



UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

LABORATOIRE DE PHYSIQUE ET CHIMIE QUANTIQUE

Rapport de Stage

MASTER DE PHYSIQUE

Présenté par

OUMESSOUM Amar

sur le sujet intitulé :

« Etude DFT relativiste des propriétés structurales et électroniques du complexe organométallique bi-fluoré de l'uranium $Cp^*_2UF_2(NC_5H_5)$ »

Responsable de stage : Mr Aziz EL KECHAI

Année universitaire 2010-2011

Remerciements

*Ce travail a été réalisé au laboratoire LPCQ de l'université
Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.*

*Je tiens avant tout à remercier vivement et du fond de mon cœur,
Le responsable de ce stage Mr A. ElKechai pour son savoir
scientifique de qualité, sa gentillesse, sa disponibilité et sa
patience.*

*Mes vifs remerciements s'adressent aussi à ceux qui ont participé
à ma formation universitaire durant tout ce temps et plus
particulièrement, que j'aimerai citer leur nom avec fierté et
beaucoup de respect : Mr M. Benakki, Mr H. Bouzar, Mr A.
Ziane, Mr S. Bouarab, Mr M. Zmirli, Mr O. Lamrous, Mr A.
Issolah, Mr M. Tamine, Mr S. Hellal, Mme N. Benbrahim*

*Je veux bien sûr remercier chaleureusement mes parents, qui
m'ont supportés tout ce temps, ils étaient toujours là pour moi,
qui m'ont toujours soutenu moralement et matériellement, m'ont
encouragé dans tout ce que j'ai pu faire et m'ont réconforté quand
il le fallait. Sans oublier mes frères et sœurs. J'ai aujourd'hui une
pensée particulière, pleine d'une grande émotion et d'une
profonde tendresse.*

Je remercie tous mes collègues et amis.

Et Dieu

Table de matière

I. INTRODUCTION :	3
II. ETAT DE LA QUESTION :	5
III. METHODE QUANTIQUE UTILISEE : LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT)	6
LA DFT RELATIVISTE :	8
LOGICIELS UTILISES :	9
IV. ETUDE QUANTIQUE DU COMPLEXE BISCYCLOPENTADIENYLE BI-FLUORE DE L'URANIUM :	11
IV.1. RAPPELS SUR L'URANIUM :	11
IV.1.1. LES ORBITALES 5F DE L'URANIUM :	11
IV.1.2. LE LIGAND CYCLOPENTADIENYLE Cp ET SON DERIVE PENTAMETHYLE Cp* :	12
V. PROPRIETES STRUCTURALES DU COMPLEXE CP*₂UF₂PY :	13
VI. PROPRIETES ELECTRONIQUES DU COMPOSE BI-FLUORE DE L'URANIUM CP*₂UF₂PY :	18
VI.1. ASPECTS ENERGETIQUES :	18
VI.1.1 ENERGIES TOTALES DE LIAISON (TBE):	18
VI.1.2 DECOMPOSITION DES TBE :	19
VI.1.3. AFFINITES ELECTRONIQUES :	20
VI.2. ANALYSES REALISEES:	22
VI.2.1. ANALYSE ORBITALAIRE :	22
VI.2.2. ANALYSE DES POPULATIONS DE MULLIKEN:	26
VI.2.3. ANALYSE DES ORDRES DE LIAISONS DE NALEWAJSKI-MROZEK :	27
CONCLUSION	29
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	31
ANNEXE 1 :	32
ANNEXE 2	33
ANNEXE 3 :	34

I. Introduction :

Ce projet s'inscrit dans le cadre des travaux de recherche [1] menés au laboratoire LPCQ sur l'étude quantique des propriétés structurales et physicochimiques des complexes organométalliques d'actinides.

Durant ces dernières décennies, les études sur les composés 4f des lanthanides et 5f des actinides, ont connu un développement remarquable tant au niveau expérimental que théorique. L'utilisation de ligands cycliques anioniques et aromatiques de type C_nH_n ($n = 5, 6, 7$ et 8) ont permis de stabiliser les états d'oxydation élevés des ions actinides An^{+q} ($q > 3$) Ceci a conduit à la synthèse d'un grand nombre de complexes organo-actinides dotés de propriétés électroniques, physico-chimiques et magnétiques très intéressantes.

La présence des électrons f actifs notamment pour les éléments actinides, incite à une comparaison avec les métaux de transition dont les électrons d sont souvent impliqués dans des liaisons covalentes. De plus, certains composés d'actinides n'ont pas d'analogues en chimie organométallique des éléments d. La présence donc d'orbitales 5f sur le métal d'actinide et des effets relativistes sont certainement à l'origine de leur existence.

La chimie organo-actinide, comparativement à celle des éléments d, pose encore de nombreuses questions ; la nature précise des liaisons actinide-ligand, le rôle joué par les orbitales 5f et 6d dans la covalence de ces complexes et l'influence des effets relativistes restent des aspects importants à élucider et à quantifier. Il s'agit donc de comprendre et d'expliquer l'existence de tels complexes.

L'étude théorique de ces composés s'avère indispensable du fait des contraintes de toxicité, de radioactivité et de rareté observées fréquemment dans les systèmes moléculaires à base d'actinides.

Pour notre part, on procédera à l'étude théorique des propriétés structurales et électroniques du complexe organométallique bi-fluoré de l'uranium (IV) $Cp^*_2UF_2py$ [2], où Cp^* est le ligand pentaméthylcyclopentadiényle et (py) symbolisant la pyridine (NC_5H_5). Ce composé joue le rôle de précurseur dans la chimie des complexes fluorés de l'uranium.

Dans cette étude, nous mettrons en œuvre la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [3] dans sa formulation relativiste (technique ZORA [4] employée afin de prendre en charge les effets relativistes qui sont très importants dans les complexes comportant les éléments lourds tels que l'uranium). Les fonctionnelles utilisées dans cette méthode sont celle de Becke pour l'échange et celle de Perdew pour la corrélation [5]. En effet, la DFT constitue de nos jours une bonne alternative aux théories post-Hartree-Fock qui sont beaucoup plus coûteuses en temps de

calcul. Tous nos calculs ont été réalisés moyennant le code ADF [6] (Amsterdam Density Functional) qui est bien adapté à l'étude de tels systèmes organo-actinides.

La méthode de calcul retenue ZORA/TZP/BP86 s'est révélée performante dans la prédiction des géométries moléculaires et des propriétés physico-chimiques des complexes organométalliques d'actinides.

La première partie est consacrée à la présentation succincte de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans sa formulation relativiste (technique ZORA) et de la méthode quantique qui a été choisie pour ce travail (fonctionnelles BP86, bases et logiciels utilisés).

La deuxième partie représente l'essentiel du travail, à savoir l'étude des propriétés structurales et électroniques du complexe organométallique bi-fluoré de l'uranium $\text{Cp}^*_2\text{UF}_2\text{py}$. Il s'agira de déterminer les géométries moléculaires de différentes espèces de ce composé et de prospecter quelques propriétés électroniques ; en particulier, le comportement redox de ce composé sera exploré, notamment à travers la détermination des affinités électroniques EA des systèmes U(IV)/U(III) et U(IV)/U(V) lors des processus de réduction et d'oxydation.

Pour décrire la nature des différentes interactions entre les orbitales du métal et celles des ligands qui l'entourent, ainsi que les différents transferts de charges observés au sein du complexe, différentes analyses ont été menées : analyse orbitale, analyse des populations de Mulliken [7] et analyse des ordres des liaisons de Nalewajski-Mrozek [8].

II. Etat de la question :

Beaucoup de structures cristallines de complexes biscyclopentadiényles d'actinides (η^5 - C_5Me_5)₂AnX₂ ont pu être déterminées ; les caractéristiques structurales de tous ces complexes sont identiques, à savoir une géométrie pseudo-tétraédrique (C_{2v}) similaire à celle des métallocènes coudés (C_5H_5)₂MX₂, et une symétrie cristalline $mm2$, comme le montrent les structures moléculaires des composés de thorium **1** = (η^5 - C_5Me_5)₂ThI₂ et d'uranium **2** = (η^5 - C_5Me_5)₂UMe₂ représentées sur la figure 1.

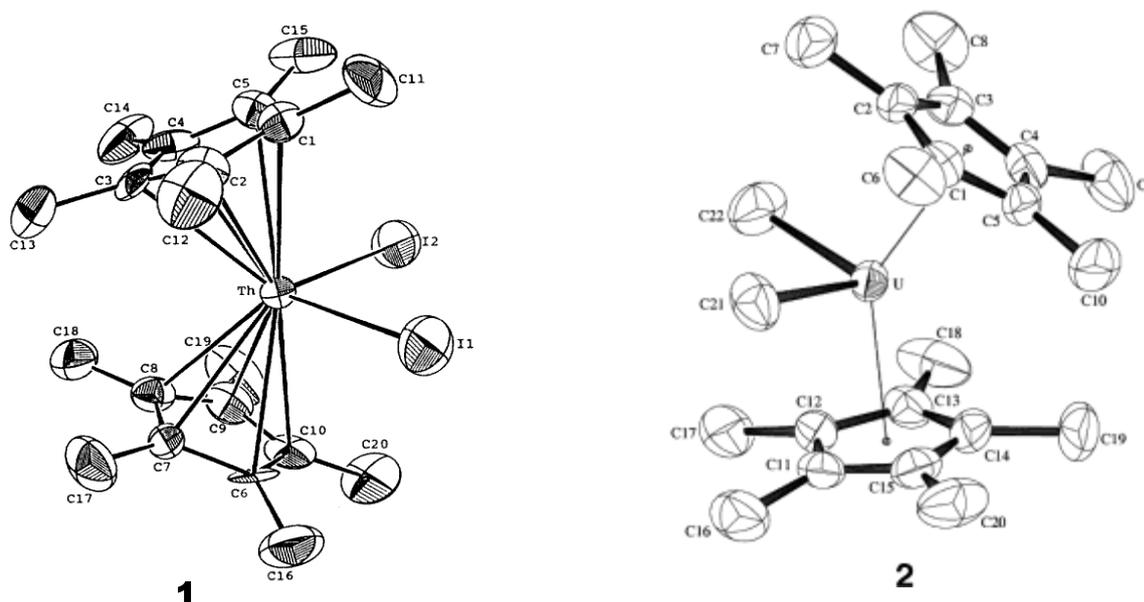


Figure 1 : Structure moléculaire de η^5 - C_5Me_5)₂ThI₂ [9] et (η^5 - C_5Me_5)₂UMe₂ [10] déterminées par diffraction RX

Dans la chimie des complexes d'actinides, les états d'oxydation les plus répandus sont +IV et +III. Des études d'électrochimie réalisées dans les années 90 par C. Clappe et D. Hauchard [1] sur une grande variété de complexes biscyclopentadiényles et d'autres plus récentes entreprises par l'équipe de J.L. Kiplinger ont montré que les processus redox (mécanismes de réduction ou d'oxydation) impliquant les états d'oxydation III, IV et V sont relativement faciles et accessibles.

Tout récemment, le groupe de Los Alamos (Kiplinger) a élaboré de nouvelles méthodes pour la synthèse des complexes organométalliques fluorés de l'uranium dans le but d'explorer la chimie de la liaison U-F, très peu connue jusqu'à présent. C'est ainsi qu'en 2010, le complexe (C_5Me_5)₂UF₂(NC₅H₅) (ou plus simplement Cp*₂UF₂py) a été synthétisé ; ce dernier représente une nouvelle classe de complexes monométalliques bi-fluorés de l'uranium car il se distingue de ses homologues alcoxyde et chloré par une liaison U-F très peu connue qui fournit une stratégie

de synthèse attractive pour l'accès à de nouveaux complexes fonctionnels qu'on ne peut obtenir à partir des composés classiques cités plus haut.

