

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

THESE DE DOCTORAT

Spécialité : Physique

Option : Physique des Matériaux et des Composants

Présentée Par

KIAS Farida

**Etude DFT Relativiste de la Structure
Electronique et de la Réactivité des Complexes
Organométalliques d'Actinides**

devant le jury d'examen composé de :

M. BOUARAB Saïd	Professeur	UMMTO	Président
M. ELKECHAI Aziz	Maitre de Conférences A	UMMTO	Rapporteur
Mme HAMMOUTENE Dalila	Professeur	USTHB	Examineur
M. MEGCHICHE El Hocine	Professeur	UMMTO	Examineur
M. SAAL Amar	Maitre de Conférences A	UMMTO	Examineur
M. BOUCEKKINE Abdou	Professeur	U. Rennes 1	Invité

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

THESE DE DOCTORAT

Spécialité : Physique

Option : Physique des Matériaux et des Composants

Présentée Par

KIAS Farida

**Etude DFT Relativiste de la Structure
Electronique et de la Réactivité des Complexes
Organométalliques d'Actinides**

devant le jury d'examen composé de :

M. BOUARAB Saïd	Professeur	UMMTO	Président
M. ELKECHAI Aziz	Maitre de Conférences A	UMMTO	Rapporteur
Mme HAMMOUTENE Dalila	Professeur	USTHB	Examineur
M. MEGCHICHE El Hocine	Professeur	UMMTO	Examineur
M. SAAL Amar	Maitre de Conférences A	UMMTO	Examineur
M. BOUCEKKINE Abdou	Professeur	U. Rennes 1	Invité

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mes chers parents d'avoir tout fait pour que je puisse réussir.

Je remercie Monsieur Aziz Elkechai qui m'a dirigé avec beaucoup de patience pour réaliser cette thèse de doctorat. Il m'a beaucoup aidé et encouragé, je le remercie pour sa disponibilité, sa générosité et le partage de ses connaissances.

J'adresse un grand merci au Professeur Emérite, Monsieur Abdou Boucekkine pour sa précieuse collaboration; il a largement contribué à faire avancer ce travail.

Je remercie Monsieur Saïd Bouarab, Professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Mes remerciements vont également à Madame Dalila Hammoutène, Professeur à la faculté de chimie de l'Université Houari Boumediene d'Alger et à Monsieur El Hocine Megchiche, Professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pour avoir accepté de juger ce travail. Merci aussi à Monsieur Amar Saal, Maître de Conférences A à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, d'avoir bien voulu faire partie de ce jury.

Je remercie Monsieur Hamid Bouzar, Directeur de Laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pour m'avoir permis d'utiliser le cluster ASELKAM.

Je remercie par la même occasion tous les membres du LPCQ, notamment les chercheurs de l'équipe n°2, avec qui j'ai passé de très bons moments et avec qui j'ai beaucoup échangé aussi bien dans le domaine scientifique que dans la vie de tous les jours (je pense particulièrement à mes amies de chimie théorique Hayat Ayache et Fatiha Talbi).

Je n'oublierai pas la collaboration amicale de Monsieur Ludovic Castro.

Enfin, je remercie chaleureusement tous les membres de ma famille pour le soutien indéfectible qu'ils m'ont apporté. Merci à ma grand-mère, elle était tout pour moi. Merci mes tantes, j'ai eu de la chance de vous avoir. Merci à mes frères pour le soutien exceptionnel. Merci à ma petite sœur pour les bons moments qu'on partage ensemble. Mes remerciements sont également dédiés à mes proches amies.

A la mémoire de mon cher grand-père

A ma famille

Abréviations

An : Actinides

B3 : Fonctionnelle d'échange à trois paramètres de Becke

BP86 : Fonctionnelle GGA de Becke et Perdew

COSMO : COnductor-like for Solvation MOdel

Cot : η^8 -cyclooctatétraène (η^8 -C₈H₈)

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

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

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité

EA : (Electron Affinity) Affinité Electronique

Et : Ethyle (C₂H₅)

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

HOMO : Plus haute orbitale moléculaire occupée

IE : (Ionisation Energy) Energie d'ionisation

IM : Intermediate State

ⁱPr : Isopropyle (CH₃)₂

IRC : Intrinsic Reaction Coordinate

Ln : Lanthanides

LT : (Linear Transit)

LUMO : Plus basse orbitale moléculaire vacante

Me : Méthyle (CH₃)

MPA : Mulliken Population Analysis

NBO : (Natural Bond Orbitals) Technique d'analyse de la densité électronique

NMBO : (Nalewajski-Mrozek Bond Orders) analyse des ordres de liaison de N-M

NPA : (Natural Population Analysis) Technique d'analyse de la population électronique

Ph : Phényle ($R-C_6H_5$)

PW91 : Fonctionnelle de corrélation de Perdew et Wang de 1991

Py : Pyridine (C_5H_5N)

SO : Spin-Orbite

TBE : (Total Bonding Energy) Energie totale de liaison

^tBu : Tertiobutyle ($-C(CH_3)_3$)

THF : Tétrahydrofurane

TMS : Titraméthylsilyle ($Si(CH_3)_4$)

TS : Transition State

ZORA : Zero Order Regular Approximation

ZPVE : (Zero Point Vibrational Energy) Energie vibrationnelle à 0 K

Table des Matières

Introduction générale	1
 Chapitre I. Aspect théorique et méthodologie - effets relativistes	
I. Introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité	5
II. Equation de Schrödinger	5
III. Méthodes Hartree-Fock et post-Hartree-Fock	8
III.1. Méthodes RHF et UHF	9
III.1.1. Formalisme RHF	10
III.1.2. Formalisme UHF	10
III.2. Méthodes post-Hartree-Fock	10
IV. Méthodes de la fonctionnelle de la densité	13
IV.1. Théorème de Hohenberg et Kohn (HF-I) : Existence d'une fonctionnelle de la densité.....	14
IV.2. Second Théorème de Hohenberg et Kohn (HK-II) : Etablissement d'un principe variationnel	14
IV.3. Equations de Kohn-Sham (KS)	15
IV.4. Fonctionnelles d'échange et de corrélation	16
IV.4.1. Fonctionnelles hybrides	16
V. Codes de calcul ADF et Gaussian	17
V.1. Logiciel de calculs ADF (Amsterdam Density Functional)	17
• Les fonctions de base de Slater	17
• Approximation du « cœur gelé »	18
• Energie Totale de liaison TBE	18
• Optimisation de géométries	19
• Effets du solvant : le modèle COSMO	19
V.2. Code de calculs Gaussian	20
VI. Effets relativistes	21
Bibliographie	23

Chapitre II. Les complexes organométalliques de l'uranium et leur comportement redox

I. Introduction	26
II. Complexes organométalliques de l'uranium	27
II.1. Ligands impliqués dans les espèces actinides.....	27
II.2. Orbitales 5f de l'uranium	29
II.3. Degrés d'oxydation de l'uranium	30
II.4. Stabilité des espèces organo-uranium	31
III. Comportement Redox des complexes organométalliques de l'uranium	32
III.1. Affinité électronique	33
III.1.1. Affinité électronique atomique.....	33
III.1.2. Affinité électronique moléculaire	34
III.1.3. Différentes méthodes pour déterminer l'affinité électronique	36
III.2. Energie d'ionisation	37
Bibliographie	39

Partie A : Etude des propriétés structurales et du comportement redox de complexes organométalliques de l'uranium

Chapitre III. Complexes halogénures de l'uranium(V) de type $Cp^*_2U(=N-2,6-{}^iPr_2-C_6H_3)X$ et composé bifluoré $Cp^*_2UF_2NC_5H_5$

I. Introduction.....	42
II. Etude de la structure électronique et des propriétés redox des complexes $Cp^*_2U(=N-2,6-{}^iPr_2-C_6H_3)(X)$ (avec X= F, Cl, Br et I)	44
II.1. Description des structures expérimentales	44
II.2. Optimisation des géométries des complexes de l'uranium $Cp^*_2U(=N-2,6-{}^iPr_2-C_6H_3)(X)$	44
II.3. Comportement redox des complexes $Cp^*_2U(=N-2,6-{}^iPr_2-C_6H_3)(X)$	49
II.3.1. Energies totales de liaison TBE	49
II.3.2. Décomposition des TBEs	50
II.3.3. Comportement en oxydation des complexes halogénures : Energies d'ionisation.....	52
II.3.4. Processus de réduction: Affinités électroniques	54
II.4. Analyses de populations électroniques	56
II.4.1. Analyse orbitale	56

II.4.2. Analyse de population de Mulliken et analyse des charges de Hirshfeld	61
II.4.3. Analyse des ordres de liaison de Nalewajski-Mrozek	64
III. Etude du complexe bi-fluoré de l'uranium $Cp^*_2UF_2NC_5H_5$	66
III.1. Optimisation de géométrie	66
III.2. Comportement redox du complexe bi-fluoré de l'uranium $Cp^*_3UF_2(NC_5H_5)$	68
III.3. Analyses effectuées sur le complexe bi-fluoré	70
IV. Conclusion	74
Bibliographie	75
Annexe A-III.....	77

Chapitre IV. Complexes monocyclooctatétraényles et amidures de l'uranium(IV) et (V)

I. Introduction	78
II. Propriétés structurales des complexes cyclooctatétraényles de l'uranium (Cot).....	80
III. Comportement redox des complexes monocyclooctatétraényles et amidures de l'uranium	84
III.1. Energies totales de liaison	84
III.2. Processus d'oxydation. Energies d'ionisation	85
III.3. Processus de réduction. Affinités électroniques	91
IV. Analyse de populations de Mulliken, charges de Hirshfeld et indices de liaisons De Nalewajski-Mrozek	94
IV.1. Analyse de populations de Mulliken et des charges de Hirshfeld	94
IV.2. Analyse des ordres de liaison de Nalewajski-Mrozek (NMBO)	96
V. Conclusion	98
Bibliographie	100
Annexe A-IV.....	103

Partie B : Etude de la réactivité de composés organométalliques d'actinides

Chapitre V. Etude de l'activation de la liaison C-F de l'hydrocarbure CH_3F par des monocations actinides

I. Introduction	107
II. Energies et géométries des points stationnaires	109
III. Etude des réactions $\{An^+ + CH_3F \rightarrow [An-F]^+ + CH_3\}$	113
IV. Mécanismes réactionnels	121
V. Energies de Gibbs et barrières d'activation	123
VI. Analyses des populations de Mulliken, des charges de Hirshfeld et orbitales moléculaires frontières.....	125
VII. Conclusion	129
Bibliographie	131
Annexe B-V.....	133

Chapitre VI. Insertion de petites molécules CS₂ et CO₂ dans la liaison U-S de complexes bithiolates de l'uranium

I. Introduction	134
II. Etude Structurale.....	136
III. Analyses de populations de Mulliken et naturelles NPA.....	140
IV. Analyse des OMF.....	141
V. Réactivité des complexes Cp* ₂ U(SR) ₂ vis-à vis des molécules CS ₂ et CO ₂	142
V.1. Insertion de petites molécules CO ₂ et CS ₂ dans les complexes bithiolates ..142	
V.1.1. Etude de la réaction Cp* ₂ U(SR) ₂ +CS ₂ (avec R = Me, ^t Bu, ⁱ Pr et Ph)...143	
V.1.2. Etude des réactions Cp* ₂ U(SR) ₂ avec CO ₂	146
VI. Conclusion.....	149
Bibliographie.....	151

Conclusion générale	154
----------------------------------	------------

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La chimie des complexes organométalliques des métaux actinides, particulièrement ceux du thorium et de l'uranium, connaît depuis environ une trentaine d'années, un développement remarquable tant sur le plan expérimental que théorique. Les métaux actinides font partie des « éléments *f* » (avec les lanthanides) ; ils présentent une sous-couche électronique *f* incomplète. Ils peuvent conduire à des structures moléculaires atypiques présentant des propriétés physico-chimiques particulières et originales. Ce sont ces éléments du bas du tableau périodique pour lesquels la modélisation effective de la structure électronique s'avère la plus utile. En effet, les difficultés dans la synthèse, la manipulation et l'étude expérimentale des propriétés de ces composés d'actinides, fournissent une opportunité à la chimie computationnelle d'être un partenaire important pour l'étude de leur physicochimie. L'application des méthodologies modernes d'étude de la structure électronique de composés d'actinides demeure l'un des grands défis dans la chimie quantique.

Depuis quelques décennies, la chimie des actinides a enregistré un énorme bond, aussi bien au niveau expérimental que théorique. La synthèse de l'uranocène, complexe sandwich biscyclooctatétrène de l'uranium (IV) par Streitwieser et Müller-Westerhof, a été effectivement l'élément déclencheur de ces activités de recherche en chimie organométallique des complexes d'actinides. Ces systèmes souvent moléculaires se distinguent par la présence d'orbitales 5*f*, leur conférant des propriétés physico-chimiques assez différentes de celles des composés lanthanides pour permettre leur différenciation lors du retraitement des déchets nucléaires.

Expérimentalement, plusieurs complexes d'actinides dans des états d'oxydation élevés associés à différents ligands anioniques $C_nH_n^{-q}$ tels que le cyclooctatétrène (C_8H_8)²⁻, le cycloheptatriène (C_7H_7)³⁻ ou encore le ligand privilégié cyclopentadiène ($C_5H_5^-$ ou Cp) sans analogues avec ceux des métaux de transition, ont été synthétisés. Ainsi, Marks, Evans, Ephritikhine et Kiplinger et leurs collaborateurs respectifs, ont fourni de nombreux composés d'actinides mono-, bis- et tris-(cyclopentadiènes) qui jouent un rôle important dans beaucoup de processus de catalyse homogène, en particulier dans l'activation des liaisons C–H des hydrocarbures.

L'objectif principal est d'abord de comprendre et d'expliquer l'existence de ces nouveaux composés moléculaires intéressants tant par leur structure que par leurs propriétés physico-chimiques. La présence des orbitales *5f* sur le métal central qui jouent un rôle d'orbitales de valence et les effets relativistes sont certainement à l'origine de l'existence de ces structures particulières.

C'est dans ce contexte que l'on a entrepris, dans le cadre de cette thèse, la poursuite des travaux menés précédemment dans notre groupe, à savoir les propriétés structurales, la structure électronique et le comportement redox de plusieurs familles de complexes organométalliques de l'uranium, avec une attention particulière au processus d'oxydoréduction. Ainsi, des calculs relatifs à la réaction d'oxydation (espèce neutre → espèce cationique) ont été effectués pour la première fois, d'abord sur la série de complexes halogénures biscyclopentadiényles de l'uranium $\text{Cp}^*_2\text{U}(=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)\text{X}$ (avec X= F, Cl, Br et I), ensuite sur la série de composés monocyclooctatétraènyles et amidures de l'uranium (IV) et (V). Il s'agit tout d'abord d'explorer les géométries moléculaires et d'étudier la structure électronique de ces complexes, notamment la nature des liaisons entre le métal central et les ligands. Ensuite, afin de pouvoir orienter les synthèses (synthétiser des complexes d'uranium qui soient suffisamment stables), il faut déterminer l'affinité électronique (EA) et le potentiel d'ionisation (IE) de ces familles de composés à ligands cyclopentadiényle ou phospholylique en évaluant l'influence relative de l'encombrement stérique et du pouvoir électro donneur ou accepteur des ligands sur la stabilité des complexes organométalliques de l'uranium lors des processus redox (réactions d'oxydoréduction). Leur détermination aussi bien expérimentale que théorique n'est pas une tâche facile. En effet, les composés organométalliques d'actinides (et, de façon générale, des éléments lourds) sont des systèmes ayant une structure électronique complexe (couches ouvertes, états électroniques quasi dégénérés, couplage spin-orbite important) et leur étude nécessite l'emploi de méthodes quantiques fiables et précises prenant en compte la corrélation électronique et les effets relativistes.

La deuxième partie de notre travail concerne la réactivité des ions et des complexes organométalliques d'actinides, propriété très mal connue à ce jour. En effet, très peu de travaux ont été rapportés dans ce domaine relativement vierge. Notre objectif est donc de comprendre la réactivité de ces complexes, de donner une interprétation des mécanismes qui la régissent et de proposer une relation entre la structure électronique des systèmes étudiés et leur réactivité, permettant de préciser entre autres la nature des liaisons dans ces composés.

Dans ce travail, on a mis en œuvre la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) relativiste dans le cadre de l'approximation régulière d'ordre zéro (technique ZORA), le couplage spin-orbite et les effets du solvant étant pris en compte (approche COSMO). Le code de calculs utilisé ADF2014.01 (Amsterdam Density Functional) est bien adapté à l'étude des gros systèmes moléculaires. Cette méthode DFT/ZORA, qui s'est avérée performante dans la prédiction des géométries moléculaires et la reproduction des différentes propriétés de l'état fondamental et des états excités des complexes métalliques (voir nos travaux antérieurs, sera employée pour comprendre la réactivité catalytique des complexes organométalliques d'actinides (notamment l'insertion de petites molécules dans les liaisons métal-ligands.

Le présent manuscrit est structuré en six chapitres.

Le premier est consacré à l'aspect théorique et méthodologique : un rappel des fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), outil théorique utilisé dans ce travail, y est présenté ainsi que les logiciels de calculs ADF2014 et Gaussian09 (DFT); un bref aperçu sur les effets relativistes complète cette partie.

Dans le deuxième chapitre, on donnera une présentation des complexes d'actinides, de l'uranium principalement, avec des ligands, entourant le métal central, à encombrement stérique et pouvoir électrodonneur différents. On discutera également les processus redox, largement abordés dans ce travail, avec des indications aussi bien théoriques qu'expérimentales sur les propriétés recherchées que sont l'affinité électronique et l'énergie d'ionisation des complexes analysés.

Les chapitres suivants 3-6, scindés en deux parties, représentent le cœur du travail de recherche. La première partie (chapitres 3 et 4) se rapporte à une étude des propriétés structurales, électroniques et du comportement redox de deux familles de complexes, la série des composés bis-cyclopentadiényle halogénures de l'uranium (V) de type $\text{Cp}^*_2\text{U}(=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)\text{X}$ (avec X= F, Cl, Br et I), synthétisés par le groupe de Kiplinger (Los Alamos) et la série des complexes monocyclooctatétrayles et amidures de l'uranium (V) et (VI). Outre les structures géométriques discutées, les propriétés redox de ces espèces actinides ont été abordées à travers la détermination de leur affinité électronique et de leur énergie d'ionisation, alors que l'évolution des EAs et des IEs en fonction des facteurs structuraux (encombrement stérique) et électroniques (pouvoir électrodonneur) a été discutée.

La réactivité, objet de la deuxième partie regroupant les chapitres 5 et 6, est abordée sous deux volets différents. Le chapitre 5 traite des différents aspects de la réactivité en phase gazeuse de cations actinides à travers les réactions $An^+ + CH_3F$ afin de mettre en évidence l'activation de la liaison C–F de l'hydrocarbure fluoré par les ions An^+ ($An = Ac, Th, Pa, U, Pu, Np$ et Am). Il s'agira également, en utilisant des calculs LT (Linear Transit) et IRC (Intrinsic Reaction Coordinate), de déterminer les différents types de mécanisme se produisant dans ces réactions.

Enfin, le dernier chapitre (6) est consacré à l'insertion de petites molécules CS_2 et CO_2 dans les liaisons U–S d'une série de complexes bithiolates de l'uranium(IV) de type $Cp^*_2U(SR)_2$ avec $R = Me, ^iPr, Ph$ et tBu ; l'objectif de ce travail est de mettre en évidence cette insertion, d'identifier le mécanisme réactionnel et d'analyser l'influence des facteurs électroniques et stérique qui gouvernent cette réactivité.

Le manuscrit sera clos par une conclusion qui résumera les résultats des différentes études et les perspectives qui peuvent en découler.

CHAPITRE I

ASPECT THEORIQUE ET METHODOLOGIE - EFFETS RELATIVISTES

CHAPITRE I : ASPECT THEORIQUE ET METHODOLOGIE - EFFETS RELATIVISTES

I. Introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité

L'objectif principal d'une théorie est d'être la plus générale possible, afin de pouvoir traiter avec précision des problèmes chimiques de plus en plus complexes. En chimie des complexes organométalliques d'actinides, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques permettant une étude fiable de la structure électronique et des systèmes physiques et chimiques, particulièrement pour les systèmes contenant un grand nombre d'électrons [1,2]. Le but de cette théorie est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique des méthodes traditionnelles comme Hartree-Fock par la densité électronique. Si la densité électronique est connue, le système est complètement défini, donc la DFT montre qu'il est possible de décrire toute la complexité du problème à N corps par un système « effectif » dont l'hamiltonien peut s'écrire comme une fonctionnelle de la densité totale à un corps. Seulement, la théorie ne donne pas la forme de cette fonctionnelle et, en pratique, nous devons avoir recours à des approximations.

Cette thèse présente un travail de modélisation moléculaire. La plupart des travaux reportés ici ont été réalisés conjointement à des expériences dans le domaine de la chimie organométallique des actinides. De nombreux modèles ont été utilisés afin de simplifier les calculs sans trop perdre de précision, il est donc nécessaire d'avoir une solide connaissance de la chimie théorique pour pouvoir sélectionner les méthodes selon le problème à traiter.

Cette partie présente quelques méthodes de base de la chimie théorique utilisées pour caractériser les structures électroniques et modéliser des réactions chimiques, car c'est le problème majeur qui nous a intéressés dans cette thèse.

II. Equation de Schrödinger

En chimie moléculaire, le but fondamental de toute méthode quantique est basé sur la résolution de l'équation dite de Schrödinger indépendante du temps. Nous pouvons alors

écrire l'équation suivante, pour laquelle l'opérateur Hamiltonien associé à l'énergie de l'état stationnaire E se nomme \hat{H} et Ψ est une fonction propre.

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (1)$$

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

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{nn} \quad (2)$$

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 \right) \quad (3)$$

$$\hat{T}_n = \sum_{\alpha=1}^n \left(-\frac{1}{2} \nabla_{r_\alpha}^2 \right) \quad (4)$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad \text{avec } |r_i - r_j| \text{ la distance entre les électrons } i \text{ et } j \quad (5)$$

$$\hat{V}_{ne} = - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^n \frac{Z_\alpha}{|r_i - r_\alpha|} \quad \text{avec } |r_i - r_\alpha| \text{ la distance entre les électrons } i \text{ et } \alpha \quad (6)$$

$$\hat{V}_{nn} = \sum_{\alpha=1}^{n-1} \sum_{\beta=\alpha+1}^n \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|r_\alpha - r_\beta|} \quad (7)$$

avec Z_α et Z_β , les numéros atomiques respectifs associés aux noyaux α et β , $|r_\alpha - r_\beta|$ la distance entre ces deux noyaux.

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger n'est possible que pour les systèmes hydrogénoïdes (à un électron). Dans le cas général, on doit avoir recours à des méthodes d'approximation. La résolution de l'équation (1) est souvent remplacée par la minimisation de $E[\Psi]$ connue sous le nom de principe variationnel [3,4], conduisant généralement à l'énergie exacte de l'état fondamental E^0 :

$$E^0 = \min_{\Psi} E[\Psi] \quad (8)$$

Dans le cas d'un système moléculaire constitué de n noyaux et de N électrons, l'opérateur hamiltonien électronique \hat{H} de l'équation (1) dans l'approximation des noyaux fixes de Born-Oppenheimer [5] est de la forme :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 \right) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^n \frac{Z_{\alpha}}{|r_i - r_{\alpha}|} \quad (9)$$

Cette approximation se base sur le fait que les noyaux d'un système moléculaire se déplacent beaucoup moins vite que les électrons. La relaxation électronique, suite à un mouvement nucléaire, peut ainsi être considérée comme instantanée. Il est donc possible de découpler ces deux mouvements, et de calculer l'énergie et la fonction d'onde électroniques d'un système en supposant les noyaux fixes. Ainsi, la corrélation présente dans le terme attractif électron-noyau est éliminée et l'énergie de répulsion noyau-noyau devient une constante pour une géométrie donnée [5].

La résolution de cette équation (9) est encore complexe, car les mouvements des électrons dépendent les uns des autres. L'approximation orbitale a permis de simplifier cette résolution en écrivant la fonction d'onde de ce système Ψ à plusieurs électrons comme étant le produit de fonctions d'onde à un électron $\phi_i(x)$, soit :

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) \approx \phi_1(x_1) \phi_2(x_2) \dots \phi_n(x_n) \quad (10)$$

Cette fonction d'onde dite de Hartree ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli qui stipule que la fonction d'onde doit être antisymétrique vis-à-vis de l'échange de deux électrons (fermions). Une petite modification peut néanmoins être effectuée de façon à réparer ce problème. La nouvelle fonction d'onde, respectant le principe de Pauli, se nomme déterminant de Slater [6].

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

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{bmatrix} \phi_1(x_1) & \dots & \phi_n(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(x_n) & \dots & \phi_n(x_n) \end{bmatrix} \quad (11)$$

La solution du problème électronique peut alors être obtenue par les méthodes qui utilisent l'équation (11) pour résoudre l'équation de Schrödinger (9). Citons par exemple les méthodes Hartree-Fock (HF) et post-HF [7].

III. Méthodes Hartree-Fock et post-Hartree-Fock

Dans la méthode Hartree-Fock [8,9], l'équation de Schrödinger associée à l'hamiltonien électronique \hat{H} du système est résolue selon le principe variationnel. La fonction d'onde $\Psi(x^n)$ est construite sous la forme d'un déterminant de Slater analogue à celui donné dans l'équation (11). En utilisant le déterminant de Slater d'essai $\tilde{\Psi}$ exprimé sur la base de fonctions orthogonales monoélectroniques d'essai $\tilde{\phi}_i(x_i)$ choisies arbitrairement, il est possible, dans ce cas, d'évaluer la fonction d'onde Hartree-Fock exacte Ψ^{HF} . L'énergie Hartree-Fock correspondante est donnée par l'expression:

$$\begin{aligned}
E^{HF} [\tilde{\Psi}^{HF}] &= \langle \tilde{\Psi}^{HF} | \hat{H} | \tilde{\Psi}^{HF} \rangle = \langle \tilde{\Psi}^{HF} | \sum_i \hat{h}^0(i) | \tilde{\Psi}^{HF} \rangle + \langle \tilde{\Psi}^{HF} | \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} | \tilde{\Psi}^{HF} \rangle = \\
&\sum_i \langle \tilde{\phi}_i(x_1) | \hat{h}^0(1) | \tilde{\phi}_i(x_1) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle \tilde{\phi}_i(x_1) \tilde{\phi}_j(x_2) | \frac{1}{r_{12}} | \tilde{\phi}_i(x_1) \tilde{\phi}_j(x_2) \rangle - \\
&\langle \tilde{\phi}_i(x_1) \tilde{\phi}_j(x_2) | \frac{1}{r_{12}} | \tilde{\phi}_i(x_2) \tilde{\phi}_j(x_1) \rangle \\
&= \sum_i H^0(x_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (J_{ij} - K_{ij})
\end{aligned} \tag{12}$$

Le premier terme J_{ij} est appelé *intégrale coulombienne*; il représente le terme classique (électrostatique) de répulsion électronique entre les électrons i et j ; le second terme *d'échange* K_{ij} est la conséquence de la forme antisymétrique du déterminant de Slater.

Le modèle HF est résolu à l'aide du principe variationnel de l'équation (8) : E^{HF} est minimisé sous la contrainte de la conservation de l'orthogonalité des orbitales $\tilde{\phi}_i$ ($\langle \tilde{\phi}_i | \tilde{\phi}_j \rangle - \delta_{ij} = 0$) qui est introduite à l'aide de la technique des multiplicateurs de Lagrange (ε_{ij}) [5,10]:

$$\delta \{ E^{HF} [\tilde{\Psi}] - \sum_{i,j} \varepsilon_{ij} (\langle \tilde{\phi}_i | \tilde{\phi}_j \rangle - \delta_{ij}) \} = 0 \tag{13}$$

Après calculs, l'équation (13) devient équivalente à un système de n équations couplées:

$$\hat{F}|\tilde{\varphi}_i(x_1)\rangle = \sum_j \varepsilon_{ij}|\tilde{\varphi}_j(x_1)\rangle \quad (i = 1, n) \quad (14)$$

où \hat{F} , est l'opérateur de Fock défini selon l'équation:

$$\hat{F} = \hat{h}^0(x_1) + \sum_i (\hat{j}_i(x_1) - \hat{K}_i(x_1)) \quad (i = 1, n) \quad (15)$$

\hat{h}^0 est l'opérateur mono-électronique représenté dans l'équation (3), \hat{j}_i et \hat{K}_i les opérateurs coulombiens et d'échange respectivement. L'opérateur \hat{j}_i (local) représente le potentiel moyen créé par les autres électrons, alors que l'opérateur \hat{K}_i désigne la correction, à apporter à ce potentiel, correction due à l'antisymétrie. Leurs actions sur la spin-orbitale $\tilde{\varphi}_{ij}(x_1)$, s'écrivent sous les deux formes suivantes:

$$\hat{j}_i(x_1) = \int \tilde{\varphi}_i^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} \tilde{\varphi}_i(x_2) dx_2 \quad \text{pour l'opérateur Coulombien} \quad (16)$$

$$\hat{K}_i(x_1)\tilde{\varphi}_j(x_1) = \tilde{\varphi}_i(x_1) \int \tilde{\varphi}_i^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} \tilde{\varphi}_j(x_2) dx_2 \quad \text{pour l'opérateur d'Echange} \quad (17)$$

La multiplication de chacun des membres de l'équation (15) par chacune des n fonctions $\langle \tilde{\varphi}_i |$ amène à la représentation matricielle (ε_{ij}) de l'opérateur \hat{F} dans la base des fonctions $\tilde{\varphi}_i$ par un nouveau jeu de fonctions $\tilde{\varphi}_i$, combinaisons linéaires de fonctions $\tilde{\varphi}_i$. Ces spin-orbitales $\tilde{\varphi}_i$, fonctions propres de l'opérateur \tilde{F} , sont solutions de l'équation:

$$\tilde{F}|\tilde{\varphi}_i\rangle = \varepsilon_i|\tilde{\varphi}_i\rangle \quad (\varepsilon_i = \varepsilon_{ii}) \quad (18)$$

III.1. Méthodes RHF et UHF

Nous avons exprimé les orbitales moléculaires par des spin-orbitales, c.-à-d. un produit entre une fonction de spin et une fonction spatiale. Ainsi, on peut classer les systèmes moléculaires en deux types, en fonction de leurs nombre d'électrons et de leurs configurations électroniques, ce qui donne deux types de formalismes : RHF (Restricted Hartree-Fock) et UHF (Unrestricted Hartree-Fock).

III.1.1. Formalisme RHF

Dans le déterminant de Slater de ces systèmes, les deux spin-orbitales correspondant aux électrons appariés ne diffèrent que par la fonction de spin. Dans ce cas, les systèmes, dits "à couches fermées" (Closed Shells), sont décrits par des orbitales moléculaires doublement occupées. Cela s'inscrit donc dans une description restreinte du système « Restricted Hartree-Fock », qui fonctionne uniquement si le nombre total d'électrons est pair.

III.1.2. Formalisme UHF

Toutes les molécules ou tous les états d'une molécule ne peuvent être décrits par un nombre pair d'électrons dans un système à couches fermées. On doit considérer des électrons non-appariés. On peut décrire dans ce cas les électrons α et β par différentes orbitales. On peut donc optimiser indépendamment leurs coefficients orbitales au cours du processus SCF : on parle alors de formalisme UHF « Unrestricted Hartree-Fock » dans le cas des systèmes à couches ouvertes « open-shells »; les calculs UHF permettent une meilleure description de la fonction d'onde, mais il existe un risque que le déterminant ne soit plus une fonction propre de l'opérateur de spin \hat{S}^2 . Si la valeur moyenne $\langle \hat{S}^2 \rangle$ est trop différente de la valeur propre exacte $S(S + 1)$, le calcul n'a plus aucun sens. Ce phénomène est connu sous le nom de « *contamination de spin* ».

Cet inconvénient est peut être évité en utilisant le formalisme ROHF « Restricted Open-Shell Hartree-Fock », qui consiste à décrire des électrons au moyen d'orbitales moléculaires doublement occupées, les électrons célibataires occupant des orbitales différentes. C'est une sorte de mélange entre RHF et UHF. On règle donc le problème de la contamination de spin, mais l'énergie obtenue n'est pas l'énergie minimum.

III.2. Méthodes post-Hartree-Fock

La méthode HF est une méthode à électrons indépendants. En effet, l'énergie électronique totale du système E^{HF} n'est pas égale à la somme des énergies ε_i des n spin-orbitales occupées, une énergie ε_i faisant intervenir l'interaction de l'électron i avec les $(n-1)$ autres électrons. Si on considère l'interaction de l'électron i avec un autre électron j , la somme $\varepsilon_i + \varepsilon_j$

contient deux fois la répulsion électronique $i+j$. En étendant cette remarque à l'ensemble des électrons, on a donc:

$$E^{HF}[\Psi^{HF}] = \sum_i \varepsilon_i - V_{ee} \quad (19)$$

où V_{ee} représente l'énergie de répulsion entre électrons

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} [\langle \varphi_i(x_1) | \hat{J}_j | \varphi_i(x_1) \rangle - \langle \varphi_i(x_1) | \hat{K}_j | \hat{\varphi}_i(x_1) \rangle] \quad (20)$$

La fonction d'onde de Hartree-Fock est un déterminant de Slater. L'antisymétrie du déterminant permet de tenir compte de la corrélation des électrons de même spin. Rien n'empêche, dans la fonction d'onde HF, de trouver deux électrons de spin différents dans la même région de l'espace. L'énergie du système est logiquement toujours surestimée. Le terme *corrélation*, en chimie quantique, qualifie en général uniquement la dépendance du mouvement des électrons de spins antiparallèles. L'énergie de corrélation électronique E_c est définie par rapport à l'énergie exacte E^{ex} du système selon :

$$E^{ex} = E^{HF} + E_c = T + V_{Ne} + J - K + E_c \quad (21)$$

L'énergie de corrélation E_c est donc toujours négative, c'est-à-dire qu'elle contribue, comme l'échange K, à diminuer la répulsion électronique classique et, donc à stabiliser l'énergie électronique totale du système. Cependant, l'énergie de corrélation E_c reste généralement très faible en comparaison avec les énergies d'interaction coulombienne J et d'échange K; par exemple, elle est de moins de 0.5 eV pour la molécule d'eau, alors que les énergies coulombienne et d'échange sont respectivement de l'ordre de 500 et -10 eV [11]. La corrélation électronique peut s'exprimer comme la somme de deux termes : la corrélation *dynamique* qui concerne les paires d'électrons localisées autour d'un noyau (et dont le traitement est l'un des points forts des méthodes DFT), et la corrélation non-dynamique qui concerne les paires d'électrons partagées par plusieurs noyaux [12].

L'absence de corrélation dans le modèle HF peut conduire dans certains cas à des résultats totalement incorrects. Un exemple classique concerne le problème du calcul de l'énergie de dissociation, comme par exemple, celui de la liaison H-H dans la molécule d'hydrogène. La méthode RHF favorise une distribution des électrons sur un noyau plutôt que sur les deux

noyaux comme cela devrait être le cas [11]. En d'autres termes, même à une distance H-H très grande, la probabilité de trouver deux électrons sur le même noyau est beaucoup trop grande, comparée à celle de trouver un électron sur chacun des noyaux. C'est l'erreur dite de *quasi-dégénérescence*, conséquence directe de l'impossibilité de la fonction Ψ^{HF} à empêcher deux électrons de spin opposé d'être au même endroit de l'espace.

L'erreur de corrélation de la théorie HF peut être corrigée par la méthode d'interaction de configurations CI (Configuration Interaction) [13], qui consiste à exprimer la fonction d'onde Ψ , non plus sous forme d'un seul déterminant de Slater, mais sur la base d'une combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater :

$$|\Psi^{CI}\rangle = C_0|\Psi^0\rangle + \sum_{S>0} C_S |\Psi^S\rangle \quad (22)$$

où Ψ^0 est la fonction de l'état fondamental de la théorie HF et Ψ un ensemble de fonctions d'onde dans lesquelles un ou plusieurs électrons de spin-orbitales occupées dans la fonction Ψ^0 sont promus dans des spin-orbitales vacantes (déterminants excités). Les coefficients C_S sont déterminés selon le principe variationnel de l'équation (8). Cette méthode a comme conséquence de créer une distribution électronique totale moins "compacte" que celle fournie par l'approximation mono-configurationnelle, c'est-à-dire de transférer une partie de la charge électronique attachée aux spin-orbitales occupées vers des spin-orbitales vacantes. Lorsque l'espace Ψ^{CI} est complet (c'est-à-dire après utilisation d'une infinité de déterminants Ψ^S), Ψ^{CI} s'identifie à la fonction d'onde exacte Ψ^{ex} du système.

Bien qu'en pratique l'interaction de configuration soit tronquée à un certain nombre de déterminants judicieusement choisis, la convergence du processus en fonction du nombre de configurations est très lente, et plusieurs centaines de milliers de configurations sont souvent nécessaires pour obtenir la majeure partie de l'énergie de corrélation. A titre d'exemple, le calcul de l'énergie de la molécule N_2 à 1 Kcal/mol près nécessite d'utiliser un développement de 10^8 déterminants [14].

Plusieurs méthodes, permettant de prendre en compte la corrélation électronique d'une manière plus simple, existent. L'une d'entre elles est la méthode quantique utilisée dans cette thèse; elle sera donc développée dans le paragraphe suivant: il s'agit de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

IV. Méthodes de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory ou DFT) constitue une alternative sérieuse aux méthodes post-Hartree-Fock. Ce domaine de la chimie quantique a connu un essor spectaculaire et continue de se développer. C'est en 1964 que Pierre Hohenberg et Walter Kohn ont prouvé que les propriétés de l'état fondamental sont définies de façon univoque par la densité électronique $\rho(\vec{r})$ [15]. Cette démonstration marque le début du développement des méthodes issues de la théorie de la fonctionnelle de la densité. A l'appui de cette affirmation, on notera que les articles les plus cités dans les publications parues en 2004 [16] se rapportent à la DFT, technique qui prédit des résultats avec une bonne précision pour beaucoup de systèmes, pour un coût de calcul voisin de celui de la méthode Hartree-Fock. C'est une méthode incontournable pour l'étude de systèmes de grande taille; elle est basée sur une grandeur simple, la densité électronique, qui dépend simplement de trois coordonnées $\vec{r} = (\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$, vecteur position d'un point donné de l'espace. La détermination de l'énergie passe par la résolution d'une équation qui dépend, non plus de la fonction d'onde à $3N$ variables d'espace plus N variables de spin, mais de la densité électronique $\rho(\vec{r})$. L'énergie électronique totale d'un système peut être écrite sous forme d'une somme de fonctionnelles :

$$E = F[\rho(\vec{r})] = T[\rho] + E_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (23)$$

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

$$E_{Ne}[\rho] = \int v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (24)$$

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

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (25)$$

où $J[\rho]$ est la fonctionnelle *coulombienne* des interactions classiques électron-électron telle que :

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (26)$$

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 d'une fonctionnelle de corrélation $E_C[\rho]$:

$$E_{xc}[\rho] = E_X[\rho] + E_C[\rho] \quad (27)$$

IV.1. Théorème de Hohenberg et Kohn (HF-I) : Existence d'une fonctionnelle de la densité

L'article paru dans la revue 'Physical Review' en 1964 [15] contient les deux théorèmes à la source de la DFT. Hohenberg et Kohn y établissent la preuve physique qu'un système dans son état fondamental peut être défini uniquement à l'aide de la densité électronique. Ceci vient du fait qu'il existe une correspondance univoque entre la densité électronique $\rho(\vec{r})$ et le potentiel externe $v(\vec{r})$ de l'équation (24). Puisque la densité électronique $\rho(\vec{r})$ détermine n , elle détermine également la fonction d'onde de l'état fondamental Ψ^0 et les propriétés électroniques associées. Ainsi :

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r}) d\vec{r} = F^{HK}[\rho] + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (28)$$

où F^{HK} est la partie universelle de la fonctionnelle, appelée fonctionnelle de Hohenberg-Kohn. Elle contient l'énergie cinétique et le potentiel d'interaction électron-électron.

IV.2. Second Théorème de Hohenberg et Kohn (HK-II) : Etablissement d'un principe variationnel

Le deuxième principe de Hohenberg et Kohn stipule que la fonctionnelle définie en (28) donne l'énergie la plus basse, à la seule condition que la densité utilisée soit celle de l'état fondamental. Partant de cet énoncé, on peut donc utiliser le principe variationnel pour déterminer la densité et l'énergie de l'état fondamental.

IV.3. Equations de Kohn-Sham (KS) [17]

La première idée fondamentale est de considérer un système fictif d'électrons sans interactions, ayant pour densité de l'état fondamental, la densité du vrai système pour lequel les électrons interagissent [17]. Dans ces conditions, des fonctions d'onde mono-électroniques (orbitales) peuvent être définies rigoureusement, qui figureront dans l'expression de la fonctionnelle d'énergie. La fonctionnelle $F_{KS}[\rho(r)]$ peut alors s'écrire :

$$F_{KS}[\rho(r)] = T_S[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \quad (29)$$

T_S représente l'énergie cinétique du système fictif, J l'énergie de répulsion coulombienne classique et E_{XC} le terme d'échange-corrélation, qui contient les termes de répulsion électronique non classiques.

L'énergie totale du système $E[\rho(r)]$ s'écrit :

$$E[\rho(r)] = T_S[\rho(r)] + J[\rho(r)] + \int V(r) \rho(r) dr + E_{XC}[\rho(r)] \quad (30)$$

$$\text{avec} \quad E_{XC}[\rho(r)] = [T[\rho(r)] - T_S[\rho(r)]] + [V_{ee}[\rho(r)] - J[\rho(r)]] \quad (31)$$

L'application du principe variationnel conduit à un système à N équations mono-électroniques, semblables aux équations de Hartree-Fock, appelées équations de Kohn et Sham. Les éléments de matrice F sont simplement remplacés par des éléments de matrice K , associés aux opérateurs de Kohn-Sham. Les deux méthodes sont d'ailleurs très proches, puisque les énergies cinétiques et l'attraction nucléaire des éléments K sont identiques à celles de F . De plus, si la densité, qui apparaît dans l'opérateur de répulsion électronique classique, est exprimée à partir des mêmes fonctions de base que les orbitales de Kohn-Sham, alors les intégrales associées à la répulsion électronique sont les mêmes dans K et dans F . Comme la matrice densité est nécessaire pour calculer les éléments K (on a vu précédemment que c'était le cas pour les éléments F , dans la méthode Hartree-Fock), la méthodologie suit aussi un processus SCF (Self Consistent Field).

La différence principale entre la méthode Hartree-Fock et la méthode DFT est que cette dernière ne contient aucune approximation, elle est exacte. Il suffit de connaître l'expression

de E_{XC} à partir de ρ . Malheureusement, bien que le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn prouve qu'une telle fonctionnelle existe, il n'existe aucun indice permettant de déterminer sa forme. Il est donc nécessaire d'approximer E_{XC} [17].

IV.4. Fonctionnelles d'échange et de corrélation

La première approche permettant d'exprimer E_{XC} est basée sur l'approximation de la densité locale, dite LDA. Cette approche est fondée sur le modèle du gaz uniforme d'électrons. Pour un tel système, la contribution provenant de l'échange électronique dans l'approximation de la densité locale est connue et provient de la fonctionnelle d'énergie d'échange donnée par Dirac. Pour l'énergie de corrélation, des techniques de Monte Carlo quantique ont permis son calcul dans le cas du gaz uniforme d'électrons. Bien que satisfaisantes dans certains cas, les fonctionnelles LDA, qui tendent à sous-estimer l'énergie d'échange et à surestimer l'énergie de corrélation, sont souvent insuffisantes pour traiter des systèmes moléculaires complexes, pour lesquels la densité est très éloignée de l'uniformité [18].

Une deuxième approche a été développée de manière à prendre en compte l'inhomogénéité de la densité électronique et s'éloigner du modèle local. Elle se nomme GGA (Generalized Gradient Approximation) et exprime l'énergie d'échange-corrélation en fonction de la densité électronique, mais aussi de son gradient. Les fonctionnelles GGA connaissent un grand succès par leurs performances. Mais elles ne sont toujours pas suffisantes pour décrire, de manière satisfaisante, des systèmes complexes. Un degré de précision supplémentaire peut être obtenu en combinant l'échange et la corrélation obtenus avec les méthodes GGA avec un certain pourcentage de l'échange Hartree-Fock. Ces fonctionnelles sont nommées fonctionnelles hybrides.

IV.4.1. Fonctionnelles hybrides

Une autre famille de fonctionnelles d'échange et de corrélation est celle des "fonctionnelles hybrides" introduites par Becke en 1993 [19]. Elles ont la particularité de faire intervenir une fraction de l'énergie d'échange, calculée au niveau Hartree-Fock. Ces fonctionnelles sont évidemment plus coûteuses en temps de calculs que les fonctionnelles LDA et GGA, puisque elles impliquent un calcul Hartree-Fock à chaque cycle SCF.

V. Codes de calcul ADF et Gaussian

Tous les calculs figurant dans ce travail de thèse ont été effectués avec deux programmes, ‘ADF2014’ utilisé principalement pour les études sur les propriétés structurales et le comportement redox, alors que le deuxième code ‘Gaussian’ nous a permis de d’explorer essentiellement la réactivité, exposée dans la partie B de cette thèse.

La méthode quantique employée est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), technique implémentée dans les deux logiciels.

V.1. Logiciel de calculs ADF (Amsterdam Density Functional)

Le programme ADF (Amsterdam Density Functional) a été développé à partir des années 70 par les groupes de recherche en chimie théorique d’Amsterdam et de Calgary [20,21]. Ce programme basé sur les équations de Kohn et Sham permet d’étudier des molécules en phase gazeuse ou en solution pour tous les éléments du tableau périodique. Il dispose d’une grande variété de fonctionnelles d’échange et de corrélation (XC) incluant des fonctionnelles hybrides, telles que B3LYP. Mais par défaut, les fonctionnelles locales d’échange et de corrélation utilisées sont respectivement celles de Slater et celle de Vosko-Wilk-Nusair (VWN) [22]. Les corrections non locales de l’échange et de la corrélation sont apportées en utilisant généralement les fonctionnelles de Becke (B88) [23] et de Perdew (P86) [24].

Le logiciel ADF permet également d’incorporer les effets relativistes dans les calculs à l’aide du formalisme ZORA (de l’anglais Zero Order Regular Approximation) [20,25] par l’approche scalaire ou par inclusion des termes du couplage spin-orbite.

- **Les fonctions de base de Slater**

ADF emploie les fonctions de type Slater (STO) [26]. Ces orbitales de Slater ressemblent plus aux véritables orbitales atomiques que les orbitales de type Gaussien (GTO). La forme analytique des fonctions de Slater est donnée par :

$$f(r) = Y_{lm} r^n e^{-\zeta r} \quad (1)$$

Les Y_{lm} sont les harmoniques sphériques, et le facteur exponentiel ζ (zêta) détermine la décroissance à longue portée de la fonction.

Le code ADF comporte plusieurs types de base STO:

Les bases minimales simple-Zêta (SZ) : chaque orbitale atomique (de cœur de valence) est représentée par une seule STO.

Les bases N-Zeta : chaque orbitale atomique est représentée par N fonctions STO, tel que N=D, double Zêta (DZ), triple Zêta (TZ), Q (quadruple).

Les bases étendues polarisées : ces bases contiennent, en plus des fonctions qui représentent les orbitales de cœur et de valence, des fonctions dites de polarisation.

Les ensembles de base « tout électron » et « cœur gelé » sont disponibles pour tous les éléments, y compris des lanthanides et des actinides. L'approximation du « cœur gelé » peut être utilisée pour réduire considérablement le temps de calcul pour des systèmes contenant les atomes lourds.

- **Approximation du « cœur gelé »**

Une grande partie des propriétés physico-chimiques des complexes organométalliques dépend beaucoup plus des électrons de valence que des électrons de cœur. On peut supposer que les électrons de cœur ne sont que peu affectés par l'environnement et sont donc équivalents à ceux dans l'atome isolé. L'approximation du cœur gelé consiste à conserver tous les électrons, en maintenant constantes (ou gelées) les orbitales des électrons de cœur, lors du calcul de la fonction d'onde du système. Cette approximation permet de réduire le nombre d'électrons à traiter lors d'un calcul de corrélation électronique.

Dans notre cas, le cœur gelé choisi pour les actinides est relativement petit [U.5d]. Selon leur configuration électronique, toutes les orbitales allant de 6s à 7p sont donc traitées de façon explicite. Pour les autres éléments (atomes légers) utilisés dans les complexes étudiés, à savoir le carbone, l'azote, l'oxygène, le phosphore, le chlore et le soufre,... le cœur est respectivement [C.1s], [N.1s], [B.1s], [O.1s], [Cl.2p], [S.2p]...

- **Energie Totale de liaison TBE**

A l'instar des codes classiques de chimie quantique comme 'Gaussian' par exemple, le logiciel ADF donne accès à la quasi-totalité des observables d'un système. Une de ses particularités est de ne calculer que l'énergie totale de liaison de la molécule. Pour une

molécule AB, par exemple, cette quantité est donnée par la différence entre l'énergie de la molécule et celle des atomes A et B, pris individuellement :

$$\Delta E = E(AB) - E(A) - E(B) \quad (2)$$

Cette dernière est décomposée en termes individuels, qui sont des quantités chimiquement intuitives, telles que l'énergie électrostatique, la répulsion de Pauli et les interactions orbitales. La procédure de calcul de l'énergie de liaison, qui s'appuie sur des « états de transition étendus » (ETS), a été mise au point par Ziegler [27].

- **Optimisation de géométries**

L'optimisation de la géométrie a été mise en application dans ADF par Ziegler et autres [28]. Les premières dérivées de l'énergie par rapport aux déplacements des noyaux sont calculées analytiquement pour une géométrie particulière à la fin du processus SCF. Elles sont utilisées pour identifier les points stationnaires sur la surface d'énergie, notamment pour l'optimisation automatique de la structure moléculaire.

Les charges (qui ne sont pas des observables physiques) sont calculées selon plusieurs schémas, dus à Mulliken [29], Hirshfeld [30].

- **Effets du solvant : le modèle COSMO**

Les interactions entre le solvant et les complexes organométalliques étudiés peuvent avoir une influence sur leurs géométries, leurs énergies, ou encore leurs réactivités. Il existe deux types d'approches permettant de prendre en compte ces interactions : soit le solvant est traité explicitement, molécule par molécule, soit son influence est modélisée à l'aide de l'approche COSMO (COnductor-like Screening Model) développée par Klamt et collaborateurs [31-36]. A fin de limiter les temps de calcul, nous avons privilégié cette approche, dite implicite.

Dans ce modèle COSMO, les effets de l'environnement sont traités suivant un mode approximatif. Le solvant est considéré comme un milieu diélectrique qui induit une polarisation de charge sur une surface convenablement définie autour de la molécule " la cavité ", immergée dans la solution. Toutes les propriétés du solvant sont réduites à une taille rigide assumée des molécules du solvant (sphères de rayon r) avec une certaine valeur de la

constante diélectrique, qui définit un facteur de correction pour les propriétés calculées telles que l'énergie.

Le solvant utilisé principalement dans nos études est le tétrahydrofurane (THF) ; il est caractérisé dans le modèle COSMO par sa constante diélectrique $\epsilon = 7.58$ et le rayon de la cavité sphérique $r = 3.18$. D'autres solvants ont été également employés (notamment dans l'étude sur les complexes Cot, voir chapitre IV) : il s'agit du toluène et du benzène de caractéristiques $\epsilon_t = 2.38$, $r_t = 3.48$ et $\epsilon_b = 2.30$, $r_b = 3.28$ respectivement.

V.2. Code de calculs Gaussian

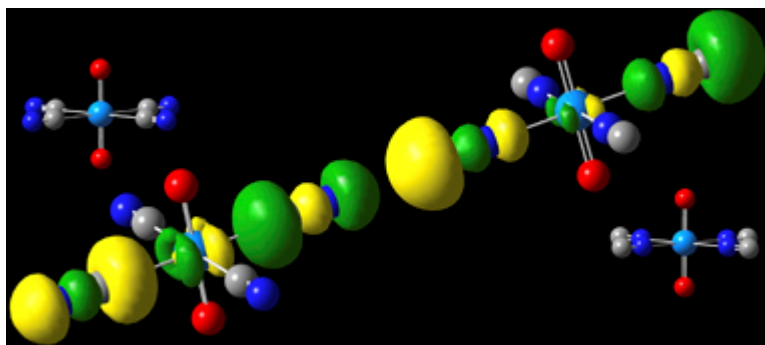
Gaussian est un logiciel de chimie quantique 'ab initio' très général, créé à l'origine par John Pople et sorti en 1970 (Gaussian 70 [37]). Il a été depuis sans cesse mis à jour [38]. Ce code tient son nom du fait de l'utilisation par Pople des orbitales gaussiennes pour accélérer le calcul par rapport aux logiciels utilisant des orbitales de Slater. Le développement de la chimie computationnelle s'en est trouvé facilité, notamment les méthodes ab initio comme Hartree-Fock. Gaussian est rapidement devenu un programme de structure électronique très populaire et largement utilisé. De nos jours, plusieurs chercheurs de haut niveau collaborent à enrichir cet outil de chimie quantique (voir citation [39]).

Basé sur les lois fondamentales de la mécanique quantique, Gaussian nous permet de prédire les énergies, les structures moléculaires, les fréquences de vibration de systèmes moléculaires complexes, et d'anticiper leurs propriétés chimiques. Molécules et réactions peuvent être étudiées dans une gamme étendue de conditions non seulement pour des espèces stables ou des composés complexes, mais également pour des composés impossibles à observer expérimentalement, comme des intermédiaires éphémères ou des états de transition.

Avec Gaussian, on peut étudier en profondeur les problèmes chimiques qui nous intéressent, comme modéliser la réactivité. Par exemple, non seulement on peut minimiser rapidement et sûrement les structures moléculaires, on peut également prévoir les structures des états de transition, et vérifier que les points stationnaires prédits sont en fait des minimum ou des structures de transition (TS). On peut calculer le chemin réactionnel en suivant la coordonnée intrinsèque de réaction (IRC) et déterminer quels réactifs et produits sont reliés par une structure de transition donnée. Une fois qu'on a une image complète de la surface

d'énergie potentielle, les énergies et les barrières de réaction peuvent être prédites avec précision, à l'instar d'une grande variété de propriétés chimiques.

Gaussian fournit des dispositions pour modéliser les éléments lourds pour lesquels les effets relativistes sont significatifs. La base 'ECPs sets' du groupe de Stuttgart-Dresde et d'Ahlrichs est intégrée, et leurs traitements des éléments spécifiques peuvent être fusionnés avec d'autres ensembles standards de base par l'intermédiaire des caractéristiques très simples.



Molecular Orbitals in Uranium-Cyanide Complexes

Il permet entre autres l'étude des états excités de systèmes moléculaires grâce au module TD-DFT (Time-Dependant DFT) implémenté dans Gaussian.

VI. Effets relativistes

Les effets relativistes sont donc liés au numéro atomique du noyau. Ils deviennent non négligeables à partir du potassium ($Z=19$) et il est donc nécessaire de les prendre en compte pour décrire correctement les actinides [40-45]. L'origine de ces effets est l'augmentation de la vitesse des électrons de cœur (leur masse est différente de la masse au repos). Lorsque cette vitesse atteint un dixième de la vitesse de la lumière, l'électron commence à avoir un comportement relativiste. Il est évident qu'afin d'obtenir une bonne description des complexes métalliques, il est indispensable de tenir compte de ce genre d'effets. La méthode la plus rigoureuse est de résoudre numériquement l'équation de Dirac, faisant intervenir l'Hamiltonien de Dirac relativiste.

