

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

THESE

Présentée devant :

**L'UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI DE
CONSTANTINE**



FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du Diplôme de

Doctorat en Sciences

Option : Chimie Théorique

Par :

ZAITER Abdellah

THEME

**Étude théorique en méthode DFT relativiste de complexes
organométalliques analogues de lanthanides et d'actinides. Mode de
coordination métal-ligand et rôle des orbitales f**

Soutenue le 19/04/2015 devant la commission d'Examen :

Président :

Rouag Djamil, Professeur

Université Constantine 1

Examineurs :

Djamel-Eddine Khatmi, Professeur

Université du 08 Mai 1945 Guelma

Bachir Zouchoune, Professeur

Université d'Oum El Bouaghi

Salima Boughdiri, Maître de Conférences

Université d'El Manar de Tunis

Directeur de thèse : Lotfi Belkhiri, Professeur

Université de Constantine 1

Co-directeur de thèse : Abdou Boucekkine, Professeur

Université de Rennes1 (France)

Année 2015

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à mes parents pour leurs sacrifices et leur patience.

Je dédie également mon travail à mon épouse pour son dévouement et

à mon trésors Sidahmed (SIDOU) .

A mes très chers frères et sœurs

A tous mes collègues de l'Unité de recherche CHERM'S et mes collègues de l'Université de SKIKDA .

Remerciements

Ce travail de recherches en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat en chimie option théorique a été effectué au sein du groupe de Chimie Théorique et Modélisation de l'Unité de Recherche Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (URCHEMS), sous la codirection du professeur Belkhiri Lotfi de l'Université Constantine 1 et du professeur Boucekkine Abdou de l'université de Rennes 1.

Je tiens à les remercier pour avoir accepté de diriger ma thèse de Doctorat, pour leur patience et leurs conseils précieux, pour leur rigueur scientifique, leur disponibilité et leur soutien dont j'ai constamment bénéficié jusqu'à la rédaction de cette thèse.

J'exprime également mes sincères remerciements à Monsieur Rouag Djemil, Professeur à l'Université de Constantine 1, de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de Doctorat et de s'être intéressé à ce travail en apportant ses critiques.

Je suis également très reconnaissant à Monsieur Khatmi Djamel-Eddine, Professeur à l'Université de Guelma et Directeur du laboratoire de chimie computationnelle et nanomatériaux, de s'être intéressé à ce travail et d'avoir bien voulu accepter de le juger.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Zouchoune Bachir, Professeur à l'université d'Oum El Bouaghi et responsable du groupe de chimie théorique de l'URCHEMS, pour avoir bien voulu juger ce travail.

Mes vis remerciements s'adressent également à Madame Boughdiri Salima, Maitre de Conférences à la faculté des sciences de l'université El Manar de Tunis, de s'être déplacée malgré ses charges et a bien voulu accepter de juger cette thèse.

Je tiens aussi à remercier les membres du groupe de chimie théorique inorganique CTI de l'institut des sciences chimiques de Rennes (UMR 6226 CNRS-Université de Rennes 1) et en particulier le Professeur Jean-Yves Saillard et le Docteur Jean-François Halet Directeur de Recherches au CNRS, pour leur accueil et conseils durant mes stages de courte durée à Rennes ainsi que pour les cours de chimie théorique qu'ils m'ont prodigués.

Je me dois également de remercier Monsieur Gilles Frapper, Maitre de Conférences à l'université de Poitiers (France), pour m'avoir accueilli durant mon stage, pour toute la discussion scientifique et de m'avoir initié aux calculs de chimie théorique de l'état solide.

Je ne peux oublier de remercier également, tout mes collègues et amis du groupe de chimie théorique de l'URCHEMS et de l'université de Skikda, pour leurs encouragements et pour les moments de détente partagés ensemble pendant ces dernières années.

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS

ABBREVIATION 01

INTRODUCTION GENERALE. 02

Chapitre I : Aperçu sur la chimie organométallique des lanthanides et actinides

I. Rappels de chimie de coordination des éléments f. 05

I.1. Introduction. 05

I.2. Propriétés physico-chimiques des éléments f 06

I.2.a. Configuration électronique. 06

I.2.b. Degré d'oxydation usuelle 07

I.2.c. Les orbitales 5f. 08

I.3. Les ions trivalents $\text{Ln}^{3+}/\text{An}^{3+}$ 10

I.3.a. Le nombre de coordination. 10

I.3.b. Le rayon ionique et états de spin 10

I.4. La différenciation Lanthanides/Actinides $\text{Ln}^{3+}/\text{An}^{3+}$. 12

I.4.a. Introduction. 12

I.4.b. La séparation $\text{Ln}^{3+}/\text{An}^{3+}$ et la problématique des déchets nucléaires 12

I.4.c. Principe HSAB. 14

I.4.d. Les différents types de ligands sélectifs 15

I.4.d.1. Les ligands azotés ou polyazines 15

I.4.d.2. Les ligands bi-topiques oxygène-azote (N, O) 17

I.5. Propriétés électrochimiques des composés d'actinides 17

I.5.a. Voltamétrie cyclique 18

I.5.b. Aspects expérimentaux 18

Références. 20

Chapitre II. Aspect théorique et méthodologique

II.1. Introduction. 22

II.2. La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) 22

II.2.1. Principes de la théorie DFT : théorèmes de Kohn Hohenberg. 22

II.2.1.a. Premier Théorème de Hohenberg et Kohn (HK1). 23

<i>II.2.1.b. Deuxième théorème (HK2)</i>	23
<i>II.2.1.c. Les équations de Kohn et Sham.</i>	24
<i>II.2.1.d. Principale difficulté : l'expression de l'énergie d'échange-corrélation E_{xc}</i>	25
<i>II.2.2. Fonctionnelles d'échange et de corrélation</i>	25
<i>II.2.2.a. L'approximation de la Densité Locale (LDA)</i>	25
<i>II.2.2.b. L'approximation du gradient généralisé de la densité $\nabla \rho(r)$</i>	26
<i>II.2.2.c. Fonctionnelles hybrides</i>	28
<i>II.4. Succès et limites de la DFT</i>	28
<i>II.5. Introduction à la Théorie de la Fonctionnelle de Densité Relativiste</i>	30
<i>II.5.1. Aperçu sur la chimie quantique relativiste</i>	30
<i>II.5.2. Méthodes de calculs relativistes</i>	31
<i>II.5.3. Présentation de la méthode relativiste scalaire DFT/ZORA</i>	32
<i>II.6. Présentation du programme ADF</i>	33
Références	34

**Chapitre III : Etude DFT relativiste de la sélectivité de ligands azines dans la
différentiation Ln(III)/An(III). Cas des complexes MX_3L**

($M^{3+} = Ce, Nd, Eu, U, Am, Cm$; $X = TMSCp^-, NO_3^-$; $L = Me_2pz, BPPR$)

<i>III.1. Introduction</i>	36
<i>III.2. Aspects méthodologiques et détails de calcul</i>	38
<i>III.3. Etude des complexes métallocènes $M(TMScp)_3(Me_2pz)$ ($M^{3+} = Ce, Nd, Eu,$ U, Am, Cm).</i>	41
<i>III.3.a. Etude structurale et optimisation des géométries</i>	41
<i>III.3.b. Etude de la structure électronique</i>	42
<i>III.3.c. Analyse des indices de liaisons</i>	44
<i>III.3.d. Analyse orbitalaire</i>	45
<i>III.4. Etude des complexes bipyrazolate $M(NO_3)_3(BPPR)$ ($M^{3+} = Ce, Nd, Eu,$ U, Am, Cm ; $BPP = 2,6$-Bis (5-(2,2-diméthyl)-1H-Pyrazol – 3-yl)Pyridine}</i>	47
<i>III.4.a. Etude structurale et géométries optimisées</i>	48
<i>III.4.b. Analyse Mulliken MPA et naturelle NPA de la structure électronique</i>	50
<i>III.4.c. Analyse des indices de liaisons</i>	51
<i>III.4.d. Analyse orbitalaire</i>	53

III.4.d.1. Diagramme des OM des ligands libres C ₃ BPP et BPPH	53
III.4.d.2. Diagramme des OM des complexes M(C5-BPP)(NO ₃) ₃	54
III.5. Analyse énergétique des liaisons métal-ligand	57
III.5.a. Energies de liaisons M–Me ₂ pz	58
III.5.b. Energies de liaisons M-(C5-BPP)	59
IV. Conclusions	62
Références	62

Chapitre IV :

Etude DFT des propriétés redox de complexes biscyclopentadiényles d'uranium

1. Introduction	67
2. Aperçu théorique sur les études du comportement redox de complexes d'uranium : apport de la méthode DFT : ZORA/BP86/COSMO+SO	69
3. Cas des complexes Cp* ₂ U[-N=C(CH ₃)(R)] ₂ à ligand kétimide π donneur	70
3.1. Le ligand kétimide	70
3.2. Optimisation des géométries moléculaires des complexes Cp* ₂ U[-N=C(CH ₃)(R)] ₂	72
3.2.a. Phase gazeuse (molécules isolées)	72
3.2.b. Phase solvatée (COSMO-THF)	74
4. Propriétés redox des complexes Cp* ₂ U[-N=C(CH ₃)(R)] ₂	77
4.1. Analyse énergétique et calcul des TBE(eV)	77
4.2. Calcul des Affinités Electroniques AE(eV)	78
4.3. Analyse de la structure électronique	82
4.3.a. Analyse orbitalaire	82
4.3.b. Analyse de population de Mulliken et des indices de liaison	87
5. Cas des complexes Cp* ₂ UL ₁ L ₂ à ligands σ donneurs.	89
5.1. Optimisation des géométries moléculaires et analyse structurale	89
5.2. Analyse énergétique et calcul des TBE (eV)	92
5.3. Calcul de l'Affinités Electroniques AE(eV)	93
5.4. Analyse orbitalaire	95
6. Détails et technique de calcul ZORA/BP86/COSMO+SO	97
7. Conclusion	98

Références	99
Conclusion Générale et Perspectives	103
ANNEXE	106
Chapitre 3	
Figures SI-1, SI-2 : Diagrammes des OM	
Chapitre 4	108
Tableaux SI-3, Figure SI-4, et SI-5, Tableau SI-6-8	
Copie de publication :	
A. Zaiter, A. Boudersa, Y. Bouzidi, S. Meskaldji, L. Belkhiri, A. Boucekkine, M. Ephritikhine.	
“Selectivity of Azine Ligands Toward Lanthanide(III)/Actinide(III) Differentiation: A Relativistic DFT Based Rationalization”	
<i>Inorg. Chem</i> 2014 , 53, 4687–4697. http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ic500361b	

ABBREVIATIONS

DFT : Density Functional Theory (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité)

KS : Kohn-Sham

ZORA : Zeroth Order of Regular Approximation.

B3LYP : Becke-3, Lee, Yang, Parr Functional

BP86 : Becke and Perdew (1986) Exchange Functional

BSSE : Basis Set Superposition Error

COSMO : Conductor like Screening Model

RECP : Relativistic Effective Core Potential

EA : Electron Affinity

HF : Hartree-Fock

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital

GGA : Generalized Gradient Approximation

GTO : Gaussian Type Orbital

LCAO : Linear Combination of Atomic Orbitals

LDA : Local Density Approximation

LSDA : Local Spin Density Approximation

LYP : Lee, Yang, Parr Correlation Functional

SOMO :Singly Occupied Molecular Orbital

LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital

SANEX : Selective ActiNide EXtraction

DIAMEX : DIAMides EXtraction.

PUREX : Plutonium and Uranium Refining eXtraction.

CN : Coordination Number

HSAB : Hard and Soft Acids and Bases

SO : Spin-Orbit.

X-ray : RX

MOX : Mixed OXides.

bipy : bipyridine.

terpy: terpyridine.

BTP : 2,6-bis-(1, 2,4-triazin-3-yl)-pyridine

INTRODUCTION GENERALE

La chimie des éléments f, de lanthanides (Ln) et d'actinides (An), fait l'objet d'études intenses depuis ces deux dernières décennies sur le plan expérimental et théorique, en raison du besoin de trouver de nouvelles voies pour l'élaboration de composés et matériaux moléculaires nouveaux ayant des propriétés physicochimiques (catalyse, électrochimie, luminescence, magnétisme) ciblées.

Cependant, les complexes d'actinides (5f) posent d'importants défis pour comprendre leur structure électronique et la nature des liaisons métal-ligand mises en jeu, parce qu'ils remettent en cause les règles établies à la fois pour les métaux de transition (d) et les lanthanides (4f). Une meilleure connaissance de leurs structure électronique et propriétés physico-chimiques est donc nécessaire pour, d'une part améliorer les procédés industriels existants et trouver de nouvelles applications technologiques. En effet, la production d'énergie électronucléaire, le retraitement des déchets radioactifs, la conception d'aimants moléculaires, l'élaboration de précurseurs et de catalyseurs plus efficaces en réactivité chimique (activation des liaisons fortes, hydroamination, carbonylation, polymérisation..., etc.) sont des objectifs réalistes en série actinide. Pour ce qui concerne les lanthanides, les recherches actuelles visent également la synthèse de complexes luminescents actifs en imagerie médicale ou ceux possédant des propriétés d'optique non linéaire (ONL).

Pour les complexes d'actinides, se pose le problème de leur toxicité en raison de leur radioactivité, ce qui rend difficile les expérimentations au laboratoire, et justifie le recours aux méthodes théoriques d'étude et à la modélisation moléculaire, en particulier. Par ailleurs, pour satisfaire les besoins croissants en énergie à l'échelle mondiale, la demande sur l'industrie électronucléaire ne cesse d'augmenter ce qui génère le problème crucial du stockage et du retraitement des déchets radioactifs. De plus, la séparation sélective des ions actinides mineurs très radioactifs (Am^{3+} , Cm^{3+}) des lanthanides (Eu^{3+} , Gd^{3+}), dans ces déchets, reste délicate en raison des similitudes physicochimiques des complexes des ions trivalents Ln(III) et An(III) et exige des procédés sophistiqués et coûteux. Dans ce contexte, plusieurs études expérimentales et théoriques ont été réalisées ces dernières années pour mieux comprendre la nature des liaisons dans ces complexes, et ce en vue de la conception de ligands à haut pouvoir sélectif.

C'est dans ce contexte que nous nous sommes intéressés à l'étude théorique d'une série de complexes organométalliques de lanthanides et actinides assez représentatifs. Pour cela, nous mettrons en œuvre des calculs en théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) au moyen du code ADF (Amsterdam Density Functional), qui est bien adapté au calcul de gros systèmes d'éléments f dans sa formulation relativiste au moyen de l'Approximation Régulière d'Ordre Zéro (ZORA).

Dans le cadre de la différenciation Ln(III)/An(III), nous nous proposons d'étudier plusieurs séries de complexes analogues de lanthanides et actinides afin d'examiner le rôle des orbitales 4f et 5f dans les liaisons métal-ligands mises en jeu et de comprendre les facteurs stériques et/ou covalents pouvant influencer sur la sélectivité de leurs complexations.

L'uranium est un des métaux pouvant présenter un grand nombre d'états d'oxydation possibles (de +3 à +6). Il est donc important de pouvoir décrire correctement les réactions redox auxquelles ses complexes peuvent conduire. Au plan expérimental, la technique électrochimique utilisée pour cela est la voltamétrie cyclique. Cette technique conduit à la détermination des potentiels de demi-vague de réduction $E_{1/2}$ (V) de différents couples de complexes tels que U(V)/U(IV) et U(IV)/U(III). Toutefois, la mesure expérimentale de ces potentiels redox reste difficile du fait des contraintes radioactives. Une alternative est la détermination des affinités électroniques (EA) par le calcul théorique ce que nous nous proposons de démontrer.

Outre une introduction générale et une annexe, ce mémoire est divisé en deux grandes parties, la première intitulée : rappels bibliographiques, se compose de deux chapitres 1 et 2. Nous présentons dans le premier, un rappel succinct sur la chimie de coordination des éléments f trivalents Ln(III) et An(III) avec quelques-unes de leurs propriétés physicochimiques. Le deuxième chapitre est consacré aux aspects théorique et méthodologique.

La deuxième partie, qui regroupe l'essentiel des résultats obtenus dans le cadre de cette thèse, est constituée des chapitres 3 et 4.

Dans le troisième chapitre intitulé « Etude DFT relativiste de la sélectivité de ligands azines dans la différenciation Ln(III)/An(III). Cas des complexes MX_3L » nous avons étudié des complexes de formule MX_3L où X est soit un groupement cyclopentadiényle (TMSCp) soit nitrate NO_3^- et L est le co-ligand = Me_2pz et bipyrazolates BPPR. L'étude DFT a porté sur la série des ions f (M^{+3} = Ce, Nd, Eu, U, Am, Cm). L'effet de la nature du substituant R sur la

complexation sélective des ions Ln(III) et An(III) par le bipyrazolate BPPR a notamment été étudié en considérant les énergies de fragmentation $M(\text{NO}_3)_3 + (\text{C}_5\text{BPPR})$. Deux fonctionnelles de type GGA (BP86) et hybride (B3LYP) sont testées pour la prédiction de l'énergie de complexation en comparaison avec les données thermodynamiques.

Dans le quatrième chapitre « Etude DFT des propriétés redox de complexes biscyclopentadiényles d'uranium » nous mettrons en œuvre des calculs DFT/ZORA/BP86 prenant en compte le couplage spin-orbite et en utilisant le modèle de solvation COSMO pour étudier des propriétés redox de complexes biscyclopentadiényles d'uranium. Il s'agit de complexes $\text{Cp}^*_2\text{U}[-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{R})]_2$ à ligand kétimide π donneur et ceux de forme $\text{Cp}^*_2\text{UL}_1\text{L}_2$ à ligands σ donneurs, qui n'ont fait l'objet, à notre connaissance, d'aucune étude théorique à ce jour.

Une conclusion et les perspectives attendues à l'issue de cette thèse sont données à la fin de ce mémoire.

Chapitre 1 :

Aperçu sur la chimie organométallique
des lanthanides et actinides

I. Rappels de chimie de coordination des éléments f

I.1. Introduction

Les éléments lanthanides (4f) et actinides (5f) se positionnent en bas du tableau périodique de Mendeleïev constituant le bloc f (voir figure 1). Ces éléments possèdent dans leur état d'oxydation +3, des propriétés physico-chimiques similaires¹, rendant leur séparation difficile². En conséquence, la complexation de ces ions trivalents par des ligands sélectifs, constitue un problème crucial pour le traitement des déchets radioactifs produits par l'industrie nucléaire.

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser tout d'abord à quelques données et propriétés fondamentales des actinides et des lanthanides, à leurs orbitales f, aux caractéristiques structurales et électroniques de leurs complexes ainsi qu'à leurs similitudes et différences au degré d'oxydation +3.

1																	2					
H Hydrogène 1																	He Hélium 2					
3	4											5	6	7	8	9	10					
Li Lithium 3	Be Béryllium 4											B Bore 5	C Carbone 6	N Azote 7	O Oxygène 8	F Fluor 9	Ne Néon 10					
11	12											13	14	15	16	17	18					
Na Sodium 11	Mg Magnésium 12											Al Aluminium 13	Si Silicium 14	P Phosphore 15	S Soufre 16	Cl Chlore 17	Ar Argon 18					
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36					
K Potassium 19	Ca Calcium 20	Sc Scandium 21	Ti Titane 22	V Vanadium 23	Cr Chrome 24	Mn Manganèse 25	Fe Fer 26	Co Cobalt 27	Ni Nickel 28	Cu Cuivre 29	Zn Zinc 30	Ga Gallium 31	Ge Germanium 32	As Arsenic 33	Se Sélénium 34	Br Brome 35	Kr Krypton 36					
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54					
Rb Rubidium 37	Sr Strontium 38	Y Yttrium 39	Zr Zirconium 40	Nb Niobium 41	Mo Molybdène 42	Tc Technétium 43	Ru Ruthénium 44	Rh Rhodium 45	Pd Palladium 46	Ag Argent 47	Cd Cadmium 48	In Indium 49	Sn Étain 50	Sb Antimoine 51	Te Tellure 52	I Iode 53	Xe Xénon 54					
55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86					
Cs Césium 55	Ba Baryum 56							Hf Hafnium 72	Ta Tantale 73	W Tungstène 74	Re Rhénium 75	Os Osmium 76	Ir Iridium 77	Pt Platine 78	Au Or 79	Hg Mercure 80	Tl Thallium 81	Pb Plomb 82	Bi Bismuth 83	Po Polonium 84	At Astate 85	Rn Radon 86
87	88	89-103																				
Fr Francium 87	Ra Radium 88																					
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71								
La Lanthane 57	Ce Cérium 58	Pr Praséodyme 59	Nd Néodyme 60	Pm Prométhium 61	Sm Samarium 62	Eu Europium 63	Gd Gadolinium 64	Tb Terbium 65	Dy Dysprosium 66	Ho Holmium 67	Er Erbium 68	Tm Thulium 69	Yb Ytterbium 70	Lu Lutérium 71								
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103								
Ac Actinium 89	Th Thorium 90	Pa Protactinium 91	U Uranium 92	Np Neptunium 93	Pu Plutonium 94	Am Américium 95	Cm Curium 96	Bk Berkélium 97	Cf Californium 98	Es Einsteinium 99	Fm Fermium 100	Md Mendélévium 101	No Nobélium 102	Lw Lawrencium 103								

Figure 1 : Classification périodique des éléments de Mendeleïev. Le bloc f constitué par les lanthanides (Ln) et les actinides (An) est situé au bas du tableau. Les éléments La et Ac ont été déplacés dans ce bloc f pour en faciliter la lecture.

I.2. Propriétés physico-chimiques des éléments f :

Les dénominations lanthanides et actinides proviennent du lanthane (La : $4f^0$) et de l'actinium (Ac : $5f^0$), premiers éléments f de ces séries. Chacune des deux séries de lanthanides et actinides contient 15 éléments, ce qui correspond au remplissage électronique de la couche f^{0-14} . Les lanthanides ont été principalement découverts au 19^{ème} siècle, les actinides quant à eux, ont été mis en évidence au 20^{ème} siècle à l'exception de l'uranium et du thorium découverts au début du 19^{ème} siècle. Grâce notamment aux travaux de Seaborg, les actinides ont été classés et répertoriés dès 1940 dans le célèbre « Los Alamos National Laboratory » LANL en Californie USA.³ Les lanthanides ainsi que les éléments yttrium ($Z=39$) et scandium ($Z=21$) sont communément appelés « terre rares »^{4a} ; Il faut toutefois noter que des éléments tels que le lanthane le cérium et le néodyme se trouvent en quantité abondante similaire à celle du plomb (0.0063 ppm) dans la croûte terrestre.

I.2.a. Configuration électronique :

Il existe sept orbitales atomiques (OA) f correspondant aux valeurs de $m_l = 0, \pm 1, \pm 2$ et ± 3 qui sont représentées par leurs symétries cubiques : $f_z^2, f_{xz}^2, f_{yz}^2, f_{xyz}, f_{z(x^2-y^2)}, f_{x(x^2-3y^2)}$ et $f_{y(3x^2-y^2)}$.

La chimie des actinides par exemple, est gouvernée par les électrons portés par les orbitales de valence 5f, 6d et 7s. Pour les actinides primaires (Th-Np), les orbitales 5f, 6d et 7s sont proches en énergie, générant différentes occupations conduisant à des états quasi-dégénérés sous forme de couches ouvertes « *open shell* ». Cependant, pour les actinides plus lourds (Am-Lr), l'énergie des orbitales 5f décroît relativement à 6d et 7s, ce qui conduit à l'occupation préférentielle et successive des OA 5f.

Le tableau 1, présente les configurations électroniques des deux séries lanthanides et actinides classées selon le remplissage respectif de la sous-couche 4f et 5f du lanthanide et actinide, respectivement. Le remplissage de la série des lanthanides commence par le 1^{er} élément de la série, le lanthane ($4f^0$) jusqu'au lutécium pour lequel la sous couche 4f est pleine ($4f^{14}$). Pour la série des actinides, le remplissage est similaire et débute par l'actinium, le dernier élément étant le lawrencium, mais le faible écart énergétique entre les 2 sous-couches 5f et 6d par rapport aux lanthanides 4f et 5d, rend le remplissage moins progressif de la sous-couche 5f.

Les configurations électroniques des éléments Xe et Rn représentent les électrons de cœur pour les lanthanides et les actinides, respectivement.

Tableau 1 : Configuration électronique des éléments du bloc f à l'état fondamental.

Lanthanides				Actinides			
élément	Z	Configuration	M ³⁺ (g)	element	Z	configuration	M ³⁺ (g)
La	57	[Xe] 5d ¹ 6s ²	[Xe]	Ac	89	[Rn] 6d ¹ 7s ²	[Rn]
Ce	58	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹	Th	90	[Rn] 6d ² 7s ²	[Rn] 5f ¹
Pr	59	[Xe] 4f ² 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ²	Pa	91	[Rn] 5f ² 6d ¹ 7s ²	[Rn] 5f ²
Nd	60	[Xe] 4f ³ 5d ¹ 6s	[Xe] 4f ³	U	92	[Rn] 5f ³ 6d ¹ 7s ²	[Rn] 5f ³
Pm	61	[Xe] 4f ⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁴	Np	93	[Rn] 5f ⁴ 6d ¹ 7s ²	[Rn] 5f ⁴
Sm	62	[Xe] 4f ⁵ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁵	Pu	94	[Rn] 5f ⁶ 7s ²	[Rn] 5f ⁵
Eu	63	[Xe] 4f ⁶ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁶	Am	95	[Rn] 5f ⁷ 7s ²	[Rn] 5f ⁶
Gd	64	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁷	Cm	96	[Rn] 5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	[Rn] 5f ⁷
Tb	65	[Xe] 4f ⁸ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁸	Bk	97	[Rn] 5f ⁹ 7s ²	[Rn] 5f ⁸
Dy	66	[Xe] 4f ⁹ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁹	Cf	98	[Rn] 5f ¹⁰ 7s ²	[Rn] 5f ⁹
Ho	67	[Xe] 4f ¹⁰ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰	Es	99	[Rn] 5f ¹¹ 7s ²	[Rn] 5f ¹⁰
Er	68	[Xe] 4f ¹¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹¹	Fm	100	[Rn] 5f ¹² 7s ²	[Rn] 5f ¹¹
Tm	69	[Xe] 4f ¹² 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹²	Md	101	[Rn] 5f ¹³ 7s ²	[Rn] 5f ¹²
Yb	70	[Xe] 4f ¹³ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹³	No	102	[Rn] 5f ¹⁴ 7s ²	[Rn] 5f ¹³
Lu	71	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴	Lw	103	[Rn] 5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²	[Rn] 5f ¹⁴

I.2.b. Degré d'oxydation usuelle :

Comparés aux lanthanides, les éléments actinides montrent un domaine plus large d'états différents d'oxydation allant de +2 à +7 (voir tableau 2). Toutefois, les états les plus dominants s'étalent de +3 à +6 en particulier, l'état d'oxydation +3 est le plus habituel chez les actinides les plus lourds (An³⁺>Pu). Ces états d'oxydation multiples affichés par les actinides sont principalement dus aux électrons 5f pouvant jouer un rôle d'électrons de valence (ce qui n'est généralement pas le cas pour les électrons 4f des lanthanides), provenant la contraction relativiste des sous-couches internes ns et np d'actinides.^{4b}

Par conséquent, tous les électrons de valence des actinides primaires (Th-Np) peuvent être actifs et participer dans les liaisons chimiques métal-ligand. Au contraire, pour les éléments 5f plus lourds (Am-Lr), étant donné que l'état d'oxydation dominant est +3, cela les rapproche plus des lanthanides, qui sont essentiellement trivalents (Ln^{3+}), en terme de comportement chimique. Signalons toutefois que dans certains cas rares, des ions d'éléments 4f peuvent exister à l'état d'oxydation (+2), comme le protactinium Pa^{2+} et le Néodyme Nd^{2+} , et certains d'autres peuvent exister à l'état d'oxydation (+4) tels que le Ce^{4+} , Tb^{4+} et Tm^{4+} .

Le tableau 2 montre les différents états d'oxydation usuels avec ceux entre parenthèses plus rares.

Tableau 2 : états d'oxydation usuels des ions f

An	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
		2					2			(2)	(2)	2	2	2	
	3	(3)	(3)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
		4	4	4	4	4	4	4	4	4	(4)				
			5	5	5	5	5		5						
				6	6	6	6								
					7	7	(7)								
Ln	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Tm	Ho	Er	Tm	Yb	Ln
			(2)	(2)		2	2				(2)	(2)	(2)	2	
	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
		4	4	(4)					4		(4)				

1.2.c. Les orbitales 5f

Les complexes d'actinides posent d'importants défis dans la compréhension de la structure électronique et la liaison chimique parce qu'ils remettent en cause les règles établies à la fois pour les métaux de transition et les lanthanides. Sur la figure 2, nous représentons les orbitales f sous leur symétrie cubique : f_z^2 , f_{xz}^2 , f_{yz}^2 , f_{xyz} , $f_{z(x^2-y^2)}$, $f_{x(x^2-3y^2)}$ et $f_{y(3x^2-y^2)}$.

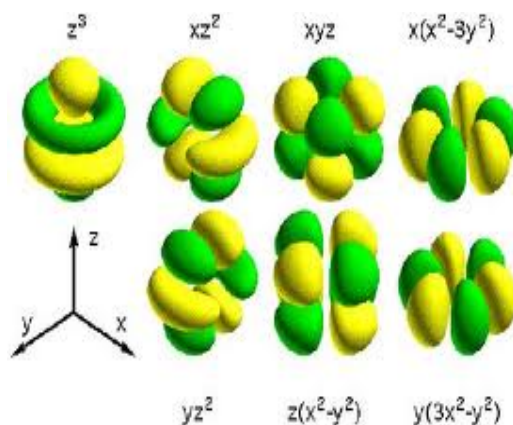


Figure 2 : Représentation des orbitales f en symétrie cubique.

La structure électronique et géométrique de ces complexes d'An est conditionnée par les états quantiques découlant de l'occupation des sept orbitales 5f de l'ion actinide oxydé. Ces orbitales 5f possèdent une multitude de propriétés intéressantes, et du point de vue chimique, l'un des aspects les plus intéressants de ces orbitales est leur extension radiale à partir du noyau, comme le montre la figure 3 dans le cas du Plutonium Pu.

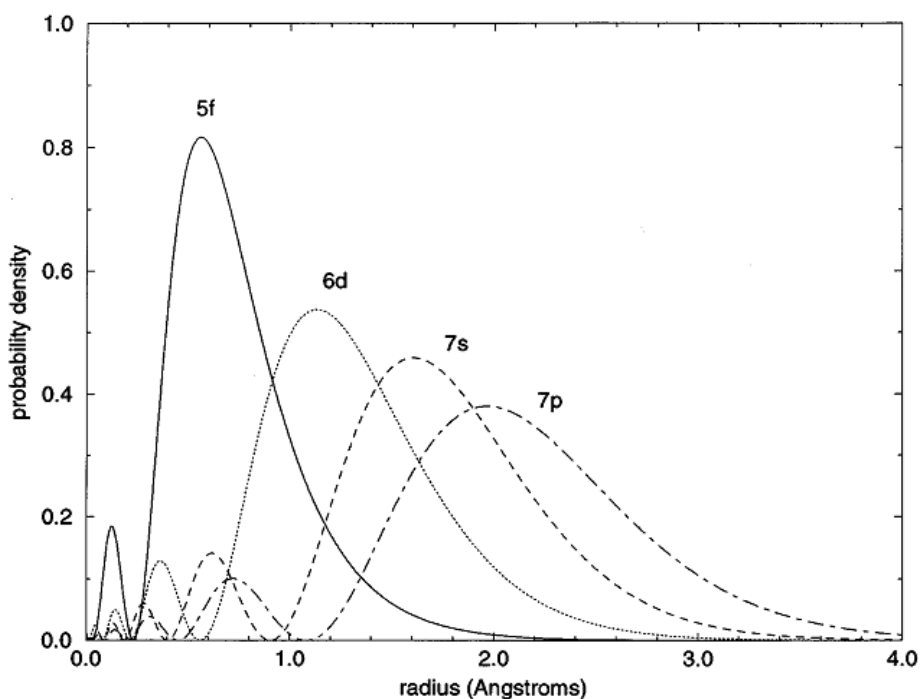


Figure 3: Probabilité de la densité radiale de la couche de valence de Pu obtenue par calcul atomique relativiste.^{4b}

Cette propriété favoriserait la formation de liaisons chimiques métal-ligand à longue distance. En raison de cette extension spatiale, les électrons 5f sont beaucoup plus fortement influencés par l'environnement immédiat de coordination de l'ion actinide, que dans le cas des électrons

4f dans les molécules de lanthanides, ces OA 4f étant plus fortement contractées et basses en énergie.

I.3. Les ions trivalents Ln^{3+} et An^{3+}

I.3.a. Le nombre de coordination (NC)

Pour la série des lanthanides, les NC les plus fréquents varient généralement de 6 à 12. Toutefois, des coordinations 2 et 4 ont été aussi observées à l'état solide⁵. Souvent, le nombre de coordination décroît le long de la série (NC = 10 pour La^{3+} , NC = 8 pour Lu^{3+}). Ceci est généralement dû à une décroissance régulière du rayon ionique et à la contraction orbitalaire 4f.⁶ Dans le cas des actinides, NC varie de 8 pour les éléments lourds ou transuraniens (> Np) à 9 pour les éléments légers (Th-Np).

I.3.b. Le rayon ionique r_i^{3+} (Å) et les états de spin

Pour les deux séries des lanthanides et actinides, selon le modèle ionique le rayon ionique décroît avec le numéro atomique Z (voir le tableau 3). Ceci est dû simplement à l'effet dominant de la charge effective Z' .^{7,8} La taille des ions n'est donc pas un paramètre permettant de discriminer les deux séries d'éléments f.

Les ions f se distinguent aussi par leur état de plus haut spin qui demeure insensible aux effets du champ des ligands contrairement aux éléments analogues de transition nd.

Nous reportons dans le tableau 4, les différents états de haut spin ou de multiplicité élevée des ions trivalents M^{3+} selon l'occupation des orbitales 4f ou 5f.

Tableau 3: Rayons ioniques des ions Ln^{3+} et An^{3+} (NC=6).^{8b}

f^n	Lanthanides		Actinides	
	M^{3+}	R_i (Å°)	M^{3+}	R_i (Å°)
0	La^{3+}	1.032	Ac^{3+}	1.120
1	Ce^{3+}	1.010	Th^{3+}	1.080
2	Pr^{3+}	0.990	Pa^{3+}	1.050
3	Nd^{3+}	0.983	U^{3+}	1.028
4	Pm^{3+}	0.970	Np^{3+}	1.011
5	Sm^{3+}	0.958	Pu^{3+}	0.995
6	Eu^{3+}	0.947	Am^{3+}	0.980
7	Gd^{3+}	0.936	Cm^{3+}	0.970
8	Tb^{3+}	0.923	Bk^{3+}	0.955
9	Dy^{3+}	0.912	Cf^{3+}	0.945
10	Ho^{3+}	0.901	Es^{3+}	0.934
11	Er^{3+}	0.980	Fm^{3+}	0.922
12	Tm^{3+}	0.880	Md^{3+}	0.912
13	Yb^{3+}	0.860	No^{3+}	0.902
14	Lu^{3+}	0.861	Lr^{3+}	0.896

Tableau 4 : états de plus haut spin pour les ions trivalents **4f** (Ln^{3+}) et **5f** (An^{3+}).

Actinides (III)				Lanthanides (III)			
M^{3+}	$5f^n$	multi. de spin $2S+1$	état de spin	M^{3+}	$4f^n$	multi. de spin	état de spin
Th	1	2	<i>doublet</i>	Ce	1	2	<i>doublet</i>
Pa	2	3	<i>triplet</i>	Nd	3	4	<i>quadruplet</i>
U	3	4	<i>quadruplet</i>	Sm	5	6	<i>Sextuplet</i>
Am	4	5	<i>quintuplet</i>	Eu	6	7	<i>heptuplet</i>
Cm	5	6	<i>sextuplet</i>	Gd	7	8	<i>octuplet</i>

I.4. La différenciation Lanthanides/Actinides An^{III}/Ln^{III} :

I.4.a. Introduction :

Le développement continu de la production de l'énergie nucléaire nécessite d'optimiser les procédés de séparation des lanthanides et d'actinides pour mieux recycler l'ensemble de ces éléments encore présents dans les déchets nucléaires. Il existe deux procédés très connus pour séparer les actinides et les lanthanides appelés PUREX et SANEX.^{9,10} Ces deux procédés utilisent des ligands à fort pouvoir extractif et sélectif permettant de séparer les lanthanides des actinides trivalents essentiellement et ensuite de les recycler comme combustible nucléaire ou de les stocker. Dans ce contexte, nous allons citer les différents types de ligands qui ont été utilisés dans l'industrie pour l'extraction sélective des éléments f.

Quelques principes régissant les procédés de séparation et la complexation sélective des ions lanthanides et actinides sont donnés dans ce qui suit.

I.4.b. La séparation Ln^{3+}/An^{3+} et la problématique des déchets nucléaires :

Dès les années 1940, après la fin de la 2^{ème} guerre mondiale, l'Europe s'est dotée d'un parc de centrales nucléaires conséquent, qui lui permet de subvenir à une bonne partie de ses besoins en électricité (de 80% en France). Les centrales françaises fonctionnent essentiellement grâce à des réacteurs à eau pressurisée (REP) : des pastilles d'uranium enrichi en ²³⁵U (UOX, uranium OXide) ou d'oxydes mixtes d'uranium et de plutonium (MOX) y sont introduites. Les noyaux d'uranium 235 sont naturellement fissiles, c'est à dire qu'ils sont instables lorsque bombardés par des neutrons et vont se désintégrer par fission en émettant des neutrons. Ce flux neutronique déclenche la fission des noyaux voisins qui produisent à leur tour d'autres neutrons alimentant ainsi une réaction en chaîne. La fission nucléaire s'accompagne également d'une forte libération d'énergie, transférée sous forme de chaleur à deux circuits d'eau. Le premier (eau primaire sous pression) sert à modérer la vitesse des neutrons, et joue aussi le rôle de caloporteur pour le circuit secondaire (eau secondaire à l'état de vapeur) qui fait fonctionner une turbine pour produire de l'électricité. L'essentiel des déchets de haute activité est généré par l'irradiation du combustible, UOX ou MOX. La figure 3 en donne la composition typique. La fission des noyaux d'uranium par bombardement neutronique génère des éléments plus légers (produits de fission et produits d'activation), tandis que la capture de neutrons donne, après désintégration radioactive, des éléments plus lourds comme le plutonium et les actinides mineurs (neptunium, américium, curium).

Ce sont ces actinides mineurs qui contribuent majoritairement à la radiotoxicité des déchets nucléaires. Il est donc très vite apparu nécessaire de trouver des solutions, pour la gestion du combustible usé, à long terme. Le commissariat à l'énergie atomique en France (CEA, Saclay ou Grenoble) fut notamment chargé des recherches fondamentales sur la séparation sélective des éléments les plus radiotoxiques.

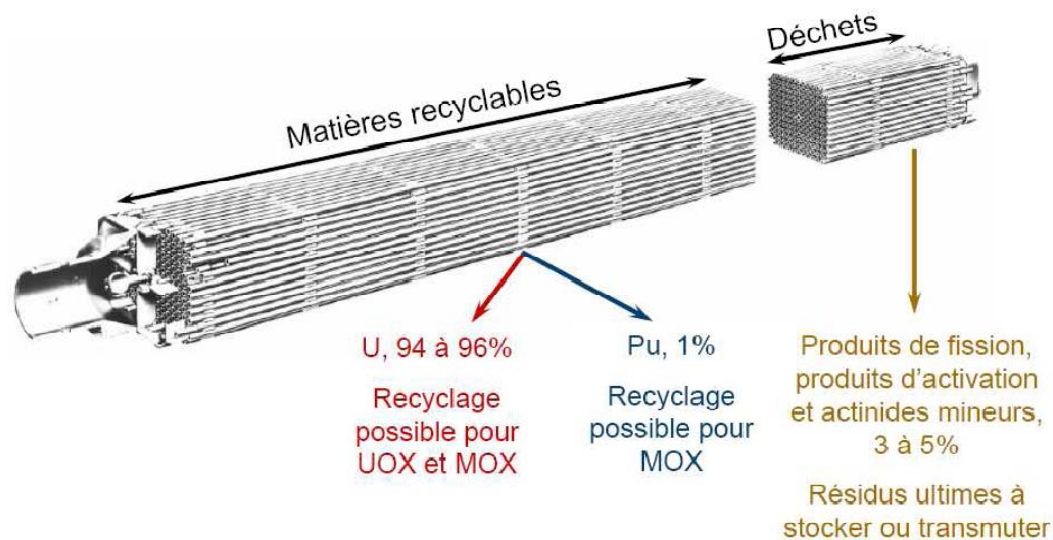


Figure 3 : Constitution du combustible après irradiation en réacteur à eau pressurisée.¹⁰

Alors, la séparation des différents constituants du combustible irradié devrait s'organiser selon une succession de procédés d'extraction liquide-liquide,^{11,12} tels que présentés sur la figure 8. A chaque étape, un ligand complexe sélectivement certains métaux, permettant ainsi leur séparation du reste des déchets. La première étape, baptisée PUREX (Plutonium and Uranium Refining EXtraction) fut mise au point aux Etats-Unis pour séparer le plutonium et l'uranium du combustible usé grâce à un ligand sélectif, le phosphore de tributyle (TBP).

Les recherches menées ont démontré que le procédé PUREX pouvait également extraire le neptunium, l'iode et le technétium. En France, seul le procédé PUREX est appliqué à l'échelle industrielle. Les déchets qui ne sont pas extraits par ce procédé sont vitrifiés puis entreposés en surface. Cependant, ils contiennent encore des éléments hautement radiotoxiques (actinides mineurs Am et Cm), et des procédés d'extraction liquide-liquide supplémentaires sont donc actuellement à l'étude (à droite sur figure 3). Le procédé **DIAMEX** (DIAMides EXtraction) devrait permettre de co-extraire lanthanides et actinides mineurs (américium et curium) au degré d'oxydation +3 des produits de fission (césium et palladium). Le procédé SANEX

(Selective ActiNides EXtraction) doit ensuite extraire sélectivement les actinides mineurs hautement radiotoxiques (américium et curium) du mélange avec les lanthanides trivalents.

L'objectif est de pouvoir ainsi transmuter l'américium et le curium. La transmutation consiste à transformer, par bombardement neutronique, des éléments radioactifs à vie longue en éléments à durée de vie plus courte. Or, les lanthanides piègent beaucoup plus facilement les neutrons que les actinides, et ils doivent donc être séparés au préalable.

Enfin, un dernier procédé nommé SESAME, illustré sur la figure 4, consisterait à séparer l'américium du curium suite à l'oxydation électronique sélective de l'américium.¹⁰

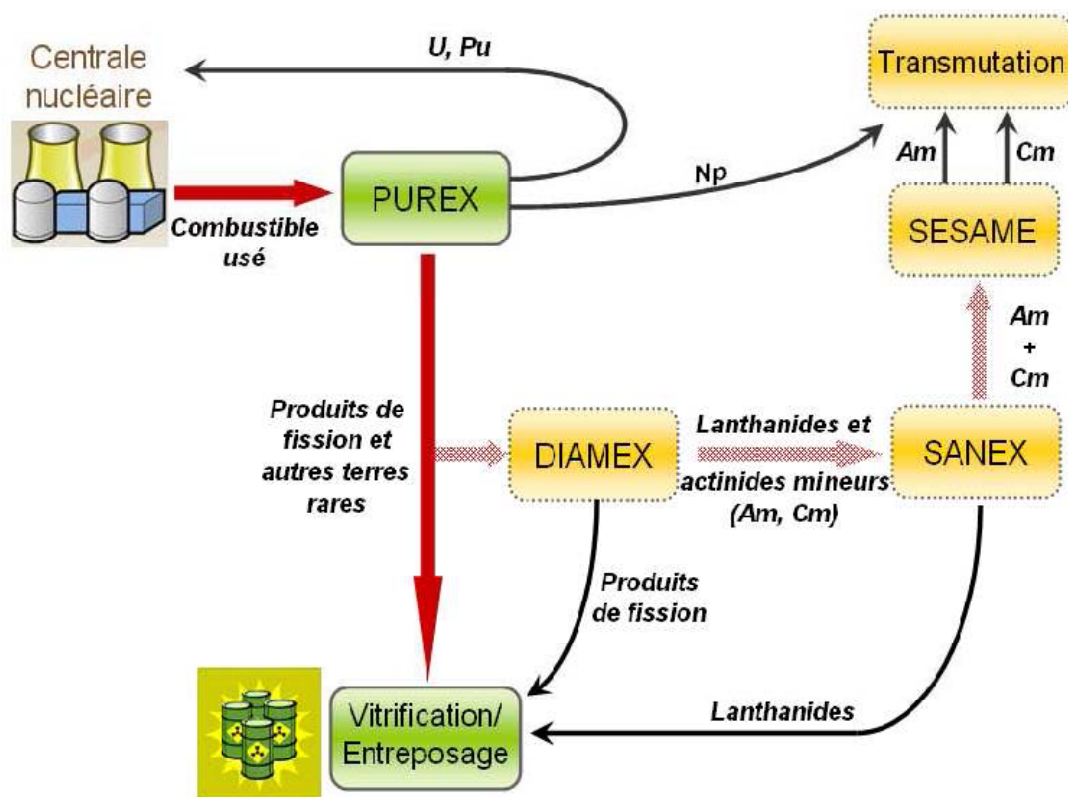


Figure 4 : Schéma de principe de la séparation des déchets nucléaires. En vert, voie de retraitement actuelle, en jaune, procédés en cours de recherche.¹⁰

I.4.c. Principe HSAB :

Le principe HSAB (Hard Soft Acids and Bases) qui fut établi par Pearson en 1963^{13,14} est, à l'origine, basé sur le concept des acides et des bases de Lewis forts (accepteurs/donneurs de doublet électronique). L'originalité du principe HSAB vient par sa classification très générale des espèces chimiques (ions, molécules) selon leur dureté.¹⁴ La dureté ou inversement la mollesse d'une espèce chimique est liée à sa polarisabilité électrique:

- 1) Les acides et les bases durs 'hard' sont des composés peu polarisables. Les acides durs sont généralement des petits ions chargés positivement, comme Li^+ , Na^+ ou Mg^{2+} par exemple. Inversement, les espèces contenant des atomes comme F^- ou Cl^- sont des bases dures.
- 2) Les acides et les bases mous 'soft' sont des composés fortement polarisables (volume atomique plus important, charge plus faible) : à titre d'exemples, les thiols SR^- , les phosphines $\text{O}=\text{PR}$, les imides $=\text{NR}^-$ sont connues pour être des Bases de Lewis à caractère mou prononcé.
- 3) Les associations les plus stables sont celles entre espèces de même dureté/mollesse, donc acide dure-base dure, acide mou-base molle.

I.4.d. Les différents types de ligands sélectifs :

La séparation sélective des ions trivalents Ln^{3+} et An^{3+} , est devenue plus efficace grâce aux propriétés électroniques et chélate (polydentate) de ligands à caractère mou « soft » qui s'associeront préférentiellement à des acides mous.

Nous citerons quelques uns d'entre eux, notamment ceux portant des atomes d'azotes ou ligands azines.

I.4.d.1. Les ligands azotés ou polyazines:

Il existe plusieurs types de ligands azotés classés selon leurs types de coordination, mono-, bi-, tri- et tétradentates. La première famille de molécules *N*-hétérocycliques considérée est celle des ligands bidentates tels que la bipyridine (Figure 5), qui présentent deux sites de coordination imide.

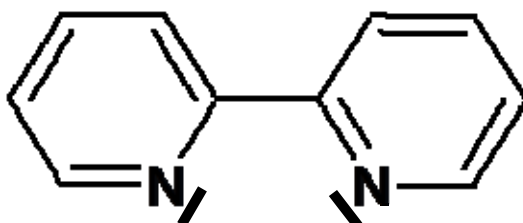


Figure 5 : Structure de la bipyridine.

