

THESE

Présentée devant :

L'UNIVERSITE DE CONSTANTINE

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du Diplôme de

DOCTORAT D'ETAT

Option : Chimie Théorique

Par :

BELKHIRI Lotfi

THEME

Etude en Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) relativiste de complexes organométalliques d'actinides. Modes de liaison métal-ligands, rôle des orbitales 5f et propriétés physico-chimiques

Soutenue le 20 juin 2005 devant la commission d'Examen :

Président : M. Salah Bouaoud, Professeur, Université Mentouri de Constantine

Examineurs : M. Mustapha Bencharif, Professeur, Université Mentouri de Constantine

M. Michel Ephritikhine, Directeur de Recherche, CEA Saclay (France)

M. Hacène Meghezzi, Professeur, USTHB d'Alger

M. Jean-Yves Saillard, Professeur, Université de Rennes 1 (France)

Directeur de thèse : M. Abdou Boucekkine, Professeur, Université de Rennes 1 (France)

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé conjointement au Laboratoire de Chimie des Matériaux (LCM) du Département de Chimie de la Faculté des Sciences de l'Université Mentouri de Constantine et au Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire (LCSIM) UMR 6511 CNRS de l'Université de Rennes1 (France) dans le cadre de l'accord programme CMEP 02 MDU 552 et sous la direction du Professeur A. Boucekkine.

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

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur S.E. Bouaoud, Professeur et Vice-Recteur chargé de la post-graduation et de la recherche scientifique 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 responsable algérien de l'accord-programme CMEP. Qu'il sache toute la gratitude que j'ai envers lui.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur M. Bencharif, Professeur à l'Université de Constantine et Directeur du LCM auquel j'appartiens. Je tiens à lui témoigner toute ma gratitude pour avoir mis à ma disposition tout les moyens matériels nécessaires à mes recherches et sa contribution significative à mes travaux. Nous avons pu collaborer sur de nombreuses communications scientifiques et la rédaction de travaux bibliographiques et pédagogiques. Je lui suis également reconnaissant d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail.

J'adresse également mes remerciements sincères à Monsieur J-Y. Saillard, Professeur à l'Université de Rennes1 et responsable français de l'accord-programme CMEP, pour m'avoir chaleureusement accueilli au sein de l'équipe de Chimie Théorique du LCSIM et pour les nombreuses discussions scientifiques que nous avons pu avoir ensemble. Je tiens à le remercier pour avoir accepté de juger mon travail malgré ses multiples charges.



« Si les analogies sont nombreuses entre l'activité d'un architecte et celle d'un chimiste, il existe cependant une différence notable dans leurs relations avec les objets qu'ils créent.

Le premier a le privilège de voir et de toucher le résultat de sa création, alors que le chimiste ne pourra jamais appréhender directement par ses sens la molécule qu'il a conçue et devra se contenter d'en apprécier certaines de ses propriétés... »

Jean- Louis Rivail

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE : Contexte de l'étude

i

1

PREMIERE PARTIE :

ETUDE DES COMPLEXES D'ACTINIDES CYCLOPENTADIENYLE

CHAPITRE 1 : Etude des complexes biscyclopentadièneles sandwich Cp_2An	5
1. Introduction	5
Présentation générale des complexes An-Cp.	7
2.1. Comparaison avec les métaux de transition.	7
2.2. Le ligand cyclopentadiényle C_5H_5 : Cp	10
3. Etude de l'entité hypothétique $(\eta^5-C_5H_5)_2An^{+2}$	12
3.1. Etude de la forme sandwich D_{5h}	12
3.1.1. Diagramme des OM	13
3.1.2. Analyse Mulliken	15
3.1.3. Aspects énergétiques et stabilité relative	16
3.2. Etude de la forme coudée de $(\eta^5-C_5H_5)_2An^{+2}$ en symétrie C_{2v} .	18
3.2.1. Calcul des géométries de l'état fondamental.	18
3.2.2. Analyse orbitalaire	20
3.2.3. Diagramme des OM	23
3.3. Analyse Mulliken	24
4. CONCLUSIONS	28
5. REFERENCES	29
CHAPITRE 2 : Etude des complexes biscyclopentadiényles bi-chlorés $An(\eta^5-C_5R_5)_2Cl_2$	30
1. Introduction	30
2. Description de la géométrie expérimentale des complexes $An(\eta^5-C_5R_5)_2X_2$	32
3. Calcul des géométries de l'état fondamental	32
4. Analyse Orbitalaire	34
5. Aspects énergétiques et stabilité relative des complexes bi-chlorés	37

6.	Propriétés chimiques et réactivité des complexes Cp_2AnCl_2	38
	Conclusions	45
	Références	46

DEUXIEME PARTIE :

ETUDE DES COMPLEXES BISCYCLOPENTADIENYLE D'ACTINIDES A LIGANDS FONCTIONNELS

CHAPITRE 1 : Etude des complexes actinide-biscyclopentadiényle à liaisons multiples actinide - azote d'imide		48
1.	Introduction	48
2.	Complexes à liaisons multiple actinide-azote(imide)	50
2.1.	Cas des composés mono-imide $\text{An}=\text{NR}$	51
2.2.	Mode de coordination des ligands imides ($=\text{NR}$)	51
2.3.	Etude de complexes mono-imides d'actinide IV ($\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5$) $_2\text{An}=\text{N-Ar}$	52
2.3.a.	Description de la géométrie expérimentales	52
2.3.b.	Optimisation de la géométries moléculaires	53
2.3.c.	Analyse de la structure électronique	56
2.3.d.	Diagrammes des OM	58
3.	Etude des complexes d'actinides bis(imide) ($\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5$) $_2\text{An}(=\text{NR}_2')$	62
3.1.	Cas du complexe bis(pentaméthylcyclopentadiényle) bis(arylimide) d'uranium VI ($6d^05f^0$) : ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) $_2\text{U}(=\text{N-C}_6\text{H}_5)_2$ à couche complète	62
3.1.a.	Description de la géométrie expérimentale	62
3.1.b.	Optimisation de la géométrie moléculaire	63
3.1.c.	Analyse des paramètres structuraux	65
3.1.d.	Aspects qualitatifs	66
3.1.c.	Le complexe ($\text{S}_2\text{C}=\text{NEt}_2$) $_2\text{Mo}(\text{Nph})_2$	67
3.1.d.	Analyse de la structure électronique et des OM	68
3.1.e.	Analyse de Mulliken et effet de la couche de valence	71
3.1.f.	Analyse orbitalaire	71
4.	Cas des ligands donneurs σ et faiblement donneurs π (OR' et SR)	73
4.1.	Calcul des géométries moléculaires en symétrie C_{2v}	73

4.2.	Aspect énergétique	76
	Conclusion	77
CHAPITRE 2 : Etude des complexes d'actinide sulfilimides An-NSR₂ et phosphine-imide An-NPR₃		79
1.	Etude des complexes d'actinides à ligands sulfilimine (-NSR ₂) ⁻ et phosphine-imide (-NPR ₃) ⁻	79
1.1.	Cas des complexes anion d'uranium VI : [OCl ₄ NSph ₂] ⁻ et [UOCl ₄ NPph ₃] ⁻	80
1.1.a.	Description des géométrie expérimentale	80
1.1.b.	La géométrie optimisée	81
1.1.c.	Structure électronique de [UOCl ₄ NSph ₂] ⁻ et [UOCl ₄ NPH ₃] ⁻	84
1.2.	Comparaison avec le complexe hypothétique analogue de tungstène WOCl ₄ NPH ₃ ⁻	88
1.2.a.	Géométrie de l'état fondamental	88
1.2.b.	Diagramme des OM	89
2.	Les Complexes d'actinides bis(sulfilimide) Cp ₂ An(-NSph ₂) ₂ et bis(kétimide) Cp ₂ An(-N=Cph ₂) ₂	91
3.	Conclusions	92
	Références	94

TROISIEME PARTIE : LES COMPLEXES SANDWICH DERIVES

Chapitre 1 : Etude des complexes demi-sandwich monocyclooctatetraenyle d'actinides

	COTAnX₂L₂ (L = base de Lewis)	99
1.	Introduction	99
2.	Etude structurale	102
3.	Calcul des géométries de l'état fondamental.	103
4.	Structure électronique :	106
4.1	Analyse de Mulliken	106
4.2	Diagramme des orbitales moléculaires.	107
4.2.1	Cas des composés bi(pyridine) COTAnCl ₂ (pyr) ₂	107

4.2.2.	Calcul de fragments	109
4.2.3.	Energie de fragments	110
4.3.	Comparaison de la structure électronique des complexes bi(pyridine) COTAn ^{IV} Cl ₂ (NC ₃ H ₅) ₂ du thorium 5f ⁰ et d'uranium 5f ² .	111
4.4.	Cas des Complexes THF	112
5.	Conclusions	114
6.	Références	116

Chapitre 2 : Etude d'un complexe d'actinide binucléaire de forme sandwich

	inverse de formule L ₂ An(μ-η ⁿ ,η ⁿ -C _n H _n)AnL ₂ (L = donneur σ et π)	117
1.	Cas des complexes sandwich bis(arène) (η ⁶ -C ₆ H ₆)M	117
2.	Etude du complexe du complexe (η ⁶ ,η ⁶ -C ₆ H ₅ Me)[U{(N(R)Ar) ₂ } ₂] d'uranium-arène de forme sandwich inversé. Mode de liaisons métal-ligand de type back-bonding δ.	119
2.1	Description de la géométrie expérimentale	119
2.2	Calcul de la géométrie moléculaire à l'état fondamental	121
3.	Calcul de fragments	128
4.	Conclusion	131
5.	Références	132

QUATRIEME PARTIE : LES COMPLEXES ACTINIDE-DITHIOLENE

Chapitre 1 : Les complexes monocyclooctatetraenyle bis(dithiolene) d'uranium

	(COT)U(dddtt) ₂	133
1.	Introduction	133
2.	Description des géométries expérimentales	134
3.	Etude structurale et données expérimentales	136
4.	Résultats théoriques	138
4.1.	Etude comparative des structures dianionique, anionique et neutre de [(η ⁸ -C ₈ H ₈)U ^V (dddtt) ₂] ^x	145
4.1.a.	Aspect géométrique	145

4.1.b.	Structure électronique	148
4.1.c.	Diagrammes des OM	153
4.2.	Cas de l'espèce neutre $\text{COTU}^{\text{VI}}(\text{ddd})_2$ hypothétique	160
5.	Analyse de la structure électronique	162
5.1.	Analyse de Mulliken	162
5.2.	Analyse de Mayer et rôle des orbitales 5f	165
6.	Conclusions	167
7.	Références	168

CHAPITRE 2 : Etude des complexes mixtes Cyclopentadiényle/dithiolène d'actinides

	et de $\text{Cp}^*_2\text{M}(\text{ddd})$ d'actinides et de lanthanides	170
1.	Introduction	170
2.	Description des géométries expérimentales	171
3.	Résultats et discussion	175
3.1	Calculs de structure électronique et considérations méthodologiques	175
3.2.	Optimisation des géométries moléculaires	176
3.3	Analyse des Orbitales Moléculaires	179
4.	Comparaison de la structure électronique et moléculaire des complexes $[\text{M}(\text{Cp}^*)_2(\text{ddd})]^{-1,0}$ (M = Ce and U)	183
5.	Conclusion	187
6.	Références	188

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES 190

ANNEXE : ASPECT THEORIQUE ET METHODOLOGIE 195

Introduction a la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) Relativiste.

1.	Pourquoi la DFT ?	195
2.	Bref aperçu sur la DFT.	
2.1	Historique : de la fonctionnelle de Ψ à la fonctionnelle de ρ !	195
2.2.	Théorème de Hohenberg et Kohn (HK-I) : Existence d'une fonctionnelle de la densité	196
2.3.	Second Théorème de Hohenberg et Kohn (HK-II) : Etablissement d'un principe variationnel.	196

2.4	Les Equations de Kohn-Sham (KS)	196
2.5	Principale difficulté : l'expression de E_{xc}	197
2.6.	Fonctionnelles d'échange et de corrélation	198
2.7.	L'approximation de la Densité Locale (LDA)	
	198	
2.8	Fonctionnelles dépendant du gradient de la densité $\nabla\rho(r)$	199
2.9	Les calculs DFT/BP86	200
3.	La DFT Relativiste	202
3.1	Aperçu bibliographique.	202
3.2	Méthode relativiste scalaire DFT-ZORA	202
	Références	205

INTRODUCTION GENERALE

La chimie des complexes organométalliques des métaux actinides, connaît un développement remarquable tant sur le plan expérimental que théorique. L'utilisation de ligands cycliques conjugués de type C_nH_n ($n = 5-8$) et ceux portant des groupements fonctionnels imides ($=NR$), sulfilimides ($-NSR$), kétimides ($-N=CR_2$), phosphine-imide ($-NPR_3$) ainsi que les groupements alkylidènes ($=CR_2$), ont permis de stabiliser les états d'oxydation élevés des ions actinides An^{+q} ($q > 3$). Ceci, a conduit à la synthèse d'un grand nombre de complexes organoactinides 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.

Parmi ces composés, certains sont dotés de propriétés catalytiques et présentent un intérêt pratique et technologique certain. Ils jouent en effet un rôle important dans de nombreux processus de catalyse homogène, en particulier dans l'activation de liaisons C-H et C-C d'hydrocarbures et dans la carbonylation des molécules insaturées. Les complexes d'uranium mono-imides démontrent plutôt une activité dans des réactions redox liées à la capacité de l'ion métallique, de passer dans le complexe, d'un état tétravalent à pentavalent et même à l'état hexavalent.

Dans un autre domaine, l'introduction de ligands macrocycliques a conduit à des composés utilisés en imagerie médicale, ou possédant des propriétés magnétiques ou de photo-luminescence. Les ligands thiolènes $(=S_2C_2)_2$ conduisent également à des complexes d'actinides très intéressants possédant différents états redox possibles et aussi des états magnétiques, mais également à des possibilités d'applications dans des champs divers comme ceux de l'optique non-linéaire et de la conductivité.

La coordination et la réactivité des complexes d'actinides en solution sont au centre du problème de retraitement des déchets nucléaires. Dans ce contexte, la recherche de ligands permettant de différencier lanthanides (Ln) et actinides (An) est toujours d'actualité, tant il est vrai que leurs complexes de coordination à l'état d'oxydation Ln^{+3}/An^{+3} possèdent des propriétés chimiques et structurales très voisines.

Contrairement à la chimie bien connue des composés organométalliques des éléments de transition nd, celle de leurs homologues d'actinides pose encore de nombreuses questions. La nature exacte des liaisons actinide-ligand en particulier, le rôle des électrons 5f dans la covalence de ces complexes, restent des aspects importants à élucider et à quantifier. A ce titre, seules quelques études théoriques ont été consacrées aux complexes organo-actinides. Pourtant, les contraintes de toxicité, de radioactivité et de rareté fréquentes dans le domaine de la chimie des actinides rendent les études théoriques tout à fait indispensables.

Pour notre part, nous nous sommes intéressés à différentes séries de complexes organo-actinides. Dans notre étude nous mettrons en œuvre la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) dans sa formulation relativiste. En effet, la DFT constitue une bonne alternative aux théories de Hartree-Fock et post-Hartree-Fock qui sont beaucoup plus coûteuses en temps de calcul. Nous avons choisi d'utiliser le code ADF (Amsterdam Density Functional) qui est bien adapté à l'étude de gros systèmes organométalliques. La fonctionnelle d'échange-corrélation que nous utiliserons est celle de Becke-Perdew (BP86), les effets relativistes étant pris en compte dans le cadre de l'Approximation Régulière d'Ordre Zéro (ZORA). La méthode de calcul retenue s'est révélée performante, dans la prédiction des géométries moléculaires des systèmes organométalliques complexes.

Nous essayerons de comprendre les modes de liaison métal-ligands dans les complexes étudiés, notamment le rôle joué par les électrons 5f du métal, et d'interpréter leurs propriétés structurales et physicochimiques.

Dans la première partie de ce document, est présenté, deux chapitres portant sur la famille des complexes cyclopentadiényles.

Le premier chapitre est consacré à l'étude d'une famille de complexes d'actinides biscyclopentadiényle sandwich de formule Cp_2An .

Le deuxième chapitre quant à lui, portera sur les composés dérivés bi-chlorés de formule Cp_2AnCl_2 et de leurs homologues pentaméthylés $Cp^*_2AnCl_2$ ($Cp = C_5H_5$ et $Cp^* = C_5Me_5$) plus volumineux et pour lesquels la structure cristalline est connue. Ces derniers, constituent de bon précurseurs pour de nombreux composés organométalliques importants. Une analyse théorique de leurs propriétés redox sera également présentée.

La deuxième partie, est divisée en deux chapitres rassemblant l'essentiel des résultats obtenus dans l'étude des complexes bis-cyclopentadiényle à ligands portant des groupements fonctionnels.

Dans le premier chapitre, est présentée une étude sur les complexes à ligands mono-imide et bis-imide portant une liaison actinide-azote. Cette famille de composés est en effet, très intéressante du point de vue pratique. De nombreux ligands fonctionnels sont traités et leurs liaisons métal-ligand comparées. A titre d'exemple, dans la série des composés bis(imide) nous étudierons pourquoi la géométrie de $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{U}(\text{Nph})_2$ est sans analogue dans la chimie de coordination des métaux de transition. Sa structure moléculaire se caractérise en effet par la position coplanaire des deux groupements équatoriaux phénylimide (=Nph) avec un angle de liaison U-N-C_{ph} de l'ordre de 178°, ce qu'on n'observe pas dans un complexe homologue du molybdène.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons une étude sur une deuxième famille de composés à ligands fonctionnels. Il s'agit des complexes sulfilimides et phosphine-imides d'actinides, des analogues des composés imides récemment synthétisés.

