



UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

LABORATOIRE DE PHYSIQUE ET CHIMIE QUANTIQUE

Rapport de Stage

MASTER DE PHYSIQUE

Présenté par

M^{me} DJEMAÏ Khoukha

sur le sujet intitulé :

« Etude DFT relativiste de la structure électronique et du comportement redox de complexes organométalliques de l'uranium »

Travail soutenu le 11 Juillet 2016 devant le jury suivant :

Pr. BENAKKI Mouloud

Président

Dr. EL KECHAI Aziz

Rapporteur

Dr. MEGCHICHE El Hocine

Examineur

Année universitaire: 2015 / 2016

Etude théorique du comportement redox des complexes biscyclopentadiényles de l'uranium $Cp^*_2U(Me)_2$, $(tmp)_2U(Me)_2$ et $(tmp)_2U(BH_4)_2$: Apport de la DFT relativiste

L'objectif principal de ce travail est d'accéder aux propriétés structurales et électroniques de différentes espèces des complexes organométalliques biscyclopentadiényles de l'uranium (IV) $Cp^*_2U(Me)_2$, $(tmp)_2U(Me)_2$ et $(tmp)_2U(BH_4)_2$; il s'agit ensuite de procéder à l'investigation de leur comportement redox à travers la détermination de l'affinité électronique et de l'énergie d'ionisation des systèmes U(IV)/U(III) et U(IV)/U(V) lors des processus d'oxydoréduction.

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.

Pour cette étude, on mettra en œuvre la théorie de la fonctionnelle de la densité relativiste, DFT/ZORA/BP86 couplée au modèle COSMO pour modéliser la solvation.

Un très bon accord a été effectivement obtenu entre les paramètres géométriques calculés et les données expérimentales issues de la diffraction RX; lors du processus de réduction, on obtient une très bonne corrélation entre les EA et les potentiels de réduction expérimentaux.

Cette étude a mis en évidence l'importance du couplage spin-orbite et de l'effet du solvant pour parvenir à cet accord théorie-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.

Theoretical study of redox behavior of the biscyclopentadienyl uranium complexes $Cp^*_2U(Me)_2$, $(tmp)_2U(Me)_2$ and $(tmp)_2U(BH_4)_2$: Contribution of the relativistic DFT

The principal aim of this work is to reach the structural and electronic properties of various species of the organometallic biscyclopentadienyl uranium(IV) complexes $Cp^*_2U(Me)_2$, $(tmp)_2U(Me)_2$ and $(tmp)_2U(BH_4)_2$; then, we carried out the investigation of their behavior redox through the determination of electron affinity (EA) and ionization energy of the U(IV)/U(III) and U(IV)/U(V) systems during the redox processes.

The nature of the actinide-ligand bonds, the rôle of *the metal 5f* orbital in the chemical bonds remain significant aspects in the comprehension of the structural and electronic properties of these complexes.

The constraints of toxicity, radioactivity and scarcity frequent in the field of the actinide chemistry make these theoretical studies completely essential.

For this study, we use relativistic density functional theory, DFT/ZORA/BP86 coupled with COSMO model for solvation.

A very good agreement was obtained between the calculated geometrical parameters and the experimental data resulting from diffraction X-ray; during the reduction process, one obtains a very good correlation between the EA and the experimental reduction potentials.

This study highlighted the importance of the spin-orbit coupling and the solvent effect to obtain this theory-experiment agreement.

The various analyses carried out permit us to better understand the nature of the metal-ligands bonds and the role of $5f$ uranium orbital.

Dédicaces et Remerciements

Je dédie ce modeste travail à ma grande et petite famille en particulier mon mari, à mes camarades du Master et mes amis(es).

Je remercie mon promoteur Monsieur ELKECHAI Aziz, enseignant à l'université Mouloud MAMMARI de Tizi-Ouzou dans le grade de Maître de conférences classe A, pour son encadrement exceptionnel et pour les efforts considérables qu'il a déployé pour mener à bien ce travail.

Je remercie Mademoiselle KIAS Farida, doctorante, pour son aide précieuse qu'elle m'a apporté à chaque fois que je la sollicitais.

Je remercie le directeur du laboratoire LPCQ Monsieur BOUZAR Hamid pour son sens des responsabilités et son sérieux.

Je remercie tous les enseignants du Master de nous avoir donné une formation de qualité.

En fin je remercie les membres de jury qui nous font l'honneur d'examiner ce mémoire.

Sommaire

I. Introduction	2
II. Etat de la question	4
III. Méthode quantique utilisée	5
III.1. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	5
III.2. Effets relativistes	7
III.3. Logiciels de calculs utilisés	7
IV. Comportement redox	8
V. Résultats et discussion	9
V.1. Propriétés structurales des complexes de l'Uranium tmp_2UR_2 et Cp^*_2UR_2	9
V.2. Propriétés électroniques des composés $\text{tmp}_2\text{U}(\text{BH}_4)_2$, $\text{tmp}_2\text{U}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Cp}^*_2\text{U}(\text{CH}_3)_2$ et $\text{Cp}^*_2\text{U}(\text{BH}_4)_2$	12
V.2.1. Aspect énergétique	12
V.2.1.1. Energie Totale de Liaison (TBE)	12
V.2.1.2. Affinité électronique (EA)	13
V.2.1.3. Corrélation avec l'expérience	14
V.2.1.4. Energie d'ionisation (IE) :	15
V.2.2. Analyses réalisées	16
V.2.2.1. Analyse orbitale	16
V.2.2.2. Analyse des populations de Mulliken	20
V.2.2.3. Analyse des charges de Hirshfeld	20
V.2.2.4. Variation de la charge de l'Uranium lors de la réduction (passage neutre/anion)	21
V.2.2.5. Analyse des ordres de liaisons de Nalewajski-Mrozek	22
VI. Conclusion	24
Références bibliographiques	26
Annexe 1 : Exemple de fichier de données "input "utilisé dans ADF	27
Annexe 2 : Résolution des équations SCF	28
Annexe 3 : Diagramme d'interaction complet du complexe $\text{tmp}_2\text{U}(\text{CH}_3)_2$	29

I. Introduction:

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'. Les orbitales 5f du centre actinide et l'importance des effets relativistes sont certainement à l'origine de leur existence.

La chimie de coordination des actinides, bien que moins développée que celle des métaux de transition, est bien unique. Ainsi, il est démontré que, du fait du comportement intermédiaire des orbitales 5f (entre les 3d délocalisées et les 4f localisées), la présence de liaisons à caractère covalent n'est pas à exclure entre l'actinide et le ligand. A l'inverse, la famille des lanthanides, souvent présentée comme analogue car elle comporte également des orbitales de valence f, ne présente qu'un seul degré d'oxydation le plus stable (+3 en l'occurrence) et à quelques exceptions près) et des interactions cation-ligand essentiellement à caractère ionique.

La chimie organo-actinide, comparativement à celle des éléments d, pose encore de nombreuses questions : la nature précise des liaisons actinide-ligand, le rôle que peuvent jouer 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 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, dans une première étape, à l'étude théorique des propriétés structurales et électroniques des complexes organométalliques bis-cyclopentadiényles $Cp^*_2UR_2$ et bis-tétraméthylphospholyles $(tmp)_2UR_2$ de l'uranium (IV) avec $R = Me (= CH_3)$ ou BH_4 , où Cp^* est le ligand pentaméthylcyclopentadiényle ($C_5(CH_3)_5=C_5Me_5$) et tmp le ligand tétraméthylphospholyle (C_4Me_4P). Ensuite, on effectuera une investigation du comportement redox de ces complexes en phase gazeuse et dans le solvant (THF ou tétrahydrofurane en l'occurrence) ; il s'agira de déterminer, pour les composés étudiés, deux grandeurs énergétiques

très importantes en oxydoréduction, à savoir l'affinité électronique EA et l'énergie d'ionisation IE.

Dans cette étude, nous mettrons en œuvre la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans sa formulation relativiste pour prendre en charge les effets relativistes qui sont très importants dans les complexes comportant les éléments lourds tels que l'uranium. 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 (Amsterdam Density Functional) qui est bien adapté à l'étude de tels systèmes organo-actinides.

La fonctionnelle d'échange-corrélation que nous avons choisi est celle de Becke-Perdew (BP86) et les effets relativistes étant pris en compte dans le cadre de l'Approximation Régulière d'Ordre Zéro (ZORA). La méthode de calcul retenue ZORA/TZP/BP86 s'est révélée performante, dans la prédiction des géométries moléculaires en accord avec les données des structures expérimentales disponibles.

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) 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 des complexes organométalliques bis-cyclopentadiényles $Cp^*_2UR_2$ et bis-tétraméthylphospholyles $(tmp)_2UR_2$ de l'uranium (IV) avec $R=Me$ ($= CH_3$) ou le borohydrure ($= BH_4$) Il s'agira de déterminer les géométries moléculaires de ces composés et de prospector quelques propriétés électroniques ; en particulier, le comportement redox de ces complexes sera exploré, notamment à travers la détermination des affinités électroniques EA des systèmes U(IV)/U(III) lors du processus de réduction et des énergies d'ionisation des systèmes U(IV)/U(V) lors du processus d'oxydation.

Pour décrire la nature des différentes interactions entre 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 orbitalaire, analyse des populations de Mulliken (MPA), analyse des charges de Hirshfeld et analyse des ordres des liaisons de Nalewajski-Mrozek (NMBO).

II. Etat de la question :

Beaucoup de structures cristallines de complexes biscyclopentadiényles d'actinides ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{)}_2\text{AnX}_2$ 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 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{)}_2\text{MX}_2$, et une symétrie cristalline $mm2$, comme le montrent les structures moléculaires des composés de thorium **1** = ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{)}_2\text{ThI}_2$ et d'uranium **2** = ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{)}_2\text{UMe}_2$ représentées sur la figure 1.