Les ligands tridentates sont plus largement utilisés et se sont avérés plus efficaces dans la séparation $\text{Ln}^{3+}/\text{An}^{3+}$. On peut citer la terpyridine notée souvent terpy et ses dérivées BTP, comme illustré sur la figure 6.^{15,16}

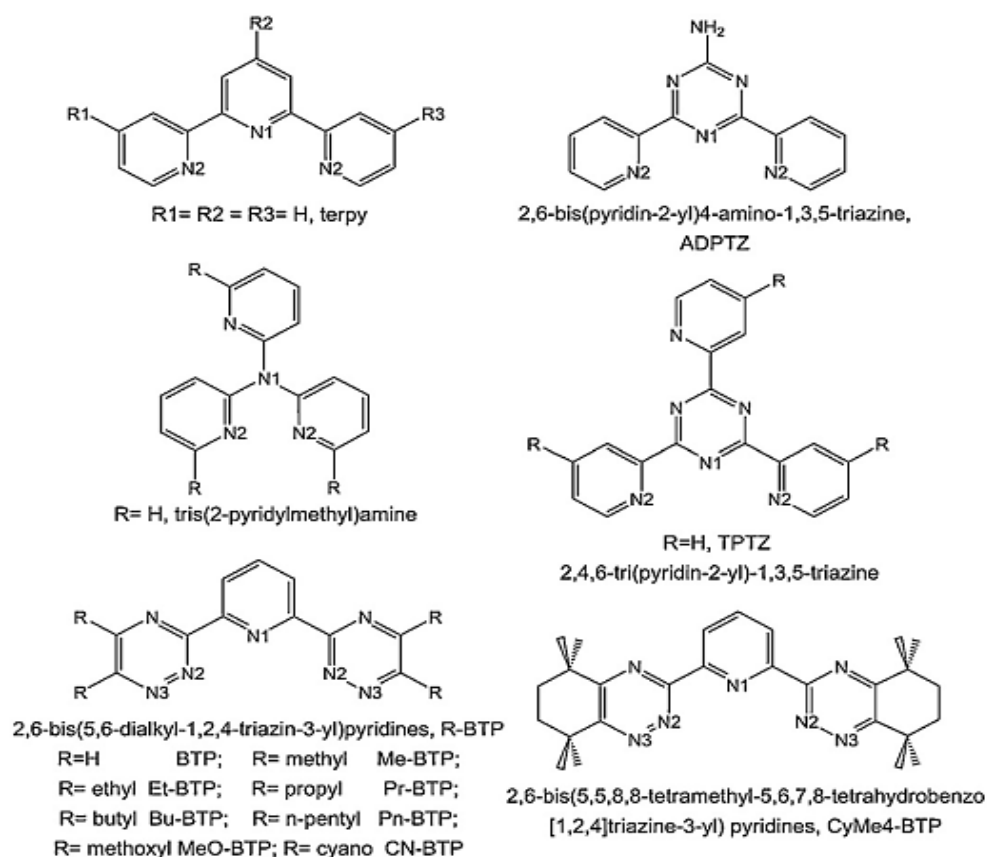


Figure 6 : Exemples de structures de ligand tri-dentates *N*-hétérocycliques¹⁶

Dans le cas des ligands tétradentates, leur pouvoir extractif et sélectif envers les actinides s'est avéré encore plus élevé. Les plus récemment utilisés sont ceux de type **(BiTriazinyle)BiPyridine BTBP** et leurs dérivés **(BiTriazinyle)BiPhenanthroline** connus sous leurs acronymes **BTBPh** ou **(BiTriazinyle)TerPyridine BTTP** comme illustré sur la Figure 7.¹⁶

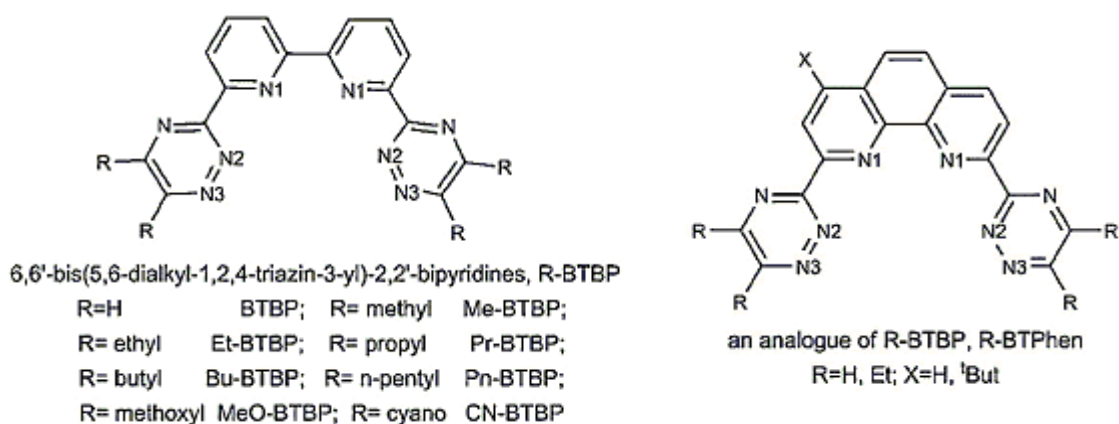
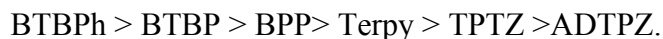


Figure 7 : Exemples de structures de ligands *N*-hétérocycliques tétradentates¹⁶

Sur le plan expérimental, ces ligands polyazotés sont classés dans un milieu acide de HNO_3 selon leurs facteurs de séparation (SF) croissant¹⁷ comme suit :



La considération du milieu HNO_3 s'explique du fait que le retraitement des déchets radioactifs s'effectue en partie en solution dans de l'acide nitrique.

I.4.d.2. Les ligands bi-topiques oxygène-azote (N, O):

Les ligands oxygène-azote donneurs N-O mixtes ou connus sous le nom de ligands bi-topiques, manifestent aussi un fort pouvoir de séparation des éléments f.¹⁸ Parmi eux, on trouve ceux de type base de Schiff comme illustré sur la Figure 8.

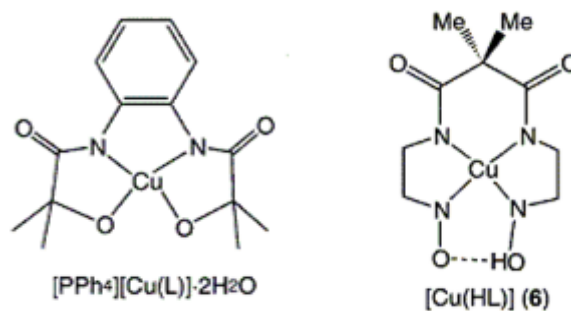


Figure 8 : exemples de ligands bi-topiques.¹⁶

1.5. Propriétés électrochimiques des composés d'actinides

La chimie des actinides en solution est un aspect très important dans le cycle du combustible nucléaire, d'autant plus que les besoins énergétiques du monde continuent d'augmenter. Cependant, la nature radioactive des actinides rend l'expérimentation très difficile et très coûteuse. De plus, l'élimination des déchets radioactifs nécessite une bonne compréhension de la chimie et des propriétés physicochimiques des complexes d'actinides.

L'une des méthodes d'analyse expérimentale les plus utilisées pour sonder la structure électronique de tels complexes 5f à l'échelle moléculaire, est la spectroscopie d'absorption électronique UV-Visible et l'électrochimie par la voltamétrie cyclique. La première technique, fournit des informations sur les énergies et les intensités des transitions entre les états électroniques f-f fondamentaux et excités provenant des orbitales 5f ainsi que ceux issus des niveaux moléculaires à caractère mixte métal/ligand.

1.5.a. Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique est une technique électrochimique permettant d'étudier la réduction ou l'oxydation d'espèces chimiques. Ces processus consistent généralement en l'arrachement d'un électron localisé au niveau des OM les plus hautes occupées (HOMO) pour une oxydation ou la capture d'un électron dans les OM les plus basses vacantes (LUMO) pour un processus de réduction. Cette technique fournit aussi une mesure directe de la stabilité de l'état d'oxydation du complexe parent et la variation de l'énergie redox échangée. Ces données expérimentales peuvent aussi renseigner sur les variations structurales lors du processus redox.

1.5.b. Aspects expérimentaux

Les travaux du groupe de Kiplinger et al.^{19,20} du Los Alamos National Laboratory LANL (USA), furent des pionniers dans la détermination de l'AE de complexes organouranium. Ils ont procédé à l'analyse de l'influence des ligands auxiliaires (R, R') sur l'énergie de liaisons métal-ligand de couples métallocènes redox d'uranium (V)/(IV) et (IV/III) $(C_5Me_5)_2U(R)(R')$. Les mesures de voltamétrie cyclique de potentiel de demi-vague ($E_{1/2}$) illustrées sur la figure 8, ont été réalisées sur des composés de type métallocène bis(kétimide).^{20b}

D'autres travaux ont porté sur deux types de composés ; la première catégorie concerne des complexes ayant des co-ligands (R, R') σ donneurs (Cl^- , alkyle, triflate), la deuxième quant à elle, porte sur des co-ligands à caractère π N-donneur type hydrazonate, imide, ou kétimide.^{19c}

Dans la première série des co-ligands σ donneurs, à titre d'exemple celle des complexes $(C_5H_5)_3UCl$, $(C_5H_5)_4U$ et $(C_5Me_5)_2UCl_2$, la voltamétrie est dominée par des processus de réduction $U(IV)/U(III)$ se produisant dans le domaine allant de -1.8 à -2.7 Volts vs $[(C_5H_5)_2Fe]^{+/0}$. La comparaison des potentiels redox de ces composés, montre que le métal uranium devient difficile à réduire selon l'ordre croissant : $(C_5H_5)_3UCl < (C_5H_5)_4U < (C_5Me_5)_2UCl_2$. Ceci correspond au pouvoir d'électron-donation décroissant $C_5Me_5^- > C_5H_5^- > Cl^-$.

Le potentiel redox $E_{1/2}$ reflète donc le pouvoir de donation de différents co-ligands par rapport au Cl^- . Cependant, aucun processus d'oxydation n'est observé chez ces composés.

Nous citons aussi les travaux significatifs de Hauchard et al.^{21a} sur des complexes borohydrures, qui ont montré que le potentiel de réduction de complexes $(C_5H_5)_3U(BH_4)$ est

plus élevé en valeur absolue que son analogue $(C_5H_5)_2U(BH_4)_2$, reflétant le pouvoir de donation plus important du ligand $C_5H_5^-$ vs. BH_4^- . Une autre étude électrochimique intéressante a été entreprise par Clappe et al.^{21b} sur des composés triscyclopentadiényle $(C_5H_4R)_3UCl$ en rapportant que l'ion U(IV) devient plus difficile à réduire dans la série $R = (CH_3)_3Si < H < (CH_3)_3C < CH_3$. Cette tendance se corrèle parfaitement bien avec la capacité d'électro-donation du ligand $C_5H_4R^-$.

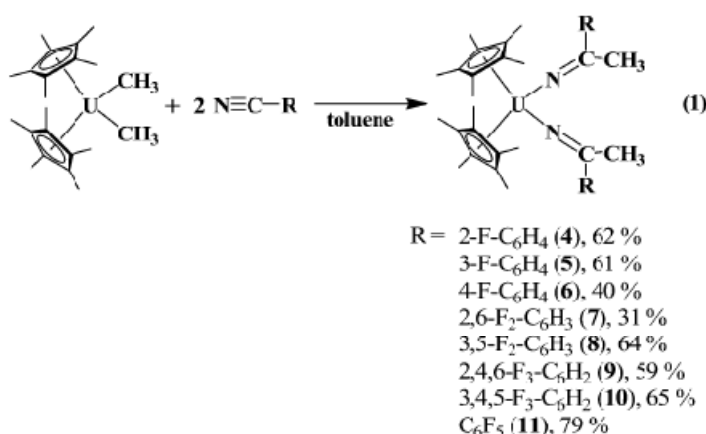
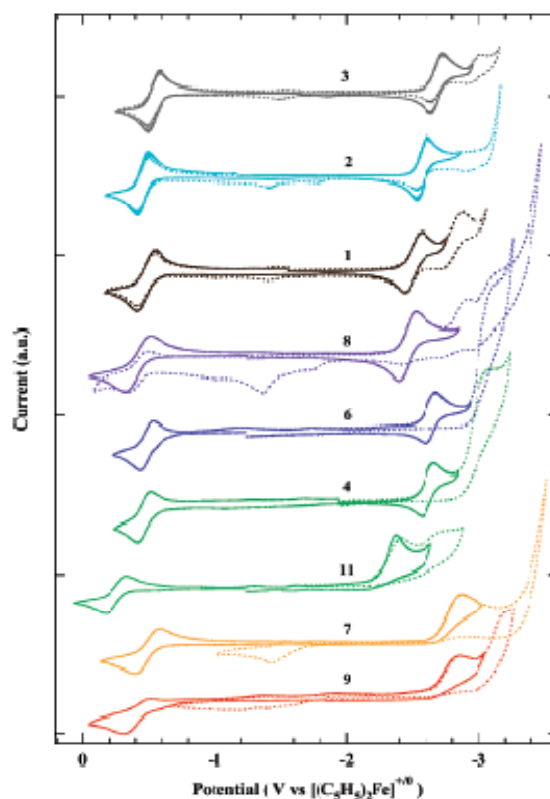


Figure 8 : Voltamétrie cyclique de composés d'U(IV) bis(kétimide) polyfluorés $(C_5Me_5)_2An[-N=C(CH_3)(Ar_F)]_2$ ^{20b}



Dans la seconde série, les co-ligands portent un ou deux atomes d'azote potentiellement donneurs pouvant interagir selon un mode de liaison σ et/ou π via le doublet libre (imide, hydrazonate...etc). Cette famille de complexe se caractérise par des potentiels redox réversibles se situant entre -2 and -2.6 Volt, attribués au processus de réduction métal-ligand U(IV)/U(III). On observe aussi un processus d'oxydation dans la région $+0.1$ à -0.6 Volt. Ce dernier met évidence la présence de l'espèce U(V) suffisamment stable pour être isolée.

Dans le cas des ligands σ donneurs, la différence donc entre les deux séries de complexes, σ et π donneurs, est la capacité de N-ligand d'engager des liaisons métal-ligand π . Sans doute, pour les complexes avec des ligands imide, kétimide ou hydrazonate, la stabilité des états d'oxydation pentavalent U(V) découle de l'interaction π additionnelle entre l'azote et le métal central et qui n'est pas observée chez les donneurs σ .

Références

- (1) Silva, R. J.; Nitsche, H. *Radiochim. Acta* **1995**, 70/71, 377.
- (2) Choppin, G. R.; Nash, K. L. *Radiochim. Acta* **1995**, 70/71, 225.
- (3) Seabogr, G. T. *Radiochimica Acta* **1993**, 61, 115-122.
- (4) (a) Cotton, F. A., Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*; fifth ed. ; John Wiley and Son : New York, **1998**. (b) G. Schreckenbach, P. J. Hay, R. L. Martin, *Jour. Comput. Chem.* 1999, 20, 70-90.
- (5) Didier ASTRUC, Chimie organométallique, Ed : EDP Science, **2000**
- (6) Aline NONTA, « complexes de Lanthanides(III) pour le développement de nouvelles sondes magnétiques et luminescentes » Thèse de doctorat; Université Joseph Fourier-Grenoble 1, France **2007**.
- (7) Quadrelli, R. D. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 167-169.
- (8) (a) Pitzer, K. S. *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 271-276. (b) Shannon, R. D. *Acta Crystallogr., Sect. A* **1976**, 32, 751.
- (9) C. Poinssot, D. Warin. *L'actualité chimique*. Août-Septembre **2009**, N°333.
- (10) Les recherches pour la gestion des déchets nucléaires, CEA, n° 46, printemps 2002 : Le recyclage des actinides présents dans les combustibles nucléaires usés. Christophe Poinssot et Dominique Warin. Page 12. **2002**.
- (11) J. N. Mathur, M.S. Murali, K.L. Nash, *Solv. Extr. Ion Exch.* **2001**, 19, 357.
- (12) C. Madic, *Prog. Nucl. Ener.* **2002**, 4, 523.
- (13) R.G. Pearson, *Chemical Hardness*, Wiley-VCH, **1997**.
- (14) R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533.
- (15) Laurence PETIT : « Etude théorique De complexes d'éléments f trivalent pour le retraitement des déchets nucléaires ». Thèse de Doctorat. Université Joseph Fourier de Grenoble, **2007**.
- (16) Jian-Hui Lan, Wei-Qun Shi, Li-Yong Yuan,, Jun Li, Yu-Liang Zhao, Zhi-Fang Chai, *Coordination Chemistry Reviews* **2012**, 256, 1406–1417.
- (17) Antje Bremer, Petra J. Panak, Christian M. Ruff, Alexei Karpov, Denise Girnt, Thomas J. J. Muller, Udo Mullich, Jorg Rothe, Melissa A. Denecke, Peter W. Roesky, Andreas Geist. *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 5199-5207.
- (18) R. Mukherjee, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, **2003**, 747–910 Volume 6: Transition Metal Groups 9–12.

- (19) (a) Kiplinger J.L., Morris D.E., Scott B.L., Burns C.J. *Organometallics* **2002**, *21*, 3073
(b) Jantunen, K.C.; Burns, C.J.; Castro-Rodriguez, I.; Da Re, R.E.; Golden, J.T.; Morris, D.E.; Scott, B.L.; Taw, F.L.; Kiplinger, J.L., *Organometallics* **2004**, *23*, 4682-4692. (c) Morris D.E, Da Re R.E, Jantunen K.C, Castro-Rodriguez I, Kiplinger J.L. *Organometallics*, **2004**, *23*, 5142 (d) Da Re, R. E.; Jantunen, K. C.; Golden, J. T.; Kiplinger, J. L.; Morris, D. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 682. (e) Graves, C.R.; Vaughn, A.E.; Schelter, E.J.; Scott, B.L.; Thompson, J.D.; Morris, D.E.; Kiplinger, J.L., *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11879-11891. (f) Thomson R.K, Scott B.L, Morris D.E, Kiplinger J.L. *C. R. Chimie* **2010**, *13*, 790
- (20) (a) Schelter, E. J.; Yang, P.; Hay, P. J.; Martin, R. L.; Scott, B. L.; Da Re, R. E.; Jantunen, K. C.; Morris, D. E.; Kiplinger, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5139. (b) Schelter E.J, Yang P, Scott B.L, Thompson J.D, Martin R.L, Hay P.J, Morris D.E, Kiplinger J.L. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7477 (c) Graves C.R., Yang P., Kozimor S.A., Vaughn A.E., Clark D.L., Conradson S.D., Schelter E.J., Scott B.L., Thompson J.D., Hay P.J., Morris D.E., Kiplinger J. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 5272.
- (21) (a) Hauchard, D.; Cassir, M.; Chivot, J.; Baudry, D.; Ephritikhine, M. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *347*, 399-407. (b) Clappe, C.; Leveugle, D.; Hauchard, D.; Durand, G. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *448*, 95-103.

Chapitre II.

Aspects théorique et méthodologique

II.1. Introduction

Au cours de ces deux dernières décennies, les méthodes de chimie quantique ou computationnelle, ont connu un développement remarquable, grâce aux moyens de calcul de plus en plus puissants et aux codes informatiques performants. Parmi ces méthodes, celles basées sur la théorie de la fonctionnelle de densité de son acronyme anglais DFT (Density Functional Theory)¹ se sont imposées du fait de temps de calcul faibles et de la capacité à traiter de gros systèmes polyélectroniques avec une précision proche de celle des méthodes *ab initio* plus quantitatives de type Post Hartree-Fock (CASSCF, CCSCF, CI, MPn...etc) mais plus coûteuses.

La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920. Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la théorie actuelle.^{2,3}

Dans ce chapitre, nous énoncerons les principes fondamentaux de cette méthode DFT basés sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, ainsi que les équations de Kohn et Sham. Nous présenterons par la suite les différentes fonctionnelles GGA ou hybrides couramment utilisées et leurs propriétés.

Etant donné que l'étude théorique des complexes organométalliques des lanthanides et des actinides considérés dans cette thèse requiert la prise en compte des effets relativistes, nous présenterons l'approche de l'Hamiltonien relativiste scalaire à deux composantes dit ZORA (approximation régulière d'ordre zéro) et les principaux effets relativistes.

II.2. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Selon la théorie de Hohenberg – Kohn,² l'énergie de l'état fondamental d'un système polyélectronique peut être calculée connaissant sa densité électronique. Les équations de Kohn-Sham,³ qui sont utilisées dans la pratique pour déterminer cette densité électronique, résultent de l'application du principe variationnel.

II.2.1. Principes de la théorie DFT : théorèmes de Kohn Hohenberg :

L'approche développée par Hohenberg-Kohn est de reformuler la théorie proposée par Thomas et Fermi en une théorie exacte basée sur la densité électronique, pour la description d'un système polyélectronique. La formulation proposée est applicable pour tout système de

particules en interaction évoluant dans un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn dans leur article de 1964.² Ces deux théorèmes ont permis de donner une cohérence aux modèles développés initialement par Thomas et Fermi à la fin des années 30.

II.2.1.a. Premier théorème de Hohenberg et Kohn (HK1) :

Énoncé « Pour tout système d'électrons en interaction dans un potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, ce potentiel est uniquement déterminé, à une constante additive près, par la densité électronique de son état fondamental »

Hohenberg et Kohn ont donc montré que la densité électronique déterminait le potentiel extérieur. Dans le cas des molécules, le potentiel extérieur est tout simplement le potentiel d'attraction électrons-noyaux. Ce théorème signifie que connaissant la densité électronique le système moléculaire est parfaitement défini.

II.2.1.b. Deuxième théorème (HK2) :

Énoncé « Il existe une fonctionnelle universelle $F(\rho)$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$, valable pour tout potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$. Pour chaque $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ particulier, l'énergie de l'état fondamental du système est minimum pour la densité exacte $\rho_0(\mathbf{r})$ de l'état fondamental ».

L'opérateur Hamiltonien d'un système polyélectronique est donné par :

$$H = T + V_{ee} + V_{\text{ext}} \quad (1)$$

où T représente l'énergie cinétique des électrons, V_{ee} la répulsion inter-électronique.

Ainsi, dans le deuxième théorème, Hohenberg et Kohn² ont démontré que la densité exacte de l'état fondamental est celle qui minimise la fonctionnelle énergie $E(\rho)$. Par conséquent, si la fonctionnelle universelle : $F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie et la densité électronique à l'état fondamental, pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho]$.

II.2.1.c. Les équations de Kohn et Sham :

Kohn et Sham^{3a} (KS) ont introduit des orbitales dans l'expression de la fonctionnelle énergie de Hohenberg et Kohn. Ils ont pour cela considéré un système fictif d'électrons non interagissant, mais possédant une densité électronique identique à celle du système réel. L'intérêt de la formulation de Kohn et Sham est que l'on peut définir un Hamiltonien monoélectronique. Les orbitales de KS, qui sont les fonctions d'onde exactes du système fictif, permettent notamment de calculer rigoureusement l'énergie cinétique de ce système. Dans ces conditions, Kohn et Sham^{3a} ont montré que l'énergie électronique de l'état fondamental du système réel obéit à l'équation suivante :

$$E_{el} = -\frac{1}{2} \sum_i \int \phi_i(\vec{r}_1) \nabla^2 \phi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \sum_A \int \frac{z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_1|} \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho] \quad (2)$$

Dans cette expression le premier terme représente l'énergie cinétique du système fictif, souvent notée $T_s[\rho]$. Le second est l'énergie d'attraction électrons-noyaux $V_{en}[\rho]$ et le troisième est l'énergie de répulsion coulombienne classique inter-électronique $J[\rho]$. Le dernier terme quant à lui, représente l'énergie d'échange et de corrélation noté $E_{xc}[\rho]$ regroupant principalement toutes les interactions inter-électroniques non classiques :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{en}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (3)$$

L'application du principe variationnel, l'énergie du système étant donné par l'expression (2), conduit aux équations de Kohn-Sham (4), dont la résolution mène à la densité électronique exacte et donc à l'énergie exacte du système dans la mesure où le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}[\rho]$ est exact.

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \sum_A \frac{z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_1|} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 + V_{xc}[\rho] \right) \phi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}_1) \quad (4)$$

La résolution de ces équations s'effectue de manière itérative selon le processus self consistent (SCF) analogue à celui utilisé dans la théorie de Hartree-Fock. En général, les fonctions monoélectroniques (OM ϕ_i de KS) sont exprimées sous la forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques. A la convergence, les énergies des orbitales de KS occupées ϕ_i doivent satisfaire le théorème de Janak.^{3b}

II.2.1.d. Principale difficulté : l'expression de l'énergie d'échange-corrélation E_{xc}

L'énergie non relativiste d'un système poly-électronique (N électrons) est donc la somme de plusieurs termes s'exprimant eux aussi comme des fonctionnelles de la densité ρ . Les expressions analytiques de plusieurs de ces termes en fonction de ρ , et notamment $E_{xc}[\rho]$ sont malheureusement inconnues et sans doute inaccessibles.

II.2.2. Fonctionnelles d'échange et de corrélation

Quelles sont les différentes contributions à l'énergie d'échange-corrélation ?

$$E_{XC}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (5)$$

$T[\rho]$ et $T_s[\rho]$ sont respectivement l'énergie cinétique du système réel et du système fictif, $V_{ee}[\rho]$ est l'énergie de répulsion inter-électronique totale, et $J[\rho]$ l'énergie classique de répulsion coulombienne définie plus haut. On constate que $E_{XC}[\rho]$ contient une contribution cinétique et ne peut donc être comparée directement à l'énergie d'échange et de corrélation des théories de Hartree-Fock et post-Hartree-Fock.

II.2.2.a. L'approximation de la Densité Locale (LDA)

L'approximation de la densité locale LDA, de l'anglais 'Local Density Approximation', proposée par Kohn et Sham³ en 1965, est basée sur le modèle du gaz uniforme d'électrons. Pour un tel système fictif les fonctionnelles d'échange et de corrélation peuvent être déterminées.

Hypothèse 1 : séparabilité échange/corrélation

$$E_{XC}(\rho) = \int \rho(\vec{r}_1) [\varepsilon_X(\rho(\vec{r}_1)) + \varepsilon_C(\rho(\vec{r}_1))] d\vec{r}_1 \quad (6)$$

ε_X et ε_C (avec les dimensions d'un potentiel) représentent l'énergie d'échange et de corrélation par particule.

Hypothèse 2 : modèle du gaz uniforme d'électrons

Un gaz uniforme d'électrons est un système polyélectronique idéalisé de densité homogène et constante, plongé dans un milieu isotrope de charge positive assurant l'électro-neutralité.

ε_X et ε_C sont connus pour un tel système.

- **L'échange** ϵ_X : l'expression exacte de ϵ_X est :
$$\epsilon_X = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho(\vec{r}_1)^{1/3} \quad (7)$$

- **La corrélation** ϵ_C : une expression analytique de ϵ_C couramment utilisée a été mise au point en 1980 par Vosko, Wilk et Nusair^{3c} à partir de simulations numériques du gaz uniforme d'électrons en méthode de Monte-Carlo quantique.

II.2.2.b. L'approximation du gradient généralisé de la densité $\nabla\rho(\mathbf{r})$

Le modèle du gaz uniforme d'électrons, utilisé dans la LDA, suppose une densité électronique uniforme ; ceci n'est pas le cas dans la plupart des systèmes atomiques ou moléculaires. Une seconde génération de fonctionnelles introduit donc une information sur le gradient de la densité $\nabla\rho(\mathbf{r})$ sous la forme d'un développement en série de Taylor.

« *Gradient Expansion Approximation* » **GEA** :

$$E_{XC}^{GEA}(\rho) = \int \epsilon_{XC}^{GEA}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r}) + \int C_{XC}[\rho(\vec{r})] \frac{\nabla\rho(\vec{r})}{\rho^{4/3}} d\vec{r} \quad (8)$$

Cependant E_{XC}^{GEA} ne satisfait plus à toutes les conditions aux limites qui assuraient à l'approximation LDA un certain sens physique.

« *Generalized Gradient Approximation* » (**GGA**) :

La première amélioration que l'on puisse apporter à la méthode LDA consiste à exprimer la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation en fonction de la densité électronique et de son gradient. Cette technique est appelée approximation du gradient généralisé ou de l'anglais « Generalized Gradient Approximation GGA ». Cette dernière, s'est révélée efficace pour l'étude des systèmes chimiques complexes. La solution consiste alors à réécrire l'expression d'échange-corrélation sous une forme similaire à LDA :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int F[\rho(r), \Delta\rho(r)]\rho(r) dr \quad (9)$$

La Fonctionnelle GGA est fortement paramétrée au moyen de $f(\rho, \nabla\rho)$ telle que :

$$E_{XC}^{GGA}(\rho) = \int f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (10)$$

Ces nouvelles fonctionnelles GGA, que l'on force à respecter les principales conditions aux limites, sont testées empiriquement sur un éventail de propriétés calculées pour un ensemble

défini de molécules. L'introduction explicite et fortement paramétrisée de termes en $\nabla\rho$ dans V_{XC} améliore très sensiblement les performances de la méthode. A titre d'exemple, la LDA surestime les énergies de liaison dans les molécules ; GGA corrige ce défaut.

L'énergie d'échange associée à une fonctionnelle GGA s'exprime sous la forme :

$$E_X^{GGA} = E_X^{LDA} - \int F(s)\rho^{4/3}(\vec{r})d\vec{r} \quad \text{avec} \quad s(\vec{r}) = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{\rho^{4/3}(\vec{r})} \quad (11)$$

$s(r)$ est une quantité sans dimension appelée gradient de densité réduit.

Deux classes de fonctions $F(s)$ sont couramment utilisées pour l'échange^{3d-g}.

a- Fonctions ajustées 'fittées' sur l'énergie d'échange des gaz rares (connue exactement), Ex. **Becke** (1988) :

$$F^{B88} = \frac{\beta s^2}{1 + 6\beta s \cdot \sinh^{-1} s} ; \beta = 0.0042 \quad (12)$$

Cette fonctionnelle représente la correction de gradient à apporter à l'énergie d'échange LDA.

b- Développement en fonctions rationnelles des puissances de s :

Ex. **Perdew** (1986) :

$$F^{P86} = \left[1 + 1.296\left(\frac{s}{p}\right)^2 + 14\left(\frac{s}{p}\right)^4 + 0.2\left(\frac{s}{p}\right)^6 \right]^{1/15} \quad \text{avec} \quad p = (24\pi^2)^{1/3} \quad (13)$$

Cette fonctionnelle représente la correction de gradient à apporter à l'énergie de corrélation LDA. La fonctionnelle GGA combinant les deux corrections précédentes, celles de Becke et de Perdew, constitue la fonctionnelle BP86 que nous avons utilisée dans notre travail.

Il en existe d'autres, et de nombreuses fonctionnelles ont été développées depuis, tant pour l'échange que pour la corrélation. Parmi les plus connues et les plus utilisées on peut citer les fonctionnelles d'échange de Becke (B88)⁵ pour la corrélation, les fonctionnelles de Perdew (P86)⁶, de Lee, Yang et Par (LYP)⁷ et de Perdew et Wang (PW91)^{4,8}.

Les bonnes performances de ces fonctionnelles en chimie organométallique d'actinides sont bien établies.

II.2.2.c. Fonctionnelles hybrides :

La troisième génération des fonctionnelles DFT est celle des fonctionnelles hybrides. Il s'agit de fonctionnelles mixtes qui contiennent de l'échange- corrélation pure DFT et un pourcentage d'échange « exact » de Hartree-Fock. D'autres fonctionnelles, plus spécialisées ont été proposées en vue du calcul de propriétés spécifiques, par exemple pour la spectroscopie et l'optique non-linéaire, en TD-DFT (pour Time Dependent DFT)

En effet, l'utilisation de la partie d'échange HF associée aux fonctionnelles GGA fournit des résultats souvent meilleurs, notamment pour le calcul de certaines propriétés physicochimiques, que ceux obtenus au moyen des fonctionnelles GGA simples. La première fonctionnelle de ce type a été proposée par Becke, et contient 50% d'échange HF. Une fonctionnelle de ce type actuellement parmi les plus populaires est celle connue sous le nom B3LYP^{4,9}, le nombre 3 indiquant le nombre de paramètres empiriques introduits dans la fonctionnelle. d'autre fonctionnelles dites meta-GGA (ou m-GGA) font ainsi intervenir dans les équations le laplacien (c'est-à-dire la dérivée seconde) de la densité. Celles-ci permettent un gain de précision dans la détermination des propriétés moléculaires mais posent certains problèmes au niveau de la stabilité numérique.

Pour nos calculs on a utilisé les deux fonctionnelles pures GGA : BP86 et PW91 ainsi que la fonctionnelle hybride B3LYP.

II.4. Succès et limites de la DFT :

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post-HF. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes volumineux, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, que les calculs post-Hartree-Fock ne peuvent pas traiter. Ceci explique pourquoi la DFT soit aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés des systèmes moléculaires ou même biologiques ainsi que de clusters.¹⁰ La DFT est également la théorie généralement utilisée pour l'étude de systèmes périodiques tels que les polymères et les cristaux à l'état solide.

Les nombreux travaux effectués ces dernières années montrent que les calculs DFT donnent de bons résultats sur des systèmes très divers (métallique, ionique, organométallique,...) pour de nombreuses propriétés (structures moléculaires et électroniques, fréquences de vibration, potentiels d'ionisation, etc.).¹¹

Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts et il faut savoir choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre, pour une application donnée. De plus, la DFT ne permet pas de déterminer la densité électronique des états excités, mais la DFT dépendante du temps (TD-DFT), permet de déterminer les énergies d'excitation électronique et de simuler les spectres d'absorption UV-visible.¹²

- **Problème posé par les systèmes à couches ouvertes et les dégénérescences**

Les « meilleures » fonctionnelles ne sont jamais à l'abri d'un comportement pathologique dans le cas d'un composé ou d'une classe de composés. La description mono-déterminantale peut être en effet mise en défaut. L'approche de Kohn-Sham permet-elle de décrire tous les états électroniques, y compris les états exprimés par une combinaison de déterminants ? Dans le cas où la solution de Kohn-Sham présente une HOMO dégénérée, la DFT permet de procéder à une occupation fractionnaire des différentes composantes de ce niveau.

Dans le cas des systèmes à couches complètes (« closed-shell ») où l'on définit deux états : $\varphi_1^2\varphi_2^0$ et $\varphi_1^0\varphi_2^2$, le critère pour la détermination d'un état fondamental correct est celui dicté par le théorème de Janak^{3b}. Celui, stipule que « *la densité de l'état fondamental est associée à l'occupation des spinorbitales par ordre d'énergie croissant.* »

Donc, $\varphi_1^2\varphi_2^0$ correspond à $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$, et $\varphi_1^0\varphi_2^2$ à $\varepsilon_2 < \varepsilon_1$

IL ne devrait pas y avoir de « trou » dans la séquence des orbitales occupées. C'est ce qui est appelé principe d'occupation AUFBAU.

Le cas des croisements évités, qui permet de contrôler la séquence des orbitales KS vérifie le théorème de Janak. Tous ces développements concernent exclusivement l'état fondamental (en fait, l'état de plus bas niveau énergétique associé à une répartition donnée des électrons entre les différentes représentations irréductibles).

II.5. Introduction à la Théorie de la Fonctionnelle de Densité Relativiste :

II.5.1. Aperçu sur la chimie quantique relativiste

Le champ de la chimie quantique relativiste a connu un énorme développement pendant les deux dernières décennies, et plusieurs études remarquables incluant les corrections relativistes et leur rôle dans la description précise des systèmes atomiques et moléculaires contenant les éléments lourds, existent dans la littérature¹³.

Parmi les études significatives entreprises sur les effets relativistes dans la chimie des atomes et des molécules figurent les travaux de P. Pyykkö.¹³ Les travaux entrepris par Pepper et Bursten² recensent les méthodes de chimie quantique relativistes. Dolg et Fuid^{3abc} se sont intéressés dans nombre de leurs publications à l'application des méthodes *ab initio* de type pseudo-potentiel effectif relativiste RECP (Relativistic Effective CorePotential) à des complexes de lanthanides et à quelques composés d'actinides de taille réduite.

Il faut noter que l'un des premiers Hamiltoniens relativistes approchés, dérivés de l'équation de Dirac², fût celui de Pauli défini par l'expression suivante¹⁴ :

$$\begin{aligned}
 H_{\text{Pauli}} &= -\frac{p^4}{8c^2} + \frac{\nabla^2 V}{8c^2} + \frac{1}{4c^2} \vec{\sigma} \cdot (\vec{\nabla} V \times \vec{p}) \\
 &\equiv H_{MV} + H_D + H_{SO}
 \end{aligned}
 \tag{14}$$

Cet Hamiltonien à 2-composantes, inclut les principales corrections relativistes à savoir, le terme masse-vitesse H_{MV} , le terme de Darwin et le terme de couplage spin-orbite. Le terme H_{MV} , tient compte de l'augmentation de la masse de l'électron avec sa vitesse et corrige l'énergie cinétique non relativiste. Le terme de Darwin H_D , d'origine purement quantique, est lié au déplacement très rapide des électrons dans leur espace atomique près des noyaux. C'est une correction à l'énergie potentielle non relativiste. Le couplage spin-orbite enfin, H_{SO} , est dû à l'interaction du moment magnétique de l'électron avec le champ magnétique généré par les mouvements des noyaux. Contrairement aux autres termes scalaires, c'est un terme assez difficile à quantifier car d'une part, il fait intervenir un produit vectoriel et d'autre part, il requiert l'usage du double groupe de symétrie. On se limite souvent dans les calculs quantiques, aux corrections dites scalaires, en ignorant le terme H_{SO} . De plus, l'Hamiltonien

de Pauli est assez peu utilisé dans la pratique car il conduit à des singularités (divergence) dans le voisinage des noyaux.

Des développements ont été effectués pour simplifier le formalisme de Dirac et le rendre exploitable pour des calculs moléculaires, telle l'approximation de l'énergie relativiste par Chang et Pelissier¹⁵ et qui a été reprise par Van Lenthe et al.¹⁶ pour introduire l'Hamiltonien ZORA (Zeroth Order Regular Approximation).¹⁷ L'Hamiltonien ZORA permet d'éviter les singularités auxquelles conduit l'Hamiltonien de Pauli.

Pour notre part, tous les calculs quantiques ont été réalisés avec le code ADF¹⁸ utilisant l'Hamiltonien ZORA pour les effets relativistes scalaires. Lorsque nécessaire, la correction spin-orbite a été introduite comme perturbation via un calcul single point.

D'autres approches relativistes ont été également développées pour la résolution approchée de l'équation de Dirac, dont la plus connue est celle de Douglas-Kröll-Hess (DKH)¹⁹ qui a permis d'obtenir un Hamiltonien scalaire ou à quatre composantes si le couplage spin-orbite est pris en compte.

II.5.2. Méthodes de calculs relativistes :

En général les méthodes qui incluent les effets relativistes dans les calculs de structure électroniques moléculaires se répartissent en deux classes.¹⁴ La première approche est basée sur l'approximation de Pauli, qui divise les effets relativistes en différentes catégories mais ajoute seulement les termes masse-vitesse et Darwin à l'Hamiltonien de Schrödinger non-relativiste, alors que le couplage spin-orbite n'est pas explicitement inclus.¹⁴ Des exemples de ce type d'approche sont reportés en abrégé dans le tableau 2.

La méthode de Huckel étendue relativiste ou REX (Relativistic Extended Huckel), élaborée par Lohr et Pyykko au début des années 1980¹³, est une reformulation de la méthode EHT en y incluant les effets relativistes et a connu une très large utilisation.

La méthode quasi-relativiste $X\alpha$ ¹⁴, est considérée comme l'une des premières formulations des méthodes DFT. Dans le cadre des approches *ab initio*, les méthodes développées sur la base des potentiels effectifs de cœur ou ECP (Effective CorePotential) de Hay-Wadt-Kahn¹⁴, ont été largement utilisées par le groupe de M. Dolg et al.²⁰ et qui consistent à remplacer les électrons de cœur par un potentiel relativiste en interaction

avec les électrons de valence. D'autres méthodes existent comme les méthodes variationnelles discrètes en anglais 'DiscreteVariational'¹⁴ issues des méthodes de la DFT.

Tableau 2 : Quelques approches relativistes utilisées en chimie quantique¹⁴.

Acronyme	Définition
REX	Relativistic ExtendedHückel
QRS/W-Xα	Quasi-Relativistic Scattering - Wave X α
DV-Xα	DiscreteVariational X α
ECP	Effective CorePotential
RECP	RelativisticCorePotential
HFS	Hartree-Fock-Slater
P-HFS	PerturbativeHartree-Fock-Slater
QR-MS	Quasi-Relativistic Multiple Scattering
DFS	Dirac-Fock—Slater
DF-OCE	Dirac Fock- One Centre Expansion
LDF	Local DensityFunctional
DS-DV	Dirac Slater - Dirac Variational
DS-MS	Dirac Slater- MultipleScattering

II.5.3. Présentation de la méthode relativiste scalaire DFT/ZORA :

L'approximation ZORA (Zeroth Order Regular Approximation) est une formulation élégante des effets relativistes scalaires ; elle a été implémentée dans le code ADF.¹⁶⁻¹⁸ Cette approche s'est avérée rapidement efficace et fiable pour la modélisation et le calcul des géométries moléculaires de complexes d'éléments f en bon accord avec les données expérimentales (structures RX).²¹

A l'ordre zéro du développement de l'énergie relativiste, on obtient l'Hamiltonien ZORA qui contient les principaux termes (couplage spin-orbite et contributions scalaires) selon l'équation :

$$H_{ZORA} = V + \vec{\sigma} \cdot \frac{\vec{p} \ c^2}{2c^2 - V} \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \quad (15)$$

$$= V + \frac{\vec{p} \ c^2}{2c^2 - V} \vec{p} + \frac{c^2}{(2c^2 - V)^2} \vec{\sigma} \cdot (\vec{\nabla}V \times \vec{p})$$

C'est ce que nous avons utilisé pour l'ensemble de nos calculs d'optimisation des géométries moléculaires. Dans le programme ADF le terme de couplage spin-orbite peut être réintroduit seul dans un calcul ZORA/spinorbit en 'single point'.

II.6. Présentation du programme ADF

Le code ADF utilise l'approximation des cœurs gelés qui permet de réduire la taille des bases d'orbitales atomiques en simplifiant le traitement des électrons de cœur. Il ne s'agit pas de remplacer les électrons de cœur par un pseudo-potentiel relativiste comme pour les méthodes *ab initio* dites RECP, mais de geler les orbitales de cœur en négligeant leur modification lors de la formation des liaisons en sein d'un système. Les électrons de cœur sont alors traités de manière complètement relativiste, par un calcul Dirac-Slater sur l'atome via le sous programme ADF/Dirac.

Références:

- (1) G. te Velde, F.M. Bickelhaupt, E.J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S.J.A. van Gisbergen, J.G. Snijders, T. Ziegler. "Chemistry with ADF" *Jour. Comput. Chem.*, **2001**,22, 931-967
- (2) Hohenberg, P.; Kohn, W. « *Inhomogeneous Electron Gas* » *Phys. Rev.*, **1964**, 136,n°3B, B864-B871.
- (3) (a) Kohn, W.; Sham, L.J. *Phys. Rev.*,« *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects* » *Phys. Rev.*, vol. 140, n° 4A,**1965**, A1133-A1138 (b) Janak, J. F., *Phys. Rev. B* (**1978**) **18**, 7165. (c) Vosko, S. D.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Chem.* (**1990**) **58**, 1200. (d) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* (**1986**) **84**, 4524. (e) Becke, A. D. *Phys. Rev. A.* (**1988**) **38**, 3098. (f) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B.* (**1986**) **33**, 8882. (d) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B.* (**1986**) **33**, 7406. (g) J. P. Perdew. *Phys. Rev.B* (**1986**) **33**, 8822.
- (4) Corminboeuf, C.; Tran, F.; Weber, J. *Jour. Mol. Struc. Theochem.***2006**,762, 1-7.
- (5) Becke, A. D.*Phys. Rev. A*, **1988**, 38, 3098.
- (6) Perdew, J. P.*Phys. Rev. B*, **1986**, 33, 8822.
- (7) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, **1988**, 37,785.
- (8) Perdew, J. P.; Burke, K.; Wang, Y.*Phys. rev. B*, **1996**, 54, 16533.
- (9) Becke, A.D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- (10) Franck Rabilloud, « *Etude théorique et expérimentale des agrégats de bromure d'argent* » Thèse de doctorat 2000 ; Université de Paul Sabatier Toulouse III.
- (11) Chermette, H. *Coordination Chemistry Reviews*, **1998**, 178-180, 699-721.
- (12) van Faassen, M.; Burke, K. *Chemical Physics Letters***2006**, 431, 410-414.
- (13) (a) Pyykko, P. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 563-594; (b)Pyykko, P.;Lohr, L.L.*Inorganic Chemistry***1981**, 20, 1950-1959; (c)Nagy, À. *Physics Reports***1998**, 298, 1-79; (d) van Wezenbeek, E. M. "Relativistic effects in atoms and uranium compounds", thèse de Doctorat**1992**; VrijeUniversiry of Amsterdam, Holland. (e) Wu, Q. Y.; Wang, C. Z.; Lan, J. H.; Xiao, C. L.; Wang, X. K.; Zhao,Y. L.; Chai Z. F.; Shi, W. Q. *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 9607. (f) Averkiev, B.; Mantina, M.; Valero, R.; Infante, I.; Kovacs, A.; Truhlar, D.; Gagliardi, L. *Theor. Chem. Acc.***2011**, 129, 657.
- (14) Pepper, M.;Bursten, B. E. *Chem.Rev.* **1991**, 91, 719.
- (15) C. Chang, M. Pelissier, P. Durand, *Phys. Scr.* 1986, 34, 394.

- (16) (a) van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G.; *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 4597 (b) Velde, G. te; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Fonseca Guerra, C.; van Gisbergen, S. J. A.; Snijders, J. G.; T. 931, *J. Comput. Chem.* **2001**, 22, 931.
- (17) van Lenthe, E. The ZORA équation, Thèse de Doctorat, 1996; Université Vrije, Amsterdam.
- (18) ADF, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije University, Amsterdam., The Netherlands; <http://www.scm.com>.
- (19) Douglas, M.; Kröll, N. M. *Ann, Phys.* **1974**, 82, 89
- (20) (a) Dolg, M.; Fulde, P. *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 200 (b) Dolg, M. *Effective core potentials, Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, pp. 479-508, **2000** (c) Cao, X.; Dolg, M. *Coordination Chemistry Reviews* **2006**, 250, 900-910 ; (d) Reiher M.; HeB, B. *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, **2000**, 3, 479-505.
- (21) (a) Bhattacharyya, A.; Ghanty, T. K.; Mohapatra P. K.; Manchanda, V. K. *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 3913. (b) Lotfi BELKHLRI « *Etude en Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) relativiste de complexes organométalliques d'actinides. Modes de liaison métal-ligands, rôle des orbitales 5f et propriétés physico-chimiques.* » Thèse de doctorat d'Etat 2005 ; Université Mentouri de Constantine.

Chapitre III :

Etude DFT relativiste de la sélectivité de ligands azines dans la différentiation Ln(III)/An(III).

Cas des complexes MX_3L ($\text{M}^{+3} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{U}, \text{Am}, \text{Cm}$; $\text{X} = \text{TMSCp}^-, \text{NO}_3^-$; $\text{L} = \text{Me}_2\text{pz}, \text{BPPR}$)

III.1. Introduction

La séparation des ions actinides trivalents An^{III} des lanthanides Ln^{III} , en particulier les actinides mineurs (Am, Cm) des lanthanides (Eu) provenant de la fission de l'uranium, est une étape cruciale dans la stratégie du retraitement des déchets radioactifs.^{1,2} Une attention particulière a été accordée aux ligands pouvant favoriser la complexation sélective des actinides(III) relativement à leurs analogues lanthanides(III) dans le processus d'extraction liquide/liquide.^{3,4}

Bien que les ions f soient considérés comme des acides cationiques durs (hard) selon le principe HSAB de Pearson,⁵ les ions actinides 5f sont connus pour être moins durs que leurs analogues lanthanides 4f. Par conséquent, de nombreuses études ont montré que la complexation préférentielle des ions trivalent An^{III} par rapport aux Ln^{III} , peut être obtenue en utilisant des ligands donneurs mous (soft) fonctionnalisés et contenant des atomes tels que S, N et P.³ En effet, les ligands *N*-hétérocycliques ont fait l'objet de nombreuses études en raison de leur sélectivité intéressante dans le processus d'extraction dans une solution acide nitrique.⁶⁻¹² En particulier, les ligands plans tridentates tels que la terpyridine (terpy), le BTP (2,6-di(1,2,4-triazin-3-yl)pyridine),^{12a-d} les oligoamines tripodales telles que les bases de Lewis connues sous leurs acronymes tpza (tris[(2-pyrazinyl)méthyl]amine)^{12e} et tptz (2,4,6-tris-(4-alkyl-2-pyridyl)-1,3,5-triazine).^{12f}

Ces ligands augmentent le facteur de séparation de 10 pour le tpza, terpy et tptz pour atteindre 150 pour le BTP.^{12g} Les études computationnelles précédentes,¹³ consacrées aux modèles cationiques $[M(\text{terpy})_3]^{3+}$ et $[M(\text{BTP})_3]^{3+}$ ($M^{3+} = \text{Ce, La and U}$), ont montré une bien meilleure performance en solution de la BTP par rapport à la Terpy pour la complexation sélective de U^{III} par rapport aux ions Ln^{III} .

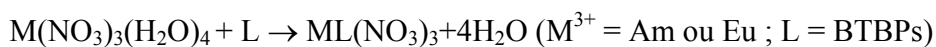
Comme souligné par ces études,^{12g} pour l'ensemble des espèces polyazine tridentate, à savoir, les complexes terpy et BTP, les longueurs de liaisons M–N(BTP) sont calculées plus courtes que celle de leurs congénères M–N(terpy), en bon accord avec les structures RX.¹³

En 2004, Mehdoui et al.¹⁴ ont étudié les réactions compétitives entre les métallocènes $M(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_3$ ($M = \text{Ce, U}$) et de molécules mono(azine)impliquées dans la séparation lanthanides(III)/actinides(III). Plus récemment, des ligands hautement sélectifs pour la séparation Ln^{III}/An^{III} , ont été reportés par plusieurs auteurs,¹⁵⁻¹⁷ montrant que la pré-organisation des ligands *N*-donor améliore considérablement les propriétés d'extraction des ions An^{III} .

En effet, la stratégie courante pour l'élaboration et la conception d'agents extractifs sélectifs envers les actinides mineurs utilisés dans le procédé SANEX-131, doit satisfaire les critères imposés, par une solubilité de tels agents sélectifs, la résistance contre l'hydrolyse et la radiolyse en milieu acide, et le problème crucial de la dégradation des produits durant le retraitement des déchets radioactifs. Ceci peut être illustré par l'émergence récente d'agents remarquables de type bis(dialkyltriazinyle) tels que ceux de formules 2,6-bis(5,6-dialkyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridine (**BTPs**),^{15b} bistriazinyl-2,2':6',2''-terpyridine (**BTTP**),^{15c} 6,60-bis(5,6-dialkyl-1,2,4-triazin-3-yl)-2,20-bipyridines (**BTBPs**).^{15ef}

Dans le cas des dérivés phénanthroline (**BTBPh**), des agents extractifs efficaces sont largement utilisés dans le retraitement radioactifs tels que le ligand 2,9-bis(1,2,4-triazin-3-yl)-11,10-phénanthroline,^{15g,h} ou ceux reportés plus récemment, tels que le ligand 2,6-bis(5-(2,2-diméthylpropyl)-1*H*-pyrazol-3-yl)pyridine (**C5-BPP**) ont été reportés et étudiés.^{15d}

En effet, ces molécules polyazines ont prouvé une capacité de séparation remarquable des actinides(III) mineurs (exemple Am³⁺, Cm³⁺) de leurs analogues lanthanides(III) (Eu³⁺, Yb³⁺), présents dans le combustible nucléaire usé. Ces agents extractifs tétradentate ont aussi démontré une meilleure cinétique d'extraction liquide/liquide que ceux de leurs congénères classiques tridentate (terpy, BTP...etc). Leur facteur de séparation pour l'ion Am^{III} par rapport à Eu^{III} atteint des valeurs allant de 100 à 300.^{16e,f} De plus, des études ont visé à mieux comprendre l'origine de leurs excellentes propriétés d'extraction. Dans le cas des ligands tétradentate BTBP, il a été constaté que la variation de l'énergie libre de Gibbs joue un rôle important dans la séparation Am^{III}/Eu^{III}.^{16a} Dans leurs approches expérimentale et théorique en DFT, les auteurs ont conclu que la réaction de complexation selon l'équation :



à l'interface entre la phase aqueuse et organique, de la formation du composé Am(BTBPs)(NO₃)₃ est plus favorable énergétiquement que celle des analogue Eu^{III}.^{16a-c} Cependant, au niveau de calcul théorique DFT/RECP/B3LYP, ces auteurs ont indiqué que la covalence des liaisons M-L, qui sont de nature principalement ionique, joue un rôle négligeable dans le processus de coordination.