Dans la troisième partie de ce document, divisée en deux chapitres, est présentée une étude sur une famille de complexes de sandwich dérivés. Le premier chapitre, est consacré au composés demi-sandwich de formule monocyclooctatétraényle $\text{COTAnX}_2\text{L}_2$ (An = Th et U ; L = base de Lewis). Contrairement à leurs parents sandwich COT_2An , ces structure demi-sandwich disposent d'une sphère de coordination plus disponible et donc plus réactive. Nous essayerons d'apporter une contribution à l'étude de leurs propriétés électroniques et les relations structure/réactivité de ces espèces moléculaires.

Dans le deuxième chapitre, nous avons étudié un complexe unique binucléaire d'uranium-arène de forme sandwich inversé et de formule $\text{L}_2\text{U}(\mu\text{-}\eta^6, \eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{UL}_2$ (L = amide). Ce dernier, a été introduit dans notre étude car les composés bis(arène) d'actinides, non pu être obtenus à ce jour. Nous avons examiné son 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.

Les complexes d'actinides dithiolène feront l'objet de la quatrième partie qui comprend deux chapitres. Dans cette famille de composés, tout à fait unique, où le ligand dithiolène manifeste des propriétés physico-chimiques et structurales particulières. La

première famille, objet du premier chapitre, concerne les composés de type monocyclooctatétraényne $\text{COTU}(\text{dithiolène})_2$ et $\text{COTU}(\text{dithiolène})\text{L}_2$ (L = base de Lewis). Parmi les questions traitées, nous essayerons d'expliquer pourquoi l'oxydation du complexe dianion $[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{U}^{\text{V}}(\text{dddt})_2]^{2-}$ entraîne une déformation spectaculaire de sa structure géométrique; on ne s'attend pas, en effet, à ce que la perte d'un électron localisé sur le métal induise une si importante distorsion.

Le deuxième chapitre, portera sur l'étude des composés mixtes Cp/dithiolène de formule générale $\text{Cp}^*_2\text{M}(\text{dithiolène})$ (M = lanthanide et actinide).

L'aspect théorique et méthodologique de ce travail, sera présenté en annexe.

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

1. Introduction

Après la remarquable découverte en 1952 du ferrocène FeCp_2 qui a valu le prix Nobel à E. O. Fischer et Wilkinson [1a], Reynolds et Wilkinson ont démontré que les éléments actinides (5f), peuvent également former des complexes à ligands cyclopentadiényles. Ils réussissent à synthétiser en 1956 le premier composé d'uranium IV de structure moléculaire $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$ [2a], où le métal central est lié aux trois ligand $\text{Cp}^- = \text{C}_5\text{H}_5^-$. En 1962, E. O. Fischer et al. [3a] ont synthétisé et caractérisé aux RX le premier complexe tétracyclopentadiényle $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{An}$ ($\text{An}^{+4} = \text{Th}$ et U) d'un type tout à fait unique. En effet, la structure moléculaire de ce composé déterminée aux RX [3b], montre que l'ion actinide formellement oxydé +4, est coordonné aux quatre ligands Cp selon le mode η^5 . Depuis, plusieurs séries de complexes cyclopentadiényles de formule générale $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_n\text{AnL}_{4-n}$ ($\text{An}^{\text{III/IV}}$ M = Th-Cf; n = 3, 4; R = H ou alkyle; L = X, R, RCO, $\text{NR}_2\dots$ etc) ont été synthétisés [4].

Dans le cas des lanthanides (Ln), le premier complexe 4f de ce type à être synthétisé, fut Cp_3La ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) obtenu en 1956 par Birmingham et Wilkinson [2b]. Des structures biscyclopentadiényles $\text{Cp}_2\text{Ln}^{\text{II}}$ et des formes dimères $[\text{Cp}''_2\text{LnX}]_2$ ($\text{Cp}'' = 1,3\text{-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_5\text{H}_3$) sont connues [2c]. D'autres complexes tris(pentaméthylcyclopentadiényles) $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{Ln}$ ($\text{Ln}^{+3} = \text{Nd}$ et Sm) ont pu être obtenus récemment par William J. Evans et al. [4d-g]. Leur structure cristalline est similaire à celle des complexes d'actinides $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{An}$ ($\text{An}^{+3} = \text{Th}$ et U) synthétisés et caractérisés eux aussi par William J. Evans et al. [4a-c].

Cette nouvelle chimie organoactinide ne cesse de progresser autour des ligands cyclopentadiényles C_5R_5 et de leurs dérivés substitués. Elle constitue actuellement, une composante importante de la chimie organométallique moderne [5]. Contrairement à la chimie bien connue des composés cyclopentadiényle de métaux de transition, celle de leurs homologues d'actinides pose encore de nombreuses questions en dépit des progrès accomplis dans l'étude théorique de leur structure électronique [6].

A titre d'exemple nous citons l'étude EHT (Extended Hückel Theory) entreprise par R. Hoffmann et K. Tatsumi [6a] sur les modèle du complexe d'uranium VI : UCp^{+5} comparé à son homologue du Fer II : FeCp^+ . Leurs résultats, toutefois qualitatifs, indiquent que la liaison

$\text{Cp}^- \text{U}^{+6}$ est à caractère ionique prédominant dû à un faible recouvrement orbitalaire, alors que dans le complexe FeCp^+ , la liaison $\text{Fe}^{+2} \text{-Cp}^-$ est à caractère plutôt covalent. Ces auteurs se sont également intéressés à la préférence du mode de coordination pentahapto $\eta^5\text{-Cp}$ dans ces composés relativement au mode $\eta^1\text{-Cp}$.

Sur un plan plus quantitatif, de nombreuses études ab initio en méthode QR X_α -SW (Quasi-Relativistic- X_α Scattered-Wave), ont été consacrées aux complexes Cp_3An et Cp_3AnL ($\text{An}^{+3/+4} = \text{Th-Np}$; L = co-ligand). Dans ce contexte, les travaux remarquables réalisés par le groupe de Bruce E. Bursten [6b-h], en associant la spectroscopie moléculaire PES (PhotoElectron Spectroscopy) aux calculs relativistes de structure électronique, ont permis d'élucider nombre des propriétés chimiques de ces complexes ainsi que la nature covalente des liaisons métal-ligand et le mode de coordination $\eta^5\text{-Cp}$.

Dans le cadre des méthodes DFT, les travaux menés en 1992 par E. M. van Wezenbeek [6i], ont mis en lumière la nécessité de prendre en compte les effets relativistes dans les calculs de complexes organoactinides en l'occurrence ceux des composés cyclopentadiényle d'uranium de type Cp_3UL (L = H, NO, et CO).

Sur un plan expérimental, les complexes cyclopentadiényle présentent un intérêt particulier dans le domaine de la réactivité chimique ; à titre d'exemple les complexes bis- et tris(pentaméthylcyclopentadiényle) $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{AnX}_2$ et $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{An}$ du thorium et d'uranium, sont utilisés en tant que précurseurs en chimie de synthèse organométallique d'actinides et jouent un rôle majeur dans de nombreux processus en catalyse homogène, en particulier dans l'activation de liaisons inertes C-H et C-C d'hydrocarbures et dans la carbonylation des molécules insaturées [7].

Pour notre part, nous nous proposons d'étudier une série de complexes actinides-cyclopentadiényles de type sandwich AnCp_2 hypothétiques et de leur dérivés bi-halogénés $\text{An}(\text{C}_5\text{R}_5)_2\text{Cl}_2$ (An = Th-U ; R = H et Me) ; la structure cristalline de certains de ces derniers est connue [8]. Nous nous sommes également intéressés aux complexes tris- et tétra-Cp de formule générale AnCp_3 et AnCp_4 [3,4]. Ces structures remarquables demeurent sans analogues avec les métaux de transition. Nous nous intéresserons au mode de liaison métal-ligands, et plus particulièrement au rôle des orbitales 5f de l'actinide. Nous essayerons

notamment d'expliquer pourquoi ces complexes sont fréquents en série organo-actinide mais extrêmement rares avec d'autres métaux.

2. Présentation générale des complexes An-Cp.

2.1. Comparaison avec les métaux de transition.

Hormis les similitudes entre les complexes cyclopentadiényles de métaux de transition 'd' et ceux des éléments 'f', la chimie de coordination des complexes d'actinides 5f montre cependant, des différences notables et incite à établir des comparaisons.

Sur un plan structural, certains des composés d'actinides existent dans leurs états d'oxydation usuels (III-VI) [9] avec un nombre de coordination particulièrement élevée comme dans l'exemple de $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{An}$ [3] et $\text{Cp}_3\text{Np}(\text{THF})_3$ [10a,b]. Ce dernier, se caractérise par un NC = 12 et un nombre d'électrons métalliques de valence $\text{evm} = 24$ électrons. D'un autre côté, l'exemple du complexe $\text{U}[(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$ [10c] dont la coordination est de NC = 3 seulement, démontre la diversité de cette chimie organométallique d'actinides.

Les éléments de transition forment principalement des complexes métallocène de type sandwich Cp_2M et leurs dérivés Cp_2ML_2 ($\text{M}^{+2,+4} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ et Ni ; L = co-ligand). Dans le cas des métallocènes Cp_2M , la géométrie particulière du ferrocène FeCp_2 de forme sandwich en symétrie D_{5d} (figure 1), fut mise en évidence par Geoffrey Wilkinson et Robert Woodward [1c]. Leur structure électronique et moléculaire respecte à la règle des dix huit 18 électrons.

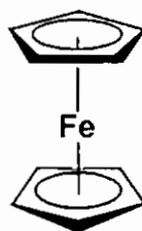


Figure 1 : Structure du ferrocène en symétrie D_{5d} .

Par ailleurs, chez les éléments 4f, l'existence de métallocènes hautement symétriques est relativement rare. Des lanthanides peuvent former des complexes Cp_2Ln ($\text{Ln}^{+2} = \text{Sm}, \text{Eu}$ et

Yb) [5d] dans un leur état d'oxydation usuel +2, mais leur structure moléculaire, déterminée aux RX, est plutôt de forme coudée comme illustrée sur la figure 2.

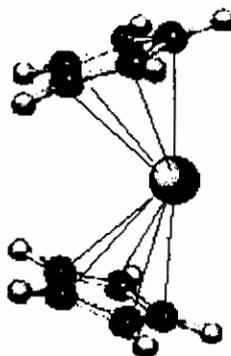


Figure 2 : Structure moléculaire de lanthanocènes Cp_2Ln (Sm^{+2} , Eu^{+2} et Yb^{+2})

Les éléments actinides quant à eux, à l'exception de l'espèce métallocène Cp_2An inconnue à ce jour, forment une classe de complexes cyclopentadiényles de coordination beaucoup plus importante [11] comme le montre la figure 3. Cette dernière illustre les principales familles de complexes cyclopentadiényles Cp_nAnL_{4-n} ($n = 2-4$) connus.

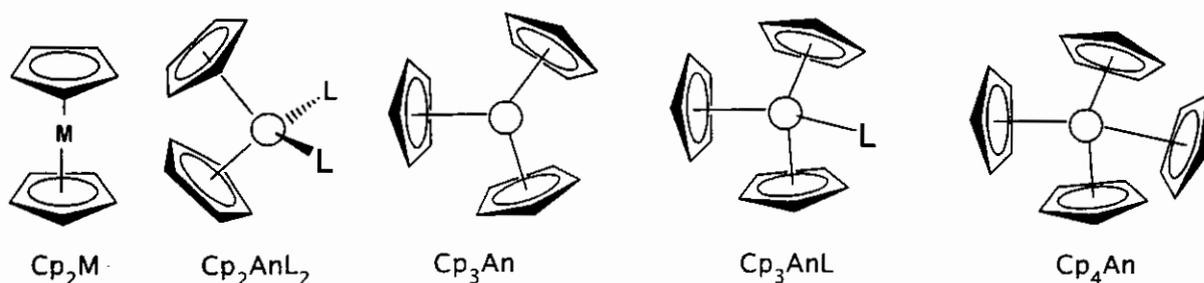


Figure 3 : Structure moléculaire de différentes familles de complexes cyclopentadiényles

L'exemple des complexes biscyclopentadiényles associés au ligand tétrahydroborate BH_4^- est particulièrement intéressant. L'étude de son mode de coordination effectuée par Atwood et al. [12] sur deux composés isomorphes du scandium et d'uranium, $Cp_2Sc(BH_4)$ et $Cp_2U(BH_4)_2$ montre une différence dans le mode d'attachement de ce ligand (BH_4^-) polydentate, comme illustré sur la figure 4 suivante :

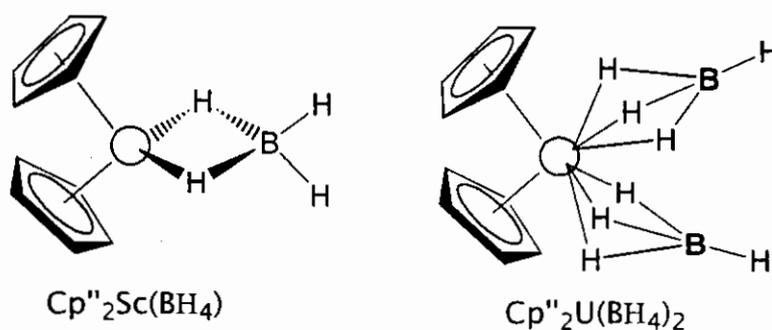


Figure 4 : modes de coordination pour $\text{Cp}''_2\text{Sc}(\text{BH}_4)$ et $\text{Cp}''_2\text{U}(\text{BH}_4)_2$

Dans le cas du scandium Sc^{+3} trivalent, le ligand hydroborate est lié en mode bidentate avec un $\text{NC} = 8$, alors que pour le composé d'uranium tétravalent +4, la liaison métal-ligand est en mode tridentate, ce qui conduit à un nombre de coordination plus élevé, $\text{NC} = 12$. En effet, les ions actinides étant plus gros, présentent une insaturation électronique au niveau de leur sphère de coordination. Celle-ci peut atteindre des nombres d'électrons de valence métalliques *evm* bien supérieurs à 18 électrons. Il existe aussi des complexes de métaux *nd* ayant 19 et 20 électrons.

Pour mieux comprendre ce phénomène d'insaturation électronique par rapport à la règle des 18 électrons, nous avons représenté sur la figure 5, le diagramme qualitatif des OM relatif aux complexes de type ML_n . Nous avons considéré d'une part, le cas des métaux de transition et, d'autre part, celui de leurs homologues actinides AnL_n . Les deux espèces se distinguent par la composition de la couche de valence du métal en interaction avec les OM σ et/ou π du ligand L.

Dans le cas des éléments *nd*, l'ion métallique impliquerait ces 9 orbitales de valence *ns*, *np* et $(n-1)d$ pour former un complexe moléculaire ML_n à liaisons M-L covalentes fortes, ce qui conduit à un nombre d'occupation maximal des OM liantes et non-liantes de 18 électrons. Les ions actinides quant à eux, peuvent former également des liaisons An-L covalentes en disposant d'une couche de valence plus importante de 13 orbitales 7s, 6d et 5f. La présence de ces dernières, conduit en effet à de nouveaux modes de coordination de type δ et ϕ décrit par R. B. King [13]. Selon ce dernier, et sur la base de considération de symétrie uniquement, les orbitales 6d et 5f de type σ , π et δ peuvent s'hybrider dans l'établissement de liaisons covalentes avec des ligands.

