

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

Mémoire présenté Pour l'obtention du Diplôme de
MAGISTER EN CHIMIE

Option : Chimie Théorique

Par:

TEYAR BILLEL

Intitulé :

Etude DFT des complexes d'actinides à valence métallique élevée.
Mode de liaisons métal-ligand et propriétés physico-chimiques.

Soutenu le.../...../.....devant la commission d'Examen :

Président : Mr. Bouaoud Salah-Eddine Prof Univ. Mentouri de Constantine

Examineurs : Mr. Zouchoune Bachir Prof C. U. Oum El Bouaghi

Mr. Benlechheb Tahar M.C Univ. Mentouri de Constantine

Rapporteur : Mr. Belkhiri Lotfi M.C Univ. Mentouri de Constantine

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de chimie moléculaire, du contrôle de l'environnement et des mesures physico-chimies (LACMOM) de l'Université Mentouri de Constantine sous la direction du Docteur Belkhiri Lotfi, Maître de Conférences.

Je voudrais en premier lieu, le remercier tout particulièrement pour avoir bien voulu diriger mes recherches de Magister. Je tiens à lui témoigner sincèrement toute ma gratitude pour son esprit critique et ses orientations qui m'ont permis d'aboutir dans mon travail de thèse. Je me dois également de le remercier pour sa patience et la gentillesse dont il a fait preuve à mon égard.

Je tiens à remercier également Monsieur Salah Eddine Bouaoud, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine, pour diverses raisons. Tout d'abord, pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse, mais également, pour sa bienveillance en tant que directeur du laboratoire LACMOM et d'avoir bien voulu m'accueillir dans cette structure.

J'adresse également mes vifs remerciements à Monsieur Zouchoune Bachir, professeur au centre universitaire d'Oum El Bouaghi pour avoir accepté de juger mon travail malgré ses multiples charges. Je tiens à le remercier pour les nombreuses discussions scientifiques que nous avons pu avoir ensemble.

Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur Tahar Benlechheb, Maître de Conférences à l'Université Mentouri de Constantine, pour avoir bien voulu accepter de juger ce travail de recherches. C'est un grand honneur que de pouvoir le compter parmi les membres de notre jury.

Je ne serais oublier les membres du groupe de Chimie Théorique Moléculaire du Laboratoire LACMOM et mes collègues de la post-graduation pour leur nombreux témoignage de sympathie et le soutien scientifique.

Je remercie Mr. Pierre Archirel, professeur à l'université Paris-sud, Abdou Boucekkine professeur, J-F Halet directeur de recherche CNRS et J-Y Saillard professeur à l'UMR 6226-CNRS de l'université de Rennes1 (France) pour les enseignements de post-graduation qu'ils m'ont prodigués et leurs précieux conseils et encouragements.

Enfin, je ne peux omettre dans mes remerciements tout le personnel administratif et technique du département de chimie, sans oublier personne pour toute leur gentillesse qu'ils ont témoignée à mon égard et leur collaboration.

Dédicace

A mes parents,

Mon frère et mes sœurs,

Mes cousins, cousines et mes amis,

Je dédis ce modeste travail.

SOMMAIRE

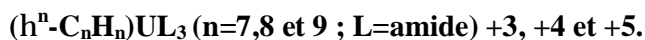
REMERCIEMENTS

DEDICACE

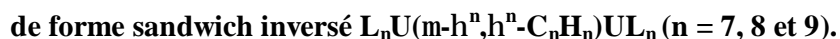
SOMMAIRE

ABREVIATIONS

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : THEORIE ET METHODOLOGIE	
1. La Méthode Hartree-Fock	4
1.1. Le principe variationnel :	4
1.2. Approximations de Hartree et déterminant de Slater	5
1.3. Les équations Hartree-Fock	6
1.4. Résolution : les équations de Roothan-Hall	7
1.5. Limites de l'approche Hartree-Fock : vers les méthodes post-HF	9
1.5.1. L'Interaction de configuration	9
1.5.2. Les méthodes multiconfigurationnelles	10
1.5.3. Les méthodes perturbatives	10
1.5.4. Coupled Cluster	11
2. La théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT	11
2.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	12
PREMIER THEOREME : <i>preuve d'existence</i>	12
SECOND THEOREME : <i>aplication du principe variationnel à la DFT</i>	13
2.2. L'approche Kohn-Sham	13
2.2.1. Principe	13
2.2.2. Les équations de Kohn-Sham	15
2.2.3. Signification physique des orbitales de Kohn-Sham	17
2.3. Les différentes classes de fonctionnelles	18
2.3.1. Les fonctionnelles LDA	18
2.3.2. Les fonctionnelles GGA	19
2.3.3. Les fonctionnels hybrides	20
2.4. La DFT et les états excités	20
3. Brefs rappels sur les calculs relativistes	21
4. Références	24

CHAPITRE II : Etude comparative des complexes mono-sandwich d'uranium*Composés précurseurs en chimie organométallique de coordination*

1.	Introduction	27
2.	Description des ligands C_nH_n de coordination	28
2.1.	Le système π	28
2.2.	Le ligand cyclohéptatriényle C_7H_7	29
2.3.	Le ligand cyclooctatétraényle C_8H_8	31
2.4.	Le ligand cyclononatétraényle C_9H_9	34
3.	Etude DFT des complexes mono-sandwich $(\eta^n-C_nH_n)UL_3$	37
	Analyse structurale	37
3.1.	Composés mono(cyclohéptatriényle) $[(\eta^7-C_7H_7)U(NH_2)_3]^q$	37
	Calcul de la géométrie de l'état fondamental	37
3.2.	Complexe mono(cyclooctatétraényle) $[(\eta^8-C_8H_8)U(NH_2)_3]^q$	39
	Calcul des géométries de l'état fondamental	39
3.3.	Complexe mono(cyclononatétraényle) $[(\eta^9-C_9H_9)U(NH_2)_3]^q$	40
	Calcul des géométries de l'état fondamental	40
4.	Analyse de la structure électronique	42
4.1.	Analyse de Mulliken	42
4.2.	Analyse orbitale	43
4.2.1.	Analyse comparative des complexes $[(NH_2)_3U^q(\eta^n-C_nH_n)]$	48
4.2.2.	Calcul de fragments	48
4.2.3.	Aspects énergétiques	50
5.	Conclusion	51
6.	Références	52

CHAPITRE III : Etude des complexes bi-nucléaires d'uranium +3, +4 et +5*Un mode de coordination d de type rétro-donation.*

1.	Introduction	53
2.	Description des géométries expérimentales	54

3.	Optimisation des géométries moléculaires des états multiplet	56
3.1.	Complexe $(\eta^7, \eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)[\text{U}(\text{NH}_2)_3]_2$	56
3.2.	Complexes $(\mu\text{-}\eta^8, \eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)[\text{U}(\text{NH}_2)_3]_2$ et $(\mu\text{-}\eta^9, \eta^9\text{-C}_9\text{H}_9)[\text{U}(\text{NH}_2)_3]_2$	57
4.	Comparatif des complexes $[(\text{NH}_2)_3\text{U}(\mu\text{-}\eta^n, \eta^n\text{-C}_n\text{H}_n)\text{U}(\text{NH}_2)_3]^{q-}$	60
5.	Analyse orbitalaire	61
6.	Analyse de Mulliken	65
7.	Calcul de fragments	66
8.	Conclusion	69
9.	Références	70

CHAPITRE IV : Etude des complexes biscyclopentadiényles d'uranium à ligands

fonctionnels $\text{Cp}_2\text{U}(\text{Eph})_2$ (E = N, S, Se et Te) et Poly(cyanide) Cp_2UCN_n

Un mode de coordination d de type rétro-donation.

1.	Introduction	71
2.	Description structures expérimentales	72
2.1.	Structure électronique des ligands fonctionnels σ ou π donneur	72
2.2.	Présentation des structure X-Ray des complexes $\text{Cp}_2\text{U}(\text{Eph})_2$	73
3.	Optimisation des géométries moléculaires des états multiplet	74
4.	Analyse de la structure électronique	78
4.1.	Analyse de Mulliken	78
4.2.	Analyse des OM	79
5.	Aspects énergétiques et stabilité relative	85
6.	Etude du complexe poly(cyanide) d'uranium $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{U}(\text{CN})_n]^{q-}$	87
6.1.	Structure X-Ray	87
6.2.	Calcul des géométries de l'entité $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{U}(\text{CN})_3$ en symétrie C_{2v}	89
6.3.	Comparaison de la forme coudée et linéaire de $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{U}(\text{CN})_3$ en symétrie C_{2v}	90
6.4.	Analyse orbitalaire	92
6.4.1.	Analyse de Mulliken	92
6.4.2.	Diagramme des OM	93
7.	Conclusion	96
8.	Références	97

CONCLUSION GENERALE

99

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

INTRODUCTION GENERALE

La recherche sur la chimie des éléments f, connaît ces deux dernières décennies un essor remarquable. L'utilisation de ligands cycliques conjugués de type C_nH_n ($n = 5-8$), a permis de stabiliser les états d'oxydation élevés des ions actinides An^{+q} ($q > 3$) et à la synthèse d'un grand nombre de structures dont certains, n'ont pas d'analogues avec des métaux de transition. La présence d'orbitales 5f sur le métal central et des effets relativistes sont certainement à l'origine de l'existence de ces structures particulières.

Dans le cas des complexes des actinides 5f, le premier complexe sandwich connu est l'uranocène $(\eta^8-C_8H_8)_2U$ et fut obtenu en 1968 par Streitweizer et Müller-Westerhoff. Ces nouveaux composés d'actinocènes, sont toutefois très stables en milieu aqueux et peu réactifs. Ceci a conduit à l'élaboration de nouveaux systèmes apparentés ayant une sphère de coordination plus accessible donc plus réactive. La synthèse de molécules à structure sandwich inversé $L_nM(C_nH_n)ML_n$ ($n = 5, 6, 7$ et 8) a été sans doute d'un apport considérable dans le développement de cette chimie organoactinides. Dans le cas des lanthanides 4f, des structures lanthanidocènes $(COT)_{n+1}M_n$ polynucléaires en forme « multiple decker » ont pu être obtenus à l'état gazeux uniquement et se caractérisent par des états d'oxydation multiples du métal encapsulé. En dépit du nombre considérables des structures cristallines connues, très peu d'études théoriques ont été consacrés à de tels systèmes.

Nous nous sommes donc intéressés à la question en réalisant des calculs en méthode relativiste DFT (Density Functionnal Theory) sur une série de molécules assez représentative de leur chimie de coordination. Nous avons mis en œuvre le code ADF2006.01 parfaitement adapté au traitement quantique de tels composés d'éléments lourds. Le calcul des géométries moléculaires optimisées au niveau ZORA/TZP/BP86, est en bon accord avec les structures expérimentales. Dans le cas des complexes sandwich inversés $L_nU(C_nH_n)UL_n$, les résultats du calcul de la structure électronique pour les états multiplet, met en évidence un mode de liaison unique aux éléments actinides. Le métal central d'uranium, semble se coordiner à chaque fois au cycle aromatique C_nH_n , par un mode de rétro-donation de type δ grâce à la participation effective

des orbitales 5f d'uranium. Les OM les plus hautes occupées présentent en effet, un mélange orbitalaire métal-C_nH_n très significatif. Ce mode de coordination permet en effet un transfert de charge métal-ligand assurant une stabilité et une covalence à l'édifice moléculaire.

Cette étude a été également étendue aux systèmes polynucléaires d'actinides dont la structure X est inconnue à ce jour.

Outre une introduction générale, le premier chapitre est consacré aux aspects théoriques et méthodologiques de notre travail. Nous avons présenté un rappel bibliographique des différentes méthodes utilisées en chimie quantique moderne y compris celle relatives à la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et les méthodes post-Hartree-Fock.

Le deuxième chapitre quant à lui, porte sur l'étude de la première famille de complexes de coordination d'uranium principalement. Il s'agit de composés organométalliques de mono-sandwich de formule générale (η^n -C_nH_n)UL₃ où le ligand [C_nH_n]^q (n = 7, 8 et 9 ; L=amide) est un cycle anionique et aromatique ayant un nombre d'électrons π en accord avec la règle de Huckel de 4n+2. Ces complexes organométalliques, sont considérés comme des précurseurs en chimie de synthèse et possèdent une sphère de coordination suffisamment dégagée pour interagir avec des réactifs potentiels. Nous essayerons d'apporter une contribution à l'étude de leurs propriétés électroniques et les relations structure/réactivité de ces espèces moléculaires.

Le troisième chapitre quant à lui, est consacré aux composés dérivés bi-nucléaire de type sandwich inversé et de formule L₃U(μ - η^n , η^n -C_nH_n)UL₃ (n = 7, 8 et 9 ; L = amide). Ces derniers, ont été introduits dans notre étude car les composés de ce type, sont considérées comme des systèmes uniques présentant deux métaux encapsulés de part et d'autre le cycle [C_nH_n]^q et constituent des unités moléculaires pouvant former des polymères. Nous avons donc examiné leur mode de coordination et la nature des liaisons métal-ligand mises en jeu. Ceci, nous permettra de comprendre le rôle des orbitales de valence dans les liaisons ainsi que les facteurs stérique et/ou électronique à l'origine de son existence.

Dans le quatrième chapitre, nous avons étudié une autre série de complexes bis(cyclopentadiényle) Cp₂U(Eph₂) (E = N, S, Se et Te) et Cp₂U(CN)₃. La structure moléculaire de ces complexes semblent varier avec l'élément E qui peut interagir selon un mode σ et π simultanément.

Les conclusions de ce travail et les perspectives qu'il ouvre seront ensuite données.

THEORIE ET METHODOLOGIE

Cette partie vise à rappeler quelques notions fondamentales de chimie quantique. Bien que toutes nos études aient été effectuées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous ne limiterons pas à cet aspect. La DFT fait en effet largement appel aux principes de la méthode Hartree-Fock (HF) qui est présentée au chapitre 1. Un bref rappel sur les méthodes post-HF y est également proposé. Ces bases nous permettront d'aborder la théorie de la fonctionnelle de la densité. Nous nous pencherons ensuite sur les méthodes permettant de traiter les effets relativistes. Enfin nous justifierons le choix des méthodes de calcul appliqué.

Toutes les méthodes présentées dans cette partie ont un objectif commun : résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps, dont les solutions permettent de décrire les propriétés électroniques des systèmes chimiques :

$$\hat{H}\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (1)$$

Le vecteur x_i regroupe les trois coordonnées d'espace r_i et la coordonnée de spin s_i des électrons.

Les vecteurs R_i sont les coordonnées spatiales des noyaux. \hat{H} Est l'Hamiltonien du système moléculaire constitué de N électrons et de M noyaux. C'est un opérateur représentant l'énergie total du système, soit, en l'absence de champ extérieur (en u.a.) :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_i^N \Delta_i - \frac{1}{2}\sum_A^M \Delta_A - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_A^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2)$$

Dans l'équation 2, les différents termes représentent respectivement l'énergie cinétique des électrons, l'énergie cinétique des noyaux, l'interaction coulombienne électron-noyau, l'interaction noyau-noyau et électron-électron. La résolution exacte de l'équation de Schrödinger est impossible dans les systèmes poly-électroniques. Les méthodes de chimie quantique visent donc à résoudre au mieux cette équation en mettant en place un certain nombre d'approximation. La plus simple d'entre elles, commune à toutes les méthodes présentées dans cette partie, est l'approximation de *Born-Oppenheimer* [1]. Elle postule que les noyaux sont beaucoup plus lourds, et donc leur mouvement est beaucoup plus lent que celle des électrons. Les noyaux étant supposés fixes dans l'espace, l'interaction coulombienne

noyaux-noyau devient une constante (E_{NN} ci-après). Calculer l'énergie totale du système revient donc à calculer l'énergie de ses électrons :

$$E_{TOT} = E_{elec} + E_{NN} \quad (3)$$

Dans toute la suite nous nous placerons dans le cadre de cette approximation et considérons donc que l'équation Schrödinger électronique :

$$\hat{H}_{elec} = \frac{1}{2} \sum_i^N \Delta_i - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (4)$$

Cette partie à été rédigée à l'aide des ouvrages cité aux références [2-7]. Nous y renvoyons le lecteur pour plus de détails.

1. La Méthode Hartree-Fock

1.1 Le principe variationnel :

Le principe variationnel permet de trouver une solution approchée à l'équation de Schrödinger sans avoir besoin de la résoudre directement. Il établit que l'énergie d'un système chimique E_i calculé par n'importe quelle méthode d'approximation sera toujours supérieure ou égale à l'énergie exacte E_0 de l'état fondamental :

$$\langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_i \rangle = E_i \geq E_0 \quad (5)$$

La qualité d'une fonction d'onde est appréciée en fonction de l'énergie du système qu'elle décrit : plus cette énergie est faible, meilleure est la fonction d'onde. On recherche donc la fonction d'onde pour laquelle la dérivée δE de l'énergie vaut zéro, tout en vérifiant en même temps la condition de normalisation. Le formalisme des multiplicateurs de Lagrange est pour cela tout à fait adapté, et conduit au fameux déterminant séculaire que nous ne démonterons pas ci.

Dans la pratique, il est bien entendu impossible de tester tout les fonctions d'onde envisageable. Le principe variationnel n'est donc appliqué que sur le sous-espace de l'espace des fonctions d'onde. Comme nous le verrons au paragraphe suivant, l'approximation de Hartree réduit ce sous-espace à l'espace des produits antisymétriques. Il faut donc avoir bien conscience que le recours au principe variationnel suppose déjà une approximation, puisque il

n'y a quasiment aucune chance que la fonction d'onde exacte se trouve dans le sous-espace sélectionné.

1.2 Approximations de Hartree et déterminant de Slater

Le problème central dans l'équation de Schrödinger est que, sauf pour quelques systèmes simples, nous ne savons pas la résoudre analytiquement. Des solutions approchées (ou numériques) doivent être utilisées. De plus, l'existence de l'interaction coulombienne entre les électrons rend considérablement plus difficile sa résolution. L'approximation de Hartree consiste alors à décrire notre système à N électrons en interaction en prenant pour référence le même système dans laquelle la résolution électronique est négligeable. Les électrons évoluent de manière indépendante, la fonction d'onde peut s'écrire comme le simple produit des fonctions d'onde mono-électronique ϕ :

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \phi_1(\vec{x}_1) \phi_2(\vec{x}_2) \dots \phi_n(\vec{x}_n) \quad (6)$$

Cette écriture est connue sous le nom de *produit de Hartree*. Les fonctions f sont appelées spin-orbitales et se décomposent comme le produit direct d'une fonction d'espace $\varphi(r)$ par une fonction de spin $\sigma(s)$ ($s = \alpha, \beta$) :

$$\phi(\vec{x}) = \varphi(\vec{r}) \otimes \sigma(s) \quad (7)$$

Cette fonction d'onde ne respecte cependant pas le principe de Pauli, le produit (6) n'étant pas antisymétrique par échange de deux électrons. Slater donc proposa donc de réécrire le produit de Hartree sous la forme d'un déterminant, le déterminant de Slater :

$$\Psi_{SD} = \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \phi_2(\vec{x}_1) & \dots & \phi_N(\vec{x}_1) \\ \phi_1(\vec{x}_2) & \phi_2(\vec{x}_2) & \dots & \phi_N(\vec{x}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(\vec{x}_N) & \phi_2(\vec{x}_N) & \dots & \phi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (8)$$

C'est écriture sera définitivement adoptée pour la fonction d'onde dans le cadre de la théorie de Hartree-Fock.

1.3 Les équations Hartree-Fock

La forme de la fonction d'onde étant connue, nous devons à présent identifier les spin-orbitales du déterminant de Slater qui minimisent l'énergie du système, et donnent donc la meilleure approximation de l'énergie de l'état fondamental.

Comme introduit au paragraphe (1.1), nous appliquons pour cela le principe variationnel, tout en s'assurant que les spin-orbitales restent bien orthonormés :

$$S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j dx = \delta_{ij} \quad (9)$$

Cette contrainte est maintenue en utilisant le formalisme des multiplicateurs de Lagrange. Au lieu de simplement minimiser l'énergie E , nous minimisons en plus la contrainte de l'équation (9) multipliée par le multiplicateur de Lagrange λ_{ij} :

$$\delta E + \delta \sum_i \sum_j \lambda_{ij} S_{ij} = 0 \quad (10)$$

L'équation (10) est développée en utilisant les règles de Slater, qui permettent aisément de passer de l'écriture déterminantale à son expression en fonction des spin-orbitales ϕ_j [2].

$$\left[-\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{j=1}^N (J_j - K_j) \right] \phi_i = \sum_j \lambda_{ij} \phi_j \quad (11)$$

L'opérateur \hat{j} est appelé *opérateur coulombien* :

$$\hat{j}_j(\vec{x}_1) = \int \phi_i^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 = \int |\phi_j(\vec{x}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\vec{x}_2 \quad (12)$$

La répulsion bioélectronique instantanée $\frac{1}{r_{12}}$ y est remplacée par un potentiel mono-électronique obtenu en faisant la moyenne de l'interaction électronique sur toutes les coordonnées de spin et d'espace de l'électron 2, pondérée par la probabilité $|\phi_j(x_2)|^2 dx_2$ de trouver l'électron 2 dans le volume dx_2 . La somme sur j (équation 11) permet ainsi d'obtenir le potentiel moyen total agissant sur l'électron 1 de la part des $N-1$ autres électrons.

L'opérateur \bar{K} vient corriger le terme de répulsion coulombienne en tenant compte de l'antisymétrie de la fonction d'onde. Il n'a aucun équivalent classique, et se définit par son action sur la spin-orbitale ϕ_i .

$$\bar{K}_j(\vec{x}_1)\phi_i(\vec{x}_1) = \int \phi_j^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 \phi_j(\vec{x}_1) \quad (13)$$

Il apparaît clairement que \bar{K} conduit à l'échange des deux spin-orbitales ϕ_i et ϕ_j , d'où son nom d'*opérateur d'échange*. Opérateur coulombien et opérateur d'échange sont généralement regroupés sous l'écriture V_{HF} , potentiel Hartree-Fock représentant l'interaction moyenne des électrons entre eux. Cependant sous sa forme 11, les équations Hartree-Fock ne sont pas très utiles, alors qu'à gauche les différents opérateurs agissent sur la spin-orbitales ϕ_i on ne retrouve pas à droite uniquement ϕ_i mais toute une série de spin-orbitales dites 'canoniques' qui diagonalisent la matrice des multiplicateurs de Lagrange. L'équation 11 est ainsi réécrite sous la forme plus simple d'une équation aux valeurs propres appelées *équation Hartree-Fock* :

$$\hat{f}_i \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (14)$$

\hat{f} Est appelé opérateur de Fock :

$$\hat{f}_i = -\frac{1}{2}\Delta_i - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{j=1}^N (J_j - \bar{K}_j) \quad \psi_i = \sum_{v=1}^L c_{iv} X_v \quad (15)$$

Les ε_i représentent les énergies associées aux orbitales moléculaires décrites par les spin-orbitales ϕ_i .

1.4 Résolution : les équations de Roothan-Hall

Roothan et Hall [8, 9] ont proposé en 1951 une méthode de résolution des équations Hartree-Fock basée sur les orbitales moléculaires, et qui est aujourd'hui largement utilisée. Son intérêt est qu'elle permet d'obtenir les équations Hartree-Fock sous forme matricielle, dont la résolution est alors beaucoup plus facile. Pour des raisons de simplicité, nous ne présentons ici cette méthode que dans le cas d'un système à couche fermée. Dans le cadre de

la théorie des orbitales moléculaires, chaque orbitale (fonction d'espace) φ_i est écrite comme une combinaison linéaire de l'orbitales atomiques X_v :

$$\varphi_i = \sum_{v=1}^L c_{iv} X_v \quad (16)$$

Rappelons qu'il s'agit la d'une approximation dans la mesure où la base de fonction X_v est finie, alors qu'une expression exacte des orbitales φ_i demanderait d'avoir $L \rightarrow \infty$. L'équation 14 devient alors :

$$\hat{f}_i(\vec{x}_1) \sum_{v=1} c_{iv} X_v(\vec{x}_1) = \varepsilon_i \sum_{v=1} c_{iv} X_v(\vec{x}_1) \quad (17)$$

En multipliant à gauche par X_μ^* , et en introduisant les éléments matriciels :

$$S_{\mu\nu} = \int X_\mu^*(\vec{x}_1) X_\nu(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 \quad (18)$$

$$F_{\mu\nu} = \int X_\mu^*(\vec{x}_1) \hat{f}(\vec{x}_1) X_\nu(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 \quad (19)$$

Nous obtenons finalement les équations de Roothan-Hall :

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} c_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} c_{\nu i} \quad (20)$$

Ou plus simplement sous forme matricielle :

$$FC = SCE \quad (21)$$

C est la matrice des coefficients c_{iv} et E la matrice des énergies orbitales. Par orthogonalisation des fonctions de base, nous pouvons nous ramener à une équation aux valeurs propres $FC = CE$.

Au paragraphe précédent, nous avons introduit l'opérateur de Fock (équation 15), à partir notamment des opérateurs coulombien et d'échange. Or, ces opérateurs dépendent intrinsèquement des spin-orbitales ϕ_i (équation 12 et 13), si bien que F lui-même dépend de ces propres solutions. La résolution doit alors se faire de manière itérative à partir d'un jeu d'orbitales moléculaires initial. Nous calculons la valeur du potentiel Hartree-Fock (**f et R**), et partant celle de l'opérateur de Fock. Les équations aux valeurs propres sont alors résolues,

et donnent à la fois les énergies ϵ_i et un nouveau jeu amélioré d'orbitales moléculaires. Une nouvelle itération peut commencer. Le processus s'achève lorsque le critère de convergence (variation des énergies inférieur à une certaine limite) est atteint. Cette procédure itérative porte le nom de procédure SCF, pour *Self Consistent Field* (méthode du champ auto-cohérent).

1.5 Limites de l'approche Hartree-Fock : vers les méthodes post-HF

La principale source d'erreur de l'approche Hartree-Fock vient du mauvais traitement de la corrélation électronique. Plus précisément, deux contributions principales interviennent :

- La corrélation dynamique : il s'agit de l'interaction électrostatique instantanée des électrons entre eux. Dans l'approximation Hartree-Fock, la répulsion inter-électronique n'est en effet traitée que par une moyenne de l'effet sur un N-1 électron.
- La corrélation statique : elle est liée au fait qu'un seul déterminant ne suffit pas toujours à décrire l'état fondamental d'un système. Dans le cas de niveau quasi-dégénérés, plusieurs déterminants peuvent en effet présenter des énergies comparables.

Des méthodes prenant en compte la corrélation ont donc été proposées par la suite. Nous ne les avons pas utilisées dans nos études et nous nous contentons donc d'en rappeler brièvement le principe.

1.5.1 L'interaction de configuration IC

L'interaction de configuration consiste à écrire la fonction d'onde de l'état fondamental Ψ_0 comme une combinaison linéaire de déterminant de Slater. Ces déterminants sont définis par la manière dont il diffèrent de la fonction d'onde Hartree-Fock Ψ_{HF} :

- Ψ_a^r , obtenue en remplaçant la spin-orbitales occupée ϕ_a par la spin-orbitale virtuelle ϕ_r , est appelée configuration mono-excitée.
- ϕ_{ab}^{rs} est une configuration bi-excitée ou les deux spin-orbitales occupées a et b ont été remplacées par deux spin-orbitales virtuelles r et s.

Les configurations excitées sont utilisées comme base de la fonction Ψ_0 :

$$\Psi_0 = C_{HF} \Psi_{HF} + \sum_{\alpha, \beta} C_{\alpha}^{\beta} \Psi_{\alpha}^{\beta} + \sum_{\alpha < \beta, \gamma < \delta} C_{\alpha\beta}^{\gamma\delta} \Psi_{\alpha\beta}^{\gamma\delta} + \sum_{\alpha < \beta < \gamma, \delta < \epsilon} C_{\alpha\beta\gamma}^{\delta\epsilon} \Psi_{\alpha\beta\gamma}^{\delta\epsilon} + \dots \quad (22)$$

La méthode ‘full CI’ consiste à poursuivre le développement jusqu’à avoir remplacé les N spin-orbitales occupées du déterminant Hartree-Fock par des spin-orbitales virtuelles. Dans la pratique, un tel calcul n’est pas envisageable sauf pour de très petits systèmes. L’expansion CI est donc généralement tronquée. La résolution se fait par un calcul variationnel visant à déterminer les coefficients c du développement (22). Les fonctions de base étant orthogonales, cela revient en fait à diagonaliser la matrice de l’Hamiltonien.

1.5.2 Les méthodes multiconfigurationnelles

Les méthodes multiconfigurationnelles (MCSCF : Multi-Configuration Self-Consistent Field) utilisent le même principe que l’expansion CI : la fonction d’onde de l’état fondamental est développée sur une base de déterminant de Slater, on optimisant non seulement leur coefficients dans le développement, mais également les spin-orbitales utilisées pour construire ces déterminants. On choisit pour cela un espace actif, c’est-à-dire les orbitales qui vont être considérées pour construire les différents déterminants de Slater du développement. Au sein de cet espace actif, si toutes les excitations possibles sont envisagées dans le développement, on parle de *Complete Active Space SCF*, notée CASSCF. Ceci devient bien entendu assez difficile à mettre en oeuvre dans le cas où l’espace actif contient un grand nombre d’orbitales et/ou beaucoup d’électrons. On peut alors restreindre le développement à certaines excitations (mono et bi-excitations par exemple). On obtient alors la méthode *Restricted Active Space SCF* : RASSCF.

1.5.3 Les méthodes perturbatives

Une autre approche pour traiter la corrélation électronique consiste à utiliser un traitement perturbatif : nous ajoutons à l’Hamiltonien de référence \bar{H}_0 un terme perturbatif $\lambda \bar{V}$ rendant compte des effets de la corrélation électronique. L’équation de Schrödinger $\bar{H}\Psi = E\Psi$ est développée alors en série de Taylor en fonction des puissances croissantes du paramètre λ . Suivant l’ordre de perturbation, c’est-à-dire l’ordre du développement, nous obtenons de nouvelle relation reliant \bar{H} , E, Ψ et \bar{V} .

Dans le cas où l'Hamiltonien de référence correspond à la somme des opérateurs de Fock f_i (méthode Hartree-Fock), la théorie des perturbations porte le nom de méthode *Moller-Plesset* [10]. Le développement s'arrêtant au deuxième ordre et noté MP2 mais il est possible de prendre en compte des corrections perturbatives d'ordre supérieur : MP3 au troisième ordre, MP4 au quatrième ordre.....

1.5.4 Coupled Cluster

L'approche Coupled Cluster initiée en 1966 par Cizek et al. [11], reprend le concept de la méthode CI tout en proposant une nouvelle manière de développer la fonction d'onde de l'état fondamental :

$$\Psi_0 = e^T \Psi_{HF} \quad (23)$$

L'opérateur T est défini comme :

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots + T_N \quad (24)$$

Où T_i est l'opérateur générant tous les déterminants possibles ayant i excitation par rapport au déterminant Hartree-Fock. L'avantage significatif de cette approche est qu'elle permet d'éviter le problème de consistance en taille. Ainsi, si nous nous limitons au double excitation ($T=T_2$, noté CCD), le développement en série de l'exponentielle nous donne :

$$\Psi_0 = e^T \Psi_{HF} = \left(1 + T_2 + \frac{T_2^2}{2} + \frac{T_2^3}{3!} + \dots \right) \Psi_{HF} \quad (24)$$

Ainsi, même en ne considérant que les doubles excitations, des excitations d'ordre supérieur apparaissent : excitations quadruplet pour T_2^2 , hexuplet pour T_2^3, et le problème de consistance en taille est donc écarté. En revanche, une telle méthode suppose une résolution non variationnelle, ce qui peut amener d'autres inconvénients. La méthode la plus utilisée est CCSD(T) où simple et doubles excitations sont considérées (T_1 et T_2) tandis que les excitations triples sont introduites de manière perturbative. Cette méthode est cependant très lourde, et seul les petits systèmes peuvent donc être décrits ainsi.

2. La théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT

Dans la première partie, nous avons discuté des fondements de la méthode Hartree-Fock. Nous présentons ici la DFT (Density Functional Theory), théorie qui s'en inspire largement tout en dépassant les limites intrinsèques à la méthode Hartree-Fock. L'idée directrice de la théorie de la fonctionnelle de la densité est que l'énergie d'un système

électronique peut être décrite à partir de sa seule densité. La première tentative dans ce sens remonte aux travaux de Thomas et Fermi en 1927 [12], complétée ensuite par la formule de l'échange de Dirac [13] pour donner le modèle de Thomas-Fermi-Dirac. Ce modèle pêche toutefois par des résultats médiocres, prédisant systématiquement que les molécules sont moins stables que les atomes qui la constituent. Dans les années 50, Slater proposa une expression approchée de l'échange Hartree-Fock [14], sous une forme analogue à l'échange de Dirac :

$$E_x[\rho] = C_x \int \rho(\vec{r})^{4/3} d\vec{r} \quad (25)$$

Où C_x est une constante numérique. Initialement, cette formule fut introduite indépendamment de la DFT. Toutefois, elle fut utilisée par la suite pour construire la méthode X_α (α est un paramètre semi-empirique introduit dans la constante C_x , souvent considérée comme 'l'ancêtre' de la DFT).

Il faut cependant attendre 1964 pour qu'une véritable théorie soit construite autour de la densité électronique avec la publication de Hohenberg et Kohn de leurs fameux théorèmes [15]. Ces théorèmes trouvent dès l'année suivante un cadre d'application grâce à l'approche de Kohn-Sham [16]. La DFT, et son application par Kohn et Sham, sont en théorie des méthodes exactes. Dans la pratique, le recours à des approximations est toutefois nécessaire. Après un aperçu succinct des travaux de Hohenberg et Kohn, puis de Kohn et Sham, nous discuterons brièvement les approximations utilisées dans le cadre de la DFT. Nous proposons aux lecteurs les ouvrages et articles [17-22] pour plus de développement.

2.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

- **PREMIER THEOREME : preuve d'existence**

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn montre très simplement que la densité électronique $\rho(r)$ est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système : le potentiel extérieur V_{ext} d'un système électronique est, à une constante près, une fonctionnelle unique de la densité $\rho(r)$ ². La densité électronique fixe également le nombre d'électrons N du système via la condition de normation :

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (26)$$

V_{ext} et N déterminent à leur tour l'Hamiltonien \hat{H} , qui est lui-même relié à l'énergie du système par l'équation de Schrödinger. L'état fondamental est donc une fonctionnelle unique de la densité électronique dont l'énergie peut alors s'écrire :

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{eN}[\rho_0] \quad (27)$$

Ou T et E_{ee} représentent respectivement l'énergie cinétique et la répulsion électronique tandis que E_{eN} correspond à l'interaction électron-noyau. Il est alors pratique de séparer les termes dépendants du système (E_{eN}), de ceux dits 'universels' (T et E_{ee}) en cela que leur expression est indépendante de N (nombre d'électron), R est la distance électron-noyau et Z le numéro atomique :

$$E_0[\rho_0] = F_{HK}\rho_0 + \int \rho_0(\vec{r})V_{eN}d\vec{r} \quad (28)$$

La fonctionnelle F_{HK} , appelée 'fonctionnelle universelle', regroupe ainsi l'énergie cinétique et la répulsion inter-électronique. Notez bien qu'elle ne repose sur aucune approximation, si bien que l'énergie de l'état fondamental et elle seule, détermine de manière unique l'Hamiltonien du système qui caractérise à son tour tous les états, fondamental et excité. Elle donne donc formellement accès à toutes les propriétés de tous les états. Ainsi, il est important de pouvoir la déterminer, ce qui fait l'objet du second théorème de Hohenberg et Kohn.

