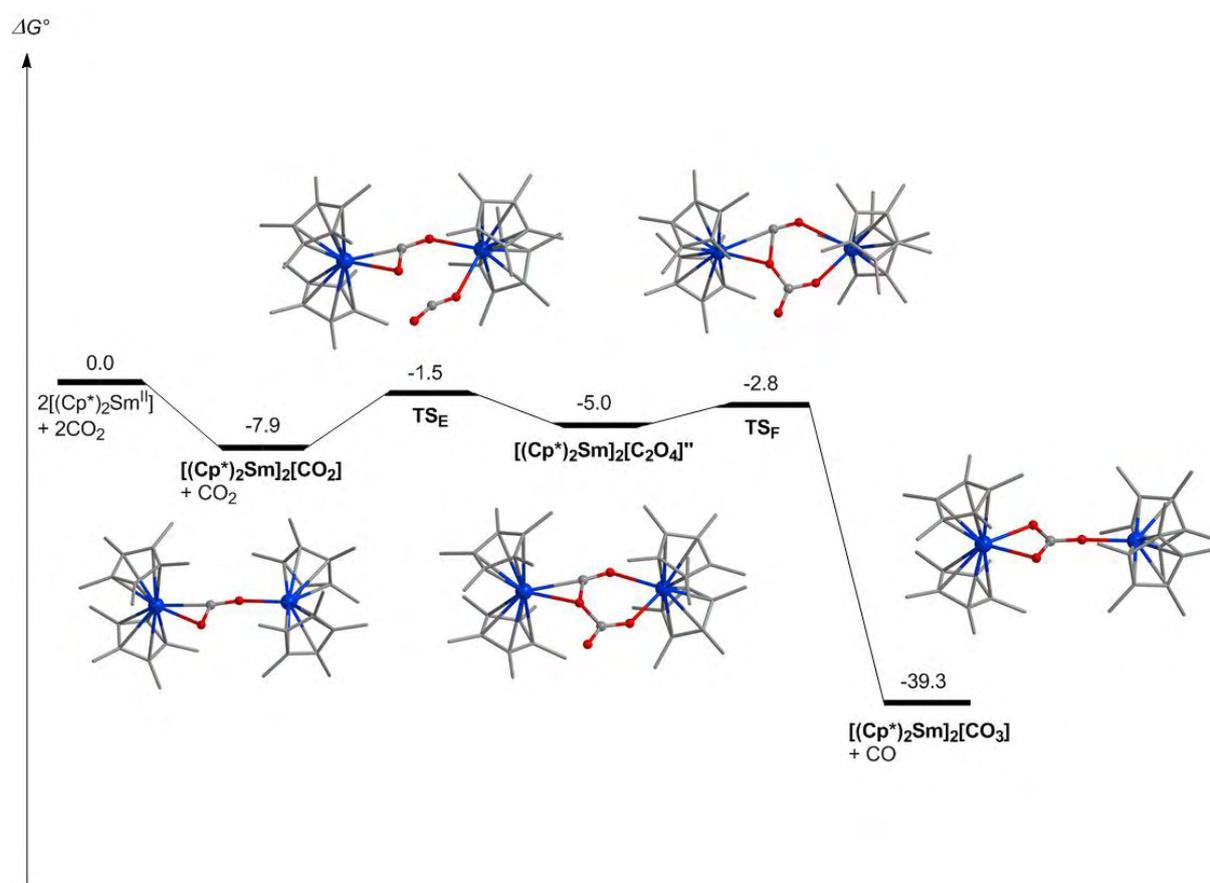


Figure 12. Profil énergétique de la formation du complexe [(Cp*)₂Sm^{III}]₂(μ-η¹-η²-CO₃) sans le passage par un intermédiaire oxo. Sm¹ est le samarium de gauche et Sm² celui de droite.

Réaction avec CO₂ : conclusion

Le tableau 1 répertorie les énergies de Gibbs significatives pour les trois profils réactionnels.

Mécanisme	Première barrière	Intermédiaire	Deuxième barrière	Produit
Carbonate via oxo	+22,2	+1,2	+19,2	-31,4
Oxalate	+8,9	-	-	-58,5
Carbonate sans oxo	+6,4	+2,9	+5,1	-31,4

Tableau 1. Valeurs énergétiques en ΔG° pour les barrières d'activation et les formations d'intermédiaires et de produits des trois mécanismes étudiés. Tous les énergies sont données par rapport à $[(Cp^*)_2Sm^{III}]_2(\mu-\eta^1-\eta^2-CO_2)$.

Nous voyons en premier lieu que le mécanisme de formation du carbonate via l'intermédiaire oxo n'est pas compétitif à cause de la haute valeur de la première barrière d'activation. Ceci est principalement dû à l'encombrement stérique des ligands Cp* et à leurs répulsions lorsque la distance Sm-Sm est raccourcie afin de former le complexe oxo. Les deux autres barrières d'activation sont très proches, la différence n'étant seulement que de 2,5 kcal/mol. L'erreur systématique de la méthode DFT étant égale à 5 kcal/mol, il n'est pas possible de conclure sur la préférence cinétique de ces deux mécanismes. En revanche, thermodynamiquement, la formation du complexe oxalate est bien plus favorable que celle du complexe carbonate. Comme pour l'uranium, l'oxalate est en effet le produit thermodynamique de la réaction. Pour tous les systèmes étudiés jusqu'à présent en uranium, l'avantage cinétique de la formation des produits de type carbonate combiné à l'irréversibilité des processus induisait la formation systématique de produits carbonates. Ici, pour la première fois, l'état de transition de couplage C-C est compétitif avec celui de formation du carbonate, d'où la formation préférentielle de l'oxalate. Si l'on compare les énergies calculées pour ce système par rapport aux énergies calculées pour le système réel de F. Geoffrey N. Cloke (avec SiⁱPr₃ vers l'intérieur), la barrière du mécanisme de formation du carbonate sans passage par l'oxo pour le système de William J. Evans est un peu plus faible (+6,4 kcal/mol contre +10,8 kcal/mol pour le système de Cloke). De même, la barrière pour la formation de l'oxalate est plus basse pour le système d'Evans (+8,9 kcal/mol contre +16,5 kcal/mol). Nous voyons que la différence est néanmoins plus importante dans ce dernier cas.

Pour l'état de transition TS_E, il n'est pas étonnant que la barrière soit un peu plus élevée pour le système de Cloke au vu de l'encombrement stérique très important de ses ligands. Les géométries des états de transition sont cependant équivalentes. Pour l'état de transition TS_D en revanche, les géométries sont différentes. En effet, l'état de transition TS_D est moins tardif

dans le cas du système d'Evans. Ceci induit une plus faible répulsion électrostatique entre les deux carbones à coupler. L'encombrement stérique très important des ligands de Cloke doit augmenter la barrière de la même valeur que pour TS_E , mais celle-ci augmente encore un peu plus à cause de la répulsion électrostatique plus forte entre les carbones à coupler. Des effets dus à la nature du métal impliqué ne peuvent bien entendu pas être exclus, bien qu'ils ne soient pas évidents à rationaliser.

Réaction avec COS : les profils énergétiques

Les trois mécanismes ont aussi été étudiés pour la réaction entre $[(Cp^*)_2Sm^{II}]$ et COS. Le profil énergétique de la formation du complexe dinucléaire dithiocarbonate $[(Cp^*)_2Sm^{III}(\mu-\eta^2-\eta^1-S_2CO)Sm^{III}(Cp^*)_2]$ a été calculé et est présenté dans la figure 13. La réaction débute par la formation de l'isomère $[(Cp^*)_2Sm^{III}]_2(\mu-\eta^2-\eta^2-COS)$ le plus stable (celui qui présente une interaction π entre Sm^1 et la liaison C-S de COS). L'état de transition TS_A de libération de CO se trouve à seulement +3,8 kcal/mol par rapport à $[(Cp^*)_2Sm^{III}]_2(\mu-\eta^2-\eta^2-COS)$. Cette réaction est cinétiquement très aisée pour deux raisons : la liaison C-S était déjà très activée dans $[(Cp^*)_2Sm^{III}]_2(\mu-\eta^2-\eta^2-COS)$ (1,93 Å), ce qui est attendu pour une entité COS^{2-} , et le pont sulfido était déjà créé. La libération de CO apporte un gain énergétique de 9,3 kcal/mol par rapport à $[(Cp^*)_2Sm^{III}]_2(\mu-\eta^2-\eta^2-COS)$. Le complexe μ -sulfido est ainsi comparativement plus stable que son homologue oxo (dont la formation était légèrement défavorable). Ceci s'explique aisément par le rayon atomique plus élevé du soufre permettant des liaisons Sm-S plus longues et ainsi une diminution des répulsions stériques entre les deux ensembles Cp^*/Cp^* . Ce complexe ayant été synthétisé expérimentalement par la réaction entre $[(Cp^*)_2Sm^{II}(THF)_2]$ et $Ph_3P=S$ [17], les géométries théoriques et expérimentales ont pu être comparées. Les liaisons Sm-S sont égales à 2,65 Å théoriquement contre 2,66 Å expérimentalement et l'angle Sm-S-Sm est de 177° théoriquement contre 170° expérimentalement. Cette petite différence d'angle est sans doute due à l'absence des ligands THF dans la structure théorique, ce qui n'est pas le cas dans la structure expérimentale. L'atome de soufre étant chargé négativement (-1,13), il peut agir consécutivement en tant que groupement nucléophile. L'état de transition TS_B présente donc l'attaque d'une molécule de COS sur le groupement sulfido. Sa géométrie présente une molécule de COS coudée de 157° présentant une interaction entre son atome de soufre et l'atome Sm^2 . L'angle Sm-S-Sm est coudé de 162° de façon à développer une orbitale p sur l'atome de soufre. Celui-ci est chargé négativement (-1,04) tandis que le carbone de COS est chargé positivement (+0,45), ce qui est hautement favorable. La barrière d'activation est égale à +17,8 kcal/mol par rapport au

complexe sulfido et COS libre, synonyme d'une réaction accessible cinétiquement. Elle l'est aussi thermodynamiquement puisque la formation du complexe dithiocarbonate $[(Cp^*)_2Sm^{III}(\mu-\eta^2-\eta^1-S_2CO)Sm^{III}(Cp^*)_2]$ est exergonique de $-38,0$ kcal/mol par rapport aux réactifs séparés. L'atome Sm^1 réalise une interaction avec l'oxygène de l'entité CS_2O^{2-} ($2,25$ Å, contre $2,27$ Å expérimentalement) tandis que Sm^2 est lié aux deux atomes de soufre ($2,88$ Å, contre $2,77$ Å et $2,82$ Å expérimentalement). Les trois angles du fragment CS_2O^{2-} sont environ de 120° , la liaison C-O est de $1,28$ Å (contre $1,27$ Å expérimentalement), et les liaisons C-S sont toutes deux égales à $1,74$ Å (contre $1,74$ Å et $1,71$ Å expérimentalement). Ces dernières valeurs indiquent une bonne délocalisation des charges dans le fragment CS_2O^{2-} car elles sont comprises entre les distances habituellement reportées pour la liaison simple C-S et la liaison double C=S [18]. Ce mécanisme dans son ensemble est favorable à la fois cinétiquement et thermodynamiquement, pouvant ainsi expliquer la formation du produit expérimental, bien qu'aucun intermédiaire dinucléaire sulfido n'ait été observé.

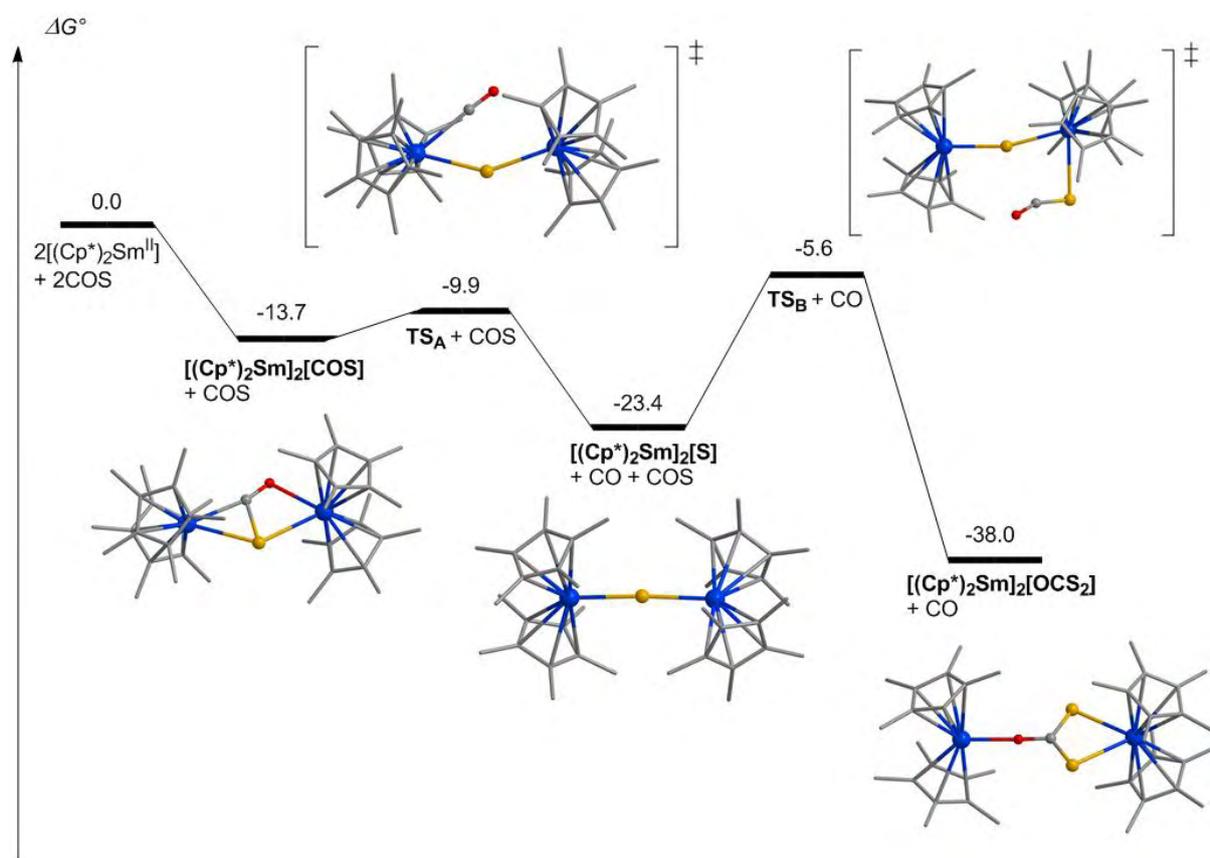


Figure 13. Profil énergétique de la formation du complexe $[(Cp^*)_2Sm^{III}(\mu-\eta^2-\eta^1-S_2CO)Sm^{III}(Cp^*)_2]$ via la formation d'un complexe sulfido. Sm^1 est le samarium de gauche et Sm^2 celui de droite.