La pré-organisation des ligands polyazines joue un rôle crucial dans la différenciation Ln^{III}/An^{III}.¹²⁻¹⁷ De plus, il a été souligné par plusieurs autres auteurs,^{13a-c,16a-c,17} que les données thermodynamiques sont importantes pour la sélectivité de ces ligands polyazines envers les ions

An^{III} par rapport aux analogues Ln^{III}. Elles permettent en effet, de mieux comprendre la chimie de coordination des ions f trivalents et les facteurs énergétiques pouvant améliorer la séparation Ln^{III}/An^{III}.

Pour notre part, en ce qui concerne les complexes métallocènes, nous nous sommes intéressés à l'étude computationnelle, au moyen de la méthode relativiste ZORA/DFT, de leur structure électronique et des liaisons métal-azine, et ce, pour des complexes modèles de formule M(C₅H₄R)₃(azine) (M³⁺ = Ce, Nd, Eu, U, Am, Cm ; R = H, ^tBu, SiMe₃), vis-à-vis de la différenciation Ln^{III}/An^{III}. Nous nous focaliserons en premier, sur le ligand monodentate 3,5-diméthylpyrazine (Me₂pz), qui s'est avéré l'un des agents mono(azine) les plus efficaces pour la différenciation Ce^{III}/U^{III} et qui est considéré aussi comme unité de base des agents polyazines hétérocycliques.^{14,17d}

Nous aborderons ensuite l'étude du ligand tridentate bipyrazole BPPR qui est plus utilisé industriellement avec BPP = 2,6-Bis(dialkyl-1*H*-Pyrazol-3-yl)Pyridine où R peut être un substituent alkyle pour le groupement 2,2-diméthylpropyl noté (C5-BPP) dans le complexe réel,^{15d} ou un atome H pour BBPH.

La présente étude vise également à obtenir une vue plus claire sur les facteurs électronique et/ou stérique et énergétique pouvant avoir un effet sur la différenciation Ln^{III}/An^{III} des complexes considérés.

Il est espéré que des descripteurs quantiques, issus de nos calculs théoriques DFT, permettront de rationaliser la différenciation observée.

III.2. Aspects méthodologiques et détails de calcul

Pour l'ensemble des complexes mono- et polyazine de formule générale MX₃L (M³⁺ = Ce, Nd, Eu, U, Am, Cm ; X = RCp⁻, X = NO₃⁻ ; L = azine, BPPR), les géométries ont été entièrement optimisées au niveau DFT ; les coordonnées de départ ont été générées à partir des structures RX disponibles. Les calculs ont été entrepris en tenant compte des corrections relativistes au moyen de l'approximation ZORA (Zeroth Order Regular Approximation,^{18,19} et en utilisant le programme ADF (Amsterdam Density Functional, version 2012.01).²⁰

La fonctionnelle Vosko–Wilk–Nusair (VWN)^{21a} a été utilisée pour la partie LDA, les corrections du gradient pour l'échange et la corrélation, étant celles de Becke et Perdew (BP86).^{21b,c}

Cette fonctionnelle BP86 a été utilisée pour l'optimisation des géométries. De plus, des calculs B3LYP en 'single-point' ont été aussi réalisés. Nous avons utilisé une base d'orbitales de valence de Slater (STO) de type Triple- ζ augmentée de fonctions de polarisation pour tous les atomes.

De nombreuses études théoriques ont montré que l'approche ZORA/BP86/TZP reproduit, de manière satisfaisante, les géométries expérimentales et les propriétés de l'état fondamental des complexes d'éléments f.²²⁻²³ Pour l'ensemble des éléments, les données orbitales ont été prises de la base ADF/ZORA/TZP. Pour l'optimisation des géométries en BP86, l'approximation du cœur gelé 'frozen-core', a été utilisé où la densité du cœur est calculée à partir de l'Hamiltonien relativiste Dirac-Slater à quatre composantes. En effet, le cœur électronique 1s a été gelé respectivement pour les éléments carbone C[1s] et azote N[1s]. Les couches de valence des éléments lourds Ln[4d] et An[5d], incluant respectivement 4f/5s/5p/5d/6s/6p et 5f/6s/6p/6d/7s/7p ont été considérées selon l'approximation 'Small Core'.

Afin de mieux comprendre la nature des liaisons métal-ligand, une analyse de population naturelle de son acronyme anglais NPA (Natural Population Analysis)^{24a-c} et celle fournie par la méthode QTAIM (Quantum Theory Atom-in-Molecules)^{24d} ont été effectuées en plus de l'analyse standard de population de Mulliken (MPA).^{24e} Bien qu'en général, les tendances sont correctement reproduites par l'analyse MPA dans une série homogène de molécules, les approches NPA et QTAIM se sont montrées plus fiables dans la description des liaisons de complexes d'éléments f.^{24a-e} En effet, comme reporté récemment par Kaltsoyannis et al.,^{24f-i} les données QTAIM conduisent à une bonne corrélation avec la force des liaisons chimiques, telles que les coordinations métal-ligand et autres interactions à couches fermées « *closed shell* », pour exemple des systèmes à liaisons hydrogène et liaisons halogènes. Parmi les descripteurs QTAIM, les points critiques de la densité électronique BCP (BCP pour « Bond Critical Points ») pour lesquels peuvent être définis la densité ρ_c , son Laplacien $\nabla^2\rho_c$ et son énergie critique H_c . Comme établi par des études précédentes dans ce domaine,^{24f-j} les interactions liantes pourraient être caractérisées selon ces données BCP (ρ_c , $\nabla^2\rho_c$ et H_c). En effet, les valeurs de $\rho_c > c. 0.2 \text{ e/bohr}^3$ sont typiques des interactions covalentes (*shared shell interactions*), alors que celles affichant des valeurs $\rho_c < c. 0.1 \text{ e/bohr}^3$ indiquent des interactions à fort caractère ionique (*closed shell interactions*). L'énergie de la densité H_c est négative pour des interactions liantes (covalence) et le terme $\nabla^2\rho$ est en général inférieur à zéro pour de telles interactions. Ceci est en rapport avec la concentration de la densité électronique le long du chemin reliant les atomes liés.

En définitive, toutes les études antérieures^{25f-j} soulignent la fiabilité de l'approche QTAIM qui peut être utilisée comme un outil quantique pour prédire la force et la nature des liaisons métal-ligand pouvant présenter divers degrés de covalence, notamment dans les composés d'éléments f. Finalement, pour tous les composés, nous avons considéré les états de plus haut spin (2S+1) pour les configurations de l'état fondamental, à savoir, doublet (f¹) pour les systèmes Ce(III), quartet (f³) pour les analogues du Nd(III) et U(III), septuplet (f⁶) pour l'Eu(III) et l'Am(III) et enfin l'état de spin octuplet (f⁷) pour le Cm(III).

Comme le programme ADF permet une décomposition de l'énergie des liaisons métal-ligand, nous avons entrepris des calculs de fragment en considérant les deux groupements moléculaires neutres en interaction MX₃ et L aussi bien pour le complexe métallocène M(RCp)₃(azine) que pour son analogue nitrate M(NO₃)₃(BPPR).

Nous rappelons que cette décomposition énergétique, qui est basée sur la théorie de l'état de transition formulé et développé par Morokuma, ensuite par Ziegler et al.,^{25a-c} fournit un aperçu sur la balance énergétique entre les différents facteurs électronique et stérique gouvernant la complexation du cation métallique par des ligands dans le complexe.

Par conséquent, selon ce schéma, l'énergie totale noté ΔE_{frag} entre deux fragments peut se décomposer en deux termes :

$$\Delta E_{\text{frag}} = E_{\text{steric}} + E_{\text{orb}}$$

où le terme E_{steric} représente l'énergie d'interaction stérique entre le fragment métallique MX₃ et le ligand N-donneur L, le terme E_{orb} quant à lui, est la contribution orbitale (principalement covalente) aux liaisons métal-ligand. L'énergie stérique (E_{steric}) est elle-même composée du terme E_{Pauli} déstabilisant de Pauli traduisant la répulsion électronique due au principe de Pauli, et l'autre terme E_{ES}, pour l'énergie électrostatique stabilisante entre les deux fragments comme suit :

$$E_{\text{steric}} = E_{\text{Pauli}} + E_{\text{ES}}$$

Les énergies des liaisons BP86 et B3LYP ont été calculées en utilisant la base orbitale tous électrons (all electron AE) ADF/ZORA/TZP et les géométries optimisées ZORA/BP86.

III.3. Etude des complexes métallocènes $M(\text{TMSCp})_3(\text{Me}_2\text{pz})$ ($M^{3+} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{U}, \text{Am}, \text{Cm}$)

III.3.a. Etude structurale et optimisation des géométries

Nous avons débuté notre étude en considérant la série des complexes tris(cyclopentadienyle) $M(\text{RCp})_3(\text{Me}_2\text{pz})$ ($M^{3+} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{U}, \text{Am}$ and Cm) portant le ligand mono(azine) 3,5-diméthylpyrazine noté Me_2pz . Comme mentionné ci-dessus, expérimentalement il a été montré que cette azine est très sélective envers le couple des complexes $\text{Ce}^{\text{III}}/\text{U}^{\text{III}}$.¹⁴

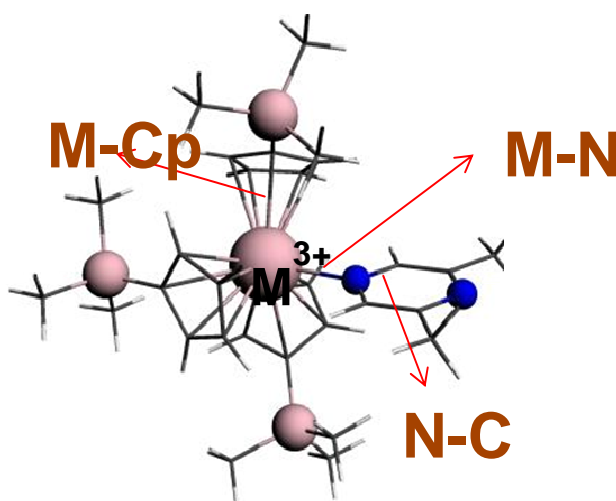


Figure 1. Structure optimisée ZORA/BP86 du complexe $M(\text{TMSCp})_3(\text{Me}_2\text{pz})$

Dans la tableau 1, nous reportons les paramètres structuraux calculés, M–N, la moyenne M–C, M–Cp(centroïde) et les distances N–C des composés optimisés $M(\text{TMSCp})_3(\text{Me}_2\text{pz})$ (Figure 1) comparés aux données RX disponibles.

Un raccourcissement des distances de liaisons actinide M–N et M–Cp(centroïde) relativement à ceux des analogues lanthanides, en sens contraire de la variation de leur rayons ioniques, est observé dans tous les cas.

Par exemple, les distances calculées M–N pour le couple Nd/U sont égales à 2.608 et 2.549 Å, respectivement, alors que pour le couple Eu/Am, elles sont égales à 2.614 et 2.562 Å. Les rayons ioniques de ce dernier couple d'ions, sont respectivement 0.947 pour Eu et 0.980 Å pour Cm. Ces longueurs de liaisons décroissent de manière significative lorsqu'on passe des complexes lanthanides Ln^{III} aux analogues actinides An^{III} , ce qui indique certainement un caractère covalent plus important des liaisons actinide-ligand.

Tableau 1. Distances (Å) moyennes calculées ZORA/BP86et données RX disponibles des complexes (TMSCp)₃M(Me₂pz) (M³⁺ = Ce, Nd, U, Eu, Am, Cm).

M ^{III} , état de spin	M–N	<M–C> ^a	<M–Cp> ^{a,b}	<N–C> ^{a,c}
Ce(f ¹) <i>doublet</i>	2.679	2.889	2.623	1.347
X-ray	2.689	2.836	2.571	1.343
Nd(f ³) <i>quartet</i>	2.608	2.953	2.697	1.344
U(f ³) <i>quartet</i>	2.549	2.795	2.532	1.369
X-ray	2.656	2.812	2.543	1.343
Eu(f ⁶) <i>heptuplet</i>	2.614	2.880	2.613	1.359
Am(f ⁶) <i>heptuplet</i>	2.562	2.842	2.572	1.362
Cm(f ⁷) <i>octuplet</i>	2.539	2.853	2.584	1.368

^avaleurs moyennes ; ^bCp centroïde; ^cdistance N–C calculée du ligand libre Me₂pz = 1.337 Å.

III.3.b. Etude de la structure électronique

Afin de mieux comprendre la structure électronique des complexes M(TMSCp)₃(Me₂pz), une analyse de population de Mulliken MPA (Mulliken Population Analysis) et l'analyse naturelle NPA (Natural Population Analysis) ont été entreprises pour ces systèmes à couche ouverte « Open Shell ». Dans le tableau 2 sont données les charges atomiques nettes du métal M et de l'azote N ainsi que la population de spin métallique $\rho(M)$ (2^{ème} colonne) qui est calculée comme la différence entre les populations de spin total α et β du métal. La population de recouvrement (overlap population) des liaisons M–N et N–C est également donnée. Cette population de recouvrement des liaisons chimiques est indicative du degré de la covalence. De très faibles populations des liaisons M–L, pourraient signifier des interactions à caractère ionique prédominant, comme souligné par différents auteurs.^{16a-c}

Tableau 2. Résultats ZORA/BP86/MPA-NPA.

M ^{III} , état de spin MPA / NPA	population de spin	Charges Nette		Populations de recouvrement	
	$\rho(M)$	q_M	N	M–N	$\langle N-C \rangle$
Ce(f ¹) <i>doublet</i>	0.79/0.81	+1.81/+2.38	–0.46/–0.52	0.060/0.129	0.440/1.062
Nd(f ³) <i>quartet</i>	3.31/3.22	+1.41/+2.23	–0.46/–0.51	0.068/0.089	0.441/1.059
U(f ³) <i>quartet</i>	2.62/2.58	+0.83/+2.08	–0.51/–0.56	0.148/0.330	0.378/1.024
Eu(f ⁶) <i>heptuplet</i>	6.68/6.51	+1.34/+2.28	–0.44/–0.47	0.086/0.084	0.450/1.068
Am(f ⁶) <i>heptuplet</i>	6.44/6.23	+0.82/+2.11	–0.46/–0.50	0.119/0.141	0.426/1.049
Cm(f ⁷) <i>octuplet</i>	6.97/6.85	+0.92/+2.35	–0.46/–0.48	0.102/0.125	0.434/1.087

Comme mentionné précédemment (voir détails de calculs), l'analyse MPA conduit à des charges nettes trop faibles,^{24a} suggérant une surestimation des interactions covalentes en comparaison avec l'approche NPA. Les tendances sont les mêmes ; les charges naturelles nettes (q_M) qui sont plus élevées que celles obtenues par MPA, indiquent aussi que la densité électronique est transférée des ligands TMSCP et Me₂pz vers le métal, ce qui diminue la charge relativement à la valeur formelle ($q_M < 3$). Cette tendance est particulièrement prononcée pour l'espèce d'U^{III} dont la charge naturelle métallique (2.08) est nettement plus faible que chez les autres ions.

Comme attendu, les populations de recouvrement M–N sont plus importantes dans le complexe U^{III}, est symptomatique d'un caractère covalent plus prononcé alors que la population N–C la plus faible, indique un effet de rétro-donation π métal→ligand significatif. Ce dernier effet, est en bon accord avec la densité de spin U^{III} la plus faible (2.58, NPA) que la valeur formelle 3, et la charge nette calculée la plus importante de N (–0.56).

Il est intéressant de noter que les populations de recouvrement M–N pour les espèces d'actinides sont nettement plus importantes que celles obtenues pour les analogues lanthanides, à l'exception du cérium qui présente une valeur relativement élevée. En particulier, la comparaison entre les espèces Eu et Am montre pour ce dernier, a une valeur de population de recouvrement M–N naturelle (NPA) plus importante, à savoir 0.084 vs. 0.141.

III.3.c. Analyse des indices de liaisons :

L'analyse de la multiplicité de liaison est importante dans l'investigation des modes de liaisons des complexes de métaux de transition. L'approche des ordres de liaison de Mayer^{25d} a été utilisée avec succès comme outil dans ce contexte.^{25e} Plus récemment, une autre alternative est fournie par les indices de liaison de Nalewajski-Mrozek (NM).^{26f-i} Contrairement à la définition de Mayer des ordres de liaison, les indices de valence Nalewajski-Mrozek comprennent aussi bien les contributions ionique que covalente et apparaît comme meilleure méthode pour décrire plus précisément les propriétés structurales expérimentales.^{26c,d} Il est à noter que la méthode Nalewajski-Mrozek donne des indices de liaisons M–N plus élevés que ceux de Mayer.

Dans le tableau 3, nous reportons les indices de liaisons NM et Mayer calculés pour les coordinations M–N et N–C. Dans la seconde colonne, sont données aussi les fréquences ω (cm⁻¹) des vibrations M–N, calculées au niveau DFT/ZORA/BP86.

Tableau 3. Indices de liaisons ZORA/BP86Nalewajski-Mrozek (NM) et Mayer.

M ^{III}	M–N				N–C (libre) ^a		
	ω cm ⁻¹	d(Å)	NM	Mayer	d(Å)	NM (1.602)	Mayer (1.433)
Ce	95	2.679	0.457	0.217	1.357	1.490	1.320
Nd	86	2.608	0.426	0.250	1.375	1.494	1.322
U	122	2.549	0.862	0.545	1.372	1.391	1.204
Eu	98	2.614	0.224	0.204	1.370	1.510	1.343
Am	103	2.562	0.303	0.345	1.379	1.472	1.292
Cm	103	2.539	0.466	0.293	1.378	1.460	1.310

^aIndices de liaisons du ligand Me₂pz libre donnés entre parenthèses

Il est à noter aussi que les analyses NM et Mayer indiquent des ordres de liaisons métal–azote plus importants pour les complexes d'actinides comparativement à leurs analogues lanthanides, se corrélant bien avec les caractéristiques structurales et les résultats MPA/NPA. Les fréquences de vibrations des liaisons M–N sont plutôt faibles et ne permettent pas de différencier clairement les coordinations Ln et An. Néanmoins, ces fréquences de vibrations indiquant la force des liaisons, montrent qu'elles varient dans le même sens que les indices NPA, Mayer et Nalewajski-Mrozek. Les énergies de liaisons entre le fragment métallique et le ligand azine seront discutées plus en détail (vide infra).

De plus, les ordres de liaisons N–C sont plus faibles comparés au ligand mono(azine) libre, confirmant les effets rétro-donation π en particulier, dans le cas An^{III} , comme souligné précédemment et atteignant sa valeur minimale (N–C) pour l'espèce U^{III} .

III.3.d. Analyse orbitalaire

Les diagrammes des OM frontières des complexes trivalents $(TMSCp)_3M(Me_2pz)$, sont donnés sur la Figure 2 pour la série ($M^{3+} = Ce, Nd, U$) et sur la Figure 3 pour ($M^{3+} = Eu, Am$ and Cm). Pour des raisons de simplicité, seulement les OM de spin α sont représentées. Dans ces Figures, les pourcentages $\%(d/f/M/Me_2pz)$ représentent respectivement les contributions des orbitales d et f métalliques, du fragment moléculaire métallique $(TMSCp)_3M$ ainsi que le poids de Me_2pz .

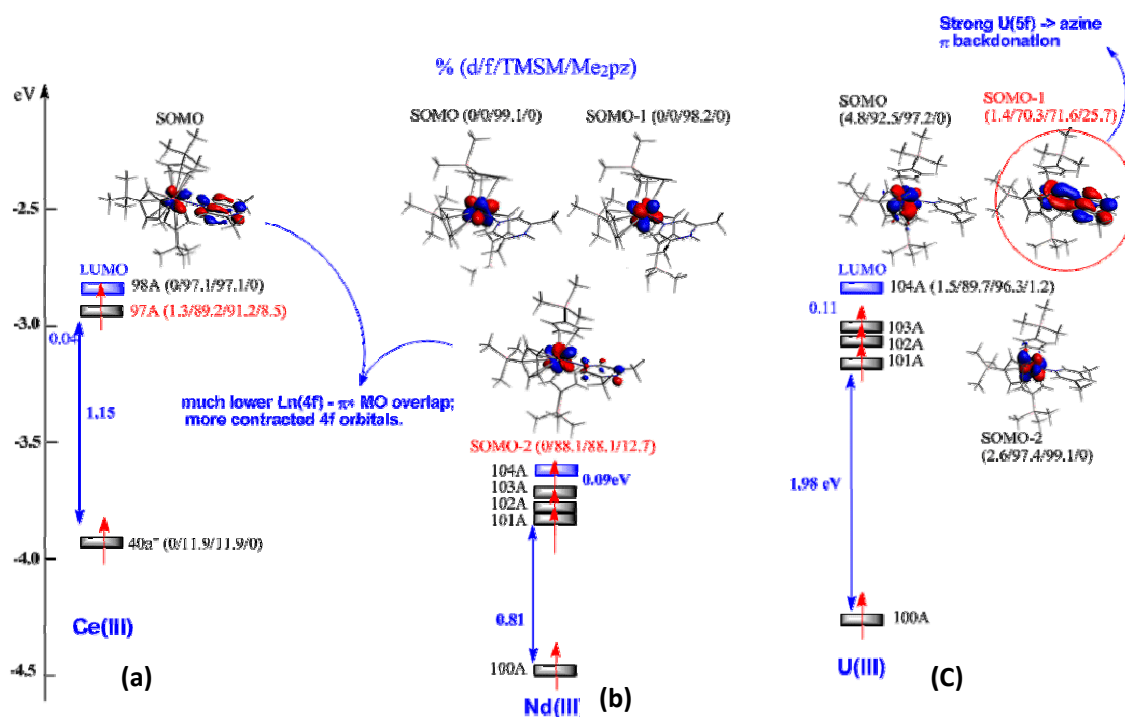


Figure 2. Diagramme ZORA/BP86 des spin OM α des complexes $M(TMSCp)_3(Me_2pz)$ ((a) $Ce(TMSCp)_3(Me_2pz)$, (b) $Nd(TMSCp)_3(Me_2pz)$ et (c) $U(TMSCp)_3(Me_2pz)$)

Pour la série ($M^{3+} = Ce, Nd, U$), le diagramme montre les spin-orbitales α les plus hautes occupées, à savoir SOMO, SOMO–1 et SOMO–2 dans les complexes Nd^{III} et $U^{III}(f^3)$ et la SOMO de l'analogue $Ce^{III}(f^1)$; elles sont essentiellement métalliques, avec un caractère orbitalaire f important comme indiqué par la composition des pourcentages orbitales $\%(d/f/TMSM/azine)$.

Dans le cas U^{III} , les OM #102 (SOMO-1) est indicative d'une retro-donation π^* métal-ligand importante, alors que cette interaction est beaucoup plus faible dans les complexes Ln^{III} comme illustré par leurs SOMO et SOMO-2 pour Ce^{III} et Nd^{III} , respectivement. En effet, le poids de la mono(azine) dans les dernières SOMOs montre une contribution plutôt faible dans les complexes Ln^{III} comparativement à la SOMO-1 (MO #102) correspondante dans le complexe U^{III} , à savoir, 8.5-12.7 vs. 25.7 %. Donc, la contribution plus importante de l'OM π^* Me_2pz dans le complexe U^{III} relativement à Ln^{III} , indique clairement un caractère de rétro-donation métal-ligand plus fort dans le cas de l'uranium.

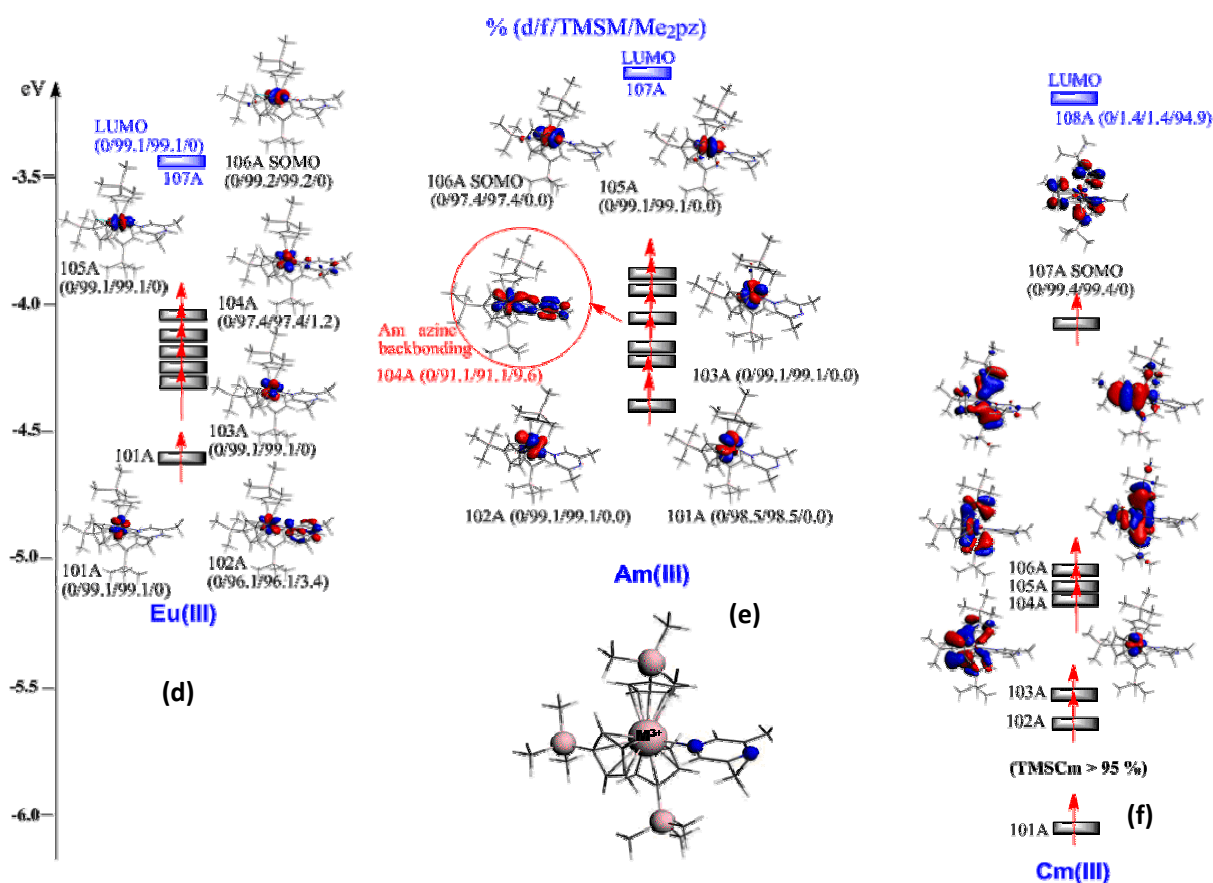


Figure 3. Diagramme ZORA/BP86 des spin MO α des complexes $M(TMScp)_3(Me_2pz)$ ((d) $Eu(TMScp)_3(Me_2pz)$, (e) $Am(TMScp)_3(Me_2pz)$ et (f) $Cm(TMScp)_3(Me_2pz)$).

Concernant la seconde série ($M^{3+} = Eu, Am$ and Cm) des complexes (Figure 3), la même tendance est obtenue pour les six SOMOs les plus hautes occupées qui sont essentiellement métalliques, avec un caractère orbitalaire f important. De plus, la comparaison des OM entre les

complexes Eu^{III} et Am^{III} révèle dans pour le dernier, la présence d'un effet de rétro-donation π mis en évidence par les SOMO-2 (MO #104A) en bon accord avec les résultats MPA (Tableau 2) et conduisant à des populations de recouvrement Am-N plus élevées de manière significative que chez l'analogue Eu (à savoir, 0.119 vs. 0.086). Ceci est aussi valable pour les ordres de liaisons NM et Mayer (Tableau 3).

Il apparaît donc que le facteur covalent, présumé faible, pourrait compter pour la différenciation $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Am}^{\text{III}}$. La différence avec le complexe Cm, qui ne montre aucun effet de rétro-donation, provient probablement du meilleur 'fit' énergétique entre les orbitales métalliques 6d5f et celles du ligand comme souligné récemment par Kaltsoyannis et al.^{27a}

III.4. Etude des complexes bipyrazolate $\text{M}(\text{NO}_3)_3(\text{BPPR})$ ($\text{M}^{3+} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{U}, \text{Am}, \text{Cm}$)

BPP = 2.6-Bis (5-(2.2 dimethyl)-1H-Pyrazol – 3-yl)Pyridine

Considérons maintenant les complexes bis(pyrazole)pyridine (BPP). Comme mentionné précédemment, ces composés bis(triazinyle) basés sur des polyazines (ex. BTP, BTBP, BTBPh, BTTP,...etc) émergent comme des ligands hautement sélectifs envers la séparation des actinides mineurs vs. lanthanides.¹²⁻¹⁷

Pour notre part, nous avons considéré les composés réels 2,6-Bis(5-(2,2-diméthylpropyl)-1H-pyrazol-3-yl)pyridine ou conventionnellement notés **Bis(Pyrazole)Pyridine(C5-BPP)** et sa forme non-substituée, illustrés sur la Figure 4.

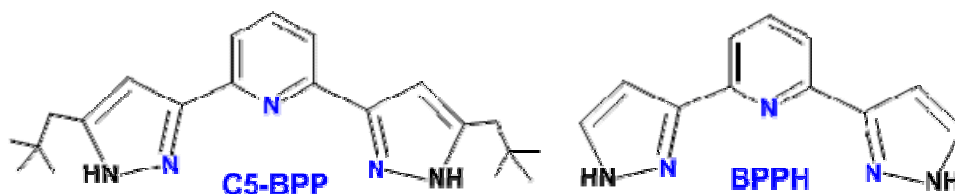


Figure 4. Structures BPPR (R = C5, H)

Comme reporté par Bremer et al,^{15d} la molécule *N*-donneur C5-BPP extrait sélectivement les cations trivalents actinides vs. lanthanides, ex. Am^{III} vs. Eu^{III} en milieu acide jusqu'à 1 mol/L HNO_3 avec un facteur de séparation d'approximativement $\text{SF} = 100$.

III.4.a. Etude structurale et géométries optimisées

Dans le Tableau 4, sont reportés les paramètres structuraux optimisés les plus significatifs des complexes M(C5-BPP) ($M^{3+} = Ce, Nd, Eu, U, Am, Cm$) et leurs modèles analogues non-substitués BPPH qui sont illustrés sur la Figure 5, calculés dans leurs états de spin les plus hauts comme pour le cas des composés M(TMScp)₃(Me₂pz).

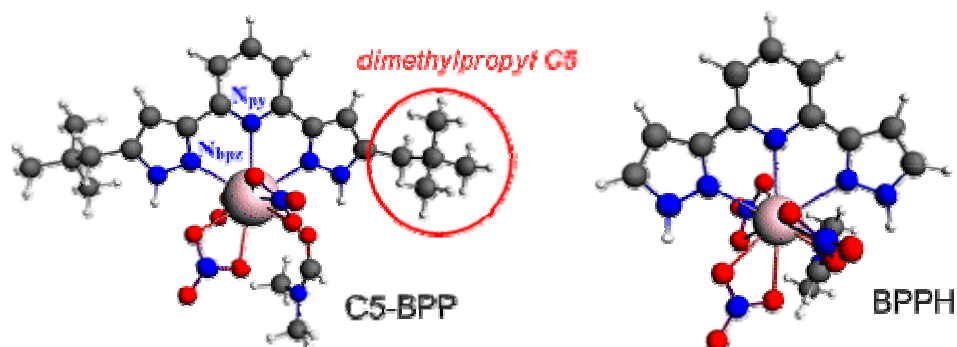


Figure 5. Géométries optimisées au niveau ZORA/BP86

Dans le Tableau 4, nous utilisons les notations M–N_{py} pour les distances des liaisons métal-pyridine alors que celles M–N_{bpz} indiquent les deux distances métal-pyrazole (Figure 5). Les distances des liaisons M–N_{bpz} sont aussi données en moyenne. Les géométries calculées sont en assez bon accord avec les données de la structure RX cristalline pour Eu^{III}.^{15d}

La comparaison des deux formes, C5-BPP and BPPH, montre que le substituant C5 conduit à un raccourcissement des distances M–N, en particulier à la position centrale (py) et à un degré moindre en position latérale (bpz). Ces caractéristiques ont déjà été explorées par des études théoriques antérieures.^{16a-c} En effet, pour les complexes M(BTBP) (1:1) Eu^{III}/Am^{III}, il a été observé que la substitution d'un groupement électro-donneur sur la molécule BTBP peut améliorer la capacité de coordination et donc la stabilité énergétique des complexes Am^{III} et Eu^{III} formés en phase gazeuse.^{16c} Dans notre cas, au delà du fait que les systèmes U^{III} affichent toujours des distances M–N les plus courtes, suggérant le caractère covalent le plus prononcé, la comparaison entre les systèmes Eu^{III} et Am^{III} révèlent des différences significatives dans leurs distances M–N.

Tableau 4. Distances (Å) ZORA/BP86 optimisées des liaisons métal-ligand et données RX disponibles.^{15d}

M ^{III}	C5BPP		BPPH	
	M–N _{bpz} (moyenne)	M–N _{py}	M–N _{bpz} (moyenne)	M–N _{py}
Ce(f ^I)	2.615 - 2.616 (2.615)	2.826	(2.634)	2.818
Nd(f ³)	2.600 - 2.614 (2.607)	2.805	2.611 - 2.622 (2.616)	2.836
Eu(f ⁶)	2.605 - 2.637 (2.621)	2.781	2.607 - 2.622 (2.614)	2.824
X-ray	2.541 - 2.545 (2.543)	2.622	-	-
U(f ³)	2.526 - 2.545 (2.535)	2.639	2.528 - 2.544 (2.536)	2.646
Am(f ⁶)	2.576 - 2.581 (2.578)	2.761	2.594 - 2.597 (2.595)	2.813
Cm(f ⁷)	2.590 - 2.599 (2.594)	2.804	2.575 - 2.593 (2.584)	2.810

En effet, la longueur de la liaison M–N_{py} (2.781 vs. 2.761 Å) subit un raccourcissement plus faible comparée à M–N_{bpz} (2.621 vs. 2.578 Å) lorsqu'on passe de Eu^{III} à Am^{III}. En considérant la différence de leurs rayons ioniques ($r_{Am} = 0.980$ Å; $r_{Eu} = 0.947$ Å),²⁸ la liaison Am–N_{bpz} est environ 0.08 Å plus courte que Eu–N_{bpz} dans les systèmes C5-BPP, sur la base du modèle ionique pur. Dans les mêmes conditions, la différence entre les liaisons Am–N_{py} et Eu–N_{py} est seulement de 0.05 Å. Ces résultats pourraient indiquer une covalence plus prononcée des liaisons Am–N comparées aux analogues Eu–N (molécules isolées). On peut aussi supposer à partir du tableau 4 que le ligand BPP se coordonne principalement avec l'ion métallique via les sites N_{bpz} latéraux plutôt que ceux centraux N_{py} de la pyridine dans les systèmes d'actinides mineurs, puisque les distances M–N_{bpz} sont plus courtes que M–N_{py}. L'étude de la structure électronique qui va suivre pourra faire la lumière sur ce point.

III.4.b. Analyse Mulliken MPA et naturelle NPA de la structure électronique

Nous avons entrepris une analyse MPA et NPA de la structure électronique dont les résultats sont reportés dans le tableau 5. Sont données dans ce tableau 5, les charges nettes calculées, les populations orbitales (d/f), de spin métallique ainsi que les populations de recouvrement des liaisons M–N_{bpz} et M–N_{py} des complexes considérés.

On peut noter que dans tous les cas, les distances M–N montrent un caractère covalent plus prononcé dans les complexes An^{III} que ceux des analogues Ln^{III}. Cependant, les populations de recouvrement métal–azote sont plus faibles que dans le cas des espèces M(TMSCp)₃(Me₂pz) étudiées précédemment.

Considérant les complexes BPP, la même tendance est observée comme pour les mono(azine) (tableau 2). En effet, dans le même sens que l'analyse MPA, on peut constater que dans tous les cas, la méthode NPA conduit à des liaisons M–N avec des populations de recouvrement plus importantes dans le cas des complexes An^{III} que dans les analogues Ln^{III}.

Cependant, les populations de recouvrement sont plus faibles dans le cas des complexes mono(azine) M(TMSCp)₃(Me₂pz). Ceci est dû au plus grand nombre de coordination d'atomes d'azote avec le métal central. Le complexe Am^{III} est aussi caractérisé par une population de recouvrement M–N(BPP) plus importante que celle calculée dans l'analogue Eu (0.036 – 0.042 vs. 0.010 – 0.013) et (0.021 vs. 0.009) respectivement, pour les liaisons M–N bipyrazolate (bpz) et pyridine (py). Plus intéressant encore, les liaisons covalentes M–N sont plus fortes avec les atomes d'azote bipyrazolate (bpz) qu'avec ceux de la pyridine (py). Ce qui est en accord avec les caractéristiques structurales Eu^{III}/Am^{III} (tableau 4). L'analyse des OM (voir annexe SI-2) révèle que, contrairement au complexe U^{III}, aucun effet de rétro-donation n'est observé pour les systèmes Cm^{III} et Eu^{III}, et seulement un faible effet est obtenu avec Am^{III}. Par conséquent, la donation ligand→métal est la seule interaction à l'origine des populations de recouvrement M–N.

Tableau 5 : Résultats ZORA/BP86/MPA-NPA des complexes M(C5-BPP)(NO₃)₃ (M³⁺ = Ce, Nd, U, Eu, Am and Cm).

M ^{III} spin multiplicity	population de spin metall.	charges Nette			population Orbitalaire d/f	population de recouvrement		
		ρ _M	M ^q	N _{py}		<N _{bpz} >	M-N _{py}	M-N _{bpz} ^a
Ce(f ¹) doublet	MPA	0.93	1.70	-0.41	-0.33	0.99/1.24	0.016	0.032 – 0.035
	NPA	0.90	2.40	-0.47	-0.36	0.28/1.11	0.133	0.176 – 0.180
Nd(f ³) quartet	MPA	3.11	1.67	-0.39	-0.33	0.93/3.33	0.005	0.019 – 0.024
	NPA	3.07	2.33	-0.44	-0.35	0.24/3.23	0.097	0.136 – 0.141
U(f ³) quartet	MPA	2.53	1.73	-0.47	-0.34	0.91/3.08	0.094	0.072 – 0.081
	NPA	2.47	2.13	-0.48	-0.34	0.29/3.10	0.291	0.320 – 0.328
Eu(f ⁶) heptuplet	MPA	6.32	1.57	-0.39	-0.34	0.78/6.49	0.009	0.010 – 0.013
	NPA	6.35	2.20	-0.44	-0.34	0.21/6.40	0.083	0.118 – 0.121
Am(f ⁶) heptuplet	MPA	6.13	1.55	-0.40	-0.31	0.90/6.26	0.021	0.036 – 0.042
	NPA	6.02	2.27	-0.45	-0.34	0.22/6.30	0.132	0.168 – 0.170
Cm(f ⁷) octuplet	MPA	6.94	1.61	-0.39	-0.31	0.92/7.25	0.010	0.029 – 0.040
	NPA	6.85	2.40	-0.45	-0.35	0.23/7.14	0.117	0.158 – 0.165

^avaleurs moyennes

III.4.c. Analyse des indices de liaisons

Les analyses NM et Mayer, reportées dans le Tableau 6, confirment cette tendance conduisant à des ordres de liaisons métal–azote plus faibles que ceux obtenus pour les complexes M(TMScp)₃(Me₂pz).

Par ailleurs, dans le cas des actinides mineurs, l’analyse des ordres de liaisons confirme la coordination M–N_{bpz} plus forte que celle de M–N_{py} comme souligné précédemment par l’analyse MPA et NPA (Tableau 5). Plus intéressant, la liaison Am–N s’est révélée plus forte que celle de son congénère Eu–N, soutenant ainsi la plus importante stabilité thermodynamique du complexe d’Am^{III}.

Pour mieux évaluer l’étendue de la covalence dans les complexes f considérés, nous avons

appliqué l'approche QTAIM (voir détails de calculs). Cette méthode topologique développée par Bader,^{24d} permet de sonder la covalence des liaisons métal–ligand dans les complexes f en bon accord avec les données expérimentales,^{24f-j} notamment dans le cas de la différenciation lanthanides(III)/actinides(III).^{24g-j}

Tableau 6. Analyse ZORA/BP86 des indices de liaisons Nalewajski-Mrozek (NM) et Mayer des complexes M(C5-BPP)(NO₃)₃ (M³⁺= Ce, Nd, U, Eu, Am and Cm).

M ^{III} ordre de liaison	M–N _{py}		M–N _{bpz}	
	Mayer	NM	Mayer	NM
Ce	0.185	0.367	0.236	0.470
Nd	0.133	0.213	0.185	0.273
U	0.430	0.655	0.362	0.630
Eu	0.128	0.131	0.158	0.170
Am	0.191	0.194	0.234	0.227
Cm	0.150	0.284	0.215	0.398

Dans le tableau 7, on reporte la densité électronique (ρ_c) et l'énergie de la densité (H_c) aux points critiques (BCP) des liaisons métal–azote des complexes M(C5-BPP)(NO₃)₃.

Table 7: Analyse QTAIM en méthode ZORA/BP86 et B3LYP de la densité ρ_c (e/Bohr³) et de l'énergie H_c (au) aux points critiques des liaisons (BCP) des complexes M(C5-BPP)(NO₃)₃ (M³⁺= Ce, Nd, U, Eu, Am and Cm).

ρ_c / H_c	Ce(f ¹)	Nd(f ²)	U(f ³)	Eu(f ⁶)	Am(f ⁶)	Cm(f ⁷)
M–N _{py} BP86	0.027/–0.020	0.019/–0.021	0.026/–0.016	0.013/–0.011	0.017/–0.014	0.015/–0.013
B3LYP	0.026/–0.021	<i>nc</i>	0.037/–0.030	0.023/–0.019	0.031/–0.026	0.028/–0.024
M–N _{bpz} ^a BP86	0.041/–0.032	0.027/–0.032	0.039/–0.023	0.018/–0.016	0.024/–0.023	0.023/–0.021
B3LYP	0.040/–0.033	<i>nc</i>	0.050/–0.043	0.036/–0.031	0.045/–0.040	0.043/–0.038

^aValeurs moyennes ; *nc*: SCF non convergé.

Les données BP86/QTAIM montrent que, les valeurs des densités électroniques métal-azote ρ_c sont faibles, allant de 0.013 à 0.027 pour les coordinations centrales M–N_{py} et de 0.018 à 0.041 e/Bohr³ pour les liaisons M–N_{bpz} latérales. Bien que les valeurs des densités électroniques ρ_c augmentent en utilisant la méthode hybride B3LYP, comme souligné par des travaux antérieurs sur des complexes f,^{24f,j} nos résultats DFT/QTAIM suggèrent une faible covalence des liaisons métal-ligand. Ceci est confirmé par les valeurs des énergies de densités H_c qui sont négatives et petites, allant de –0.011 à –0.032 au et de –0.019 à –0.043 au, pour les calculs BP86 et B3LYP, respectivement. Ces résultats QTAIM, qui sont en bon accord avec les données bibliographiques,^{24f,j} sont indicatives d'un caractère ionique dominant des liaisons métal-ligand. Cependant, il est à noter, dans le cas du couple Eu/Am, la valeur significativement plus élevée pour le complexe d'actinide comparativement à son analogue lanthanide. Ceci se corrèle bien avec l'analyse NPA.

III.4.d. Analyse orbitalaire:

III.4.d.1. Diagramme des OM des ligands libres C₅BPP et BPPH

La figure 6 représente le diagramme orbitalaire des deux ligands libres substitué C₅BPP et non-substitué BPPH obtenus sur la base d'un même calcul ZORA/BP86/TZP. La structure de ces deux ligands montre que les HOMO-1 en particulier, de symétrie 68A et 38A pour C₅BPP et BPPH respectivement, sont assez hautes en énergie, ce qui pourrait signifier qu'elles sont des OM potentiellement donatrices d'électron avec un caractère σ essentiellement.

La différence entre la forme substituée et non substituée, apparaît au niveau de la HOMO de symétrie 69A du premier ligand qui est légèrement plus énergétiquement accessible que celle 39A du second, du fait de l'effet donneur d'électron du groupement C5. Pour les LUMO, vacantes quant à elles, elles sont de symétrie 70A et 41A, diffèrent peu et sont dotées d'un caractère accepteur π .

Plus intéressant, les deux ligands disposent de doublets libres localisés sur les sites de coordination assurés par les atomes d'azotes centraux et latéraux. Ces doublets sont de type σ localisés par les HOMO-1 et π pour les LUMO.

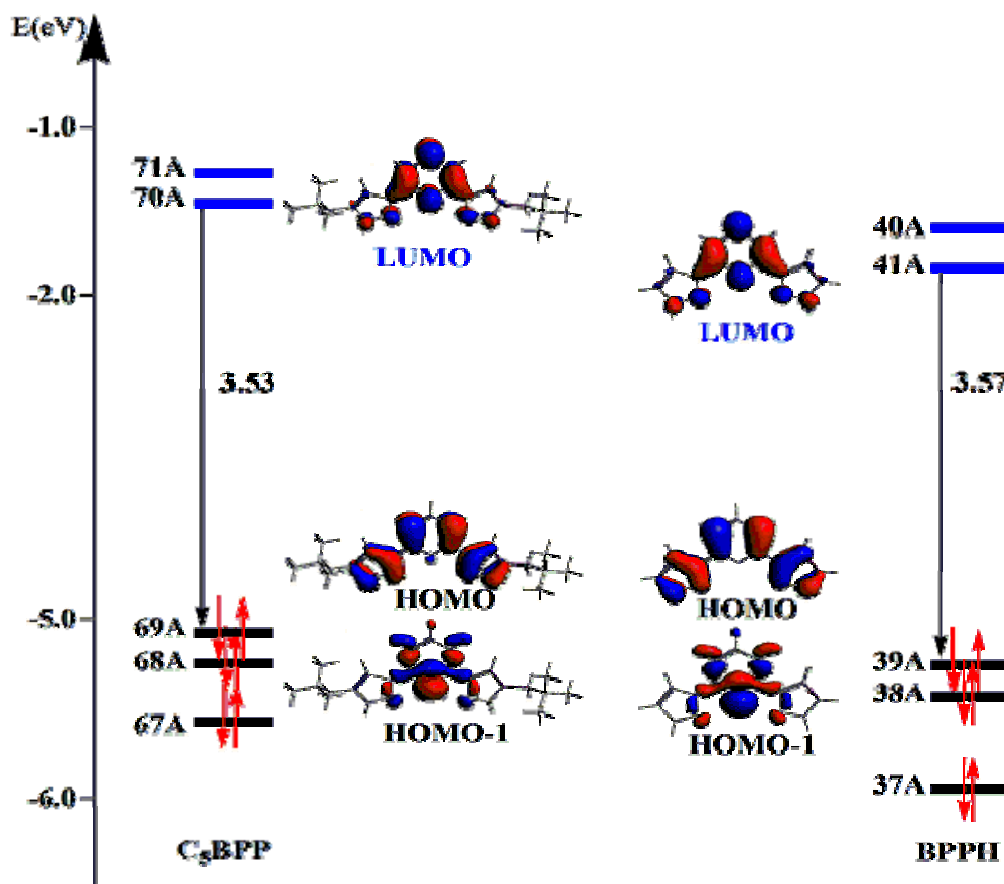


Figure 6 : Diagramme orbitalaire des ligands libres C₅BPP et BPPH.

III.4.d.2. Diagramme des OM des complexes M(C₅-BPP)(NO₃)₃

En vue de mieux comprendre le mode de coordination et la nature des interactions qui régissent la complexation des ions actinides et lanthanides considérés dans notre étude à savoir la série des ions trivalents $M^{3+} = Ce, Nd, U, Am, Eu$ et Cm , nous avons établi les diagrammes des OM des complexes MC_5BPP pour les états de haut spin comme illustré sur les figures 7 et 9 pour les deux séries $M^{3+} = Ce, Nd, U$ d'une part et Am, Eu et Cm d'autre part, respectivement.

sur ces figures des diagrammes OM qui sont similaires aux complexes métallocènes précédents, les OM frontières des complexes avec les pourcentages $\%(d/f/M/BPP)$ représentant les contributions orbitales d et f, la contribution métallique et celle du ligand (C₅BPP).

Pour la première série des complexes M(C5-BPP) ($M^{3+} = \text{Ce, Nd, U}$) illustrée sur la figure 7, les SOMOs sont à caractère métalliques majoritaire, à l'exception du complexe U(III) avec une SOMO-2 stabilisée par effet de π rétro-donation correspondant à l'interaction $\text{U}(5f) \rightarrow \pi^*$. Ce résultat est en bon accord avec le raccourcissement des distances U-BPP et les valeurs des populations de recouvrement relativement aux autres complexes. Cette SOMO-2, avec un pourcentage orbitalaire % (d/f/M/BPP) est représentée sur la Figure 8.