- **SECOND THEOREME : application du principe variationnel à la DFT**

La fonctionnelle F_{KH} donne l'énergie de l'état fondamental si et seulement si la densité utilisée correspond à l'état fondamental ρ_0 . Ce théorème est l'application directe du principe variationnel à la DFT, soit, pour une densité d'essai $\tilde{\rho}$:

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}] + E_{eN}[\tilde{\rho}] \quad (29)$$

A noter que ce théorème n'est rigoureusement valable que si $\tilde{\rho}$ satisfait aux conditions aux limites et est v -représentable, c'est-à-dire associée à un potentiel extérieur. En fait la v -représentabilité peut être remplacée par une condition moins stricte, puisqu'il suffit que la densité provienne d'une fonction d'onde antisymétrique (N -représentabilité) pour être valide. A une fonction d'onde donnée, on peut en effet associer sans difficulté la densité électronique correspondante. La réciproque est fautive puisque un grand nombre de fonctions d'onde peuvent correspondre à la même densité. Levy, Lieb et Perdew [23] ont proposé un moyen d'isoler celle correspondant à l'état fondamental, technique connue sous le nom de *Levy* (Levy Constrained Search). Dans la pratique, le recours aux fonctions d'onde est inutile si bien que cette méthode n'a jamais été utilisée. Nous ne la détaillerons donc pas.

2.2 L'approche Kohn-Sham

2.2.1 Principe

L'absence d'approximations performantes pour évaluer la fonctionnelle universelle F_{HK} explique que la DFT n'ait pas été utilisée pour des prédictions quantitatives avant 1965, date à laquelle Kohn et Sham proposent une approche éponyme permettant de pallier ce problème [16]. Jusqu'alors, seule la méthode de Thomas-Fermi [12] (puis celle de Dirac) permettait de résoudre l'équation de Schrödinger à partir de la densité électronique. Comme nous l'avons précisé en introduction à ce chapitre, cette méthode fournit des résultats médiocres du fait de la mauvaise description de l'énergie cinétique des électrons. L'idée de Kohn et Sham est donc de traiter le terme cinétique de manière aussi précise que possible. Ils exploitent pour cela une démarche semblable à celle utilisée dans les calculs Hartree-Fock en se plaçant dans une hypothèse de champ moyen : les électrons évaluent indépendamment les uns des autres dans un potentiel effectif V_s généré par les noyaux et les autres électrons :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \Delta_i + \sum_i^N V_s(\vec{r}_i) \quad (30)$$

L'intérêt d'une telle approche est que l'énergie cinétique d'un système à N électrons sans interaction est connue de manière exacte en utilisant ses spin-orbitales ϕ_i :

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \Delta_i | \phi_i \rangle \quad (31)$$

Que plus est, elle contient l'essentiel de l'énergie cinétique du système réel [22-23]. De même, les mouvements électroniques étant décorrélés les uns des autres, la fonction d'onde exacte peut s'écrire comme un produit antisymétrique de fonctions d'onde monoélectroniques (spin-orbitales ϕ_i) sous la forme d'un déterminant de Slater :

$$\Psi_{SD} = \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \phi_2(\vec{x}_1) & \dots & \phi_N(\vec{x}_1) \\ \phi_1(\vec{x}_2) & \phi_2(\vec{x}_2) & \dots & \phi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\vec{x}_N) & \phi_2(\vec{x}_N) & \dots & \phi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (32)$$

Par stricte analogie avec les méthodes Hartree-Fock, les spin-orbitales ϕ_i sont déterminées par résolution de l'équation aux valeurs propres :

Où l'opérateur monoélectronique de Kohn-Sham, \hat{f}^{KS} est défini par :

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2} \Delta + V_s(\vec{r}) \quad (33)$$

Les spin-orbitales ϕ_i sont alors appelées orbitales de Kohn-Sham, ou orbitales KS, la connexion entre ce système fictif et le système réel (c'est-à-dire où les mouvements électronique sont corrélés) se fait en choisissant un potentiel effectif V_s pour lequel la densité électronique définie à l'équation 34 est égale à celle du système réel.

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\phi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho_0(\vec{r}) \quad (34)$$

2.2.2 Les équations de Kohn-Sham

L'originalité de la méthode de Kohn et Sham est d'avoir pris conscience que, dans la mesure où le calcul de l'énergie cinétique exacte est très difficile, la meilleure solution reste encore de s'en rapprocher le plus possible en séparant la partie connue (énergie cinétique classique T_s , équation 31) de la partie inconnue. Cette logique est appliquée à l'expression de la fonctionnelle universelle :

$$E_{HK}[\rho_s] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (35)$$

T_s , énergie cinétique du système sans interaction, et J , interaction coulombienne classique, sont connues de manière exacte. Tous les termes inconnus sont regroupés dans l'expression de l'énergie d'échange-corrélation E_{XC} :

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (36)$$

Contrairement à son nom, E_{XC} rassemble en fait toutes les corrections qui ne sont pas dans les autres termes : correction à l'énergie cinétique réelle ($T - T_s$), effets non classiques liés à l'échange et à la corrélation, et corrections éventuelles à l'erreur de self-interaction contenue dans l'expression de J . Ces considérations étant faites, reste à présent à trouver l'expression du potentiel effectif V_s tel que le déterminant de Slater solution du système sans interaction soit caractérisé par la même densité que le système réel. Réécrivons pour cela l'expression de l'énergie totale du système réel :

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T_s[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{eN}[\rho] \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \Delta_i | \phi_i \rangle \end{aligned} \quad (37)$$

$$+\frac{1}{2}\sum_i^N\sum_j^N|\phi_i(\vec{r}_1)|^2\frac{1}{r_{12}}|\phi_j(\vec{r}_2)|^2+E_{xc}[\rho(\vec{r})]+\sum_i^N\int\sum_A^N\frac{Z_A}{r_{iA}}|\phi_i(\vec{r}_1)|^2d\vec{r}_1$$

Par analogie avec la méthode Hartree-Fock, nous appliquons le principe vibrationnel à l'expression de $E[\rho]$ avec pour contrainte que les spin-orbitales ϕ soient orthonormées ($\langle\phi_i|\phi_j\rangle=\delta_{ij}$).

Les équations résultantes (voir la réf. 18 pour le détail des calculs), nous permettent de retrouver l'équation aux valeurs propres :

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta+V_{eff}(r_i)\right]\phi_i=\varepsilon_i\phi_i \quad (38)$$

Et d'identifier le potentiel effectif V_S au potentiel V_{eff} :

$$V_S\equiv V_{eff}=\int\frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}}d\vec{r}_2+V_{xc}(\vec{r}_1)-\sum_A^M\frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (39)$$

Les équations 38 sont appelées équations de Kohn-Sham. Elle dépendent intrinsèquement des spin-orbitales ϕ_i par l'intermédiaire de J et doivent donc être résolues de manière autocohérente. Il faut noter qu'elles ne reposent sur aucune approximation et permettant donc en théorie de déterminer l'état fondamental d'un système de manière exacte. Dans la pratique, le terme d'échange-corrélation est inconnu. Des approximations sont donc nécessaires avant d'en trouver une forme explicite. L'objectif principal des recherches actuelles en DFT est ainsi de développer des fonctionnelles d'échange-corrélation de plus en plus performantes.

Les équations Kohn-Sham étant très semblables aux équations Hartree-Fock, leur résolution se fait selon le même schéma. Les spin-orbitales sont développées sur une base de fonction atomique comme introduit par Roothan pour la méthode Hartree-Fock, et les pseudo-équations aux valeurs propres obtenues sont résolues de manière autocohérente. Toutefois, l'évaluation des intégrales diffère légèrement. Contrairement à la méthode Hartree-Fock où l'interaction coulombienne J doit être traitée de la même manière que le terme d'échange K , J est ici totalement décorrélée de la façon dont l'échange-corrélation est évalué. Les codes de calcul utilisent donc des techniques plus performantes pour calculer la partie coulombienne, et gagner ainsi en temps de calcul. Le terme d'échange-corrélation est généralement approché

par des fonctions mathématiques assez complexes. Une évaluation analytique de l'intégrale correspondante est donc exclue et les codes de calcul effectuent plutôt une intégration par quadrature numérique. Elle consiste à remplacer l'intégrale par une somme finie sur une grille de points, ou la valeur en chaque point est pondérée par un coefficient noté ici W_p :

$$\int X_{\mu}^*(\vec{r}_1) V_{xc}(\vec{r}_1) X_{\nu}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \approx \sum_p^P X_{\mu}^*(\vec{r}_p) V_{xc}(\vec{r}_p) X_{\nu}(\vec{r}_p) W_p \quad (40)$$

La grille la plus utilisée est celle proposée par Beck en 1988 [26] qui divise l'espace moléculaire en contributions atomiques.

2.2.3 Signification physique des orbitales de Kohn-Sham

Les orbitales moléculaires présentent un outil conceptuel très important en chimie car elles permettent d'interpréter de manière assez intuitive les phénomènes électronique d'un système. Dans le cadre de la méthode de Hartree-Fock, le théorème de Koopmans [27] permet de donner aux énergies et aux orbitales moléculaires HF une signification physique en montrant que l'énergie HF de la plus haute orbitale occupée (HOMO) est égale au potentiel de première ionisation. Il faut toutefois noter que ce théorème contient intrinsèquement deux erreurs, car il ne tient pas compte de la relaxation du système chimique après l'excitation électronique, ni des effets de corrélation. Ces deux effets se compensent partiellement, si bien que le théorème de Koopmans fournit généralement une bonne approximation des potentiels d'ionisation.

La validité du théorème de Koopmans dans le cadre de la DFT a été, et est encore, le sujet de nombreux articles [28-35]. Pendant longtemps, on a considéré que les orbitales de Kohn-Sham (KS) n'avait aucune signification physique, mis à part que la somme de leurs carrés permettait de retrouver la densité électronique. Cependant, Stowasser et Hoffman [29] ont souligné que les formes et la symétrie des orbitales KS étaient très proches de celles des orbitales HF. Les travaux de Baerends et Parr [20, 30] ont plus généralement permis de montrer que les orbitales de Kohn-Sham, étaient tout à fait pertinentes pour des études qualitatives. Sous réserve de connaître de manière exacte la fonctionnelle d'échange-corrélation, le théorème de Koopmans est en effet applicable à l'orbitale la plus haute occupée (HOMO), dont l'énergie doit être égale au potentiel de première ionisation [27] :

$$\epsilon_{HOMO}^{DFT} = -PI_1 \quad (41)$$

L. Kleinman [32] à toutefois récemment remis en question l'équation 41 en soulignant des lacunes dans la démonstration de Perdew et al. [31]. Dans la pratique, la plupart des tests comparatifs montrent que la DFT sous-estime de plusieurs eV l'opposé du potentiel d'ionisation expérimental [28, 29, 37]. Par exemple, pour l'atome d'hydrogène, la DFT prévoit un potentiel d'ionisation de 7 eV environ, contre 13.7 expérimentalement. Cette erreur tient largement au problème de la 'self-interaction' [29, 26] et du mauvais comportement asymptotique des fonctionnelles d'échange-corrélation qui diminuent très rapidement à longue distance électron-noyau, et surestime donc l'énergie de la HOMO [29, 37, 38]. Cette erreur peut être améliorée en utilisant une fonctionnelle hybride dont la part d'échange exacte corrige partiellement le problème de la self-interaction. Plusieurs études ont toutefois mis en évidence que l'évolution de l'erreur sur l'énergie ϵ_{HOMO} pour différents systèmes chimiques était homogène d'une fonctionnelle d'échange-corrélation à une autre [28, 35]. Ceci ne souligne que le théorème de Koopmans est qualitativement correct dans le cadre de la DFT, mais qu'une erreur systématique intervient lors du calcul de l'énergie de la HOMO.

2.3 Les différentes classes de fonctionnelles

2.3.1 Les fonctionnelles LDA

L'approximation locale de la densité (Local Density Approximation, LDA) fut proposée par Kohn et Sham parallèlement à l'établissement de leur équation [16]. Là encore, leur idée est d'exploiter un système de référence pour lequel des données exactes sont connues. A l'époque, de nombreux travaux s'étaient intéressés à l'étude du gaz homogène d'électron et avaient déterminé ses propriétés sur une large gamme de densités, dont notamment les énergies d'échange et de corrélation. C'est donc naturellement sur ce modèle que la LDA s'appuie. L'idée de base est qu'il est possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en utilisant, sur des portions infinitésimales, les résultats d'un gaz homogène d'électrons de densité égale à la densité locale du système réel.

Le principe de la LDA : en chaque point du système, l'énergie d'échange-corrélation par particule pour le gaz homogène d'électrons ϵ_{xc} , est pondérée par la probabilité que l'électron se trouve effectivement en r . La somme de toutes les contributions ponctuelles permet d'obtenir l'énergie d'échange-corrélation selon l'équation :

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (42)$$

Dans un second temps, ϵ_{xc} est dévisée respectivement en contributions d'échange et de corrélation :

$$\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \epsilon_x[\rho(\vec{r})] + \epsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (43)$$

Cette division, même si elle n'a pas de sens physique, permet de simplifier grandement les calculs. L'énergie d'échange d'un électron dans un gaz uniforme est en effet connue de manière exacte grâce à la formule de l'échange de Dirac [13] :

$$\epsilon_x[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \sqrt{\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi}} \quad (44)$$

L'énergie de corrélation e_{xc} n'y est en revanche pas connue de manière exacte. L'approximation de Vosko, Milk et Nussair (VWN) [41] est pour cela la plus couramment utilisée. Elle exploite des calculs Monte-Carlo poussés sur le gaz homogène d'électron pour en donner une expression approchée. Le traitement des systèmes à couches ouvertes se fait formellement comme dans la méthode Hartree-Fock, en distinguant les électrons de spin α et β : $(\rho(\vec{r}) = \rho_\alpha(\vec{r}) + \rho_\beta(\vec{r}))$ dans les équations précédentes. Cette approche, notée généralement LSD (Local Spin Density) présente l'avantage de donner au système une flexibilité supplémentaire, et fournit donc de meilleurs résultats. Dans la pratique, l'approche LDA représente une amélioration par rapport aux résultats Hartree-Fock mais pêche encore par de lourds écarts par rapport à l'expérience (énergie d'échange sous-estimée de 10 à 15 % environ). Les énergies de liaison sont généralement trop élevées, tandis que les barrières d'activation sont largement sous-estimées. En principe, l'approximation LDA n'est en effet valable que pour des systèmes dont la densité varie peu et dans les régions où le trou d'échange est plus ou moins sphérique. Des fonctionnelles plus élaborées ont été développées par la suite.

2.3.2 Les fonctionnelles GGA

L'idée directrice de l'approximation GGA (Generalized Gradient Approximation) est de mieux tenir compte de l'inhomogénéité de la densité en introduisant son dérivé première $\nabla\rho$ dans l'expression de l'énergie d'échange- corrélation :

$$E_{xc}(\rho) = \int s_{xc}(\rho(\vec{r}), \Delta\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (45)$$

La forme de e_{xc} est extrêmement variable d'une fonctionnelle à l'autre mais dans la plupart des cas, les contributions d'échange et de corrélation sont traitées séparément puis combinées pour former la fonctionnelle totale.

La partie d'échange est exprimée à partir de l'énergie d'échange LDA à laquelle une correction est apportée pour tenir compte de l'hétérogénéité de la densité. Ce terme utilise soit des données empiriques sur l'énergie d'échange des gaz rares (Becke 1988 [42]), soit s'exprime à partir de considérations physiques (fonctionnelle PBE par exemple, réf. [43]). La partie de corrélation n'a bien souvent pas de signification physique immédiate, et comme pour l'énergie d'échange, est frittée sur des données expérimentales (P86, réf. [44]), ou est fondée sur des raisonnements physiques (PW91, réf. [45]). Dans la pratique, seules quelques combinaisons des termes d'échange et de corrélation sont utilisées. Citons notamment la fonctionnelle BP86 (échange de Becke dans sa forme de 1988, corrélation de Perdew dans sa forme de 1986) [42-44] qui est celle appliquée dans nos travaux. Les fonctionnelles de type GGA améliorent sensiblement les résultats LDA concernant les longueurs et les énergies de liaison.

Elles ne tiennent cependant jamais compte de la corrélation statique si bien que les effets à longue distance sont souvent mal décrits.

2.3.3 Les fonctionnels hybrides

Il faut encore citer les fonctionnelles dites « hybrides », basées sur le formalisme de la connexion adiabatique. Le principe émerge de la question demandant s'il est possible d'utiliser l'échange de Hartree-Fock dans le formalisme de Kohn-Sham. La formule de la connexion adiabatique justifie théoriquement la détermination de l'énergie d'échange HF à partir de l'énergie des orbitales Kohn-Sham. L'utilisation de la partie d'échange HF associée aux fonctionnelles GGA fournit des résultats comparables à ceux de l'approximation des gradients généralisés. La première fonctionnelle de ce type a été proposée par Becke, et contient 50 % d'échange HF ; c'est la fonctionnelle « half and half » [46]. Elle présentait l'inconvénient de contenir une trop forte proportion d'échange HF, et la fonctionnelle de ce type actuellement la plus utilisée est celle connue sous l'acronyme B3LYP [47]. Celle-ci est une fonctionnelle à trois paramètres combinant les fonctionnelles d'échange local, d'échange de Becke et

d'échange *HF*, avec les fonctionnelles de corrélation locale (VWN) et corrigée du gradient de Lee, Yang et Parr.

Enfin, de nouveaux travaux ont récemment été entrepris afin de développer de nouveaux fonctionnels *ab initio* sans paramètres. A l'heure actuelle, il n'existe qu'une seule fonctionnelle de ce type, élaborée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [48], qui s'est montrée très efficace pour les calculs de géométries, de fréquences et d'énergies d'excitations électroniques.

2.4 La DFT et les états excités

La DFT, à ses premières heures, était considérée comme une théorie de l'état fondamental. Le principe de Hohenberg-Kohn a bien été défini pour la densité de ce dernier, à condition qu'il soit non dégénéré. L'un des conséquences de la méthode de Kohn-Sham était d'étendre le principe de Hohenberg-Kohn aux états dégénérés. De la même façon, on peut étendre sa validité aux états excités de basse énergie. Cette extension de son domaine d'application a été évoquée par Gunnarsson [49], considérant que la DFT est applicable au plus bas état de chaque symétrie d'espace et de spin. On prend pour cela des déterminants de Kohn-Sham correspondant aux symétries que l'on veut considérer (on parle en général de méthode SCF). Cette technique est couramment utilisée et, même si elle n'a pas de justification formelle, est applicable même aux états excités de basse énergie d'une même représentation, pourvu qu'ils soient descriptibles avec un seul déterminant.

Si l'efficacité de la méthode SCF est établie de façon empirique, la TDDFT (time-dependent DFT) a des fondements théoriques rationnels [47], puisqu'elle est issue de la mécanique quantique non stationnaire. L'avantage de la TDDFT est également qu'elle est implémentée dans de plus en plus de logiciels de calcul de structure électronique, et notamment dans Gaussian03 et ADF.

Les bases théoriques de la TDDFT sont relativement compliquées et nous n'entrerons pas dans les détails. On s'intéresse en fait à la forme de la réponse d'un système à une perturbation dépendante du temps. On utilise le fait que la fonction de réponse linéaire dépendant de la fréquence d'un système finie, en fonction d'une perturbation dépendante du temps et possède des asymptotes verticales exactement aux énergies d'excitations du système

non perturbé. Dans un système décrit par sa densité électronique, la polarisabilité moyenne en fonction de la fréquence de la perturbation $a(\omega)$ est reliée aux excitations électroniques par :

$$a(\omega) = \sum_I \frac{f_I}{\omega_I^2 - \omega^2} \quad (46)$$

Où ω_I est l'énergie d'excitation pour une transition de l'état Ψ_0 à Ψ_I et la somme se fait sur tous les états excités. f_I Représente la force d'oscillateur. Ainsi connaître la polarisabilité en fonction du temps de notre système dans l'état fondamental permet de connaître les énergies d'excitations.

3. Brefs rappels sur les calculs relativistes

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

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (47)$$

On peut négliger cet effet pour beaucoup d'atomes. Mais lorsque la charge nucléaire devient grande, la vitesse des électrons, à commencer par ceux de cœur, devient assez élevée pour que l'approximation non-relativiste cesse d'être valable. La masse relativiste d'un électron de l'hydrogène est de 1,000027 fois la masse de l'électron au repos, pour un électron de cœur de l'atome de mercure elle est de $1,23 m_0$. En plus de l'effet sur la masse de l'électron, une vitesse élevée pour une particule chargée induit un moment orbitalaire grand donc un champ magnétique non négligeable. Son interaction avec le moment magnétique de spin des électrons conduit à un éclatement des niveaux d'énergie dégénérés. On parle de couplage spin-orbite.

Pour tenir compte de ces effets, l'Hamiltonien classique est remplacé par un opérateur à quatre composantes appelé Hamiltonien de Dirac. On parle de quatre composantes parce que les trois variables d'espace et la variable de spin sont prendre en compte explicitement. Nous ne parlerons pas de la partie spin-orbite de ces effets car nous n'avons

pas eu l'occasion de les estimer. En effet, les méthodes de résolution de l'Hamiltonien de Dirac demandent des ressources informatiques que nous n'avons pas.

Les manifestations de la partie scalaire des effets relativistes concernent d'abord la localisation des électrons. Le rayon de Bohr, dont l'expression contient la masse électronique au dénominateur, diminue avec l'effet relativiste, on parle de contraction relativiste. La conséquence principale se voit sur la charge effective du noyau. En effet, si les électrons de cœur sont plus proches du noyau, l'effet d'écran est plus important et la charge effective du noyau diminue. Les électrons des couches externes tendent donc, au contraire de ceux de cœur, à être plutôt diffus.

Du point de vue du calcul de chimie quantique, il y a deux façons de tenir compte de ce phénomène. La première consiste à considérer que les électrons de cœur ne participent pas aux recouvrements qui gouvernent la chimie moléculaire et de les décrire uniquement par leurs effets sur la charge effective du noyau. On parle de pseudo-potentiels. Ils ont l'avantage de simplifier les calculs puisqu'on ne considère explicitement que les électrons de valence. L'inclusion des effets relativistes scalaires est plutôt simple puisqu'ils interviennent dans le potentiel effectif du cœur.

Les électrons de valences sont traités explicitement à l'aide d'une base atomique optimisée pour l'expression d'un pseudo-potentiel donné. On peut citer à titre d'exemples les pseudo-potentiels de Stoll et al. Souvent nommés « SDD » [51] et « Lanl2dz » par Hay et al. [52-54]. Il existe également des méthodes sans pseudo-potentiel pour lesquelles on explicite tous les électrons. C'est le cas de la transformation de Douglas-Kroll-Hess (DKH) [55-56], qui permet de tenir compte de façon approchée des effets relativistes scalaires (effets de Darwin). Elle donne des résultats très satisfaisants sans augmentation significative du temps de calcul.

4. Références

- [1] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **1927**, 84, 457.
- [2] A. Szabo, N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover, 5e ed., **1996**.
- [3] A.R. Leach, *Molecular Modeling : Principles and Applications*, Pearson Prentice Hall, 2e ed., **2001**.
- [4] W. Koch, M.C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley, **2000**.
- [5] I.N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, 5e ed., **1999**.
- [6] R. Yang. W. Parr, *Density Functional Theory of atoms and molecules*, Oxford University Press, reprint **1994**.
- [7] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 2e ed. Wiley, **2001**.
- [8] J.C.C. Roothan, *Rev. Modern Phys.* **1951**, 23, 69.
- [9] G.G. Hall, *Proceedings of Royal Society (London)* **1951**, A205. 541.
- [10] C. Moller, M.C. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, 34, 618.
- [11] J. Cizek, *J. Chem, Phys.* **1966**, 45, 4256.
- [12] E.Fermi, *Rend. Accad. Lincei* **1927**, 6, 602-L.H.Thomas *Proc. Camb. Phil. Soc.* **1927**,23, 542.
- [13] P.A.M. Dirac *Proc. Camb. Phil. Soc.* **1930**, 26, 376.
- [14] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **1951**, 81, 385.
- [15] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev* **1964**, 1136, B864.
- [16] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev* **1965**, 140, A1133.
- [17] W. Koch, M.C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2e ed. Wiley, **2001**.
- [18] R.G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of atoms and molecules*, Oxford University Press, **1989**.
- [19] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 2e ed. Wiley, **2001**.
- [20] E.J. Baerends, O.V. Gritensko, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 5383.

- [21] C.J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry*, Wiley, **2002**.
- [22] *Recent Advances in Density Functional Theory*, D.P. Chong, Ed. World Scientific, **1995**.
- [23] M. Levy, *Proc, Natl, Acad, Sci. USA* **1979**, 76, 6062.
- [24] C-O. Albadh, A.C. Pedzora, *phys. Rev. A* **1984**, 29, 2322.
- [25] A. Avin, H. Stoll, H. Preuss, *Teor. Chim. Acta* **1986**, 70, 407.
- [26] A.D. Becke, *J. Chem. Phys* **1988**, 88, 2547.
- [27] T. Koopmans, *Physica* **1934**, 1, 104.
- [28] P. Politzer, F. Abu-Awwad, *Teor. Chim. Acc.***1998**, 99, 83.
- [29] R. Stowasser, R. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3414.
- [30] J.P Perdew, R.G. Parr, M. Levy, J.L. Balduz, Jr, *phys. Rev. Lett.***1982**, 49, 23.
- [31] J.P Perdew, M. Levy, *phys. Rev. Lett.***1983**, 51, 1884.
- [32] L. Kleinman, *phys. Rev. B* **1997**, 56, 12042.
- [33] P. Bour, *J. Comput. Chem.* **2000**, 21, 8.
- [34] M.J. Allen, D. Tozer, *J. Mol, Phys.* **2002**, 100, 433.
- [35] G. Zhang, C.B. Musgrave, *J. Phys. Chem, A* **2007**, 111, 1554.
- [36] W. Kohn, A.D. Becke, R.G. Parr, *J. Phys. Chem*, **1996**, 100, 12974.
- [37] J.P Perdew, M.R. Norman, *J. Phys. Chem. B* **1982**, 26, 5445.
- [38] M.E. Casida, C. Jamorski, K.C. Casida, D.R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 4439
- M.E. Casida, D.R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 8918.
- [39] C. Adamo, A. di matteo, V. Barone. *Adv. Quantum Chem.* **1999**, 36, 45.
- [40] L.A. Curtiss, K. Raghavachari, G.W. Trucks, J.A. Pople, *J. Chem. Phys*, **1991**, 94, 7221.
- [41] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Chem.* **1980**, 58, 1200.
- [42] A.D. Becke, *phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.
- [43] J.P Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *phys. Rev. Lett.* 1996, 77, 3865, *ibid* **1997**, 78, 1396.
- [44] J.P Perdew, *phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822.
- [45] J.P Perdew, Y. Wang, *phys. Rev. B* **1996**, 33, 8822.
- [46] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, vol. 98, 1372.
- [47] P. J. Stevens, J. F. Devlin, C. F. Chabalowski et M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, vol. 98,11 623.

- [48] J. P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, vol. 77, 3865.
- [49] O. Gunnarsson et B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B*, vol. 13, 4274, **1976**.
- [50] M. E. Casida, dans *Recent Advances in Density Functional Methods, Part I*, D. P. Chong(éd.), World Scientific, Singapore, **1995**.
- [51] M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll et H. Preuss, *J. Chem. Phys.*, vol. 86, 212, **1987**.
- [52] P. J. Hay et W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, vol. 82, 270.
- [53] P. J. Hay et W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, vol. 82, 28.
- [54] P. J. Hay et W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, vol. 82, 29.
- [55] G. Jansen et B. A. Hess, *Phys. Rev.* **1989**, A, vol. 39, 6016.
- [56] R. Samzow, B. A. Hess et G. Jansen, *J. Chem. Phys.* **1992**, vol. 96, 122.

Etude comparative des complexes mono-sandwich d'uranium

$(\eta^n\text{-C}_n\text{H}_n)\text{UL}_3$ ($n=7,8$ et 9 ; $L=\text{amide}$) +3, +4 et +5.

Composés précurseurs en chimie organométallique de coordination

1. Introduction :

Depuis, la synthèse en 1968 du premier complexe sandwich d'uranocène $(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2\text{U}$ par Streitweizer et Müller-Westerhoff [1], de nombreux composés dérivés plus réactifs ont été caractérisés. Il s'agit de structures mono-sandwich $(\eta^n\text{-C}_n\text{H}_n)\text{M}(\text{X})_x(\text{L})_{4-x}$ ($n = 7, 8$ et 9) [2] qui constituent de meilleurs précurseurs pour la synthèse organométallique d'éléments f tels que ceux de forme sandwich inversé d'uranium $\text{L}_n\text{U}(\eta^n\text{-C}_n\text{H}_n\text{-}\eta^n)\text{UL}_n$ ($n = 7, 8$) [3].

Sur un plan structural, ces molécules particulières se caractérisent par une sphère de coordination de l'ion central plus dégagée, et par conséquent, plus réactive. D'autres complexes sandwich mixtes $\text{COTAn}^{\text{III}}\text{Cp}$ d'actinides trivalents ont été également synthétisés depuis quelques années [4], et se sont avérés plus réactifs que leurs homologues sandwich $(\eta^n\text{-C}_n\text{H}_n)_2\text{An}^{\text{IV}}$.

Sur un plan électronique, le caractère covalent de ces complexes est similaire à celui de leur analogue sandwich. Les études théoriques entreprise dans ce domaine, ont établi que le caractère covalent de ses composés sandwich, se manifeste par un transfert de charge entre le ligand cyclique C_nH_n et le métal d'actinide, ce qui se traduit par des interactions de donation ligand \rightarrow métal et de rétro-donation métal \rightarrow ligand fortes. Ce transfert de charge permis par la symétrie, pourrait être favorisé par les orbitales de 6d et 5f de valence d'actinide essentiellement 5f(f_π et f_δ) rendant les liaisons métal-cycle particulièrement solides.

Dans le cas de l'uranium +4, les complexes mono-cyclooctatétraényle $(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{U}(\text{X})_n$ ($\text{X} = \text{amide NR}_2, \text{Cl}^-$ ou BH_4^-) sont particulièrement intéressants, car très stables en solution et tirent profit du caractère redox du métal. En 1990, Thomas R. Boussie et al. [8] ont pu isoler et caractériser le premier complexe d'uranium(+4) $(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{U}(\text{Cl})_2(\text{pyr})_2$ stable a pu être obtenu, ou encore de la phosphine PMe_3 .

Dans le cas des lanthanides 4f, des structures lanthanidocènes $(\text{COT})_{n+1}\text{Ln}_n$ polynucléaires ou communément appelées 'multiple-decker' ont pu être isolés mais seulement à l'état gazeux [5]. Ces derniers, se caractérisent par des états d'oxydation multiples (valence mixte) du métal encapsulé et pourraient présenter des propriétés magnétiques et de conduction intéressantes.

Contrairement aux composés sandwich [6-9], très peu d'études théoriques ont été consacrés à leurs dérivés mono-sandwich. La nature covalente et/ou ionique des liaisons métal-ligand et le rôle que peut jouer les orbitales de valence 6d et 5f d'actinide dans la stabilité de tels système, est toujours un sujet à débat.

Nous nous sommes donc intéressés à la question en entreprenant des calculs relativistes de type DFT sur une série de molécules assez représentatives et dont la géométrie de certains d'entre eux est connue. Il s'agit de complexes de formule générale $(\eta^n\text{-C}_n\text{H}_n)\text{U}(\text{NH}_2)_3$ ($n = 7, 8$ et 9) dont le mode de coordination des différents ligands cycliques anioniques C_nH_n est de type polydentate $\eta^n\text{-C}_n\text{H}_n$. Afin de mieux comprendre les facteurs influant la réactivité de ces complexes et leurs propriétés structurales particulières, nous avons entrepris l'étude de leurs structures électronique et moléculaire. Les propriétés redox ont été également étudiées en vue de comprendre certaines de leurs propriétés physicochimiques. Nous examinerons tout particulièrement le rôle joué par les orbitales 6d et 5f dans la stabilisation de ces complexes pour différents états d'oxydation du métal U^x ; $x = +3, +4, +5$ et $+6$.

2. Description des ligands de coordination polydentée $\eta^n\text{-C}_n\text{H}_n$:

La formation des complexes de coordination se manifeste souvent par un transfert de charge donneur-accepteur. Le ligand, donneur π principalement, acquiert une charge négative par un transfert d'électrons provenant du métal cationique, selon un équilibre électrostatique cation-anion. Nous représentons dans la figure 1, la structure des différents ligands cycliques et aromatiques usuels et leurs dérivés utilisés.

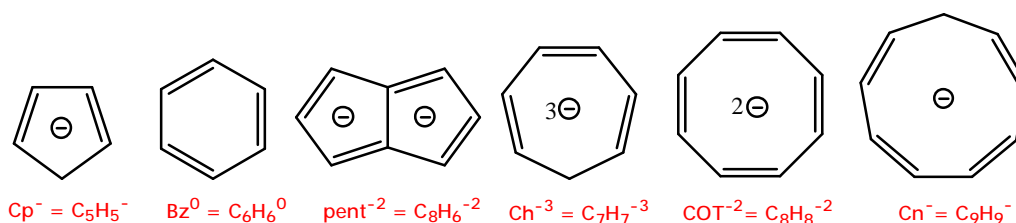


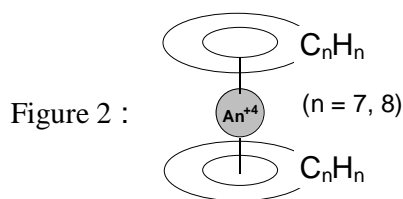
Figure 1 : Les ligands aromatiques

2.1 Les systèmes p

Pour les actinides An, le ligand cyclopentadienyle anionique $\text{Cp}^- = [\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5]^-$ est le plus courant en chimie organométallique. Le ligand cyclooctatétrényle dianionique $[\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8]^{2-}$ ou communément symbolisé par COT^{2-} , Enfin, plus rarement le ligand cyclohépatriényle $\text{Ch}^q = [\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7]^q$ dont la charge anionique q peut varier d'un complexe à

un autre. Mais dans sa forme aromatique à $10 e\pi$, il sera considéré sous une charge tri-anionique $q = 3$. La règle de Huckel prédit en effet, une certaine stabilité pour les cycles ayant $(4q + 2)$ électrons π .

Pour former donc des complexes métalliques, les ligands $C_nH_n^{-q}$ interagissent avec les ions An^{+q} essentiellement à travers leurs orbitales $2p\pi$. L'exemple des complexes sandwichs hautement symétriques dans lesquels, l'atome métallique central est pris en étau entre deux ligands aromatiques $C_nH_n^{-q}$ en conformation éclipsée (figure 2).