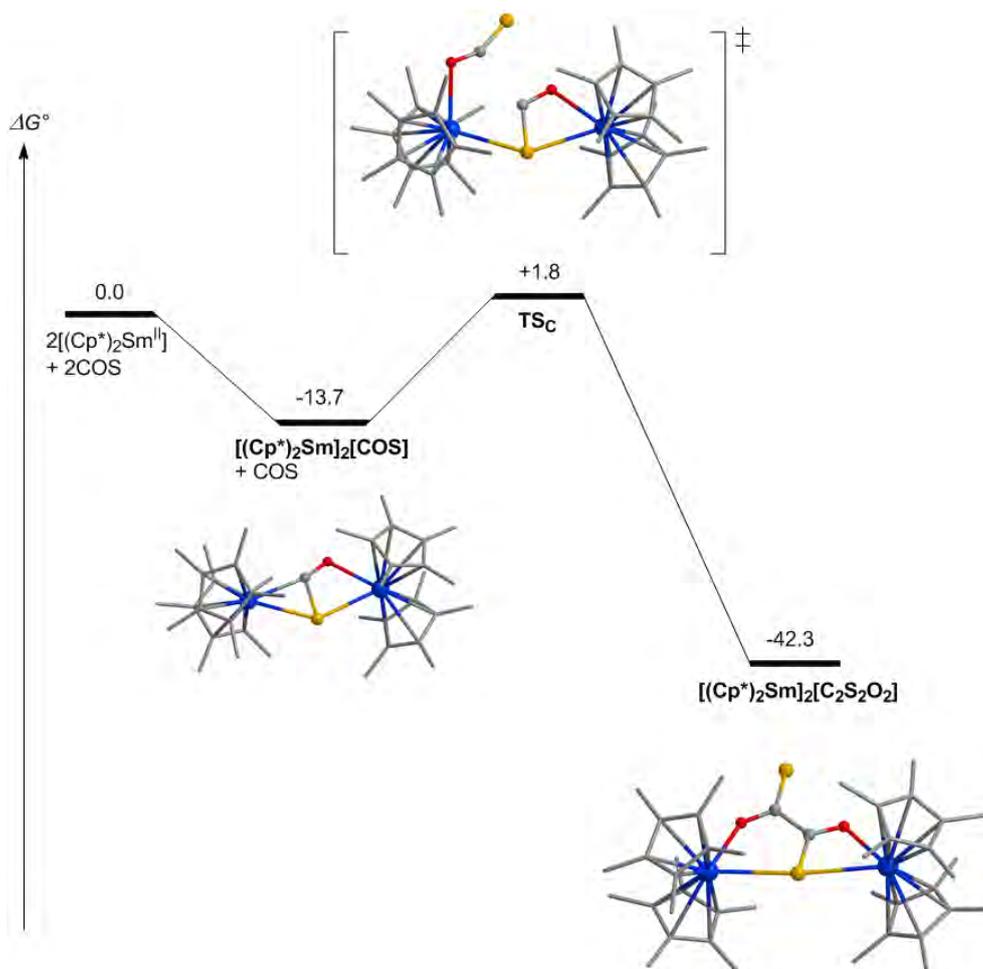


Figure 14. Profil énergétique de la formation du complexe $[(Cp^*)_2Sm^{III}]_2(\mu-\eta^2-\eta^2-C_2S_2O_2)$. Sm^1 est le samarium de gauche et Sm^2 celui de droite.

La formation du complexe dithiocarbonate $[(Cp^*)_2Sm^{III}]_2(\mu-\eta^2-\eta^2-C_2S_2O_2)$ est présentée dans la figure 14. Au niveau de l'état de transition TS_C , le carbone du fragment COS^{2-} s'est éloigné de Sm^1 de façon à pointer une orbitale vacante vers le carbone de la molécule de COS entrante. Celle-ci est coudée de 153° et une interaction stabilisante est formée entre son atome d'oxygène et Sm^1 (2,47 Å). L'état de transition est plus tardif que son homologue en CO_2 , au vu de la distance C-C (2,49 Å). La barrière d'activation associée est égale à +15,5 kcal/mol par rapport à $[(Cp^*)_2Sm^{III}]_2(\mu-\eta^2-\eta^2-COS)$. La formation du produit est quant à elle exergonique de -42,3 kcal/mol. La dissymétrie des liaisons C-S et C-O du fragment $C_2S_2O_2^{2-}$ ne favorise pas la coordination habituellement observée pour le fragment $C_2O_4^{2-}$. A la place, l'atome de soufre de $[(Cp^*)_2Sm^{III}]_2(\mu-\eta^2-\eta^2-COS)$ garde son rôle d'atome pontant, l'atome Sm^2 ne modifie pas sa coordination et Sm^1 se lie à l'atome d'oxygène de la molécule entrante. Le soufre de cette dernière n'est ainsi lié à aucun métal. Ceci explique sans doute la faible exergonicité de la réaction par rapport aux complexes oxalates habituellement calculés. La distance C-C est égale à 1,54 Å, caractéristique d'une liaison simple, les liaisons C-O mesurent toutes deux 1,26 Å (ce qui est équivalent aux liaisons C-O de $C_2O_4^{2-}$), et les deux

liaisons C-S ne sont pas identiques. Ceci était attendu, la liaison C-S du soufre pontant étant forcément plus activée (1,76 Å) que l'autre (1,67 Å).

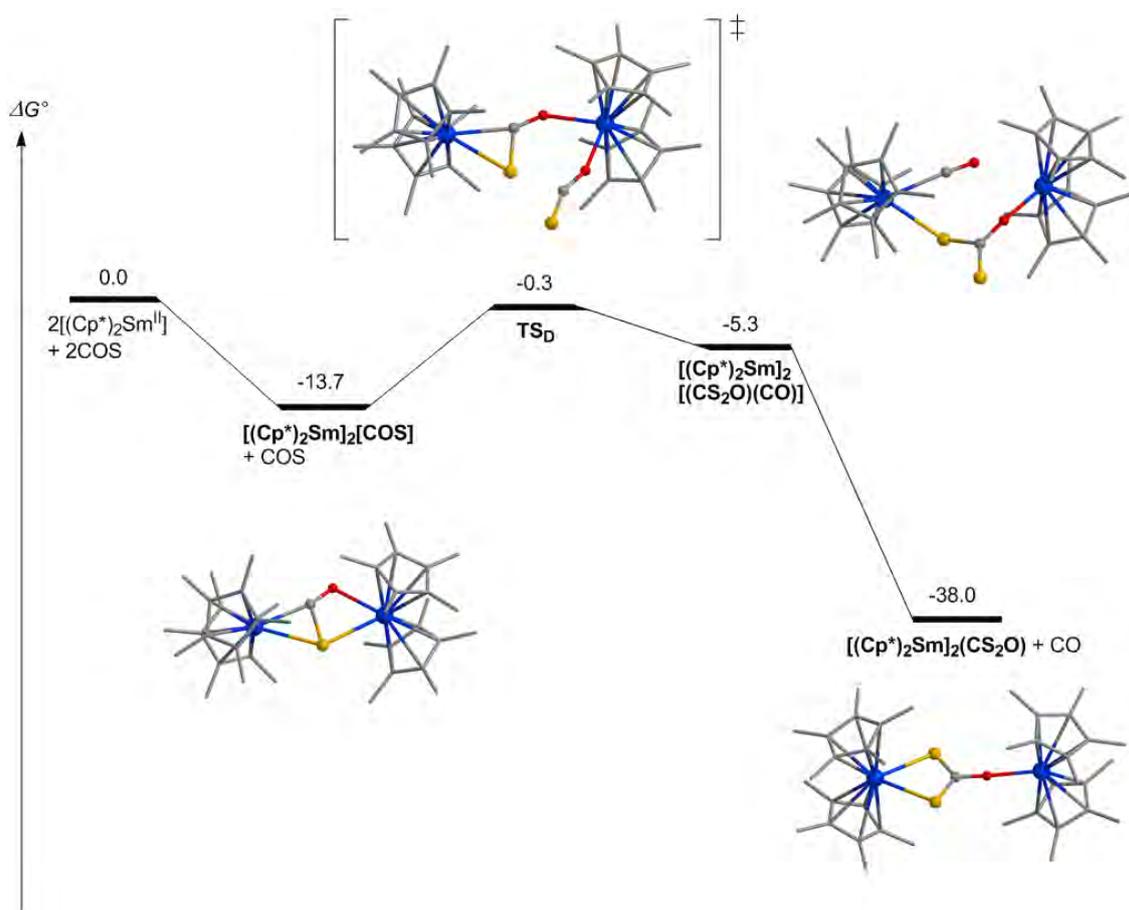


Figure 15. Profil énergétique de la formation du complexe $[(Cp^*)_2Sm^{III}(\mu-\eta^2-\eta^1-S_2CO)Sm^{III}(Cp^*)_2]$ sans passage par l'intermédiaire sulfido. Sm^1 est le samarium de gauche et Sm^2 celui de droite.

Enfin, le mécanisme correspondant à la formation du produit expérimental sans passage par l'intermédiaire sulfido est présenté figure 15. Au niveau de l'état de transition TS_D , le soufre pontant de $[(Cp^*)_2Sm^{III}]_2(\mu-\eta^2-\eta^2-COS)$ s'est décoordonné de Sm^2 de façon à ce que l'attaque électrophile de la molécule COS sur celui-ci soit possible. L'angle O-C-S de la molécule entrante est de 151° de façon à développer une orbitale du carbone (chargé +0,33) vers le soufre (-0,18). La distance C-S est de 2,47 Å. La barrière d'activation est égale à +13,4 kcal/mol. Elle n'est ainsi pas très différente de celle observée pour la formation du complexe dithiooxalate (+15,5 kcal/mol). Nous pouvons comprendre que le système gagne forcément de la stabilité dû au couplage de deux atomes de charges opposées, mais celui-ci en perd aussi par la perte de la coordination $\mu-\eta^2-\eta^2$ du fragment COS^{2-} , contrairement au cas de TS_C . Ces deux effets se contrebalancent néanmoins et les deux barrières d'activation sont presque identiques. La barrière est en revanche deux fois plus élevée que celle observée en CO_2 pour la même réaction (+6,4 kcal/mol). Ceci peut s'expliquer par la faiblesse des charges du

carbone et du soufre qui se couplent, comparées à celles du carbone et de l'oxygène dans le cas de CO₂ (+1,09 et -0,78). De plus, contrairement aux cas observés avec CO₂ pour les systèmes précédents, la réaction ne fait ici intervenir qu'un seul état de transition. L'intermédiaire cyclique instable observé habituellement n'est pas formé. Ceci est dû à la facilité de rupture de la liaison C-S du fragment COS²⁻ d'origine. Ainsi, la simple formation de la liaison C-S entre le soufre de COS²⁻ et le carbone de COS induit la rupture de la liaison C-S de COS²⁻. La molécule générée de CO n'a plus qu'à se libérer pour que soit formé le produit expérimental [(Cp*)₂Sm^{III}(μ-η²-η¹-S₂CO)Sm^{III}(Cp*)₂] dont la formation est favorable de -38,0 kcal/mol par rapport aux réactifs séparés.

Réaction avec COS : conclusion

Le tableau 2 répertorie les énergies de Gibbs significatives pour les trois profils réactionnels.

Mécanisme	Première barrière	Intermédiaire	Deuxième barrière	Produit
Dithiocarbonate via sulfido	+3,8	-9,7	+8,1	-24,3
Dithiooxalate	+15,5	-	-	-28,6
Dithiocarbonate sans sulfido	+13,4	-	-	-24,3

Tableau 2. Valeurs énergétiques en ΔG° pour les barrières d'activation et les formations d'intermédiaires et de produits des trois mécanismes étudiés. Tous les énergies sont données par rapport à [(Cp*)₂Sm^{III}]₂(μ-η²-η²-COS).

Nous remarquons rapidement que la situation est complètement différente de celle observée avec CO₂. En début de réaction, le processus le plus simple est sans conteste la libération de CO et donc la formation du complexe dinucléaire μ-sulfido. Ceci rappelle le cas du complexe de Richard A. Andersen, [(C₅H₄Me)U^{III}], pour lequel la réaction avec COS mène rapidement à la formation du produit [(C₅H₄Me)U^{IV}]₂(μ-S) avec libération concomitante de CO [19]. Cet avantage énergétique est dû à la faible force de la liaison C-S de COS par rapport à la liaison C-O de CO₂, mais aussi au rayon atomique du soufre qui permet d'éviter trop de répulsion stérique entre les ensembles Cp*/Cp* en maintenant une longue distance Sm-Sm. Cette absence de répulsion permet à la formation du complexe μ-sulfido d'être favorable, contrairement à la formation du complexe μ-oxo pour CO₂. Ce processus étant irréversible à cause de la libération de CO, le groupement sulfido réagit par la suite avec COS pour former le complexe dithiocarbonate. Cette étape n'était pas possible pour le complexe de Richard A. Andersen à cause d'un manque de site de coordination disponible pour l'un des deux atomes de soufre du fragment CS₂O²⁻. Ici, il n'y a que deux cycles de type Cp au lieu de trois, ce qui

permet la formation du mode de coordination stabilisant $\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2$ de CS_2O^{2-} dans la plan équatorial du complexe dinucléaire. Il est dommage que la réaction entre $[\text{Cp}^*]_2\text{Sm}^{\text{III}}(\mu\text{-S})$ et COS n'ait pu être réalisée expérimentalement pour confirmer le mécanisme, même si les résultats théoriques sont sans équivoque. Les deux autres mécanismes présentent en effet des barrières d'activation bien supérieures, soit à cause du couplage C-C non favorable pour le second, soit à cause d'une isomérisation déstabilisante (perte du mode de coordination $\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2$) pour le troisième.

Conclusion

L'étude expérimentale de William J. Evans concernant les réactions entre le complexe $[(Cp^*)_2Sm^{II}(THF)_2]$ et CO_2 et COS ont été rationalisées. La réaction avec CO_2 débute par la formation de l'intermédiaire-clé déjà observé en uranium, par lequel passe toute cette réactivité : $[(Cp^*)_2Sm^{III}]_2(\mu-\eta^1-\eta^2-CO_2)$. L'étude théorique montre ensuite que la formation du complexe oxalate est aussi favorable que celle du complexe carbonate cinétiquement, mais qu'elle l'emporte thermodynamiquement. La raison pour laquelle l'état de transition de formation de l'oxalate est énergétiquement si bas n'est pas très claire. Cela semble être dû à sa nature précoce qui induit une diminution de la répulsion électrostatique des deux atomes de carbone à coupler. Mais la raison-même de cette nature précoce est floue. Nous savons qu'un produit carbonate est obtenu par la réaction entre le complexe à ligands de type porphyrines de Michael Gardiner et CO_2 . Ceci démontre que pour ce système, la préférence cinétique revient à un mécanisme formant le carbonate. Le cas particulier de formation de l'oxalate observé avec $[(Cp^*)_2Sm^{II}(THF)_2]$ n'est donc pas uniquement dû à la nature du métal impliqué. Le volume de ces ligands porphyrines fait penser que le mécanisme passant par le mécanisme oxo ne doit pas non plus être compétitif par rapport aux deux autres, même si cela doit encore être vérifié. Ainsi, de subtiles modifications du ligand doivent remonter plus ou moins la barrière d'activation correspond à la formation de l'oxalate, en rendant l'état de transition plus ou moins tardif. Ceci doit néanmoins être étudié plus en détail.

Avec COS , la réaction est bien plus claire, puisque comme pour le complexe de Richard A. Andersen, la réaction la plus aisée cinétiquement correspond à la formation de $[(Cp^*)_2Sm^{III}]_2(\mu-\eta^1-\eta^2-COS)$ suivie de la libération de CO . Une addition électrophile de COS a ensuite lieu sur le groupement sulfido afin de former le complexe dithiocarbonate expérimental.

Ces études montrent une fois de plus qu'il est difficile de faire des généralités concernant cette réactivité. La nature du métal ne nous guide pas plus sur la formation de tel ou tel produit. Les systèmes doivent être étudiés au cas par cas, car les processus mis en œuvre dépendent à la fois de la nature du métal, de celle des ligands et de celle du substrat engagés.

Bibliographie

- [1] W.J. Evans, C.A. Seibel, J.W. Ziller, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 770
- [2] W.J. Evans, J.M. Perotti, J.C. Brady, J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 5204
- [3] N.W. Davies, A.S.P. Frey, M.G. Gardiner, J. Wang, *Chem. Commun.*, **2006**, 4853
- [4] D. Heitmann, C. Jones, D.P. Mills, A. Stasch, *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 1877
- [5] D.R. Lide, H.P.R. Frederiske, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 77th. CRC Press, Boca Raton, **1996-1997**
- [6] W.J. Evans, T.A. Ulibarri, J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 6877
- [7] W.J. Evans, S.L. Gonzales, J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 2600
- [8] W.J. Evans, *Polyhedron*, **1987**, 6, 803
- [9] W.J. Evans, D.K. Drummond, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 2772
- [10] W.J. Evans, D.K. Drummond, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 7440
- [11] W.J. Evans, I. Bloom, W.E. Hunter, J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 6507
- [12] R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, **1976**, A32, 751
- [13] S. Labouille, F. Nief, L. Maron, *J. Phys. Chem. A*, **2011**, 115, 8295
- [14] L. Castro, S. Labouille, D.R. Kindra, J.W. Ziller, F. Nief, W.J. Evans, L. Maron, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 7886
- [15] O.T. Summerscales, A.S.P. Frey, F.G.N. Cloke, P.B. Hitchcock, *Chem. Commun.*, **2009**, 198
- [16] W.J. Evans, J.W. Grate, I. Bloom, W.E. Hunter, J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 405
- [17] W.J. Evans, G.W. Rabe, J.W. Ziller, R.J. Doedens, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 2719
- [18] F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, L. Brammer, A.G. Orphen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1987**, S1
- [19] J.G. Brennan, R.A. Andersen, A. Zalkin, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 1761

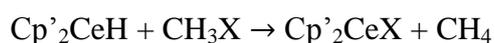
Chapitre V

**Etude de la réactivité d'un complexe
de cérium III avec $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CH}_3$**

Introduction

Une toute autre réactivité a été étudiée entre un complexe de cérium III et l'acide sulfonique MeOSO₂Me. Cette réaction fait partie d'une étude plus globale entre ce complexe et des molécules du type ROR' qui intéresse particulièrement l'équipe de Richard A. Andersen à Berkeley. Afin de situer le contexte, les observations réalisées dans des études antérieures sont présentées.