Rappelons que l'effet relativiste se manifeste dans la masse d'une particule par :

$$m = m_0 / (1 - (v/c)^2)^{1/2} \quad (2)$$

Lorsque la charge nucléaire devient grande, la vitesse des électrons, à commencer par ceux de cœur, devient assez élevée pour que l'approximation non-relativiste cesse d'être valable. Les manifestations de la partie scalaire des effets relativistes concernent d'abord la localisation des électrons.

Du point de vue du calcul de chimie quantique, il y a deux façons de tenir compte de ce phénomène. La première consiste à considérer que les électrons de cœur ne participent pas aux recouvrements qui gouvernent la chimie moléculaire et de les décrire uniquement par leurs effets sur la charge effective du noyau. On parle de *pseudopotentiels*. Ils ont l'avantage de simplifier les calculs, puisqu'on ne considère explicitement que les électrons de valence. L'inclusion des effets relativistes scalaires est plutôt simple puisqu'ils interviennent dans le potentiel effectif du cœur. Les électrons de valence sont traités explicitement à l'aide d'une base atomique optimisée pour l'expression d'un pseudopotentiel donné.

Une autre correction relativiste non-scalaire se nomme "couplage spin-orbite". C'est l'interaction du moment magnétique intrinsèque de l'électron dû à son spin, avec le champ magnétique créé par le mouvement orbital. Cette interaction conduit à un éclatement des niveaux d'énergie dégénérés.

L'approche ZORA (« Scalar Relativistic - Zero Order Regular Approximation), donne des résultats généralement meilleurs dans le cas d'éléments très lourds (actinides) [46]. Cette technique est recommandée pour des calculs relativistes avec le logiciel ADF. Des études ont montré qu'elle était capable de reproduire de manière satisfaisante un grand nombre d'observables relatives à des complexes de lanthanides et d'actinides [47].

Bibliographie

- [1] R.M. Dreizler, E.K.U. Gross, *Density Functional Theory : An Approach to the Quantum Many-Body Problem*, Springer-Verlag, Berlin, **1990**.
- [2] R.G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Oxford, **1989**.
- [3] E. Schrödinger, *Ann. Physik*, **1926**, 79, 489.
- [4] T. Epstein, *The Variation Method in Quantum Chemistry*, Academic Press: New-York, **1974**.
- [5] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, **1927**, 84, 457.
- [6] J.C. Slater, *Phys. Rev.*, **1930**, 31, 126.
- [7] A. Szabo, N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory*. Dover Publications Inc., New York, **1996**.
- [8] D.R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **1928**, 24, 89.
- [9] V.Z. Fock, *Phys.*, **1930**, 24, 89.
- [10] M.B. Einhorn, R. Blankenbecler, *Ann. Phys.*, **1971**, 67, 480.
- [11] M.A. Buisje, *thèse*, Université libre d'Amsterdam, **1991**.
- [12] A. Sinanoglu, K.A. Brueckner, *Three Approaches to Electron Correlation in atoms*; New Haven, Conn.: Yale-University Press, **1970**.
- [13] A. Szabo, N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry, Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Macmillan: New-York, **1982**.
- [14] H.J. Werner, P.J. Knowles, *J. Chem. Phys.*, **1991**, 94, 1264.
- [15] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, 136, B864.
- [16] "Most Cited Journal Articles 2004 - Chemistry - CAS Science Spotlight".
- [17] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.*, **1965**, 140, A1133.
- [18] P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker, *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 179.
- [19] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1372.
- [20] (a) E.J. Baerends, D. E. Ellis, P. Ros, *Chem Phys* **1973**, 2, 41. (b) P.M. Boerrigter, G. te Velde, E.J. Baerends, *Int J Quantum Chem* **1988**, 33, 87; (c) G. te Velde, E.J. Baerends, *J Comput Phys* **1992**, 99, 84. (d) G. te Velde, F.M. Bickelhaupt, E.J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S.J.A. van Gisbergen, J.G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comp. Chem.*, **2001**, 22, 931.

- [21] (a) C. Fonseca Guerra, J.G. Snijders, G. te Velde, E.J. Baerends, *Theor Chem Acc* **1998**, *99*, 391. (b) ADF2014, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>.
- [22] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **1980**, *58*, 1200.
- [23] A.D. Becke, *Phys. Rev.*, **1988**, *A38*, 3098.
- [24] (a) J.P. Perdew, *Phys. Rev.*, **1986**, *B33*, 8822. (b) erratum J.P. Perdew, *Phys. Rev.*, **1986**, *B33*, 7046.
- [25] E. van Lenthe, A.E. Ehlers, E.J. Baerends, *J. Chem. Phys.*, **1999**, *110*, 8943.
- [26] J.C. Slater. *Phys Rev.*, **1930**, *36*, 57.
- [27] T. Ziegler, A. Rauk, *Theor. Chim. Acta*, **1977**, *46*, 1.
- [28] L. Verluise, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.*, **1988**, *88*, 322.
- [29] R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **1955**, *23*, 1883.
- [30] F.L. Hirshfeld, *Theor. Chim. Acta* **1977**, *44*, 129.
- [31] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1993**, *2*, 799.
- [32] A. Klamt, *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 2224.
- [33] A. Klamt, V. Jones, *J. Chem. Phys.*, **1996**, *105*, 9972.
- [34] A. Klamt, V. Jones, T. Bürger, J.C. Lohrenz, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, 5074.
- [35] B. Delley, *Mol. Simul.*, **2006**, *32*, 117.
- [36] A. Klamt, *COSMO-RS From Quantum Chemistry to Fluid Phase Thermodynamics and! Drug Desing*, Elsevir, Amsterdam, The Netherlands, **2005**, ISBN 0-444-51994-7.
- [37] W. J. Hehre, W.A. Lathan, R. Ditchfield, M.D. Newton, J.A. Pople, Gaussian 70 (Quantum Chemistry Program Exchange, Program No. 237, **1970**).
- [38] (a) *Computational Chemistry*, David Young, Wiley-Interscience, 2001. Appendix A. A.2.4 pg 336 Gaussian. (b) en « *Publisher's note: Sir John A. Pople, 1925-2004* », *Journal of Computational Chemistry*, Wiley Interscience, vol. 25, n° 9, **2004**.
- [39] Gaussian 09, Revision A.02, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B.G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H.P. Hratchian, J.V. Ortiz, A.F. Izmaylov, J.L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V.G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J.A. Montgomery, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R.

Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J.M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J.W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J.B. Foresman, and D.J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.

[40] P. Pyykkö, J.P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.*, **1979**, *12*, 276.

[41] M. Dolg, H. Stoll, *Electronic Structure Calculations for Molecules Containing Lanthanide Atoms*, Elsevier, Amsterdam, **1996**.

[42] R.D. Köhn, G. Kociok-Köhn, H. Schumann, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Wiley, New York, **1994**.

[43] R. Anwender, Lanthanides : *Chemistry and Use in Organic Synthesis, Topics in Organometallic Chemistry*, Springer, Berlin, **1999**.

[44] M.C. Cassani, Y.K. Gun'ko, P.B. Hitchcock, A.G. Hulkes, A.V. Khvostov, M.F. Lappert, A.V. Protchenko, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *1*, 71.

[45] P. Pyykkö, *Chem. Rev.*, **1988**, *88*, 563.

[46] N. Kaltsoyannis, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 1.

[47] L. Joubert, P. Maldivi, *J. Phys. Chem A*, **2001**, *105*, 9068.

CHAPITRE II

LES COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES DE L'URANIUM ET LEUR COMPORTEMENT REDOX

CHAPITRE II : LES COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES DE L'URANIUM ET LEUR COMPORTEMENT REDOX

I. Introduction

La chimie moléculaire des actinides est témoin actuellement d'un développement impressionnant, avec la révélation des dispositifs structuraux et de réactivité insoupçonnés [1]. La richesse de la chimie des complexes organoactinides est liée à plusieurs facteurs : tout d'abord, les actinides sont généralement plus volumineux que les lanthanides [2] et peuvent donc donner lieu à des complexes ayant des nombres de coordination plus élevés. Ainsi, un grand nombre de degrés d'oxydation sont accessibles pour les actinides, alors que les lanthanides ne peuvent présenter au maximum que deux degrés d'oxydation. Enfin, il est connu que l'extension radiale des orbitales $5f$ est très supérieure de celle des orbitales $4f$, impliquant l'utilisation des orbitales $5f$ pour former des liaisons [3]. Par conséquent, l'interaction des actinides avec les ligands organiques est très différente de celle des lanthanides. Cette différence est exploitée lors de l'extraction sélective des actinides dans le combustible nucléaire usé.

Les avancées des investigations expérimentales et théoriques sont plus spectaculaires en chimie organo-uranium, où le choix approprié des ligands a permis de synthétiser une diversité riche de complexes dans des états d'oxydation variés. Les éléments f, lanthanides et actinides (principalement thorium et uranium), du fait de leurs orbitales $4f$ ou $5f$ et de la grande taille de leurs ions, s'associent à des molécules organiques (*ligands*) pour former des composés (ou "*complexes*") présentant des structures 'nouvelles', des réactivités et des propriétés physiques remarquables, souvent différentes de celles des complexes des métaux de transition des séries d [4].

Enfin, l'uranium, métal principalement étudié dans cette thèse, peut être présenté comme un élément « modèle » permettant de mieux appréhender le comportement chimique des actinides les plus radioactifs, et d'apporter des informations utiles dans le domaine du nucléaire [5]. Les recherches variées, menées notamment sur les ions de ces métaux f, visent à exploiter leurs particularités chimiques sur les plans fondamentaux et appliqués dans les divers domaines de la chimie moléculaire (synthèse, structure, réactivité [6], activation de

petites molécules [7], de la catalyse, des matériaux, du magnétisme et de l'optoélectronique. Le couplage des études expérimentales et théoriques permet de relier les propriétés physico-chimiques des complexes à la nature de l'interaction métal-ligand en soulignant le rôle des orbitales f.

II. Complexes organométalliques de l'uranium

On appelle composés organométalliques les substances qui comportent des liaisons carbone-métal. En effet, les actinides ont une riche composition organométallique; leurs composés présentent fréquemment une stabilité thermique importante, Les propriétés physiques et chimiques de ces composés varient en fonction de caractère ionique de leur liaison carbone-métal.

II.1. Ligands impliqués dans les espèces actinides

Dans les complexes organo-actinides, le ligand le plus connu et le plus étudié est le groupe cyclopentadiényle ($\text{Cp}=\text{C}_5\text{H}_5$), ligand omniprésent en chimie organométallique, notamment après la synthèse des composés triscyclopentadiényles Cp_3UCl (voir figure 1) et de Cp_3U_4 ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$), les premiers complexes organo-uranium(IV) et (III), isolés en 1956 et 1970, respectivement [8]. Ces ligands $\eta\text{-C}_5\text{H}_5$ sont les plus utilisés et étudiés avec les métaux f, la charge négative qu'ils portent et surtout leur encombrement stérique important et modulable étant responsables de leur popularité toujours extrêmement forte de nos jours.

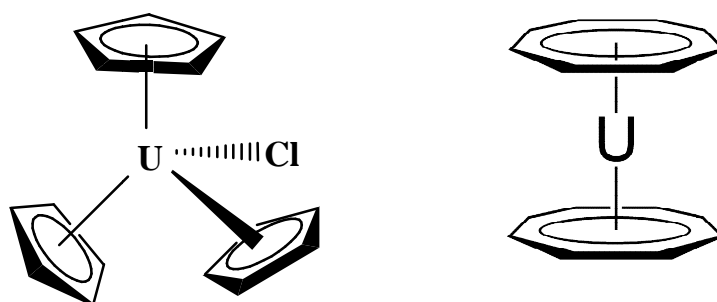


Figure 1: Composé $\text{Cp}_3\text{UCl} = (\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$ et complexe uranocène $\text{Cot}_2\text{U} = (\text{C}_8\text{H}_8)_2\text{U}$

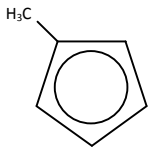
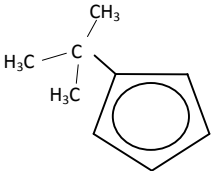
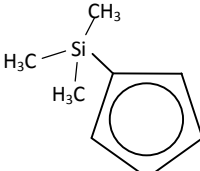
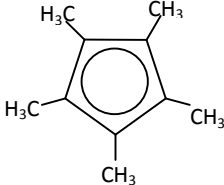
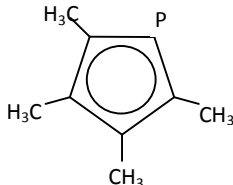
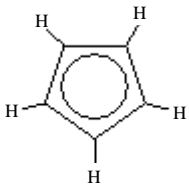
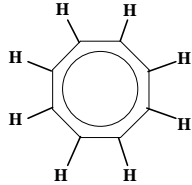
Quelques années après, le composé bispentaméthylcyclopentadiényle Cp^*_2UCl ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) s'est avéré être, aussi bien que Cp_3UCl , le précurseur d'une famille importante de dérivés.

Dans la chimie des actinides, aucun autre groupement n'a reçu une attention plus soutenue et les composés du type $[U(Cp)_3X]$, $[U(Cp)_2X_2]$, $[U(Cp)X_3]$ et $[U(Cp)_3L]$ constituent, avec leurs dérivés substitués (MeCp, Cp*, Cp', Cp'',...). Toutefois, dans certains systèmes organométalliques, la modulation des propriétés électroniques et/ou stériques des ligands η -C₅H₅ (Cp) et de ses analogues peut influencer fortement la nature des autres liaisons formées par le métal, mais aussi plus généralement les propriétés physicochimiques du complexe (réactivité, redox, insertion, etc.).

Par ailleurs, et depuis la synthèse de l'équivalent du ferrocène, l'actinocène en l'occurrence de formule (Cot)₂U [9], le groupe cyclooctatétraényle (C₈H₈) a suscité un intérêt pour les expérimentateurs (particulièrement le groupe de M. Ephritikhine) qui ont pu synthétiser un nombre appréciable de complexes, de formule générale $[(Cot)UX_2]$ et $[(Cot)UX_3]^{q-}$ dans lesquels la variété des ligands X est aussi large que celle de leurs homologues cyclopentadiényle précédemment cités. Le ligand cyclooctatétraényle s'est avéré efficace pour stabiliser les bas et hauts états d'oxydation de l'uranium, de +3 à +5, donnant aux complexes la capacité d'être impliqué dans des processus redox. Une série de ces systèmes mono-Cot a fait l'objet d'une de nos études (voir chapitre 4 de cette thèse).

A titre d'exemple, on donne dans le tableau ci-dessous une liste des ligands utilisés dans nos travaux (actuels et antérieurs).

Tableau 1 : Ligands dans les complexes organométalliques de l'uranium

Ligand	MeCp = (CH ₃)C ₅ H ₄	tBuCp = (CH ₃) ₃ CC ₅ H ₄	TMSCp = (CH ₃) ₃ SiC ₅ H ₄	Cp* = C ₅ (CH ₃) ₅	
					
Ligand	tmp = PC ₄ (CH ₃) ₄		Cp = C ₅ H ₅		Cot = C ₈ H ₈
					

Les complexes d'actinides étudiés dans cette thèse sont des composés de type cyclopentadiényle avec les séries halogénures $Cp^*_2U(=N-2,6-^iPr_2-C_6H_3)X$ (avec $X = F, Cl, Br$ et I), bithiolates $Cp^*_2U(SR)_2$ avec $R = Me, ^iPr, Ph$ et tBu et les complexes $Cp^*_2UF_2(NC_5H_5)$ et $Cp^*U(NEt_3)$, alors que dans la série monocyclooctatétraènyle d'uranium au degré d'oxydation V, les complexes analysés sont $[(Cot)(Cp)U(NEt_2)_2]$ ($Cot = \eta^8-C_8H_8$, $Cp = \eta^5-C_5H_5$), $[(Cot)U(O^iPr)_3]$, $[(Cot)U(NMe_2)_3]$ et celle du degré (IV) est constituée de $[(Cot)U(N\{SiMe_3\}_2)_2]$ et $[(Cot)U(NEt_2)_3]^-$.

II.2. Orbitales 5f de l'uranium

Les études concernant les complexes contenant des éléments f ont connu ces dernières années beaucoup d'intérêt malgré les difficultés de leur manipulation expérimentale [6], et de leur étude théorique [10-16]. La principale difficulté rencontrée lors de ces études sur les composés d'actinides se rapporte, naturellement, à la complexité de la structure électronique des atomes actinides. Une grande attention a été donnée à la question théoriquement intéressante du rôle des orbitales 5f dans la liaison de ces composés et dans la réactivité redox des ions actinides. Toutes les méthodologies visant la description de la structure électronique de tels systèmes doivent évidemment prendre en considération ces orbitales 5f [17].

Les sept (07) orbitales 5f des éléments actinides sont construites par le biais des combinaisons linéaires des harmoniques sphériques $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$, , telles que données dans le tableau 2.

Tableau 2: Fonctions angulaires des 7 orbitales f réelles

Symétrie axiale	harmoniques sphériques	cartésiennes	label
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	$Y_{3,2} \pm Y_{3,-2}$	$z(x^2-y^2), zxy$	$f_{z(x^2-y^2)}, f_{zxy}$
φ	$Y_{3,3} \pm Y_{3,-3}$	$x(x^2-3y^2), y(3x^2-y^2)$	$f_{x(x^2-3y^2)}, f_{y(3x^2-y^2)}$

Il est à noter que ces orbitales se distinguent de celles des métaux de transition et des lanthanides car elles sont moins contractées et peuvent donc avoir un recouvrement significatif avec des orbitales de ligands, conférant ainsi un certain caractère covalent à la

liaison métal-ligand. Par ailleurs, il faut remarquer que les électrons non-appariés ont tendance à se localiser surtout dans les orbitales $5f$ du centre métallique, notamment pour les degrés d'oxydation V, IV et III.

Dans la figure 2 ci-dessous, sont représentées les 7 orbitales f des actinides (avec leur nomenclature ou label).

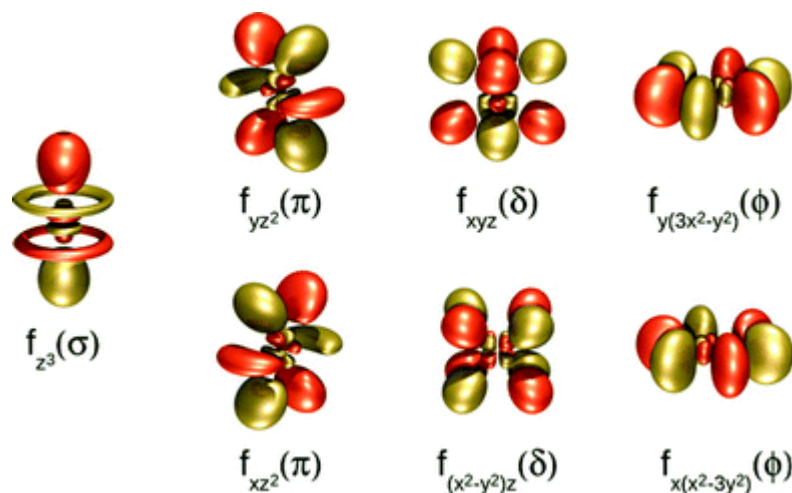


Figure 2 : Représentation des 7 orbitales $5f$ des éléments actinides

II.3. Degrés d'oxydation de l'uranium

Le degré d'oxydation de l'uranium varie de III à IV, les états les plus stables sont IV et VI. Il existe une chimie significative de l'uranium (III) grâce à l'utilisation de nouveaux ligands, mais les composés les plus importants sont à l'état d'oxydation (IV), il existe aussi des exemples dans les états (V) comme les complexes imides $(\text{MeCp})_3\text{UNR}$ et $\text{Cp}^*_2\text{U}(\text{NC}_5\text{H}_5)_2$ pour l'état (VI). Le remplacement d'un ou plusieurs hydrogènes dans le cycle cyclopentadiényle peut avoir un effet significatif sur la stabilité des complexes. Ainsi, trois ou quatre ligands Cp peuvent être légers autour de l'uranium (IV), alors que deux Cp^* c'est la norme. Ceci signifie que la nature de ligand affecte la stabilité des composés organométalliques qu'on va examiner dans de ce chapitre. Signalons aussi que l'implication des orbitales frontières stabilise effectivement les états d'oxydation des ions d'actinides.

II.4. Stabilité des espèces organo-uranium

Après avoir découvert les complexes de type sandwich stabilisant le métal de transition Fe(II) pour former les « ferrocènes », Fischer a prédit l'existence de l'analogue de l'uranium, « l'uranocène », dans lequel l'ion métallique serait stabilisé non pas par des ligands de type Cp, mais plutôt de type cyclooctatétrényne (Cot). Ces derniers possèdent en effet des orbitales ayant une symétrie plus adaptée à un recouvrement avec les orbitales 5f de l'uranium. Cinq ans plus tard, l'uranocène $U(\eta-C_8H_8)_2$ a été synthétisé, suivi peu après par les analogues du Np et du Pu [18-20]. Ces premiers représentants des actinocènes ont alors fait l'objet des études aussi bien expérimentales que théoriques pour comprendre la nature des liaisons entre le centre métallique et les cycles $[(Cot)_2]^-$. Le mélange des orbitales des ligands avec celles 5f et 6d de l'ion actinide conduit à la formation d'orbitales moléculaires, dont les plus hautes occupées illustrent la participation du métal dans les liaisons avec les ligands, et donc de leur covalence.

Il a été montré que deux facteurs peuvent intervenir dans la stabilité des complexes : un facteur stérique (modèle de Marçalo et Pires de Mato [21]) et un facteur électronique. En effet, les premiers complexes des actinides qui furent isolés et caractérisés avaient une structure et une stabilité qui paraissaient déterminées par la taille des coordinats (ou ligands) ; il semblait nécessaire que l'espace autour du métal fût entièrement saturé. La comparaison des propriétés des composés ayant des ligands de tailles identiques mais distincts du point de vue électronique a conduit à réviser ces considérations.

La taille importante des ions d'actinides et le fait qu'ils forment des liaisons à caractère très fortement ionique avec les ligands qui les 'coordonnent' a fait introduire la notion de nombre de coordination stérique. Ephritikhine et collaborateurs, expérimentateurs avérés dans la synthèse de composés moléculaires d'actinides possédant une très grande réactivité, ont contribué à mettre en évidence le rôle majeur des effets électroniques des ligands sur la structure et la stabilité des complexes [22]. Après avoir isolé le premier complexe d'uranium portant un seul ligand Cp, $CpU(BH_4)_3$, à partir de $U(BH_4)_4$, ils ont pu montrer que la différence de stabilité des composés ayant même encombrement stérique, Cp_3UCl et $CpU(BH_4)_3$ peut être expliquée par une différence du pouvoir électro donneur des ligands chlorure et borohydrure. Il est admis depuis longtemps que BH_4^- est meilleur donneur d'électrons que Cl^- [23]. Alors que tous deux sont stériquement insaturés, dans un solvant non coordonnant, $CpU(BH_4)_3$ est stable tandis que Cp_3UCl est instable. Ainsi, l'insaturation stérique de $CpU(BH_4)_3$ est compensée par

le pouvoir donneur plus fort de BH_4^- pour permettre la stabilité du complexe, alors que dans le cas de Cp_3UCl , l'insaturation stérique s'ajoute à l'insaturation électronique. Ces différences de comportement ont ainsi été attribuées à la donation d'électrons opérée par les ligands tétraborohydrures. Ces ligands illustrent ainsi l'influence des paramètres électroniques des ligands sur les complexes de métaux f qu'ils forment, qui ne peuvent pas être négligeables devant leur encombrement stérique. Un deuxième exemple vient appuyer cette hypothèse : celui de la comparaison entre ligands tétraméthylphospholylylique (tmp) et pentaméthylcyclopentadiényle Cp^* isostères, mais avec un pouvoir donneur nettement différent (Cp^* étant plus électrodonneur que tmp) ; ceci a permis de montrer que les facteurs électroniques distincts de ces deux ligands étaient manifestes dans la coordination et les propriétés redox des complexes correspondants [24].

III. Comportement redox des complexes organométalliques de l'uranium

L'analyse des propriétés redox des complexes organométalliques des éléments actinides constitue une étape essentielle dans l'étude de leur stabilité et leur réactivité. Afin de pouvoir orienter les synthèses, il est important de prévoir l'influence relative de l'encombrement stérique et du pouvoir électrodonneur ou accepteur des ligands sur la stabilité de ces composés. Aussi, la détermination de deux grandeurs redox comme l'affinité électronique et l'énergie d'ionisation représente un outil nécessaire dans la classification de ces espèces actinides. Cependant, les études expérimentales des systèmes d'actinides sont confrontées aux problèmes de toxicité, de radioactivité, de rareté et de manipulation, ce qui rend la détermination expérimentale des deux propriétés redox que sont l'affinité électronique (EA) et l'énergie d'ionisation (IE) pratiquement impossible ; seules quelques mesures électrochimiques des potentiels redox de demi-vague ($E_{1/2}$) ont pu être effectuées [25,26]. Pour pallier à ce problème, la modélisation moléculaire s'avère comme un outil efficace et très utile, qui permet l'accès à ces grandeurs énergétiques EA et IE par le biais de calculs quantiques.

L'affinité électronique (EA), tout comme l'énergie d'ionisation (IE) est une propriété importante des atomes et des molécules qui ont été discutées en détails dans une revue par Schaeffer et collaborateurs [27]. Elles jouent un rôle majeur dans plusieurs domaines de chimie pure, en science des matériaux et dans la chimie de l'environnement. Il a été montré que les techniques photoélectriques sont actuellement les méthodes expérimentales les plus

précises et les plus fiables pour mesurer les EAs (ou les IEs) et que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une des méthodes computationnelles les plus utilisées dans le cas des grandes molécules, de par sa large applicabilité et sa facilité d'emploi, permettant d'atteindre une précision satisfaisante (moins de 0.2 eV).

La mesure expérimentale et/ou la détermination théorique des EAs et IEs reste néanmoins une tâche très difficile. Ainsi théoriquement, les calculs de ces propriétés impliquent généralement des systèmes à nombre impair d'électrons ou systèmes à couches ouvertes (c'est le cas des complexes étudiés dans cette thèse) où les problèmes de contamination de spin et de convergence SCF s'ajoutent à la difficulté de produire des résultats fiables. Comme les EAs moléculaires expérimentales des complexes et molécules sont essentiellement adiabatiques, la méthode théorique la plus simple est celle connue sous le nom de 'méthode ΔE '. Dans tous les cas, l'affinité électronique (EA) de la molécule a été calculée comme la différence des énergies totales des espèces neutre et anionique à leurs géométries optimisées, alors que l'énergie d'ionisation représente la différence des énergies de sa forme neutre optimisée et celle de sa forme oxydée. Dans le paragraphe, on se propose d'examiner de plus près ces deux grandeurs importantes des systèmes moléculaires qui nous concernent.

III.1. Affinité électronique

III.1.1. Affinité électronique atomique

Les anciennes revues sur les affinités atomiques de Hotop et Lineberger [28,29] fournissent une définition précise de l'affinité électronique atomique, «l'affinité électronique EA d'un atome A est la différence entre les énergies totales (E_{tot}) des états fondamentaux de A et de son ion négatif A^- »:

$$EA(A) = E_{\text{tot}}(A) - E_{\text{tot}}(A^-) \quad (1)$$

On doit signaler que l'affinité électronique est positive pour les systèmes dans lesquels l'atome neutre se trouve énergétiquement au-dessus de l'anion. Le plus souvent, les anions des atomes ayant une EA positive existent suffisamment longtemps pour jouer un rôle dans des réactions chimiques et permettre des investigations expérimentales sur ces espèces. Par contre, les anions des atomes possédant une EA négative (souvent dans gaz rares et les

métaux alcalino-terreux) n'existent pour aucune période de temps chimiquement significative (en général seulement quelques picosecondes), ne présentant pas d'intérêt majeur pour les expérimentateurs chimistes.

L'interprétation d'une affinité atomique d'électron dépend de la perspective souhaitée par un chimiste. Un expérimentateur peut regarder la quantité comme énergie exigée pour enlever l'électron excessif de l'ion négatif, tandis qu'il peut être plus commode pour un théoricien de considérer le gain d'énergie sur l'addition de l'électron. Les deux définitions sont correctes, mais impliquent des différences importantes, ce qui doit être souligné dans toute comparaison entre affinités électroniques expérimentale et théorique.

Spécifiquement pour des atomes, une EA déterminée expérimentalement inclut automatiquement tous les effets électroniques, tels que les effets relativistes et le couplage spin-orbite, et est limitée seulement par l'exactitude et la précision d'une technique particulière. Les approches théoriques quantiques conventionnelles n'incluent pas typiquement de tels effets électroniques "difficiles"; bien que l'évaluation théorique de tous les termes électroniques soit possible par l'intermédiaire de la construction d'un hamiltonien approprié. Pour des raisons pratiques, beaucoup de termes ne sont souvent pas inclus et, par conséquent, ignorés ou ajoutés plus tard comme corrections d'énergie. Ainsi, la détermination théorique d'une EA est limitée par la perfection de la méthode choisie, c.-à-d., des approximations faites dans la méthode à l'hamiltonien électronique total (niveau de traitement de la corrélation électronique, prise en compte ou non des effets relativistes, effet du solvant).

III.1.2. Affinité électronique moléculaire

L'affinité électronique d'une molécule neutre est l'énergie de liaison d'un électron additif à la molécule. D'un point de vue expérimental, il est utile de penser à faire l'analogie avec une transition spectroscopique, comme représentée sur la figure 3. Considérons un ion négatif R^- , stable par rapport à son correspondant neutre R , et un électron libre. L'affinité électronique de R est l'énergie de transition :

$$EA(R) = \Delta E(R \leftarrow R^-) \quad (2)$$

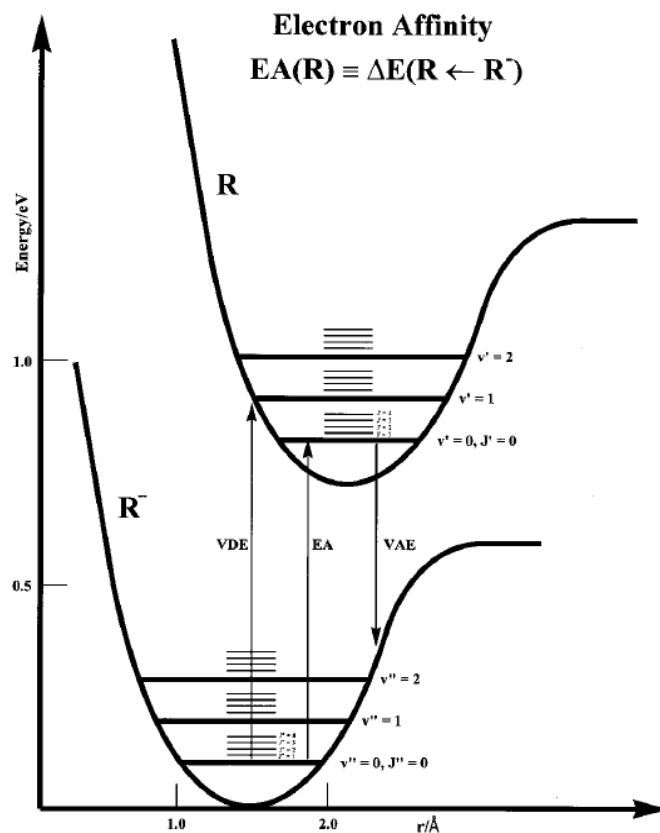


Figure 3 : Diagramme qualitatif des surfaces d'énergie potentielle pour une molécule anionique R^- et une molécule neutre R

Plus spécifiquement, la figure 3 indique que l'affinité électronique de R est l'énergie de transition à partir de l'état vibrationnel/rotationnel fondamental de l'anion vers l'état vibrationnel/rotationnel fondamental du neutre.

$$EA(R) = E|R, v' = 0, J' = 0\rangle \leftarrow E|R^-, v'' = 0, J'' = 0\rangle \quad (3)$$

L'affinité électronique associée à la bande (0, 0) sur la figure 1 est souvent désignée sous le nom "EA adiabatique". Seulement les méthodes expérimentales ne peuvent identifier le seuil spectroscopique associé à cette bande (0,0), et de ce fait, l'EA adiabatique n'est pas disponible.

Du point de vue théorique, si le calcul de l'EA d'un atome ne présente pas de difficulté majeure, il en est autrement pour un système moléculaire constitué donc par un ensemble

d'atomes. Un changement de configuration nucléaire accompagne la transition entre la molécule neutre et son anion. Dans la théorie de la structure électronique, ceci introduit deux surfaces d'énergie potentielle (PES) Born-Oppenheimer exigeant la spécification des géométries à la fois du neutre et de l'anion, provoquant de ce fait une multitude de différences d'énergie possibles. Seulement trois séparations sont particulièrement utiles. La figure 3 représente ces cas graphiquement. L'énergie d'attachement verticale (VAE) et la VDE sont conceptuellement les plus simples.

III.1.3. Différentes méthodes pour déterminer l'affinité électronique

Trois méthodes particulièrement utilisées pour déterminer l'EA d'une molécule, montrées sur la figure 3. La méthode utilisée dans nos calculs est connue comme EA adiabatique, tandis que les deux autres sont connues via l'énergie de détachement verticale (VDE) et l'énergie d'attachement verticale (VAE). La VDE est l'énergie requise pour l'arrachement d'un électron de l'anion. La VAE est l'énergie libérée lors de l'addition d'un électron à une molécule neutre. Durant un tel processus, il n'y a pas de temps pour une relaxation géométrique; à la fois, les espèces neutre et anionique sont ainsi à la configuration nucléaire d'équilibre optimisée de la molécule neutre.

$$VAE = E(\text{neutre optimisé}) - E(\text{anion à la géométrie optimisée du neutre}) \quad (4)$$

$$VDE = E(\text{neutre à la géométrie optimisée de l'anion}) - E(\text{anion optimisé}) \quad (5)$$

$$EA = E(\text{neutre optimisé}) - E(\text{anion optimisé}) \quad (6)$$

Ces équations peuvent être corrigées en ajoutant les énergies de vibration au point zéro (ZPVEs : Zero-Point Vibrational Energies) à toutes les énergies des espèces neutre et anionique, avec :

$$ZPVE = \frac{1}{2} \sum^{3n-6} h\omega_e \quad (7)$$

de sorte que l'EA corrigée s'écrit:

$$ZPVE EA = [E(\text{neut. optimisé}) + ZPVE_{\text{neut.}}] - [E(\text{anion optimisé}) + ZPVE_{\text{anion}}] \quad (8)$$

Cependant, dans la plupart des cas, les ZPVE sont négligées, car elles sont habituellement très similaires [3]. Dans notre étude du comportement redox, on a utilisé la dernière relation (6) pour déterminer théoriquement l'affinité électronique des complexes organométalliques de l'uranium (méthode ΔE).

III.2. Energie d'ionisation

L'arrachement d'un électron d'une molécule par tout procédé expérimental (photo-ionisation ou photo-détachement) correspond à un changement de son état énergétique, en particulier de son niveau d'énergie électronique. On peut représenter cette situation (arrachement d'un électron à une molécule) par une transition, comme celles décrites à l'aide des diagrammes d'énergie potentielle dans le cas de l'affinité électronique. Le processus d'ionisation est ainsi représenté par la transition verticale A (pas de changement de transition internucléaire). Le processus de plus faible énergie, qui peut se produire, correspond à la perte d'un électron de l'orbitale occupée la plus élevée. Dans ce cas, A correspond au "potentiel d'ionisation" vertical. On peut définir également un potentiel d'ionisation adiabatique (transition B), quantité nécessaire pour aller au plus faible niveau vibrationnel.

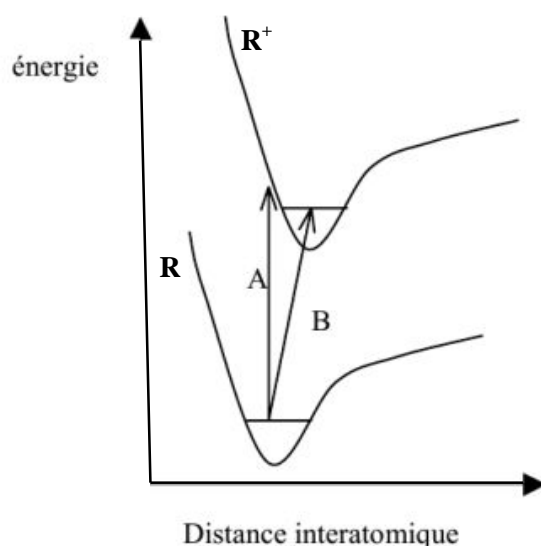


Figure 4 : Diagramme des surfaces d'énergie potentielle pour une molécule cationique R⁺ et une molécule neutre R

La détermination expérimentale et/ou théorique des affinités électroniques (AE) ou des énergies d'ionisation (IE) des complexes 5f, est souvent difficile à effectuer. En effet, les complexes de l'uranium par exemple présentent une configuration électronique à couche ouverte "open-shell" induisant des problèmes de convergence SCF et de contamination de spin.

Les IE (eV) sont calculées comme la différence des TBE des espèces cationique et neutre dans leurs géométries optimisées, autrement dit, l'énergie d'ionisation adiabatique s'écrit comme suit :

$$IE = TBE(\text{cation optimisé}) - TBE(\text{neutre optimisé}) \quad (7)$$

Bibliographie

- [1] M. Ephritikhine, *Dalton Trans.*, **2006**, 2501.
- [2] <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/radius.php>.
- [3] (a) K. Jr. Street, G.T. Seaborg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, 72, 2790. (b) R.E. Connick, Z.Z. Hugus, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 6012. (c) *Encyclopedia of Computational Chemistry*. J. Wiley and Sons, **1998**.
- [4] J. Gottfriedsen, F.T. Edelman, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, 251, 142.
- [5] P. Rigny, *l'actualité chimique*, octobre **2010**, n°345.
- [6] (a) *Références Google* 'JC Berthet et Uranyle'; (b) *Brèves de l'IRAMIS* **2009**, n° 163.
- [7] (a) *Défis du CEA* **2010**, n°152, p11-15 ; (b) C. Zhang et al, *Organometallics* **2017**, DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00212 ; (c) C. Zhang et al, *Organometallics* **2017**, DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00064 ; (d) J.C. Inman et al, *Organometallics* **2017**, DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00263 ; (e) F.R. Kilpatrick et al, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 2769 ; (f) L. Castro et al, *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 12124.
- [8] L.T. Reynolds, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1956**, 2, 246.
- [9] A.J. Streitwieser, U. Müller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 7364.
- [10] (a) G.M. Smith, M. Sabat, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 1854. (b) B.D. Stubbert, C.L. Stern, T.J. Marks, *Organometallics* **2003**, 22, 4836.
- [11] (a) W.J. Evans, G.W. Nyce, J.W. Ziller, *Organometallics*, **2001**, 20, 5489. (b) W.J. Evans, G.W. Nyce, K.J. Forestal, J.W. Ziller, *Organometallics*, **2002**, 21, 1050. (c) W.J. Evans, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 652, 61. (d) W.J. Evans, S.A. Kozimor, J.W. Ziller, *Polyhedron*, **2004**, 23, 2689. (e) W.J. Evans, S.A. Kozimor, J.W. Ziller, *Chem. Commun.*, **2005**, 4681.
- [12] a- P.C. Leverd, M. Ephritikhine, M. Lance, J. Vigner, M. Nierlich, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 507, 229. (b) D. Baudry, M. Ephritikhine, F. Nief, L. Ricard, F. Mathey, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1990**, 29, 1485. (c) P. Gradoz, D. Baudry, M. Ephritikhine, F. Nief, F. Mathey, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, 3047. (d) M. Ephritikhine, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 2193. (e) J.C. Berthet, M. Ephritikhine, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 83, 178.
- [13] (a) A.E. Clark, R.L. Martin, P.J. Hay, J.C. Green, K.C. Jantunen, J.L. Kiplinger, *J. Phys. Chem.*, **2005**, A 109, 5481. (b) C.R. Graves, B.L. Scott, D.E. Morris, J.L. Kiplinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 11914. (c) D.E. Morris, R.E. Da Re, K.C. Jantunen, I. Castro-Rodriguez, J.L. Kiplinger, *Organometallics*, **2004**, 23, 5142.
- [14] D. Seyferth, *Organometallics*, **2004**, 23, 3562.

- [15] W.J. Evans, S.A. Kozimor, J.W. Ziller, N. Kaltsoyannis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 14533.
- [16] W.J. Evans, S.A. Kozimor, G.W. Nyce, J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 13831.
- [17] M. Pepper, B.E. Bursten, *Chem. Rev.*, **1991**, *91*, 719.
- [18] (a) B.E. Bursten, L.F. Rhodes, R.J. Strittmatter, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 2756. (b) J.G. Brennan, J. C. Green, C.M. Redfern, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 2373.
- [19] (a) T.J. Marks, A. Streitwieser, In *The Chemistry of the Actinide Elements*, 2nd ed.; J.J. Katz, G.T. Seaborg, L.R. Morss, Eds. Chapman and Hall: London, New York, **1986**; Vol. 2, Chapter 22, pp 1547. (b) C.J. Burns, M.S. Eisen, In *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, 3rd ed.; L.R. Morss, N. Edelstein, J. Fuger, J.J. Katz, Eds.; Springer: Dordrecht, The Netherlands, **2006**; Vol. 5, Chapter 25, pp 2799. (c) C. J. Burns, B.E. Bursten, *Comments Inorg. Chem.* **1989**, *9*, 61.
- [20] (a) T.R. Boussié, D.C. Eisenberg, J. Rigsbee, A. Streitwieser, A. Zalkin, *Organometallics* **1991**, *10*, 1922. (b) N. M. Edelstein, P. G. Allen, J. J. Bucher, D. K. Shuh, C. D. Sofield, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 13115. (c) W.L. Liu, M. Dolg, P. Fulde, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1067. (d) J. S. Parry, F.G.N. Cloke, S.J. Coles, M.B. Hursthouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6867.
- [21] J. Marçalo, A. Pires De Matos, *Polyhedron*, **1989**, *8*, 2431.
- [22] C. Baudin, D. Baudry, M. Ephritikhine, M. Lance, A. Navaza, M. Nierlich, J. Vigner, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, *415*, 59.
- [23] M. Ephritikhine, *New J. Chem.*, **1992**, *16*, 451.
- [24] P. Gradoz, D. Baudry, M. Ephritikhine, M. Lance, M. Nierlich, J. Vigner, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *466*, 107.
- [25] J.L. Kiplinger, D.E. Morris, B.L. Scott, C.J. Bruns, *Organometallics*, **2002**, *21*, 3073
- [26] C.R. Graves, P. Young, S.A. Kozimor, A.E. Vaughn, D.L. Clark, S.D. Conradson, E.J. Schelter, B.L. Scott, J.D. Thompson, P.J. Hay, D.E. Morris, J.L. Kiplinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 5272.
- [27] J.C. Rienstra-Kiracofe, G.S. Tschumper, H.F. Schaeffer III, S. Nandi, G.B. Ellison, *Atomic and Molecular Electron Affinities: Photoelectron Experiments and Theoretical Computations*, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 231.
- [28] H. Hotop, W.C. Lineberger, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1975**, *4*, 539.
- [29] H. Hotop, W.C. Lineberger, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1985**, *14*, 731.

PARTIE A

**Etude des propriétés structurales et du comportement
redox de complexes organométalliques de l'uranium**

Les parties A et B constituent le cœur de mon travail de thèse ; la structure électronique, le comportement redox et la réactivité des complexes organométalliques d'actinides sont explorées en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité relativiste (méthode DFT/ZORA) et les logiciels de calculs ADF2014 – Gaussian09.

La partie A se rapporte à concerne à l'étude des propriétés structurales, électroniques et redox de plusieurs complexes de l'uranium, alors que la réactivité d'une série de monocations actinides An^+ et d'une famille de composés monocyclooctatétraènyle de l'uranium est traitée dans la partie B.

L'analyse de structures géométriques, des propriétés électroniques et du comportement redox des complexes organométalliques de l'uranium sera l'objet de la partie A. Ces systèmes organo-uranium sont répartis en deux séries, l'une formée par les composés halogénures de l'uranium(IV), de formule $Cp^*_2U(=N-2,6^iPr_2-C_6H_3)X$ (avec $X = F, Cl, Br$ et I), et le complexe bifluoré $Cp^*_2UF_2NC_5H_5$, alors que la deuxième série est constituée par les complexes monocyclooctatétraènyles et amidures de l'uranium, à savoir $[(Cot)(Cp)U(NEt_2)_2]$ ($COT = \eta-C_8H_8$) $[(Cot)U(O^iPr)_3]$, $[(Cot)U(NMe_2)_3]$ pour l'état d'oxydation V, et $[(Cot)U(N\{SiMe_3\}_2)_2]$, $[(Cot)U(NEt_2)_3]^-$ en plus du dérivé cyclopentadiènyle $[U(C_5Me_5)(NEt_2)_3]$ pour l'état d'oxydation IV.

CHAPITRE III

**COMPLEXES HALOGENURES DE L'URANIUM(V)
DE TYPE $\text{Cp}^*_2\text{U}(=\text{N}-2,6\text{ }^i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)\text{X}$ ET COMPOSE
BIFLUORE $\text{Cp}^*_2\text{UF}_2\text{NC}_5\text{H}_5$**

CHAPITRE III : COMPLEXES HALOGENURES DE L'URANIUM(V)**DE TYPE $\text{Cp}^* \text{U}(=\text{N}-2,6 \text{ } ^i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)\text{X}$ ET COMPOSE BIFLUORE****I. Introduction**

Les complexes organoactinides présentent souvent des arrangements structuraux et une réactivité particulière non observées dans la chimie de coordination des métaux de transition [1-9]. Parmi les propriétés importantes de ces composés organométalliques d'actinides se rapportant à leur comportement redox, l'affinité électronique (EA) et l'énergie d'ionisation (IE) constituent des grandeurs physico-chimiques qui jouent un rôle majeur dans plusieurs domaines de chimie pure, de science des matériaux et de chimie environnementale; leur mesure expérimentale et leur détermination théorique ne sont pas une tâche facile. Dans une revue dédiée spécialement à ces quantités énergétiques [10], il a été montré que les techniques photoélectriques sont les méthodes expérimentales les plus précises et les plus fiables pour mesurer l'affinité électronique, et que la DFT est probablement la seule méthode théorique largement applicable et facilement utilisée de nos jours, qui donne une précision satisfaisante (à moins de 0.2 eV) dans la prédiction des EAs pour de grandes molécules.

La connaissance des énergies d'ionisation (IEs) et des affinités électroniques (EAs) des complexes organoactinides est essentielle pour la compréhension des propriétés redox de ces espèces, spécialement pour les actinides pouvant exhiber divers états d'oxydation. Les molécules et les ligands organiques avec une EA élevée sont intéressants pour la conception de systèmes exhibant des états réduits flexibles. Dans ce contexte, l'étude du comportement redox des complexes d'uranium portant le ligand cyclopentadiényle omniprésent Cp (ou Cp^* = pentaméthylcyclopentadiényle) mérite une particulière attention. De telles espèces et leurs complexes avec divers métaux (U en particulier) sont utilisés en tant qu'agents réducteurs et dans des réactions catalytiques.

Comme les études expérimentales redox s'avèrent être difficiles à réaliser pour des systèmes d'actinides, la chimie quantique computationnelle fournit un outil utile pour accéder à cette propriété importante. Dans le but d'orienter les synthèses, il est important de prévoir l'influence relative du pouvoir électrodonneur des ligands sur la stabilité et des propriétés

redox des complexes, à savoir sur leurs affinités électroniques et sur leurs énergies d'ionisation. Très peu d'études expérimentales ou théoriques sur ces propriétés des composés d'actinides ont été publiées jusqu'à présent. Le groupe de Kiplinger a été le pionnier dans la détermination théorique de l'EA des complexes fluorokétimides [11], tandis que relativement peu d'expériences de voltammétrie ont été effectuées sur des composés bis- et triscyclopentadiényles en relation avec les systèmes redox U(IV)/U(III), U(V)/U(IV) et U(VI)/U(V) [11-19]. Nos précédentes études, sur le comportement redox de telles espèces, concernent exclusivement les complexes organouranium quadrivalents, à savoir les séries biscyclopentadiényles $[\text{Cp}^*_2\text{UX}_2]$ [20] et $[\text{L}_2\text{U}(\text{BH}_4)_2]$ [21], et triscyclopentadiényles $[\text{Cp}_3\text{UX}]$ [23], et ont montré que les EAs calculées par la DFT se corrélaient très bien avec les potentiels de demi-vague de réduction expérimentaux ($R^2=0.99$).

En 2008, le groupe de Los Alamos a fourni un certain nombre de données expérimentales (structures, mesures électrochimiques, spectres IR, déplacements chimiques RMN, susceptibilité magnétique) pour une série de complexes de l'uranium pentavalent sans précédent [23]. Cette disponibilité des données expérimentales sur de tels composés rares, supposés être instables à cause de leur disproportionation facile en espèces d'uranium(IV) et d'uranium(VI), nous donne l'opportunité d'appliquer notre méthodologie pour l'étude de cette nouvelle classe des composés de l'uranium(V). Le but de ce travail est de réaliser une étude DFT relativiste du comportement redox des complexes pentavalents de l'uranium $[\text{Cp}^*_2\text{U}(=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{X})](\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$, en déterminant leurs affinités électroniques EA et de leurs énergies d'ionisation IE. D'autres propriétés moléculaires sont discutées comme l'optimisation de géométries moléculaires, les fréquences de vibration, et autres indices électroniques. En particulier, l'analyse des ordres de liaison de Nalewajski-Mrozek [24,25] et des charges de Hirshfeld [26] sont utilisées pour caractériser la liaison et la structure électronique de complexes organométalliques choisis. À notre connaissance, c'est la première fois qu'une étude théorique de l'oxydation des complexes de l'uranium pentavalent (V) se fait à ce niveau de théorie.

II. Etude de la structure électronique et des propriétés redox des complexes $\text{Cp}^*_2\text{U}(=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{X})$ (avec $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ et I)

II.1. Description des structures expérimentales

En 2008, le groupe de Kiplinger a procédé à la synthèse de systèmes organométalliques halogénures de l'uranium pentavalent (V) $\text{Cp}^*_2\text{U}(=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{X})$. Ce fut une découverte très importante car ces composés de l'U(V), difficiles à isoler, sont très rares par rapport à leurs homologues tétravalents et hexavalents [4, 6], en raison de leur instabilité. Le rôle que l'état d'oxydation joue dans la liaison est également d'un grand intérêt dans cette étude. La synthèse de cette série de complexes s'est effectuée par une oxydation directe de $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{U}(=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)\text{THF}$ avec cinq différents sels de cuivre CuX_n ($n=1$, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$, moléculaire de deux complexes $\text{Cp}^*_2\text{U}(=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{Cl})$ et $\text{Cp}^*_2\text{U}(=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{I})$ obtenus par diffraction des rayons X [23].

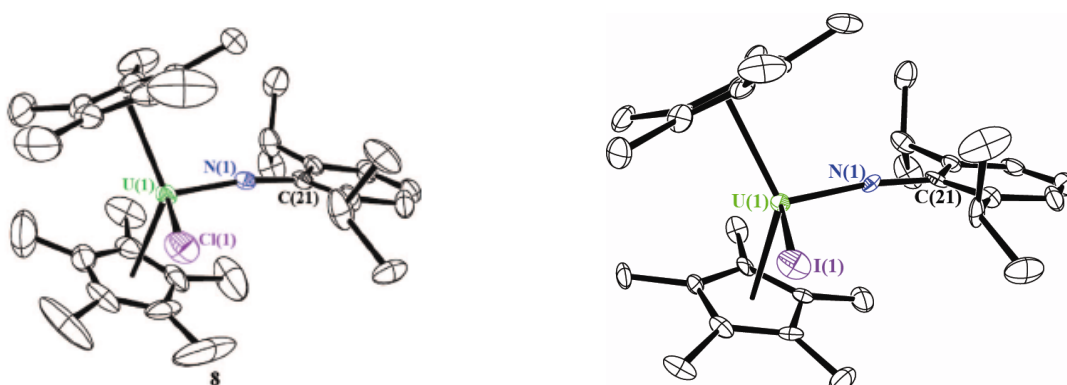


Figure 1 : Structure moléculaire des deux complexes $\text{Cp}^*_2\text{U}(=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{Cl})$ et $\text{Cp}^*_2\text{U}(=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{I})$ obtenus par diffraction RX [23]

II.2. Optimisation des géométries des complexes de l'uranium $\text{Cp}^*_2\text{U}(=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{X})$

L'objectif principal de ce travail est d'étudier la structure électronique et le comportement redox des complexes biscyclopentadiényles halogénures de l'uranium (V); il s'agit notamment de déterminer dans un premier temps les propriétés structurales des différentes espèces de ces composés, les formes neutres U(V) ainsi que leurs conformations anioniques U(IV) et

cationiques U(VI) obtenues après la capture ou la perte d'un électron lors des processus redox. La figure 2 montre la géométrie des complexes $\text{Cp}^*_2\text{U}=\text{N-Aryl(X)}$ étudiés.

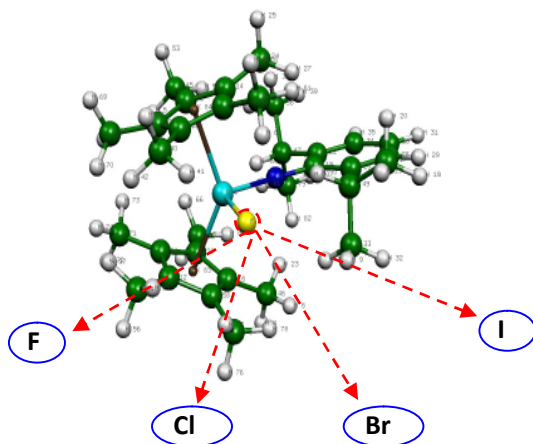


Figure 2 : Géométrie des complexes halogénure de l'uranium pentavalent $\text{Cp}^*_2\text{U}(=\text{N-2,6-}^i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{X})$ étudiés

Les structures moléculaires des séries $^i\text{Pr-U}^{\text{V}}$ imide halogénures adoptent une configuration typique métallocène–coudée avec les ligands imides et halogènes liés au métal central pris en sandwich par les ligands Cp^* . Ces complexes halogénures présentent des angles $\text{U}=\text{N}-\text{C}_{\text{Ar}}$ ($169.6(4)$ - $172.2(9)^\circ$) presque linéaires et de courtes distances de liaison $\text{U}=\text{N}_{\text{imido}}$ ($1.958(6)$ - $1.975(6)$ Å). Ces paramètres géométriques se comparent bien avec ceux rapportés pour d'autres composés $\text{U}^{\text{IV}}-\text{U}^{\text{VI}}$ -imide uranium de haute-valence.

Tous les complexes sont complètement optimisés au niveau du spin non-restreint (unrestricted spin) pour les trois formes neutre, anionique et cationique, en phase gazeuse et en phase solvatée, en utilisant le modèle COSMO (le solvant utilisé pour la synthèse étant le toluène). Nous avons considéré l'état de spin le plus élevé, soit le triplet $5f^2$ pour l'espèce anionique U^{IV} , le doublet $5f^1$ pour le neutre U^{V} et le singlet $5f^0$ pour l'espèce cationique U^{VI} , états calculés comme étant les plus stables. Tous les complexes ont été pris en symétrie C_1 . Les ligands Cp^* (C_5Me_5) ont été employés dans les calculs sans simplification. Finalement, des calculs 'single-point' ont été effectués en employant les géométries précédemment optimisées pour prendre en compte les effets du couplage spin-orbite sur les énergies par l'approche (ZORA) [27-29]. Dans notre cas de système à couches ouvertes, l'approximation non-colinéaire a été employée [30].

Tous les paramètres géométriques, calculés au niveau DFT/ZORA/TZP/BP86 pour les trois espèces en phase gazeuse comme en solution, sont regroupés dans le tableau 1. Les distances métal-ligand sont données en angströms et les angles en degrés.