Nous avons donc jugé intéressant de procéder à une étude théorique des propriétés structurales et électroniques de ce composé en mettant en œuvre la théorie de la fonctionnelle de la densité ; l'éventuel bon accord théorie-expérience nous confirmera la fiabilité de la méthode quantique utilisée (DFT/ZORA/BP86) et nous permettra d'explorer le comportement redox (mécanismes de réduction ou d'oxydation) de ce complexe de l'uranium IV dans le but d'orienter les expérimentateurs sur la possibilité de synthétiser les espèces réduite et oxydée (autrement dit, savoir si les processus redox impliquant les états d'oxydation III, IV et V sont relativement faciles et accessibles). Il s'agit d'étudier la nature des liaisons entre le métal central et les ligands, de préciser le rôle des orbitales 5f de l'uranium dans ces liaisons et l'impact des effets relativistes pour expliquer les propriétés physico-chimiques particulières et originales de cette structure moléculaire atypique.

III. Méthode quantique utilisée : la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

En théorie il est possible de déterminer toutes les propriétés électroniques d'un système en résolvant l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1)$$

où l'Hamiltonien s'écrit sous la forme : $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}$ (2)

\hat{T} , \hat{V}_{Ne} et \hat{V}_{ee} sont : l'énergie cinétique, potentiel noyau-électron et potentiel électron-électron respectivement.

La résolution exacte de cette équation n'est possible que pour l'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes. Pour les systèmes polyélectroniques, il est nécessaire de faire appel aux méthodes d'approximation pour résoudre l'équation de Schrödinger d'une manière approchée.

En pratique, les moyens informatiques (mémoire, temps de calcul, ...) imposent une limite et seuls des systèmes contenant un petit nombre d'électrons peuvent être traités par le biais des méthodes *ab initio* basées sur la fonction d'onde. Ne serait-il pas possible de remplacer la fonction d'onde, *gros objet mathématique*, par quelque chose de beaucoup plus simple : la densité électronique ?

L'idée centrale de la DFT est d'exprimer toutes les caractéristiques d'un système quantique non plus à l'aide de la fonction $\psi(r^n)$ ($4n$ variables) mais plutôt de la seule fonction densité électronique $\rho(r)$, soit 4 variables. En particulier, l'énergie électronique totale d'un système peut être écrite sous la forme d'une somme de fonctionnelles :

$$E = F[\rho(r)] = T[\rho] + E_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (3)$$

Où $T[\rho]$ est la fonctionnelle énergie cinétique, $E_{Ne}[\rho]$ la fonctionnelle énergie d'attraction électron-noyau :

$$E_{Ne}[\rho] = \int v(r)\rho(r)dr \quad (4)$$

et $V_{ee}[\rho]$ est la fonctionnelle énergie de répulsion électron-électron, elle-même décomposée en deux fonctionnelles :

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (5)$$

où J est la fonctionnelle coulombienne des interactions classiques électron-électron telle que :

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \rho(r_1)\rho(r_2) \frac{1}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (6)$$

et $E_{xc}[\rho]$ la fonctionnelle d'échange et de corrélation qui contient toutes les interactions électron-électron non classiques. Cette dernière s'écrit généralement comme la somme d'une fonctionnelle d'échange $E_x[\rho]$ et de corrélation $E_c[\rho]$:

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (7)$$

- **Théorèmes de Hohenberg et Kohn :**

Les travaux de Hohenberg et Kohn [11] (à travers leurs théorèmes) ont montré l'existence d'une fonctionnelle (fonction d'une fonction) de la densité électronique permettant de calculer l'énergie de l'état fondamental d'un système à N électrons. Cette quantité est désignée par $\rho(r)$ et sa formule, en terme de Ψ , pour l'électron 1, est:

$$\rho(r_1) = \int \dots \int |\psi(r_1 r_2 \dots r_n)|^2 dr_1 dr_2 \dots dr_n$$

La DFT permet de résoudre l'équation de Schrödinger, en calculant l'énergie de l'état fondamental en fonction de la densité électronique.

- **Approximation de la densité locale (LDA):**

Pour approximer la fonctionnelle d'échange et de corrélation $E_{XC}[\rho(r)]$, Kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) (Local Density Approximation), qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(r)] dr^3$$

où $\varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz électronique uniforme de densité ρ que l'on connaît sa forme.

- **Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :**

Malgré la simplicité de la LDA, elle a donné des résultats fiables dans plusieurs cas, mais ils y avaient des cas où elle était en contradiction avec l'expérience. Pour cette raison, le gradient de la densité d'électron a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé GGA où l'énergie E_{XC} est donnée en fonction de la densité d'électron et de son gradient Δ :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(r), \nabla\rho(r)] dr^3$$

Ces fonctionnelles GGA sont à l'origine du succès de la DFT. Dans notre travail, les fonctionnelles GGA utilisées sont celle de Becke pour l'échange et celle de Perdew pour la corrélation.

- **La DFT relativiste :**

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

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

On peut négliger cet effet pour beaucoup d'atomes. Mais lorsque la charge nucléaire devient grande, la vitesse des électrons, à commencer par ceux du cœur, devient assez élevée pour que l'approximation non-relativiste cesse d'être valable. La masse relativiste d'un électron de l'hydrogène est de 1,000027 fois la masse de l'électron au repos, pour un électron du cœur de l'atome de mercure elle est de $1,23 m_0$ ($m_0 = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$).

En plus de l'effet sur la masse de l'électron, une vitesse élevée pour une particule chargée induit un moment orbitalaire grand, donc un champ magnétique non négligeable. Son interaction avec le moment magnétique de spin des électrons conduit à un éclatement des niveaux d'énergie dégénérés. On parle du **couplage spin-orbite**.

Pour tenir compte de ces effets, l'Hamiltonien classique est remplacé par un opérateur à quatre composantes appelé Hamiltonien de Dirac (trois pour l'espace et une pour le spin).

Toutes ces corrections relativistes (scalaires et spin-orbite) sont prises en charge par la technique ZORA implémentée dans le logiciel ADF).

- **Logiciels utilisés :**

1. **ADF2010 :**

Le logiciel ADF (Amsterdam Density Functional) est un programme qui a été développé à l'université de Vrije à Amsterdam par le groupe de Baerends [12] qui est entièrement fondé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité ; il permet d'étudier des molécules en phase gazeuse ou en solution, et cela pour tous les éléments du tableau périodique ; il offre des bases d'orbitales de Slater qui sont parfaitement adaptables pour le traitement des systèmes moléculaires contenant des éléments lourds. Les effets relativistes qui ne sont pas négligeables dans le cas des éléments lourds utilisant des méthodes les plus récentes telle que ZORA et Spin-Orbite sont également implémentés dans ce logiciel et aussi pour l'approximation du « cœur gelé ».

Différentes fonctionnelles locales d'échange et de corrélation sont proposées telles que des approximations locales LDA et LSDA et non locales la GGA, avec des bases d'orbitales qui s'étendent de la simple zêta (SZ) à la quadruple zêta (QZ) avec des fonctions de polarisation et comme exemple : la DZP « double zeta + une fonction de polarisation », la TZP « valence triple zeta + une fonction de polarisation » qui sont utilisées dans notre étude.

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

Le modèle COSMO (COnductor-like Screeing Model), développé par Klamt et collaborateurs [13], permet la prise en compte des effets du solvant où baignent les molécules à étudier ; il est implémenté dans ADF pour l'étude des réactions et des propriétés pour des molécules en solution, plutôt qu'en phase gazeuse. Dans ce modèle, le solvant, considéré comme non coordinant (pas d'échange de ligands entre le complexe étudié et le solvant), est approximé comme un milieu diélectrique caractérisé par une constante ϵ et un rayon r de la cavité sphérique du solvant entourant le composé étudié. Dans notre étude, le solvant considéré est le tétrahydrofurane (THF) avec sa constante diélectrique $\epsilon_r = 7.58$ et son rayon de cavité $r = 3.18$.

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

3. Mercury : [14] pour la lecture du fichier cif publié par Cambridge Crystallographic Data Centre obtenu par la diffraction RX lors de la synthèse de la molécule à étudier et aussi pour régénérer le fichier (.xyz) pour pouvoir le lire avec ADF qui est le logiciel principal dans notre étude.

4. Molekel : [15] permet la visualisation de la molécule afin de mesurer les distances entre atomes (les paramètres géométriques), les charges portées par chaque atome et aussi le moment dipolaire de la molécule.

5. ChemDraw : [16] pour la représentation des diagrammes des OM frontières.

IV. Etude quantique du complexe biscyclopentadiényle bi-fluoré de l'uranium :

Cette étude DFT porte sur les propriétés structurales et électroniques du complexe organométallique bi-fluoré de l'uranium ; on rappelle que ce composé synthétisé récemment par le groupe de J.L. Kiplinger se distingue de ses homologues alcoxyde et chloré par la présence de liaisons U-F jusqu'à présent mal connues. Les propriétés particulières de ce composé sont dues à la présence des orbitales 5f de l'uranium considérées comme des orbitales de valence et aussi aux effets relativistes très importants dans ce type de complexes.

IV.1. Rappels sur l'uranium :

IV.1.1. Les orbitales 5f de l'uranium :

Il est utile de rappeler quelques données sur l'actinide uranium, particulièrement les orbitales de valence 5f qui jouent un rôle important dans les liaisons chimiques et les propriétés de ces complexes.

L'uranium est un élément lourd, de numéro atomique $Z=92$, appartenant au groupe des actinides de la classification périodique qui se distinguent des métaux de transitions par la présence des orbitales 5f. La configuration électronique de l'atome d'uranium à l'état fondamental est $[Rn] 5f^3 6d^1 7s^2$, il possède 6 électrons de valence. Le nombre d'oxydation maximal de l'uranium est donc égal à 6. Les conditions de passage de la valence IV à la valence VI ou III dépendent du potentiel d'oxydoréduction du milieu.

La représentation la plus commune des fonctions angulaires des sept orbitales f réelles est présentée au tableau 1 et à la figure 2. Les orbitales sont construites en formant des combinaisons linéaires des harmoniques sphériques $Y_{l,m}(\theta,\varphi)$ avec les valeurs communes de $|m|$, telles que $Y_{3,1} \pm Y_{3,-1}$. Les orbitales réelles résultantes peuvent être décrites avec les étiquettes cartésiennes de la même manière que nous faisons pour les orbitales p et d.

Tableau 1 : Les fonctions angulaires des sept (7) orbitales réelles 5f dans la représentation axialement quantifiée.