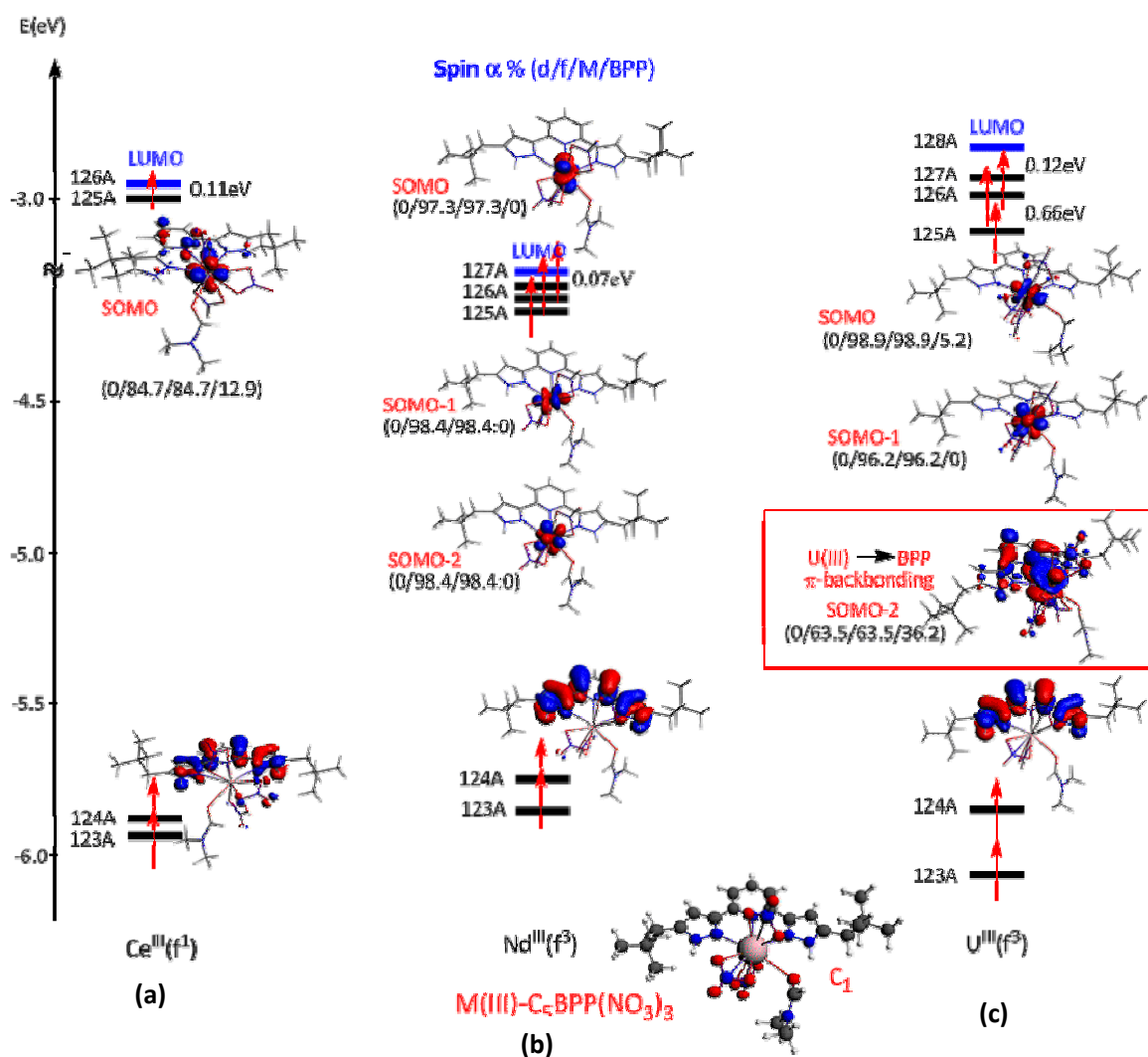


Figure 7 : Diagramme ZORA/BP86 des OM de M(C5-BPP)(NO₃)₃ ((a) Ce(C5-BPP)(NO₃)₃, (b) Nd(C5-BPP)(NO₃)₃ et (c) U(C5-BPP)(NO₃)₃)

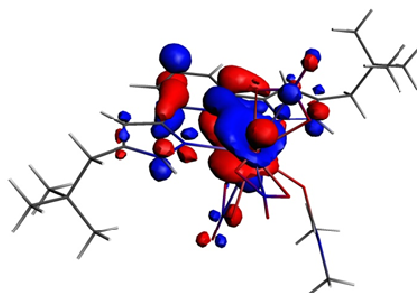


Figure 8. SOMO-2 du complexe $U(C5-BPP)(NO_3)_3$ calculée au niveau ZORA/BP86; composition du pourcentage (d/f/M/C5-BPP) : (0/63.5/63.5/36.2).

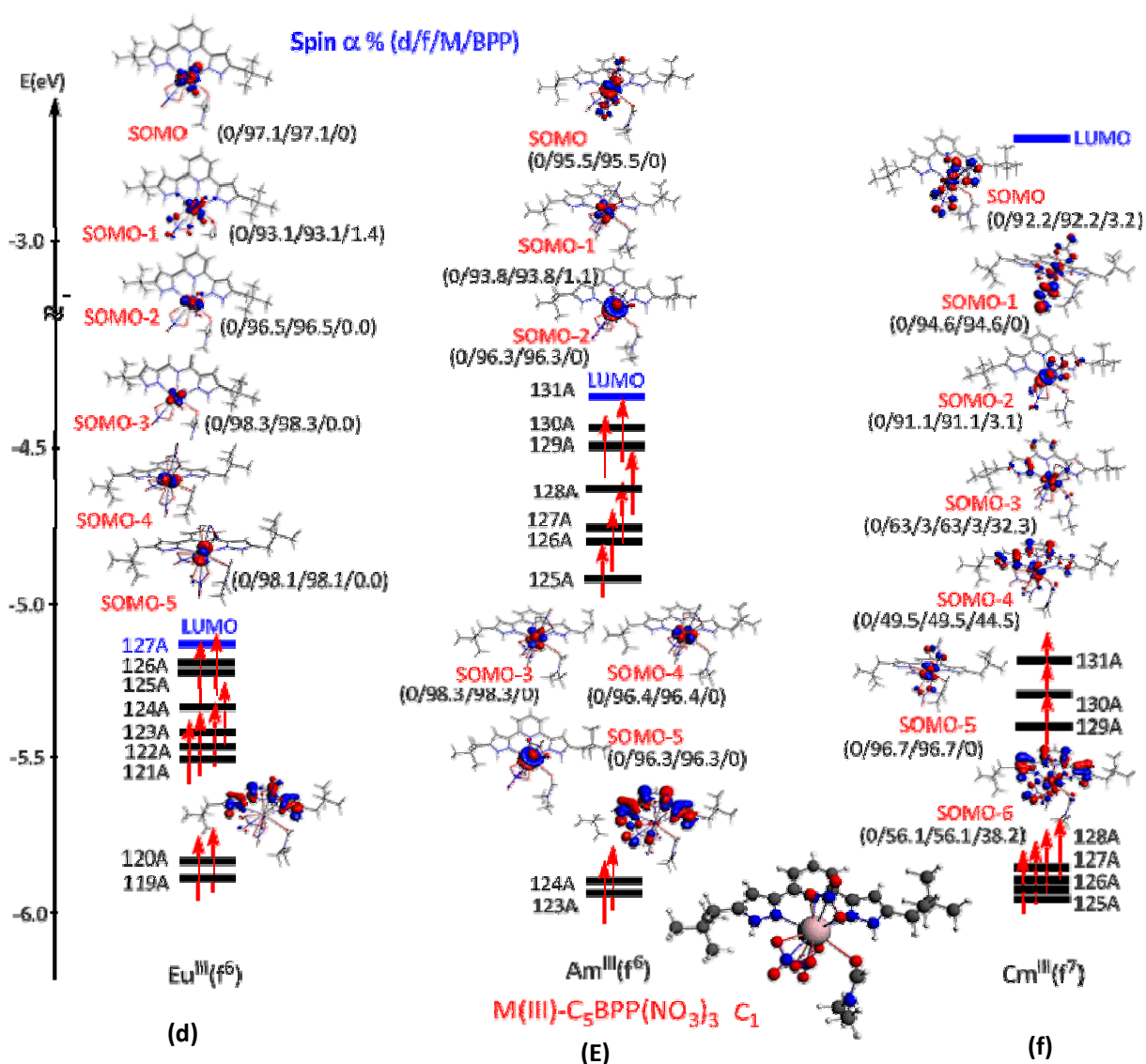


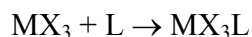
Figure 9. : Diagramme ZORA/BP86 des OM de $M(C5-BPP)(NO_3)_3$ ((d) $Eu(C5-BPP)(NO_3)_3$, (e) $Am(C5-BPP)(NO_3)_3$ et (f) $Cm(C5-BPP)(NO_3)_3$)

Le complexe Am^{III} est aussi caractérisé par un recouvrement orbitalaire M–N(BPP) plus élevé que celui de son congénère Eu^{III} (0.040 – 0.045 vs. 0.010 – 0.013) et (0.021 vs. 0.009) respectivement pour le ligand bipyrazolate (bpz) et pyridine (py). Il est intéressant de noter que les liaisons covalentes M–N sont plus fortes avec les azotes du ligand bpz qu’avec celui de la py, comme indiqué par leurs populations de recouvrement (0.040 – 0.045 vs. 0.024), qui s’accordent bien avec les données structurales $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Am}^{\text{III}}$ (Tableau 4). L’analyse des OMs dans le diagramme représenté sur la Figure 8 ci-dessus révèle que, contrairement au complexe U^{III} , aucune rétro-donation n’est observée pour les complexes Cm^{III} et Eu^{III} , et seulement un faible effet est noté pour Am^{III} . Donc, la donation ligand→métal est principalement responsable des populations de recouvrement obtenues.

III.5. Analyse énergétique des liaisons métal-ligand

Comme indiqué par l’analyse de la structure électronique, les variations des paramètres structuraux des complexes considérés pourraient être expliquées par les capacités de donation et de rétro-donation des substituant RCp, mono- et poly(azine) et la présence de liaisons covalentes. Cependant, même si les paramètres structuraux et les facteurs électroniques peuvent compter pour la covalence,^{27b} ils ne peuvent en général permettre de différencier les systèmes d’actinide(III) et de lanthanide(III) en terme de stabilité relative.

Dans ce contexte, nous avons entrepris des investigations sur les complexes MX_3L (L = azine et polyazine BPP), à travers la même série, considérant les énergies de liaison entre les deux fragments neutres MX_3 et L. Nous reportons dans les Tableaux 8 et 9 pour les complexes $\text{M}(\text{TMSCp})_3(\text{Me}_2\text{pz})$ et $\text{M}(\text{NO}_3)_3(\text{BPPR})$ respectivement, l’analyse de la décomposition de l’énergie totale de liaisons de fragment notée TBE_{frag} (Total Bonding Energy) comme la somme des termes stérique E_{st} et orbitalaire E_{orb} , selon le schéma de la réaction de complexation formelle suivante :



avec les deux fragments MX_3 et L ayant leurs géométries d’équilibre au sein du complexe MX_3L sans être ré-optimisés. Les calculs ont été entrepris au niveau ZORA/BP86 mais au niveau ZORA/B3LYP sur la base de la géométrie optimisée en BP86.

Il est important de rappeler que dans le terme orbitalaire E_{orb} est inclus l’effet de la polarisation dû à la réorganisation des densités électroniques du métal et du ligand avec la complexation et

une possible covalence si leurs orbitales se recouvrent.^{13a} Cependant, ces deux termes, covalence et polarisation, ne peuvent être évalués séparément. De plus, il est à noter que les corrections de l'erreur de superposition de base (Basis Set Superposition Error) que nous avons estimées, sont plutôt faibles allant de 0.05 à 0.09 eV, relativement aux valeurs TBE_{frag} calculées. Finalement, il doit être souligné que les calculs ont été réalisés au niveau spin "unrestricted". Nous avons également calculé les énergies de vibration au point zéro ZPVE (Zero Point Vibration Energy) pour tous les complexes au niveau ZORA/BP86/TZP (voir annexe SI-3) et n'avons trouvé aucune différence entre les espèces Ln et An.

III.5.a. Energies de liaisons M–Me₂pz

Concernant les systèmes métallocènes $M(\text{TMSCp})_3(\text{Me}_2\text{pz})$, comme mentionné précédemment, le complexe Ce^{III} a été observé expérimentalement moins stable que son analogue U^{III} .¹⁴ Selon l'enthalpie de formation des systèmes $(\text{RCp})_3\text{ML}$, les complexes U^{III} sont trouvés plus exothermiques que leurs congénères Ce^{III} . Comme indiqué dans le Tableau 8, pour les complexes $M(\text{TMSCp})_3(\text{Me}_2\text{pz})$ (Ce^{3+} , Nd^{3+} , U^{3+}), la complexation sélective de U^{III} relativement à Ce^{III} par le ligand Me_2pz est prédite correctement, en considérant leur TBE_{frag} par les deux méthodes ZORA/BP86 (–1.287 vs. –0.750 eV) et B3LYP(–1.042 vs. –0.840 eV). En effet, bien que l'effet stérique (E_{ST}) déstabilisant soit plus important dans les complexes d'uranium relativement aux analogues du cérium, dû aux distances des liaisons uranium-azote plus courtes, il est nettement surpassé par l'effet stabilisant du terme orbitalaire E_{orb} qui apparaît être un facteur déterminant dans ce cas. Cette question a été largement discutée par Adamo et al.^{13a-c} Pour ces systèmes, la stabilisation de l'énergie de liaisons TBE_{frag} , suit les effets de donation et rétro-donation électronique au sein des liaisons métal-ligand.

Comme souligné par de travaux antérieurs,^{13a-c} il est à noter que la charge métallique élevée induit une polarisation significative des ligands contribuant au calcul du terme de l'énergie orbitalaire E_{orb} . Comme les distances M–N sont similaires entre les complexes U, Am et Cm, les effets de polarisation invoqués dans le terme énergie orbitalaire E_{orb} , sont globalement les mêmes et que l'évolution de leurs termes E_{orb} suit celle du recouvrement orbitalaire. Dans le cas des analogues lanthanides (Ce, Nd et Eu), les distances M–N sont plus longues et les effets de polarisation pourraient être plus faibles. Dans le même sens, le terme E_{orb} du complexe Am^{III} est calculé plus élevé (en valeur absolue) que celui du congénère Eu^{III} (–1.34 vs. –1.00 eV en BP86,

et -2.202 vs. -1.525 eV avec B3LYP). Donc, l'espèce Am^{III} est prédite plus stable du fait d'un meilleur mélange (mixing) orbitalaire, notamment, des effets de donation ligand \rightarrow métal plus forte comme soutenu par l'analyse électronique NPA (Tableau 5).

Tableau 8. Résultats ZORA/BP86-B3LYP des énergies de liaisons des fragments TBE_{frag} (eV) et données BP86/BSSE des complexes $(\text{TMSCp})_3\text{M}(\text{Me}_2\text{pz})$ ($\text{M}^{3+} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{U}, \text{Am}$ and Cm).

M^{III} BP86/B3LYP	M-N (\AA) ^a	E_{ST}	E_{orb}	TBE_{Frag}	BP86-BSSE eV (kcal/mol)
Ce	2.679	0.097/0.084	-0.847/-0.924	-0.750/-0.840	-0.045 (-1.05)
Nd	2.608	-0.001/-0.002	-0.549/-1.040	-0.550/-1.042	-0.048 (-1.13)
U	2.549	0.458/0.537	-1.744/-2.305	-1.287/-1.768	-0.061 (-1.42)
Eu	2.614	-0.012/-0.096	-1.003/-1.525	-1.015/-1.621	0.049 (-1.15)
Am	2.562	0.276/0.253	-1.342/-2.202	-1.066/-1.949	-0.052 (-1.25)
Cm	2.539	0.065/0.043	-1.239/-1.926	-1.174/-1.883	0.056 (-1.08)

III.5.b. Energies de liaisons M-(C5-BPP)

Afin de valider notre hypothèse quant à la fiabilité des valeurs TBE_{frag} et/ou E_{orb} comme critères pour différencier les complexes, on a considéré les espèces $\text{M}(\text{NO}_3)_3(\text{C5-BPP})$ ($\text{M}^{3+} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{U}, \text{Eu}, \text{Am}, \text{Cm}$); les résultats TBE sont reportés dans le Tableau 8.

Selon nos calculs, le complexe U^{III} affiche systématiquement une énergie totale de liaison (TBE_{frag}) plus négative (exothermique) que celle de son analogue Ce^{III} , avec un terme orbitalaire E_{orb} nettement plus élevé (en valeur absolue) se corrélant bien avec son caractère covalent plus prononcé. D'autres différences avec les systèmes Ln^{III} sont dues au terme stérique plus important chez le complexe U^{III} du fait de la longueur de liaison métal-ligand plus petite.

Plus important, dans le cas du couple actuel $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Am}^{\text{III}}$, la coordination Am-L est prédite légèrement plus stable que son analogue Eu^{III} avec la TBE_{frag} calculée légèrement plus élevée en BP86 (-3.70 vs. -3.64 eV) et confirmé par la méthode B3LYP (-4.86 vs. -4.28 eV) en accord avec les données expérimentales.^{15d}

Tableau 9. Résultats ZORA/BP86-B3LYP des énergies de liaison de fragments (eV) des complexes $M(\text{NO}_3)_3(\text{C5-BPP})$ ($M^{3+} = \text{Ce, Nd, U, Eu, Am, Cm}$).

M^{III} BP86/B3LYP	E_{ST}	E_{orb}	TBE_{Frag}	BP86-BSSE eV (kcal/mol)
Ce	-0.102/-0.437	-3.080/-2.642	-3.182/-3.079	-0.090 (-2.07)
Nd	-0.361/-0.755	-3.111/-2.839	-3.472/-3.594	-0.091 (-2.09)
U	0.360/0.350	-4.805/-4.894	-4.445/-4.544	-0.098 (-2.28)
Eu	-0.771/-0.797	-2.869/-3.482	-3.640/-4.279	-0.087 (-2.01)
Am	-0.321/-0.587	-3.377/-4.273	-3.698/-4.860	-0.109 (-2.51)
Cm	-0.041/-0.260	-3.211/-3.565	-3.253/-3.825	-0.095 (-2.21)

Sur la figure 10a, sont comparés les TBE_{frag} de toutes les espèces (Tableau 9). Comme attendu, les TBE_{frag} dans le cas du ligand polyazine (BPP) sont plus élevées que celles du monoazine, en rapport avec le plus grand nombre de liaisons métal-azote dans le premier cas. Ceci se corrèle bien avec la plus grande sélectivité des agents polyazines observée dans la différenciation $\text{Ln}^{\text{III}}/\text{An}^{\text{III}}$.

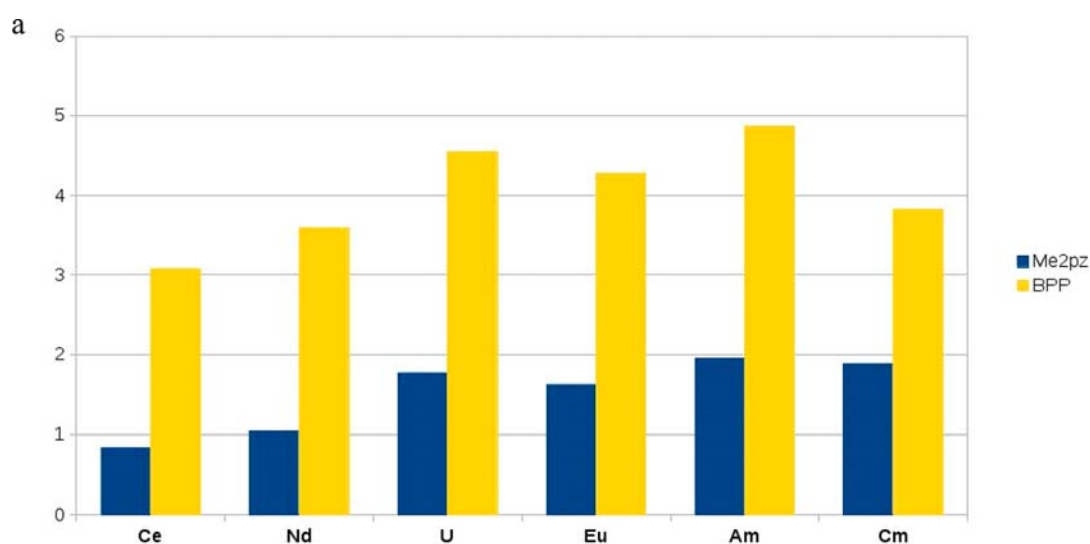


Figure 10a. Variation du terme énergétique TBE_{frag} (eV) des complexes $M(\text{TMScp})_3(\text{Me}_2\text{pz})$ et $M(\text{NO}_3)_3(\text{C5-BPP})$ ($M^{3+} = \text{Ce, Nd, U, Eu, Am}$ and Cm) calculés en méthode ZORA/B3LYP.

Les résultats du tableau 9 révèlent également un rôle significatif du terme orbitaire dans la stabilisation du complexe Am^{III} comparativement à l'analogue Eu^{III}. Le renforcement du terme E_{orb} pour l'espèce Am^{III} comparativement à l'analogue Eu^{III} (-4.27 vs. -3.48 eV B3LYP), confirme la précédente supposition du mélange orbitaire plus important dans le cas du système Am, en bon accord avec une étude computationnelle antérieure^{13a} révélant un caractère covalent plus prononcé du système Cm comparé au Gd.

Ainsi, nous avons trouvé intéressant de comparer la variation du terme orbitaire entre les deux classes des systèmes M(TMSP)₃(Me₂pz) et M(NO₃)₃(C5-BPP). Ces tendances sont illustrées sur la figure 10b. Comme représenté sur cette figure, ce terme orbitaire aussi bien pour les ligands C5-BPP et Me₂pz, atteint son maximum pour le système U^{III}.

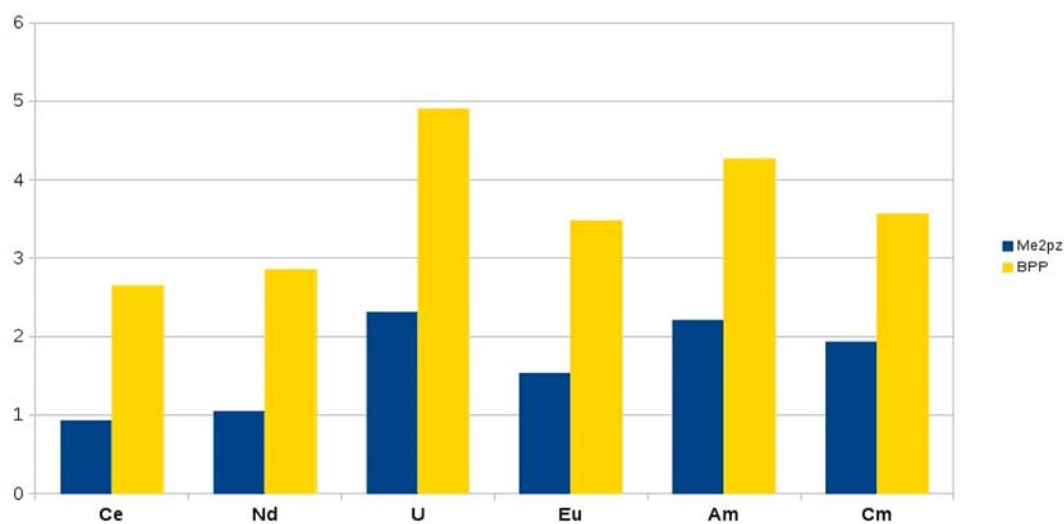


Figure 10b. Variation du terme énergétique orbitaire E_{orb} (eV) des complexes M(TMSP)₃(Me₂pz) et M(NO₃)₃(C5-BPP) (M³⁺ = Ce, Nd, U, Eu, Am and Cm) calculés en méthode ZORA/B3LYP

Il est intéressant de noter que pour l'ensemble des complexes, le terme orbitaire pour le ligand polyazine BPP est deux fois plus élevé que dans le cas du ligand monoazine Me₂pz, indiquant que son augmentation avec le nombre des liaisons M–N. Il est également susceptible d'indiquer une plus grande sélectivité des ligands polyazines dans la différenciation Ln^{III}/An^{III}. Aussi, la comparaison entre les systèmes Eu^{III} et Am^{III} montre un terme orbitaire significativement plus important pour ce dernier, se corrélant bien avec la plus grande stabilité thermodynamique des actinides mineurs (Am^{III}, Cm^{III}) comparativement au Ln^{III}. Ce terme orbitaire pourrait être également un paramètre utile pour estimer la sélectivité des différents ligands polyazine. Nous

comptons justement étendre nos travaux pour tester ce critère orbitalaire sur d'autres ligands susceptibles d'être plus sélectifs.

IV. CONCLUSIONS

Des complexes de lanthanides et d'actinides de formule MX_3L ($\text{M}^{+3} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{U}, \text{Am}$; $\text{X} = \text{TMSCp}^-$ et NO_3^- ; $\text{L} =$ ligand N -donneur), en rapport avec la différenciation $\text{Ln}^{\text{III}}/\text{An}^{\text{III}}$, ont été étudiés au moyen de calculs DFT relativiste ZORA/BP86. Dans le cas du ligand mono(azine) Me_2pz , nos résultats ont mis en lumière la balance subtile entre les effets ionique et covalent, combinés avec la capacité de donation et de rétro-donation électronique des co-ligands $\text{RCp}/\text{Me}_2\text{pz}$ qui, en dépit du caractère ionique important des liaisons $\text{M}-\text{L}$, joue un rôle significatif dans la différenciation $\text{Ln}^{\text{III}}/\text{An}^{\text{III}}$. Nos résultats ont également montré que, les indices de liaisons Mayer, NPA et Nalewajski-Mrozek, se corrélaient assez bien avec les fréquences de vibration des liaisons $\text{M}-\text{N}$ qui sont des indicateurs de la force des coordinations. Dans le même sens, les complexes associés au ligand polyazine BPPR ($\text{R} = \text{H}$ et néopentyle C5) ont été étudiés. La comparaison entre les systèmes C5BBP et BPPH révèlent que le substituent C5 renforce la liaisons $\text{M}-\text{BPP}$ en accord avec la tendance expérimentale. La considération des TBE_{frag} (Total Bonding Energy) entre le fragment métallique et le ligand azine, calculé au niveau DFT 'unrestricted', et utilisant les deux fonctionnelles BP86 et B3LYP, permet de reproduire correctement la stabilité relative des complexes $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Am}^{\text{III}}$ et la plus grande affinité observée du ligand BPP envers les ions actinides mineurs An^{III} vs. Eu^{III} .

De plus, le terme orbitalaire E_{orb} dans la TBE_{frag} se corréle aussi avec la sélectivité relative des ligands azines envers la séparation $\text{Ln}^{\text{III}}/\text{An}^{\text{III}}$, et avec la meilleure sélectivité des polyazines relativement au ligand monoazine. Ces résultats pourraient constituer des outils de prédiction pour le design de ligands hautement sélectifs.

Références

- (1) (a) Nash, K. L. in *Handbook on the Chemistry and Physics of Rare Earths*, Gschneidner Jr, K. A., Eyring, L., Choppin, G. R., Lander, G. H., Eds.; Elsevier Science, Amsterdam, The Netherlands, 1994, Vol. 18, Chap. 121. (b) *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements* 3rd ed. Morss, L. R., Edelstein, N. M.; Fuger, F., Eds. Springer: Dordrecht, The Netherlands, 2006.

- (2) Ephritikhine, M. *Dalton Trans.* **2006**, 2501.
- (3) (a) Berthet, J. C.; Nierlich, M.; Ephritikhine, M. *Polyhedron* 2003, 22, 3475. (b) Mehdoui, T.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004, 1996. (c) Weighl, M.; Denecke, M.; Panak, P. J.; Geist, A.; Gompper, K. *Dalton Trans.* **2005**, 1281. (d) Mehdoui, T.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Dalton Trans.* **2005**, 1263. (e) Roger, M.; Barros, N.; Arliguie, T.; Thuéry, P.; Maron, L.; Ephritikhine, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8790. (f) Miguiriditchian, M.; Guillaneux, D.; François, N.; Airvault, S.; Ducros, S.; Thauvin, D. *Nucl. Sci. Eng.* **2006**, 153, 223
- (4) Rizkalla, E. N.; Choppin, G. R. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* Gschneidner, K. A.; Eyring, L, Jr.; Choppin, G. R.; Lander, G. H., Eds. Elsevier Science: New York, 1994 Vol. 18, p 529.
- (5) Pearson, R. G., *Chemical Hardness*, Wiley-VCH, 1997.
- (6) Kolarik, Z., *Chem. Rev.* **2008**, 108, 4208.
- (7) Mehdoui, T., Berthet, J. C., Thuéry, P.; Ephritikhine, M., *Chem. Commun.* **2005**, 2860.
- (8) Berthet, J. C.; Nierlich, M.; Miquel, Y.; Madic, C.; Ephritikhine, M. *Dalton Trans.* **2005**, 369.
- (9) Mehdoui, T.; Berthet, J. C.; Thuéry, P. *Dalton Trans.* **2005**, 1263.
- (10) Mehdoui, T.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Salmon, L.; Rivière, E.; Ephritikhine, M. *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 6994.
- (11) (a) Miguiriditchian, M.; Guillaneux, D.; Guillaumont, D.; Moisy, P.; Madic, C.; Jensen, M. P.; Nash, K. L. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 1404. (b) Vetere, V.; Maldivi, P.; Adamo, C.J. *Comput. Chem.* **2003**, 24, 850.
- (12) (a) Kolarik, Z.; Müllich U.; Gassner, F. *Ion Exch. Solvent Extr.* **1999**, 17, 23. (b) Kolarik, Z.; Müllich, U.; Gassner, F. *Ion Exch. Solvent Extr.* **1999**, 17, 1155. (c) Hudson, M. J.; Drew, M.G.B.; Foreman, M. S. StJ.; Hill, C.; Huet, N.; Madic C.; Youngs, T. G. A. *Dalton Trans.* **2003**, 1675. (d) Berthet, J. C.; Rivière, C.; Miquel, Y.; Nierlich, M.; Madic, C.; Ephritikhine, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1439. (e) Berthet, J.-C.; Miquel, Y.; Iveson, P. B.; Nierlich, M.; Thuéry, P.; Madic, C.; Ephritikhine, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3265. (f) Mazzanti, M., Wietzke, R.; Pécaut, J.; Latour, J.-M.; Maldivi, P.; Remy, M. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 2389. (g) Chan, G. Y. S.; Drew, M. G. B.; Hudson M. J.; Isaacs, N.

- S.; Byers, P. *Polyhedron* **1996**, *15*, 3385. (h) Cordier, P. Y.; Hill, C.; Baron, P.; Madic, C.; Hudson, M. J.; Liljenzin, J. O. *J. Alloys Compd.* **1998**, *271*, 738.
- (13) (a) Petit, L.; Adamo, C.; Maldivi, P. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8517. (b) Maldivi, P.; Petit, L.; Adamo, C.; Vetere, V. *C. R. Chimie* **2007**, *10*, 888. (c) Petit, L.; Daul, C.; Adamo, C.; Maldivi, P. *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1738. (d) Petit, L.; D. Sc. Thesis, Grenoble (2007)
- (14) Mehdoui, T.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Dalton Trans.* **2004**, 579.
- (15) (a) Dam, H. H.; Reinhoudt, D. N.; Verboom, W. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 367. (b) Denecke, M. A.; Rossberg, A.; Panak, P. J.; Weigl, M.; Schimmelpfennig, B.; Geist, A. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8418. (c) Lewis, F. W.; Harwood, L. M.; Hudson, M. J.; Drew, M. G. B.; Modolo, G.; Sypula, M.; Desreux, J. F.; Bouslimani, N.; Vidick, G. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5172. (d) Bremer, A.; Ruff, C. M.; Girnt, D.; Müllich, U.; Rothe, J.; Roesky, P. W.; Panak, P. J.; Karpov, A.; Müller, T. J. J.; Denecke, M. A.; Geist, A. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5199. (e) Steppert, M.; Císařová, I.; Fanghäne, T.; Geist, A.; Lindqvist-Reis, P.; Panak, P. J.; Štěpnička, P.; Trumm, S.; Walther, C. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 591. (f) Trumm, S.; Lieser, G.; Foreman, M. R. S. J.; Panak, P. J.; Geist, A.; Fanghänel, T. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 923. (g) Lewis, F. W.; Harwood, L. M.; Hudson, M. J.; Drew, M. G. B.; Desreux, J. F.; Vidick, G.; Bouslimani, N.; Modolo, G.; Wilden, A.; Sypula, M.; Vuand, T.-H.; Simonin, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13093.
- (16) (a) Lan, J.-H.; Shi, W.-Q.; Yuan, L.-Y.; Zhao, Y.-L.; Li, J.; Chai, Z.-F. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9230. (b) Lan, J.-H.; Shi, W.-Q.; Yuan, L.-Y.; Li, J.; Zhao, Y.-L.; Chai, Z.-F. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 1406. (c) Lan, J.-H.; Shi, W.-Q.; Yuan, L.-Y.; Feng, Y.-X.; Zhao, Y.-L.; Chai, Z.-F. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 504. (d) Lewis, F. W.; Harwood, L. M.; Hudson, M. J.; Drew, M. G. B.; Hubscher-Bruder, V.; Videva, V.; Arnaud-Neu, F.; Stamberg, K.; Vyas, S. *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 4993. (e) Benay, G.; Schurhammer, R.; Wipff, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 11089. (f) Benay, G.; Schurhammer, R.; Wipff, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 2922.
- (17) (a) Keith, J. M.; Batista, E. R. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 13. (b) Minasian, S. G.; Krinsky, J. L.; Arnold, J. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12234. (c) Hubscher-Bruder, V.; Haddaoui, J.; Bouhroum, S.; Arnaud-Neu, F. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1363. (d) Hudson, M. J.; Harwood, L. M.; Laventine, D. M.; Lewis, F. W. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3414. (e) Panak, P. J.; Geist, A. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 1199. (f) Gorden, A. E. V.; DeVore, M. A.; Maynard, B. A.

- Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3445. (g) Whittaker, D. M.; Griffiths, T. L.; Helliwell, M.; Swinburne, A. N.; Natrajan, L. S.; Lewis, F. W.; Harwood, L. M.; Parry, S. A.; Sharrad, C. A. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3429.
- (18) Velde, G. te; Bickelhaupt, F. M.; van Gisbergen, S. J. A.; Fonseca Guerra, C.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. *Chemistry with ADF, J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931 (and refs therein).
- (19) Fonseca Guerra, C.; Snijders, J. G.; Velde, G. te; Baerends, E. J. *Towards an order-N DFT method*, Theoretical Chemistry Accounts **1998**, *99*, 391.
- (20) ADF2012.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>
- (21) (a) Vosko, S. D.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Chem.* **1990**, *58*, 1200. (b) Becke, A. D. *Phys. Rev. A*, **1988**, *38*, 3098. (c) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 7406. (d) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648. (e) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- (22) (a) Roger, M.; Belkhir, L.; Thuéry, P.; Arliguie, T.; Fourmigué, M.; Boucekkine, A.; Ephritikhine, M. *Organometallics* **2005**, *24*, 4940 (b) Roger, M.; Belkhir, L.; Arliguie, T.; Thuéry, P.; Boucekkine, A.; Ephritikhine, M. *Organometallics* **2008**, *27*, 33 (c) Roger, M.; Belkhir, L.; Thuéry, P.; Bouaoud, S. E.; Boucekkine, A.; Ephritikhine, M. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 221. (d) Meskaldji, S.; Belkhir, L.; Arliguie, T.; Fourmigué, M.; Ephritikhine, M.; Boucekkine, A. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3192.
- (23) (a) Shamov, G. A.; Schreckenbach, G. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 10961. (b) Schelter, E. J.; Yang, P.; Scott, B. L.; Thompson, J. D.; Martin, R. L.; Hay, P. J.; Morris, D. E.; Kiplinger, J. L. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7477. (c) Gaunt, A. J.; Reilly, S. D.; Enriquez, A. E.; Scott, B. L.; Ibers, J. A.; Sekar, P.; Ingram, K. I. M.; Kaltsoyannis, N.; Neu, M. P. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 29. (d) Graves, C. R.; Yang, P.; Kozimor, S. A.; Vaughn, A. E.; Clark, D. L.; Conradson, E. S. D.; Schelter, E. J.; Scott, B. L.; Thompson, J. D.; Hay, P. J.; Morris, D. E.; Kiplinger, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5272. (e) Gaunt, A. J.; Reilly, S. D.; Enriquez, A. E.; Scott, B. J.; Ibers, J. A.; Sekar, P.; Ingram, K. I. M.; Kaltsoyannis, N.; Neu, M. P. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 29.
- (24) (a) Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* 1985, *83*, 735. (b) Foster, J. P.; Weinhold, F. *J. Am. Chem. Soc.* 1980, *102*, 7211 (c) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* 1988, *88*, 899. (d) Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A*

- Quantum Theory, OUP, Oxford, 1990 (e) Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833.
- (f) Mountain, A. R. E.; Kaltsoyannis, N. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 13477. (g) Jones, M. B.; Gaunt, A. J.; Gordon, J. C.; Kaltsoyannis, N.; Neu M. P.; Scott, B. L., *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1189. (h) Schnaars, D. D.; Gaunt, A. J.; Hayton, T. W.; Jones, M. B.; Kirker, I.; Kaltsoyannis, N.; May, I.; Reilly, S. D.; Scott, B. L.; Wu, G., *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8557.
- (i) Arnold, P. L.; Turner, Z. R.; Kaltsoyannis, N.; Pelekanaki, P.; Bellabarba, R. M.; Tooze, R. P., *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9623. (j) Vlasisavljevich, B.; Miró, P.; Cramer, C. J.; Gagliardi, L.; Infante, I.; Liddle, S. T. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8424.
- (25) (a) Morokuma, K. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 1236. (b) Kitaura K.; Morokuma K. *Int. J. Quant. Chem.* **1976**, *10*, 325. (c) Ziegler T.; Rauk, A. *Theor. Chim. Acta* **1977**, *46*, 1. (d) Mayer, I. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *7*, 270. (e) Haller, L. J. L.; Kaltsoyannis, N.; Sarsfield, M. J.; May, I.; Cornet, S. M.; Redmond, M. P.; Helliwell, M. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4868.
- (26) (a) Nalewajski R. F.; Mrozek, J. *Int. J. Quant. Chem.* **1994**, *51*, 187. (b) Nalewajski, R. F.; Mrozek J.; Michalak, A. *Int. J. Quant. Chem.* **1997**, *6*, 589. (c) Michalak, A.; De Kock, R. L.; Ziegler, T. *J. Phys. Chem., A* **2008**, *112*, 7256. (d) Curley, J. J.; Piro, N. A.; Cummins, C. C. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9599.
- (27) (a) Kaltsoyannis, N. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3407 (b) Neidig, M. L.; Clark, D. L.; Martin, R. L. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 394
- (28) Shannon, R. D. *Acta Crystallogr., Sect. A* **1976**, *32*, 751.

Chapitre IV :

Etude DFT des propriétés redox de complexes
biscyclopentadiényles d'uranium

1. Introduction

A l'aube de ce 21^{ème} siècle, la chimie des complexes organoactinides a connu un regain d'intérêt et un essor remarquables, tant sur le plan expérimental que théorique, avec la synthèse et la caractérisation RX d'un large éventail de complexes combinant des ligands fonctionnalisés peu connus dans la chimie de coordination classique.^{1,2} En effet, en plus des ligands usuels tels que le chlorure Cl^- , le cyclopentadiényle Cp/Cp* et les amides NR_2 , d'autres groupements fonctionnalisés ont été introduits ayant la capacité d'établir des liaisons métal-ligand de type σ et/ou π et pouvant stabiliser les états d'oxydation élevés et multiples des ions actinides ($>+3$).³ Grâce aux propriétés radiales des orbitales 5f de valence d'actinides comparées aux analogues 4f plus profondes de lanthanides, leur chimie de coordination connaît une diversité structurale et électronique riche et inattendue, fournissant une plateforme idéale pour explorer systématiquement l'effet du co-ligand sur les propriétés physicochimiques électrochimiques, magnétiques et optiques connues de ces complexes,^{4a} le rôle crucial que pourrait jouer les orbitales 5f dans le caractère covalent plus prononcé des liaisons actinide–ligand^{4b} ainsi que sur leur réactivité unique.⁵

Par ailleurs, en raison des divers états d'oxydation possibles des actinides, il est important de comprendre, soit expérimentalement soit théoriquement, leurs processus d'oxydoréduction et d'étudier l'effet d'une perte ou capture d'un électron sur la structure électronique et la liaison de leurs complexes en solution. Cependant, du fait de la difficulté des études expérimentales électrochimiques (redox) des systèmes d'actinides, inhérentes aux contraintes de toxicité radioactive et de rareté fréquente et la complexité de leur spectroscopie, la mesure de l'affinité électronique (AE) de tels systèmes est inaccessible, et seulement des mesures électrochimiques directes en solution du potentiel redox de demi-vague ($-E_{1/2}$ Volts) de quelques complexes ont pu être effectuées.^{6,7}

Une alternative est cependant apportée par la quantochimie computationnelle qui permet, selon les travaux de Rienstra-Kiracofe et al.,⁸ de déterminer théoriquement l'affinité électronique, en bon accord avec les données expérimentales au moyen de calculs DFT bien calibrés.

Il est à noter que les travaux du groupe de Kiplinger et al.^{7,9} du Los Alamos National Laboratory (LANL) aux USA, furent des pionniers dans la détermination de l'AE de complexes organouranium. A ce titre, des complexes métallocènes d'actinides, de formule générale $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{An}(\text{R})(\text{R}')$ où R et R' représentent des ligands auxiliaires : halide, triflate, alkyl, imide, hydrazonate et kétimide, ont été synthétisés et caractérisés au LANL. A titre

d'exemple, Graves et al.,^{9c} en 2007 se sont intéressés à l'analyse de la structure électronique, de la covalence et des énergies redox d'une série de complexes imido-uranium (V) pentavalent de formule $[(C_5Me_5)_2U^V(=N-2,6-^iPr_2-C_6H_3)(X/Y)]$ (X = halogen, Y⁻ = OTf, SPh, NPh₂, OPh, Me, Ph, C≡CPh, N=CPh₂). Concernant les complexes organouranium (IV), des études sur leur propriétés redox et spectroscopiques, ont été menées par Kiplinger et al.,^{7,9} sur des complexes métallocènes de formule $(C_5Me_5)_2UL_1L_2$ où L₁, L₂ = donneurs σ (ex. Cl, SO₃CF₃, CH₃, CH₂Ph) ou donneurs π : imido (ex. =N-2,4,6-tBu₃C₆H₂), hydrazonato ($\eta^2(N,N')$ -RNN=CPh₂ ; R = CH₃, CH₂Ph, Ph), ketimide–N=C(Ph)(R) ; R = CH₃, CH₂Ph, Ph) et enfin le complexe hexavalent U(VI) bis(imide) $(C_5Me_5)_2U(=NPh)_2$.⁷ D'autres systèmes bis(kétimide) poly-fluorés de formule $(C_5Me_5)_2An[-N=C(CH_3)(Ar_F)]_2$ (An = Th⁴⁺, U⁴⁺ ; Ar_F = 2-F-C₆H₄, 3-F-C₆H₄, 4-F-C₆H₄, 2,6-F₂-C₆H₃, 2,4,6-F₃-C₆H₂, 3,4,5-F₃-C₆H₂ et C₆F₅) ont été également synthétisés et leurs propriétés redox analysées.^{9a,b}

L'une des conclusions importantes de ces travaux, est que lorsque l'un des co-ligands L₁ ou L₂ est un donneur π de type azoté (imide, hydrazonate, kétimide), les deux processus redox U(IV)/U(III) et U(V)/U(IV) sont observés expérimentalement.^{7c} Par ailleurs, en présence de donneurs σ (ex. Cl, SO₃CF₃, CH₃, CH₂Ph), seulement un processus de réduction réversible U(IV)/U(III) est observé via les mesures de voltamétrie cyclique allant de -1.8 à -2.6 Volts vs. $[(C_5H_5)_2Fe]^{+/0}$. Cette différence entre les deux complexes à ligands σ et π donneur, provient pour ce dernier, de l'interaction effective du doublet d'azote avec les orbitales 5f de l'ion uranium qui stabiliserait thermodynamiquement les différents couples redox observés.

Ces travaux très significatifs sur le plan bibliographique,⁶⁻⁹ ont fourni une réelle base de données sur les propriétés électrochimiques de complexes organoactinides impliqués dans des processus réactionnels importants.^{4,5} Il a été également démontré, grâce à des calculs DFT, que la stabilité des différents couples redox U(IV/V), U(V/IV) et U(IV/III) est intimement liée à l'implication des orbitales 5f dans le caractère covalent des liaisons uranium – ligand.

Cependant, en dépit de tels progrès en face des contraintes expérimentales, à notre connaissance, peu d'études théoriques ont été consacrées aux relations **structure électronique – comportement redox** de ces complexes, malgré leur importance dans la catalyse et la réactivité. Il est probable que le caractère covalent plus prononcé des liaisons faisant intervenir les électrons 5f jouera sur leurs propriétés électrochimiques.^{4,5} En effet, des études théoriques récentes sur la coordination de l'ion uranium, dans différents degrés d'oxydation III-VI, avec divers ligands ont pu confirmer la participation des orbitales 5f dans les liaisons métal-ligand.¹⁰

C'est dans ce contexte, que nous nous sommes intéressés à l'étude quantochimique d'une famille de complexes d'uranium associés à des ligands fonctionnalisés de type σ et/ou π donneur. Ces composés dont la structure RX de certains d'entre eux est connue,^{7,9} n'ont fait l'objet d'aucune étude théorique jusqu'à ce jour. Nous étudierons tout particulièrement les géométries moléculaires, la relation structure électronique - comportement redox ainsi que la nature des interactions métal-ligand mises en jeu. Nous analyserons les différentes corrélations possibles entre les valeurs des grandeurs quantiques calculées (AE, charge métallique nette, HOMO/LUMO et indices de liaisons) avec les variations du potentiel redox de demi-vague ($-E_{1/2}$) mesuré expérimentalement.

Nous débuterons notre étude théorique par la série de complexes d'uranium(IV/III) de formule $\text{Cp}^*_2\text{U}[-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{R}]_2$ associés à des co-ligands kétimide π -donneurs et poly-fluorés avec $\text{R} = 2\text{-F-C}_6\text{H}_4, 3\text{-F-C}_6\text{H}_4, 4\text{-F-C}_6\text{H}_4, 2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3, 2,4,6\text{-F}_3\text{-C}_6\text{H}_2, 3,4,5\text{-F}_3\text{-C}_6\text{H}_2, \text{C}_6\text{F}_5$ et C_6H_5 dont les structures RX et les données électrochimiques sont connues pour certains d'entre eux grâce aux données travaux de Kiplinger et al.^{9b} Le ligand kétimide ($-\text{N}=\text{CRR}'$), plus connu dans les complexes de métaux de transitions (block d), est très particulier du fait qu'il peut servir non seulement comme un donneur σ mais aussi comme un donneur π envers l'ion U(IV).

Dans le cas des co-ligands σ donneurs, nous porterons notre attention sur la famille de couples de métallocènes d'uranium(IV/III) de formule générale $\text{Cp}^*_2\text{U}(\text{LL}')_2$ $\{\text{LL}' = \text{Me}(\text{SO}_3\text{CF}_3), \text{Cl}_2, \text{MeCl}, (\text{CH}_2\text{Ph})_2 \text{ et } \text{Me}_2\}$ synthétisés et caractérisés aux RX par Kiplinger et al.^{7c}

Ce choix nous permettra également d'étudier tout particulièrement l'influence des différents co-ligands σ et/ π donneurs substitués, sur l'évolution de l'affinité électronique (AE) des systèmes redox étudiés et d'analyser la contribution ou le rôle des électrons 5f dans les liaisons métal-ligand. Nous mettrons en œuvre pour cela, la méthode ZORA/BP86/COSMO+SO (voir détails de calculs) déjà testée avec succès dans des travaux théoriques antérieurs¹¹.

2. Aperçu théorique sur les études du comportement redox de complexes d'uranium : apport de la méthode DFT : ZORA/BP86/COSMO+SO.

Sur un plan théorique, des études en méthode DFT¹¹ ont été entreprises sur le comportement redox d'une famille de complexes d'uranium(IV) et (V) assez représentatifs de types bis- et tris(cyclopentadiényle) Cp^*_2UXY ($\text{XY} = (\text{BH}_4)_2, (\text{NET}_2)\text{Cl}, \text{Me}_2, (\text{OEt})_2$)^{11c} et Cp_3UX ($\text{X} =$

Cl, BH₄, SPh, SiPr and OiPr)^{11a}, respectivement et de leurs dérivés phospholyles L₂U(BH₄)₂; L₂ = Cp₂, (tmp)₂, (tBuCp)₂, (Cp*)(tmp) et Cp*₂ avec tmp = tetraméthylphospholyle (C₄Me₄P).^{11b} Ces investigations théoriques ont montré grâce à des calculs en méthode relativiste scalaire ZORA/BP86/COSMO+SO (effet conjoint du solvant THF et spin-orbite pris en compte), que les affinités électroniques AE(eV) calculées se corrélaient bien avec les valeurs du potentiel redox de demi-vague -E_{1/2}(V) avec un coefficient de corrélation avoisinant R² ≈ 0.99.

Plus intéressant, il a été reporté par ces travaux¹¹ que l'analyse orbitalaire et des populations ont permis de comprendre l'évolution des affinités AE en fonction du pouvoir d'électro-donation et la nature du co-ligand. A titre d'exemple, dans les complexes Cp₃UX^{11a}, les AE et les énergies des LUMO décroissent avec le pouvoir de donation du ligand X selon l'ordre Cl < BH₄ < SPh < SⁱPr < OⁱPr. Par conséquent, comme le ligand OⁱPr est le plus fort donneur, son complexe [Cp₃UOⁱPr] est expérimentalement le plus difficile à réduire (ou le plus facile à oxyder) affiche la LUMO la plus haute en énergie.

Il a été aussi démontré dans le cas des complexes L₂U(BH₄)₂,^{11b} que l'AE décroît selon l'ordre : (tmp)₂ < (tBuCp)₂ < (Cp*)(tmp) < Cp*₂ se corrélant bien avec le pouvoir électro-donneur du ligand L. Le groupement (tmp)₂ possédant la plus faible capacité de donation, conduit à l'AE la plus élevée, ce qui correspond au potentiel redox le plus faible. Au contraire, le plus fort donneur Cp*₂ affiche l'AE la plus faible.