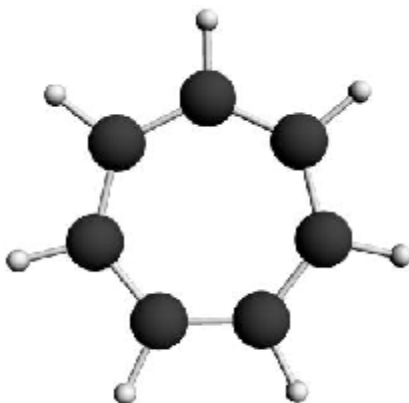


2.2 Le ligand cyclohéptatriényle C_7H_7

Le ligand cyclohéptatriényle C_7H_7 , est dans sa forme aromatique est anionique avec une charge négative de -3. Ceci, est en accord avec la règle de Huckel qui requière un nombre $4n+2$ d'électrons π pour une stabilité maximale. Le ligand $(C_7H_7)^{-3}$ sera donc un donneur à $10 e\pi$ ou $4 \times 2 + 2$. Il peut également être cationique $(C_7H_7)^+$ pour avoir un compte de six $e\pi$. Mais cette forme est très rare et ne se retrouve pas dans la chimie de coordination. Nous considérons donc la forme tri-anionique $(C_7H_7)^{-3}$ comme la plus évidente.

Expérimentalement, deux complexes associés au ligand cyclohéptatriényle sont connus ; il s'agit de la forme sandwich bis(cyclohéptatriényle) du complexe anionique unique d'uranium V $[(\eta^7-C_7H_7)U]^-$ [12] et celle de son dérivé bi-nucléaire de type sandwich inversé d'uranium K $[L_3U(\mu-\eta^7: \eta^7-C_7H_7)UL_3]$ ($X^- = NEt_2$ ou BH_4) obtenu par T. Arligué et al. [4].

Sa structure moléculaire du ligand tri-anionique $(C_7H_7)^{-3}$ est illustrée sur la figure 3. Sa géométrie optimisée pour une charge -3, montre qu'il est parfaitement plan, donc à caractère aromatique. Nous avons aussi calculé sa structure électronique et dessiné ses OM donatrices et rétro-donatrices. Le diagramme qualitatif (figure 4), montre les OM en question.

Figure 3 : Le ligand cyclohéptatriényle C_7H_7

Les OM donatrice vont interagir avec le métal central par un transfert de charge ligand→métal pour stabiliser l'état d'oxydation du métal le plus stable. Cette donation concernera principalement les OM HOMO et HOMO-1 du cycle (C_7H_7)⁻³. Il faut noter que la charge -3 portée par le cycle est parfaitement justifiée et témoigne d'une stabilité optimale du ligand. Elle montre un écart énergétique HOMO-LUMO significatif d'une stabilité thermodynamique. La rétro-donation métal→ligand, quant à elle, sera assuré par les OM virtuelles ou vacantes LUMO et LUMO+1 qui sont de type π antiliant et leur peuplement, provoquera un allongement des distances C-C sur le cycle.

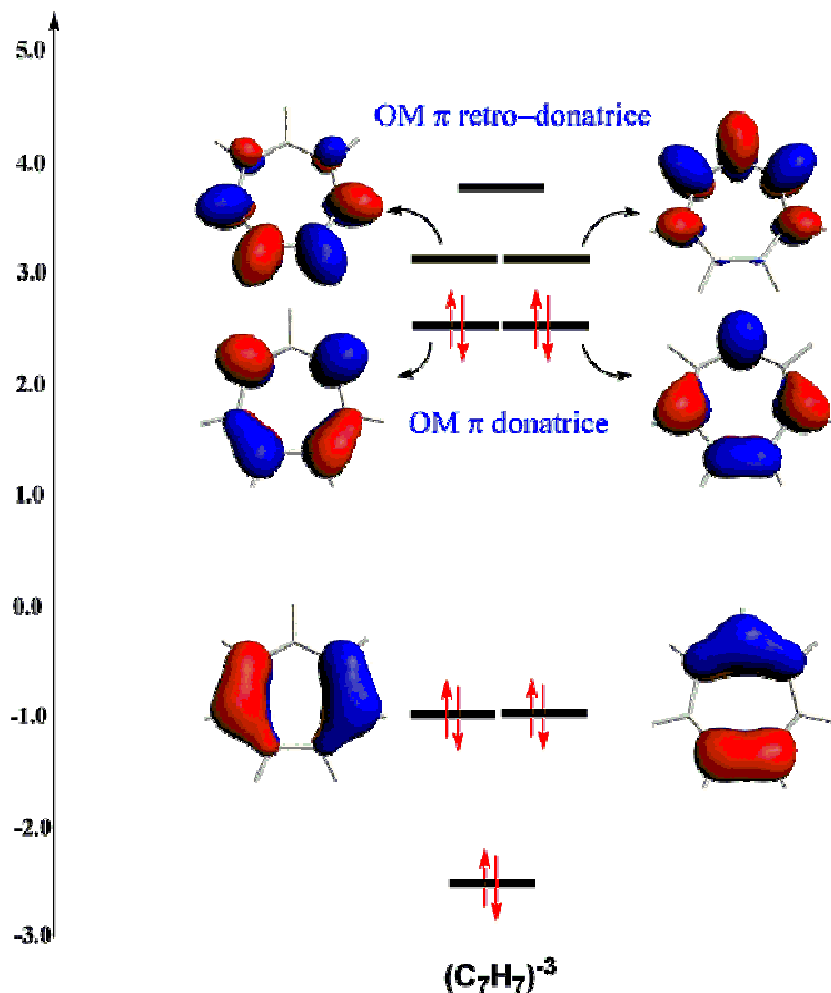


Figure 4 : Diagramme qualitatif des OM du ligand $(C_7H_7)^{-3}$ en symétrie C_{2v}

2.3 Le ligand cyclooctatétraényle C_8H_8

Plus connu que le ligand cyclohéptatriényle C_7H_7 , la chimie de coordination de son homologue cyclooctatétraényle C_8H_8 , est beaucoup plus riche. Il a été à l'origine, sous sa forme dianionique $COT^{2-} = C_8H_8^{2-}$, de la synthèse remarquable du premier complexe sandwich de l'uranocène $(COT)_2U$ et de nombreux actinocènes $(RCOT)_2An$ dérivés par la suite. Le ligand $C_8H_8^{2-}$ est donneur à $10 e\pi$ et aurait les mêmes propriétés électroniques que son analogue $C_7H_7^{3-}$; à savoir un fort pouvoir de donation et un mode de coordination octatétraényle ($\eta^8-C_8H_8$)²⁻.

Pour notre part, nous illustrons sur la figure 5, la structure du ligand cyclooctatétréényle $C_8H_8^{-2}$ calculé en symétrie D_{8h} .

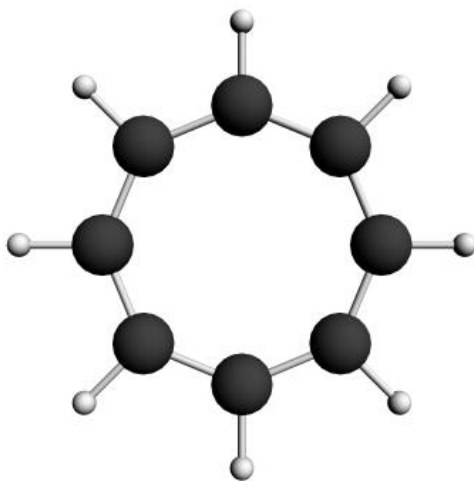


Figure 5 : Le ligand cyclooctatétréényle C_8H_8 en symétrie D_{8h}

Comme pour le ligand précédent, nous avons calculé sa structure électronique pour comprendre son mode de coordination octatétréényle η^8 et analyser les OM donatrices et rétro-donatrices. Sur la figure 6, nous donnons le diagramme des OM frontières obtenu par calcul DFT. Il apparaît clairement à partir de ce diagramme, des similitudes électroniques entre les deux ligands compte tenu du nombre égal des électrons ($10 e\pi$) et la nature des OM frontières.

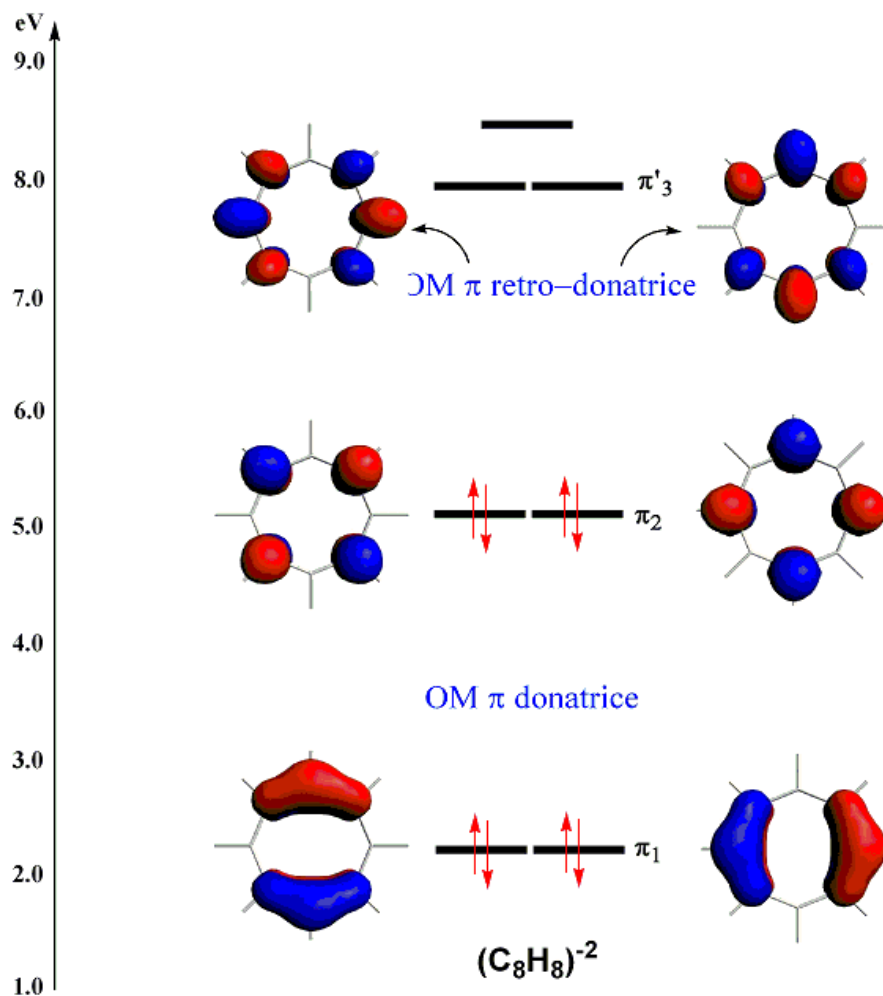


Figure 6 : Diagramme qualitatif des OM du ligand $(C_8H_8)^{2-}$ en symétrie D_{8h}

Les OM frontières π_1 et π_2 seront dites donatrice ou responsables de la donation $C_8H_8^{2-} \rightarrow$ uranium et celle notées π_3 sont de nature anti-liantes et seront consacrées à la rétro-donation uranium $\rightarrow C_8H_8^{2-}$. Le peuplement de ces dernières OM par rétro-donation, conduira à l'allongement des liaisons C-C sur le cycle en question. Il faut noter en outre, le gap HOMO-LUMO important du cycle qui témoigne de sa stabilité thermodynamique due à l'aromaticité des 10π .

2.4 Le ligand cyclononatétraényle C_9H_9

Dans le cas particulier du cycle anion cyclononatétraényle $C_9H_9^- = CNT^-$, la structure plane conjuguée à $10 e\pi$ est formée par le traitement de l'halogénure par le lithium métal comme illustré dans la figure 7.

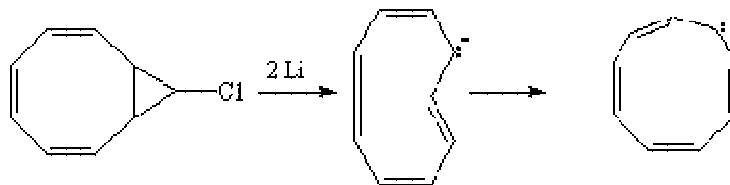


Figure 7

Aucune donnée expérimentale indiquant l'existence de complexes d'actinide avec ce type de ligand contrairement aux autres ligands aromatiques $C_5H_5^-$, $C_7H_7^{-3}$ et $C_8H_8^{-2}$ à 5, 7 et 8 carbones respectivement. Cependant, jusqu'à très récemment un complexe attribué au bis(cyclononatétraényle) du baryum $(C_9H_9)_2Ba$, a été isolé par M. D. Walter et al en 1995 [10].

L'existence de complexes d'actinides associés à ce type de ligand dans sa forme aromatique à $10 e\pi$ serait donc envisageable du fait de la taille relativement importante des ions actinides par rapport à ceux de leurs analogues des métaux de transition. L'existence des orbitales 5f très diffuse, pourrait en apporter une large contribution dans la stabilité de ce type d'édifice moléculaire.

Nous nous sommes donc intéressés à la question en proposant pour la première fois, l'étude théorique DFT de la chimie de coordination de ce ligand associé à l'uranium. La structure moléculaire de ce composé hypothétique pourrait présenter des caractéristiques structurales similaires à celles connues des autres ligands habituelles C_nH_n à $(4n + 2)e\pi$ aromatiques. Dans le cas du ligand anionique cyclononatétraényle $C_9H_9^- = CNT^-$, le calcul ADF prédit justement une structure de géométrie plane à $10e\pi$ comme le montre la figure 8.

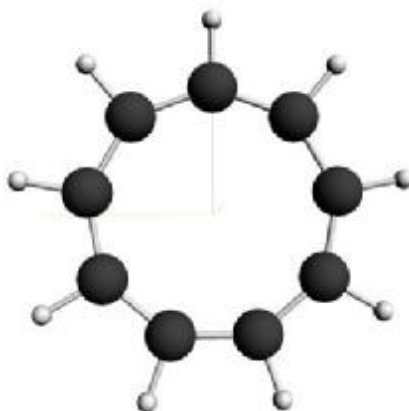


Figure 8 : Le ligand cyclononatétraényle $(C_9H_9)^{-1}$

Il n'est pas donc surprenant que le ligand cyclononatétraényle $(C_9H_9)^{-1}$ obéissant aux mêmes critères d'aromaticité et de planéité, permettra de complexer des métaux de taille importante tels ceux des ions actinides et former des composés mono ou bis(cyclononatétraényles) $(\eta^9-C_9H_9)AnL_3$ et $(\eta^9-C_9H_9)_2An$ respectivement.

Le diagramme qualitatif des OM du ligand cyclononatétraényle $(C_9H_9)^{-1}$ calculé en symétrie D_{3h} , est illustré sur la figure 9.

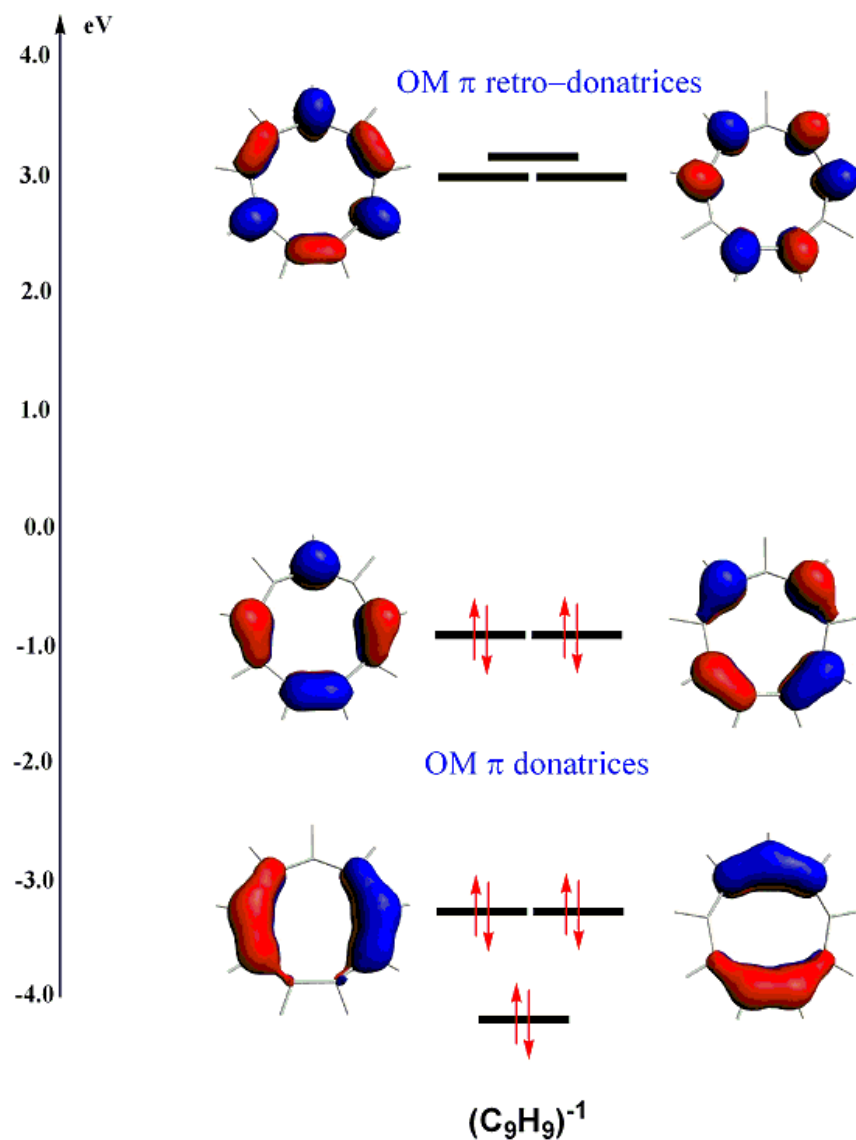


Figure 9 : Diagramme qualitatif des OM du ligand $(C_9H_9)^{-1}$ en symétrie D_{3h}

Sur diagramme, nous retrouvons le même type d'OM π occupées donatrices et des OM vacantes rétro-donatrices de caractère anti-liant. Il existe donc des similitudes électroniques et structurales évidentes entre ce ligand particulier, et les autres ligands anioniques $(C_7H_7)^{-3}$ et $(C_8H_8)^{-2}$ à savoir, une planéité parfaite et des OM prédisposées à complexer des ions gros tels que ceux des actinides.

3. Etude DFT des complexes mono-sandwich (η^n -C_nH_n)U_L3

Analyse structurale

Nous avons procédé au calcul de la géométrie moléculaire pour les complexes de formule $[(\eta^n\text{-C}_n\text{H}_n)\text{U}(\text{NH}_2)_3]^q$ ($n = 7, 8$ et 9 ; $q = 0, -1, -2$ et -3), en imposant dans chaque cas, la symétrie C_s pour les entités mono(cyclohéptatriényle) $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{U}(\text{NH}_2)_3$ et mono(cyclooctétraényle) $(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{U}(\text{NH}_2)_3$ et la symétrie C_{3v} pour le mono(cyclononatétraényle) $(\eta^9\text{-C}_9\text{H}_9)\text{U}(\text{NH}_2)_3$. D'une part, cette étude comparative pour différentes charges moléculaires ($q = 0, -1, -2$ et -3), nous permettra d'évaluer l'effet stabilisant de chaque ligand considéré, par comparaison des paramètres structuraux, de l'énergie de liaisons TBE (Total Bonding Energy) et de l'analyse de leur structure électronique. D'autre part, de déterminer l'état fondamental multiplet le plus probable pour ce type de molécules.

Les composés d'uranium seront considérés dans leurs états d'oxydation usuels +3, +4 et +5 avec une configuration électronique à couche ouverte $5f^n$ et un nombre d'électrons $n = 3, 2$ et 1 . Par conséquent, le calcul d'optimisation de la géométrie moléculaire est effectué sans contrainte de spin 'unrestricted'. Du fait d'un processus SCF laborieux, nous avons effectué les calculs en deux étapes :

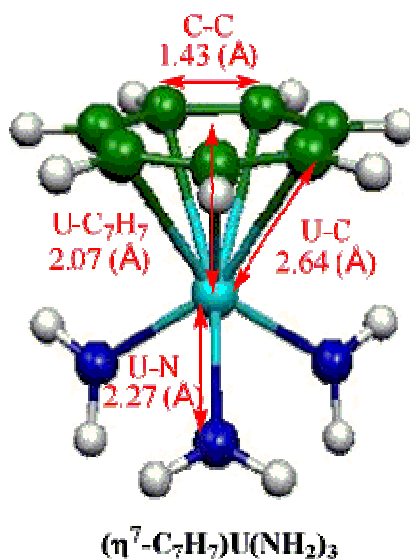
- dans un premier temps, une optimisation avec contrainte de spin 'restricted' pour obtenir une densité approchée.
- ensuite, un calcul plus réaliste en spin polarisé 'unrestricted' pour décrire l'état multiplet de la molécule.

Nous aurons donc à considérer pour les complexes d'uranium, l'état quadruplet d' $\text{U}^{+3}(5f^3)$, l'état triplet pour $\text{U}^{+4}(5f^2)$ et l'état doublet pour $\text{U}^{+5}(5f^1)$. De plus, nous avons calculé l'état singulet d' $\text{U}^{+6}(5f^0)$ qui représente un système à couche complète. Les énergies des états multiplet de ces espèces chargées pourront ainsi être comparées.

3.1 Composés mono(cyclohéptatriényle) $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{U}(\text{NH}_2)_3]^q$:

Calcul de la géométrie de l'état fondamental

La structure moléculaire du complexe modélisé mono(cyclohéptatriényle) $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{U}(\text{NH}_2)_3]^q$ pour différentes charges ($q = 0, -1, -2$ et -3), est représentée sur la figure 10.

Figure 10 : Structure optimisée du complexe $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{U}(\text{NH}_2)_3]^9$

L'édifice moléculaire de ce complexe se caractérise par une géométrie de type tétraédrale ML_4 , avec un ligand C_7H_7 considéré monodentate et les trois co-ligands amide NH_2 . Les résultats de l'optimisation de géométrie des différentes espèces pour les états multiplets sont regroupés dans le tableau 1. Pour chaque espèce, nous donnons les distances métal-ligand pour les liaisons U-X (centroïde), la moyenne des liaisons U-C et la distance U-N. Nous donnons également l'énergie TBE (eV) et l'état d'oxydation formel pour chaque espèce.

Tableau 1 : Paramètres géométriques optimisés (Å°) de $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{U}(\text{NH}_2)_3]^9$.

Structure	$[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{U}(\text{NH}_2)_3]^9$			
	<i>Singulet</i> $q = 0$	<i>Doublet</i> $q = -1$	<i>Triplet</i> $q = -2$	<i>quadruplet</i> $q = -3$
$\text{U}^q(5f^n)$	$\text{U}^{+6}(5f^0)$	$\text{U}^{+5}(5f^1)$	$\text{U}^{+4}(5f^2)$	$\text{U}^{+3}(5f^3)$
U-X	2.06	2.07	2.11	2.14
U-N	2.20	2.27	2.30	2.31
U-C	2.63	2.64	2.67	2.69
C-C	1.43	1.43	1.43	1.43
TBE (eV)	-143.06	-144.60	-140.98	-134.40

Sur un plan énergétique, les résultats du tableau 1 montrent que la forme anionique (état doublet) $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{U}(\text{NH}_2)_3]^{-1}$ est la plus stable. Elle correspond à un état d'oxydation d'uranium pentavalent V, donc en accord avec les structures dérivées connues [4a].

La comparaison des paramètres structuraux des différentes espèces calculées, montre que les distances métal-ligand : U-X, U-C, U-N varient en partie selon le rayon ionique d'uranium +3, +4, +5 et enfin +6. Le raccourcissement des distances métal-ligand serait également dû à l'augmentation du pouvoir de donation du ligand envers le métal central. Les distances U-C pour les différentes espèces sont de l'ordre des liaisons organo-uranium observées et confirment ainsi le mode de coordination heptatriényle $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7$ du ligand cyclique qui reste solidement attaché au métal central quelque soit son état d'oxydation.

3.2 Complexe mono(cyclooctatétraényle) $[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{U}(\text{NH}_2)_3]^q$:

Calcul des géométries de l'état fondamental :

La structure du composé modélisé $[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{U}(\text{NH}_2)_3]^q$ en symétrie C_s et optimisée au niveau relativiste ZORA/TZP/BP86 pour différentes charges ($q = 0, -1$ et -2), est illustrée sur la figure 11. Comme pour son précédent homologue cycloheptatriényle $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{U}(\text{NH}_2)_3$, sa géométrie moléculaire est également de type tétraédrale ML_4 .

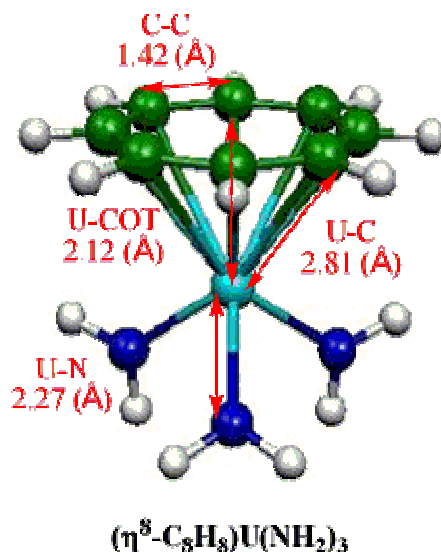


Figure 11 : Structure optimisée du complexe $[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{U}(\text{NH}_2)_3]^q$

Nous avons considéré plusieurs états d'oxydation possibles pour l'ion uranium ; +3, +4, +5 correspondant respectivement aux trois espèces $[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{U}(\text{NH}_2)_3]^q$ avec la charge moléculaire variant de la forme neutre $q = 0$ à la forme mono-anionique $q = -1$ et enfin le complexe di-anionique de charge $q = -2$. Ces états d'oxydation correspondent à leur tour, aux états multiplet : doublet d' $\text{U}^{+5}(5f^1)$, triplet d' $\text{U}^{+4}(5f^2)$ et enfin quadruplet d' $\text{U}^{+3}(5f^3)$

respectivement. Les résultats de l'optimisation des différentes espèces sont regroupés dans le tableau 2.

Comme pour le complexe mono(cyclohéptatriényle) précédent, la comparaison de l'énergie TBE(eV) des différentes espèces calculées du complexe mono(cyclooctatétraényle) $[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{U}(\text{NH}_2)_3]^q$, montre que la forme anionique ($q = -1$) d' U^{+4} tétravalent est la plus stable en accord avec les molécules connues associées au ligand $\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8$. Ce résultat est intéressant et démontre que ligand préserve ses caractéristiques électroniques pour plusieurs type de complexes dans lesquels est engagé.

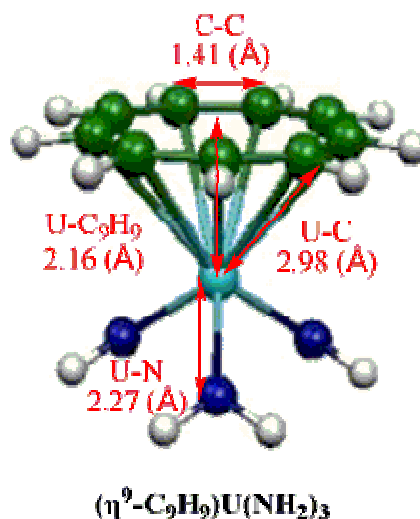
Tableau 2 : Paramètres géométriques optimisés (Å°) de $[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{U}(\text{NH}_2)_3]^q$

Structure	$[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{U}(\text{NH}_2)_3]^q$		
	<i>doublet</i> $q = 0$	<i>Triplet</i> $q = -1$	<i>quadruplet</i> $q = -2$
$\text{U}^q(5f^n)$	$\text{U}^{+5}(5f^1)$	$\text{U}^{+4}(5f^2)$	$\text{U}^{+3}(5f^3)$
U-X	2.03	2.12	2.23
U-N	2.20	2.27	2.28
U-C	2.75	2.81	2.90
C-C	1.42	1.42	1.42
TBE (eV)	-155.61	-156.63	-153.21

3.3 Complexe mono(cyclononatétraényle) $[(\eta^9\text{-C}_9\text{H}_9)\text{U}(\text{NH}_2)_3]^q$:

Calcul des géométries de l'état fondamental :

Les calculs d'optimisation de géométrie convergent dans le cas du complexe d'uranium, à deux espèces neutre et anionique $[(\eta^9\text{-C}_9\text{H}_9)\text{U}(\text{NH}_2)_3]^q$ ($q = 0$ et -1). Ce qui correspond à des états d'oxydation de l'ion uranium $\text{U}^{+4}(5f^2)$ et $\text{U}^{+3}(5f^3)$. La géométrie ainsi obtenue en symétrie C_{3v} , pour les deux états multiplet triplet pour la forme neutre ($q = 0$) et quadruplet pour celle anionique ($q = -1$), est illustrée sur la figure 12.

Figure 12 : Structure optimisée du complexe $[(\eta^9\text{-C}_9\text{H}_9)\text{U}(\text{NH}_2)_3]^{-1}$

Les paramètres géométriques calculés en méthode ZORA/TZP/BP86 pour les distances (\AA) métal-ligand et l'énergie TBE (eV) de chaque espèce sont regroupés dans le tableau 3.

Tableau 3 : Paramètres géométriques optimisés (\AA) de $[(\eta^9\text{-C}_9\text{H}_9)\text{U}(\text{NH}_2)_3]^{-1}$

Structure	$[(\eta^9\text{-C}_9\text{H}_9)\text{U}(\text{NH}_2)_3]^{-1}$	
<i>Etat de spin</i>	<i>Triplet</i> $q = 0$	<i>quadruplet</i> $q = -1$
$\text{U}^q(5f^n)$	$\text{U}^{+4}(5f^2)$	$\text{U}^{+3}(5f^3)$
U-X	2.12	2.16
U-N	2.20	2.27
U-C	2.96	2.98
C-C	1.41	1.41
TBE (eV)	-166.75	-167.26

Comme pour les deux complexes précédents, la forme anionique $[(\eta^9\text{-C}_9\text{H}_9)\text{U}(\text{NH}_2)_3]^{-1}$ est la plus stable. L'état d'oxydation +3 serait donc le plus probable pour ce type de complexe et constitue en perspective, un bon candidat à la différenciation des éléments lanthanides et actinides trivalent Ln(III)/An(III).

Les distances U-C₉H₉ sont relativement moins longues que celles calculées pour les deux cycles U-C₇H₇ et U-C₈H₈. Ceci est dû à la taille plus importante du cycle C₉H₉ qui nécessite un rapprochement du métal central pour une meilleure interaction orbitale.

4. Analyse de la structure électronique des espèces $[(h^n-C_nH_n)U(NH_2)_3]^-$:

4.1 Analyse de Mulliken :

Nous reportons dans le tableau 4, les résultats du calcul comparatif de l'analyse de Mulliken pour les états multiplet les plus stables des formes anioniques des complexes $[(NH_2)_3U(\eta^n-C_nH_n)]^-$ étudiés. Les valeurs des charges atomiques aussi bien métalliques que celles des différents ligands, de la densité de spin du métal et de la population de recouvrement métal-ligand : U-N et U-cycle sont données. Pour cette dernière, il s'agit de la population de recouvrement globale entre le métal central et les n carbones du cycle C_nH_n .

De manière générale, la charge métallique reste faible par rapport à l'état d'oxydation formelle +5, +4 et +3 de l'ion d'uranium dans les complexes $[(NH_2)_3U(\eta^7-C_7H_7)]^-$, $[(NH_2)_3U(\eta^8-C_8H_8)]^-$ et $[(NH_2)_3U(\eta^9-C_9H_9)]^-$ respectivement. Ce qui traduit une donation ligand \rightarrow uranium importante et un caractère covalent significatif. En effet, la charge nette globale faible du ligand anioniques COT^{-2} , Ch^{-3} et CNT^- indique un transfert d'électron important vers le métal central par rapport à sa charge négative formelle.

Tableau 4 : Analyse Mulliken des complexes $[(NH_2)_3U(\eta^n-C_nH_n)]^-$ pour les états multiplet les plus stables.

Structure Etat de spin	état de spin	Densité de spin M	Charge nette			Population recouvr. atome-atome		
			U ^q	N ⁻	C _n H _n ^x	spin	U-N	U-C _n H _n
$[(NH_2)_3U(\eta^7-C_7H_7)]^-$	<i>doublet</i>	1.25	1.39	-0.38	-0.85		0.153	0.253
$[(NH_2)_3U(\eta^8-C_8H_8)]^-$	<i>Triplet</i>	2.20	1.30	-0.38	-0.74	$\alpha+\beta$	0.094	0.218
$[(NH_2)_3U(\eta^9-C_9H_9)]^-$	<i>quadruplet</i>	2.81	1.13	-0.37	-0.54		0.152	0.095

On note également, que la densité de spin métallique d'uranium est égale à 1.25, 2.20 et 2.81 respectivement pour les complexes $[(NH_2)_3U(\eta^7-C_7H_7)]^-$, $[(NH_2)_3U(\eta^8-C_8H_8)]^-$ et $[(NH_2)_3U(\eta^9-C_9H_9)]^-$. Pour ce dernier, la densité est moins que 3 de l'état quadruplet d' $U^{+3}(5f^3)$ et traduit un effet de rétro-donation $U(+3) \rightarrow$ cycle plus important que chez les autres cas.

Les charges métalliques nettes calculées de l'ion uranium formellement +3, +4 et +5, témoignent d'un transfert électronique via une donation ligand \rightarrow métal importante. Les populations de recouvrement en spin $\alpha+\beta$ unrestricted des liaisons métal-ligand, sont

également importantes et traduisent le caractère covalent des liaisons polyhapto $\eta^n\text{-C}_n\text{H}_n$ des ligands considérés. La coordination $\text{U-C}_7\text{H}_7$ et $\text{U-C}_8\text{H}_8$ semble être plus forte que celle calculée pour $\text{U-C}_9\text{H}_9$. Les valeurs de la population correspondent corroborent cela. Par ailleurs, ce caractère semble être plus prononcé. De plus, les populations U-N sont également significatives d'un caractère covalent.

4.2 Analyse orbitalaire

Les interactions orbitales sont globalement gouvernées par la symétrie. La proximité énergétique des niveaux peut également avoir un effet déterminant sur la force des interactions et favoriser ainsi un transfert de charge important.

Pour mieux comprendre la nature et le mode de liaisons dans ce type de complexes à ligands polyhapto $\eta^n\text{-C}_n\text{H}_n$, nous avons établi les diagrammes d'interaction des OM des complexes anioniques $[(\text{NH}_2)_3\text{U}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]^-$, $[(\text{NH}_2)_3\text{U}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]^-$ et $[(\text{NH}_2)_3\text{U}(\eta^9\text{-C}_9\text{H}_9)]^-$ pour les états multiplet les plus stables : doublet, triplet et quadruplet respectivement. Les OM représentées sur les différents diagrammes ont été obtenues selon le calcul en spin polarisé 'unrestricted' signalé plus haut. Celles de l'état de spin alpha, sont représentées à gauche du diagramme et celles de l'état de spin beta à droite.

Les diagrammes de différents complexes calculés corroborent l'analyse de Mulliken quant aux effets de donation ligand \rightarrow métal et de rétro-donation métal \rightarrow ligand. Les états doublet, triplet et quadruplet des complexes $[(\text{NH}_2)_3\text{U}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]^-$, $[(\text{NH}_2)_3\text{U}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]^-$ et $[(\text{NH}_2)_3\text{U}(\eta^9\text{-C}_9\text{H}_9)]^-$ correspondant respectivement aux états d'oxydation +5, +4 et +3 d'uranium, sont mis en évidence par les OM frontières de spin alpha.

Sur les figures 13, 14 et 15, nous représentons les diagrammes en spin 'unrestricted' des trois complexes considérés. Nous avons également donné les pourcentages $\%(5f/6d/U^q/C_nH_n/\text{ligand})$ pour les OM les plus significatives.