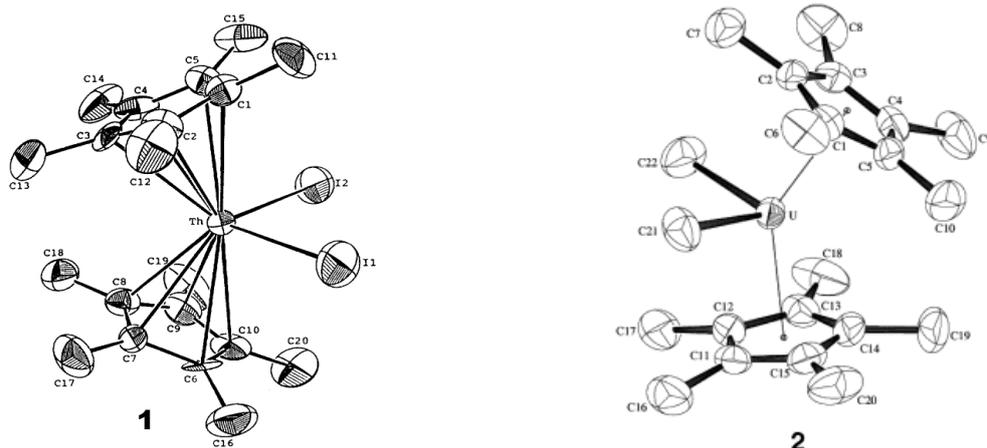


Figure 1. Structure moléculaire de $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{)}_2\text{ThI}_2$ [1] et ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{)}_2\text{UMe}_2$ [2] déterminées par diffraction RX

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 Clappe et Hauchard [3] sur une grande variété de complexes biscyclopentadiényles et d'autres plus récentes entreprises par l'équipe de J.L. Kiplinger [4] 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.

Dans la continuité des travaux effectués par le groupe de chimie théorique du LPCQ, nous avons jugé intéressant de procéder à une étude théorique des propriétés structurales et électroniques d'une série de composés biscyclopentadiényles et borohydres, 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 ces complexes de l'uranium IV dans le but d'orienter les expérimentateurs sur la possibilité de synthétiser les espèces réduites et oxydées (autrement dit, savoir si les processus redox impliquant les états d'oxydation III, IV et V sont relativement faciles et accessibles). Il s'agit également 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 ces structures moléculaires. Des analyses supplémentaires (orbitale, MPA, HA et NMBO) compléteront ce travail.

III. Méthode quantique utilisée

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

La théorie de la fonctionnelle de la densité (dont l'acronyme est DFT) est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi [5,6]. L'idée fondamentale est de chercher à formuler l'énergie exacte de l'état fondamental d'un système moléculaire comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ [7]. Nous rappelons que ce système moléculaire est composé de N électrons, à la position r_i soumis au potentiel externe V_{ext} exercés par les noyaux de charge Z_I à la position R_I . Dans un souci de simplicité, nous considérons un système moléculaire dont l'état fondamental est non-dégénéré. La densité électronique ρ de l'état fondamental est une fonctionnelle du potentiel extérieur V_{ext} . Hohenberg et Kohn [8] ont démontré par l'absurde que la réciproque est également vraie en 1964 : le potentiel externe $V_{ext}(r)$ est, à une constante près, une fonctionnelle unique de $\rho(r)$. Cette relation biunivoque entre densité ρ de l'état fondamental et potentiel extérieur V_{ext} est le fondement du premier théorème énoncé par Hohenberg et Kohn :

- **Premier théorème de Hohenberg et Kohn :**

Le potentiel externe $V_{ext}(r)$ est, à une constante près, une fonctionnelle de $\rho(r)$; par conséquent, comme $V_{ext}(r)$ définit l'Hamiltonien du système, l'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de $\rho(r)$. D'après le premier théorème, il existe une et une seule fonctionnelle de la densité donnant l'énergie de l'état fondamental d'un système à N électrons. Le second théorème assure que cette fonctionnelle obéit au principe variationnel :

- **Second théorème de Hohenberg et Kohn:**

La fonctionnelle de ρ qui donne l'énergie de l'état fondamental d'un système à N électrons n'atteint son minimum que pour la densité électronique exacte, correspondant à cet état.

Le problème majeur de la DFT est que l'expression de cette fonctionnelle reste inconnue. Abordons maintenant l'approche de Kohn et Sham [9] pour obtenir E .

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

avec T l'énergie cinétique, E_{en} l'énergie d'interaction électron-noyau, E_{ee} , l'énergie d'interaction électron-électron. Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, l'énergie d'interaction noyau-noyau E_{nn} est une constante. Nous ne la considérons plus par la suite. De plus, E_{ee} peut s'écrire comme la somme d'un terme de Coulomb J et un terme d'échange K . L'équation 1.1 s'écrit alors :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

- **Les fonctionnelles utilisées :**

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

Dans l'approximation de la densité locale (LDA pour Local Density Approximation), la densité est localement traitée comme un gaz d'électrons homogène [10], c'est à dire variant peu localement. Même en introduisant la densité de spin (LSDA pour Local Spin Density Localisation), ce type d'approximation conduit généralement à des erreurs supérieures à l'énergie de corrélation.

- Les méthodes du gradient corrigé

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

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

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

III.2. Effets relativistes

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

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

On peut négliger cet effet pour beaucoup d'atomes, mais lorsque la charge nucléaire devient grande, la vitesse des électrons devient assez élevée (proche de celle de la lumière), l'approximation non-relativiste cesse d'être valable. La masse relativiste d'un électron de l'hydrogène est 1.000027 fois la masse de l'électron au repos. En plus de l'effet sur la masse de l'électron, une vitesse élevée pour une particule chargée induit un moment orbitalaire grand, donc un champ magnétique non négligeable. Son interaction avec le moment magnétique de spin des électrons a une rupture des niveaux d'énergie dégénérés. On parle du couplage spin-orbite.

III.3. Logiciels de calculs utilisés.

- **Amsterdam Density Functional (ADF 2014)**

Le logiciel ADF (Amsterdam Density Functional), développé par le groupe de EJ Bearends d'Amsterdam, est l'un des logiciels les plus performants pour les calculs de chimie quantique ; ce programme, basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), permet d'étudier des molécules en phase gazeuse ou en solution et de comprendre et prédire la structure électronique et la réactivité des complexes moléculaires. Les éléments lourds et les métaux de transitions sont correctement modélisés avec l'approche ZORA relativiste [11], technique fiable implémentée dans le logiciel ADF.

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

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

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

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

- **ADF-GUI**

Le logiciel ADF-GUI nous permet de visualiser et de dessiner les orbitales moléculaires à partir du fichier T21 généré à la fin du calcul par ADF.

- **MOLEKEL**

MOLEKEL [12] nous permet de visualiser les molécules afin de mesurer les paramètres géométriques (les distances entre atomes, les angles...), les charges portées par les atomes, ainsi que le moment dipolaire de la molécule.

IV. Comportement redox

Dans ce travail, le comportement redox de plusieurs familles de complexes organométalliques de l'uranium a fait l'objet d'un examen particulier et détaillé ; il s'agit d'une question très importante pour les expérimentateurs, notamment ceux confrontés au problème de retraitement des déchets radioactifs. C'est ainsi que l'affinité électronique (EA) et l'énergie d'ionisation (IE) de plusieurs séries de complexes de l'uranium (IV) ont été évaluées ; l'influence des différents groupements substituant portés par les ligands a été étudiée.

On rappelle que l'affinité électronique adiabatique (notée EA) est la différence d'énergie entre une espèce neutre et son ion négatif, est une propriété importante des atomes et molécules :

$$EA(A) = E_{tot}(A_{optimisé}) - E_{tot}(A^{-}_{optimisé})$$

C'est cette dernière relation qui a été utilisée dans la détermination de l'affinité électronique théorique des différents complexes organométalliques de l'uranium (méthode dite « ΔE »). L'énergie d'ionisation, qui est traitée dans le processus d'oxydation, est définie de façon similaire, à savoir qu'elle représente la différence d'énergie entre l'espèce moléculaire neutre et l'espèce cationique, calculées dans leurs géométries optimisées :

$$IE(A) = E_{tot}(A_{optimisé}) - E_{tot}(A^{+}_{optimisé})$$

Le logiciel de calcul utilisé ADF 2014, ne donnant que les énergies totales de liaison (*TBE*) au lieu des énergies totales E_{tot} , les 2 quantités énergétiques définies plus haut sont alors données par :

$$EA(A) = TBE(A_{optimisé}) - TBE(A^{-}_{optimisé})$$

$$IE(A) = TBE(A_{optimisé}) - TBE(A^{+}_{optimisé})$$

Les ions négatifs ou anions, résultent de molécules neutres (parfois des radicaux) par capture d'un électron. L'importance et l'utilité des EA et des IE s'étendent bien au-delà du régime de la chimie ionique en phase gazeuse. En effet, il existe divers domaines de chimie pure, de science des matériaux et de chimie de l'environnement où les propriétés des ions (négatifs et positifs) et radicaux sont importantes.

En outre, les stabilités des radicaux libres et des ions sont de grande importance dans la détermination des chemins de réactions biologiques pour le transfert électronique, la photosynthèse et la phosphorylation oxydante.

La mesure expérimentale et/ou la détermination théorique de ces quantités énergétiques est une question importante. Il a été montré, dans un article paru en 2002 [13], que les techniques photoélectriques sont couramment les plus précises et les plus fiables des méthodes expérimentales pour la mesure des affinités électroniques et des énergies d'ionisation, et que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est peut-être la seule méthode théorique, largement applicable et facile d'emploi en usage actuellement, qui réalise notamment une précision satisfaisante (à 0.2 eV) dans la prédiction des EA pour les gros systèmes (plus de 50 atomes).

V. Résultats et discussion

V.1. Propriétés structurales des complexes de l'Uranium tmp_2UR_2 et $Cp^*_2UR_2$

• Optimisation des géométries moléculaires:

On a optimisé les géométries des trois complexes étudiés dans les trois formes anionique, neutre et cationique en utilisant la base d'orbitales double zêta avec une fonction de polarisation restreinte (DZP). Pour lever le problème du fractionnement des électrons des différents niveaux d'énergies rencontré lors des calculs DZP, on utilise une base étendue, la triple zêta avec le formalisme 'spin non restreint' (unrestricted spin) TZP en utilisant la géométrie trouvée dans la première base DZP. Ensuite, on procède à un calcul single point (SP) pour prendre en compte la contribution du couplage spin-orbite; ce calcul, qui nécessite l'utilisation de la commande "relativistic Spin-orbit" consiste à déterminer l'énergie totale de liaison avec la correction apportée par le couplage spin-orbite (SO) [14,15].

Toute cette procédure est faite aussi bien pour les molécules isolées (en phase gazeuse) que pour les molécules solvatées (dans le solvant qui est le tétrahydrofurane dans notre cas) en utilisant le modèle COSMO [16] qui est implémenté dans le logiciel de calcul ADF2014.

Les principaux paramètres géométriques des formes anionique, neutre et cationique des complexes étudiés, à savoir les distances interatomiques exprimées en Angströms (Å) et les angles en degrés (°), calculés en phase gazeuse (en noir), dans le solvant (entre parenthèses en rouge) et les données expérimentales (entre crochets en bleu).