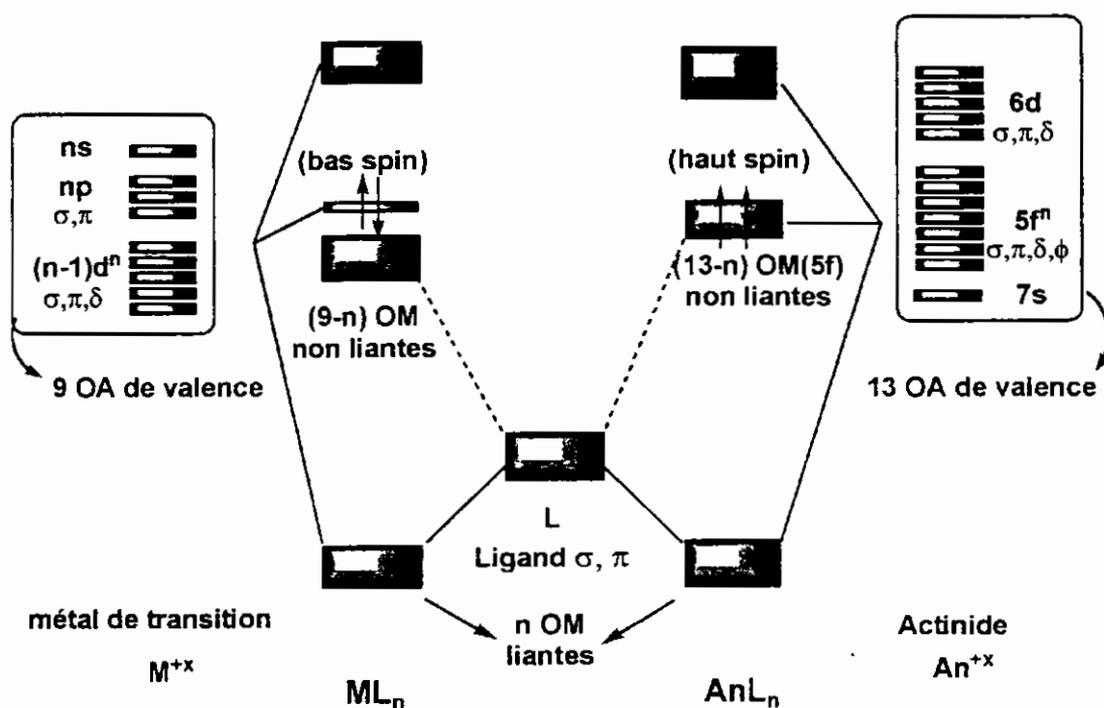


Figure 5 : Diagramme qualitatif des OM de complexes ML_n et AnL_n ($M = \text{m\u00e9tal nd}$, $An = \text{actinide}$)

La composante ϕ qui est propre aux OA 5f, d\u00e9crit les \u00e9lectrons non liants de l'ion actinide. Cette composante 5f(ϕ) conduit souvent \u00e0 des interactions faibles de type r\u00e9tro-donation $An \rightarrow L$, en particulier lorsque le ligand est dot\u00e9 d'une OM accepteur π^* (CO, NO, ..., etc.). Pourtant, selon R. B. King ce ph\u00e9nom\u00e8ne de 'back-bonding ϕ ' est \u00e0 l'origine de la stabilit\u00e9 remarquable des complexes d'actinoc\u00e8nes $(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2An$ ($An^{+4} = \text{U, Np et Pu}$; $5f_\phi^n$ $n = 2, 3$ et 4) en solution.

2.2. Le ligand cyclopentadi\u00e9nyle C_5H_5 : Cp

Le ligand Cp^- dans sa forme anionique, est un donneur tridentate \u00e0 3 paires d'\u00e9lectrons π comme le montre la figure 6.

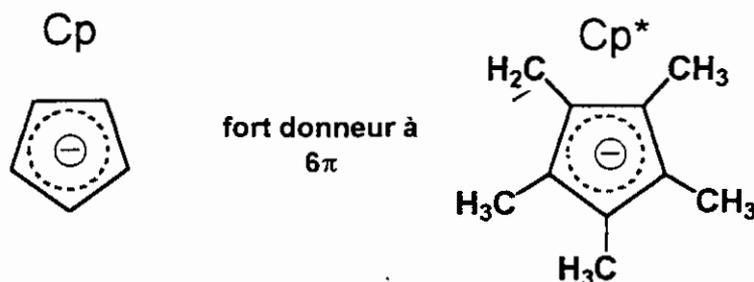


Figure 6 : Le ligand anion $Cp = (C_5H_5)^-$ et son d\u00e9riv\u00e9 pentam\u00e9thyl\u00e9 $Cp^* = (C_5Me_5)^-$

Ce schéma indique que la coordination, des ligands chélates cyclopentadiényles avec l'ion actinide, se manifeste selon un mode 'pentahapto' η^5 - $C_5H_5^-$ comme représenté sur la figure 7.

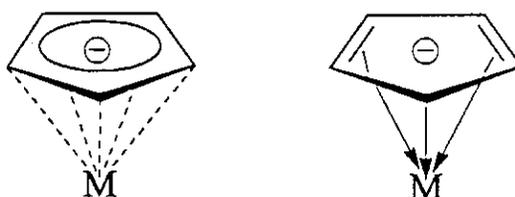


Figure 7 : mode de coordination η^5 entre $C_5H_5^-$ et l'ion métallique

En effet, la structure électronique de $Cp^- = C_5H_5^-$, décrite par le diagramme orbitalaire (figure 8), permet de comprendre les interactions favorisant le mode η^5 du ligand anionique Cp_2^{2-} avec un métal actinide placé au centre d'un édifice moléculaire $AnCp_2$ de forme sandwich. Dans ce cas précis, l'ion actinide interagit par ses orbitales de valence 7s, 6d et 5f avec les OM π et π^* du groupement $(C_5H_5)_2^{2-}$. Le transfert de charge résultant, entre le ligand donneur $(C_5H_5)_2^{2-}$ et l'ion actinide An^{+4} accepteur d'électrons, se manifeste par une donation provenant des OM occupées a'_1 , a''_2 , e'_1 et e''_1 vers les orbitales vacantes 6d et 5f essentiellement. Une forte donation $(C_5H_5)_2^{2-} \rightarrow An^{+4}$ peut contribuer à stabiliser la charge +4 très importante de l'ion actinide.

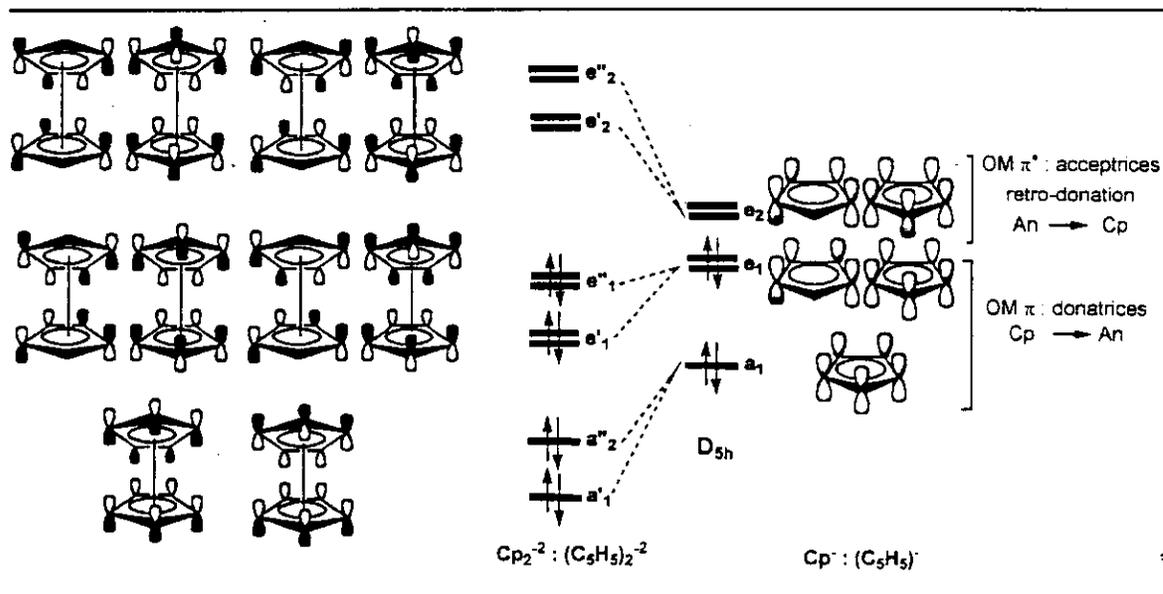


Figure 8 : Diagramme des OM π du ligand $C_5H_5^-$ et de l'entité $(C_5H_5)_2^{2-}$ en symétrie D_{5h}

3. Etude de l'entité hypothétique $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{An}^{2+}$

Les complexes neutres bis-cyclopentadiényle d'actinides de forme sandwich $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{An}$ n'ont pu être isolés, car ils impliqueraient un ion actinide An^{+2} [6h]. Par contre, l'ion An^{+4} a une forte affinité vis à vis du ligand C_5H_5^- ; les réactions de synthèse conduisent souvent à la formation de complexes tris- et tétra-cyclopentadiényle $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{An}$ et $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{An}$ plus stables [6h].

Nous commençons donc notre étude par la série de complexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{An}^{+2}$, ($\text{An} = \text{Th}, \text{Pa}$ et U). Deux conformations possibles sont envisageables pour ces composés : la première de forme sandwich de symétrie D_{5h} par analogie avec les complexes métallocènes Cp_2M et la seconde de forme coudée de symétrie C_{2v} ou C_s . Cette forme coudée est également considérée par analogie avec les complexes de lanthanides connus Cp_2Ln cités précédemment.

3.1. Etude de la forme sandwich D_{5h} :

Les calculs effectués en symétrie D_{5h} convergent vers un complexe chargé $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{An}^{2+}$, en accord avec l'état d'oxydation usuel +4 des ions actinides $\text{An} = \text{Th}^{+4}\text{-U}^{+4}$. La géométrie optimisée de cette entité est représentée sur la figure 9.

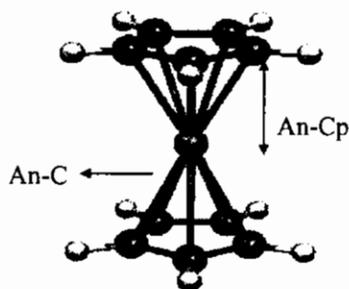


Figure 9 : géométrie optimisée de $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{An}^{+2}$ en symétrie D_{5h}

Les paramètres structuraux obtenus suite à une optimisation en spin restreint et non restreint des géométries en symétrie D_{5h} , sont regroupés dans le tableau 1. Les distances calculées An-Cp (distance actinide - centroïde C_5H_5) et An-C (figure 9) augmentent avec le rayon

atomique dans la série Th>Pa>U. Comme attendu, la distance C-C calculée dans le complexe est supérieure à celle observée dans l'anion cyclopentadiényle libre qui est de 1.38 Å.

Tableau 1 : distances internucléaires calculées de $An(\eta^5-C_5H_5)_2^{2+}$

Structure moléculaire D_{5h}	Ion métal.	Etat de spin	An-Cp (Å°)		An-C (Å°)		C-C (Å°)	
			BP86 / PW91	BP86 / PW91	BP86 / PW91	BP86 / PW91		
$(\eta^5-C_5H_5)_2Th^{2+}$	Th^{+4} ($5f^0$)	singulet	2.433 / 2.447	2.720 / 2.729	1.422 / 1.421			
$(\eta^5-C_5H_5)_2Pa^{2+}$	Pa^{+4} ($5f^1$)	singulet	2.408 / 2.429	2.695 / 2.713	1.424 / 1.422			
		doublet	2.403 / -	2.691 / -	1.423 / -			
$(\eta^5-C_5H_5)_2U^{2+}$	U^{+4} ($5f^2$)	singulet	2.385 / 2.372	2.675 / 2.661	1.424 / 1.418			
		triplet	2.372 / -	2.662 / -	1.423 / -			

3.1.1 Diagramme des OM

La figure 10 représente le diagramme d'OM simplifié en symétrie D_{5h} obtenu en spin-restricted pour les deux entités sandwich $(\eta^5-C_5H_5)_2An^{2+}$ ($An^{+4} = Th$ et U). Ce diagramme permet d'illustrer le mode de coordination η^5 entre $C_5H_5^-$ et l'ion An^{+4} qui est le résultat d'interactions covalentes fortes entre les OA 6d et 5f de l'actinide et les orbitales moléculaires (OM) π , π^* de l'entité $(C_5H_5)_2^{-2}$.

Figurent sur ce diagramme les OM du fragment $(C_5H_5)_2^{-2}$ ainsi que les orbitales des ions Th^{+4} et U^{+4} , de configurations électroniques de valence respectives $6d^05f^0$ et $6d^05f^2$ à l'état fondamental. Le poids des OA 5f et 6d de l'actinide, et celui du ligand dans les OM, à savoir les pourcentages 5f/6d/An/Cp₂ sont également donnés. Nous avons également dessiné les OM les plus significatives des deux complexes modèles.

Le complexe du thorium, qui est à couches complètes, est caractérisé par un gap HOMO-LUMO important de 2.38 eV. Le complexe d'uranium contient 2 électrons de plus ; ces derniers sont décrits par deux OM à caractère métallique 5f majoritaire (le poids des OA 5f étant supérieur à 90 %) et quasi-dégénérées.

(An⁺⁴). Elles ont comme effet le peuplement des niveaux anti-liants π^* de l'entité (C₅H₅)₂⁻², ce qui conduit à un allongement des distances C-C du Cp relativement à l'anion cyclopentadiényle libre.

Pour les deux complexes, les OM les plus hautes vacantes de symétrie $3e'_2$, $4e'_2$, $3e''_2$, $5a'_1$ et $5a''_2$ sont à caractère essentiellement métallique.

Dans le cas du complexe d'uranium U(η^5 -C₅H₅)₂⁺², on constate une prédominance des OA 5f dans les OM frontières ; elle est de 23.9 % (5f _{π}) pour le niveau de symétrie $4e'_1$ et 98.9 % (5f _{ϕ}) pour celui de symétrie $3e'_2$. Au contraire, pour le complexe du thorium Th(η^5 -C₅H₅)₂⁺², la participation des OA 5f vacantes dans le métal, n'est que de 11.9 % pour la HOMO $4e'_1$ (5f _{π}) et 8.5 % (5f _{ϕ}) pour la LUMO $3e'_2$. Les OA 5f₈ demeurent essentiellement non-liantes au niveau de l'OM de symétrie $3e''_2$.

3.1.2 Analyse de Mulliken

Nous avons effectué une analyse de population de Mulliken, en spin 'restricted' et 'unrestricted', dont les résultats sont reportés dans le tableau 2. Dans ce tableau figurent les populations des orbitales s (6s+7s), p (6p+7p), 6d et 5f des actinides. La charge nette globale de ces derniers, et celle du ligand Cp₂⁻² ainsi que les populations de recouvrement des liaisons An-Cp et C-C sont également indiquées. On constate que le peuplement des OA 5f augmente de manière nette de Th à U, en relation avec le nombre d'électrons de chaque actinide, ainsi qu'avec l'effet de la stabilisation relativiste des OA 5f le long de la série des actinides. Par contre, le peuplement des OA 6d varie peu d'un métal à l'autre.

Dans le cas du complexe d'uranium, les valeurs obtenues par le calcul en spin-restreint et non restreint (triplet), sont très proches. La densité de spin calculée **2.29** qui représente la différence entre les population α et β , est en bon accord avec l'état de spin (triplet) du système. La charge nette portée par l'actinide est plutôt faible comparée à l'état d'oxydation +4 des ions actinides ; ceci s'explique par la donation (C₅H₅)₂⁻² → An⁴⁺. Pour les liaisons actinide-ligand, les valeurs des populations de recouvrement An-Cp sont de manière générale importantes et corroborent le mode de coordination η^5 -C₅H₅. Ce dernier résultat ainsi que

l'analyse orbitale effectuée précédemment confirment l'importance de la covalence entre le ligand $(C_5H_5)_2^{-2}$ et l'ion actinide An^{+4} .

Tableau 2 : Analyse de population Mulliken pour les complexes $(\eta^5-C_5H_5)_2An^{2+}$

Structure moléculaire	Spin calcs	Dens. Charge nette de spin globale métal.		Population orbitale métallique ($An = Th^{+4}, Pa^{+4}$ et U^{+4})					Population de recouvrement Atome-atome		
		An ^x	$(Cp_2)^{-2}$	spin		6s + 7s	6p+7p	6d	5f	An-Cp	C-C
				α	β						
$(\eta^5-C_5H_5)_2Th^{2+}$	RESTR	-	+1.10	-0.90	-	2.31	6.26	1.48	0.83	0.446	0.396
$(\eta^5-C_5H_5)_2Pa^{2+}$	RESTR	-	+1.05	-1.34	-	2.31	6.20	1.51	1.92	0.465	0.373
$(\eta^5-C_5H_5)_2U^{2+}$	TRIPLET				α	1.19	3.09	0.75	2.67	0.209	0.191
					β	1.17	3.10	0.65	0.47	0.198	0.199
	UNRESTR	2.29	+0.86	-1.13	$\alpha+\beta$	2.36	6.19	1.40	3.14	0.407	0.390
	RESTR	-	+0.80	-1.19	-	2.39	6.23	1.47	3.08	0.420	0.386

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 rétro-donation $An^{+4} \rightarrow C_5H_5^-$, est tout à fait en accord avec l'allongement de la liaison C-C signalé plus haut.

3.1.3. Aspects énergétiques et stabilité relative.

En vue d'évaluer la stabilité relative des complexes sandwich $(\eta^5-C_5H_5)_2An^{2+}$ ($An^{+4} = Th, Pa$ et U) 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 An^{+4} et $(C_5H_5)_2^{-2}$ en interaction.

Comme attendu, les valeurs TBE^{atom} calculées des états multiplets, doublet et triplet des complexes respectifs du $Pa(5f^1)$ et $U(5f^2)$, sont plus basses que celles données par le calcul en spin-restreint. Nous constatons en outre, les valeurs négatives significatives des énergies de

fragment TBE^{frag} . Elles traduisent la forte affinité de ces ions actinides vis à vis du ligand $(C_5H_5)_2^{-2}$.

Tableau 3 : Valeurs des énergies de liaison.