Dans le cas du complexe $[(\text{NH}_2)_3\text{U}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]^-$, l'état doublet est traduit par la SOMO 22a' dont la composition est à caractère métallique quasi-pur (96.6% 5f). Les OM immédiatement au dessous, traduisent l'interaction de donation π entre $\text{U-C}_7\text{H}_7$ et du type σ pour les trois liaisons U-N. Aucune interaction de type rétro-donation existe pour cette molécule d'uranium(V). Donc, le complexe est gouverné de manière covalente, par des donations ligand $\rightarrow \text{U}^{+5}$ essentiellement.

Dans le cas du complexe mono(cyclooctatétratétraényle) d'uranium(IV) $[(\text{NH}_2)_3\text{U}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]^-$, l'état triplet représenté par la SOMO 16a'' et SOMO-1 23a' dont la composition est

également métallique majoritaire ($5f > 92\%$). Les OM immédiatement au dessous, sont celles relatives à la coordination π U-COT, fruit d'une donation importante $COT \rightarrow U^{+4}$. On note toutefois un éclatement du bloc 5f moins important par rapport au complexe précédent. Cela, signifie que les OA 5f interagissent plus fortement avec le ligand C_7H_7 . On constate également qu'il n'y'a aucune OM rétro-donatrice significative dans ce complexe. Donc, le complexe est lui aussi gouverné par des donations ligand $\rightarrow U^{+5}$ essentiellement.

Pour le dernier diagramme, s'agissant du ligand cyclononatétraényle $CNT^- = C_9H_9^-$, le complexe d'uranium(III) $[(NH_2)_3U(\eta^9-C_9H_9)]$ calculé pour l'état de spin quadruplet ($5f^3$) le plus stable, ce composé est en fait un modèle hypothétique. Nous présentons pour la première fois, ce complexe mono(cyclononatétraényle) qui pourrait présenter les mêmes caractéristiques structurales que ses prédécesseurs à ligand $C_7H_7^{-3}$ et $C_8H_8^{-2}$. Sur la figure 16, est donc illustré diagramme des OM pour l'état quadruplet calculé en symétrie C_{3v} . De la même manière, l'état quadruplet $5f3$, est traduit par les OM frontières : SOMO, SOMO-1 et SOMO-2 $4a_2$, $12a_1$ et $11a_1$.

L'OM SOMO ($4a_2$) semble se distinguer des autres niveaux métalliques, par son caractère rétro-donneur de type $5f_8-(\eta^9-C_9H_9)$ avec un pourcentage du cycle C_9H_9 de 24.8% non négligeable. Alors que pour les autres composés, le % du cycle) ce niveau la était nul. Cela confirme l'analyse de Mulliken quant à la densité de spin métallique d'uranium(III) calculée de 2.81 au lieu de 3. La rétro-donation $U^{+3} \rightarrow C_9H_9$ pourrait expliquer ce phénomène.

Cette interaction supplémentaire rétro-donatrice permet de contribuer à la stabilité des liaisons $U^{+3} - C_9H_9$ dont la taille du cycle est relativement importante. L'analyse de Mulliken (tableau 3), montre toutefois des populations de recouvrement $U^{+3} - C_9H_9$ plus faibles que celles calculées pour les coordinations $U^{+5} - C_7H_7$ et $U^{+4} - C_8H_8$.

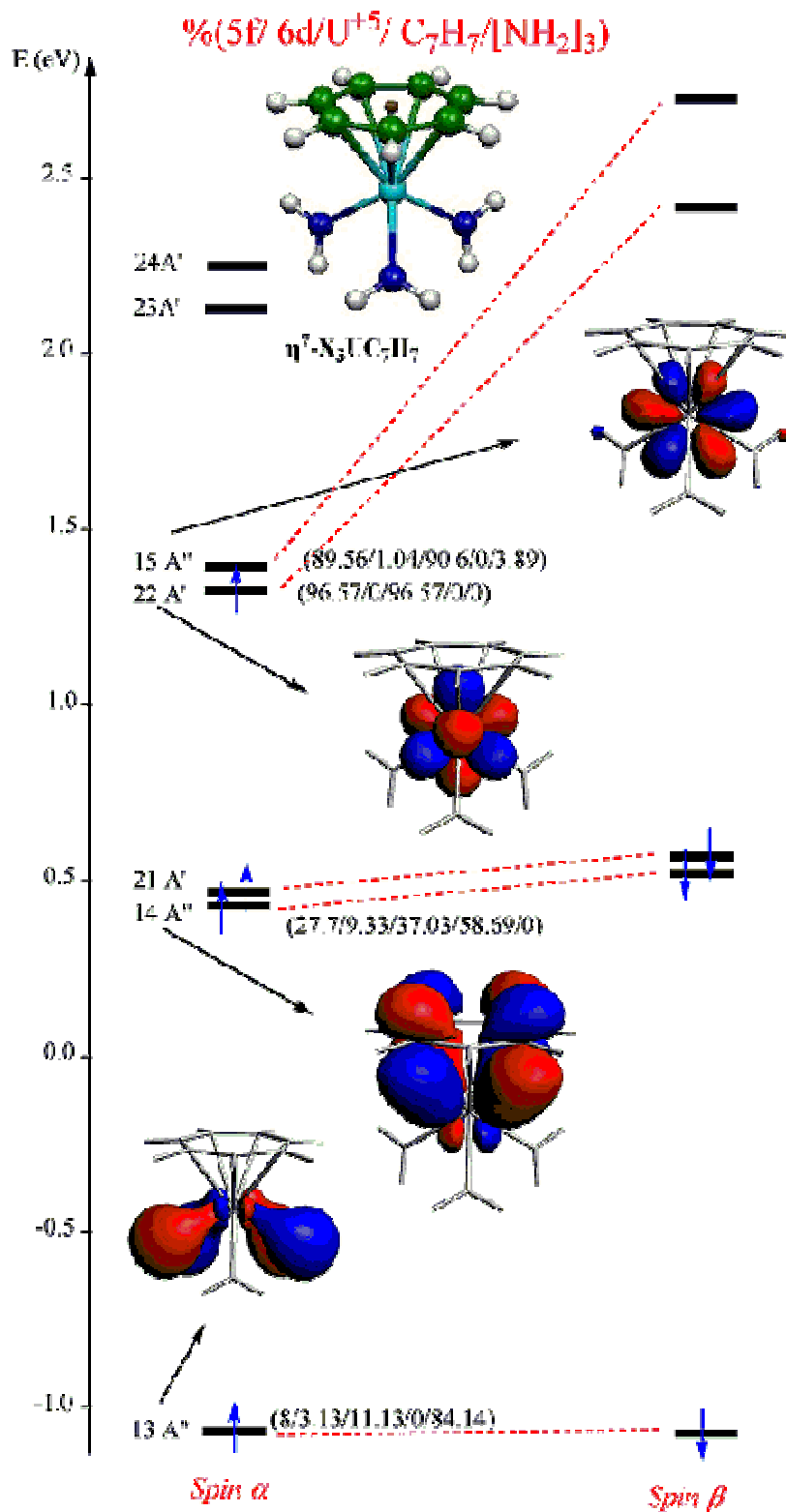


Figure 13 : Diagramme des OM pour l'état doublet du complexe $[(\text{NH}_2)_3\text{U}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]^- \text{Cs}$

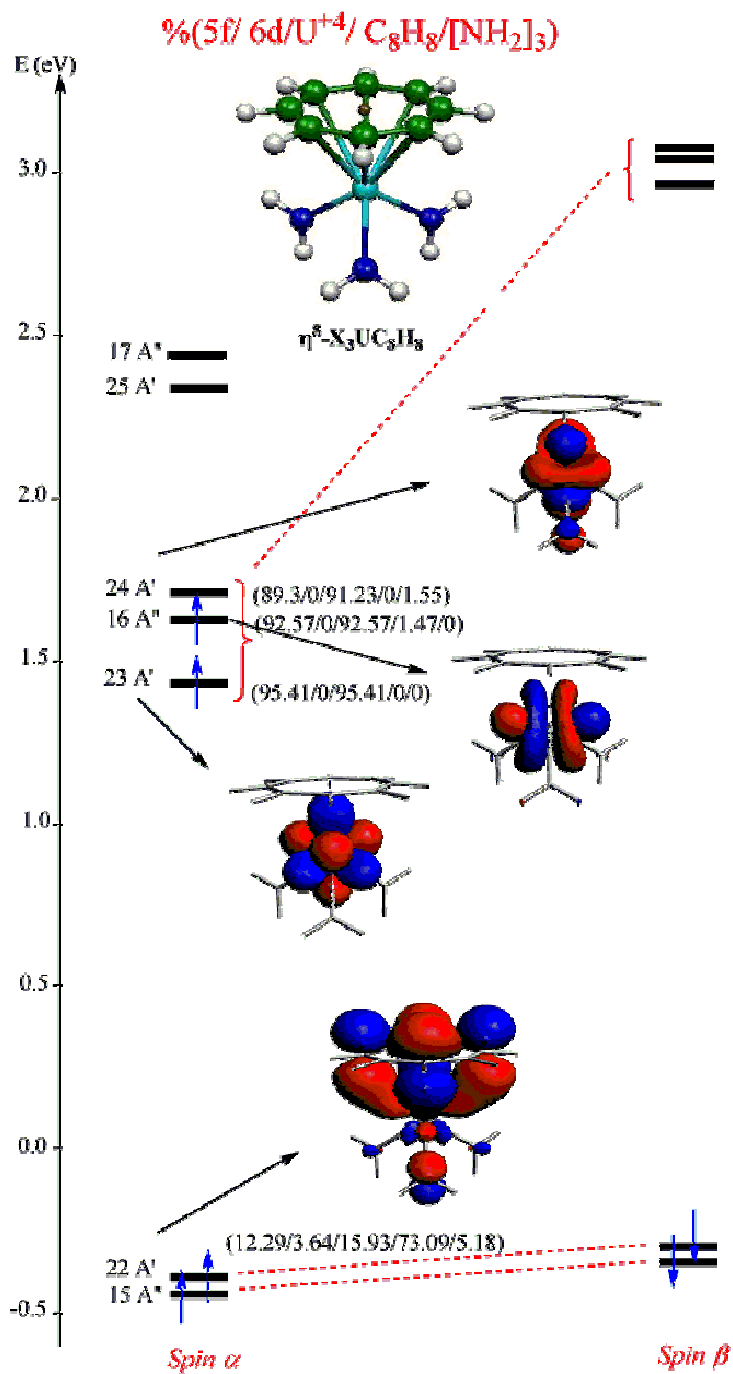


Figure 14 : Diagramme des OM pour l'état triplet du complexe [(NH₂)₃U(η^8 -C₈H₈)]⁻ Cs

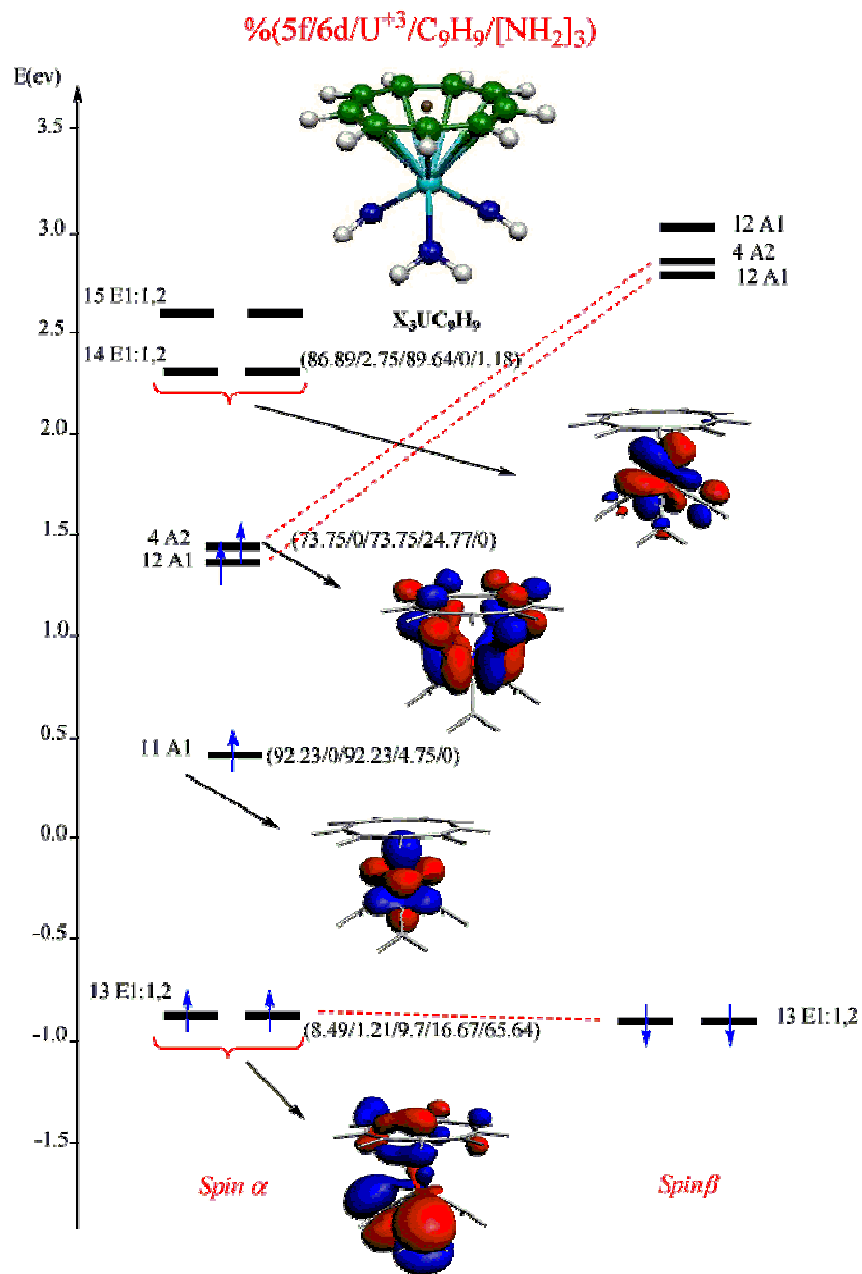


Figure 15 : Diagramme des OM pour l'état quadruplet du complexe $[(NH_2)_3U(\eta^9-C_9H_9)]^+ C_{3v}$

4.2.1 Analyse comparative des complexes $[(\text{NH}_2)_3\text{U}^q(\eta^n\text{-C}_n\text{H}_n)]^-$:

D'après l'analyse de Mulliken et celle des diagrammes, il existe donc des similitudes entre les trois composés. L'analyse des diagrammes montre en effet, que les électrons les plus énergétiques sont localisés sur les orbitales $5f^n$ d'uranium avec une configuration en couche ouverte plus stable. La nature des OM frontières des trois complexes, permet de confirmer ceci. L'état fondamental des complexes considérés de l'uranium reste donc à caractère métallique, ce qui leur confère des propriétés redox certaines.

Les niveaux liants immédiatement plus bas, traduisent la coordination uranium- $(\eta^n\text{-C}_n\text{H}_n)$ de type δ et π , avec un caractère $5f$ majoritaire. En outre, la comparaison du % $5f$ ans la coordination $5f\text{-}(\eta^n\text{-C}_n\text{H}_n)$, montre que le poids métallique ainsi que celui des orbitales $5f$ est plus important dans le cas du ligand $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)^{-3}$.

Dans le complexe $[(\text{NH}_2)_3\text{U}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]^-$ (figure 14), il avoisine 37 % pour les OM traduisant l'interaction U-C₇H₇. Alors que dans le cas du complexe $[(\text{NH}_2)_3\text{U}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]^-$ (figure 15), le poids d'U(IV) est de 16% environ pour la coordination U-C₈H₈. Enfin, pour le complexe $[(\text{NH}_2)_3\text{U}(\eta^9\text{-C}_9\text{H}_9)]^-$ (figure 16), le poids d'U(III) se réduit à 10 % environ.

Du fait de la taille de plus en plus importante du cycle $\text{C}_7\text{H}_7 < \text{C}_8\text{H}_8 < \text{C}_9\text{H}_9$, le métal central se rapproche de plus en plus du centroïde afin d'assurer sa coordination U-C_nH_n. L'analyse structurale montre effectivement des distances U-C₉H₉ plus courte que celles obtenues pour U-C₇H₇ et U-C₈H₈.

4.2.2. Calcul de fragments

Nous avons procédé à un calcul de fragments pour les composés $[(\text{NH}_2)_3\text{U}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]^-$, $[(\text{NH}_2)_3\text{U}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]^-$ et $[(\text{NH}_2)_3\text{U}(\eta^9\text{-C}_9\text{H}_9)]^-$ en considérant avant et après interaction des deux entités $[\text{U}(\text{NH}_2)_3]$ neutre et anionique pour les ligands : $[\text{C}_n\text{H}_n]^{-q}$ avec $q = 3, 2$ et 1 respectivement pour $n = 7, 8$ et 9 .

Les résultats rassemblés dans les tableaux 5, 6 et 7 permettent d'estimer l'effet de la coordination du ligand $(\text{C}_n\text{H}_n)^{-q}$ sur la structure électronique des trois complexes métalliques.

Tableau 5 : Analyse de Mulliken de l'état doublet du composé $[(\text{NH}_2)_3\text{U}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]^-$ et des fragments $\text{U}(\text{NH}_2)_3$ et $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)^{-3}$

$[(\text{NH}_2)_3\text{U}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]^-$ C_s	Charge ionique			Population de recouv.	
	métal	ligand		atome-atome	
	U^{+5}	N^-	$\text{C}_7\text{H}_7^{-3}$	U-N	C-C
$[(\text{NH}_2)_3\text{U}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]^-$	1.39	-0.38	-0.85	0.153	0.397
$\text{U}(\text{NH}_2)_3$	2.14	-0.22	-	0.159	-
$(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)^{-3}$	-	-	-3	-	0.493

Tableau 6 : Analyse de Mulliken de l'état doublet du composé $[(\text{NH}_2)_3\text{U}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]^-$ et des fragments $\text{U}(\text{NH}_2)_3$ et $(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)^{-2}$

$[(\text{NH}_2)_3\text{U}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]^-$ C_s	Charge ionique			Population de recouv.	
	métal	ligand		atome-atome	
	U^{+4}	N^-	$\text{C}_8\text{H}_8^{-2}$	U-N	C-C
$[(\text{NH}_2)_3\text{U}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]^-$	1.30	-0.38	-0.74	0.094	0.430
$\text{U}(\text{NH}_2)_3$	1.81	-0.33	-	0.169	-
$(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)^{-2}$	-	-	-2	-	0.505

Tableau 7 : Analyse de Mulliken de l'état doublet du composé $[(\text{NH}_2)_3\text{U}(\eta^9\text{-C}_9\text{H}_9)]^-$ et des fragments $\text{U}(\text{NH}_2)_3$ et $(\eta^9\text{-C}_9\text{H}_9)^-$

$[(\text{NH}_2)_3\text{U}(\eta^9\text{-C}_9\text{H}_9)]^-$ C_{3v}	Charge ionique			Population de recouv.	
	métal	ligand		atome-atome	
	U^{+3}	N^-	C_9H_9^-	U-N	C-C
$[(\text{NH}_2)_3\text{U}(\eta^9\text{-C}_9\text{H}_9)]^-$	1.13	-0.37	-0.54	0.152	0.428
$\text{U}(\text{NH}_2)_3$	1.36	-0.40	-	0.163	-
$(\eta^9\text{-C}_9\text{H}_9)^-$	-	-	-1	-	0.496

La comparaison du calcul de fragments $U(NH_2)_3$ et $(\eta^n-C_nH_n)^{-q}$ des complexes d'uranium $[(NH_2)_3U(\eta^7-C_7H_7)]^-$, $[(NH_2)_3U(\eta^8-C_8H_8)]^-$ et $[(NH_2)_3U(\eta^9-C_9H_9)]^-$, révèle que la charge métallique subit une stabilisation positive après formation du complexe, notamment dans le cas du complexe $[(NH_2)_3U(\eta^7-C_7H_7)]^-$. Ceci, semble être du au fort pouvoir de donation du cycle $(C_7H_7)^{-3}$ plus riche en électrons que les autres cycles.

Celle des atomes d'azote, varie sensiblement alors que la charge du cycle $(\eta^n-C_nH_n)^{-q}$ subit une diminution drastique par rapport à son état libre. Ceci, traduit au fait un transfert de charge ligand→métal important via la donation $(\eta^n-C_nH_n)^{-q} \rightarrow U(NH_2)_3$. Cette interaction conduit à l'établissement de liaisons polydentates $U-(\eta^n-C_nH_n)$ covalentes.

Les populations U-N et celles C-C du cycle, s'affaiblissent après coordination du ligand $(\eta^n-C_nH_n)^{-q}$. Pour les liaisons C-C, la donation du ligand affectent comme attendu les populations de recouvrement. Ceci est particulièrement vrai pour le complexe $[(NH_2)_3U(\eta^7-C_7H_7)]^-$, qui s'est avéré le plus covalent dans cette série.

4.2.3. Aspects énergétiques :

Pour comparer les stabilités relatives des complexes $[(NH_2)_3U(\eta^7-C_7H_7)]^-$, $[(NH_2)_3U(\eta^8-C_8H_8)]^-$ et $[(NH_2)_3U(\eta^9-C_9H_9)]^-$, nous avons reporté dans le tableau 4, les énergies (eV) de fragments $U(NH_2)_3 + (\eta^n-C_nH_n)^{-q}$ en spin 'restricted' pour les trois complexes d'uranium.

Tableau 8 : Energies de fragments

Energie	$U(NH_2)_3 + (\eta^7-C_7H_7)^{-3}$	$U(NH_2)_3 + (\eta^8-C_8H_8)^{-2}$	$U(NH_2)_3 + (\eta^9-C_9H_9)^{-1}$
TBE (eV)	-34.31	-14.80	-3.43
<i>Pauli</i>	11.46	6.09	6.25
<i>ES</i>	-27.96	-12.77	-4.03
<i>Steric</i>	-16.50	-6.68	2.22
<i>Orb</i>	-17.81	-8.12	-5.31

Les résultats de ce calcul, montre une plus faible interaction de fragment pour le complexe $[(NH_2)_3U(\eta^9-C_9H_9)]^-$ comparé à ces analogues. Cela semble être du à l'énergie électrostatique (ES) plus faible du fait de la charge mono-anionique du cycle $(\eta^9-C_9H_9)^{-1}$ et celle de l'ion positif d' U^{+3} et à l'interaction orbitalaire qui est aussi plus faible.

5. CONCLUSIONS :

Nous avons étudié dans le deuxième chapitre, des complexes mono-sandwich (η^n -C_nH_n)U(NH₂)₃ (n = 7, 8 et 9) précurseurs pour de nombreux composés organométalliques. Les optimisations de géométrie révèlent des structures moléculaires plus stables pour les états multiplet de plus haut spin. Elles confirment l'état paramagnétique de ses systèmes à couche ouverte 5fⁿ. Leur géométrie est de type pyramidal à base triangulaire ML₄ avec le centroïde des cycles (η^n -C_nH_n)^{-q} considérés polydentates.

La considération des diagrammes des OM et l'analyse de population de Mulliken ont permis de mettre en évidence la plus grande donation du cycle (η^7 -C₇H₇)⁻³, plus riche en électron, envers le métal central d'uranium(+5) à valence élevée et qui permet en effet de la stabiliser. de plus, ces diagrammes des OM mettent en évidence, des effets de donation ligand → métal et de rétro-donation métal → ligand importantes. ce qui traduit un caractère covalent des liaisons U-ligand significatif. A titre d'exemple, dans le cas du complexe [(NH₂)₃U(η^9 -C₉H₉)], le calcul DFT a révélé l'existence d'une interaction unique rétro-donatrice attribuée à la SOMO majoritairement à caractère 5f.

L'éclatement du bloc 5f enfin, témoigne d'une participation effective et covalente de ces OA de valence d'uranium dans les liaisons des complexes considérés et confirme le rôle crucial qu'elles peuvent jouer pour stabiliser l'édifice moléculaire.

Les calculs des différents états d'oxydation usuels d'uranium +4, +5 et +6, montrent que les édifices moléculaires de cet actinide possèdent des propriétés redox certaines.

6. Références

- [1] Streitwieser, A., Jr.; Müller-Westerhoff, U. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 7364.
- [2] (a) C. Le Vanda, J. P. Solar, A. Streitwieser Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 2128. (b) A. Zalkin, D. H. Templeton, C. Le Vanda, A. Streitwieser Jr, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2560-2563. (c) T. R. Boussie, R. M. Moore, A. Streitwieser Jr, A. Zalkin, J. Brennan, K. A. Smith, *Organometallics* **1990**, *9*, 2010. (d) D. Baudry, E. Bulot, M. Ephritikhine, M. Nierlich, M. Lance, J. Vigner, *J. Organomet. Chem.*, **1990**, *388*, 279.
- [3] P. L. Diaconescu, P. L. Arnold, T. A. Baker, D. J. Mindiola, C. C. Cummins *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6108-6109.
- [4] (a) T. Arliguie, M. Lance, M. Nierlich, J. Vigner et M. Ephritikhine, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, p.183. (b) T. Arliguie, M. Lance, M. Nierlich, M. Ephritikhine. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2501-2504.
- [5] (a) T. Kurikawa, Y. Negishi, F. Hayakawa, S. Nagao, K. Miyajima, A. Nakajima et K. Kaya, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11766-11772. (b) T. Gross, F. Chevalier et J. S. Lindsey, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4762-4774.
- [6] P. M. Boerrigter, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *Chem. Phys.* **1988**, *122*, 375.
- [7] D. C. Eisenberg, A. Streitwieser Jr, W. K. Kot, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 10.
- [8] T. R. Boussie, D. C. Eisenberg, J. Rigsbee, A. Streitwieser Jr, A. Zalkin, *Organometallics*, **1991**, *10*, 1922-1928.
- [9] J. G. Brennan, J. C. Green, C. M. Redfern, *J. Amer. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2373.
- [10] M. D. Walter, G. Wolmershäuser et H. Sitzmann. *J. Amer. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17494-17503

Etude des complexes bi-nucléaires d'uranium +3, +4 et +5 de forme sandwich inversée $L_3U(m-h^n, h^n-C_nH_n)UL_3$ ($n = 7, 8$ et 9).

Un mode de coordination d de type rétro-donation.

1. Introduction :

Dans le chapitre précédent, l'étude de la complexation de l'ion d'uranium des ligands cycliques et aromatiques $C_nH_n^{q-}$ ($n = 5, 6, 7$ et 8), a permis non seulement de comprendre le mode de coordination métal-cycle mais aussi a mis en évidence la capacité de ses ligands à stabiliser les états d'oxydation élevés +3, +4, +5 et +6 de l'ion uranium en particulier. Ceci, a conduit à l'émergence de complexes organométalliques mono-sandwich précurseurs pour de nombreux composés dérivés. Les complexes sandwich dérivés des actinocènes $An(C_8H_8)_2$ et ceux de type mono(cyclooctatétraényle) $(C_8H_8)AnX_2(L)_2$ synthétisés par Le Vanda et al. [1], constituent une partie importante de la chimie organométallique moderne. Les complexes mono-hexaméthyle d'uranium-arène $(\eta^6-C_6Me_6)U(BH_4)_3$ caractérisés par M. Ephritikhine et al. constituent également des précurseurs potentiels [2].

Jusqu'à récemment, une famille nouvelle de molécules s'est développée grâce à ces composés mono-sandwich et s'est révélée dotée de propriétés structurales et électroniques uniques. Il s'agit de complexes di-nucléaires $(\mu-\eta^n-\eta^n-C_nH_n)[U(NR_2)_3]_2$ de type sandwich inversé pour lesquels, plusieurs ligands cycliques C_nH_n ont été associés. Parmi les premiers composés synthétisés, celui du complexe $[(H_4B)_3U^V(\mu-\eta^7-\eta^7-C_7H_7)U^V(BH_4)_3]^-$ anionique di-uranium(V) pentavalent caractérisé en 1997 par Ephritikhine, M. et al. [3]. Par la suite, Christopher C. Cummins et al. [4] ont pu isoler en l'année 2000 un gros complexe d'uranium bi-nucléaire bis(amide) de formule $[(N(R)Ar)_2U(\mu-\eta^6, \eta^6-C_6H_5Me)U(N(R)Ar)_2]$ ($R = C(CH_3)_3$, Ad = adamantyle et Ar = 3,5-Me₂C₆H₃). D'autres complexes d'uranium de ce type ont pu être aussi isolés et caractérisés au RX par Christopher C. Cummins et al. [5] notamment celui associé au cyclooctatétraényle $(\mu-\eta^8-\eta^8-C_8H_8)U_2U(NC\{tBu\}Mes)_6$ obtenu en 2002. Ces complexes de forme sandwich inversé ont conduit ces dernières années, à l'émergence d'une autre famille nouvelle de structures poly-sandwich ou communément appelée 'multiple-dekker'. Il s'agit de molécules présentant plusieurs métaux à valence multiple et encapsulés entre des ligands cycliques anioniques C_nH_n [6].

Pour notre part, nous nous sommes intéressés à cette famille de composés sandwich inversé di-nucléaires $(\eta^n, \eta^n-C_nH_n)[U(NR_2)_3]_2$ ($n = 7, 8$ et 9) d'uranium-amide essentiellement

afin de comprendre leur structure électronique et la nature des liaisons métal-ligand mises en jeu. La structure moléculaire de ces complexes, montre des liaisons U-C relativement longues par rapport à celles observées chez les composés de leurs dérivés cyclopentadiényle Cp_nUL_{4-n} ou de forme mono-sandwich $(\eta^n-C_nH_n)UL_x$. Nous examinerons tout particulièrement, le rôle que peut jouer les orbitales de valence d'uranium 6d et 5f dans la stabilisation de ses structures uniques. Plusieurs états d'oxydation du métal central seront calculés pour déterminer l'état multiplet le plus stable pour ce type de complexes.

2. Description des géométries expérimentales :

Pour le complexe $[(N(R)Ar)_2U(\eta^6, \eta^6-C_6H_5Me)U] [(N(R)Ar)_2]$ di-nucléaire uranium-arène, une étude théorique DFT a été effectuée par C.C. Cummins et al. [4]. La question de la valence du métal par rapport au ligand neutre arène, a été soulevée. Plusieurs formulations de sa valence ont été examinées avec un état d'oxydation formel +4 calculé très probable. La nature des interactions métal-arène mise en jeu sont de type δ similaires à celles des actinocène $(\eta^8-C_8H_8)_2An$ ($An^{+4} = Th-Am$) [7] et dans le complexe anionique d'uranium(+5) pentavalent $[(\eta^7-C_7H_7)U]^-$ [8].

Nous avons donc étendu notre étude aux deux autres complexes tri(amide) di-nucléaire d'uranium associés aux cycles C_7H_7 et C_8H_8 qui n'ont l'objet à ce jour, d'aucune étude théorique systématique. Nous avons également considéré la structure moléculaire d'un complexe hypothétique associé au ligand C_9H_9 pour lequel, aucune donnée expérimentale n'existe pour les composés de ce type.

La structure moléculaire RX du complexe anionique sandwich inversé d'uranium- C_7H_7 $[(H_4B)_3U^V(m-h^7-h^7-C_7H_7)U^V(BH_4)_3]^-$ est illustrée par son ORTEP sur la figure 1. Celle de son analogue d'uranium- C_8H_8 cyclooctatétraényle $(\mu-\eta^8-\eta^8-C_8H_8)U_2U(NC\{tBu\}Mes)_6$ est représentée sur la figure 2.

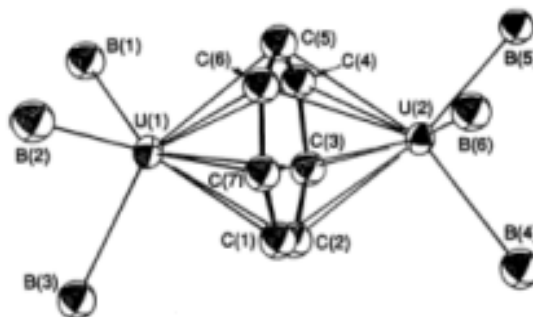
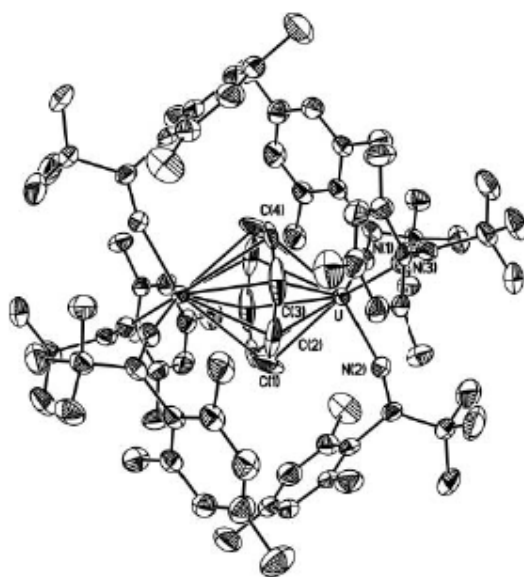
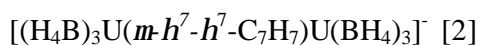


Figure 1 : ORTEP du complexe anionique di-nucléaire d'uranium

Figure 2 : ORTEP du complexe $2_2\text{-}\mu\text{-COT}$ di-nucléaire d'uranium [5]

Le complexe bi-nucléaire d'uranium ($\mu\text{-}\eta^8\text{-}\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8$) $\text{U}_2\text{U}(\text{NC}\{\text{tBu}\}\text{Mes})_6$ (figure 2), présente une structure à couche ouverte de configuration métallique $6d^05f^2$. L'état d'oxydation formel des deux ions uranium, formulée par Cummins et al. [5], est en effet +4 avec un cycle donneur di-anionique $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$ pour les deux ions U^{+4} comme illustré sur la figure 3.

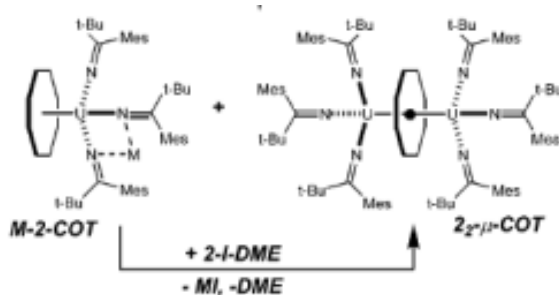


Figure 3 : Synthèse du complexe exp. di-nucléaire expérimental d'U(+4) $2_{2'}\text{-}\mu\text{-COT}$ [5]

Les observations expérimentales ont montré que les longueurs de liaison C-C dans les cycles C_7H_7 et C_8H_8 complexés, sont de l'ordre de 1.438 \AA , donc en augmentation de 0.04 \AA par rapport aux ligands libres calculés. Ces caractéristiques structurales peuvent suggérer l'existence des effets de donation et de rétro-donation importante entre le métal et le cycle. Ce qui signifie un caractère covalent certain des liaisons métal-ligand.

3. Optimisation des géométries moléculaires des états multiplet :

Pour rendre le traitement quantique calcul DFT applicable à de tels systèmes et réduire le temps de calcul, nous avons simplifié leur structures en remplaçant les gros co-ligands -NRR' latéraux par des groupements amides (-NH₂) plus petits. Les molécules calculées seront de formule $(\mu\text{-}\eta^7, \eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)[\text{U}(\text{NH}_2)_3]_2$ et $(\mu\text{-}\eta^8, \eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)[\text{U}(\text{NH}_2)_3]_2$ respectivement pour le cycle héptatriényl C_7H_7 et cyclooctatétrényl C_8H_8 . Celui du cyclononatétrényl C_9H_9 aura comme formule $(\mu\text{-}\eta^9, \eta^9\text{-C}_9\text{H}_9)[\text{U}(\text{NH}_2)_3]_2$ comme modèle hypothétique.