Tableau 1: Principaux paramètres géométriques (distances (Å) et angles (degrés)) des complexes calculés au niveau TZP/ZORA/BP/TZP en phase gazeuse et en solution (entre parenthèses). Données expérimentales (entre crochets) [23].

Complexe	(F)	(Cl)	(Br)	(I)
U-X	2.147/2.110/2.084 (2.157/2.115/2.086) [2.122(5)]	2.710/2.618/2.555 (2.741/2.636/2.565) [2.6209(15)]	2.936/2.823/2.745 (2.972/2.834/2.758) [2.789(3)]	3.254/3.100/3.001 (3.302/3.137/3.016) [3.039(7)]
U-Cp ^a (Centroid)	2.551/2.511/2.468 (2.544/2.507/2.463) -	2.545/2.511/2.478 (2.538/2.504/2.473) -	2.544/2.509/2.482 (2.536/2.504/2.475) -	2.541/2.510/2.486 (2.535/2.508/2.479) [2.457]
U=N	2.050/1.985/1.959 (2.053/1.988/1.961) [1.965(8)]	2.038/1.978/1.952 (2.038/1.980/1.954) [1.963(4)]	2.036/1.976/1.951 (2.035/1.978/1.952) [1.969(7)]	2.031/1.974/1.949 (2.028/1.975/1.951) [1.974(7)]
Cp-U-Cp	134.6/136.4/148.9 (133.9/137.3/148.1) -	134.2/139.1/144.7 (134.4/135.7/144.2) -	133.6/135.9/141.4 (133.4/135.2/144.2) -	134.4/135.5/140.8 (130.0/131.6/142.2) [134.07]
N=U-X	99.3/101.4/104.8 (98.5/100.2/102.0) -	102.4/103.9/105.2 (102.1/103.4/104.6) [105.8]	104.1/106.5/108.6 (103.3/104.9/106.6) [105.3(2)]	106.1/107.7/110.1 (105.1/107.1/108.4) [106.6(2)]
U=N-C _{Ar}	171.8/171.6/172.3 (171.3/172.2/173.0) -	172.8/173.3/173.6 (173.0/173.2/173.5) [169.6(4)]	172.8/173.0/171.9 (173.1/173.4/173.3) [172.2(9)]	172.2/173.2/172.2 (173.0/173.9/173.3) [170.7(6)]

^a valeurs moyennes

Comme prévu, à l'instar des structures X, toutes les molécules mononucléaires des complexes Cp*₂-U(=N-2,6-ⁱPr₂-C₆H₃)(X) sont trouvées dans la configuration sandwich coude pseudo-tétraédrique familière avec une géométrie habituelle du fragment UCp*₂. La coordination de l'uranium dans ces complexes comporte la géométrie métallocène-coude classique, avec les ligands imido-aryle et halogénure emprisonnant le métal central. Comme

mentionné dans le tableau ci-dessus, les valeurs théoriques sont globalement en bon accord avec les données expérimentales disponibles, à savoir celles des complexes F, Cl, Br et I [23]. A titre d'exemple, les distances entre le métal central de l'élément halogène U-X (2.110 Å pour U-F, 2.618 Å pour U-Cl, 2.823 Å pour U-Br, et 3.100 Å pour U-I) reproduisent bien les données expérimentales dans la limite de l'erreur expérimentale. Les valeurs des liaisons U-X, variant du complexe fluoré au complexe iodé, comme suit : U-F < U-Cl < U-Br < U-I, reflètent bien l'ordre des rayons ioniques de ces éléments halogènes.

On note que tous les complexes halogénures U^V montrent des distances de liaisons U=N_{imido} courtes (de 1.974 à 1.985 Å) qui se corrèlent très bien avec les valeurs expérimentales. On trouve également les valeurs habituelles de divers angles comme 135° pour Cp*₂U-Cp* et de 101 à 107° pour N=U-X, avec un meilleur accord pour les angles Cp*₂U-X. Par exemple, les valeurs théoriques N=U-X, 103.9 pour le complexe chloré, 106.5 pour le bromé et 107.7 pour le complexe iodé reproduisent bien les valeurs expérimentales 105.8, 105.3, 106.6, respectivement. En outre, on note que la géométrie de la partie Cp*₂U(=N-2,6-ⁱPr₂-C₆H₃) n'est pas influencée par la nature du ligand halogénure X ; en effet, les distances U-Cp_{centroïde} (2.510 Å), U-C et N-C_{Ar} sont pratiquement identiques pour les quatre composés étudiés et sont très proches des valeurs RX. Un autre constat intéressant concerne l'arrangement presque linéaire des atomes U=N-C_{Ar} (angles de 171.6 à 173.3°), confirmant les résultats obtenus lors des études précédentes sur des complexes possédant un ligand aryle.

La capture électronique par l'espèce neutre, menant aux complexes anioniques de l'U(IV), cause un allongement des distances entre le métal central et ses voisins; cela est dû principalement à l'augmentation du rayon ionique de l'uranium de l'U(V) vers l'U(IV) ; au contraire, le processus d'oxydation induit un raccourcissement des longueurs de liaisons métal-ligands (d'environ 0.3 Å). D'ailleurs, il convient de noter que l'oxydation affecte plus sensiblement l'angle entre les centres des cycles Cp* et le métal central (il passe de 136° dans l'espèce neutre à 149° dans l'espèce cationique), tandis que les angles Cp*_{centroïde}-U-X ne sont pas affectés par la réduction ou l'oxydation du métal central (environ 3° pour les angles). Nous avons également constaté que les paramètres géométriques optimisés en solution sont pratiquement similaires aux valeurs obtenues pour les molécules isolées. Les géométries optimisées des complexes étudiés sont représentées dans la figure 3.

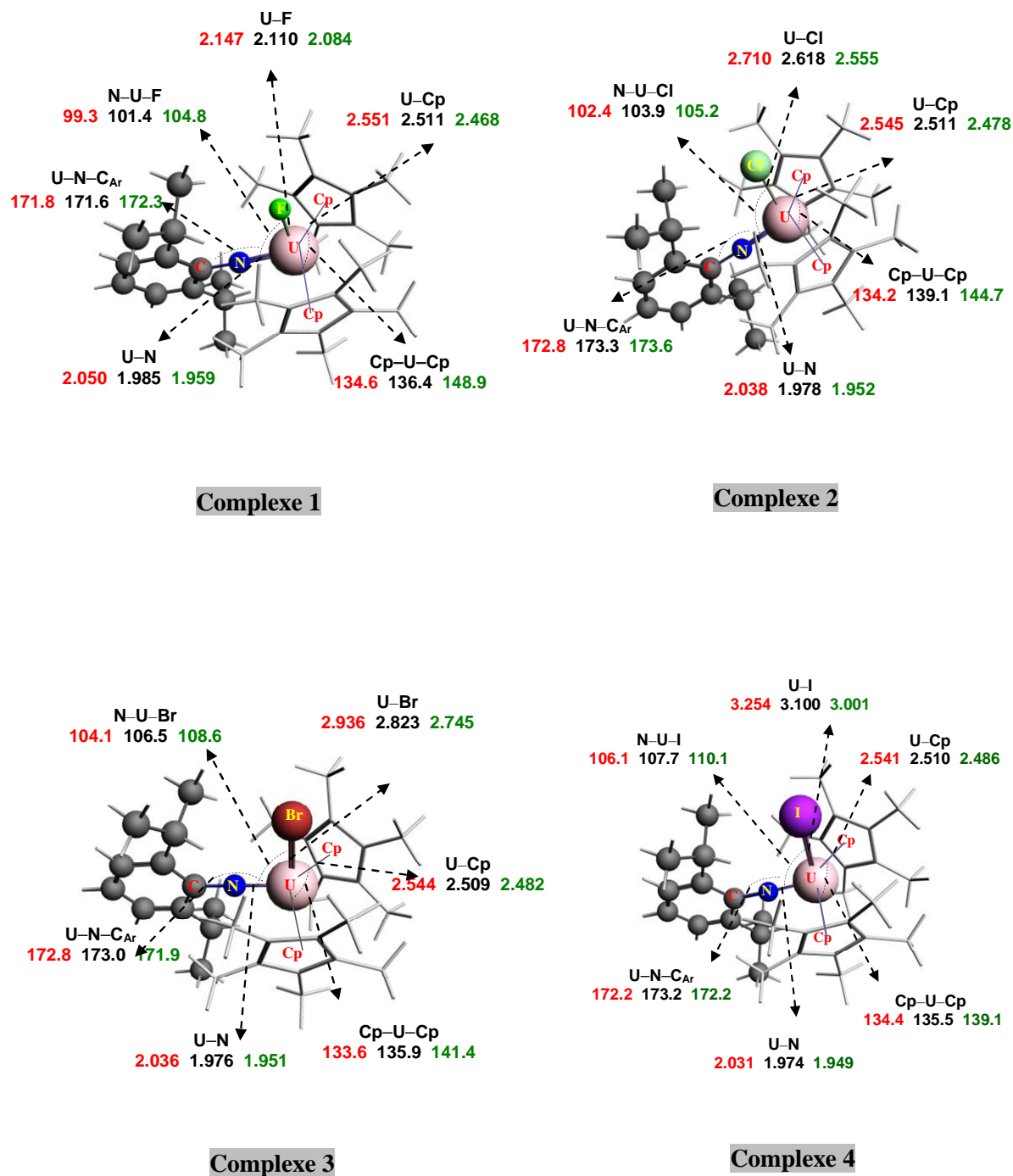


Figure 3 : Géométries optimisées des quatre composés pour les trois espèces U^{IV}, U^V et U^{VI}

II. 3. Comportement redox des complexes $\text{Cp}^*_2\text{U}(=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{X})$

En raison de leurs états d'oxydation accessibles variés, une meilleure connaissance des propriétés redox des complexes d'actinides est souhaitable, particulièrement en considérant des applications dans le traitement des carburants nucléaires usés. L'étude théorique des propriétés redox des complexes organométalliques des actinides reste un grand défi pour les théoriciens en raison de la complexité des calculs et des effets relativistes, notamment le couplage spin-orbite et les électrons 5f actifs, et la taille habituellement grande des ligands entourant le centre métallique. La détermination des deux propriétés énergétiques que sont l'affinité électronique et l'énergie d'ionisation nécessite la connaissance des énergies totales des différentes espèces intervenant dans les processus redox. Comme défini précédemment, l'EA (et l'IE) sont les différences des énergies totales de liaison entre les espèces neutres et anioniques (ou cationiques).

II.3.1. Energies totales de liaison TBE

Les énergies totales de liaisons (TBEs) fournissent un premier constat sur la stabilité relative des complexes organométalliques de l'uranium pentavalent $\text{Cp}^*_2\text{U}(=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{X})$ avec $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$. Les optimisations de géométries effectuées au niveau de théorie ZORA/BP86/TZP sur les trois formes de ces composés nous permettent d'accéder à ces TBEs qui sont regroupées dans le tableau 2 ; elles sont données en phase gazeuse et en solution (THF : Tétrahydrofurane), avec et sans prise en compte des corrections spin-orbite (SO), issues de calculs 'single point'.

L'analyse des énergies totales de liaison (TBE) calculées en phase gazeuse montre qu'elles sont très négatives pour tous les composés (neutres (V), anions (IV), cations (VI)). Celles des espèces anioniques sont les plus basses des trois formes, indiquant par là qu'elles sont les plus stables. Le classement des TBE des espèces neutres de ces complexes, selon l'ordre suivant : $\text{TBE}(\text{F}) < \text{TBE}(\text{Cl}) < \text{TBE}(\text{Br}) < \text{TBE}(\text{I})$ (-480.701 eV, -478.769, -478.176, -477.480) respectivement, indique que le complexe fluorure est le plus stable de la série des halogénures, en relation probablement de l'électronégativité de l'élément halogène (F).

Tableau 2 : Energies totales de liaison (TBE), en eV, des trois formes U^{IV}/U^V/U^{VI} des complexes Cp^{*}₂U(=N-2,6-ⁱPr₂-C₆H₃)(X) au niveau ZORA/BP86/TZP en phase gazeuse et en solution (entre parenthèses)

Espèces	Complexe	(F)	(Cl)	(Br)	(I)
U(IV)	TZP	- 480.701	- 478.769	- 478.176	- 477.480
		(- 482.319)	(- 480.379)	(- 479.781)	(- 478.948)
	SO	- 483.007	- 481.047	- 480.398	- 479.749
		(- 484.559)	(- 482.665)	(- 482.098)	(- 481.428)
U(V)	TZP	- 479.107	- 476.950	- 476.286	- 475.474
		(- 479.455)	(- 477.296)	(- 476. 630)	(- 475.811)
	SO	- 481.342	- 479.192	- 478.566	- 477.828
		(- 481.689)	(- 479.544)	(- 478.912)	(- 478.163)
U(VI)	TZP	- 473.600	- 471.363	- 470.667	- 469.815
		(- 474.924)	(- 472.678)	(- 471.977)	(- 471.120)
	SO	- 475.774	- 473.535	- 472.876	- 472.100
		(- 477.103)	(- 474.857)	(- 474.189)	(- 473.410)

Ensuite, on constate que la correction du couplage spin-orbite induit une diminution assez importante des énergies totales de liaison, en apportant une stabilisation plus importante pour l'espèce anionique U^{IV} dans leur état triplet 5f² (environ 2.3 eV), alors qu'elle n'est que de 2.2 eV en moyenne pour l'espèce neutre (état doublet 5f¹) et cationique (état singlet 5f⁰). Par contre, l'influence du solvant sur les TBEs est pratiquement similaire pour toutes les espèces, aussi bien au niveau TZP qu'avec prise en compte du SO.

II.3.2. Décomposition des TBEs

Afin d'établir le caractère ionique ou covalent des différentes liaisons entre le métal central et les ligands composant les systèmes moléculaires étudiés Cp^{*}₂U(=N-2,6-ⁱPr₂-C₆H₃)(X), on procède à une décomposition des énergies totales de liaison en différents termes chimiquement significatifs : énergie stérique "E_{STER}", énergie orbitale "E_{ORB}" et énergie du solvant "E_{SOLV}". On peut écrire alors :

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

- E_{STER} , désigne l'énergie stérique, responsable du caractère ionique des liaisons, qui se décompose aussi en deux termes : l'énergie électrostatique " E_{ELEC} " (de type attractif) et l'énergie de Pauli " E_{pauli} " (de type répulsif): $E_{\text{STER}} = E_{\text{ELEC}} + E_{\text{pauli}}$
- E_{ORB} désigne l'énergie des interactions orbitales, qui caractérise le caractère covalent des liaisons,
- E_{SOLV} désigne l'énergie apportée par le solvant.

Tableau 3 : Décomposition de la TBE pour les trois espèces U(V), U(IV) et U(VI) des complexes $\text{Cp}^*_2\text{U}(=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{X})$ (valeurs en solution), valeurs en eV

Complexes	Espèces	F	Cl	Br	I
Répulsion Pauli E_{Pauli}	U^{IV}	1725.2 (1723.7)	1723.9 (1723.0)	1723.4 (1722.2)	1722.9 (1721.967)
	U^{V}	1737.299 (1735.865)	1736.575 (1735.180)	1735.773 (1734.292)	1734.692 (1733.429)
	U^{VI}	1745.807 (1746.280)	1744.263 (1745.148)	1743.087 (1743.552)	1741.656 (1742.226)
Energie Electrostatique E_{ELEC}	U^{IV}	-354.614 (-354.327)	-354.800 (-354.527)	-354.826 (-354.501)	-354.635 (-354.257)
	U^{V}	-357.721 (-357.376)	-358.127 (-357.833)	-358.130 (-357.794)	-357.878 (-357.493)
	U^{VI}	-360.029 (-360.037)	-360.379 (-360.615)	-360.369 (-360.501)	-360.114 (-360.247)
Interaction Stérique E_{STER}	U^{IV}	1370.587 (1369.41)	1369.146 (1368.568)	1368.575 (1367.780)	1368.313 (1367.710)
	U^{V}	1379.577 (1378.490)	1378.448 (1377.347)	1377.643 (1376.498)	1376.814 (1375.936)
	U^{VI}	1385.778 (1386.043)	1383.884 (1384.533)	1382.718 (1383.051)	1381.543 (1381.979)
Interaction Orbitale E_{ORB}	U^{IV}	-1853.594 (-1852.31)	-1850.193 (-1849.554)	-1848.973 (-1848.187)	-1848.062 (-1847.453)
	U^{V}	-1860.919 (-1859.810)	-1857.640 (-1856.513)	-1856.209 (-1855.028)	-1854.642 (-1853.711)
	U^{VI}	-1861.552 (-1861.787)	-1857.419 (-1858.042)	-1855.594 (-1855.896)	-1853.643 (-1854.048)
Energie Spin- Orbite	U^{IV}	-4.425 (-4.383)	-4.413 (-4.419)	-4.508 (-4.473)	-4.645 (-4.608)
	U^{V}	-4.434 (-4.432)	-4.432 (-4.433)	-4.490 (-4.491)	-4.634 (-4.629)
	U^{VI}	-4.384 (-4.383)	-4.381 (-4.380)	-4.449 (-4.444)	-4.604 (-4.598)
Energie Solvation E_{SOLV}	U^{IV}	- (-1.658)	- (-1.679)	- (-1.691)	- (-1.685)
	U^{V}	- (-0.369)	- (-0.378)	- (-0.382)	- (-0.388)
	U^{VI}	- (-1.359)	- (-1.348)	- (-1.344)	- (-1.341)

Comme prévu, les résultats obtenus pour tous les complexes indiquent une prépondérance des énergies dues aux interactions orbitales E_{ORB} par rapport à celles du terme stérique, conférant ainsi un caractère covalent aux complexes halogénures de l'uranium(V). Notons que les processus redox induisent une faible augmentation des énergies électrostatiques et orbitales. De plus, la stabilisation du solvant et du couplage spin-orbite, apportée aux énergies stérique et d'interactions orbitales, est pratiquement négligeable pour toutes les espèces neutres, anioniques et cationiques.

II.3.3. Comportement en oxydation des complexes halogénures : Energies d'ionisation

Afin d'orienter les synthèses, il est nécessaire d'étudier le comportement redox des complexes biscyclopentadiényles halogénures de l'uranium(V) en déterminant notamment leurs énergies d'ionisation (IEs) et leurs affinités électroniques au cours des processus redox. Il est intéressant de signaler que c'est la première fois qu'une étude théorique sur l'oxydation des complexes organométalliques de l'uranium a été effectuée. On rappelle que les énergies d'ionisation sont données par la différence des énergies totales de liaison entre les espèces neutres et les formes cationiques (méthode ΔE). Dans le tableau 4, sont données les énergies d'ionisation de ces composés halogénures, calculées au niveau de théorie ZORA/BP86/TZP, en phase gazeuse et en solution (deux solvants sont ainsi considérés : le tétrahydrofurane et le toluène) ; la case correspondant à l'acronyme TZP/SO désigne les IEs calculées en tenant compte des corrections spin-orbite. Enfin, dans la dernière ligne de ce tableau, sont rapportées les valeurs des potentiels de demi-vague d'oxydation mesurés par électrochimie.

On commence à discuter les IEs obtenues en phase gazeuse ; les valeurs consignées dans le tableau 4 sont toutes positives, allant de 5.507 à 5.659 eV et de 5.568 à 5.728 eV si on inclut les corrections du couplage spin-orbite ; ceci indique une meilleure stabilité des espèces neutres U(V) relativement aux formes cationiques U(VI). On constate que le composé $Cp^*_2U(=N-2,6-^iPr_2-C_6H_3)(I)$, ayant le potentiel de demi-vague d'oxydation expérimental le plus élevé (0.11 V), présente l'IE (5.728 eV) la plus élevée, rendant ainsi le complexe iodé le plus difficile à oxyder, alors que son congénère fluoré, de potentiel le plus bas (-0.14 V), se retrouve avec une IE la plus basse de la série (5.568 eV), donc le plus facile à oxyder.

Il est important de noter que le solvant (THF, toluène) affecte de manière similaire les valeurs des IEs calculées aux niveaux TZP, au contraire du couplage spin-orbite où la

correction sur les énergies totales de liaison (TBE) des composés cationiques U(VI) est en moyenne de 1.3 eV, alors que celle pour les espèces neutres U(V) est de l'ordre de 0.3 eV, induisant ainsi une diminution des IEs. On peut classer donc les énergies d'ionisation de cette série des complexes comme suit : $IE(F) < IE(Cl) < IE(Br) < IE(I)$. Par ailleurs, il faut signaler l'importance de la polarité de solvant choisi sur ces énergies ; en effet, les IE diminuent avec la polarité (dans notre cas, le THF est moins polaire que le toluène).

Tableau 4 : Energies d'ionisation (eV) des complexes U(V)/U(VI) $Cp^*_2U(=N-2,6-^iPr_2-C_6H_3)(X)$ au niveau ZORA/BP86/TZP en phase gazeuse et dans le solvant THF (entre parenthèses); en dernière ligne, sont donnés les potentiels de demi-vague mesurés $E_{1/2}$ (en Volts)

Complexe		(F)	(Cl)	(Br)	(I)
TZP	Gas phase	5.507	5.587	5.619	5.659
	Toluene	4.851	4.941	4.972	5.120
	THF	(4.531)	(4.618)	(4.653)	(4.691)
TZP/SO	Gas phase	5.568	5.657	5.690	5.728
	Toluene	4.907	5.009	5.046	5.076
	THF	(4.586)	(4.687)	(4.723)	(4.753)
Exp. $E_{1/2}$ (V)		-0.14	0.03	0.07	0.11

Ne disposant pas de valeurs expérimentales sur les IEs (aucune expérience n'a été réalisée à ce jour sur la détermination des IEs ou des EAs des complexes organouranium), on a donc comparé nos résultats théoriques aux seules données disponibles, à savoir des mesures expérimentales de potentiels de demi-vague d'oxydation par voie d'électrochimie. Ainsi, une très bonne corrélation linéaire a été obtenue entre les énergies d'ionisation calculées (au niveau TZP en THF avec la correction spin-orbite) et ces potentiels d'oxydation expérimentaux $E_{1/2}$ avec un coefficient de corrélation linéaire R^2 égal à 0.99 (fig. 4) ; cette corrélation diminue légèrement (à $R^2 = 0.98$) si on néglige les effets du solvant.

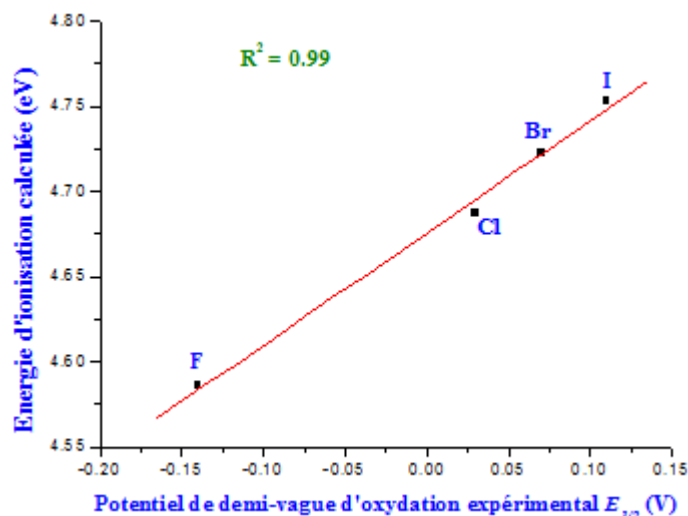


Figure 4 : Corrélation entre les énergies d'ionisation IE calculées au niveau ZORA/BP86/TZP-SO en THF et les potentiels de demi-vague mesurés $E_{1/2}$

II.3.4. Processus de réduction: Affinités électroniques

On procède de la même manière au niveau du processus de réduction, en calculant les affinités électroniques pour les couples redox U^{IV}/U^V dont les valeurs, établies au niveau ZORA/BP86/TZP, en phase gazeuse et en solution, avec ou sans correction spin-orbite, sont reportées dans le tableau 5 ci-dessous.

Tableau 5 : Affinités électroniques (eV) des complexes $U(IV)/U(V)$ $Cp^*_2U(=N-2,6-^iPr_2-C_6H_3)(X)$ au niveau ZORA/BP86/TZP en phase gazeuse et dans le solvant THF (entre parenthèses); en dernière ligne, sont donnés les potentiels de demi-vague mesurés $E_{1/2}$ (en Volts)

Espèces	Complexe	(F)	(Cl)	(Br)	(I)
EA	TZP	1.594	1.819	1.890	2.006
		(2.864)	(3.083)	(3.151)	(3.137)
	SO	1.665	1.855	1.832	1.921
		(2.870)	(3.121)	(3.186)	(3.265)
$E_{1/2}$		-1.81	-1.52	-1.44	-1.37

Les EAs sont toutes positives, sachant que les composés anioniques dans leur état triplet sont plus stables que leurs homologues neutres dans leur état doublet. Leurs valeurs, estimées en solution avec la correction spin-orbite, sont deux fois plus petites que les IEs (la réduction de ces complexes semble plus aisée que leur oxydation). Le complexe fluoré ayant l'affinité électronique la plus basse (1,665 eV) et le potentiel de demi-vague de réduction (-1,81 V) le plus faible, est donc le plus difficile à réduire. A l'opposé, son congénère iodé, de potentiel électrochimique le plus élevé (-1.37 V), possède une EA la plus élevée de la série (1.921 eV), faisant de ce complexe, le plus facile à réduire.

De la même manière que pour l'oxydation, une très bonne corrélation linéaire entre les affinités électroniques calculées au niveau ZORA/DFT//TZP et les potentiels de demi-vague de réduction a été obtenue; cette corrélation a nécessité, néanmoins, la prise en compte des effets du solvant et du couplage spin-orbite (figure 5). En effet, les corrections induites par le solvant permettent un abaissement de 1.6 eV en moyenne pour l'espèce anionique et de 0.35 eV pour le neutre, ce qui provoque une variation non négligeable de coefficient de corrélation ($R^2 = 0.940$), en cas de non prise en compte des effets du solvant. Finalement, ce bon accord théorie-expérience confirme aussi les résultats d'études antérieures réalisés sur les séries de complexes biscyclopentadiényles de l'uranium $Cp^*_2UX_2$, borohydrures $L_2U(BH_4)_2$ et les composés chlorures triscyclopentadiényles et phospholyliques de l'U(IV) L_3UCI [31].

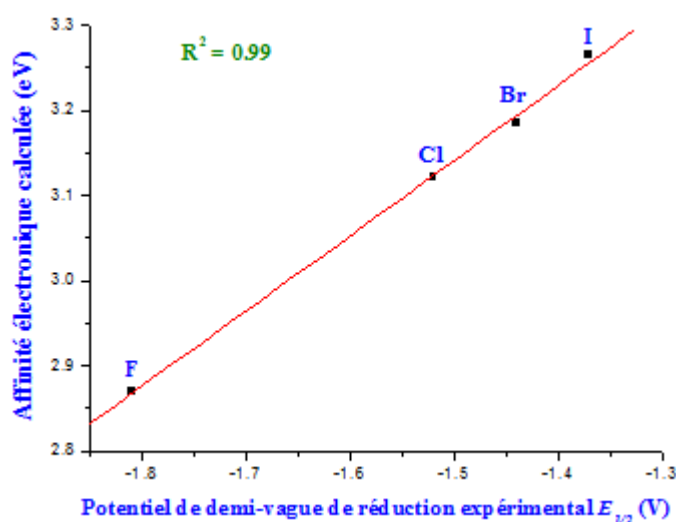


Figure 5 : Corrélation entre les affinités électroniques AE calculées au niveau ZORA/BP86/TZP en THF et les potentiels de demi-vague de réduction expérimentaux $E_{1/2}$

II.4. Analyses de populations électroniques

Afin d'étudier le rôle des orbitales moléculaires, notamment celles du métal central sur la stabilité et le comportement redox des complexes organométalliques halogénures, de rendre compte des interactions métal-ligands et de suivre les différents transferts de charge qui ont lieu dans les systèmes moléculaires étudiés, diverses analyses de populations électroniques ont été effectuées : l'analyse orbitalaire, l'analyse des populations de Mulliken, l'analyse des charges de Mulliken et l'analyse des ordres de liaisons de Nalewajski-Mrozek.

II.4.1. Analyse orbitalaire

Dans le but de préciser l'importance des orbitales moléculaires frontières (OMF) des complexes d'actinides, particulièrement les orbitales 5f de l'uranium, dans la covalence et la stabilité des systèmes organométalliques étudiés, une analyse orbitalaire a été effectuée sur tous les complexes étudiés, en déterminant l'énergie et la composition des OMF des trois formes neutres-oxydée-réduite, à savoir la plus haute occupée (SOMO) et la plus basse vacante (LUMO). Dans le tableau 6, sont regroupées les valeurs des énergies de ces orbitales (SOMO : Singly Occupied Molecular Orbital, LUMO : Lowest Unoccupied MO) des trois composés neutres, oxydés et réduits, aussi bien en phase gazeuse qu'en solution, avec et sans couplage spin-orbite.

Tableau 6 : Energies des OMF des complexes $\text{Cp}_2\text{U}(=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{X})$ calculées au niveau ZORA/TZP en phase gazeuse (THF entre parenthèses)

Complexes	Calculs ZORA Scalaire		Calculs ZORA Spin-Orbite ^a	
	U ^V SOMO	U ^{VI} LUMO	U ^V HOS	U ^{VI} LUS
1. fluoré	-3.413	-6.549	-3.676	-7.080
	(-3.555)	(-4.466)	(-3.816)	(-4.970)
2. chloré	-3.523	-6.614	-3.783	-7.166
	(-3.676)	(-4.523)	(-3.920)	(-5.073)
3. bromé	-3.565	-6.679	-3.824	-7.205
	(-3.725)	(-4.543)	(-3.972)	(-5.093)
4. iodé	-3.651	-6.703	-3.897	-7.222
	(-3.804)	(-4.598)	(-4.041)	(-5.130)

^aHOS = Highest Occupied Spinor; LUS = Lowest Unoccupied Spinor

En phase gazeuse, les énergies des SOMOs des espèces neutres sont toutes négatives passant de -3.413 à -3.651 eV, une légère diminution (-0.15 eV en moyenne) étant imposée par la prise en compte du solvant. En outre, les LUMOs des composés cationiques (neutres) présentent des énergies nettement négatives, au dessous de -6.5 eV, signifiant la possibilité de ces complexes à se réduire. Le complexe iodé $\text{Cp}^*_2\text{U}(=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{I})$, ayant la SOMO la plus basse en énergie (-3.651 eV), exhibe une énergie d'ionisation la plus élevée de la série considérée (4.753 eV); à l'opposé, le complexe fluoré $\text{Cp}^*_2\text{U}(=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{F})$ possédant une SOMO élevée (-3.413 eV) se retrouve avec une IE la plus basse (4.586 eV), donc le plus facile à oxyder. Néanmoins, le solvant déstabilise les orbitales moléculaires des cations, comparées à celles des composés isolés; par exemple pour le complexe fluoré, l'énergie passe de (-6.549 eV) à une valeur plus grande (-4.466 eV). Donc, leurs énergies subissent une augmentation conséquente d'environ 2.1 eV. L'effet du couplage spin-orbite est beaucoup plus prononcé sur les énergies de la LUMO des espèces cationiques U(VI), dans son état singulet (abaissement en moyenne de 0.6 eV), alors que le SO n'affecte que très peu les SOMO des composés neutres U(V) (0.25 eV).

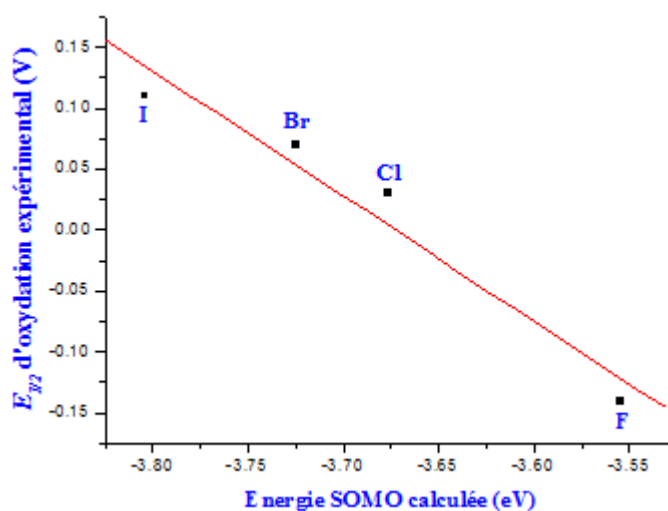


Figure 6 : Corrélation linéaire entre les énergies des SOMO des espèces neutres U(VI) calculées à ZORA/BP86/TZP et les potentiels de demi-vagues mesurés par électrochimie

Une très bonne corrélation linéaire a été obtenue entre les énergies des SOMO des complexes neutres et les potentiels de demi-vague d'oxydation expérimentaux (voir fig.6). Par ailleurs, les énergies des spineurs (spin-orbite oblige) varient de la même manière que celles des orbitales moléculaires frontières, et de façon similaire, une très bonne corrélation

linéaire entre les énergies des spineurs HOS de l' U^V et les potentiels expérimentaux d'oxydation $E_{1/2}$ a été observée.

Les diagrammes des orbitales moléculaires frontières (OMF) pour les formes neutre et cationique des complexes $Cp^*_2U(=N-2,6-iPr_2-C_6H_3)(X)$ sont maintenant considérés dans le but d'étudier les changements des structures électroniques intervenus lors de l'oxydation.

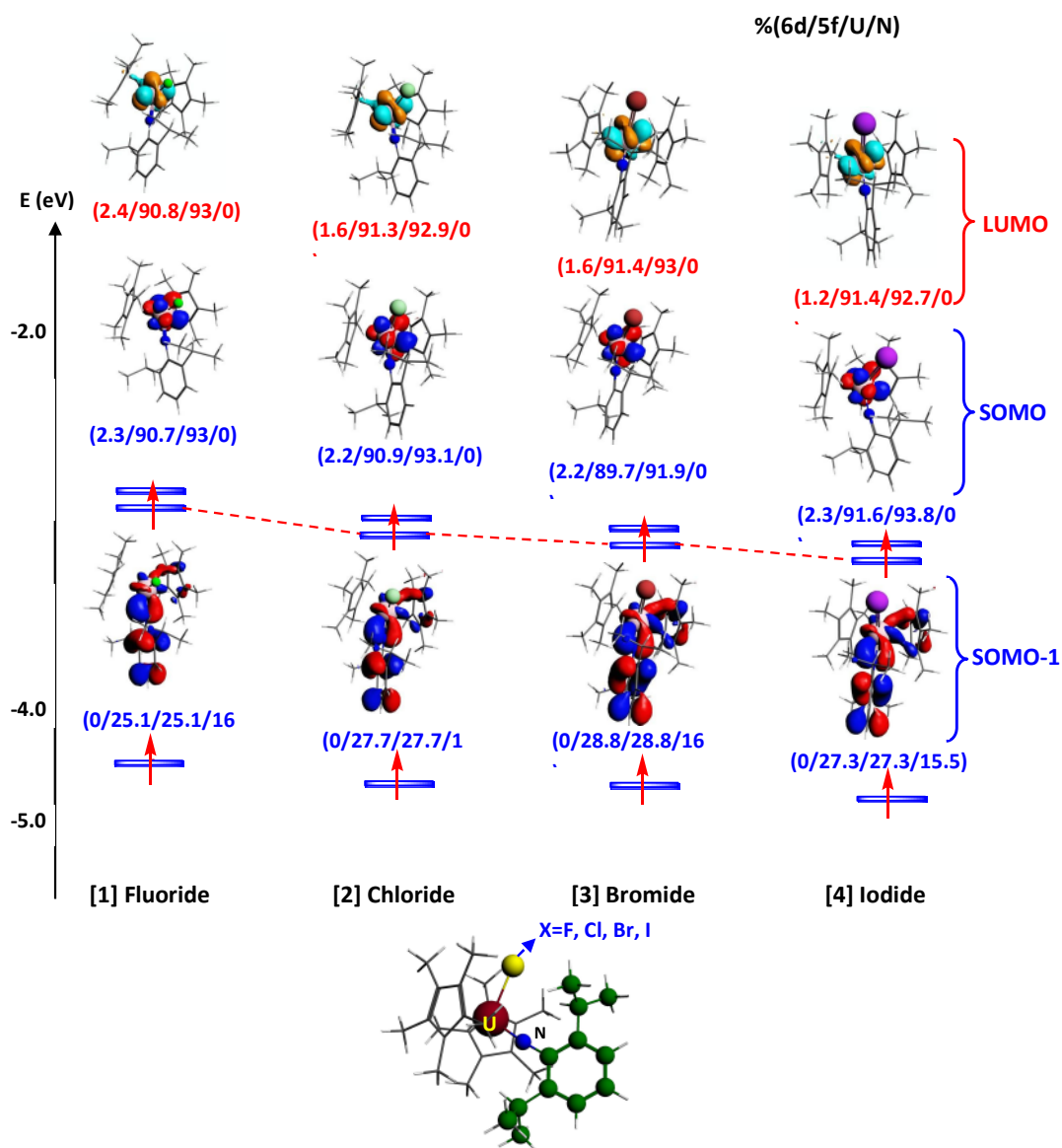


Figure 7: Diagramme des OMF des complexes $Cp^*_2U(=N-2,6-iPr_2-C_6H_3)(X)$ de l' $U(V)$ (en solution au niveau ZORA/BP86/TZP)

On s'intéresse particulièrement à la SOMO des complexes neutres. La figure 7 représente le diagramme des OMF de l'espèce neutre U^V , qui regroupe les deux orbitales les plus hautes occupées, nommément la SOMO et la SOMO-1, et l'orbitale vacante la plus basse LUMO, calculées au niveau DFT relativiste-scalaire. Ces orbitales sont représentées avec les pourcentages (6d/5f/U/N) indiquant les poids des orbitales métalliques 6d et 5f, aussi bien que ceux des atomes d'uranium et d'azote N dans les orbitales moléculaires.

Ces orbitales sont localisées sur le métal central U et sont principalement de caractère 5f. Les ligands aromatiques Cp^*_2 présente une contribution mineure alors que celle de l'azote est pratiquement égale à 0; la SOMO-1 présente une liaison (π) U=N très forte (17% de contribution de l'azote), tandis que la contribution du ligand X ne commence à apparaître qu'à partir de la SOMO-2 (environ 3%).

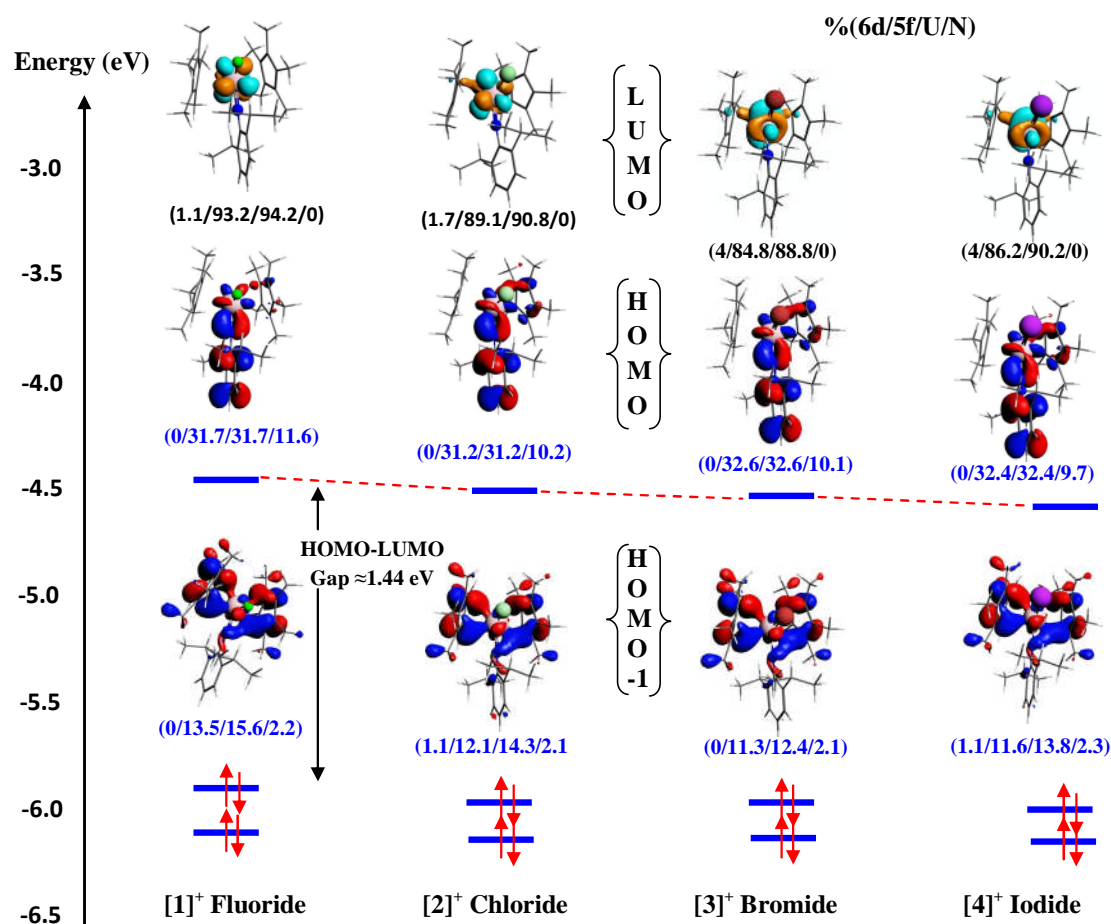


Figure 8 : Diagramme des OMF des complexes $Cp^*_2U(=N-2,6-iPr_2-C_6H_3)(X)$ de l' $U(VI)$ (en solution au niveau de théorie ZORA/BP86/TZP)

La figure 8 représente le diagramme des OMF de l'espèce cationique U^{VI} . A la lecture de ce diagramme, on constate que les LUMOs sont principalement de caractère $5f$ métallique, alors que la contribution de l'uranium n'est que de 32 % en moyenne dans la HOMO occupée par deux électrons (les espèces U^{VI} devenant des systèmes à couches fermées). Par ailleurs, il est intéressant de noter la valeur assez large du gap HOMO–LUMO (environ 1.44 eV).

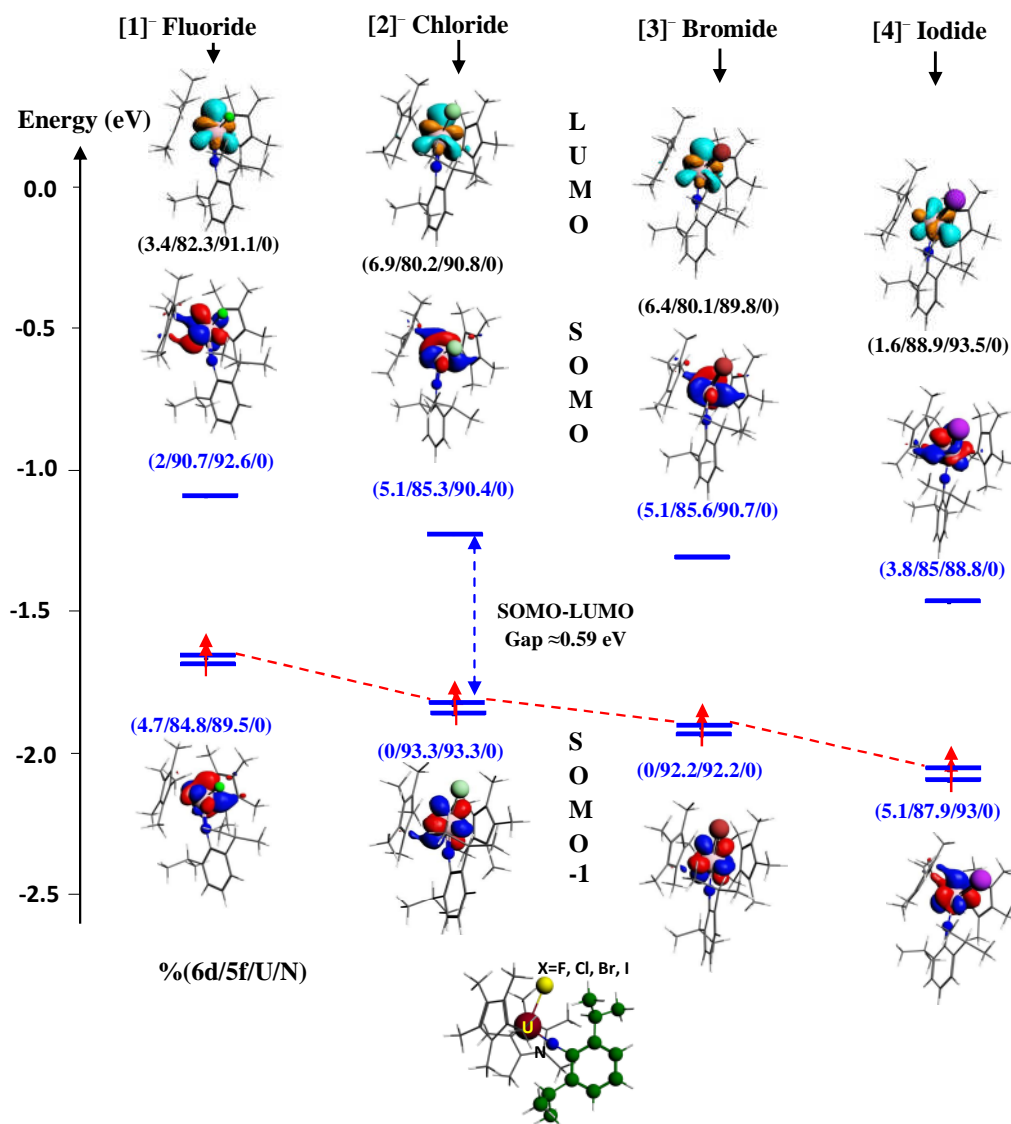


Figure 9 : Diagramme des OMF des complexes $Cp^*_2U(=N-2,6-iPr_2-C_6H_3)(X)$ de l' $U(IV)$ (en solution au niveau ZORA/BP86/TZP)

Concernant le diagramme des formes réduites des complexes halogénures, montré en figure 9, toutes les orbitales moléculaires frontières LUMO, SOMO et SOMO–1 apparaissant

dans ce diagramme, exhibent un caractère $5f$ métallique majoritaire avec une contribution mineure des ligands pentaméthylcyclopentadiényles Cp^*_2 , les deux atomes X et N ne figurant pas dans ces OMF. Un constat intéressant est fourni par la variation des énergies des SOMO de l'espèce anionique U(IV), comme celle des LUMO des composés neutres (figures 9), est opposée à celle des affinités électroniques, la SOMO la plus basse en énergie correspondant à l'EA la plus élevée.

II.4.2. Analyse de population de Mulliken et analyse des charges de Hirshfeld

Dans le but de révéler d'autres aspects de l'interaction métal–ligands et les différents transferts de charge se déroulant au cours des processus redox, trois analyses de population électroniques ont été effectuées sur les complexes $\text{Cp}^*_2\text{U}(=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{X})$, à savoir l'analyse des populations de Mulliken (MPA), l'analyse des charges de Hirshfeld (HA) [26] et l'approche des indices de liaisons de Nalewajski et Mrozek [24].

En dépit de ses limitations bien connues (notamment sa sensibilité à la base utilisée), la MPA permet de décrire qualitativement l'évolution des transferts de charge et des interactions entre le métal central et les ligands voisins dans une série de systèmes moléculaires homologues. Dans le tableau 7, sont collectées les populations de spin métallique et les charges de Hirshfeld portées par le métal central, l'atome X et le groupement $\text{Cp}^*_{2+\text{N-Aryle}}$ des trois espèces $\text{Cp}^*_2\text{U}(=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{X})$ anionique (-1), neutre (0) et cationique (+1). La polarisation de spin métallique est calculée comme la différence entre les populations électroniques du métal α et β . Par charges nettes du groupe $\text{Cp}^*_{2+\text{N-Aryle}}$, on entend la charge totale des deux cycles Cp^*_2 ajoutée à celle du ligand aryle N–Aryle entier et non seulement celle de l'atome directement lié à l'uranium.

L'analyse de population de Mulliken montre que les charges du métal central sont largement inférieures à ses états d'oxydation (+6, +5 et +4 pour les espèces cationique, neutre et anionique respectivement) d'une part, et d'autre part, les très faibles charges portées par les ligands X, Cp^*_2 et N–aryle; ces résultats montrent bien la donation ligands–métal. En particulier, la charge nette des cycles Cp^*_2 augmente considérablement avec l'état d'oxydation du métal; les processus successifs d'oxydation ((UIV \rightarrow UV \rightarrow UVI) induisent un transfert significatif de la densité électronique des ligands Cp^* vers le métal, la charge portée par ces cycles, devenant largement positive (de +1.1 à +1.3) dans les espèces cationiques.

Tableau 7: Analyses de population de Mulliken et des charges de Hirshfeld des complexes $\text{Cp}^*_2\text{U}(=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{X})$ au niveau ZORA/BP86/TZP en solution

Complexe	charge	MPA	Charges de Hirshfeld		
		Densité de spin métallique	U	X	$[\text{Cp}^*_2 + \text{N-Aryl}]$
1	-1	2.22	+0.5672	-0.2828	-1.2843
	0	1.28	+0.6694	-0.2421	-0.4273
	Fluorure	+1	0.00	+0.7391	-0.1977
2	-1	2.25	+0.5349	-0.2856	-1.2490
	0	1.30	+0.6185	-0.1962	-0.4221
	Chlorure	+1	0.00	+0.6791	-0.1022
3	-1	2.26	+0.5363	-0.3014	-1.2347
	0	1.31	+0.6141	-0.1952	-0.4188
	Bromure	+1	0.00	+0.6702	-0.0790
4	-1	2.22	+0.5288	-0.3261	-1.2029
	0	1.33	+0.6014	-0.1902	-0.4112
	Iodure	+1	0.00	+0.6455	-0.0325

En plus, pour tous les complexes neutres et anioniques, on note une faible délocalisation des électrons non appariés. La densité de spin métallique donnée par la MPA est en effet légèrement plus élevée que 1 pour l'espèce neutre $5f^1$, plus élevée que 2 pour l'espèce anionique $5f^2$. Ainsi, les calculs DFT indiquent 2.22 électrons non-appariés sur le métal central pour le complexe fluoré dans le solvant avec des populations de spin mineures sur les ligands Cp^*_2 et N-aryle alors que la densité de spin est de 1.28 pour l'espèce neutre. Les données de la polarisation de spin obtenues en phase gazeuse sont pratiquement similaires à celles calculées en solution.

Une autre approche quantitative des principaux transferts électroniques se déroulant dans des systèmes moléculaires est fournie par l'analyse de Hirshfeld (HA) qui est supposée donner des charges nettes plus réalistes que la MPA, en bon accord avec l'intuition chimique [33]. Comme déjà notée avec la MPA, la donation ligands-métal augmente avec l'état d'oxydation de l'uranium. Ceci est mis en évidence par la diminution des charges nettes des ligands. Par exemple, dans le complexe fluoré, la somme des charges produites par les trois ligands volumineux (à savoir les deux Cp^*_2 et l'entité N-aryle) est définitivement négative (-

1.29) dans l'espèce anionique, puis elle passe à -0.43 dans la molécule neutre, et devient positive (+0.46) dans l'espèce oxydée cationique.

Tableau 8 : Variation des charges de Hirshfeld des atomes U, X et N après le processus de réduction $UV \rightarrow UV$ calculée pour des molécules isolées et en solution (entre parenthèses)

Ligand/complex	$\delta q(X)$	$\delta q(U)$	$\delta q(\{Cp^*_2+N-Ar\})$
1. Fluoride	-0.0381 (-0.0407)	-0.1025 (-0.1022)	-0.8594 (-0.8571)
2. Chloride	-0.0785 (-0.0894)	-0.0842 (-0.0836)	-0.8373 (-0.8270)
3. Bromide	-0.0934 (-0.1062)	-0.0780 (-0.0778)	-0.8286 (-0.8160)
4. Iodide	-0.1251 (-0.1359)	-0.0680 (-0.0726)	-0.8069 (-0.7915)

Finalement, comme présenté sur le tableau 8 ci-dessus, la variation des charges de Hirshfeld de l'uranium des différents complexes, quand on passe de l'espèce neutre U(V) vers l'espèce réduite U(IV), se corrèle très bien avec les potentiels de demi-vague de réduction, le coefficient de corrélation étant égal à 0.999 (voir fig.10). En effet, les différences entre les charges de Hirshfeld de l'uranium de l'espèce neutre U(V) et anionique U(IV) sont 0.1022, 0.0836, 0.0778 et 0.0726 respectivement pour X= F, Cl, Br et I.

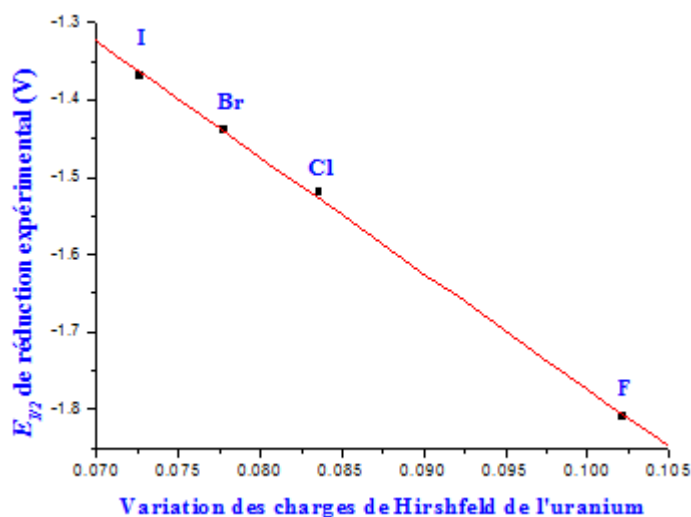


Figure 10 : Corrélation entre la variation des charges de Hirshfeld de U(IV)/U(V) et les potentiels de demi-vague de réduction (dans le THF au niveau ZORA/BP86/ TZP).

Un résultat semblable a été obtenu dans une étude précédente de notre groupe sur les complexes L_3UCl [31].

II.4.3. Analyse des ordres de liaison de Nalewajski-Mrozek

Nous considérons maintenant les ordres liaisons de Nalewajski et Mrozek (NM) [24, 25], qui ont été employés avec succès comme outil utile pour l'analyse de la liaison et de la structure électronique des complexes organométalliques [25]. Généralement, les ordres de liaisons de NM calculés se corrèlent très bien avec les propriétés expérimentales comme les longueurs de liaisons et les fréquences de vibration. Dans le tableau 9, sont rapportés les ordres de liaisons de Nalewajski et Mrozek des liaisons U–X et U=N calculés au niveau de théorie ZORA/BP86/TZP, en phase gazeuse et en solution.

Tableau 9 : Ordres de liaisons de Nalewajski-Mrozek des liaisons U–X et U=N des complexes $\text{Cp}^*_2\text{U}(=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{X})$ calculés au niveau ZORA/BP86/TZP, en phase gazeuse et en solution

	NMBO	F	Cl	Br	I
U–X	U(IV)	0.905 (0.880)	0.839 (0.771)	0.762 (0.688)	0.692 (0.605)
	U(V)	0.999 (0.984)	1.036 (0.986)	0.997 (0.928)	0.968 (0.879)
	U(VI)	1.080 (1.074)	1.222 (1.192)	1.211 (1.178)	1.255 (1.208)
U–N	U(IV)	1.848 (1.832)	1.898 (1.896)	1.911 (1.914)	1.933 (1.952)
	U(V)	2.124 (2.112)	2.152 (2.145)	2.157 (2.155)	2.169 (2.169)
	U(VI)	2.244 (2.242)	2.259 (2.257)	2.259 (2.260)	2.265 (2.265)

Les complexes imido-halogénures présentent une liaison U–X simple (ordre de liaison égal à 0.999 pour F, à 1.036 pour Cl, à 0.997 pour Br et à 0.968 pour I) tandis que l'ordre de liaison entre le métal central et l'azote du groupe imide est double de caractère (valeurs entre 1.83 et 2.25). D'autre part, cette méthode prévoit une augmentation de la multiplicité de liaison de U–X et de U–N dans l'espèce cationique, et une diminution dans la forme anionique. Ces variations des ordres de liaisons de NM augmentent avec le nombre atomique de l'élément

halogène ; ainsi, la variation de ces indices entre les espèces U^{IV} et U^V est 0.094 pour F, 0.197 pour Cl, 0.235 pour Br, tandis qu'elle atteint 0.276 pour I. Comme prévu, les changements de la multiplicité de liaisons reflètent les changements de la longueur de liaison, un ordre de liaison élevé correspondant à une longueur de liaison courte. Ainsi, une corrélation linéaire presque parfaite est obtenue entre les indices NM des liaisons U–N et leurs longueurs de liaison U–N correspondantes ($R^2=0.99$). Les liaisons U–X présentent aussi une telle corrélation, mais avec $R^2=0.97$.