Axe de symétrie	Harmoniques sphériques	Représentation cartésienne	Nom usuel
σ	$Y_{3,0}$	$z(5z^2-3r^2)$	f_z^3

π	$Y_{3,1} \pm Y_{3,-1}$	$x(5z^2 - r^2), y(5z^2 - r^2)$	f_{xz}^2, f_{yz}^2
δ	$Y_{3,2} \pm Y_{3,-2}$	$z(x^2 - y^2), zxy$	$fz(x^2 - y^2), fzxy$
ϕ	$Y_{3,3} \pm Y_{3,-3}$	$x(x^2 - 3y^2), y(3x^2 - y^2)$	$fx(x^2 - 3y^2), fy(3x^2 - y^2)$

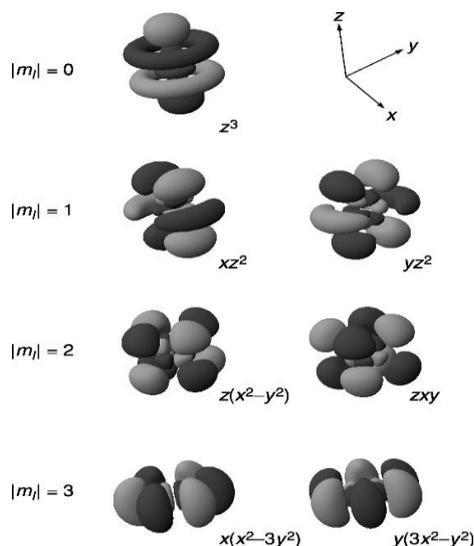


Figure 2 Représentation des fonctions angulaires pour les 7 orbitales 5f réelles dans la représentation axialement quantifiée.

IV.1.2. Le ligand cyclopentadiényle Cp et son dérivé pentaméthylé Cp* :

Dans le complexe Cp*₂UF₂py, le centre métallique (uranium) est entouré de deux ligands aromatiques pentaméthylcyclopentadiényles Cp*, de deux ligands fluor F et d'un ligand donneur, la pyridine (N-C₅H₅).

Le groupement Cp*, très répandu en chimie organométallique des actinides, est un ligand mono anionique de formule C₅Me₅⁻, donneur à 3 paires d'électrons π . Certains dérivés métallocènes, tels que Cp*₂UCl₂, ont leurs cycles Cp* inclinés l'un par rapport à l'autre et sont appelés « métallocènes coudés ». Le mode de liaison normale des ligands chélates Cp* avec le métal central actinide M, montré en figure 4, est le mode « Pentahapto » η^5 -C₅H₅ (ou η^5 -C₅Me₅).



Figure 3 : Ligand cyclopentadiényle Cp (C₅H₅) et son dérivé pentaméthylé Cp* (C₅Me₅)



Figure 4 : Mode de coordination η^5 entre $Cp=(C_5H_5)^-$ et l'ion métallique

V. Propriétés structurales du complexe $Cp^*_2UF_2py$:

1°) Optimisation de géométrie :

On procède à l'optimisation complète des géométries des trois espèces (neutre au degré d'oxydation IV de l'uranium, anionique III et cationique V) du complexe $Cp^*_2UF_2py$, en mettant en œuvre la méthode relativiste DFT/ZORA, où les fonctionnelles GGA employées sont celle de Becke pour l'échange et celle de Perdew pour la corrélation respectivement (BP86) ; les bases utilisées dans nos calculs sont la DZP (Double Zêta à une fonction de polarisation) et la TZP (Triple Zêta avec une fonction de polarisation).

Dans nos calculs, les ligands pentaméthylcyclopentadiényles Cp^* ($\eta^5-C_5Me_5$) ont été utilisés sans simplification car il est reconnu que leur remplacement par des Cp ($\eta^5-C_5H_5$) perturbe quelque peu la structure électronique. Nous supposons que les espèces neutres de l'uranium (IV), anioniques de l'uranium (III) et cationiques de l'uranium (V) ont un état fondamental de spin le plus élevé, à savoir l'état triplet ($5f^2$), l'état quadruplet ($5f^3$) et l'état doublet ($5f^1$) pour les espèces neutre U(IV), anionique U(III) et cationique U(V) respectivement.

L'optimisation des géométries du complexes neutre $Cp^*_2UF_2py$, et de ses formes anionique et cationique, est effectuée tout d'abord en considérant les molécules isolées (en phase vapeur), sans contrainte de spin. Ces géométries sont ensuite réoptimisées dans le solvant tétrahydrofurane (THF), en utilisant le modèle COSMO implémenté dans le programme de calcul ADF (Amsterdam Density Functional), logiciel utilisé dans nos calculs.

Le solvant est supposé non coordonnant, et on ne considère seulement que son effet électrostatique sur le complexe organométallique ; il peut alors être modélisé comme un milieu diélectrique homogène et isotrope. Dans le modèle de COSMO (COnductor-like Screening Model), le solvant est représenté par un continuum de constante diélectrique (7.58 pour le

tétrahydrofurane THF), et le complexe inclus dans une cavité créée à l'intérieur du solvant (dite cavité de type Delley représentée par son rayon, 3.18 Å pour le THF).

Dans une troisième étape, le couplage spin-orbite est pris en compte au moyen d'un calcul « single point » en utilisant les géométries précédemment optimisées à la fois en phase gazeuse et en solution.

2°) Analyse des résultats obtenus :

Les paramètres géométriques les plus importants du complexe $Cp^*_2UF_2py$, c'est-à-dire les distances métal-ligands et angles de liaisons pour les trois espèces U(III), U(IV) et U(V), sont présentés dans le tableau 2, aussi bien en phase gazeuse qu'en solution. Dans ce tableau, les données expérimentales sont indiquées entre crochets.

Tableau 2 : Principaux paramètres géométriques des espèces U(III)/U(IV)/U(V) du complexe $Cp^*_2UF_2py$ au niveau de la théorie DFT/ZORA/DZP et TZP obtenus en phase gazeuse et en solution (entre parenthèses ; les données expérimentales sont entre crochets), les distances en Å et les angles en degré.

Param. Géo/Base	DZP	TZP
<C-C> (Cp)	1.423/1.424/1.426 (1.425/1.425/1.427) [1.359]	1.428/1.428/1.430 (1.429/1.430/1.430) [1.359]
<C-C> (Py)	1.430/1.391/1.390 (1.396/1.396/1.390) [1.356]	1.398/1.395/1.394 (1.400/1.396/1.394) [1.356]
<U-Cp>	2.542/2.498/2.494 (2.539/2.499/2.492) [2.484]	2.574/2.513/2.473 (2.570/2.500/2.471) [2.484]
<U-C>	2.816/2.776/2.773 (2.813/2.778/2.771) [2.740]	2.845/2.790/2.755 (2.843/2.779/2.753) [2.740]
<U-F>	2.172/2.129/2.090 (2.181/2.136/2.092) [2.119]	2.174/2.136/2.091 (2.183/2.152/2.091) [2.119]
U-N	2.511/2.587/2.593 (2.513/2.593/2.562) [2.582]	2.473/2.640/2.623 (2.477/2.701/2.609) [2.582]
<N-C>	1.379/1.359/1.354 (1.380/1.358/1.355) [1.333]	1.386/1.359/1.357 (1.385/1.356/1.358) [1.333]
Cp-U-Cp	137.7/139.7/143.6 (137.1/140.6/148.0) [139.9]	136.8/133.8/152.8 (136.6/139.7/153.3) [139.9]
<Cp-U-F>	94.7/95.2/94.5 (94.9/95.0/93.7) [94.9]	94.1/96.8/93.9 (94.3/96.4/93.8) [94.9]
<F-U-N>	76.8/74.7/75.5 (76.5/74.9/76.6) [75.6]	78.9/72.6/75.5 (78.5/71.1/73.6) [75.6]

F-U-F	153.5/149.3/150.9 152.8/149.8/153.1 [151.1]	157.5/145.0/150.9 156.8/142.1/147.1 [151.1]
--------------	---	---

- **Comparaison théorie – expérience :**

La comparaison des paramètres géométriques obtenus par la méthode DFT/ZORA/DZP et TZP aussi bien en phase gazeuse qu'en solution de l'espèce U(IV), avec les données expérimentales issues de diffraction par RX, nous permet d'affirmer que, globalement, un bon accord est obtenu entre la théorie et l'expérience, en notant cependant que ces paramètres calculés avec une base DZP (Double Zêta avec une fonction de polarisation) sont plus proches des données expérimentales comparativement à ceux déterminés à l'aide d'une base plus étendue telle que la TZP (Triple Zêta avec une fonction de polarisation). En effet, les distances des liaisons entre le métal central et ses proches voisins dans l'espèce neutre U(IV), comme $\langle \text{U-F} \rangle$ et U-N qui sont de 2.129 Å et 2.587 Å (valeurs calculées en DZP, phase gazeuse), sont très proches des données expérimentales (2.119 Å et 2.582 Å respectivement) comparativement à celles évaluées en TZP (2.136 Å et 2.593 Å). Ce résultat est comparable à celui trouvé sur la distance U-N de la molécule $\text{Cp}^*_2\text{U}(\text{NEt}_2)\text{Cl}$ [17], à savoir 2.218 Å. La distance $\langle \text{U-Cp} \rangle_{\text{centroïde}}$ montre aussi cette concordance entre le calcul théorique (2.513 Å) et l'expérience (2.484 Å).

Les angles $\text{Cp}_{(\text{centroïde})}\text{-U-Cp}_{(\text{centroïde})}$ et F-U-F dans le complexe étudié sont également bien reproduits, avec les valeurs typiques de 135° et de 145° respectivement, de façon plus précise 133.8°, 145.0°, valeurs obtenues dans la base TZP. D'autre part, il est intéressant de noter que les angles F-U-N sont calculés comme étant la moitié des angles F-U-F, ce qui montre que la molécule $\text{Cp}^*_2\text{UF}_2\text{py}$ présente une certaine symétrie et que la pyridine et particulièrement son atome N, est prise en sandwich entre les deux atomes de fluor.

L'effet du solvant tétrahydrofurane (THF) sur les paramètres géométriques est globalement insignifiant, à savoir que les distances et angles évalués dans le solvant sont pratiquement similaires à ceux trouvés en phase gazeuse ; à titre d'exemple, les distances $\langle \text{U-Cp} \rangle_{\text{centroïde}}$, $\langle \text{U-F} \rangle$ et U-N évaluées en phase gazeuse diffèrent de celles obtenues dans le THF de 0.001 Å, 0.07 Å et 0.006 Å respectivement, pour l'espèce neutre. Il en est de même pour les angles Cp-U-Cp et F-U-F où les différences sont respectivement de 5.9° et 2.9° en TZP.

- **Effet de la réduction et de l'oxydation sur les paramètres géométriques:**

Le processus de réduction, qui correspond à un gain d'un électron par l'espèce U(IV), conduisant ainsi à l'espèce U(III), est accompagné d'une variation notable de certaines distances

entre le métal central et les atomes des ligands voisins ; ainsi, on note une augmentation de 0.044 Å pour les distances $\langle \text{U-Cp} \rangle_{\text{centroïde}}$ et 0.043 Å pour $\langle \text{U-F} \rangle$ en phase gazeuse et 0.040 Å, 0.045 Å pour la phase solvatée respectivement. Ces allongements des distances métal-ligands sont certainement corrélés à l'augmentation du rayon ionique de l'atome d'uranium (évaluée lors du passage de l'U(IV) vers l'U(III) à 0.160 Å°).

Un fait intéressant et inattendu est celui de la diminution appréciable de la distance U-N (environ 0.076 Å°), alors qu'on attendait plutôt un allongement de cette liaison. La première explication possible de la variation exceptionnelle de cette distance, c'est que lors du processus d'ionisation (passage du complexe neutre U(IV) à l'espèce anionique U(III)), l'augmentation du rayon ionique de l'U(III) provoque un allongement des liaisons U-F et un accroissement de l'ouverture de l'angle F-U-F ; ceci a pour effet de libérer l'azote de la pyridine pris en sandwich par les atomes de fluor entraînant ainsi un raccourcissement inattendu mais logique de la liaison U-N. Ces interactions électrostatiques ont conduit aussi à la diminution de l'angle Cp-U-Cp de 2°. Par ailleurs, le processus de réduction reste sans effet sur les longueurs des liaisons C-C des cycles Cp et N-C de la pyridine.