Tableau 1. Paramètres géométriques (distances en Å et angles en °) des complexes étudiés en phase gazeuse (en noir), dans le solvant (entre parenthèses et en rouge) et les données expérimentales (entre crochets en bleu).

Ct = tmp, Cp* et X= BH₄, CH₃

ParamètresGTZP STZP	tmp ₂ U(BH ₄) ₂	tmp ₂ U(CH ₃) ₂	Cp ₂ *U(CH ₃) ₂	Cp ₂ *U(BH ₄) ₂
<U-Ct>	2.569/ 2.538 /2.516 (2.569 / 2.538 / 2.512) [2.569]	2.555 /2.537 /2.513 (2.547 / 2.532 / 2.509)	2.517 /2.504 /2.459 (2.504 / 2.497 / 2.452) [2.459]	[2.459]
<U-P>	2.751/2.914/2.660 (2.759 / 2.914 / 2.867) [2.964]	2.981/2.932/2.863 (2.970 / 2.929 / 2.863)	/	/
<U-X >	2.590/2.520/2.459 (2.591 / 2.516 / 2.461) [2.590]	2.490/2.396/2.321 (2.497 / 2.402 / 2.319)	2.533/2.423 /2.343 (2.540 /2.431 / 2.346) [2.433]	[2.508]
<U-C >< Ct >	2.976 /2854/2.842 (2.643 / 2.854 / 2.816) [2.876]	2.856/2.859/2.840 (2.849 / 2.843 / 2.840)	2.795/2.782/2.741 (2.784 / 2.777 / 2.741) [2.736]	[2.739]
<U-H>< Br>	2.398/2.694/2.589 (2.405 / 2.667 / 2.595) [2.748]	/	/	[2.662]
<C-C >	1.420/1.420/ 1.424 (1.420 / 1.419 / 1.424) [1.420]	1.437/1.420/1.428 (1.455 / 1.421 / 1.432)	1.431/1.428/1.430 (1.432 / 1.430 / 1.443) [1.430]	[1.418]
P ₁ -U-P ₂	128.8/127.4/125.9 (126.8 / 127.4 / 125.8) [128.8]	135.9/131.4/126.0 (135.9 / 131.7 / 125.6)	/	/
Ct ₁ -U-Ct ₂	126.5/126.0 /125.7 (125.2/126.0/125.5) [126.8]	134.6/133.6/125.7 (134.3 / 131.3 / 125.3)	135.7/138.6/152.2 (136.3 / 140.0 / 152.6) [140.4]	[119.0]
X ₁ -U- X ₂	99.6 /98.2/96.8 (99.4 / 98.2 / 96.8) [99.6]	95.9/93.5/90.4 (95.2 / 92.4 / 90.2)	95.5/91.2/91.2 (94.1 / 90.2 / 90.7) [94.6]	[89.8]
< P-U-X >	104.3/105.4/106.0 (105.5 / 105.4 / 106.0) [104.0]	102.8/107.7/107.9 (96.4 / 101.4 / 107.9)	/	/
<Ct-U-Br >	107.3/107.2/109.0 (107.2 / 107.5 / 107.6) [106.8]	/	/	[86.0]
< P-U-Ct>	79.9/78.9/79.0 (78.4 / 79.0 / 78.9) [79.9]	83.6/81.4/79.1 (83.2 / 81.6 / 78.9)	/	/

Tout d'abord, la comparaison des paramètres géométriques, obtenus par la méthode DFT/ZORA/DZP et TZP aussi bien en phase gazeuse qu'en solution des espèces 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 effet, les principaux paramètres géométriques calculés par la DFT, à savoir les distances des liaisons entre le métal central et ses proches voisins, présentent des écarts (calculés en pourcentages) entre les valeurs théoriques (DZP, TZP) et la structure X, ne dépassant pas 1% dans le cas des liaisons. Lors du processus de réduction, les distances atomiques entre l'atome central et les atomes des ligands voisins augmentent en passant de l'espèce neutre à celle anionique ; ceci trouve son explication dans l'augmentation du rayon ionique de l'uranium lors du passage de l'U(IV) vers l'U(III); alors que le processus d'oxydation induit le phénomène inverse, à savoir un raccourcissement des distances entre U et ses voisins ; ces variations sont illustrées, par exemple, dans la distance U-Ct₂ (2.579/2.543/2.537) du complexe tmp₂U(BH₄)₂ et l'angle Ct₁-U-Ct₂ (134.6/133.6/125.7) dans le complexe tmp₂U(CH₃)₂.

Les distances trouvées dans les trois formes en phase gazeuse et dans le solvant ne diffèrent pas beaucoup, cela signifie que le solvant affecte légèrement la géométrie optimisée des molécules; on voit ça dans la distance <U-C> tmp₁ (2.864/2.864) du complexe tmp₂U(BH₄)₂ et l'angle P₁-U-P₂ (131.4 /131.7) du complexe tmp₂U(CH₃)₂.

Les géométries optimisées des trois complexes biscyclopentadienyles de l'Uranium (IV) déterminées avec la base TZP sont présentées dans la figure 2 ci-dessous, avec les principaux paramètres géométriques calculés en phase gazeuse et dans le solvant.

Figure 2. Géométries optimisées des complexes étudiés avec les principaux paramètres géométriques calculés en phase gazeuse et dans le solvant au niveau TZP.

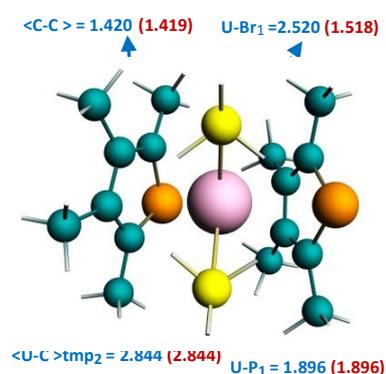


Fig .2.1 tmp₂U(BH₄)₂

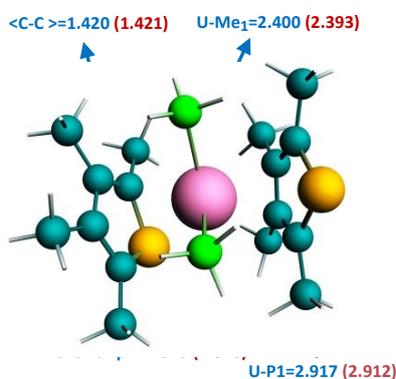


Fig 2.2 tmp₂U(CH₃)₂

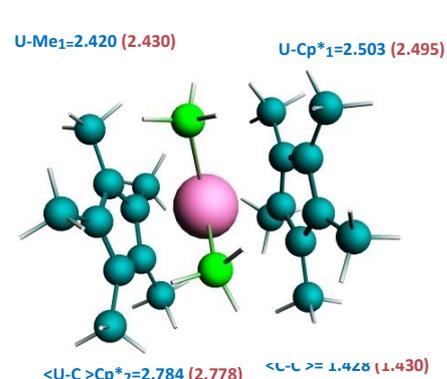


Fig 2.3 Cp₂*U(CH₃)₂

V.2. Propriétés électroniques des composés $\text{tmp}_2\text{U}(\text{BH}_4)_2$, $\text{tmp}_2\text{U}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Cp}^*_2\text{U}(\text{CH}_3)_2$ et $\text{Cp}^*_2\text{U}(\text{BH}_4)_2$:

V.2.1. Aspect énergétique:

V2.1.1. Energie Totale de Liaison (TBE):

Dans le tableau 2 ci-dessous, on donne les énergies totales de liaisons (TBE) des complexes étudiés dans les trois formes anionique, neutre et cationique en utilisant la base d'orbitale double zêta avec une fonction de polarisation (DZP), la triple zêta (TZP) et en tenant compte de l'effet du couplage spin-orbite (SO); les TBE sont calculées en phase gazeuse (en noir) et dans le solvant (entre parenthèses et en rouge); la dernière ligne du tableau présente les TBE du complexe $\text{Cp}^*_2\text{U}(\text{BH}_4)_2$ dans la forme anionique et neutre et en tenant compte de l'effet du couplage spin-orbite en phase gazeuse (en noir) et dans le solvant (entre parenthèses en rouge).

Tableau 2. Energies de liaisons totales (TBE) (eV) des complexes étudiés dans les trois formes (UIII / UIV/ UV) au niveau DZP, TZP et TZP plus de l'effet du couplage spin-orbite (TZP-SO) en phase gazeuse (en noir) et dans le solvant (entre parenthèses en rouge).

Complexes	DZP*	TZP*	SO*
$\text{tmp}_2\text{U}(\text{BH}_4)_2$	-290.280/-288.476/-282.102 (-291.369/-283.591)	-291.412/-289.982/-283.510 (-293.163/-289.755/-284.975)	-293.981/-292.003/-285.859 (-295.606/-292.247/-287.248)
$\text{tmp}_2\text{U}(\text{CH}_3)_2$	-286.151/-284.978/-278.869 /	-287.866/ -286.357/ -280.474 (-289.304/-286.585/-281.941)	-290.333/-288.784/-282.702 (-291.984/-289.070/-284.289)
$\text{Cp}_2\text{sU}(\text{CH}_3)_2$	-333.945/-333.271/-327.156 (-335.880/- 333.178/-328.677)	-335.291/-334.470/-328.773 (-337.009/-334.672/-330.225)	-337.848/-336.742/-331.163 (-339.488/-336.937/-332.553)
$\text{Cp}_2\text{sU}(\text{BH}_4)_2$	/	-339.383/-337.846 (-341.604/-338.493)	-341.711/-340.133 (-343.836/-340.770)

* = (anion / neutre / cation)

D'après le tableau, on voit qu'en tenant compte des valeurs obtenues pour les formes neutres, la stabilité des complexes étudiés augmente suivant l'ordre : $\text{tmp}_2\text{U}(\text{CH}_3)_2 < \text{tmp}_2\text{U}(\text{BH}_4)_2 < \text{Cp}^*_2\text{U}(\text{CH}_3)_2 < \text{Cp}^*_2\text{U}(\text{BH}_4)_2$; ceci est probablement dû à l'influence de deux effets : l'encombrement stérique et le pouvoir électro donneur des ligands aromatiques (Cp^* et tmp) et des co-ligands R (CH_3 et BH_4).

Par ailleurs, le processus de réduction abaisse les TBE rendant les espèces anioniques plus stables que leurs homologues neutres, alors qu'en oxydation on observe l'inverse, les formes cationiques devenant les moins stables.