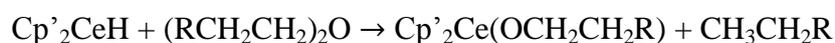
Les produits de la réaction entre Cp'₂CeH (avec Cp' = [1,2,4-(Me₃C)₃C₅H₂]) et CH₃X (avec X un halogène) sont Cp'₂CeX et CH₄ [1-2].



Quand cette réaction de rupture de liaison C-X est étendue à CH₃OCH₃ (X = OCH₃), l'intermédiaire réactionnel Cp'₂CeCH₂OCH₃ est isolé. Ce dernier se transforme ensuite lentement en Cp'₂CeOCH₃ avec libération concomitante de méthane [2]. Ainsi, la réaction de rupture de liaison C-O, et par extension les réactions de rupture des liaisons C-X, procèdent via une activation de liaison C-H initiale, suivie par le piégeage du fragment méthylène par le dihydrogène formé lors de la première étape.



Des études DFT montrent en effet que le mécanisme en une étape de transfert électrophile du groupement méthyle est à plus haute énergie que le mécanisme en deux étapes impliquant une activation C-H du groupement méthyle suivie du piégeage du fragment CH₂ par H₂ [2]. La réaction de rupture de liaison C-O a ensuite été étendue aux dialkyléthers contenant des liaisons C-H en positions α et β, du type (RCH₂CH₂)₂O, avec R = H, Me, Et [3]. Le bilan réactionnel observé expérimentalement est alors le suivant :



Des études expérimentales et DFT ont montré que ces réactions sont initiées par une activation C-H en position β, suivie par l'élimination de RCH=CH₂, menant à la formation de Cp'₂Ce(OCH₂CH₂R) [3]. L'alcène peut ensuite s'insérer dans la liaison Ce-H d'un autre complexe Cp'₂CeH afin de former un alcane. Ainsi, études expérimentales et théoriques ont démontré que les mécanismes de rupture de liaisons C-X ne sont pas des processus si simples.

Cependant, ce mécanisme en deux étapes peut-il être généralisé à toutes les réactions de rupture de liaisons C-X ? Quels sont les contrôles thermodynamique et cinétique agissant sur

la sélectivité des activations C-H lorsque plusieurs types de liaisons C-H sont disponibles ? Quel est l'effet de l'électronégativité de X sur cette sélectivité ? Afin de répondre à ces différentes questions, une étude combinant expérience et théorie est présentée dans ce chapitre. Il s'agit de la réaction entre le complexe $\text{Cp}'_2\text{CeH}$ et une molécule présentant deux groupes CH_3X différents : $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CH}_3$. Cette étude est d'un grand intérêt pour les chercheurs en chimie organique et organométallique. En effet, ces réactions de substitution électrophile simples d'apparence ne procèdent pas toujours via un transfert direct de méthyle en une étape, et la connaissance des mécanismes de ces réactions permet d'obtenir une meilleure compréhension des bases thermodynamiques et cinétiques des activations C-H dans les réactions catalytiques [4-6].

V.1. Etude expérimentale

La réaction entre $\text{Cp}'_2\text{CeH}$ et un léger excès de méthyl méthane sulfonate, $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CH}_3$, est réalisée dans C_6D_6 , dans un tube RMN à 20°C . Au bout de 20 minutes, elle résulte en la formation de trois différents produits détectés par RMN 1H. Ces trois composés, nommés **A**, **B** et **C** apparaissent dans les proportions approximatives 2:1:2, respectivement. Le composé **C** est détecté comme étant $\text{Cp}'_2\text{CeOCH}_3$ [2,7-8], mais les composés **A** et **B** sont inconnus. Après 1 jour à 20°C , les résonances RMN 1H liées au composé **A** ont disparues et le ratio **B**:**C** est devenu 1:2. Ce dernier ne varie pas durant 4 jours à 20°C . Chauffer la solution pendant 3 jours à 60°C résulte en l'apparition d'un nouveau set de résonances RMN 1H associé à un nouveau produit, nommé **D**. Le ratio **B**:**C**:**D** est alors d'approximativement 1:5:1. Continuer à chauffer pendant 16 jours augmente la formation du composé **D**, au détriment de **C**, et le ratio **B**:**C**:**D** est alors 1:2,5:8,5. Le complexe **D** est détecté comme étant $\text{Cp}'_2\text{CeOSO}_2\text{CH}_3$. Quand la solution est chauffée pendant 12 jours additionnels, les résonances liées à **C** disparaissent, et un nouveau set apparaît, caractéristique du produit **E**. Le ratio **B**:**D**:**E** est alors 2,5:24:1. L'identité de **E** est inconnue. La réaction entre $\text{Cp}'_2\text{CeH}$ et $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CH}_3$ est résumée figure 1.

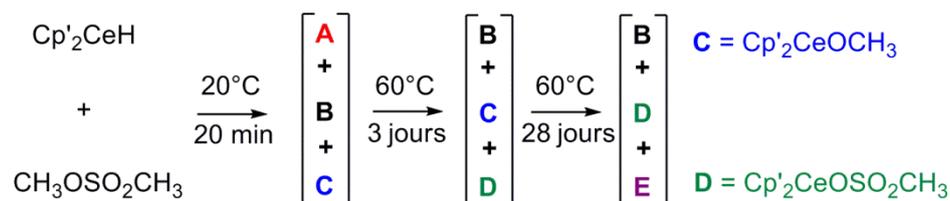


Figure 1. Résumé de la réaction entre l'hydrure et $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CH}_3$.

Le bilan net de la réaction, en omettant les deux produits minoritaires **B** et **E**, est équivalent à celui entre $\text{Cp}'_2\text{CeH}$ et CH_3OCH_3 . En effet, le produit de cette réaction est $\text{Cp}'_2\text{CeOCH}_3$, alors que le produit final de la réaction entre $\text{Cp}'_2\text{CeH}$ et $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CH}_3$ est $\text{Cp}'_2\text{CeOSO}_2\text{CH}_3$. On peut donc imaginer sans peine que le produit **A** résulte de l'activation C-H d'un des groupements méthyle de $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CH}_3$. Ainsi, **A** serait soit $\text{Cp}'_2\text{CeCH}_2\text{OSO}_2\text{CH}_3$, soit $\text{Cp}'_2\text{CeCH}_2\text{SO}_2(\text{OCH}_3)$.

Dans une expérience alternative, l'addition de $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CH}_3$ à $\text{Cp}'_2\text{CeOCH}_3$ (**C**) ne résulte en aucune réaction à 20°C , mais mène à la formation de $\text{Cp}'_2\text{CeOSO}_2\text{CH}_3$ (**D**) en chauffant à 60°C pendant 2 jours. Le ratio **C:D** est alors 12:1.

L'hydrolyse du composé **A** par D_2O montre une incorporation du deutérium uniquement dans le site CH_3S de $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CH}_3$ dans les spectres RMN ^1H et ^2H . Les composés $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CH}_2\text{D}$ et $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CHD}_2$ sont en effet détectés. Cette observation prouve que **A** est $\text{Cp}'_2\text{CeCH}_2\text{SO}_2(\text{OCH}_3)$. De plus, l'hydrolyse d'une solution où seuls **B** et **D** sont présents puis l'examen de l'hydrolysate par GCMS montre la présence de $(\text{Me}_3\text{C})_3\text{C}_5\text{H}_3$ et $(\text{Me}_3\text{C})_2(\text{Me}_2\text{EtC})\text{C}_5\text{H}_3$, symbolisés par $\text{Cp}'\text{H}$ et $\text{Cp}''\text{H}$ respectivement. Ce point suggère que **A** se transforme en **C** par élimination des fragments CH_2 et SO_2 , le fragment méthylène étant piégé par une liaison C-H du ligand Cp' , comme il l'a déjà été observé dans d'autres études [1-2]. Le destin de SO_2 reste inconnu.

Dans de précédentes études, la réaction entre le complexe metallacycle, $[1,2,4-(\text{Me}_3\text{C})_3\text{C}_5\text{H}_2][1,2-(\text{Me}_3\text{C})_2-4-(\text{Me}_2\text{CCH}_2)\text{C}_5\text{H}_2]\text{Ce}$ et CH_3X a aidé à identifier des intermédiaires réactionnels, puisque H_2 n'y est pas formé et ne peut donc pas agir comme un piège. Les produits de la réaction entre $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CH}_3$ et le metallacycle sont moins complexes, et leurs vitesses de formation diffèrent de celles observées avec $\text{Cp}'_2\text{CeH}$, bien que le bilan net de la réaction mène à **C** et **D** (voir figure 2).

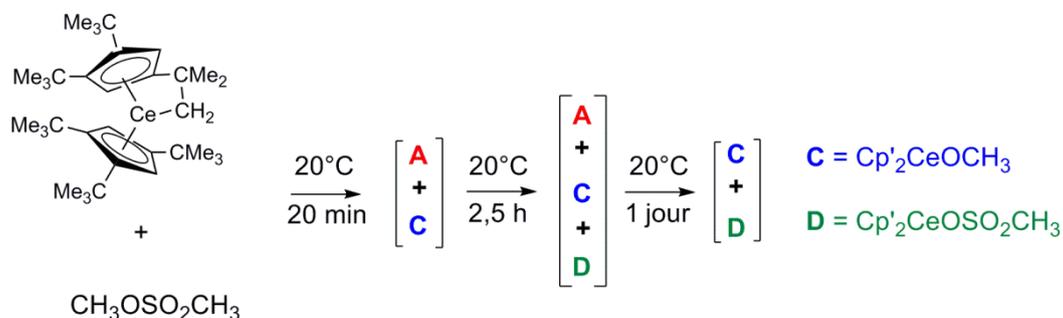


Figure 2. Résumé de la réaction entre le metallacycle et $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CH}_3$.

L'addition d'un excès de $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CH}_3$ au metallacycle dans un tube RMN dans C_6D_{12} à 20°C résulte en la formation de résonances liées à **A** et **C** en 20 minutes. Après 40 minutes, le ratio **A**:**C** est 2:1. Après 2 heures et demi, des résonances liées à **D** apparaissent et le ratio **A**:**C**:**D** est 4:4:1. Après 1 jour, seuls **C** et **D** dans un ratio 5 :1 sont présents. Ainsi, **A**, **C** et **D** se forment à 20°C , ce qui diffère de la réaction avec l'hydrure, où **D** se forme à partir de **C** à 60°C seulement.

Comme pour la réaction avec $\text{Cp}'_2\text{CeH}$, l'hydrolyse par D_2O quand seul le complexe **A** est présent amène à l'insertion de deutérium dans le site CH_3S . **A** est donc $\text{Cp}'_2\text{CeCH}_2\text{SO}_2(\text{OCH}_3)$. L'hydrolyse et l'analyse en GCMS quand seuls **C** et **D** sont présents en solution montrent la présence de **I** et **II** à $m/z = 312$ et 326 amu, respectivement, en plus de $\text{Cp}'\text{H}$ et $\text{Cp}''\text{H}$. La cycloaddition du sulfène CH_2SO_2 avec le cyclopentadiène ou un cyclopentadiène substitué est une de ses réactions caractéristiques, ce qui suggère que, si CH_2SO_2 est formé, son piégeage par $\text{Cp}'\text{H}$ et $\text{Cp}''\text{H}$ amène aux espèces **I** et **II** (voir figure 3) [9-12]. Le cycloadduit entre le sulfène et C_5HMe_5 étant connu, C_5HMe_5 a été utilisé comme solvant pour la réaction entre le metallacycle et $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CH}_3$. L'hydrolyse consécutive puis son examen mène en effet à un cycloadduit de $m/z = 214$ amu. Cette expérience de piégeage suggère que **I** peut être formé par le piégeage du sulfène par Cp' . Le cycloadduit **II** peut quant à lui être formé par le piégeage du sulfène par Cp'' , lui-même étant formé par le piégeage de CH_2 par Cp' .

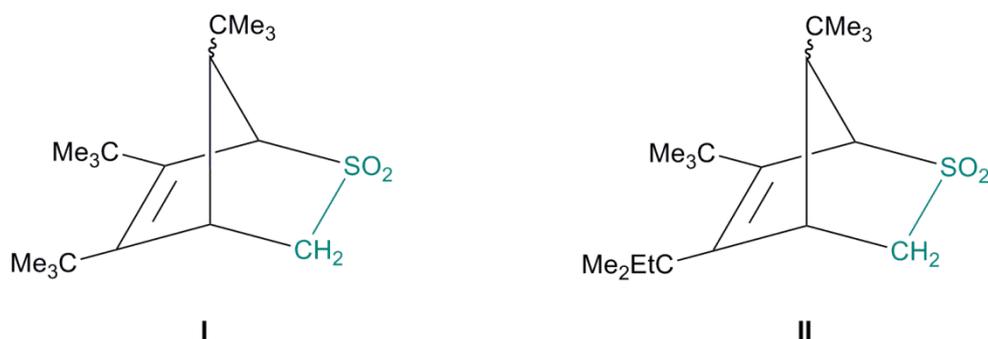


Figure 3. Formules des espèces **I** et **II**.

En résumé, les études expérimentales montrent ces différences entre l'hydrure et le metallacycle :

- Dans la réaction avec l'hydrure, le complexe **D** se forme uniquement quand la solution est chauffée à 60°C , alors que pour le metallacycle, il se forme à 20°C . Dans une réaction indépendante, le complexe **D** et CH_3OCH_3 sont formés à partir de **C** et $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CH}_3$ à 60°C

seulement. Ainsi, dans le cas du metallacycle, **D** n'est pas formé via **C** mais via un mécanisme indépendant.

- Dans la réaction avec l'hydrure, l'hydrolyse amène seulement à Cp'H et Cp''H, montrant que CH₂ (et par implication SO₂) est éliminé quand **A** se transforme en **C**. Dans la réaction avec le metallacycle, l'hydrolyse amène à Cp'H, Cp''H, I et II, ce qui implique à la fois l'élimination de CH₂ et de CH₂SO₂.

- Dans la réaction avec le metallacycle, les produits minoritaires, **B** et **E**, ne sont pas formés.

V.2. Etude théorique

V.2.1. Modélisation

Dans tous les articles de modélisation antérieurs, le complexe Cp'₂CeH a été modélisé par Cp₂CeH. Cette simplification a toujours mené à des résultats en accord avec les données expérimentales [1-3,13]. Puisqu'il est aujourd'hui possible de réaliser aisément des calculs avec le vrai complexe, tous les calculs ont été réalisés à la fois avec des complexes modèles et les complexes réels. Les complexes modèles sont Cp₂CeH pour [1,2,4-(Me₃C)₃C₅H₂]₂CeH et (C₅H₅)(C₅H₄C(Me₂)CH₂)Ce pour [1,2,4-(Me₃C)₃C₅H₂][1,2-(Me₃C)₂-4-(Me₂CCH₂)C₅H₂]Ce. Les complexes hydrure et metallacycle réels seront respectivement notés [Ce]'H et {Ce}'CH₂ dans la suite du chapitre ; les complexes modèles seront quant à eux notés [Ce]H et {Ce}CH₂. Les réactions se déroulent en solution dans C₆D₆ ou C₆D₁₂, solvants aprotiques et apolaires, donc les calculs ont été réalisés en phase gazeuse.

L'étude théorique présentée se concentre sur les premières étapes élémentaires des réactions entre CH₃OSO₂CH₃ et les complexes hydrure et metallacycle. Après la formation d'un adduit de CH₃OSO₂CH₃, la première étape consiste en l'activation d'une liaison C-H : soit celle du groupement CH₃S, soit celle du groupement CH₃O. Les ruptures des liaisons S-CH₃ ou O-CH₃ (c'est-à-dire les transferts directs de méthyle) sont aussi explorées car potentiellement concevables. Les réactions succédant à ces étapes initiales ne sont pas étudiées, à l'exception de la formation de CH₃OCH₃ et Cp'₂CeOCH₃.