S'agissant du processus d'oxydation, on constate le phénomène contraire à celui constaté dans la réduction ; en effet, on observe globalement un raccourcissement des liaisons métal-ligands. Par exemple, on note une diminution de 0.039 Å pour la liaison $\langle \text{U-F} \rangle$ en phase gazeuse et de 0.044 Å en solution (en DZP), et de 0.045 Å-0.061 Å (en TZP). Cette diminution est aussi observée pour la liaison U-Cp où l'augmentation est néanmoins minime (0.004 Å en phase gazeuse et 0.002 Å en solution dans la base DZP et 0.040 Å, 0.029 Å dans la TZP).

On constate que le solvant polaire induit une diminution des variations de distances lors du processus d'oxydation ; ainsi, la variation de la liaison U-Cp entre l'espèce neutre et la forme oxydée est de 0.040 Å dans le cas d'une molécule isolée et uniquement de 0.029 Å en solution. Concernant les angles, la variation induite par l'oxydation est toutefois minime (de 3.9° en gaz et 7.4° en solution pour Cp-U-Cp par exemple).

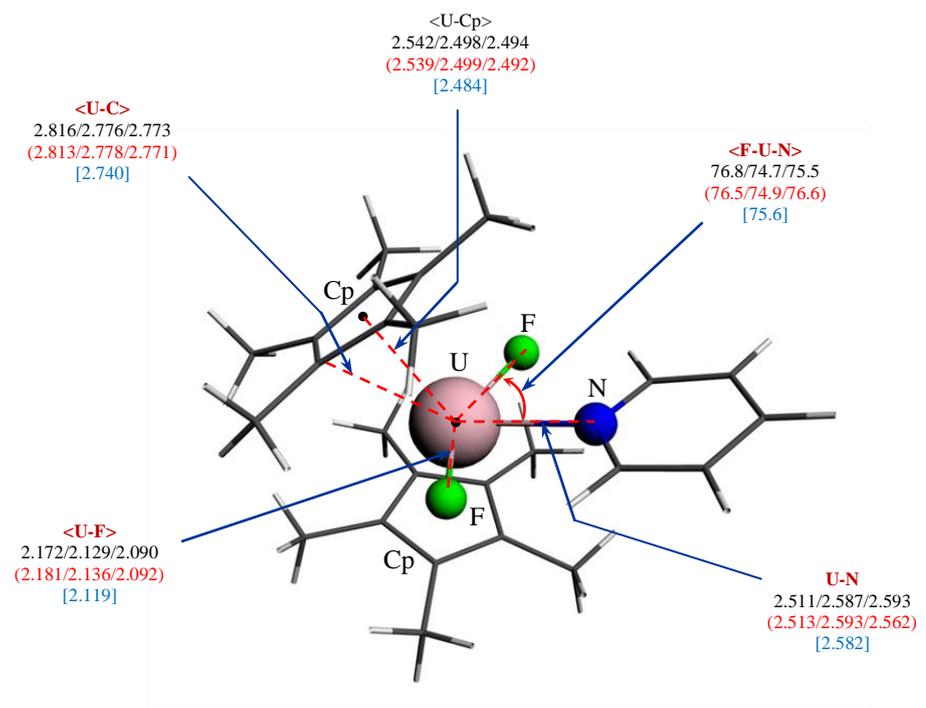


Figure 5 : Géométrie optimisée du complexe $Cp^*_2UF_2(NC_5H_5)$ en phase gazeuse et solution (entre parenthèses) au niveau de théorie ZORA/BP86/DZP

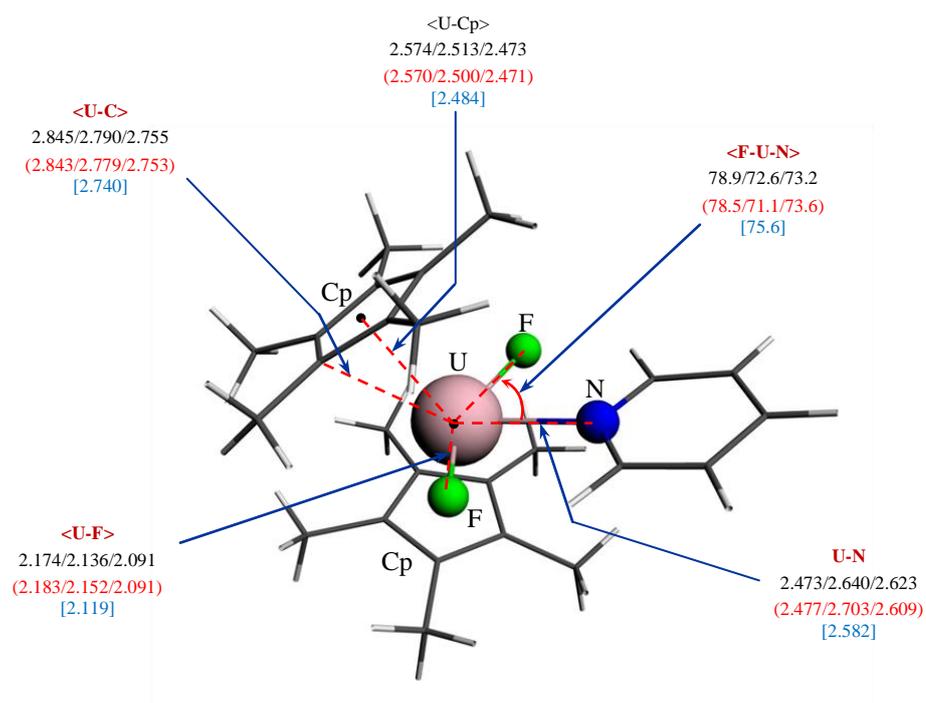


Figure 6 : Géométrie optimisée du complexe $Cp^*_2UF_2(NC_5H_5)$ en phase gazeuse et solution (entre parenthèses) au niveau de théorie ZORA/BP86/TZP

VI. Propriétés électroniques du composé bi-fluoré de l'uranium $Cp^*_2UF_2py$:

VI.1. Aspects énergétiques :

Les bonnes performances auxquelles a mené la méthode DFT/ZORA/BP86, à savoir bien reproduire les données géométriques expérimentales nous a poussés à prospecter certaines propriétés électroniques de ce complexe organométallique ; ainsi le comportement redox a fait l'objet d'une étude à travers la détermination des affinités électroniques (EA) aussi bien en réduction qu'en oxydation.

VI.1.1 Energies totales de liaison (TBE):

Lorsque les géométries des trois espèces U(IV), U(III) et U(V) sont complètement optimisées, on procède à la détermination des affinités électroniques EA calculées comme la différence entre des énergies totales de liaison TBE de l'espèce neutre et de la forme anionique d'une part, dans le cas de la réduction, et la différence entre l'énergies de l'U(IV) et du cation d'autre part, dans le cas d'une oxydation.

Les énergies de liaisons TBE calculées au niveau théorique DFT/ZORA/BP86/ DZP et TZP, en phase gazeuse et en solution, sont données au tableau 3. Afin de prendre en compte les effets du couplage Spin-Orbite, on procède à un calcul « single point » où la géométrie optimisée initialement en TZP est gardée figée.

*Tableau 3: Les énergies de liaisons des différentes espèces TBE (eV) du complexe $Cp^*_2UF_2py$ en phase gazeuse et solution (les valeurs entre parenthèses) calculées au niveau ZORA/BP86/DZP et TZP, obtenues avec couplage Spin-Orbite.*

		U(III)	U(IV)	U(V)
	DZP	-378.185 (-379.615)	-377.241 (-377.524)	-371.600 (-373.070)
Gaz	TZP	-379.643 (-381.270)	-378.637 (-378.839)	-373.230 (-374.586)
(THF)	TZP-SO	-382.140 (-383.831)	-380.919 (-381.304)	-375.455 (-376.894)

* L'acronyme SO, c'est pour désigner la prise en charge du couplage spin-orbite.

A la faveur des données figurant dans le tableau 3, on constate d'abord que les valeurs des TBE sont toutes négatives et que l'effet de la base sur les TBE est très important, à savoir qu'une base plus étendue (TZP) conduit à une TBE plus basse (une différence d'énergie variant entre 1.396 et 1.630 eV) en phase gazeuse, rendant ainsi le complexe plus stable tant en moyenne. En tenant compte des effets du solvant THF (le tétrahydrofurane) les TBE calculées en phase solution indiquent que ces effets sont loin d'être négligeables dans le cas de l'anion U(III) où on

mesure une différence de 1.627 eV ce qui stabilisera encore l'espèce anionique et c'est la même remarque qu'on fait pour l'espèce cationique U(V) où la différence est de 1.356 eV par contre cette variation est insignifiante pour l'espèce neutre U(IV).

La prise en considération du couplage spin-orbite dans la TBE montre un abaissement significatif de l'énergie de liaison, de l'ordre de 2.5 eV en phase gazeuse et de 2.56 eV en solution pour l'anion, de 2.28 eV en phase gazeuse et de 2.47 eV en solution pour le neutre et finalement, de 2.225 eV en phase gazeuse et de 2.3 eV en solution, ce qui nous laisse dire que le couplage spin-orbite a un effet considérable sur les espèces et particulièrement celle de la forme anionique en phase solution et ce qui le rend beaucoup plus stable.

VI.1.2 Décomposition des TBE :

Dans le but d'étudier la nature des liaisons métal-ligands du complexe organométallique de l'uranium $Cp^*_2UF_2py$, on a reporté, dans le tableau 4 ci-dessous, les différents termes composant l'énergie totale de liaison du composé étudié. On rappelle que la TBE représente la différence d'énergie entre le système moléculaire et ses différents constituants atomiques.

*Tableau 4 : Décomposition de l'énergie totale de liaison TBE(en eV) pour les espèces neutres U(IV), anioniques U(III), cationique U(V) du complexes $Cp^*_2UF_2py$. Résultats en phase gazeuse et en solution (entre parenthèses) au niveau TZP-SO).*

Complexes	Neutre	Anion	Cation
Répulsion Pauli E_{Pauli}	1375.424 (1373.383)	1363.335 (1362.173)	1384.463 (1384.586)
Energie Electrosta- tique $E_{ELEC.}$	-285.447 (-285.096)	-282.511 (-282.236)	-288.257 (-288.360)
Interaction Stérique $E_{STER.}$	1089.977 (1088.286)	1080.823 (1079.936)	1096.205 (1096.225)
Interaction Orbitaire $E_{ORB.}$	-1466.481 (-1464.727)	-1458.568 (-1457.639)	-1467.234 (-1467.234)
Energie Spin-Orbite	-4.415 (-4.436)	-4.395 (-4.396)	-4.437 (-4.442)
Energie spin-orbit $E_{SPIN+ORB}$	-1470.897 (-1469.163)	-1462.964 (-1462.035)	-1471.661 (-1471.676)
Energie Solvation $E_{SOLV.}$	/ (-0.427)	/ (-1.731)	/ (-1.443)
T.B.E	-380.919 (-381.303)	-382.140 (-383.830)	-375.455 (-376.894)

L'énergie de liaison TBE peut s'écrire comme la somme d'une énergie stérique, d'une énergie covalente (orbitale) et de l'énergie apportée par le solvant :

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

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

$$\mathbf{E_{STER.} = E_{ELEC.} + E_{Pauli}}$$

On constate, tout d'abord, les valeurs élevées de la répulsion de Pauli, E_{Pauli} , pour le complexe traduisant une forte interaction électronique probablement due aux distances métal-ligands courtes et une répulsion entre ligands. L'énergie électrostatique attractive E_{ELEC} contrecarre relativement cette répulsion et est à l'origine des liaisons métal-ligand. Cependant, le principal effet stabilisant est produit par l'interaction orbitale très forte (supérieure en valeur absolue à E_{Pauli}), traduisant ainsi un caractère covalent dans le complexe de l'uranium. La prépondérance de cet effet covalent (dû à $E_{ORB.}$) sur l'effet ionique ($E_{STER.}$) est sans aucun doute liée à la présence des orbitales $5f$ qui font partie de la couche de valence, au contraire des composés lanthanides qui présentent un caractère plutôt ionique (la couche $4f$ considérée comme orbitale de cœur).