La fiabilité de la technique DFT utilisée, à savoir ZORA/BP86/COSMO+SO a été également utilisée plus récemment pour le calcul des énergies d'ionisation et les affinités électroniques d'une série de couples de complexes U^{IV/V} et U^{V/VI} biscyclopentadiényles imido-halogénés de formule Cp*₂U(=N-2,6-ⁱPr₂-C₆H₃)X avec X = F, Cl, Br et I.^{11e} Cette étude théorique a permis de rationaliser la variation de l'énergie d'ionisation croissante des complexes imido-halogène selon l'ordre : F < Cl < Br < I en considérant les OM frontières HOMO/LUMO. Aussi, une bonne corrélation (R² = 0.99) est obtenue entre les AE calculées et les charges de Hirshfeld d'uranium en bon accord avec la variation des valeurs expérimentales du potentiel redox.

3. Cas des complexes Cp*₂U[-N=C(CH₃)(R)]₂ à ligand kétimideπ donneur

3.1. Le ligand kétimide

Depuis ses premières utilisations en chimie de coordination,¹² le ligand kétimide (-N=CRR') ou la fonction aza-vinylidène a permis de synthétiser un grand nombre de complexes

organométalliques importants d'éléments de transition, dont les premiers furent de type métallocène $\text{Cp}_2\text{M}(-\text{N}=\text{CPh}_2)$,^{12a} ou ceux de type bimétallique ponté de formule $[\text{M}(\mu-\text{N}=\text{CPh}_2)(\text{TFB})]_2$ ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Ru}$ et Rh ; $\text{TFB} = \text{Tetra-FluoroBenzobarrelene}$).^{12b} A titre d'exemple, la structure électronique du ligand kétimide $[-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{ph}]$ représentée sur la figure 2, montre qu'il peut agir en tant que donneur σ/π et attracteur à la fois, du fait de l'effet de la conjugaison induite par le cycle phényle, notamment si celui-ci est parfaitement plan et substitué par des groupements électro-attracteurs tels que les halogénures.

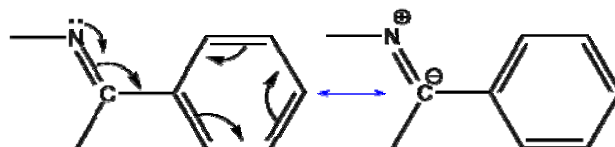


Figure 2 : Structure moléculaire du ligand kétimide $[-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{ph}]$

Comme reporté très récemment par S.T. Liddle et al.,^{12c} ce ligand kétimide sous sa forme anionique $\text{R}_2\text{C}=\text{N}^-$ s'est avéré très robuste chimiquement pouvant établir des liaisons fortes avec des ions métalliques notamment avec ceux des actinides, en supportant ses multiples états d'oxydation élevés ($>+3$). Le groupe de Kiplinger et al.^{7,9} se sont donc systématiquement intéressés à ce ligand en synthétisant les premiers complexes bis(kétimide) d'actinide de formule $\text{Cp}^*_2\text{An}(-\text{N}=\text{CL}_1\text{L}_2)_2$ ($\text{An}^{\text{IV}} = \text{Th}$ et U) comme illustré sur le schéma 1 ci-dessous.

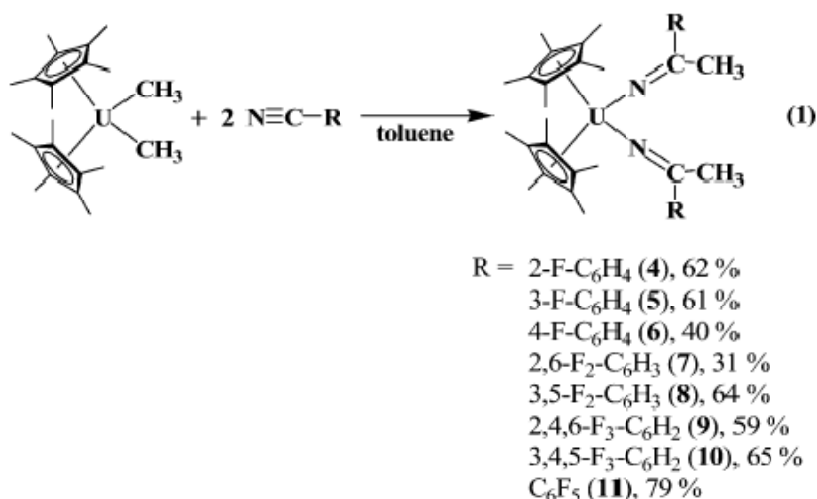


Schéma 1 : Synthèse de complexes bis(kétimide)^{9b}

Ces complexes se caractérisent par une géométrie métallocène Cp^*AnX_2 pseudo-tétraédrique telle que celle du complexe $\text{U}^{\text{IV}}(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{U}[-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{Ar}_\text{F})]_2$ ^{9b} caractérisé aux RX et illustré sur la figure 2.

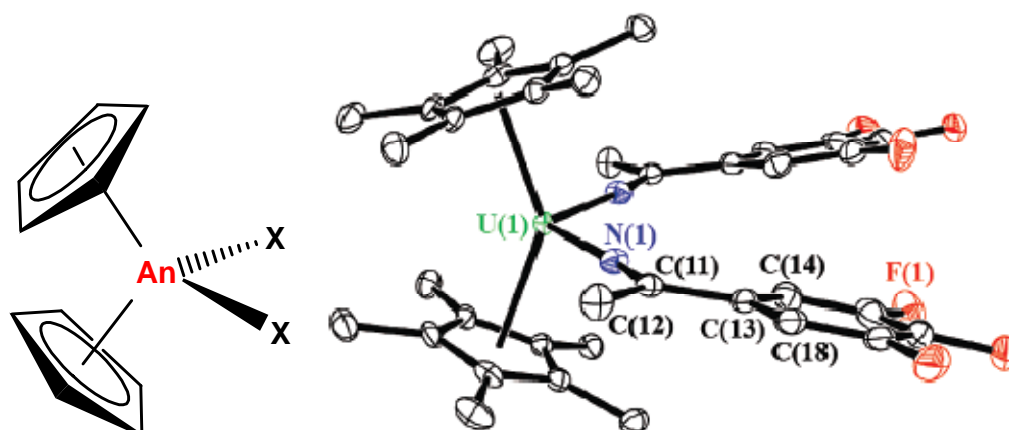


Figure 2: Structure moléculaire Cp_2AnX_2 et celle RX de $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{U}[-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{Ar}_\text{F})]_2$ ^{9b}

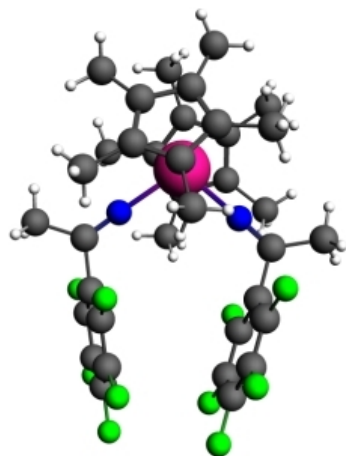
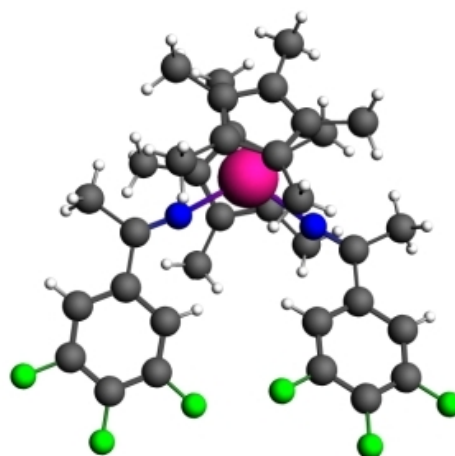
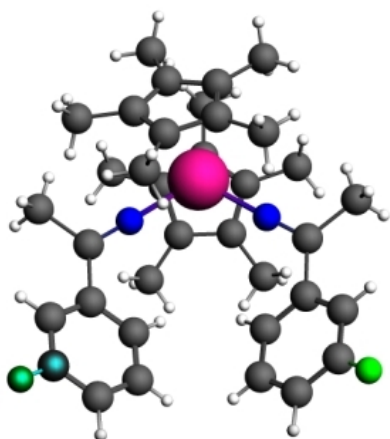
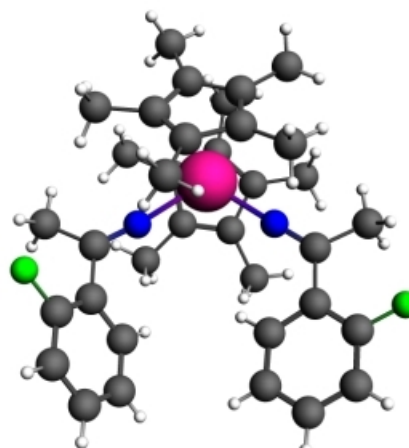
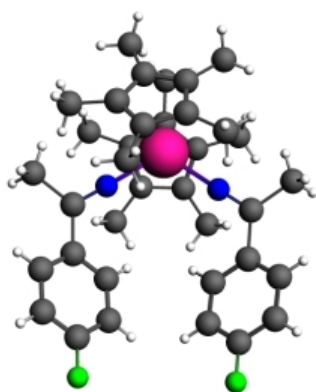
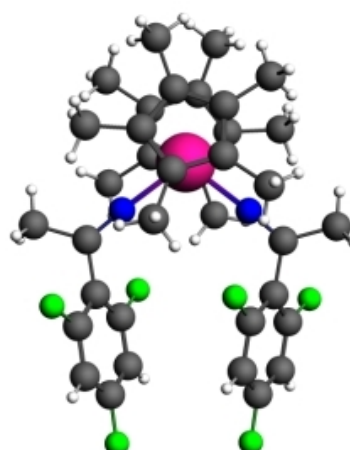
3.2. Optimisation des géométries moléculaires des complexes $\text{Cp}^*_2\text{U}[-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{R})]_2$

3.2.a. Phase gazeuse (molécules isolées):

Les géométries des complexes bis(kétimide) $\text{Cp}^*_2\text{U}[-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{R})]_2$ ont été entièrement optimisées sans contrainte de symétrie ni de spin (calcul unrestricted) au niveau ZORA/BP86/TZP pour les degrés d'oxydation III et IV de l'uranium. Nous supposons que les espèces neutres de l'uranium(IV) et anionique (réduites) de l'uranium(III) ont un état fondamental de spin le plus élevé à savoir, l'état triplet $\text{U}^{\text{IV}}(5f^2)$ et quadruplet ($5f^3$) pour les espèces U(IV) et U(III), respectivement.

L'optimisation des géométries des complexes neutres et leurs formes anioniques, est effectuée en partant des structures RX, sauf pour le complexe $\text{Cp}^*_2\text{U}[-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)(3\text{-F-C}_6\text{H}_4)]_2$ dont la géométrie expérimentale est inconnue, et donc a été modélisée. Les calculs d'optimisation sont réalisés en premier lieu, en considérant les molécules isolées (phase gazeuse). Les complexes porteurs de ligands pentaméthylcyclopentadiényles ($\text{C}_5\text{Me}_5 = \text{Cp}^*$), diffèrent par les deux co-ligands kétimides fluorés $[-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{R})]_2$ situés dans le plan équatorial. Les atomes du fluor occupent les positions ortho, méta et para du cycle aromatique ph. Ces configurations nous permettront d'étudier l'influence du ligand kétimide substitué à différentes positions sur la stabilité des complexes et leurs propriétés redox. La forme anionique ou réduite U(III) est obtenue après ajout direct d'un électron à la forme neutre U(IV), qui a ensuite été optimisée, ce qui signifie un processus de réduction adiabatique. Les

géométries optimisées des complexes $\text{Cp}^*_2\text{U}[-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{R})]_2$ optimisées au niveau DFT/ZORA/BP86 sont représentées sur la figure 3.

 $\text{Cp}^*_2\text{U}[\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)]_2$  $\text{Cp}^*_2\text{U}[\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)(3,4,5\text{-F}_3\text{-C}_6\text{H}_2)]_2$  $\text{Cp}^*_2\text{U}[\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)(3\text{-F-C}_6\text{H}_4)]_2$  $\text{Cp}^*_2\text{U}[\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)(2\text{-F-C}_6\text{H}_4)]_2$  $\text{Cp}^*_2\text{U}[\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)]_2$  $\text{Cp}^*_2\text{U}[\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)(2,4,6\text{-F}_3\text{-C}_6\text{H}_2)]_2$

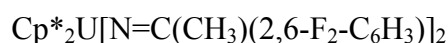
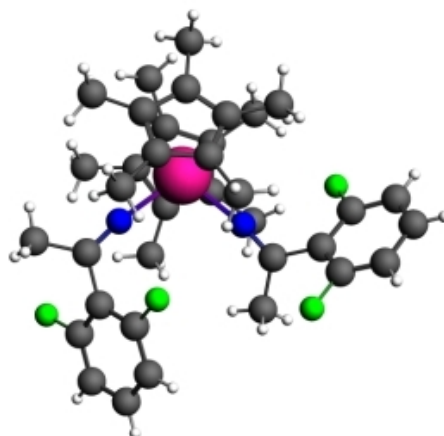


Figure 3 : Structures optimisées des complexes étudiés

3.2.b. Phase solvatée – Utilisation du modèle COSMO

Les géométries optimisées en phase gazeuse, sont ensuite ré-optimisées en considérant de manière implicite, l'effet du solvant tétrahydrofurane (THF) au moyen du modèle COSMO (voir détails des calculs). Dans ce modèle COSMO (*Conductor like Screening Model*), les charges de polarisation apparaissent à la surface de la première sphère de coordination ou cavité. Elles sont définies de manière à annuler sur la surface le potentiel électrostatique total et c'est cette condition limite qui fait l'originalité et la simplicité de ce modèle. Enfin, la correction sur l'énergie due au couplage spin-orbite est obtenue au moyen d'un calcul « single point » utilisant la géométrie préalablement optimisée en phase gazeuse et en solution.

Dans le tableau 1, sont donc présentés les paramètres géométriques optimisés les plus significatifs, à savoir les distances métal-ligand (Å) : U–C(Cp), U–Cp (Cp = centroïde), U–N et N–C calculées en moyenne ainsi que les angles de liaisons ; U–N=C et de torsion ϕ N=C–C–C_{ph}(°), pour les deux espèces (IV) et U(III) en phase gazeuse et solvatée (COSMO).

Tableau 1 : Longueurs (Å) et angles (°) des liaisons optimisés en ZORA/BP86/TZP des complexes U(IV/III) Cp*₂U[-N=C(CH₃)(R)]₂, en phase gazeuse et en solution (COSMO) et données RX U(IV) entre parenthèses.

structures U ^{IV} /U ^{III} -R	(C ₆ F ₅)	(3,4,5-F ₃ -C ₆ H ₂)	(3-F-C ₆ H ₄) méta	(2-F-C ₆ H ₄) ortho	(4-F-C ₆ H ₄) para	(2,4,6-F ₃ -C ₆ H ₂)	(2,6-F ₂ -C ₆ H ₃)
<U-Cp>	2.790/2.817	2.780/2.811	2.786/2.812	2.794/2.825	2.792/2.815	2.788/2.827	2.791/2.826
COSMO	2.785/2.801	2.782/2.808	2.778/2.798	2.793/2.804	2.787/2.813	2.788/2.816	2.790/2.826
RX	[2.761]	[2.744]	-	[2.751]	[2.765]	[2.758]	[2.760]
<U-Cp>	2.510/2.547	2.507/2.538	2.504/2.541	2.508/2.543	2.508/2.544	2.511/2.551	2.513/2.544
COSMO	2.510/2.535	2.502/2.534	2.502/2.536	2.505/2.540	2.506/2.542	2.510/2.541	2.511/2.542
RX	[2.513]	[2.462]	-	[2.464]	[2.484]	[2.462]	[2.468]
<U-N>	2.134/2.154	2.111/2.127	2.121/2.125	2.133/2.129	2.129/2.126	2.159/2.138	2.131/2.130
COSMO	2.131/2.126	2.104/2.123	2.113/2.122	2.131/2.118	2.124/2.122	2.161/2.129	2.132/2.127
RX	[2.204]	[2.197]	-	[2.196]	[2.169]	[2.193]	[2.185]
<N-C>	1.290/1.303	1.301/2.312	1.298/1.313	1.294/1.313	1.297/1.313	1.283/1.305	1.290/1.308
COSMO	1.290/1.307	1.303/1.312	1.300/1.314	1.295/1.314	1.299/1.314	1.281/1.307	1.290/1.308
RX	[1.248]	[1.264]	-	[1.265]	[1.289]	[1.257]	[1.271]
<U-N=C>	176.2/176.2	173.7/171.8	173.5/173.4	173.2/172.0	173.5/172.8	176.4/177.3	171.8/170.0
COSMO	176.0/176.1	172.5/172.3	172.7/172.5	172.7/174.5	172.5/172.1	176.4/176.7	171.2/169.5
RX	[176.3]	[172.5]	-	[174.1]	[179.0]	[176.8]	[171.7]
φ	40.3/27.5	10.5/4.0	14.5/5.0	25.0/15.5	15.5/5.0	59.6/32.0	44.1/31.0
COSMO	50.0/29.0	9.0/6.0	13.8/5.6	27.7/16.1	14.1/7.3	60.0/30.1	45.3/32.3
RX	[68.4]	[7.0]	-	[20.4]	[26.8]	[60.1]	[55.3]

Sur la figure 4, nous représentons les paramètres géométriques optimisés des espèces Cp*₂U[-N=C(CH₃)(R)]₂ pour l'uranium (IV) et (III).

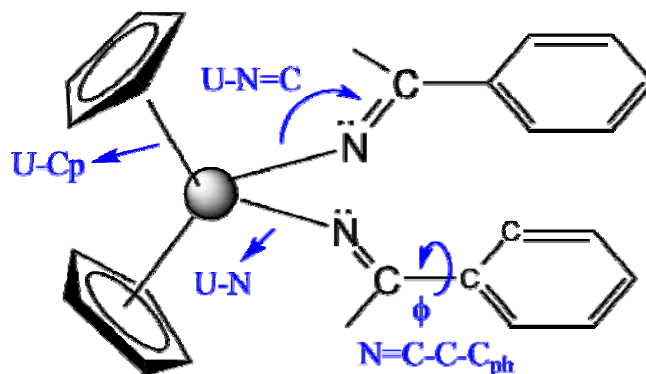


Figure 4 : Paramètres géométriques optimisés des complexes Cp*₂U[-N=C(CH₃)R]₂

Les résultats des calculs DFT du tableau 1 montrent que les géométries optimisées des complexes U(IV) Cp*₂U[-N=C(CH₃)(R)]₂ neutres sont en bon accord avec les structures RX. En effet, comme attendu, les distances U(IV)-C(Cp) sont calculées avec une erreur maximale de 0.04 Å par rapport aux valeurs expérimentales. Les valeurs calculées des distances U-Cp,

U–N et N=C sont également proches des données RX. Par exemple, dans le complexe $\text{Cp}^*_2\text{U}[-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)]_2$, les distances calculées de **2.510**, **2.131** et **1.290** Å avoisinent les données RX : **2.513**, **2.204** et **1.248** Å, respectivement.

Il est à noter aussi, que le passage de la forme neutre U(IV) à la forme anionique U(III), traduisant le processus de réduction théorique, donnent des variations de distances U(IV/III)-ligand en bonne corrélation avec les variations du rayon ionique $r_i^{4+/3+}$.¹²

Plus intéressant, alors que les distances de liaisons des complexes neutres solvatés varient peu relativement à la forme isolée (en phase gazeuse), l'effet du modèle COSMO sur les distances U-ligand calculées, est plus net sur la forme chargée anionique. Ceci peut être illustré par l'exemple du complexe anionique U(III) C_6F_5 , où les distances métal-ligand ; U–C(Cp) = **2.801**, U–Cp = **2.535**, U–N = **2.126** Å calculées dans le solvant sont plus courtes que celles de la forme isolée **2.817**, **2.547** et **2.154** Å, respectivement.

L'effet de la solvataion traité au moyen du modèle COSMO tend à raccourcir les distances métal-ligand des espèces chargées notamment.

Les angles de liaisons U–N=C calculées en moyenne, sont aussi en bon accord avec les données RX et sont très proches de la coordination linéaire (180°). Ces caractéristiques géométriques semblent indiquer un caractère π de la liaison U–N, ce qui suggère que le double libre de l'atome d'azote entre en interaction avec les orbitales 5f actives de valence de l'ion U(IV) ou U(III). Ceci sera discuté dans l'analyse électronique et orbitale qui va suivre.

Il est intéressant aussi de noter les valeurs calculées de l'angle de torsion ϕ N=C–C–C_{ph} en bon accord avec les données RX. Expérimentalement, l'impact le plus significatif de la substitution des atomes du fluor sur la coordination métal-ligand des complexes est la rotation des groupements kétimide fluorés (Ar_F) définie par l'angle de torsion ϕ (figure 4). En effet, les complexes U(IV) neutres porteurs d'atomes de fluor en position ortho, à savoir, C_6F_5 , 2,6-F₂-C₆H₃ et 2,4,6-F₃-C₆H₂ présentent les valeurs de l'angle de torsion ϕ calculées en phase solvatée (COSMO) les plus élevées 50.0, 60.0 et 45.3°, respectivement, en bon accord avec les données RX **68.4**, **60.1** et **55.3**°, respectivement. Au contraire, dans le cas des autres positions, méta ou ortho, à savoir 3-F-C₆H₄, 4-F-C₆H₄, 3,4,5-F₃-C₆H₂, l'angle ϕ calculé est plus faible et varie entre 9 et 27° en bon accord avec les valeurs RX (**7-26.8**°).

Il n'est pas impossible que la valeur de cet angle de torsion ϕ N=C-C-C_{ph}, ait une influence sur la variation du potentiel de demi-vague ($E_{1/2}$). En effet, cet angle traduit les interactions stériques défavorables entre les méthyles des groupements kétimide [$-N=C(CH_3)$] et les atomes de fluor portés par les ligands Ar_F ortho-substitués, comme illustré sur la figure 4. Le pouvoir d'électro-donation ou d'attraction, lié à la conjugaison π qui s'étend du cycle Ar_F fluoré au centre métallique via le doublet de l'azote, dépend justement de cet angle.

4. Propriétés redox des complexes Cp*₂U[-N=C(CH₃)(R)]₂

En raison de l'importance des propriétés redox dans la réactivité, les travaux théoriques antérieurs dans ce domaine,¹¹ ont pu établir une bonne corrélation entre le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ (V), qui est une grandeur expérimentale et l'affinité électronique AE(eV) calculée. Nous avons donc calculé les TBE (eV) de chaque couple d'espèces (neutre et anionique) Cp*₂U[N=C(CH₃)(R)]₂ pour la série des substituants R = 2-F-C₆H₄, 3-F-C₆H₄, 4-F-C₆H₄, 2,6-F₂-C₆H₄, 2,4,6-F₃-C₆H₂, 3,4,5-F₃-C₆H₂ et C₆F₅.

4.1. Analyse énergétique et calcul des TBE (eV)

Les valeurs des TBE(eV) Cp*₂U[N=C(CH₃)(R)]₂ sont reportées dans le tableau 2 ; elles ont été calculées en phase gazeuse (molécule isolée) et solvatée (COSMO). La correction spin-orbite aux TBE est aussi calculée et indiquée par le terme E_{so} . Cette dernière est évaluée au moyen d'un calcul single point sur la base des géométries ré-optimisées en COSMO.

Les valeurs expérimentales du potentiel de demi-vague de réduction ($E_{1/2}$) mesurés en volts par rapport au couple Ferrocène [Cp₂Fe]⁺⁰ sont aussi données en dernière ligne.

Tableau 2 : TBE (eV) ZORA/BP86/TZP des complexes U^{IV/III} Cp*₂ U[-N=C(R₁)(R₂)]₂ en phase gazeuse et en solution (*en italiques*).

Complexes	(C ₆ F ₅)	(3-F-C ₆ H ₄)	(2-F-C ₆ H ₄)	(4-F-C ₆ H ₄)	(3,4,5-F ₃ -C ₆ H ₂)	(2,4,6-F ₃ -C ₆ H ₂)	(2,6-F ₂ -C ₆ H ₃)
U(IV)	-512.188	-512.635	-512.422	-512.620	-512.869	-512.951	-512.704
<i>COSMO</i>	<i>-512.510</i>	<i>-513.180</i>	<i>-512.900</i>	<i>-513.119</i>	<i>-513.322</i>	<i>-513.239</i>	<i>-513.172</i>
U(III)	-514.162	-514.451	-514.062	-514.251	-514.828	-514.537	-514.206
<i>COSMO</i>	<i>-515.498</i>	<i>-516.058</i>	<i>-515.741</i>	<i>-515.844</i>	<i>-516.263</i>	<i>-515.947</i>	<i>-515.812</i>
E_{so} U(IV)	-514.723	-515.456	-515.200	-515.412	-515.570	-515.530	-515.398
U(III)	-517.668	-518.291	-517.983	-518.152	-518.478	-518.201	-518.025
$E_{1/2}$ (V)	-2.34	-2.54	-2.62	-2.64	-2.48	-2.80	-2.82

Comme attendu, les TBE des espèces neutres U(IV) sont plus faibles (en valeur absolue) que celles de leurs analogues anioniques U(III) ou réduits. Ceci suggère que les complexes U(III) sont plus stables que leurs parents U(IV). On peut aussi noter que, l'effet énergétique stabilisant du solvant sur les formes U(III) chargées est nettement plus important que celui sur les formes neutres. Cet apport énergétique sur les formes chargées est de plus de 1 eV en moyenne.

La correction apportée par le couplage spin-orbite aux TBE est également significative. Cette correction d'énergie est principalement de nature quasi-atomique (de caractère local, car l'interaction spin-orbite décroît très vite lorsqu'on s'éloigne du noyau) et dépend essentiellement de l'état d'oxydation du métal et peu de l'environnement moléculaire.¹⁴ De plus, cette correction qui est un effet relativiste important chez les complexes f, est nettement plus stabilisante pour les espèces U(III) anioniques relativement aux analogues U(IV) neutres. Son ordre de grandeur, calculé en méthode ZORA/BP86/TZP pour les couples de complexes U(IV)/U(III), varie de 2.8 à 3.2 eV.

4.2. Calcul des Affinités Electroniques AE(eV)

L'affinité électronique des différents complexes est calculée comme la différence entre les énergies totale de liaisons TBE (Total Bonding Energy) des formes neutres U(IV) et celles des analogues anioniques réduits U(III) selon la formule :

$$AE \text{ (eV)} = TBE(IV) - TBE(III)$$

Dans le tableau 3, nous reportons les valeurs des affinités électroniques AE(eV) ; différence des TBE en phase gazeuse AE^{gaz} , solvatée (COSMO) AE^{cosmo} et celles en considérant le terme spin-orbite AE^{so} . Cette dernière est comparée aux valeurs expérimentales du potentiel de réduction $E_{1/2}(\text{IV/III})$. Nous avons également calculé les énergies d'ionisation EI(eV) pour les complexes neutres U(IV) et reporté les potentiels redox des couples U(V)/U(IV) représentés dans le tableau 3 par les valeurs $E'_{1/2}(\text{V/IV})$ expérimentales.

Ces résultats nous permettront d'évaluer le degré de corrélation des différentes AE calculées avec les potentiels redox mesurés par électrochimie.

Tableau 3 : Affinités électroniques des complexes U(IV)/U(III)-(CH₃)R calculées au niveau ZORA/BP86/TZP en phase gazeuse, solvatée THF/COSMO (en italique) et correction spin-orbite (gras italique) comparées aux potentiels redox $E_{1/2}$ (Volts) expérimentaux.

(CH ₃)R	(C ₆ F ₅)	(3,4,5-F ₃ -C ₆ H ₂)	(3-F-C ₆ H ₄)	(2-F-C ₆ H ₄)	(4-F-C ₆ H ₄)	(2,4,6-F ₃ -C ₆ H ₂)	(2,6-F ₂ -C ₆ H ₃)
AE ^{gaz}	1.974	1.959	1.816	1.640	1.631	1.586	1.502
AE ^{cosmo}	2.988	2.941	2.878	2.841	2.725	2.708	2.640
AE ^{so}	2.945	2.908	2.835	2.783	2.740	2.671	2.627
$E_{1/2}$ (IV/III)	-2.34	-2.48	-2.54	-2.62	-2.64	-2.80	-2.82
E_i	4.378	4.263	4.139	4.069	4.052	4.174	4.146
$E'_{1/2}$ (V/IV)	-0.26	-0.34	-0.45	-0.46	-0.48	-0.43	-0.49

Expérimentalement, le composé Cp*₂U[-N=C(CH₃)(2,6-F₂-C₆H₃)]₂ ayant le potentiel redox le plus négatif (**-2.82 V**), il sera le plus difficile à réduire, corrélant bien avec l'affinité AE la plus faible, en phase gazeuse (**1.502 eV**), solvatée (**2.640 eV**) ou en spin-orbite (**2.627 eV**). D'un autre côté, le composé hexa-fluoré Cp*₂U[-N=C(CH₃)(C₆F₆)]₂, présente quant à lui le potentiel redox $E_{1/2}$ (V) le moins négatif (**-2.34 V**) donc, sera le plus facile à réduire puisque son AE est la plus élevée dans les trois cas, gaz, COSMO et spin-orbite, à savoir **1.974**, **2.988** et **2.945 eV**, respectivement.

L'analyse des valeurs du tableau 3, montre que la position ortho, méta et para du fluor sur le cycle phényle, par exemple pour (2-F-C₆H₄), (3-F-C₆H₄) et (4-F-C₆H₄) respectivement, semble jouer un rôle significatif. Aussi, comme mentionné précédemment, la variation du potentiel redox $E_{1/2}$ (V) est liée à la position du fluor et se corrèle bien avec les valeurs des affinités électroniques calculées. En effet, cette dernière diminue AE^{so} = 2.835, 2.783 et 2.740 eV lorsqu'on passe du méta (3-F-C₆H₄), à l'ortho (2-F-C₆H₄) et au para (4-F-C₆H₄), respectivement. Le potentiel redox $E_{1/2}$ augmente inversement en valeur absolue à l'AE^{so} à savoir, -2.54, -2.62 et -2.64 V, respectivement. Aussi, l'analyse des géométries (tableau 1) montre que la distorsion du groupement kétimide observée ou calculée est la plus forte (ϕ le plus important) lorsque les atomes du fluor occupent **les deux positions ortho** tels que dans le cas des complexes (2,4,6-F₃-C₆H₂) et (2,6-F₂-C₆H₃). Cette forte distorsion diminue l'effet de la conjugaison sur le groupement kétimide, et donc son caractère électro-attracteur, ce qui favoriserait le pouvoir donneur de l'atome d'azote via son doublet. Ceci rend ces complexes difficiles à réduire puisque leur potentiel redox est le plus élevé en valeur absolue (-2.80 et -2.82 V). En outre, dans le cas du complexe (C₆F₅), les positions ortho sont certes occupées par

des atomes de fluor et l'angle de torsion est également élevé ($\phi = 68.4^\circ$), mais l'effet électronégatif et attracteur du cycle ph penta-fluoré, affecterait l'effet donneur du ligand kétimide et appauvrirait le centre métallique, ce qui rendrait sa réduction facile avec un potentiel redox plus faible (-2.34 V).

Aussi, les énergies d'ionisation E_i (eV) calculées des complexes neutres U(IV) se corrèlent globalement bien avec les potentiels redox des couples U(V)/U(IV). En effet, dans la série des complexes à ligand phényle poly-fluoré ($Ar_F = C_6F_5$, 3,4,5-F₃-C₆H₂, 3-F-C₆H₄, 2-F-C₆H₄, 4-F-C₆H₄), la valeur de l'énergie d'ionisation décroît de manière significative dans le sens inverse du potentiel redox $E'_{1/2}$ (V/IV). En effet, le complexe le plus facile à réduire C₆F₅, avec le potentiel redox le plus faible, aura une énergie d'ionisation la plus élevée (4.378 eV). Cette dernière valeur diminue avec l'augmentation de la capacité réductrice du complexe jusqu'au système 4-F-C₆H₄ dont la valeur de E_i est de 4.052 eV en bon accord avec son potentiel redox $E'_{1/2}$ (V/IV) = -0.48 V. Pour le cas des deux derniers systèmes (2,4,6-F₃-C₆H₂) et (2,4,6-F₃-C₆H₂), les valeurs $E'_{1/2}$ (V/IV) et E_i se distinguent de la série mais se corrèlent entre eux.

Afin de comparer les corrélations calculées en phase gazeuse, COSMO et spin-orbite, nous avons tracé les courbes $AE = f(E_{1/2})$ sur les figures 5, 6 et 7, respectivement.

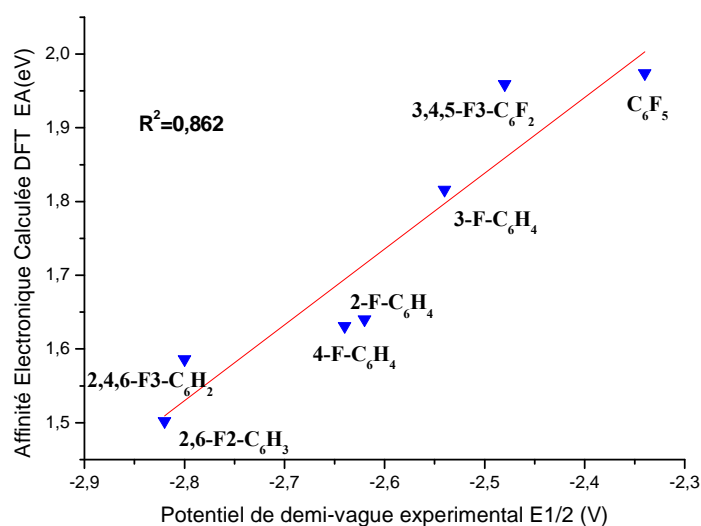


Figure 5 : Corrélation $AE^{gaz} = f(E_{1/2})$ en phase gazeuse.

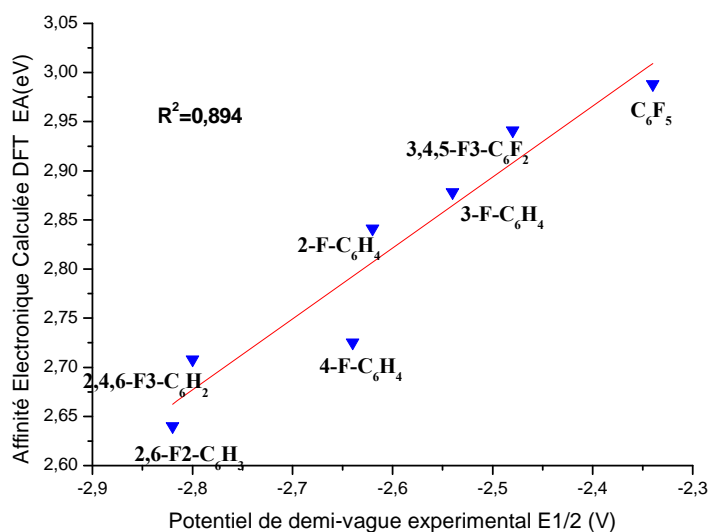


Figure 6 : Corrélation $AE^{\text{cosmo}} = f(E_{1/2})$ en phase solvatée COSMO (THF).

Les deux courbes de corrélation $AE = f(E_{1/2})$ sur les figures 5 et 6, pour la phase gazeuse et solvatée (COSMO), présentent un coefficient de régression linéaire R^2 peu satisfaisant égal à 0.862 et 0.894, respectivement. En prenant en compte l'effet du couplage spin-orbite en plus de celui du solvant par le modèle COSMO+SO, la droite de régression $AE = f(E_{1/2})$ représentée sur la figure 7, est obtenue avec un coefficient $R^2 = 0.953$ meilleur, ce qui améliore nettement la corrélation, en bon accord avec les études antérieures.¹¹

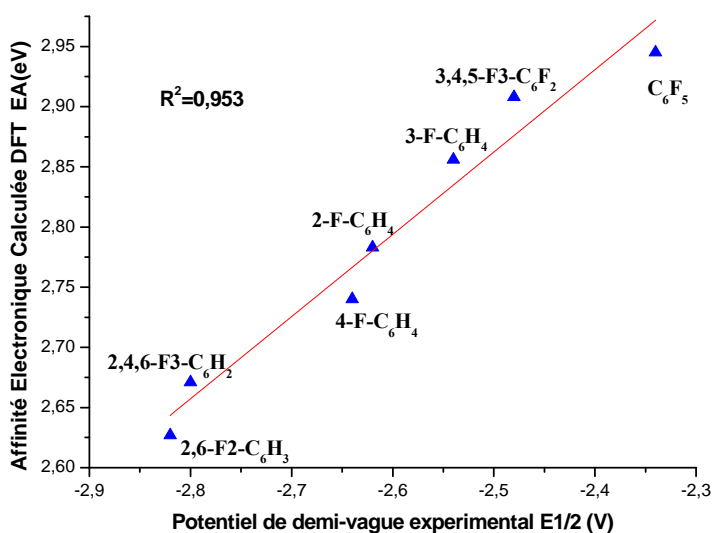


Figure 7 : Corrélation $AE^{\text{so}} = f(E_{1/2})$ avec effet du couplage spin-orbite.

Il apparaît donc que la prise en compte de la correction relativiste due au couplage spin-orbite combinée aux effets du solvant (THF) via le modèle COSMO, conduit à une bonne corrélation entre les AE(eV) calculées et les potentiels redox $E_{1/2}$ mesurés expérimentalement. Cette corrélation $AE^{so} = f(E_{1/2})$ révèle le classement des complexes $Cp^*_2U[-N=C(CH_3)(R)]_2$ selon la valeur en absolue croissante du potentiel redox $E_{1/2}$, du moins négatif (-2.34 V) pour l'espèce (C_6F_5) la plus facile à réduire, au plus négatif (-2.82 V) correspondant à l'espèce (2,6-F₂-C₆H₃) la plus difficile à réduire comme le montre le classement suivant :



Ce classement de la capacité de réduction des complexes $Cp^*_2U[-N=C(CH_3)(R)]_2$ de l'U(IV), serait donc lié aux effets stériques (angle de torsion ϕ) et électroniques distincts entre ligands kétimide porteurs d'atomes de fluor en position ortho 2-F-C₆H₄, 2,4,6-F₃-C₆H₂ et 2,6-F₂-C₆H₃ et ceux en méta ou para 3,4,5-F₃-C₆H₂, 3-F-C₆H₄ et 4-F-C₆H₄. Sachant que plus un co-ligand est électro-donneur plus l'affinité électronique de son complexe est faible, plus sa réduction est difficile et donc aura le potentiel redox le plus négatif. Inversement, plus le co-ligand kétimide est faiblement donneur (plus attracteur), plus l'AE du complexe est élevée et donc sa capacité de réduction est facile (potentiel plus faible). Ce dernier, se traduit par le ligand $[-N=C(CH_3)C_6F_5]$ ou le groupement phényle est penta-fluoré, et apparaît le moins électro-donneur dans la série R dû à l'effet électronégatif et attracteur combiné des cinq atomes du fluor sur le cycle ph. Ce phénomène sera discuté plus en détails avec l'analyse de la structure électronique.

4.3. Analyse de la structure électronique

4.3.a. Analyse orbitale

Afin de mieux comprendre les facteurs électroniques et/ou énergétiques ayant un effet sur la bonne corrélation $AE = f(E_{1/2})$ obtenue en méthode COSMO+SO, et sachant que le processus de réduction concernerait à priori le centre métallique U(IV), nous avons étudié l'évolution des OM frontières, en l'occurrence celles les plus basses vacantes (LUMO) des espèces neutres U(IV) et les plus hautes occupées (SOMO) des analogues réduits U(III).

Dans le tableau 4, sont reportées les valeurs des énergies des HOMO et LUMO, calculées en phase gazeuse et en solution, avec et sans l'effet du couplage spin-orbite SO.

Tableau 4 : Energies LUMO (complexe U^{IV}) et SOMO (complexe U^{III}) des complexes Cp*₂U[-N=C(CH₃)(R)]₂ en phase gazeuse, solvatée COSMO et correction spin-orbite.

structures R	(C ₆ F ₅)	(3,4,5- F ₃ -C ₆ H ₂)	(3-F- C ₆ H ₄)	(2-F- C ₆ H ₄)	(4-F- C ₆ H ₄)	(2,4,6-F ₃ - C ₆ H ₂)	(2,6-F ₂ - C ₆ H ₃)
LUMO ^g U(IV)	-3.473	-3.507	-3.254	-3.095	-3.129	-3.086	-3.001
SOMO ^g U(III)	0.064	0.079	0.277	0.339	0.336	0.384	0.462
LUMO ^{cosmo} U(IV)	-3.426	-3.427	-3.301	-3.194	-3.186	-3.100	-3.125
SOMO ^{cosmo} U(III)	-1.961	-1.948	-1.856	-1.835	-1.806	-1.704	-1.685
LUMO ^{so} U(IV)	-3.522	-3.319	-3.274	-3.183	-3.181	-3.088	-3.004
SOMO ^{so} U(III)	-2.446	-2.253	-2.241	-2.083	-2.020	-1.986	-1.981
-E_{1/2}(V)	-2.34	-2.48	-2.54	-2.62	-2.64	-2.80	-2.82

De manière générale, les résultats du tableau 4 montrent qu'en phase gazeuse, les valeurs des énergies des LUMO des complexes U(IV), sont toutes négatives indiquant leur capacité à subir un processus de réduction facile. Ceci est en accord avec les tendances observées expérimentalement. D'autre part, les énergies des SOMO des espèces réduites U(III) sont positives. En considérant l'effet du solvant THF par COSMO, ces énergies deviennent négatives de manière nette. Ceci est dû à l'effet stabilisant du solvant sur les formes chargées, alors que sur les LUMO du complexe de l'U(IV), cet effet est faible.

En phase gazeuse les espèces (3,4,5-F₃-C₆H₂) et (C₆F₅) présentent les LUMO d'énergies les plus basses, à savoir -3.507 et -3.473 eV (tableau 4) correspondant aux affinités électroniques les plus élevées, à savoir 1.959 et 1.974 eV (tableau 3). Cela se corrèle bien avec la variation du potentiel redox E_{1/2}(V) puisque ces deux complexes affichent les potentiels les plus faiblement négatifs (-2.34 et -2.48 V) autrement dit, les plus faciles à réduire.

D'un autre côté, les systèmes (2,4,6-F₃-C₆H₂) et (2,6-F₂-C₆H₃) présentent les LUMO les plus hautes en énergie (-3.001 et -3.086 eV) correspondant aux valeurs des AE les plus faibles 1.586 et 1.502 eV (Tableau 3). Ceci est en bon accord avec les potentiels redox les plus négatifs (-2.80 et -2.82 V) donc, ces espèces seront les plus difficiles à réduire.

Cependant, lorsqu'on s'intéresse au classement de ces valeurs selon le potentiel redox décroissant négativement, c.à.d. du complexe le plus facile au plus difficile à réduire, les énergies des LUMO en phase gazeuse ne suivent pas rigoureusement la tendance expérimentale redox observée. La prise en compte de l'effet du solvant (COSMO) combiné au spin-orbite, corrige justement cette tendance des LUMO en très bon accord avec les valeurs

du potentiel $E_{1/2}$ (V). En effet, les valeurs des LUMO^{SO} (COSMO+SO) se corrént parfaitement bien avec les capacités réductrices observées chez les complexes. A cet effet, nous avons donc tracé la courbe de corrélation $E^{\text{LUMO}} = f(E_{1/2})$ représentée sur la figure 8.

Les résultats du tableau 4, soulignent aussi un fait significatif relatif aux énergies des SOMO^{SO} calculées en combinant les deux effets COSMO et spin-orbite pour les espèces anioniques U(III). En effet, les SOMO^{SO} suivent le même ordre que les AE(eV) et les potentiels de demi-vague $E_{1/2}$ (V), puisque la valeur la plus basse négativement (-2.446 eV) du système (C₆F₅) correspond à l'EA la plus élevée (1.974 eV) et au potentiel redox le plus faible (-2.34 V). Cette tendance des SOMO^{SO} est également confirmée pour l'espèce (2,6-F₂-C₆H₃) qui est la plus difficile à réduire avec une énergie la plus haute (-3.001 eV), une AE la plus faible (3.474 eV) et un potentiel négatif le plus bas (-2.82 V).

Une bonne corrélation linéaire est ainsi obtenue ($R^2 = 0.916$) entre les énergies des SOMO^{SO} des espèces réduites U(III) et les potentiels redox mesurés $E_{1/2}$ (voir figure 9).

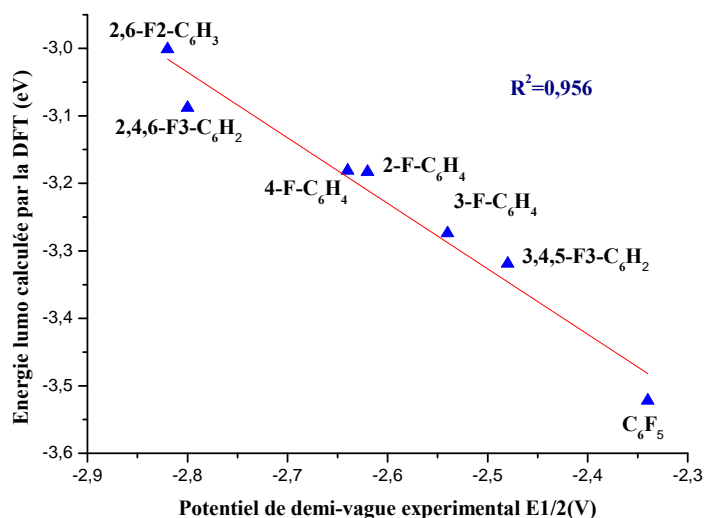


Figure 8: Corrélation LUMO^{SO} = f($E_{1/2}$) calculée au niveau COSMO+SO.

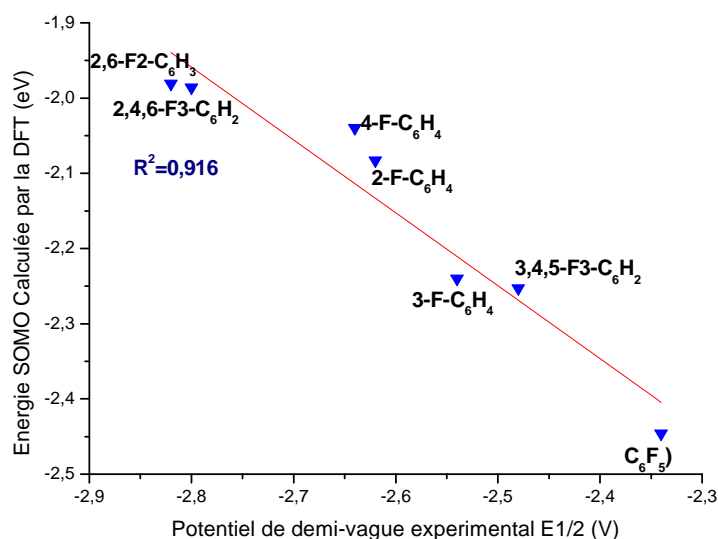


Figure 9: Corrélation $SOMO^{SO} = f(E_{1/2})$ calculée au niveau COSMO+SO.

Afin d'évaluer l'évolution des OM frontières LUMO des complexes U(IV) neutres et SOMO des analogues U(III) anioniques, en fonction de la variation du potentiel redox, nous reportons sur les figures 10 et 11, les diagrammes des OM calculées en méthode COSMO des espèces U(IV) et U(III), respectivement. Les pourcentages $\%(6d/5f/U/ligands)$ indiquent les poids des orbitales métalliques 6d et 5f, de l'uranium ainsi que des ligands (Cp^*_2 +kétimide).

Dans le cas des complexes U(IV) neutres, le diagramme des OM montre que les LUMO sont à caractère métallique majoritaire avec une contribution faible des ligands Cp^*_2 et kétimide. Cependant, la contribution des ligands à la LUMO la plus importante est obtenue pour les complexes (2-F-C₆H₄) et (4-F-C₆H₄) dont les valeurs sont de 6.53 et 6.00 %, respectivement.

Les ligands ayant un pouvoir électro-donneur élevé, déstabiliseraient la LUMO menant à une diminution de l'affinité électronique (AE) du complexe correspondant. L'analyse du diagramme (figure 10), montre que les ligands *ortho* bis-fluorés (2,4,6-F₃-C₆H₂) et (2,6-F₂-C₆H₃) seraient potentiellement les plus donneurs puisque leurs HOMO sont les plus hautes en énergie (Tableau 4). Ceci est en accord avec l'analyse structurale suggérant que la distorsion importante des ligands kétimide (angle ϕ élevé), favoriserait le pouvoir de donation de l'azote. Tandis que les ligands C₆F₅, 2-F-C₆H₄, 3-F-C₆H₄, 4-F-C₆H₄ et 3,4,5-F₃-C₆H₂ semblent être faiblement donneurs ou plutôt à caractère plus attracteur que la série bis-ortho avec un angle ϕ beaucoup plus faible, conduisent à un abaissement de l'énergie de la LUMO.

Ce dernier, augmenterait l'AE rendant aisé le processus de réduction de l'espèce correspondante.

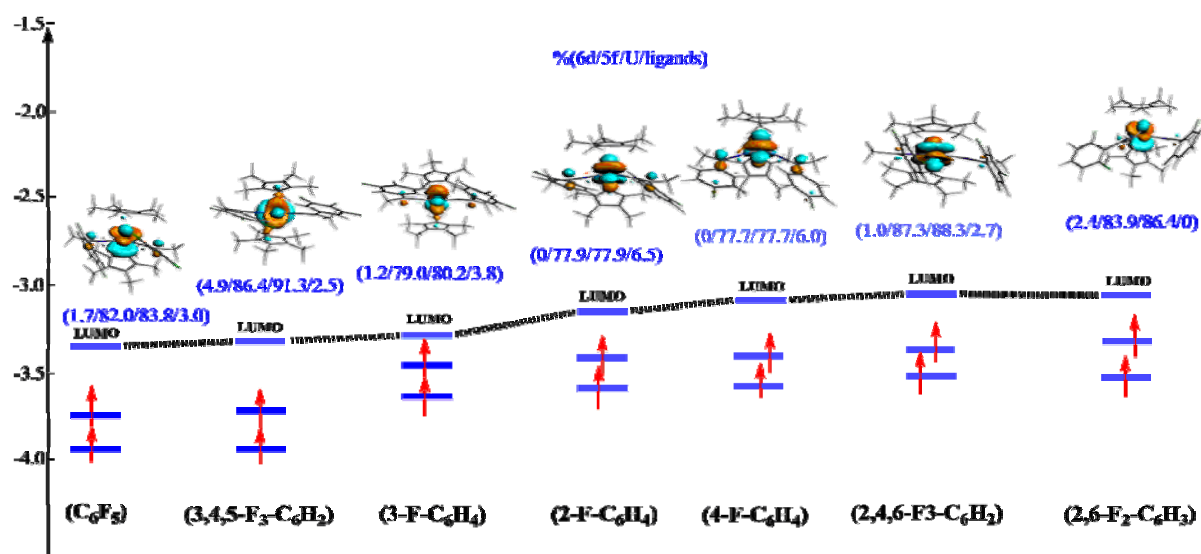


Figure 10 : diagramme des OMF des espèces U(IV) $\text{Cp}^*_2\text{U}[\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{R})]_2$ neutres.