Le calcul de la structure moléculaire a été effectué en premier lieu, pour un spin 'restricted' et ensuite en 'spin-unrestricted'. Nous avons également optimisé la géométrie des différents états d'oxydation possible d'uranium +3, +4, +5 et +6 pour l'ensemble des complexes considérés $(\eta^7, \eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)[\text{U}(\text{NH}_2)_3]_2$ et $(\eta^8, \eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)[\text{U}(\text{NH}_2)_3]_2$ en symétrie C_{2v} , est celui du modèle hypothétique $(\eta^9, \eta^9\text{-C}_9\text{H}_9)[\text{U}(\text{NH}_2)_3]_2$ en symétrie C_{3v} . Nous pourrions alors évaluer la stabilité relative de chaque espèce.

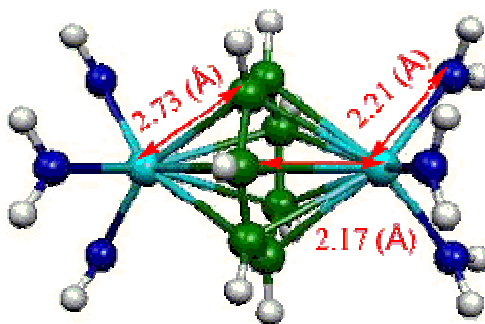
3.1. Complexe $(\eta^7, \eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)[\text{U}(\text{NH}_2)_3]_2$:

Les grandeurs géométriques optimisés les plus significatifs et relatifs au complexe $(\eta^7, \eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)[\text{U}(\text{NH}_2)_3]_2$ en symétrie C_{2v} , sont reportés dans le tableau 1. Nous donnons également les valeurs calculées des énergies des états multiplet en 'spin-unrestricted'. La comparaison des différents états multiplet sur le tableau 1, montre que la géométrie moléculaire converge vers une espèce neutre (état quadruplé $\text{U}^{+4}\text{-U}^{+5}$) nettement plus stable.

La structure expérimentale est toutefois connue pour la forme anionique $K[X_3U(\mu-\eta^7, \eta^7-C_7H_7)UX_3]$ ($X = NEt_2$ or BH_4) illustrée par son ORTEP sur la figure 1. Celle optimisée pour la forme neutre est représentée sur la figure 4.

Tableau 1 : Paramètres géométriques optimisés ($^\circ$) en symétrie C_{2v}

Structure	$[(NH_2)_3U(\mu-\eta^7, \eta^7-C_7H_7)U(NH_2)_3]^q$							
<i>Etat spin</i>	<i>singulet</i>	<i>doublet</i>	<i>triplet</i>	<i>quadruplé</i>	<i>quintuplé</i>	<i>sextuplé</i>	<i>septuplé</i>	X-Ray
<i>état d'oxyd formel</i>	$q = +3$ $U^{+6}-U^{+6}$	$q = +2$ $U^{+6}-U^{+5}$	$q = +1$ $U^{+5}-U^{+5}$	$q = 0$ $U^{+4}-U^{+5}$	$q = -1$ $U^{+4}-U^{+4}$	$q = -2$ $U^{+3}-U^{+4}$	$q = -3$ $U^{+3}-U^{+3}$	
$(5f^n-5f^m)$	$(5f^0-5f^0)$	$(5f^0-5f^1)$	$(5f^1-5f^1)$	$(5f^2-5f^1)$	$5f^2-5f^2$	$5f^3-5f^2$	$5f^3-5f^3$	
U-X	2.21	2.19	2.17	2.17	2.28	2.26	2.23	2.133
U-N	2.10	2.13	2.17	2.21	2.28	2.29	2.28	-
U-C	2.76	2.74	2.72	2.73	2.81	2.79	2.77	2.683
C-C	1.434	1.433	1.432	1.432	1.425	1.426	1.430	-
TBE (eV)	-172.38	-185.85	-195.01	-200.13	-192.82	-198.31	-193.12	-

Figure 4 : Complexe modèle neutre $[(NH_2)_3U^{+4}(\mu-\eta^7, \eta^7-C_7H_7)U^{+5}(NH_2)_3]$

3.2. Complexes $(\mu-h^8, h^8-C_8H_8)[U(NH_2)_3]_2$ et $(\mu-h^9, h^9-C_9H_9)[U(NH_2)_3]_2$:

De la même manière, l'optimisation des complexes C_8H_8 et C_9H_9 en symétrie C_{2v} et C_{3v} pour les différents états de multiplicité, converge vers des espèces anioniques $[(\eta^8, \eta^8-C_8H_8)[U(NH_2)_3]_2]^-$ et $[(\eta^9, \eta^9-C_9H_9)[U(NH_2)_3]_2]^-$ correspondant respectivement aux états sextuplé ($5f^2-5f^3$) et septuplé ($5f^3-5f^3$) plus stable. Leur structure moléculaire est représentée sur les figures 5 et 6. Le tableaux 2 regroupe les données structurales calculées pour le

complexe $[(\text{NH}_2)_3\text{U}(\mu\text{-}\eta^8, \eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{U}(\text{NH}_2)_3]_2^{\ominus}$ en C_{2v} et le tableau 3 pour le complexe hypothétique $[(\text{NH}_2)_3\text{U}(\mu\text{-}\eta^9, \eta^9\text{-C}_9\text{H}_9)\text{U}(\text{NH}_2)_3]_2^{\ominus}$ en C_{3v} . Les données X-Ray disponible pour le complexe C_8H_8 sont également introduites.

Tableau 2 : Distances (Å) moyennes optimisés en symétrie C_{2v} et données expérimentales.

Structure	$[(\text{NH}_2)_3\text{U}(\mu\text{-}\eta^8, \eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{U}(\text{NH}_2)_3]_2^{\ominus}$ C_{2v}							[X-Ray]
<i>Etat de spin</i> <i>état d'oxyd</i> <i>formelle</i>	<i>singulé</i> $q = +4$ $\text{U}^{+6}\text{-U}^{+6}$	<i>doublé</i> $q = +3$ $\text{U}^{+6}\text{-U}^{+5}$	<i>triplé</i> $q = +2$ $\text{U}^{+5}\text{-U}^{+5}$	<i>quadruplé</i> $q = +1$ $\text{U}^{+5}\text{-U}^{+4}$	<i>quintuplé</i> $q = 0$ $\text{U}^{+4}\text{-U}^{+4}$	<i>sextuplé</i> $q = -1$ $\text{U}^{+4}\text{-U}^{+3}$	<i>septuplé</i> $q = -2$ $\text{U}^{+3}\text{-U}^{+3}$	
$(5f^n\text{-}5f^m)$	$(5f^0\text{-}5f^0)$	$(5f^0\text{-}5f^1)$	$(5f^1\text{-}5f^1)$	$(5f^1\text{-}5f^2)$	$5f^2\text{-}5f^2$	$5f^2\text{-}5f^3$	$5f^3\text{-}5f^3$	-
U-X	2.24	2.21	2.18	2.17	2.22	2.24	2.39	-
<U-N>	2.08	2.10	2.13	2.17	2.21	2.26	2.28	2.173- 2.268
<U-C>	2.91	2.89	2.86	2.85	2.89	2.91	3.02	2.822
<C-C>	1.426	1.423	1.422	1.421	1.418	1.418	1.414	1.443
TBE (eV)	-167.20	-184.75	-197.88	-206.99	-211.78	-212.38	-209.71	-

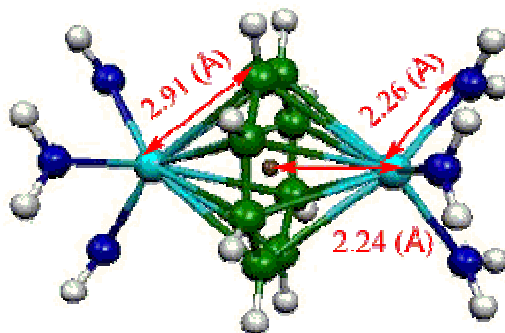


Figure 5 : Complexe cyclooctatétraényle modèle : $[(\text{NH}_2)_3\text{U}^{+4}(\mu\text{-}\eta^8, \eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{U}^{+3}(\text{NH}_2)_3]^-$

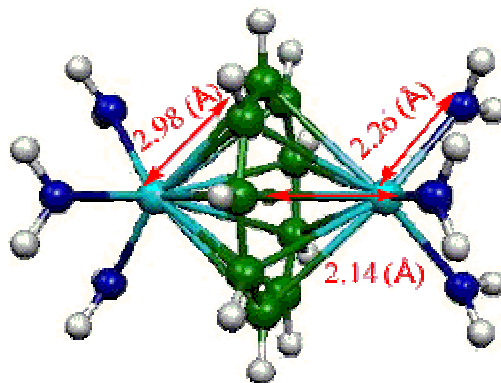


Figure 6: Complexe hypothétique cyclononatetraényle $[(\text{NH}_2)_3\text{U}^{+3}(\mu\text{-}\eta^9, \eta^9\text{-C}_9\text{H}_9)\text{U}^{+3}(\text{NH}_2)_3]^-$

Tableau 3 : Paramètres géométriques optimisés (Å°) en symétrie C_{3v}

Structure	$[(NH_2)_3U(\mu-\eta^9, \eta^9-C_9H_9)U(NH_2)_3]_2^q$						
<i>Etat de spin</i>	<i>singulé</i>	<i>doublé</i>	<i>triplé</i>	<i>quadruplé</i>	<i>quintuplé</i>	<i>sextuplé</i>	<i>septuplé</i>
<i>état d'oxyd formelle</i>	$q = +5$ $U^{+6}-U^{+6}$	$q = +4$ $U^{+6}-U^{+5}$	$q = +3$ $U^{+5}-U^{+5}$	$q = +2$ $U^{+4}-U^{+5}$	$q = +1$ $U^{+4}-U^{+4}$	$q = 0$ $U^{+3}-U^{+4}$	$q = -1$ $U^{+3}-U^{+3}$
$(5f^n-5f^m)$	$(5f^0-5f^0)$	$(5f^0-5f^1)$	$(5f^1-5f^1)$	$(5f^2-5f^1)$	$5f^2-5f^2$	$5f^3-5f^2$	$5f^3-5f^3$
U-X	2.42	2.33	2.28	2.18	2.16	2.18	2.14
U-N	2.06	2.08	2.10	2.13	2.17	2.21	2.26
U-C	3.19	3.12	3.08	3.01	2.99	3.00	2.98
C-C	1.423	1.419	1.416	1.416	1.414	1.414	1.415
TBE (eV)	-157.71	-179.03	-195.94	-208.90	-217.66	-222.00	-222.67

Les résultats des tableaux 2 et 3 montrent aussi que les structures optimisées les plus stables correspondent à des états multiplet à haut spin. De plus, l'état d'oxydations formel considéré du métal encapsulé pour le complexe C_8H_8 , sont en bon accord avec ceux obtenus expérimentalement. Pour ce dernier, l'état sextuplé ($5f^2-5f^3$) plus stable semble correspondre à un état d'oxydation mixte $U^{+4}-U^{+3}$. Son énergie est toutefois proche de l'autre état de spin quintuplé ($5f^2-5f^2$) donc deux métaux d'uranium formellement oxydé en $U^{+4}-U^{+4}$. La différence d'énergie entre ces deux états sextuplé et quintuplé est de 0.6 eV soit une dizaine de kcal/mole. Les distances **X-Ray** moyennes des liaisons **<U-N>** et **<U-C>** sont très proches des deux états sextuplé ($5f^2-5f^3$) et quintuplé ($5f^2-5f^2$) calculés plus stables. Cela, pourrait suggérer des propriétés de conduction électrique très probables pour ce type de structures. Les composés 'multiple-dekker' $[Ln_x(C_8H_8)_m]^q$ de complexe C_8H_8 de lanthanides synthétisés par T. Kurikawa et al. [6], en phase gazeuse à partir de ce type de molécules précurseur, ont démontré effectivement des propriétés électriques certaines.

Pour le composé $[(NH_2)_3U(\mu-\eta^9, \eta^9-C_9H_9)U(NH_2)_3]^-$ anionique, l'énergie calculée la plus stable semble se balancer aussi entre deux états de spin voisins. En effet, la différence énergétique des deux états septuplé $U^{+3}-U^{+3}$ (-222.67 eV) et sextuplé $U^{+3}-U^{+4}$ (-222.0 eV) est également de 0.67 eV. La barrière d'énergie relativement faible entre ces deux états à haut spin voisins, laisse suggérer l'existence d'interactions paramagnétiques entre les deux métaux

encapsulés qui contribuent à la valence mixte du complexe. Ces propriétés seront discutées plus bas à travers l'analyse de leur structure électronique.

4. Comparatif des complexes $[(\text{NH}_2)_3\text{U}(\mu\text{-h}^n, \text{h}^n\text{-C}_n\text{H}_n)\text{U}(\text{NH}_2)_3]^q$:

Le tableau 4 récapitulatif regroupe les données géométriques optimisées des états multiplet les plus stables : quadruplé pour le complexe neutre $\text{U-C}_7\text{H}_7\text{-U}$, sextuplé pour les deux analogues anioniques $\text{U-C}_8\text{H}_8\text{-U}$ et septuplé pour le complexe hypothétique $\text{U-C}_9\text{H}_9\text{-U}$. Ces résultats comparatifs, montrent un bon accord entre la théorie DFT et les données expérimentales avec des écarts provenant essentiellement des facteurs stériques du à la taille importante des structures X-Ray.

Tableau 4 : Grandeurs géométriques moyennes (Å°) et énergie de liaisons calculées et valeurs expérimentales correspondantes des complexes $(\mu\text{-}\eta^n, \eta^n\text{-C}_n\text{H}_n)[\text{U}(\text{NH}_2)_3]_2$.

<i>Structure optimisée</i>	<i>Etat de spin</i>	$\langle\text{U-C}\rangle$	$\langle\text{U-N}\rangle$	$\langle\text{C-C}\rangle$
$(\mu\text{-}\eta^7, \eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)[\text{U}(\text{NH}_2)_3]_2$ C_{2v}	<i>quadruplé</i>	2.73	2.21	1.431
X-Ray [2]	-	2.91	2.26	1.419
$\{(\mu\text{-}\eta^8, \eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)[\text{U}(\text{NH}_2)_3]_2\}^-$ C_{2v}	<i>Sextuplé</i>	2.65	2.26	1.475
X-Ray [5]	-	2.822	2.173-2.268	1.443
$\{(\mu\text{-}\eta^9, \eta^9\text{-C}_9\text{H}_9)[\text{U}(\text{NH}_2)_3]_2\}^-$ C_{3v}	<i>septuplé</i>	2.98	2.26	1.415

La comparaison des distances moyennes $\langle\text{U-C}\rangle$ et $\langle\text{U-N}\rangle$ entre les trois espèces, montre que ces longueurs de liaisons sont sensiblement plus élevées pour le complexe $(\eta^9, \eta^9\text{-C}_9\text{H}_9)[\text{U}(\text{NH}_2)_3]_2$. Les longueurs des liaisons C-C dans l'entité C_nH_n complexée, sont sensiblement plus élevées que celles du cycle libre. Les distances U-N(amide) quant à elle sont de l'ordre de 2.2 Å donc relativement courtes. Elles s'apparentent plutôt à celles des liaisons multiples de caractère π observées dans les complexes amides d'uranium [9]. Les distances U-C calculées pour ce type de structure s'apparentent à ceux relativement longues déjà obtenus et observés chez des complexes covalents d'uranium +4 et +5 de type Cp_3U et Cp_3UL [13]. Ceci, conforte l'hypothèse que les interactions entre les deux métaux encapsulés et le cycle C_nH_n , seraient de nature covalente non négligeable. La stabilité des composés expérimentaux en milieu aqueux permet d'étayer cette hypothèse. Nous analyserons donc tout

particulièrement la nature des liaisons U-cycle et le rôle que peut jouer les orbitales de valence 5f et 6d d'uranium dans la covalence de tels systèmes.

5. Analyse orbitalaire

Nous représentons sur les figures 7, 8 et 9 les diagrammes des OM frontières des trois complexes calculés sans contrainte de spin 'spin-unrestricted'. Les OM de spin α sont disposées dans la partie gauche du diagramme, et les OM de spin β dans la partie droite du diagramme.

Comme on peut le voir sur le diagramme du $(\eta^7, \eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)[\text{U}(\text{NH}_2)_3]_2$ (figure 7), les plus hautes OM occupées, SOMO et SOMO-1 et SOMO-2 de symétrie $9A_2$, $14B_1$ et $19A_1$, décrivant les trois électrons les plus énergétiques, sont à caractère métallique 5f majoritaire. Ces niveaux subissent un éclatement net des composantes de spin α et β . De plus, cet éclatement des niveaux métalliques (5f), est plus prononcé que celui des niveaux liants $13B_1$ et $8B_2$ plus bas. En outre, la valeur du gap SOMO-LUMO demeure très faible, ce qui est dû à la quasi-dégénérescence des OA 5f dominant l'état fondamental.

Nous avons également représenté, dans ce cas les valeurs des contributions des orbitales atomiques 6d et 5f et celle du ligand ($\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7$) à l'OM liante $13B_1$. Cette dernière se retrouve stabilisée de **1.6** eV par rapport aux OM SOMO et SOMO-1, cet écart traduit une forte stabilisation de ces niveaux liants relativement à ceux non-liants et qui est due à une participation effective des orbitales 5f dans les liaisons mises en jeu.

En effet, les OM $13B_1$ et $8A_2$, traduisent l'interaction liante la plus significative entre le groupement métallique $[\text{U}(\text{NH}_2)_3]_2$ et le ligand ($\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7$). Celle-ci, représente un mode de coordination de type rétro-donation δ uranium \rightarrow ($\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7$). Elles sont composées essentiellement d'orbitales métalliques 5f et 6d de type δ interagissant avec celles de type π^* du ligand ($\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7$).

Il apparaît donc, que l'interaction liante selon une rétro-donation de type δ est à l'origine de la coordination uranium- $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)$ dans ce type de complexe, puisque les niveaux supérieurs sont essentiellement à caractère métallique.

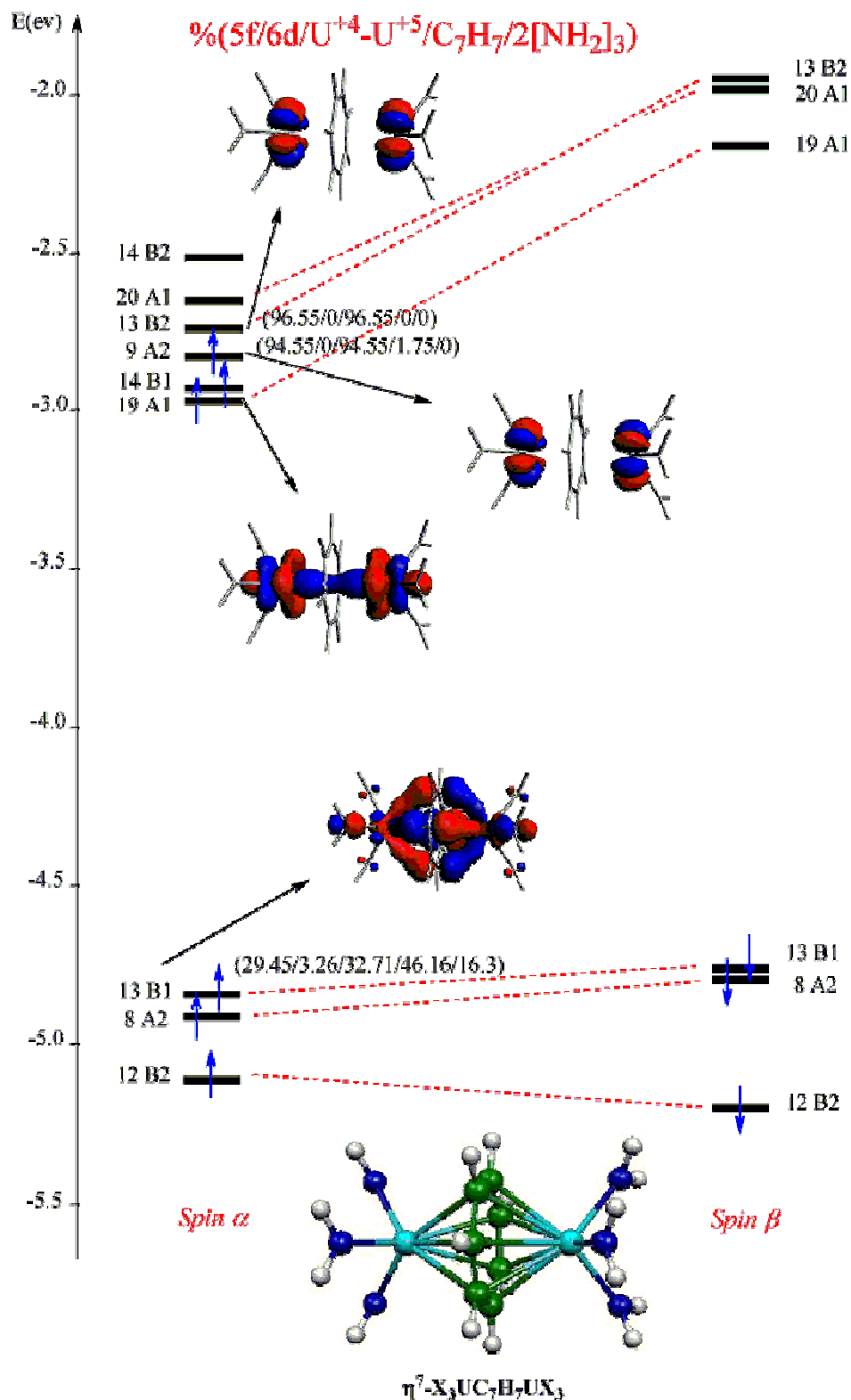


Figure 7 : Diagramme des OM du complexe neutre $[(NH_2)_3U]_2(\mu-\eta^7, \eta^7-C_7H_7)$ pour l'état quadruplet $5f^2-5f^1$

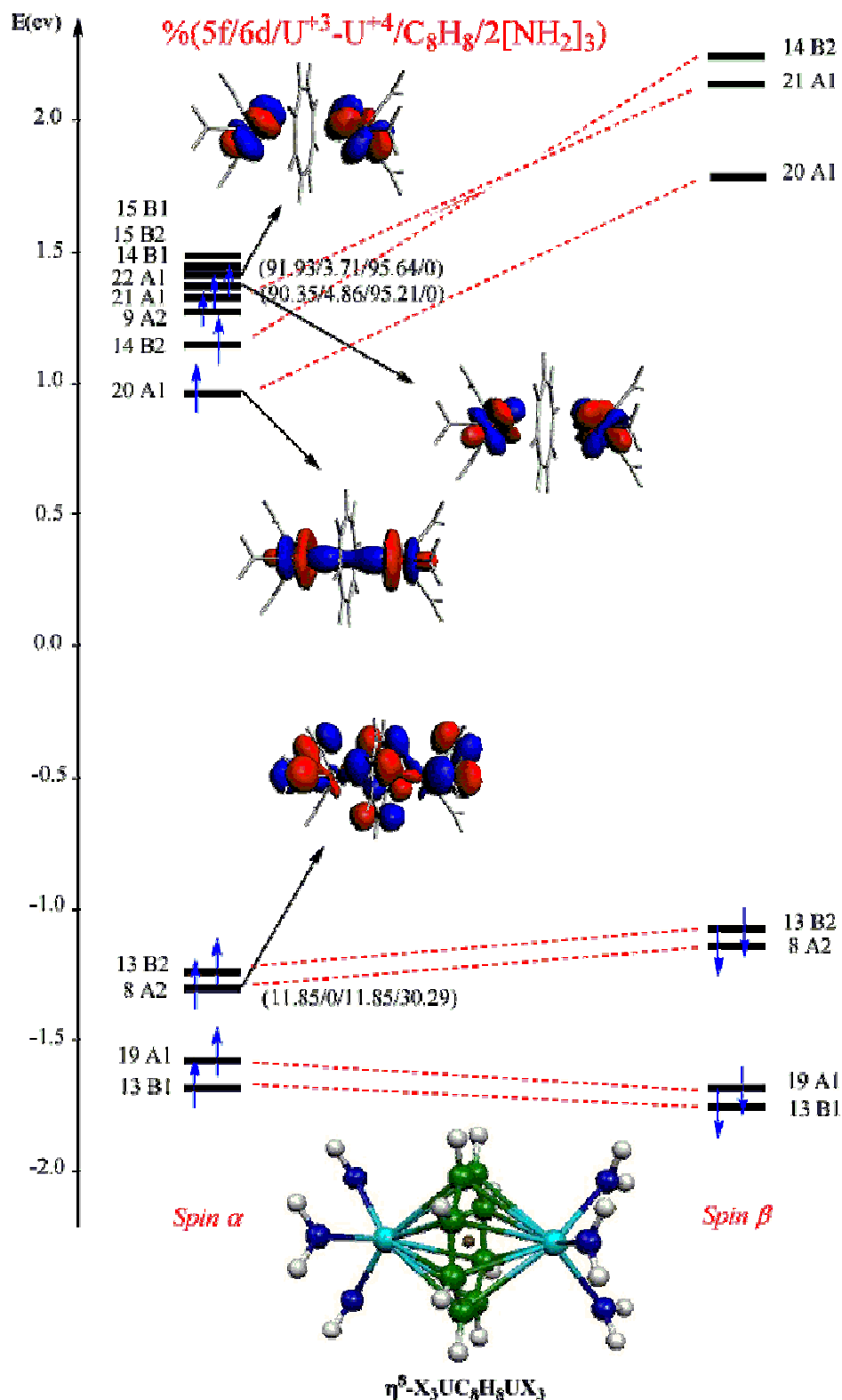


Figure 8 : Diagramme des OM du complexe anion $[(NH_2)_3U]_2(\mu-\eta^8, \eta^8-C_8H_8)^-$ pour l'état sextuplet $5f^3-5f^2$

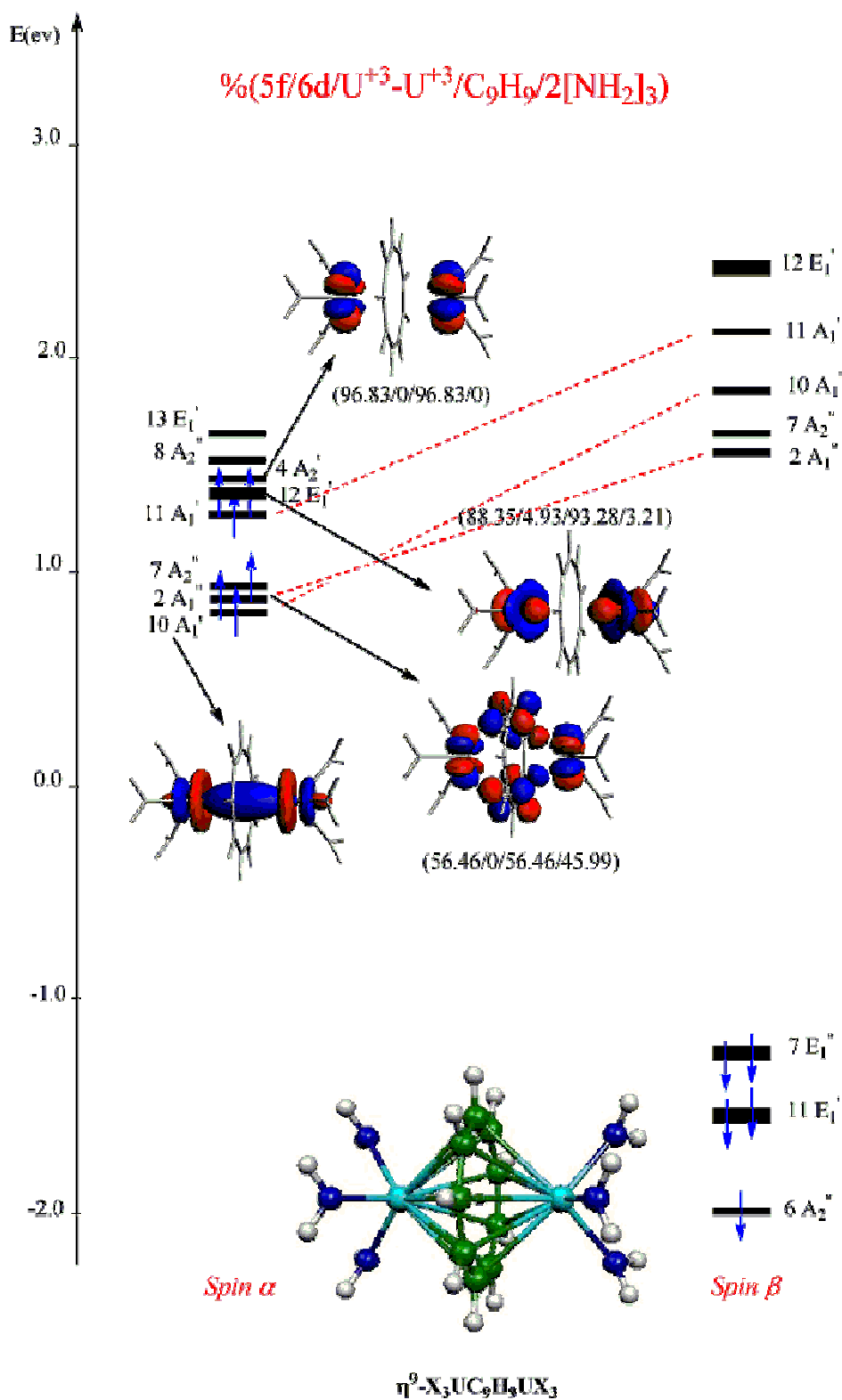


Figure 9 : Diagramme des OM du complexe anion $[(NH_2)_3U]_2(\mu-\eta^9, \eta^9-C_9H_9)^-$ pour l'état septuple $5f^3-5f^3$

Nous avons représenté également sur la figure 8, le diagramme des OM frontières de l'état sextuplé du complexe anionique $(\eta^8, \eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)[\text{U}(\text{NH}_2)_3]_2^-$ de symétrie C_{2v} . Cette analyse nous permettra d'explorer la nature des interactions métal-ligand et les préférences du mode de coordination δ de type rétro-donation uranium $\rightarrow (\eta^8, \eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)$ déjà mis en évidence dans le complexe $(\eta^7, \eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)[\text{U}(\text{NH}_2)_3]_2$.

Comme attendu, dans l'état sextuplé les OM de spin α et de spin β , les plus hautes occupées décrivent les cinq électrons célibataires étant pris de spin α et à caractère métallique 5f majoritaire >90%. Ce complexe présente les mêmes caractéristiques que celle de $(\eta^7, \eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)[\text{U}(\text{NH}_2)_3]_2$. Les OM liantes $13B_2$ et $8A_2$ sont le résultat d'une interaction de type δ rétro-donatrice uranium $\rightarrow (\eta^8, \eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)$ similaire à celle obtenue pour le complexe précédent (figure 7).

Pour le dernier diagramme (figure 9), le complexe anionique di-nucléaire d'uranium(III) $[(\eta^9, \eta^9\text{-C}_9\text{H}_9)\{\text{U}(\text{NH}_2)_3\}_2]^-$ calculé en symétrie C_{3v} , a pour état de spin septuplé ($5f^3\text{-}5f^3$) le plus stable. Ce composé est comme mentionné précédemment, un modèle hypothétique qui présente en définitif les mêmes caractéristiques structurales que ses prédécesseurs à ligand $\text{C}_7\text{H}_7^{-3}$ et $\text{C}_8\text{H}_8^{-2}$. De la même manière, l'état septuplé $5f^3\text{-}5f^3$, est traduit par les OM frontières regroupées en un bloc à caractère 5f majoritaire.

6. Analyse de Mulliken

Pour mieux comprendre la structure électronique de tels systèmes, nous avons procédé à une analyse de Mulliken (tableau 5) obtenue pour les trois états multiplet les plus stables. Les résultats du tableau 5 indiquent pour les trois complexes, une densité de spin monométallique égale à 1.76, 2.68 et 2.80 respectivement pour $(\eta^7, \eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)[\text{U}(\text{NH}_2)_3]_2$, $(\eta^8, \eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)[\text{U}(\text{NH}_2)_3]_2$ et $(\eta^9, \eta^9\text{-C}_9\text{H}_9)[\text{U}(\text{NH}_2)_3]_2$. Ce qui correspond à des valeurs plus faibles relativement aux états multiplet de l'ion uranium libre. L'ion uranium s'il était uniquement coordonné aux ligands anionique d'amide $[(-\text{NH}_2)]_3^{-3}$, il serait trivalent. La coordination du métal encapsulé avec les différents cycles considérés, induit donc des changements de valence métallique évidente.

Tableau 5 : Analyse de Mulliken des états les plus stable des trois complexes

Structure	Dens. de spin métal.	Charge nette			Spin	Population de recouvrement atome- atome		
		U ^q	N ⁻	C _n H _n ^x		U-C _n	U-N	U-C
(η^7, η^7 -C ₇ H ₇)[U(NH ₂) ₃] ₂	1.76	1.60	-0.35	-0.56	$\alpha+\beta$	0.073	0.103	0.018
(η^8, η^8 -C ₈ H ₈)[U(NH ₂) ₃] ₂	2.68	1.31	-0.37	-0.52		0.112	0.142	0.025
(η^9, η^9 -C ₉ H ₉)[U(NH ₂) ₃] ₂	2.80	1.27	-0.37	-0.45		0.117	0.130	0.026

De plus, la charge métallique nette calculée +1.60, +1.31 et +1.27 de l'ion uranium encapsulé, est plutôt élevée comparée à celle obtenue pour d'autres complexes d'uranium. Elle reste toutefois plus faible que les états d'oxydation postulés +3, +4 et +5. Ces résultats, traduisent en fait, une perte substantielle de la densité électronique du métal en faveur d'interactions rétro-donatrices métal \rightarrow cycle. La contribution des orbitales 5f à la densité de spin est la plus forte.

Les résultats obtenus dans le cadre de cette étude DFT des complexes bi-nucléaires corroborent l'analyse expérimentale de C.C. Cummins et al. Sur ce type de structures [5]. Ils nous ont permis également de rationaliser le mode de coordination entre l'ion uranium et les ligands C₇H₇⁻³, C₈H₈⁻² et C₉H₉⁻¹ conduisant à des interactions métal \rightarrow cycle essentiellement de type δ rétro-donation.

7. Calcul de fragments :

Nous avons également étudié en spin restreint l'interaction des deux entités (η^n, η^n -C_nH_n) et [U(NH₂)₃]₂ pour les géométries les plus stables des complexes (η^7, η^7 -C₇H₇)[U(NH₂)₃]₂, (η^8, η^8 -C₈H₈)[U(NH₂)₃]₂ et (η^9, η^9 -C₉H₉)[U(NH₂)₃]₂. Les résultats du calcul de fragments sont reportés dans les tableaux 6, 7 et 8 ; ils comprennent l'analyse de population de Mulliken des complexes ainsi que celle des deux fragments avant et après interaction.

Les charges globales nettes des ions uranium, celles portées par l'atome d'azote et le ligand (C_nH_n)^{-3,-2,-1} pour n = 7, 8 et 9 avant et après interaction, sont également reportées dans ce tableau.