Dans la base TZP en phase gazeuse et dans le solvant, les TBE diminuent d'environ (1eV); avec la correction apportée par le calcul SO la diminution est de l'ordre de (2 eV) et on peut dire que le solvant abaisse les TBE et stabilise les molécules.

- **Tableau de décomposition de la TBE:**

Afin d'avoir un aperçu sur la stabilité des complexes étudiés et la nature des liaisons entre le métal central et les ligands qui l'entourent, on procède à la décomposition de l'énergie totale de liaison. On présente dans le tableau 3 ci-dessous les différents termes composant la TBE calculée pour tous les complexes (espèce neutre) au niveau BP86/TZP dans le solvant.

Tableau 3. Différents termes composant la TBE calculée pour les complexes étudiés sous forme neutre au niveau BP86/TZP dans le solvant.

complexes	Energies au niveau STZP-Neutre (eV)					
	Répulsion de Pauli	Interaction stérique	Interaction orbitalaire	solvatation	TBE	$\Delta E = E_{(-)} - E_{(+)}$
$\text{tmp}_2\text{U}(\text{BH}_4)_2$	1015.726	801.356	-1090.964	-0.301	-289.755	-289.608
$\text{tmp}_2\text{U}(\text{CH}_3)_2$	993.010	782.718	-1069.083	-0.216	-286.585	-286.365
$\text{Cp}_2^*\text{U}(\text{CH}_3)_2$	1178.387	937.310	-1271.774	-0.349	-334.672	-333.690

On rappelle que l'énergie totale de liaison (TBE) se décompose en trois termes: l' énergie d'interaction stérique, l' énergie d'interaction orbitalaire et le terme correctif dû au solvant; elle s'écrit: $TBE = E_{\text{Stér}} + E_{\text{orb}} + E_{\text{solv}}$

où $E_{\text{stér}} = E_{\text{pau}} + E_{\text{elec}}$ avec E_{pau} représentant le terme de répulsion de Pauli et E_{elec} représente des forces électrostatiques attractives.

E_{orb} représente l'énergie orbitalaire et E_{solv} représente l'énergie apportée par le solvant (le tétrahydrofurane ou THF dans notre cas).

On constate que l'énergie des interactions orbitalaires l'emporte devant l'énergie des interactions stériques conférant ainsi aux liaisons des complexes organométalliques d'actinides un caractère plutôt covalent, à la différence des composés de lanthanides qui présentent des liaisons ioniques.

On passe maintenant à l'étude des réactions d'oxydoréduction de tous les complexes en déterminant l'affinité électronique (EA) des couples UIII/UIV et l'énergie d'ionisation (IE) des couples UIV/UV.

V.2.1.2. Affinité électronique (EA):

L'étude des processus redox nous permet d'accéder à la détermination des affinités électroniques EA et des énergies d'ionisation IE ; on rappelle la définition théorique de ces deux grandeurs :

$$EA = \Delta E = E(\text{neutre}) - E(\text{anion}) \quad \text{et} \quad IE = \Delta E = E(\text{cation}) - E(\text{neutre})$$

Dans le tableau qui suit, on donne les valeurs des EA calculées au niveau de la théorie ZORA/BP86/TZP en phase gazeuse et dans le solvant (THF) avec et sans effets du couplage spin-orbite (SO); dans la dernière colonne, sont donnés les potentiels de réduction expérimental à demi-vague ($E_{1/2}$).

Tableau 4. Affinité électronique (EA) des complexes étudiés avec et sans effet du couplage spin-orbite (TZP-SO) en phase gazeuse (en noir) et dans le solvant (entre parenthèses en rouge) et les potentiels de réduction expérimental à demi-vague ($E_{1/2}$) [17] en (vert):

Complexes	EA (eV)		$E_{1/2}$ (V)
	TZP	TZP-SO	
tmp ₂ U(BH ₄) ₂	1.430 (3.408)	1.978 (3.359)	-1.495
Cp ₂ *U(BH ₄) ₂	1.537 (3.111)	1.578 (3.066)	-1.832
tmp ₂ U(CH ₃) ₂	1.509 (2.719)	1.549 (2.914)	-2.124
Cp ₂ *U(CH ₃) ₂	0.821 (2.337)	1.106 (2.551)	-2.519

On constate que les valeurs des affinités électroniques de tous les complexes sont positives tant pour la phase gazeuse que dans le solvant et en tenant compte de l'effet spin-orbite, l'U(III) étant calculé pour être plus stable que le neutre U(IV); ceci est dû au fait que les énergies des espèces neutres U(IV) sont plus élevées que celles de leurs dérivés anioniques U(III), et la prise en considération du couplage spin-orbite stabilisera encore mieux les complexes U(III). On constate par ailleurs que l'effet du solvant (le tétrahydrofurane THF) est plus important sur les espèces anioniques que sur les neutres, conduisant, par conséquent, à une variation importante des affinités électroniques.

L'effet du solvant sur l'affinité électronique est très important, l'EA augmentant d'environ 2 eV lorsqu'on passe de la phase gazeuse au solvant.

V.2.1.3. Corrélation avec l'expérience:

On voit sur le tableau 4, que EA (tmp₂U(BH₄)₂) > EA (Cp₂*U(BH₄)₂) > EA (tmp₂U(Me)₂) > EA (Cp₂*U(Me)₂); le complexe (tmp₂U(BH₄)₂) s'avère le plus facile à réduire alors que son congénère Cp₂*U(BH₄)₂ est le composé qui accepte difficilement l'apport d'un électron supplémentaire. Les ligands qui sont plus électronégatifs sont électro donneurs (comme Cp* % à tmp et BH₄ % à CH₃) rendant donc le complexe saturé, ce qui abaisse son affinité électronique.

Les ligands qui sont moins électronégatifs, donc électro accepteurs augmentent l'affinité électronique de leurs complexes.

On trouve une très bonne corrélation linéaire entre les affinités électroniques (EA) calculées en phase gazeuse et les potentiels de réduction expérimentaux mesurés par électrochimie ($E_{1/2}$) avec un facteur de corrélation $R^2 = 0.991$, confirmant ainsi la fiabilité de la méthode utilisée (ZORA/ BP86/TZP), (voir figure 3).

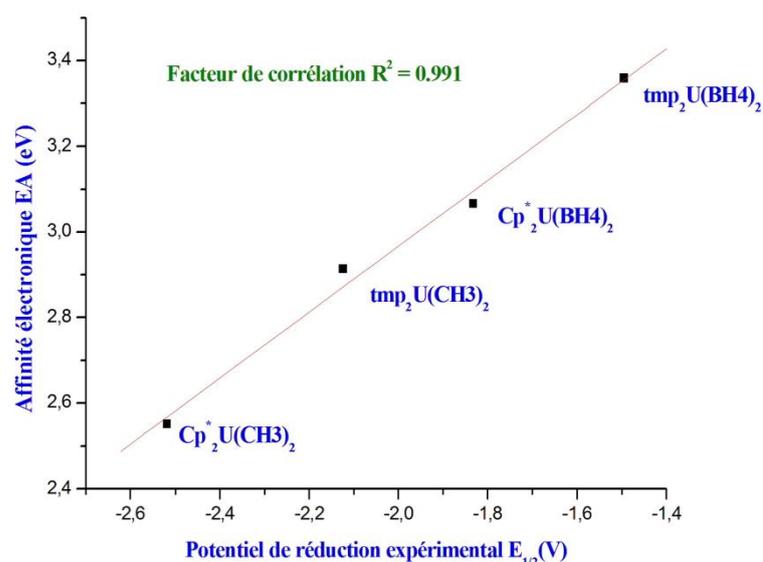


Figure.3 Corrélation entre l'affinité électronique et le potentiel de réduction expérimental au niveau TZP dans le solvant

V.2.1.4. Energie d'ionisation (IE) :

Comme pour l'affinité électronique, la détermination théorique de l'énergie d'ionisation s'obtient à l'aide de la formule : $IE = \Delta E = E(\text{cation}) - E(\text{neutre})$ qui devient :

$$IE = TBE(\text{cation}) - TBE(\text{neutre})$$

les espèces cationiques et neutres étant prises dans leurs géométries optimisées respectives.

Dans le tableau 5 ci-dessous, on donne les valeurs des IE calculées au niveau de théorie ZORA/ BP86/TZP en phase gazeuse et dans le solvant (THF) avec et sans effets du couplage spin-orbite (SO).

Tableau 5. Energies d'ionisation (IE) des complexes étudiés avec et sans effet du couplage spin-orbite (TZP-SO) en phase gazeuse (en noir) et dans le solvant (entre parenthèses en rouge).

Complexes	IE (eV)	
	TZP	TZP SO
tmp ₂ U(BH ₄) ₂	6.472 (4.805)	6.144 (4.999)
tmp ₂ U(CH ₃) ₂	5.883 (4.644)	6.082 (4.781)
Cp ₂ sU(CH ₃) ₂	5.697 (4.447)	5.579 (4.384)

On constate que les valeurs des énergies d'ionisation de tous les complexes sont positives et nettement plus grandes que celles des EA, impliquant donc que les espèces cationiques sont beaucoup moins stables que leurs homologues neutres. A l'opposé des EA, le solvant abaisse sensiblement les valeurs des IE (de l'ordre de 1 eV). Il est à remarquer que les complexes sont classés suivant l'ordre décroissant des IE :

$$IE(\text{tmp}_2\text{U}(\text{BH}_4)_2) > IE(\text{tmp}_2\text{U}(\text{Me})_2) > IE(\text{Cp}_2^*\text{U}(\text{Me})_2)$$

A la différence de la réduction, on ne dispose pas de données expérimentales d'électrochimie sur le processus d'oxydation, qui nous aurait permis d'établir une corrélation similaire à celle obtenue en réduction.

V.2.2. Analyses réalisées :

pour avoir plus de renseignements sur les complexes étudiés, on procède à plusieurs analyses permettant de connaître l'influence des électrons des orbitales 5f du métal central sur ses interactions avec les ligands voisins et d'étudier les principaux transferts de charge se déroulant dans la molécule: l'analyse orbitalaire, l'analyse des populations de Mulliken (MPA) [18], l'analyse des charges de Hirshfeld (HA)[19] et l'analyse des ordres de liaisons de Nalewajski-Mrozek (NMBO)[20].

V.2.2.1. Analyse orbitalaire :

Dans le but d'évaluer le rôle des orbitales 5f dans les interactions entre le métal central et les ligands, on entreprend une analyse orbitalaire des molécules en donnant les énergies totales de liaison (TBE) et les compositions des orbitales frontières (OMF); on s'intéresse notamment à la LUMO qui est la plus basse inoccupée et la SOMO, la plus haute occupée par un seul électron.