L'étude théorique réalisée avec les complexes modèles explique qualitativement les résultats expérimentaux concernant l'hydrure, mais des difficultés apparaissent pour le metallacycle. La présence des substituants CMe₃ sur les groupements cyclopentadiényles résulte en de subtiles différences sur les énergies relatives des divers mécanismes, et les résultats expérimentaux ne peuvent être reproduits qu'à l'aide du complexe réel. Pour cette raison, les

résultats présentés en détail dans ce chapitre concernent uniquement le modèle réel, ce qui a en outre l'avantage de permettre la comparaison entre les structures optimisées et expérimentales.

NB : Dans toutes les structures 3D présentées dans la suite du chapitre, le cérium est représenté en vert, le carbone en gris, l'hydrogène en blanc, l'oxygène en rouge, et le soufre en jaune.

V.2.2. Etude structurale des réactifs

Aucune information expérimentale n'est disponible concernant $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CH}_3$, mais des calculs DFT et MP2 reportés dans la littérature montrent que la conformation anti (angle de torsion $\text{CH}_3\text{-O-S-CH}_3$ égal à 180°) est plus stable que la conformation gauche (angle de torsion $\text{CH}_3\text{-O-S-CH}_3$ égal à 90°) de 1 à 4 kcal/mol (voir figure 4) [14]. Nos calculs B3PW91 montrent en effet que la conformation gauche est plus haute en énergie de 1,4 kcal/mol par rapport à la conformation anti. Il est intéressant de noter que d'autres sulfonates tels que $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CF}_3$ [15], $\text{CF}_3\text{OSO}_2\text{CF}_3$ [16] et $(\text{CH}_3\text{S})\text{SO}_2\text{CH}_3$ [17] préfèrent une conformation gauche.

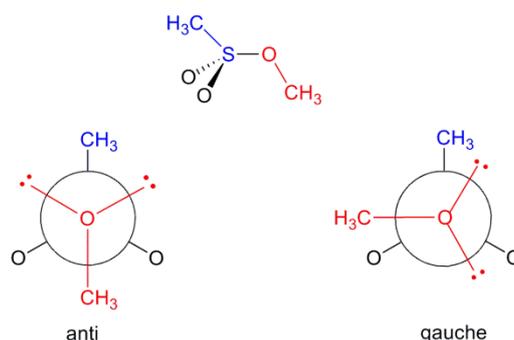


Figure 4. Les deux conformères de $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CH}_3$.

Dans $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CH}_3$, la distance O-CH_3 est calculée égale à 1,437 Å, ce qui est significativement plus long que la distance de 1,404 Å calculée pour CH_3OCH_3 , et la distance S-CH_3 est calculée égale à 1,798 Å, plus courte que la distance de 1,826 Å calculée pour CH_3SCH_3 . Ces valeurs suggèrent que la liaison $\text{CH}_3\text{-O}$ est plus faible dans $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CH}_3$ que dans CH_3OCH_3 et que la liaison $\text{CH}_3\text{-S}$ est plus forte dans $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CH}_3$ que dans CH_3SCH_3 . Deux vues de la structure optimisée de $[\text{Ce}]'\text{H}$ sont présentées dans la figure 5. Les paramètres structuraux sont en excellent accord avec les données expérimentales [18]. En effet, la distance moyenne Ce-C est de 2,843 Å (exp. 2,81(2) Å), l'angle $\text{Cp}'\text{-Ce-Cp}'$ est égal à 155° (exp. 155°), et la conformation des deux ligands Cp' est identique à celle observée

dans la structure des rayons X. La distance Ce-H de 2,124 Å est plus longue que la valeur expérimentale de 1,90(5) Å. Ceci peut être expliqué à la fois par le manque de corrélation cœur-valence dû à l'utilisation du pseudopotential à grand cœur pour le cérium, comme vu précédemment dans le chapitre II de cette thèse, mais aussi par la détermination approximative de l'atome d'hydrogène dans la structure des rayons X, menant sans doute à une sous-estimation de la longueur de liaison Ce-H.

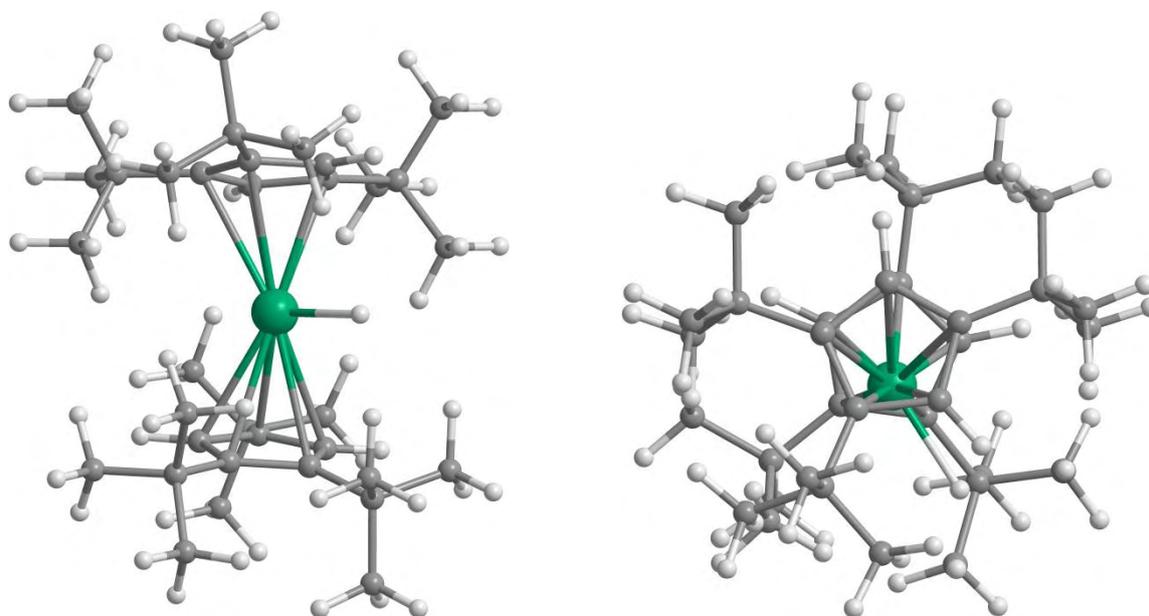


Figure 5. Deux vues de la structure optimisée du complexe hydrure.

La structure du complexe metallacycle, présentée dans la figure 6, ne peut pas être comparée à une structure expérimentale, car aucune n'est disponible. Néanmoins, on peut noter que la moyenne de la distance Ce-C est toujours égale à 2,843 Å et que l'angle Cp'-Ce-Cp' est 163°, ce qui correspond à une ouverture de 8° par rapport au complexe hydrure. La distance Ce-CH₂ est calculée égale à 2,536 Å (exp. 2,577 Å pour Cp'₂CeCH₂C₆H₅ [19]).

Les structures optimisées avec les complexes modèles ont la même forme globale que celles optimisées avec les complexes réels, mais les angles et les distances diffèrent significativement. Par exemple, dans [Ce]H, les liaisons Ce-C sont légèrement plus courtes (2,807 Å) que dans [Ce]'H (2,843 Å), et l'angle Cp-Ce-Cp est bien plus faible (133° contre 155°). Dans le cas du metallacycle, ces différences d'angle sont encore plus grandes : 135° pour {Ce}CH₂ contre 163° pour {Ce}'CH₂. Ces petites valeurs sont caractéristiques d'une répulsion stérique plus faible entre les ligands cyclopentadiényles, due à l'absence des substituants CMe₃.

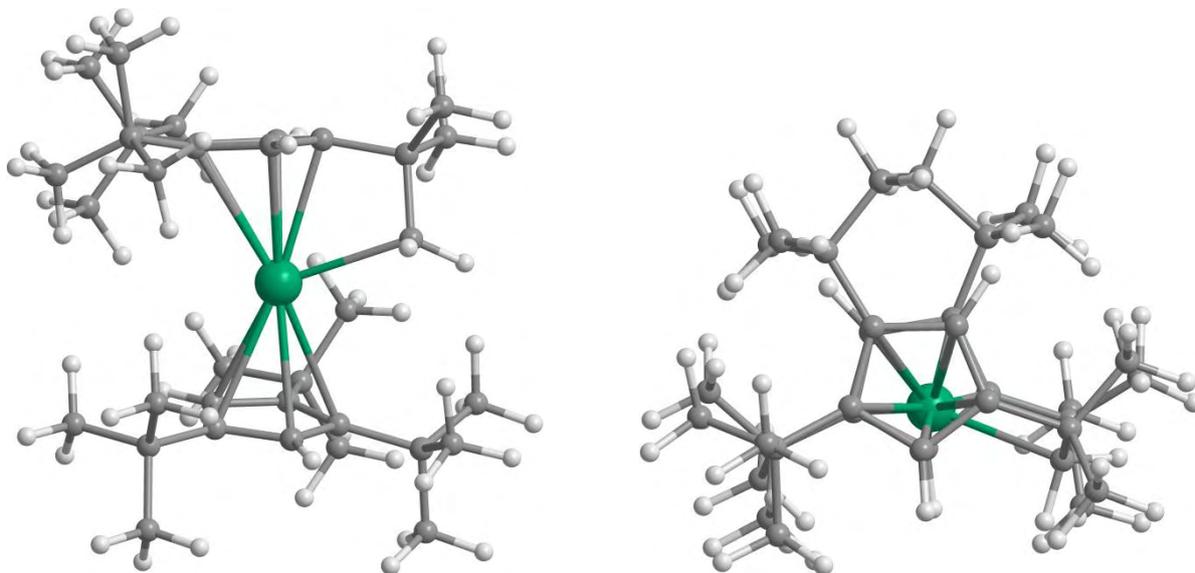


Figure 6. Deux vues de la structure optimisée du complexe metallacycle.

V.2.3. Profils énergétiques des activations C-H

Le mécanisme de réaction entre le complexe hydruire et CH_3X commence par la coordination de $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CH}_3$ suivie par une activation C-H. Cette réaction peut être vue comme un transfert de proton procédant via un état de transition de métathèse. Les adduits, états de transition, intermédiaires et produits correspondant aux activations C-H des groupes CH_3S et CH_3O sont présentés dans les figures 7 et 8 pour les réactions impliquant l'hydruire et le metallacycle. Tous les états de transition sont décrits par le groupement activé et l'atome d'oxygène coordiné au métal. On observe que dans tous les cas, sauf un, l'oxygène interagissant au métal au niveau de l'état de transition est le même que celui utilisé pour coordiner $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CH}_3$ au niveau de l'adduit. Les énergies de Gibbs pour les adduits, états de transition et intermédiaires de ces réactions sont présentées dans la figure 9. Y sont utilisées les notations des figures 7 et 8.

Les réactions sont initiées par la coordination de $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CH}_3$ sur $\text{Cp}'_2\text{CeH}$ soit par un oxygène de type sulfonyle, soit par l'oxygène de type éther (barres bleues dans la figure 9). Dans tous les cas, la coordination est endergonique, mais celle via l'oxygène de type sulfonyle l'est beaucoup moins. Par exemple, les adduits associés aux états de transition $\text{CH}_3\text{S/O}$ et $\text{CH}_3\text{S/OCH}_3$ ont des énergies de Gibbs de 4 et 18 kcal/mol respectivement, par rapport aux réactifs séparés. Ceci peut s'expliquer par un caractère nucléophile plus marqué pour l'oxygène de type sulfonyle (charge NPA de -0,93) que pour celui de type éther (charge NPA de -0,76), ainsi que par l'encombrement stérique lié au méthyle du groupement OCH_3 .

Dans tous les cas, ces valeurs positives d'énergies de coordination, pour lesquelles la perte d'entropie (d'environ 10-15 kcal/mol) n'est pas compensée par l'enthalpie de coordination, sont sans doute dues aux effets stériques. L'oxygène de type sulfonyle se lie légèrement mieux au metallacycle qu'à l'hydrure, puisque la variation d'énergie de Gibbs pour la coordination est quasi-nulle dans ce cas. Les facteurs rendant le metallacycle meilleur acide de Lewis que l'hydrure ne sont néanmoins pas aisés à identifier.

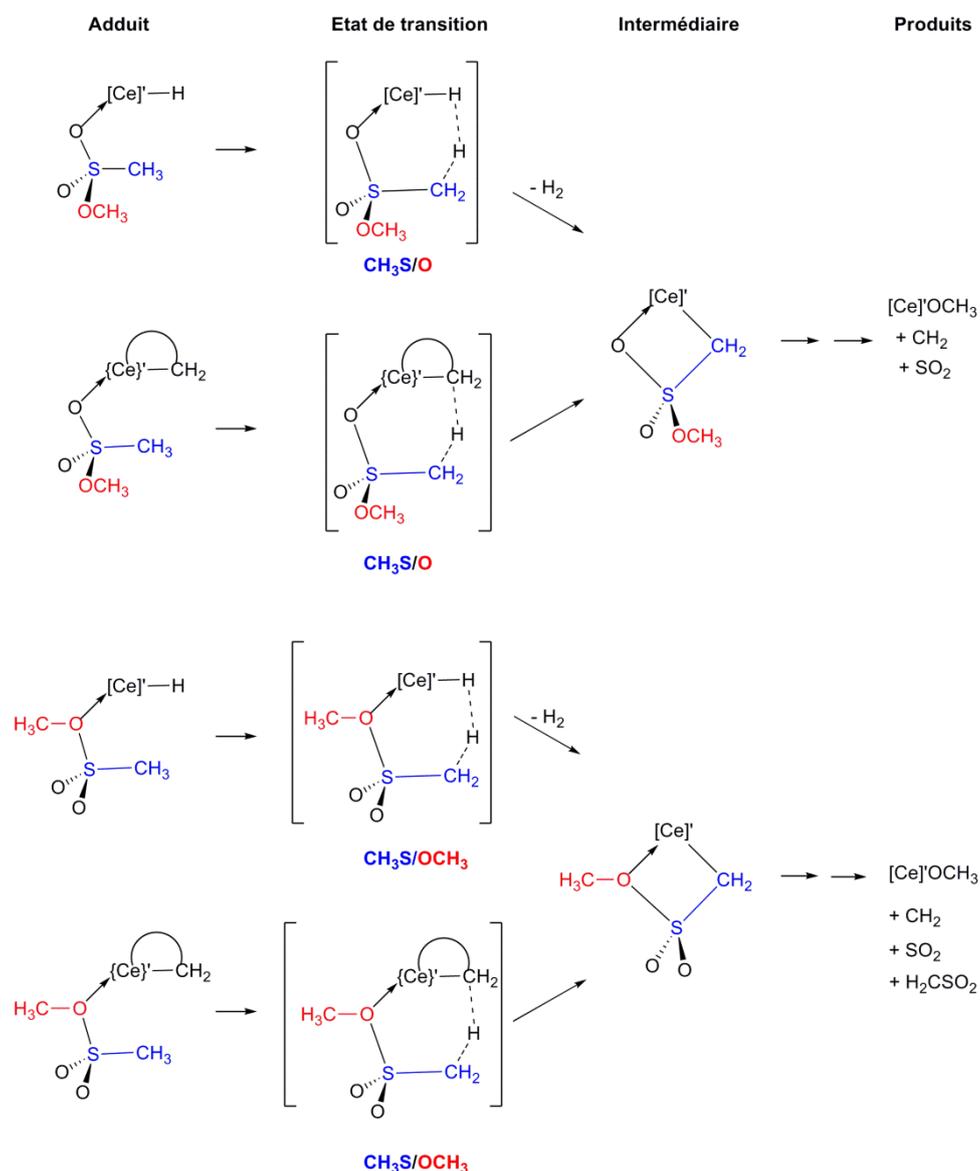


Figure 7. Adduits, états de transition, et intermédiaires des réactions d'activation C-H du groupe CH₃S pour l'hydrure et le metallacycle. Les labels des états de transition sont définis par le type d'oxygène coordonné au métal (oxygène de type éther, OCH₃, ou de type sulfonyle, O) et par le groupement activé (CH₃S).