Structure D_{5h}	TBE^{atom} (eV)		TBE^{frag} (eV)		
	ZORA	+ S-O	ZORA	+ S-O	
$(\eta^5-C_5H_5)_2Th^{2+}$	-114.490	-115.911	-58.691	-59.074	
$(\eta^5-C_5H_5)_2Pa^{2+}$	<i>RESTR</i>	-114.411	-115.948	-59.519	-60.281
	<i>DOUBLET</i>	-114.601	-	-	-
$(\eta^5-C_5H_5)_2U^{2+}$	<i>RESTR</i>	-113.436	-116.006	-62.347	-65.481
	<i>TRIPLET</i>	-114.720	-	-	-

Les valeurs en spin-restreint obtenues avec et sans prise en compte du couplage spin-orbite (SO), sont également données. Ces dernières ont été obtenues par un calcul en 'single point' en utilisant les géométries précédemment optimisées. Elles indiquent que l'énergie spin-orbite tend à stabiliser les structures moléculaires puisque les énergies de liaisons TBE^{atom} et celle des fragments TBE^{frag} sont plus basses. Ces résultats confirment non seulement l'importance de ces effets relativistes, mais indiquent également que la stabilisation énergétique du complexe augmente avec le numéro atomique du métal actinide.

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

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

Frag-frag	E_{Pauli}	E_{ES}	E_{OI}	E_{SO}	ΔE^0	TBE^{frag}
$Th^{+4} - Cp_2^{-2}$	+9.082	-41.567	-21.589	-2.776	-32.484	-59.074
$Pa^{+4} - Cp_2^{-2}$	+10.554	-42.288	-28.547	-3.778	-31.733	-60.281
$U^{+4} - Cp_2^{-2}$	+10.386	-42.456	-33.410	-4.613	-32.070	-65.481

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 stérique, due à l'interaction entre OM occupées des fragments, est exprimée par le terme de Pauli ($E_{Pauli} > 0$). Dans ce tableau $\Delta E^0 = E_{ES} + E_{Pauli}$. L'énergie de liaison des fragments TBE_1^{frag} s'exprime comme étant la somme $TBE_1^{frag} = \Delta E^0 + E_{OI}$.

Pour l'ensemble de nos composés, l'énergie de liaison entre fragments TBE_1^{frag} semble dépendre essentiellement du terme covalent E_{OI} . De manière générale, le terme ΔE^0 varie peu alors que le terme E_{OI} augmente de façon nette avec la série Th^{+4} - Pa^{+4} - U^{+4} . L'occupation successive de la couche de valence $5f^n$ ($n = 0-2$) renforce le caractère covalent.

Les valeurs négatives des énergies TBE_1^{frag} calculées entre les deux fragments $An^{+4} + (C_5H_5)_2^{-2}$, sont importantes. Elles indiquent de manière significative, de fortes interactions liantes covalentes ; ceci pourrait expliquer l'affinité forte des ions actinides An^{+4} vis à vis de ce type de ligands, et la non-existence de l'espèce sandwich Cp_2An .

3.2. Etude de la forme coudée de $(\eta^5-C_5H_5)_2An^{+2}$ en symétrie C_{2v} .

3.2.1. Calcul des géométries de l'état fondamental

Par analogie avec la forme sandwich en D_{5h} , nous avons calculé une autre structure, coudée en symétrie C_{2v} possible du complexe hypothétique $(\eta^5-C_5H_5)_2An^{2+}$. En effet, la structure moléculaire des complexes biscyclopentadiényles connus, montre que l'espèce Cp_2AnL_2 existe sous une forme coudée et bi-coordinée comme illustré sur la figure 11.

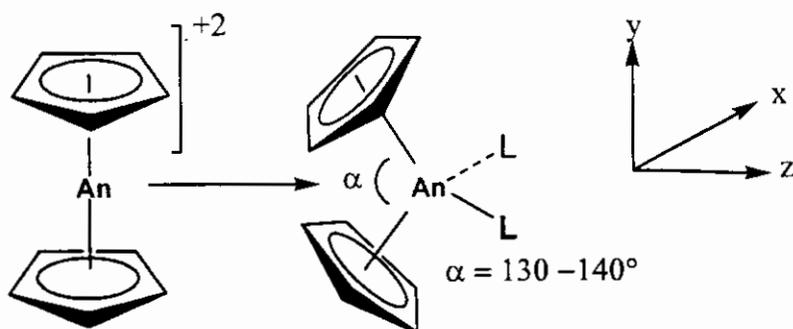


Figure 11 : géométrie coudée de Cp_2AnL_2

Les deux ligands Cp sont inclinés d'un angle α (130 et 140°) selon une géométrie pseudo tétraédrique.

Une étude EHT a été entreprise en 1987 par Tatsumi et Nakamura [15] sur l'entité coudée Cp_2U^{+2} . Leurs travaux 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 .

Pour notre part, nous nous sommes intéressés à la question en appliquant la méthode DFT relativiste plus quantitative à l'entité $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{An}^{+2}$ coudée pour la même série Th, Pa et U. Nous avons optimisé la géométrie moléculaire à l'état fondamental en symétrie C_{2v} et C_s ; les résultats sont regroupés dans le tableau 5. Figurent dans ce tableau, les paramètres structuraux calculés, les distances métal-ligand An-Cp et An-C, la longueur de la liaison C-C du cycle ainsi que l'angle Cp-An-Cp qui traduit la déformation angulaire du complexe. Nous avons également reporté, les valeurs de l'énergie de liaison TBE(eV) calculées pour les différents états de spin considérés.

Comme prévu, les calculs DFT convergent vers une structure $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{An}^{+2}$ (An = Th, Pa et U) de charge moléculaire +2, en accord avec l'état d'oxydation +4, similaire à celle des structures sandwich. Les distances An-Cp et An-C diminuent avec le rayon ionique des ions +4 le long de la série Th>Pa>U. Par contre, les valeurs calculées de l'angle Cp-An-Cp indiquent une différence notable entre la géométrie des complexes de thorium et de celui du protactinium par rapport à leur homologue d'uranium.

Tableau 5 : grandeurs géométriques optimisés et énergies de liaison

Structure moléculaire	état de spin	An-Cp (A°)	An-C (A°)	C-C (A°)	Cp-An-Cp (°)	TBE (eV)	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Th}^{2+}$	C_{2v}	SINGULET	2.434	2.704-2.741	1.423-1.428	133.4	-114.856
	C_s	=	2.432	2.693-2.749	1.414-1.438	133.9	-114.836 -114.490*
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Pa}^{2+}$	C_{2v}	SINGULET	2.387	2.668 – 2.680	1.423-1.426	142.3	-114.761 -114.411*
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{U}^{2+}$	C_{2v}	SINGULET	2.386	2.660-2.699	1.412-1.436	175.5	-113.987 -113.436*
	UNRESTR C_{2v}	TRIPLET	2.388	2.664-2.694	1.423-1.425	178.2	-114.776 -114.720*

UNRESTR C ₁	TRIPLET	2.386	2.678-2.687	1.423	177.3	-114.020
------------------------	---------	-------	-------------	-------	-------	----------

(*) énergies de la forme sandwich D_{5h}

Comparées à la géométrie sandwich, les valeurs de l'énergie TBE(eV) indiquent que la forme coudée en C_{2v} est en général plus stable. La différence [D_{5h} - C_{2v}] entre les deux formes, reste toutefois faible, notamment dans le cas de l'uranium. Elle est de 0.366 et 0.350 eV pour Cp₂Th⁺² et Cp₂Pa⁺² respectivement. Dans le cas du complexe d'uranium, elle est de 0.551 eV pour l'état singulet, et seulement 0.056 eV (1.3 kcal/mol) pour l'état triplet toujours en faveur de la forme coudée.

Nous représentons sur la figure 12, les différentes géométries coudées optimisées. La géométrie standard de départ avant optimisation, est celle d'une structure coudée. Dans le cas du complexe du thorium, nous avons considéré deux géométries standard de départ, celle coudée en symétrie C_{2v} (les deux Cp en conformation éclipsée) et une autre forme de symétrie plus basse en symétrie C_s présentant les deux Cp en position décalée.

Les deux complexes du thorium Cp₂Th⁺² et du protactinium Cp₂Pa⁺² semblent adopter une géométrie coudée plus stable, avec un angle Cp-An-Cp en accord avec celui observé dans les structures de type Cp₂AnX₂, alors que l'optimisation de Cp₂U⁺² conduit à une structure très proche de la forme sandwich légèrement coudée. Nous avons également optimisé la géométrie de ce dernier sans aucune contrainte de symétrie C₁, et la structure finale obtenue est toujours quasi-linéaire avec un angle Cp-U-Cp égale à 177.3° très proche de celui calculé en C_{2v} (175.5°).

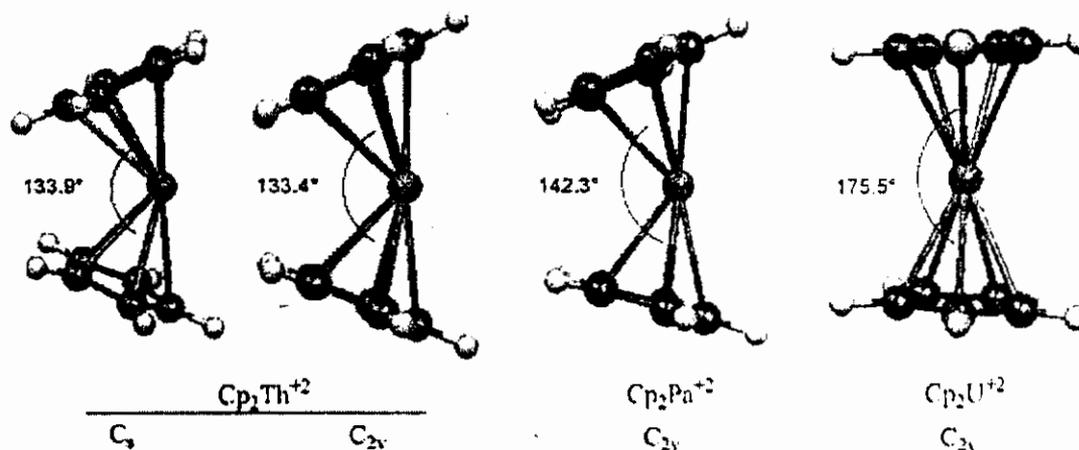


Figure 14 : géométries coudées optimisées

3.2.2. Analyse orbitalaire

Nous reportons dans le tableau 6, les résultats du calcul de la structure électronique en spin restreint pour la série des composés étudiés $\text{Cp}_2\text{An}^{+2}$ (Th, Pa et U) en symétrie C_{2v} . Figurent sur ce tableau, la composition des OM frontières en % métallique (s/p/6d/5f) de l'ion actinide +4 et celle des orbitales du fragment Cp_2^{-2} .

Pour l'ensemble des complexes considérés, l'analyse de la HOMO et LUMO est en accord avec l'état fondamental postulé pour ces complexes, à savoir un état de configuration $\text{Th}^{+4}(5f^0)$, $\text{Pa}^{+4}(5f^1)$ et $\text{U}^{+4}(5f^2)$ pour les complexes $\text{Cp}_2\text{Th}^{+2}$, $\text{Cp}_2\text{Pa}^{+2}$ et Cp_2U^{+2} respectivement.

Tableau 6 : Analyse des OM frontières de $\text{Cp}_2\text{An}^{+2}$ en C_{2v}

(a) $\text{Cp}_2\text{Th}^{+2}(5f^0)$

(b)

OM C_{2v}	occ.	$E_i(\text{eV})$	s/p/6d/5f (%)	Cp_2^{-2} (%)
13 a_1	0	-11.444	21 / 0 / 13.6 / 63.3	0.0
12 a_1	0	-11.612	2.4 / 0 / 6.5 / 85.4	1.6
6 a_2	0	-11.714	0 / 0 / 7.4 / 85.5	4.0
8 b_1	0	-11.725	0 / 0 / 17.8 / 80.9	0.0
10 b_2	0	-11.777	0 / 0 / 4.8 / 86.2	5.3
11 a_1	0	-11.839	3 / 0 / 56.5 / 26.6	10.5
7 b_1	0	-11.887	0 / 0 / 31.8 / 39.7	17.0
6 b_1	2	-14.561	0 / 2.7 / 9.2 / 7.4	72.2
9 b_2	2	-14.768	0 / 1.3 / 13.0 / 6.5	71.3
10 a_1	2	-14.828	0 / 1.2 / 17.5 / 1.6	70.3
5 a_2	2	-15.152	0 / 0 / 24.8 / 1.3	65.7

(c) $\text{Cp}_2\text{Pa}^{+2}(5f^1)$

(d)

OM C_{2v}	occ.	$E_i(\text{eV})$	s/p/6d/5f (%)	Cp_2^{-2} (%)
13 a_1	0	-11.661	15.4 / 0 / 65.9 / 3.2	12.2
8 b_1	0	-12.183	0 / 0 / 28.4 / 60.6	8.2
11 b_2	0	-12.289	1.1 / 0 / 6.7 / 86.4	1.7
12 a_1	0	-12.385	1.8 / 0 / 6.5 / 83.1	5.6
11 a_1	0	-12.451	0 / 0 / 2.9 / 95.0	0.0
6 a_2	0	-12.529	0 / 0 / 3.3 / 90.9	3.9
7 b_1	0	-12.558	0 / 0 / 1.3 / 92.8	3.0

10 b ₂	1	-12.561	0 / 0 / 2.0 / 91.1	4.5
6 b ₁	2	-14.655	0 / 2.5 / 5.2 / 13.9	68.6
10 a ₁	2	-14.836	0 / 1.6 / 6.6 / 12.8	61.7
9 b ₂	2	-15.063	0 / 0 / 15.9 / 7.3	65.6
5 a ₂	2	-15.300	0 / 0 / 25.7 / 1.4	65.3

(c) Cp₂U²⁺ (5f³)

OM C _{2v}	occ.	E _i (eV)	s/p/6d/5f (%)	Cp ₂ ⁻² (%)
13 a ₁	0	-11.515	0 / 0 / 74 / 1.1	19.8
8 b ₁	0	-12.049	0 / 3.9 / 1.2 / 73.1	18.4
12 a ₁	0	-12.069	0 / 3.8 / 1.7 / 72.3	18.8
7 b ₁	0	-12.789	0 / 0 / 0 / 98.6	0.0
11 b ₂	0	-12.827	0 / 1 / 0 / 96.8	0.0
6 a ₂	0	-12.838	0 / 0 / 0 / 94.4	4.3
11 a ₁	0	-12.872	0 / 0 / 0 / 99.2	0.0
10 b ₂	2	-12.882	0 / 0 / 0 / 94.4	4.1
6 b ₁	2	-14.602	0 / 2.6 / 0 / 23.5	65.5
10 a ₁	2	-14.607	0 / 2.6 / 0 / 23.4	62.0
9 b ₂	2	-15.252	0 / 0 / 24.5 / 0	66.3
5 a ₂	2	-15.256	0 / 0 / 24.9 / 0	66.1

Pour l'ensemble des espèces étudiées, la composition des OM frontières LUMO et celles des niveaux supérieurs, est à caractère 5f majoritaire. Dans le cas du complexe du thorium, sa structure électronique présente dans son état fondamental, un poids plus au moins équivalent des orbitales 6d et 5f. En outre, dans le cas du protactinium et de l'uranium (tableau 6b et 6c), l'analyse des OM liantes, HOMO-1 et HOMO-2, celles de symétrie **6b₁** et **10a₁** montre, que les orbitales 5f (f_π) interagissent de manière plus importante avec le ligand Cp₂⁻² que les OA 6d. Par contre, dans le cas du thorium, tableau 6a, le poids des orbitales 5f est relativement faible comparé à celui de 6d.

Notons que la même tendance est constatée dans le cas des structures D_{5h} sandwich calculées précédemment. Cela est principalement dû à la stabilisation bien connue des orbitales 5f par rapport à 6d le long de la série Th, Pa et U [14].

3.2.3. Diagramme des OM

Afin de comparer la structure électronique et le mode de coordination An-(η^5 -Cp) des deux formes sandwich et coudée de Cp_2U^{+2} , nous avons construit le diagramme comparatif d'interaction orbitale (figure 15) entre l'ion uranium U^{+4} et le fragment Cp_2^{-2} .