Dans le cas des espèces anioniques U(III), le diagramme des OM représenté sur la figure 11, montre que la SOMO la plus élevée en énergie (Tableau 4) est celle du composé (2,6-F-C₆H₃) et la plus basse correspond au système (C₆F₅).

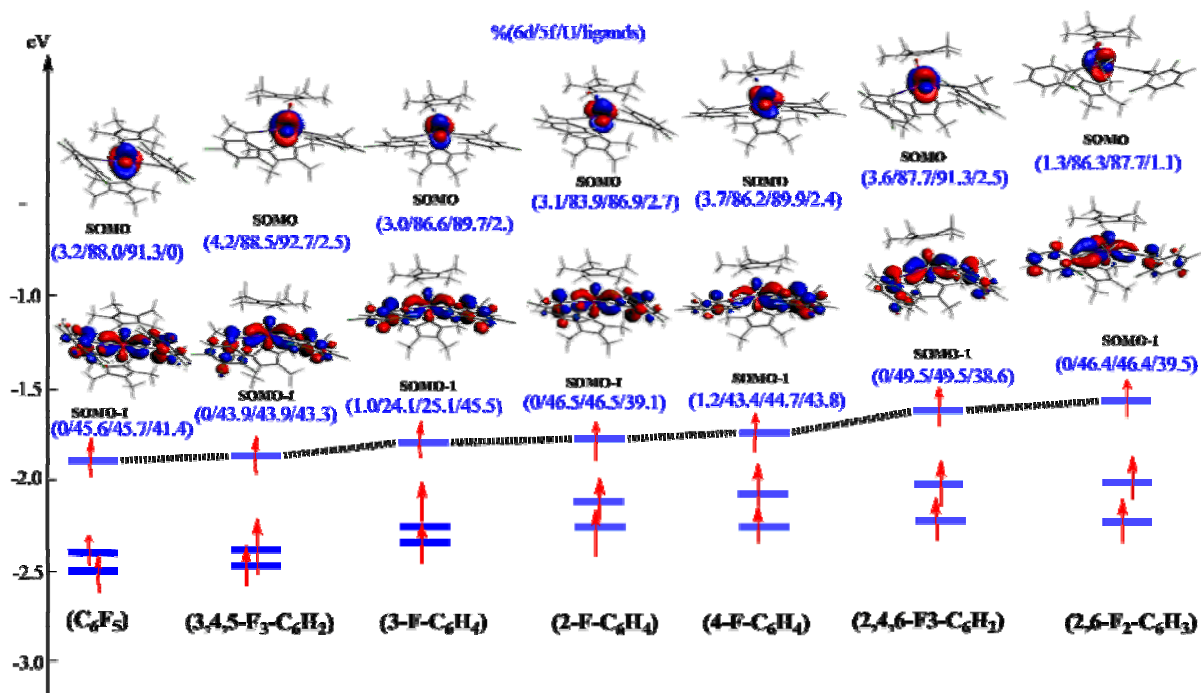


Figure 11 : diagramme des OMF des espèces anioniques U(III) $[\text{Cp}^*_2\text{U}[\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{R})]_2]^-$

Ces résultats confirment la bonne corrélation entre la variation des énergies des OM frontières, LUMO et la SOMO, avec celle de l'affinité électronique elle-même en bon accord avec la variation du potentiel redox $E_{1/2}$. Cette bonne corrélation est donc aussi liée à des facteurs électroniques qui seront explorés au moyen de l'analyse de Mulliken et des indices de liaisons métal-ligand.

4.3.b. Analyse de population de Mulliken et des indices de liaisons

Nous avons effectué une analyse de population de Mulliken (MPA), en spin 'unrestricted' et une analyse des indices de liaisons selon la méthode de Mayer¹⁵ et celle plus quantitative de Nalewajski-Mrozek¹⁶ (NM) des complexes $Cp^*_2U[N=C(CH_3)(R)]_2$, obtenue par la méthode ZORA/BP86/TZP. Les résultats en phase solvatée (COSMO) sont portés dans le tableau 5, ceux en phase gazeuse sont reportés en annexe S1.

Les résultats correspondant aux systèmes neutres U(IV) et anioniques U(III), sont ceux indiqués pour l'état Triplet (T) et Quadruplet (Q), respectivement. Les populations données sont la somme des contributions de spin α et β . La densité de spin métallique calculée est la différence entre les populations de spin α et β . Les charges nettes atomiques de l'uranium (IV) et (III) et celles de l'azote porté par le groupement kétime, sont également données. Nous donnons aussi les charges globales des co-ligands Cp^*_2 .

Comme indiquée par l'analyse structurale et énergétique, les complexes se caractérisent par deux catégories selon la substitution des groupements phényles par les atomes de fluor, ortho, méta ou para. La 1^{ère} concerne les positions méta et para (3-F- C_6H_4), (4-F- C_6H_4) et (3,4,5-F₃- C_6H_4), la 2^{ème} concerne les positions ortho : (2,4,6-F₃- C_6H_2) et (2,6-F₂- C_6H_3) (2-F- C_6H_4) et enfin le complexe hexafluoré (C_6F_5).

Nos résultats DFT ont permis de mettre en évidence une bonne corrélation entre le pouvoir électro-donneur de ces co-ligands et la capacité réductrice de leurs complexes. Les complexes associés aux co-ligands ortho-fluorés (2,4,6-F₃- C_6H_2) et (2,6-F₂- C_6H_3), sont les plus difficiles à réduire.

Tableau 5: Analyse de population de Mulliken (MPA) et indices de liaisons de Mayer et Nalewajski-Mrozek (N-M) des complexes U(IV)/(III) Cp*₂U[-N=C(CH₃)(R)]₂ en phase sovaltée (COSMO), calculés en ZORA/BP86.

Structure Cp* ₂ U[-N=C(CH ₃)R état de spin	dens. de spin	MPA charge nettes			U-N indices Mayer/N-M
		U ^q	<Cp*>	<N>	
(C ₆ F ₅) Q	2.16	1.32	-0.70	-0.48	1.04/2.00
	T 1.75	1.28	-0.23	-0.43	0.99/1.92
(3,4,5-F ₃ -C ₆ H ₂) Q	2.15	1.07	-0.65	-0.49	1.09/2.04
	T 1.58	0.98	-0.15	-0.44	1.12/2.01
(3-F-C ₆ H ₄) Q	2.15	1.02	-0.67	-0.49	1.11/2.05
	T 1.67	0.98	-0.18	-0.44	1.09/1.99
(2-F-C ₆ H ₄) Q	2.17	1.01	-0.70	-0.48	1.12/2.05
	T 1.79	1.07	-0.24	-0.44	1.02/1.94
(4-F-C ₆ H ₄) Q	2.17	1.01	-0.69	-0.49	1.11/2.04
	T 1.76	1.00	-0.22	-0.45	1.04/1.97
(2,4,6-F ₃ -C ₆ H ₂) Q	2.22	1.33	-0.77	-0.47	1.05/2.01
	T 1.93	1.24	-0.26	-0.42	0.94/1.87
(2,6-F ₂ -C ₆ H ₃) Q	2.19	1.29	-0.73	-0.48	1.07/2.01
	T 1.80	1.27	-0.27	-0.43	1.00/1.92
(C ₆ H ₅) Q	2.18	0.97	0.19	-0.48	1.12/2.03
	T 1.75	0.94	0.54	-0.44	1.05/1.95

L'analyse de leur structure électronique dans le tableau 5, montre qu'en effet, ces deux complexes présentent les densités de spin de l'U(IV) les plus élevées (1.80 / 1.93) dans la série. Ceci suggère que l'effet électro-donneur est le plus fort ou à l'inverse, l'effet attracteur du kétimide est le plus faible. Ce dernier, semble avoir un effet plus net sur les centres U(IV) des complexes à ligand méta ou para fluoré à savoir, (3-F-C₆H₄), (4-F-C₆H₄) et (3,4,5-F₃-C₆H₄) avec des densité de spin métallique les plus faibles. Cependant, les charge nettes métalliques MPA diffèrent peu et ne permettent pas de différencier clairement les deux catégories.

Concernant les indices de liaisons, les valeurs reportées dans le tableau 5 montrent que les ordres de liaisons calculées au moyen de la méthode de Nalewajski-Mrozek (N-M) sont nettement plus élevées (jusqu'à deux fois) que celles de Mayer. Ceci est du, comme précédemment mentionné dans le chapitre 3, au fait que la méthode N-M prend en compte les facteurs covalent et ionique et/ou stérique des liaisons métal-ligand. Il est intéressant de noter, les indices de liaisons NM sont dans l'ensemble proches de l'ordre 2. Ce qui suggère un

caractère double de la liaison U–kétimide, notamment pour les espèces réduites U(III). Cependant, du fait de la forte distorsion des co-ligands kétimide autour du centre métallique, les facteurs stériques seraient important dans le caractère de la liaison U–N (kétimide) et explique les valeurs quasi-similaires des indices NM entre les différents complexes ortho, méta et para fluorés. En conclusion, il apparaît que les indices de liaisons ne permettent pas d'expliquer clairement les variations du potentiel redox et la corrélation serait quasi-inexistante.

5. Cas des complexes $\text{Cp}^*_2\text{UL}_1\text{L}_2$ à ligands σ donateurs.

L'étude des différents couples de complexes U(IV)/U(III) précédents, en accord avec la bibliographie, a montré qu'il existe une relation entre la variation des potentiels redox et l'environnement des ligands. Dans le cas des complexes à ligands σ donateurs, des études significatives antérieures aux travaux de Kiplinger et al.^{7,9} ont également démontré cette relation directe potentiel redox - propriétés électroniques des ligands.¹⁷ En effet, Sonnenberger et al.^{17a} ont observé que le centre métallique U devient plus difficile à réduire dans la série des : $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl} < (\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{U} < (\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{UCl}_2$. Ceci correspond à la stabilisation de l'état d'oxydation tétravalent par la capacité d'électro-donation des ligands $\text{C}_5\text{Me}_5^- > \text{C}_5\text{H}_5^- > \text{Cl}^-$. De la même manière, Hauchard et al.^{17b} ont montré que le potentiel de réduction de complexes borohydrures $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}(\text{BH}_4)$ est plus élevé en valeur absolue que son analogue $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{U}(\text{BH}_4)_2$, reflétant le pouvoir de donation plus important du ligand C_5H_5^- vs. BH_4^- . Une autre étude électrochimique intéressante est fournie par Clappe et al.^{17c} rapportant que le centre métallique U(IV) dans les complexes $(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_3\text{UCl}$, devient plus difficile à réduire dans la série $\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{Si} < \text{H} < (\text{CH}_3)_3\text{C} < \text{CH}_3$. De nouveau, cette tendance se corrèle parfaitement bien avec la capacité d'électro-donation du ligand $\text{C}_5\text{H}_4\text{R}^-$.

5.1. Optimisation des géométries moléculaires et analyse structurale

Nous nous sommes donc intéressés à une autre famille de couples de complexes d'uranium(IV/III) associés à des co-ligands σ donateurs, de type métallocène et de formule $\text{Cp}^*_2\text{UL}_1\text{L}_2$ $\{\text{L}_1\text{L}_2 = \text{Me}(\text{SO}_3\text{CF}_3), \text{Cl}_2, \text{MeCl}, (\text{CH}_2\text{Ph})_2 \text{ et } \text{Me}_2\}$ synthétisés et caractérisés aux RX par Kiplinger et al.^{7c} et dont les données électrochimiques sont disponibles notamment.

Expérimentalement, ces complexes $\text{Cp}^*_2\text{UL}_1\text{L}_2$ associés à des ligands L_1L_2 σ donateurs, se distinguent de leurs analogues kétimides $\text{Cp}^*_2\text{U}[-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{R})]_2$, par la présence d'un seul

processus réversible U(IV)/U(III) dont le potentiel de réduction de demi-vague $E_{1/2}$ s'observe dans la plage de voltamétrie cyclique -1.8 et -2.6 V vs $[(C_5H_5)_2Fe]^{+/0}$.

Dans le cas des ligands π donneurs, porteurs d'atome d'azote (imide, hydrazone ou kétimide), les deux processus de réduction U(IV)/U(III) et d'oxydation U(V)/U(IV) sont observés. A la différence des complexes σ donneurs, un processus d'oxydation réversible est observé chez les analogues π donneurs dans le domaine +0.2 to -0.7 V, conduisant aux espèces inhabituelles d'U(V) pentavalent thermodynamiquement stables. Cet accès à l'état U(V)/(IV) est favorisé par l'interaction du doublet d'azote kétimide avec le métal central. Ces propriétés confirment que la capacité de réduction des complexes étudiés par Kiplinger et al.^{7,9} dépendent de la nature des ligands σ et/ou π donneurs utilisés.

Nous avons donc entièrement optimisé les complexes σ donneurs $Cp^*_2UL_1L_2$ de la même manière que leurs analogues (kétimide) $Cp^*_2U[-N=C(CH_3)(R)]_2$, au moyen de la méthode DFT/ZORA/BP86. Aucune contrainte de symétrie ni de spin (calcul « unrestricted ») n'est appliquée pour les degrés d'oxydation +3 et +4 de l'uranium considéré dans ses états de spin les plus élevés à savoir, l'état quadruplet ($5f^3$) et triplet $U^{IV}(5f^2)$ pour les espèces U(III) et U(IV), respectivement.

Les géométries moléculaires de départ sont celles des structures RX, sauf pour le complexe $Cp^*_2U(Me)Cl$ dont la géométrie expérimentale est inconnue, et qui a été modélisée. La forme anionique ou réduite U(III) est obtenue après ajout direct d'un électron à la forme neutre U(IV), pour illustrer un processus de réduction adiabatique. Les géométries des complexes $Cp^*_2UL_1L_2$ au niveau DFT/ZORA/BP86 sont représentées sur la figure 12 et les paramètres optimisés sont reportés dans le tableau 6.

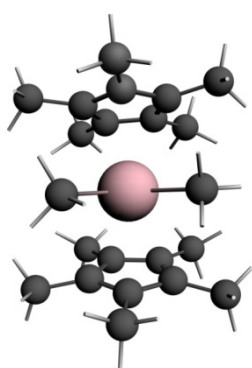
Dans le tableau 6, sont donc présentés les valeurs moyennes des paramètres géométriques optimisés les plus significatifs, à savoir les distances métal-ligand (Å) : U-C(Cp), U-Cp (Cp = centroïde), U-L₁/L₂ pour les deux espèces (IV) et U(III) en phase gazeuse et solvatée (COSMO).

Les résultats DFT du tableau 6 montrent que les géométries optimisées des complexes U(IV) neutres sont en bon accord avec les structures RX. En effet, comme attendu, les distances $U^{IV}-C(Cp)$ sont calculées avec une marge d'erreurs entre 0.002 et 0.047 Å par rapport aux valeurs expérimentales. Il est à noter que les valeurs calculées des distances $U^{IV}-Cp$, semblent varier de manière significative en fonction de la nature des ligands auxiliaires L₁ et L₂. En

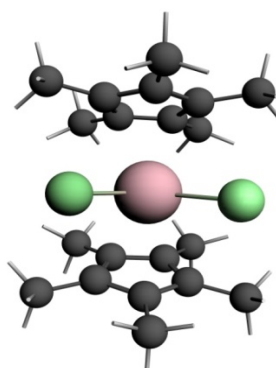
effet, les distances $U^{IV}-Cp$ calculées en phase gazeuse, sont plus courtes pour les co-ligands $Me(SO_3CF_3)$, Cl_2 et $MeCl$ (2.466 - 2.484 Å) que pour les groupements plus électro-donneurs $(CH_2Ph)_2$ et Me_2 (2.503 - 2.513 Å). Cela, suggère que dans le premier cas, les ligands Cp augmentent leur pouvoir électro-donneur envers l'ion métallique U(IV), renforçant ainsi les liaisons métal–ligand.

Tableau 6 : Paramètres géométriques ZORA/BP86/TZP des complexes U(IV)/U(III) $Cp^*_2UL_1L_2$ en phase gazeuse et en solution THF (COSMO)

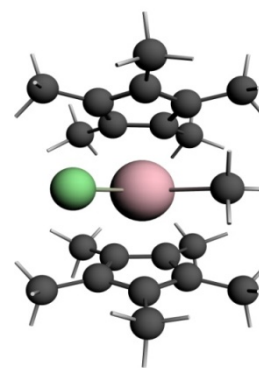
Structures U(IV)/U(III)	$(CH_3)(SO_3CF_3)$	Cl_2	$(CH_3)(Cl)$	$(CH_2Ph)_2$	$(CH_3)_2$
<U-C>	2.762/2.768	2.773/2.777	2.766/2.780	2.801/2.814	2.783/2.799
COSMO	2.751/2.764	2.756/2.766	2.765/2.782	2.783/2.799	2.779/2.786
RX	[2.757]	[2.720]	-	[2.777]	[2.736]
<U-Cp>	2.466/2.487	2.484/2.496	2.484/2.499	2.521/2.538	2.503/2.521
COSMO	2.467/2.486	2.471/2.479	2.475/2.478	2.503/2.520	2.501/2.512
RX	[2.473]	[2.463]	-	[2.503]	[2.458]
<U-L ₁ >	2.392/2.488	2.584/2.697	2.407/2.507	2.485/2.554	2.422/2.521
COSMO	2.399/2.497	2.615/2.737	2.409/2.512	2.410/2.529	2.427/2.532
RX	[2.402]	[2.564]	-	[2.467]	[2.414]
<U-L ₂ >	2.316/2.458	2.584/2.697	2.608/2.718	2.485/2.586	2.436/2.539
COSMO	2.360/2.489	2.612/2.738	2.641/2.785	2.505/2.619	2.449/2.552
RX	[2.491]	[2.565]	-	[2.489]	[2.422]
E_{1/2}	-1.83	-1.85	-1.91	-1.95	-2.41



$Cp^*_2U(CH_3)_2$



$Cp^*_2UCl_2$



$Cp^*_2U(CH_3)(Cl)$

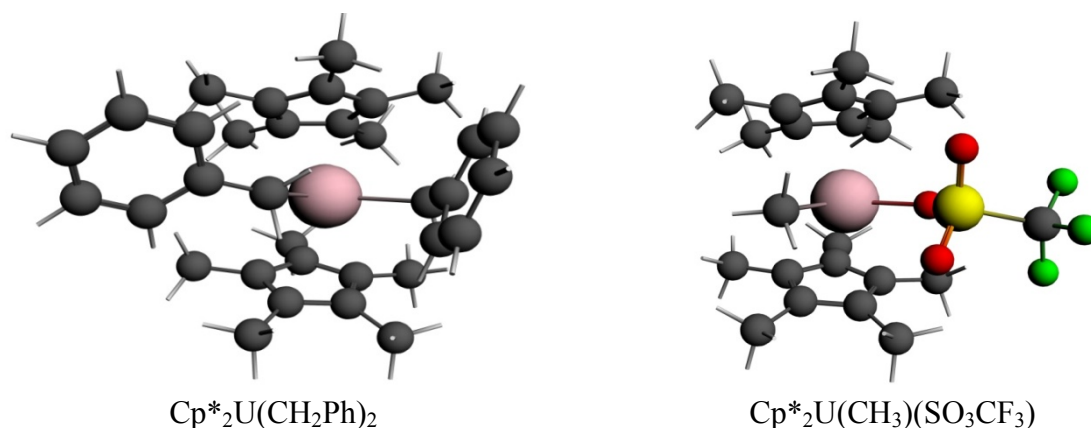


Figure 12 : Géométries optimisées DFT/ZORA/BP86 des complexes $\text{Cp}^*_2\text{UL}_1\text{L}_2$

Les longueurs des liaisons U-L_1 et U-L_2 sont également proches des données RX.

5.2. Analyse énergétique et calcul des TBE (eV)

Les valeurs des TBE(eV) $\text{Cp}^*_2\text{UL}_1\text{L}_2$ sont reportées dans le tableau 7 et sont obtenues en phase gazeuse (isolée), solvatée (COSMO) et en introduisant la correction spin-orbite. Cette dernière est indiquée par le terme E_{so} et a été obtenue par un calcul single point sur la base des géométries ré-optimisées en COSMO.

Tableau 7 : TBE (eV) ZORA/BP86/TZP des couples de complexes U(IV)/U(III) $\text{Cp}^*_2\text{UL}_1\text{L}_2$ en phase gazeuse, dans le THF (COSMO) et avec correction spin-orbite (SO).

Structures L_1L_2	$\text{Me}(\text{SO}_3\text{CF}_3)$	Cl_2	$(\text{CH}_3)(\text{Cl})$	$(\text{CH}_2\text{Ph})_2$	$(\text{CH}_3)_2$
U(IV)	-360.179	-304.015	-319.215	-469.076	-334.480
COSMO	-360.671	-304.393	-319.655	-469.679	-334.771
U(III)	361.829	-305.457	-320.574	-470.389	-335.466
COSMO	-363.429	-307.376	-322.469	-472.313	-337.115
+SO U(IV)	-362.910	-306.673	-321.857	-471.872	-337.018
U(III)	-365.942	-309.819	-324.818	-474.795	-339.577

Comme pour la série kétimide précédente, les TBE des espèces neutres U(IV) calculées sont plus faibles (en valeur absolue) que celles de leurs analogues anioniques réduits U(III). Ceci confirme plus de stabilité électronique pour les systèmes U(III) vs. U(IV). Il est aussi à noter, l'effet du solvant (COSMO) est plus stabilisant sur les formes U(III) chargées que sur leurs formes neutres. Cette stabilisation énergétique sur les formes chargées est de 2 eV en

moyenne. La correction apportée par le couplage spin-orbite aux TBE est nettement plus stabilisante pour les espèces U(III) anioniques relativement aux analogues U(IV) neutres. Son ordre de grandeur, calculé en méthode ZORA/BP86/TZP pour les couples de complexes U(IV)/U(III), varie de 2.5 à 3.1 eV.

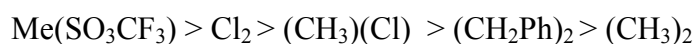
5.3. Calcul de l’Affinités Electroniques AE(eV)

Dans le tableau 8, nous reportons les valeurs des AE(eV) calculées comme précédemment par différence des TBE des formes neutres et anioniques, en phase gazeuse AE^{gaz} , solvatée (COSMO) AE^{cosmo} et celles en considérant le terme spin-orbite AE^{so} . Les valeurs expérimentales du potentiel de demi-vague de réduction ($E_{1/2}$) mesurés expérimentalement^{7c} vs. $[Cp_2Fe]^{+/0}$ sont aussi données sur la dernière ligne. Ces résultats nous permettront d’évaluer le niveau de corrélation des différentes AE calculées avec le potentiel redox $E_{1/2}(V)$.

Il est intéressant de noter, les valeurs du potentiel redox plus négatives pour la série des complexes kétimide π donneurs (-2.34 à -2.82 V) que celles obtenues pour les analogues actuels σ donneurs (-1.83 à -2.41 V). Par conséquent, les complexes à ligands kétimide plus électro-donneurs, sont plus difficiles à réduire expérimentalement. Cette différence est également bien reproduite par les calculs DFT avec des affinités électroniques AE^{so} légèrement plus faibles pour la série π vs. σ .

Il est à noter que les valeurs du potentiel redox expérimental^{7c} (tableau 8) montrent clairement la capacité d’électro-donation plus élevée du groupement alkyle (CH_3) par rapport à l’ion Cl⁻ et légèrement plus que le ligand benzyle CH_2Ph . A l’exception du complexe $(CH_3)(Cl)$, dont la valeur du potentiel n’est pas disponible, mais que nous avons pu estimer (-1.91 V).

La variation de l’ AF^{so} calculée en tenant compte du solvant par le modèle COSMO et du couplage spin-orbite (SO), se corrèle bien avec celle du potentiel redox selon l’ordre :



Le groupement $(CH_3)_2$ apparait donc le ligand le plus électro-donneur et donc son complexe aura l’AE la plus faible (**2.559 eV**) correspondant au potentiel le plus négatif (**-2.41 V**). Le complexe hypothétique $(CH_3)(Cl)$ avec un potentiel redox **-1.91 V** calculé, se placerait entre les deux ligands (Cl_2) et $(CH_3)_2$ dont la valeur est de **-1.85** et **-2.41 V**, respectivement, en bonne corrélation avec la tendance des affinités électroniques.

Tableau 8 : Affinités électroniques AE(eV) ZORA/BP86/TZP des couples de complexes U(IV)/U(III) Cp*₂UL₁L₂ en phase gazeuse, en solution THF (COSMO) et correction spin-orbite (SO).

structures L ₁ L ₂	(CH ₃)(SO ₃ CF ₃)	(Cl ₂)	(CH ₃)(Cl)	(CH ₂ Ph) ₂	(CH ₃) ₂
DFT	1.650	1.442	1.359	1.313	0.986
COSMO	2.958	2.889	2.814	2.634	2.344
+SO	3.132	3.046	2.961	2.923	2.559
E_{1/2}	-1.83	-1.85	-1.91	-1.95	-2.41

Nos résultats DFT sont en bon accord avec les données bibliographiques et confirment encore une fois la validité de la méthode ZORA/BP86/COSMO+SO dans la **prédiction** des propriétés redox.

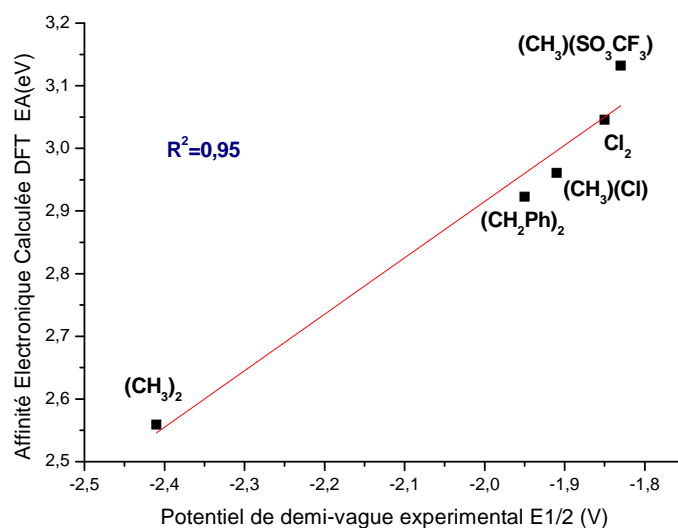


Figure 13 : Corrélation $AE^{SO} = f(E_{1/2})$ des Cp*₂UL₁L₂ calculée en méthode ZORA/BP86/COSMO+SO.

Pour illustrer cette bonne corrélation des affinités électroniques avec les valeurs expérimentales du potentiel redox, nous avons tracé la courbe $AE^{SO} = f(E_{1/2})$ représentée sur la figure 13.

Comme indiqué sur la figure 13, la droite de régression linéaire est obtenue avec un coefficient de corrélation ($R^2 = 0.95$) satisfaisant. Grâce à cette courbe, nous avons pu prédire la valeur du potentiel redox (**-1.91 V**) du complexe hypothétique (CH₃)(Cl) dont l' AE^{SO}

calculée est de **-2.961 eV** intermédiaire entre celle du composé Cl_2 et $(\text{CH}_3)_2$: 3.046 et 2.923 eV, respectivement.

5.4. Analyse orbitalaire

Afin d'analyser l'évolution des OM frontières LUMO des complexes U(IV) neutres et SOMO des analogues U(III) anioniques, en fonction de la variation des affinités électroniques et du potentiel redox, nous avons calculé et reporté dans le tableau 9, les énergies de ces OMF. Nous avons aussi tracé les diagrammes d'OM calculés en méthode COSMO des différentes espèces $\text{Cp}^*_2\text{UL}_1\text{L}_2$ neutres U(IV) et réduites U(III) considérées, sur les figures S2 et S3 en annexe, respectivement. Les pourcentages $\%(6d/5f/U/\text{ligands})$ indiquent les poids des orbitales métalliques 6d et 5f, de l'uranium ainsi que des ligands ($\text{Cp}^*_2+\text{L}_1\text{L}_2$).

Comme dans le cas précédent des complexes kétimides π donneurs, les résultats du tableau 9 des systèmes U(IV) neutres σ donneurs (figure 14), montrent que la LUMO du composé associé au $(\text{CH}_3)_2$ est la plus haute en énergie (-3.209 eV) autrement dit, la plus déstabilisée par l'effet électro-donneur plus fort du co-ligand alkyle. A l'inverse, le composé $\text{Me}(\text{SO}_3\text{CF}_3)$, affiche la LUMO la plus basse en énergie (-3.790 eV) ou la plus stabilisée, puisque le groupement apparait le moins électro-donneur. Ce dernier, rendrait l'AE la plus élevée et donc un processus de réduction aisé de l'espèce correspondante. Ceci est en bon accord avec l'analyse structurale (tableau 6) qui suggère aussi la différence subtile entre les autres ligands σ donneurs : Cl_2 , $(\text{CH}_3)(\text{Cl})$ et $(\text{CH}_2\text{Ph})_2$.

Tableau 9 : Energies des OM frontières des complexes $\text{Cp}^*_2\text{UL}_1\text{L}_2$ en phase gazeuse, solvatée (COSMO) et correction spin-orbite (SO).

Complexes L_1L_2	$\text{Me}(\text{SO}_3\text{CF}_3)$	(Cl_2)	$(\text{CH}_3)(\text{Cl})$	$(\text{CH}_2\text{Ph})_2$	$(\text{CH}_3)_2$
LUMO U(IV)	-3.564	-3.427	-3.283	-3.159	-2.913
COSMO	-3.645	-3.606	-3.422	-3.258	-3.033
SOMO U(III)	0.909	1.121	1.385	0.926	1.596
COSMO	-1.559	-1.529	-1.326	-1.287	-0.970
LUMO(IV) + SO	-3.790	-3.741	-3.525	-3.348	-3.209
SOMO(III) + SO	-1.856	-1.831	-1.677	-1.525	-1.246

L'analyse des charges nettes de Mulliken MPA obtenues en phase gazeuse et en solution, est reportée dans les Tableaux S4 et S5, respectivement en annexe, ne permet pas de relier clairement la variation de ces paramètres quantiques avec celle des AE et du potentiel redox.

Ceci est attribué à la proximité des valeurs du potentiel redox expérimental ($E_{1/2}$) et donc aux capacités de donation σ des différents co-ligands.

Cependant, l'analyse des indices de liaisons de Mayer et de Nalewajski-Mrozek (N-M) figurant dans le tableau 11 pour la phase solvatée et S6 en phase gazeuse (annexe), semble indiquer une corrélation avec les propriétés redox des composés considérés. En effet, les résultats du tableau 11 en phase solvatée (COSMO) pour les espèces neutres U(IV) notamment, montrent que le complexe $(\text{CH}_3)_2$ présente l'indice de liaison U-CH₃ le plus élevé (NM \approx 1.835) relativement aux autres co-ligands, en bon accord avec le potentiel redox le plus négatif (-2.41 V) attribué à l'effet d'électro-donation du groupement méthyle le plus fort. A l'inverse, le complexe Cl₂ présente une valeur nettement plus faible (\approx 1.652) de la coordination U-Cl, ce qui est en accord avec le pouvoir de donation du CH₃ vs. Cl connu. Par ailleurs, le système le plus facile à réduire, à savoir $(\text{CH}_3)(\text{SO}_3\text{CF}_3)$ possédant un potentiel redox le plus faible (-1.83 V), affiche un indice NM de 1.461 pour le groupement (SO_3CF_3) et 1.890 pour le méthyle. Cette baisse du pouvoir de donation est donc attribuée à la faible donation de la coordination U-O vs U-C. Pour le groupement benzyle $(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ enfin, la faible valeur de l'indice NM est due au caractère stérique plus que covalent de la liaison U-Benzyle.

Tableau 11 : Indices de liaisons ZORA/BP86/TZP de Mayer et Nalewajski-Mrozek (N-M) des complexes U(IV)/(III) Cp*₂U L₁L₂ en solution (COSMO)

structures	Etat de spin	Indices de liaisons Mayer/N-M	
		M-L ₁	M-L ₁
Cp* ₂ U(CH ₃)(SO ₃ CF ₃)	Q	0.541/1.761	0.238/1.222
	T	0.701/1.890	0.313/1.461
Cp* ₂ UCl ₂	Q	0.643/1.522	0.651/1.526
	T	0.881/1.651	0.885/1.654
Cp* ₂ U(CH ₃)(Cl)	Q	0.547/1.647	0.603/1.501
	T	0.655/1.774	0.809/1.659
Cp* ₂ U(CH ₂ Ph) ₂	Q	0.432/1.329	0.430/1.255
	T	0.567/1.526	0.563/1.428
Cp* ₂ U(CH ₃) ₂	Q	0.479/1.671	0.461/1.658
	T	0.636/1.837	0.609/1.833

Il est à noter enfin que dans le cas de ces ligands σ donateurs, l'accord avec les propriétés redox est obtenu de manière plus satisfaisante avec les indices de Nalewajski-Mrozek (N-M) que ceux de Mayer. Sachant que contrairement à la méthode de Mayer, qui ne décrit que le caractère covalent des liaisons, celle de Nalewajski-Mrozek inclut aussi les effets ioniques et/ou stériques des liaisons mises en jeu et donc, permet de décrire de manière plus précise la structure électronique.^{10h,i,18}

6. Détails et technique de calcul ZORA/BP86/COSMO+SO

Les optimisations des géométries ont été effectuées en général en partant des structures RX, au moyen du programme ADF2013.01.¹⁹ L'Hamiltonien ZORA, la fonctionnelle d'échange-corrélation BP86 et la base d'orbitales atomiques triple zêta polarisée ZORA/TZP ont été utilisées (voir détails dans le chapitre 2). La correction du couplage spin-orbite SO a été calculée en effectuant un calcul « single point » sur les géométries optimisées au préalable au moyen de la base ZORA/BP86/TZP. Les effets du solvant THF ont été introduits au moyen du modèle COSMO²⁰ implémenté dans le code ADF.

La détermination expérimentale et/ou théorique des affinités électroniques (AE) ou les énergies d'ionisation (EI) des complexes f, est souvent difficile à effectuer. En effet, les complexes d'uranium par exemple, se présentent sous une configuration électronique à couche ouverte 5fⁿ 'open shell' induisant des problèmes de convergence au niveau SCF et de contamination de spin. Cette dernière est généralement mineure dans le cas des états multiplets de plus haut spin.

Pour notre part, les AE(eV) sont calculées comme la différence des TBE des espèces neutres U(IV) et anioniques réduites U(III) des complexes considérés dans leurs géométries optimisées au niveau ZORA/BP86/TZP selon les équations suivantes :

$$\mathbf{AE(eV) = TBE(neutre) - TBE(anion) \text{ pour la réduction.}}$$

$$\mathbf{EI(eV) = TBE(cation) - TBE(neutre) \text{ pour l'oxydation.}}$$

7. Conclusion

Le comportement redox d'une série de complexes bicyclopentadiényle d'uranium(III), (IV) et (V) de type kétéimide π donneur bis(kétéimide) poly-fluorés de formule générale $(C_5Me_5)_2U[-N=C(CH_3)(Ar_F)]_2$ ($Ar_F = 2-F-C_6H_4, 3-F-C_6H_4, 4-F-C_6H_4, 2,6-F_2-C_6H_3, 2,4,6-F_3-C_6H_2, 3,4,5-F_3-C_6H_2$ et C_6F_5) et ceux à ligands σ donneur de formule $Cp^*_2U L_1L_2\{L_1L_2 = Me(SO_3CF_3), Cl_2, MeCl, (CH_2Ph)_2$ et $Me_2\}$ ont été étudiés théoriquement pour la première fois au moyen de calculs DFT relativistes ZORA/BP86/TZP. Les corrections du couplage spin-orbite ont été prises en compte par un calcul « single-point » post-optimisation et les effets du solvant (THF) inclus au moyen du modèle de solvation COSMO. Concernant la première série de complexes kétéimide, comme attendu, une bonne corrélation ($R^2 = 0.953$) est obtenue entre les propriétés structurales, les affinités électroniques AE^{SO} calculées en COSMO+SO et les potentiels de réduction ($E_{1/2}$) expérimentaux mesurés des couples U(IV)/U(III). Aussi, les énergies d'ionisation EI (eV) des couples U(V)/U(IV) calculées sont en bon accord avec les données électrochimiques.

Dans le cas de la deuxième série des complexes comportant des ligands σ donneurs, la même tendance de bonne corrélation ($R^2 = 0.951$) est obtenue entre les AE (eV) et le potentiel de demi-vague de réduction $E_{1/2}$ (V). Il est à noter que les AE calculées sont légèrement plus élevées que celles obtenues pour la 1^{ère} série avec des ligands π . Ceci est en bon accord avec l'aptitude à la réduction des complexes σ qui est plus aisée que celle de leurs analogues kétéimides π . Notre étude DFT a confirmé, non seulement la fiabilité de l'approche relativiste ZORA/BP86/COSMO+SO dans l'étude du comportement redox de complexes d'uranium à différent état d'oxydation (III, IV et V), mais aussi, a permis la prédiction des propriétés électrochimiques pour des modèles hypothétiques en bon accord avec l'évolution du potentiel de demi-vague mesuré expérimentalement. La bonne corrélation entre les énergies d'ionisation et les descripteurs quantiques de la structure électronique, diagramme des OM frontière HOMO/LUMO, indices de liaisons NM, et l'analyse énergétique, est également mise en perspective avec les variations du potentiel redox.

Références

- (1) (a) Ephritikhine, M. *Dalton Trans.* **2006**, 2501. (b) Ephritikhine M., *Organometallics*. **2013**, 32, 2464. (b) Boucekkine, A.; Belkhiri L. *f-Element Complexes*. In: Jan Reedijk and Kenneth Poeppelmeier, editors. *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, Vol 9. Oxford: Elsevier; 2013. p. 277-319.
- (2) (a) Edelmann, F.T., *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 343. (b) Edelmann, F.T., *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 1834. (c) Edelmann, F.T., *New J. Chem.* **2011**, 35, 517.
- (3) (a) Fortier, S.; Walensky, J. R.; Wu, G.; Hayton, T. W., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 6894. (b) Hayton, T. W. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 1145. (c) Fortier, S.; Wu, G.; Hayton, T.W., *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 3000. (d) Seaman, L.A.; Fortier, S.; Wu G.; Hayton, T.W., *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 636. (e) Li Manni, G.; Walensky, J.R.; Kraft, S.J.; Forrest, W.P.; Perez, L.M.; Hall, M.B.; Gagliardi, L.; Bart, S.C., *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 2058.
- (4) (a) Boucekkine A, Belkhiri L (**2013**) *f-element complexes*. In: Reedijk J and Poeppelmeier K (eds) *Comprehensive inorganic chemistry II*, Vol 9. Elsevier, Oxford, pp 277–319. (b) Neidig, M. L.; Clark, D. L.; Martin, R. L. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257, 394.
- (5) Sharma, M.; Eisen, M.S., *Structure & Bonding*. In *organometallic and coordination chemistry of the actinides*, Mingos, D.P.M. Ed.; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2008**, , 127, pp 1-85.
- (6) (a) Sonnenberger D.C.; Gaudiello J.G. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2747 (b) Ossola, F.; Zanella, P.; Ugo, P.; Seeber, R. *Inorg. Chim. Acta*, **1988**, 147, 123 (c) Hauchard, D.; Cassir, M.; Chivot, J.; Ephritikhine, M. *J. Electroanal. Chem.* **1991**, 313, 227 (d) Hauchard, D.; Cassir, M.; Chivot, J.; Baudry, D.; Ephritikhine, M. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, 347, 399 (e) Schnabel, R.C.; Scott, B.L.; Smith, W.H.; Burns, C.J. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 591, 14.
- (7) (a) Kiplinger, J.L.; Morris, D.E.; Scott, B.L.; Burns, C.J. *Organometallics* **2002**, 21, 3073 (b) Jantunen, K.C.; Burns, C.J.; Castro-Rodriguez, I.; Da Re, R.E.; Golden, J.T.; Morris, D.E.; Scott, B.L.; Taw, F.L.; Kiplinger, J.L., *Organometallics* **2004**, 23, 4682-4692. (c) Morris, D.E.; Da Re, R.E.; Jantunen, K.C.; Castro-Rodriguez, I.; Kiplinger, J.L. *Organometallics*, **2004**, 23, 5142 (d) Da Re, R. E.; Jantunen, K. C.; Golden, J. T.; Kiplinger, J. L.; Morris, D. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 682. (e) Graves, C.R.;

- Vaughn, A.E.; Schelter, E.J.; Scott, B.L.; Thompson, J.D.; Morris, D.E.; Kiplinger, J.L., *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11879-11891.(f) Thomson, R.K.; Scott, B.L.; Morris, D.E.; Kiplinger, J.L. *C. R. Chimie* **2010**, *13*, 790
- (8) (a) Rienstra-Kiracofe, J.C.; Tschumper, G.S.; Schaefer, H.F.; Nandi, S.; Ellison, G.B. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 231
- (9) (a) Schelter, E. J.; Yang, P.; Hay, P. J.; Martin, R. L.; Scott, B. L.; Da Re, R. E.; Jantunen, K. C.; Morris, D. E.; Kiplinger, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5139. (b) Schelter, E.J.; Yang, P.; Scott, B.L.; Thompson, J.D.; Martin, R.L.; Hay, P.J.; Morris, D.E.; Kiplinger, J.L. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7477 (c) Graves, C.R.; Yang, P.; Kozimor, S.A.; Vaughn, A.E.; Clark, D.L.; Conradson, S.D.; Schelter, E.J.; Scott, B.L.; Thompson, J.D.; Hay, P.J.; Morris, D.E.; Kiplinger, J. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 5272.
- (10) (a) Roger, M.; Belkhiri, L.; Arliguie, T.; Thuéry, P.; Boucekkine, A.; Ephritikhine, M. *Organometallics* **2008**, *27*, 33. (b) Gaunt, A. J.; Reilly, S. D.; Enriquez, A. E.; Scott, B. L.; Ibers, J. A.; Sekar, P.; Ingram, K. I. M.; Kaltsoyannis, N.; Neu, M. P. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 29. (c) Gaunt, A. J.; Reilly, S. D.; Enriquez, A. E.; Scott, B. J.; Ibers, J. A.; Sekar, P.; Ingram, K. I. M.; Kaltsoyannis, N.; Neu, M. P. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 29. (d) Korobkov, I.; Gorelsky, S.; Gambarotta, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10406 (e) Roger, M.; Belkhiri, L.; Thuéry, P.; Bouaoud, S. E.; Boucekkine, A.; Ephritikhine, M. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 221. (f) Meskaldji, S.; Belkhiri, L.; Arliguie, T.; Fourmigué, M.; Ephritikhine, M.; Boucekkine, A. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3192. (g) Meskaldji, S.; Zaiter, A.; Belkhiri, L.; Boucekkine, A. *Theor. Chem. Acc.* **2012**, *131*, 1151. (h) Zaiter, A.; Boudersa, A.; Bouzidi, Y.; Meskaldji, S.; Belkhiri, L.; Boucekkine, A.; Ephritikhine M. *Inorg. Chem* **2014**, *53*, 4687–4697. (i) Hervé, A.; Bouzidi, Y.; Berthet, J. C.; Belkhiri, L.; Thuéry, P.; Boucekkine, A.; Ephritikhine, M. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 6995.
- (11) (a) Elkechai, A.; Belkhiri, L.; Amarouche, M.; Clappe, C.; Boucekkine, A.; Hauchard, D.; Ephritikhine, M., *Dalton Trans.* **2009**, 2843-2849 (b) El Kechai, A.; Boucekkine, A.; Belkhiri, L.; Hauchard, D.; Clappe, C.; Ephritikhine, M., *C.R. Chimie*, **2010**, *13*, 860-869. (c) Elkechai, A.; Meskaldji, S.; Boucekkine, A.; Belkhiri, L.; Bouchet, D.; Amarouche, M.; Clappe, C.; Hauchard, D.; Ephritikhine, M., *J. Mol. Struct.: theochem*, **2010**, *954*, 115-123. (d) Elkechai A., Mani Y., Boucekkine A., Ephritikhine M. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6943 (e) A. Elkechai, F. Kias, F. Talbi, A. Boucekkine, *J. Mol. Model.* **2014**, *20*, 2294.

- (12) (a) Erker, G.; Fromberg, W.; Kruger, C.; Raabe, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2400
(b) Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; Olivh, M.; Oiate, E.; Oro, L. A. *Organometallics*. **1994**, *13*, 3315 (c) Lu, E.; Lewis, W.; Blake, A.J.; Lid, S.T. *Angew. Chem.* **2014**, 126, 9510
- (13) Shannon, R. D. *Acta Crystallogr., Sect. A.* **1976**, *32*, 751.
- (14) (a) Xiao, H.; Li, J. *Chin. J. Struct. Chem.* **2008**, *27*, 967. (b) García-Hernandez, M.; Lauterbach, C.; Krüger, S.; Matveev, A.; Rösch, N. *J. Comput. Chem.* **2002**, *23*, 834.
- (15) Mayer, I. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *7*, 270.
- (16) (a) Nalewajski, R. F.; Mrozek, J. *Int. J. Quant. Chem.* **1994**, *51*, 187. (b) Nalewajski, R. F.; Mrozek J.; Michalak, A. *Int. J. Quant. Chem.* **1997**, *6*, 589.
- (17) (a) Sonnenberger, D. C.; Gaudiello, J. G. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2747. (b) Hauchard, D.; Cassir, M.; Chivot, J.; Baudry, D.; Ephritikhine, M. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *347*, 399. (c) Clappe, C.; Leveugle, D.; Hauchard, D.; Durand, G. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *448*, 95.
- (18) (a) King, M.; Tuna, F.; McInnes, E.J.L.; McMaster, J.; Lewis, W.; Blake, A. J.; Liddle, S. T. *Nature Chem.* **2013**, *5*, 482. (b) Mills, D. P.; Cooper, O. J.; Tuna, F.; McInnes, E. J. L.; Davies, E. S.; McMaster, J.; Moro, F.; Lewis, W.; Blake, A. J.; Liddle, S. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10047. (c) Cooper, O. J.; Mills, D. P.; McMaster, J.; Moro, F.; Davies, E. S.; Lewis, W.; Blake, A. J.; Liddle, S. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2383. (d) Mills, D. P.; Moro, F.; McMaster, J.; van Slageren, J.; Lewis, W.; Blake, A. J.; Liddle, S. T. *Nature Chem.* **2011**, *3*, 454. (e) Patel, D.; McMaster, J.; Lewis, W.; Blake, A. J.; Liddle, S. T. *Nature Commun.* **2013**, *4*, 2323. (f) King, D. M.; Tuna, F.; McInnes, E. J. L.; McMaster, J.; Lewis, W.; Blake, A. J.; Liddle, S. T. *Nature Chem.* **2013**, *5*, 482.
- (19) (a) Fonseca, G.C.; Snijders, J.G.; teVelde, G.; Baerends, E.J. *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 391 (b) teVelde, G.; Bickelhaupt, F.M.; van Gisbergen, S.A.J.; Fonseca, G.C.; Baerends, E.J.; Snijders, J.G.; Ziegler, T. *J. Comput. Chem.* **2001**, 931 (c) ADF2013.01, SCM, Theoretical chemistry (2010). Vrije University, Amsterdam, the Netherlands <http://www.sm.com>
- (20) (a) Klamt, A.; Schürmann, G. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1993**, 799. (b) Klamt, A. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 2224 (c) Klamt, A.; Jones, V. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9972 (d)

Klamt, A.; Jones, V.; Bürger, T.; Lohrenz, J.C. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 5074 (e)
Delley, B. *Mol. Simul.* **2006**, *32*, 117 (f) Klamt, A. (2005) COSMO-RS from Quantum Chemistry to Fluid Phase Thermodynamics and Drug Design. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.

Conclusion Générale et Perspectives

Dans le contexte de l'étude en Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) Relativiste de complexes organométalliques renfermant des éléments f, de lanthanides (4f) et d'actinides (5f), nous avons entrepris d'analyser les modes de liaison métal-ligands, le rôle des orbitales f du métal et les propriétés physico-chimiques de plusieurs séries de composés, qui n'ont fait l'objet à ce jour, d'aucune étude quantique systématique.

L'application de la technique DFT relativiste scalaire de calcul mise en œuvre ZORA/BP86/TZP, utilisant les fonctionnelles d'échange et de corrélation de Becke et Perdew (BP86) avec l'utilisation de bases d'orbitales triple zêta polarisées (TZP) associées à l'Approximation Régulière d'Ordre Zéro (ZORA) pour la prise en compte des effets relativistes, a conduit à des structures géométriques en bon accord avec les données expérimentales.

Nous avons pour cela exploré deux axes d'étude privilégiés :

- Dans le premier axe, nous nous sommes intéressés à la différenciation Ln(III)/An(III) avec l'objectif de comprendre, tout au moins partiellement, l'origine de la sélectivité de ligands fonctionnalisés pour les actinides mineurs Am et Cm. Des complexes de lanthanide et d'actinide de formule MX_3L ($\text{M}^{+3} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{U}, \text{Am}$; $\text{X} = \text{TMSCp}^-$ et NO_3^- ; $\text{L} =$ ligand *N*-donneur), ont été alors étudiés au moyen de la méthode DFT/ZORA/BP86. L'étude des complexes mono(azine) Me_2pz et ceux associés au ligand polyazine BPPR ($\text{R} = \text{H}$ et C5), ont permis de mettre en évidence la balance subtile entre les effets stérique et covalent, combinés avec la capacité donneur/accepteur d'électrons des groupements TMSCp/L ($\text{L} = \text{Me}_2\text{pz}$, BPPR) qui, en dépit du caractère ionique des liaisons M–L important, joue un rôle significatif dans la différenciation $\text{Ln}^{\text{III}}/\text{An}^{\text{III}}$. La considération des TBE_{frag} (Total Bonding Energy) calculées au moyen de deux fonctionnelles GGA BP86 et hybride B3LYP, respectivement, a permis de reproduire correctement la stabilité relative des complexes $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Am}^{\text{III}}$ pour en déduire l'affinité observée plus importante observée du ligand bi(pyrazolate) BPP pour l'actinide mineur An^{III} comparé à Eu^{III} . De plus, la partie orbitalaire de l'énergie TBE_{frag} semble aussi bien se corrélérer avec la sélectivité relative des ligands azines en vue la séparation $\text{Ln}^{\text{III}}/\text{An}^{\text{III}}$.