Les calculs des fréquences de vibration analytiques de l'espèce neutre indiquent les spectres pratiquement semblables pour tous les complexes. Les spectres DFT simulés montrent deux bandes distinctes, la première allant de 0 à 1500 cm^{-1} avec des intensités IR plutôt basses, et la deuxième s'étendant entre 2500 et 3250 cm^{-1} . Cette dernière, contenant en particulier deux transitions localisées autour de 2900 cm^{-1} , correspond aux modes vibratoires de la partie $[Cp^*_2-U=N-(2,6)-^iPr_2-C_6H_3]$, tandis que la vibration U–X est localisée dans la première bande. Les fréquences stretching des liaisons U–X sont respectivement égales à 512, 543, 581, et 592 cm^{-1} pour **1** (F), **2** (Cl), **3** (Br) et **4** (I).

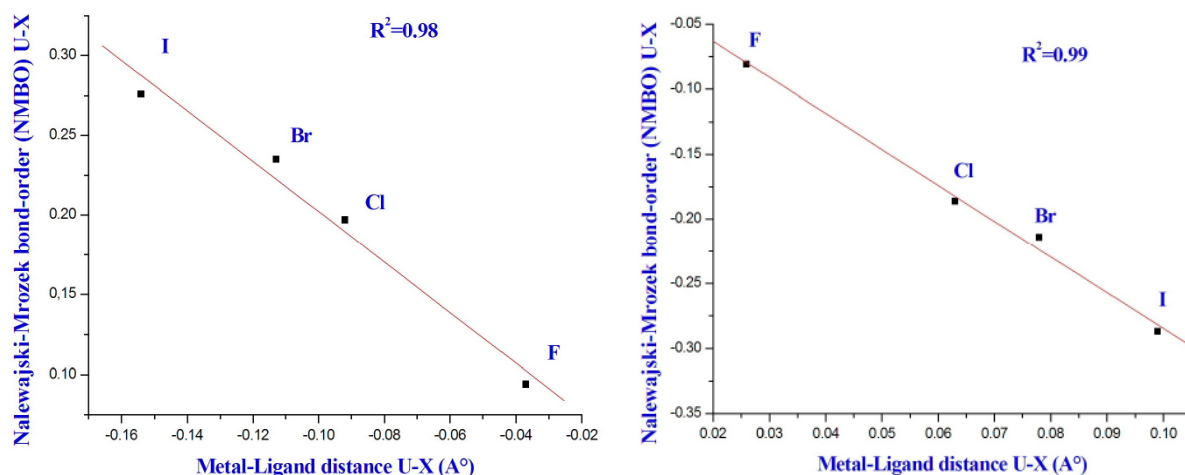


Figure 11. : Corrélation entre les NMBO et les distances U–X (a) dans le processus de réduction (b) dans le processus d'oxydation

III. Etude du complexe bifluoré de l'uranium $\text{Cp}^* \text{U} \text{F}_2 \text{NC}_5\text{H}_5$

Bien que les complexes organométalliques fluorés soient bien connus pour les métaux de transition et des métaux du groupe principal [33–34], ils sont encore rares pour les actinides [35]. Le groupe de Los Alamos (Kiplinger) a élaboré de nouvelles méthodes pour la synthèse de ces complexes par la réaction du complexe de l'uranium alkyl $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{U}\text{Me}_2$ avec du fluorure d'hydrogène (HF) en présence de méthylbenzène. Cette solution permet d'obtenir deux types de complexes $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{UF}_2(\text{NC}_5\text{H}_5)$ et $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{UF}_2(\text{O}=\text{PMe}_3)$, donnant ainsi une nouvelle série de composés organométalliques fluorés. Ces composés synthétisés dans le toluène, en présence d'un ligand donneur (pyridine NC_5H_5), nous donnent l'occasion d'explorer la liaison U–F et accéder à une nouvelle chimie [1,36] non disponible à partir de complexes alkoxydes ou chlorure classiques [37].

L'étude des propriétés structurales et électroniques du complexe bifluoré de l'uranium $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{UF}_2\text{L}$ avec $(\text{L}=\text{NC}_5\text{H}_5)$ est donc le deuxième objectif de ce travail, après les composés halogénures, effectué sur des complexes pentaméthylcyclopentadiényles de l'uranium.

III.1. Optimisation de géométrie

Les géométries du complexe bi-fluoré de l'uranium $\text{Cp}^* \text{U} \text{F}_2 \text{NC}_5\text{H}_5$ sont complètement optimisées pour les espèces anionique U(III), neutre U(IV) et cationique U(V), en utilisant la technique relativiste ZORA/BP86/TZP, en phase gazeuse puis en solution à l'aide du modèle COSMO; nous avons considéré l'état de spin le plus élevé, à savoir l'état quadruplet ($5f^3$) pour l'espèce anionique, l'état triplet ($5f^2$) pour l'espèce neutre et le doublet ($5f^1$) pour l'espèce cationique. Dans le tableau 10, nous avons présenté les principaux paramètres géométriques (distance-angle), calculés en phase gazeuse et en solution pour les trois formes anioniques U(III), neutre U(IV) et cationique U(V).

Dans un premier temps, nous discutons les paramètres géométriques de l'espèce neutre calculés en phase gazeuse et en solution. Un bon accord théorie-expérience est observé. En effet, les distances des liaisons entre le métal central et ses proches voisins $\text{U}-\text{N} = 2.640 \text{ \AA}$, $\langle \text{U}-\text{F} \rangle = 2.137 \text{ \AA}$ et $\langle \text{U}-\text{Cp} \rangle$ de 2.513 \AA reproduisent bien les données expérimentales $[2.581 \text{ \AA} (8)]$, $[2.146 \text{ \AA} (5)]$ et $[2.484 \text{ \AA}]$ respectivement. Les angles $\text{Cp}-\text{U}-\text{Cp} = 133.8$ et $\text{F}-$

U–F = 145.0 sont conformes aux données RX. D'autre part, on note la prise en sandwich du ligand pyridine par les deux atomes de fluor avec F–U–F = 145.0° et F–U–N = 72.6°; ce qui montre que la molécule Cp*₂UF₂Py présente une certaine symétrie.

L'effet du solvant (THF) sur les paramètres géométriques est pratiquement négligeable, les distances et les angles évalués en solution étant similaires à ceux calculés en phase gazeuse ; par exemple, la distance U–F subit une petite variation d'environ 1%. Il est de même pour les angles Cp–U–Cp et F–U–F où les différences sont de 5.9° et 2.6° respectivement.

Tableau 10 : Principaux paramètres géométriques des espèces U^{III}/U^{IV}/U^V du complexe Cp*₂UF₂Py au niveau de la théorie DFT/ZORA/TZP obtenus en phase gazeuse et en solution (entre parenthèses), les distances sont données en Å et les angles en degrés.

	<U–F>	U–N	<N–C>	<U–C>	<U–Cp>	F–U–F	Cp–U–Cp	<F–U–N>
U ^{III}	2.178 (2.183)	2.476 (2.477)	1.385 (1.385)	2.848 (2.843)	2.577 (2.570)	157.5 (156.8)	136.8 (136.6)	78.9 (78.5)
U ^{IV}	2.137 (2.153)	2.640 (2.701)	1.359 (1.356)	2.791 (2.779)	2.513 (2.500)	145.0 (142.4)	133.8 (139.7)	72.6 (71.2)
U ^V	2.091 (2.091)	2.623 (2.609)	1.357 (1.358)	2.755 (2.753)	2.473 (2.471)	146.2 (147.1)	152.8 (153.3)	73.2 (73.6)

Les effets de la réduction et de l'oxydation sont très importants sur les paramètres géométriques. En effet, lors de processus de réduction U(III)/U(IV), on note un allongement des longueurs des liaisons entre le métal central et ses voisins, à l'exemple de <U–Cp> et <U–F> qui augmentent de 0.064 Å et 0.041 Å respectivement. Cet allongement est dû à la variation du rayon ionique du métal central (passage de U^{IV} à U^{III}). Fait inattendu, la liaison U–N subit une diminution d'environ 0.164 Å, expliquée par l'ouverture de l'angle F–U–F. Des interactions électrostatiques sont à l'origine de la diminution de l'angle Cp–U–Cp de 3°.

D'autre part, le processus de réduction n'affecte que très peu les longueurs de liaisons C–C des cycles Cp et de la liaison N–C de la pyridine. Dans le processus d'oxydation, on observe l'effet opposé, à savoir un raccourcissement de toutes les liaisons métal–ligands. A titre d'exemple, la liaison <U–F> diminue de 2.137 Å vers 2.091 Å. La géométrie optimisée de la structure moléculaire Cp*₂UF₂py est montrée en figure 12.

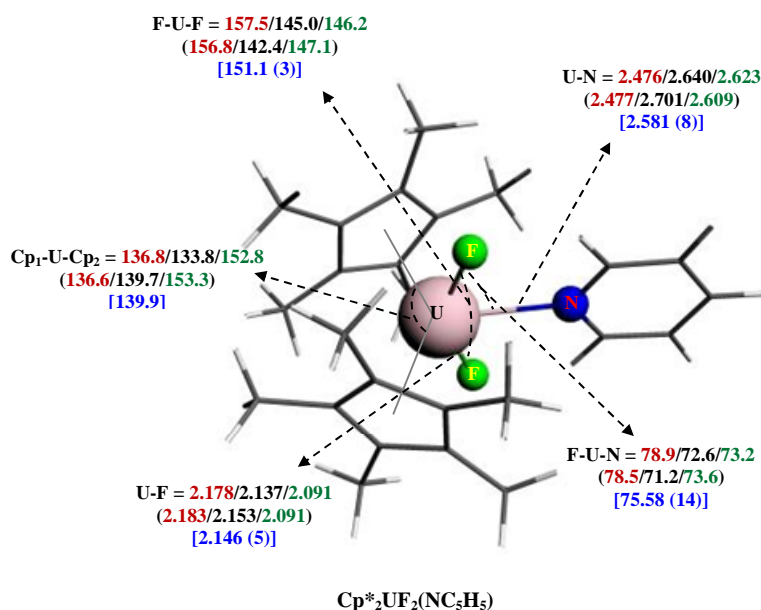


Figure 12 : Géométrie optimisée du complexe $\text{Cp}^*_2\text{UF}_2(\text{NC}_5\text{H}_5)$ avec des paramètres géométriques en phase gazeuse et en THF (entre parenthèses) dans les trois espèces (anionique, neutre et cationique), au niveau de théorie ZORA/BP86/TZP

III.2. Comportement redox du complexe bi-fluoré de l'uranium $\text{Cp}^*_2\text{UF}_2(\text{NC}_5\text{H}_5)$

Dans ce paragraphe, on procède à l'étude du comportement redox du complexe $\text{Cp}^*_2\text{UF}_2\text{py}$, synthétisé en 2010 par l'équipe de Kiplinger [40], à travers la détermination théorique de l'affinité électronique et l'énergie d'ionisation. Comme ce groupe de Los Alamos n'a pu accéder aux potentiels électrochimiques de ce composé, on se propose de donner une estimation théorique de leurs valeurs, en se servant des résultats précédents réalisés sur la série des complexes halogénures, et des valeurs de l'affinité électronique et de l'énergie d'ionisation déterminées ci-après.

Dans le tableau 11, sont consignées les énergies totales de liaisons, les affinités électroniques et les énergies d'ionisation calculées au niveau théorique DFT/ZORA/BP86/TZP, en phase gazeuse et en solution, avec et sans correction spin-orbite (SO).

Tableau 11 : Energies totales de liaisons (TBE), affinités électroniques et énergies d'ionisation des couples redox U^{IV}/U^{III} et U^V/U^{IV} (en eV) du complexe $Cp^*_2UF_2(NC_5H_5)$ calculées au niveau ZORA/BP86/TZP et avec couplage spin-orbite en phase gazeuse et en solution (entre parenthèses)

Propriété →		TBE			EA	IE
Niveau ↓	U(III)	U(IV)	U(V)	U^{III}/U^{IV}	U^{IV}/U^V	
TZP	-379.644	-378.637	-373.234	1.007	5.403	
	(-381.231)	(-378.840)	(-374.587)	(2.391)	(4.253)	
TZP/SO	-382.140	-380.919	-375.455	1.221	5.464	
	(-383.831)	(-381.253)	(-376.894)	(2.578)	(4.359)	

Les affinités électroniques (EA) du complexe $Cp^*_2UF_2Py$, obtenues lors du processus de réduction, présentent des valeurs positives, sachant que les TBE des espèces réduites sont plus basses que celles des formes neutres, l' U^{III} étant plus stable que l' U^{IV} . La prise en considération du couplage spin-orbite induit une augmentation de l'EA de ce système et donc de sa capacité à se réduire. La prise en compte des effets du solvant polaire affecte différemment les TBEs des deux espèces, beaucoup plus l'espèce anionique U(III) que la forme neutre, entraînant ainsi une augmentation de 1.384 eV de l'EA calculée dans le THF.

Concernant le processus d'oxydation, on constate que les valeurs de l'IE du complexe $Cp^*_2UF_2py$ sont toutes positives et environ deux fois plus grandes que les affinités électroniques; les TBEs des composés cationiques sont plus élevées que celles des complexes neutres quelque soit la phase. L'effet du couplage SO a pour conséquence une légère augmentation de l'énergie d'ionisation (0.061 eV en phase gazeuse et 0.106 eV en solution).

Les corrélations linéaires, obtenues entre les EA (ou les IE) et les potentiels électrochimiques pour les complexes halogénures, ainsi que l'utilisation des valeurs théoriques de l'EA et de l'IE du composé bifluoré, permettent l'estimation des potentiels de demi-vague redox du complexe $Cp^*_2UF_2py$: $E_{1/2red} = -2.15$ V; $E_{1/2oxy} = -0.50$ V (voir figure 13).

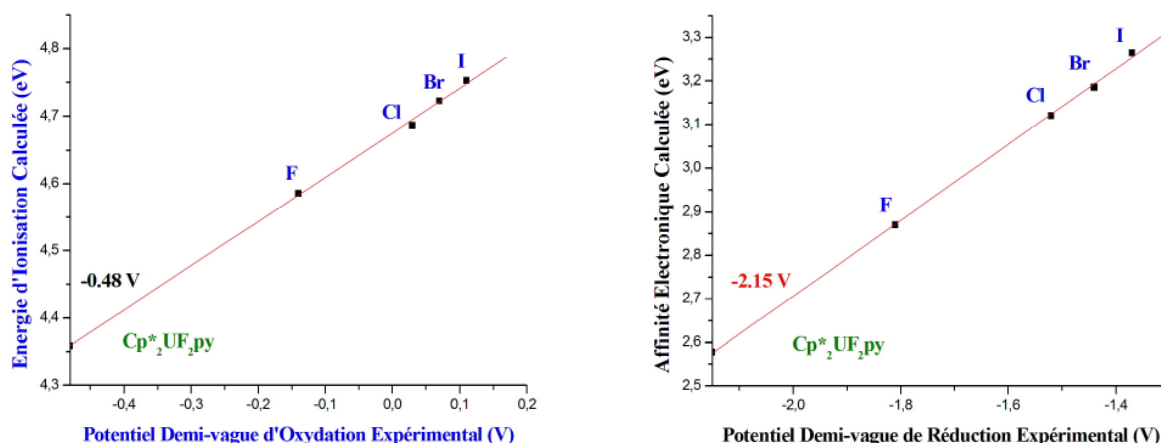


Figure 13 : Estimation des potentiels redox du complexe bi-fluoré $\text{Cp}^*_2\text{UF}_2(\text{NC}_5\text{H}_5)$

III.3. Analyses effectuées sur le complexe bi-fluoré

Dans le but de préciser les interactions métal-ligands et les transferts de charges observés dans le complexe étudié, on a procédé à différentes analyses de populations électroniques, à savoir les orbitales moléculaires frontières (OMF), l'analyse de populations de Mulliken (MPA), l'analyse des charges de Hirshfeld (HA) et l'analyse des ordres de liaison de Nalewajski-Mrozek.

Concernant l'analyse orbitale, les énergies des OMF, la SOMO (Singly Occupied Molecular Orbital), la SOMO-1 (Singly Occupied Molecular Orbital) et la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) des trois espèces U(III), U(IV) et U(V) calculées au niveau DFT/ZORA/BP/TZP, aussi bien en phase gazeuse qu'en solution, incluant ou pas le couplage spin-orbite sont regroupées dans le tableau 12.

Tableau 12 : Energies des OMF calculées en eV par l'approximation ZORA/PB86/TZP en phase gazeuse et en solution (entre parenthèses) pour les 3 formes du complexe bi-fluoré.

	U(III)		U(IV)		U(V)	
	TZP	TZP+SO	TZP	TZP+SO	TZP	TZP+SO
LUMO	1.422 (-1.536)	1.127 (-1.362)	-2.465 (-2.509)	-2.814 (-2.970)	-6.506 (-4.316)	-7.200 (-4.934)
SOMO	0.937 (-1.563)	0.714 (-1.767)	-3.029 (-3.046)	-3.323 (-3.448)	-7.181 (-4.981)	-7.505 (-5.244)
SOMO-1	0.839 (-1.661)	0.639 (-1.848)	-3.034 (-3.174)	-3.353 (-3.500)	-8.136 (-5.969)	-8.117 (-5.896)

Les énergies de la LUMO de l'espèce neutre sont toutes négatives, indiquant ainsi la capacité de cette espèce à subir un processus de réduction. La présence du solvant et du couplage spin-orbite affecte légèrement ces énergies. Le couplage SO abaisse légèrement les énergies des OMF, la SOMO de l'espèce neutre passant de -3.029 eV à -3.323 eV en phase gazeuse et de -3.046 eV à -3.448 eV en solution. Par contre, la LUMO diminue de 0.349 eV en phase gazeuse et de 0.391 eV dans le solvant. A titre d'exemple, le diagramme de l'espèce neutre U^{IV} du complexe $Cp^*_2UF_2Py$ donnant les énergies et la composition des orbitales moléculaires frontières est donné en figure 14.

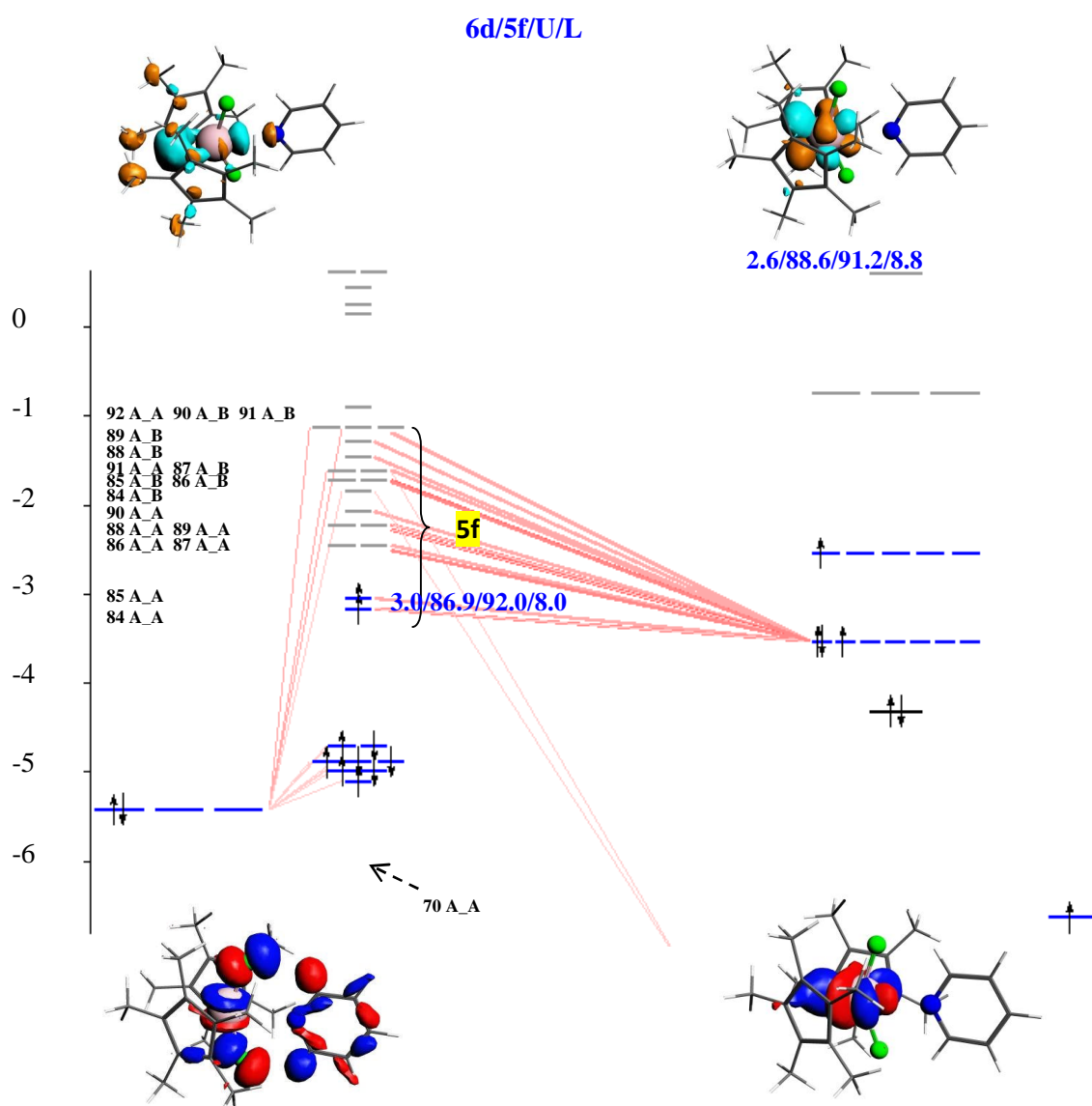


Figure 14 : Diagramme des OMF du complexe bifluoré de l' U^{IV}

On examine maintenant les analyses de populations de Mulliken (MPA) du complexe $\text{Cp}^*_2\text{UF}_2\text{Py}$, qui nous révèlent d'autres aspects de l'interaction métal–ligands. Dans le tableau 13, sont portées la polarisation de spin métallique et les charges de l'uranium et des ligands Cp^*_2 , Py et F_2 .

Concernant la polarisation de spin métallique donnée par l'analyse de population de Mulliken, les valeurs théoriques sont connues à savoir 3 pour l'espèce anionique, 2 pour le neutre et 1 pour le composé cationique. En effet, les calculs indiquent par exemple 2.509 électrons non appariés sur le métal central dans le cas de l'anion U(III), 2.078 pour l'espèce neutre (IV) et 1.237 pour le cation U(V) en phase gazeuse. Ce qui montre une faible délocalisation du spin sur les ligands. La charge nette de l'uranium, très inférieure à son état d'oxydation pour les trois espèces anionique, neutre et cationique (+3, +4, +5 respectivement), montre bien l'effet de donation ligands–métal. Dans l'espèce neutre, par exemple, on voit qu'une faible charge négative se localise sur les ligands Cp^*_2 et F_2 , alors qu'elle n'est que de 0.013 pour la pyridine, confirmant ainsi un transfert de charge essentiellement de la pyridine vers l'uranium. Pour toutes ces espèces étudiées, une charge négative importante se localise sur le fluor, montrant ainsi le caractère électro attracteur des atomes F.

Tableau 13 : Analyse de populations de Mulliken faite dans l'approximation ZORA/PB86/TZP/ en phase gazeuse et en solution (entre parenthèse) pour les formes U^{III} , U^{IV} et U^{V}

Analyse de populations de Mulliken					
Etat de spin métallique	Polarisation de spin métallique	Uq	Cp^*_2	Py	F_2
U(III)	2.509 (2.532)	1.360 (1.374)	-0.788 (-0.780)	-0.416 (-0.399)	-1.156 (-1.195)
U(IV)	2.078 (2.128)	1.293 (1.262)	-0.267 (-0.249)	0.013 (0.078)	-1.039 (-1.091)
U(V)	1.273 (1.266)	1.262 (1.263)	+0.542 (+0.528)	0.117 (0.137)	-0.921 (-0.928)

Lors du processus de réduction, toutes les charges portées par les ligands diminuent, l'effet opposé étant observé lors de l'oxydation; par contre, la charge nette du métal central augmente dans la réduction et diminue dans l'oxydation.

Dans le but de préciser la nature des liaisons métal-ligands, une analyse des indices de liaison de Nalewajski–Mrozek du complexe bi-fluoré a été effectuée, pour les trois formes anionique neutre et cationique, en phase gazeuse et en solution. Ces ordres de liaisons sont donnés dans le tableau 14.

Tableau 14: Analyse des ordres de liaison de Nalewajski–Mrozek obtenue au niveau ZORA/PB86/TZP en phase gazeuse et en solution (entre parenthèses) pour les complexes U(III),U(IV) et U(V).

	Ordre de liaison NMBO			Distance		
	U–F ₁	U–F ₂	U–N	U–F ₁	U–F ₂	U–N
U (III)	0.876 (0.850)	0.871 (0.847)	0.646 (0.701)	2.177 (2.183)	2.179 (2.184)	2.476 (2.477)
U (IV)	0.944 (0.915)	0.947 (0.916)	0.465 (0.415)	2.137 (2.152)	2.136 (2.153)	2.640 (2.701)
U (V)	1.076 (1.076)	1.069 (1.068)	0.483 (0.491)	2.090 (2.090)	2.092 (2.092)	2.623 (2.609)

Toutes les liaisons métal-ligands U–X (X =F ou N) présentent des NMBO proches de 1, indiquant le caractère simple de ces liaisons. A titre d'exemple, les liaisons dans l'espèce neutre sont U–F₁ = 0.944, U–F₂ = 0.947, U–N = 0.465 (en phase gazeuse). Les effets du solvant sont pratiquement négligeables.

Lors du processus de réduction, on constate que les indices NMBO des liaisons U–X diminuent de l'espèce neutre vers l'espèce réduite, à l'opposé de leurs distances. A titre l'exemple, l'indice NMBO de la liaison U–F₁ diminue de 0.944 vers 0.876 alors que la distance augmente de 2.137 vers 2.177 Å. Cela est aussi reproduit pour la liaison U–N, sa distance diminue (2.640 vers 2.476 Å), alors que l'indice N–M augmente de 0.465 vers 0.646 Å. Le phénomène opposé est observé lors du processus d'oxydation où les distances diminuent alors que les indices NMBO augmentent. Il y a donc une corrélation entre les indices de liaisons NMBO et les distances correspondantes.

IV. Conclusion

Dans ce travail, nous avons étudié la structure électronique et le comportement redox des complexes biscyclopentadiényles halogénures $\text{Cp}^*_2\text{U}(=\text{N}^i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)\text{X}$ de l' U^{V} et du composé bifluoré $\text{Cp}^*_2\text{UF}_2\text{py}$ en utilisant la méthode quantique basée sur la DFT relativiste (DFT/ZORA/BP86/TZP) associée à l'approche COSMO pour la prise en compte des effets du solvant.

Premièrement, les optimisations de géométries effectuées sur les complexes à l'étude ont abouti à des structures moléculaires en bon accord avec les données expérimentales issues de RX ; cependant, ce bon résultat sur les propriétés structurales a nécessité la prise en compte des effets du solvant et du couplage spin-orbite. Ceci démontre l'efficacité et la fiabilité de la technique de calculs utilisée.

La deuxième partie de notre travail a concerné l'étude du comportement redox, à travers la détermination de l'affinité électronique dans le processus de réduction et l'énergie d'ionisation dans le processus d'oxydation. Les principaux résultats obtenus sont les très bonnes corrélations linéaires entre les énergies d'ionisation IE (ou les affinités électroniques en réduction) calculées et les potentiels électrochimiques expérimentaux d'oxydation (ou de réduction) $E_{1/2}$. Ces corrélations ont permis l'estimation des potentiels de demi-vague redox du complexe bi-fluoré $\text{Cp}^*_2\text{UF}_2(\text{NC}_5\text{H}_5)$, non mesurés à ce jour.

L'analyse orbitale a permis de montrer le rôle prépondérant joué par les orbitales moléculaires frontières, particulièrement les orbitales 5f de l'uranium dans la stabilité des complexes étudiés, alors que les autres analyses ont permis de connaître les principaux transferts des charges à l'intérieur des systèmes moléculaires, ainsi que la nature des liaisons entre le métal central et ses voisins. Ainsi, nous avons trouvé une très bonne corrélation linéaire entre la variation des charges de Hirshfeld de l'uranium durant la réduction et les potentiels expérimentaux de réduction.

Bibliographie

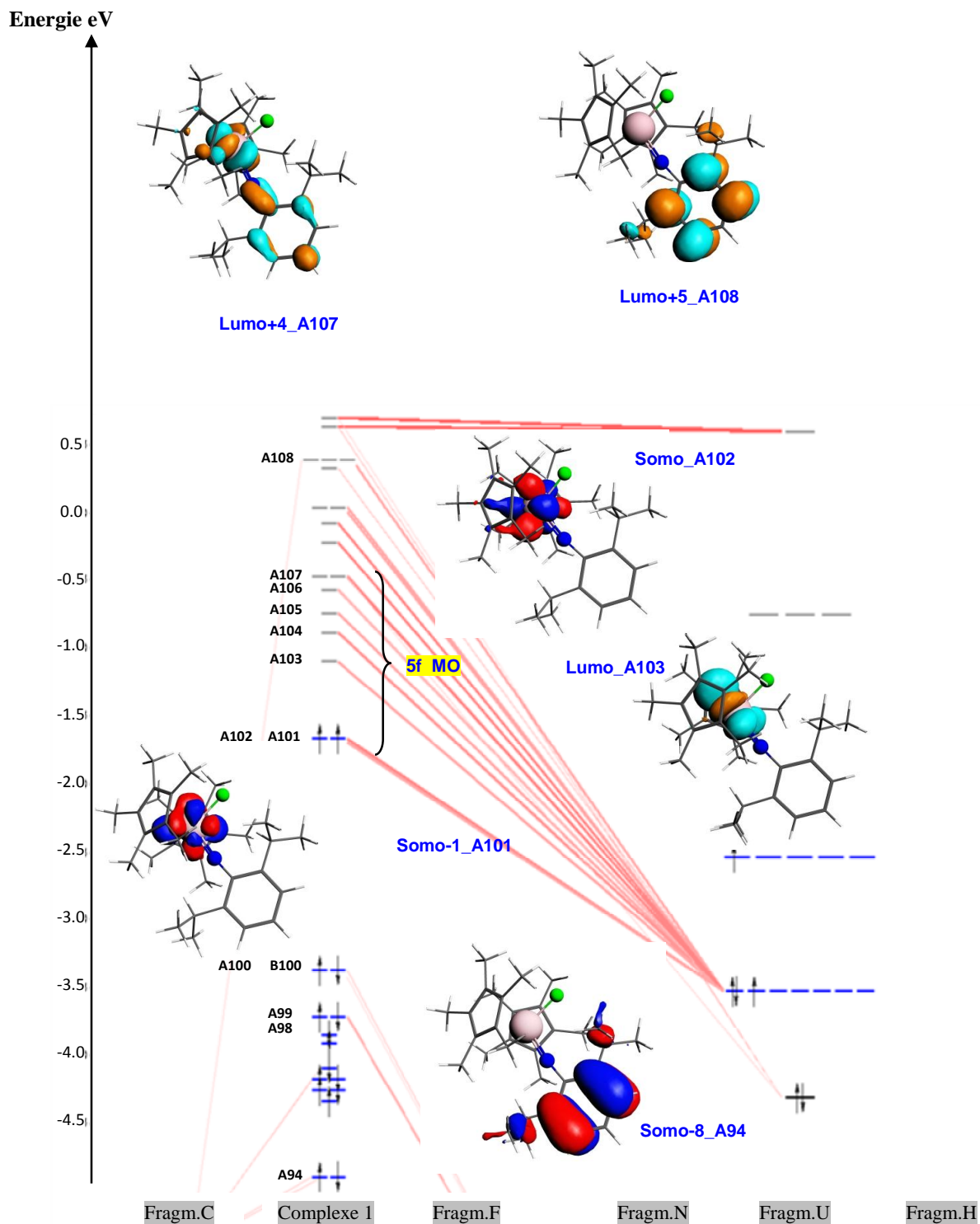
- [1] A. Boucekkine, L. Belkhiri, f-element complexes. In: J. Jan Reedijk and K. Poeppelmeier (eds) Comprehensive inorganic chemistry II, *Elsevier*, Oxford, **2013**, Vol 9, PP 277.
- [2] M. Ephritikhine, Recent advances in organoactinide chemistry as exemplified by cyclopentadienyl compounds. *Organometallics*, **2013**, 32, 2464.
- [3] F. Edelman, In: E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson (ed) Comprehensive organometallic chemistry, Pergamon, Oxford, chapter 2, **1995**, vol. 4, PP.11.
- [4] C.J. Burns, M.S. Eisen, In: L.R. Morss, N. M. Edelstein, F. Fuger (ed) 3rd edn. The chemistry of the actinides and transactinides elements, , Dordrecht, The Netherlands, **2006** vol. 5, pp 2799.
- [5] W.J. Evans, S.A. Kozinor, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 911.
- [6] M. Ephritikhine, *Dalton Trans.*, **2006**, 2501.
- [7] M. Ephritikhine, *Actual Chim.*, **2008**, 322, II.
- [8] R.D. Rogers, L.M. Rogers, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, 442, 225.
- [9] R.D. Rogers, L.M. Rogers, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 457,41.
- [10] J.C. Rienstra-Kiracofe, G.S. Tschumper, H.F. Schafer, S. Nandi, G.B. Ellison, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 231.
- [11] E.J. Scelter, P. Yang, B.L. Scott, J.D. Thompson, R.L. Martin, P.J. Hay, D.E. Morris J.L. Kiplinger, *Inorg Chem.*, **2007**, 46, 7477.
- [12] R.G. Finke, G. Gaughan, R. Voegeli, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, 229, 179.
- [13] Y. Mugnier, A. Dormond, E. Laviron, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1982**, 257.
- [14] F. Ossola, P. Zanella, P. Ugo, R. Seeber, *Inorg. Chim. Acta.*, **1988**, 147, 123.
- [15] D.C. Sonnenberger, J.G. Gaudiello, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 2747.
- [16] D. Hauchard, M. Cassir, J. Chivot, M. Ephritikhine, *J. Electroanal. Chem.*, **1991**, 313, 227.
- [17] D. Hauchard, M. Cassir, J. Chivot, D. Baudry, M. Ephritikhine, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, 347, 399.
- [18] C. Clappe, D. Leveugle, D. Hauchard, G. Durand, *J. Electroanal. Chem.*, **1998**, 44, 95.
- [19] R. Schnabel, B. Scott, W. Smith, C. Burns, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 591, 14.
- [20] A. Elkechai, S. Meskaldji, A. Boucekkine, L. Belkhiri, D. Bouchet, M. Amarouche, C. Clappe, D. Hauchard, M. Ephritikhine, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **2010**, 954, 115.

- [21] A. Elkechai, A. Boucekkine, L. Belkhiri, D. Hauchard, C. Clappe, M. Ephritikhine, C. R. Chimie, **2010**, 13, 860.
- [22] A. Elkechai, A. Boucekkine, L. Belkhiri, M. Amarouche, C. Clappe, D. Hauchard, M. Ephritikhine, Dalton Trans., **2009**, 2843.
- [23] C.R. Graves, A.E. Vaughn, E.J. Schelter, B.L. Scott, J.D. Thompson, D.E. Morris, J.L. Kiplinger, Inorg. Chem., **2008**, 47, 11879.
- [24] R.F. Nalewajski, J. Mrozek, Int. J. Quantum. Chem., **1994**, 51, 187.
- [25] A. Michalak, R.L. DeKock, T. Ziegler, J. Phys. Chem. A, **2008**, 112, 7256.
- [26] F.L. Hirshfeld, Theor. Chim. Acta., **1977**, 44, 129.
- [27] E. Van Lenthe, E.J. Baerends, J.G. Snijders, J. Chem. Phys., **1993**, 99, 4597.
- [28] E. van Lenthe, E.J. Baerends, J.G. Snijders, J. Chem. Phys., **1994**, 101, 9783.
- [29] E. van Lenthe, A. Ehlers, E.J. Baerends, J. Chem. Phys., **1999**, 110, 8943.
- [30] R.D. Shannon, Acta Crystallogr. A, **1976**, 32, 751.
- [31] A. Elkechai, Y. Mani, A. Boucekkine, M. Ephritikhine, Inorg. Chem., **2012**, 51(12), 6943.
- [32] C. Fonseca Guerra, J.W. Handgraaf, E.J. Baerends, F.M. Bickelhaupt, J. Comput. Chem., **2004**, 25, 189.
- [33] N.M. Doherty and N. W. Hoffmann, Chem. Rev., **1991**, 91, 553.
- [34] J. L. Kiplinger, T.G. Richmod and C. E. Osterberg, Chem. Rev., **1994**, 94, 373.
- [35] H. Dorn, E. F. Murphy. S. A. A. Shah and H. W. Roesky. J. Fluorine Chem., **1997**, 86, 121.
- [36] H. Yin, A.V. Zabula, E.J. Schelter, Dalton Trans, **2016**,
- [37] R.K. Thomson, C.R. Graves, B.L. Scott, J. L. Kiplinger, Dalton Trans, **2010**, 39, 6826.

Annexe A-III

Annexe Chapitre III

1. Diagrammes des OMF des complexes biscyclopentadienyles : Exemple du complexe fluoré $\text{Cp}^*_2\text{U}(=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{F})$



CHAPITRE IV

COMPLEXES MONOCYCLOOCTATETRAENYLES ET AMIDURES DE L'URANIUM(IV) ET (V)

CHAPITRE IV : COMPLEXES MONOCYCLOOCTATETRAENYLES ET AMIDURES DE L'URANIUM(IV) ET (V)

I. Introduction

La synthèse du composé bis(cyclooctatétraènyle) de l'uranium Cot_2U ($\text{Cot} = \eta\text{-C}_8\text{H}_8$), l'analogue du ferrocène avec un ligand aromatique C_8 [1], était l'élément déclencheur du développement de la chimie organoactinide. Les "actinocènes" tétravalents $\text{An}(\text{Cot})_2$ ($\text{An} = \text{Th}, \text{Pa}, \text{Np}, \text{Pu}, \text{Am}$), et les dérivés "lanthanocènes" trivalents $[(\text{Cot})_2\text{Ln}]^-$, sont venus enrichir cette nouvelle famille de complexes π -sandwich [2,3]. La nature de la liaison métal-ligand et le rôle des orbitales métalliques f ont attiré une attention considérable [2,4-6]. La stabilité réputée élevée de ces complexes a pu être expliquée par des considérations électroniques (principalement le recouvrement des orbitales du métal f et des ligands dianioniques aromatiques), sachant que les facteurs stériques imposés par les deux cycles cyclooctatétraènyles [5] confèrent une configuration linéaire à ces composés. La faible réactivité de ces composés a été démontrée pendant longtemps par leur 'hésitation' à la coordination de ligands. Cependant, des études récentes ont changé cette idée généralement admise avec la caractérisation des adduits cyanidures $(\text{Cot})_2\text{An}(\text{CN})^-$ ($\text{An} = \text{U}, \text{Th}$) [7,8], $[(\text{Cot})_2\text{Th}(\text{CN})_2]^{2-}$ et les complexes neutres de thorium $[(\text{Cot})_2\text{Th}(\text{L}_2)]$ ($\text{L} = \text{pyridine}, \text{bipyridine}, \text{phénanthroline}$ et ${}^t\text{BuNC}$) [8]. D'autre part, l'uranocène réputé chimiquement inerte s'est également avéré réagir avec des sels très robustes de l'uranyle (VI) pour donner des clusters d'oxydes organométalliques d'uranium(IV) hexanucléaires [9]. Ces réactions sont basées sur le comportement redox unique des deux ligands anioniques $(\eta\text{-C}_8\text{H}_8)^{2-}$ de $[\text{U}(\text{Cot})_2]$, qui délivrent quatre électrons, favorisant la réduction sans la désoxygénation de l'espèce uranyle(VI) et autre activation des liaisons fortes $\text{U}=\text{O}$ avec le piégeage des ions libérés U^{4+} .

Par comparaison avec la chimie limitée des complexes bis(Cot), les composés monocyclooctatétraènyles de l'uranium montrent une diversité riche [10], avec des séries de dérivés de formule générale $[(\text{Cot})\text{UX}_2]$ et $[(\text{Cot})\text{UX}_3]^{q-}$ dans lesquels la variété de ligands X est aussi grande que dans les deux grandes et populaires familles des composés tris(cyclopentadiènyles) $[\text{Cp}_3\text{UX}]$ ($\text{Cp} = \eta\text{-C}_5\text{H}_5$) et bis(pentaméthylcyclopentadiènyles) $[\text{Cp}^*_2\text{UX}_2]$ ($\text{Cp}^* = \eta\text{-C}_5\text{Me}_5$) [11]. Le ligand cyclooctatétraènyle s'est avéré stabiliser les bas

et hauts états d'oxydation de l'uranium, de +3 à +5, donnant aux complexes la capacité d'être impliqué dans des processus redox. La connaissance des affinités électronique (EA) et des énergies d'ionisation (IE) des composés de l'uranium serait d'un intérêt majeur pour la compréhension et le contrôle de leur stabilité et réactivité. Cependant, aucune détermination expérimentale directe d'IE et d'EA des complexes d'actinides n'a été rapportée jusqu'ici, alors qu'une série d'études électrochimiques des systèmes redox U^{III}/U^{IV} , U^{IV}/U^V et U^V/U^{VI} a été effectuée avec des complexes bis et tris(cyclopentadiényles), bis(pentaméthylcyclopentadiényles) et phospholyliques de l'uranium [12-21]. Les seules expériences de voltammétrie sur des complexes de mono(cyclooctatétraynyle) ont été effectuées avec des composés sandwich-mixtes de l'uranium(III) $[(C_8H_6\{1,4-Si^iPr_3\}_2)(EC_4Me_4)U]$ (E = N, P, As), $[(C_8H_6\{1,4-Si^iPr_3\}_2)(C_5Me_4R)U]$ (R = Me, Et, iPr , tBu) et leurs produits dimères de réduction de CO_2 -uranium(IV) [22]. Les similitudes dans les couples redox U^{III}/U^{IV} suggèrent que la sélectivité dans les résultats de l'activation réductrice de CO_2 par ces complexes est d'origine stérique plutôt qu'électronique.

Dans ce chapitre, nous présentons une étude détaillée du comportement redox de deux séries de complexes monocyclooctatétraynyles de l'uranium (voir figure 1) ; Ceux de la première série sont dans l'état d'oxydation +5, $[(Cot)(Cp)U(NEt_2)_2]$ (1) (Cot = $\eta-C_8H_8$, Cp = $\eta-C_5H_5$) $[(Cot)U(O^iPr)_3]$ (2), $[(Cot)U(NMe_2)_3]$ (3) [10g], tandis que la deuxième série est constituée de composés de l'uranium(IV) $[(Cot)U(N\{SiMe_3\}_2)_2]$ (4) [10a], $[(Cot)U(NEt_2)_3]^-$ (5) [10g] en plus du dérivé cyclopentadiényle $[U(C_5Me_5)(NEt_2)_3]$ (6). Une attention particulière sera accordée aux facteurs électroniques qui régissent les EAs et les IEs de ces complexes de l'U(V) et de l'U(IV). Les effets des processus redox sur les structures électroniques seront traités par l'analyse des indices de liaison de Nalewajski-Mrozek et les charges électroniques de Hirshfeld.

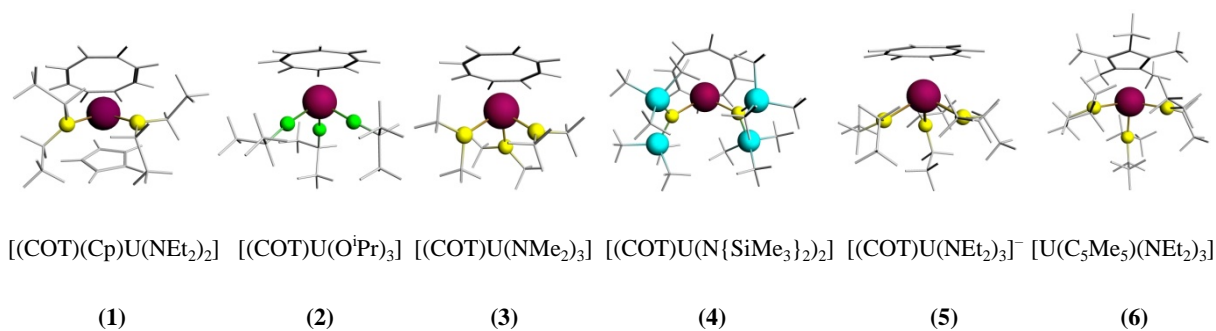


Figure 1 : Les complexes étudiés

II. Propriétés structurales des complexes monocyclooctatétraènyles de l'uranium

Toutes les optimisations de la géométrie des complexes neutres et leurs formes anioniques et cationiques ont été effectuées en phase gazeuse, en spin non-restreint. Pour les composés **1**, **2** et **3**, on a considéré l'état de spin le plus élevé pour toutes les espèces, à savoir l'état triplet ($5f^2$) pour l'espèce réduite U(IV), le doublet ($5f^1$) pour le neutre U(V) et le singulet ($5f^0$) pour les formes oxydées U(VI). Tandis que pour les complexes **4**, **5** et **6**, nous avons pris l'état triplet ($5f^2$) pour les complexes de départ U(IV), l'état quadruplet ($5f^3$) pour les formes réduites U(III) et ($5f^1$) pour les espèces oxydées U(V). Tous les composés ont été pris sans contrainte de symétrie.

Afin de vérifier que les géométries optimisées sont des minimas sur les surfaces d'énergie potentielle et pour simuler les spectres IR, nous avons procédé au calcul des fréquences de vibration analytiques des complexes étudiés. Puis les géométries ont été encore ré-optimisées dans le solvant, en utilisant le modèle COSMO, en considérant trois différents solvants, les deux utilisés pour la synthèse des complexes : benzène pour (**1**, **2** et **3**) et toluène pour (**4**, **5** et **6**), et le tétrahydrofurane (THF), utilisé pour les mesures électrochimiques. Ensuite, la cavité de type Delley a été employée, les solvants étant considérés comme milieux diélectriques, avec leurs constantes diélectriques respectivement égales à 2.30, 2.38 et 7.58 pour le benzène, le toluène et le THF, tandis que les rayons de la cavité sont 3.28 Å, 3.48 Å et 3.18 Å pour le benzène, le toluène et le THF respectivement. Finalement, des calculs single-point variationnels, en employant les géométries précédemment optimisées, ont été effectués en phase gazeuse et en solution, dans le but d'évaluer les contributions du couplage spin-orbite aux énergies. Du fait que nos composés sont des systèmes à couches ouvertes, l'approximation non-colinéaire a été utilisée.

Dans le tableau 1, sont listés les paramètres géométriques calculés les plus importants, à savoir les longueurs de liaisons et les angles en phase gazeuse et en solution (benzène et toluène) au niveau de théorie ZORA/BP86/TZP (les distances sont données en angström, les angles sont en degré).

On discute tout d'abord les géométries optimisées obtenues en phase gazeuse.

Tableau 1: Distances (Å) et angles (deg.) mesurées pour les complexes [Cot(Cp)U(NEt₂)₂] (**1**), [CotU(OⁱPr)₃] (**2**), [CotU(NMe₂)₃] (**3**), [CotU(N(SiMe₃)₂)₂] (**4**), [CotU(NEt₂)₃]⁻ (**5**) et [(Cp)*U(NEt₂)₃] (**6**) au niveau ZORA/BP86/TZP en phase gazeuse et en solution (toluène ou benzène). X = N pour tous les composés, excepté pour **2** où X = O.

	U-Ct ₁	<U-C>	<U-X>	<Ct-U-X>	<N-U-X>
1	2.204/2.134/2.106 (2.220/2.136/2.100)	2.874/2.820/2.797 (2.889/2.823/2.794)	2.316/2.243/2.188 (2.288/2.229/2.180)	120.5/119.3/117.6 (120.8/119.0/117.3)	86.7/87.7/92.8 (87.7/88.7/93.5)
2	2.114/2.037/2.006 (2.125/2.040/1.998)	2.807/2.748/2.725 (2.816/2.752/2.720)	2.146/2.069/2.019 (2.133/2.063/2.017)	124.0/123.1/121.8 (123.4/123.2/121.8)	91.7/93.0/94.8 (92.6/92.9/94.7)
3	2.130/2.067/2.036 (2.146/2.075/2.039)	2.469/2.773/2.746 (2.836/2.781/2.752)	2.283/2.211/2.160 (2.268/2.203/2.154)	126.4/125.1/123.9 (126.2/124.8/123.8)	88.3/90.2/92.0 (88.7/90.6/92.0)
4	1.979/1.997/2.005 (1.993/2.003/2.003)	2.711/2.721/2.725 (2.723/2.727/2.725)	2.413/2.274/2.175 (2.393/2.266/2.173)	131.3/128.5/125.4 (131.4/128.1/125.5)	97.5/103.1/109.3 (97.2/103.9/109.0)
5	2.191/2.143/2.097 (2.195/2.163/2.102)	2.867/2.829/2.793 (2.873/2.847/2.798)	2.416/2.327/2.245 (2.405/2.254/2.238)	121.7/121.3/120.4 (121.6/120.9/120.2)	95.0/95.7/96.8 (95.3/96.2/97.1)
6	2.509/2.502/2.497 (2.505/2.505/2.496)	2.788/2.782/2.777 (2.786/2.785/2.777)	2.330/2.248/2.186 (2.328/2.246/2.183)	116.3/116.6/116.0 (116.4/116.7/116.1)	102.1/102.1/103.1 (102.0/102.0/103.0)

Dans les complexes **1–3**, **5** et **6**, le centre métallique U adopte une configuration pseudo tétraédrique avec les centroïdes des cycles C₈ ou C₅ et les atomes N ou O aux sommets (voir figure 1). Les distances calculées des liaisons U–N dans tous les complexes varient de 2.20 à 2.27 Å et sont semblables à celles déterminées dans d'autres amidures. Ainsi, les longueurs de liaison U–N de **4**, 2.27 Å, sont légèrement plus petites que les distances Th–N de 2.32 Å dans le complexe cristallographiquement caractérisé [(Cot)Th(N{SiMe₃})₂] [**10a**], en conformité avec le plus grand rayon ionique de Th⁴⁺ comparé à celui de U⁴⁺ ($r_{Th^{4+}} \approx r_{U^{4+}} + 0.05 \text{ Å}$) [**23**].

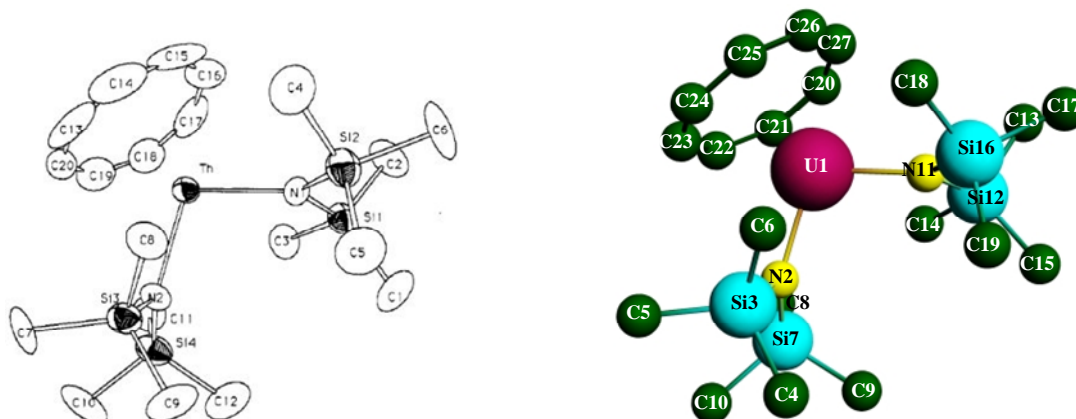


Figure 2 : Structures (a) RX de (Cot)Th(N{SiMe₃})₂ b) modélisée de (Cot)U(N{SiMe₃})₂

Dans la structure du composé **4**, présentée en figure 2, les atomes de carbone du cycle Cot sont coplanaires, la distance entre l'atome U et le centroïde du cycle Cot (U–Ct) est 2.003 Å, tandis que celles entre le métal et les atomes de carbone du cycle U–Ci sont en moyenne de 2.72 Å (valeurs dans le THF), reproduisant exactement la valeur expérimentale de 2.70 Å. La structure optimisée de **4** montre également qu'un atome de carbone de chaque ligand silylé (C(6) et C(14), voir figure 2) est situé plus proche du métal que les autres, de façon à imiter un tabouret de piano à quatre-jambes avec des atomes trans-azote et des atomes de trans-carbone. Les longueurs de liaisons U–C(6) et U–C(14) sont de 3.363 Å et 3.206 Å respectivement, alors que les distances entre le centre métallique et les autres atomes de carbone amidures sont toutes supérieures à 4.001 Å. Ces interactions induisent une légère contraction de certains angles des ligand amidures; ainsi, les angles N(2)–Si(3)–C(6) et N(11)–Si(12)–C(14) sont de 109.7° and 108.6° respectivement, alors que les autres angles N–Si–C sont de 112.9° en moyenne. Les paramètres géométriques calculés de **4** sont en plein accord avec la structure cristalline RX de [(Cot)U(N{SiMe₃})₂]₂ [10a].

Les longueurs de liaisons U–N et U–C dans [(Cot)U(NMe₂)₃] (**3**) et [(Cot)U(NEt₂)₃][–] (**5**) sont de 2.19 et 2.73 Å, et 2.26 et 2.77 Å respectivement, et sont légèrement plus grandes que celles de 2.13 et 2.66 Å déterminées par EXAFS et cristallographie RX dans le cation [(Cot)U(NEt₂)₂(THF)]⁺, reflétant la charge électronique croissante de ces complexes. Finalement, comme on peut le voir dans le tableau 1, l'influence des différents solvants sur les paramètres géométriques optimisés est plutôt minime, même si on note que les distances U–Ct et U–C augmentent légèrement en solution, alors que les autres longueurs de liaisons diminuent de moins de 1%.

La capture électronique par les composés de l'uranium(V) et (IV), menant aux espèces anioniques de l'uranium(IV) et (III), provoque un allongement des distances métal–ligand, qui est principalement dû à l'augmentation du rayon ionique de l'uranium de U⁵⁺ à U⁴⁺ ou de U⁴⁺ à U³⁺ [23]. Du côté opposé, le processus d'oxydation induit un raccourcissement des liaisons métal–ligand (d'environ 0.1 Å). D'ailleurs, il est remarquable que l'oxydation affecte légèrement les angles Cot–U–X qui se contractent légèrement de 2°, avec pour conséquence une ouverture des angles X–U–X. Ainsi, l'angle moyen Cot–U–N dans **1** passe de 119.3° à 117.6° dans l'espèce cationique correspondante U^{VI}, tandis que l'angle moyen N–U–N s'ouvre de 87.7° à 92.8°.

Les géométries moléculaires optimisées des complexes et de leurs formes oxydée et réduite sont montrées en figure 3.