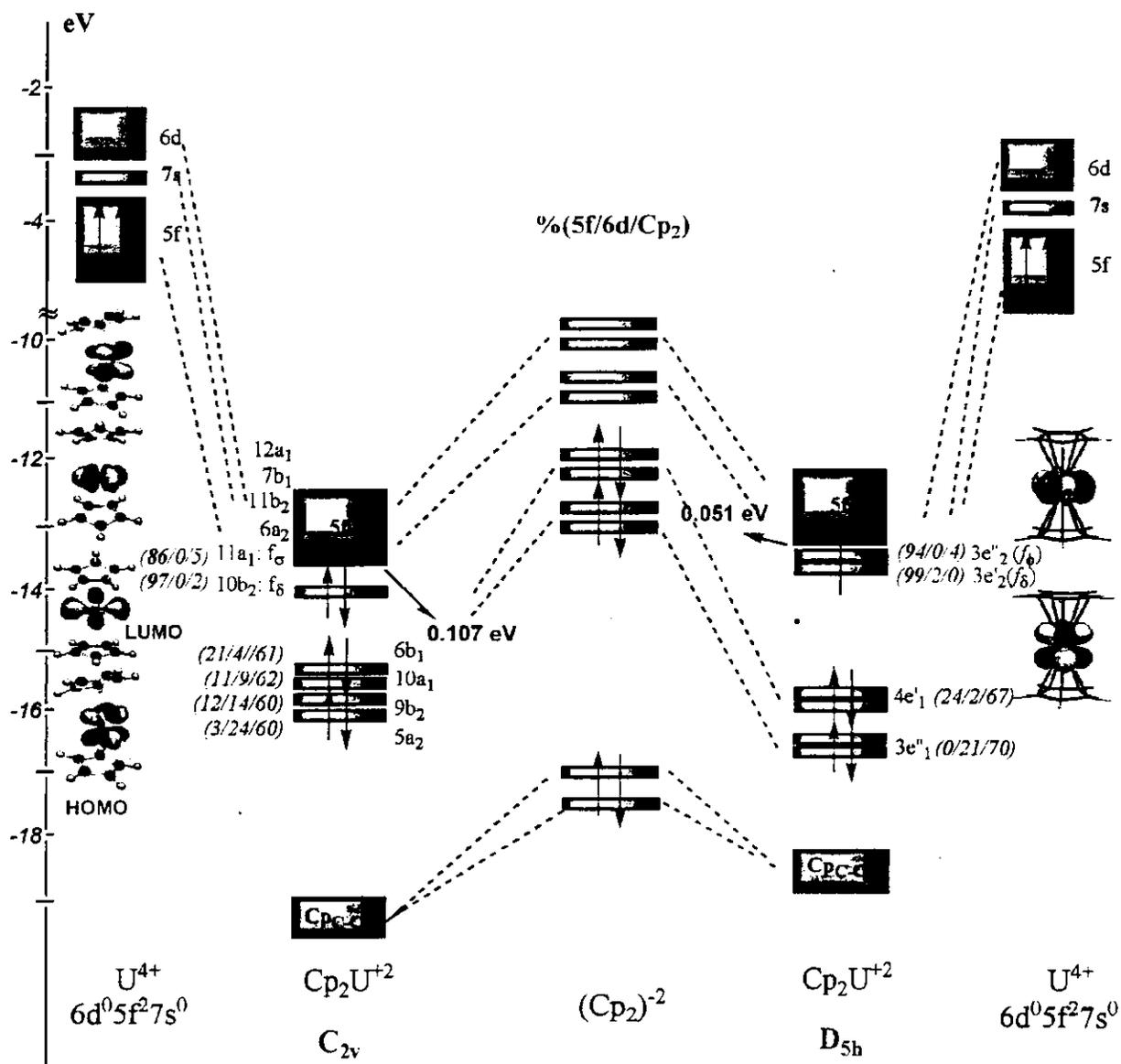


Figure 15 : Diagramme simplifié des OM du complexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{U}^{+2}$ pour les deux formes, sandwich en D_{5h} (à droite) et celle de forme coudée en C_{2v} (à gauche).

Ce diagramme simplifié est établi en se basant sur le calcul en spin-restreint. Sur celui-ci, figurent les niveaux d'énergie relatifs aux deux géométries optimisées en D_{5h} et C_{2v} , ainsi que la représentation des OM frontières HOMO, LUMO et celles des niveaux supérieurs

Ce diagramme simplifié est établi en se basant sur le calcul en spin-restreint. Sur celui-ci, figurent les niveaux d'énergie relatifs aux deux géométries optimisées en D_{5h} et C_{2v} , ainsi que la représentation des OM frontières HOMO, LUMO et celles des niveaux supérieurs notamment pour la forme coudée. Elles sont générées au moyen d'un calcul 'single point' effectué pour la géométrie optimisée. Etant données les difficultés de convergence du processus SCF rencontrées pour des structures présentant des électrons $5f^n$, nous avons utilisé dans le traitement du complexe d'uranium, la technique du fractionnement ('smearing') des deux électrons $5f^2$ entre les OM à caractère métallique. Nous donnons également pour ces OM frontières, la contribution en % ($5f/6d/Cp_2$) des orbitales d'uranium 6d et 5f ainsi que le poids du ligand Cp_2^{-2} .

De manière générale, les valeurs du gap HOMO-LUMO demeurent très faibles avec toutefois une légère préférence pour la forme coudée C_{2v} . Comme pour la forme sandwich, le caractère des orbitales 5f dans la forme coudée, 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 et/ou π de complexes Cp_2AnL_2 , ce qui explique la chimie particulièrement riche des composés d'uranium Cp_2UL_2 [5].

Comme attendu, Les niveaux métalliques vacants sont concernés par une donation ligand \rightarrow actinide, alors que la HOMO du métal portant les deux électrons $5f^2$ métalliques peut interagir selon une rétro-donation actinide \rightarrow ligand avec des groupements accepteurs (CO, NO, CN,...) ayant des OM π^* anti-liantes vacantes.

3.3. Analyse de Mulliken:

Nous avons effectué une analyse de population de Mulliken, en spin restreint pour les complexes considérés $AnCp_2^{+2}$ du Th, Pa et d'U, et ce pour les différentes conformations sandwich D_{5h} et coudée C_{2v} et C_s considérées. Les résultats de cette analyse sont reportés dans le tableau 7. Dans ce dernier, figurent les populations des orbitales métalliques $s(6s+7s)$, $p(6p+7p)$, 6d et 5f, la charge nette globale des ions actinides, ainsi que les populations de recouvrement des liaisons An-C et C-C.

Il apparaît que la forte donation $(Cp)_2^{-2} \rightarrow An^{+4}$, se manifeste de la même manière dans la coudée que sandwich ; la charge calculée de l'ion actinide est faible comparée à l'état d'oxydation formel +4 et les populations de recouvrement An-Cp importantes traduisent le caractère covalent marqué des liaisons métal-ligand. Pour l'ensemble des complexes étudiés, les valeurs importantes des populations de recouvrement An-C sont équivalentes pour les deux géométries sandwich et coudée. Elles corroborent le mode de coordination $\eta^5-C_5H_5$ qui permet aux ligands d'être solidement attachés au métal central quelle que soit la géométrie adoptée.

Tableau 7 : Analyse de population de Mulliken pour les complexes $(\eta^5-C_5H_5)_2An^{2+}$ (Th, Pa et U), formes sandwich et coudée.

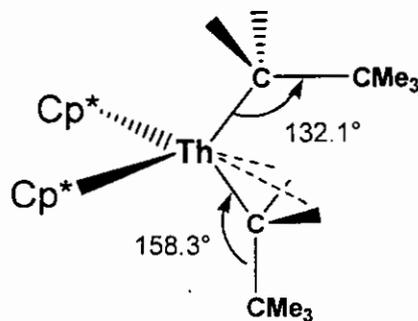
Structure moléculaire $(\eta^5-C_5H_5)_2An^{2+} 5f^n$	Population orbitale métallique					Population de recouvrement orbitale		
	6s + 7s	6p+7p	6d	5f	An ⁺⁴	An-Cp	C-C	
$(\eta^5-C_5H_5)_2Th^{2+}$	D _{5h}	2.31	6.26	1.48	0.83	+1.12	0.446	0.396
	C _{2v}	2.29	6.21	1.81	0.61	+1.08	0.426	0.375 – 0.394
	C _s	2.29	6.21	1.80	0.62	+1.08	0.430	0.386 – 0.390
$(\eta^5-C_5H_5)_2Pa^{2+}$	D _{5h}	2.31	6.20	1.51	1.92	+1.06	0.465	0.373
	C _{2v}	2.30	6.19	1.69	1.78	+1.04	0.445	0.380 - 0.388
$(\eta^5-C_5H_5)_2U^{2+}$	D _{5h}	2.39	6.23	1.47	3.08	+0.83	0.420	0.386
	C _{2v}	2.37	6.18	1.42	3.15	+0.88	0.406	0.387 – 0.389

Le caractère covalent de ces espèces, toutefois hypothétiques, provient des propriétés électroniques du ligand chélate cyclopentadiényle qui, avec ses OM π occupées et π^* vacantes, interagit fortement avec les orbitales de valence du métal actinide. Ce constat a été également fait par K. N. Pitzer et al. [16] dans le cas du complexe sandwich d'uranocène $(\eta^8-C_8H_8)_2U^{IV}$ associé au ligand cyclooctatétraényle conjugué $C_8H_8^{-2} = COT^{-2}$. La charge de l'ion uranium +0.98 calculée en méthode ab initio relativiste est très faible, comparée à l'état d'oxydation formel +4, ce qui traduit bien une forte stabilisation de l'ion métallique grâce à la donation $COT_2^{-4} \rightarrow U^{+4}$.

Les résultats obtenus pour l'espèce hypothétique $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{An}^{2+}$, mettent en évidence des propriétés structurales et électroniques similaires pour les deux géométries, sandwich et coudée. Ceci nous permet de conclure, compte tenu des faibles barrières d'énergie existant entre les différentes conformations considérées, que ces complexes ont un caractère relativement flexible, grâce au mode de coordination η^5 qui maintient solidement attaché les Cp au métal actinide.

Signalons enfin, que le calcul des modes normaux de vibration pour ces différentes entités, qu'elles soient de géométrie coudée ou sandwich, conduit à des fréquences imaginaires. Ce résultat semble indiquer l'instabilité thermodynamique de l'entité biscyclopentadiényle $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{An}^{+2}$. Précisons cependant que dans le cas du complexe de thorium, pour la géométrie de symétrie C_s , nous avons obtenu une seule fréquence imaginaire s'élevant à $i25\text{ cm}^{-1}$, et que dans le cas de son analogue de l'uranium, c'est la géométrie C_{2v} qui conduit à une seule fréquence imaginaire égale à $i30\text{ cm}^{-1}$. Rappelons que ces calculs considèrent la molécule isolée ; s'agissant de dianions, la présence de cations ou un environnement cristallin pourraient bien stabiliser une de ces formes coudées. Ces résultats témoignent également de la fluxionalité du groupement cyclopentadiényle. Nous comptons approfondir cette étude ultérieurement.

En conclusion, la déformation de la géométrie de l'entité $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{An}^{2+}$ n'affecte pas les propriétés des liaisons métal-cyclopentadiényle. Le mode de coordination $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ du ligand est préservé ce qui permet de stabiliser l'état d'oxydation +4 de l'ion actinide. Les propriétés électroniques des OM frontières dans le cas du fragment coudé, permettent d'expliquer un grand nombre de caractéristiques structurales relatives aux complexes biscyclopentadiényles Cp_2AnL_2 connues. Ces propriétés peuvent conduire à des géométries moléculaires inhabituelles présentant des interactions de type 'agostique' entre le métal et des groupements fonctionnels, qui ont été observées et discutées par de nombreux auteurs.



*Figure 16 : Structure moléculaire du complexe $Cp^*_2Th(CH_2CMe_3)_2$ [15].*

L'étude de Tatsumi et Nakamura [15] dans ce contexte, est tout à fait significative. Leurs calculs EHT sur le complexe dialkyle $Cp^*_2Th(CH_2CH_3)_2$, ont permis d'expliquer la dissymétrie des deux ligands éthyloxy et leur mode de coordination illustrés sur la figure 16. Des interactions intramoléculaires peuvent se produire entre les ligands éthyloxy et l'ion Th^{+4} pouvant conduire à un processus d'activation des liaisons inertes C-H et C-C.

On observe également, à l'issue d'une réaction d'insertion du groupement carbonyle CO dans la liaison multiple métal-ligand, la formation de complexes $Cp_2An(\eta^2-CR=O)Cl$ présentant un mode de coordination η^2 du groupement acyle [17]. La réactivité de la liaison actinide-azote dans des complexes amides fait intervenir les OM frontières de l'entité Cp_2An composées essentiellement d'orbitales 5f.

Cette propriété, a également permis de synthétiser des structures tris-cyclopentadiényle ($\eta^5-C_5H_5$)₃An, ($\eta^5-C_5H_5$)₃AnL et tétra-cyclopentadiényle ($\eta^5-C_5H_5$)₄An sans analogues avec les métaux de transition. Dans le cas des complexes ($\eta^5-C_5H_5$)₃An, ($\eta^5-C_5H_5$)₃AnL, de nombreuses études théoriques [6] ont permis de comprendre la nature et le mode de liaisons métal-ligand et le rôle déterminant des orbitales 6d et 5f dans la stabilité de ces structures. Les travaux de B. E. Bursten et al. [6d-k] dans le cadre d'une étude en méthode quasi-relativiste X_α sont particulièrement intéressants. Les orbitales 5f semblent fortement interagir avec des ligand donneur σ et π . Des complexes d'actinides ($\eta^5-C_5H_5$)₃AnL avec L = CO, NO ont pu être synthétisés et leur structure cristalline est déterminée au RX [22]. Alors, que dans le cas des lanthanides (4f) et les métaux nd, aucune molécule de ce type n'a pu être isolée. D'après ces auteurs, cela est due à la capacité des orbitales 5f à stabiliser la liaison An-L selon une interaction de rétro-donation $An(5f) \rightarrow L(OM \pi^*)$ forte. Les calculs X_α de B. E. Bursten ont montré que cette interaction dans le cas de lanthanides (Ln) est faible.

Pour notre part, nous nous sommes également intéressé à ce type de complexes tris-cyclopentadiényle dans le cadre de la méthode DFT relativiste dans son Approximation Régulière d'Ordre Zéro (ZORA).

Une étude a été donc entreprise en collaboration avec M. Ben yahia [23] sur le calcul de la structure électronique et moléculaire de complexes Cp_3An et Cp_3AnL ($An = Th$ et U ; $L = H$ et Cl) pour lesquels quelques données structurales sont disponibles. Le métal central dans ces complexes, se présente sous ses états d'oxydation +III et +IV habituels. Les calculs d'optimisation entreprise en méthode ZORA-DFT(BP86) conduisaient à des géométries en bon accord avec les structures expérimentales obtenus. L'analyse de la structure électronique ont permis d'expliquer pourquoi ces complexes sont fréquents en série organo-actinide mais extrêmement rares avec d'autres métaux.

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

4. CONCLUSION

L'étude de la structure électronique des complexes bis-cyclopentadiényles d'actinides de forme sandwich $An(\eta^5-C_5H_5)_2^{+2}$, au moyen de la méthode DFT-ZORA/TZP(BP86), a permis de confirmer le caractère covalent de l'interaction $\eta^5-C_5H_5 \rightarrow An$. Ces structures sandwich n'ont pu être isolés, car les ions actinides affichent une forte affinité envers les ligands Cp. Les réactions de synthèse conduisent le plus souvent à des structures Cp_nAnL_{4-n} plus stables, en accord avec les études théoriques entreprises sur ces complexes.

Les grandeurs structurales et énergétiques calculées mettent en évidence le rôle des orbitales 5f en particulier dans le cas du protactinium et d'uranium. Des effets relativistes stabilisent davantage la couche 5f relativement à 6d dans la série Th-Pa-U.

L'analyse de population de Mulliken entreprise pour l'ensemble de nos composés, révèle des charges métalliques x de An^x calculées plutôt faibles comparées à l'état d'oxydation formel +4, ce qui met en lumière des effets de forte donation $(\eta^5-C_5H_5) \rightarrow An^{+4}$ et rétro-donation $An^{+4} \rightarrow (\eta^5-C_5H_5)$, et donc la capacité des ligands Cp à stabiliser la forte charge nucléaire des ions actinides.

L'examen de la décomposition de l'énergie d'interaction entre fragments Cp et ion actinide confirme également le caractère covalent prédominant des liaisons An-Cp notamment dans le cas des composés de Pa et U.

Nous avons également pu étudier l'importance du couplage spin-orbite sur la stabilité des complexes étudiés, l'énergie des liaisons étant plus basse lorsqu'on tient compte du couplage spin-orbite.

Les différentes conformations sandwich en D_{5h} ou coudée C_{2v} et C_s possibles ont été calculées pour les complexes du Th, Pa et U. Dans le cas du Th et Pa, la structure semble adopter une géométrie coudée C_{2v} plus stable, alors que dans le cas de l'U, une forme sandwich légèrement coudée est calculée sensiblement plus stable que la structure D_{5h} parfaite. Les fréquences des modes normaux de vibration des différentes structures semblent indiquer que les formes coudées soient légèrement privilégiées, mais ce résultat reste à confirmer. 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.

Enfin, nous soulignons les difficultés du calcul des structures électroniques dans le cas des composés du protactinium et de l'uranium. Le calcul en méthode DFT-ZORA/TZP, fournis un gap HOMO-LUMO très faible. Le calcul SCF devient alors particulièrement laborieux du à la présence des électrons 5f au niveau des orbitales frontières.