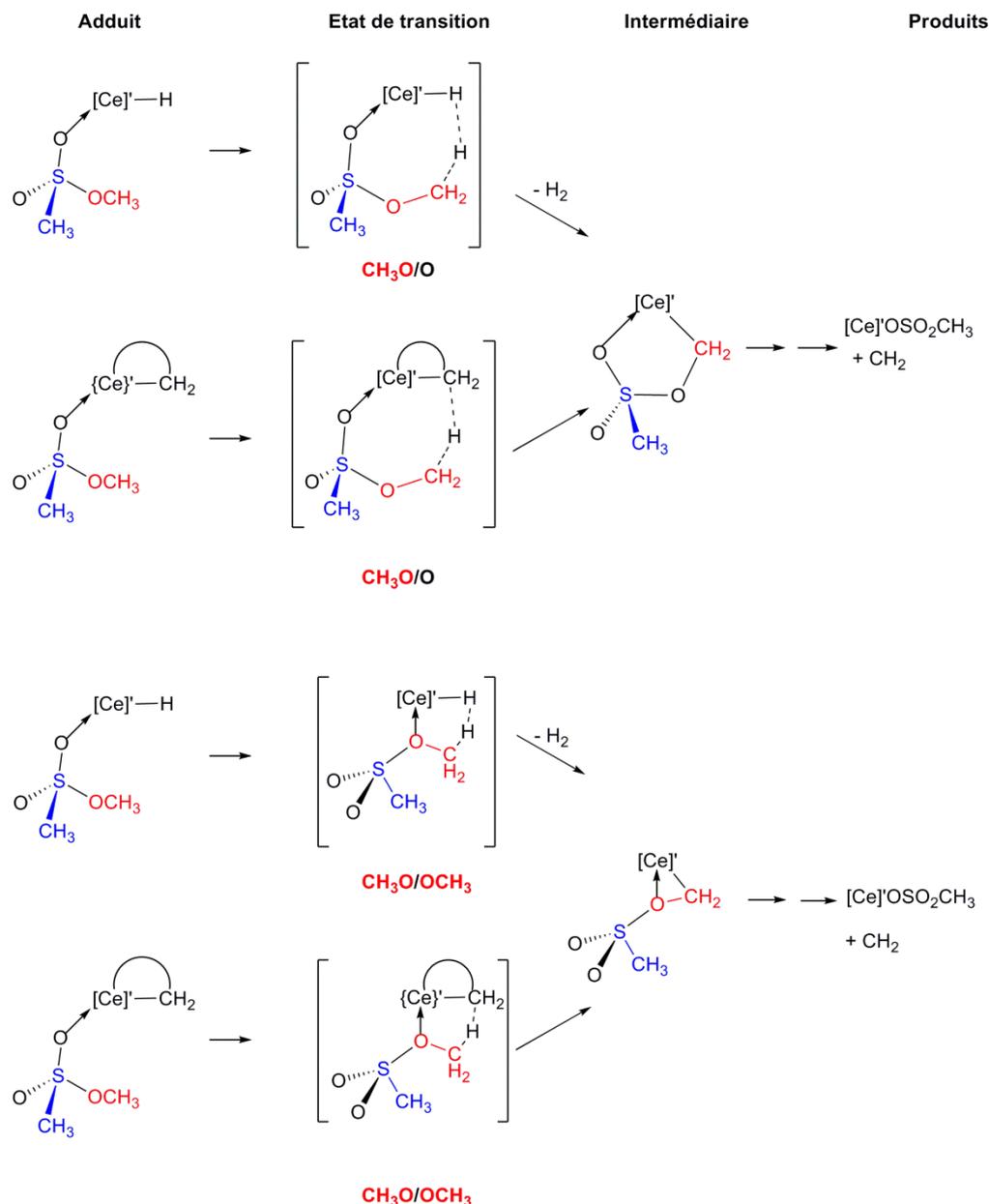


Figure 8. Adduits, états de transition, et intermédiaires des réactions d'activation C-H du groupe CH₃O pour l'hydrure et le metallacycle. Les labels des états de transition sont définis par le type d'oxygène coordonné au métal (oxygène de type éther, OCH₃, ou de type sulfonyle, O) et par le groupement activé (CH₃O).

Les énergies de Gibbs des états de transition relatives aux énergies des réactifs séparés (barres rouges dans la figure 9) sont une mesure appropriée de la vitesse des réactions puisque les adduits sont tous à une énergie équivalente ou plus élevée que les réactifs séparés. La réaction la plus cinétiquement favorable, à la fois pour l'hydrure et le metallacycle, est l'activation C-H du groupement CH₃S succédant à la coordination de l'oxygène de type sulfonyle (réaction CH₃S/O). Les activations C-H du groupement CH₃O présentent des énergies bien plus élevées, en particulier chez l'hydrure. Puisque l'état de transition est un transfert de proton, son énergie est largement déterminée par l'acidité des atomes d'hydrogène du groupement

méthyle subissant l'activation C-H. La réaction est ainsi favorisée pour le groupement CH_3S car les atomes d'hydrogène y sont plus acides que ceux de CH_3O [20-23]. De plus, l'alternance de charges est plus favorable au niveau de l'état de transition $\text{CH}_3\text{S}/\text{O}$ que $\text{CH}_3\text{O}/\text{O}$ (voir figure 10).

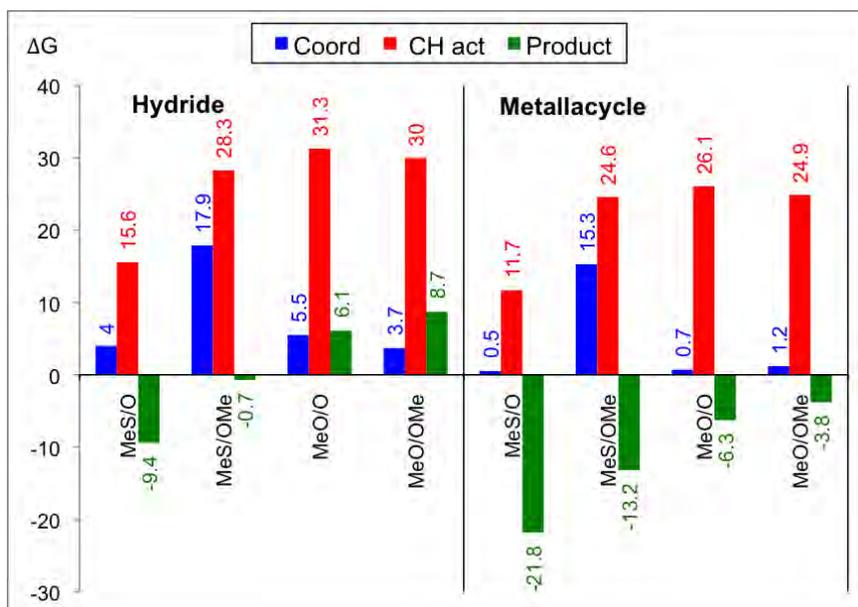


Figure 9. Energies de Gibbs des adduits (barres bleues), des états de transition (barres rouges) et des intermédiaires (barres vertes) des réactions d'activation C-H pour l'hydruide (noté « hydruide ») et le metallacycle. Toutes les énergies sont données par rapport à l'énergie des réactifs séparés.

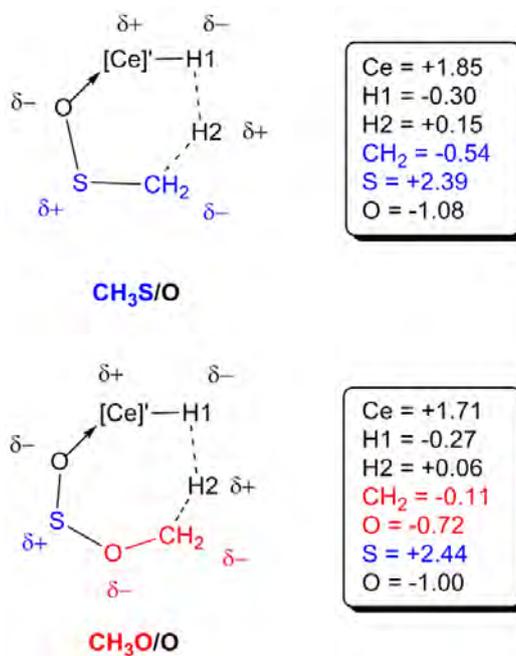


Figure 10. Répartition de charges des états de transition

Les énergies des états de transition sont plus élevées pour l'hydrure que pour le metallacycle de 4 kcal/mol pour l'activation C-H de CH₃S et de 5 kcal/mol pour celle de CH₃O. Cette différence est essentiellement due à l'énergie de coordination de CH₃OSO₂CH₃ moins favorable dans le cas de l'hydrure, rendant le metallacycle légèrement plus réactif cinétiquement. Ce dernier a aussi l'avantage thermodynamique, et ce pour toutes les réactions (barres vertes dans la figure 9). Un cycle thermodynamique, écrit en termes d'énergies de Gibbs et d'enthalpies, rationalise ces différences énergétiques (voir figure 11). Dans ce cycle, le processus 1 correspond à l'hydrogénation du metallacycle, pour laquelle les calculs donnent une énergie de Gibbs de réaction de -12,4 kcal/mol, et une enthalpie de réaction de -22,3 kcal/mol. Les processus 2 et 3 sont respectivement la réaction d'activation C-H du metallacycle et de l'hydrure. Ce cycle montre que puisque l'hydrure et le metallacycle mènent aux mêmes produits, les énergies de Gibbs et les enthalpies de réaction diffèrent par 12,4 kcal/mol et 22,3 kcal/mol en faveur du metallacycle. Le concept, qui est la clé permettant de comprendre la différence de réactivité entre l'hydrure et le metallacycle, sera amplifié plus loin dans la discussion.

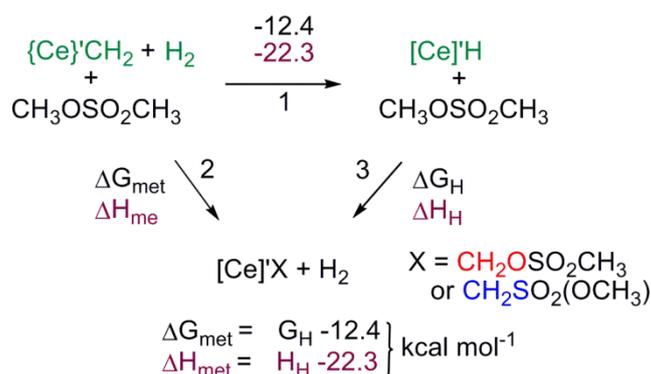


Figure 11. Cycle thermodynamique, utilisant les énergies de Gibbs (en noir) et les enthalpies (en violet) pour les activations C-H de l'hydrure et du metallacycle.

Les profils énergétiques des activations C-H sont aussi donnés pour les complexes modèles [Ce]H et {Ce}CH₂ dans la figure 12. Les coordinations de CH₃OSO₂CH₃ deviennent toutes exergoniques pour l'hydrure et le metallacycle, ce qui n'était jamais le cas avec les complexes réels. De plus, l'hydrure présente une énergie de Gibbs de coordination légèrement plus élevée que le metallacycle, ce qui est opposé aux résultats obtenus avec les complexes réels. Ceci est sans doute dû à l'encombrement stérique plus important pour {Ce}CH₂ dans le cas des complexes modèles. En effet, la présence du groupement CMe₂CH₂ rend le complexe intrinsèquement plus encombré que [Ce]H. Cette situation de déséquilibre stérique entre les deux complexes modèles n'existe pas pour les complexes réels, qui possèdent alors autant

d'atomes de carbone. L'activation C-H calculée dans le cas des complexes modèles est plus exergonique pour le metallacycle que pour l'hydrure d'environ 11 kcal/mol, ce qui est à peu près similaire à ce qui est obtenu pour les complexes réels.

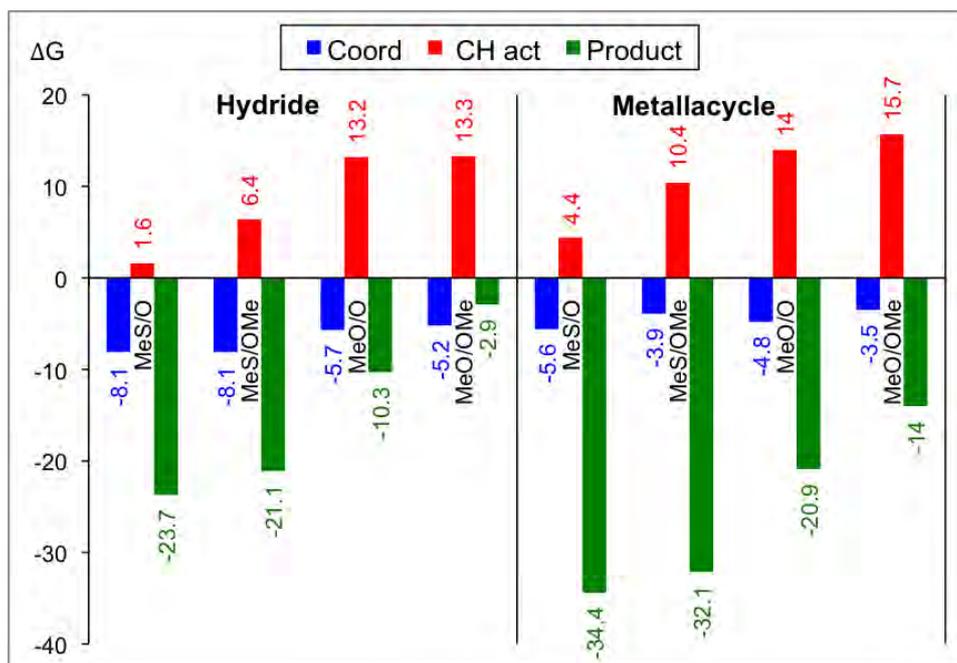


Figure 12. Energies de Gibbs des adduits (barres bleues), des états de transition (barres rouges) et des intermédiaires (barres vertes) des réactions d'activation C-H pour l'hydrure (noté « hydride ») et le metallacycle dans le cas des complexes modèles. Toutes les énergies sont données par rapport à l'énergie des réactifs séparés.

En revanche, contrairement au cas des complexes réels, les énergies de Gibbs des états de transition relatives aux énergies des réactifs séparés (barres rouges dans la figure 12), ne sont plus une mesure appropriée de la vitesse des réactions puisque les adduits sont tous à une énergie plus basse que les réactifs séparés. Une manière plus correcte de rendre compte de la cinétique est de calculer et de comparer les énergies relatives des états de transition par rapport aux adduits. Ainsi, un résumé des valeurs énergétiques à vraiment prendre en compte pour étudier la cinétique de réaction, avec l'hydrure et le metallacycle, dans le cas des complexes réels et modèles, est présenté dans le tableau 1. On s'aperçoit rapidement que les barrières énergétiques dans le cas des complexes modèles sont identiques pour l'hydrure et pour le metallacycle. Ceci est dû au fait que le coût énergétique de la coordination, plus élevé pour l'hydrure dans le cas des complexes réels, n'est plus prise en compte pour les complexes modèles. En effet, cette coordination est toujours énergétiquement favorable dans les cas des complexes modèles, ce qui est incorrect. L'erreur sur la coordination se répercute sur l'estimation des barrières d'activation, et mène donc là aussi à des valeurs relatives erronées entre l'hydrure et le metallacycle. Ceci mène à une fausse interprétation des cinétiques,

puisque selon l'étude avec les complexes modèles, il n'y a aucune différence entre les barrières avec l'hydrure et le metallacycle. Ceci montre l'importance de la prise en compte des ligands réels, encore une fois, dans l'étude théorique de la réactivité organométallique.

	MeS/O	MeS/OMe	MeO/O	MeO/OMe
[Ce] [†] H	15,6	28,3	31,3	30,0
{Ce} [†] CH ₂	11,7	24,6	26,1	24,9
[Ce]H	9,7	14,5	18,9	18,5
{Ce}CH ₂	10,0	14,3	18,8	19,2

Tableau 1. Barrières d'activation des réactions d'activation C-H, pour l'hydrure et le metallacycle, dans le cas des complexes réels et modèles.