Notons aussi que le processus de réduction induit une légère augmentation des énergies électrostatique et orbitale et une faible diminution de la répulsion de Pauli ; alors que l'effet du solvant est plus marqué dans le cas des anions par rapport à leurs parents neutres. Pour le processus d'oxydation, on observe une tendance inverse, à savoir diminution des énergies électrostatique et orbitale et augmentation de la répulsion de Pauli.

VI.1.3. Affinités électroniques :

Le complexe $Cp^*_2UF_2py$ qui a fait l'objet de notre étude a été synthétisé récemment par l'équipe Kiplinger comme indiqué précédemment ; le comportement redox de ce complexe n'ayant pas encore fait l'objet d'étude expérimentale, on a jugé intéressant d'aborder les deux processus redox à travers la détermination des affinités électroniques et ce dans le but d'orienter les expériences de synthèses des espèces anioniques et cationiques du complexe étudié.

Le programme ADF donnant les TBE (et non les énergies totales des systèmes moléculaires), l'affinité électronique est donnée alors par la relation :

$$\begin{aligned} \mathbf{EA} &= [\mathbf{TBE + ZPVE (neutre)}] - [\mathbf{TBE + ZPVE (anion)}] \text{ lors de la réduction} \\ \mathbf{EA} &= [\mathbf{TBE + ZPVE (neutre)}] - [\mathbf{TBE + ZPVE (cation)}] \text{ lors de l'oxydation} \end{aligned}$$

* $ZPVE = \frac{1}{2} \sum_k \hbar \omega_k$: l'énergie de vibration au point zéro (énergie résiduelle), ces TBE étant prises respectivement dans leurs géométries optimisées.

Comme prévu, le tableau 5 montre que, lors du processus de réduction, toutes les valeurs des affinités électroniques du complexe $Cp^*_2UF_2py$ sont positives, le complexe anionique de l'U(III) étant calculé pour être plus stable que celui du neutre l'U(IV), dû au fait que les énergies de l'espèce neutre U(IV) sont plus élevées que celles de leur dérivé anionique U(III) ; la prise en considération du couplage spin-orbite induit une augmentation de l'affinité électronique du système U(IV)/U(III), renforçant ainsi la capacité du complexe neutre à se réduire.

La prise en compte des effets du solvant polaire affecte différemment les deux espèces U(IV) et U(III) ; en effet, l'affinité électronique évaluée en phase gazeuse avec la base TZP à 1.006 eV subit une augmentation de 1.425 eV, soit une valeur en solution égale à 2.431 eV. Donc, le THF a un impact majeur dans la facilitation du processus de réduction.

Tableau 5 : Les affinités électroniques (eV) du complexe $Cp^*_2UF_2py$ au niveau ZORA/BP86/DZP, TZP et TZP-SO en phase gazeuse et dans le solvant (THF)

Phase	Base	Affinités électronique EA	
		Réduction	oxydation
GAZ (THF)	DZP	0.944 (2.091)	-5.641 (-4.454)
	TZP	1.006 (2.431)	-5.407 (-4.253)
	TZP-SO	1.221 (2.527)	-5.464 (-4.410)

Les valeurs reportées dans la dernière colonne du tableau 5 ci-dessus montrent que les affinités électroniques du complexe $Cp^*_2UF_2py$ lors du processus d'oxydation de l'U(IV) vers son homologue l'U(V) sont très négatives, l'énergie de liaison de l'espèce neutre étant largement inférieure à celle de l'espèce cationique (-5.5 eV en phase gazeuse et -4.5 eV en solution et ce, quelque soit la base utilisée (DZP, TZP). Ceci implique que l'espèce oxydée est très peu stable et que sa synthèse a peu de chance d'être réalisée (oxydation expérimentale peu probable).

L'impact de la base utilisée a pour effet d'entraîner une légère augmentation des EA tel qu'on le voit lors de la réduction, cette variation est de 0.062 eV en phase gazeuse et 0.34 eV en solution, tandis que pour le processus d'oxydation, la variation est de 0.234 eV en phase gazeuse

et 0.201eV en solution. Cette remarque est valable aussi pour la réduction de l'espèce neutre U(IV) vers U(III) lorsqu'on tient compte du couplage spin-orbite avec une augmentation de 0.215 eV, contrairement au processus d'oxydation qui fait diminuer EA lorsqu'on tient compte du couplage spin-orbite.

L'effet du solvant THF sur le composé cationique est remarquable du moment qu'il fait diminuer sensiblement l'énergie de liaison, mais néanmoins, l'affinité électronique reste encore très négative (-4.454 eV en DZP et -4.240 eV en TZP) ; ces données montrent que la synthèse (obtention par voie expérimentale) du complexe cationique est très peu envisageable (durée de vie très courte du point de vue expérimental).

VI.2. Analyses réalisées:

Pour compléter notre étude théorique sur le complexe $\text{Cp}^*_2\text{UF}_2\text{py}$, on procède à plusieurs analyses : analyse orbitalaire, Mulliken, Nalewajski-Mrozek. L'analyse orbitalaire permettra entre autres de situer le rôle des orbitales moléculaires frontières (OMF) 5f du métal central dans les interactions entre ce dernier et les ligands qui l'entourent ; celle des populations de Mulliken nous renseignera sur les différents transferts de charge se déroulant dans la molécule, alors que l'analyse de Nalewajski et Mrozek donnera les indices de multiplicité de liaisons entre l'uranium et ses voisins.

VI.2.1. Analyse orbitalaire :

Dans le but d'étudier l'effet des ligands sur les structures géométriques et électronique du complexe $\text{Cp}^*_2\text{UF}_2\text{py}$, nous avons procédé à l'analyse orbitalaire des orbitales moléculaires (OM) des trois espèces U(III), U(IV) et U(V), pour mieux comprendre le rôle significatif des orbitales du métal central d'uranium et particulièrement les OM frontières, occupées et vacantes autour de la couche de valence 5f, qui sont responsables de la coordination U-ligand assurant une stabilité et une covalence de l'édifice moléculaire du complexe à étudié.

Tableau 6 : Energies (eV) des orbitales moléculaires frontières du complexe $Cp^*_2UF_2py$ des espèces neutre U(IV), anionique U(III) et cationique U(V) prise en phase gazeuse et en solvation (spin α)

		Neutre		Anion		Cation	
		TZP	TZP-SO	TZP	TZP-SO	TZP	TZP-SO
Gaz (THF)	Lumo	- 2.955 (-2.998)	-2.814 (-2.947)	0.937 (-1.655)	1.127 (-1.362)	-6.994 (-4.805)	-7.200 (-4.934)
	Somo	- 3.028 (-3.045)	-3.323 (-3.443)	0.932 (-1.564)	0.714 (-1.767)	-7.180 (-4.980)	-7.505 (-5.244)
	Somo-1	- 3.033 (-3.173)	-3.353 (-3.481)	0.838 (-1.561)	0.639 (-1.848)	-8.135 (-5.943)	-8.117 (-5.896)

Le tableau 6 ci-dessus illustre les valeurs des énergies des OM les plus hautes occupées, la SOMO et la SOMO -1 (Singly Occupied Molecular Orbital) et la plus basse inoccupée LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) des trois espèces, la neutre U(IV), l'anionique U(III) et la forme cationique U(V), qui sont évaluées aussi bien en phase gazeuse qu'en solution en utilisant la base étendue TZP et cela avec la prise en compte ou non du couplage spin-orbite.

On constate que les valeurs des énergies des LUMO de l'espèce neutre sont toutes négatives, aussi bien en phase gazeuse qu'en solution (avec ou sans spin-orbite); ceci montre la capacité de cette espèce à subir un processus de réduction. L'énergie de la SOMO de l'espèce anionique U(III) en phase gazeuse est positive, cela est attendu du fait que cette espèce est un anion. Le solvant THF a pour effet de stabiliser définitivement la SOMO, son énergie devenant nettement négative (elle passe de 0.932 eV en phase gazeuse à -1.564 eV en solution).

Le couplage spin-orbite stabilise légèrement la SOMO de l'espèce neutre (son énergie passant de -3.028 eV à -3.323 eV en phase gazeuse et 3.045 eV à -3.443 eV en solution). Pour le complexe cationique, cet effet est plus important en phase gazeuse qu'en solution, soit une diminution de l'énergie de la SOMO de 0.325 eV et 0.264 eV respectivement.

Le diagramme de la figure 7 ci-dessous montre les trois OMF du complexe $Cp^*_2UF_2py$ neutre, soit deux SOMO possédant chacune d'elles un électron célibataire et la LUMO vacante. Les pourcentages $6d/5f/U/ligands$ indiquent les poids des orbitales métalliques $6d$ et $5f$ ainsi que ceux de l'uranium et des ligands dans les orbitales moléculaires (voir la composition des orbitales moléculaires frontières LUMO, SOMO et SOMO-1 données dans le tableau 7).