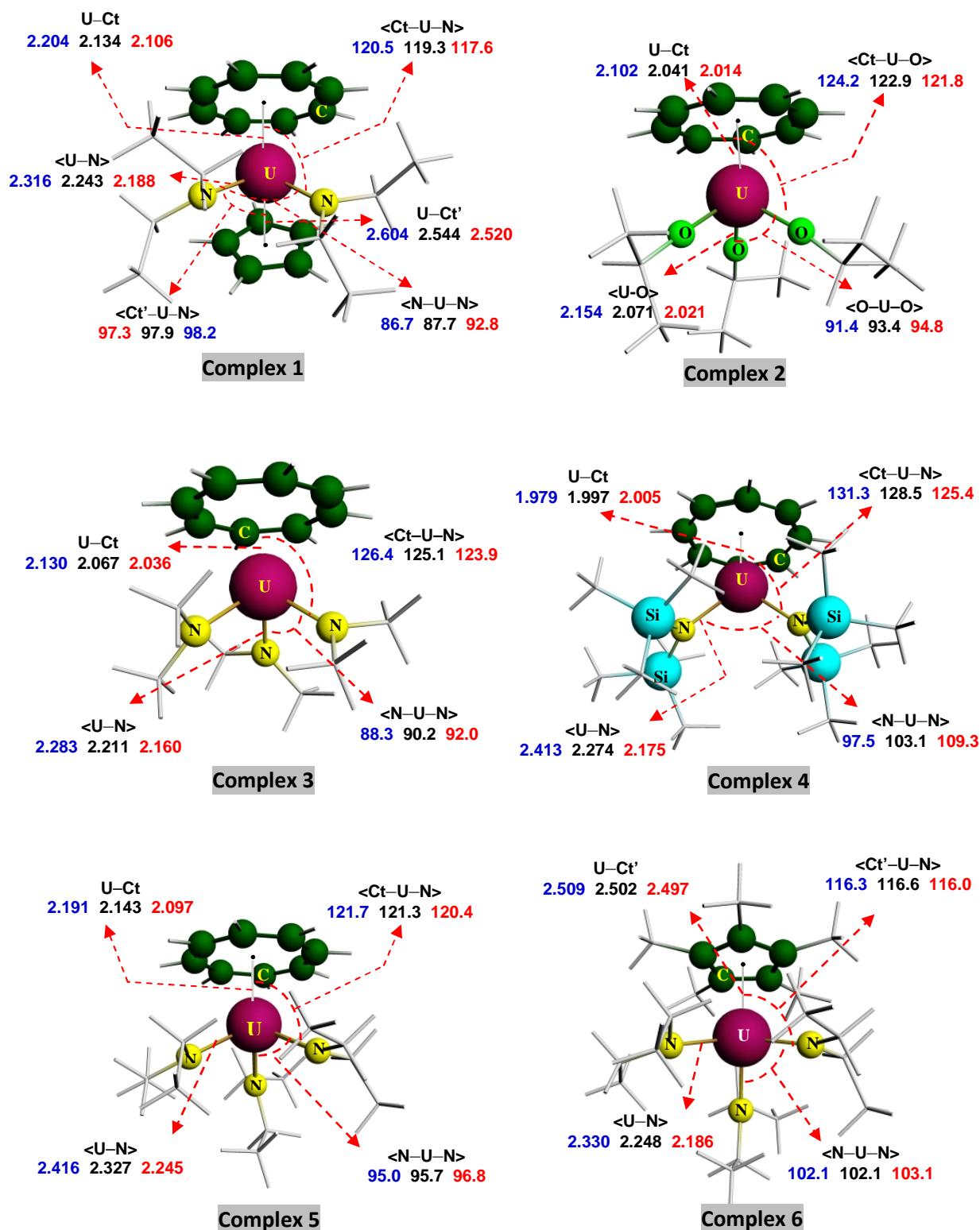


Figure 3 : Géométries optimisées des complexes monocyclooctatétraynyles et amidures de l'uranium au niveau ZORA/BP86/TZP en phase gazeuse

III. Comportement redox des complexes monocyclooctatétraènyles et amidures de l'uranium

III.1. Energies totales de liaison

Dans le tableau 2, nous avons donné les valeurs des énergies totales de liaison (TBEs) des complexes monocyclooctatétraènyles et amidures de l'uranium, obtenues au niveau ZORA/BP86/TZP. Les TBE(SO) sont les valeurs incluant la correction spin-orbite, tandis que les valeurs entre parenthèses représentent les TBEs calculées dans le solvant (tétrahydrofurane).

Tableau 2 : Energies totales de liaison (en eV), calculées au niveau TZP avec et sans spin-orbite (SO), en phase gazeuse et en solution (THF) des espèces anioniques neutres et cationiques

Espèce	Complexe	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
réduite	TZP	-331.898 (-333.595)	-289.521 (-290.998)	-252.733 (-254.338)	-388.492 (-389.730)	-346.614 (-351.707)	-393.687 (-394.926)
	SO	-334.159 (-335.853)	-291.662 (-293.134)	-254.982 (-256.589)	-390.860 (-392.271)	-349.110 (-354.247)	-396.043 (-397.277)
neutre	TZP	-330.411 (-330.765)	-288.353 (-288.76 1)	-251.536 (-251.767)	-387.429 (-387.687)	-349.747 (-351.174)	-393.113 (-393.162)
	SO	-332.590 (-332.952)	-290.514 (-290.703)	-253.607 (-253.954)	-389.828 (-390.087)	-352.063 (-353.476)	-395.374 (-395.421)
oxydée	TZP	-324.789 (-326.349)	-282.686 (-284.059)	-245.786 (-247.420)	-381.903 (-383.332)	-348.447 (-348.614)	-388.209 (-389.400)
	SO	-326.901 (-328.514)	-284.751 (-286.241)	-248.019 (-249.577)	-383.332 (-385.555)	-350.647 (-350.821)	-390.441 (-391.634)

Tout d'abord, comme on peut le voir sur ce tableau, les complexes de la deuxième série (U^{IV}) sont beaucoup plus stables que leurs congénères de U^V , en raison de considérations stériques des ligands portés par ces composés et de l'état d'oxydation de l'uranium. Les corrections apportées par le couplage spin-orbite sont conséquentes et différent d'une espèce à l'autre ; ainsi, elle est d'environ 2.3 eV pour la forme anionique, de 2.2 eV pour la forme neutre et seulement de 2.0 eV dans l'espèce cationique. En termes de stabilité, les espèces réduites sont les plus stables relativement à leurs homologues neutres et oxydées. Par ailleurs,

les effets du solvant aussi importants, affectant différemment les composés monocyclooctatétraènyles et leurs dérivés réduits et oxydés.

III.2. Processus d'oxydation : Energies d'ionisation

Considérons d'abord l'oxydation des complexes. Les TBEs calculées pour toutes les espèces permettent la détermination des énergies d'ionisation (IEs). Dans tous les cas, les IEs ont été calculées selon la "méthode ΔE " décrite précédemment, qui est la différence entre les TBEs des composés et celles de leurs formes oxydées à leurs géométries optimisées. Dans le tableau 3 sont données les IEs calculées, en phase gazeuse et en solution (THF) pour tous les complexes, au niveau de théorie ZORA/BP86/TZP; la ligne avec l'acronyme SO correspond aux valeurs des IEs qui tiennent compte du couplage spin-orbite. Dans la dernière ligne de ce tableau sont donnés les potentiels demi-vague d'oxydation expérimentaux mesurés par électrochimie [21]. Ces valeurs $E_{1/2}$ sont référencées au couple $[(C_5H_5)_2Fe]^{+/0}$ et sont déterminées à partir des positions des pics dans le voltammogramme 'square-wave' ou à partir de la moyenne des pics cathodique et anodique dans le voltammogramme cyclique.

Tableau 3 : Energies d'ionisation (eV) des Complexes au niveau ZORA/BP86/TZP en phase gazeuse et en Solution, et les Potentiels Demi-vague d'Oxydation Expérimentaux $E_{1/2}$ (V)

Complex		4	2	1	3	6	5
Gas phase	TZP	5.526	5.731	5.622	5.750	4.998	1.300
	TZP/SO	5.714	5.763	5.689	5.588	4.932	1.416
THF	TZP	4.355	4.637	4.416	4.347	3.762	2.560
	TZP/SO	4.532	4.462	4.438	4.377	3.787	2.655
Exp. $E_{1/2}$ (V)		-0.100	-0.190	-0.210	*	-0.720	-1.590

*système non caractérisé (pas de valeur mesurée de $E_{1/2}$)

En considérant les complexes en phase gazeuse, on peut noter dans le tableau 3 que toutes les IEs calculées sont positives, leurs valeurs comprises entre 1.300 et 5.750 eV et entre 1.416 et 5.763 eV lorsqu'on inclut le couplage spin-orbite. L'IE du complexe 5 est caractérisée par sa valeur basse (2.655 eV en solution), comparée à celles des autres composés, due au fait que 5 est une espèce anionique. Ce complexe, qui exhibe le potentiel demi-vague d'oxydation le plus bas (-1.590 V), est donc le plus facile à oxyder. Du côté

opposé, le complexe **4** possède l'IE la plus élevée (4.532 eV en solution) et est prévu pour être le plus difficile à oxyder, une situation qui résulte de la faible capacité d'électrodonation du ligand amidure-silyle comme donné par les constantes de Hammett [24], malgré l'influence de son encombrement stérique.

En outre, on peut constater que le couplage spin-orbite affecte d'une manière légèrement différente les IEs de ces systèmes, menant à une petite augmentation de l'IE, excepté pour **3** et **6** pour lesquels l'IE diminue légèrement. Par contre, la prise en compte du solvant provoque une diminution significative des IEs (environ 1.2 eV), excepté comme prévu pour le composé **5** dont l'IE augmente de 1.24 eV. L'ordre des énergies d'ionisation est : $IE(\mathbf{4}) > IE(\mathbf{2}) > IE(\mathbf{1}) > IE(\mathbf{3}) > IE(\mathbf{6}) > IE(\mathbf{5})$.

Une très bonne corrélation linéaire est obtenue entre les IEs calculées (dans le THF au niveau TZP incluant la correction spin-orbite) et les cinq potentiels demi-vague d'oxydation $E_{1/2}$ mesurés, le coefficient de corrélation R^2 de la régression linéaire étant égal à 0.99 (voir figure 4). Négliger les effets spin-orbite altère légèrement la corrélation $IE/E_{1/2}$ ($R^2 = 0.97$), en accord avec l'étude de Schreckenbach qui montre que les corrections spin-orbite au potentiel de réduction An^{VI}/An^V des complexes actinyles $[AnO_2(H_2O)_5]^{n+}$ ($An = U, Np$ et Pu) sont essentielles [25]. Finalement, il est intéressant de noter que la non-prise en compte de la solvation affecte bien plus la corrélation entre IE et $E_{1/2}$, avec le facteur R^2 devenant égal à 0.95.

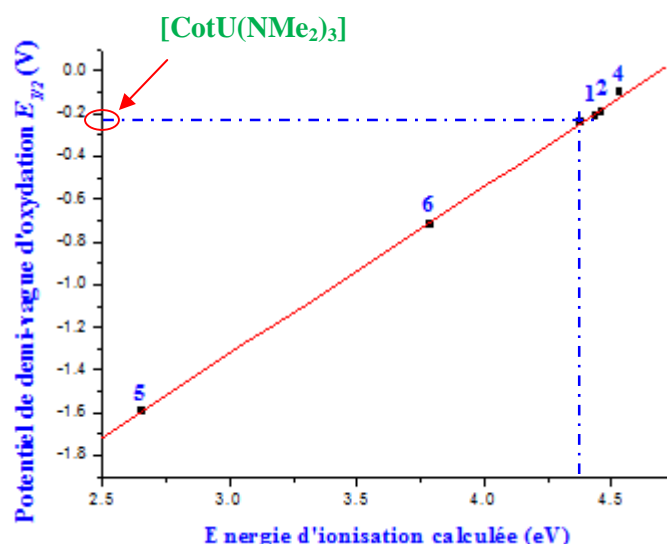


Figure 4 : Corrélation entre les IEs calculées et les $E_{1/2}$ d'oxydation (dans le THF)

Grâce à cette bonne corrélation, la valeur du potentiel demi-vague d'oxydation du complexe **3** peut être estimée, $E_{1/2}(\mathbf{3}) = -0.24$ V, en utilisant la régression linéaire de la Figure 4, $IE = 4.69 + 1.28 E_{1/2}$ et $IE(\mathbf{3}) = 4.377$ eV. Cette valeur $E_{1/2}$ rend ce complexe, comme **1**, **2** et **4**, difficile à oxyder électrochimiquement. Expérimentalement, le processus d'oxydation a montré l'existence d'un système qui n'a pas pu être caractérisé, en raison de sa lenteur ou de la présence d'une réaction chimique couplée au transfert de charge.

Afin d'étudier les changements subis par les structures électroniques après oxydation, les diagrammes des orbitales moléculaires (OM) des complexes et des formes oxydées correspondantes ont été considérés. L'analyse des orbitales moléculaires effectuée sur les six composés montre que les diagrammes OM sont tout à fait similaires dans la même série de complexes ; ainsi l'analyse des OM sera focalisée sur deux composés représentatifs, à savoir $[(\text{Cot})\text{U}(\text{NMe}_2)_3]$ (**3**) et $[(\text{Cot})\text{U}(\text{N}\{\text{SiMe}_3\}_2)_2]$ (**4**) pour les séries U^{V} et U^{IV} , respectivement.

Les diagrammes OM des complexes **3** et **4** et de leurs formes oxydées cationiques sont présentés dans les figures 5a et 5b, respectivement. Ces diagrammes montrent les niveaux d'énergie des OM occupées et vacantes des orbitales choisies, calculées au niveau scalaire-relativiste, et représentées avec les pourcentages (6d/5f/L/Cot) indiquant le poids des orbitales métalliques 6d et 5f aussi bien que celles des ligands L et Cot (L = NR_2 avec R = Me ou SiMe_3) dans les orbitales moléculaires (des diagrammes OM frontières plus détaillés sont donnés en annexe en fin de chapitre). Le côté droit de chaque diagramme correspond à la forme oxydée cationique du complexe.

Dans le complexe **3** (figure 5a), la HOMO et la LUMO montrent un caractère 5f avec une contribution élevée aux OM de 96.5 et 92.1 %, respectivement. La contribution des ligands à la HOMO et à la LUMO est pratiquement nulle. De la HOMO-1 à la HOMO-9, et de la LUMO+1 à la LUMO+9, la contribution des ligands aux OM augmente jusqu'à atteindre de grandes valeurs dans la HOMO-9 et dans la LUMO+9, 73.7 et 89.1%, avec une contribution du ligand Cot de 51.6 et 68.8 %, respectivement. La même tendance est observée dans le dérivé cationique U^{VI} à l'exception de la HOMO où les ligands contribuent avec 57.8 % dont 43 % correspondent au ligand Cot. Si on compare le gap HOMO-LUMO, on note que le complexe(U^{V}) **3** présente un faible gap (0.675 eV) que celui de l'espèce correspondante U^{VI} (1.515 eV), qui rend ce dernier plus stable que le composé **3**.

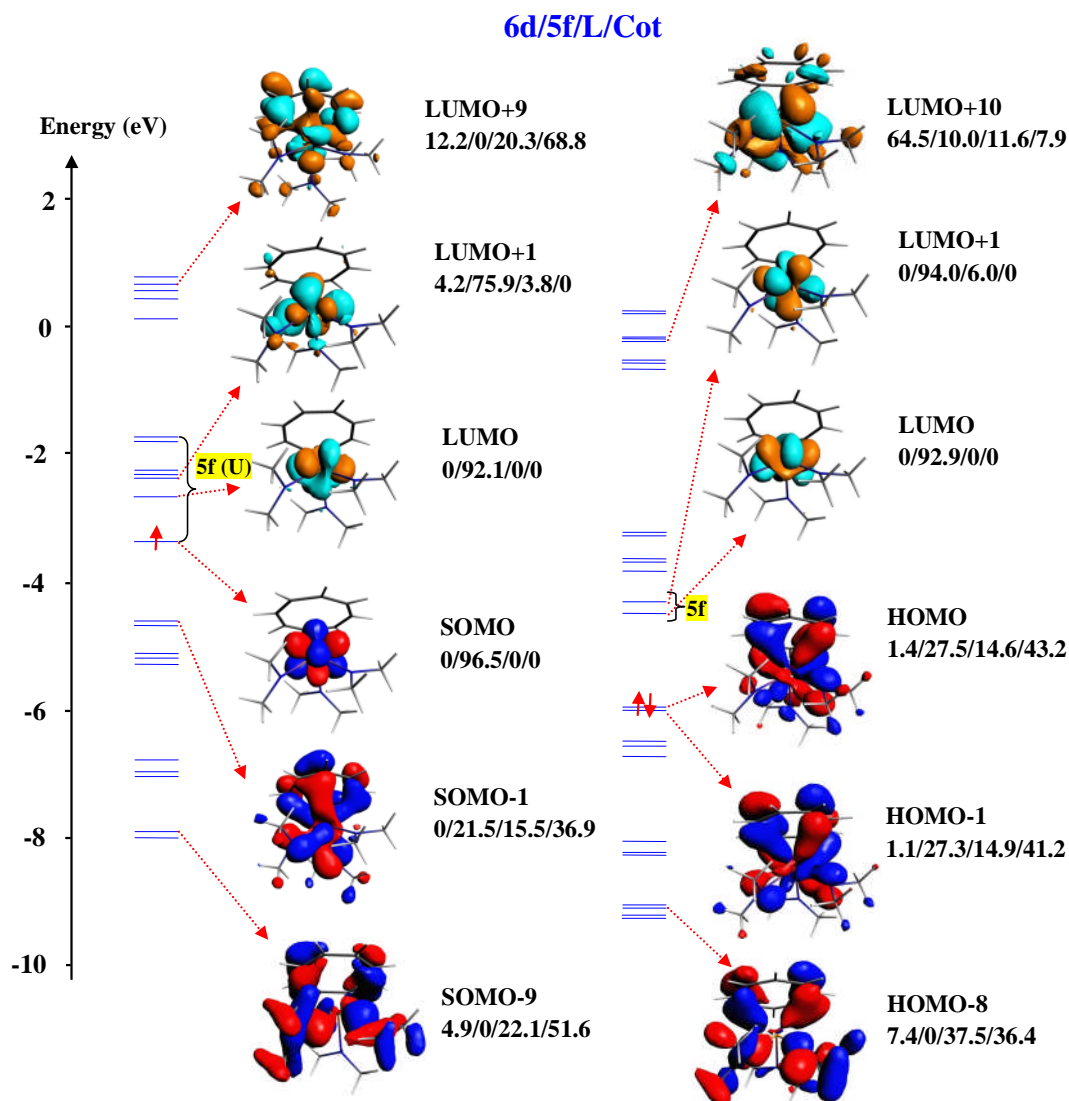


Figure 5a : Diagramme α -OM du complexe représentatif de l'uranium(V) **3** (à gauche) et sa forme oxydée cationique (à droite) (calculs ZORA/BP86/TZP scalaires dans le THF)

Le diagramme OM du complexe **4** (figure 5b) de l' U^{IV} indique que la HOMO et la LUMO ont principalement le caractère 5f avec un poids de 92.9% et 92.7 % respectivement. On observe une grande contribution des ligands dans la HOMO-9 et LUMO+9 avec le taux de 63.2 % et de 19.2 % respectivement. Dans la HOMO-9, la contribution principale est essentiellement apportée par le ligand amidure-silyle, tandis que dans la LUMO+9, la contribution principale est celle du ligand Cot. Dans la forme oxydée du composé **4**, une différence notable est observée dans la HOMO-1 où, contrairement à **4**, le ligand contribue de manière significative aux OMs avec un poids de 61.92 % principalement du ligand Cot (56.12 %). Le gap HOMO-LUMO dans les deux espèces est relativement petit, 0.55 eV dans

4 et 0.60 eV dans sa forme oxydée, indiquant que les deux espèces ont des stabilités semblables.

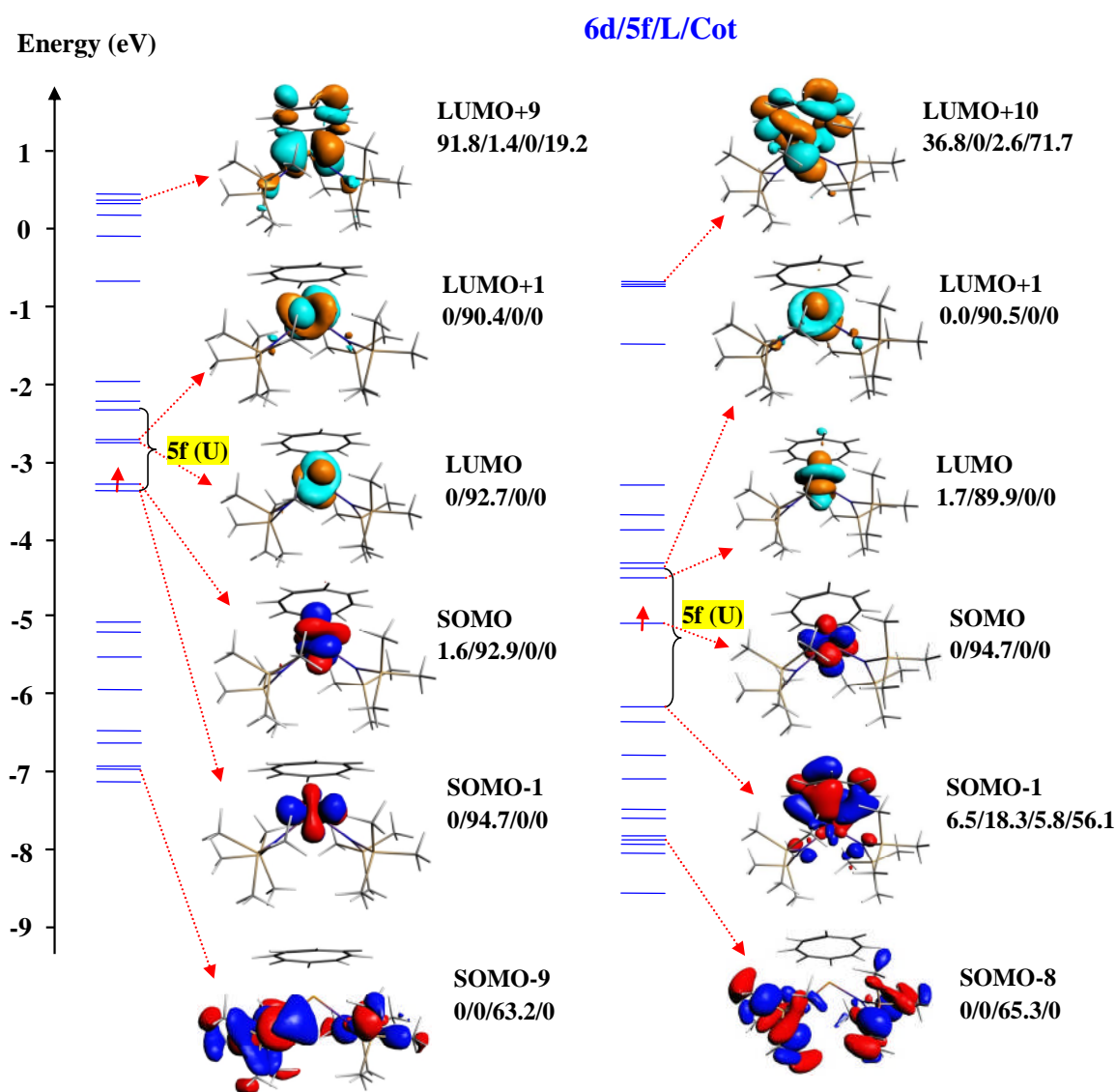


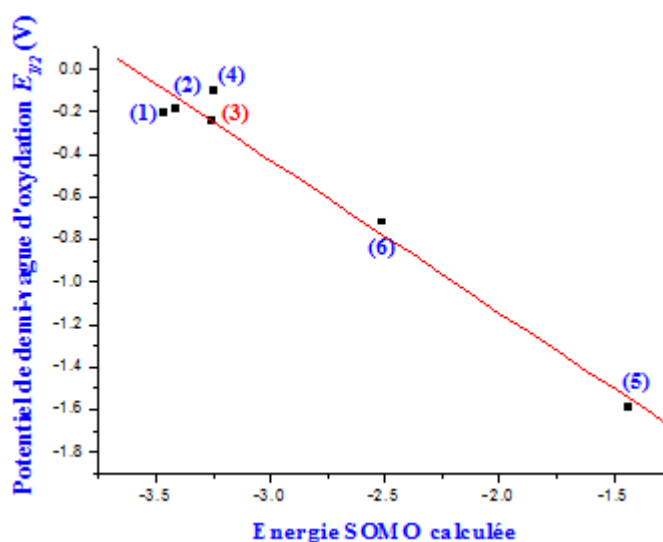
Figure 5b : Diagramme α -OM du complexe représentatif de l'uranium(IV) 4 (à gauche) et sa forme oxydée cationique (à droite) (calculs ZORA/BP86/TZP scalaires dans le THF)

Dans le tableau 4, sont consignées les valeurs des énergies des OMF impliquées dans le processus d'oxydation calculées au niveau scalaire et en considérant le couplage spin-orbite.

Tableau 4 : Energies des Orbitales Moléculaires Frontières (au niveau scalaire) et des spineurs (avec spin-orbite) des espèces considérées lors de l'oxydation pour les deux séries

complexe	Calculs ZORA Scalar		Calculs ZORA Spin-orbit	
	U ^V HOMO	U ^{VI} LUMO	U ^V HOS	U ^{VI} LUS
1	-3.406	-6.762	-3.756	-7.238
	(-3.462)	(-4.282)	(-3.805)	(-4.790)
2	-3.671	-7.147	-3.783	-7.834
	(-3.411)	(-5.159)	(-3.752)	(-5.246)
3	-3.239	-7.162	-3.671	-7.582
	(-3.258)	(-4.380)	(-3.633)	(-4.915)
	U ^{IV} SOMO	U ^V LUMO	U ^{IV} HOS	U ^V LUS
4	-3.265	-7.225	-3.744	-7.363
	(-3.248)	(-4.430)	(-3.710)	(-5.043)
5	1.030	-2.626	0.590	-3.145
	(-1.434)	(-2.652)	(-1.865)	(-3.162)
6	-2.479	-6.249	-2.857	-6.603
	(-2.513)	(-3.910)	(-2.883)	(-4.272)

A la lecture des données du tableau 4, on constate les énergies de la SOMO (1ère colonne) sont pratiquement classées dans le même ordre que les énergies d'ionisation IEs. De ce fait, une très bonne corrélation est obtenue entre les énergies de la SOMO et les potentiels demi-vague d'oxydation $E_{1/2}$ ($R^2 = 0.99$; voir figure 6).

**Figure 6** : Corrélation entre les énergies calculées de la SOMO des espèces U(IV/V) et les $E_{1/2}$ d'oxydation (en solution)

De cette corrélation et de l'énergie de la SOMO (-3.258 eV), la valeur interpolée (-0.24 V) du potentiel demi-vague d'oxydation du complexe $[\text{CotU}(\text{NMe}_2)_3]$ (**3**) confirme bien celle obtenue à partir de la corrélation entre l'énergie d'ionisation et le $E_{1/2}$ d'oxydation (figure 5).

III.3. Processus de réduction : Affinités électroniques

Maintenant, nous examinons la réduction des deux séries de complexes de l' U^{V} et de l' U^{IV} , leurs potentiels de demi-vague de réduction déterminés à partir de mesures électrochimiques, relativement aux systèmes redox $\text{U}^{\text{V}}/\text{U}^{\text{IV}}$ et $\text{U}^{\text{IV}}/\text{U}^{\text{III}}$, étant disponibles. Les affinités électroniques (EAs) sont calculées comme la différence entre les énergies totales de liaisons (TBEs) des composés neutres et de leurs formes réduites dans leurs géométries optimisées.

Les EAs calculées, en phase gazeuse et en solution (THF), pour tous les complexes au même niveau de théorie, sont données dans le tableau 5. Afin d'affiner les résultats, nous avons également effectué des calculs en utilisant des bases ADF/ZORA plus étendues, à savoir la TZ2P (triple zêta) et la QZ4P (quadruple zêta) avec deux et quatre fonctions de polarisation respectivement. Les lignes avec l'acronyme SO correspondent aux valeurs des EAs qui tiennent compte du couplage spin-orbite. Dans la dernière ligne de ce tableau, sont montrés les potentiels demi-vague de réduction expérimentaux des complexes, donnés en volts ($E_{1/2}$ relatifs à $[\text{FeCp}_2]^{+/0}$) et mesurés dans le THF [21].

Tableau 5 : Affinités électroniques (en eV) des systèmes $\text{U}^{\text{V}}/\text{U}^{\text{IV}}$ et $\text{U}^{\text{IV}}/\text{U}^{\text{III}}$, calculées au niveau TZP, T2ZP et QZ4P avec et sans spin-orbite (SO), en solution THF (entre parenthèses)

Complexes		1	2	3	4	5	6
Gaz	TZP	1.487	1.168	1.197	1.063	-3.133	0.574
Phase	TZP-SO	1.569	1.148	1.375	1.032	-2.953	0.669
Dans le	TZP	2.830	2.453	2.571	2.172	0.533	1.764
Solvant	TZP-SO	2.901	2.431	2.635	2.184	0.771	1.856
THF	STZ2P	2.783	2.419	2.582	2.199	0.481	1.768
	TZ2P-SO	2.850	2.437	2.642	2.172	0.700	1.852
	SQZ4P	2.649	2.418	2.507	2.098	0.560	1.657
	SQZ4P-SO	2.623	2.395	2.450	2.017	0.500	1.407
	$E_{1/2}$	-1.595	-1.675	-1.749	-2.330	*	-3.050

* La mesure électrochimique pour le complexe **5** a échoué

Excepté pour le complexe anionique **5**, les affinités électroniques calculées en phase gazeuse sont, comme prévu, toutes positives, puisque les énergies totales de liaison des complexes réduits anioniques, dans leur état triplet ou quadruplet pour l'espèce U^{IV} ou U^{III} , respectivement, sont plus basses que celles de leurs parents neutres dans leur état doublet et triplet, respectivement. Le complexe mixte Cot-Cp **1**, qui a le potentiel demi-vague de réduction le plus élevé (-1.595 V) se retrouve avec l'EA la plus élevée (1.487 eV) et est donc le plus facile à réduire. Au contraire, le complexe pentaméthylcyclopentadiényle amidure **6** exhibant l'EA la plus basse (0.574 eV) s'avère le composé le plus difficile à réduire.

Tandis que le couplage spin-orbite a une faible influence sur les TBEs des complexes de U^V et de U^{VI} (l'augmentation étant de 0.17 eV au maximum), les corrections apportées par le solvant sont relativement significatives et affectent différemment les TBEs des espèces de U^V et de U^{IV} , induisant une variation importante des EAs (de l'ordre de 1.3 eV). Le complexe anionique **5** se distingue des autres par l'augmentation élevée de son affinité électronique qui passe de -3.133 à $+0.533$ eV. L'utilisation d'une base étendue QZ4P permet l'obtention d'une excellente corrélation linéaire ($R^2 = 0.99$) entre les affinités électroniques calculées (évaluées dans le THF au niveau QZ4P, incluant la correction spin-orbite) et les potentiels demi-vague de réduction expérimentaux $E_{1/2}$ (voir figure 7). Si les effets du solvant ne sont pas pris en considération, la corrélation ci-dessus diminue de manière significative ($R^2 = 0.94$). De la même manière que pour l'oxydation, cette corrélation linéaire associée à la valeur de l'EA du composé **5** permet l'évaluation de son potentiel de réduction, c'est-à-dire $E_{1/2} \approx -4$ V ; ce résultat explique la difficulté pour réduire le complexe anionique **5**.

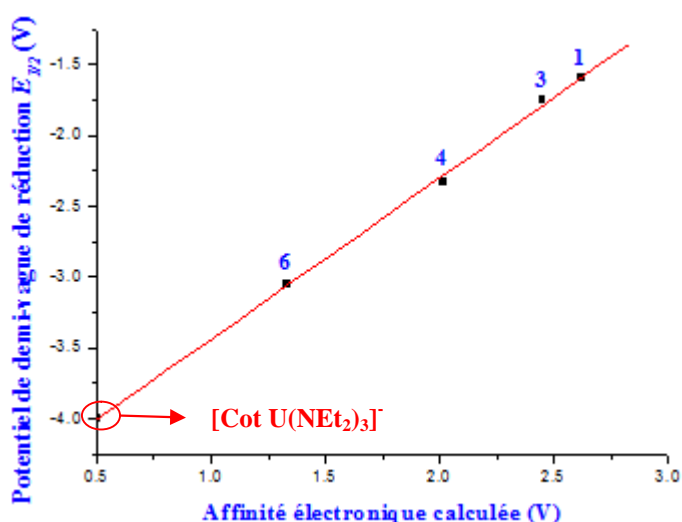


Figure 7 : Corrélation entre les EA et les $E_{1/2}$ de réduction dans le THF

Comme pour l'oxydation, nous nous sommes particulièrement intéressés aux orbitales impliquées dans cette capture électronique, à savoir les SOMOs et les LUMOs des formes réduites des complexes étudiés. Le diagramme des OMF des complexes U(III/IV), donné en figure 8, représente deux OMF, la SOMO et la LUMO, avec leur composition en termes de pourcentages (6d/5f/U/N(O)/L) indiquant le poids des orbitales 6d, 5f, du métal central, l'atome N(ou O) et L (L = 100 %-U.).

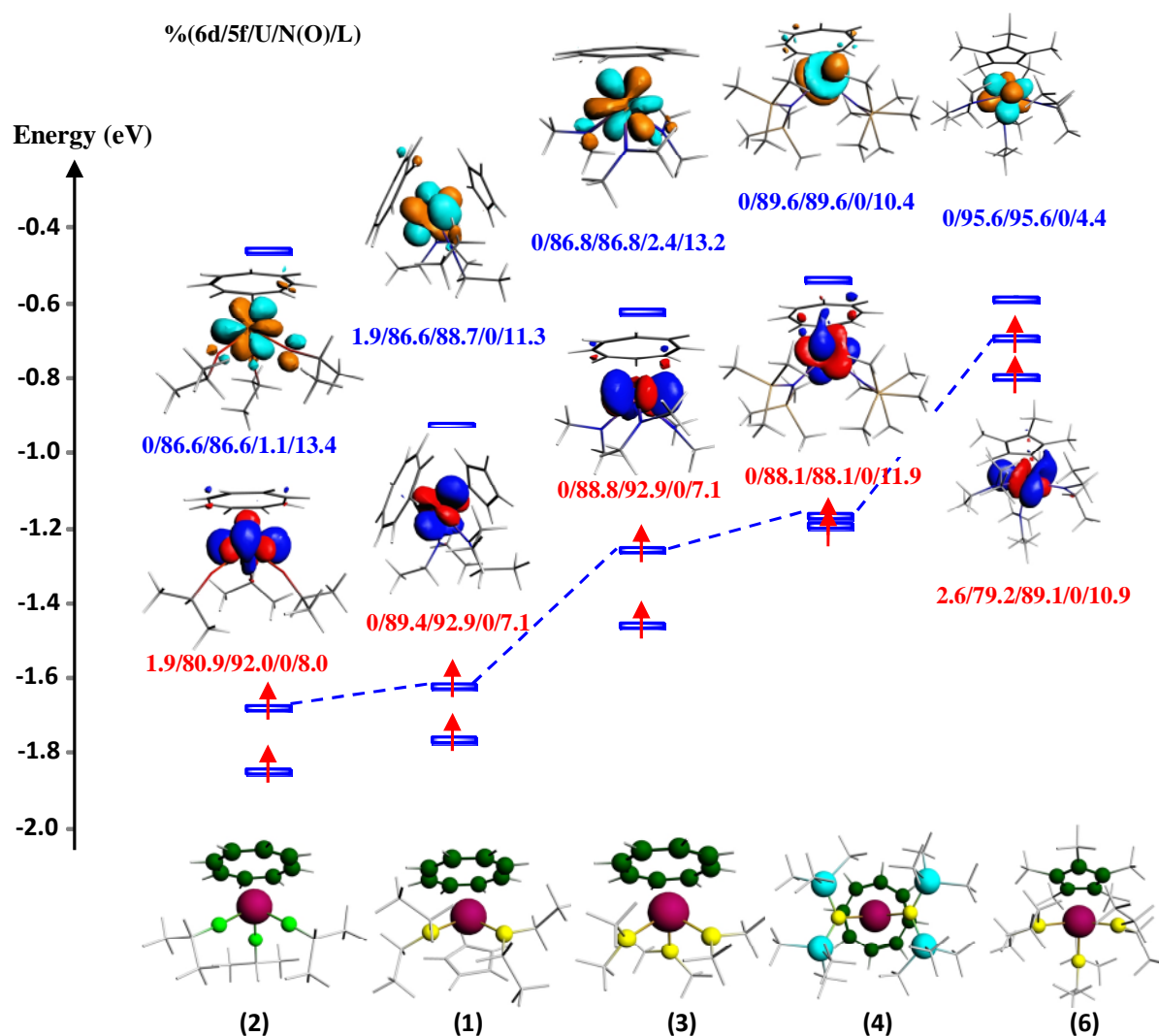


Figure 8 : Diagramme des orbitales moléculaires frontières des complexes réduits (calculs ZORA/BP86/TZP dans le THF). Les tirets relient les niveaux d'énergie des SOMOs

Les LUMOs, dont les énergies sont situées dans la plage $\{-0.50, -0.90 \text{ eV}\}$, sont principalement constituées par les orbitales 5f du métal central (95.6% dans le complexe **6**), avec une contribution mineure des ligands L, alors que celle de l'azote (ou oxygène) dans ces complexes est nulle. Les SOMOs, quant à elles, présentent des énergies assez basses en phase solvatée, comprises entre -1.20 et -1.65 eV , à l'exception de celle du complexe **6** avec une valeur de -0.69 eV , occasionnant ainsi le plus petit gap SOMO-LUMO (0.15 eV) et rendant cette espèce quelque peu instable. Comme les LUMOs, le caractère 5f du métal est majoritaire dans la composition des SOMOs, alors que les ligands Cot et L contribuent avec 9% en moyenne.

IV. Analyse de populations de Mulliken, charges de Hirshfeld et indices de liaisons de Nalewajski-Mrozek

Afin de révéler d'autres aspects de l'interaction métal-ligands, trois analyses de population électroniques ont été réalisées, c'est-à-dire l'analyse de la population de Mulliken (MPA), des charges de Hirshfeld et des ordres de liaison de Nalewajski et Mrozek (N-M).

IV.1. Analyse de populations de Mulliken et des charges de Hirshfeld

L'analyse de populations de Mulliken (MPA) et l'analyse des charges de Hirshfeld des complexes met en lumière certains aspects des interactions métal-ligand. La MPA permet de décrire qualitativement l'évolution des transferts de charges et des interactions de liaison dans une série de systèmes moléculaires homologues, tandis que l'analyse de Hirshfeld est un outil précis en chimie inorganique, fournit des charges nettes atomiques utiles. Dans le tableau 6, on donne les populations de spin de Mulliken et les charges de Hirshfeld de U, Cot et des autres ligands des complexes de leurs formes oxydées et réduites. Les nombres -1 , 0 et $+1$ indiquent respectivement les espèces, réduites, neutres et oxydées. La population de spin métallique est calculée comme la différence entre les populations électroniques totales α et β du métal. Les charges nettes des ligands Cot et L sont les charges globales de ces ligands et pas seulement celles des atomes liés à l'uranium.

Tableau 6 : Densité de spin métallique de Mulliken et charges de Hirshfeld de l'uranium et des ligands Cot et L calculées au niveau ZORA/BP86/TZP en solution THF pour les trois formes des complexes de l'uranium (oxydée, neutre et réduite)

Complexe	espèce	MPA	Hirshfeld Charges		
		Metal spin density	U	Cot ^a	L ^b
1	-1	2.33	+0.572	-1.146	-0.426
	0	1.42	+0.636	-0.419	-0.217
	+1	0.000	+0.673	+0.317	+0.010
2	-1	2.25	0.549	-0.805	-0.851
	0	1.28	0.674	-0.361	-0.313
	+1	0.000	+0.752	+0.128	+0.120
3	-1	2.28	+0.568	-0.785	-0.783
	0	1.34	+0.641	-0.383	-0.258
	+1	0.000	+0.690	+0.037	+0.273
4	-1	3.02	+0.530	-1.062	+0.009
	0	2.25	+0.652	-0.878	+0.226
	+1	1.32	+0.709	-0.268	+0.559
5	-2	3.11	+0.492	-1.065	-1.427
	-1	2.29	+0.579	-0.795	-0.784
	0	1.38	+0.638	-0.429	-0.209
6	-1	3.03	+0.497	-0.521	-0.976
	0	2.24	+0.603	-0.170	-0.433
	+1	1.30	+0.690	+0.190	+0.120

^a pour **1**, la charge de Cot est la somme de deux cycles, Cot and Cp.

^b la charge de ligand L est [la charge du complexe – la charge (U+ Cot)]

L'analyse de Mulliken (détaillée en annexe) indique que les charges nettes du métal sont beaucoup plus faibles que leurs états d'oxydation, en raison de la donation ligand → métal, ce dernier effet étant encore mis en évidence par les faibles charges négatives portées par les ligands Cot et L. Les densités de spin MPA sont plus grandes que le nombre total d'électrons 5f pour toutes les espèces, à l'exception des systèmes cationiques de la deuxième série de

complexes d'uranium (V) qui deviennent des systèmes à couches fermées. Par exemple, la densité de spin métallique MPA est égale à 3,02 au lieu de 3 pour la forme anionique réduite de complexe **4**, alors qu'elle est de 2,25 au lieu de 2 et 1,32 au lieu de 1 pour le **4** et de sa forme oxydée, respectivement. Dans chaque cas, on observe une petite délocalisation des électrons non appariés sur les ligands. Les données de population de spin pour les complexes isolés sont pratiquement similaires à celles calculées en solution.

Une autre approche quantitative des principaux transferts d'électrons se produisant dans les systèmes moléculaires est fournie par l'analyse de Hirshfeld (HA), qui est censée donner des charges nettes plus réalistes que la MPA. Comme déjà noté avec la MPA, la donation ligand→métal augmente avec l'état d'oxydation de l'uranium; ceci est souligné par la diminution des charges nettes des ligands. Par exemple, dans le complexe **4**, la somme des charges nettes portées par les deux ligands volumineux Cot et N(SiMe₃)₂, qui est négative (-1,05) dans les espèces réduites, passe à -0,65 dans le complexe **4** neutre et devient positive (+0,29) dans la forme oxydée. Ainsi, la HA reproduit la même tendance que le MPA (-1.30, -0.34 et +0.71 respectivement avec MPA), mais conduit à une charge nette relativement plus faible pour le composé dérivé U^V. D'autre part, la HA est plus réaliste que MPA concernant les charges nettes portées par l'uranium qui augmentent légèrement avec l'état d'oxydation du métal central.

IV.2. Analyse des ordres de liaison de Nalewajski-Mrozek (NMBO)

Les ordres de liaison N-M constituent un outil d'analyse très utile pour étudier la structure électronique des complexes organométalliques, notamment le type de liaison entre le métal central et les ligands qui l'entourent. Généralement, les ordres de liaisons de Nalewajski-Mrozek, calculés par la DFT se corrélaient très bien avec les propriétés expérimentales, telles que les longueurs de liaisons et les fréquences de vibration. Dans le tableau 7, sont rapportés les ordres de liaisons de Nalewajski-Mrozek (NMBO) des liaisons U-N (ou U-O) et U-Ct (centroïde des cycles Cot, Cp ou Cp*) et les distances correspondantes dans les complexes **1** – **6**, calculés au niveau de théorie ZORA/BP86/TZP en phase gazeuse et en solution (benzène ou toluène).

Tableau 7 : Ordres de liaison de N–M obtenus dans les trois formes réduite, neutre et oxydée au niveau ZORA/BP86/TZP, en phase gazeuse et en solution THF (entre parenthèse)

Complexe		U–N (or O)			U–Ct	
		NMBO	Distance		NMBO	Distance
1	U–N	1.024/1.227/1.398 (1.049/1.260/1.416)	2.316/2.243/2.188 (2.288/2.229/2.180)	U–Cot	1.959/2.392/2.737 (1.852/2.333/2.708)	2.874/2.819/2.797 (2.889/2.822/2.794)
				U–Cp	0.908/1.391/1.625 (1.103/1.356/1.601)	2.870/2.815/2.794 (2.868/2.820/2.792)
2	U–O	1.139/1.384/1.589 (1.181/1.406/1.592)	2.146/2.069/2.019 (2.133/2.063/2.017)	U–Cot	0.251/0.307/0.354 (0.239/0.299/0.353)	2.807/2.748/2.725 (2.816/2.752/2.719)
3	U–N	1.027/1.233/1.393 (1.062/1.255/1.416)	2.283/2.211/2.161 (2.268/2.204/2.155)	U–Cot	2.011/2.424/2.825 (1.907/2.341/2.743)	2.821/2.773/2.746 (2.836/2.780/2.751)
4	U–N	0.766/1.077/1.386 (0.800/1.096/1.390)	2.413/2.274/2.175 (2.393/2.266/2.173)	U–Cot	2.422/2.496/2.742 (2.322/2.433/2.716)	2.711/2.721/2.725 (2.723/2.727/2.725)
5	U–N	0.802/0.974/1.195 (0.811/1.013/1.217)	2.416/2.327/2.245 (2.405/2.306/2.238)	U–Cot	1.763/1.997/2.387 (1.714/1.868/2.305)	2.867/2.829/2.792 (2.873/2.846/2.798)
6	U–N	0.919/1.100/1.290 (0.926/1.106/1.295)	2.330/2.248/2.186 (2.328/2.246/2.183)	U–Cp*	1.303/1.359/1.539 (1.293/1.333/1.512)	2.788/2.782/2.777 (2.786/2.785/2.777)

Comme on le voit sur le tableau 7, toutes les liaisons métal–ligands sont de nature simple, excepté les liaisons U–Cot pour lesquelles les NMBO prévoient une double liaison. Ainsi, les complexes amidures présentent une liaison U–N simple (ordre de liaison égal à 1.227 pour **1**, 1.233 pour **3**, 1.077 pour **4**, 0.974 pour **5** et 1.100 pour **6**). Ces indices de liaisons NMBO U–N augmentent dans les espèces oxydées et diminuent dans les formes réduites. Il est à noter que le solvant affecte quelque peu les NMBO de toutes les liaisons U–ligands. Comme prévu, ces changements de multiplicité de liaisons reflètent les variations des longueurs de liaisons, un ordre de liaison élevé correspondant à une longueur de liaison courte. Ainsi, une bonne corrélation linéaire est obtenue en processus d'oxydation entre la variation des NMBOs des liaisons U–N et celle des longueurs des liaisons U–N ($R^2 = 0.98$) (le complexe **5** alcoxyde est exclu de cette corrélation). Le graphique de corrélation est donné en figure 9.

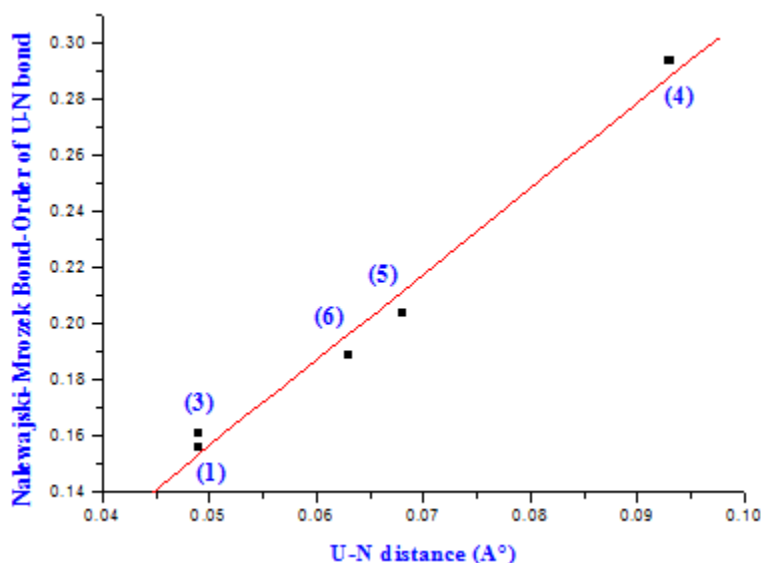


Figure 9 : Corrélation entre la variation des NMBO des liaisons U–N et celle des longueurs de liaisons U–N en phase gazeuse

V. Conclusion

Le comportement redox d'une série de complexes monocyclooctatétraènyles et amidures de l'uranium, à savoir les composés U^V [(Cot)(Cp)U(NEt₂)₂] (**1**) [(Cot)U(OⁱPr)₃] (**2**), [(Cot)U(NMe₂)₃] (**3**), et les composés U^{IV} [(Cot)U(N{SiMe₃}₂)₂] (**4**), [(Cot)U(NEt₂)₃]⁻ (**5**) en plus du dérivé cyclopentadiénylique [U(C₅Me₅)(NEt₂)₃] (**6**), a été exploré en utilisant des calculs relativistes ZORA/BP86 incluant le couplage spin-orbite, les effets du solvant étant pris en compte avec l'approche COSMO. Les énergies d'ionisation (IEs) et les affinités électroniques (EAs) de ces composés, estimées en utilisant cette approche quantique, ont été confrontées avec les données électrochimiques, sous forme de potentiels redox demi-vague. Une très bonne corrélation linéaire ($R^2 = 0.99$) a été trouvée entre les énergies d'ionisation (IEs) calculées et les potentiels demi-vague d'oxydation expérimentaux $E_{1/2}$; cette corrélation a permis d'estimer le potentiel d'oxydation du composé **3** pour lequel la mesure électrochimique a échoué. En outre, une corrélation similaire a été trouvée entre les affinités électroniques (EAs) calculées et les potentiels expérimentaux de réduction ($r^2 = 0.99$) ; cet accord a nécessité néanmoins l'utilisation d'une base atomique étendue (ADF/ZORA/QZ4P). Notre étude a mis en évidence l'importance du couplage spin-orbite et de l'effet du solvant qui doivent être pris en considération afin de réaliser le meilleur accord entre la théorie et l'expérience.

Les variations des IEs et des EAs calculées en fonction de la nature des ligands amidure, alcoxyde et Cot, en particulier avec leur pouvoir électrodonneur et leur encombrement stérique, ont été discutées à travers les différentes analyses réalisées (diagramme OMF, NMBO, Mulliken et Hirshfeld). Ainsi, dans la première série de complexes, les ligands, et particulièrement le Cot, participent beaucoup à l'orbitale moléculaire frontière occupée (SOMO/HOMO) des formes oxydées. Enfin, les ordres de liaison de Nalewajski–Mrozek et les analyses des charges de Hirshfeld permettent également de bien rationaliser l'effet des processus redox sur les propriétés structurales. En effet, d'une part, la méthodologie NM explique bien les variations des distances des liaisons, tandis que l'approche HA rend compte des différents transferts de charges qui se produisent dans les systèmes moléculaires étudiés.

Bibliographie

- [1] (a) A. Streitwieser, U.J. Müller-Westerhoff, *Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 7364 (b) A. Streitwieser, N.J. Yoshida, *Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 7528 (c) A. Streitwieser, U. Müller-Westerhoff, G. Sonnichsen, F. Mares, D.G. Morrell, K.O. Hodgson, C.A. Harmon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 8644.
- [2] (a) T.J. Marks, A.Jr. Streitwieser, In *The Chemistry of the Actinide Elements*, 2nd ed.; J.J. Katz, G.T. Seaborg, L.R. Morss, Eds.; Chapman and Hall: London, **1986**; *Vol. 2*, Chapter 22, pp **1547**. (b) C.J. Burns, M.S. Eisen, In *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, 3rd ed.; L.R. Morss, N. Edelstein, J. Fuger, J.J. Katz, Eds.; Springer: Dordrecht, The Netherlands, **2006**; *Vol. 5*, Chapter 25, pp 2799. (c) C.J. Burns, B.E. Bursten, *Comments Inorg. Chem.* **1989**, *9*, 61.
- [3] (a) T.R. Boussie, D.C. Eisenberg, J. Rigsbee, A. Streitwieser, A. Zalkin, *Organometallics* **1991**, *10*, 1922. (b) N.M. Edelstein, P.G. Allen, J.J. Bucher, D.K. Shuh, C.D. Sofield, N. Kaltsoyannis, G.H. Maunder, M.R. Russo, A.J. Sella, *Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 13115. (c) W.L. Liu, M. Dolg, P. Fulde, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1067. (d) J.S. Parry, F.G.N. Cloke, S.J. Coles, M.B. Hursthouse, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 6867.
- [4] (a) D. Seyferth, *Organometallics* **2004**, *23*, 3562. (b) M.D. Walter, C.H. Booth, W.W. Lukens, R.A. Andersen, *Organometallics*, **2009**, *28*, 698.
- [5] (a) A. Boucekkine, L. Belkhiri, f-Element Complexes. In *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, *Vol 9*; J. Reedijk, K. Poeppelmeier, series Eds.; Elsevier: Oxford, U.K., 2013; p 277. (b) L. Belkhiri, T. Arliguie, P. Thuéry, M. Fourmigué, A. Boucekkine, M. Ephritikhine, *Organometallics* **2006**, *25*, 2782.
- [6] (a) N. Rösch, A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 7237. (b) D.B. Beach, K.D. Bomben, N.M. Edelstein, D.C. Eisenberg, W.L. Jolly, R. Shinomoto, A. Streitwieser, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1735. (c) J.G. Brennan, J.C. Green, C.M. Redfern, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 2373. (d) A. Moritz, M. Dolg, *Chem. Phys.*, **2007**, *337*, 48.
- [7] J.C. Berthet, P. Thuéry, M. Ephritikhine, *Organometallics* **2008**, *27*, 1664.
- [8] (a) J.C. Berthet, P. Thuéry, N. Garin, J.P. Dognon, T. Cantat, M. Ephritikhine, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 10003. (b) A. Hervé, P. Thuéry, M. Ephritikhine, J.C. Berthet, *Organometallics*, **2014**, *33*, 2088.
- [9] J.C. Berthet, P. Thuéry, M. Ephritikhine, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 8173.