Nous pouvons constater l'augmentation substantielle de la charge ionique du métal uranium après formation du complexe, ce qui confirme la perte de sa densité électronique par effet de rétro-donation métal → cycle mentionné précédemment. Par contre, celle de l'atome d'azote varie peu, alors que la charge globale nette portée par le cycle (C_nH_n) diminue négativement de manière nette lorsque celui-ci se coordonne aux deux ions métalliques.

Tableau 6 : Analyse de population de Mulliken du composé $(\eta^7, \eta^7-C_7H_7)[U(NH_2)_3]_2$ et de ses deux fragments $(\eta^7, \eta^7-C_7H_7)$ et $[U(NH_2)_3]_2$ à l'état quadruplet

structure	Charge nette			Population de recouvrement		
	métal	ligand		atome-atome		
	U^{+x}	N	$C_7H_7^{-q}$	U-N	C-C	U- C_7
$[U(NH_2)_3]_2$	1.82	-0.25	-	0.158	-	-
$(C_7H_7)^{-3}$	-	-	-3		0.690	-
$(\eta^7, \eta^7-C_7H_7)[U(NH_2)_3]_2$	1.60	-0.35	-0.56	0.103	0.356	0.073

Tableau 7 : Analyse de population de Mulliken du composé $[(\eta^8, \eta^8-C_8H_8)[U(NH_2)_3]_2]^-$ et de ses deux fragments $(C_8H_8)^{-2}$ et $[U(NH_2)_3]_2$ à l'état sextuplé

structure	Charge nette			Population de recouvrement		
	métal	ligand		atome-atome		
	U^{+x}	N	$C_8H_8^{-q}$	U-N	C-C	U- C_8
$[U(NH_2)_3]_2$	1.42	-0.33	-	0.179	-	-
$(C_8H_8)^{-2}$			-2		0.505	-
$[(\eta^8, \eta^8-C_8H_8)[U(NH_2)_3]_2]^-$	1.31	-0.37	-0.52	0.142	0.389	0.112

Tableau 8 : Analyse de population de Mulliken du composé $[(\eta^9, \eta^9\text{-C}_9\text{H}_9) [\text{U}(\text{NH}_2)_3]_2]^-$ et de ses deux fragments $(\text{C}_9\text{H}_9)^{-1}$ et $[\text{U}(\text{NH}_2)_3]_2$ à l'état septuplé

structure	Charge nette		Population de recouvrement			
	métal	ligand		atome-atome		
	U ^{+x}	N	C ₉ H ₉ ^{-q}	U-N	C-C	U-C ₉
$[\text{U}(\text{NH}_2)_3]_2$	1.22	-0.37	-	0.137	-	-
$(\text{C}_9\text{H}_9)^-$	-	-	-1	-	0.495	-
$[(\eta^9, \eta^9\text{-C}_9\text{H}_9) [\text{U}(\text{NH}_2)_3]_2]^-$	1.27	-0.37	-0.45	0.130	0.381	0.117

Pour les populations de recouvrement atome-atome des liaisons U-N, de manière générale elles s'affaiblissent lorsque l'ion uranium est complexé par le cycle $(\eta^n, \eta^n\text{-C}_n\text{H}_n)$: $n = 7, 8$ et 9 , alors que la population des liaisons C-C des cycles, diminue de manière drastique. La population globale 0.073, 0.112 et 0.117 représentent la somme des populations U-C_n entre le métal central et les n atomes de carbone du cycle C_n portant les orbitales $2p_\pi$. Elles montrent une plus forte interaction dans le complexe $(\eta^7, \eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)[\text{U}(\text{NH}_2)_3]_2$, par donation $(\text{C}_7\text{H}_7) \rightarrow$ métal et dont la valeur C-C est la plus faible (tableau 6).

Ces résultats corroborent l'analyse des diagrammes des OM quant au caractère covalent significatif des liaisons métal-ligand dans les complexes étudiés. Ils mettent en évidence un transfert de charge important entre le métal et les différents cycles $(\eta^n, \eta^n\text{-C}_n\text{H}_n)$: $n = 7, 8$ et 9 complexés. Les interactions liantes résultantes entre les orbitales 6d et surtout 5f, permettent au ligand $(\eta^n, \eta^n\text{-C}_n\text{H}_n)$ d'être solidement attaché aux deux ions d'uranium, grâce à des effets de donation ligand \rightarrow métal et de rétro-donations métal \rightarrow ligand de type δ . Celui ci traduit en fait, une un transfert de charge entre les orbitales 5f occupées du métal vers les OM π^* anti-liantes vacantes du cycle. L'attachement du métal d'uranium au ligand $(\eta^n, \eta^n\text{-C}_n\text{H}_n)$, est donc permis grâce à une rétro-donation des électrons du métal vers le cycle. Ce dernier effet, est souvent constatée dans les édifices moléculaires associées aux ligands cycliques aromatiques et multidentés tels que ceux des actinocènes $\text{An}(\eta^n\text{-C}_n\text{H}_n)_2$ très stables en solution.

8. CONCLUSIONS :

L'étude DFT en méthode ZORA/TZP/BP86 entreprise sur la série des modèles $[(\eta^n, \eta^n-C_nH_n)[U(NH_2)_3]_2]^q$ des complexes sandwich inversé pour les cycles hépta- C_7H_7 et octa- C_8H_8 et celui de type nona- C_9H_9 , montre des similitudes structurales entre les géométries optimisées. Pour le complexe nona- C_9H_9 , il s'agit d'un modèle hypothétique pour lequel aucun composé d'actinide cyclononatétraényle expérimental n'a été encore isolé. L'analyse de Mulliken et celle des OM, ont mis en évidence un caractère covalent significatif dans lequel les orbitales de valence 5f, jouent un rôle clé. Le mode de coordination métal-cycle de type δ est assuré par des interactions $U(5f) \rightarrow C_n(2p)$ rétro-donatrices fortes. Nos résultats ont également pu montrer que les géométries optimisées ont convergé vers des états de haut spin suggérant des valences métalliques mixtes pour les deux uraniums encapsulés. Cela, milite vers des propriétés de conductivité électriques certaines et constitue des perspectives et des applications vers l'électronique moléculaire.

La mise en évidence de ce mode de coordination particulier dans ces complexes bi-nucléaire d'uranium, ouvre des perspectives nouvelles pour la possibilité de synthèse de complexe multi-sandwich d'actinide de taille nanométrique jusqu'ici connus pour les métaux de transition et pour certains lanthanides [9-12].

9. Références

- [1] (a) C. Le Vanda, J. P. Solar, A. Streitwieser Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, (1980) **102**, 2128.
(b) A. Zalkin, D. H. Templeton, C. Le Vanda, A. Streitwieser Jr, *Inorg. Chem.*, (1980) **19**, 2560-2563.
- [2] T. Arliguie, M. Lance, M. Nierlich, M. Ephritikhine. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1997) 2501–2504
- [3] D. Baudry, E. Bulot, P. Charpin, M. Ephritikhine, M. Lance, M. Nierlich, J. Vigner, *J. Organomet. Chem.* (1989) **371**(2), 155-162.
- [4] P. L. Diaconescu, P. L. Arnold, T. A. Baker, D. J. Mindiola, C. C. Cummins *J. Am. Chem. Soc.* (2000) **122**, 6108-6109.
- [5] L. Diaconescu, P. L. Arnold, T. A. Baker, D. J. Mindiola, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7660-7661
- [6] T. Kurikawa, Y. Negishi, F. Hayakawa, S. Nagao, K. Miyajima, A. Nakajima, and K. Kayaa. *Eur. Phys. J. D* **9**, (1999) 283-287.
- [7] (a) W. E. Silverthorn, *Adv. Organomet. Chem.* (1975) **13**, 45. (b) E. L. Muetterties, J. R. Bleeke, E. J. Wucherer, T. A. Albright, *Chem. Rev.* (1982) **82**, 499.
- [8] Arliguie, M. Lance, M. Nierlich, Ephritikhine, M. et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 847.
- [9] M. D. Walter, G. Wolmershäuser, H. Sitzmann. *J. Am. Chem. Soc.*, *127* (2005) 17494-17503.
- [10] S. Yoshimoto, T. Sawaguchi, W. Su, J. Jiang, N. Kobayashi. *Angew. Chem. Int. Ed.* (2007) **46**, 1071–1074.
- [11] A. G. Montalban, S. L. J. Michel, S. M. Baum, B. J. Vesper, A. J. P. White, D. J. Williams, A. G. M. Barrett et B. M. Hoffman. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2001) 3269–3273
- [12] (a) W. J. Evans, K. J. Forrestral et J. W. Ziller. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1997) **36**(7), 774-776. (b) W. J. Evans, S. G. Ganzales et J. W. Ziller. *J. Amer. Chem. Soc.* (1991) **113**, 7423. (c) W. J. Evans, K. J. Forrestral, J. T. Leman et J. W. Ziller. *Organometallics*, (1996) **15**, 527. (d) W. J. Evans, C. A. Seibel et J. W. Ziller *J. Amer. Chem. Soc.* (1998) **120**, 6745-6752. (e) W. J. Evans, G. W. Nyce, K. J. Forrestral et J. W. Ziller, *Organometallics*, (2002) **21**(6), 1050-1055.

Etude des complexes biscyclopentadiényles d'uranium à ligands fonctionnels $Cp_2U(Eph)_2$ (E = N, S, Se et Te).

1. Introduction

Depuis la découverte du premier complexe cyclopentadiényle d'actinide Cp_3UCl [1] en 1956 par Reynolds et Wilkinson, plusieurs composés apparentés bis- tris- et tetra(cyclopentadiényle) et $(\eta^5-C_5R_5)_nAnL_{4-n}$ (An = Th-Cf ; n = 2, 3 et 4 ; R = H ou alkyle ; L = X, R, RCO, NR_2 ...etc) fonctionnalisés ont été caractérisés [2].

Cette nouvelle chimie organoactinide ne cesse de progresser autour des ligands cyclopentadiényles fonctionnalisés [3]. A titre d'exemple, des ligands porteurs d'atomes d'azote, appelés amide $[NR_2]^-$ et imides $[NR]^-$, peuvent conduire à des liaisons multiples An=NR et se sont avérés très efficaces pour stabiliser les états d'oxydation élevés des ions actinides ($>+3$). D'autres composés associés aux groupements phosphine-imide ($-NPR_3$), alkyldènes ($=CR_2$) et les thiolates ($-SR$) sont considérés comme des précurseurs utilisés dans la catalyse de nombreux processus chimiques tels que l'activation de liaisons C-H d'hydrocarbures, dans des réactions de polymérisation d'oléfines et d'insertion de groupements fonctionnels [4].

Cette nouvelle classe de molécules réactives dotées de propriétés catalytiques uniques qu'on ne retrouve pas dans la chimie des métaux nd, se caractérise en effet par l'existence d'un mode nouveau de liaisons métal-ligand dû à la participation possible des orbitales 5f d'actinide dans la coordination. De nombreuses questions fondamentales sont alors soulevées quant à la nature multiple ou non des liaisons métal-ligand [5].

Sur un plan théorique, de nombreuses études ab initio et DFT ont permis de rationaliser des modes de coordination inhabituels dus justement à la participation effective des orbitales de valence 6d et 5f du métal actinide. Les travaux menés en 1992 par E. M. van Wezenbeek [5] sur les effets relativistes dans le calcul des complexes tris(cyclopentadiényle) d'uranium fonctionnalisés Cp_3UL (L = H, NO, et CO), ont mis en évidence un caractère multiple de la liaison U-L, notamment lorsque le co-ligand L est π accepteur tels que NO et CO.

Pour notre part, nous nous sommes intéressés dans cette partie, à une série de composés d'uranium bis(cyclopentadiényle) de type $(\eta^5-C_5H_5)_2U(Eph)_2$ (E = N, S, Se et Te) à ligands fonctionnels récemment synthétisés et dont la structure cristalline de certains d'entre eux est connue [6]. A notre connaissance, ces composés n'ont fait à ce jour l'objet d'aucune étude théorique systématique. Parmi les questions que nous avons traitées, figure celle de la

nature des la liaison entre le métal d'uranium et les différents ligands considérés. Les effets σ ou π du ligand envers l'ion actinide seront étudiés en comparant les différents paramètres structuraux calculés. Il nous sera également possible d'aborder les questions liées à la réactivité et aux propriétés redox de ces composés.

2. Description structures expérimentales

2.1. Structure électronique des ligands fonctionnels σ ou π donneur :

La structure électronique des ligands anioniques $[\text{ER}]^q$ donnée par la formule de Lewis, montre que les atomes donneurs $E = \text{N}, \text{S}, \text{Se}$ et Te sont porteurs de trois doublets de type σ et π comme illustré sur la figure 1. L'azote du groupement imide $[\text{NR}]^{-2}$, se distingue par sa charge di-anionique (-2) par rapport aux autres atomes mono-anionique (-1) : $[\text{ER}]^{-1}$ ($E = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$).

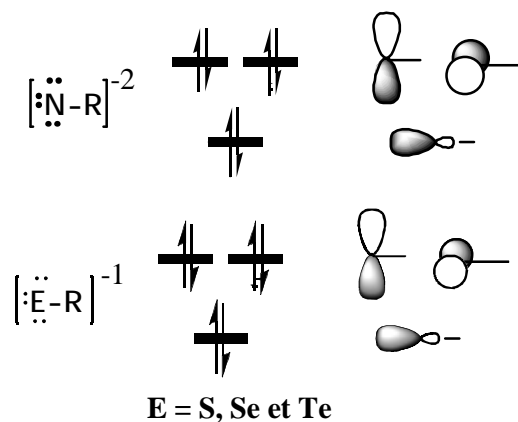


Figure 1

Dans le cas des complexes d'uranium, le métal central peut à travers ses orbitales de valence 6d et 5f essentiellement, interagir avec les doublets de l'atome donneur et établir des liaisons simple ou multiple selon le degré d'hybridation. L'analyse de la géométrie X-Ray et celle calculée au niveau ZORA/TZP/BP86, montre une différence de coordination métal-ligand entre les différents composés étudiés. En effet, hormis les distances métal-ligand U-Cp et U-E, les valeurs de liaisons U-E-ph dans le complexe bis(imide) $\text{Cp}_2\text{U}(\text{Nph})_2$ diffèrent de celles observées et calculées pour les autres complexes.

2.2 Présentation des structure X-Ray des complexes $Cp_2U(Eph)_2$

Les composés $Cp^*_2U(Eph)_2$ substitués ont été synthétisés et caractérisés par William J. Evans et al. [6] pour les groupements fonctionnels imide (-Nph), sulfate (-Sph), séléniate (-Seph) et pour le tellurate (-Teph) comme illustré sur la figure 2.

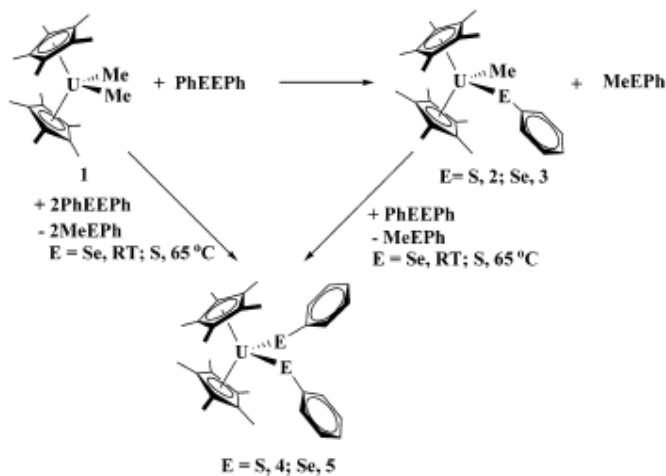


Figure 2 ; Synthèse des complexes $Cp_2U(Eph)_2$ E = S et Se [6].

La structure moléculaire des complexes $Cp^*_2U(Teph)_2$, $Cp^*_2U(Sph)_2$, $Cp^*_2U(Seph)Me$ et enfin $Cp^*_2U(Nph)_2$ est représentée respectivement sur les figures 3, 4, 5 et 6.

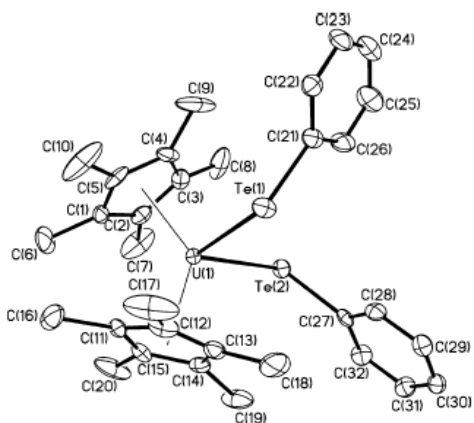


Figure 3 : ORTEP du $Cp^*_2U(Teph)_2$ [6]

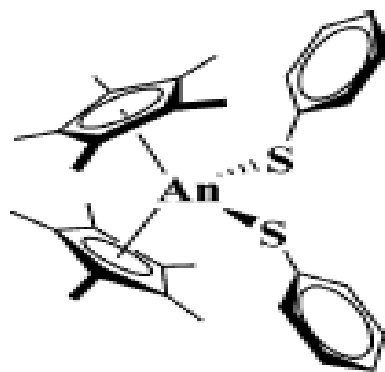
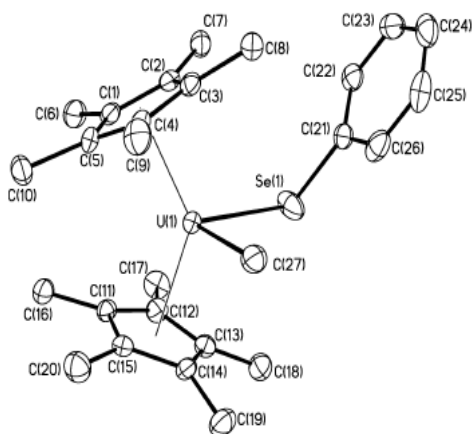
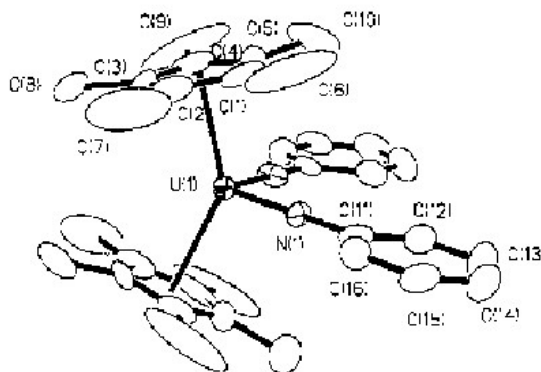


Figure 4 : structure de $Cp^*_2U(Sph)_2$ [6]

Figure 5 : ORTEP de $\text{Cp}^*_2\text{U}(\text{Seph})\text{Me}$ [6]Figure 6 : ORTEP de $\text{Cp}^*_2\text{U}(\text{Nph})_2$ [7]

Ce qu'il faut noter, est que la coordination du ligand -Eph dans la structure cristalline diffère d'un complexe à un autre. Pour les composés $\text{Cp}^*_2\text{U}(\text{Eph})_2$ ($\text{E} = \text{S}$ et Te) et $\text{Cp}^*_2\text{U}(\text{Seph})\text{Me}$, l'angle de la coordination U-E-ph est plutôt coudé. Alors que pour le ligand imide $\text{Cp}^*_2\text{U}(\text{Nph})_2$ l'angle U-N-ph est quasi-linéaire. Pour ce dernier, les deux cycles imide (-Nph) sont en plus coplanaires et suggèrent fortement l'existence d'un caractère multiple de la liaison U-N. Pour les autres ligands, la liaison U-E semble être du type σ ou faiblement π . Ces caractéristiques structurales, seront discutées au niveau ZORA/TZP/BP86 par l'analyse Mulliken de la structure électronique et celle des OM.

3. Optimisation des géométries moléculaires des états multiplet

Afin de simplifier les calculs, nous avons considéré les ligands $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ à la place des $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{M}_5$ pentaméthylés. L'optimisation des géométries moléculaires des complexes modélisés $\text{Cp}_2\text{U}(\text{Eph})_2$ ($\text{E} = \text{S}$, Se et Te , N) s'est donc effectué, à différents états de spin possibles de l'ion uranium. Les géométries modélisées calculées, sont en bon accord avec celles données par la diffraction X-Ray [6]. Ceci nous permettra de valider notre approche théorique DFT et relativiste en méthode ZORA/TZP/BP86.

Afin de permettre une comparaison des structures dans un environnement de coordination similaire, nous avons considéré pour le complexe du sélénium $\text{Cp}^*_2\text{U}(\text{Seph})\text{Me}$ (figure 5), le modèle $\text{Cp}_2\text{U}(\text{Seph})_2$ ayant deux ligands séléniate Seph. Dans le cas des composés du ligand mono-anioniques du soufre (-Sph)⁻, du sélénium (-Seph)⁻ et du tellure (-Teph)⁻ la structure optimisée a convergé vers un état triplet $5f^2$ plus stable ; ce qui signifie un état d'oxydation +4 pour l'ion uranium. Les ligands en question interagissent a priori, selon

un mode de coordination U-E σ essentiellement. Par contre, dans le cas du ligand dianionique d'imide (-Nph)⁻², la géométrie optimisée du complexe Cp₂U(Nph)₂ converge aisément vers un état singulé plus stable correspondant à un uranium hexavalent U⁺⁶(5f⁰).

Ces résultats sont en bon accord avec la chimie de coordination de ce type de ligands anioniques (-Sph)⁻, (-Seph)⁻, (-Teph)⁻ et (-Nph)⁻².

Nous représentons sur les figures 7, 8, 9 et 10 les structures moléculaires des complexes Cp₂U(Eph)₂ (E = S, Se, Te et N) optimisées en C₂ et C_{2v} au niveau ZORA/TZP/BP86. Nous y ajoutons les paramètres géométriques, distances moyennes métal-ligand U-Cp(centroïde), U-C, U-E (Å) et angle de liaisons U-E-ph et Cp-U-Cp (°), considérés dans notre analyse.

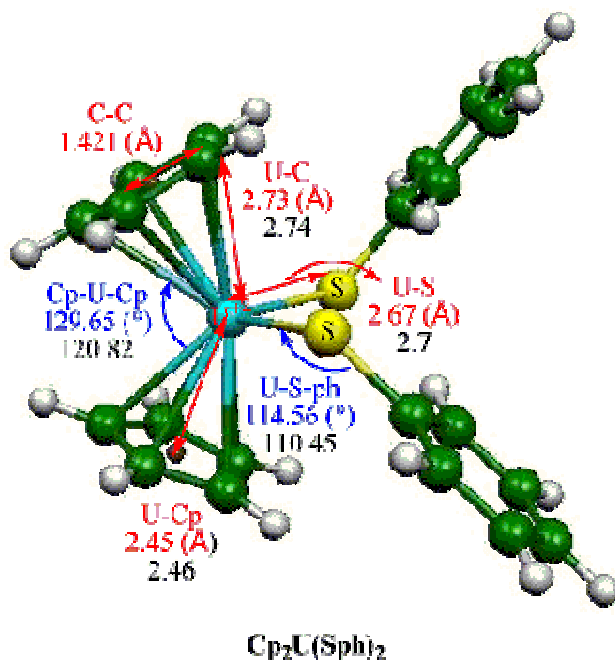
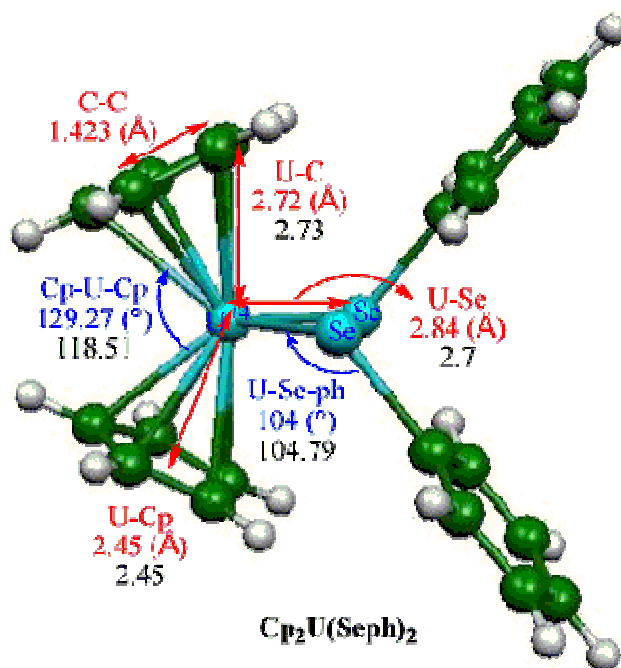
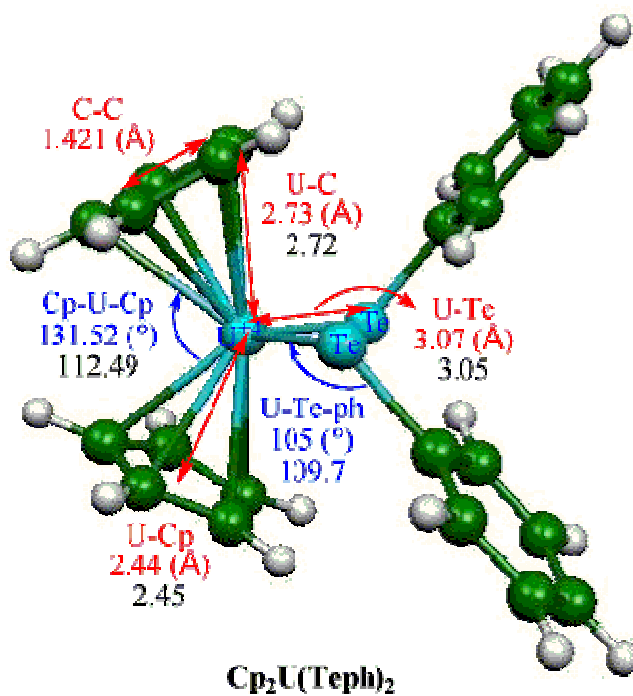
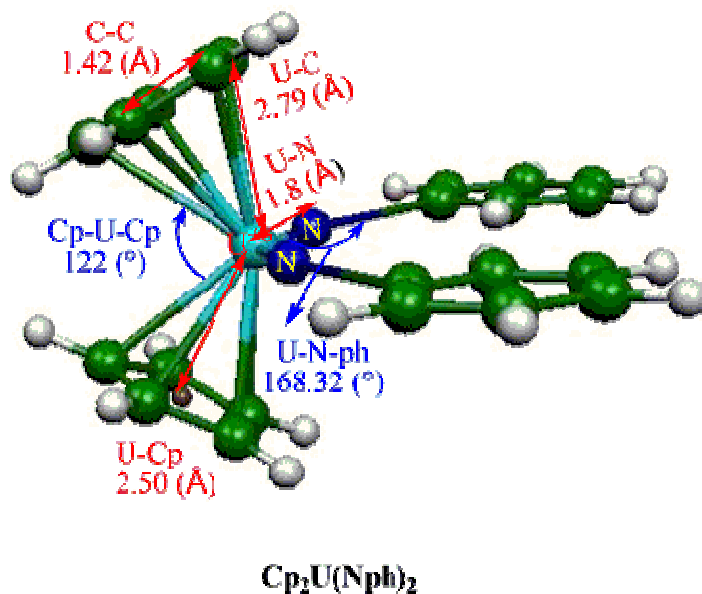
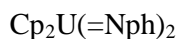


Figure7 : Structure moléculaire optimisée C₂ du complexe bi(Sulfate) d'U(+4) Cp₂U(-Sph)₂

Figure 8 : Structure moléculaire optimisée C₂ du complexe bi(séléniate) d'U(+4) Cp₂U(SePh)₂Figure 9: Structure moléculaire optimisée C₂ du complexe bi(Tellurate) d'U(+4) Cp₂U(TePh)₂

Figure 10 : Structure moléculaire optimisée en C_{2v} du complexe bi(imide) d'U(+6)

Ces paramètres structuraux des états multiplet les plus stables obtenus en spin 'unrestricted', sont également reportés dans le tableau 1. Les distances moyennes calculées U-Cp (centroïde C₅H₅), U-C et U-E ainsi que les angles de liaisons U-E-ph et Cp-U-Cp, sont en bon accord avec les données expérimentales disponibles [6,7].

Tableau 1 : Distances (Å) et angle de liaisons (°) calculés de (η⁵-C₅H₅)₂U(Eph)₂ et données expérimentales X-Ray.

(η ⁵ -C ₅ H ₅) ₂ U(Eph) ₂	état de spin	U-Cp	<U-C>	U-E	U-E-ph	Cp ₁ -U-Cp ₂
(η ⁵ -C ₅ H ₅) ₂ U ^{IV} (Teph) ₂ C ₂	(5f ²)	2.44	2.73	3.07	105.0	131.5
X-Ray	triplet	2.45	2.72	3.05	109.7	112.5
(η ⁵ -C ₅ H ₅) ₂ U ^{IV} (Sph) ₂ C ₂	(5f ²)	2.45	2.73	2.67	114.5	129.6
X-Ray	triplet	2.46	2.74	2.70	110.4	120.8
(η ⁵ -C ₅ H ₅) ₂ U ^{IV} (Seph) ₂ C ₂	(5f ²)	2.45	2.72	2.84	104.0	129.3
X-Ray	triplet	2.46	2.73	2.82	104.8	118.5
(η ⁵ -C ₅ H ₅) ₂ U ^{VI} (Nph) ₂ C _{2v}	(5f ⁰)	2.50	2.79	1.80	168.3	122.0
X-Ray	singlet	-	2.73	1.95	177.8	141.9

4. Analyse de la structure électronique

4.1. Analyse de Mulliken

Les résultats de l'analyse de population de Mulliken sont reportés dans le tableau 2. Les calculs ont été effectués comme mentionné précédemment en spin 'unrestricted'. Dans ce tableau 2, figurent la charge nette de l'uranium et des atomes donneurs (E=Te, S, Se, et N) ainsi que la charge globale du ligand Cp. Les populations de recouvrement $\alpha+\beta$ des liaisons U-Cp, U-C et U-E sont également données.

Dans ces complexes $\text{Cp}_2\text{U}(\text{Eph})_2$ (E = Te, S et Se), les valeurs de la densité de spin métallique obtenues pour l'état triplet **2.34**, **2.26** et **2.28** respectivement, sont très proches de la valeur à l'état libre 2 postulé. Ce qui correspond à un uranium tétravalent U^{+4} de configuration $5f^2$. Celle de l'analogue imide $\text{Cp}_2\text{U}(\text{Nph})_2$ est nulle puisque la structure a bien convergé vers un état singlet, donc un uranium(+6) de configuration $5f^0$. Ces résultats montrent que les ligands mono-anioniques Eph^{-1} (E = Te, S et Se) interagissent selon un mode σ essentiellement. Alors que le ligand di-anionique imide Nph^{-2} , semble adopter un mode de coordination π très probable.

Par ailleurs, la charge nette portée par l'actinide est plutôt faible comparée à l'état d'oxydation formel de l'ion uranium +4 et +6 ; ceci s'explique par la donation $(\text{C}_5\text{H}_5)_2^{-2} \rightarrow \text{U}^{+4, +6}$ forte qui permet de stabiliser ces états à valence élevée. Pour les populations de recouvrement des liaisons U-Cp, les valeurs calculées en spin-unrestricted $\alpha+\beta$ sont de manière générale importante et corroborent le mode de coordination penta-hapto $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$. Ce dernier résultat, confirme l'importance de la covalence entre le ligand C_5H_5 et l'ion $\text{U}^{+4, +6}$.

Tableau 2 : Analyse Mulliken pour les complexes $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{U}(\text{Eph})_2$ (E = Te, Se, S et N)

Structure moléculaire	état de Spin	Dens. de spin métal	Charge nette globale			Spin	Population de recouvrement Atome-atome			
			U ^q	Cp	E ^x		U-C	U-E	C-C	U-Cp
$\text{Cp}_2\text{U}(\text{Teph})_2$	TRIPLET	2.34	0.44	-0.03	-0.35	$\alpha+\beta$	0.058	0.344	0.418	0.278
$\text{Cp}_2\text{U}(\text{Sph})_2$	TRIPLET	2.26	0.45	-0.05	-0.19		0.047	0.230	0.419	0.226
$\text{Cp}_2\text{U}(\text{Seph})_2$	TRIPLET	2.28	0.58	-0.80	-0.30		0.050	0.150	0.424	0.243
$\text{Cp}_2\text{U}(\text{Nph})_2$	SINGLET	-	0.86	-0.02	-0.45		0.042	0.426	0.438	0.207

Les populations de recouvrement des liaisons C-C des Cp sont plus faibles que celle calculée pour le ligand libre qui vaut 0.533. Cette diminution des populations de recouvrement qui est due à l'effet de la donation $C_5H_5 \rightarrow U$ et de rétro-donation $U \rightarrow C_5H_5$ est en accord avec l'allongement de la liaison C-C signalé plus haut.

Comme attendu, les populations de recouvrement U-E calculées (0.150-0.344) sont relativement importantes et témoignent d'un caractère covalent significatif. Dans le cas du complexe bis(imide) toutefois, la valeur U-N obtenue est la plus forte (0.426). Cela corrobore à un caractère multiple de la liaison U=N correspondant à un ordre 3 (liaison triple).

Ces résultats de l'analyse de Mulliken, montrent que parmi les ligands σ (S, Se et Te), le sélénium est le moins donneur. Le ligand imide se comporte comme un donneur π et aurait donc engagé ces doublets libres.

4.2 Analyse des OM

Les figures 11, 12, 13 et 14 représentent les diagrammes d'OM simplifié en symétrie C_2 et C_{2v} obtenu en spin-non restreint pour les entités $(\eta^5-C_5H_5)_2U(Eph)_2$ (E = Te, S, Se et N). Ces diagrammes permettent d'illustrer le mode de coordination η^5 entre $C_5H_5^-$ et l'ion $U^{+4,+6}$ qui est le résultat d'interactions covalentes fortes entre les OA 6d et 5f de l'uranium et les orbitales moléculaires (OM) π, π^* de l'entité $(C_5H_5)_2^{-2}$.

Figurent également sur ces diagrammes, le poids des OA 5f et 6d de l'uranium, et celui du ligand dans les OM à savoir les pourcentages $\%(5f/6d/U/Cp_2/Eph_2)$. Nous avons dessiné les OM les plus significatives des complexes.

Dans le cas des complexes $Cp_2U(Eph)_2$ à ligand σ (E=Te, Se et S) d'uranium +4, contiennent 2 électrons localisés sur les orbitales 5f². Ces derniers, sont décrits par deux OM à caractère métallique 5f majoritaire (le poids des OA 5f étant supérieur à 90 %) et quasi-dégénérées. Pour le complexe $Cp_2U(Nph)_2$ d'uranium +6, les OM à caractère métallique 5f majoritaire sont vacantes.

Pour ces complexes, les OM les plus hautes vacantes de symétrie 35B 35A 36A 36B sont à caractère essentiellement métallique (> 80% 5f) pour $Cp_2U(Eph)_2$ (E=Te, Se et S). et 26A1 >90% pour $Cp_2U(Nph)_2$. On constate également un caractère orbitalaire prédominant des ligands donneur σ (Eph)₂ (E=Te, Se et S) dans les OM frontières. Elle est de 65.12%, 82.41% et 83.43% pour les niveaux de symétrie 33B et 80.36% 82.6% pour la SOMO 20B2 et la LUMO 25A1 respectivement. Au contraire pour l'uranium, la participation des OA 5f,

n'est que de 13.38%, 4.98 et 7.73% pour les entités $\text{Cp}_2(\text{Eph})_2$ (E=Te, S et Se) et 2.12 pour l'entité $\text{Cp}_2\text{U}(\text{Nph})_2$ pour les mêmes niveaux respectivement.