Le but de cette analyse est de connaître le rôle des orbitales des atomes particulièrement celles de la couche de valence (5f) afin de déterminer la contribution de l'atome central et des ligands dans les liaisons atome-ligand et pouvoir ensuite parler de la stabilité de ces molécules.

On donne dans le tableau 6 pour la forme neutre, les énergies des orbitales des molécules frontières (OMF) notamment celles de la SOMO (la plus basse occupée par un seul électron) la

SOMO-1 et la LUMO (la plus haute inoccupée) en phase gazeuse (en noir) et dans le solvant (entre parenthèses en rouge) au niveau TZP.

Tableau 6: Energies des orbitales frontières moléculaires (OMF) des complexes de l'UIV en phase gazeuse (en noir) et dans le solvant (entre parenthèses en rouge).

COMPLEXES	TZP-Neutre (eV)			
	SOMO-1	SOMO	LUMO	Gap Somo-Lumo
tmp ₂ U(BH ₄) ₂	-4.086 (-4.322)	-4.048 (-4.289)	-3.409 (-3.571)	0.361 (0.718)
tmp ₂ U(CH ₃) ₂	-4.084 (-4.035)	-4.049 (-4.016)	-3.122 (-3.059)	0.927 (0.957)
Cp ₂ *U(CH ₃) ₂	-3.112 (-3.282)	-3.003 (-3.170)	-2.879 (-3.024)	0.124 (0.146)

On constate qu'en phase gazeuse et dans le solvant les gap SOMO-LUMO des trois complexes sont classés dans l'ordre suivant: (tmp₂U(Me)₂) > (tmp₂U(BH₄)₂) > (Cp₂*U(Me)₂) on conclut que (tmp₂U(Me)₂) est le complexe le plus stable.

On voit aussi que le solvant abaisse les énergies d'où son effet stabilisateur.

Dans la figure 2 ci-dessous on illustre les orbitales frontières des molécules (LUMO, SOMO, SOMO-1) des complexes tmp₂U(BH₄)₂, tmp₂U(CH₃)₂, Cp₂*U(CH₃)₂ de la forme neutre au niveau TZP en phase gazeuse; % (5d/5f/U/L) présente la contribution en pourcentage de l'atome central (U) et des ligands qui l'entourent dans ces orbitales.

Figure 4. Orbitales moléculaires frontières (OMF) des complexes de l'UIV en phase gazeuse.

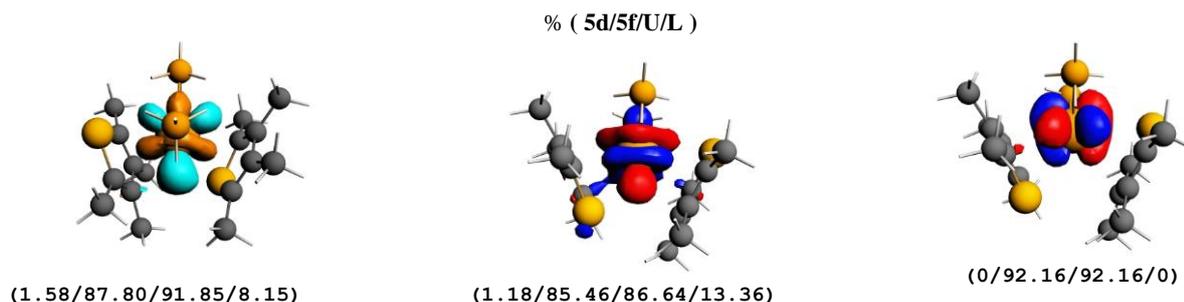


Figure 4/1. LUMO (65A), SOMO (64A) et SOMO-1(63A) du complexe $\text{tmp}_2\text{U}(\text{BH}_4)_2$

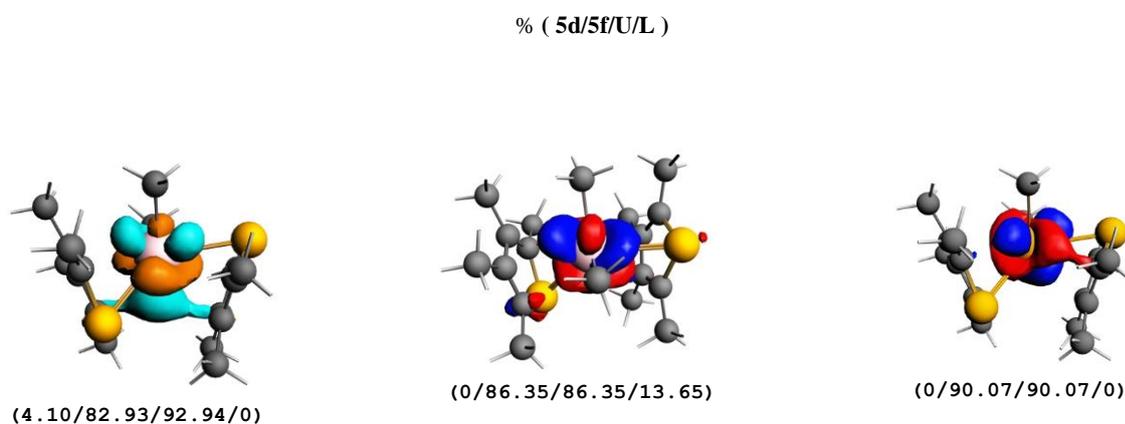


Figure 4/2. LUMO (65A), SOMO (64A) et SOMO-1(63A) du complexe $\text{tmp}_2\text{U}(\text{CH}_3)_2$

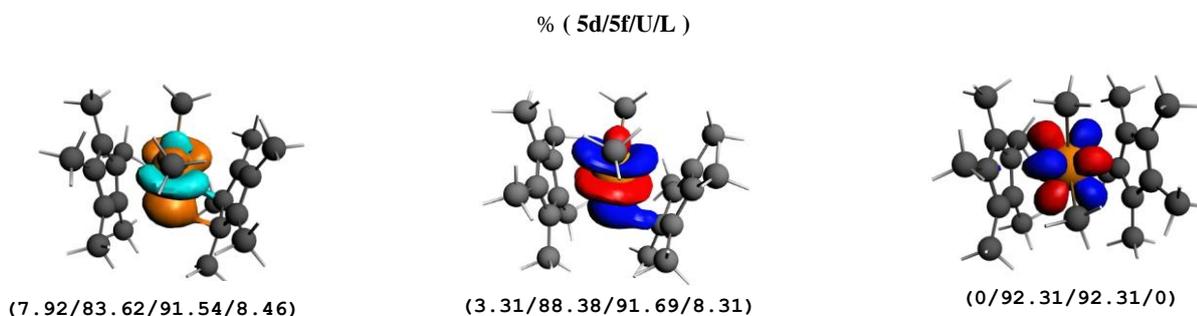
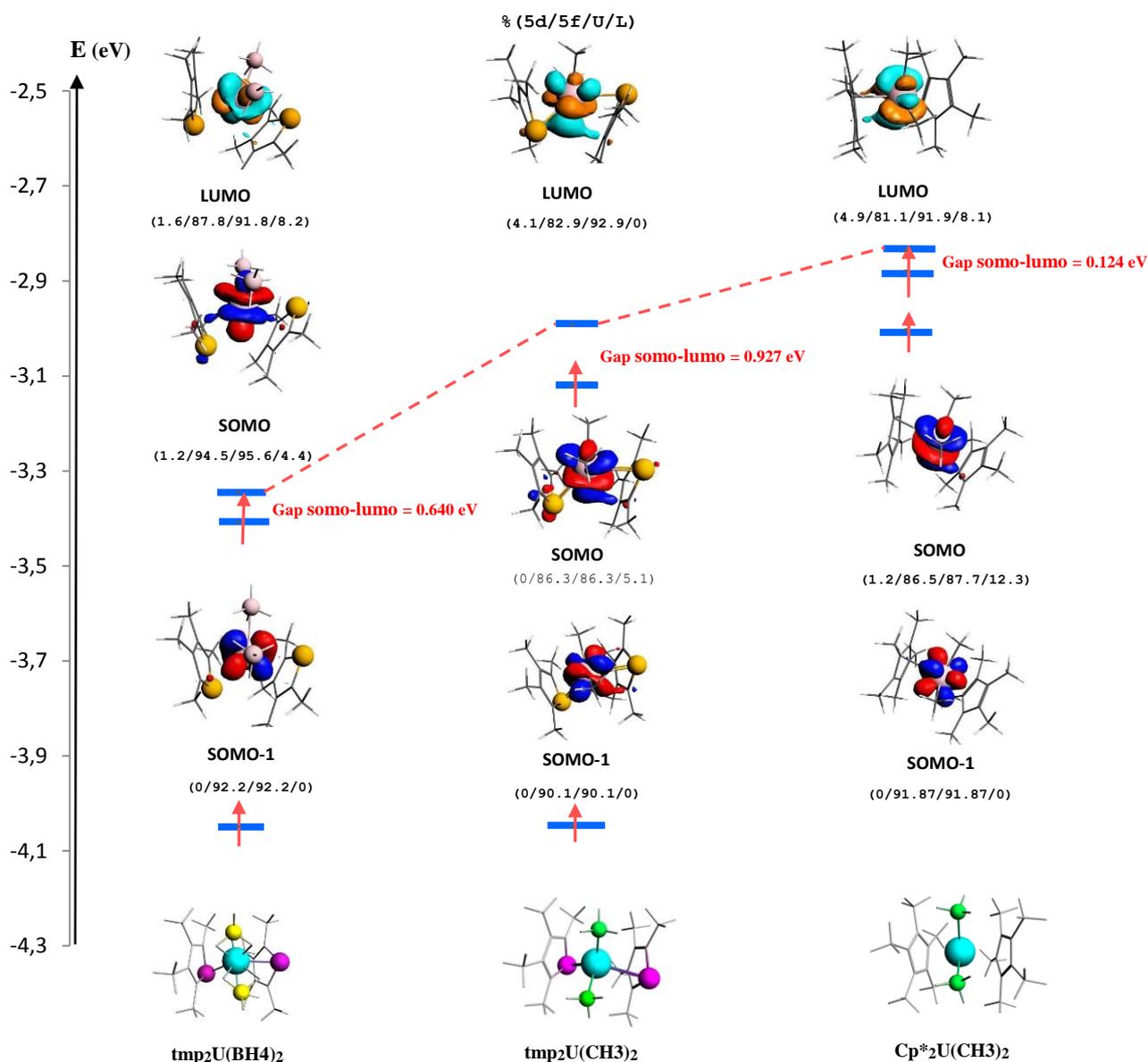


Figure 4/3. LUMO (71A), SOMO (70A) et SOMO-1(69A) du complexe $\text{Cp}^*\text{2U}(\text{CH}_3)_2$

On remarque que, dans tous les complexes étudiés, la contribution des orbitales 5f (représentant la contribution principale de l'uranium) est majoritaire alors que celle des ligands ($L = 100\% - \%U$) est beaucoup plus faible.