5. REFERENCES

1. (a) E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch.*, (1952) **7B**, 377. (b) S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* (1952) 632. (c) G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* (1952) **75**, 2125.
2. (a) L. T. Reynolds, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* (1956) **2**, 246. (b) J. M. Birmingham et G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* (1956) **78**, 42. (c) R. D. Rogers, L. M. Rogers., *J. Organomet. Chem.*, (1992) **442**, 83-224. (e) R. D. Rogers, L. M. Rogers., *J. Organomet. Chem.*, (1992) **442**, 225-269.
3. (a) E. O. Fischer, A. Treibner, *Z. Naturforsch.*, (1962) **B17**, 276. (b) John H. Burns, *J. Organomet. Chem.* (1974) **69**, 225-233.
4. (a) P. C. Blake, M. F. Lappert; J. L. Atwood et H. Zhang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1986) 148. (b) A. Zalkin, J. G. Brennan et R. A. Andersen, *Acta Crystallogr. Sect.* (1988) **C44**, 2104. (c) William J. Evans, Kevin J. Forrestral et Ziller Joseph W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1997) **36**(7), 774-776. (d) William J. Evans, Ganzales Shirley G. et Ziller Joseph W. *J. Amer. Chem. Soc.* (1991) **113**, 7423. (e) William J. Evans, Forrestral Kevin J., Leman J. T. et Ziller Joseph W., *Organometallics*, (1996) **15**, 527. (f) William J. Evans, Seibel C. A. et Ziller J. W. *J. Amer. Chem. Soc.* (1998) **120**, 6745-6752. (g) William J. Evans, Gregory W. Nyce, Kevin J. Forrestral et Joseph W. Ziller, *Organometallics*, (2002) **21**(6), 1050-1055.
5. (a) Frank T. Edelman, Yurii K. Gun'ko, *Coord. Chem. Rev.* (1997) **165**, 163-237. (b) F. Nief, *Coord. Chem. Rev.* (1998) **178-180**, 13-81 (c) Frank T. Edelman et V. Lorenz, *Coord. Chem. Rev.* (2000) **209**, 99-160. (d) William J. Evans, Gregory W. Nyce, Matthew A. Johnston, Joseph W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* (2000) **122**(48), 12019 - 12020. (e) Tina M. Trnka, Jeffrey B. Bonanno, Brian M. Bridgewater, Gerard Parkin, *Organometallics*, (2001) **20**(15), 3255 -3264. (f) William J. Evans, Gregory W. Nyce,

- Joseph W. Ziller, *Organometallics*, (2001) **20** (25), 5489-5491 (g) Ji-Young Hyeon, Frank T. Edelman, *Coord. Chem. Rev.* (2002) **1**, 24. (h) Ji-Young Hyeon, Frank T. Edelman, *Coord. Chem. Rev.* (2003) **247**, 21-78.
6. (a) K. Tatsumi, R. Hoffmann. *Inorg. Chem.* (1984) **23**, 1633. (b) Bruce E. Bursten, A. Fang, *Inorg. Chim. Acta* (1985) **110**, 53. (c) Bruce B. Bursten, M. Casarin, S. Dibella, A. Fang, I. L. Fragala. *Inorg. Chem.* (1985) **24**, 2169-2173. (d) Bruce E. Bursten, Richard J. Strittmatter, *J. Am. Chem. Soc.* (1987) **109**, 6606-6608 (e) B. E. Bursten, Larry F. Rhoads, Richard J. Strittmatter, *J. Am. Chem. Soc.* (1989) **111**, 2756-2758. (f) Bruce E. Bursten, Larry F. Rhoads, Richard J. Strittmatter, *J. Am. Chem. Soc.* (1989) **111**, 2758-2766. (g) Richard J. Strittmatter, B. E. Bursten, *J. Am. Chem. Soc.* (1991) **113**, 552-559. (h) B. E. Bursten, Richard 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
7. (a) Paul J. Fagan, Juan. M. Manriquez, Sarah H. Vollmer, Cynthia S. Day, Victor W. Day et Tobin J. Marks, *J. Amer. Chem. Soc.*, (1980) **103**, 2206-2220. (b) Paul J. Fagan, Juan M. Manriquez, Eric A. Maatta, Afif M. Seyam et Tobin J. Marks, *J. Amer. Chem. Soc.* (1981) **103**, 6650-6667. (c) Paul J. Fagan, Kenneth G. Moloy et Tobin J. Marks, *J. Amer. Chem. Soc.* (1981) **103**, 6959-6962. (d) Joseph W. Bruno, Tobin J. Marks et Lester R. Morss, *J. Amer. Chem. Soc.* (1983) **105**, 6824-6832. (e) Michael R. Duttera, Victor W. Day et Tobin J. Marks, *J. Amer. Chem. Soc.* (1984) **106**, 2907-2912. (f) Joseph W. Bruno, Gregory M. Smith, Tobin J. Marks, Kay C. Fair, Arthur J. Schultz et Jack M. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.* (1986) **108**, 40-56. (g) Gregory M. Smith, M. Sabat et Tobin 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

8. (a) P. Spirlet, J. Rebizant, C. Apostolidis, B. Kanellakopoulos, *Acta Cryst. C* (1992) **48**, 2135. (b) D. Rabinovich, Simon G. Bott, Jon B. Nielsen, Kent D. Abney, *Inorg. Chim. Acta* (1998) **274**, 232-235
9. R. D. Shannon, *Acta Cryst.* (1976) **A32**, 751.
10. (a) B. Kanellakopoulos, E. O. Fischer, E. Dornberger, F. Baumgartner, *J. Organomet. Chem.*, (1970) **24**, 507-514. (b) D. G. Karkaker, J. A. Stone, *Inorg. Chem.* (1972) **11**, 1742.-1746. (c) W. G. Van Der Sluys, C. J. Burns, A. P. Sattelberger, *Organometallics* (1989) **8**, 855.
11. F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced inorganic chemistry*. 5th ed., John Wiley & Sons, Inc.; N.Y. (1988).
- 12) Jerry L. Atwood, William E. Hunter et H. M. Zhang, *Inorg. Chim. Acta*, (1984) **94** (1-3) 31-34.
12. (a) Edward W. Adel, F. Gordon A. Stone, G. Wilkinson, Michael F. Lappert, *Comprehensive Organometallic chemistry II*, Pergamon Eds., vol. 4 ; Oxford, 1996.
- 13) (a) R. Bruce King, *Inorg. Chem.*, (1992) **31** (10) 1992-1994. (b) R. Bruce King, *Inorg. Chem.*, (1998) **37**, 3057-3059. (c) R. Bruce King, *Coord. Chem. Rev.*, (2000) **197**, 141-168.
14. (a) P. Pyykkö et L. L. Lohr, Jr., *Inorg. Chem.* (1981) **20**, 1950. (b) P. Pyykkö, *Relativistic theory of atoms and molecules. In Lecture Notes in Chemistry*, Springer : Berlin. (1986) **41**. (c) P. Pyykkö, *Chem. Rev.* (1988) **88**, 563-594.
- 15) (a) K. Tatsumi et A. Nakamura, *Organometallics*, (1987) **6**, 427-428. (b) K. Tatsumi, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* (1987) **109**, 3195-3206.
16. Agnes H. H. Chang, Russell M. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* (1989) **111**, 2500-2507.

17. (a) P. J. Fagan, L. M. Manriquez, T. J. Marks, V. W. Day, S. H. Vollmer et C. S. Day, *J. Am. Chem. Soc.* (1980) **102**, 5393. (b) P. Hofmann, P. Stauffert, K. Tatsumi, A. Nakamura, R. Hoffmann, *Organometallics*, (1985) **4**, 404.
18. (a) E. Ciliberto, G. Condorelli, P. J. Fagan, J. M. Manriquez, I. Fragalà, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* (1981) **103**, 4755. (b) P. J. Fagan, J. M. Manriquez, T. J. Cynthia, S. Day, S. H. Voilmer, V. W. Day, *Organometallics*, (1982) **1**, 170.
19. G. Schreckenbach, P. J. Hay , R. L. Martin, *J. Comput. Chem.*, (1999) **20**, 70.
20. David E. Morris, Ryan E. Da Re, Kimberly C. Jantunen, Ingrid Castro-Rodriguez, Jaqueline L. Kiplinger. *Organometallics* (2004) **21**(26), 5799-5802.
21. M. Straka, Peter Hrobarik, Martin Kaupp, *J. Am. Chem. Soc.* (2005) **127**, 2591-2599.
22. J. Parry, E. Carmona, S. Coles, M. Hursthouse, *J. Am. Chem. Soc.* (1995) **117**, 2649-2650.
23. M. Ben yahia, Rapport DEA 2003, LCSIM UMR 6511 CNRS, Université rennes1 (France).

Complexes biscyclopentadiényles bi-chlorés $An(\eta^5-C_5R_5)_2Cl_2$

1. Introduction :

Les complexes biscyclopentadiényles d'actinides $(\eta^5-C_5Me_5)_2AnX_2$ ($An^{+4} = Th, U$; $X =$ halogène et CH_3^-) constituent depuis quelques années des précurseurs pour la synthèse de dérivés organométalliques nouveaux et sont impliqués dans de nombreux processus chimiques [1,2]. Ils catalysent plusieurs réactions de synthèse homogène, telles que l'oxydation de molécules organiques [3], l'hydroamination (+N-H) d'alcènes et la polymérisation d'oléfines [4].

Ces propriétés chimiques sont attribuées au caractère labile de la liaison An-X et à l'implication des orbitales 5f dans la stabilisation des états d'oxydation multiples des ions actinides. En effet, l'atome d'uranium en particulier, pourrait accéder à des états d'oxydation multiples, +IV, +V et +VI. De nouveaux processus de synthèse organométallique par voie électrochimique à deux électrons peuvent être envisagés, grâce aux complexes organoactinides. A titre d'exemple, la synthèse, à partir du précurseur signalé ci-dessus, du premier complexe d'uranium VI hexavalent stable de type bis(imide) $(C_5Me_5)_2U(=NR)_2$ ($R = ph, Ad$) par C. J. Burns et al., [5], constitue l'un des procédés importants dans la synthèse organométallique (schéma 1). Il est postulé que l'existence de ce composé d'uranium hexavalent est due à la participation des orbitales 5f à la stabilisation de la charge forte +6 du métal et au renforcement des liaisons métal-ligand imides multiples.



Schéma 1 : Processus catalytique de la synthèse du premier complexe métallocène d'uranium hexavalent [5]

Par ailleurs, la plupart de ces complexes actinide-biscyclopentadiényles existent avec un ligand sous une forme pentaméthylée, alors que dans le cas des métaux de transition, des analogues non-substitués $(\eta^5-C_5H_5)_2MX_2$ stables existent pour les complexes de Ti^{+4} et Zr^{+4} et leur structure cristalline a été caractérisée par Bruce M. I. [6].

Cependant, Zanella et al. [7] ont pu isoler un complexe non-substitué d'uranium +4 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{An}(\text{BH}_4)_2$ avec un ligand polydentate du tétrahydroborate BH_4^- . Josef Takats et al. [8] ont également caractérisé par spectroscopie, des complexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{U}(\text{NR}_2)_2$ non-substitués avec un ligand donneur π en utilisant le précurseur $\text{U}(\text{NR}_2)_4$.

Sur un plan théorique, en dépit du fait qu'ils constituent actuellement une composante importante dans la chimie organométallique moderne, peu de travaux ont été consacrés à leur étude. Par contre, les complexes tris-cyclopentadiényles Cp_3An et Cp_3AnL ($\text{An} = \text{Th-Np}$) ont suscité une attention particulière de la part du groupe de Bruce E. Bursten [9]. En 1991, Richard J. Strittmatter et Bruce E. Bursten [9g] ont publié les résultats de leurs calculs théoriques sur les complexes $\text{Cp}_n\text{AnL}_{4-2}$ ($n = 4-2$), en associant la spectroscopie de photoélectrons à une méthode *ab initio* quasi-relativiste de type X_α . Ils ont mis en évidence le caractère covalent des liaisons métal-ligand An-L ($L =$ donneur σ ou π). Ce caractère semble être plus faible par rapport aux composés de métaux de transition, mais beaucoup plus prononcé que chez leurs homologues des lanthanides $(\text{Cp}_2\text{LnCl}_2)^-$ ($\text{Ln}^{+3} = \text{Gd}$ et Y).

Pour notre part, nous nous sommes intéressé à la série de complexes $\text{An}(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2\text{Cl}_2$ ($\text{An}^{+4} = \text{Th}, \text{Pa}$ et U ; $\text{R} = \text{H}$ et Me). L'étude de ces composés d'actinides, permettra d'estimer l'effet de la variation de la couche de valence $6d^05f^n$ ($n = 0, 1$ et 2) des ions métalliques $\text{An}^{+4} = \text{Th}, \text{Pa}$ et U sur leur structure électronique. Nous nous intéresserons tout particulièrement au rôle des orbitales de valence $5f$ et $6d$ dans les liaisons An-Cp et An-Cl .

Outre les calculs d'optimisation de géométrie et des fréquences des modes normaux de vibration à l'état fondamental, nous procéderons à l'examen du caractère covalent, de la stabilité relative, et des énergies de liaison des complexes. Enfin, la structure expérimentale des complexes du protactinium n'étant pas connue, nous nous poserons la question de la possibilité d'existence de ces complexes.

2. Description de la géométrie expérimentale des complexes $An(\eta^5-C_5R_5)_2X_2$:

Formellement les complexes d'actinides $An(\eta^5-C_5R_5)_2X_2$ ($R = H$ ou Me ; $X =$ halogène) dérivent de ceux de formule $(\eta^5-C_5H_5)_2An^{2+}$. Au plan expérimental, la structure cristalline des complexes bi-chlorés $(\eta^5-C_5Me_5)_2AnCl_2$ ($An^{+4} = Th$ et U) a été déterminée pour le thorium et l'uranium en 1992 par M. P. Spirlet et al. [10a]. Celle des autres halogènes ($X^- = Br$ et I) a été établie plus récemment par Rabinovich et al., en 1998 [10b].

Tous ces composés $(\eta^5-C_5Me_5)_2AnX_2$ présentent les mêmes caractéristiques structurales, une géométrie pseudo-tétraédrique et une symétrie cristalline $mm2$ (C_{2v}) similaire à celle des métallocènes Cp_2MX_2 , comme le montre la structure moléculaire du complexe du thorium $(\eta^5-C_5Me_5)_2ThI_2$ [10b] représentée sur la figure 1.

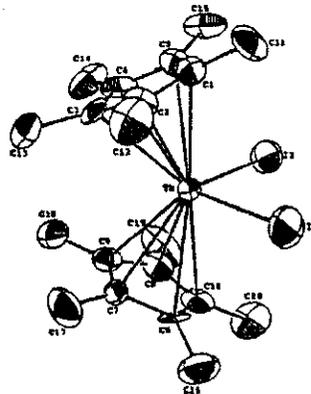


Figure 1 : ORTEP du complexe $Th(\eta^5-C_5Me_5)_2I_2$ [10b]

3. Calcul des géométries de l'état fondamental :

Nous avons donc optimisé les géométries des trois complexes bi-chlorés analogues du Th , Pa et de l' U , en considérant des structures Cp_2AnCl_2 avec des ligands non-substitués et des structures pentaméthylées $Cp^*_2AnCl_2$ ($Cp = C_5H_5$ et $Cp^* = C_5Me_5$). La figure 2, représente sur la structure moléculaire Cp et Cp^* optimisée en C_{2v} pour les trois complexes considérés.

Dans le tableau 1, les grandeurs géométriques calculées au moyen des deux fonctionnelles BP86 et PW91 sont comparées aux données expérimentales (RX).

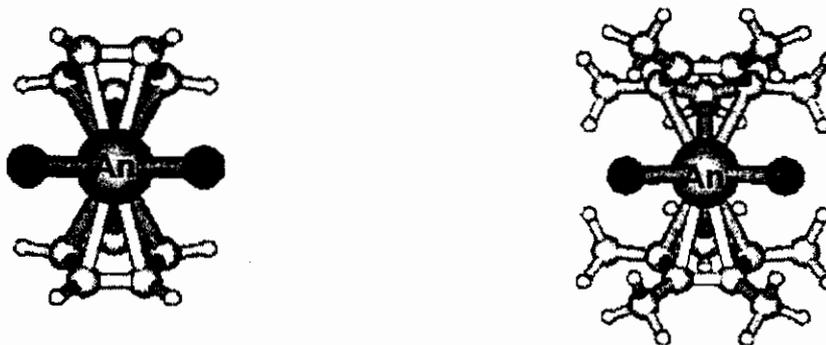


Figure 2 : géométries optimisées en C_{2v} de $An(\eta^5-C_5R_5)_2Cl_2$ ($R = H$ et CH_3)

Tableau 1 : Paramètres structuraux des complexes biscyclopentadiényle $(\eta^5-C_5R_5)_2AnCl_2$
($An = Th^{+4}$, Pa^{+4} et U^{+4} ; $R = H, Me$)

Structure C_{2v}		An-Cp (Å°)	An-C (Å°)	C-C (Å°)	An-Cl (Å°)	Cl-An-Cl ($^\circ$)	Cp-An-Cp ($^\circ$)
$(\eta^5-C_5H_5)_2ThCl_2$	BP86	2.541	2.811 – 2.813	1.417 – 1.420	2.608	104.5	124.4
	PW91	2.535	2.801 – 2.816	1.416 – 1.418	2.606	104.6	124.2
$(\eta^5-C_5H_5)_2PaCl_2$	BP86	2.469	2.737 – 2.750	1.415 – 1.421	2.555	103.7	125.2
	PW91	2.464	2.743 – 2.749	1.417 – 1.423	2.585	103.1	125.6
$(\eta^5-C_5H_5)_2UCl_2$	BP86	2.460	2.730 – 2.746	1.420 – 1.422	2.560	101.6	124.9
	PW91	2.447	2.720 – 2.732	1.416 – 1.419	2.555	101.8	125.1
$(\eta^5-C_5Me_5)_2ThCl_2$	BP86	2.537	2.789 – 2.852	1.425 – 1.429	2.635	103.5	140.9
	PW91	2.534	2.779 – 2.850	1.424 – 1.428	2.638	103.6	141.0
	RX*	2.53(4)	2.78(2)	1.425(6)	2.600(5)	100.1(3)	138(4)
$(\eta^5-C_5Me_5)_2PaCl_2$	BP86	2.480	2.709 – 2.818	1.426 – 1.430	2.598	99.7	142.3
	PW91	2.485	2.717 – 2.818	1.425 – 1.431	2.599	100.1	142.7
$(\eta^5-C_5Me_5)_2UCl_2$	BP86	2.489	2.744 – 2.807	1.428 – 1.432	2.582	100.8	140.0
	PW91	2.473	2.723 – 2.799	1.426 – 1.430	2.577	100.8	139.9
	RX*	2.47(3)	2.72(2)	1.421(4)	2.583(6)	97.9(4)	137.1(2)

(*) valeur moyenne [8a]

Les distances An-Cp (Cp = centroïde du cycle C_5), An-C et An-Cl calculées dans le cas des complexes du thorium et de l'uranium sont en excellent accord avec les valeurs expérimentales et confirment le mode de coordination η^5 des liaisons An-C. Les liaisons Pa-Cp, Pa-C et Pa-Cl sont de longueur intermédiaire entre celles calculées pour les complexes du Th et de l'U. Les angles de liaison calculés, Cl-An-Cl ou Cp-An-Cp ($An = Th$ et U) sont également en très bon accord avec les données expérimentales, bien que présentant une légère surestimation systématique de 2 à 3°. De plus, les valeurs plus grandes de l'angle d'ouverture Cp-An-Cp dans le cas des structures penta-méthylées $(\eta^5-C_5Me_5)_2AnCl_2$ relativement aux structures non méthylées (cet angle passe de 125° à 140° environ) sont dues à un effet d'encombrement stérique. En outre, les méthyles étant électro-donneurs stabilisent les liaisons actinide-ligand : on constate en effet que les distances An-C et An-Cp calculées sont plus

courtes relativement à celles des complexes non-substitués $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{AnCl}_2$. Ces derniers sont d'ailleurs relativement instables [12].