En perspective, nous voyons la possibilité de contribuer par la modélisation moléculaire à la conception de nouveaux ligands encore plus sélectifs pour la différenciation Ln(III)/An(III).

- le deuxième axe quant à lui, porte sur l'étude DFT du comportement redox d'une série de couples de complexes métallocènes d'uranium(III), (IV) et (V) associés à deux types de ligands. La première catégorie des complexes concerne le ligand kétimide π donneur poly-fluoré de formule $(C_5Me_5)_2U[-N=C(CH_3)(Ar_F)]_2$ ($Ar_F = 2-F-C_6H_4, 3-F-C_6H_4, 4-F-C_6H_4, 2,6-F_2-C_6H_3, 2,4,6-F_3-C_6H_2, 3,4,5-F_3-C_6H_2$ et C_6F_5) et la seconde, est associée au ligands σ donneur de formule $Cp^*_2U L_1L_2\{L_1L_2 = Me(SO_3CF_3), Cl_2, MeCl, (CH_2Ph)_2$ et $Me_2\}$.

Ces espèces ont été étudiées pour la première fois au moyen de calculs DFT relativistes ZORA/BP86/TZP. Les corrections du couplage spin-orbite ont été prises en compte combinées aux effets du solvant THF au moyen du modèle de solvation COSMO. Concernant la première série de complexes kétimides, comme attendu, une bonne corrélation ($R^2 = 0.953$) est obtenue entre les propriétés structurales, les affinités électroniques AE^{so} calculées en tenant compte du solvant et du couplage spin-orbite, et les potentiels de réduction ($E_{1/2}$) expérimentaux mesurés des couples U(IV)/(III). De plus, les énergies d'ionisation $EI(eV)$ des couples U(V)/U(IV) calculées sont en bon accord avec les données électrochimiques.

Dans le cas de la deuxième série des complexes σ donneurs, la corrélation entre les $AE(eV)$ et le potentiel de réduction $E_{1/2}(V)$, est également satisfaisante ($R^2 = 0.951$). Il est à noter que les AE calculées sont légèrement plus élevées que celles obtenues pour la 1^{ère} série π . Ceci est en bon accord avec la facilité de réduction des complexes σ plus aisée que dans le cas de leurs analogues kétimides π .

Notre étude DFT, a non seulement confirmé la fiabilité de l'approche relativiste ZORA/BP86/COSMO+SO dans l'étude du comportement redox de complexes d'uranium dans différents états d'oxydation (III, IV et V), mais aussi peut permettre la prédiction des propriétés électrochimiques de complexes pour lesquels la mesure n'a pas été ou ne peut être faite.

Ces résultats ont montré que la technique de calcul est bien adaptée à l'étude de ce type de composés et de problématique; ils pourraient contribuer à la prédiction du pouvoir redox d'espèces d'uranium non encore connues et le design de ligands dotés de capacités prometteuses notamment pour la catalyse.

Des laboratoires spécialisés continuent à synthétiser et caractériser des complexes d'éléments f, dotés de propriétés structurales et électroniques uniques ouvrant des perspectives pour l'application des calculs DFT. C'est dans ce contexte que nous comptons poursuivre nos travaux consacrés à l'étude et la modélisation théorique des propriétés physicochimiques de composés d'éléments f, et en particulier de complexes de lanthanides pour lesquels les possibilités d'applications technologiques sont diverses et variées (catalyse, luminescence, magnétisme,...).

ANNEXE

Chapitre 3 : diagrammes des OM

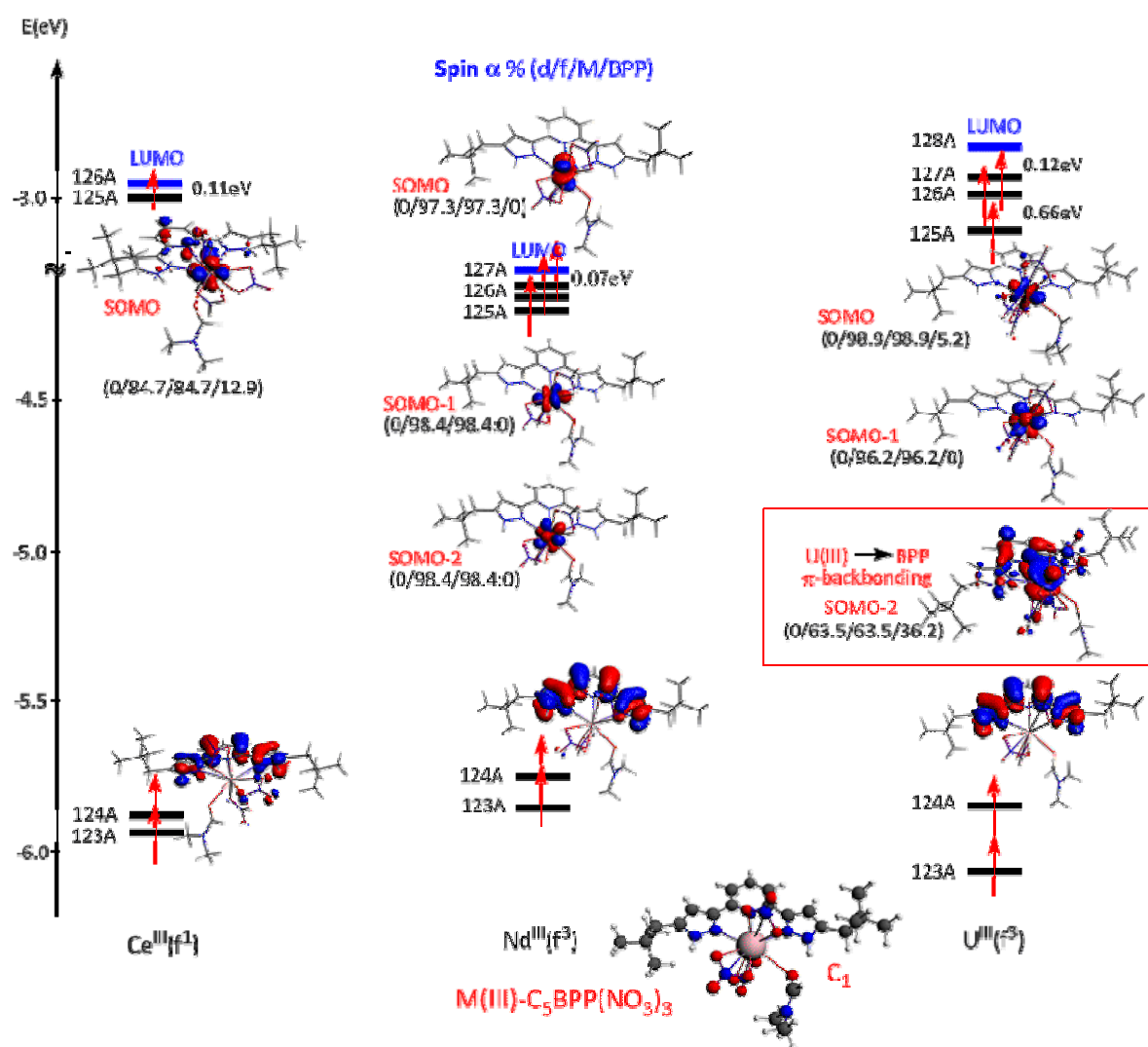


Fig. SI-1: ZORA/BP86 MO diagram for $M(\text{C}_5\text{-BPP})(\text{NO}_3)_3$ ($M = \text{Ce}^{3+}$, Nd^{3+} and U^{3+})

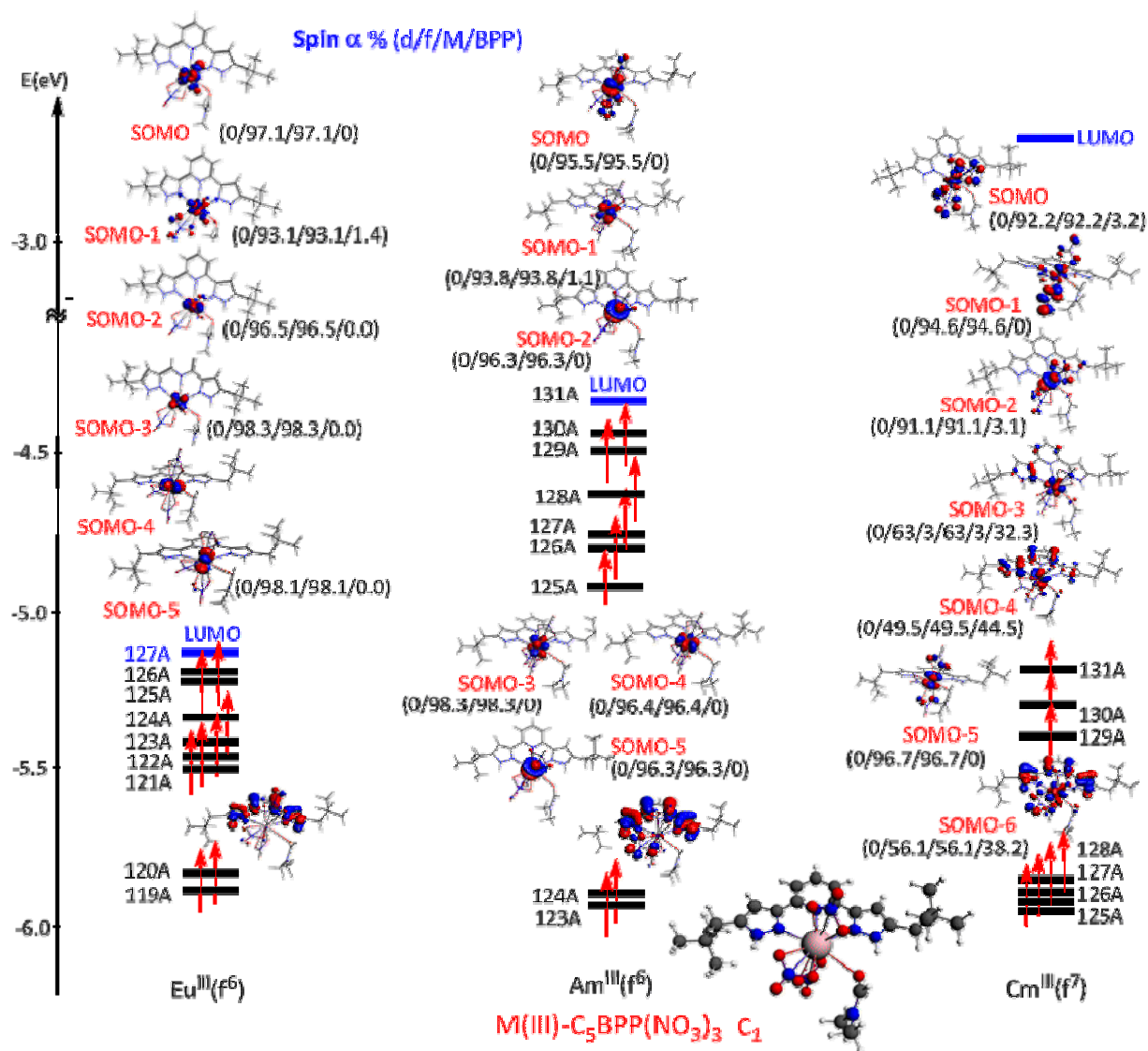
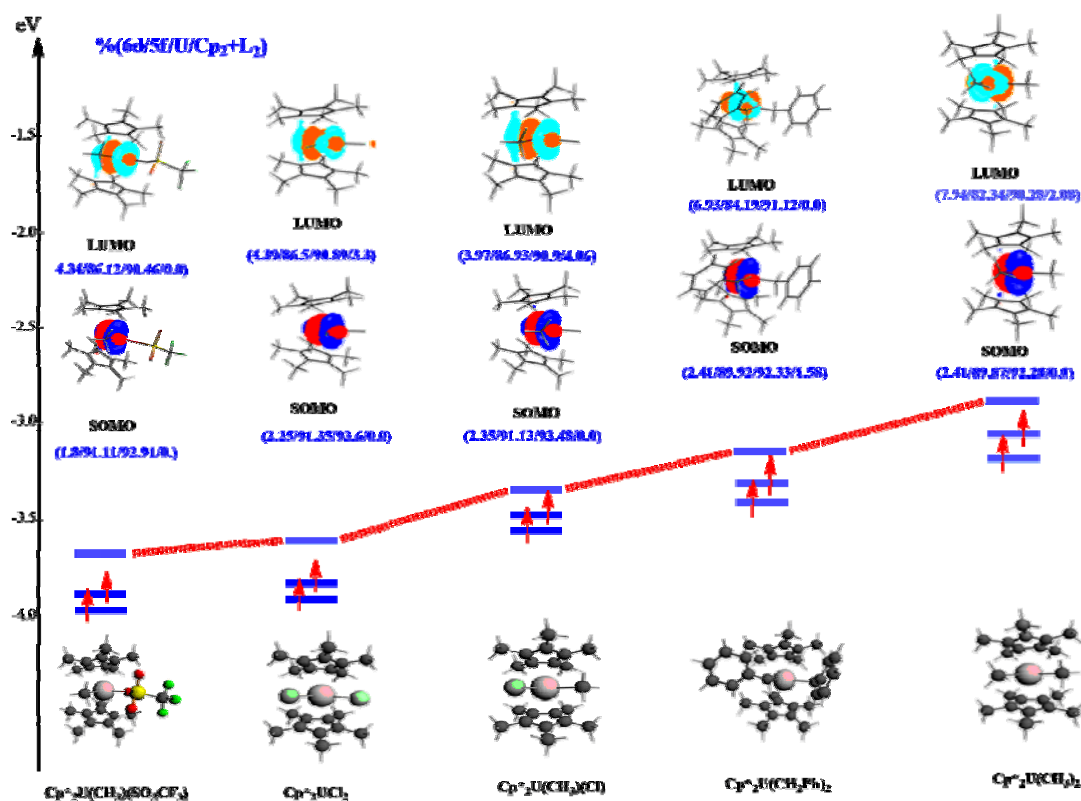


Fig. SI-2: ZORA/BP86 MO diagram for $M(\text{C}_5\text{-BPP})(\text{NO}_3)_3$ ($M = \text{Eu}^{3+}$, Am^{3+} and Cm^{3+})

Chapitre 4

Tableau SI-3: Analyse ZORA/BP86/MPA et ordre de liaison Nalewajski-Mrozek (N-M) des complexes $\text{Cp}^*_2\text{U}[-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{R})]_2$ en phase gazeuse.

Structure $\text{Cp}^*_2\text{U}[-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{R}]_2$ état de spin	dens. de spin	MPA charge nettes			
		U^q	$\langle \text{Cp}^* \rangle$	$\langle \text{N} \rangle$	
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	Q	2.18	1.30	-0.70	-0.46
	T	1.77	1.27	-0.23	-0.43
$(3\text{-F-C}_6\text{H}_4)_2$	Q	2.17	1.01	-0.67	-0.49
	T	1.73	1.00	-0.18	-0.44
$(2\text{-F-C}_6\text{H}_4)_2$	Q	2.17	1.06	-0.70	-0.49
	T	1.80	1.06	-0.24	-0.45
$(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_2$	Q	2.19	1.01	-0.69	-0.49
	T	1.78	1.00	-0.22	-0.45
$(3,4,5\text{-F}_3\text{-C}_6\text{H}_2)$	Q	2.18	1.07	-0.65	-0.49
	T	1.73	1.00	0.16	-0.44
$(2,4,6\text{-F}_3\text{-C}_6\text{H}_2)$	Q	2.23	1.31	-0.77	-0.47
	T	1.91	1.24	-0.26	-0.42
$(2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_2$	Q	2.18	1.27	-0.73	-0.48
	T	1.78	1.25	-0.27	-0.43

**Figure SI-4 :** Diagramme des OMF des espèces neutres $\text{U}(\text{IV}) \text{Cp}^*_2\text{UL}_1\text{L}_2$

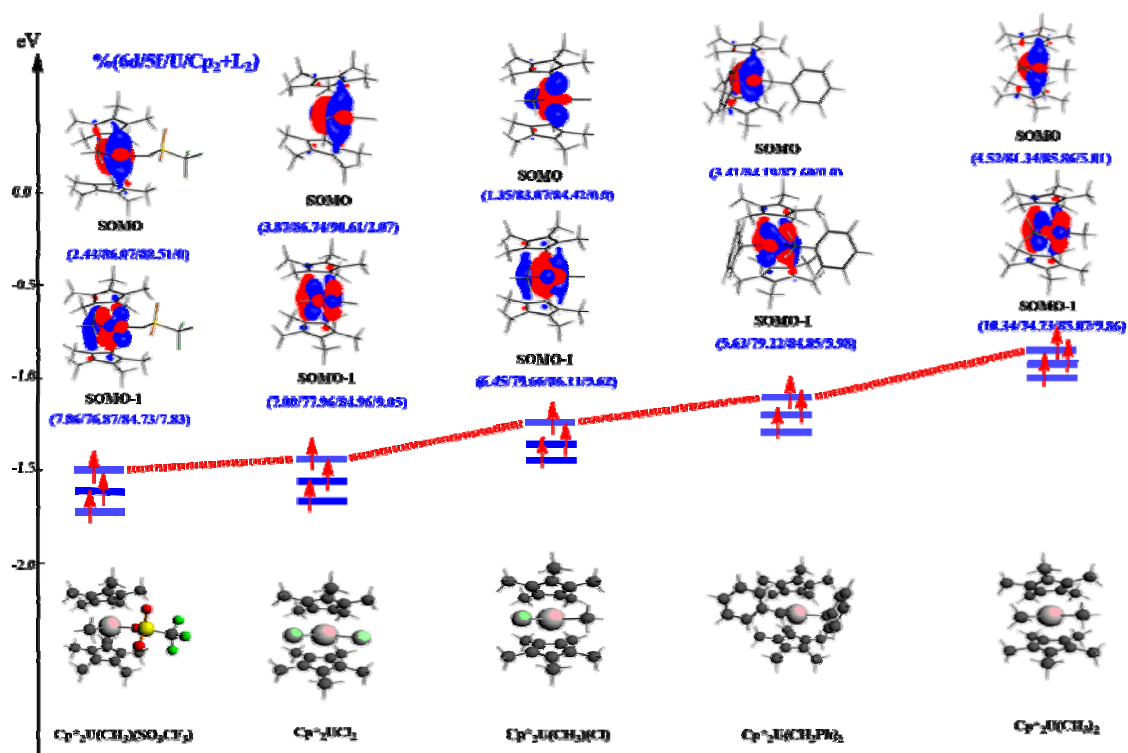


Figure SI-5 : Diagramme des OMF des espèces anioniques U(III) $[\text{Cp}^*_2\text{UL}_1\text{L}_2]^-$

Tableau SI-6: MPA ZORA/BP86/TZP des complexes U(IV)/U(III) $\text{Cp}^*_2\text{UL}_1\text{L}_2$ en phase gazeuse.

Complexes	Etat de spin	Charge nettes MPA				
		Densité de spin	U ^q	Cp* ₂	L ₁	L ₂
Cp* ₂ U(CH ₃)(SO ₃ CF ₃)	Q	2.94	1.05	-1.02	-0.46	-0.82
	T	2.22	1.08	-0.04	-0.28	-0.75
Cp* ₂ UCl ₂	Q	2.95	0.91	-0.87	-0.52	-0.52
	T	2.26	0.91	-0.12	-0.39	-0.39
Cp* ₂ U(CH ₃)(Cl)	Q	2.92	1.00	-0.97	-0.49	-0.53
	T	2.16	1.00	-0.23	-0.35	-0.41
Cp* ₂ U(CH ₂ Ph) ₂	Q	3.01	0.70	-0.84	-0.39	-0.46
	T	2.27	0.64	-0.21	-0.17	-0.26
Cp* ₂ U(CH ₃) ₂	Q	2.90	1.08	-1.40	-0.51	-0.50
	T	2.20	1.01	-0.63	-0.36	-0.35

Tableau SI-7: MPA ZORA/BP86/TZP des complexes U(IV)/U(III) Cp*₂UL₁L₂ en phase solvatée (COSMO)

Complexes	Etat de spin	Charge nettes MPA				
		Densité de spin	U ^q	Cp* ₂	L ₁	L ₂
Cp* ₂ U(CH ₃)(SO ₃ CF ₃)	Q	2.95	1.09	-1.13	-0.50	-0.86
	T	2.23	1.07	0.09	-0.31	-0.82
Cp* ₂ UCl ₂	Q	2.97	0.94	-0.75	-0.59	-0.59
	T	2.26	0.92	-0.02	-0.45	-0.45
Cp* ₂ U(CH ₃)(Cl)	Q	3.00	0.97	-0.82	-0.52	-0.62
	T	2.22	1.00	-0.15	-0.36	-0.48
Cp* ₂ U(CH ₂ Ph) ₂	Q	3.00	0.67	-0.77	-0.41	-0.48
	T	2.28	0.58	-0.12	-0.19	-0.27
Cp* ₂ U(CH ₃) ₂	Q	2.91	1.14	-1.36	-0.56	-0.55
	T	2.20	1.06	-0.57	-0.40	-0.50

Tableau SI-8 : Indices de liaisons ZORA/BP86/TZP de Mayer et Nalewajski-Mrozek (N-M) des complexes U(IV)/U(III) Cp*₂UL₁L₂ en phase gazeuse.

structures	Etat de spin	Indices de liaison Mayer/N-M	
		M-L ₁	M-L ₂
Cp* ₂ U(CH ₃)(SO ₃ CF ₃)	Q	0.576/1.755	0.261/1.250
	T	0.689/1.867	0.397/1.551
Cp* ₂ UCl ₂	Q	0.774/1.551	0.756/1.563
	T	0.955/1.678	0.960/1.680
Cp* ₂ U(CH ₃)(Cl)	Q	0.548/1.629	0.716/1.550
	T	0.653/1.745	0.908/1.687
Cp* ₂ U(CH ₂ Ph) ₂	Q	0.486/1.336	0.491/1.280
	T	0.588/1.544	0.596/1.447
Cp* ₂ U(CH ₃) ₂	Q	0.504/1.661	0.510/1.672
	T	0.627/1.829	0.648/1.831

Selectivity of Azine Ligands Toward Lanthanide(III)/Actinide(III) Differentiation: A Relativistic DFT Based Rationalization

Abdellah Zaiter,[†] Boudersa Amine,[†] Yamina Bouzidi,[†] Lotfi Belkhiri,^{*,†} Abdou Boucekkine,^{*,‡} and Michel Ephritikhine[§]

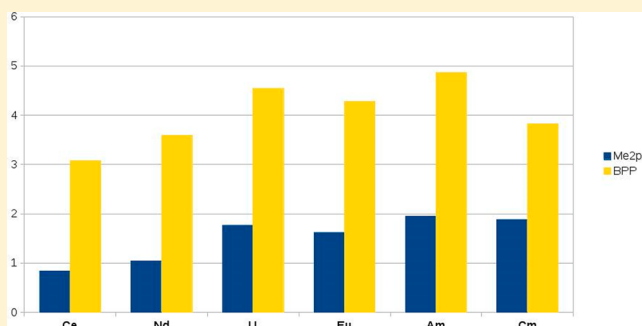
[†]URCHEMS, Université Constantine 1 (ex. Mentouri), route de Ain El Bey, 25017 Constantine, Algeria

[‡]Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226 CNRS-Université de Rennes 1, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex, France

[§]CEA, IRAMIS, NIMBE, CNRS UMR 3299, CEA/Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

Supporting Information

ABSTRACT: Polyazines emerge as highly selective ligands toward actinide versus lanthanide separation. Electronic structures of several mono- and polyazine f-complexes of general formula MX_3L ($M^{3+} = Ce, Nd, Eu, U, Am,$ and Cm ; $X = RCp^-$ or NO_3^- ; $L = N$ -donor ligand) related to Ln^{III}/An^{III} differentiation have been investigated using scalar relativistic ZORA/DFT calculations. In all cases, DFT calculations predict shorter $An-N$ bonds than $Ln-N$ ones whatever the azine used, in good agreement with available experimental data. The $An-N$ bonds are also characterized by higher stretching frequencies than $Ln-N$ bonds. The electronic structures of all species have been studied using different population analyses, among them natural population (NPA) and the quantum theory of atoms in molecule approach (QTAIM), as well as using different bond indices. The ability for Ln^{III}/An^{III} differentiation of the terdentate bipyrazolate BPPR ligand in the $M(BPPR)(NO_3)_3$ complexes ($M^{3+} = Ce, Eu, U$ and Am ; $R = H, 2,2$ -dimethylpropyl) where $BPP = 2,6$ -bis(dialkyl-1*H*-pyrazol-3-yl)pyridine has been studied, with a special emphasis on the total metal–ligand bonding energy (TBE). The ZORA/DFT approach was found to properly reproduce the higher selectivity of the polyazine BPP ligand compared to monoazines, especially for the Eu^{III}/Am^{III} pair operating in spent nuclear fuel, using computed TBES as criterion. Moreover, the orbital part of the total bonding energy appears also to rationalize well the observed selectivity.



INTRODUCTION

Separation of trivalent actinides An^{III} from lanthanides Ln^{III} ions, especially radioactive minor actinides (Am, Cm) from lanthanide products of fission (Eu), is a key step in the nuclear waste partitioning strategy.^{1,2} Much attention has been paid to ligands that would favor the selective complexation of actinides(III) over lanthanides(III) in liquid/liquid solvent extraction processes.^{3,4} Although f ions are considered as hard acidic cations according to Pearson's HSAB theory,⁵ primary actinides 5f ions are known to be slightly less hard than lanthanides 4f congeners. As a consequence, various studies have shown that a selective complexation of trivalent An^{III} over Ln^{III} ions could be reached by using soft donor ligands containing atoms such as S, N, or P elements.³

In fact, N-heterocyclic ligands have been the subject of numerous studies related to their interesting selectivity in extracting processes from nitric acidic solutions into an organic phase.^{6–12} Of particular interest are terdentate planar ligands such as terpyridine (terpy), the BTP (2,6-bis(1,2,4-triazin-3-yl)pyridine),^{12a–d} tripodal oligoamines such as tpza (tris[(2-pyrazinyl)methyl]amine),^{12e} and tptz (2,4,6-tris(4-alkyl-2-pyr-

idyl)-1,3,5-triazine) Lewis bases.^{12f} These ligands give rise to Ln^{III}/An^{III} separation factors ranging from *ca.* 10 for tpza, terpy, and tptz and up to 150 for BTP.^{12g} Previous computational studies,¹³ carried out on $[M(terpy)_3]^{3+}$ and $[M(BTP)_3]^{3+}$ model cations ($M^{3+} = Ce, La,$ and U), have shown much better performances of BTP relatively to terpy for the selective complexation of U^{III} over Ln^{III} in solution. As stated by the authors, in all observed terdentate polyazine species, i.e., terpy and BTP complexes, $M-N(BTP)$ bond lengths are shorter than those of $M-N(terpy)$, in perfect agreement with their crystal structures.¹³

In 2004, Mehdoui et al.¹⁴ studied the competitive reactions between $M(C_5H_4R)_3$ metallocenes ($M = Ce, U$) and monoazine molecules with implications for the actinides(III) and lanthanides(III) partitioning. More recently, highly selective polyazine ligands for Ln^{III}/An^{III} separation have been reported by several authors,^{15–17} showing that preorganization of N-donor ligands considerably improves the An^{III}

Received: February 13, 2014

Published: April 22, 2014

extraction properties. Indeed, the current strategies for the ligand design of minor actinide-selective reagents chosen for example in a SANEX-13l process must fulfill several challenging criteria such as a good level of selectivity toward the actinides, high solubility, and high resistance toward acid hydrolysis and radiolysis, and no formation of degradation products during the reprocessing.

This can be exemplified by the recent emergence of the bis(dialkyltriazinyl) reagents such as 2,6-bis(5,6-dialkyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridine (BTPs),^{15b} bistriazinyl-2,2':6',2''-terpyridine (BTTP),^{15c} 6,60-bis(5,6-dialkyl-1,2,4-triazin-3-yl)-2,20-bipyridines (BTBPs),^{15e,f} and their phenanthroline (BTBPh) analogues, i.e., the 2,9-bis(1,2,4-triazin-3-yl)-11,10-phenanthroline ligand,^{15g} or as recently reported, the 2,6-bis(5-(2,2-dimethylpropyl)-1H-pyrazol-3-yl)pyridine (CS-BPP) ligand.^{15d} These polyazine molecules separate minor trivalent actinides(III) (e.g., Am³⁺, Cm³⁺) present in the nuclear spent fuel from the lanthanides(III) (e.g., Eu³⁺, Yb³⁺) with remarkably high efficiency and fast extraction kinetics compared to their classical terdentate (terpy, BTP, etc.) congeners. Indeed, typically, in the tetradentate ligands cases, separation factors for Am^{III} over Eu^{III} of 100–300 are achieved.^{16e,f}

Recently, bis(1,2,4-triazine) ligands have also been studied theoretically by means of quantum mechanics calculations and molecular dynamics,¹⁶ in order to shed more light on the origins of their excellent extraction properties. In the case of the quadridentate BTBP ligand, it has been found that the changes of Gibbs free energy play an important role for Am^{III}/Eu^{III} separation.^{16a} In their related experimental and DFT studies, the authors concluded that, in the more favorable complexation reaction $M(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4 + \text{L} \rightarrow \text{ML}(\text{NO}_3)_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ ($M^{3+} = \text{Am}$ or Eu ; $\text{L} = \text{BTBPs}$) at the interface between water and the organic phase, the formation of $\text{Am}(\text{BTBPs})(\text{NO}_3)_3$ is found to be more energetically favorable than Eu^{III} counterparts.^{16a–c} However, the authors indicate at the DFT/RECP/B3LYP level of theory that the covalence in M–L bonds, which have mainly ionic features, play a negligible role in the coordination process.

Thus, preorganization of polyazine ligands plays a crucial role in Ln^{III}/An^{III} differentiation.^{12–17} Furthermore, as was recently highlighted by several authors,^{13a–c,16a–c,17} thermodynamic data are important for the polyazine selectivity toward An^{III} over Ln^{III} and might also provide interesting insights on coordination chemistry with trivalent f-elements and energetic factors that could improve Ln^{III}/An^{III} discrimination.

In regard to the great importance of metallocene complexes, we found it interesting to reinvestigate computationally by means of relativistic ZORA/DFT method, the electronic structure, and metal–azine energetic bonding analysis of $M(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_3(\text{azine})$ ($M^{+3} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{U}, \text{Am}, \text{Cm}$; $\text{R} = \text{H}, \text{tBu}, \text{SiMe}_3$) metallocene models, related to Ln^{III}/An^{III} differentiation. We shall focus our study, first on the monodentate 3,5-dimethylpyrazine (Me₂pz), which was revealed as one of the best selective monoazine ligand for Ce^{III}/U^{III} differentiation¹⁴ and considered as a basic unit for the heterocyclic polyazine reagents.^{17d} Then, the study will be extended to the more useful terdentate bipyrazole BPPR ligand with BPP = 2,6-bis(dialkyl-1H-pyrazol-3-yl)pyridine, and R is either a hydrogen for the unsubstituted BPPH form or 2,2-dimethylpropyl for the real (CS-BPP) complex case.^{15d}

The present study aims also to get more clear-cut insights into the electronic and/or steric and energetic factors which could govern Ln^{III}/An^{III} differentiation for the complexes under consideration. It is hoped that quantum chemical criteria,

permitting the rationalization of the observed differentiation, could be brought to light.

■ COMPUTATIONAL DETAILS

All molecular geometries of mono- and polyazine compounds of general formula MX₃L ($M^{+3} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{U}, \text{Am}, \text{Cm}$; $\text{X} = \text{RCp}^-$, $\text{X} = \text{NO}_3^-$; $\text{L} = \text{azine}, \text{BPPR}$) were fully optimized at the DFT level of theory, starting from X-ray structures when available. The calculations were carried out using relativistic corrections being introduced via the zero order regular approximation (ZORA).^{18,19} These ZORA/DFT calculations were performed using the Amsterdam density functional (ADF2012.01) program package.²⁰ The Vosko–Wilk–Nusair functional (VWN)^{21a} for the local density approximation (LDA) and gradient corrections for exchange and correlation of Becke and Perdew,^{21b,c} respectively, i.e., the BP86 functional, have been used, particularly for the geometry optimizations and the analytical computation of the frequencies of the normal modes of vibration. In addition, single point B3LYP^{21d,e} calculations have also been carried out. Triple- ζ Slater-type valence orbitals (STO) augmented by one set of polarization functions were used for all atoms.

Several theoretical studies have shown that such a ZORA/BP86/TZP approach reproduces the experimental geometries and ground state properties of f-element compounds with a satisfying accuracy.^{2,2,2,3}

For all elements, the basis sets were taken from the ADF/ZORA/TZP database. For the BP86 geometry optimizations, the frozen-core approximation, where the core density is obtained from four-component Dirac–Slater calculations, has been applied for all atoms. The 1s core electrons were frozen, respectively, for carbon C[1s] and nitrogen N[1s]. The Ln[4d] and An[5d] valence space of the heavy elements includes the 4f/5s/5p/5d/6s/6p and 5f/6s/6p/6d/7s/7p shells, respectively (small core approximation).

In order to provide a better understanding of the metal–ligand bonding, a natural population analysis (NPA)^{24a–c} and a quantum theory atom-in-molecules (QTAIM)^{24d} analysis have been carried out in addition to a Mulliken population analysis (MPA).^{24e} Although global trends are correctly reproduced in a homologous series of molecules by MPA, NBO and QTAIM topological approaches have been shown to lead to useful descriptors of the electron density distribution^{24a–e} which have been used successfully for f-element complexes.^{24f,25} In fact, as stated recently by Kaltsoyannis et al.,^{25a–d} relevant QTAIM data lead to good correlation with the strength of chemical bonds, such as metal–ligand bonding and other closed shell interactions, e.g., hydrogen bond systems, halogen bonding. Among QTAIM descriptors are the points of lowest electron density between each atoms pair, i.e., bond critical points (BCP) for which electron density ρ_c , its Laplacian $\nabla^2\rho_c$, and energy density H_c can be defined (the subscript indicates the electron density at the BCP). As was established by previous significant work in this area,^{25a–e} bonding interactions may be characterized according to these characteristic data (ρ_c , $\nabla^2\rho_c$ and H_c). Indeed, the values of $\rho_c > c. 0.2 \text{ e/bohr}^3$ are typical of covalent (shared shell) interactions, and those of $\rho_c < c. 0.1 \text{ e/bohr}^3$ indicate more ionic interactions (closed shell interactions). Energy density H_c is negative for bonding interactions (covalent electrons), and $\nabla^2\rho$ is generally significantly less than zero for such interactions, in relation with the concentration of electron density along the bond path linking the bonded atoms.

A subsequent contribution from the same authors,^{25a} and references therein, reported that the magnitude of the electron density ρ_c and other QTAIM parameters at bond critical points (BCPs) show an even better correlation with bonding energy ($R^2 = 0.998$). All authors^{25a–e} conclude that QTAIM can be used as a tool to predict the strength of bonds that contain a significant degree of covalence, especially for f-element compounds.

Finally, for all complexes, we considered the highest ($2S + 1$) spin state as the ground state configuration, i.e., doublet (f^1) spin states for the Ce^{III} systems, quartet (f^3) for Nd^{III} and U^{III} ones, heptuplet (f^6) for Eu^{III} and Am^{III}, and octuplet (f^7) spin state for Cm^{III} cases.

As ADF program supplies an energetic decomposition of the metal–ligand bonding into chemically useful terms, we have carried out spin-unrestricted fragment calculations considering the two molecular neutral moieties in interaction, i.e., MX_3 and L both for $\text{M}(\text{RCp})_3(\text{azine})$ and $\text{M}(\text{NO}_3)_3(\text{BPPR})$ species. We remind the reader that this energetic decomposition, which is based on the transition-state method developed by Morokuma, and then by Ziegler et al.,^{26a–c} provides insights into the balance of the different bonding electronic or electrostatic factors at work between the isolated cation or metallic moiety and the ligands in a complex.

Thus, within this scheme, the resulting total bonding energy TBE_{frag} between two fragments can be decomposed into two terms as follows:

$$\text{TBE}_{\text{frag}} = E_{\text{steric}} + E_{\text{orb}}$$

Here, the E_{steric} term is, in our case, the steric interaction energy between the MX_3 metallic fragment and N-donor L ligand, and E_{orb} is the orbital (covalent) contribution to the metal–azine bond. The steric energy term (E_{steric}) is itself decomposed into a destabilizing term E_{Pauli} , the electronic repulsion due to the Pauli principle, and E_{ES} , the stabilizing electrostatic energy between the two fragments:

$$E_{\text{steric}} = E_{\text{Pauli}} + E_{\text{ES}}$$

The BP86 and B3LYP bonding energies have been computed using the all electron ADF/ZORA/TZP basis set and the ZORA/BP86 optimized geometries.

RESULTS AND DISCUSSION

We start our study considering the series of triscyclopentadienyl $\text{M}(\text{RCp})_3(\text{Me}_2\text{pz})$ complexes ($\text{M}^{3+} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{U}, \text{Am}, \text{and Cm}$) bearing a monoazine ligand, namely, 3,5-dimethylpyrazine Me_2pz . As aforementioned, it has been shown experimentally that this azine ligand is very selective regarding the Ce^{III}/U^{III} pair.¹⁴

In Table 1, we report relevant computed structural parameters, M–N and average M–C, M–Cp(centroid), and N–C distances of the optimized $\text{M}(\text{TMSCp})_3(\text{Me}_2\text{pz})$ structures (Figure 1) compared to available experimental data. The optimized distances are in good agreement with the X-ray ones.

A shortening of the actinide M–N and M–Cp(centroid) bond distances relative to those of the lanthanide homologue, opposite to their ionic radii, is observed in all cases. For instance, the computed M–N distances for the Nd/U pair are, respectively, equal to 2.608 and 2.549 Å, whereas for the Eu/Am pair these values are 2.614 and 2.562 Å, knowing that the ionic radii of the latter pair of ions are, respectively, equal to 0.947 for Eu and 0.980 Å for Am. This bond length decrease

Table 1. ZORA/BP86 Computed and X-ray Average Distances (Å) of the $(\text{TMSCp})_3\text{M}(\text{Me}_2\text{pz})$ ($\text{M}^{3+} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{U}, \text{Eu}, \text{Am}, \text{Cm}$) Complexes

M^{III} , spin state	M–N	$\langle \text{M–C} \rangle^a$	$\langle \text{M–Cp} \rangle^{a,b}$	$\langle \text{N–C} \rangle^{a,c}$
Ce(f^1) doublet	2.679	2.889	2.623	1.347
X-ray	2.689	2.836	2.571	1.343
Nd(f^3) quartet	2.608	2.953	2.697	1.344
U(f^3) quartet	2.549	2.795	2.532	1.369
X-ray	2.656	2.812	2.543	1.343
Eu(f^6) heptuplet	2.614	2.880	2.613	1.359
Am(f^6) heptuplet	2.562	2.842	2.572	1.362
Cm(f^7) octuplet	2.539	2.853	2.584	1.368

^aAverage values. ^bCp centroid. ^cComputed N–C distance in free $\text{Me}_2\text{pz} = 1.337$ Å.

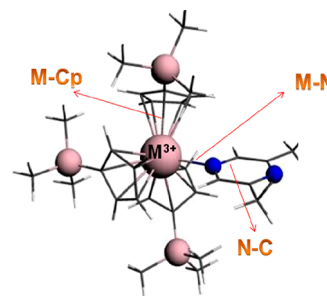


Figure 1. ZORA/BP86 optimized structure of $\text{M}(\text{TMSCp})_3(\text{Me}_2\text{pz})$.

when passing from a Ln^{III} to an An^{III} homologous complexes is generally understood as indicative of a more important covalent character of the actinide metal–ligand bonding. This point will be discussed later in the text.

In Table 2 are given both MPA and NPA results obtained at the ZORA/BP86 level for the $\text{M}(\text{TMSCp})_3(\text{Me}_2\text{pz})$ open-shell systems, Mulliken and natural metal and nitrogen atomic net charges as well as the metallic spin populations $\rho(\text{M})$ (second column of Table 2) which are computed as the difference between the total α and β spin electronic populations of the metal. The overlap populations of the M–N and N–C bonds are also shown. The overlap population for chemical bonds should be indicative of the degree of covalence. Very small overlap populations in M–L bonds should indicate that the ionic interaction is predominant, as stated by different authors.^{16a–c}

As aforementioned (see Computational Details), MPA leads to net charges that are generally too low,^{24e} thus suggesting overestimated covalent interactions in comparison to the NPA approach. The trends are the same: the natural metallic net charges (q_{M}), which are higher than the MPA ones, indicate also that electron density is transferred from the azine ligand to the metal, so that the metal charge decreases ($q_{\text{M}} < 3$) as the metal cation retrieves electrons. This trend is particularly pronounced for U^{III} species whose natural metallic charge (2.08) is significantly smaller than the other elements.

As usually found, the highest M–N overlap populations in the U^{III} complex are symptomatic of the more pronounced covalent character whereas its lowest N–C population is indicative of a significant metal-to-ligand π back-donation. The latter effect agrees well with U^{III} lower spin density (2.58, NPA) than the ion formal value of 3, and with the computed higher nitrogen net charge (–0.56).

Table 2. ZORA/BP86 MPA and NPA Results

M^{III} , spin state MPA/NPA	spin population $\rho(M)$	net charges		overlap populations	
		q_M	N	M–N	(N–C)
Ce(f^1) doublet	0.79/0.81	+1.81/+2.38	–0.46/–0.52	0.060/0.129	0.440/1.062
Nd(f^3) quartet	3.31/3.22	+1.41/+2.23	–0.46/–0.51	0.068/0.089	0.441/1.059
U(f^3) quartet	2.62/2.58	+0.83/+2.08	–0.51/–0.56	0.148/0.330	0.378/1.024
Eu(f^6) heptuplet	6.68/6.51	+1.34/+2.28	–0.44/–0.47	0.086/0.084	0.450/1.068
Am(f^6) heptuplet	6.44/6.23	+0.82/+2.11	–0.46/–0.50	0.119/0.141	0.426/1.049
Cm(f^7) octuplet	6.97/6.85	+0.92/+2.35	–0.46/–0.48	0.102/0.125	0.434/1.087

It is worth noting that NPA M–N overlap populations for actinide species are significantly higher than those obtained for their lanthanide counterparts, except cerium which exhibits a relatively high value. In particular, comparing the Eu and Am species the higher value of the natural M–N overlap population for the latter metal can be seen, i.e., 0.084 versus 0.141.

Bond Order Analysis. Bond multiplicities analyses are of importance when investigating bonding patterns of transition-metal complexes. Mayer bond order approach^{26d} has been successfully used as a useful tool in this context.^{25d,26e} More recently, another alternative is offered by Nalewajski–Mrozek (NM) bond multiplicities.^{26f–i} Unlike the Mayer definition of bond orders, the Nalewajski–Mrozek valence indices comprise both covalent and ionic contributions and appear to describe more accurately experimental structural properties.^{26h,i} It is noteworthy that the Nalewajski–Mrozek method gives higher M–N bond-orders than Mayer's does.

In Table 3, we report the computed Nalewajski–Mrozek (NM) and Mayer bond indices for the M–N and N–C bonds.

Table 3. ZORA/BP86 Nalewajski–Mrozek (NM) and Mayer Bond Orders

M^{III}	ω cm^{-1}	M–N			N–C (free) ^a		
		d (Å)	NM	Mayer	d (Å)	NM (1.602)	Mayer (1.433)
Ce	95	2.679	0.457	0.217	1.357	1.490	1.320
Nd	86	2.608	0.426	0.250	1.375	1.494	1.322
U	122	2.549	0.862	0.545	1.372	1.391	1.204
Eu	98	2.614	0.224	0.204	1.370	1.510	1.343
Am	103	2.562	0.303	0.345	1.379	1.472	1.292
Cm	103	2.539	0.466	0.293	1.378	1.460	1.310

^aBond orders of the free Me₂pz ligand given in parentheses.

In the second column of this table are also given the frequencies ω (cm^{-1}) of the M–N stretching, computed at the same level of theory.

Here again NM and Mayer analyses indicate more important metal–nitrogen bond orders for actinide complexes compared to their lanthanide congeners, correlating well with structural features and MPA/NPA results. The stretching frequencies of the M–N bonds are rather low and do not differentiate spectacularly the Ln and An coordinations. Nevertheless, it can also be seen that these stretching frequencies as indicators of bond strengths vary in the same way as Mayer, NPA, or Nalewajski–Mrozek bond indices. The bonding energy between the metal fragment and the azine ligand will be discussed in more detail later in the text.

Furthermore, the N–C bond orders are lower compared to the free monoazine ligand, likely to indicate a more important ligand-to-metal donation as well as metal-to-ligand π back-

donation effects especially in the An^{III} cases, as previously stated, reaching a minimum value for the U^{III} species.

Molecular Orbital (MO) Analysis. MO frontier diagrams of the trivalent (TMSCp)₃M(Me₂p_z) complexes are displayed in Figure 2 for the series ($M^{+3} = Ce, Nd, U$) and in Figure 3 for the series ($M^{+3} = Eu, Am, and Cm$). For the sake of simplicity the α spin MOs only are displayed.

In these figures, the percentages $\%(d/f/TMSM/Me_2p_z)$ represent, respectively, the d and f metal orbital contributions to the frontier MOs, and the total metallic molecular (TMSCp)₃M fragment as well as the Me₂p_z weights.

For the ($M^{+3} = Ce, Nd, U$) series, the diagram shows that the highest occupied α spin-orbitals, i.e., SOMO, SOMO–1, and SOMO–2 in Nd^{III} and U^{III} f^3 complexes and the SOMO in the Ce^{III} f^1 counterpart, are essentially metallic, with a strong f orbital character as indicated by the percentage orbital composition $\%(d/f/TMSM/Me_2p_z)$. In the U^{III} case, the MO #102 (SOMO–1) is indicative of an important metal-to-azine π^* back-donation, whereas this interaction is much weaker in Ln^{III} complexes as illustrated by their SOMO and SOMO–2 for Ce^{III} and Nd^{III}, respectively. Indeed, the weight of the azine in the latter SOMOs shows a quite lower contribution for the Ln^{III} complexes comparatively to the corresponding SOMO–1 (MO #102) in the U^{III} complex, i.e., 8.5–12.7% versus 25.7%. Thus, the more important contribution of the Me₂p_z π^* MO in U^{III} relative to Ln^{III} complexes makes clear the strongest metal-to-ligand back-donation in the uranium case.

Concerning the second ($M^{+3} = Eu, Am, and Cm$) series of complexes (Figure 3), the same trend is found with the six higher SOMOs being essentially metallic, with a strong f orbital character. Furthermore, the MO comparison between the Eu^{III} and Am^{III} species reveals in the latter the presence of a π back-donation effect evidenced by the SOMO–2 (MO #104A) which supports the MPA results (Table 2) leading to a significantly higher Am–N overlap population than in the Eu counterpart (i.e., 0.119 vs 0.086) as well as the NM and Mayer bond order analyses (Table 3). Thus, it appears that a covalent factor, presumably slight, could account for Eu^{III}/Am^{III} differentiation. The difference with the Cm complex, which does not exhibit such back-donation, is likely to originate from the better energetic matching between metallic 5f and ligand orbitals as was recently stated by Kaltsoyannis et al.^{27a}

Let us consider now bis(pyrazol)pyridine (BPP) complexes. As aforementioned, bis(triazinyl) based polyazines (e.g., BTP, BTBP, BTBPh, BTTP, etc.) emerge as highly selective ligands toward minor actinide versus lanthanide separation.^{12–17} For our part, we considered bis(pyrazol)pyridine (C5-BPP) or 2,6-bis(5-(2,2-dimethylpropyl)-1H-pyrazol-3-yl)pyridine and its unsubstituted form displayed in Figure 4.

As reported by Bremer et al.,^{15d} the N-donor C5-BPP molecule extracts selectively trivalent actinide cations over

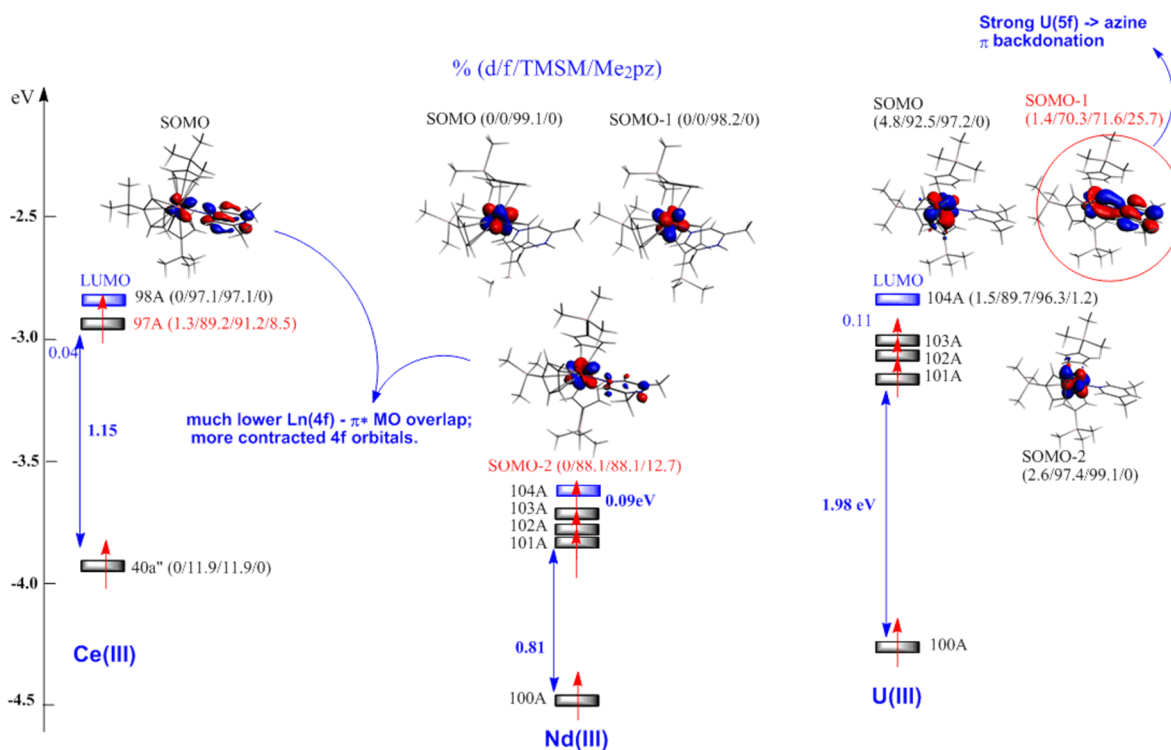


Figure 2. ZORA/BP86 α spin MO diagram for $M(\text{TMSP})_3(\text{Me}_2\text{pz})$ ($M^{3+} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{U}$). Used cutoff, 0.04 e/Bohr³.