V.2.4. Géométries des points stationnaires des réactions d'activation C-H

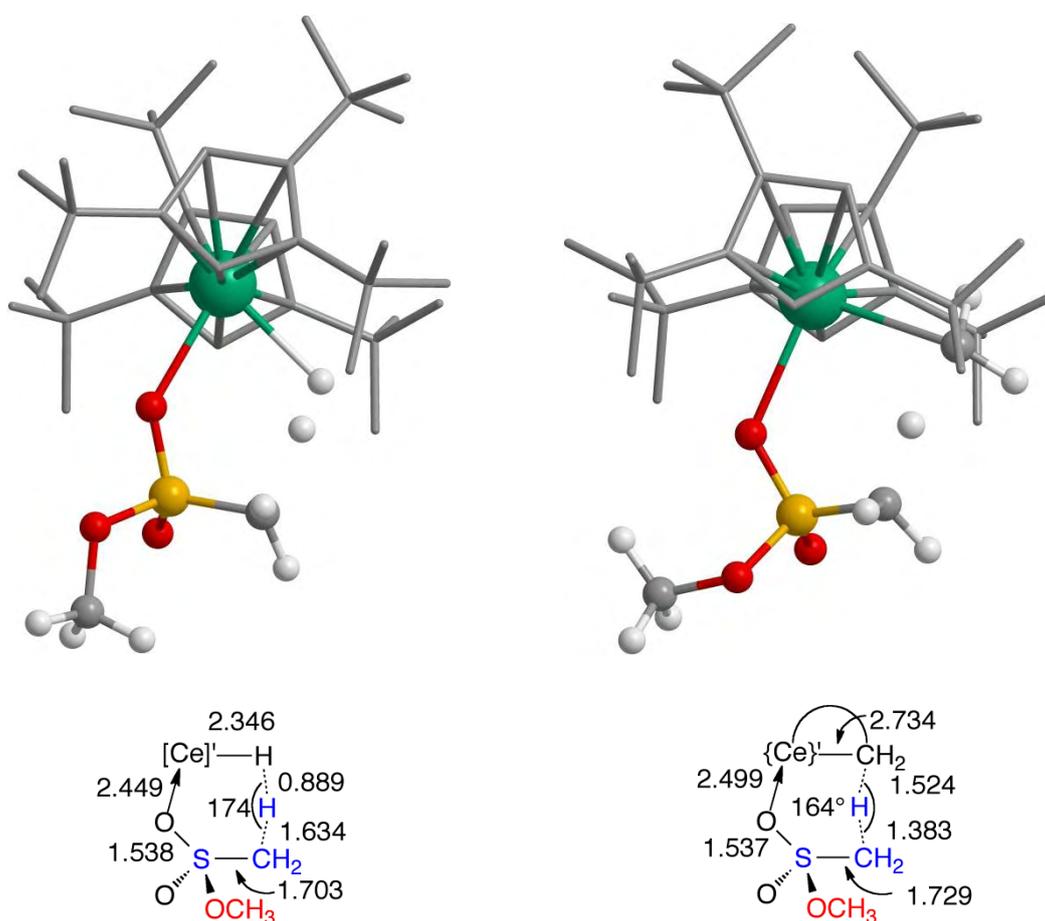


Figure 13. Structures des états de transition CH₃S/O pour l'hydrure (gauche) et le metallacycle (droite). Des distances de liaison (Å) et angles (degré) sont représentés schématiquement. Les hydrogènes des cyclopentadiényles sont omis par souci de clarté.

Seules les géométries représentatives des états de transition et des intermédiaires seront discutées pour les complexes réels. Les géométries des états de transition CH₃S/O pour l'hydrure et le metallacycle sont présentées dans la figure 13. Elles mettent en lumière les similarités entre ces deux réactions. Dans les deux cas, l'activation C-H est un transfert de proton puisque les angles CH₂-H-H et CH₂-H-CH₂ respectivement pour l'hydrure et le metallacycle sont presque linéaires (174° et 164°). De plus, les deux géométries présentent un cycle à six centres permettant une répartition idéale des charges.

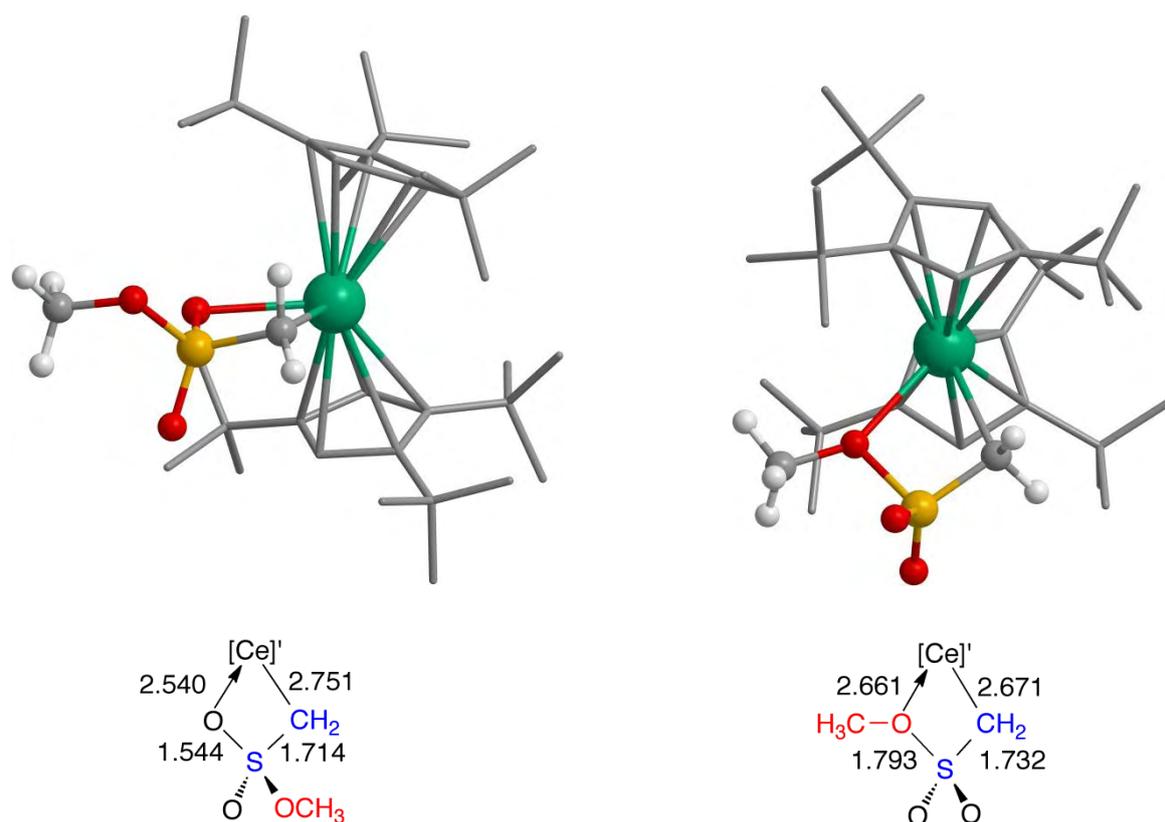


Figure 14. Structure des intermédiaires issus des états de transition CH₃S/O (gauche) et CH₃S/OCH₃ (droite). Des distances de liaison (Å) et angles (degré) sont représentés schématiquement. Les hydrogènes des cyclopentadiényles sont omis par souci de clarté.

L'activation C-H du groupement CH₃S mène à l'intermédiaire **A**, présenté dans la figure 14, qui présente un cycle à quatre centres. La distance Ce-C de 2,751 Å est plus longue que celle calculée dans {Ce}'CH₂ de 2,536 Å. Le groupe méthoxy pointe à l'opposé du centre métallique, ce qui lui permet d'éviter les groupements CMe₃ des cyclopentadiényles. L'élongation de la liaison S-CH₂ de 1,445 Å dans l'adduit de CH₃OSO₂CH₃ à 1,714 Å dans l'intermédiaire **A** montre que cette liaison est significativement activée. La liaison intracyclique S-O est quant à elle seulement allongée de 0,04 Å par rapport à l'adduit. Les pertes de CH₂ et SO₂ à partir de **A** n'ont pas été étudiées théoriquement.

L'activation C-H du groupement CH_3S à partir d'une coordination par l'oxygène de type éther mène à un isomère de **A**, représenté dans la figure 14. Ce composé cyclique à quatre centres présente lui aussi une liaison S- CH_2 activée (1,732 Å), ainsi qu'une liaison intracyclique S-O plus activée que dans l'intermédiaire **A** (1,793 Å). Ainsi, cet intermédiaire peut libérer CH_2 et SO_2 mais aussi le sulfène CH_2SO_2 afin de former directement le complexe méthoxy $\text{Cp}'_2\text{CeOCH}_3$.

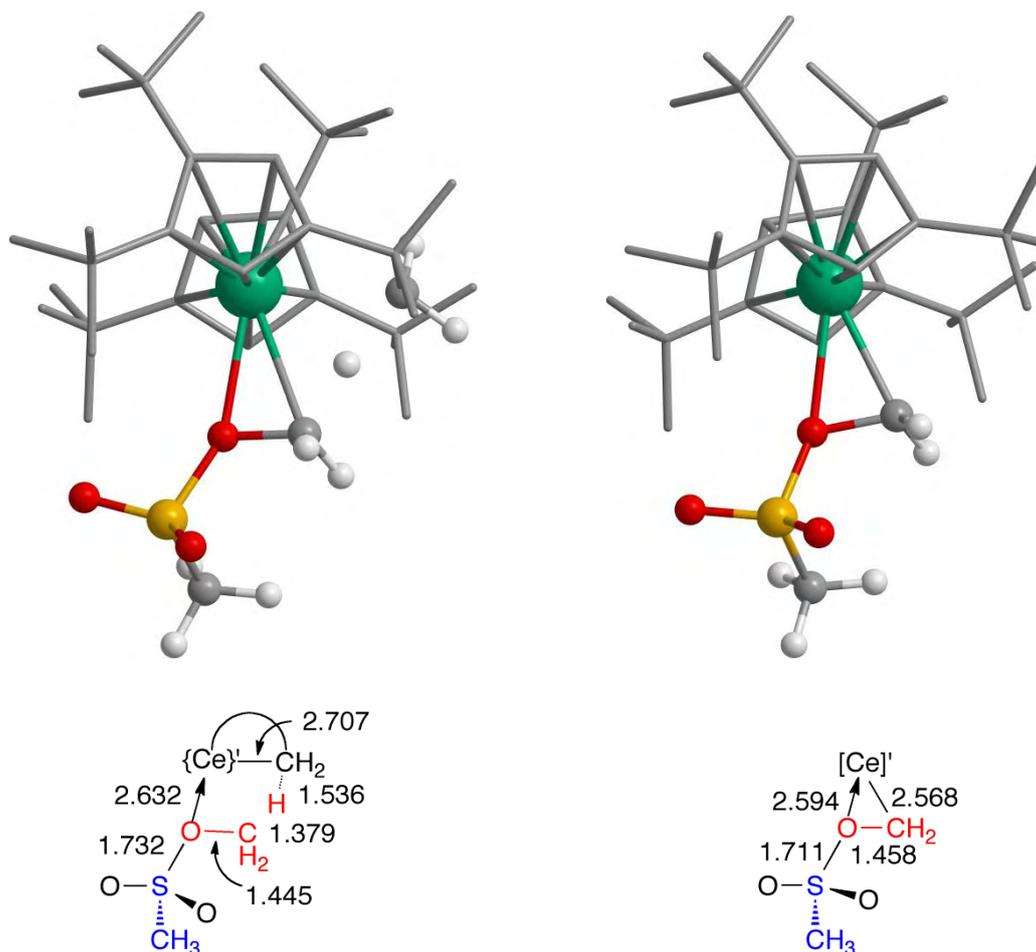


Figure 15. Structure de l'état de transition $\text{CH}_3\text{O}/\text{OCH}_3$ pour le metallacycle (gauche) et structure de l'intermédiaire issu de cet état de transition (droite). Des distances de liaison (Å) et angles (degré) sont représentés schématiquement. Les hydrogènes des cyclopentadiényles sont omis par souci de clarté.

L'état de transition de l'activation C-H du groupement CH_3O à partir d'une coordination par l'oxygène de type éther a une structure similaire à celle obtenue pour l'activation C-H de CH_3OCH_3 (voir figure 15) [2]. Cet état de transition mène à un intermédiaire cyclique à trois centres présenté figure 15, qui peut être comparé à la structure expérimentale de $\text{Cp}'_2\text{CeCH}_2\text{OCH}_3$. La distance Ce-C de 2,568 Å est plus longue que celle présente dans $\text{Cp}'_2\text{CeCH}_2\text{OCH}_3$ (2,488(4) Å). La distance C-O en est plus proche (1,458 Å contre 1,466 Å), alors que la distance Ce-O est elle aussi plus longue que dans $\text{Cp}'_2\text{CeCH}_2\text{OCH}_3$ (2,594 Å

contre 2,406 Å). Ces deux différences doivent être liées à l'attraction électronique du groupement SO_2CH_3 . L'intermédiaire à trois centres mène à la formation du complexe **D**, $\text{Cp}'_2\text{CeOSO}_2\text{CH}_3$, par élimination du fragment méthylène CH_2 . Ainsi, l'activation C-H du groupement CH_3O peut mener directement au complexe **D**. L'état de transition de l'activation C-H du groupement CH_3O à partir d'une coordination par l'oxygène de type sulfonyle peut aussi mener à la formation de CH_2 et du complexe **D**.

V.2.5. Profils énergétiques des transferts de méthyle.

Les énergies calculées pour les réactions de transferts de méthyle à partir de $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CH}_3$ sur l'hydrure réel $[\text{Ce}]'\text{H}$, le metallacycle réel $\{\text{Ce}\}'\text{CH}_2$, et le complexe méthoxy réel $\text{Cp}'_2\text{CeOCH}_3$ (illustrées dans la figure 16) sont représentées dans la figure 17.

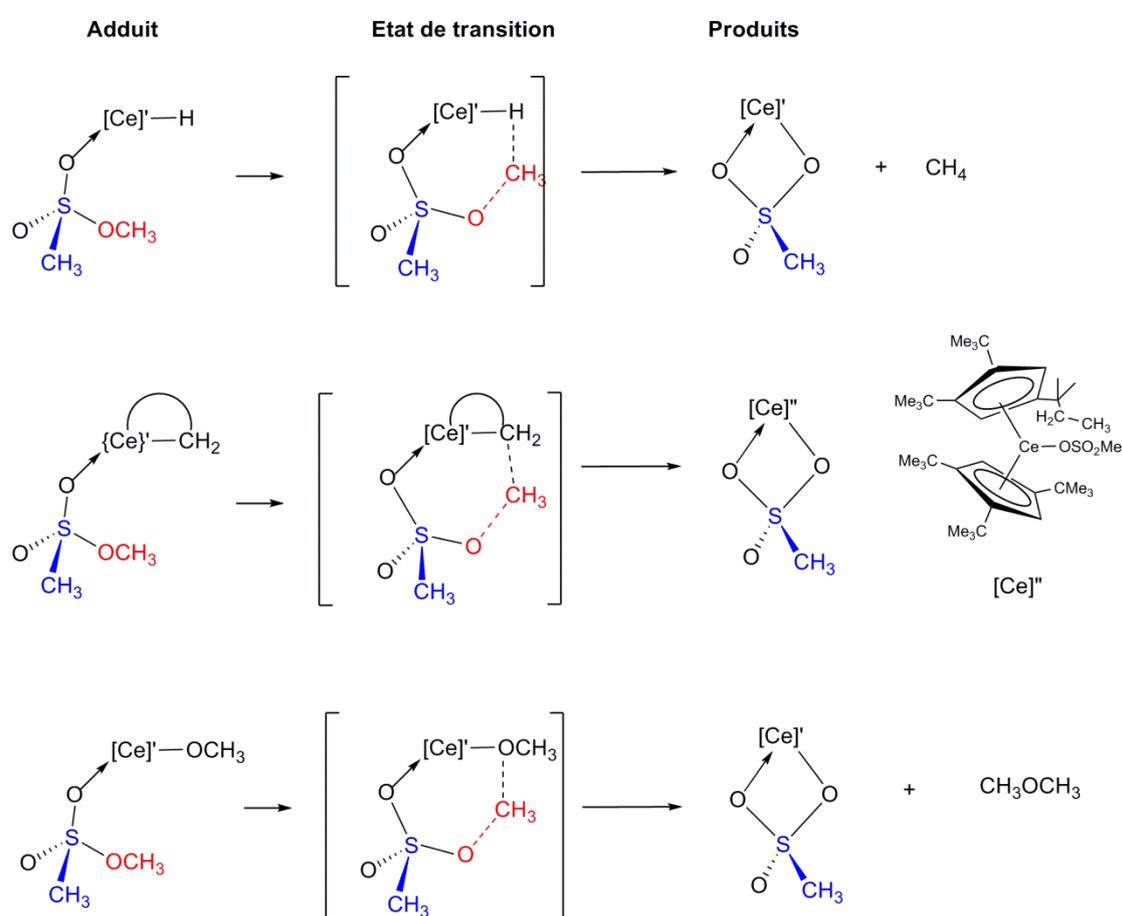


Figure 16. Adduits, états de transition, et intermédiaires des réactions de transfert de méthyle du groupe CH_3O pour l'hydrure, le metallacycle et le méthoxy.