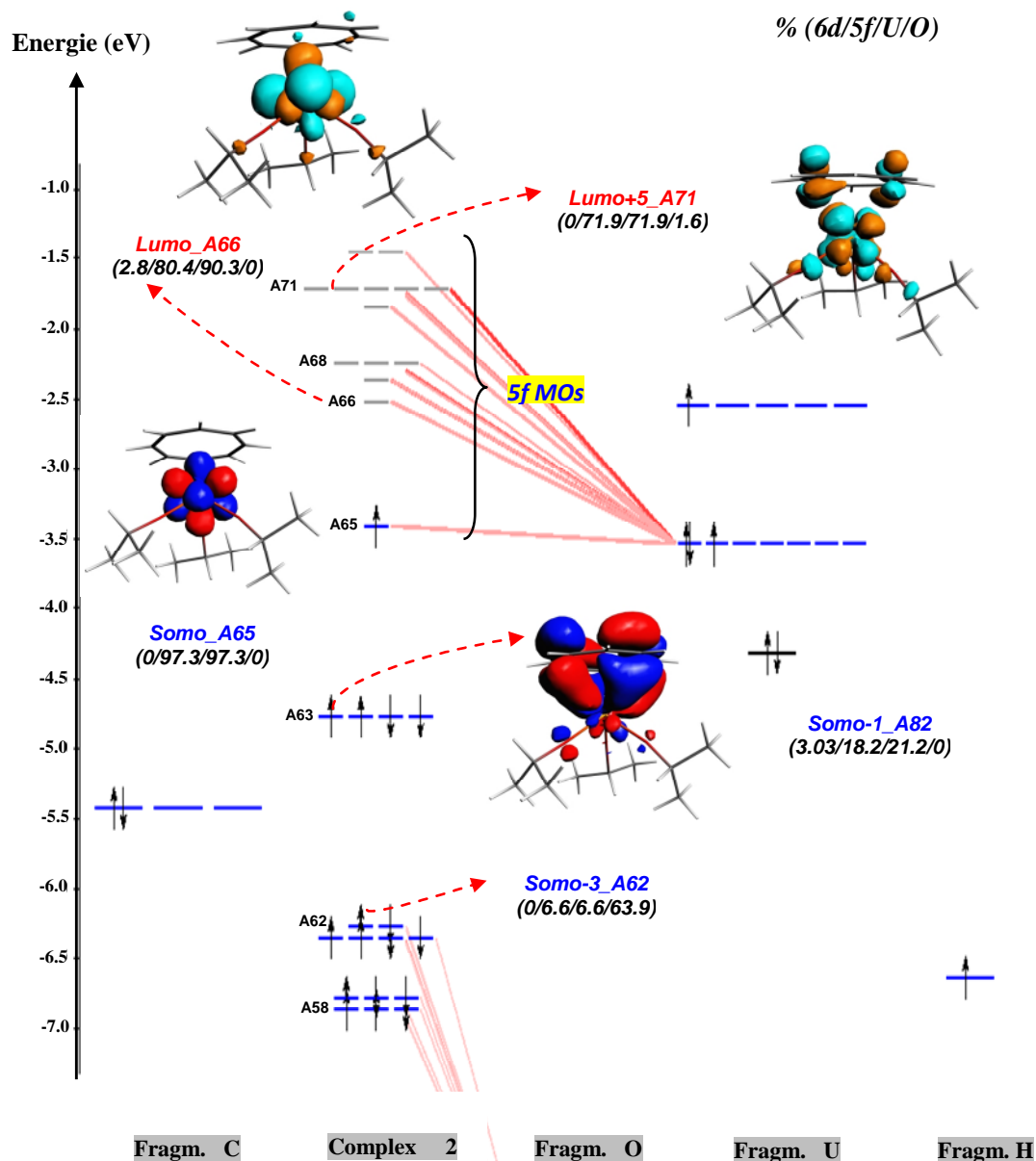
- [10] (a) T.M. Gilbert, R.R. Ryan, A.P. Sattelberger, *Organometallics* **1988**, *7*, 2514. (b) T. R. Boussié, R.M. Moore, A. Streitwieser, A. Zalkin, J. Brennan, K.A. Smith, *Organometallics* **1990**, *9*, 2010. (c) T. Arliguie, D. Baudry, J.C. Berthet, M. Ephritikhine, J.F. Le Maréchal, *New J. Chem.*, **1991**, *15*, 569. (d) T. Arliguie, D. Baudry, M. Ephritikhine, M. Nierlich, M. Lance, J. Vigner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, 1019. (e) J.C. Berthet, J. F. Le Maréchal, M. Ephritikhine, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *480*, 155. (f) J.C. Berthet, C. Boisson, M. Lance, J. Vigner, M. Nierlich, M. Ephritikhine, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 3027. (g) C. Boisson, J.C. Berthet, M. Lance, J. Vigner, M. Nierlich, M. Ephritikhine, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 947. (h) C. Boisson, J.C. Berthet, M. Ephritikhine, M. Lance, M. Nierlich, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *522*, 249. (i) C. Boisson, J.C. Berthet, M. Lance, M. Nierlich, J. Vigner, M. Ephritikhine, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 543. (j) J.C. Berthet, M. Ephritikhine, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, *178*, 83.
- [11] (a) M. Ephritikhine, *Dalton Trans.*, **2006**, 2501. (b) M. Ephritikhine, *Organometallics*, **2013**, *32*, 2464.
- [12] (a) J.L. Kiplinger, D.E. Morris, B.L. Scott, C. Burns, *J. Organometallics* **2002**, *21*, 3073. (b) K.C. Jantunen, C. J. Burns, I. Castro-Rodriguez, R.E. Da Re, J.T. Golden, D.E. Morris, B.L. Scott, F.L. Taw, J.L. Kiplinger, *Organometallics* **2004**, *23*, 4682. (c) D.E. Morris, R.E. Da Re, K.C. Jantunen, I. Castro-Rodriguez, J.L. Kiplinger, *Organometallics*, **2004**, *23*, 5142. (d) E.J. Schelter, P. Yang, B.L. Scott, J.D. Thompson, R.L. Martin, P.J. Hay, D.E. Morris, J.L. Kiplinger, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 7477. (e) C.R. Graves, P. Yang, S.A. Kozimor, A.E. Vaughn, D.L. Clark, S.D. Conradson, E.J. Schelter, B.L. Scott, J. D. Thompson, P. J. Hay, D. E. Morris, J.L. Kiplinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 5272. (f) C.R. Graves, A.E. Vaughn, E.J. Schelter, B.L. Scott, J.D. Thompson, D.E. Morris, J.L. Kiplinger, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 11879. (g) R.K. Thomson, B.L. Scott, D.E. Morris, J.L. Kiplinger, *C. R. Chim.*, **2010**, *13*, 790.
- [13] R.G. Finke, G. Gaughan, R.J. Voegeli, *Organomet. Chem.*, **1982**, *229*, 179.
- [14] Y. Mugnier, A. Dormond, E. Laviron, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 257.
- [15] D.C. Sonnenberger, J.G. Gaudiello, *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 2747.
- [16] F. Ossola, P. Zanella, P. Ugo, R. Seeber, *Inorg. Chim. Acta.*, **1988**, *147*, 123.
- [17] (a) D. Hauchard, M. Cassir, J. Chivot, M. Ephritikhine, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **1991**, *313*, 227. (b) D. Hauchard, M. Cassir, J. Chivot, D. Baudry, M. Ephritikhine, *J. Electroanal. Chem.*, **1993**, *347*, 399.

- [18] C. Clappe, D. Leveugle, D. Hauchard, G. Durand, *J. Electroanal. Chem.*, **1998**, *448*, 95.
- [19] R.C. Schnabel, B.L. Scott, W.H. Smith, C.J. Burns, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *591*, 14.
- [20] A. Elkechai, A. Boucekkine, L. Belkhiri, D. Hauchard, C. Clappe, M. Ephritikhine, *C. R. Chim.*, **2010**, *13*, 860.
- [21] (a) D. Hauchard, Thèse de Doctorat, Université Paris VI, Paris, France, **1990**. (b) Clappe, C. Thèse de Doctorat, Université Paris VI, Paris, France, **1997**.
- [22] (a) N. Tsoureas, O.T. Summerscales, F.G.N. Cloke, S.M. Roe, *Organometallics*, **2013**, *32*, 1353. (b) N. Tsoureas, L. Castro, A.F.R. Kilpatrick, F.G.N. Cloke, L. Maron, *Chem. Sci.*, **2014**, *5*, 3777. (c) R.J. Kahan, F.G.N. Cloke, S.M. Roe, F. Nief, *New J. Chem.*, **2015**, *39*, 7602.
- [23] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr.* **1976**, *32*, 751.
- [24] (a) L.P.J. Hammett, *Am. Chem. Soc.*, **1937**, *59*, 96.
- [25] G.A. Shamov, G.J. Schreckenbach, *Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, 10961.

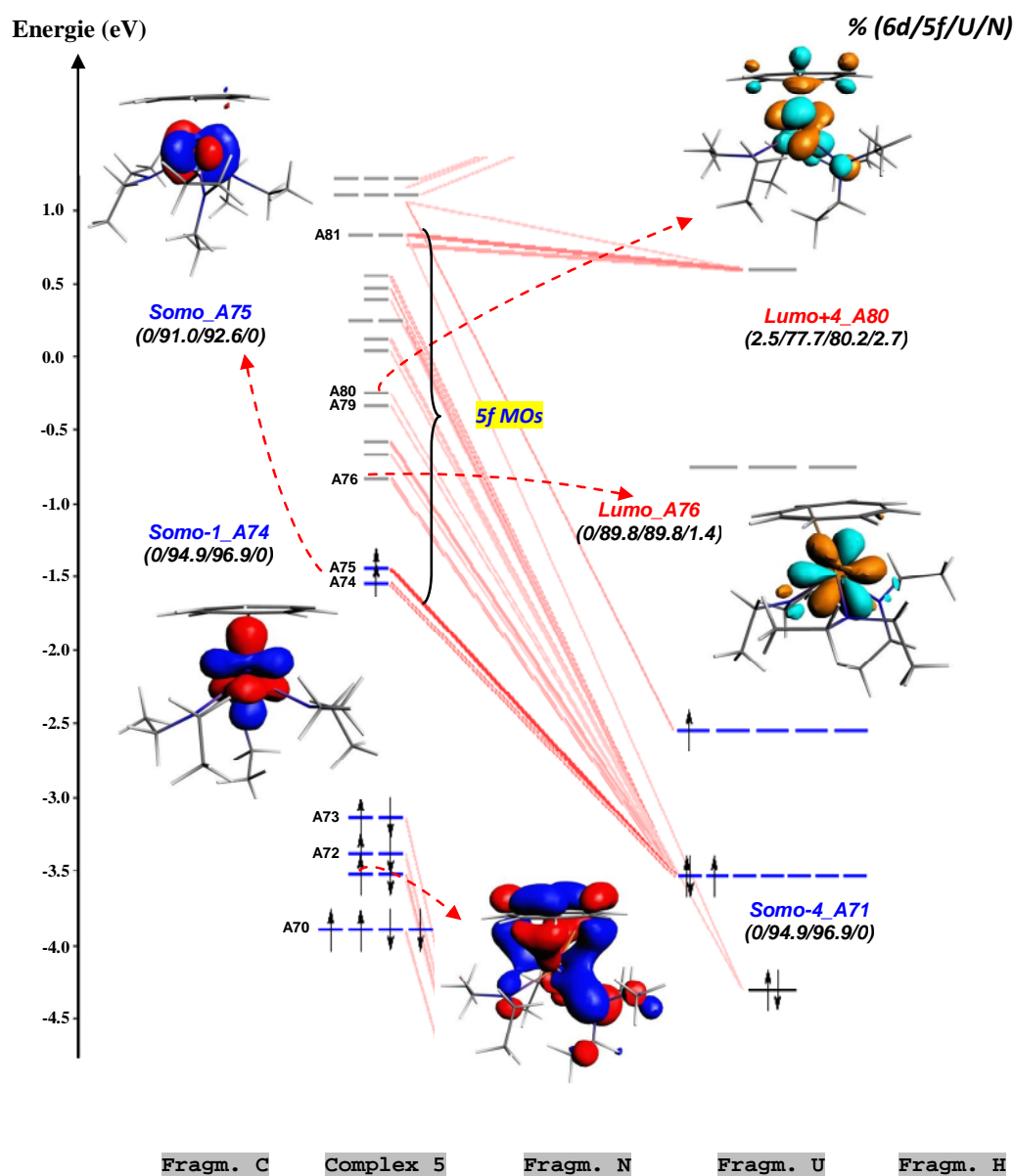
Annexe A-IV

Annexe Chapitre IV

1. Diagramme des OMF de l'uranium U(V) du complexe $[\text{CotU}(\text{O}^i\text{Pr})_3]$ (**2**) obtenu au niveau ZORA/BP86/TZP en solution THF.



2. Diagramme des OMF de l'uranium U(V) du complexe $[\text{CotU}(\text{NEt}_2)_3]^-$ (**5**) obtenu au niveau ZORA/BP86/TZP en solution THF



3. Analyse de population de Mulliken et des charges de Hirshfeld pour les complexes isolés et dans le solvant, au niveau ZORA/BP86/TZP

Complexe	charge	MPA	Charges de Hirshfeld			
		Densité de spin (U)	U	Ct ₁ +Ct ₂	ΣX	Ligands
1 (CotCp)	-1	2.315 (2.315)	+0.572 (+0.572)	-1.090 (-1.146)	-0.417 (-0.413)	-0.482 (-0.426)
	0	1.410 (1.409)	+0.628 (+0.636)	-0.366 (-0.419)	-0.359 (-0.352)	-0.262 (-0.217)
	+1	0.000 (0.000)	+0.664 (+0.673)	+0.360 (+0.317)	-0.298 (-0.291)	-0.024 (+0.010)
2 (O ⁱ Pr)	-1	2.246 (2.247)	0.557 (0.549)	-0.706 (-0.805)	-0.822 (-0.822)	-0.851 (-0.851)
	0	1.242 (1.277)	0.656 (0.674)	-0.280 (-0.361)	-0.714 (-0.698)	-0.376 (-0.313)
	1	0.000 (0.000)	+0.743 (+0.752)	+0.053 (+0.128)	-0.594 (-0.585)	+0.102 (+0.120)
3 (NMe ₂)	-1	2.274 (2.284)	+0.574 (+0.568)	-0.703 (-0.785)	-0.636 (-0.639)	-0.871 (-0.783)
	0	1.338 (1.338)	+0.637 (+0.641)	-0.310 (-0.383)	-0.563 (-0.558)	-0.327 (-0.258)
	+1	0.000 (0.000)	+0.660 (+0.690)	+0.110 (+0.037)	-0.481 (-0.462)	+0.230 (+0.273)
4 (TMS)	-1	3.019 (3.022)	+0.531 (+0.530)	-1.471 (-1.062)	-0.790 (-0.789)	-0.060 (+0.009)
	0	2.247 (2.247)	+0.648 (+0.652)	-0.856 (-0.878)	-0.758 (-0.755)	+0.208 (+0.226)
	+1	1.321 (1.318)	+0.704 (+0.709)	-0.266 (-0.268)	-0.715 (-0.691)	+0.562 (+0.559)
5 (NEt ₂) ⁻	-2	3.012 (3.105)	+0.526 (+0.492)	-0.865 (-1.065)	-0.666 (-0.681)	-1.661 (-1.427)
	-1	2.285 (2.290)	+0.582 (+0.579)	-0.687 (-0.795)	-0.642 (-0.641)	-0.895 (-0.784)
	0	1.376 (1.378)	+0.634 (+0.638)	-0.352 (-0.429)	-0.566 (-0.559)	-0.282 (-0.209)
6 (Cp [*])	-1	3.009 (3.032)	+0.498 (+0.497)	-0.483 (-0.521)	-0.677 (-0.679)	-1.015 (-0.976)
	0	2.237 (2.236)	+0.601 (+0.603)	-0.149 (-0.170)	-0.628 (-0.627)	-0.452 (-0.433)
	+1	1.304 (1.300)	+0.687 (+0.690)	+0.203 (+0.190)	-0.541 (-0.538)	+0.111 (+0.120)

Partie B

**Etude de la réactivité de composés organométalliques
d'actinides**

Cette partie B de la thèse, scindée en deux chapitres, est dédiée à la réactivité des espèces actinides, sous forme d'ions ou de complexes, notion encore mal connue à ce jour, malgré les dernières études sur le double plan expérimental et théorique.

Ainsi, le chapitre V sera consacré à l'étude des différents aspects de la réactivité en phase gazeuse de monocations actinides à travers les réactions $An^+ + CH_3F$; il s'agira principalement de mettre en évidence l'activation de la liaison forte C-F de l'hydrocarbure fluoré CH_3F par une série de cations actinides An^+ ($An = Ac, Th, Pa, U, Pu, Np$ et Am). La détermination des mécanismes réactionnels, des profils énergétiques et des barrières d'activation constitue sera la clé de la comparaison de la capacité des différents ions actinides à rompre les liaisons fortes telles que C-F du méthylefluorure dans le contexte de la contamination/dissémination radioactive accidentelle.

Le deuxième chapitre de cette partie portera sur la réactivité des complexes bithiolates de l'uranium(IV) vis-à-vis des petites molécules; on aura ainsi à explorer l'insertion (simple et double) de CS_2 et CO_2 dans les liaisons U-S des composés $Cp^*_2U(SR)_2$ avec le ligand $R = Me, ^iPr, Ph$ et tBu . L'objectif est également de déterminer les paramètres de réactivité (mécanisme de réaction, barrière d'activation,..) des espèces constituant cette série et déterminer notamment l'influence du ligand R (par le biais de son pouvoir électrodonneur et de son encombrement stérique) sur cette réactivité. On fera aussi la comparaison entre l'insertion de CS_2 et celle de CO_2 .

CHAPITRE V

ETUDE DE L'ACTIVATION DE LA LIAISON C–F DE L'HYDROCARBURE CH₃F PAR DES MONOCATIONS ACTINIDES

Chapitre V : Etude de l'activation de la liaison C–F de l'hydrocarbure CH_3F par des monocations actinides

I. Introduction

La liaison C–F est la liaison simple la plus forte en chimie organique et son énergie de dissociation est autour de $500 \pm 50 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [1]. La nature inerte de la liaison C–F rend les fluorocarbones fortement résistants à l'oxydation et à la dégradation. Ainsi, les fluorocarbones sont intensivement appliqués comme agents tensio-actifs, réfrigérants, polymères, pharmaceutiques et agrochimiques [2]. Cependant, l'inertie de la liaison C–F fait de la persistance des fluorocarbones dans l'atmosphère un fléau qui cause des effets de serre et une dégradation de la couche d'ozone. Dans ce sens, il y a une demande pressante pour développer des procédures efficaces pour convertir les fluorocarbones nuisibles en dérivés inoffensifs à l'environnement.

L'activation et/ou la rupture des liaisons fortes est un défi permanent dans la catalyse chimique. Dans ce contexte, bien que les complexes des métaux de transition aient été largement utilisés et étudiés pour leurs capacités catalytiques, très peu d'études ont été effectuées sur les espèces lanthanides et actinides [3-8]. Expérimentalement, l'étude de la réactivité des composés d'actinides, particulièrement l'activation des liaisons fortes, est difficile à réaliser; à notre connaissance, seulement quelques réactions en phase gazeuse des ions lanthanides et de rares ions actinides ont été étudiées par le groupe de Gibson en utilisant les techniques de spectrométrie de masse [9]. Théoriquement aussi, plusieurs facteurs sont à l'origine du nombre relativement petit d'études computationnelles, comme par exemple la difficulté liée à la présence des couches ouvertes (4f pour des lanthanides et 5f pour les actinides) et celle associée aux effets relativistes (scalaires et couplage spin-orbite) [10], même s'il est admis que les électrons 4f des lanthanides ne participent pas à la liaison, contrairement à ce qui a été montré pour les électrons 5f des actinides [11].

Ainsi, la compréhension du mécanisme d'activation des liaisons fortes d'hydrocarbures, en particulier les liaisons C–F et C–H, par des monocations lanthanides ou actinides, demeure une tâche complexe pour les chimistes théoriciens et les expérimentateurs [12-14]. Il est bien connu que la liaison C–F en chimie organique est plus forte de façon significative que les

liaisons correspondantes C–H et C–C (énergie de dissociation autour $500 \pm 50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). La nature inerte de la liaison C–F rend les fluorocarbones fortement résistants à l'oxydation et à la dégradation.

Parmi les rares études, la réactivité des ions lanthanides, pour activer les liaisons C–H et C–F, et des ions actinides, pour activer les liaisons C–H et C–C en phase gazeuse, a suscité une attention particulière depuis la fin des années 90. Ainsi, en 1996, Cornehl et ses collaborateurs [15] ont entrepris une recherche expérimentale sur la réactivité en phase gazeuse des cations lanthanides vis-à-vis des hydrocarbures fluorés, en utilisant la spectroscopie de masse par résonance cyclotronique. Ils ont conclu que l'activation des liaisons C–F provient principalement de l'abstraction de l'atome F par l'ion Ln⁺, suivant le 'mécanisme harpon', tel que décrit dans le schéma 1 :

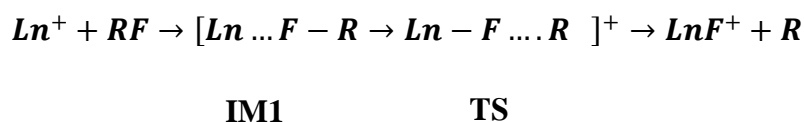


Schéma 1 : 'Mécanisme harpon'

Il consiste en un transfert direct d'un électron du cation lanthanide vers l'atome F. Au début de la réaction, le cation Ln⁺ se coordonne directement à l'atome de fluor du groupe CH₃–F (avec R= CH₃ dans le schéma 1), conduisant à la formation, dans un premier temps, d'un complexe intermédiaire, ensuite, dans une deuxième étape, d'un état de transition, pour donner les produits finaux, l'espèce ionique Ln–F⁺ et le radical méthyle.

Quelques années plus tard, le groupe de Koyanagi [16], dans leur étude expérimentale, a mis en évidence le mécanisme 'insertion-élimination' pour décrire l'activation de la liaison C–F du fluorométhane par des cations lanthanides (excepté Pm⁺) selon le schéma 2 :

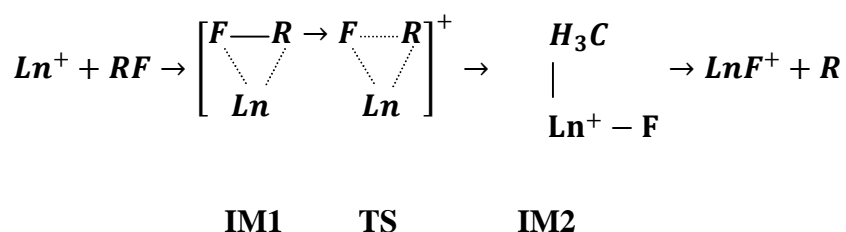


Schéma 2 : Mécanisme 'insertion-élimination'

Ce mécanisme implique la formation d'un ion cyclique à trois chaînons et un état de transition à trois centres conduisant à l'insertion du cation Ln^+ dans la liaison C–F. Ce complexe d'insertion se transforme alors en Ln–F^+ produisant le radical alkyle. Ces deux mécanismes ont été mis en évidence dans plusieurs études théoriques en utilisant principalement des calculs standards B3LYP [17-20]. Ainsi, Matsuda et ses collaborateurs ont montré que l'activation de la liaison C–F du fluorométhane par des cations lanthanides (Ln^+) se déroule suivant le mécanisme 'harpon' pour $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$ et Yb , tandis que le mécanisme 'insertion-élimination' devrait être observé pour $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Pm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Ho}$ et Tm .

Cependant, à notre connaissance, comparée à l'activation de liaisons fortes, comme C–H, C–C ou C–F, des hydrocarbures, le méthane en particulier par des ions lanthanides, la réactivité des monocations actinides en phase gazeuse ou des complexes d'actinides vis-à-vis de la molécule d'hydrocarbure la plus simple et ses dérivés n'a pas été étudiée en détail; en effet, seule Almeida et ses collaborateurs ont effectué une prédiction théorique sur la déshydrogénation du méthane, en phase gazeuse, par divers atomes ou ions métalliques, tels que $\text{Nb}, \text{Nb}^+, \text{Nb}^{2+}$ [21], tous les Ln^+ [12], Th, Th et Th^{2+} [4], Ac^+ et Pu^+ [14]. Néanmoins, les aspects théoriques de la réactivité du monocation actinide vis-à-vis du fluorométhane n'ont pas été encore approchés.

Dans le but d'explorer divers aspects de la réactivité en phase gazeuse des cations actinides, on a trouvé intéressant d'étudier théoriquement l'activation de la liaison C–F du dérivé fluoré du méthane, c'est-à-dire CH_3F , par des monocations actinides An^+ ($\text{An} = \text{Ac}, \text{Th}, \text{Pa}, \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$ et Am) afin de mettre en évidence leur capacité à réagir avec le fluorohydrocarbure, de proposer les mécanismes de réaction possibles et d'explorer les différences éventuelles entre ces ions. Une raison fondamentale de notre recherche sur la capacité de différents ions actinides à rompre les liaisons fortes est son utilité dans le contexte de la contamination radioactive accidentelle.

II. Energies et géométries des points stationnaires

Des calculs DFT relativistes scalaires (théorie de la fonctionnelle de la densité) [22-24] ont été effectués avec l'approximation régulière d'ordre zéro (ZORA) [25-27] en utilisant la suite de programmes 'Amsterdam Density Functional' (ADF2014.01) [28-30]. Toutes les optimisations de géométrie ont été effectuées sans contrainte de symétrie, au niveau de théorie

'spin-unrestricted' (spin non-restreint), en considérant les systèmes moléculaires en phase gazeuse, qui est le milieu expérimental habituel pour de telles études. Tous les points stationnaires obtenus localisés sur la surface d'énergie potentielle (PES) ont été caractérisés comme 'minima', pouvant être des états intermédiaires (IM) ou des états de transition de premier ordre (TS), par des calculs de fréquences de vibration harmoniques. Les corrections d'énergie de vibration de point-zéro (zero-point vibrational energy ZPVE) ont été calculées et incluses dans toutes les énergies relatives rapportées, obtenues à une température de 298.15 K. La méthode dite de « coordonnée de réaction intrinsèque » ('Intrinsic Reaction Coordinate' ou IRC) [31] a été employée pour confirmer que les états de transition relient bien deux minima correspondants (états intermédiaires (IM) ou produits finaux). L'analyse des charges électroniques de Hirshfeld [32] a été utilisée pour caractériser le transfert de charge pendant la réaction chimique.

Il y a lieu de signaler que les corrections spin-orbite (SOC) sur les énergies des réactifs et de tous les autres états (intermédiaire, transition et produits), n'ont pas été considérées, vu que leurs effets ont été montrés similaires sur toutes les espèces, pour un ion actinide et un état de spin donnés, et ne devraient donc pas affecter le profil réactionnel [33]. En effet, les études des réactions catalytiques impliquant des ions d'actinides ou des systèmes moléculaires d'actinides avec le méthane ont montré que ces corrections SOC ont très peu d'effet sur leurs géométries optimisées [33,34]; d'ailleurs, Michelini et al. ont étudié la déshydrogénation de H₂O par des ions d'actinide, ils ont conclu que la SOC au niveau DFT généralement diminue légèrement les barrières d'activation tandis que son effet sur l'énergie de dissociation de liaison est très petit (moins de 0.25 kcal/mol) [34a,b].

Dans notre travail, la contamination de spin des espèces impliquées dans la réaction An⁺+CH₃F (réactifs, IM, TS) sera vérifié; la DFT donne des valeurs moyennes de l'opérateur spin carrée $\langle S^2 \rangle$ qui devrait être proches des valeurs exactes $S(S+1)$. Il est intéressant de noter que Montoya et Truong [35] prouvé que les calculs DFT, avec le formalisme non-restreint (unrestricted), sont les outils utiles pour explorer des réactions chimiques, en raison de la contamination de spin insignifiante qu'ils révèlent.

En termes d'énergies des géométries optimisées, les barrières d'activation ΔG ont été calculées comme différences des énergies totales, à savoir:

$$\Delta G = \Delta G(\text{TS}) - \Delta G(\text{IM1})$$

où $\Delta G(\text{TS})$ correspond à l'énergie libre de Gibbs de l'état de transition, et $\Delta G(\text{IM1})$ est l'énergie libre de Gibbs du premier état intermédiaire de la réaction.

Grâce aux calculs 'Linear Transit' (LT), les points stationnaires sur la surface PES ont été identifiés et leurs structures correspondantes optimisées. Au moyen des calculs IRC, nous nous sommes assurés que les états de transition (TS) obtenus relient bien leurs minima correspondants avec un nombre de fréquences imaginaires ($N_{\text{imag}} = 0$) pour les minima et une seule fréquence imaginaire ($N_{\text{imag}} = 1$) pour l'état de transition. Les corrections de l'énergie vibrationnelle d'ordre zéro (ZPVE) ont été calculées et incluses dans toutes les énergies relatives rapportées, obtenues pour une température de 298.15 K.

Dans un premier temps, des tests de validation de la technique utilisée ont été effectués sur l'hydrocarbure fluoré et le radical méthyle; les résultats obtenus ont été confrontés à d'autres données aussi bien expérimentales que théoriques. Les géométries optimisées des espèces CH_3F et CH_3 , sont présentées en figure 1, alors que les fréquences de vibration correspondantes sont données dans le tableau 1.

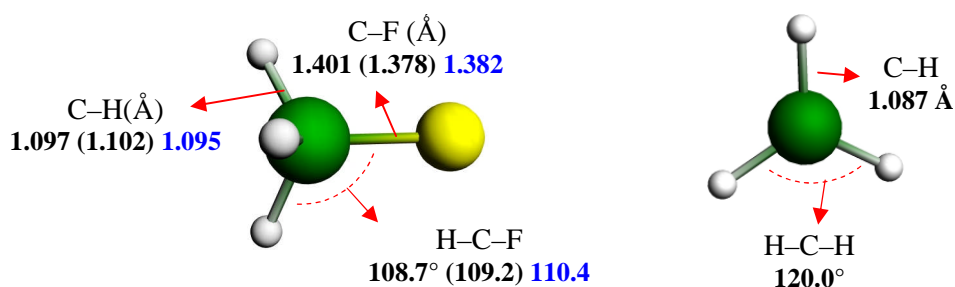


Figure 1 : Géométries Optimisées de CH_3F et de CH_3 au niveau ZORA/BP86/TZP. Données expérimentales (valeurs en bleu) [36,15]. Etude théorique précédente (valeurs entre parenthèses) [19].

Les paramètres géométriques, tels que les longueurs de liaisons et les angles, sont en bon accord avec les données expérimentales (valeurs en bleu) et avec d'autres résultats théoriques précédemment obtenus par l'équipe de Zhang (valeurs en gras), basés sur la méthode DFT dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) [19]. Ainsi, la liaison C-F calculée au niveau DFT/ZORA/BP86 est de 1.401 Å, très proche de la valeur expérimentale de 1.382 Å. D'autre part, les fréquences de vibration relatives à ces deux systèmes moléculaires (CH_3F et CH_3), données au tableau 1, reproduisent bien les résultats expérimentaux [36,15] et les valeurs théoriques obtenues précédemment par Zhang [19].

Tableau 1 : Fréquences de vibration de CH₃F et de CH₃ calculées au niveau DFT/ZORA/BP86, les valeurs en gras représentant les résultats théoriques de Zhang [19] et les données expérimentales données entre parenthèses.

Freq (cm ⁻¹)	CH ₃ F	CH ₃
1	1012 1081 (1049)	542 608 (580)
2	1145 1151 (1182)	1358 1337 (1383)
3	1145 1151 (1182)	1358 1337 (1383)
4	1427 1424 (1464)	3017 3059 (3002)
5	1444 1426 (1464)	3210 3253 (3184)
6	1444 1426 (1467)	3210 3253 (3184)
7	2949 2974 (2938)	
8	3050 3068 (3006)	
9	3050 3068 (3006)	

Afin de pousser encore plus la comparaison avec les études théoriques précédentes de Zhang [19] et d'Almeida [4] qui ont employé des calculs DFT/B3LYP, nous avons étudié la réactivité du cation lanthanide Yb⁺ avec le fluorométhane CH₃F (réaction qui a été traitée par l'équipe de Zhang) et celle du cation actinide Th⁺ avec le méthane CH₄ en utilisant la méthodologie décrite ci-dessus. Les géométries optimisées et les énergies (TBE + ZPVE) relatives à l'état intermédiaire IM1, à l'état de transition TS et au produit sont présentées dans la figure 2 (figure 2a pour la réaction Yb⁺ + CH₃F et figure 2b pour Th⁺ + CH₄).

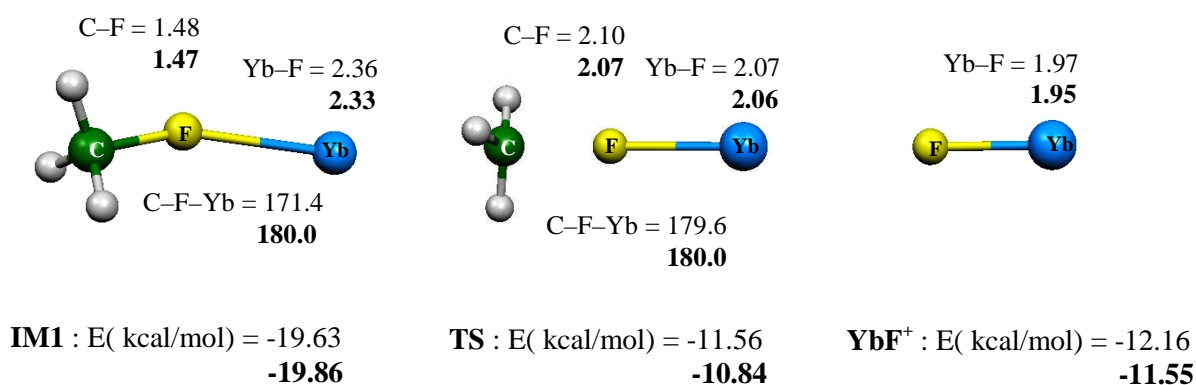


Figure 2a : Géométries optimisées des états stationnaires de la réaction {Yb⁺ + CH₃F} obtenues au niveau ZORA/BP86/TZP, en phase gazeuse à l'état fondamental ; les valeurs en gras représentent les résultats précédents de Zhang [19]. Les longueurs de liaison sont en angströms et les angles sont en degrés

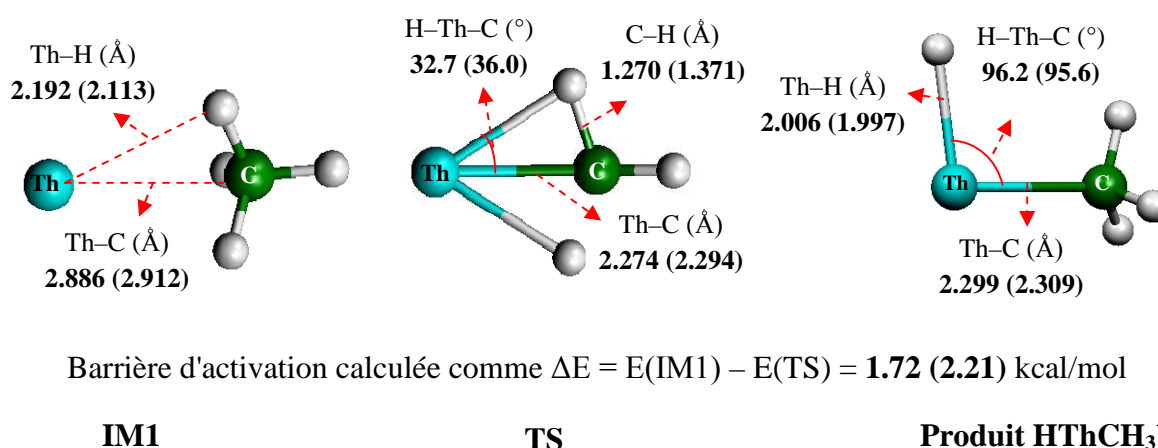


Figure 2b : Géométries des points stationnaires de la réaction $\text{Th}^+ + \text{CH}_4$ dans l'état fondamental de Th^+ avec sa barrière d'activation en kcal/mol. Les valeurs d'Almeida sont données entre parenthèses

D'après les résultats donnés en figure 2, il nous est permis de conclure que tous les paramètres géométriques (tels que les longueurs de liaisons et les angles), ainsi que les énergies des trois états stationnaires sont en bon accord avec ceux trouvés par le groupe de Zhang [19] et d'Almeida [4]. La méthode, ayant mené à ces résultats satisfaisants, a été donc légitimement retenue pour être appliquée à l'étude des réactions entre une série de monocations actinides An^+ et l'hydrocarbure fluoré CH_3F .

III. Etude des réactions $\{\text{An}^+ + \text{CH}_3\text{F} \rightarrow [\text{An-F}]^+ + \text{CH}_3\}$

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la réactivité des monocations actinides, An^+ ($\text{An} = \text{Ac}, \text{Th}, \text{Pa}, \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$ et Am) vis-à-vis du fluorométhane CH_3F en utilisant des calculs LT (Linear Transit) pour déterminer les chemins réactionnels et les profils énergétiques des réactions $\{\text{An}^+ + \text{CH}_3\text{F}\}$. Nous avons considéré comme coordonnée de réaction, lors de ces calculs LT, la distance entre le cation métallique An^+ et l'atome de fluor.

Pour une meilleure description des mécanismes se produisant durant ces réactions d'activation de liaison C-F par les monocations actinides, il est important de considérer les différents états de spin possibles des réactifs monocations actinides. D'ailleurs, puisque nous traitons généralement des systèmes à couches ouvertes, il est nécessaire de vérifier qu'aucune contamination de spin ne se produise à chaque étape des processus.

La multiplicité de spin de l'état fondamental des monocations actinides considérés est 1 pour Ac⁺ (cet état singulet a été trouvé plus stable que le triplet), 4 pour Th⁺ (cet état quadruplet a été trouvé plus stable que l'état doublet), 5 pour Pa⁺, 4 pour U⁺, 7 pour Np⁺, 8 pour Pu⁺ et 9 pour Am⁺; ces multiplicités du spin ont été appliquées tout le long de la réaction (autrement dit sur toutes les espèces présentes lors de la réaction ou sur la surface d'énergie potentielle PES). Les contaminations de spin calculées pour les espèces impliquées dans les réactions {An⁺ + CH₃F} ont été trouvées très faibles, les déviations des valeurs $\langle S^2 \rangle$ par rapport aux valeurs exactes ne dépassant pas 1%.

Les résultats obtenus montrent que les monocations actinides étudiés peuvent être classés en deux groupes selon les chemins réactionnels CH₃F + An⁺ qu'ils suivent. Dans le 1^{er} groupe se trouvent Ac⁺, Pu⁺ et Am⁺, et dans le second Th⁺, Pa⁺, U⁺ and Np⁺. Les géométries des états intermédiaires (IM) et des états stationnaires (TS) sont données dans les tableaux 2 pour le 1^{er} groupe et 3 pour le second, avec leurs énergies totales de liaison et les principaux paramètres géométriques; les distances sont données en angströms et les angles en degrés. Un fait important à noter est que, excepté le système Ac⁺, les géométries des IM et TS aux différents états de spin sont similaires avec de très faibles variations des paramètres géométriques.

Le premier groupe est caractérisé par la présence d'un état intermédiaire IM1 alors que les géométries des états de transition sont pratiquement des structures linéaires. Dans ce groupe, la réaction de An⁺ (An = Ac⁺ (triplet), Pu et Am) avec CH₃F est initiée par une attraction électrostatique entre le cation métallique et l'atome de fluor négatif conduisant à la formation d'un complexe ionique intermédiaire IM1 (CH₃F–An⁺, An = Ac (triplet), Pu et Am) avec une énergie de liaison totale de –437.4 kcal/mol pour Ac⁺ (triplet), –523,1 kcal/mol pour le système Pu⁺+CH₃F et de –559.4 kcal/mol pour le système Am⁺; leurs énergies relatives par rapport aux réactifs sont respectivement –26.3, –28.1 et –16.3 kcal/mol, qui indiquent une interaction électrostatique très forte entre An⁺ et CH₃F. Les longueurs de liaison C–F calculées et les angles H–C–H du premier état intermédiaire (1.481 Å, 112.3° pour le système Pu, 1.483 Å, 113.4 ° pour le système Am) sont très proches des valeurs (1.401 Å et 109.5°) calculées dans la molécule libre de CH₃F. Les longueurs de liaisons An–F dans les deux complexes ioniques (CH₃F–An, An = Pu, Am) sont égales à 2.424 Å et 2.450 Å, tandis que les angles C–F–An sont pratiquement égaux à 180°, confirmant ainsi la conformation linéaire de ces structures intermédiaires. Ces résultats structuraux obtenus pour les ions actinides reproduisent correctement ceux de leurs homologues lanthanides donnés par les expériences ou par les calculs théoriques [16,17].

Dans la figure 3, sont rapportées toutes les géométries optimisées des états stationnaires de chaque réaction avec les énergies totales de liaison relatives et quelques paramètres structuraux (longueurs de liaisons données en angströms et angles en degrés).

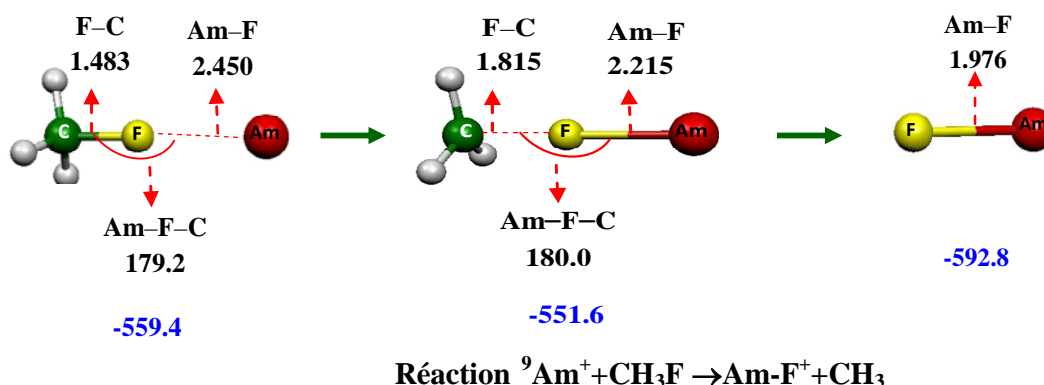
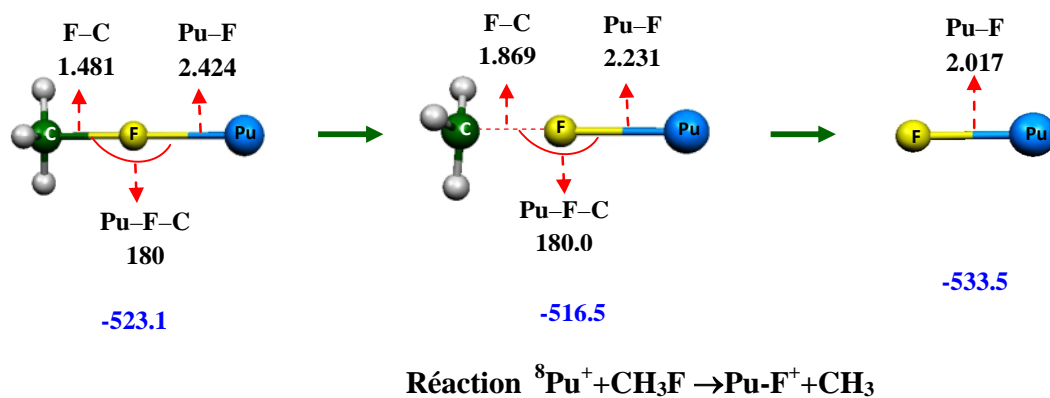
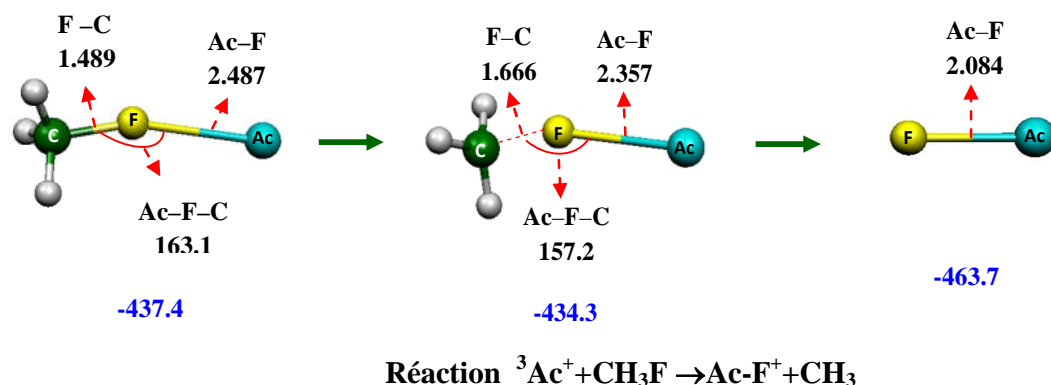


Figure 3 : Géométries optimisées des états stationnaires (IM1, TS, Produits) des réactions $\{\text{An}^+ + \text{CH}_3\text{F}\}$ ($\text{An} = {}^3\text{Ac}, \text{Pu}, \text{Am}$) avec leurs énergies totales de liaison (valeurs données en bleu, en kcal/mol), au niveau de théorie ZORA/BP86/TZP; les longueurs de liaisons sont en angströms et les angles en degrés

Les états de transition des deux réactions $\{\text{Pu}^+ + \text{CH}_3\text{F}\}$ et $\{\text{Am}^+ + \text{CH}_3\text{F}\}$ présentent une structure C–F–An linéaire similaire à celle trouvée dans le cas des monocations lanthanides (Ce^+ , Nd^+ , Sm^+ , Gd^+ , Dy^+ et Er^+) quand ils réagissent avec CH_3F [17]; dans le TS, les longueurs de liaison Pu–F et Am–F sont égales à 2.231 Å et 2.215 Å respectivement.

Les calculs IRC effectués sur les systèmes $\{\text{An}^+ + \text{CH}_3\text{F}\}$ (avec $\text{An} = \text{Ac}^+$ (triplet), Pu, Am) montrent l'absence d'un état intermédiaire IM2 entre l'état de transition (TS) et le produit de la réaction, les TS étant directement connectés pour former le produit An–F^+ . On note que, dans les deux réactions, le TS et le produit sont plus stables que les réactifs, comme on peut le voir sur le diagramme énergétique de la réaction $\{\text{Am}^+ + \text{CH}_3\text{F}\}$, donné en figure 4 où les énergies de Gibbs sont obtenues à 298.15° K.

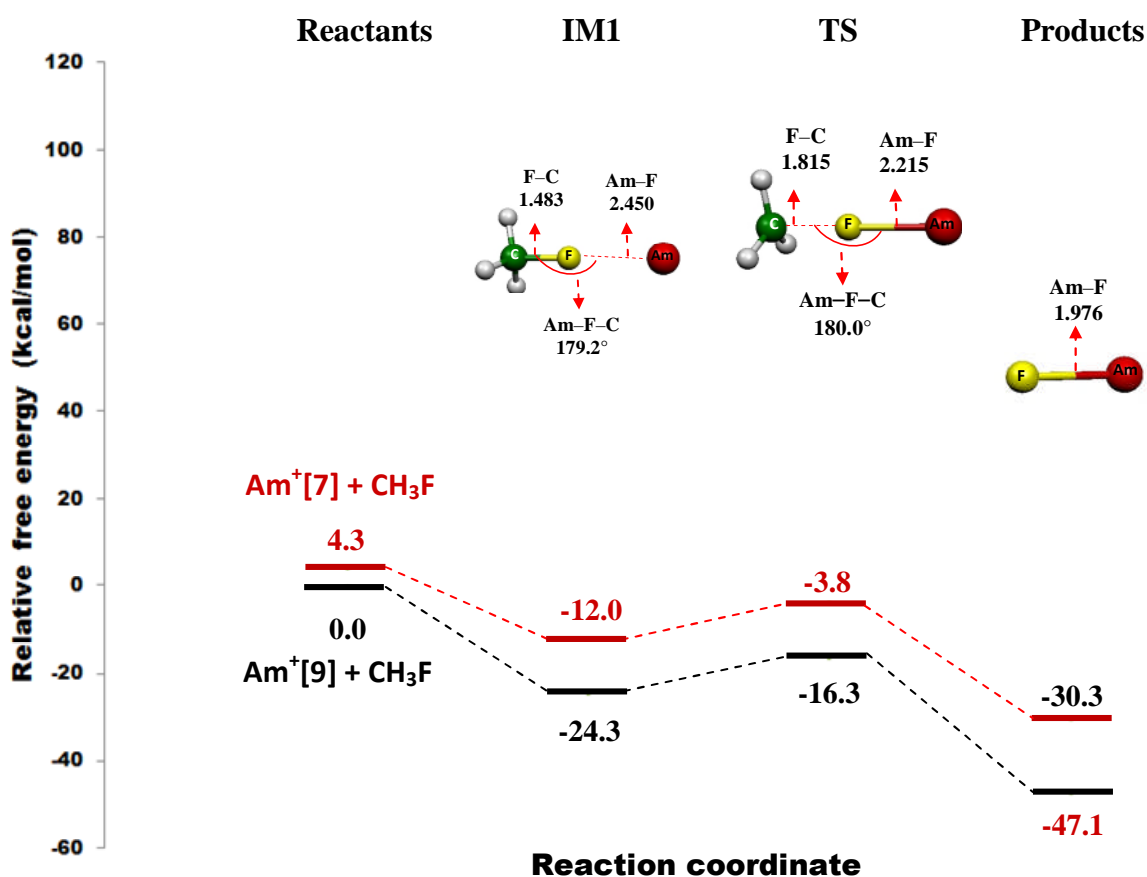


Figure 4 : Profil énergétique de la réaction $\{\text{Am}^+ + \text{CH}_3\text{F} \rightarrow \text{Am–F}^+ + \text{CH}_3\}$

Seuls l'état fondamental et les états de basse énergie de Am^+ ont été représentés dans ces diagrammes, à savoir le 'nonet' (multiplicité de spin 9) et l'état 'septuplet' (7); l'état 'singulet'

$\text{Am}^+(1)$ est trop haut en énergie pour être inclus dans ces diagrammes, tandis que le 'quintuplet' (5) et l'état 'triplet' (3) présentent des contaminations de spin importantes dans l'IM1 et TS et leurs profils ne peuvent, de ce fait, être pris en considération. Il est à noter que les différences entre les géométries des états septuplet et nonet sont très petites.

Contrairement aux deux cations précédents Pu^+ et Am^+ , la réaction de Ac^+ dans son état triplet avec CH_3F montre un état de transition avec une structure C–F–Ac non linéaire (voir figure 5).

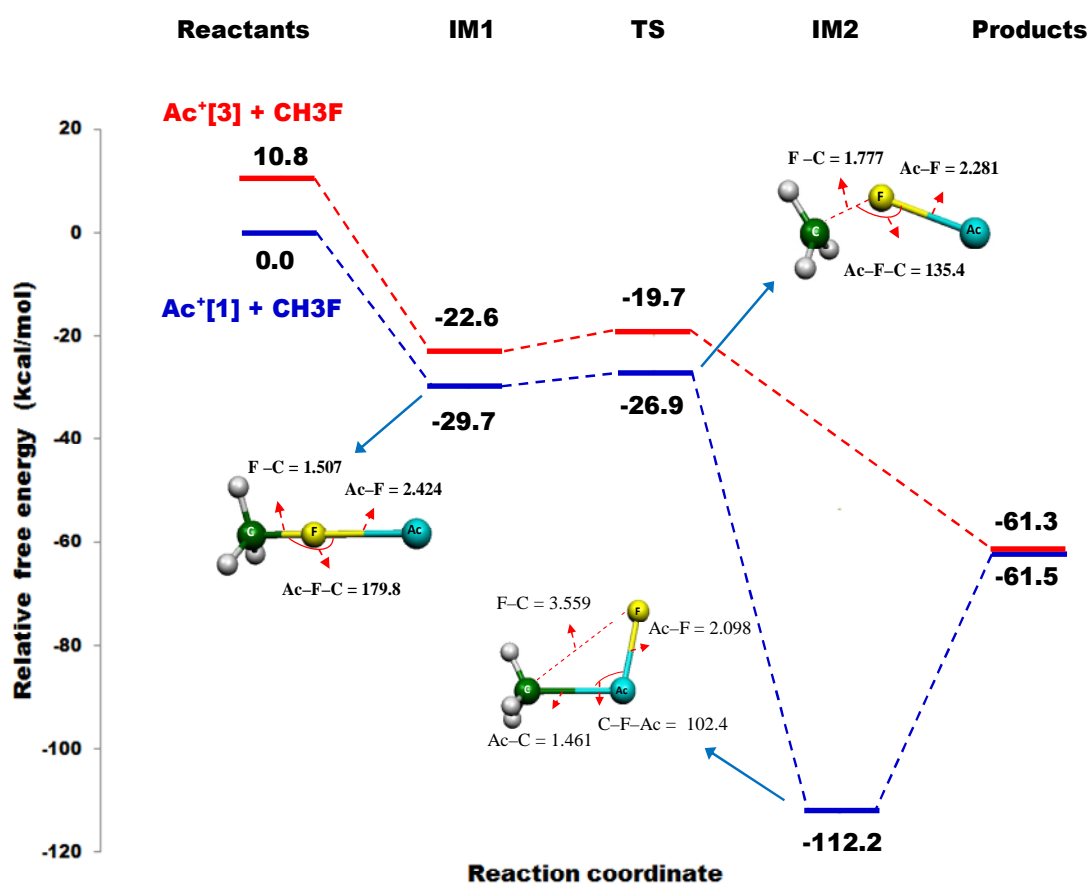


Figure 5 : Profils énergétiques de la réaction $\{\text{Ac}^+ + \text{CH}_3\text{F} \rightarrow \text{Ac-F}^+ + \text{CH}_3\}$ pour les états de spin singulet et triplet (multiplicités de spin données entre crochets). Les géométries présentées sont celles correspondant à l'état singulet

Comme on peut le voir dans la figure 3, l'angle C–F–Ac est estimé à 157.2° et la longueur de liaison Ac–F de 2.357 \AA est plus grande que celle obtenue dans l'IM1 des cas précédents Pu^+ et Am^+ . Si nous comparons les paramètres géométriques des états de transition des trois complexes, nous notons que Ac^+ présente la longueur de liaison An–C la plus grande,

conformément au rayon ionique de Ac^+ plus large que ceux de Pu^+ et Am^+ d'environ 0.2 \AA [37], et la liaison F-C la plus courte conduisant ainsi à une structure C-F-Ac non linéaire. Même si l'angle C-F-Ac augmente en atteignant l'IM2, la structure C-F-Ac tend vers la linéarité sans pour autant être entièrement linéaire, avec un angle de 163.6° .

A titre d'exemple, on donne, en figure 6, le spectre de fréquences de l'état de transition du système $\{\text{Pu}^+ + \text{CH}_3\text{F}\}$, TS caractérisé logiquement par une seule fréquence imaginaire, correspondant souvent à une vibration 'stretching'.

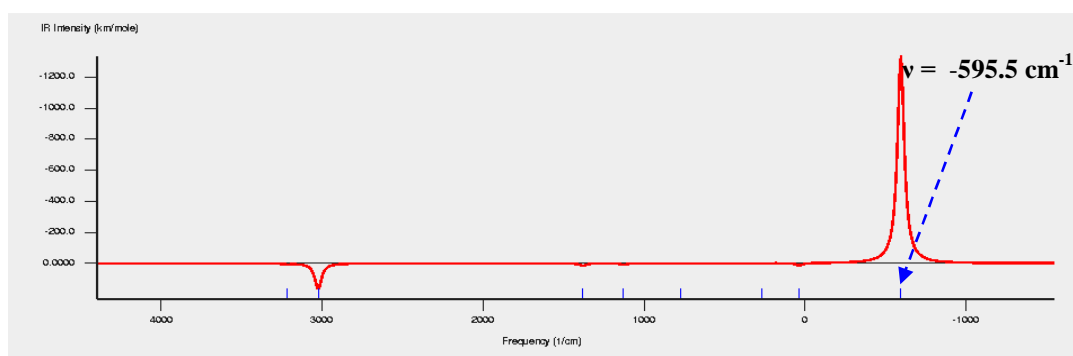


Figure 6 : Spectre de fréquence de l'état de transition du système $\{\text{Pu}^+ + \text{CH}_3\text{F}\}$

Le deuxième groupe des ions actinides réagissant avec CH_3F est composé de Th^+ , Pa^+ , U^+ et Np^+ et Ac^+ dans son état singulet. Dans toutes ces réactions et pour tous les états de spin considérés, l'état de transition relie deux états intermédiaires IM1 et IM2, comme confirmé par les calculs IRC. Dans ce groupe, excepté l'IM1 de l'état singulet de Ac^+ , tous les états stationnaires (IM1, IM2 et TS) présentent des géométries coudées, différentes de celles observées dans le premier groupe d'ions d'actinides (voir figure 7). Dans le TS, la liaison C-F commence à se rompre avec l'augmentation de sa longueur de liaison, tandis que la liaison F-An commence à se former.

Dans la figure 7, sont présentées toutes les structures moléculaires optimisées au niveau de théorie ZORA/BP86/TZP, des réactions $\{\text{An}^+ + \text{CH}_3\text{F}\}$ ($\text{An} = \text{Th}, \text{Pa}, \text{U}$ et Np) avec leurs énergies totales de liaison (TBE) en kcal/mol. Des paramètres géométriques significatifs sont également donnés pour toutes les espèces impliquées dans ces réactions. Les distances sont données en angströms, les angles en degrés.