La figure 5 illustre le diagramme énergétique des orbitales moléculaires frontières (OMF) des formes neutres des complexes étudiés, à savoir la LUMO, la SOMO et la SOMO-1 calculées au niveau TZP et en phase gazeuse; le pourcentage $\%(5d/5f/U/L)$ nous renseigne sur la contribution de l'atome central et des atomes des ligands dans ces orbitales.

Figure 5. Diagramme énergétique des orbitales moléculaires frontières (OMF) des complexes de l'UIV en phase gazeuse.



On voit que, pour tous les complexes, la contribution des orbitales 5f du métal central (U) est globalement prépondérante, alors que celle des ligands (L=100% - %U) sont très faibles, celles-ci étant nulles dans les SOMO-1.

Le gap SOMO-LUMO du complexe tmp2U(CH3)2 (= 0.927 eV) est plus grand que celui du complexe tmp2U(BH4)2 (= 0.640 eV) qui est lui-même plus grand que celui du complexe Cp*2U(CH3)2 (= 0.124 eV) ; on conclue que tmp2U(CH3)2 est le plus stable de ces complexes.

V.2.2.2. Analyse des populations de Mulliken :

L'analyse des populations de Mulliken (MPA) met en lumière d'autres aspects concernant les interactions entre le métal central (U) et les ligands (L), notamment les principaux transferts de charges se produisant dans la molécule..

On donne dans le tableau 7 ci-dessous, pour les trois formes (UIII, UIV et UV) de chaque complexe, les valeurs de polarisation spin (PS), les charges de l'atome central (U) et les ligands qui l'entourent (L) en phase gazeuse (en noir) et dans le solvant (entre parenthèses en rouge), lors des deux processus d'oxydation et de réduction.

Tableau 7. Polarisation de spin (PS), charges du métal central (U) et les ligands (L) pour les trois formes (UIII, UIV et UV), des complexes étudiés en phase gazeuse (en noir) et dans le solvant (entre parenthèses en rouge).

(R= tmp, Cp* et X = BH₄,CH₃)

	tmp ₂ U(BH ₄) ₂	tmp ₂ U(CH ₃) ₂	Cp* ₂ U(CH ₃) ₂	Cp* ₂ U(BH) ₂
	U3 / U4 / U5	U3 / U4 / U5	U3 / U4 / U5	U3 / U4
PS (U)	2.889/2.197/1.274 (2.940 / 2.231 / 1.278)	2.864/2.864/1.299 (2.870 / 2.870 / 1.297)	2.929/2.203/1.273 (2.912 / 2.205 / 1.270)	3.06 / 2.25 (3.08 / 2.27)
qU	0.178/0.065/-0.222 (0.257 / 0.045 / -0.233)	0.765/0.675/0.513 (0.809 / 0.649 / 0.506)	0.997/0.951/0.727 (1.138 / 1.036 / 0.685)	0.320 / 0.309 (0.492 / 0.364)
R ₂	-0.906/-0.289/-0.414 (-1.011 / -0.302 / -0.490)	-1.561/0.555/0.862 (-1.485 / 0.917 / 0.909)	-1.980/0.692/0.681 (-1.110 / 0.746 / 0.641)	-0.831 / -0.165 (-0.725 / -0.079)
X ₂	0.094/0.289/-1.414 (-0.011 / 0.302 / -0.510)	-0.561/-0.555/-0.138 (-0.485 / -0.917 / 0.091)	-0.980/-0.692/-0.319 (-1.110 / -0.746 / -0.359)	-0.489 / -0.144 (-0.767 / -0.286)

On constate que, dans tous les complexes en phase gazeuse et dans le solvant, l'existence de la délocalisation de spin électronique de l'uranium.

On voit bien que lors de la réduction, les charges du métal central augmentent au moment où les charges des ligands diminuent alors que pendant l'oxydation, les charges de l'uranium diminuent et celles des ligands augmentent; ces deux phénomènes sont valables aussi bien en phase gazeuse que dans le solvant.

V.2.2.3. Analyse des charges de Hirshfeld :

L'analyse des charges de Hirshfeld (HA) est une méthode alternative à la méthode d'analyse des charges de Mulliken (MPA), elle est supposée donner des charges nettes plus réalistes que la MPA. On donne dans le tableau 8 ci-dessous, pour les trois formes (UIV, UIII et UV) de chaque complexe, les valeurs des charges de l'atome central (U) et des ligands qui l'entourent (L) en phase gazeuse (en noir) et dans le solvant (entre parenthèses en rouge), lors des deux processus d'oxydation et de réduction.

Tableau 8. Charges du métal central (U) et des ligands (L) pour les trois formes (UIII, UIV et UV), des complexes étudiés en phase gazeuse (en noir) et dans le solvant (entre parenthèses en rouge).

(R= tmp, Cp* et X = BH₄,CH₃)

	tmp ₂ U(BH ₄) ₂	tmp ₂ U(CH ₃) ₂	Cps ₂ U(CH ₃) ₂
	U3 / U4 / U5	U3 / U4 / U5	U3 / U4 / U5
qU	0.507 / 0.594 / 0.611 (0.500 / 0.593 / 0.615)	-1.454 / 0.281 / 0.948 (-1.387 / 0.268 / 0.953)	0.541 / 0.674 / 0.709 (0.548 / 0.682 / 0.711)
R ₂	-1.802 / 0.630 / 0.867 (-2.221 / 0.625 / 0.632)	-0.454 / -0.281 / -0.052 (-0.387 / -0.268 / -0.047)	-1.678 / 0.486 / 0.749 (-1.727 / 0.515 / 0.734)
X ₂	-0.802 / -0.630 / -0.133 (-1.221 / -0.625 / -0.368)	0.446 / 0.578 / 0.652 (0.448 / 0.585 / 0.655)	-0.687 / -0.486 / -0.251 (-0.727 / -0.515 / -0.266)

On constate que la donation ligands-métal augmente avec l'état d'oxydation de l'uranium. En effet, les charges nettes des ligands diminuent. Par exemple, dans le complexe tmp₂U(BH₄)₂, la somme des charges produites par les ligands est négative (-2.604) dans l'espèce anionique, puis elle passe à 0 dans la molécule neutre, et devient positive (+0.734) dans l'espèce cationique.

V.2.2.4. Variation de la charge de l'Uranium lors de la réduction (passage neutre/anion):

Dans le but de suivre l'évolution de la charge électronique de l'uranium lors de la réduction, en fonction du potentiel de réduction expérimental; on donne le tableau 9 ci-dessous qui présente les charges des espèces neutre et anionique qU (IV/ III) de l'uranium et la différence entre les deux espèces ($\Delta qU = qU(\text{III}) - qU(\text{IV})$) en phase gazeuse (en noir) et dans le solvant (entre parenthèses en rouge) des complexes étudiés et la dernière colonne présente les valeurs du potentiel du réduction expérimental ($E_{1/2}$) (en vert).

Tableau 9. Charges des espèces neutre et anionique de l'uranium qU (IV / III), la différences entre les deux espèces (ΔqU) et du potentiel du réduction expérimental ($E_{1/2}$) des complexes étudiés.

Complexes	q(UIII)/q(UIV)	$\Delta q(U)$	$E_{1/2}$ (V)
tmp ₂ U(BH ₄) ₂	0.178/0.065 (0.257/ 0.045)	0.113 (0.212)	-1.495
tmp ₂ U(CH ₃) ₂	0.513/0.675 (0.506/0.809)	0.162 (0.303)	-2.124
Cps ₂ U(CH ₃) ₂	0.727/0.951 (0.685 /1.036)	0.224 (0.351)	-2.519

On obtient une bonne corrélation linéaire entre les variations de charge de l'uranium des trois complexes, lors du processus de réduction, et les potentiels de demi-vague de réduction, le coefficient de corrélation étant égal à 0.998 (voir fig.6).

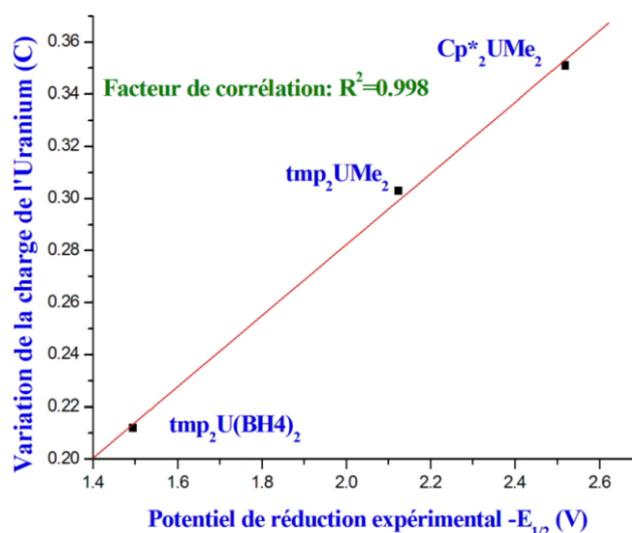


Figure 6. Corrélation entre la variation de la charge de l'Uranium et le potentiel de réduction expérimental ($-E_{1/2}$) au niveau STZP

La réduction des complexes organométallique de l'uranium est réalisée dans le solvant qui est le tétrahydrofurane dans notre cas au niveau TZP; on constate bien que $\Delta q(\text{U})$ dans le solvant est plus grand que $\Delta q(\text{U})$ en phase gazeuse ceci prouve que le solvant stimule et favorise la réduction.

Le passage de la forme neutre à la forme anionique du complexe de l'uranium signifie l'acceptation des électrons donnés par les ligands qui l'entourent ce qui augmente sa densité de charge et son rayon atomique. Sur la figure on constate que le ligand (Me) est plus électron donneur que le (BH_4) on peut dire que le complexe $\text{Cp}^*_2\text{UMe}_2$ est plus stable que tmp_2UMe_2 qui est lui même plus stable que $\text{tmp}_2\text{U}(\text{BH}_4)_2$.