Le transfert de méthyle le plus favorable se fait à partir du groupement OCH_3 . Les transferts de méthyle à partir du groupement SCH_3 sont calculées plus difficiles et ne sont pas présentés ici. Par exemple, le transfert à partir de SCH_3 pour le complexe hydrure présente une barrière de 36,0 kcal/mol, comparé à 29,0 kcal/mol pour le transfert à partir de OCH_3 . Les trois

réactions reportées dans la figure 17 présentent d'assez grandes barrières d'activation, mais sont aussi fortement exergoniques, puisqu'elles forment toutes trois le complexe **D**, $\text{Cp}'_2\text{CeOSO}_2\text{CH}_3$, qui présente des liaisons Ce-O très stabilisantes. La réaction à partir du complexe méthoxy est d'ailleurs la moins exergonique, puisqu'elle présente déjà une liaison Ce-O.

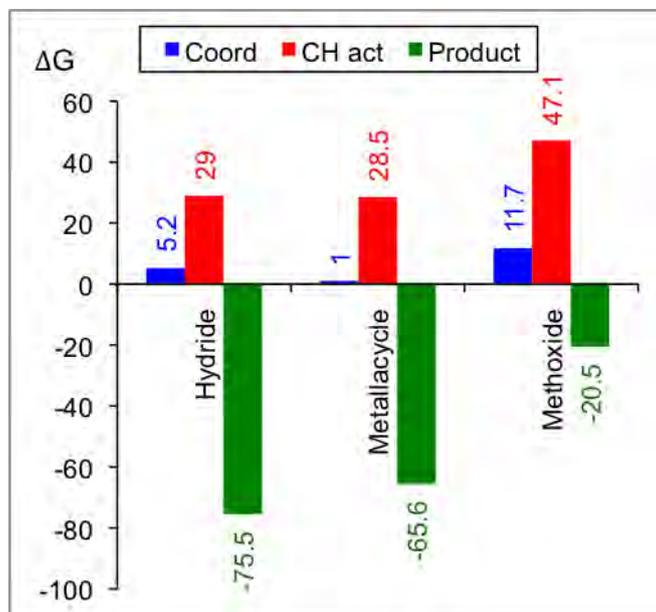


Figure 17. Energies de Gibbs des adduits (barres bleues), des états de transition (barres rouges) et des intermédiaires (barres vertes) des réactions de transfert de méthyle pour l'hydrure (noté « hydride ») le metallacycle et le méthoxy (noté « methoxide ») dans le cas des complexes réels. Toutes les énergies sont données par rapport à l'énergie des réactifs séparés.

Les états de transition de transfert de méthyle du groupement OCH_3 sont proches en énergie de ceux des activations C-H du groupement OCH_3 , que ce soit pour l'hydrure ou le metallacycle. Dans le cas de l'hydrure, la barrière d'activation du transfert de méthyle est légèrement plus faible que celles d'activation C-H côté OCH_3 (29,0 kcal/mol contre 30,0 et 31,3 kcal/mol). Dans le cas du metallacycle, elle est légèrement plus élevée (28,5 kcal/mol contre 26,1 et 24,9 kcal/mol). Le transfert de méthyle peut donc être en compétition avec l'activation C-H du groupement OCH_3 , mais pas avec celle du groupement SCH_3 . La haute énergie d'activation dans le cas du complexe méthoxy (47,1 kcal/mol) est en parfait accord avec l'expérience, puisqu'il est nécessaire de chauffer à 60°C pendant plusieurs jours pour réaliser la transformation de **C** ($\text{Cp}'_2\text{CeOCH}_3$) en **D** ($\text{Cp}'\text{CeOSO}_2\text{CH}_3$).

A titre d'exemple, la géométrie de l'état de transition de transfert de méthyle pour la réaction entre le complexe **C** et $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CH}_3$ est présentée dans la figure 18. La réaction démarre avec une coordination assez compliquée de $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CH}_3$ par l'oxygène de type sulfonyle,

puisque l'adduit est à 11,7 kcal/mol par rapport aux réactifs séparés. Le produit de la réaction est le complexe **D**, dans lequel le fragment OSO_2CH_3 est coordonné dans un mode de coordination η^2 (voir figure 18). Il est intéressant de noter que le transfert de méthyle se fait via un état de transition de type $\text{S}_{\text{N}}2$, grâce à l'ancrage que réalise l'oxygène de type sulfonyle sur le cérium.

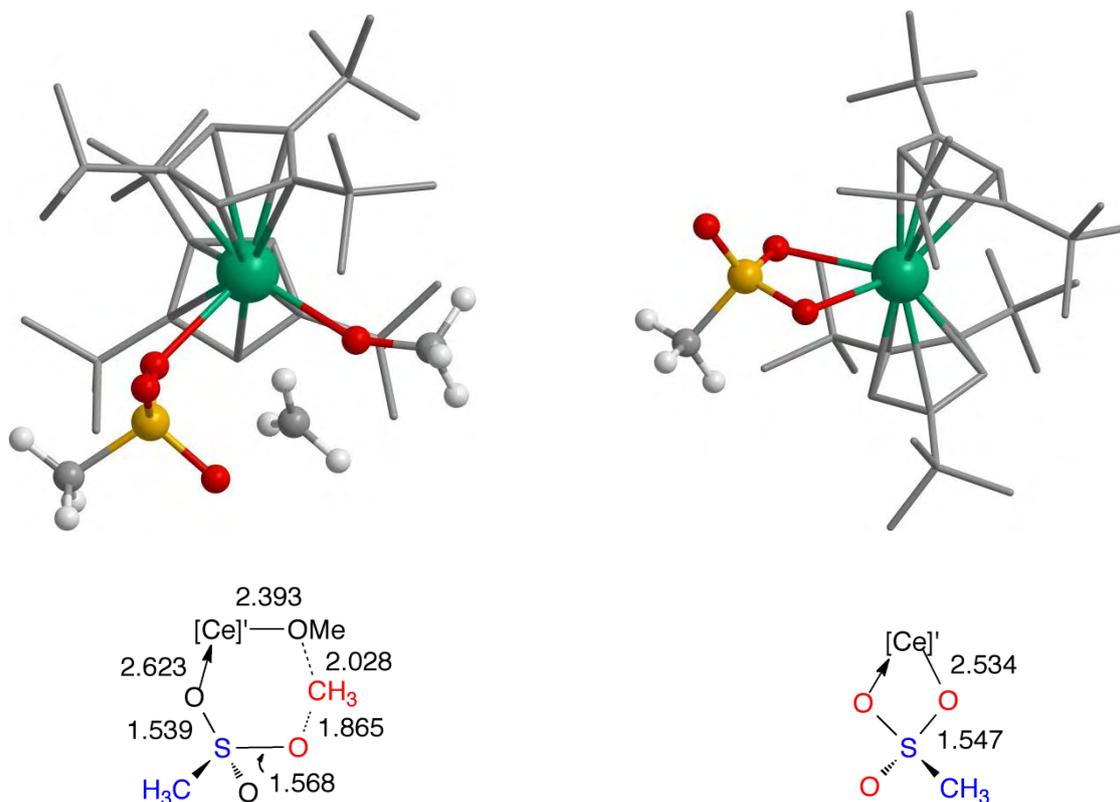


Figure 18. Structures de l'état de transition de transfert de méthyle sur $\text{Cp}'_2\text{CeOCH}_3$ (gauche) et du complexe **D** (droite). Des distances de liaison (Å) et angles (degré) sont représentés schématiquement. Les hydrogènes des cyclopentadiényles sont omis par souci de clarté.

V.3. Discussion

Les études expérimentales et théoriques décrites dans les parties précédentes montrent que le mécanisme réactionnel de la réaction entre $\text{Cp}'_2\text{CeH}$ et $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CH}_3$ suit le même processus que ceux déjà observés avec CH_3X ($\text{X} = \text{halogène ou OCH}_3$) [1-2]. Le mécanisme de ces réactions est un processus en deux étapes faisant intervenir un transfert de proton via un état de transition de métathèse suivi par le piégeage d'un fragment méthylène soit par H_2 soit par les liaisons C-H des groupements CMe_3 des cyclopentadiényles. La barrière énergétique de l'activation C-H est plus faible que celle du transfert direct de méthyle à cause de l'énergie nécessaire à la formation d'un carbone pentavalent dans l'état de transition de

transfert de méthyle. Le méthyl méthane sulfonate $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CH}_3$ a été choisi en raison de la présence de deux groupements méthyles différant par l'acidité de leurs atomes d'hydrogène. En effet, les hydrogènes du groupe CH_3S sont plus acides que ceux du groupe CH_3O , puisque les enthalpies de déprotonation de $\text{H-CH}_2\text{SMe}$ et $\text{H-CH}_2\text{OMe}$ sont respectivement 393 et 407 kcal/mol [22]. Les résultats expérimentaux et théoriques montrent que $\text{Cp}'_2\text{CeH}$ sélectionne les liaisons C-H du groupement CH_3S , un résultat cohérent avec le fait que la réaction soit un transfert de proton.

Dans de précédents articles, les réactions entre CH_3X et l'hydrure ou le metallacycle suivaient des mécanismes similaires menant aux mêmes produits, la seule différence étant que le metallacycle ne forme pas de dihydrogène. Dans le cas de $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CH}_3$, il y a une nette différence entre l'hydrure et le metallacycle. En effet, le point important est qu'expérimentalement le complexe **D**, $\text{Cp}'_2\text{CeOSO}_2\text{CH}_3$, est formé à 20°C pour le metallacycle alors qu'il est nécessaire de chauffer à 60°C pendant plusieurs jours pour voir ce composé apparaître dans le cas de l'hydrure. Pour ce dernier, la formation de **D** est claire : l'activation C-H du groupement SCH_3 mène à la formation de l'intermédiaire **A**, $\text{Cp}'_2\text{CeCH}_2\text{SO}_2(\text{OCH}_3)$, qui peut ensuite perdre CH_2 et SO_2 pour former le complexe **C**, $\text{Cp}'_2\text{CeOCH}_3$. Il devient ensuite nécessaire de chauffer à 60°C pour réaliser un transfert de méthyle à partir de $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CH}_3$ sur le complexe **C**, ce qui a pour conséquence de former le complexe **D** et CH_3OCH_3 . Pour le metallacycle, la formation de **D** à 20°C implique soit de réaliser l'activation C-H du groupement OCH_3 avec perte de CH_2 successive, soit de faire un transfert de méthyle direct à partir de $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CH}_3$ sur le metallacycle. Pourtant, que ce soit dans le cas de l'hydrure ou du metallacycle, l'activation C-H du groupement SCH_3 est calculée bien plus favorable cinétiquement. La conclusion que l'on peut en tirer est que l'hydrure est bien plus sélectif que le metallacycle. L'origine de cette sélectivité est due à la stabilité relative de ces deux espèces, leurs énergies étant liées par la réaction d'hydrogénation/déhydrogénation présentée dans la figure 19. Puisque l'hydrogénation du metallacycle est calculée exergonique par 12,4 kcal/mol et exothermique par 22,3 kcal/mol, le metallacycle possède un avantage thermodynamique sur l'hydrure en ce qui concerne des réactions menant aux mêmes produits.

Dans le cycle thermodynamique présenté dans la figure 20, l'enthalpie calculée pour la réaction d'hydrogénation du metallacycle est 22,3 kcal/mol (processus 1). La rupture homolytique de la liaison Ce-C du metallacycle amène à la paire de radicaux $\{\text{Ce}\}\cdot\text{C}\cdot$ (processus 2) et la rupture homolytique de la liaison Ce-H amène à la paire de radicaux

[Ce]•H• (inverse du processus 4). Enfin, l'hydrogénation du radical carbone par H₂ pour former une liaison C-H et un radical H• est approximativement athermique (processus 3). La conséquence de ce cycle est que l'enthalpie de dissociation de la liaison Ce-H est 22,3 kcal/mol plus élevée que l'enthalpie de dissociation de la liaison Ce-C. Il n'existe pas de données expérimentales sur l'enthalpie de dissociation de la liaison Ce-C dans le metallacycle. Cependant, des données expérimentales montrent que pour certains complexes de type metallocènes la liaison Ln-H possède une enthalpie de dissociation plus élevée que la liaison correspondante Ln-Alkyle d'environ 2 à 8 kcal/mol [24-27].

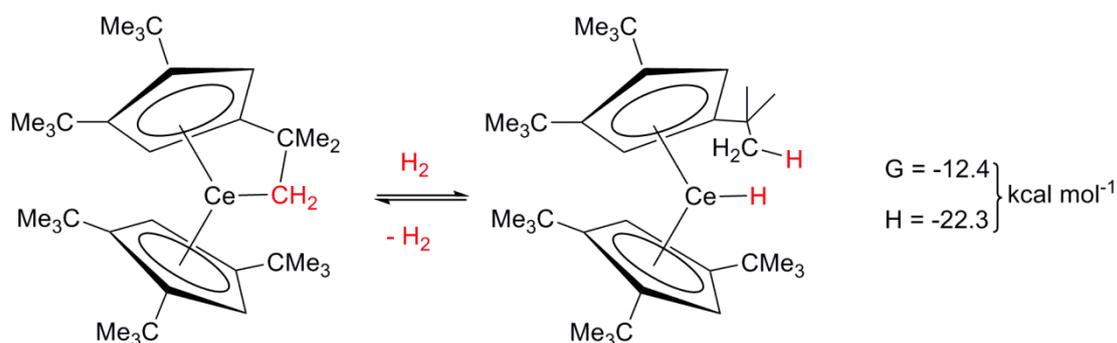


Figure 19. Réaction d'hydrogénation du metallacycle.

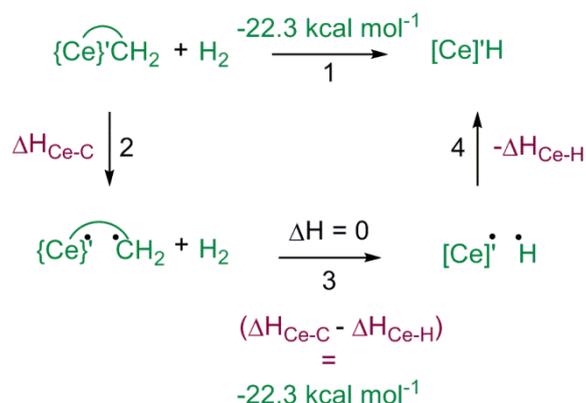


Figure 20. Cycle thermodynamique de l'hydrogénation du metallacycle.

Un cycle thermodynamique pour l'hydrogénation de Cp*₂CeCH₃ est présenté dans la figure 21. La valeur d'enthalpie calculée pour le processus 1 est -17 kcal/mol. Ainsi, comme précédemment, on peut conclure que la valeur d'enthalpie de dissociation de Ce-H est plus grande que celle de Ce-CH₃ de 17 kcal/mol. Les valeurs des figures 20 et 21 montrent que les enthalpies de dissociation de liaison diminuent dans l'ordre Ce-H > Ce-CH₃ > Ce-C (metallacycle). Une comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales n'est pas possible puisque ces dernières sont indisponibles pour nos complexes. Cependant, la littérature montre que les enthalpies de dissociation de liaisons M-H sont plus grandes que

celles de liaisons M-CH₃ pour des complexes metallocènes de métaux de transition. Pour (C₅Me₅)₂MH₂ et (C₅Me₅)₂M(CH₃)₂ (avec M = Zr, Hf), la différence est de 10 kcal/mol [24]. Plus important, l'hydrogénation du metallacycle (C₅Me₅)(C₅Me₄CH₂CH₂CH₂)Sc montre que l'enthalpie de dissociation de la liaison Sc-H est 18 kcal/mol au-dessus de celle de la liaison Sc-C (metallacycle) [26]. Des calculs DFT montrent que la réaction entre Cp₂ScCH₃ et H₂ est exothermique de 10 kcal/mol [27]. Enfin, nos calculs nous montrent que l'hydrogénation de Cp₂CeCH₃ est exothermique de 13 kcal/mol, ce qui est plus faible que pour Cp'₂CeCH₃ (17 kcal/mol) et encore plus faible que pour {Ce}'CH₂ (22 kcal/mol). On peut ainsi comprendre la différence de 8 kcal/mol entre la valeur obtenue expérimentalement pour (C₅Me₅)(C₅Me₄CH₂CH₂CH₂)Sc, qui est un metallacycle, et celle obtenue théoriquement pour Cp₂ScCH₃.