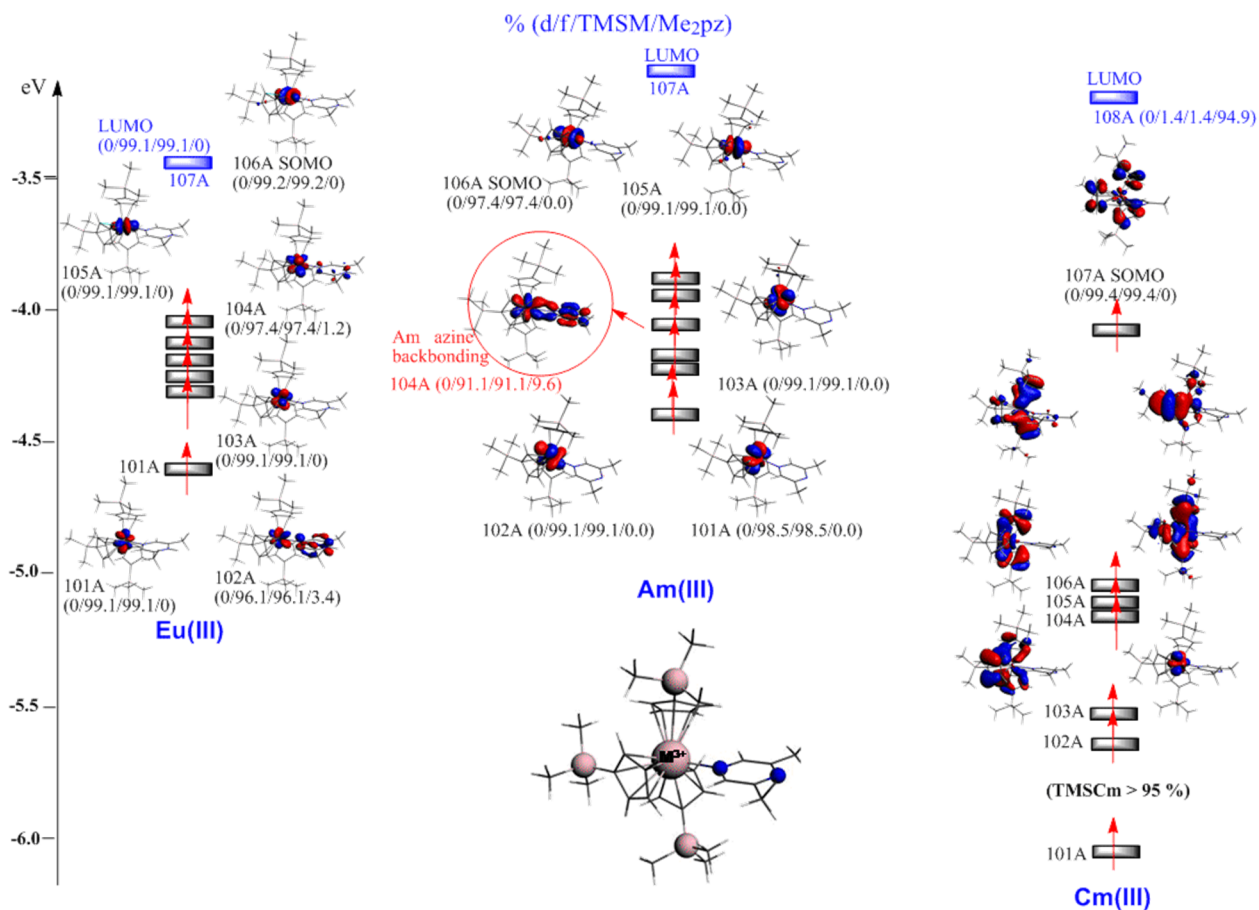


Figure 3. ZORA/BP86 α spin MO diagram for $M(\text{TMSP})_3(\text{Me}_2\text{pz})$ ($M^{3+} = \text{Eu}, \text{Am}, \text{Cm}$). Used cutoff, 0.04 e/Bohr³.

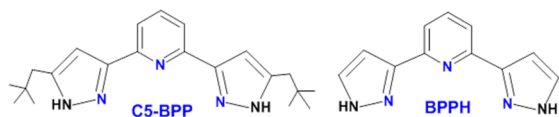


Figure 4. BPPR (R = C5, H) structures.

lanthanides, e.g., Am^{III} over Eu^{III} from up to 1 mol/L HNO₃ with a separation factor of approximately SF = 100.

In Table 4, we report the relevant optimized structural parameters of the M(C5-BPP) (M³⁺ = Ce, Nd, Eu, U, Am,

Table 4. ZORA/BP86 Relevant Optimized Metal–Ligand Bond Distances (Å) and Available X-ray Data^{15d}

M ^{III}	C5BPP		BPPH	
	M–N _{bpz} (av)	M–N _{py}	M–N _{bpz} (av)	M–N _{py}
Ce(^f)	2.615–2.616 (2.615)	2.826	(2.634)	2.818
Nd(^f)	2.600–2.614 (2.607)	2.805	2.611–2.622 (2.616)	2.836
Eu(^f)	2.605–2.637 (2.621)	2.781	2.607–2.622 (2.614)	2.824
X-ray	2.541–2.545 (2.543)	2.622		
U(^f)	2.526–2.545 (2.535)	2.639	2.528–2.544 (2.536)	2.646
Am(^f)	2.576–2.581 (2.578)	2.761	2.594–2.597 (2.595)	2.813
Cm(^f)	2.590–2.599 (2.594)	2.804	2.575–2.593 (2.584)	2.810

Cm) complexes and of their BPPH model counterparts which are depicted in Figure 5, computed for their highest spin state as in the M(TMScP)₃(Me₂pz) case.

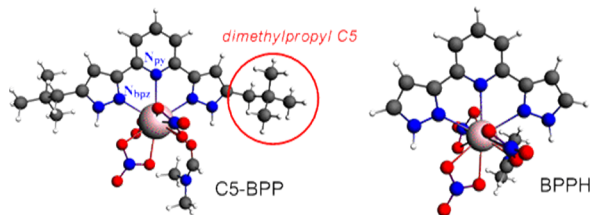


Figure 5. ZORA/BP86 optimized geometries.

In Table 4, we use the notation M–N_{py} for the metal–pyridine bond distances whereas M–N_{bpz} indicates the two metal–pyrazole distances (Figure 5). The metal–ligand M–N_{bpz} bond distances are also given as averaged. Calculated

geometries are in fair agreement with the published Eu^{III} crystal structure.^{15d}

Comparison of the two computed forms, C5-BPP and BPPH, reveals that attachment of the C5 substituent leads to a reduction of the M–N distances especially at central (py) and to a lesser extent at lateral (bpz) position. These features have been already explored by previous theoretical works.^{16a–c} Indeed, it was observed for M(BTBP) (1:1) Eu^{III}/Am^{III} complexes that substitution of electron-donating groups to the BTBP molecule can enhance its coordination ability and thus the energetic stability of the formed Am^{III} and Eu^{III} complexes in the gas phase.^{16c} In our case, besides the fact that the U^{III} system still exhibits the shortest M–N distances, suggesting the more pronounced covalent character, the comparison between the two Eu^{III} and Am^{III} systems reveals significant differences in their metal–ligand (M–N) distances. Indeed, the M–N_{py} bond distance (2.781 vs 2.761 Å) undergoes less shortening compared to M–N_{bpz} (2.621 vs 2.578 Å) when passing from Eu^{III} to Am^{III}. Taking into account the difference of their ionic radii ($r_{\text{Am}} = 0.980$ Å; $r_{\text{Eu}} = 0.947$ Å),²⁸ the Am–N_{bpz} bond is about 0.08 Å shorter than the Eu–N_{bpz} bond in C5-BPP systems, on the basis of a purely ionic model. Under the same conditions, the difference between Am–N_{py} and Eu–N_{py} bonds is only 0.05 Å. These results may indicate higher covalence for the Am–N bonding compared to the Eu–N one (for isolated molecules). It can also be supposed from Table 4 that the BPP ligand mainly coordinates with metal ions via N_{bpz} lateral sites rather than to pyridine N_{py} central ones in minor actinides systems, because the M–N_{bpz} distances are shorter than the M–N_{py} ones. The electronic structure study which follows will shed light on these points.

Electronic Structures. In Table 5 are given the MPA and NPA results, i.e., atomic net charges, orbital (d/f) population, metal spin population, as well as the overlap populations of the M–N_{bpz} and M–N_{py} of the complexes under consideration.

Considering the BPP complexes, the same trends as for the monoazine systems (Table 2) are observed. Indeed, in the same way as MPA, it can be seen that, in all cases, NPA leads to M–N bonds exhibiting more important overlap populations for the An^{III} than for the Ln^{III} complexes. However, the metal–nitrogen overlap populations are smaller than in the case of the M(TMScP)₃(Me₂pz) species studied previously, due to the higher number of nitrogen atoms linked to the metal.

Table 5. ZORA/BP86 MPA and NPA Results for M(C5-BPP)(NO₃)₃ (M³⁺ = Ce, Nd, U, Eu, Am, and Cm) Complexes

M ^{III} spin multiplicity	metal spin population ρ_M	net charges			orbital population d/f	overlap population	
		M ^{II}	N _{py}	$\langle N_{\text{bpz}} \rangle$		M–N _{py}	M–N _{bpz} ^a
Ce(^f) doublet MPA	0.93	1.70	–0.41	–0.33	0.99/1.24	0.016	0.032–0.035
	NPA	0.90	2.40	–0.47	–0.36	0.28/1.11	0.133
Nd(^f) quartet MPA	3.11	1.67	–0.39	–0.33	0.93/3.33	0.005	0.019–0.024
	NPA	3.07	2.33	–0.44	–0.35	0.24/3.23	0.097
U(^f) quartet MPA	2.53	1.73	–0.47	–0.34	0.91/3.08	0.094	0.072–0.081
	NPA	2.47	2.13	–0.48	–0.34	0.29/3.10	0.291
Eu(^f) heptuplet MPA	6.32	1.57	–0.39	–0.34	0.78/6.49	0.009	0.010–0.013
	NPA	6.35	2.20	–0.44	–0.34	0.21/6.40	0.083
Am(^f) heptuplet MPA	6.13	1.55	–0.40	–0.31	0.90/6.26	0.021	0.036–0.042
	NPA	6.02	2.27	–0.45	–0.34	0.22/6.30	0.132
Cm(^f) octuplet MPA	6.94	1.61	–0.39	–0.31	0.92/7.25	0.010	0.029–0.040
	NPA	6.85	2.40	–0.45	–0.35	0.23/7.14	0.117

^aAverage values.

The Am^{III} complex is also characterized by a greater M–N(BPP) overlap population than its Eu congener, 0.036–0.042 vs 0.010–0.013, and 0.021 vs 0.009, respectively, for bipyrazolate (bpz) and pyridine (py) M–N bonding. Interestingly the M–N covalent bonding is stronger with the bpz nitrogen atoms than with the py nitrogen, which agrees well with Eu^{III}/Am^{III} structural features (Table 4). MO analysis (see Supporting Information SI-2) reveals that, contrary to the U^{III} complex, no back-donation is observed for Cm^{III} and Eu^{III} complexes, and only a slight one for Am^{III}. Thus, ligand-to-metal donation is mainly responsible for the obtained M–N overlap populations.

The NM and Mayer analyses (Table 6) confirm this trend leading to lower metal–nitrogen bond orders than those

Table 6. ZORA/BP86 Nalewajski–Mrozek (NM) and Mayer Bond Orders Analysis for M(C5-BPP)(NO₃)₃ (M³⁺ = Ce, Nd, U, Eu, Am, and Cm) Complexes

M ^{III} bond order	M–N _{py}		M–N _{bpz}	
	Mayer	NM	Mayer	NM
Ce	0.185	0.367	0.236	0.470
Nd	0.133	0.213	0.185	0.273
U	0.430	0.655	0.362	0.630
Eu	0.128	0.131	0.158	0.170
Am	0.191	0.194	0.234	0.227
Cm	0.150	0.284	0.215	0.398

obtained for M(TMScP)₃(Me₂pz). Otherwise, in the minor actinide cases, the bond order analysis confirms the stronger M–N_{bpz} coordination than M–N_{py} ones, as previously highlighted by MPA and NPA analysis (Table 5). Moreover, the Am–N bonding appears to be stronger than its Eu–N congener, in agreement with the greater thermodynamic stability of the former.

The computed MO diagram for the M(C5-BPP)(NO₃)₃ (M = Ce³⁺, Nd³⁺, and U³⁺) complexes, at the ZORA/BP86 level (see Supporting Information SI-1), reveals a SOMO–2 which is stabilized by significant U^{III}–N_{py} back-donation effects corresponding to U(5f) → π* MO(BPP). This SOMO–2, with its percentage composition % (d/f/M/BPP), is depicted in Figure 6.

To further assess the extent of covalence in f-complexes, we applied to the current target systems the quantum theory of atoms-in-molecules (QTAIM).^{24d,25} As aforementioned (see Computational Details), this topological method developed by

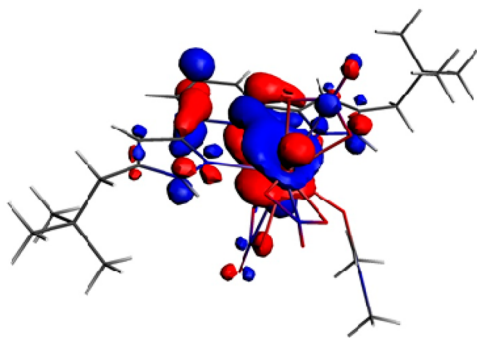


Figure 6. ZORA/BP86 U(C5-BPP)(NO₃)₃ SOMO–2; (d/f/M/C5-BPP) percentage composition (0/63.5/63.5/36.2). Used cutoff, 0.04 e/Bohr³.

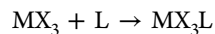
Bader^{24d} allows researchers to probe the covalence in an f-element–ligand bond in good agreement with experienced trends,²⁵ especially in the case of lanthanides(III)/actinides(III) differentiation.^{25b,d,e}

In Table 7 we report electron (ρ_c) and energy densities (H_c) data at the metal–nitrogen bond critical points for M(C5-BPP)(NO₃)₃ complexes.

BP86/QTAIM data show that metal–nitrogen electron densities ρ_c are low, ranging from 0.013 to 0.027 for central M–N_{py} bonds and from 0.018 to 0.041 e/Bohr³ for lateral M–N_{bpz} coordination. Although the electron ρ_c density values increase using B3LYP calculations, as noted by previous works on f-complexes,²⁵ they suggest low metal–ligand covalence. This is confirmed by the energy density H_c data which are negative and small, ranging from –0.011 to –0.032 au and from –0.019 to –0.043 au at the BP86 and B3LYP levels of calculations, respectively. These AIM results, which are consistent with previous works,^{25a,d} are indicative of dominant ionic metal–ligand bonding; however, it is worth noting, in the case of the Eu/Am pair, the significantly greater values obtained for the actinide complex compared to its lanthanide analogue. This is in line with the NPA analysis.

Metal–Ligand Bonding Energy Analysis. As indicated by the electronic structure analyses, the variations of structural parameters of the considered complexes could be explained by the donation and back-donation abilities of the RCp, azine, and polyazine BPP ligands and the occurrence of a higher covalent character of the bonding. However, even though structural parameters and electronic factors can account for the latter effects,^{27b} they cannot usually permit us to differentiate actinide(III) and lanthanide(III) systems in terms of their relative stabilities.

In this regard, we investigated the series of MX₃L (L = azine and polyazine BPP) complexes, across the same series, considering the bonding energies between the two MX₃ and L as neutral fragments. We report in Tables 7 and 8 for M(TMScP)₃(Me₂pz) and M(NO₃)₃(BPPR) complexes, respectively, the energetic decomposition analysis of the total bonding energy (TBE_{frag}) as the sum of steric E_{st} and orbital E_{orb} terms (see Computational Details), according to the formal complexation reaction scheme:



The two MX₃ and L fragments keep the geometries they have in the whole complex and are not geometrically reoptimized. First, it is worth remembering that the orbital E_{orb} part includes both a polarization term due to the reorganization of the metal and ligand electronic densities with complexation and some possible covalence if their orbitals overlap.^{13a} Unfortunately, these two terms cannot be evaluated separately. Moreover, it is worth noting that the basis set superposition error (BSSE) that we estimated using the counterpoise recipe was found in the range 0.05–0.09 eV, rather small in comparison to the computed TBE_{frag} values. Finally, it must be pointed out that the computations have been carried out at the unrestricted level of theory. We computed also the zero point vibration energy (ZPVE) for all complexes at the ZORA/BP86 level (given in Supporting Information SI-3) and found no difference between the values of the Ln and An species.

M–Me₂pz Energy Bonding. In the case of the M–(TMScP)₃(Me₂pz) complexes, as aforementioned, the Ce^{III} complex has been found to be experimentally less stable than its U^{III} counterpart.¹⁴ According to the enthalpy of (RCp)₃ML

Table 7. ZORA/BP86 and B3LYP QTAIM Analysis of Electron ρ_c (e/Bohr³) and Energy Densities H_c (au) at Metal–Nitrogen Bond Critical Point for $M(\text{C5-BPP})(\text{NO}_3)_3$ ($M^{3+} = \text{Ce, Nd, U, Eu, Am, and Cm}$) Complexes

ρ_c/H_c	Ce(^f)	Nd(^f)	U(^f)	Eu(^f)	Am(^f)	Cm(^f)
M–N _{py} BP86	0.027/–0.020	0.019/–0.021	0.026/–0.016	0.013/–0.011	0.017/–0.014	0.015/–0.013
M–N _{py} B3LYP	0.026/–0.021	nc	0.037/–0.030	0.023/–0.019	0.031/–0.026	0.028/–0.024
M–N _{bpz} ^a BP86	0.041/–0.032	0.027/–0.032	0.039/–0.023	0.018/–0.016	0.024/–0.023	0.023/–0.021
M–N _{bpz} ^a B3LYP	0.040/–0.033	nc	0.050/–0.043	0.036/–0.031	0.045/–0.040	0.043/–0.038

^aAverage values; nc, SCF did not converge.**Table 8.** ZORA/BP86-B3LYP Fragment Bonding Energies (eV) and BP86/BSSE Results of $(\text{TMSCp})_3\text{M}(\text{Me}_2\text{pz})$ ($M^{3+} = \text{Ce, Nd, Eu, U, Am, and Cm}$) Complexes

M ^{III} BP86/B3LYP	M–N (Å) ^a	E_{ST}	E_{orb}	TBE _{frag}	BP86-BSSE eV (kcal/mol)
Ce	2.679	0.097/0.084	–0.847/–0.924	–0.750/–0.840	–0.045 (–1.05)
Nd	2.608	–0.001/–0.002	–0.549/–1.040	–0.550/–1.042	–0.048 (–1.13)
U	2.549	0.458/0.537	–1.744/–2.305	–1.287/–1.768	–0.061 (–1.42)
Eu	2.614	–0.012/–0.096	–1.003/–1.525	–1.015/–1.621	0.049 (–1.15)
Am	2.562	0.276/0.253	–1.342/–2.202	–1.066/–1.949	–0.052 (–1.25)
Cm	2.539	0.065/0.043	–1.239/–1.926	–1.174/–1.883	0.056 (–1.08)

^aMetal–nitrogen distance.**Table 9.** ZORA/BP86-B3LYP Fragment Bonding Energies (eV) of $\text{M}(\text{NO}_3)_3(\text{C5-BPP})$ ($M^{3+} = \text{Ce, Nd, U, Eu, Am, Cm}$) Complexes

M ^{III} BP86/B3LYP	E_{ST}	E_{orb}	TBE _{frag}	BP86-BSSE eV (kcal/mol)
Ce	–0.102/–0.437	–3.080/–2.642	–3.182/–3.079	–0.090 (–2.07)
Nd	–0.361/–0.755	–3.111/–2.839	–3.472/–3.594	–0.091 (–2.09)
U	0.360/0.350	–4.805/–4.894	–4.445/–4.544	–0.098 (–2.28)
Eu	–0.771/–0.797	–2.869/–3.482	–3.640/–4.279	–0.087 (–2.01)
Am	–0.321/–0.587	–3.377/–4.273	–3.698/–4.860	–0.109 (–2.51)
Cm	–0.041/–0.260	–3.211/–3.565	–3.253/–3.825	–0.095 (–2.21)

formation, the same conclusions were drawn for the observed greater exothermicity of the U^{III} complexes than their Ce^{III} counterparts.

As shown in Table 8, for $\text{M}(\text{TMSCp})_3(\text{Me}_2\text{pz})$ ($\text{Ce}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{U}^{3+}$) complexes, the selective complexation of U^{III} relatively to Ce^{III} by the Me₂pz ligand is predicted correctly, considering their total TBE_{frag} by both ZORA/BP86 (–1.287 vs –0.750 eV) and B3LYP (–1.042 vs –0.840 eV) computations. In fact, although the destabilizing steric effect (E_{ST}) is more important in uranium complexes relative to their cerium analogues, due to the shorter uranium–azine bond distances, it is significantly surpassed by the stabilizing effect of the orbital term E_{orb} contribution which appears to be a determining factor in this case. This issue has been largely discussed by Adamo and co-workers.^{13a–c} For these systems, the bonding energy stabilization follows the electronic donation and back-donation effects within metal–ligand bonding.

As stated by previous works,^{13a–c} it is worth noting that the high metallic charge induces a significant polarization of the ligands that contributes to the computed E_{orb} orbital energies. As M–N distances are similar for the U, Am, and Cm complexes, the polarization effects involved in E_{orb} are roughly the same and that the evolution of their orbital energies consequently follows that of orbital overlap. In the cases of their lanthanide counterparts (Ce, Nd, and Eu), M–N distances are longer, and the polarization effect should then be lower. In this manner, the Am^{III} E_{orb} is computed to be higher (in absolute value) than for its Eu^{III} congener (–1.34 vs –1.00 eV using BP86, and –2.202 vs. –1.525 eV with B3LYP). Thus, the Am species is found to be more stable due to a better

orbital mixing and, in particular, strong ligand-to-metal donation effects as sustained by NPA electronic analysis (Table 5).

M–(C5-BPP) Energy Bonding. To validate our assumption of the reliability of the TBE_{frag} and/or E_{orb} as a criterion to compare the stability of the complexes, we consider now the $\text{M}(\text{NO}_3)_3(\text{C5-BPP})$ ($M^{3+} = \text{Ce, Nd, U, Eu, Am, Cm}$) species; the computed values are reported in Table 9.

According to our calculations, the computed U^{III} complexes systematically exhibit higher (in absolute value) total bonding energies (TBE_{frag}) than their Ce^{III} analogues, with a significantly higher orbital term E_{orb} in correlation with its more pronounced covalent character. Other differences with Ln^{III} systems are mainly due to the stronger steric terms in U^{III} complex which originate from shorter metal–ligand bond distances.

More notably, for the actual Eu^{III}/Am^{III} pair system, Am–L is computationally predicted to be slightly more stable than its Eu^{III} congener as the TBE_{frag} is computed slightly higher using BP86 (–3.70 vs –3.64 eV), and confirmed by B3LYP computations (–4.86 vs –4.28 eV) in agreement with the experimental findings.^{15d} The stronger selectivity of the N-donor C5-BPP complexing ligand toward Am^{III} over Eu^{III} is well reproduced.^{15d}

Figure 7a compares the total TBE of the different species (Table 9). As expected the TBEs in the case of the polyazine ligand are much higher than for the monoazine one, in relation with the higher number of metal–nitrogen bonds in the former ligand. This is in line with the higher selectivity for Ln^{III}/An^{III} differentiation which is observed for polyazine ligands.

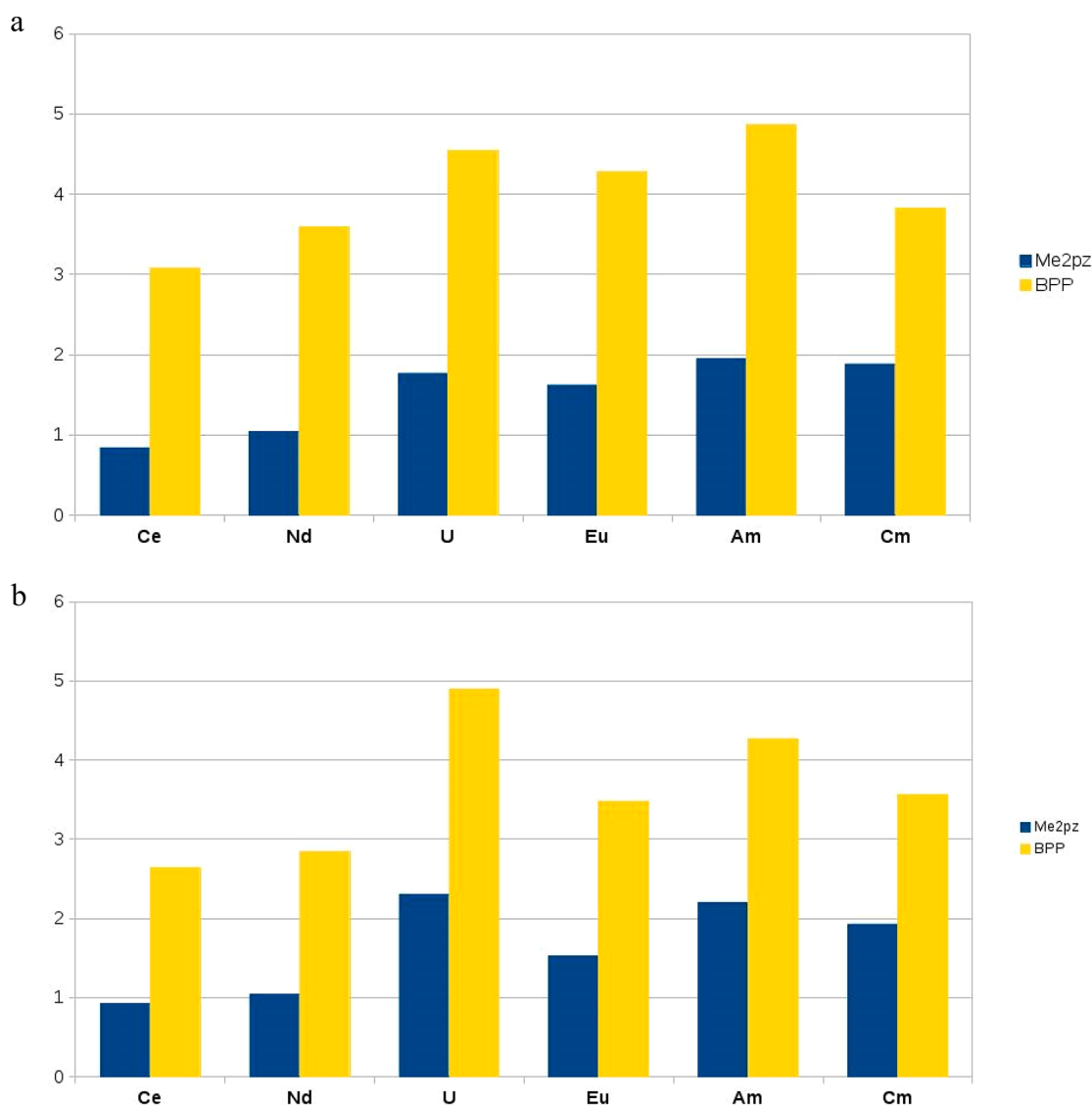


Figure 7. Total binding energy TBE_{frag} (eV) variation of the $M(TMScp)_3(Me_2pz)$ and $M(NO_3)_3(C5-BPP)$ ($M^{3+} = Ce, Nd, U, Eu, Am,$ and Cm) complexes computed at the ZORA/B3LYP level. (b) Orbital energy E_{orb} (eV) variation of the $M(TMScp)_3(Me_2pz)$ and $M(NO_3)_3(C5-BPP)$ ($M^{3+} = Ce, Nd, U, Eu, Am,$ and Cm) complexes computed at the ZORA/B3LYP level.

The results of Table 9 also reveal the significant role of the orbital term in stabilizing the An^{III} complex compared to Ln^{III} one. The E_{orb} strengthening for the Am species compared to the Eu(III) one (-4.27 vs. -3.48 eV B3LYP) confirms the previous assumption of stronger orbital mixing effects in the Am system, in agreement with a previous computational study,^{13a} revealing a more covalent Cm system compared to the Gd one.

Thus, we find it interesting to compare the variation of this orbital term between the two classes of systems $M(TMScp)_3(Me_2pz)$ and $M(NO_3)_3(C5-BPP)$. These trends are depicted in Figure 7b. As shown in this figure, this orbital term either for C5-BPP and Me_2pz ligands reaches its maximum for U^{III} systems. It is noteworthy that, for all complexes, the orbital term for polyazine BPP ligand is roughly twice its value for the monoazine Me_2pz , indicating that it increases with the number of M–N bonds. It is also likely to indicate a higher selectivity of the polyazine ligands toward Ln^{III}/An^{III} differentiation.

Interestingly, the comparison between Eu^{III} and Am^{III} shows a significantly greater orbital term for the latter which correlates well with the observed higher thermodynamic stability of minor actinides (Am^{III}, Cm^{III}) compared to Ln^{III} . This orbital term could also be a useful parameter to estimate the selectivity of different polyazine ligands. We plan to check this criterion considering other ligands of this kind.

CONCLUSIONS

Lanthanide and actinide MX_3L complexes ($M^{3+} = Ce, Nd, Eu, U, Am$; $X = RCp^-$ and NO_3^- ; $L = N$ -donor ligand) related to Ln^{III}/An^{III} differentiation have been studied using scalar relativistic DFT computations. In the case of the Me_2pz monoazine ligand, our results bring to light the subtle balance between steric and covalent effects, combined with RCp/Me_2pz electron donor and acceptor abilities that, despite the important ionic character of M–L bonding, play a significant role in the Ln^{III}/An^{III} differentiation. We found also that Mayer, NPA, or Nalewajski–Mrozek bond indices correlate fairly well with the stretching frequencies of the M–N bonds which are indicators

of bond strengths. In the same way, complexes involving the polyazine ligand BPPR (R = H and neopentyl group C5) were studied; the comparison between CSBPP and BPPH reveals that the C5 substituting group reinforces the M–BPP bonding in agreement with experimental trends. Consideration of the total bonding energy TBE_{frag} between the metallic fragment and the azine ligand, computed at the unrestricted DFT level, using either the BP86 or the B3LYP functional, permits us to reproduce correctly the relative stability of $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Am}^{\text{III}}$ complexes and the observed greater affinity of BPP for minor An^{III} over Eu^{III} ions. Moreover, the orbital part E_{orb} of TBE_{frag} also correlates well with the relative selectivity of azine ligands toward $\text{Ln}^{\text{III}}/\text{An}^{\text{III}}$ separation, and with the better selectivity of the polyazine relative to the monoazine ligand. These results show a way for future predictive design of highly selective ligands.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

Optimized coordinates, MO diagrams. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*E-mail: lotfi.belkhir@umc.edu.dz.

*E-mail: abdou.boucekkine@univ-rennes1.fr.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

We thank the French and Algerian governments for a research grant DPGRF/CNRS Project (2012–2014). The National Algerian Scientific Research Administration, NASR-ATRST (PNR Grant 8/u250/4169), is gratefully acknowledged for financial support. The authors are grateful to GENCI-IDRIS and GENCI-CINES for an allocation of computing time (Grant 2012-080649). The COST CM-1006 action is also acknowledged.

■ REFERENCES

- (1) (a) Nash, K. L. In *Handbook on the Chemistry and Physics of Rare Earths*; Gschneidner, K. A., Jr., Eyring, L., Choppin, G. R., Lander, G. H., Eds.; Elsevier Science: Amsterdam, The Netherlands, 1994; Vol. 18, Chapter 121. (b) *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, 3rd ed.; Morss, L. R., Edelstein, N. M.; Fuger, F., Eds.; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 2006.
- (2) Ephritikhine, M. *Dalton Trans.* **2006**, 2501.
- (3) (a) Berthet, J. C.; Nierlich, M.; Ephritikhine, M. *Polyhedron* **2003**, *22*, 3475. (b) Mehdoui, T.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1996. (c) Weighl, M.; Denecke, M.; Panak, P. J.; Geist, A.; Gompper, K. *Dalton Trans.* **2005**, 1281. (d) Roger, M.; Barros, N.; Arliguie, T.; Thuéry, P.; Maron, L.; Ephritikhine, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8790. (e) Miguiriditchian, M.; Guillaneux, D.; François, N.; Airvault, S.; Ducros, S.; Thauvin, D. *Nucl. Sci. Eng.* **2006**, *153*, 223.
- (4) Rizkalla, E. N.; Choppin, G. R. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*; Gschneidner, K. A., Eyring, L., Jr., Choppin, G. R., Lander, G. H., Eds. Elsevier Science: New York, 1994; Vol. 18, p 529.
- (5) Pearson, R. G. *Chemical Hardness*; Wiley-VCH: New York, 1997.
- (6) Kolarik, Z. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 4208.
- (7) Mehdoui, T.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Chem. Commun.* **2005**, 2860.

(8) Berthet, J. C.; Nierlich, M.; Miquel, Y.; Madic, C.; Ephritikhine, M. *Dalton Trans.* **2005**, 369.

(9) Mehdoui, T.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Dalton Trans.* **2005**, 1263.

(10) Mehdoui, T.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Salmon, L.; Rivière, E.; Ephritikhine, M. *Chem.—Eur. J.* **2005**, *11*, 6994.

(11) (a) Miguiriditchian, M.; Guillaneux, D.; Guillaumont, D.; Moisy, P.; Madic, C.; Jensen, M. P.; Nash, K. L. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1404. (b) Vetere, V.; Maldivi, P.; Adamo, C. *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 850.

(12) (a) Kolarik, Z.; Müllich, U.; Gassner, F. *Ion Exch. Solvent Extr.* **1999**, *17*, 23. (b) Kolarik, Z.; Müllich, U.; Gassner, F. *Ion Exch. Solvent Extr.* **1999**, *17*, 1155. (c) Hudson, M. J.; Drew, M. G. B.; Foreman, M. S. St. J.; Hill, C.; Huet, N.; Madic, C.; Youngs, T. G. A. *Dalton Trans.* **2003**, 1675. (d) Berthet, J. C.; Rivière, C.; Miquel, Y.; Nierlich, M.; Madic, C.; Ephritikhine, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1439. (e) Berthet, J.-C.; Miquel, Y.; Iveson, P. B.; Nierlich, M.; Thuéry, P.; Madic, C.; Ephritikhine, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3265. (f) Mazzanti, M.; Wietzke, R.; Pécaut, J.; Latour, J.-M.; Maldivi, P.; Remy, M. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2389. (g) Chan, G. Y. S.; Drew, M. G. B.; Hudson, M. J.; Isaacs, N. S.; Byers, P. *Polyhedron* **1996**, *15*, 3385. (h) Cordier, P. Y.; Hill, C.; Baron, P.; Madic, C.; Hudson, M. J.; Liljenzin, J. O. *J. Alloys Compd.* **1998**, *271*, 738.

(13) (a) Petit, L.; Adamo, C.; Maldivi, P. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8517. (b) Maldivi, P.; Petit, L.; Adamo, C.; Vetere, V. C. R. *Chimie* **2007**, *10*, 888. (c) Petit, L.; Daul, C.; Adamo, C.; Maldivi, P. *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1738. (d) Petit, L. D. Sc. Thesis, Grenoble, 2007.

(14) Mehdoui, T.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Dalton Trans.* **2004**, 579.

(15) (a) Dam, H. H.; Reinhoudt, D. N.; Verboom, W. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 367. (b) Denecke, M. A.; Rossberg, A.; Panak, P. J.; Weigl, M.; Schimmelpfennig, B.; Geist, A. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8418. (c) Lewis, F. W.; Harwood, L. M.; Hudson, M. J.; Drew, M. G. B.; Modolo, G.; Sypula, M.; Desreux, J. F.; Bouslimani, N.; Vidick, G. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 5172. (d) Bremer, A.; Ruff, C. M.; Girnt, D.; Müllich, U.; Rothe, J.; Roesky, P. W.; Panak, P. J.; Karpov, A.; Müller, T. J. J.; Denecke, M. A.; Geist, A. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5199. (e) Steppert, M.; Císařová, I.; Fanghäne, T.; Geist, A.; Lindqvist-Reis, P.; Panak, P. J.; Štěpnička, P.; Trumm, S.; Walther, C. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 591. (f) Trumm, S.; Lieser, G.; Foreman, M. R. S. J.; Panak, P. J.; Geist, A.; Fanghäne, T. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 923. (g) Lewis, F. W.; Harwood, L. M.; Hudson, M. J.; Drew, M. G. B.; Desreux, J. F.; Vidick, G.; Bouslimani, N.; Modolo, G.; Wilden, A.; Sypula, M.; Vuand, T.-H.; Simonin, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13093.

(16) (a) Lan, J.-H.; Shi, W.-Q.; Yuan, L.-Y.; Zhao, Y.-L.; Li, J.; Chai, Z.-F. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9230. (b) Lan, J.-H.; Shi, W.-Q.; Yuan, L.-Y.; Li, J.; Zhao, Y.-L.; Chai, Z.-F. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 1406. (c) Lan, J.-H.; Shi, W.-Q.; Yuan, L.-Y.; Feng, Y.-X.; Zhao, Y.-L.; Chai, Z.-F. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 504. (d) Lewis, F. W.; Harwood, L. M.; Hudson, M. J.; Drew, M. G. B.; Hubscher-Bruder, V.; Videva, V.; Arnaud-Neu, F.; Stamberg, K.; Vyas, S. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 4993. (e) Benay, G.; Schurhammer, R.; Wipff, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 11089. (f) Benay, G.; Schurhammer, R.; Wipff, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 2922.

(17) (a) Keith, J. M.; Batista, E. R. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 13. (b) Minasian, S. G.; Krinsky, J. L.; Arnold, J. *Chem.—Eur. J.* **2011**, *17*, 12234. (c) Hubscher-Bruder, V.; Haddaoui, J.; Bouhroum, S.; Arnaud-Neu, F. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1363. (d) Hudson, M. J.; Harwood, L. M.; Laventine, D. M.; Lewis, F. W. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3414. (e) Panak, P. J.; Geist, A. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 1199. (f) Gorden, A. E. V.; DeVore, M. A.; Maynard, B. A. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3445. (g) Whittaker, D. M.; Griffiths, T. L.; Helliwell, M.; Swinburne, A. N.; Natrajan, L. S.; Lewis, F. W.; Harwood, L. M.; Parry, S. A.; Sharrad, C. A. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3429. (h) de Sahr, C.; Watson, L. A.; Nadas, J.; Hay, B. P. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 10632.

(18) te Velde, G.; Bickelhaupt, F. M.; van Gisbergen, S. J. A.; Fonseca Guerra, C.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931 and references therein.

(19) Fonseca Guerra, C.; Snijders, J. G.; te Velde, G.; Baerends, E. J. *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 391.

(20) *ADF2012.01*; SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit: Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>.

(21) (a) Vosko, S. D.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Chem.* **1990**, *58*, 1200. (b) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098. (c) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 7406. (d) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648. (e) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.

(22) (a) Roger, M.; Belkhiri, L.; Thuéry, P.; Arliguie, T.; Fourmigué, M.; Boucekkine, A.; Ephritikhine, M. *Organometallics* **2005**, *24*, 4940. (b) Roger, M.; Belkhiri, L.; Arliguie, T.; Thuéry, P.; Boucekkine, A.; Ephritikhine, M. *Organometallics* **2008**, *27*, 33. (c) Roger, M.; Belkhiri, L.; Thuéry, P.; Bouaoud, S. E.; Boucekkine, A.; Ephritikhine, M. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 221. (d) Meskaldji, S.; Belkhiri, L.; Arliguie, T.; Fourmigué, M.; Ephritikhine, M.; Boucekkine, A. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3192.

(23) (a) Shamov, G. A.; Schreckenbach, G. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 10961. (b) Schelter, E. J.; Yang, P.; Scott, B. L.; Thompson, J. D.; Martin, R. L.; Hay, P. J.; Morris, D. E.; Kiplinger, J. L. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7477. (c) Gaunt, A. J.; Reilly, S. D.; Enriquez, A. E.; Scott, B. L.; Ibers, J. A.; Sekar, P.; Ingram, K. I. M.; Kaltsoyannis, N.; Neu, M. P. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 29. (d) Graves, C. R.; Yang, P.; Kozimor, S. A.; Vaughn, A. E.; Clark, D. L.; Conradson, E. S. D.; Schelter, E. J.; Scott, B. L.; Thompson, J. D.; Hay, P. J.; Morris, D. E.; Kiplinger, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5272. (e) Gaunt, A. J.; Reilly, S. D.; Enriquez, A. E.; Scott, B. J.; Ibers, J. A.; Sekar, P.; Ingram, K. I. M.; Kaltsoyannis, N.; Neu, M. P. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 29.

(24) (a) Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735. (b) Foster, J. P.; Weinhold, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211. (c) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899. (d) Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; OUP: Oxford, 1990. (e) Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833. (f) Petit, L.; Joubert, L.; Maldivi, P.; Adamo, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2190.

(25) (a) Mountain, A. R. E.; Kaltsoyannis, N. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 13477. (b) Jones, M. B.; Gaunt, A. J.; Gordon, J. C.; Kaltsoyannis, N.; Neu, M. P.; Scott, B. L. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1189. (c) Schnaars, D. D.; Gaunt, A. J.; Hayton, T. W.; Jones, M. B.; Kirker, I.; Kaltsoyannis, N.; May, I.; Reilly, S. D.; Scott, B. L.; Wu, G. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8557. (d) Arnold, P. L.; Turner, Z. R.; Kaltsoyannis, N.; Pelekanaki, P.; Bellabarba, R. M.; Tooze, R. P. *Chem.—Eur. J.* **2010**, *16*, 9623. (e) Vlasisavljevich, B.; Miró, P.; Cramer, C. J.; Gagliardi, L.; Infante, I.; Liddle, S. T. *Chem.—Eur. J.* **2011**, *17*, 8424.

(26) (a) Morokuma, K. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 1236. (b) Kitaura, K.; Morokuma, K. *Int. J. Quantum Chem.* **1976**, *10*, 325. (c) Ziegler, T.; Rauk, A. *Theor. Chim. Acta* **1977**, *46*, 1. (d) Mayer, I. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *7*, 270. (e) Haller, L. J. L.; Kaltsoyannis, N.; Sarsfield, M. J.; May, I.; Cornet, S. M.; Redmond, M. P.; Helliwell, M. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4868. (f) Nalewajski, R. F.; Mrozek, J. *Int. J. Quantum Chem.* **1994**, *51*, 187. (g) Nalewajski, R. F.; Mrozek, J.; Michalak, A. *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, *6*, 589. (h) Michalak, A.; De Kock, R. L.; Ziegler, T. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 7256. (i) Curley, J. J.; Piro, N. A.; Cummins, C. C. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9599. (j) Patel, D.; Moro, F.; McMaster, J.; Lewis, W.; Blake, A. J.; Liddle, S. T. *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10572. (k) David, P.; Mills, D. P.; Moro, F.; McMaster, J.; van Slageren, J.; Lewis, W.; Blake, A. J.; Liddle, S. T. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 454. (l) Fox, A. R.; Cummins, C. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5716.

(27) (a) Kaltsoyannis, N. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3407. (b) Neidig, M. L.; Clark, D. L.; Martin, R. L. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 394.

(28) Shannon, R. D. *Acta Crystallogr., Sect. A* **1976**, *32*, 751.

Résumé :

Le travail présenté dans cette thèse, concerne l'étude théorique, moyennant la méthode DFT/ZORA relativiste, des propriétés physicochimiques d'une famille de complexes d'éléments lanthanides et actinides. Nous nous sommes intéressés en particulier, à la différenciation Ln(III)/An(III) et à l'étude des propriétés redox de l'uranium.

Dans le cadre de la différenciation Ln(III)/An(III), nous avons étudié des complexes de formule MX_3L où X est soit un groupement cyclopentadiényle (TMSCp), soit nitrate NO_3^- et L est le co-ligand = Me_2pz et bipyrazolates BPPR. L'étude DFT a porté sur la série des ions f ($M^{+3} = Ce, Nd, Eu, U, Am, Cm$). L'effet de la nature du substituant R sur la complexation sélective des ions Ln(III) et An(III) par le bipyrazolate BPPR a notamment été étudié en considérant les énergies de fragmentation $M(NO_3)_3 + (C_5BPPR)$. Deux fonctionnelles de type GGA (BP86) et hybride (B3LYP) sont testées pour la prédiction de l'énergie de complexation en comparaison avec les données thermodynamiques.

L'étude des propriétés redox de complexes d'uranium a été entreprise sur deux séries de complexes biscyclopentadiényles d'uranium. Il s'agit de complexes $Cp^*_2U[N=C(CH_3)(R)]_2$ à ligand kétimide π donneur et ceux de forme $Cp^*_2UL_1L_2$ à ligands σ donneurs, qui n'ont fait l'objet, à notre connaissance, d'aucune étude théorique à ce jour. Nous avons mis en œuvre des calculs DFT/ZORA/BP86 prenant en compte le couplage spin-orbite et en utilisant le modèle de solvation COSMO pour étudier leurs propriétés redox.

Mot clé : Complexes f, différenciation Ln^{III}/An^{III} , propriétés redox, rôle des orbitales 5f, COSMO, spin orbite.

Abstract :

The work presented in this thesis concerns the theoretical study, by means of the relativistic DFT/ZORA method, of electronic and physicochemical properties of lanthanides and actinides complexes. We are interested in particular in differentiation $\text{Ln}^{\text{III}}/\text{An}^{\text{III}}$ and the study of the redox properties of uranium.

As part of the differentiation $\text{Ln}^{\text{III}}/\text{An}^{\text{III}}$, we studied MX_3L complex formula where X is either a cyclopentadienyl group (TMSCp) or NO_3^- nitrate and L is the co-ligand = Me_2Pz and bipyrazolates BPPR. The DFT study focused on the series of ions f ($M^{+3} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{U}, \text{Am}, \text{Cm}$). The effect of the nature of the substituent R on the selective complexation of Ln (III) ion and An (III) by the bipyrazolate BPPR was particularly studied by considering fragmentation energies $M(\text{NO}_3)_3 + (\text{C}_5\text{BPPR})$. Two functional type GGA (BP86) and hybrid (B3LYP) are tested for the prediction of the energy of complexation compared with thermodynamic data.

the study of the redox properties of complex uranium was undertaken on two series of complexes of uranium biscyclopentadienyls. These complex $\text{Cp}^*_2\text{U} [-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{R})]_2$ are ligand ketimide π donor and those of $\text{Cp}^*_2\text{UL}_1\text{L}_2$ to form σ ligands donors, which have been, to our knowledge, no theoretically studied to date. DFT/ZORA/BP86 calculations taking into account the spin-orbit coupling effect and the COSMO solvation model to study their redox properties.

Keyword: f-complexes, $\text{Ln}^{\text{III}}/\text{An}^{\text{III}}$ differentiation, DFT / ZORA, redox properties, 5f orbitals' rule, COSMO, spin orbit.

ملخص :

العمل المقدم في هذه الأطروحة يتعلق بالدراسة النظرية باستعمال نظرية الكثافة الوظيفية DFT/ZORA النسبية ،للخصائص الفيزيوكيميائية لمركبات من عائلة العناصر اللانثانيدات والاكتيينيدات .حيث كان إهتمامنا خاصا بالفصل بين عناصر Ln(III)/An(III) و دراسة الخواص الارجاعية للاورانيوم.

في إطار الفصل بين Ln(III)/Ac(III) , قمنا بدراسة مركبات من الصيغة MX_3L بحيث X يمثل مجموعة السيكلوبنتادينيل (TMSCP) او النترات- NO_3 و L يمثل مجموعة رابط Me_2Pz و بييرازولات BPPR . الدراسة بنظرية الكثافة الوظيفية تمت على سلسلة لايونات f . ($M^{+3} = Ce, Nd, Eu, U, Am, Cm$) . تأثير المستبدل R على طبيعة التركيب النوعية لايونات Ln(III) و An(III) مع البييرازولات BPPR . كذلك كانت هناك دراسة لطاقات الشذيات $M(NO_3)_3 + (C_5BPPR)$. باستعمال دالتين من نوع GGA (BP86) و هجينة (B3LYP) في التجريب لمعرفة طاقات التركيب و مقارنتها مع المعطيات الترموديناميكية.

دراسة الخواص الارجاعية لمركبات الاورانيوم تمت على سلسلتين من مركبات البيسيكلوبنتادينيل للاورانيوم. يتعلق بمركبات $Cp^*_2U[-N=C(CH_3)(R)]_2$ لمجموعة ربط للكيتيميدات ذات π رابط معطي و نوع اخر $Cp^*_2UL_1L_2$ ذات σ رابط معطي , والتي حسب علمنا لم يتم دراستها دراسة نظرية لحد الساعة . حيث قمنا بالحساب باستعمال نظرية الكثافة الوظيفية DFT/ZORA/BP86 مع الاخذ بعين الاعتبار عامل المزج السبين للمدار (spin-orbite) وكذلك استعمال شكل المذيب COSMO لدراسة خواصها الارجاعية.

كلمات مفتاحية : الفصل بين عناصر Ln(III)/An(III) , الخصائص الارجاعية ، نظرية الكثافة الوظيفية DFT/ZORA النسبية , دور اوربيطالات $5f$, الاعتبار عامل المزج السبين للمدار (spin-orbite) , COSMO .