Par ailleurs, ces diagrammes mettent en évidence un éclatement significatif du bloc 5f suggérant une participation effective de ces orbitales de valence. Ceci est particulièrement vrai dans le cas du complexe bis(imide) $\text{Cp}_2\text{U}(=\text{Nph})_2$ où le ligand Nph interagit selon un mode π . Des interactions de rétro-donation $\text{U}^{+6} \rightarrow (\text{Nph})_2^{-2}$ de faible importance toutefois, peuvent avoir lieu et contribuent à la stabilité de l'édifice moléculaire. La composition des OM métalliques montre que le % du ligand est non nul. Cela confirme la présence d'un caractère rétro-donneur de ces OM. Celui-ci, se produit entre les orbitales 5f de valence d'uranium +6 et les OM anti-liantes π^* du ligand Nph. Cela, conduit à un allongement des distances N-C par le peuplement des niveaux π^* .

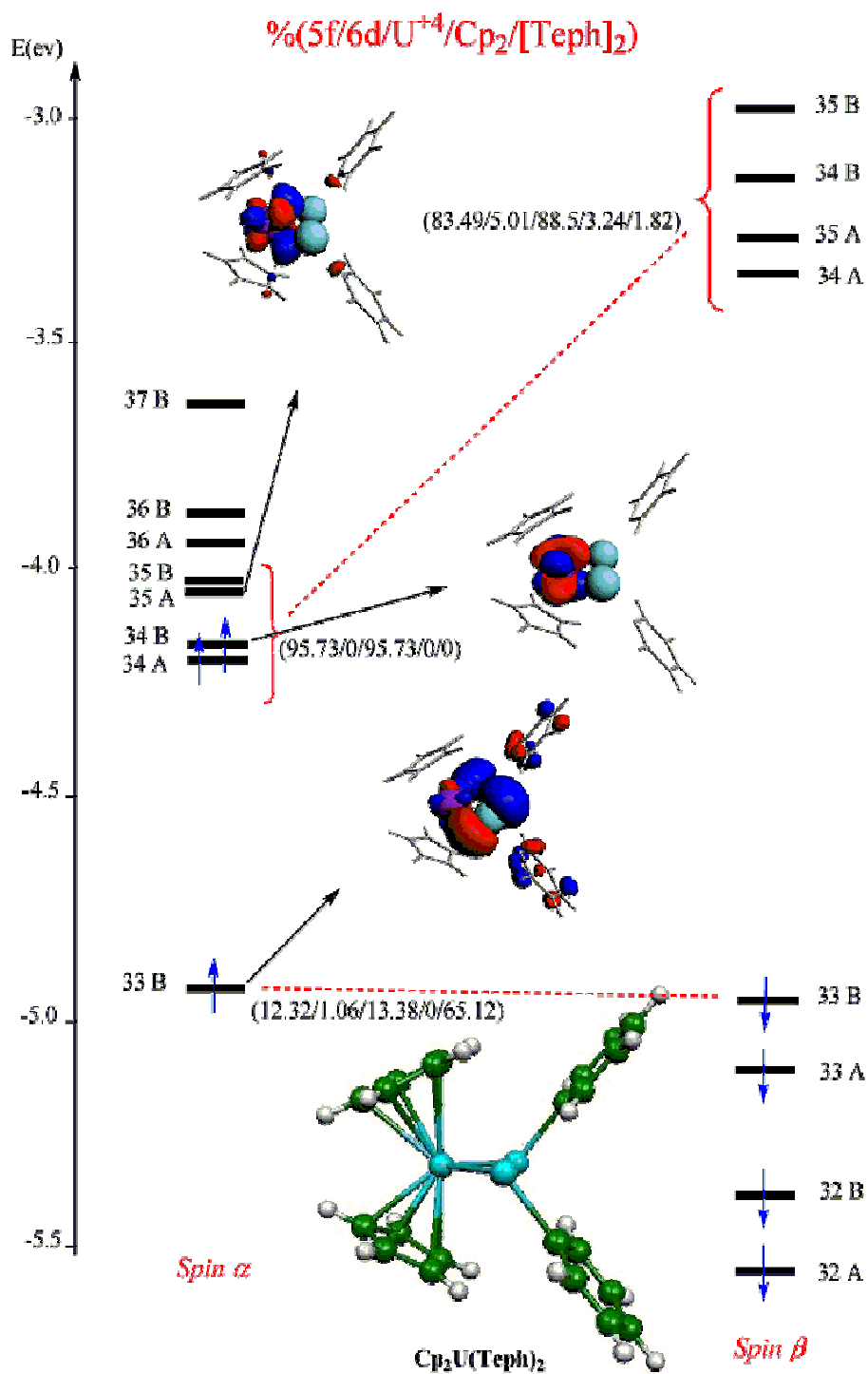


Figure 11 : Diagramme DFT des OM du complexes bi(Tellurium) d'uranium $Cp_2U(-Teph)_2$

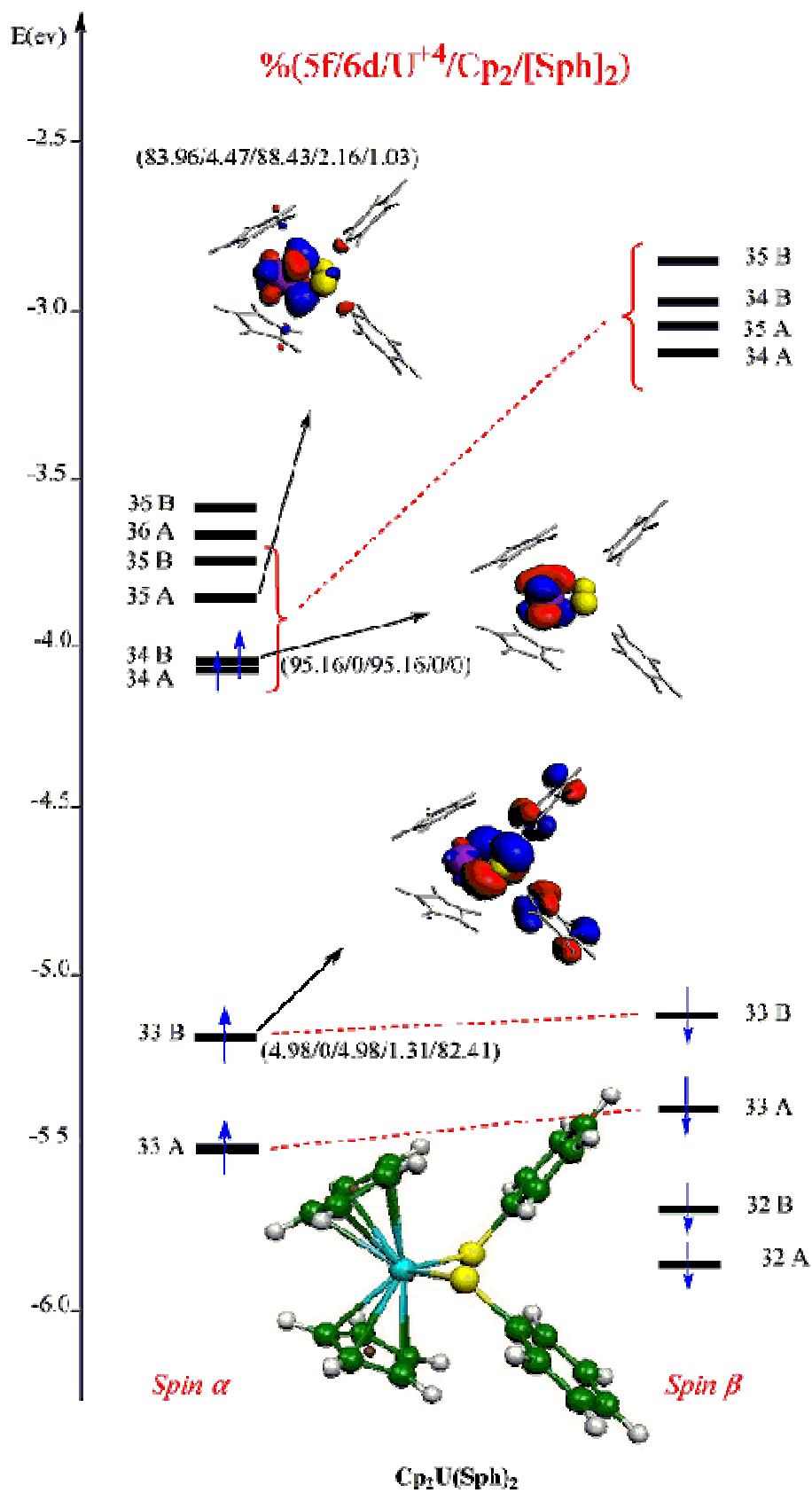
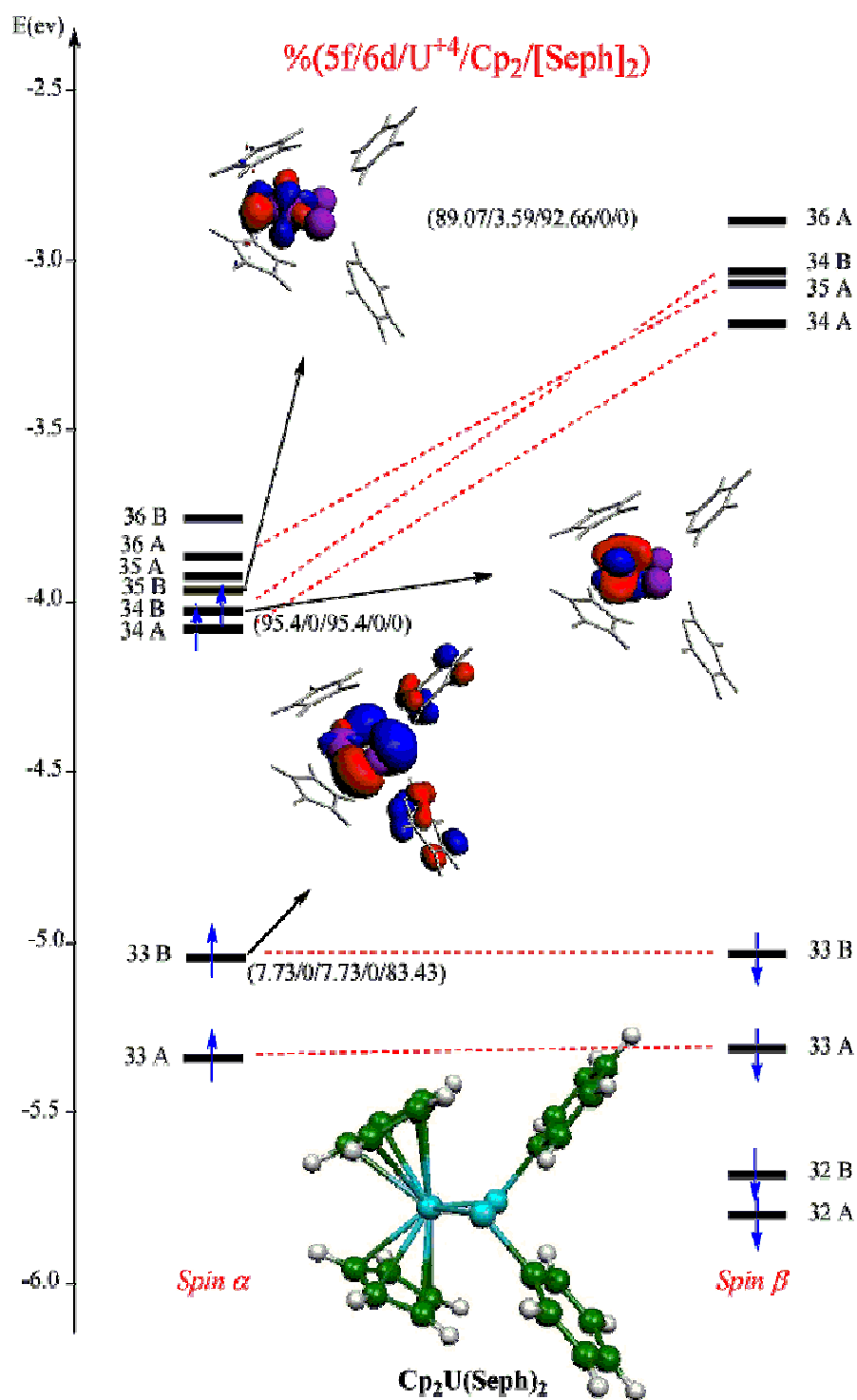
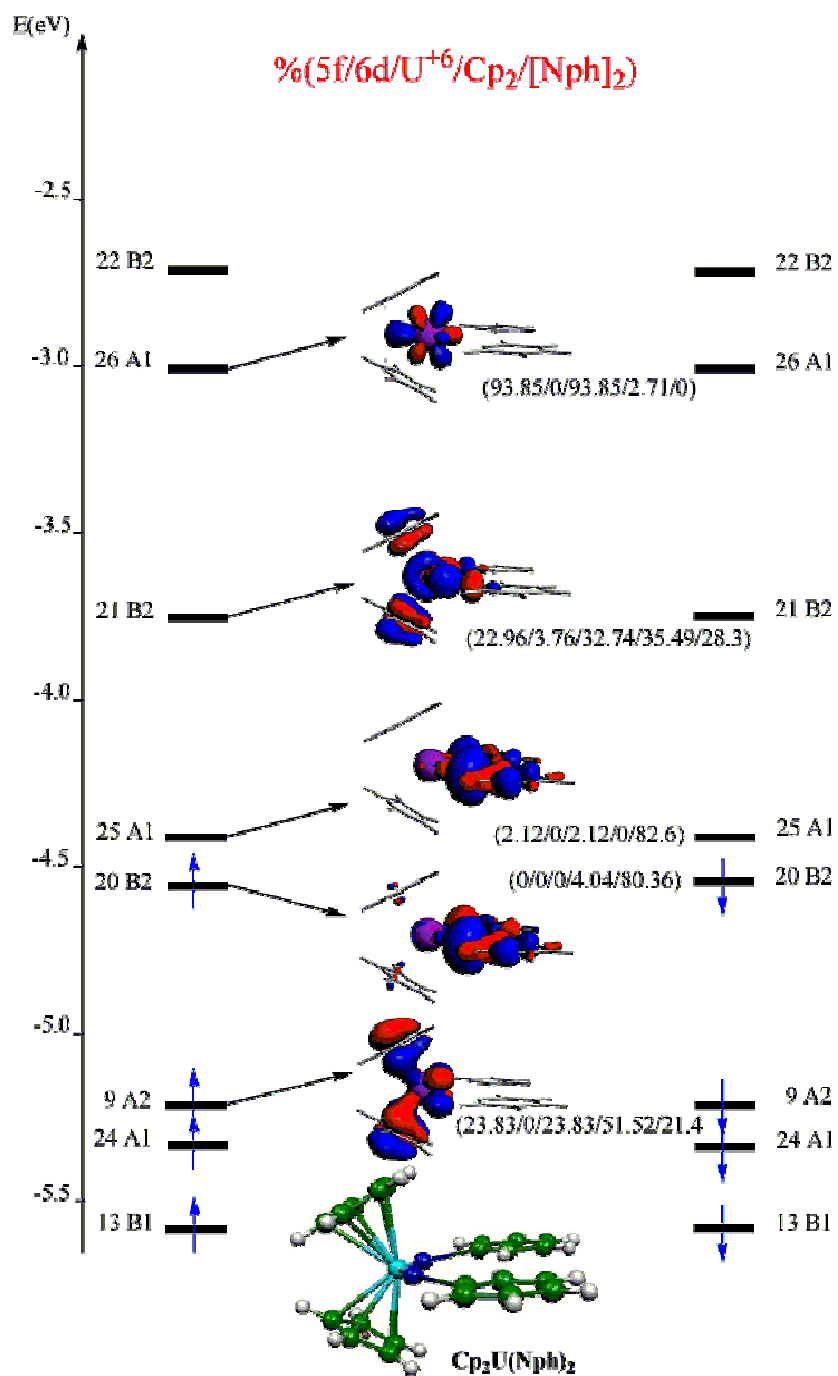


Figure 12 : Diagramme DFT des OM du complexes bi(Sulfate) d'uranium Cp₂U(-Sph)₂

Figure 13 : Diagramme DFT des OM du complexes bi(Sélénium) d'uranium Cp₂U(-Seph)₂

Figure 14 : Diagramme DFT des OM du complexes bi(imide) d'uranium $Cp_2U(-Nph)_2$

5. Aspects énergétiques et stabilité relative

En vue d'évaluer la stabilité relative des complexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{U}^{+4}(\text{Eph})_2$ (E = Te, S et Se) et $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{U}^{+6}(\text{Nph})_2$ considérés, nous avons calculé les énergies de liaison TBE (Total Bonding Energy). Les résultats du calcul DFT en spin-restreint et non restreint (état multiplet), sont reportés dans le tableau 3. La grandeur TBE^{atom} est la différence d'énergie entre la molécule et ses constituants atomiques. La valeur de l'énergie de liaison symbolisée par TBE^{frag} est quant à elle, calculée en spin-restreint par rapport aux deux fragments $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{U}^{+4, +6}$ et $(\text{Eph})_2$ en interaction.

Comme attendu, nous constatons que les valeurs des énergies de fragment TBE^{frag} sont toutes négatives et traduisent la forte affinité de ces ions actinides vis à vis des ligands.

Tableau 3 : Energie (eV) de Liaisons TBE et de Fragment calculées en ZORA/TZP/BP86

Structure	TBE^{frag}
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{U}^{+4}(\text{Teph})_2$	-20.52
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{U}^{+4}(\text{Sph})_2$	-9.40
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{U}^{+4}(\text{Seph})_2$	-19.47
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{U}^{+6}(\text{Nph})_2$	-78.43

Les valeurs des TBE^{frag} , ont été obtenues par un calcul en 'single point' sur la base des géométries optimisées. Ces résultats confirment non seulement l'importance des effets relativistes, mais indiquent également que la stabilisation énergétique due à l'interaction des deux fragments $\text{Cp}_2\text{U} + (\text{Eph})_2$, est la forte pour le complexe bis(imide) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{U}^{+6}(\text{Nph})_2$.

Afin d'évaluer l'importance des contributions covalente et ionique dans cette énergie d'interaction de fragment, nous avons reporté dans le tableau 4 les différents termes composant l'énergie TBE^{frag} .

Tableau 4 : Décomposition de l'énergie TBE^{frag} (eV)

Frag-frag	E_{Pauli}	E_{ES}	ΔE_{ster}	E_{OI}	$\text{TBE}_l^{\text{frag}}$
$\text{Cp}_2\text{U}^{+4} - (\text{Teph})_2^{-2}$	+7.30	-18.64	-11.34	-9.18	-20.52
$\text{Cp}_2\text{U}^{+4} - (\text{Sph})_2^{-2}$	+12.12	-8.49	-3.63	-13.03	-9.40
$\text{Cp}_2\text{U}^{+4} - (\text{Seph})_2^{-2}$	+8.53	-19.82	-11.29	-8.18	-19.47
$\text{Cp}_2\text{U}^{+6} - (\text{Nph})_2^{-4}$	+12.08	-32.52	-20.44	-74.99	-95.43

Le terme d'énergie d'interactions orbitales E_{OI} , qui traduit le caractère covalent est stabilisant. Il provient du mélange entre OM occupées et vacantes des fragments. Le terme électrostatique E_{ES} , représente quant à lui l'interaction électrostatique classique entre charges portées par les fragments ($E_{ES} < 0$). La répulsion électronique due à l'interaction entre OM occupées des fragments, est exprimée par le terme de Pauli ($E_{Pauli} > 0$). Le caractère ionique est traduit par le terme stérique $\Delta E_{steric} = E_{ES} + E_{Pauli}$. L'énergie de liaisons des fragments TBE_l^{frag} s'exprime comme étant la somme $TBE_l^{frag} = \Delta E_{steric} + E_{OI}$.

Pour l'ensemble de nos composés, l'énergie de liaison entre fragments TBE_l^{frag} semble dépendre beaucoup du terme covalent E_{OI} . Le terme E_{ES} est plus fort pour le complexe bis(imide) du à l'interaction des charges plus importante. Le terme ΔE_{steric} est stabilisant mais calculé le plus faible pour le complexe Sph. Par contre, le terme E_{OI} augmente de façon drastique avec la série $Sph^- < Teph^- = Seph^- \ll Nph^{-2}$ et traduit l'importance des interactions covalentes dans le dernier complexe.

Les valeurs négatives des énergies TBE_l^{frag} calculées entre les deux fragments, sont importantes. Elles indiquent de manière significative, de fortes interactions liantes covalentes ; ceci pourrait expliquer l'affinité forte des ions actinides An^{+q} vis à vis de ce type de ligands.

6. Etude du complexe poly(cyanide) d'uranium $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{U}(\text{CN})_n]^{-q}$

6.1. Structure X-Ray

La structure expérimentale du premier complexe anionique tris(cyanide) d'uranium(+4) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{U}(\text{CN})_3]$, à été caractérisé tout récemment en 2007 par Ephritikhine et al [7]. La structure moléculaire du complexe métallocène de forme coudeée déterminée au RX, est représentée sur la figure 15.

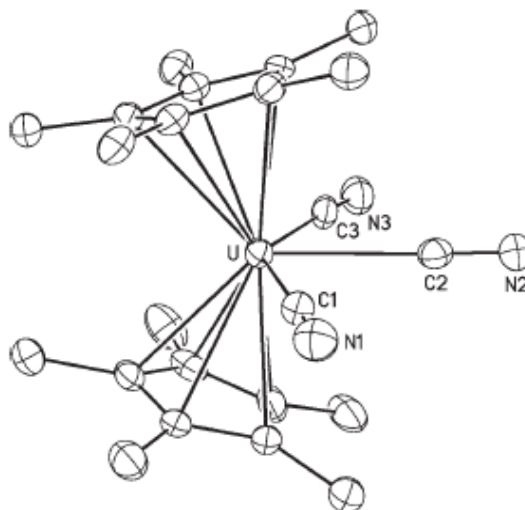
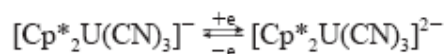


Figure 15 : ORTEP du $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{U}(\text{CN})_3$

Ce complexe dont la forme sel est de formule $[\text{Cp}^*_2\text{U}(\text{CN})_3][\text{NR}_4]_n$, présente des propriétés redox intéressantes avec une facile inter-conversion électrochimique U(III)/U(IV) traduite par l'équation :



En présence d'un excès de ligand cyanure CN^- , il conduit aussi à la formation d'un analogue tri-anionique penta(cyanide) d'uranium(+4) de formule $[\text{Cp}^*_2\text{U}(\text{CN})_5][\text{NR}_4]_3$ et dont la forme est plutôt linéaire comme le montre la structure moléculaire déterminée aux RX et représentée sur la figure 16.

Ce complexe tri-anionique $[\text{Cp}^*_2\text{U}(\text{CN})_5]^{3-}$ d'U(+4) unique, constitue le premier exemple de composé métallocène sandwich d'actinide jusqu'ici inconnu. Il forme également un autre couple électrochimique U(IV)/U(V) conduisant ainsi par oxydation, à l'analogue di-anionique $[\text{Cp}^*_2\text{U}(\text{CN})_5]^{2-}$ d'uranium(+5) pentavalent.

Ces résultats, montre au fait des propriétés catalytiques certaines de ses espèces riches en électrons et qui tirent profit des états d'oxydation multiple de l'uranium +3, +4 et +5. Ceci, nous amène à étudier théoriquement ce phénomène d'inter-conversion électrochimique et

définir le rôle crucial que peut jouer les orbitales 5f dans la stabilité des ces différentes espèces redox.

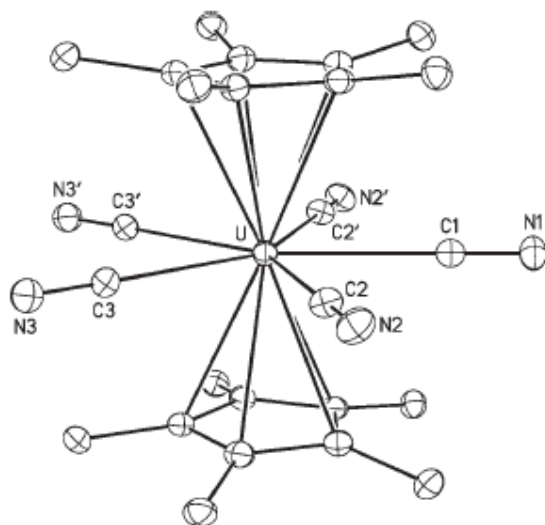


Figure 16 : ORTEP du complexe tri-anionique $[\text{Cp}^*_2\text{U}(\text{CN})_5]^{3-}$

En effet, la structure moléculaire des complexes biscyclopentadiényles connus, montre que le groupement métallocène Cp_2U existe sous une forme coudée et bicoordinée comme illustré sur la figure 17.

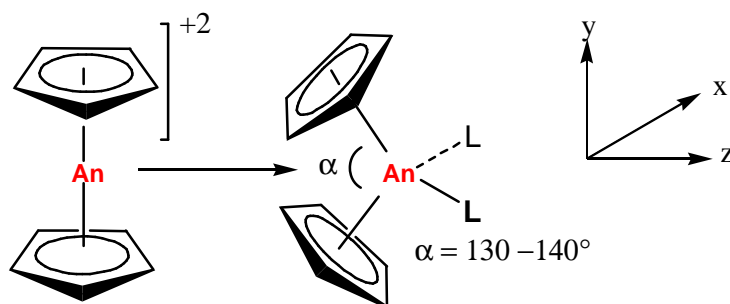


Figure 17

Les deux ligands Cp sont inclinés d'un angle α (130 et 140°) selon une géométrie pseudo tétraédrique. L'occupation successive du plan équatorial par des ligands donneurs modifie considérablement la géométrie du complexe. Nous nous sommes donc intéressés à la question en entretenant des calculs DFT en méthode relativiste ZORA/TZP/BP86 pour les deux complexes tris- $[\text{Cp}^*_2\text{U}(\text{CN})_3]^q$ et penta(cyanide) $[\text{Cp}^*_2\text{U}(\text{CN})_5]^q$ d'uranium +3, +4, +5 et +6. Nous analyserons la stabilité relative de chaque espèce et la nature des liaisons U-CN notamment.

6.2 Calcul des géométries de l'entité $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{U}(\text{CN})_3$ en symétrie C_{2v} .

Nous avons calculé les deux conformations possibles, coudée et linéaire, du complexe modèle $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{U}(\text{CN})_3$ en symétrie C_{2v} . Les études théoriques antécédentes sur l'entité coudée Cp_2U^{+2} [8], ont permis de montrer, de manière qualitative toutefois, que les OM frontières vacantes sont à caractère accepteur et peuvent recevoir des électrons provenant d'un ligand L donneur σ ou π .

Nous avons optimisé la géométrie moléculaire à l'état fondamental en symétrie C_{2v} ; les résultats sont regroupés dans le tableau 5 et 6 pour la géométrie coudée et linéaire respectivement. Figurent dans ces tableaux, les distances calculées U-Cp et U-C, la longueur de la liaison C-C du cycle ainsi que l'angle Cp-U-Cp qui traduit la déformation angulaire du complexe. Nous avons également reporté les valeurs de l'énergie de liaisons TBE(eV) calculées pour les différents états de spin considérés.

Comme prévu, les calculs DFT convergent vers une structure $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{U}(\text{CN})_3]^{q-}$ de charge moléculaire $q = 0-2$ correspondant aux états d'oxydation usuels d'uranium +5, +4 et +3 respectivement. Les distances U-Cp et U-C diminuent avec la charge nucléaire d'uranium $\text{U}(+5) < \text{U}(+4) < \text{U}(+3)$ en accord avec la variation du rayon ionique. L'état multiplet du complexe correspondant est le doublet pour l' $\text{U}^{+5}(5f^1)$, le triplet d' $\text{U}^{+4}(5f^2)$ et enfin quadruplet pour l' $\text{U}^{+3}(5f^3)$. L'angle Cp-U-Cp reste quasi-invariant par rapport aux trois états d'oxydation calculés +3, +4 et +5 d'uranium.

Par contre, les valeurs calculées de l'énergie TBE montre que la forme mono-anionique à l'état triplet d' $\text{U}(+4)$ est la plus stable. Ce qui est en parfait accord avec la structure expérimentale.

Tableau 5 : Distances (Å) et angle de liaisons ($^\circ$) optimisés et énergies de liaisons de la forme coudée en symétrie C_{2v} .

Structure moléculaire C_{2v}	état de spin	U-Cp (Å)	<U-C> (Å)	C-C (Å)	Cp-U-Cp ($^\circ$)	TBE (eV)
$[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{U}^{+3}(\text{CN})_3]^{2-}$	<i>quadruplet</i>	2.510	2.64	1.423	140.26	-183.47
$[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{U}^{+4}(\text{CN})_3]^-$ X-Ray	<i>triplet</i> -	2.475 2.447	2.51 2.52	1.422 -	137.61 144.60	-184.74 -
$(\eta^5\text{-Cp})_2\text{U}^{+5}(\text{CN})_3$	<i>doublet</i>	2.437	2.40	1.420	143.3	-180.80

Tableau 6 : Distances (Å) et angle de liaisons (°) optimisés et énergies de liaisons de la forme linéaire en symétrie C_{2v} .

Structure moléculaire C_{2v}	état de spin	U-Cp	<U-C>	C-C	Cp-U-Cp	TBE (eV)
$(\eta^5\text{-Cp})_2\text{U}^{+3}(\text{CN})_3$	<i>quadruplet</i>	2.512	2.644	1.423	142.092	-183.45
$(\eta^5\text{-Cp})_2\text{U}^{+4}(\text{CN})_3$	<i>triplet</i>	2.483	2.513	1.420	162.391	-184.53
$(\eta^5\text{-Cp})_2\text{U}^{+5}(\text{CN})_3$	<i>doublet</i>	2.448	2.409	1.421	166.807	-181.14

Parallèlement à la forme coudée, la forme linéaire calculée est également la plus stable pour l'espèce mono-anionique à l'état triplet d' U^{+4}). La différence entre les deux formes des différentes espèces, reste toutefois faible. Elle est de 0.34, 0.21 et 0.02 eV pour le complexe neutre $\text{Cp}_2\text{U}^{+5}(\text{CN})_3$, anionique $[\text{Cp}_2\text{U}^{+4}(\text{CN})_3]^-$ et di-anionique $[\text{Cp}_2\text{U}^{+3}(\text{CN})_3]^{2-}$ respectivement.

6.3 Comparaison de la forme coudée et linéaire de $(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{U}(\text{CN})_3$ en symétrie C_{2v} .

Nous représentons sur les figures 18 et 19, la géométrie coudée et linéaire optimisée du complexe $\text{Cp}_2\text{U}(\text{CN})_3$. Nous avons considéré deux géométries standard de départ, coudée et linéaire en symétrie C_{2v} . Les deux formes coudée et linéaire, du composé $\text{Cp}_2\text{U}(\text{CN})_3$ semblent adopter une géométrie coudée plus stable, avec un angle Cp-An-Cp en accord avec celui observé dans les structures X-Ray. Alors que l'optimisation de $\text{Cp}_2\text{U}(\text{CN})_3$ linéaire conduit à une structure très proche de la forme coudée. Nous avons également optimisé la géométrie linéaire en symétrie C_{2v} , et la structure finale obtenue est toujours quasi-coudée avec un angle Cp-U-Cp égale à 162.391° très proche de celui calculé en forme coudée 144.60° . Les calculs DFT de fréquences de vibrations pour les deux conformations stables, coudée et linéaire, ont conduit à aucune fréquence imaginaire. Ce qui confirme la stabilité thermodynamique de l'édifice moléculaire.

Ces résultats théoriques, confirment le caractère fluxionnel des complexes métallocènes d'actinides souvent mis en évidence par les spectres RMN.

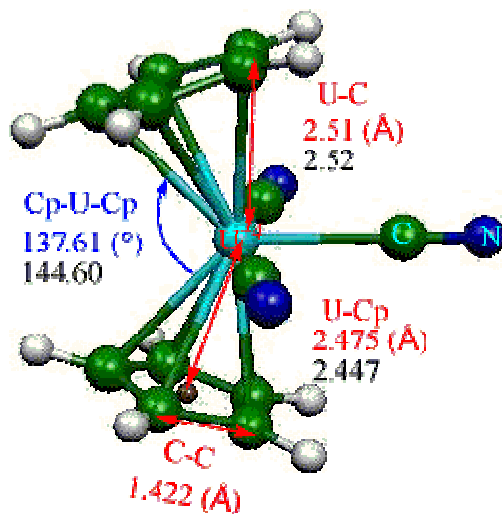


Figure 18 : Structure moléculaire coudée optimisée en C_{2v} du complexe $[Cp_2U^{+4}(CN)_3]^{-}$

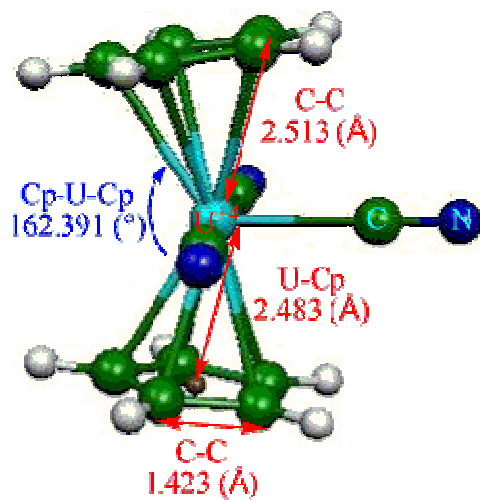


Figure 19 : Structure moléculaire linéaire optimisée en C_{2v} du complexe $[Cp_2U^{+4}(CN)_3]^{-}$

6.4 Analyse orbitaire

6.4.1 Analyse de Mulliken

Nous reportons dans le tableau 7, les résultats du calcul de la structure électronique en spin non restreint pour la conformation la plus stable, coudée et linéaire, du complexe anionique $[\text{Cp}_2\text{U}^{+4}(\text{CN})_3]^-$ en symétrie C_{2v} . Nous avons effectué une analyse de population de Mulliken pour l'état triplet d'uranium(+4). Dans ce dernier, figurent les populations de recouvrement des liaisons U-C, U-Cp et C-C ainsi que la charge nette globale d'uranium et Cp.

Tableau 7 : Analyse de population de Mulliken de $[\text{Cp}_2\text{U}^{+4}(\text{CN})_3]^-$.

Structure C_{2v}	dens de spin	Charge nette global		Spin	Population de recouvrement atome-atome		
		U^{+4}	Cp		U-Cp	U-C	C-C
Coudée	2.12	0.95	-0.174	a+b	0.964	0.035	0.436
Linéaire	2.14	0.93	-0.155		0.991	0.047	0.439

Il apparaît que la forte donation $(\text{Cp})_2^{-2} \rightarrow \text{U}^{+4}$, se manifeste de la même manière dans la forme coudée et linéaire ; la charge calculée de l'uranium reste faible comparée à l'état d'oxydation formel +4 et les populations de recouvrement U-Cp importantes traduisent le caractère covalent marqué du mode de coordination η^5 du ligand Cp. Pour les deux complexes étudiés, de manière générale les résultats de l'analyse de Mulliken valeurs sont équivalents pour les deux géométries linéaire et coudée. Elles corroborent le mode de coordination $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ de caractère fluxionnel qui permet aux ligands d'être solidement attachés au métal central quelle que soit la conformation adoptée.