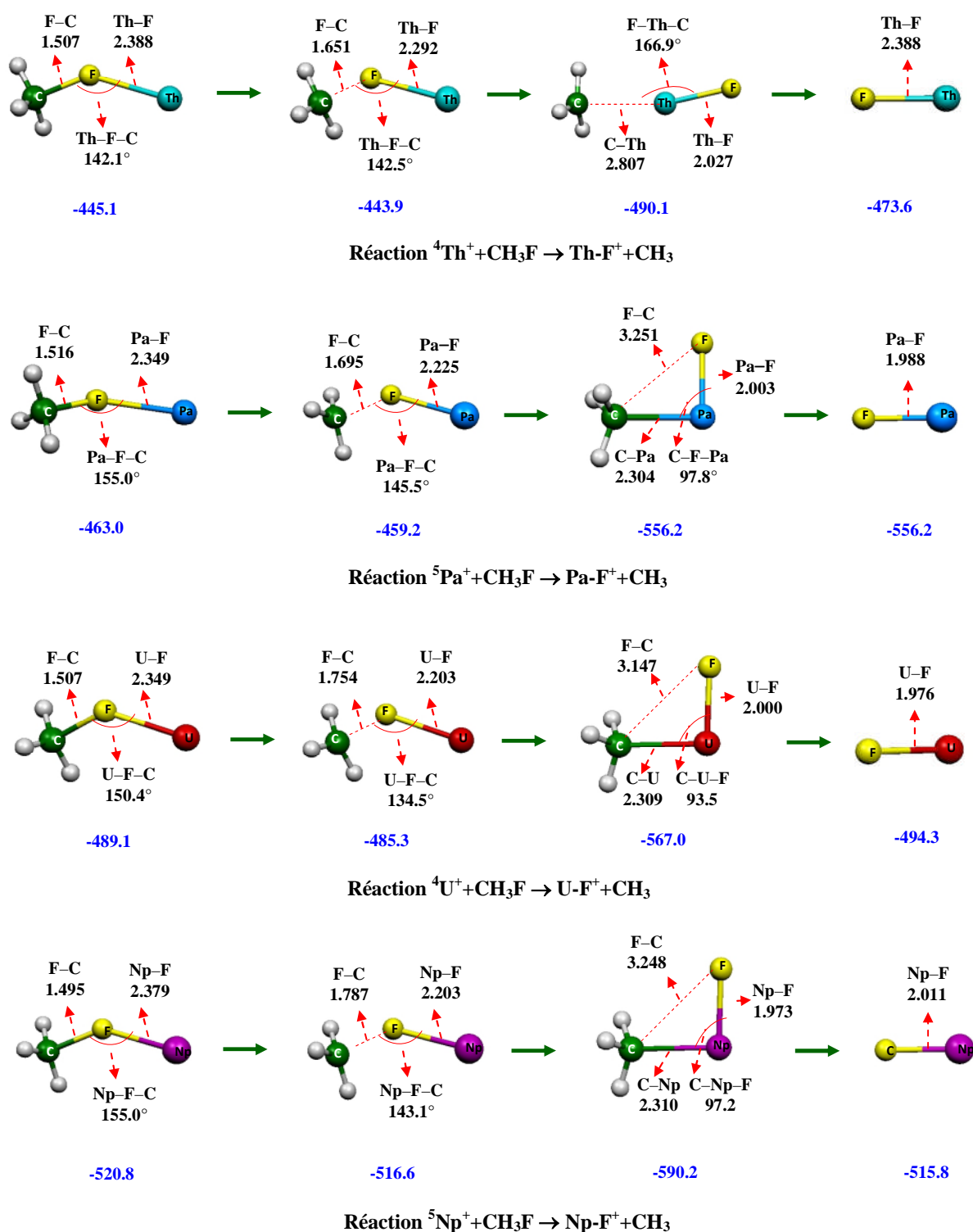


Figure 7 : Géométries optimisées des états stationnaires (IM1, TS, IM2, Produits) de la réaction $\text{An}^+ + \text{CH}_3\text{F}$ ($\text{An} = \text{Th}, \text{Pa}, \text{U}, \text{Np}$) avec leurs énergies totales de liaison (Kcal/mol) calculées au niveau DFT/ZORA/BP86. Les longueurs de liaison sont données en angström et les angles en degrés

Comme on peut le voir dans cette figure, les états IM1 qui relient les réactifs et les TS présentent des structures similaires dans tous les cas. Contrairement au premier mécanisme (figure 3), les états de transition ne présentent pas de structures C–F–An⁺ linéaires. Les angles correspondants C–F–An varient de 134.5° pour U⁺ + CH₃F à 145.5° pour Pa⁺ + CH₃F. Les longueurs de liaison F–C et An–F (An = Th, Pa, U, Np) sont de 1.50 Å et 2.37 Å (à 0.02 Å près) respectivement. L'ion An⁺ et l'atome de fluor F s'approchent l'un de l'autre et la longueur de liaison An–F diminue pour atteindre une valeur de 2.2 Å dans toutes les structures TS. Sauf dans le cas de Th⁺ où l'angle C–An⁺–F est de l'IM2 est de 166.9°, les autres systèmes présentent la même structure avec un angle variant de 93.5 à 97.8°; les longueurs de liaisons An⁺–F deviennent inférieures à celles de l'état de transition (2.00 Å au moyenne), et la structure ionique IM2 formée est comme celle du complexe d'insertion oxydative où, après la rupture de la liaison C–F, le cation actinide s'insère entre ces atomes C et F et forme deux liaisons An–F et An–C ; ce cation occupe un sommet du triangle (à angle droit) formé par les atomes C, F, et An.

Dans le cas du système (Th–CH₃–F) la distance entre Th et l'atome C est 2.807 Å, indiquant l'absence de liaison entre ces deux atomes comparativement aux autres systèmes où la liaison An–C est de 2.30 Å. Dans le cas du Th⁺, il est à signaler que, dans le cas où on considère l'état excité 'doublet', la contamination de spin dans l'IM1 et le TS devient importante ; en conséquence, le profil réactionnel pour cet état n'a pas été retenu dans notre analyse. Un constat similaire (contamination de spin non négligeable) a été déjà observé par Mazzone et al [34c]. Lors d'une étude sur la réaction Th⁺ + H₂O en phase gazeuse.

A la fin de la réaction, après l'étape d'insertion oxydative, le produit est formé par l'élimination du radical CH₃. Les longueurs des liaisons An–F dans le produit varient de 1.976 à 2.388 Å, en accord avec le rayon ionique des ions actinides. La figure 8 illustre le diagramme énergétique d'un représentant (Th⁺) des systèmes étudiés (Th⁺, Pa⁺, U⁺ et Np⁺).

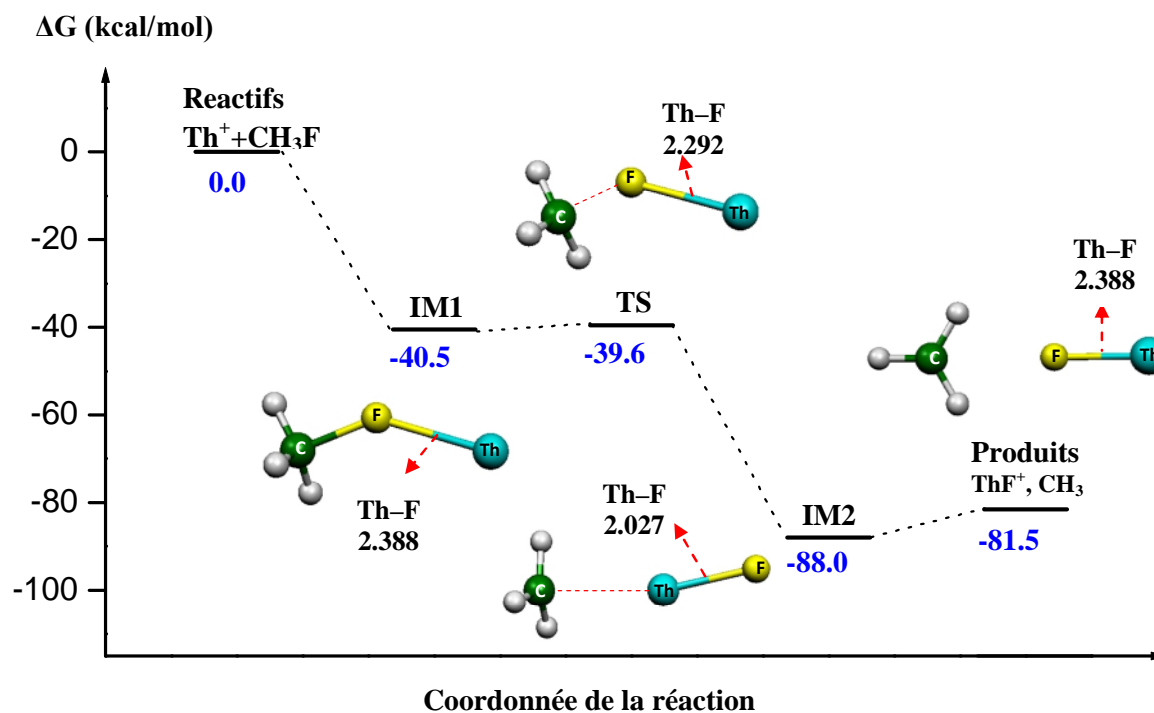


Figure 8. Profil énergétique de la réaction $\{\text{Th}^+ + \text{CH}_3\text{F} \rightarrow \text{Th-F}^+ + \text{CH}_3\}$ dans l'état quadruplet avec les géométries des différentes espèces impliquées dans la réaction (IM1, TS, IM2 et produit).

Revenons maintenant au cas atypique de Ac^+ ; les structures calculées et les principaux paramètres géométriques correspondant aux intermédiaires et aux états de transition impliqués dans la réaction de Ac à l'état singulet, sont rapportés dans la figure 5. Ces géométries sont pratiquement identiques à celles révélées dans le deuxième groupe (Th^+ , Pa^+ , U^+ and Np^+), impliquant ainsi que le mécanisme approprié est celui de l'insertion-élimination, malgré la structure linéaire de son IM1. Les géométries coudées du TS et de l'IM2 sont tout à fait similaires à celles des cations d'actinides impliqués dans ce mécanisme.

IV. Mécanismes réactionnels

Dans ce paragraphe, nous traitons en détail les processus de réactions $\{\text{An}^+ + \text{CH}_3\text{F}\}$ impliquant les monocations actinides. Nous sommes donc confronté à des réactions pour lesquelles deux mécanismes réactionnels ont été proposé, à savoir le mécanisme 'harpon' et le mécanisme 'insertion-élimination'.

Selon nos résultats, les réactions des systèmes Pu et Am avec le fluorométhane montrent un mécanisme similaire. Le mécanisme réactionnel de Am⁺ (figure 4) peut être décrit comme suit : le rapprochement des réactifs est attractif ayant pour résultat la formation d'un complexe IM1 ion-dipôle stable, An⁺-CH₃F. Après cette étape, le changement géométrique le plus significatif est l'allongement de la liaison C-F tandis qu'au niveau énergétique, le complexe intermédiaire se situe au-dessous des réactifs de l'état fondamental. Après les TS, où la liaison C-F est rompue, l'ion actinide est lié à l'atome de fluor, menant à une structure de transition actinide linéaire, cette dernière reliant l'IM1 et les produits (l'espèce ionique AnF⁺ et le radical libre CH₃) sans aucun état intermédiaire IM2 entre le TS et les produits, comme confirmé par les calculs IRC. En effet, les TS relient l'état intermédiaire IM1 par le chemin 'backward' et les produits par le chemin 'forward'.

D'ailleurs, toutes ces géométries présentent une structure linéaire comme rapportées par Matsuda et ses collaborateurs dans le cas des réactions de cations lanthanides Ln⁺ (Ln = Yb, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy et Er) avec le fluorométhane CH₃F [13]; ils ont conclu que le mécanisme 'harpon-pur' et le plus approprié pour ces réactions. En conséquence, l'activation de la liaison C-F par Pu⁺ et Am⁺ suit le schéma 1, indiquant que le mécanisme 'harpon-pur' est le plus approprié pour décrire cette réaction ({An⁺ + CH₃F} avec An = Pu, Am).

L'autre groupe des cations actinides montre un processus réactionnel où les géométries des points stationnaires sont proches des géométries formelles définies dans le mécanisme 'insertion élimination', montré en schéma 2. En fait, suivant nos calculs, les états de transition avec un cycle à trois centres, les IM1 à trois centres et les intermédiaires (IM2) (proches-produits) de chaque cation actinide An⁺ (An = Th, Pa, U et Np) sont identifiés sur le chemin réactionnel. Après la formation du TS, le processus d'insertion oxydative conduit à une structure IM2 stable, suivie par l'élimination du radical libre CH₃.

Pour le cas de la réaction de Ac, les surfaces d'énergie potentielle correspondant aux états de spin singulet et triplet conduisent à des produits finaux identiques en géométrie et en énergie (comme le montre la figure 5). Une transition de l'état triplet à l'état fondamental (singulet) est possible en raison du couplage spin-orbite. Si nous analysons le processus réactionnel dans le cas de Ac⁺, nous notons la présence d'un état intermédiaire et d'une structure de transition, qui sont différents dans les deux mécanismes réactionnels montrés dans les schémas 1 et 2. Wang et ses collègues [18] ont défini le mécanisme 'quasi-harpon'

pour la réaction {Ln⁺ + CH₃F}, dans laquelle l'intermédiaire IM2 'like-product' est trouvé dans le chemin réactionnel, comme donné en schéma 3:

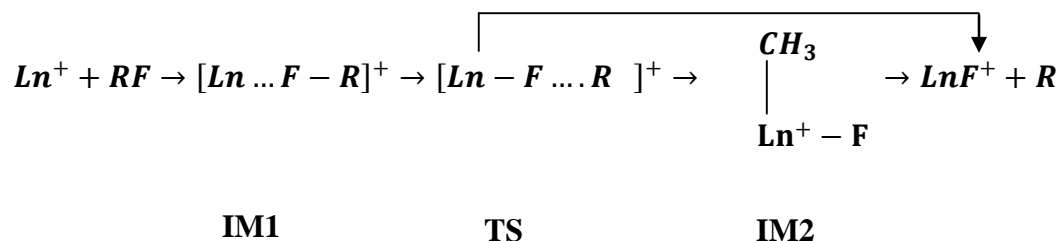


Schéma 3: Mécanisme de la réaction 'quasi-harpon' avec un état intermédiaire IM2

Aussi, nous concluons que le mécanisme 'quasi-harpon' est le plus approprié pour décrire le système {Ac⁺ + CH₃F} dans son état triplet. On peut donc affirmer que l'état fondamental Ac⁺, qui présente un électron non-f, suit ce mécanisme réactionnel plutôt que le mécanisme 'insertion-élimination'.

V. Energies de Gibbs et barrières d'activation

Afin d'analyser la capacité des différents monocations actinides à activer la liaison forte C-F de l'hydrocarbure fluoré, nous avons prospecté les données énergétiques fournies par les calculs DFT ; ainsi, dans le tableau 2, sont données les énergies de Gibbs des différents points stationnaires identifiés sur la surface d'énergie potentielle pour les réactions {An⁺ + CH₃F}, à savoir les états intermédiaires, les états de transition et les produits de la réaction; dans la dernière colonne de ce tableau, sont portées les valeurs des barrières d'activation des réactions (toutes ces énergies sont exprimées en kcal/mol).

Tableau 2 : Energie de Gibbs des points stationnaires au niveau ZORA/BP86/TZP: Réactifs, Intermédiaires, Etats de transition et Produits (les valeurs données entre parenthèses sont des énergies relatives, exprimées en kcal/mol)

An	Gibbs energy					Activation barrier ΔG
	Reactants	IM1	TS	IM2	Product	
¹ Ac	-410.6 (0)	-440.3 (-29.7)	-437.5 (-26.9)	-522.8 (-112.2)	-472.1 (-61.5)	2.8
⁴ Th	-400.3 (0)	-440.8 (-40.5)	-439.8 (-39.6)	-488.2 (-88.0)	-481.8 (-81.5)	0.9
⁵ Pa	-422.9 (0)	-456.0 (-33.1)	-453.9 (-31.0)	-502.4 (-79.5)	-495.1 (-72.2)	2.1
⁴ U	-443.5 (0)	-488.2 (-44.7)	-483.0 (-43.1)	-570.4 (-126.9)	-506.1 (-62.6)	1.6
⁷ Np	-499.2 (0)	-524.7 (-25.5)	-522.3 (-23.1)	-552.6 (-53.4)	-545.3 (-46.1)	2.4
⁸ Pu	-501.2 (0)	-530.3 (-29.1)	-525.3 (-24.1)	/	-543.2 (-42.0)	5.0
⁹ Am	-543.6 (0)	-567.9 (-24.3)	-559.9 (-16.3)	/	-573.9 (-30.3)	8.0

A la lecture de ce tableau, on constate que les énergies de réaction ΔG^0 varient de -81.1 kcal/mol pour Th⁺ à -30.3 kcal/mol pour Am⁺, montrant ainsi que toutes les réactions sont exergoniques. Si on considère le cas du thorium, le système {Th⁺ + CH₃F}, avec un caractère exergonique considérable (-81.5 kcal/mol) et une très basse barrière d'activation (0.9 kcal/mol), mène à une réaction efficace indiquant la capacité de Th⁺ à activer la liaison C–F du fluorométhane comparativement aux autres cations actinides, en accord avec l'étude faite par Almeida et collaborateurs [12] où ils ont noté l'efficacité du cation Th⁺ pour activer la liaison C–H du méthane avec une barrière d'activation de 1.3 kcal/mol. D'ailleurs, nous notons que ces réactions sont cinétiquement et thermodynamiquement favorables, et les énergies d'activation, qui sont basses, comparées à celles des cations lanthanides réagissant avec le fluorométhane (-31.7 pour La⁺, -27.2 pour Ce⁺, -22.8 pour Pr⁺ et -19.9 pour Yb⁺) [17,18], augmentent avec le numéro atomique des cations actinides, excepté pour Ac⁺. Avec les barrières d'activation données dans le tableau 2, on peut classer la capacité des monocations actinides pour activer la liaison C–F du fluorométhane, en d'autres termes leurs réactivités, comme suit : Th⁺ ≥ U⁺ ≥ Pa⁺ ≥ Np⁺ pour la première série concernée par le

mécanisme 'insertion-élimination' et Ac⁺ (triplet) > Pu⁺ > Am⁺ pour la deuxième série dans laquelle le mécanisme 'harpon' est prévu. Ces classements sont en accord avec celui de la deuxième énergie d'ionisation (IE) du métal actinide; une basse énergie d'ionisation (IE) abaissera la barrière d'activation et augmenter le taux de réaction. Ces résultats sont conformes à la conclusion de l'étude expérimentale de Schwarz et al. [15].

VI. Analyses des populations de Mulliken, des charges de Hirshfeld et orbitales moléculaires frontières

Dans le but de mieux comprendre les interactions entre les monocations actinides et la molécule CH₃F, en particulier les principaux transferts de charges ayant lieu entre ces systèmes, deux analyses de population électroniques ont été effectuées, à savoir l'analyse de population de Mulliken (MPA) et l'analyse des charges de Hirshfeld (HA); les orbitales moléculaires frontières (OMF) sont également considérées dans cette partie.

En dépit de ses limitations bien connues, la MPA peut indiquer approximativement les transferts de charges majeurs et les interactions de liaisons lorsque des séries homologues de molécules sont comparées. Les populations de spin métallique MPA (différence entre les populations électroniques α et β du métal) et les charges nettes de Mulliken et de Hirshfeld portées par le métal, l'atome de fluor et le radical CH₃ sont données dans le tableau 3, pour les trois cas représentatifs. Le cas A se réfère à Ac⁺ dans son état triplet, qui présente un mécanisme de réaction « quasi-harpon » avec un intermédiaire, IM1, entre les réactifs et l'état de transition TS, le cas B à Pu⁺ concerné par le mécanisme de réaction « harpon pur » avec un intermédiaire, IM1, entre les réactifs et le TS et, finalement, le cas C à U⁺, qui conduit à un mécanisme « insertion-élimination ».

Nous discutons d'abord l'analyse de population de Mulliken (MPA); on peut voir pour l'état intermédiaire IM1, que les distributions de charge et les densités de spin sont 0,840 et 3,031 pour U, 0,855 et 5,022 pour Pu, et 1.276 et 1.147 pour Ac (3) respectivement. Les résultats indiquent que les électrons non-appariés sont principalement situés sur les ions métalliques dans les états intermédiaires IM1 et que les interactions entre An⁺ et CH₃F sont de nature électrostatique, comme le montrent les longues distances de liaison An-F (2,40 Å en moyenne) et la distribution de charges. Les résultats MPA indiquent que, dans les états de transition (TS), les charges de An⁺, F et du groupe CH₃ sont +0.956, -0.393 et +0.437 pour le

système Ac (3), +0.996, -0.362 et +0.366 pour celui de Pu et +0.946, -0.381 et +0.435 pour le système U. Dans l'état intermédiaire IM1, la charge positive de l'ion métallique diminue, l'atome de fluor perdant une partie de sa charge négative initiale, alors que la charge du radical CH₃ reste constante dans le cas du système U. Dans le TS, la charge métallique est proche de la valeur initiale +1, alors que dans l'IM2, cette charge augmente considérablement. Dans l'état final, les espèces An-F⁺ présentent des charges conformes aux électronégativités relatives du métal et de l'atome de fluor.

Tableau 3 : Analyse de population de Mulliken du système An⁺+CH₃F (An = Ac, U et Pu)

	Ac ⁺ +CH ₃ F			Pu ⁺ +CH ₃ F			U ⁺ +CH ₃ F		
		charge	Pop. S		charge	Pop. S		charge	Pop. S
Réactifs	Ac	+1	2	Pu	+1	5	U	+1	3
	F	-0.499	0	F	-0.499	0	F	-0.499	0
	CH ₃	+0.499	0	CH ₃	+0.499	0	CH ₃	+0.499	0
IM1	Ac	+1.276	1.147	Pu	+0.855	5.022	U	+0.840	3.031
	F	-0.473	0.004	F	-0.300	-0.003	F	-0.345	-0.022
	CH ₃	+0.197	0.850	CH ₃	+0.453	-0.019	CH ₃	+0.505	-0.009
TS	Ac	+0.956	1.804	Pu	+0.996	5.300	U	+0.946	3.125
	F	-0.393	0.017	F	-0.362	0.024	F	-0.381	-0.015
	CH ₃	+0.437	0.179	CH ₃	+0.366	-0.325	CH ₃	+0.435	-0.110
IM2	Ac	-	-	Pu	-	-	U	+1.600	3.116
	F	-	-	F	-	-	F	-0.425	-0.055
	CH ₃	-	-	CH ₃	-	-	CH ₃	-0.175	-0.062
Produits	Ac	+1.457	0.988	Pu	+1.382	4.017	U	+1.390	2.042
	F	-0.457	0.012	F	-0.382	-0.017	F	-0.390	-0.042
	CH ₃	0	1	CH ₃	0	1	CH ₃	0	1

Une méthode alternative aux charges de Mulliken est fournie par l'analyse de Hirshfeld (HA), qui est supposée donner des charges nettes plus réalistes que la MPA. L'évolution des charges atomiques de Hirshfeld au cours de la réaction est donnée en figure 9 pour le cas représentatif d'un mécanisme « insertion-élimination » : celui de la réaction {U⁺ + CH₃F}. Dans cette figure, sont montrées les charges nettes de Hirshfeld de CH₃, des atomes U et F pour toutes les états impliqués dans la réaction. Comme on le voit sur cette figure, la réaction de U⁺ avec un hydrocarbure fluoré peut être comprise comme une réaction de simple transfert de charge débutant à partir de l'IM1, dans lequel un électron est transféré des orbitales

atomiques de U⁺ aux orbitales σ^*_{C-F} de la molécule CH₃F dans la première étape de la réaction (IM1 → TS).

En outre, le transfert de charge dans le cas de U⁺, qui présente un mécanisme « insertion–élimination », est trouvé plus important que dans le cas de Pu⁺, qui a un mécanisme « harpon ». Ainsi, le mécanisme « insertion–élimination » favorise généralement le transfert de charge de An⁺ vers CH₃F comme dans le cas des systèmes Th⁺, Pa⁺, U⁺ et Np⁺.

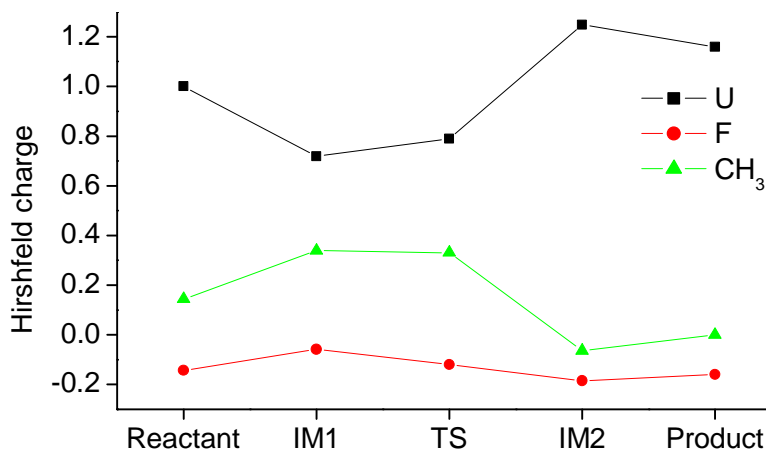


Figure 9 : Evolution des charges de Hirshfeld de U⁺, F et CH₃ lors de la réaction {U⁺ + CH₃F}

Afin de comprendre et de clarifier le rôle des orbitales frontières dans les mécanismes d'activation de la liaison C–F par des cations d'actinides, nous avons considéré les diagrammes des orbitales moléculaires (OM) correspondants aux états de transition. Les énergies calculées des orbitales frontières, l'orbitale moléculaire la plus haute occupée par un seul électron (SOMO) et l'orbitale moléculaire vacante la plus basse inoccupée (LUMO) des structures TS sont données dans le tableau 4.

Tableau 4 : Energies des orbitales moléculaires frontières (eV) des états de transition au niveau ZORA/BP86/TZP en phase gazeuse

Complexes	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am
SOMO	-7.274	-8.094	-8.259	-8.632	-8.536	-8.320	-8.923
LUMO	-7.197	-7.967	-8.157	-8.232	-8.357	-8.167	-7.903
Gap SOMO-LUMO	0.077	0.127	0.102	0.400	0.179	0.153	1.020

Si toutes les énergies des SOMO et des LUMO sont négatives, comprises entre $-7,197$ et $-8,923$ eV, comme prévu pour des espèces cationiques, les valeurs du gap énergétique SOMO–LUMO, à l'exception du système Am, sont très faibles (moins de 0,4 eV), ce qui ne surprend guère s'agissant d'états de transition. Il est intéressant de noter que les énergies des SOMO et des LUMO sont classées selon l'ordre $\text{Ac}^+ > \text{Pu}^+ > \text{Am}^+$ pour les ions donnant le mécanisme 'Harpon' et $\text{Th}^+ > \text{Pa}^+ > \text{U}^+$ pour ceux de 'l'insertion-élimination', exceptée la structure TS du Np^+ qui présente des énergies légèrement supérieure à celles du système U^+ .

La figure 10 montre deux orbitales moléculaires frontières des états de transition de toutes les réactions $\{\text{An}^+ + \text{CH}_3\text{F}\}$, à savoir la haute occupée SOMO et la basse vacante LUMO. Les pourcentages 6d/5f/An/ CH_3F indiquent les poids des orbitales métalliques 6d et 5f ainsi que ceux de l'atome d'actinide et de l'espèce CH_3F .

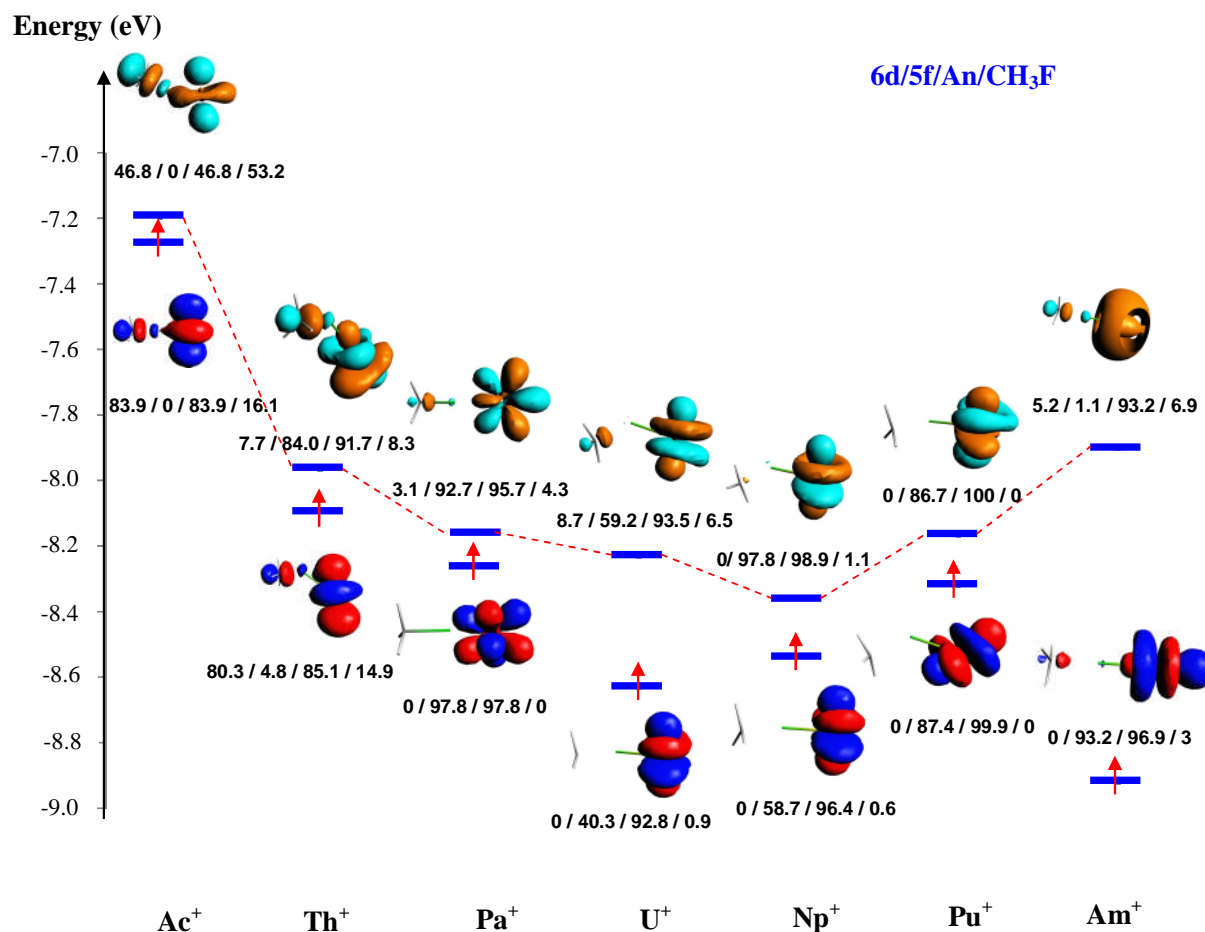


Figure 10 : Diagrammes des OMF des structures TS, calculées en phase gazeuse

Comme on peut le voir sur ce diagramme, nous observons que la SOMO de toutes les structures TS présente un caractère métallique important, en liaison avec le caractère donneur du centre métallique. Fait intéressant, les compositions de ces orbitales frontières sont différentes. Dans les systèmes Ac⁺ et Th⁺, la composante orbitalaire principale dans la SOMO est la 6d avec une contribution de 83,9% et 80,3% respectivement; dans les autres systèmes, la contribution 5f est importante, 40,3% pour U⁺, 58,7% pour Np⁺, 87,4% pour Pu⁺, 93,2% pour Am⁺ et 97,8% pour l'espèce Pa⁺. Dans le cas des espèces U⁺ et Np⁺, la contribution de leurs orbitales 7s à la SOMO est importante. Nous notons également une participation assez significative du groupe CH₃F dans la SOMO de l'espèce Th⁺ égale à 14,9%. Ainsi, lorsque Ac⁺ et Th⁺ réagissent avec CH₃F, un électron est transféré à partir des orbitales 6d, tandis que, lorsque les autres actinides réagissent avec CH₃F, un électron est transféré principalement à partir des 5f, mais aussi des orbitales 7s pour U⁺ et Np⁺.

Concernant la LUMO, nous notons également que les contributions principales sont métalliques, à l'exception du TS du système Ac⁺ pour lequel le CH₃F contribue aux OMF avec un poids important de 53,2% (figure 10). Il est à noter que le poids des orbitales 6d reste faible, tandis que celui des 5f dans les autres systèmes est important, sauf dans le cas du système Am⁺, où le poids de 7s est le plus dominant.

VII. Conclusion

Dans le présent travail, la réactivité en phase gazeuse d'une série de monocations actinides An⁺ vis-à-vis du fluorométhane CH₃F, choisi comme représentant des systèmes présentant des liaisons chimiques fortes, a été étudiée à l'aide de calculs relativistes ZORA/DFT. Les structures intermédiaires et les états de transition ont été localisés en utilisant des calculs LT et IRC. L'activation de la liaison C-F pour former An-F⁺ est le processus principal de la réaction; elle procède suivant un mécanisme de type « quasi-harpon » dans le système Ac⁺, un mécanisme qualifié d'« harpon-pur » dans les systèmes Pu⁺ et Am⁺, et un mécanisme dit « insertion-élimination » dans les systèmes Th⁺, Pa⁺, U⁺ et Np⁺. L'étude a révélé le cas atypique de Ac⁺ pour lequel le mécanisme 'quasi-harpon' se produit dans son état triplet alors que le mécanisme 'insertion-élimination' est le mécanisme approprié pour son état singulet.

Les diagrammes d'énergie libre montrent que les réactions {An⁺ + CH₃F} (An = Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am) sont exergoniques et que les barrières d'activation calculées sont trouvées

généralement basses montrant la capacité des cations actinides, les premiers de la rangée d'actinides en particulier, à activer la liaison C–F du fluorométhane. Sauf pour Ac^+ , l'énergie d'activation augmente avec le numéro atomique de l'actinide. La réaction de Th^+ présente la barrière d'activation la plus basse, 0,9 kcal/mol, et un caractère exergonique considérable avec une énergie de réaction de $-81,5$ kcal / mol, qui rend ce cation très efficace pour cette réaction. Basé sur les résultats des barrières d'activation, l'ordre suivant de réactivité envers l'activation de la liaison C–F peut être présenté: $\text{Th}^+ \geq \text{U}^+ \geq \text{Pa}^+ \geq \text{Np}^+ > \text{Pu}^+ > \text{Am}^+$.

Les orbitales moléculaires frontières des structures de transition (TS) pour tous les monocations actinides présentent un caractère métallique important, impliquant principalement les orbitales 6d pour les systèmes Ac^+ et Th^+ , et les orbitales 5f pour les autres actinides considérés, à l'exception de la LUMO du système $\{\text{Ac}^+ + \text{CH}_3\text{F}\}$ où le fluorométhane contribue fortement. Le transfert électronique qui se produit à partir de l'état de transition du cation actinide vers le fragment ($\text{CH}_3\text{–F}$), tel qu'indiqué par les analyses de charges MPA et Hirshfeld, diminue avec le nombre atomique de l'actinide et procède principalement à partir des orbitales métalliques 6d pour Ac^+ et Th^+ , alors qu'il procède à partir des orbitales 5f pour les autres systèmes, mais aussi à partir des orbitales 7s pour U^+ et Np^+ .

Bibliographie

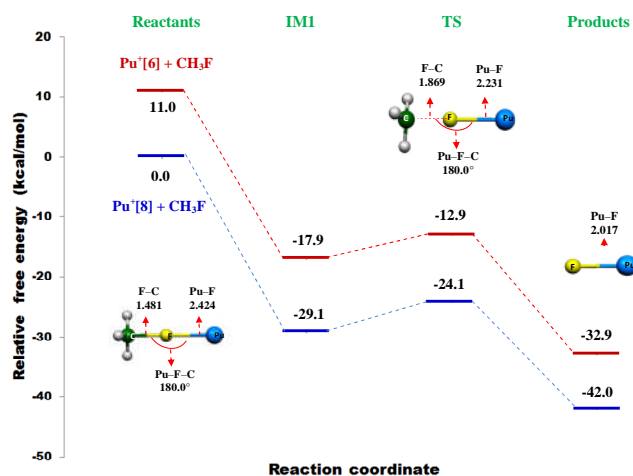
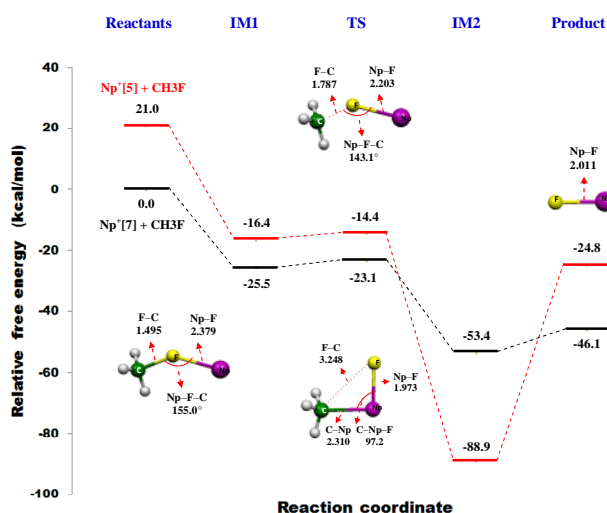
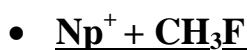
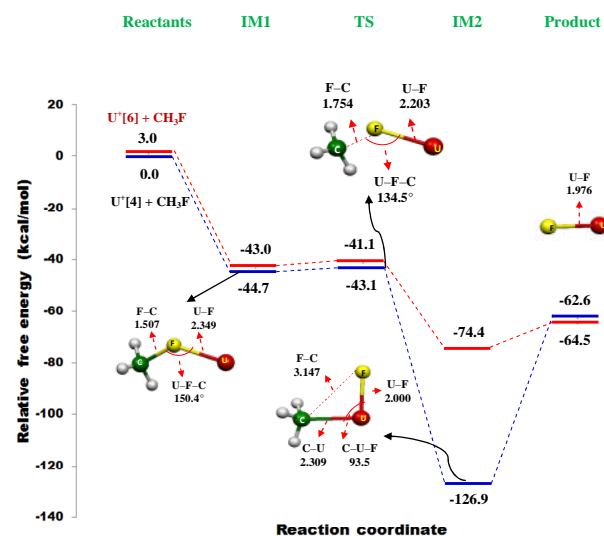
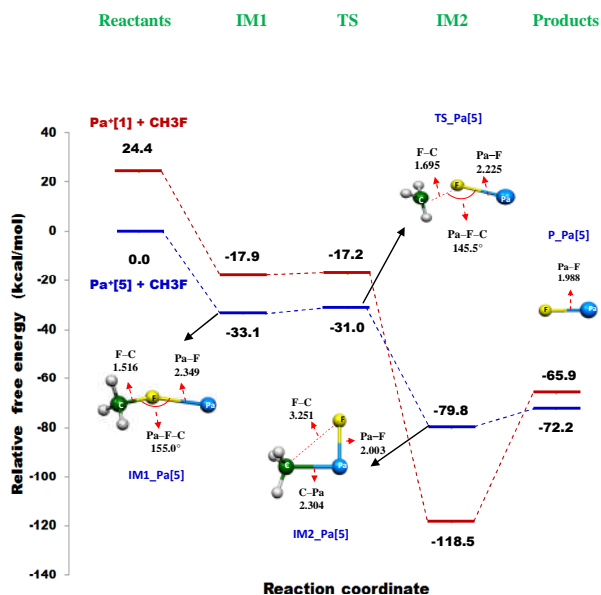
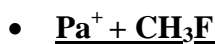
- [1] E. Di Santo, M.C. Michelini, N. Russo, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113*, 14699.
- [2] (a) L. Maron, L. Perrin, O. Eisenstein, *Dalton Trans.*, **2002**, 534. (b) P.L. Arnold, M.W. Mc Mullon, J. Rieb, F.E. Kuhn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 82.
- [3] H.H. Cornehl, C. Heinemann, D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallics* **1995**, *14*, 992.
- [4] K.J. de Almeida, H.A. Duarte, *Organometallics*, **2010**, *29*, 3735.
- [5] P.B. Armentrout, J.L. Beauchamp, *J. Phys. Chem.*, **85**, **1981**, 4103.
- [6] (a) P. Zhao, Y.C. Wang, Y. Sheng, Y.M. Jia, *Comp. Theor. Chem.*, **2017**, *1114*, 140. (b) C. Cheng, C.Y. Wang, P. Huai, Z.Y. Zhu, *Procedia Chem.* **2012**, *7*, 460.
- [7] (a) P. Ma, Y.C. Wang, W.X. Wang, Z.P. Deng, G.P. Niu, X.L. Wang, *Comp. Theor. Chem.* **2016**, *1085*, 23. (b) Y. Jin, Y. Wang, Z. Geng, H. Wang, Y. Gan, *J. Organomet. Chem* **2012**, *717*, 195.
- [8] J. Harvey, D. Schrisder, W. Koch, D. Danovih, *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, *278*, 391.
- [9] (a) J.K. Gibson, *Organometallics*, **1997**, *16*, 4214. (b) J.K. Gibson, *Organometallics* **17**, **1998**, 2583. (c) J.K. Gibson, *Int. J. Mass. Spectrom.* **2002**, *214*, 1. (d) J.K. Gibson, *J. Marçalo, Coord. Chem. Rev.* , **2006**, *250*, 776.
- [10] E. van Lenthe, J.G. Snijders, E.J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 6505.
- [11] A. Elkechai, S. Meskaldji, A. Boucekkine, L. Belkhiri, D. Bouchet, M. Amarouche, C. Clappe, D. Hauchard, M. Ephritikhine, *Mol. Struct.(Theochem.)*, **2010**, *954*, 115.
- [12] K.J. de Almeida, A. Cesar, *Organometallics* **2006**, *25*, 3407.
- [13] A. Matsuda, H. Mori, *Chem. Phys.*, **2011**, *380*, 48.
- [14] K.J. de Almeida, H.A. Duarte, *Organometallics*, **2009**, *28*, 3203.
- [15] H.H. Cornehl, G. Hornung, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9960.
- [16] G.K. Koyanagi, X. Zhao, V. Blagojevic, M.J.Y. Jarvis, D.K. Bohme, *Int. J. Mass Spectrom.*, **2005**, *241*, 189.
- [17] D. Zhang, C. Liu, S. Bi, *J. Phys. Chem.*, A, **2002**, *106*, 4153.
- [18] Y.C. Wang, Z.Y. Liu, Z.Y. Geng, X.Y. Yang, *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, **2006**, *765*, 27.
- [19] D.Zhang, C. Zhang, C. Liu, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *640*, 121.
- [20] Z.Y.Liu, Y.C. Wang, Z.Y. Geng, X.Y. Yang, H.Q. Wang, *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, *431*, 223.
- [21] K.J. de Almeida, *Organometallics*, **2013**, *32*, 989.

- [22] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, **1964**, *136*, B864.
- [23] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.*, **1965**, *140*, A1133.
- [24] R.G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, UK, **1989**.
- [25] E. Van Lenthe, E.J. Baerends, J.G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597.
- [26] E. Van Lenthe, E.J. Baerends, J.G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 9783.
- [27] E. Van Lenthe, A. Ehlers, E.J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 8943.
- [28] G.C. Fonseca, J.G. Snijders, G. te Velde, E.J. Baerends, *Theor. Chem. Acc.*, **1998**, *99*, 391.
- [29] G. te Velde, F.M. Bickelhaupt, S.A.J. van Gisbergen, G.C. Fonseca, E.J. Baerends, J. G. Snijders, *T. Ziegler, J. Comput. Chem.*, **2001**, *22*, 931.
- [30] ADF2014.01, SCM, Theoretical Chemistry. Vrije University, Amsterdam, the Netherlands, <<http://www.scm.com>>.
- [31] C. Gonzalez, H.B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 2154.
- [32] F.L. Hirshfeld, *Theor. Chem. Acta.*, **1977**, *44*, 129.
- [33] E. Van Lenthe, J.G. Snijders, E.J. Baerends, *J. Chem. Phys.*, 1996, *105*, 6505.
- [34] (a) M.C. Micheline, N. Russo, E. Sicilia, *Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 1095. (b) M.C. Micheline, N. Russo, E. Sicilia, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 4229. (c) G. Mazzone, M.C. Micheline, N. Russo, E. Sicilia, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 2083.
- [35] (a) J.T. Lyon, L. Andrews, P. Malmqvist, B.O. Roos, T. Yang, B.E. Bursten, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 4917. (b) L. Gagliardi, B.O. Roos, P. Malmqvist, J.M. Dyke, *J. Phys. Chem., A*, **2001**, *105*, 10602. (c) A. Montoya, T.N. Truong, A.F. Sarofim, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 6108.
- [36] (a) H.H. Cornehl, C. Heinemann, D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallics* **1995**, *14*, 992. (b) H.H. Cornehl, G. Hornung, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 9960.
- [37] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect.*, **1976**, *32*, 751.

Annexe B-V

Annexe Chapitre V

1. Profils d'énergie potentielle des réactions étudiées :



CHAPITRE VI

**INSERTION DE PETITES MOLECULES CS₂ ET CO₂
DANS LA LIAISON U-S DES COMPLEXES
BISTHIOLATES DE L'URANIUM(IV)**

Chapitre VI : INSERTION DE PETITES MOLECULES CS₂ ET CO₂ DANS LA LIAISON U-S DES COMPLEXES BISTHIOLATES DE L'URANIUM(IV)

I. Introduction

La chimie de coordination des éléments f connaît un développement considérable, jusqu'à atteindre une maturité élevée, mais aussi un degré avancé de complexité. Ceci est dû aux remarquables efforts, importants et soutenus de la communauté scientifique, depuis les années 1970. Ainsi, un nombre croissant de revues est venu enrichir cette chimie, proposant même des sujets de recherche nouveaux, tels que la chimie des composés de l'uranium(V) ou l'activation des petites molécules. Des retombées industrielles et/ou des solutions aux problèmes environnementaux ou médicaux actuels sont attendues, justifiant tous ces travaux pour lesquels des améliorations méthodologiques et techniques ont été apportées.

Les problèmes de l'environnement et des déchets nucléaires de la chimie des actinides constituent actuellement un domaine important de recherches industrielles et académiques. En particulier, l'activation de petites molécules par des complexes d'actinides, notamment de l'uranium, est un créneau intéressant investi ces dernières décennies par les chimistes pour développer une nouvelle chimie, connue sous le nom de "chimie verte" où l'amélioration et la transformation des hydrocarbures, comme alcanes, par les moyens de l'activation de la liaison C–H, la création de nouvelles liaisons ou de la transformation en utilisant le dioxyde de carbone CO₂ [1].

La réactivité d'insertion des liaisons U–E (E= C, F, H, N, O) a été intensivement étudiée, en particulier pour les complexes portant le cycle Cp* et ces dérivés [2], et ceci a engendré une grande variété de complexes d'actinides avec des dispositifs structuraux intéressants, environnements de coordination, et réactivité [3-15]. Ainsi, afin de comprendre les processus des mécanismes impliqués dans ces réactions et le rôle de différents ligands au centre métallique, la réactivité des complexes de l'uranium par CO₂ et CS₂ a été explorée par Ding et collaborateurs [16], qui ont démontré que la fonctionnalisation de CO₂ ou de CS₂, en traitant le complexe de l'uranium (Tp*)₂UCH₂Ph, se fait en deux étapes, l'insertion de ces petites molécules dans la liaison U–C se faisant durant la première étape, suivie par la réorientation du ligand PhCH₂CE₂[–] (E = O, S) pour donner les produits finaux. En outre,

Castro et coll. ont traité la réactivité de l'uranium (III) (MeC₅H₄)₃U [17] avec CS₂, COS, PhN₃ et PhNCO en utilisant la fonctionnelle B3PW91, ils ont pu alors expliquer la différence de réactivité entre le CS₂ et le COS, et entre PhN₃ et PhNCO. Récemment, Cloke et coll. ont étudié expérimentalement l'activation réductive de CO₂ en utilisant le composé de l'U(III) à ligand mixte [U(Cp*)(p-Me₂bp)] [18], montrant une interaction η^6 avec le centre uranium, qui a donné un complexe carbonate dinucléaire de l'uranium {U(Cp*)(p-Me₂bp)}₂(μ - η^1 : η^2 -CO₃).

Au contraire, très peu d'attention a été consacrée aux liaisons M–S; leur découverte, en 1982, dans le site actif de la métalloprotéine [19] avait amplifié la chimie des complexes thiolates et sulfures des métaux de transition, qui ont été appréciés pour leurs utilisations en chimie bioinorganique, dans l'étude des nitrogénases [20], et dans certains processus industriels de désulfuration d'huile [21]. Ces complexes thiolates ont été pratiquement ignorés pendant longtemps, certainement parce que la liaison U–S entre un métal dur et un atome de soufre était réputée pour être instable. Dix ans après, cette affirmation s'est avérée fautive en particulier la synthèse et la caractérisation de quelques composés thiolates d'actinides [U(HBPz₃)₂(SⁱPr)₂] [22], [Th(Cp*)(SⁿPr)₂] [23], [Li(dme)]₄[U(SCH₂CH₂S)₄] [24], [U(MeCp)₃(SⁱPr)], [U(Cp*)(SPh)] et U(Cp*)(μ -SPh)]₂ [25,26], [U(N(SiMe₃)₂)₃(S-2,6-Me₂C₆H₃)] (ce dernier par le groupe de Clark, en 1993) [27]. Ces synthèses prouvent bien que l'uranium montre une affinité forte pour le soufre. Si les études de ces complexes thiolates étaient limitées aux investigations structurales, comme celles rapportés par Ephritikhine et coll. dans les complexes monocyclooctatétrayles et triscyclopentadiényles [U(Cot)(SR)₂] (Cot= η -C₈H₈) [28] et [U-(C₅H₄R')₃(SR)] (R'= H, ^tBu, SiMe₃) [28], la première étude sur le [U(Cp)₃(SⁱPr)] (Cp η -C₅H₅) a montré que le ligand thiolate pouvait subir des réactions de substitution et que les molécules insaturées pourraient être insérées entre la liaison U–S [29]. En particulier, le traitement de [U(Cp)₃(SⁱPr)] avec le dioxyde de carbone mène à la formation de [U(Cp)₃(O₂CSⁱPr)], le premier composé résultant de l'insertion de CO₂ dans la liaison métal-soufre [28], même si ce complexe n'a pu être isolé dans une forme pure, en raison de la réaction de décarboxylation inverse facile. Cependant, concernant l'uranium IV, particulièrement les complexes impliquant la liaison U–S, l'étude théorique de l'insertion de CO₂ et CS₂ dans ces liaisons n'a pas été profondément traitée et le mécanisme de réaction pas encore complètement identifié. Ainsi, avec un but d'examiner de divers aspects de la réactivité des complexes de bithiolates de l'uranium IV, considérés comme modèles en chimie organouranium [30], avec de petites molécules comme CS₂ et CO₂, nous avons trouvé donc

intéressant d'étudier théoriquement le procédé d'insertion de CO_2 et CS_2 entre la liaison U–S de complexes $(Cp^*)_2U(SR)_2$ ($R=Me$, tBu , iPr and tBu).

Donc, dans ce chapitre, une étude DFT relativiste détaillée de la réactivité d'une série de complexes pentaméthylcyclopentadiényles thiolates de l'uranium (IV), à savoir $[U(Cp^*)_2(SR)_2]$ (avec $R= Me$ [1], tBu [2], iPr [3] et Ph [4]) vis-à-vis des petites molécules hétéroallènes est présentée. L'objectif est de mettre en évidence l'insertion de CO_2 (ou CS_2) dans la liaison actinide-soufre; on établira notamment la différence de comportement entre les réactions d'insertion de CS_2 et de CO_2 . En effet, cette insertion de CO_2 dans la liaison U–S des complexes thiolate est plus facile et rapide que celle du CS_2 , en accord avec l'observation expérimentale. En particulier, on déterminera quels sont les facteurs électroniques et stériques des ligands thiolate SR qui gouvernent cette réactivité des complexes bithiolates de l'U(IV). Afin de préciser davantage l'interaction entre le centre métallique et les petites molécules, d'autres caractéristiques principales des structures électroniques et géométriques sont explorées en utilisant des calculs DFT. En particulier les indices de liaisons de Wiberg (WBI) [31] et l'analyse de population naturelle (NPA) [32] seront employés pour caractériser la liaison et la structure électronique des complexes organouranium choisis.

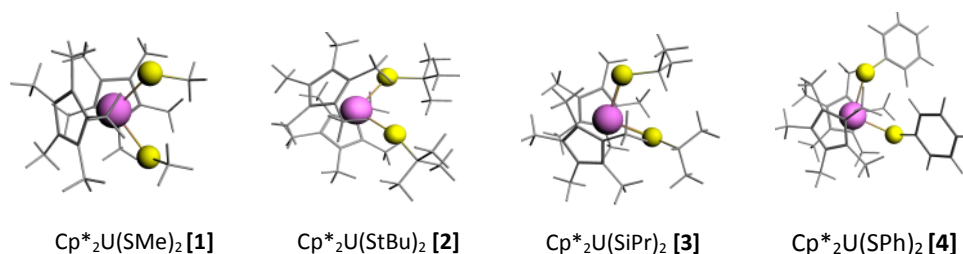


Figure 1: Complexes biscyclopentadiényles thiolates de l'uranium(IV)

II. Etude Structurale

D'abord, toutes les optimisations de géométries des complexes neutres, $[Cp^*_2U(SMe)_2]$ (1), $[Cp^*_2U(S^iPr)_2]$ (2), $[Cp^*_2U(S^tBu)_2]$ (3) et $[Cp^*_2U(SPh)_2]$ (4), ont été effectuées en phase gazeuse, grâce à des calculs effectués avec le logiciel Gaussian09 en appliquant la DFT relativiste, au moyen de la fonctionnelle hybride B3PW91. Afin de traiter le centre actinide d'une manière appropriée et réduire considérablement le coût informatique des calculs, les électrons 4f chimiquement inactifs ont été inclus dans le pseudopotentiel RECP (RECP de Stuttgart-Dresde à cœur large, incluant donc les électrons 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p, 4d et

4f), tandis que les électrons 5f actifs ont été décrits explicitement (via le pseudopotentiel RECP à petit-cœur qui n'inclut pas les électrons 4s, 4p, 4d et 4f).

Pour tous les complexes, nous avons considéré l'état de spin singulet ($5f^0$) et les composés ont été optimisés sans contrainte de symétrie. Enfin, afin de vérifier que les géométries optimisées sont des minimas sur les surfaces d'énergie potentielles et simuler des spectres d'IR, nous avons également effectué des calculs de fréquences de vibration de l'espèce neutre. Ensuite, on a procédé à des calculs 'single-point' en solution, en utilisant les précédentes géométries optimisées, afin d'évaluer les contributions du solvant aux énergies, en employant le modèle de solvation SDM.

Tout d'abord, il est nécessaire d'étudier les structures des composés synthétisés. Dans le Tableau 1, sont donnés les principaux paramètres géométriques, c.-à-d. les distances de liaisons métal-ligand et les angles pour les complexes étudiés, en phase gazeuse et en solution, au niveau de théorie DFT/B3PW91. Notre attention se portera d'abord sur les géométries optimisées en phase gazeuse. Comme attendu, dans toutes les molécules étudiées, le centre de l'uranium est trouvé dans une configuration coudée pseudo-tétraédrique classique.

Tableau 1: Distances (Å) et angles (deg) choisis pour les complexes calculés au niveau DFT/B3PW91 en phase gazeuse. Les valeurs en bleu sont les données expérimentales [17].