Ces orbitales sont localisées majoritairement sur le métal central U et principalement $5f$. La contribution des ligands est minoritaire pour les trois espèces considérées (pour les électrons de

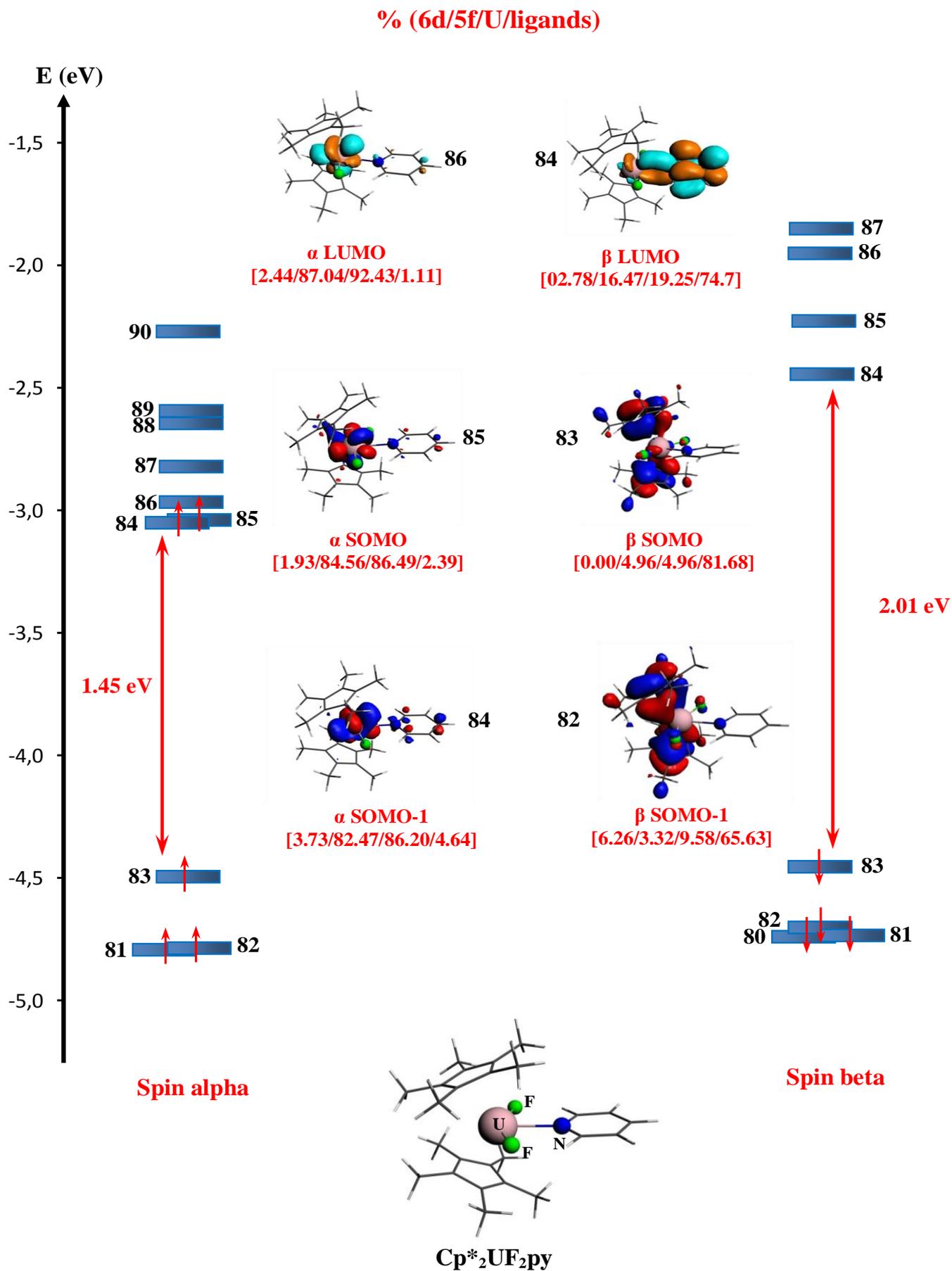


Figure 7 : Diagramme des OM frontières de Cp*₂UF₂py (neutre) en phase gazeuse

spin α). Tandis que pour les électrons de spin β , la contribution des ligands est nettement plus importante (jusqu'à devenir plus prépondérante que celle du métal central).

On remarque que le gap des électrons de spin α (entre la LUMO et la SOMO) est très faible ce qui explique la facilité de réduction de l'espèce neutre 1.45 eV, tandis que pour les électrons spin β , cette différence est très grande est de 2.01 eV, on dit que le niveau énergétique de la SOMO des électrons spin β est très profonde. Il est à noter que les orbitales profondes (SOMO - 3, SOMO-4, ...) proviennent essentiellement des ligands (exemple de la SOMO -4 70.7%).

Tableau 7 : La contribution des OMF de l'espèce neutre (spin α)

Energie (eV)	Occ	OM	%	SFO	E (eV)	Occ	Atome	Nature
-2.465	0.00	86 A	56.47%	1 F:z	-3.533	0.43	1 U	Lumo
			28.16%	1 F:z3	-3.533	0.43	1 U	
			2.95%	2 S	-4.310	2.00	1 U	
			2.44%	1 D:x2-y2	-2.539	0.20	1 U	
			2.41%	1 F:x	-3.533	0.43	1 U	
-3.029	1.00	85 A	1.11%	1 P:z	-5.422	0.67	19 C	Somo
			28.09%	1 F:xyz	-3.533	0.43	1 U	
			16.58%	1 F:y	-3.533	0.43	1 U	
			14.29%	1 F:z2y	-3.533	0.43	1 U	
			9.45%	1 F:z3	-3.533	0.43	1 U	
-3.034	1.00	84 A	8.39%	1 F:z2x	-3.533	0.43	1 U	Somo-1
			6.50%	1 F:x	-3.533	0.43	1 U	
			1.93%	1 D:xy	-2.539	0.20	1 U	
			1.26%	1 F:z	-3.533	0.43	1 U	
			1.25%	1 P:z	-5.422	0.67	12 C	
			1.14%	1 P:z	-5.422	0.67	19 C	
			20.95%	1 F:z3	-3.533	0.43	1 U	
			16.47%	1 F:x	-3.533	0.43	1 U	
			14.89%	1 F:z2x	-3.533	0.43	1 U	
			14.54%	1 F:xyz	-3.533	0.43	1 U	
-3.034	1.00	84 A	7.43%	1 F:y	-3.533	0.43	1 U	Somo-1
			5.94%	1 F:z2y	-3.533	0.43	1 U	
			2.25%	1 F:z	-3.533	0.43	1 U	
			2.14%	1 P:z	-5.422	0.67	19 C	
			1.59%	1 D:xz	-2.539	0.20	1 U	
			1.27%	1 P:z	-5.422	0.67	17 C	
			1.23%	1 P:z	-5.422	0.67	20 C	
			1.12%	1 D:z2	-2.539	0.20	1 U	
1.02%	1 D:xy	-2.539	0.20	1 U				

VI.2.2. Analyse des populations de Mulliken et des indices de liaison de Nalewajski-Mrozek :

L'analyse de population (électronique) de Mulliken (MPA) et les indices de multiplicité de liaison de Nalewajski et de Mrozek du complexes $Cp^*_2UF_2py$, donnés dans le tableau 8, révèlent d'autres aspects de l'interaction U–Ligands. Toutes les populations données sont la somme des contributions de spin α et β . La polarisation de spin métallique est la différence entre les populations électroniques α et β du métal.

Dans le tableau 8, sont données la polarisation de spin métallique et les charges nettes portées par le métal U, le groupement Cp^*_2 , les ligands F_2 et py. Par charges nettes de F_2 , on entend la charge du ligand entier c'est-à-dire la somme des charges des deux atomes liés à l'uranium ; par ailleurs, la charge des ligands Cp^*_2 est la somme des deux Cp^* .

Tableau 8 : Analyse de population de Mulliken et ordre de liaison de Nalewajski-Mrozek du complexe $Cp^*_2UF_2py$ au niveau TZP des trois espèces neutre U(IV), anionique U(III) et cationique U(V).

Espèce	Densité de spin métallique	Analyse de population de Mulliken Charge nette				Ordres de liaison Nalewajski-Mrozek		
		U ^{+q}	Cp* ₂	py	F ₂	U-Cp*	U-N	U-F ₂
Neutre	2.078 (2.128)	1.293 (1.262)	-0.271 (-0.246)	0.014 (0.078)	-1.039 (-1.091)	1.322 (1.864)	0.461 (0.647)	1.890 (2.024)
Anion	2.509 (2.522)	1.351 (1.382)	-0.778 (-0.782)	-0.418 (-0.402)	-1.152 (-1.198)	1.098 (0.806)	0.702 (0.388)	1.717 (2.556)
Cation	1.272 (1.266)	1.262 (1.263)	0.542 (0.532)	0.116 (0.137)	-0.920 (-0.928)	1.356 (1.647)	0.584 (0.497)	2.712 (2.144)

Une faible délocalisation des électrons non-appariés apparait du fait que la polarisation de spin n'est pas égale à 2 dans le cas de l'espèce neutre ou 3 et 1 pour l'anion et le cation respectivement. En effet, les résultats DFT indiquent par exemple 2.509 électrons non-appariés sur le métal U pour l'anion U(III) avec une polarisation de spin mineure sur les ligands tandis que la polarisation de spin métallique est 2.078 pour l'espèce neutre U(IV) et 1.272 pour le cation U(V) en phase gazeuse (effet négligeable du solvant). Au contraire pour l'espèce cationique U(V), cette polarisation de spin semble plus grande que le nombre d'électron $5f$ (1.272 en phase gazeuse). Ceci signifie qu'une petite densité négative de spin est répartie sur les ligands.

L'analyse de population de Mulliken nous permet d'évaluer approximativement les transferts de charge entre ligands et le métal central de l'uranium qui se déroulent dans une molécule. La charge nette du métal, qui est très inférieure à son état d'oxydation pour les trois espèces neutre, anionique et cationique (+4, +3 et +5 respectivement), montre bien l'effet de donation ligands-métal ; on voit qu'une faible charge négative se localise sur les ligands Cp*₂ et F₂ dans l'espèce neutre avec une valeur totale de -1.31 (somme des charges de Cp*₂ et F₂) tandis que pour la pyridine, elle ne contient que 0.014, ce qui confirme que le transfert de charge est effectué essentiellement de la pyridine vers l'uranium. Dans le composé anionique U(III), les charges nettes des ligands sont toutes négatives, la donation est effectuée majoritairement à partir du cycle Cp*₂ et la pyridine, le fluore restant en dehors de cette donation ligands-métal (sa charge nette a même augmenté légèrement). Pour toutes ces espèces étudiées, une charge négative importante se localise sur le fluor montrant ainsi le caractère électro-attracteur des deux atomes F.

La prise en compte des effets du solvant THF n'a pratiquement aucun effet sur toutes les espèces, ces variations infimes sont de l'ordre de centième comme on le voit dans le cas du fluor de l'espèce neutre (une variation de 0.064 entre la phase gazeuse et en solution).

VI.2.3. Analyse des ordres de liaisons de Nalewajski-Mrozek :

Les ordres de liaisons Nalewajski-Mrozek qui sont donnés dans le tableau 8 constituent un autre outil d'analyse concernant principalement les liaisons entre le métal central et les ligands ; il a la particularité d'être insensible aux bases d'orbitales utilisées dans les calculs. Généralement, les ordres de liaisons de Nalewajski-Mrozek se corrèlent très bien avec les données expérimentales basées sur les longueurs de liaisons et les fréquences de vibration. Il faut remarquer que pour le ligand aromatique Cp*, l'indice de liaison N-M est la somme des contributions des cinq liaisons U-C du cycle Cp*.

Lors du processus de réduction de l'espèce neutre U(IV) en phase gazeuse, on constate une diminution des indices N-M de la liaison U-F de 1.890 à 1.717, ce qui est attendu puisque les distances fluor-métal central augmentent de 2.129 Å à 2.172 Å ; cela est aussi reproduit pour la liaison U-N, sa distance diminuant (de 2.587 Å à 2.511 Å) alors que l'indice N-M augmente (de 0.461 Å à 0.702 Å).

Lors du processus d'oxydation, on observe le phénomène inverse, à savoir une variation des indices N-M opposée à la variation des longueurs de liaisons, confirmant ainsi cette corrélation entre ordres de liaisons de Nalawajski-Mrozek et longueurs de liaisons. En effet, pour la liaison

U-F, on remarque une augmentation de 0.822 de son ordre de liaison accompagnée d'une contraction de la distance entre le fluor et le métal central de 0.039 Å. Par contre, une exception est trouvée pour la liaison U-N, alors qu'on s'attendait à une diminution de l'indice de l'ordre de liaison N-M lorsque sa distance augmente, on voit que c'est le cas contraire où une augmentation de 0.461 à 0.584.