4. Analyse Orbitale

L'effet du co-ligand chlorure Cl

L'effet du ligand X dans les complexes isomorphes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{UX}_2$ ($\text{X} = \text{CH}_3^-$ et Cl^-), a été discuté par B. E. Bursten et al. [9a] sur la base de calculs quasi-relativistes X_α -SW. Leur conclusion quant à la nature des liaisons An-X est que le ligand CH_3^- est un donneur σ plus fort que Cl^- . En outre, aucune indication sur le caractère π de la liaison U-Cl ne semble être formulée par ces auteurs qui ont également établi, que la nature du ligand X peut modifier le caractère covalent de la liaison An-Cp.

Nous nous sommes donc intéressés à la question en vue d'étudier l'effet des ligands Cl^- sur les structures géométriques et électroniques des complexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{AnCl}_2$ ($\text{An}^{+4} = \text{Th}$ et U). Nous avons procédé à l'analyse des OM frontières des composés bi-chlorés et notamment étudié la contribution de chacun des deux fragments Cl_2^{-2} et $\text{An}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2^{+2}$ à ces OM. L'interaction des paires libres du chlore avec les orbitales 5f, qui est permise par la symétrie C_{2v} , peut apporter une stabilisation supplémentaire à la molécule. Afin d'approfondir la question, nous considérons les OM (figure 3) du complexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ThCl}_2$ qui présente une configuration électronique à couche fermée. Sur cette figure nous avons porté, comme précédemment, la composition de chaque OM (poids des orbitales 6d, 5f, du métal et des ligands chlorures). Ainsi qu'on peut le constater, les interactions covalentes les plus significatives entre Cl_2^{-2} et $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Th}^{+2}$ en symétrie C_{2v} , sont traduites par les OM **11a₁**, **7b₁** et **5a₂**. Outre l'interaction de type σ qui caractérise la liaison Th-Cl et décrite par les OM de symétrie **11a₁** et **7b₁**, l'OM **5a₂** fait apparaître une interaction π entre le métal central et les paires libres du chlore.

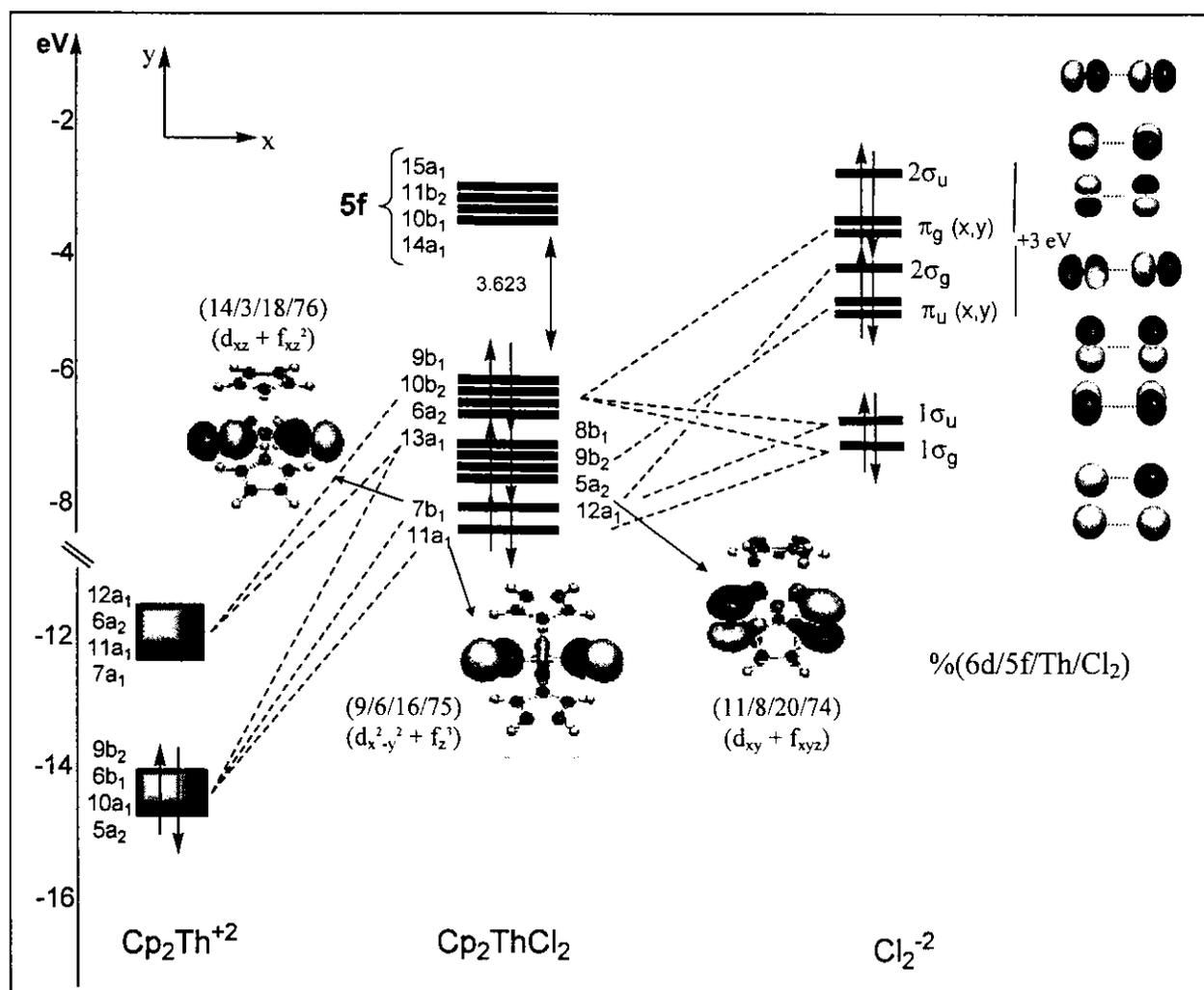


Figure 3 : Diagramme des OM pour le complexe Cp_2ThCl_2

Ces interactions de nature σ et π entre les chlorures et l'actinide qui met en oeuvre ses orbitales 5f, permettent de stabiliser davantage l'édifice moléculaire. La stabilité thermodynamique du complexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ThCl}_2$, se vérifie également par la valeur importante (3.623 eV) du gap HOMO-LUMO, comparée à celle de 2.384 eV calculée pour l'entité sandwich $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Th}^{+2}$. Signalons de plus que nous avons calculé les fréquences des modes normaux de vibration des complexes chlorés. Toutes les fréquences calculées sont réelles, y compris pour $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{PaCl}_2$ ce qui confirme la stabilité thermodynamique de ces complexes, et notamment la possibilité d'existence du complexe du protactinium.

Le résultat de l'analyse de population de Mulliken portant sur les complexes bi-chlorés $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2\text{ThCl}_2$ (R = H et Me) est donné dans le tableau 2.

La donation ligand \rightarrow métal se manifeste de la même manière que dans le cas des complexes sandwich. Dans le cas des complexes d'uranium, le peuplement de la couche ($6p + 7p$) indique une participation significative de l'OA de valence $7p$. On remarque également que la rétro-donation métal \rightarrow ligand est plus prononcée, en particulier pour les structures penta-méthylées $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{AnCl}_2$. Dans ce cas précis, les résultats du tableau 2 indiquent des populations orbitales An-C plus fortes et celle des liaisons C-C, An-Cl plus faibles ainsi que des charges atomiques An^x plus prononcées relativement aux complexes non-substitués $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{AnCl}_2$, ce qui est un résultat de l'effet donneur des groupements méthyles.

Tableau 2 : Analyse de population Mulliken des complexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2\text{AnCl}_2$ ($\text{An} = \text{Th-U}$; $\text{R} = \text{H}$ et Me)

Structure moléculaire	Population orbitale métallique (a) (An = Th, Pa et U)					Populations de recouvrement		
	6s + 7s	6p + 7p	6d	5f	An ^x	An-C	An-Cl	C-C
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ThCl}_2$	2.219	5.782	1.788	0.823	+1.38	0.058 – 0.084	0.310	0.427 – 0.435
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{PaCl}_2$	2.209	5.694	1.884	1.850	+1.36	0.079 – 0.104	0.331	0.415 – 0.419
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{UCl}_2$	2.306	6.050	1.786	3.008	+0.84	0.031 – 0.058	0.213	0.420 – 0.448
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{ThCl}_2$	2.201	5.619	1.762	0.817	+1.59	0.084 – 0.142	0.256	0.371 – 0.379
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{PaCl}_2$	2.183	5.526	1.784	1.899	+1.60	0.098 – 0.155	0.285	0.337 – 0.362
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{UCl}_2$	2.270	6.136	1.796	2.945	+0.85	0.059 – 0.063	0.171	0.390 – 0.414

Ainsi qu'on s'y attendait, l'introduction du co-ligand Cl_2^{-2} tend à affaiblir les populations de recouvrement des liaisons An-C des complexes bi-chlorés par rapport à ceux de leurs homologues sandwich. Par exemple, dans le cas du complexe du thorium, cette population de recouvrement passe de la valeur **0.125** pour $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Th}^{2+}$ à une valeur variant de **0.058** à **0.084** pour $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ThCl}_2$. Nos résultats, qui sont en accord avec l'étude de Bursten et al. [9g] réalisée en méthode X α -SW quasi-relativiste, précisent de plus la nature des interactions entre chlores et actinide.

5. Aspects énergétiques et stabilité relative des complexes bi-chlorés

Comme pour les structure sandwich, nous présentons dans le tableaux 3, les valeurs calculées en 'spin-restricted' de l'énergie de liaison à partir des atomes et celle à partir des fragments $[\text{An}(\text{C}_5\text{R}_5)_2^{+2} + \text{Cl}_2^{-2}]$ symbolisées par les grandeurs ΔE_1^{atom} et ΔE_1^{frag} . Ces dernières,

sont obtenues sur la base des géométries optimisées. La grandeur énergétique ΔE_l^{atom} est la différence d'énergie entre l'entité moléculaire et les atomes la constituant. Celle symbolisée par ΔE_l^{frag} est relative à l'interaction des deux fragments $\text{An}(\text{C}_5\text{R}_5)_2^{+2}$ et Cl_2^{-2} . Les résultats obtenus par calcul en base ZORA avec et sans l'effet relativiste du couplage spin-orbite (SO), sont également indiqués. De la même manière que pour les complexes sandwich, l'effet relativiste du couplage spin-orbite tend à stabiliser les molécules formées avec des énergies de liaisons ΔE_l^{atom} et celle des fragments ΔE_l^{frag} plus basses que celles obtenues en négligeant cet effet (voir annexe-1).

Tableau 3 : Energie de liaison ΔE_l^{atom} et ΔE_l^{frag} obtenues en méthode ZORA(TZP)-PB86

STRUCTURE C_{2v}	ΔE_l^{atom} (e.V)		ΔE_l^{frag} (e.V)	
	ZORA	+ S-O	ZORA	+ S-O
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ThCl}_2$	-140.599	-142.300	-21.857	-23.298
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{PaCl}_2$	-141.218	-142.674	-21.899	-23.958
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{UCl}_2$	-139.753	-142.320	-22.215	-25.695
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{ThCl}_2$	-304.749	-304.948	-19.836	-21.411
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{PaCl}_2$	-304.172	-305.460	-20.694	-21.793
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{UCl}_2$	-303.283	-305.105	-21.530	-22.176

Dans le tableau 4, nous comparons les différentes contributions à l'énergie de liaison des fragments ΔE_l^{frag} obtenues pour les complexes bi-chlorés et leurs parents sandwich. Cette analyse comparative devrait nous permettre en effet, d'évaluer le caractère covalent et ionique des deux espèces et l'effet du co-ligand Cl_2^{-2} sur leur structure et stabilité relative.

Tableau 4 : Contribution des termes d'énergie des fragments ΔE_l^{frag} (e.V) obtenus par calcul ZORA+SO.

(4-a)	Structure Sandwich	ΔE_{Paull}	ΔE_{ES}	ΔE_{OI}	ΔE_{SO}	ΔE^0	ΔE_l^{frag}	
		$\text{Th}^{+4} + \text{Cp}_2^{-2}$	+9.082	-41.567	-21.589	-2.776	-32.484	-59.074
	$\text{Pa}^{+4} + \text{Cp}_2^{-2}$	+10.554	-42.288	-28.547	-3.778	-31.733	-60.281	
	$\text{U}^{+4} + \text{Cp}_2^{-2}$	+10.386	-42.456	-33.410	-4.613	-32.070	-65.481	
(4-b)	Structure bi-chlorée	ΔE_{Paull}	ΔE_{ES}	ΔE_{OI}	ΔE_{SO}	ΔE^0	ΔE_l^{frag}	
		$\text{Th}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2^{+2} + \text{Cl}_2^{-2}$	+9.423	-23.638	-9.084	-2.927	-14.214	-23.298
		$\text{Pa}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2^{+2} + \text{Cl}_2^{-2}$	+9.994	-23.410	-10.001	-3.786	-13.956	-23.957
		$\text{U}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2^{+2} + \text{Cl}_2^{-2}$	+9.796	-23.481	-11.844	-4.702	-13.851	-25.645
		$\text{Th}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2^{+2} + \text{Cl}_2^{-2}$	+9.486	-22.034	-8.863	-2.963	-12.547	-21.411
	$\text{Pa}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2^{+2} + \text{Cl}_2^{-2}$	+10.165	-22.069	-9.441	-3.825	-12.352	-21.793	
	$\text{U}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2^{+2} + \text{Cl}_2^{-2}$	+10.044	-22.105	-10.019	-4.743	-12.157	-22.176	

Comme attendu, cette énergie ΔE_1^{frag} (4-b) reste attractive ($\Delta E_1^{\text{frag}} < 0$) pour les fragments des complexes bi-chlorés $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{An}^{+2} + \text{Cl}_2^{-2}]$. Dans le cas des structures bi-chlorés, le terme d'énergie d'interactions orbitales ΔE_{OI} , qui traduit le caractère covalent des interactions entre fragments, est également stabilisant. Le terme stérique (voir annexe-1), regroupant l'énergie électrostatique et celle de Pauli ($\Delta E^0 = \Delta E_{\text{Pauli}} + \Delta E_{\text{ES}}$), représente quant à lui le caractère ionique des interactions entre OM de fragments et dans lequel le terme électrostatique ($\Delta E_{\text{ES}} < 0$), plus important, compense la répulsion exprimée par le terme de Pauli ($\Delta E_{\text{Pauli}} > 0$). Bien que ces grandeurs ne soient pas directement comparables, on peut noter que cette énergie stérique ΔE^0 est plus faible dans les structures bi-chlorées, due en partie au terme électrostatique ΔE_{ES} plus faible comparé aux composés sandwich. En effet, l'interaction électrostatique entre les charges de fragments sandwich ($\text{An}^{+4} + \text{Cp}_2^{-2}$) est en effet plus importante que celle entre $\text{Cp}_2\text{An}^{+2}$ et Cl_2^{-2} . Dans ces derniers, on note également, des valeurs d'énergie d'interactions orbitales ΔE_{OI} nettement plus faibles qu'entre fragments An^{+4} et Cp_2^{-2} .

Le terme spin-orbite, quant à lui, demeure quasi-constant entre les structures sandwich et les dérivés bi-chlorés. La couche de valence des ions actinides de charge formelle +4, ne subit aucune modification électronique.

Au plan technique il faut signaler que pour certains complexes étudiés, le calcul SCF converge parfois vers un état fondamental présentant une occupation 'no Aufbau' des plus hauts niveaux moléculaires liants ; la HOMO se retrouve parfois au dessus d'un ou de deux niveaux vacants. Ce problème semble être lié à la présence des électrons $5f^n$ dans les OM frontières des complexes à couches ouvertes des actinides $\text{Pa}^{+4}(5f^1)$ et $\text{U}^{+4}(5f^2)$ qui peuvent générer de multiples états d'énergies voisines [12]. Le processus de convergence SCF est également très lent.