V.2.2.5. Analyse des ordres de liaisons de Nalewajski-Mrozek :

L'analyse des ordres de liaison de Nalewajski-Mrozek (NMBO) est un moyen supplémentaire de procéder à l'étude de la structure électronique ; elle nous renseigne sur la nature des liaisons entre les ligands et le métal central des complexes organométalliques de l'uranium.

Dans le tableau 10 ci-dessous, on donne les NMBO des liaisons entre le métal central et les ligands, ainsi que les distances correspondantes; ces indices sont calculés pour les deux espèces neutre (UIV) et anionique (UIII) en phase gazeuse (en noir) et dans le solvant (entre parenthèses en rouge).

Tableau 10. Ordres de liaisons de Nalewajski-Mrozek (NMBO) et les distances correspondantes des complexes étudiés pour les deux espèces (UIV /UIII) en en phase gazeuse (en noir) et dans le solvant (entre parenthèses en rouge).

Complexes	paramètres	< R >	< X >
tmp2U(BH4)2 (IV /III)	NMBO	1.615 / 1.527 (1.601 / 1.509)	0.315 / 0.273 (1.246 / 0.920)
	Distance	2.835 / 2.894 (2.880 / 2.694)	2.088 / 2.439 (2.367 / 2.456)
tmp2U(CH3)2 (IV /III)	NMBO	1.526 / 1.544 (1.265 / 1.539)	0.932 / 0.810 (0.836 / 0.840)
	Distance	2.864 / 2.850 (2.867 / 2.861)	2.395 / 2.474 (2.402 / 2.402)
Cp2*U(CH3)2 (IV /III)	NMBO	1.331 / 1.247 (1.348 / 1.304)	0.903 / 0.769 (0.884 / 0.749)
	Distance	2.780 / 2.803 (2.777 / 2.784)	2.430 / 2.541 (2.431 / 2.540)
Cp2*U(BH4)2 (IV /III)	NMBO	1.301 / 1.374 (1.364 / 1.356)	0.614 / 0.503 (0.580 / 0.480)
	Distance	2.522 / 2.565 (2.508 / 2.548)	2.529 / 2.598 (2.541 / 2.641)

R-U-X (R = tmp, Cp et X = BH₄, CH₃)

On constate qu'en phase gazeuse, les distances entre les ligands et le métal central augmentent lors du passage de la forme neutre à la forme anionique ; cela est dû à l'augmentation du rayon du métal central qui a accepté l'électron supplémentaire apporté lors de la réduction ; par contre les NMBO des liaisons entre le métal central et les ligands diminuent.

Dans tous les complexes, en phase gazeuse et dans le solvant, les valeurs des NMBO s'étendent vers la valeur un (I) ; donc les liaisons entre le métal central et les ligands sont de nature simple.

On conclut que les distances varient inversement avec les NMBO et que le solvant augmente les distances et diminue les NMBO lors de la réduction.

VI. Conclusion:

Ce travail, réalisé dans le cadre du mémoire de master II, porte sur une étude théorique des propriétés structurales et du comportement redox d'une série de complexes organométalliques de l'uranium: $\text{tmp}_2\text{U}(\text{BH}_4)_2$, $\text{tmp}_2\text{U}(\text{CH}_3)_2$, $(\text{Cp}^*\text{U}(\text{CH}_3)_2)$ et $(\text{Cp}_2^*\text{U}(\text{BH}_4)_2)$ en utilisant la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans son approximation régulière d'ordre zéro (ZORA/BP86) ; cette approximation tient compte des effets relativistes (masse-vitesse, couplage spin-orbite) qui sont très importants dans les systèmes ayant des éléments lourds tels que les actinides; les calculs ZORA/DFT sont exécutés avec le programme Amsterdam Density Functional (ADF 2014).

Dans une première étape, on a optimisé les géométries des complexes étudiés dans les trois formes anionique, neutre et cationique en utilisant les bases DZP (et TZP) ; pour prendre en compte les effets du couplage spin-orbite, on a procédé à un calcul single point (SP); toute cette procédure est faite aussi bien pour les molécules isolées (en phase gazeuse) que pour les molécules solvatées (le solvant, dans notre cas, est le tétrahydrofurane) en utilisant le modèle COSMO implémenté dans le logiciel de calcul ADF 2014. Les résultats obtenus montrent d'abord un bon accord global avec les structures X ; on a constaté que les liaisons entre l'atome central et ses voisins augmentent en passant de l'espèce neutre à celle de l'anionique (réduction) et diminuent lors de l'oxydation (passage du neutre à l'espèce cationique).

Dans une seconde étape, on a étudié les propriétés électroniques des composés en commençant par l'aspect énergétique; le calcul des énergies de liaisons totales (TBE) a révélé que les formes anioniques sont les plus stables. Par ailleurs, le solvant joue un rôle stabilisateur en abaissant les TBE. Ensuite, on a procédé à la détermination des affinités électroniques (EA) et des énergies d'ionisation (IE). Une très bonne corrélation linéaire entre les EA calculées et les potentiels de réduction expérimentaux a notamment été obtenue en réduction ($R^2 = 0.99$) pour les 4 complexes étudiés ; ce résultat montre bien l'influence des effets stériques et électroniques (pouvoir donneur) des ligands entourant le métal central.

Dans une troisième étape, on a procédé à plusieurs analyses: l'analyse orbitalaire, l'analyse des populations de Mulliken, l'analyse des charges de Hirshfeld et celle des ordres de liaisons de Nalewajski-Mrozek; ces analyses nous ont permis de situer le rôle important joué par les orbitales 5f du métal central et d'évaluer les principaux transferts de charge observés dans les systèmes moléculaires.

En conclusion, ce travail d'initiation à la recherche m'a permis d'avoir d'une part beaucoup de connaissances sur le comportement redox des complexes organométalliques de l'uranium et d'autre part de me familiariser avec les logiciels de calculs de chimie quantique utilisés (comme

ADF, Molekel, ADFGUI, Mercure,...). cette expérience me permet d'envisager une éventuelle poursuite de ces travaux réalisés au sein de l'équipe 2 du laboratoire de physique et chimie quantique (LPCQ).

Références bibliographiques :

- [1] D.E. Morris, R.E. Da Re, K.C. Jantunen, I. Castro Rodriguez, *Organomet.* **2004**, 23, 5142.
- [2] J. Mulliken. *Chem. Phys.*, **1995**, 23, 1833.
- [3] F.L. Hirshfeld. *Theor. Chem.*, **1994**, 51.
- [4] Nalewajski, R. F.; Mrozek, J. *Int. J. Quantum Chem.* **1994**, 51, 187.
- [5] Baerends E J, Ellis D E, Ros P. Self-consistent molecular Hartree-Fock-Slater calculations. The computational procedure. *Chem. Phys.*, **1973**, 2, 41.
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136 :B864, **1964**.
- [7] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140 :A1133, **1965**.
- [8] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge. Phil. Soc.*, **1927**, 23, 452
- [9] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **1965**, 140, A1133.
- [10] E. Fermi, *Z. Phys.*, 1928, 48, 73.
- [11] P. Pyykkö, J.P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.*, **1979**, 12, 276
- [12] S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry*, Wiley, New-York, **2006**.
- [13] Rienstra-Kiracofe, J. C.; Tschumper, G. S.; Schaefer, H. F.; Nandi, S.; Ellison, G. B. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 231
- [14] te Velde, G.; Bickelhaupt, F. M.; van Gisbergen, S. A. J.; Fonseca, G. C.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. J. *Comput. Chem.* **2001**, 931.
- [15] (a) van Lenthe, E.; Snijders, J. G.; Baerends, E. J. *J. Chem. Phys.* 1996, 105, 6505.
(b) van Wullen, C. J. *Comput. Chem.* **2002**, 23, 779.
- [16] (a) Klamt, A.; Schurmann, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1993**, 2, 799.
(b) Klamt, A. *J. phys. Chem.* **1995**, 99, 2224.
(c) Klamt, A.; Jones, V. j. *Chem. Phys.* **1996**, 105, 9972.
(d) Klamt, A.; Jones, V.; Burger, T.; Lohrenz, J. C. *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 5074.
(e) Delly, B. *Mol. Simul.* **2006**, 32, 117.
(f) Klamt, A. *COSMOS-RS from quantum chemistry to fluid phase thermodynamics and drug design*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, **2005**; ISBN 0-444- 51994-7.
- [17] (a) D. Hauchard, M. Cassir, J. Chivot, M. Ephritikhine, *J. Electroanal. Chem.* 313 (**1991**) 227.
(b) D. Hauchard, M. Cassir, J. Chivot, D. Baudry, M. Ephritikhine, *J. Electroanal. Chem.* 44 (**1998**) 95.
(c) C. Clappe, D. Leveugle, D. Hauchard, G. Durant, *J. Electroanal. Chem.* 44 (1998) 95.
- [18] D. Rabonovich, S.G. Bott, J.B. Nielsen, K.D. Abney, *Inorg. Chem. Acta*, **1998**, 274, 232
- [19] E. Bornea, T. Andea, M. Kapon, J.C. Berthet, M. Ephritikhine, M.S. Eisen, *J. Am. Chem. Soc.*; **2004**, 126, 10860
- [20] (a) D. Hauchard, M. Cassir, J. Chivot, D. Baudry, M. Ephritikhine, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, 347, 399
(b) C. Clappe, D. Leveugle, D. Hauchard, G. Durand, *J. Electroanal. Chem.*, **1998**, 448, 95.