Param. Geo.	Complexes				
	(Cp*) ₂ U(SMe) ₂	(Cp*) ₂ U(S ⁱ Pr) ₂	(Cp*) ₂ U(SPh) ₂	(Cp*) ₂ U(S ^t Bu) ₂	
U–S ₁	2.710	2.639	2.712	2.732	2.717
U–S ₂	2.710		2.714	2.732	2.719
U–Ct ₁ *	2.521	2.470	2.532	2.515	2.543
U–Ct ₂ *	2.525		2.531	2.516	2.546
S ₁ –C ₁	1.846	1.810	1.865	1.792	1.884
S ₁ –C ₂	1.846		1.868	1.790	1.884
S ₁ –U–Ct ₁	108.2	108.4	111.6	111.3	106.9
Ct ₁ –U–Ct ₂	135.0	137.6	134.2	134.6	131.0
S ₁ –U–S ₂	98.7	97.2	103.0	103.2	106.9

Ct₁ et Ct₂ sont définis comme les centres des cycles Cp.

Ainsi, les longueurs de liaisons U–S du complexe **1**, de 2.710 Å, calculées au niveau B3PW91, sont légèrement plus grandes que celles de 2.639 Å dans le complexe caractérisé $(Cp^*)_2U(SMe)_2$, conséquence de l'utilisation du pseudopotentiel RECP à large-cœur pour l'uranium. C'est le même constat pour les autres distances U–Ct et U–C. Par exemple, dans la structure de complexe **1**, présentée sur la figure 3, les atomes de carbone du cycle cyclopentadiényle sont coplanaires; la distance U–Ct entre l'atome de l'uranium et le centroïde du Cp^* est de 2.521 Å en moyenne, et est plus longue que la valeur de 2.470 Å déterminée par cristallographie RX. Les géométries moléculaires optimisées des complexes étudiés sont représentées dans la figure 2.

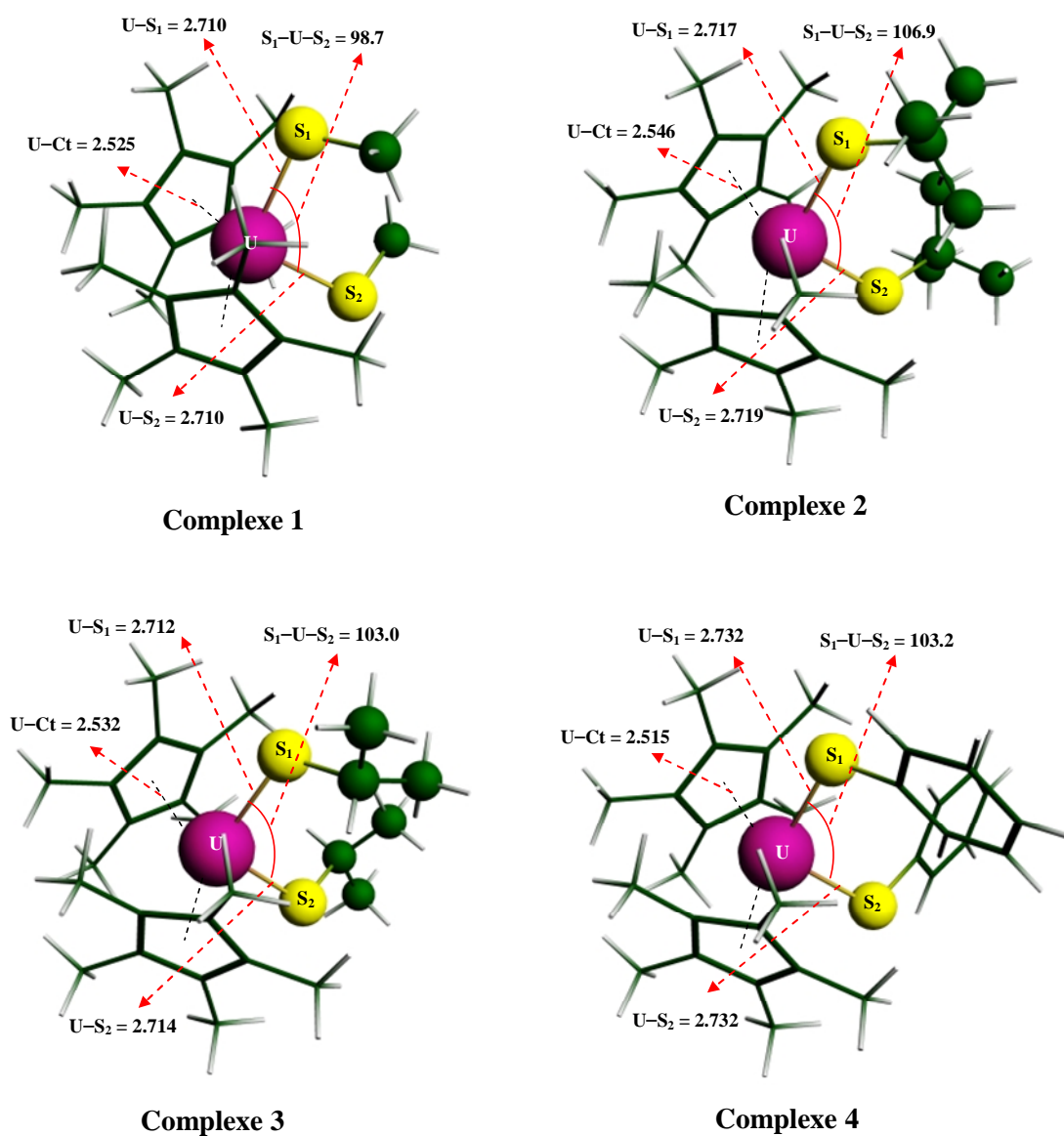


Figure 2: Géométries optimisées calculées au niveau de théorie DFT/B3PW91 des complexes bithiolates $Cp^*_2U(SR)_2$ (molécules isolées).

Par ailleurs, on constate que les angles calculés reproduisent correctement ceux observés dans la structure X; à titre d'exemple, les angles S₁–U–S₂ et Ct₁–U–Ct₂ de 98.7 et 135.0° respectivement, sont très proches des valeurs expérimentales de 97.2 et 137.6°. Enfin, comme on peut voir dans le tableau 1, l'influence des différents solvants sur les paramètres géométriques optimisés est plutôt minime, même si on note que les longueurs de liaisons U–Ct et U–S augmentent légèrement dans le solvant, alors que les autres longueurs de liaison U–C diminuent (moins de 1%).

On considère maintenant les indices de liaisons de Wiberg (WBI) [31], employés avec succès comme outil utile pour l'analyse de la liaison métal-ligands et de la structure électronique des complexes organométalliques. Généralement, les WBI calculés se corrélaient très bien avec les propriétés expérimentales comme les longueurs de liaisons. Dans le tableau 2, sont donnés les indices de liaisons de Wiberg des liaisons U–S et S–C et leurs distances correspondantes, calculées au niveau de théorie DFT/B3PW91, en phase gazeuse.

Tableau 2: Indices de liaisons de Wiberg des liaisons U–S et S–C dans les complexes bisthiolates étudiés.

Complexe	U–S ₁	U–S ₂	S ₁ –C ₁	S ₂ –C ₂
(Cp*) ₂ U(SMe) ₂	0.9032	0.9030	1.0040	1.0046
(Cp*) ₂ U(S ^t Bu) ₂	0.9284	0.9280	0.9388	0.9387
(Cp*) ₂ U(S ⁱ Pr) ₂	0.9154	0.9157	0.9621	0.9632
(Cp*) ₂ U(SPh) ₂	0.8572	0.8558	1.0433	1.0445

Suivant les valeurs de ces WBI, les complexes de l'uranium bisthiolates présentent des liaisons U–S et S–C simples avec des indices de liaisons très proches de 1. Les liaisons U–S, qui sont impliquées dans la réaction d'insertion, présentent des indices de liaison inférieurs à 1, Excepté le cas de (Cp*)₂U(SPh)₂, U–S₁ et U–S₂ présentent des indices similaires. Cette tendance est reflétée par la longueur de liaison où, dans le premier cas, plus la longueur de liaison est grande, plus l'indice de liaison est bas, alors que dans le deuxième cas, ces indices sont identiques.

III. Analyses de populations de Mulliken et naturelles NPA

Les analyses de populations de Mulliken (MPA) et de populations naturelles (NPA) des complexes thiolate de l'uranium(IV) mettent en lumière d'autres aspects de l'interaction métal–ligands. En dépit de ses limitations bien connues, la MPA permet de décrire qualitativement l'évolution des transferts de charge et des interactions de liaison se produisant dans une série de systèmes moléculaires homologues, alors que l'analyse NPA qui s'est avérée un outil utile en chimie inorganique, fournit des charges nettes atomiques plus réalistes. Dans le tableau 3, sont collectées les charges NPA calculées des atomes U, S₁, S₂, C₁ et C₂, ainsi que les charges de Mulliken (en bleu) de l'uranium et des ligands Cp* et SR des composés bithiolates neutres.

Tableau 3: Analyse de Populations Naturelles (NPA) et de Mulliken (MPA) des complexes bithiolates de l'uranium(IV) (calculs scalaires ZORA/B3PW91 en phase gazeuse).

Complexe	U	<S ₁ , S ₂ >	<C ₁ , C ₂ >	<SR>	Cp* ₁	Cp* ₂
1 (Me)	1.893 (1.010)	–0.362	–0.821	–0.34	–0.190	–0.130
2 (tBu)	1.853 (0.990)	–0.369	–0.148	–0.320	–0.173	–0.175
3 (tPr)	1.870 (0.996)	–0.368	–0.354	–0.347	–0.105	–0.198
4 (Ph)	1.899 (0.991)	–0.281	–0.183	–0.367	–0.130	–0.127

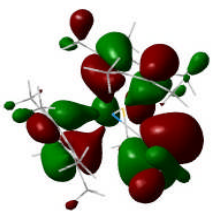
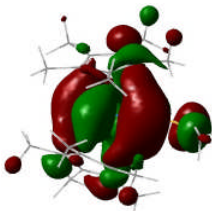
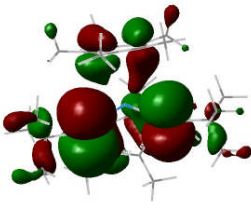
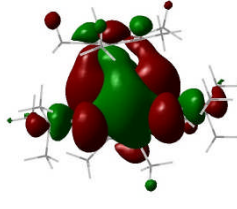
L'analyse de Mulliken indique que les charges nettes du métal sont largement plus petites que son état +4 d'oxydation pour les composés neutres, situation due à la donation ligands–métal, ce dernier effet étant accentué par les charges négatives faibles portées par les ligands Cp* et thiolates SR. L'autre approche quantitative, alternative à l'analyse de populations de Mulliken conventionnelle, à savoir la NPA, rend compte, comme la MPA, de la donation ligands-à-métal qui augmente avec l'état d'oxydation de l'uranium. Ainsi, comme le montre la charge nette du métal central (1.87 en moyenne) est nettement inférieure à la valeur 4 représentant l'état d'oxydation de l'actinide.

IV. Analyse orbitalaire

En raison de l'importance des orbitales moléculaires frontières (OMF) dans la liaison chimique et les réactions chimiques impliquant ces complexes, une analyse des OM a été effectuée notamment sur les deux OM principales, la HOMO (orbitale moléculaire la plus haute occupée) et la LUMO (plus basse vacante) ; à titre d'exemple, celles des complexes $(Cp^*)_2U(SMe)_2$ et $(Cp^*)_2U(S^tBu)_2$ sont représentées dans le tableau 4.

Comme nous le voyons dans ce tableau, la HOMO est composée principalement par les orbitales p des atomes S et C des deux ligands Cp^* avec une contribution du centre métallique encore négligeable, alors que, dans la LUMO, le centre métallique contribue majoritairement avec les orbitales d. Les gaps HOMO-LUMO dans les deux complexes sont relativement élevés et proches l'un de l'autre, 4.1 et 4.0 eV pour $(Cp^*)_2U(SMe)_2$ et $(Cp^*)_2U(S^tBu)_2$ respectivement indiquant une stabilité élevée de ces derniers.

Tableau 4 : Orbitales moléculaires Frontières des complexes $(Cp^*)_2U(SMe)_2$ et $(Cp^*)_2U(S^tBu)_2$

Complexes	HOMO	LUMO
$(Cp^*)_2U(SMe)_2$	 HOMO (-5.451 eV)	 LUMO (-1.352 eV)
$(Cp^*)_2U(S^tBu)_2$	 HOMO (-5.280 eV)	 LUMO (-1.259 eV)

V. Réactivité des complexes $Cp^*_2U(SR)_2$ vis-à-vis des molécules CS_2 et CO_2

V.1. Insertion de petites molécules CO_2 et CS_2 dans les complexes bisthiolates

L'insertion de la molécule CS_2 (ou CO_2) dans les différents complexes bisthiolates de l'uranium (IV) se fait de la même manière. En effet, les calculs 'scan' effectués sur tous les composés en phase gazeuse, montrent l'insertion progressive du CS_2 dans la liaison U–S des complexes de départ. En fin de parcours, l'uranium se trouve ainsi lié aux deux atomes S de la molécule CS_2 . Ceci est illustré à travers l'exemple de la réaction de CS_2 avec le complexe $Cp^*_2U(StBu)_2$ ci-dessous.

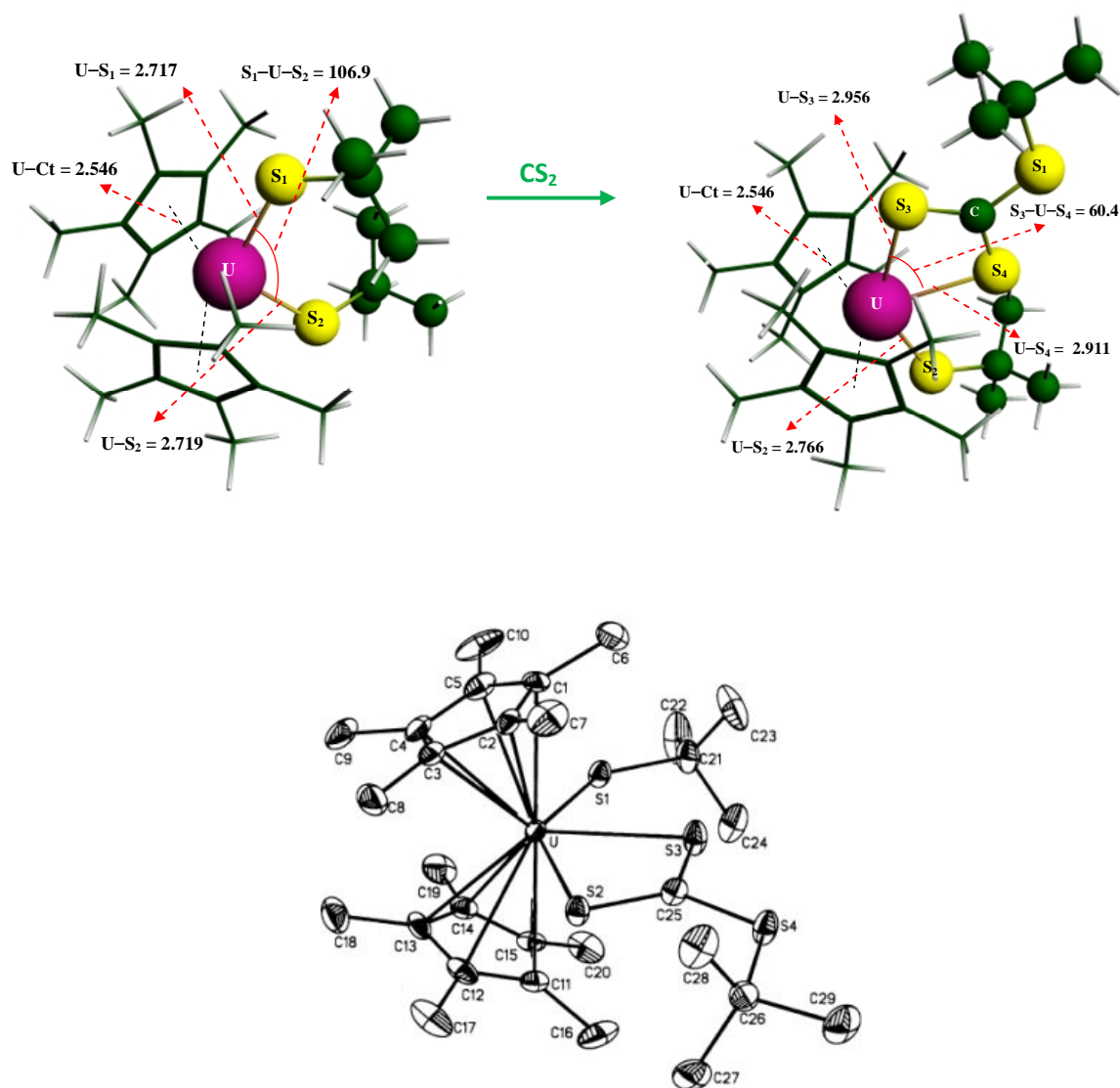


Figure 3 : Exemple de la réaction $Cp^*_2U(StBu)_2 + CS_2 \rightarrow Cp^*_2U(StBu)(S_2CSMe)$ [29]

V.1.1. Etude de la réaction Cp*₂U(SR)₂ + CS₂ (avec R = Me, ^tBu, ⁱPr et Ph)

La réaction d'insertion de la molécule CS₂ dans la liaison U–S du complexe Cp*₂U(SR)₂ avec R = Me, ^tBu, ⁱPr et Ph a été étudiée grâce aux calculs Scan et IRC. Tous les états stationnaires localisés sur la surface d'énergie potentielle ont été optimisés au niveau DFT/B3PW91, et trouvés bien plus stables dans leurs états de spin singulet que triplet. Les énergies d'activation et de réactions pour toutes les réactions étudiées sont données dans le tableau 5. Les profils réactionnels sont tracés uniquement pour deux cas (R= Me et ^tBu), les autres réactions présentant les mêmes mécanismes et PES.

Tableau 5 : Energies d'activation et de réaction calculées au niveau DFT/ B3PW91 des réactions Cp*₂U(SR)₂ + CS₂

ΔH (kcal/mol)	Cp* ₂ U(SMe) ₂ +CS ₂	Cp* ₂ U(S ^t Bu) ₂ +CS ₂	Cp* ₂ U(S ⁱ Pr) ₂ +CS ₂	Cp* ₂ U(SPh) ₂ +CS ₂
E d'activation	23.1	29.9	25.8	28.4
E de réaction	-11.8	-13.4	-13.2	-6.2

De toutes ces réactions, on focalise notre attention sur celle de Cp*₂U(S^tBu)₂ avec CS₂ du fait de la disponibilité de données expérimentales ; en effet, le groupe de M. Ephritikhine [29] a pu caractériser le produit Cp*₂U(S₂CS^tBu)(S^tBu) et une comparaison peut être donc menée avec la structure calculée via la DFT.

Tout d'abord, on donne en figure 4 le profil énergétique de cette réaction CS₂ + Cp*₂U(S^tBu)₂ obtenu au niveau de théorie DFT/B3PW91, en phase gazeuse.

Le premier constat à relever de ce profil réactionnel est tout d'abord la valeur assez élevée de la barrière d'activation (+29.9 kcal/mol), ce qui est caractéristique d'une réaction lente devant être difficile cinétiquement. L'énergie de réaction calculée étant de -13.4 kcal/mol, cette réaction est donc exergonique et favorable thermodynamiquement.

Le mécanisme réactionnel peut être décrit comme suit : la première étape est relative à l'approche de la molécule CS₂ du complexe Cp*₂U(S^tBu)₂ et l'interaction résultante entre CS₂ et la liaison U–S provoque d'abord l'augmentation de sa longueur, puis sa rupture dans un deuxième temps (apport de l'énergie d'activation pour atteindre l'état de transition TS dont la géométrie est donnée en figure 4 avec le profil). La structure du TS montre une distance liaison U–S₁ allongée avec deux liaisons C–S de CS₂ non équivalentes (1,576Å et 1,609Å) et

un angle S_3-C-S_4 de 158.2° . La deuxième étape de la réaction se produit avec l'insertion de la molécule hétéroallène entre les atomes U et S avec la création de deux nouvelles liaisons U–S₃ et U–S₄, conduisant ainsi au produit final de la réaction. On remarque, suite à un calcul IRC, que ce produit est lié directement à l'état de transition (aucun état intermédiaire entre les deux).

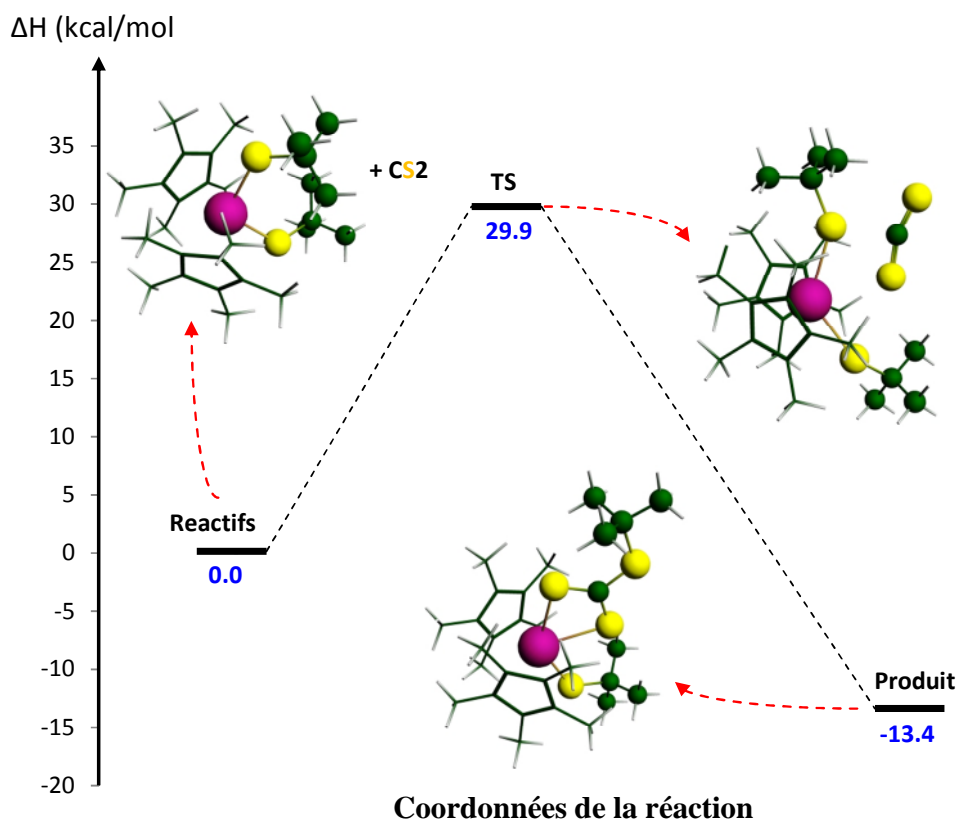


Figure 4 : Profil énergétique de l'insertion de CS_2 dans le complexe $Cp^*_2U(S^tBu)_2$

En comparant la géométrie calculée de ce produit à celle issue de l'expérience, on constate que la distance de liaison calculée U–S₂ est légèrement plus longue que son homologue expérimentale ($2,752 \text{ \AA}$ contre $2,643 (4) \text{ \AA}$) alors que les deux autres distances U–S₃ et U–S₄ égales à U–S₂ ($2,885 (4) \text{ \AA}$) et U–S₃ ($2,821 (5) \text{ \AA}$) respectivement, sont légèrement surestimées par la DFT ($2,971$ et $2,911 \text{ \AA}$ respectivement), du fait de l'utilisation du pseudopotentiel à grand cœur. Il en est de même pour les distances des liaisons C₁–S₁ et C₂–S₂ dont les valeurs identiques de $1,769 \text{ \AA}$ restent néanmoins plus élevées que celles obtenues expérimentalement (liaisons équivalentes C₂₅–S₄ et C₂₁–S₁) égales à $1,70 (4) \text{ \AA}$.

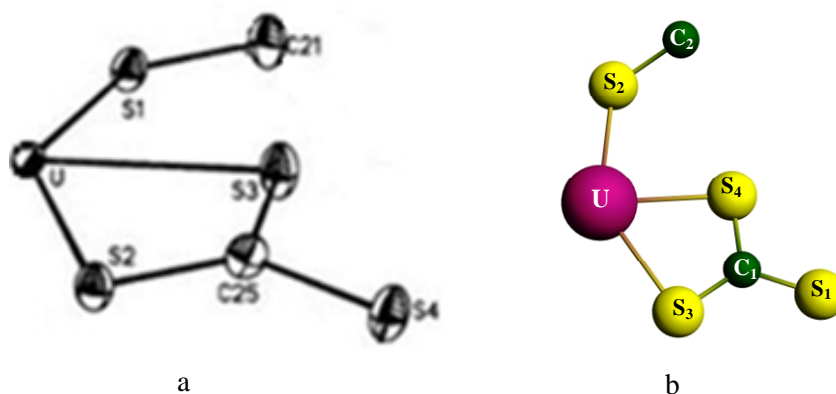


Figure 5 : Fragment du produit expérimental (a) impliqué dans l'insertion du CS_2 et son équivalent modélisé (b)

Un autre profil énergétique, déterminé et donné en figure 6, est celui de l'insertion de la molécule CS_2 dans le complexe $Cp^*_2U(SMe)_2$. Son analyse montre que la barrière d'activation (de 23.1 kcal/mol) est nettement plus basse que celle calculée avec le composé au ligand tBu .

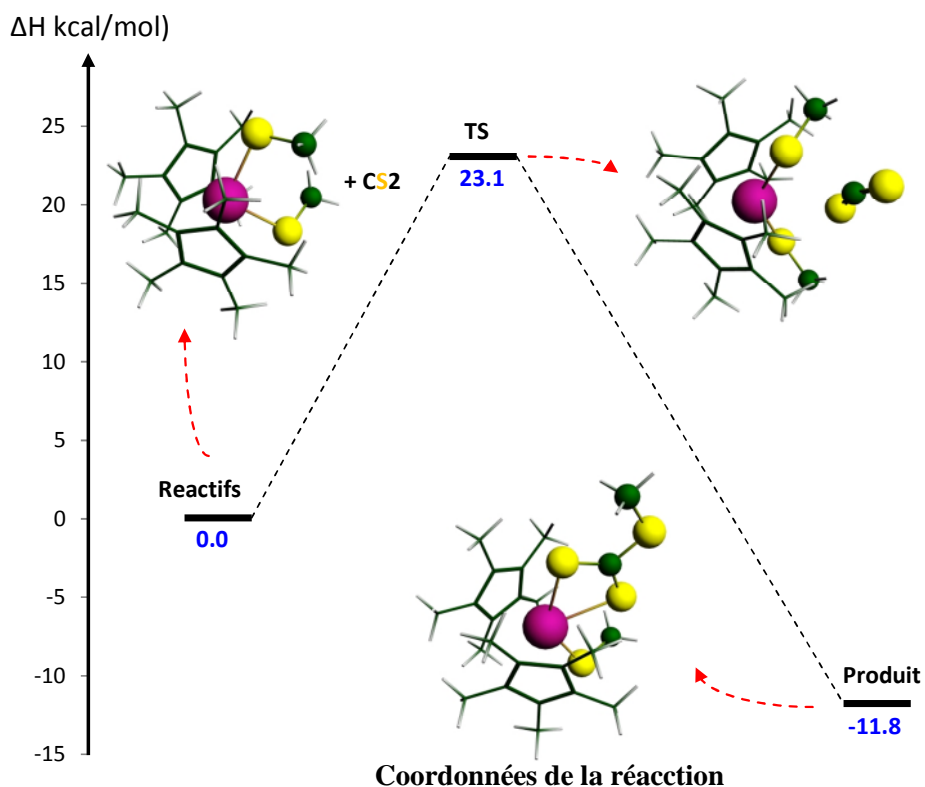


Figure 6 : Profil énergétique de l'insertion de CS_2 dans le complexe $Cp^*_2U(SMe)_2$

Cette réaction devient ainsi tout à fait accessible cinétiquement, comme elle l'est aussi thermodynamiquement puisque elle est exergonique, son énergie de réaction étant de –11.8 kcal/mol. On peut constater également que les structures finales (ou produits de réactions) présentent des paramètres géométriques similaires à ceux de l'insertion du CS₂. Dans le tableau 6, on a consigné les principaux paramètres géométriques relatifs aux produits des réactions présentant toutes un caractère exergonique.

Tableau 6: Distances (Å) et angles (degrés) représentatifs pour les produits de réactions calculés au niveau DFT/B3PW91, en phase gazeuse

Complexe	(1) + CS ₂	(2) + CS ₂	(3) + CS ₂	(4) + CS ₂
U–Ct1	2.534	2.520	2.546	2.532
U–Ct2	2.519	2.531	2.526	2.524
U–S2	2.756	2.772	2.766	2.772
U–S3	2.971	2.971	2.956	2.956
U–S4	2.910	2.911	2.911	2.916
C–S1	1.752	1.769	1.749	1.751
Ct1–U–Ct2	134.2	135.6	132.3	134.5
S3–U–S4	60.7	60.7	60.4	60.6

D'après le tableau 5, les énergies d'activation de la liaison U–S de complexes bithiolates de l'uranium Cp*₂U(SR)₂ par la molécule CS₂ sont classées comme suit : ΔH (^tBu) > ΔH (Ph) > ΔH (ⁱPr) > ΔH (Me). Cet ordre trouve sa justification par la différence des facteurs électroniques (pouvoir électrodonneur) et stériques (encombrement) du ligand R. Le complexe le plus électrodonneur et le plus ramifié (Cp*₂U(StBu)₂ en l'occurrence) nécessite une énergie importante pour lui permettre d'activer la liaison U–S ; il présente donc une barrière d'activation plus élevée que ses autres homologues thiolates, notamment celui le moins encombré, portant le ligand méthyle, comme le montre l'ordre décroissant de leurs barrières d'activation : ^tBu > Ph > ⁱPr > Me.

V.1.2. Etude des réactions Cp*₂U(SR)₂ avec CO₂

De la même manière que pour les réactions entre les composés bithiolates et la molécule CS₂, l'étude de l'insertion du CO₂ dans leur liaison U–S a été effectuée via des calculs LT et IRC qui montrent globalement un processus d'insertion plus aisé et plus rapide, à travers la lecture de leurs valeurs de barrières d'activation et énergies de réaction, qui sont données dans le tableau 7.

Tableau 7 : Barrières d'activation et énergies de réaction calculées au niveau DFT/ B3PW91

ΔG (kcal/mol)	Cp* ₂ U(SMe) ₂ +CO ₂	Cp* ₂ U(S ^t Bu) ₂ +CO ₂	Cp* ₂ U(S ⁱ Pr) ₂ +CO ₂	Cp* ₂ U(SPh) ₂ +CO ₂
E d'activation	12.9	*	20.3	*
E de réaction	-14	-18	-15.6	-9.7

* Calculs en cours

D'après le tableau, toutes les réactions présentent un caractère exergonique et sont donc favorisées thermodynamiquement. L'étude étant toujours en cours, on ne dispose à l'heure actuelle que de deux valeurs de barrières d'activation, celles des réactions Cp*₂U(S^tBu)₂ + CO₂ et Cp*₂U(SPh)₂ + CO₂. On constate dans un premier temps que le complexe portant le ligand Me présente une énergie d'activation plus basse que celle du composé ⁱPr, indiquant ainsi que CO₂ s'insère plus facilement dans Cp*₂U(SMe)₂ que dans Cp*₂U(SⁱPr)₂.

Au niveau structural, le produit de la réaction Cp*₂U(SMe)₂ + CO₂ (tableau 8) est analogue à celui trouvé lors de la réaction avec CS₂, avec deux liaisons C–O équivalentes (1,269 Å et 1,265 Å) et un angle O–C–O de 121.7°, pratiquement identique à celui de la réaction avec CS₂ (121.2°). L'analyse orbitale montre que le principal processus électronique, se produisant dans les deux réactions (aussi bien avec le CS₂ qu'avec le CO₂), est bien un transfert de charges de l'uranium vers la molécule insérée (CS₂ ou CO₂). La formation de ce complexe produit, Cp*₂U(E₂C₂SMe)(SMe) avec E=S ou O, est exergonique (-14 kcal/mol pour CO₂ et -11.2 kcal/mol pour CS₂). Cette différence avec CS₂ (+2.2 kcal/mol) est due au fait que les liaisons C–O de CO₂ sont plus fortes que les liaisons C–S de CS₂ et donc la molécule CO₂ plus stable et plus électro-négative que CS₂, ce qui rend plus favorable un transfert de charge vers CO₂ que vers CS₂ et donc le produit de l'insertion de CO₂ plus stable que CS₂.

Tableau 8 : Paramètres géométriques des produits de la réaction Cp*₂U(SMe)₂ + CO₂

Complexes	(1) + CO ₂	(2) + CO ₂	(3) + CO ₂	(4) + CO ₂
U-Ct ₁	2.523	2.519	2.534	2.523
U-Ct ₂	2.516	2.509	2.518	2.522
U-S ₂	2.724	2.752	2.757	2.725
U-O ₁	2.509	2.517	2.532	2.528
U-O ₂	2.476	2.475	2.458	2.469
C-S ₁	1.781	1.795	1.782	1.781
Ct ₁ -U-Ct ₂	135.3	135.2	132.7	134.9
O ₁ -U-O ₂	52.7	52.6	52.5	52.5

Pour compléter cette analyse, on commentera la réaction $Cp^*_2U(SMe)_2$ avec CO_2 en donnant notamment son profil énergétique (voir plus bas en figure 7). D'après les résultats expérimentaux du groupe de M. Ephritikhine [27], la réaction de CO_2 avec le complexe $Cp^*_2U(StBu)_2$ est beaucoup plus rapide (quelques minutes à $20^\circ C$) par rapport au cas analogue de CS_2 (la réaction d'insertion dure deux jours pour être complète) ; le même constat peut être fait avec les autres complexes (CO_2 réagissant plus rapidement que CS_2). En effet, l'énergie d'activation calculée est de 12.9 kcal/mol alors que l'énergie de réaction est -14 kcal/mol pour CO_2 . Cette réaction est beaucoup plus favorable cinétiquement et thermodynamiquement que celle de CS_2 ; ceci est dû au caractère oxophilique de l'uranium qui favoriserait mieux la coordination de CO_2 relativement à CS_2 .

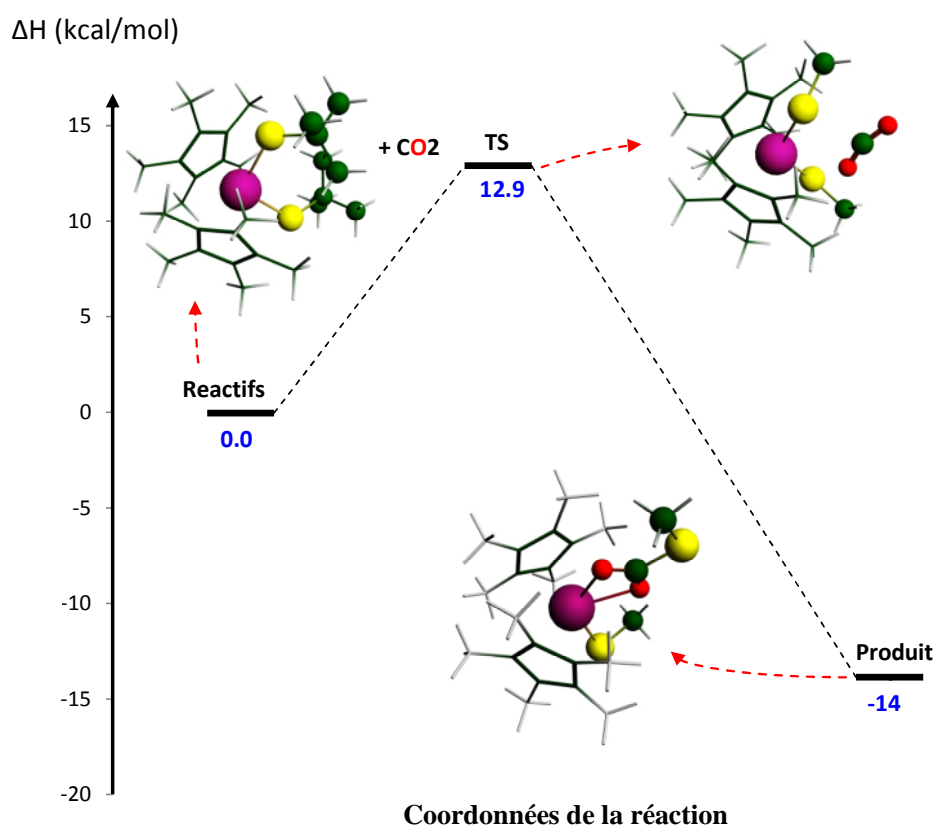


Figure 7: Profil énergétique de l'insertion de CO_2 dans le complexe $Cp^*_2U(SMe)_2$

L'analyse NPA montre que le principal processus électronique est un double transfert de charge de l'uranium vers CO_2 (ou CS_2), comme le montre le tableau 8. Elle donne une charge égale à 1.893, dans le cas du réactif $Cp^*_2U_S(Me)_2$, pour atteindre 2.171 dans le produit, après

l'insertion de la molécule CO₂. A l'opposé, les charges (identiques) O₁ et O₂ de CO₂, égales à -0.519 Å, au début de réaction, passent à -0.743 Å en fin de réaction. L'atome S₁ du groupement SMe cède beaucoup de sa charge négative (près de 0.640, soit de -0.362 à 0.274).

Par contre, dans le cas de la réaction avec la molécule CS₂ (tableau 9), toujours dans le cas de Me, on remarque que la charge de l'uranium diminue du réactif au produit; donc elle accepte des charges négatives ce qui est différent au cas de CO₂, ensuite, les atomes S₃ et S₄ acceptent aussi des charges négatives, les deux atomes C₁ et C₂ ne participent pratiquement pas dans l'interaction, il reste que la charge de l'atome S₁ du groupement SMe qui perd des charges négatives du fait que sa charge augmente de -0.362 jusqu'à 0.430.

Tableau 9 : Analyse NPA des réactions Cp*₂U(SR)₂ + CO₂ et Cp*₂U(SR)₂ + CS₂

(Cp*) ₂ U(SMe) ₂	U	S ₁	C ₁	S ₂	C ₂	C ₃	O ₁	O ₂
Réactifs	1.893	-0.362	-0.821	-0.362	-0.820	1.038	-0.519	-0.519
TS	1.834	-0.297	-0.826	-0.352	-0.821	1.021	-0.578	-0.513
Produits	2.171	0.274	-0.866	-0.377	-0.822	0.626	-0.743	-0.742
(Cp*) ₂ U(SMe) ₂	U	S ₁	C ₁	S ₂	C ₂	C ₃	S ₃	S ₄
Réactifs	1.893	-0.362	-0.821	-0.362	-0.821	-0.464	0.232	0.232
TS	1.701	-0.229	-0.834	-0.359	-0.822	-0.425	0.189	0.247
Produits	1.7436	0.430	-0.882	-0.368	-0.824	-0.604	-0.052	-0.021

VI. Conclusion

Ce travail décrit, de façon détaillée, les propriétés structurales et la réactivité d'une série de complexes bis-pentaméthylcyclopentadiényles thiolates de l'uranium(IV) [U(Cp*)₂(SR)₂] (R=Me (**1**), ^tBu (**2**), ⁱPr (**3**), Ph (**4**)) vis-à-vis des petites molécules hétéroallènes CS₂ et CO₂, en utilisant les calculs relativistes DFT/B3PW91. Les géométries optimisées des réactifs sont trouvées en bon accord avec les structures disponibles, caractérisées par RX (cas du composé **1**). Les structures des adduits, des états de transition et des produits ont été localisées sur la SEP (surface d'énergie potentielle) et confirmées par des calculs IRC. Un résultat important de ces calculs est que la réactivité des complexes [U(Cp*)₂(SR)₂] est influencée par les facteurs stériques et électroniques des ligands R, qui jouent donc un rôle significatif dans ces réactions d'insertion; ainsi, ces dernières semblent plus difficiles à effectuer pour les

complexes ayant un grand encombrement stérique et un pouvoir plus électrodonneur (cas du composé portant les ligands ^tBu) ; en effet, ce complexe présente la barrière d'activation la plus élevée). Par ailleurs, excepté **3**, tous les autres complexes thiolates favorisent la réduction spontanée de dioxyde de carbone pour donner l'insertion des complexes carbonates dérivés. Finalement, les barrières d'activation calculées de ces réactions montrent également que l'insertion de CO₂ dans la liaison U–S des complexes bithiolates est plus facile et plus rapide que celle de CS₂, en accord avec l'observation expérimentale. Cette réactivité distincte du dioxyde de carbone CO₂ et du disulfure de carbone CS₂ est expliquée par le caractère très oxophilique de l'uranium, ce qui favoriserait la coordination initiale de CO₂ dans le métal central, avant la migration du groupe SR.

Bibliographie

- [1] J. A. Labinger, J.E. Bercaw, *Nature*, **2002**, 417, 507.
- [2] (a) P.J. Fagan, J.M. Manriquez, E.A. Maatta, A.M. Seyam, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 6650. (b) J.M. Manriquez, P.J. Fagan, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, **1978**, 3939. (c) K.G. Moloy, , T.J. Marks, *Inorg. Chim. Acta* , **1985**, 110, 127.
- [3] a) W.J.Evans, C. A. Seibel, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 770. (b) W. J. Evans, J. M. Perotti, J. C. Brady, J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 5204.
- [4] O. P. Lam, F. W. Heinemann, K. Meyer, *Angew. Chem*, **2011**, 123, , 6088; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 5965.
- [5] A. Dormond, A.A. Elbouadili, C. Moise, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, **1984**, 749.
- [6] (a) W.J. Evans, J.R. Walensky, J.W. Ziller, A.L. Rheingold, *Organometallics*, **2009**, 28, 3350. (b) W.J. Evans, N.A. Siladke, J.W. Ziller, *Chem. Eur. J* , **2010**, 796.
- [7] (a) K.C. Jantunen, C.J. Burns, I. Castro-Rodriguez, R.E. Da Re, J.T. Golden, D.E. Morris, B.L. Scott, F.L. Taw, J.L. Kiplinger, *Organometallics*, **2004**, 23, 4682. (b) J.A. Pool, B.L. Scott, J.L. Kiplinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 1338.
- [8] a) J.G. Brennan, R.A. Andersen, A. Zalkin, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 1756. (b) I. Castro-Rodriguez, H. Nakai, L.N. Zakharov, A.L. Rheingold, K. Meyer, *Science*, **2004**, 305, 1757. (c) J. G. Brennan, R.A. Andersen, A. Zalkin, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 1761.
- [9] (a) J.C. Berthet, J.F. Le Maréchal, M. Nierlich, M. Lance, J. Vigner, M. Ephritikhine, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 408, 335. (b) I. Castro-Rodriguez, K. J. Meyer, *Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 11242.
- [10] S.M. Mansell, N. Kaltsoyannis, P.L. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 9036.
- [11] (a) O.T. Summerscales, F.G.N. Cloke, P. B. Hitchcock, J. C. Green, N. Hazari, *Science*, **2006**, 311, 829. (b) O. T. Summerscales, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, J. C. Green, N. Hazari, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 9502. (c) P. L. Arnold, Z. B. Turner, R. M. Bellabarda, R. P. Tooze, *Chem. Sci.*, **2011**, 2, 77. (d) B. M. Gardner, J. C. Stewart, A. L. Davis, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2012**, 109, 9265. (e) A. S. Frey, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, I. J. Day, J. C. Green, G. Aitken, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 13816. (f) G. J. Brennan, R. A. Andersen, J. L. Robbins, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 335.

- [12] (a) P. Russel, P. J. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 1070. (b) F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 9352. (c) S. M. Mansell, N. Kaltsoyannis, P. L. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 9036.
- [13] N. Tsoureas, O.T. Summerscales, F.G.N. Cloke, S.M. Roe, *Organometallics*, **32**, **2013**, 1353.
- [14] (a) V. Mougel, C. Camp, J. Pécaut, C. Copéret, L. Maron, C. E. Kefalidis, M. Mazzanti, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **51**, **2012**, 12280–12284. (b) O. Cooper, C. Camp, J. Pécaut, C. E. Kefalidis, L. Maron, S. Gambarelli, M. Mazzanti, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 6716.
- [15] O.T. Summerscales, A.S. Frey, F.G.N. Cloke, P.B. Hitchcock, *Chem. Commun.*, **2009**, 198.
- [16] W. Ding, W. Fang, Z. Chai, D. J. Wang, *Chem. Theory Comput.*, **2012**, *8*, 3605.
- [17] L. Castro, L. Maron, *Chem.–Eur. J.* **2012**, *18*, 6610.
- [18] C. J. Inman, A.S.P. Frey, A.F.R. Kilpatrick, F.G.N. Cloke, S.M. Roe, *Organomet.* **2017** DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00263.
- [19] J. M. Berg, R.H. Holm, *Metal ion in Biology*; **1982**, vol 4, Interscience, New York.
- [20] D. Coucouvanis, *Ace Chem. Res.*, **1991**, *24*, 1
- [21] B. C. Wiegand, C. M. Friend, *Chem. Rev.*, **1992**, *92*, 491.
- [22] I. Santos, N. Marques, A. Pires de Matos, *Inorg. Chim. Acta*, **1987**, *139*, 89.
- [23] Z. Lin, C. P. Brock, T. J. Marks, *Inorg. Chim. Acta*, **1988**, *141*, 145.
- [24] K. Tatsumi, I. Matsubara, Y. Inoue, A. Nakamura, R. E. Cramer, G. J. Tagoshi, J. A. Golen, J. W. Gilje, *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 4928.
- [25] S. D. Stults, R. A. Andersen, A. Zalkin, *Organometallics*, **1990**, *9*, 1623.
- [26] A. Domingos, A. Pires de Matos, I. Santos, *Polyhedron*, **1992**, *11*, 1601.
- [27] D. L. Clark, M. M. Miller, J. G. Watkin, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 772.
- [28] (a) P.C. Leverd, T. Arliguie, M. Lance, M. Nierlich, J. Vigner, M. Ephritikhine, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 501. (b) P.C. Leverd, M. Ephritikhine, M. Lance, J. Vigner, M. Nierlich, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *507*, 229.
- [29] (a) C. Lescop, T. Arliguie, M. Lance, M. Nierlich, M. Ephritikhine, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *580*, 137. (b) P.C. Leverd, M. Lance, M. Nierlich, J. Vigner, M. Ephritikhine, *J. Chem.Soc. Dalton Trans.*, **1995**, 237.
- [30] F.T. Edelman, G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, vol. 4, Pergamon, Oxford, **1995**, p. 11.
- [31] K.B. Wiberg, *Tetrahedron*, **1968**, *24*, 1083.

- [32] A. E. Reed,; R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.*, **1985**, 83, 735.
- [33] Gaussian09, Revision A.02, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, N.V. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Rega, N. Cossi, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C.W. Pomelli, J. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian, Inc. Wallingford CT, **2009**.
- [34] (a) R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, 23, 1833. (b) Mulliken, R.S.; Ermler, W.C. *Diatomic Molecules: Results of Ab Initio Calculations* (Academic, New York, **1977**), 33.
- [35] L.P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, 59, 96.
- [36] M.J. Taylor, E.J. Coakley, M.P. Cles, H. Cox, J.R. Fulton, *Organometallics*, **2015**, 34 (11), 2515.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ces travaux de recherche, s'inscrivant dans le cadre de la thèse de doctorat et effectués au laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ-UMMTO), portent sur l'étude quantique de la structure électronique et de la réactivité de complexes organométalliques d'actinides, principalement de l'uranium. Les propriétés structurales, électroniques et le comportement redox de deux séries de complexes halogénures $\text{Cp}^*_2\text{U}(=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)\text{X}$ (avec $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ et I) et monocyclooctatétraène et amidure de l'uranium (V) et (VI) ont été explorées par le biais de la DFT relativiste dans son approximation régulière d'ordre zéro (DFT/ZORA/BP86). Un bon accord entre les géométries optimisées et les structures X disponibles a été obtenu, alors que les différentes analyses effectuées précisent les modes de liaison métal-ligand et le rôle des orbitales 5f dans les liaisons chimiques.

La technique quantique utilisée, avérée fiable et efficace pour traiter ce type de complexes, a été appliquée au comportement redox de ces espèces actinides, propriété très importante pour les expérimentateurs, notamment ceux confrontés au problème du retraitement des déchets radioactifs. L'énergie d'ionisation (IE) et l'affinité électronique de deux séries citées plus haut et du complexe bifluoré $\text{Cp}^*_2\text{UF}_2\text{NC}_5\text{H}_5$ ont ainsi pu être déterminées théoriquement, montrant ainsi une variété de ligands constituant la sphère de coordination de l'uranium permettant d'explorer un vaste domaine de ces propriétés importantes de ces systèmes moléculaires. Leur confrontation aux données expérimentales, disponibles sous forme de potentiels redox électrochimiques, a révélé de très bonnes corrélations linéaires, aussi bien en oxydation qu'en réduction. L'influence de la nature des différents ligands entourant le métal central, particulièrement leur pouvoir électrodonneur, sur l'affinité électronique et l'énergie d'ionisation a été démontrée, alors que la prise en compte des effets du couplage spin-orbite et du solvant est nécessaire pour atteindre ce bon accord théorie-expérience. Parfois, comme pour le cas des EAs des complexes mono-cot, une base d'orbitales plus étendue (QZ4P) est exigée.

Les différentes analyses effectuées (analyse des diagrammes d'orbitales moléculaires frontières, analyse des populations de Mulliken (MPA), analyse des charges de Hirshfeld (HA) ont permis, d'une part, de confirmer le rôle important des orbitales 5f de l'uranium dans la stabilité des complexes et dans le renforcement de la covalence uranium-ligands et, d'autre part de révéler, entre autres, des charges métalliques U^q calculées très inférieures à celles de

leurs états d'oxydation formels, montrant ainsi l'effet de donation Ligands $\rightarrow U^{+q}$ dans les complexes étudiés. Enfin, l'analyse des ordres de liaisons de Nalewajski-Mrozek a montré que le processus d'oxydation induit une augmentation des ordres NMBO calculés, lors du passage de l'espèce neutre vers l'espèce cationique, en corrélation avec le raccourcissement des distances métal-ligands constaté dans les géométries moléculaires optimisées. Le phénomène inverse est observé lors de la réduction. On a établi un classement des ligands entourant le centre métallique en fonction de leur capacité à subir un processus redox mesurée par l'IE et l'EA; à titre d'exemple, la variation des IEs pour les composés halogénures $Cp^*_2U(=N-2,6-^iPr_2-C_6H_3)X$ est donnée suivant l'ordre décroissant: $I < Br < Cl < F$, en accord avec le pouvoir électrodonneur de l'élément halogène X.

Dans la deuxième partie de ce travail de thèse, notre attention s'est focalisée sur une notion très mal connue des complexes d'actinides : leur réactivité. Tout d'abord, l'étude détaillée des réactions $An^+ + CH_3F$ menée sur une série de monocations actinides ($An = Ac, Th, Pa, U, Pu, Np$ et Am) a permis de mettre en évidence la capacité de ces ions à activer la liaison forte C-F de l'hydrocarbure fluoré, Th^+ se révélant le plus réactif. Dans ce travail, la localisation de tous les états impliqués dans ces réactions a été possible grâce aux calculs DFT (LT et IRC), et des mécanismes réactionnels ont été proposés et justifiés. Ensuite, une étude a été effectuée sur l'insertion (mono et double) des petites molécules CO_2 et CS_2 dans les liaisons U-S de complexes bithiolates de l'uranium(IV) de type $Cp^*_2U(SR)_2$ avec $R = Me, ^iPr, Ph$ et tBu . Le mécanisme réactionnel de cette insertion a été identifié et les profils énergétiques déterminés. Les analyses effectuées, à savoir les WBI (ou Indices de liaison de Wiberg), la MPA (ou Populations de Mulliken) et la NPA ou Analyse de populations naturelles), ont permis de rendre compte de la nature des liaisons métal-ligands et sur les transferts de charge se produisant dans ces systèmes moléculaires. Par ailleurs, les barrières d'activation calculées ont montré que l'insertion du CO_2 est plus aisée et plus rapide que celle du CS_2 , confirmant ainsi l'observation expérimentale. Cette différence de réactivité a été expliquée par le caractère très oxophilique de l'uranium qui favoriserait la coordination initiale de CO_2 sur le centre métallique, avant la migration sur le groupe SR.

Une perspective intéressante et peut-être indispensable serait d'étendre la méthode théorique utilisée dans ce travail à des composés d'actinides autres que ceux de l'uranium, intensément étudié ces dernières années, du fait de sa faible radioactivité et de sa relative abondance dans la croûte terrestre. Ainsi, la structure électronique et la réactivité des complexes organométalliques de thorium, utilisés expérimentalement pour des réactions

stœchiométriques et catalytiques, pourraient être analysées. De même, des travaux sur la réactivité de composés de plutonium, de neptunium, ou des actinides mineurs, pour lesquels les expériences sont rares en raison de la radioactivité importante de ces métaux, pourraient également être lancés à court terme.

Octobre 2017

Etude DFT relativiste de la structure électronique et de la réactivité des complexes organométalliques d'actinides

Le but principal de cette étude est d'explorer, d'une part, les propriétés structurales, électroniques et le comportement redox de deux séries de complexes halogénures et monocyclooctatétraènes de l'uranium, et d'autre part de donner un aperçu détaillé sur la réactivité d'une famille de monocations actinides vis-à-vis de l'hydrocarbure fluoré CH_3F et de mettre en évidence l'insertion de petites molécules (CO_2 et CS_2) dans les liaisons U-S des complexes bithiolates de l'uranium(IV) de type $\text{Cp}^*_2\text{U}(\text{SR})_2$. Dans les processus redox, l'influence du pouvoir électrodonneur des ligands entourant le métal central et le rôle des électrons 5f sur l'évolution de l'affinité électronique EA et de l'énergie d'ionisation IE ont été révélés. En réactivité, l'étude des réactions $\text{An}^+ + \text{CH}_3\text{F}$ a montré la capacité des monocations actinides An^+ (particulièrement Th^+) à activer la liaison forte C-F de CH_3F , tandis que les calculs DFT ont confirmé l'observation expérimentale de l'insertion du dioxyde de carbone et du disulfure de carbone dans les liaisons U-S des composés bithiolates.

Toutes ces études confirment ainsi la fiabilité de la méthode quantique utilisée et la bonne complémentarité théorie-expérience, en décrivant comment les calculs DFT et l'électrochimie expérimentale peuvent être couplées pour relier la structure électronique de ces espèces uranium à des données électrochimiques observables.

Relativistic DFT study of the electronic structure and the reactivity of the organometallic actinide complexes

The principal aim of this study is to explore, on the one hand, the structural and electronic properties, and the redox behavior of two series of halide and monocyclooctatetraene uranium complexes, and on the other hand to give a detailed outline of the reactivity of a family of actinide monocations towards the fluorinated hydrocarbon CH_3F and to highlight the insertion of small molecules (CO_2 and CS_2) in the U-S bonds of the bithiolate uranium(IV) complexes $\text{Cp}^*_2\text{U}(\text{SR})_2$. In the redox processes, the influence of the electron-donating ability of the ligands surrounding the central metal and the role of the 5f electrons on the evolution of the electron affinity EA and the ionization energy IE was revealed. In reactivity, the study of the $\text{An}^+ + \text{CH}_3\text{F}$ reactions showed the ability of the actinide monocations An^+ (particularly Th^+) to activate the strong C-F bond of CH_3F , while DFT computations confirmed the experimental observation of the carbon dioxide and carbon disulphide insertion in the U-S bonds of the bithiolate compounds.

All these studies confirm thus the reliability of the used quantum method and the good complementarity between theory and experiment, while describing how DFT computations and experimental electrochemistry can be coupled to relate the electronic structure of these uranium species to observable electrochemical data.