L'effet du THF sur les indices des ordres de liaison est de diminuer les valeurs des ordres de liaisons N-M pour les liaisons U-Cp* et U-N et cela pour tout le processus redox, à l'exception de la liaison U-F₂, qui augmente de 0.532 lors de la réduction et de 0.120 lors de l'oxydation.

CONCLUSION

Dans ce travail, on a étudié les propriétés structurales et électroniques du complexe organométallique bi-fluoré de l'uranium $\text{Cp}^*_2\text{UF}_2\text{py}$ en utilisant la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans son approximation régulière d'ordre zéro (technique ZORA) afin de prendre en charge les effets relativistes qui sont très importants dans ce type de composé.

Les paramètres géométriques obtenus via la technique ZORA/BP86/DZP et TZP sont en très bon accord avec les données expérimentales disponibles (issues de diffraction X), indiquant par là que la méthode choisie est bien adaptée pour la reproduction des structures moléculaires.

Par la suite, on a exploré le comportement redox (mécanismes d'oxydation et de réduction) des couples U(IV)/U(III) et U(IV)/U(V) à travers la détermination des affinités électroniques lors de ces deux processus. Nos résultats ont montrés que le niveau d'oxydation III de l'uranium est facilement accessible tandis que pour le niveau V, l'affinité électronique calculée par la DFT s'avère très négative (-4.5eV en moyenne) entraînant une énergie totale de liaison de l'espèce oxydée nettement supérieur à celle de la forme neutre : la synthèse du composé cationique U(V) est peu s'avérer difficile (au vu son instabilité).

Les analyses réalisées, à savoir l'analyse orbitale (OMF), l'analyse des populations de Mulliken (MPA) et celle des ordres de liaison de Nalewajski-Mrozek (NMBO), nous ont permis de décrire la nature des liaisons (particulièrement la liaison U-F peu connue) et notamment celle des interactions entre orbitales du métal central et celle des ligands qui l'entourent ; cette étude a permis de mettre en relief le rôle des orbitales 5f de l'uranium dans la stabilité du complexe et dans le renforcement de la covalence U-ligands.

L'analyse de Mulliken a montré des charges nettes métalliques U^{+q} calculées nettement inférieures à celles de leurs états d'oxydation, +4 pour le neutre, +3 pour l'anionique et +5 pour le cationique, montrant ainsi l'effet de donation ligands $\rightarrow \text{U}^{+4}$. L'électro-donation métal \rightarrow ligands est également manifeste dans ce complexe étudié. L'analyse de Nalewajski-Mrozek a montré que le processus de réduction et d'oxydation induit une diminution et un accroissement respectivement des ordres de liaison calculés, lors du passage de l'espèce neutre U(IV) vers l'espèce anionique U(III) et de l'espèce neutre U(IV) vers l'espèce cationique U(V), en corrélation avec l'allongement et contraction des distances métal-ligands constaté dans les géométries moléculaires optimisées.

Pour comprendre la réactivité catalytique des complexes organométalliques à base d'actinides qui présentent des propriétés singulières en catalyse et en particulier l'activation des liaisons

fortes telles que les liaisons C-H et C-F, il est intéressant de tester l'emploi de la méthode théorique proposée (DFT/ZORA/BP86/TZP) pour l'étude des composés organométalliques à base de plutonium, de neptunium et l'américium ; ce pourrait être une bonne perspective théorique, vu la rareté des travaux expérimentaux en raison de leur radioactivité importante.

Références Bibliographiques

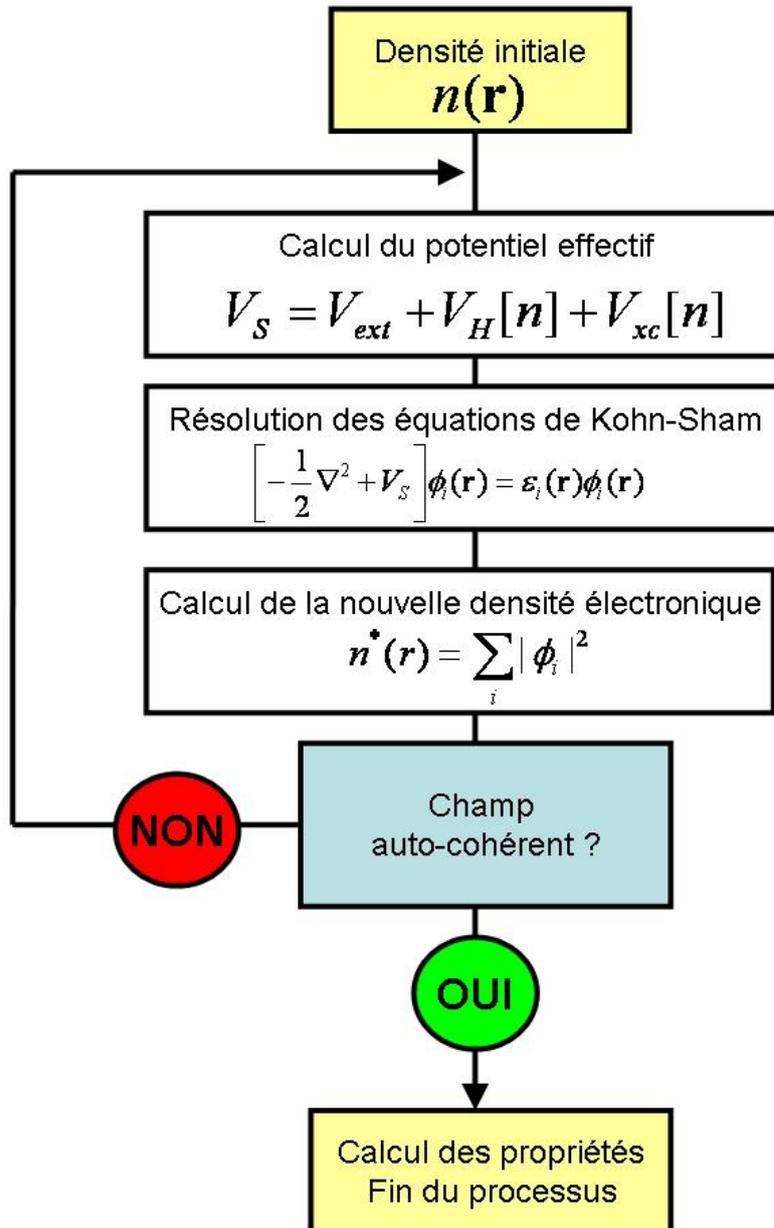
1. (a) Aziz Elkechai, Abdou Boucekkine,* Lotfi Belkhiri, MHand Amarouche, Caroline Clappe, Didier Hauchard and Michel Ephritikhine, *Dalton Trans.*, 2009, **10**, 2843-2849. (b) Aziz Elkechai, Samir Meskaldji, Abdou Boucekkine*, Lotfi Belkhiri, Delphine Bouchet, Mohand Amarouche, Caroline Clappe, Didier Hauchard, Michel Ephritikhine., *Teochem*, 2010, **954**, 115, 123. (c) Aziz Elkechai, AbdouBoucekkine*, LotfiBelkhiri, DidierHauchard, CarolineClappe, Michel Ephritikhine, *Comptes Rendus de Chimie*, 2010, **10**, 869-878.
2. Robert K. Thomson, Christopher R. Graves, Brain L. Scott and Jacqueline L. Kiplinger*, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 6826-6831.
3. “ Most Cited Journal Articles 2004 – Chemistry – CAS Science Spotlight ”
www.cas.org/spotlight/bchem04/bchem04.html
4. C. Chang, M. Plissier., Durand, *Phys, Scr.*, **1986**, 34, 394.
5. (a) A. D. Becke, *Phys. Rev.*, **1988**, A38, 3098. (b) J. P. Perdew, *Phys. Rev.*, **1986**, B33, 8822. (c) erratum J. P. Perdew, *phys. Rev.*, **1986**, B33, 70,46.
6. ADF2010.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>
7. R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*,**1955**, 23, 1833.
8. R.F. Nalewajski, J. Mrozek, *Int. J. Quantum Chem.*, **1994**, 51, 187.
9. D. Rabonovich, S. G. Bott, J.B. Nielsen, K.D. Abney, *Inorg. Chem.Acta*, **1998**, 274, 232.
10. E. Barnea, T. Andea, M. Kapon, J.C. Berthet, M. Ephritikhine, M.S. Eisen, *J. AM.Chem. SOC.*, **2004**, 126, 10860.
11. P. Hohenberg, W. Kohn, *phys, Rev.*, 3B136, **1964**.
12. E. J. Baerends et O. V. Gritsenko. *J. Phys. Chem.*, **1997**, 101, 5383.
13. (a) A. Klamt, G. Schürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1993**, 2, 799; (b) A. Klamt, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 2224; (c) A. Klamt, V. Jones, *J. Chem. Phys.*, **1996**, 105, 9972; (d) A. Klamt, V. Jones, T. Bürger, J.C. Lohrenz, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, 102 5074; (e) B. Delley, *Mol. Simul.*, **2006**, 32, 117; (f) A. Klamt, COSMO-RS “*From Quantum Chemistry to Fluid Phase*” Thermodynamics and Drug Design, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, **2005**, ISBN 0-444-51994-7.
14. <http://www.ccdc.cam.ac.uk/mercury/>
15. <http://www.cscs.ch/molekel>
16. <http://www.cambridgesoft.com>
17. Aziz. El Kechai, Thèse de Doctorat en Physique Chimie, université UMMTO, **2010**.

Annexe 1 : Exemple de fichier de données « input » du programme de calcul ADF

(il s'agit d'un calcul d'optimisation de géométrie sur le complexe neutre de Cp*₂UF₂py au niveau théorique DFT/ZORA/BP86/TZP)

```
Occupations smearq=0.001
TITLE Cp2UF2py4_tzp
ATOMS
1 U 17.115744000000 3.360116000000 0.737185000000
2 F 17.600597000000 5.425892000000 0.555654000000
3 N 19.458014000000 3.418518000000 -0.360608000000
.....
64 H 16.702062000000 6.270007000000 4.458472000000
END
CHARGE 0 2
UNRESTRICTED
XC
GGA Becke Perdew
END
RELATIVISTIC Scalar ZORA
GEOMETRY
smooth aggressive
optim Cartesian
iterations 300
END
SAVE TAPE21 TAPE13
SCF
iterations 500
converge 1.0e-6 1.0e-3
mixing 0.05
lshift 0.018Occupations smearq=0.001
TITLE Cp2UF2py4_tzp
ATOMS
1 U 17.115744000000 3.360116000000 0.737185000000
2 F 17.600597000000 5.425892000000 0.555654000000
.....
62 63 H 15.411751000000 6.015836000000 3.268716000000
64 H 16.702062000000 6.270007000000 4.458472000000
END
GUESS
1 1 18 1.0
2 1 2 1.0
.....
63 62 63 1.0
64 62 64 1.0
END
CHARGE 0 2
UNRESTRICTED
XC
GGA Becke Perdew
END
RELATIVISTIC Scalar ZORA
GEOMETRY
smooth aggressive
optim Cartesian
iterations 300
END
SAVE TAPE21 TAPE13
SCF
iterations 500
converge 1.0e-6 1.0e-3
mixing 0.05
lshift 0.018
END
INTEGRATION 6 6 6
NOPRINT LOGFILE
Fragments
H t21.H
U t21.U
N t21.N
F t21.F
C t21.C
End
end input
END
INTEGRATION 6 6 6
NOPRINT LOGFILE
Fragments
H t21.H
U t21.U
N t21.N
F t21.F
C t21.C
End
end input
```