Annexe 1 : Exemple de fichier de données "input" utilisé dans ADF

```
#!/bin/sh

# =====
# The Molecule
# =====

"$ADFBIN/adf" <<eor
occupations smearq=0.001
TITLE tmp2U(CH3)2_tzp

ATOMS
1 U -0.004140000000 -0.911774000000 0.000000000000
2 P 2.702079000000 -1.197349000000 0.000000000000
3 C 2.270097000000 -1.911671000000 1.148002000000
4 C 1.560756000000 -3.056279000000 0.710865000000
5 C 1.560756000000 -3.056279000000 -0.710865000000
6 C 2.270097000000 -1.911671000000 -1.148002000000
7 C -2.720279000000 -1.016783000000 0.000000000000
8 C -2.338929000000 -1.761464000000 -1.145313000000
9 C -1.713358000000 -2.954614000000 -0.710138000000
10 P -1.713358000000 -2.954614000000 0.710138000000
11 C -2.338929000000 -1.761464000000 1.145313000000
12 C -2.541341000000 -1.323865000000 2.607892000000
13 C 0.039273000000 0.863464000000 -1.771601000000
14 H -3.115072000000 -0.421061000000 2.633921000000
15 H -0.746169000000 -3.642507000000 -2.500775000000
16 H -3.060934000000 -2.092168000000 3.141404000000
17 H 0.930709097900 1.440074790000 -1.969746603000
18 C 0.039273000000 0.863464000000 1.771601000000
19 H -0.832659357100 1.461680376000 -1.991307924000
20 H 0.045503609590 0.398983850000 -2.746598113000
21 H -1.588655000000 -1.154321000000 3.064557000000
22 C 2.502962000000 -1.496591000000 -2.612612000000
23 H 2.069789000000 -0.533231000000 -2.783488000000
24 H 3.554013000000 -1.454920000000 -2.808717000000
25 H 2.046881000000 -2.213222000000 -3.263250000000
26 C 0.929533000000 -4.127873000000 -1.619074000000
27 H 0.180223000000 -4.661910000000 -1.072960000000
28 H 0.483051000000 -3.656577000000 -2.469622000000
29 H 1.686747000000 -4.809683000000 -1.945667000000
30 C 2.502962000000 -1.496591000000 2.612612000000
31 H 2.000840000000 -0.571585000000 2.805320000000
32 H 2.118042000000 -2.253693000000 3.263406000000
33 H 3.551802000000 -1.376095000000 2.786729000000
34 C 0.929533000000 -4.127873000000 1.619074000000
35 H 0.290858000000 -3.656263000000 2.336415000000
36 H 0.356432000000 -4.807511000000 1.023634000000
37 H 1.702730000000 -4.664395000000 2.128200000000
38 C -3.434403000000 0.347631000000 0.000000000000
39 H -3.921967000000 0.495010000000 -0.940989000000
40 H -4.160716000000 0.370051000000 0.785409000000
41 H -2.716703000000 1.125836000000 0.155580000000
42 C -2.541341000000 -1.323865000000 -2.607892000000
43 H -3.565639000000 -1.055202000000 -2.761298000000
44 H -1.916290000000 -0.481164000000 -2.817808000000
45 H -2.282732000000 -2.131184000000 -3.260776000000
46 C -1.171940000000 -4.073781000000 -1.618946000000
47 H -0.421330000000 -4.627330000000 -1.094478000000
48 H -1.972143000000 -4.729108000000 -1.893031000000
49 H 0.930709097900 1.062791721000 2.347804213000
50 H -0.832659357100 1.084397307000 2.369365534000
51 H 0.045503609590 1.837506489000 1.305122266000
END

CHARGE 0.0 2

UNRESTRICTED

BASIS
type TZP
core Medium
createoutput None
END

XC
GGA Becke Perdew
END

RELATIVISTIC Scalar ZORA

GEOMETRY
smooth aggressive
optim Cartesian
iterations 500
END

SAVE TAPE21 TAPE13

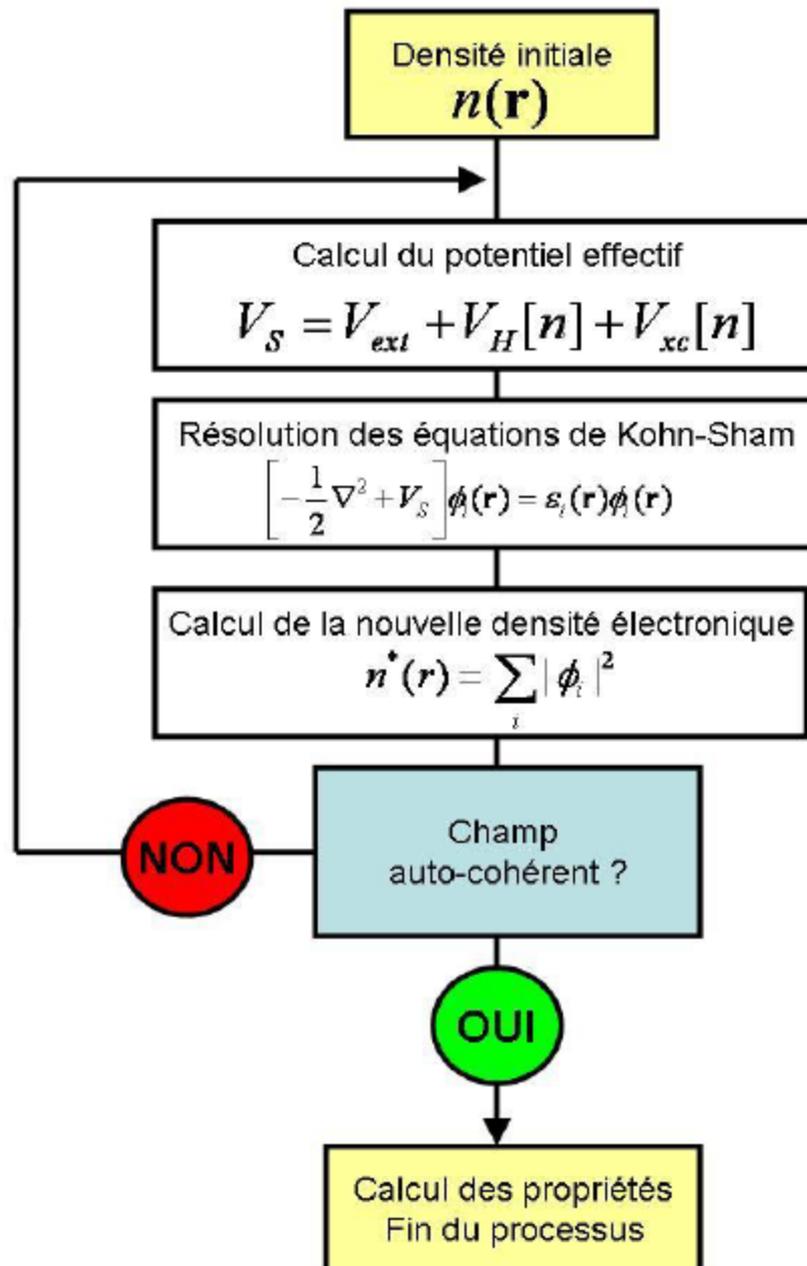
SCF
iterations 500
converge 1.0e-6 1.0e-3
mixing 0.05
lshift 0.018
END

INTEGRATION 6 6 6

NOPRINT LOGFILE

eor
```

Annexe 2 : Résolution des équations SCF:



**Annexe 3 : Diagramme d'interaction complet du complexe tmp₂U(CH₃)₂
de la forme neutre en phase gazeuse au niveau TZP**

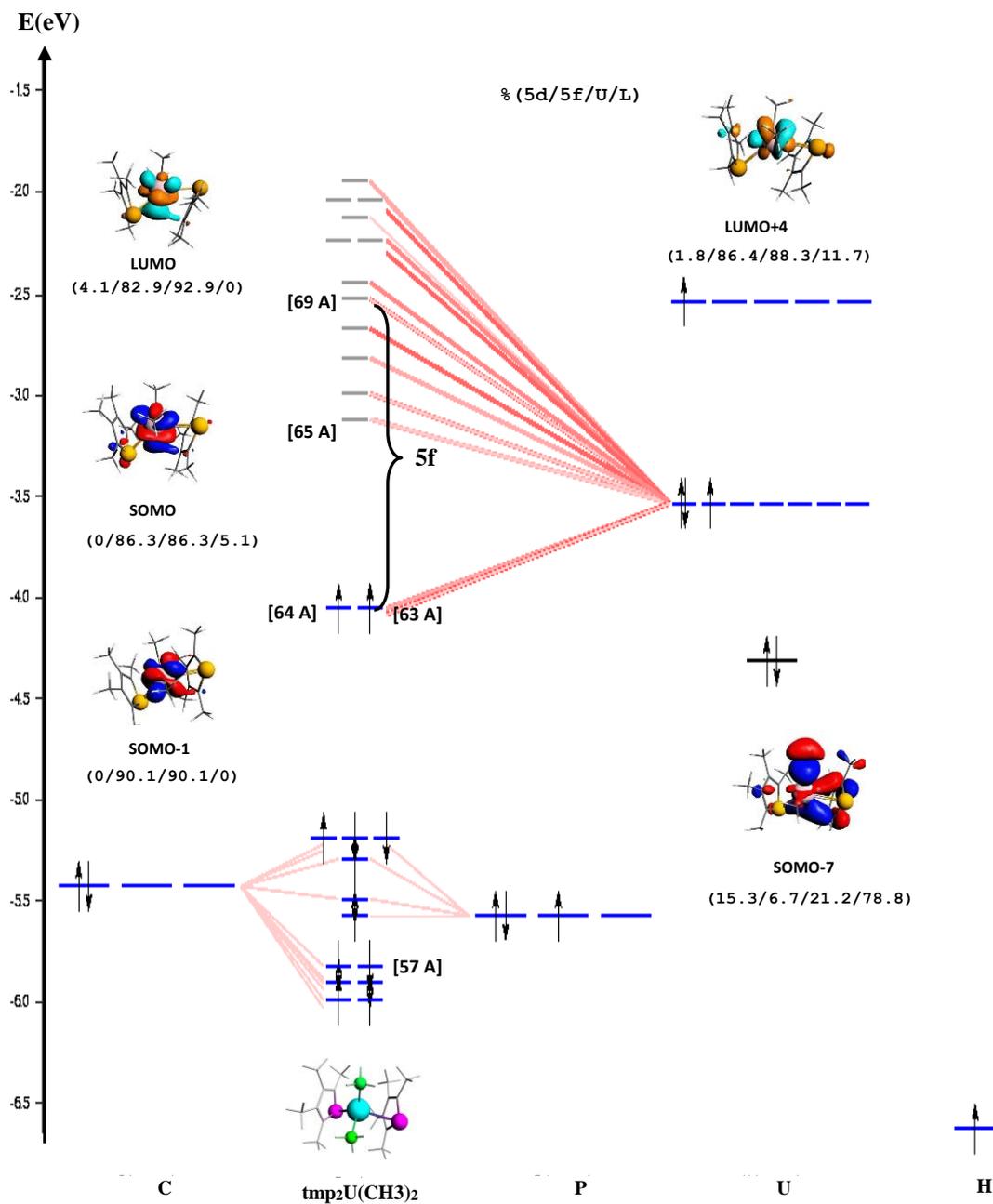


Fig. 7: Diagramme d'interaction complet (GTZP - U4) du complexe $\text{tmp}_2\text{U}(\text{CH}_3)_2$