6.4.2 Diagramme des OM

Afin de mieux comparer la structure électronique et le mode de coordination U-(η^5 -Cp) des deux formes linéaire et coudée du complexe anionique d'U(+4) $[\text{Cp}_2\text{U}^{+4}(\text{CN})_3]^-$, nous avons réalisé les diagrammes comparatifs des OM pour l'état triplet qui sont représentées sur les figures 20 et 21 pour la forme coudée et linéaire respectivement.

Figurent sur ces diagrammes, les niveaux d'énergie relatifs aux deux géométries optimisées en C_{2v} , ainsi que la représentation des OM frontières SOMO-n ($n = 0, 1$ et 2) et LUMO les plus significatifs. Elles sont générées au moyen d'un calcul non-restreint effectué pour la géométrie optimisée. Nous donnons également pour ces OM frontières, la contribution en % ($5f/6d/U/Cp_2/(CN)_3$) des orbitales d'uranium 6d et 5f ainsi que le poids du ligand Cp_2^{-2} et $(CN)_3$.

De manière générale, les valeurs du gap SOMO-LUMO demeurent très faibles, le caractère des orbitales 5f dans les deux formes coudée et linéaire, reste majoritaire par rapport à 6d. Cette propriété met en évidence le rôle que pourrait jouer les orbitales 5f dans les liaisons métal-ligand L donneur σ ou π .

Comme attendu, les niveaux métalliques vacants sont concernés par une donation ligand \rightarrow uranium, alors que la SOMO et SOMO-1 du métal portant les deux électrons $5f^2$ métalliques peuvent interagir selon une rétro-donation uranium \rightarrow ligand avec le groupement accepteur Cp_2^{-2} à travers ses OM π^* anti-liantes vacantes.

L'analyse des diagrammes pour les deux conformations, montre effectivement que la SOMO et SOMO-1 est à caractère 5f majoritaire (>80%), ce qui est en accord avec l'état fondamental de configuration triplet $U^{+4}(5f^2)$ postulé pour ce complexe. Pour les formes, coudée et linéaire, du complexe anionique $[\text{Cp}_2\text{U}^{+4}(\text{CN})_3]^-$ l'analyse de l'OM frontière SOMO-2 de symétrie $11B_2$ montre que les orbitales 5f (f_π) interagissent de manière importante avec le ligand Cp_2^{-2} .

Ce qu'il faut en outre noter, est parmi ces OM frontières, il n'y a aucune interaction orbitale entre les ligands équatoriaux cyanide CN et le métal central. Cela signifie que ces ligands en question interagissent de manière essentiellement ionique et servent de contre ion pour la stabiliser l'entité de charge positive Cp_2U^{+q} avec $q = 1, 2$ et 3 pour un uranium +3, +4 et +5.

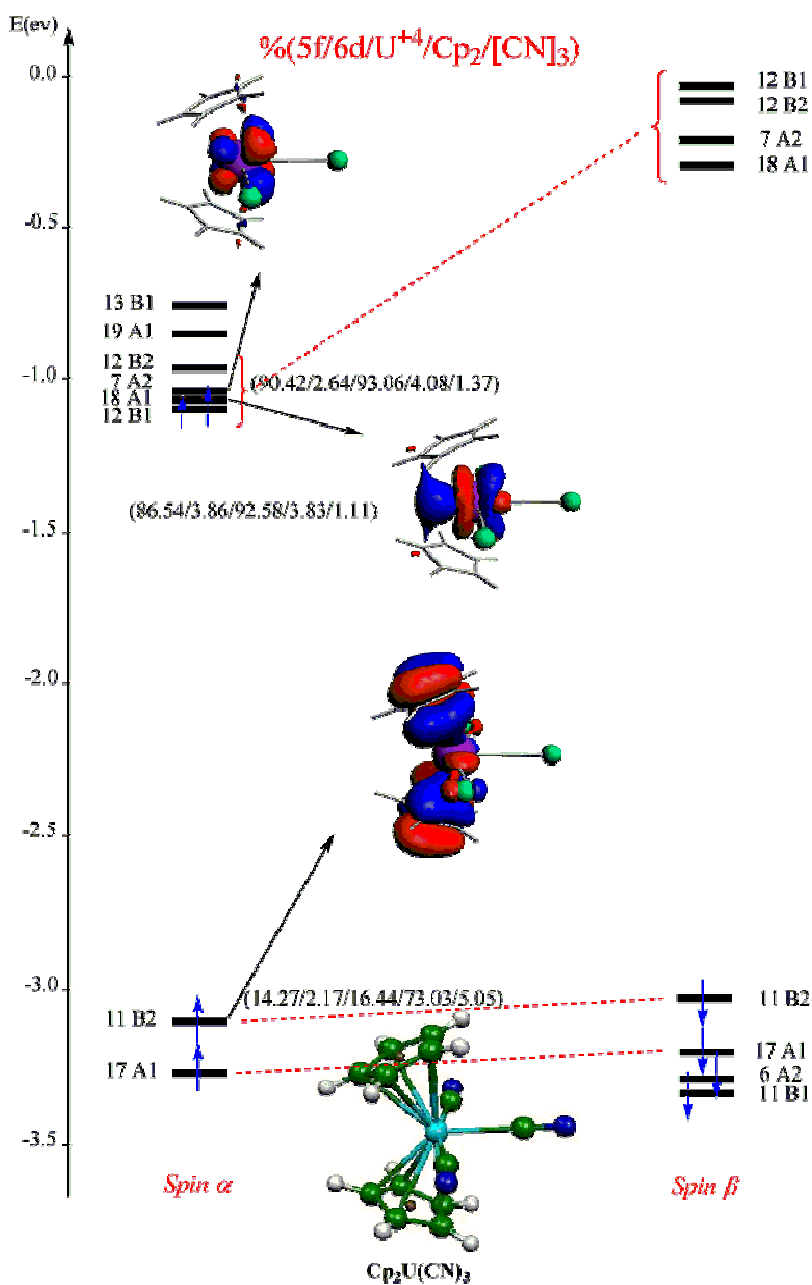


Figure 20 : Diagramme des OM du complexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{U}^{+4}(\text{CN})_3]$ coude en C_{2v} .

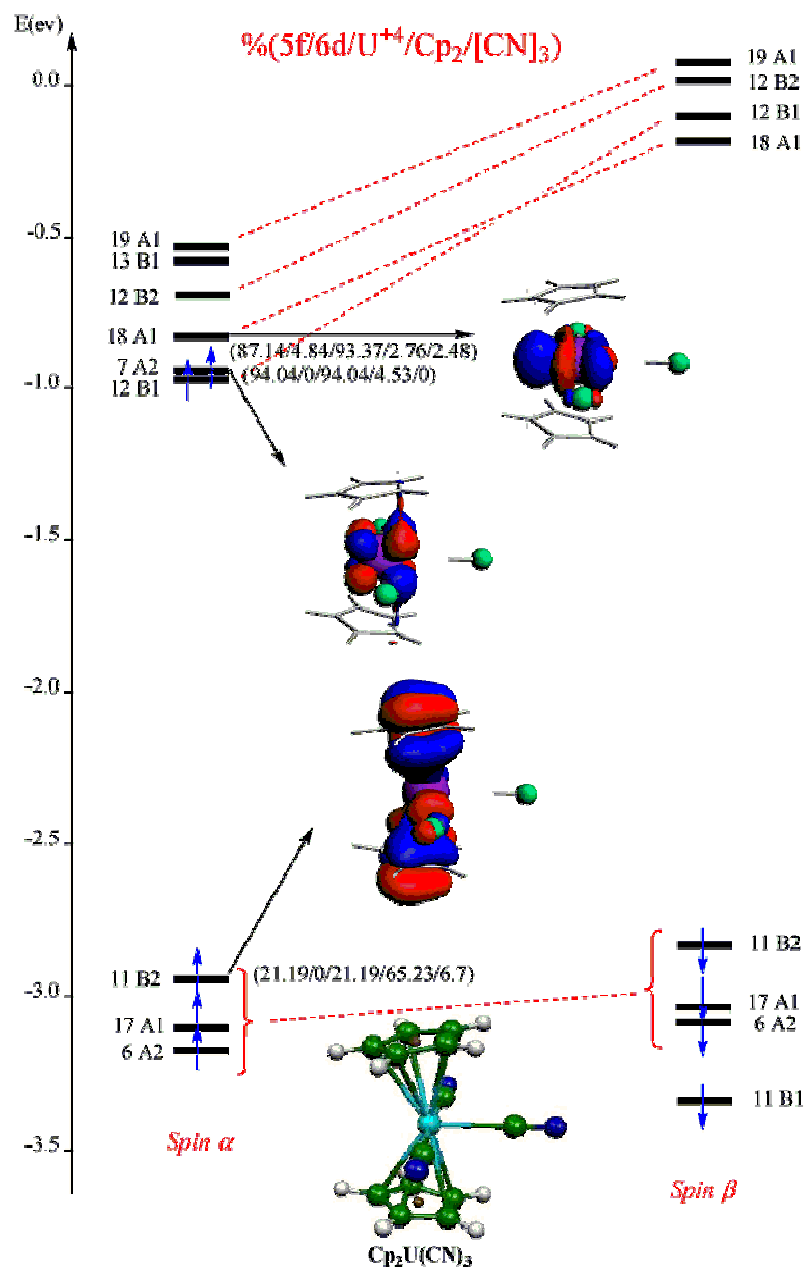


Figure 21 : Diagramme simplifié des OM du complexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{U}^{4+}(\text{CN})_3]^-$ linéaire en C_{2v}

7. CONCLUSIONS :

L'étude de la structure électronique des complexes bis-cyclopentadiényles d'uranium $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{U}^{+q}(\text{Eph})_2$ (E = Te, Se, S et N) et $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{U}^{+q}(\text{CN})_3$ moyennant la méthode DFT-ZORA/TZP(BP86), a permis de confirmer le caractère covalent de l'interaction U- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$. Ces structures n'ont pu être isolées, car les ions d'uranium affichent une forte affinité envers les ligands Cp.

L'analyse de population de Mulliken entreprise pour ces complexes, révèle des charges métalliques x de U^x calculées plutôt faibles comparées à l'état d'oxydation formel +4, ce qui met en lumière des effets de forte donation $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5) \rightarrow \text{U}^{+4}$ et rétro-donation $\text{U}^{+4} \rightarrow (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$, et donc la capacité des ligands Cp à stabiliser la forte charge nucléaire des ions uranium.

Les grandeurs structurales et énergétiques calculées mettent en évidence le rôle des orbitales 5f d'uranium. Des effets relativistes stabilisent davantage la couche 5f relativement à 6d d'uranium.

L'examen de la décomposition de l'énergie d'interaction entre fragments Cp_2U et $(\text{Eph})_2$ confirme également le caractère covalent prédominant des liaisons U-Cp.

Le caractère fluxionnel du ligand Cp en est la principale cause, du fait qu'il permette de stabiliser l'édifice moléculaire quelle que soit la géométrie adoptée.

Les orbitales 5f sont effectivement responsables de l'existence de complexes inconnus en chimie organométallique. Ceci conforte le rôle que peuvent jouer les orbitales 5f du métal dans les propriétés structurales et chimiques inhérentes à ces composés.

Le calcul en méthode DFT-ZORA/TZP, fournis un gap SOMO-LUMO très faible. Le calcul SCF devient alors particulièrement laborieux du à la présence des électrons 5f au niveau des orbitales frontières.

8. Références

- [1] (a) L. T. Reynolds, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* (1956) **2**, 246.
- [2] (a) A. Zalkin, J. G. Brennan et R. A. Andersen, *Acta Crystallogr. Sect.* (1988) **C44**, 2104. (b) W. J. Evans, S. G. Ganzales et J. W. Ziller. *J. Amer. Chem. Soc.* (1991) **113**, 7423. (c) W. J. Evans, K. J. Forrestal, J. T. Leman et J. W. Ziller. *Organometallics*, (1996) **15**, 527. (d) W. J. Evans, C. A. Seibel et J. W. Ziller *J. Amer. Chem. Soc.* (1998) **120**, 6745-6752. (e) W. J. Evans, G. W. Nyce, K. J. Forrestal et J. W. Ziller, *Organometallics*, (2002) **21**(6), 1050-1055.
- [3] (a) F. T. Edelmann, Y. K. Gun'ko, *Coord. Chem. Rev.* (1997) **165**, 163-237. (b) F. Nief, *Coord. Chem. Rev.* (1998) **178-180**, 13-81 (c) F. T. Edelmann et V. Lorenz, *Coord. Chem. Rev.* (2000) **209**, 99-160. (d) W. J. Evans, G. W. Nyce, M. A. Johnston, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* (2000) **122**(48), 12019 -12020. (e) T. M. Trnka, J. B. Bonanno, B. M. Bridgewater, G. Parkin, *Organometallics*, (2001) **20**(15), 3255 -3264. (f) W. J. Evans, G. W. Nyce, J. W. Ziller, *Organometallics*, (2001) **20** (25), 5489-5491 (g) J.-Y. Hyeon, F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.* (2002) **1**, 24. (h) J.-Y. Hyeon, F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.* (2003) **247**, 21-78.
- [4] (a) P. J. Fagan, J. M. Manriquez, S. H. Vollmer, C. S. Day, V. W. Day et T. J. Marks, *J. Amer. Chem. Soc.* (1980) **103**, 2206-2220. (b) P. J. Fagan, J. M. Manriquez, E. A. Maatta, A. M. Seyam et T. J. Marks, *J. Amer. Chem. Soc.* (1981) **103**, 6650-6667. (c) P. J. Fagan, K. G. Moloy et T. J. Marks, *J. Amer. Chem. Soc.* (1981) **103**, 6959-6962. (d) J. W. Bruno, T. J. Marks et L. R. Morss, *J. Amer. Chem. Soc.* (1983) **105**, 6824-6832. (e) M. R. Duttera, V. W. Day et T. J. Marks, *J. Amer. Chem. Soc.* (1984) **106**, 2907-2912. (f) J. W. Bruno, G. M. Smith, T. J. Marks, K. C. Fair, A. J. Schultz et J. M. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.* (1986) **108**, 40-56. (g) G. M. Smith, M. Sabat et T. J. Marks, *J. Amer. Chem. Soc.* (1987) **109**, 1854-1856. (h) O. Ossola, N. Brianese, M. Porchia, G. Rossetto, P. Zanella, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1990) 877. (i) K. A. N. S Ariyaratne, R. E. Cramer, E. Roger, J. W. Gilje, *Organometallics* (2002) **21**, 5799-5802. (j) E. Barnea, T. Andrea, M. Kapon, M. S. Eisen, *J. Am. Chem. Soc.* (2004) **126**, 5066
- [5] (a) K. Tatsumi, R. Hoffmann. *Inorg. Chem.* (1984) **23**, 1633. (b) B. E. Bursten, A. Fang, *Inorg. Chim. Acta* (1985) **110**, 53. (c) B. B. Bursten, M. Casarin, S. Dibella, A. Fang, I. L. Fragala. *Inorg. Chem.* (1985) **24**, 2169-2173. (d) B. E. Bursten, R. J.

- Strittmatter, *J. Am. Chem. Soc.* (1987) **109**, 6606-6608 (e) B. E. Bursten, L. F. Rhods, R. J. Strittmatter, *J. Am. Chem. Soc.* (1989) **111**, 2756-2758. (f) B. E. Bursten, L. F. Rhods, R. J. Strittmatter, *J. Am. Chem. Soc.* (1989) **111**, 2758-2766. (g) R. J. Strittmatter, B. E. Bursten, *J. Am. Chem. Soc.* (1991) **113**, 552-559. (h) B. E. Bursten, R. J. Strittmatter, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1991) **30**, 1069-1085. (i) E. M. van Wezenbeek thesis, Relativistic effects in atoms and uranium compounds; Vrije Universiteit te Amsterdam, **1992** (j) N. Kaltsoyannis, Bruce E. Bursten, *J. Organometallic Chem.*, (1997) **528**, 19-33. (k) N. Kaltsoyannis, *Chem. Soc. Rev.*, (2003) **32**, 9-16
- [6] (a) William J. Evans, Kevin A. Miller, Joseph W. Ziller, Antonio G. DiPasquale, Katie J. Heroux, and Arnold L. Rheingold, *Organometallics* **2007**, *26*, 4287-4293
- [7] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* (1976) **A32**, 751.
- [8] (a) K. Tatsumi et A. Nakamura, *Organometallics*, (1987) **6**, 427-428. (b) K. Tatsumi, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* (1987) **109**, 3195-3206.

CONCLUSION GENERALE

Dans le contexte de l'étude en Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) Relativiste de complexes organométalliques renfermant des actinides, nous avons entrepris d'analyser les modes de liaison métal-ligands, le rôle des orbitales 5f 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.

Dans le premier chapitre, nous avons passé en revue tous les cas l'application de la technique de calcul mise en oeuvre, à savoir 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 pu étudier dans le deuxième chapitre, des complexes dérivés de structures sandwich connues. Il s'agit de structure mono-sandwich ($\eta^n\text{-C}_n\text{H}_n$)UL₃ (n = 7, 8 et 9 ; L = amide) pouvant constituer de bon précurseurs en chimie de synthèse organométallique. Leur édifice moléculaire est stabilisé grâce à des interactions covalentes entre le métal central et les différents ligands engagés dans les liaisons. Le ligand cyclique aromatique est solidement attaché au métal par un mode de coordination π et δ habituel aux ligands polydentates. Les effets de donation ligand→métal et de rétro-donation métal→ligand, sont particulièrement importants et participent à la stabilisation de l'état d'oxydation élevé de l'ion uranium +3, +4 et +5. Les résultats obtenus dans le cas de ces structures mono-sandwich, ont permis de mettre en évidence les spécificités électroniques et structurales de cette catégorie de composés par rapport aux complexes sandwichs parents peu réactifs.

Dans le cas des complexes sandwich inversé dérivés, objet du troisième chapitre, nous avons étudié des composés bi-nucléaires de forme L₃U($\mu\text{-}\eta^n, \eta^n\text{-C}_n\text{H}_n$)UL₃ (n = 7, 8 et 9 ; L=amide) d'uranium +3, +4 et +5 présentant une coordination unique. La considération des diagrammes des OM et l'analyse de population de Mulliken ont permis de mettre en évidence un mode δ de coordination métal-cycle de type rétro-donation. Le caractère covalent semble être plus prononcé dans le cas des composés d'uranium avec une participation des OA 5f plus

importante que celle de 6d. La coordination métal-cycle assurée par des interactions fortes entre les OA $5f_8$ d'uranium et les OM π du cycle. Le calcul des énergies de liaisons TBE, a permis de mettre en évidence des espèces anioniques $[L_3U(\mu-\eta^n, \eta^n-C_nH_n)UL_3]^-$ correspondant à des états multiplet de plus haut spin. Cela, pourrait leur conférer des propriétés magnétiques et physico-chimiques intéressantes.

Dans le quatrième chapitre, une étude a été consacrée aux complexes d'uranium bis(cyclopentadiényle) $(\eta^5-C_5R_5)_2U(Eph)_2$ et $(\eta^5-C_5R_5)_2U(CN)_3$ à ligand portant des groupements fonctionnels. Et en particulier, ceux de type imides ($=NR$), sulfate ($-SR$), sélénate ($-SeR$) et ceux du Tellure ($-TeR$) constituent une série intéressante car leurs dérivés possèdent des propriétés chimiques, structurales et électroniques particulières. L'analyse de la structure électronique et moléculaire des composés bis-imide $(\eta^5-C_5R_5)_2U(=Nph)_2$ montre que le ligand imide $[=Nph]^{-2}$ est coordiné au métal central selon un mode σ et π grâce à la participation des doublets libres de l'azote imide. Ces derniers interagissent de manière significative avec les orbitales $5f$ particulièrement dans le complexe d'uranium. Cela confère au complexe une stabilité plus grande et des liaisons métal-ligand multiple $U=N-ph$ à caractère π plus fort que dans le cas de leurs homologues du Soufre, Sélénium et Tellure. Dans le cas du composé bis(imide), nous avons étudié pourquoi la structure de $(\eta^5-C_5H_5)_2U(Nph)_2$ est sans analogue dans la chimie de coordination des métaux de transition. Sa géométrie moléculaire optimisée en C_2 , se caractérise en effet par la position quasi coplanaire des deux groupements équatoriaux phenylimide ($=Nph$) avec un angle de liaison $U-N-C_{ph}$ de l'ordre de 168° . Alors que pour les autres composés $(\eta^5-C_5R_5)_2U(Eph)_2$ ($E = S, Se$ et Te), les deux angles $U-E-C_{ph}$ valent 100 et 144° . Ces résultats sont en accord avec les observations faites quant à la faible réactivité des composés bis-imide dans l'activation de liaison $C-H$ d'hydrocarbures, par rapport à leurs homologues des métaux de transition.

En conclusion, nous avons pu confirmer le rôle important que jouent les orbitales $5f$ d'uranium, dans la structure électronique et les modes de liaison des complexes que donnent les actinides. Ces orbitales sont loin de rester localisées sur le métal central; elles sont souvent fortement impliquées dans les liaisons métal-ligand. Ainsi que nous l'avons vu sur plusieurs exemples, la structure géométrique même des complexes organo-actinides peut dépendre de ces orbitales $5f$.

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE II

Figure 1 : Les ligands aromatiques	28
Figure 2 : Complexes sandwichs en conformation éclipsée	29
Figure 3 : Le ligand cyclohéptatriényle C ₇ H ₇	30
Figure 4 : Diagramme qualitatif des OM du ligand (C ₇ H ₇) ⁻³ en symétrie C _{2v}	31
Figure 5 : Le ligand cyclooctatétratéényle C ₈ H ₈ en symétrie D _{8h}	32
Figure 6 : Diagramme qualitatif des OM du ligand (C ₈ H ₈) ⁻² en symétrie D _{8h}	33
Figure 7 : Cycle anionique cyclononatétratéényle C ₉ H ₉ ⁻ = CNT ⁻	34
Figure 8 : Le ligand cyclononatétratéényle (C ₉ H ₉) ⁻¹	35
Figure 9 : Diagramme qualitatif des OM du ligand (C ₉ H ₉) ⁻¹ en symétrie D _{3h}	36
Figure 10 : Structure optimisée du complexe [(η ⁷ -C ₇ H ₇)U(NH ₂) ₃] ^q	38
Figure 11 : Structure optimisée du complexe [(η ⁸ -C ₈ H ₈)U(NH ₂) ₃] ^q	39
Figure 12 : Structure optimisée du complexe [(η ⁹ -C ₉ H ₉)U(NH ₂) ₃] ^q	41
Figure 13 : Diagramme des OM pour l'état doublet du complexe [(NH ₂) ₃ U(η ⁷ -C ₇ H ₇)] ⁻	45
Figure 14 : Diagramme des OM pour l'état triplet du complexe [(NH ₂) ₃ U(η ⁸ -C ₈ H ₈)] ⁻	46
Figure 15 : Diagramme des OM pour l'état doublet du complexe [(NH ₂) ₃ U(η ⁹ -C ₉ H ₉)] ⁻	47

CHAPITRE III

Figure 1 : ORTEP du complexe anionique di-nucléaire d'uranium

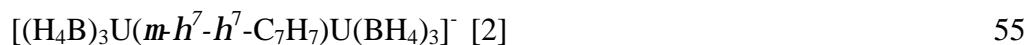


Figure 2 : ORTEP du complexe **2₂-μ-COT** di-nucléaire d'uranium [5] 55

Figure 3 : Synthèse du complexe exp. di-nucléaire expérimental d'U(+4) **2₂-m-COT** [5] 56

Figure 4 : Complexe modèle neutre $[(\text{NH}_2)_3\text{U}^{+4}(\mu\text{-}\eta^7, \eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{U}^{+5}(\text{NH}_2)_3]$ 57

Figure 5 : Complexe cyclooctatétraényle modèle : $[(\text{NH}_2)_3\text{U}^{+4}(\mu\text{-}\eta^8, \eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{U}^{+3}(\text{NH}_2)_3]^-$ 58

Figure 6 : Complexe hypothétique cyclononatétraényle

$[(\text{NH}_2)_3\text{U}^{+3}(\mu\text{-}\eta^9, \eta^9\text{-C}_9\text{H}_9)\text{U}^{+3}(\text{NH}_2)_3]^-$ 58

Figure 7 : Diagramme des OM du complexe neutre $[(\text{NH}_2)_3\text{U}]_2(\mu\text{-}\eta^7, \eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)$ pour l'état

quadruple $5f^2\text{-}5f^1$ 62

Figure 8 : Diagramme des OM du complexe anion $[(\text{NH}_2)_3\text{U}]_2(\mu\text{-}\eta^8, \eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)^-$ pour l'état

sextuple $5f^3\text{-}5f^2$ 63

Figure 9 : Diagramme des OM du complexe anion $[(\text{NH}_2)_3\text{U}]_2(\mu\text{-}\eta^9, \eta^9\text{-C}_9\text{H}_9)^-$ pour l'état

septuple $5f^3\text{-}5f^3$ 64

CHAPITRE IV

Figure 1 : Trois doublets de E = N, S, Se et Te de type σ et π 72

Figure 2 : Synthèse des complexes $\text{Cp}_2\text{U}(\text{Eph})_2$ E = S et Se [8] 73

Figure 3 : ORTEP du $\text{Cp}^*_2\text{U}(\text{Teph})_2$ [8] 73

Figure 4 : Structure de $\text{Cp}^*_2\text{U}(\text{Sph})_2$ [8] 73

Figure 5 : ORTEP de $\text{Cp}^*_2\text{U}(\text{Seph})\text{Me}$ [8] 74

Figure 6 : ORTEP de $\text{Cp}^*_2\text{U}(\text{Nph})_2$ [*] 74

Figure 7 : Structure moléculaire optimisée C_2 du complexe bi(Sulfate) d'U(+4)

$\text{Cp}_2\text{U}(\text{-Sph})_2$ 75

Figure 8 : Structure moléculaire optimisée C_2 du complexe bi(séléniate) d'U(+4)

$\text{Cp}_2\text{U}(\text{Seph})_2$ 76

Figure 9: Structure moléculaire optimisée C_2 du complexe bi(Tellurate)

d'U(+4) Cp ₂ U(Teph) ₂	76
Figure 10 : Structure moléculaire optimisée en C _{2v} du complexe bi(imide)	
d'U(+6) Cp ₂ U(=Nph) ₂	77
Figure 11 : Diagramme DFT des OM du complexes bi(Tellurium)	
d'uranium Cp ₂ U(-Teph) ₂	81
Figure 12 : Diagramme DFT des OM du complexes bi(Sulfate) d'uranium Cp ₂ U(-Sph) ₂	82
Figure 13 : Diagramme DFT des OM du complexes bi(Sélénium) d'uranium	
Cp ₂ U(-Seph) ₂	83
Figure 14 : Diagramme DFT des OM du complexes bi(imide) d'uranium	
Cp ₂ U(-Nph) ₂	84
Figure 15 : ORTEP du (η ⁵ -C ₅ Me ₅) ₂ U(CN) ₃	87
Figure 16 : ORTEP du complexe tri-anionique [Cp* ₂ U(CN) ₅] ⁻³	88
Figure 17 : Cp ₂ U sous forme coudée et bicoordinée	88
Figure 18 : Structure moléculaire coudée optimisée en C _{2v} du complexe [Cp ₂ U ⁺⁴ (CN) ₃] ⁻	91
Figure 19 : Structure moléculaire linéaire optimisée en C _{2v} du complexe [Cp ₂ U ⁺⁴ (CN) ₃] ⁻	91
Figure 20 : Diagramme des OM du complexe [(η ⁵ -C ₅ H ₅) ₂ U ⁺⁴ (CN) ₃] ⁻ coudé en C _{2v}	94
Figure 23 : Diagramme simplifié des OM du complexe [(η ⁵ -C ₅ H ₅) ₂ U ⁺⁴ (CN) ₃] ⁻	
linéaire en C _{2v}	95

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE II

Tableau 1 : Paramètres géométriques optimisés (A°) de $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{U}(\text{NH}_2)_3]^q$	38
Tableau 2 : Paramètres géométriques optimisés (A°) de $[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{U}(\text{NH}_2)_3]^q$	40
Tableau 3 : Paramètres géométriques optimisés (A°) de $[(\eta^9\text{-C}_9\text{H}_9)\text{U}(\text{NH}_2)_3]^q$	41
Tableau 4 : Analyse Mulliken des complexes $[(\text{NH}_2)_3\text{U}(\eta^n\text{-C}_n\text{H}_n)]^-$ pour les états multiplet les plus stables	42
Tableau 5 : Analyse de Mulliken de l'état doublet du composé $[(\text{NH}_2)_3\text{U}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]^-$ et des fragments $\text{U}(\text{NH}_2)_3$ et $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)^{-3}$	49
Tableau 6 : Analyse de Mulliken de l'état doublet du composé $[(\text{NH}_2)_3\text{U}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]^-$ et des fragments $\text{U}(\text{NH}_2)_3$ et $(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)^{-2}$	49
Tableau 7 : Analyse de Mulliken de l'état doublet du composé $[(\text{NH}_2)_3\text{U}(\eta^9\text{-C}_9\text{H}_9)]^-$ et des fragments $\text{U}(\text{NH}_2)_3$ et $(\eta^9\text{-C}_9\text{H}_9)^-$	49
Tableau 8 : Energies de fragments	50

CHAPITRE III

Tableau 1 : Paramètres géométriques optimisés (A°) en symétrie C_{2v}	57
Tableau 2 : Distances (A°) moyennes optimisés en symétrie C_{2v} et données expérimentales	58
Tableau 3 : Paramètres géométriques optimisés (A°) en symétrie C_{3v}	59
Tableau 4 : Grandeurs géométriques moyennes (A°) et énergie de liaisons calculées et valeurs expérimentales correspondantes des complexes	

$(\mu\text{-}\eta^n, \eta^n\text{-C}_n\text{H}_n)[\text{U}(\text{NH}_2)_3]_2$	60
Tableau 5 : Analyse de Mulliken des états les plus stable des trois complexes	66
Tableau 6 : Analyse de population de Mulliken du composé $(\eta^7, \eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)[\text{U}(\text{NH}_2)_3]_2$ et de ses deux fragments $(\eta^7, \eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)$ et $[\text{U}(\text{NH}_2)_3]_2$ à l'état quadruplet	67
Tableau 7 : Analyse de population de Mulliken du composé $[(\eta^8, \eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)[\text{U}(\text{NH}_2)_3]_2]^-$ et de ses deux fragments $(\text{C}_8\text{H}_8)^{-2}$ et $[\text{U}(\text{NH}_2)_3]_2$ à l'état sextuplé	67
Tableau 8 : Analyse de population de Mulliken du composé $[(\eta^9, \eta^9\text{-C}_9\text{H}_9)[\text{U}(\text{NH}_2)_3]_2]^-$ et de ses deux fragments $(\text{C}_9\text{H}_9)^{-1}$ et $[\text{U}(\text{NH}_2)_3]_2$ à l'état septuplé	68
CHAPITRE IV	
Tableau 1 : Distances (Å) et angle de liaisons ($^\circ$) calculés de $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{U}(\text{Eph})_2$ et données expérimentales X-Ray	77
Tableau 2 : Analyse Mulliken pour les complexes $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{U}(\text{Eph})_2$ (E = Te, Se, S et N)	78
Tableau 3 : Energie (eV) de Liaisons TBE et de Fragment calculées en ZORA/TZP/BP86	85
Tableau 4 : Décomposition de l'énergie TBE ^{frag} (eV)	85
Tableau 5 : Distances (Å) et angle de liaisons ($^\circ$) optimisés et énergies de liaisons de la forme coudée en symétrie C_{2v}	89
Tableau 6 : Distances (Å) et angle de liaisons ($^\circ$) optimisés et énergies de liaisons de la forme linéaire en symétrie C_{2v}	90
Tableau 7 : Analyse de population de Mulliken de $[\text{Cp}_2\text{U}^{+4}(\text{CN})_3]^-$	92

RESUME :

Le mémoire comprend un ensemble de travaux théoriques DFT relativistes entrepris sur des complexes organométalliques d'uranium ayant des propriétés structurales et électroniques particulières. En effet, depuis la synthèse de l'uranocène ($\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8$)₂U en 1968 par Streitweizer et Müller-Westerhoff, de nombreux composés dérivés plus réactifs ont été caractérisés. Il s'agit de structures mono-sandwich ($\eta^n\text{-C}_n\text{H}_n$)UL₃ (n = 7, 8 et 9 ; L = amide) qui constituent de bons précurseurs pour la synthèse organométallique d'éléments f tels que ceux de forme sandwich inversé d'uranium [$\text{L}_3\text{U}(\mu\text{-}\eta^n, \eta^n\text{-C}_n\text{H}_n)\text{UL}_3$] (n = 7, 8 et 9 ; L = amide). Leur structure moléculaire est stabilisée grâce à la contribution effective des orbitales 5f de valence de l'uranium. Ce qui a conduit à un mode de coordination polydentate π et δ particulièrement prononcé entre le métal central et le cycle aromatique C_nH_n. Ces derniers, se caractérisent par des états d'oxydation multiples du métal encapsulé et pourraient présenter des propriétés physico-chimiques telles que le caractère redox +3/+4 et +4/+5 de l'ion uranium. Leurs états de plus haut spin, leur confèrent des propriétés magnétiques certaines. L'étude des composés d'uranium bis(cyclopentadiényle) fonctionnalisés ($\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5$)₂U(Eph)₂ (E = N, S, Se et Te), a pu mettre en évidence, des différences structurales et électroniques entre les ligands donneurs fonctionnels. Les composés bis(imide) ($\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5$)₂U(=Nph)₂, adoptent une géométrie quasi coplanaire des deux phényles, alors que les autres ligands sont disposés selon une coordination tétraédrique. Ceci a pu être expliqué par la plus forte interaction π du ligand imide qui engage tout son doublet de la liaison U(5f)-N(2p) grâce justement au rôle clé des orbitales 5f.

ABSTRACT:

The manuscript is dedicated to a DFT relativistic theoretical study of uranium organometallic compounds having unusual structural and electronic properties. Indeed, since the uranocene ($\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8$)₂U discovery in 1968 by Streitweizer and Müller-Westerhoff, many compounds derivatives more reactive have been synthesized and characterized. This concerns a mono-sandwich structures of ($\eta^n\text{-C}_n\text{H}_n$)UL₃ (n = 7, 8 et 9 ; L = amide) formula which constitute a well precursors for many organo-f-element synthesis as those of inverse sandwich form [$\text{L}_3\text{U}(\mu\text{-}\eta^n,\eta^n\text{-C}_n\text{H}_n)\text{UL}_3$] (n = 7, 8 et 9 ; L = amide). Their molecular structure is stabilized thanks to the effective contribution of the valence uranium 5f orbitals. This, leads to the polydentate π and δ coordination mode of the metal-legend bonding particularly pronounced between central metal and aromatic cycle C_nH_n. These compounds, exhibit multiple oxidation states of an encapsulate metal. They also shown a physico-chemical properties as a redox character +3/+4 and +4/+5 of the uranium ion. Furthermore, their high spin states, give them some magnetic properties. The cases of the bis(cyclopentadienyl) functionalized ($\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5$)₂U(Eph)₂ (E = N, S, Se et Te) compounds, have highlight a different structural and electronic properties between the various functional legends studied here. The bis(imides) ($\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5$)₂U(=Nph)₂ compounds, adopts a quasi coplanar geometry of the two phenyls, while other legends are tetrahedral coordinated to the central metal. This can be explained by the stronger interaction π of the imides legend bearing two lone pairs. These latter, are available for a better π interaction with the metal uranium and forms a multiple U(5f)-N(2p).