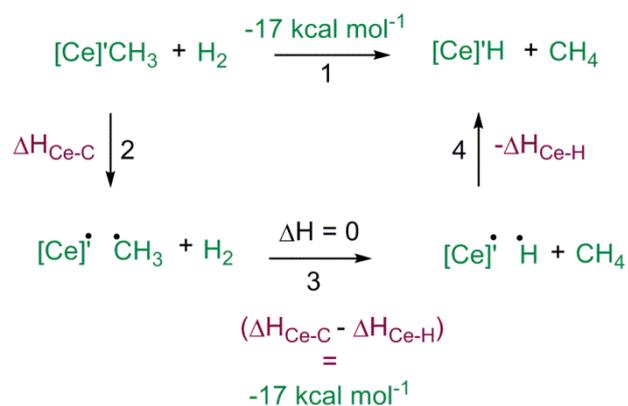


Figure 21. Cycle thermodynamique de l'hydrogénation de Cp'₂CeCH₃.

Nos calculs sont donc alignés avec les évidences expérimentales, mêmes s'ils ne peuvent pas être validés directement. Ils montrent en tout cas que le complexe hydrure, grâce à la plus grande enthalpie de dissociation de sa liaison Ce-H, est plus sélectif que le complexe metallacycle. Il ne procède que via la réaction la plus aisée, qui est l'activation C-H du groupement CH₃S. Le metallacycle lui ne choisit pas, puisque sa plus faible stabilité thermodynamique le rend plus réactif. Il peut ainsi passer des barrières plus hautes en énergie. Ceci l'amène à former un produit à température ambiante que l'hydrure ne peut former qu'à haute température, en l'occurrence Cp'₂CeOSO₂CH₃.

Conclusion

Que ce soit avec l'hydrure ou le metallacycle, les études théoriques et expérimentales montrent que $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CH}_3$ réagit pour donner le même produit final $\text{Cp}'_2\text{CeOSO}_2\text{CH}_3$. Néanmoins, les mécanismes permettant sa formation ne sont pas les mêmes dans les deux cas. Dans le cas de l'hydrure, l'intermédiaire initial formé à 20°C , $\text{Cp}'_2\text{CeCH}_2\text{SO}_2(\text{OCH}_3)$ (**A**) évolue en $\text{Cp}'_2\text{CeOCH}_3$ (**C**) qui doucement forme $\text{Cp}'_2\text{CeOSO}_2\text{CH}_3$ (**D**) et CH_3OCH_3 à 60°C en présence de $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CH}_3$. Le metallacycle forme quant à lui $\text{Cp}'_2\text{CeCH}_2\text{SO}_2(\text{OCH}_3)$ (**A**) et $\text{Cp}'_2\text{CeCH}_2\text{OSO}_2\text{CH}_3$ qui se réarrangent en $\text{Cp}'_2\text{CeOCH}_3$ (**C**) et $\text{Cp}'_2\text{CeOSO}_2\text{CH}_3$ (**D**) à 20°C respectivement. Les calculs DFT montrent que l'hydrure présente une sélectivité dans sa réactivité. Il choisit l'activation C-H du groupement le plus acide du substrat, CH_3S . Le metallacycle est quant à lui beaucoup moins sélectif grâce à un avantage thermodynamique très important (et un faible avantage cinétique), ce qui est lié à la faiblesse de la liaison Ce-C en comparaison de la liaison Ce-H.

De plus, l'importance de la modélisation des ligands réels a encore une fois été soulignée. Ici, la modélisation du ligand Cp' par le ligand Cp conduit à de fausses estimations des barrières d'activation, à cause du changement de signe des énergies de Gibbs de coordination du substrat au complexe organométallique. En effet, les énergies de coordination sont sous-estimées à cause d'effets stériques non pris en compte dans le cas du ligand modèle.

Bibliographie

- [1] E.L. Werkema, E. Messines, L. Perrin, L. Maron, O. Eisenstein, R.A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 7781
- [2] E.L. Werkema, R.A. Andersen, A. Yahia, L. Maron, O. Eisenstein, *Organometallics*, **2009**, *28*, 3173
- [3] E.L. Werkema, A. Yahia, L. Maron, O. Eisenstein, R.A. Andersen, *New J. Chem.*, **2010**, *34*, 2189
- [4] J.K. Kochi, *Organometallic Mechanisms and Catalysis*; Academic Press: London; **1978**, Chapter 18
- [5] J.F. Hartwig, *Organotransition Metal Chemistry*; University Science Books, Sausalito, CA; **2010**, Chapter 12
- [6] G.P. Chiusoli, P.M. Maitlis, *Metal Catalysis in Industrial Organic Process*; Royal Society of Chemistry, Cambridge, U.K.; **2006**
- [7] E.L. Werkema, L. Maron, O. Eisenstein, R.A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 2529
- [8] E.L. Werkema, L. Maron, O. Eisenstein, R.A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 6662
- [9] J.F. King, R. Rathore, *The Chemistry of Sulfonic Acids, Esters and Their Derivatives*; S. Patai, Z. Rappoport, Eds.; Wiley: New York; **1991**, Chapter 7, pp 699-766
- [10] E. Block, A. Wall, *J. Org. Chem.*, **1987**, *52*, 809
- [11] G. Opitz, M. Deissler, T. Ehli, K. Rieth, H. Irgartinger, M.L. Ziegler, B. Nuber, *Liebigs Ann. Chem.*, **1995**, 2137
- [12] G. Opitz, M. Deissler, K. Rieth, R. Wegner, H. Irgartinger, B. Nuber, *Liebigs Ann. Chem.*, **1995**, 2151
- [13] E.L. Werkema, R.A. Andersen, A. Yahia, L. Maron, O. Eisenstein, *Organometallics*, **2010**, *29*, 5103
- [14] M.E. Tuttolomondo, A. Navarro, T. Pena Ruiz, E.L. Varetti, S.F. Parker, A. Ben Altabef, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113*, 8401
- [15] F. Trautner, A. Ben Altabef, L. Fernandez, E.L. Varetti, H. Oberhammer, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 3051
- [16] M.E. Tuttolomondo, P.E. Arganaraz, E.L. Varetti, S.A. Hayes, D.A. Wann, H.E. Robertson, D.W.H. Rankin, A. Ben Altabef, *Eur. J. Inorg.*, **2007**, 1381
- [17] M.E. Tuttolomondo, A. Navarro, T. Pena Ruiz, E.L. Varetti, S.A. Hayes, D.A. Wann, H.E. Robertson, D.W.H. Rankin, A. Ben Altabef, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, *111*, 9952
- [18] L. Maron, E.L. Werkema, L. Perrin, O. Eisenstein, R.A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 279

- [19] E.L. Werkema, R.A. Andersen, L. Maron, O. Eisenstein, *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 6648
- [20] S. Ingemann, N.M.M. Nibbering, *Can. J. Chem.*, **1984**, 62, 2723
- [21] S. Ingemann, N.M.M. Nibbering, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1985**, 837
- [22] S.G. Lias, J.E. Bartmess, J.F. Liebman, J.L. Holmes, R.D. Levin, W.G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1988**, 17, 647
- [23] F. Bernardi, A. Bottoni, A. Venturini, A. Mangini, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 8171
- [24] L.E. Schock, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 7701
- [25] J.A. Martinho Simoes, J.L. Beauchamp, *Chem. Rev.*, **1990**, 90, 629
- [26] A.R. Bulls, J.E. Bercaw, J.M. Manriquez, M.E. Thompson, *Polyhedron*, **1988**, 7, 1409
- [27] T. Ziegler, E. Folga, A. Berces, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 636

Conclusion générale

Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude de la structure et de la réactivité de complexes de lanthanides et d'actinides à l'aide de la chimie théorique. Pour les lanthanides, une approche combinant un traitement implicite de la corrélation électronique (grâce à la DFT) et un traitement indirect des effets relativistes scalaires et de la couche 4f (grâce aux pseudopotentiels relativistes à grand cœur) nous a permis d'accéder à une description satisfaisante des systèmes chimiques considérés. Pour les actinides, le chapitre II a démontré que l'utilisation du pseudopotentiel relativiste à grand cœur traitant implicitement les électrons 5f reproduisait correctement les résultats obtenus avec un pseudopotentiel relativiste à petit cœur. Même si les valeurs absolues des barrières d'activation et des énergies de réaction calculées avec le pseudopotentiel à grand cœur ne sont pas rigoureusement identiques à celles calculées avec celui à petit cœur, les tendances sont correctes et la comparaison de chemins réactionnels est possible (puisqu'elles impliquent des différences de valeurs énergétiques et non les valeurs énergétiques elles-mêmes). Une étude comparative de la réactivité de $\text{Cp}_2\text{U}^{\text{IV}}\text{Me}_2$ avec des dérivés de la pyridine a démontré que les interprétations issues de calculs utilisant le pseudopotentiel relativiste à grand cœur étaient correctes et en accord avec les données expérimentales.

L'utilisation des pseudopotentiels à grand cœur a permis l'étude théorique de la réactivité de complexes dimériques d'uranium, ce qui n'aurait pas été possible autrement. Nous avons de plus démontré qu'il était possible de calculer des chemins réactionnels impliquant des étapes d'oxydation grâce à l'utilisation conjointe des deux types de pseudopotentiels. Ceci autorise une utilisation très large des pseudopotentiels à grand cœur. Grâce à cet outil, la réactivité entre des complexes d'uranium III du type $[\text{LU}^{\text{III}}]$ et CO_2 , COS , CS_2 , PhNCO et PhN_3 a été étudiée. Pour CO_2 , elles ont montré que toute réaction débute par la formation d'un complexe dimérique du type $[\text{LU}^{\text{IV}}]_2[\text{CO}_2]$ où deux centres U^{III} ont été oxydés en U^{IV} et où CO_2 a été doublement réduit en CO_2^{2-} . Plusieurs voies possibles s'ouvrent consécutivement à la formation de ce complexe :

- La libération d'une molécule CO permet de former le complexe $[\text{LU}^{\text{IV}}]_2[\text{O}]$
- L'attaque électrophile de CO_2 sur $[\text{LU}^{\text{IV}}]_2[\text{O}]$ permet de former $[\text{LU}^{\text{IV}}]_2[\text{CO}_3]$
- L'attaque électrophile de CO_2 sur $[\text{LU}^{\text{IV}}]_2[\text{CO}_2]$ puis la libération de CO permettent de former $[\text{LU}^{\text{IV}}]_2[\text{CO}_3]$

- Le couplage C-C entre CO₂ et le carbone de [LU^{IV}]₂[CO₂] permet de former [LU^{IV}]₂[C₂O₄]

Nous avons remarqué grâce aux études expérimentales que diverses réactivités étaient possibles selon la nature des ligands utilisés. Nos études théoriques ont montré en effet que des ligands encombrés pouvaient mener à des répulsions stériques ayant pour effet d'augmenter certaines barrières d'activation et ainsi d'empêcher certaines réactions. La flexibilité du ligand possède aussi un rôle important, un système macrocyclique flexible pouvant former aisément un complexe oxo alors qu'un complexe sandwich rigide ne le pouvant pas. La conclusion établie à la suite des diverses réactions étudiées est qu'il est très difficile de prévoir à quoi ressemblera la réactivité de tel ou tel complexe. Chaque cas est différent, bien que nous ayons pu classer les complexes en quatre classes distinctes. Il est intéressant de voir que le produit carbonate peut en tout cas être formé via deux mécanismes distincts selon les ligands impliqués. La nature de la molécule qui réagit avec le complexe d'uranium est aussi importante, car bien que CO₂ et CS₂ soient des molécules isolobales, leurs réactivités diffèrent d'une part à cause de la répartition des charges de ces molécules et d'autre part de la stabilité relative des molécules qu'elles peuvent libérer (CO libre étant bien plus stable que CS libre). Nos études sont dans tous les cas en accord avec les données expérimentales et elles montrent qu'une trop grande simplification des ligands expérimentaux mène à des résultats erronés.

Une étude équivalente en samarium montre que la nature des ligands empêche une fois de plus certaines réactions de se produire. Dans le cas de CO₂, un produit oxalate est formé, ce qui n'est jamais le cas avec les complexes d'uranium. Ceci est dû à un abaissement de la barrière d'activation menant à sa formation. Cette diminution de la barrière n'a pas pu être complètement comprise. Il semble être dû au fait que l'état de transition est moins tardif que ceux générés avec les complexes d'uranium et induit ainsi moins de répulsion électrostatique entre les deux atomes de carbone à coupler. Mais la raison pour laquelle celui-ci est moins tardif reste floue. L'étude théorique de la réaction observée par Michael G. Gardiner entre son complexe de samarium II à ligand de type porphyrine et CO₂ (dont le produit est un carbonate) devra être étudiée à l'avenir de façon à comprendre pourquoi le produit oxalate est formé avec le complexe de William J. Evans.

Enfin, dans le chapitre V, une étude théorique a été réalisée afin de comprendre la sélectivité d'un complexe de cérium III vis-à-vis des activations C-H de MeOSO₂Me. L'activation de la liaison C-H la plus acide est réalisée en ce qui concerne le complexe

$\text{Cp}'_2\text{CeH}$. En revanche, lorsque le complexe metallacycle équivalent est utilisé, de nombreuses réactions ont lieu. Le même produit est formé, mais là encore par deux voies différentes. Nos études ont montré que le premier complexe, dû à sa plus grande stabilité, est plus sélectif que le metallacycle et ne passe que par le chemin possédant la barrière d'activation la plus basse. Le metallacycle étant plus réactif, il devient par là même moins sélectif, ce qui lui permet de passer par plusieurs chemins réactionnels à la fois. Encore une fois, la modélisation des ligands réels en ligands simplifiés mène à de mauvais résultats à cause d'une mauvaise description de l'étape de coordination du substrat.

Ce travail de thèse présente un point de vue nouveau sur l'étude théorique des complexes d'actinides. En effet, il ouvre la voie à des modélisations aisées de ces complexes qui ont souvent été évitées par le passé. De plus, il introduit une méthode innovante permettant d'utiliser des pseudopotentiels à grand cœur pour des réactions impliquant des transferts monoélectroniques.

Titre

Etude théorique de la structure et de la réactivité de complexes de lanthanides et d'actinides :
Activation de petites molécules

Résumé

Cette thèse présente une étude théorique au niveau DFT de la structure et de la réactivité de complexes organométalliques de lanthanides et d'actinides. Après une introduction générale aux méthodes de chimie théorique employées pour traiter la réactivité de complexes organométalliques, une étude de la participation des électrons 5f dans la réactivité des complexes d'uranium(IV) est présentée. Il est montré qu'il est possible d'utiliser sans crainte des pseudopotentiels relativistes à grand cœur pour un certain nombre de problèmes de réactivité et qu'ainsi les électrons 5f peuvent être traités de manière implicite. Ensuite, la réactivité de complexes d'uranium(III) avec CO₂ et autres molécules analogues est étudiée à travers plusieurs exemples issus de la littérature. Ces études montrent que la nature stérique des ligands impliqués est d'une importance capitale et contrôle la réactivité. Cette étude est étendue à un complexe de samarium(II). Enfin, la réactivité entre un complexe hydrure de cérium(III) et MeOSO₂Me est étudiée et les résultats théoriques sont comparés aux observations expérimentales.

Mots-clefs

Lanthanides, actinides, DFT, dioxyde de carbone, uranium, activation, pseudopotentiels

Title

Theoretical study of the structure and the reactivity of lanthanides and actinides complexes :
Activation of small molecules

Abstract

This PhD thesis presents a theoretical study of the structure and the reactivity of organometallic complexes of lanthanides and actinides at the DFT level. After a general introduction of the methods of theoretical chemistry used for the modelling of organometallic reactivity, a study of the participation of 5f electrons in uranium(IV) reactivity is presented. The results show that the large core ECP can be used safely in order to treat the actinide and so that 5f electrons can be treated implicitly. Then, the reactivity of uranium(III) complexes with CO₂ and other analogous molecules is studied via multiple examples from the literature. These studies show that the steric nature of the ligands is very important and controls the reactivity. This study is then extended to samarium(II) complex. Eventually, the reactivity of a hydride complex of cerium(III) with MeOSO₂Me is investigated and theoretical results are compared with experimental observations.

Keywords

Lanthanides, actinides, DFT, carbon dioxide, uranium, activation, pseudopotentials