Annexe 2 : Résolution des équations KS par la méthode SCF



Annexe 3 : Diagramme des OMF de l'espèce anionique

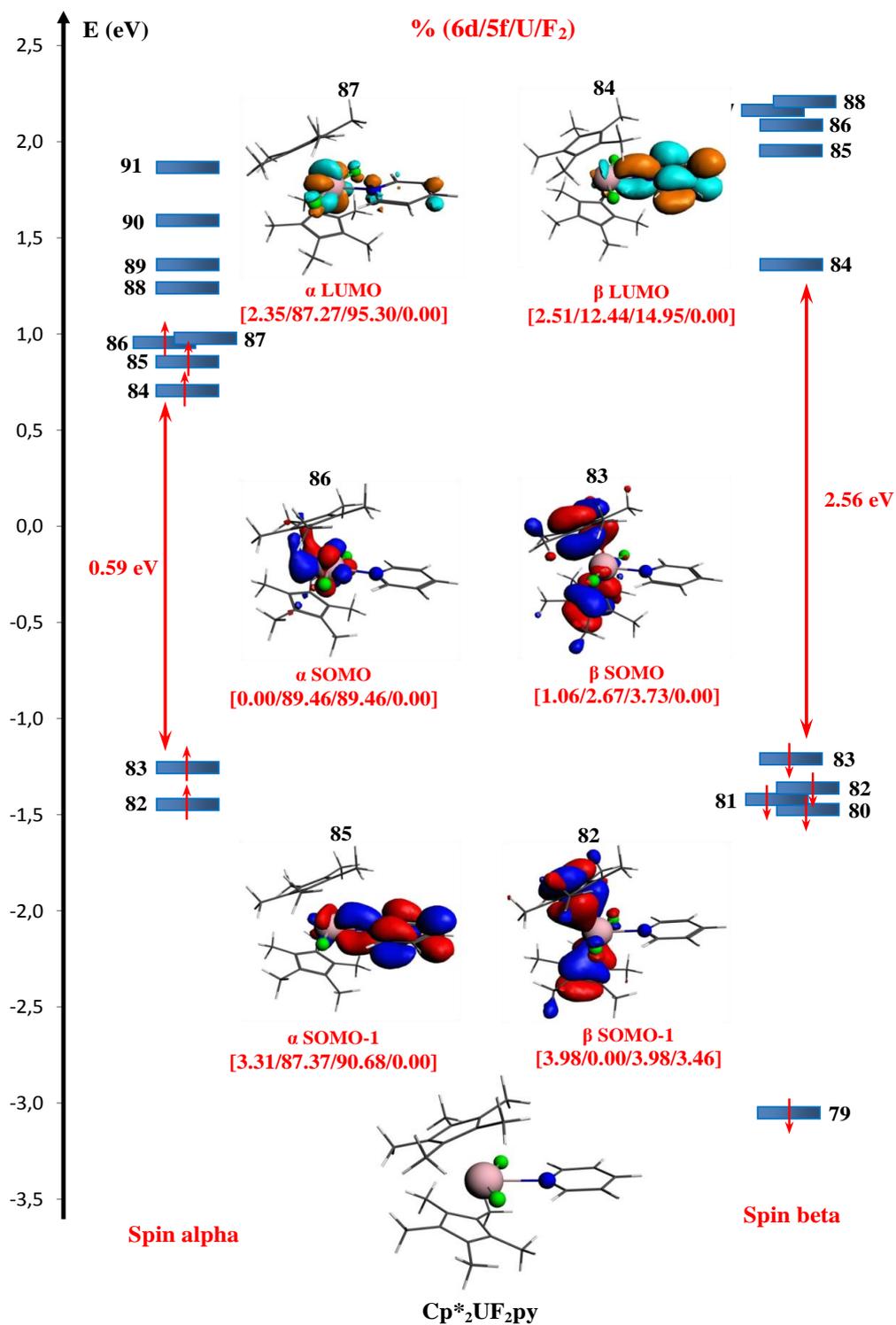


Figure 8: Diagramme des OM frontières de Cp*₂UF₂py (anion) en phase gazeuse

Annexe 3 (suite) : Diagramme des OMF de l'espèce cationique

% (6d/5f/U/F₂)

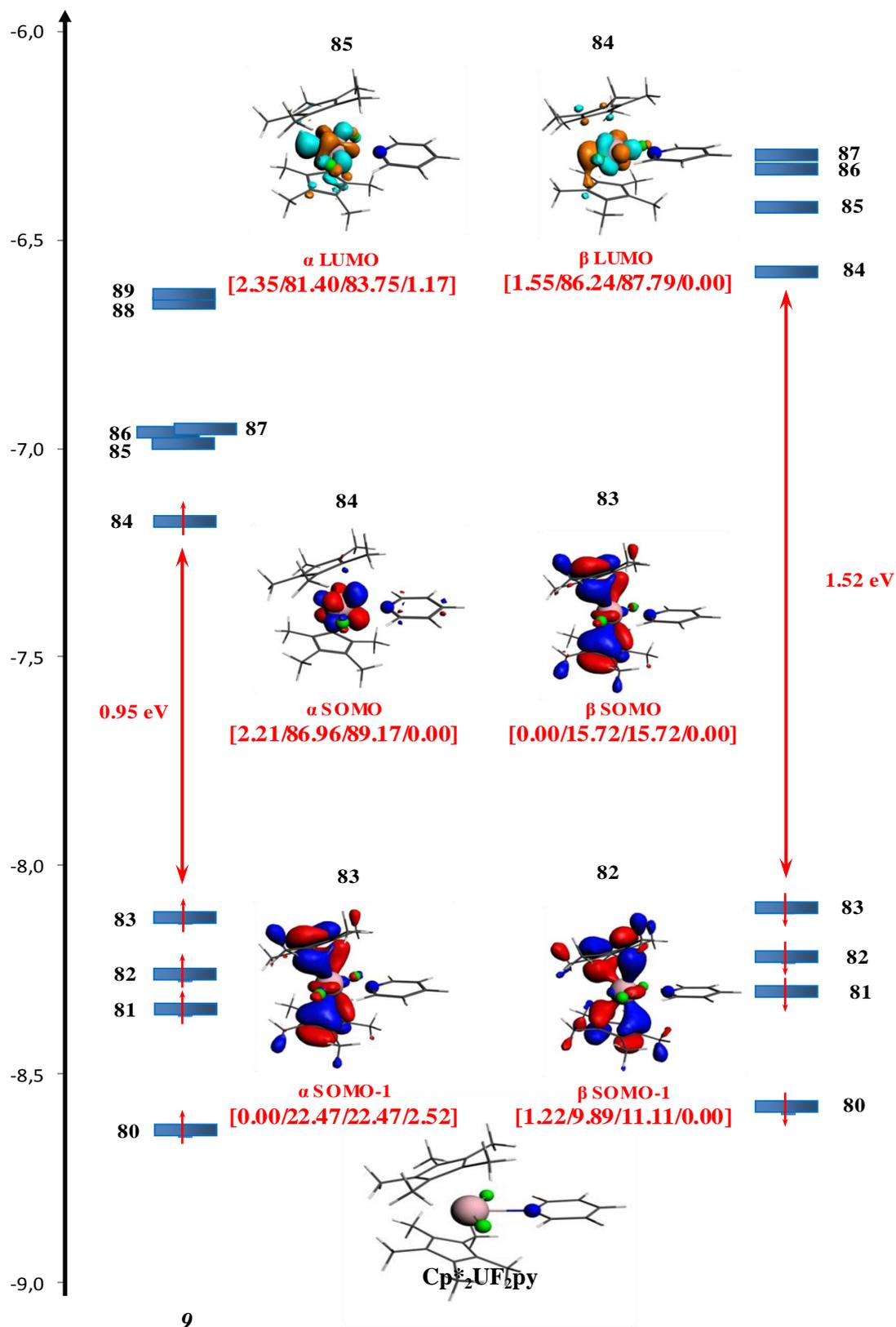


Figure.. : Diagramme des OM frontières de $Cp^*_2UF_2py$ (cation) en phase gazeuse

Etude DFT relativiste des propriétés structurales et électroniques du complexe organométallique bi-fluoré de l'uranium $\text{Cp}^*_2\text{UF}_2(\text{NC}_5\text{H}_5)$.

L'objectif principal de ce travail est d'accéder aux propriétés structurales et électroniques de différentes espèces du complexe organométallique bi-fluoré de l'uranium $\text{Cp}^*_2\text{UF}_2(\text{NC}_5\text{H}_5)$ et de prospector son comportement redox à travers la détermination de l'affinité électronique des systèmes U(IV)/U(III) et U(IV)/U(V) lors des processus d'oxydo-réduction. La nature des liaisons actinide-ligand, le rôle des orbitales *5f* dans les liaisons chimiques restent des aspects importants dans la compréhension des propriétés structurales et électroniques de ces complexes. Les contraintes de toxicité, de radioactivité et de rareté fréquentes dans le domaine de la chimie des actinides rendent ces études théoriques tout à fait indispensables.

La méthode de chimie quantique utilisée, DFT/ZORA/BP86 couplée à l'approche COSMO pour modéliser la solvation, s'est avérée performante et fiable dans la prédiction des géométries moléculaires et du comportement redox du complexe organouranium. Un très bon accord a été effectivement obtenu entre les paramètres géométriques calculés et les données expérimentales issues de la diffraction RX.

Les investigations mettent en évidence l'importance du couplage spin-orbite et de l'effet du solvant afin de réaliser un si bon accord entre la théorie et l'expérience. Les différentes analyses menées ont permis de mieux comprendre la nature des liaisons métal-ligands et le rôle des orbitales *5f* de l'uranium ; on a pu aussi estimer la capacité de ce complexe à subir des processus de réduction (U(III) facilement accessible) et d'oxydation (U(V) très peu stable).

A relativistic DFT Study of the structural and electronic properties of the organometallic di-fluorinated uranium complex $\text{Cp}^*_2\text{UF}_2(\text{NC}_5\text{H}_5)$.

The aim of this work is to reach the structural and electronic properties of various species of the di-fluorinated organometallic uranium complex and to prospect its redox behavior through the determination of the electron affinity of the U(IV)/U(III) and U(IV)/U(V) systems during the redox process. The nature of the actinide-ligand bonds and the role of *the 5f* orbitals in the chemical bonds remain significant aspects in the comprehension of the structural and electronic properties of this complex. The constraints of toxicity, radioactivity and scarcity, frequent in the field of the actinide chemistry make these theoretical studies completely essential.

The quantum chemistry method used, i.e. DFT/ZORA/BP86 coupled with the COSMO approach for taking the solvation effects, proved to be powerful and reliable in the prediction of the molecular geometries and the redox behavior of the organouranium complex. A very good agreement was actually obtained between the calculated geometrical parameters and the experimental data resulting from diffraction X-ray.

The investigations highlight the importance of the spin-orbit coupling and the effect of solvent in order to reach a so good agreement between the theory and the experiment. The various analyses carried out permit to better understand the nature of the metal-ligands bonds and the role of the uranium *5f* orbitals ; one also could estimate the capacity of this complex to undergo processes of reduction (easily accessible U(III)) and of oxidation (U(V) far from stable).