6. Propriétés chimiques et réactivité des complexes Cp_2AnCl_2 .

Nous avons pu montrer sur la base de nos calculs DFT dans la série des complexes organométalliques bi-chlorés Cp_2AnCl_2 , qu'à l'état fondamental la HOMO est à caractère métallique, et majoritairement formée d'orbitales $5f$. Par conséquent, ces complexes peuvent conduire à des propriétés redox intéressantes et qui impliqueront essentiellement le métal

central. Ceci est en accord avec le fait que les complexes d'actinides sont connus pour leurs propriétés catalytiques ; ils supportent généralement les processus d'oxydation ou de réduction et sont donc facilement recyclables.

En vue de modéliser ces propriétés chimiques, nous avons entrepris l'étude du complexe Cp_2UCl_2 d'uranium en particulier, car ce dernier comporte deux électrons résiduels sur sa couche $5f^2$. Signalons toutefois que l'état fondamental du complexe expérimental $\text{Cp}^*_2\text{U}^{\text{IV}}\text{Cl}_2$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) est un triplet $5f^2$ et décrit comme paramagnétique [9g].

L'affinité des ions actinides tétravalents An^{IV} pour des électrons additionnels, a été déjà évoquée par de nombreux auteurs [9] et se manifeste dans leur comportement 'agostique' dans les complexes de coordination et permet d'expliquer leur remarquable capacité dans l'activation des liaisons « inertes » C-H et H-H [2] comme illustré sur le schéma 1.

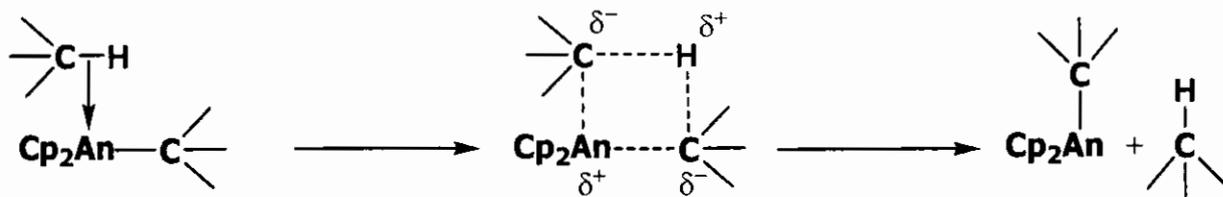


Schéma 1 : Mécanisme d'activation à quatre centres de liaisons C-H

Dans notre cas, nous avons entrepris le calcul en spin 'restricted' et 'unrestricted' des espèces anionique ou cationique $[\text{Cp}_2\text{UCl}_2]^x$, en optimisant les géométries avec des charges moléculaires qui varie de $x = -2, -1, 0, +1$ et $+2$. L'atome central d'uranium passerait de ses états d'oxydations habituels et formels U(II, III, IV, V et VI), à l'exception de l'état bi-valent extrêmement rare pour les ions actinides.

La configuration électronique à l'état fondamental correspondrait à une occupation atomique des orbitales de valence représentée dans le tableau 5 suivant :

Tableau 5 : configuration électronique des ions

Charge moléculaire	-2	-1	0	+1	+2
État d'oxydation	U^{+2}	U^{+3}	U^{+4}	U^{+5}	U^{+6}
Configuration fondamentale	$(6d^1 5f^3) \rightarrow$	$(6d^0 5f^3) \rightarrow$	$(6d^0 5f^2) \rightarrow$	$(6d^0 5f^1) \rightarrow$	$(6d^0 5f^0)$

Les grandeurs géométriques optimisées et les énergies de liaison correspondantes, calculées en spin 'restricted' et 'unrestricted', de $[\text{Cp}_2\text{UCl}_2]^x$ en fonction de la charge moléculaire $x = -2, -1, 0, +1$ et $+2$, sont reportées dans le tableau 6.

Tableau 6 : Grandeurs géométriques (A°) calculées en C_{2v} , pour $[\text{Cp}_2\text{UCl}_2]^x$ ($x = -2, -1, 0, +1$ et $+2$)

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{UCl}_2^x C_{2v}$				Distances internucléaires (A°) et angle de liaison ($^\circ$)						énergie
x	ion	$5f^n$	Etat de spin.	An-Cp	An-C	C-C	An-Cl	Cl-An-Cl	Cp-An-Cp	TBE (eV)
+2	U ^{VI}	$5f^0$	Singulet	2.577	2.848 – 2.852	1.428 – 1.431	2.485	99.9	127.0	-121.873 ^S
+1	U ^V	$5f^1$	Singulet Doublet	2.430	2.706 – 2.731	1.419 – 1.424	2.481	98.9	126.8	-133.427 ^S
				2.427	2.708 – 2.733	1.419 – 1.423	2.481	98.3	126.6	-134.045 ^D
0	U ^{IV}	$5f^2$	Singulet Triplet	2.460	2.730 – 2.746	1.420 – 1.422	2.560	101.6	124.9	-139.324 ^S
				2.447	2.713 – 2.755	1.414 – 1.421	2.565	101.4	127.6	-141.098 ^T
-1	U ^{III}	$5f^3$	Singulet Quadruplet	2.484	2.763 – 2.764	1.420 – 1.424	2.685	101.4	125.6	-141.246 ^S
				2.483	2.762	1.420 – 1.424	2.687	101.1	125.8	-142.726 ^Q
-2	U ^{II}	$5f^4$	Singulet Quintuplet	2.466	2.728 – 2.760	1.427 – 1.431	2.789	99.7	122.4	-133.693 ^S
				2.528	2.798 – 2.806	1.423 – 1.428	2.805	101.8	125.2	-139.748 ^P

Nous pouvons constater en comparant les énergies de liaison TBE, en particulier celles obtenues sans contrainte de spin pour les états multiplets, que la différence d'énergie, entre les trois structures neutre, anionique et di-anionique, est relativement faible. Le passage de la forme neutre d'U(IV) à celle anionique d'U(III) ne coûte que 1.63 eV. Le processus de réduction, semble en outre stabiliser l'espèce Cp_2UCl_2 , puisque la valeur de l'énergie de liaison de la forme anionique est plus basse que celle du complexe neutre.

Par ailleurs, ces deux états d'oxydation +IV et +III sont le plus souvent rencontrés dans la chimie des complexes d'actinides. Des études électrochimiques entreprises par Jacqueline L. Kiplinger et al. [13] sur des complexes biscyclopentadiényle d'uranium Cp_2UL_2 , ont montré que les processus chimiques impliquant les états d'oxydation III, IV et V, sont relativement faciles et accessibles. Dans le cas de nos calculs DFT, cette tendance est correctement reproduite.

Afin d'examiner les modifications géométriques possibles dues aux processus redox, nous illustrons sur la figure 4, les variations des paramètres structuraux dans le tableau 6,

particulièrement les distances U-Cp(centroïde) et U-Cl en fonction de la charge moléculaire $x = +1, +2, 0, -1$ et -2 .

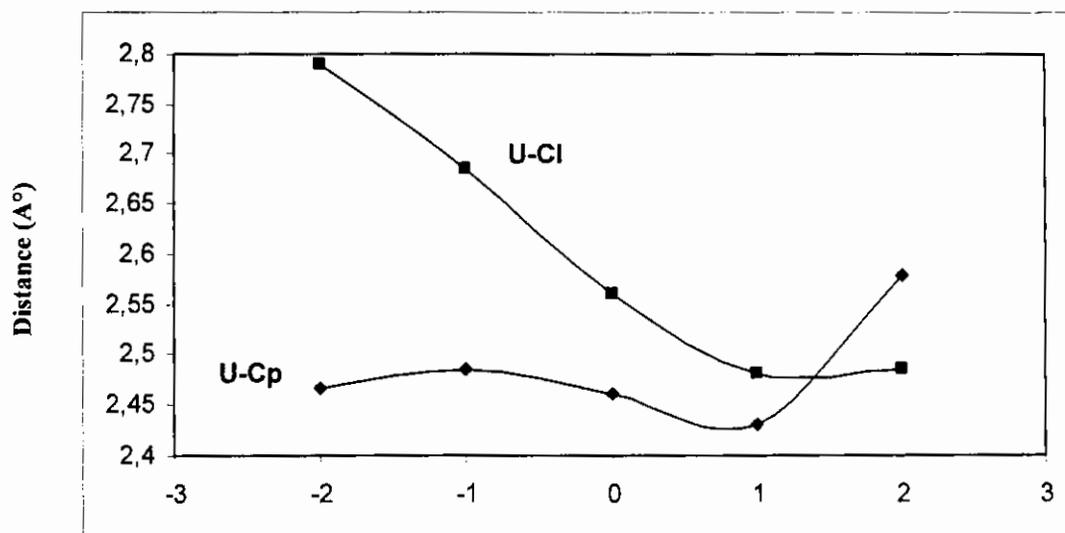


Figure 4 : Courbes de variation des distances métal-ligand en fonction de la charge moléculaire x dans $Cp_2UCl_2^x$

Nous avons également représenté dans le tableau 7, les différentes structures moléculaires optimisées pour les cinq espèces considérées ($x = -2, -1, 0, +1$ et $+2$). La géométrie de l'édifice moléculaire semble résister à la variation de la charge x .

Tableau 7 : Structure moléculaire optimisée des espèces calculées.

Charge x	-2	-1	0	+1	+2
ion	U(II)	U(III)	U(IV)	U(V)	U(VI)
Structure $Cp_2UCl_2^x$ optimisée					
U-Cl	2.789	2.685	2.560	2.481	2.485
U-Cp	2.466	2.480	2.460	2.430	2.577

Nous pouvons constater à travers le tableau 7 et sur la figure 4, un allongement net de la distance U-Cl lors d'un processus de réduction de l'espèce neutre (ajout d'électrons), celle de la liaison U-Cp et éventuellement les distances U-C demeurent invariables, alors que dans le

cas d'un processus d'oxydation, la distance U-Cl diminue. Celle de U-Cp varie de manière sensible, à l'exception de la charge +2 où elle affiche une nette augmentation.

On peut alors estimer que la variation de la charge moléculaire dans le complexe $\text{Cp}_2\text{UCl}_2^x$, a un effet plus important sur la liaison U-Cl que sur la coordination U-Cp. Ceci, s'explique par le caractère labile et la réactivité des liaisons An-X de manière générale, durant les processus chimiques, ce qui est en accord avec les conclusions de B. E. Bursten et al. [9g], lors de l'étude en méthode quasi-relativiste QR- X_α du complexe Cp_2UCl_2 .

En vue d'approfondir cette étude de la structure électronique des différentes espèces chargées calculées, nous présentons dans le tableau 8, le résultat de l'analyse de population de Mulliken. Dans ce tableau figurent la charge atomique nette des atomes d'uranium et de chlore et celle des populations orbitales 6d et 5f du métal, en fonction de la charge moléculaire $x = +2, +1, 0, -1$ et -2 .

Tableau 8 : Analyse de population Mulliken en spin 'restricted'

Charge moléculaire	Config. atomique	ion	Charge		Population orbitaire	
			atomique	nette	6d	5f
+2	$5f^0$	VI	U	0.75	1.93	2.81
			Cl	-0.02		
+1	$5f^1$	V	U	0.78	1.98	2.86
			Cl	-0.19		
0	$5f^2$	IV	U	0.82	1.84	2.95
			Cl	-0.37		
-1	$5f^3$	III	U	0.92	1.62	3.11
			Cl	-0.53		
-2	$6d^1 5f^3$	II	U	1.34	1.88	2.45
			Cl	-0.62		

Nous représentons sur la figures 5, la variation de la population des orbitales 6d et 5f du métal lors du processus d'oxydo-réduction du complexe. On constate que ces populations varient peu. Ceci est dû à la forte donation des ligands Cp_2^{-2} et Cl_2^{-2} envers l'ion métallique. Dans le cas de ce complexe, l'occupation de l'OA 5f est plus importante ce qui est dû à la stabilisation relativiste de celle ci par rapport à l'orbitale 6d [14].

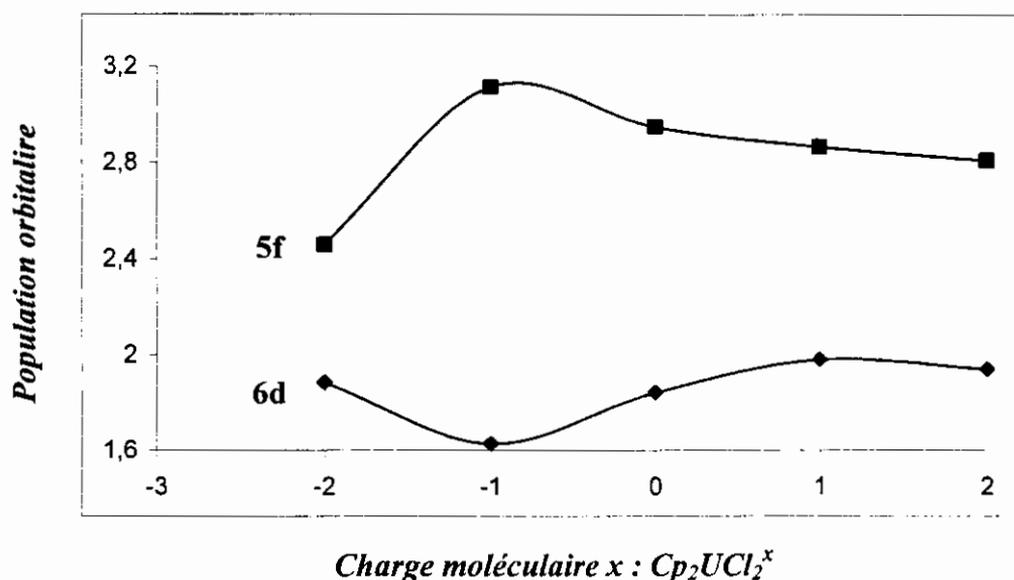


Figure 5 : Courbes de variation de la population orbitaire 6d et 5f en fonction de la variation de la charge moléculaire x de $Cp_2UCl_2^x$

A l'inverse, l'oxydation de la molécule neutre, montre un faible dépeuplement des orbitales 5f pour les charges moléculaires $x = +1$ et $+2$. L'effet de la donation ligand \rightarrow métal permet en effet, de maintenir la densité électronique du métal d'uranium constante grâce à la participation des orbitales 5f stabilisée. Dans l'espèce di-cationique $x = +6$, l'ion uranium est supposé être dans un état d'oxydation $+6$ maximal.

Par ailleurs, l'oxydation ou la réduction de la molécule n'affecte pas la charge de l'ion uranium qui reste faible comme le montre la figure 6. Celle de l'ion chlorure Cl^- , semble diminuer sensiblement lorsque la charge moléculaire x du composé passe de -2 à $+2$. Il semble que la stabilisation de la charge positive forte de l'ion métallique, proviendrait essentiellement de la donation $(C_5H_5)_2^{-2} \rightarrow U^{+6}$.

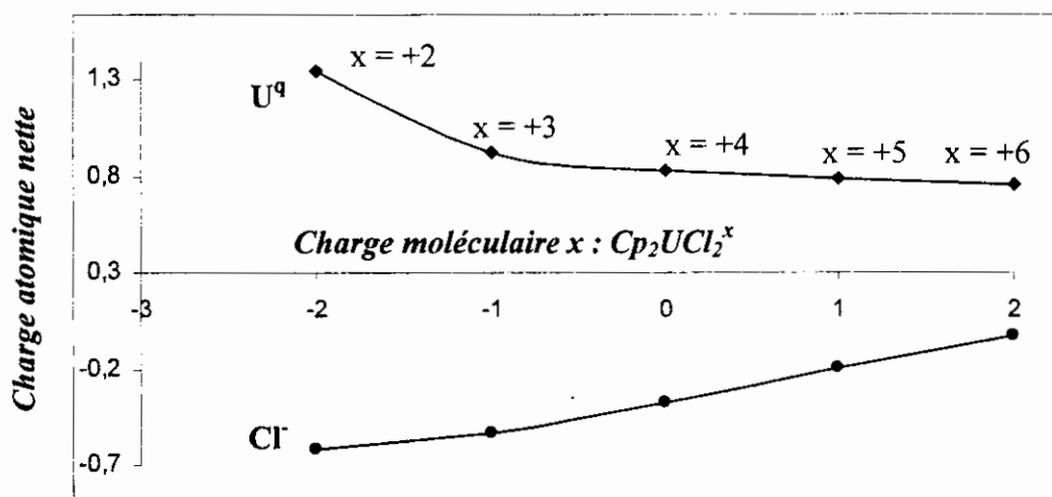


Figure 6 : Courbes de variation de la charge atomique U^q et Cl^- en fonction de la charge moléculaire x du complexe $Cp_2UCl_2^x$

Sur la figure 7, nous représentons également la variation de la population U-Cl, U-Cp et C-C en fonction de la charge moléculaire x . Les différentes courbes, semblent indiquer que l'oxydation du complexe n'affecte pas le caractère covalent de celui-ci. Notons cependant, une nette augmentation du caractère covalent de la liaison U-Cl particulièrement au niveau de la charge $x = +2$. Cela est probablement dû à la participation des doublets libres du chlore Cl- qui auraient un effet stabilisant sur la coordination U-Cl. L'ion uranium dans son état d'oxydation +6 très élevé, interagit avec ce ligand, selon un mode π , en impliquant ces orbitales 5f.

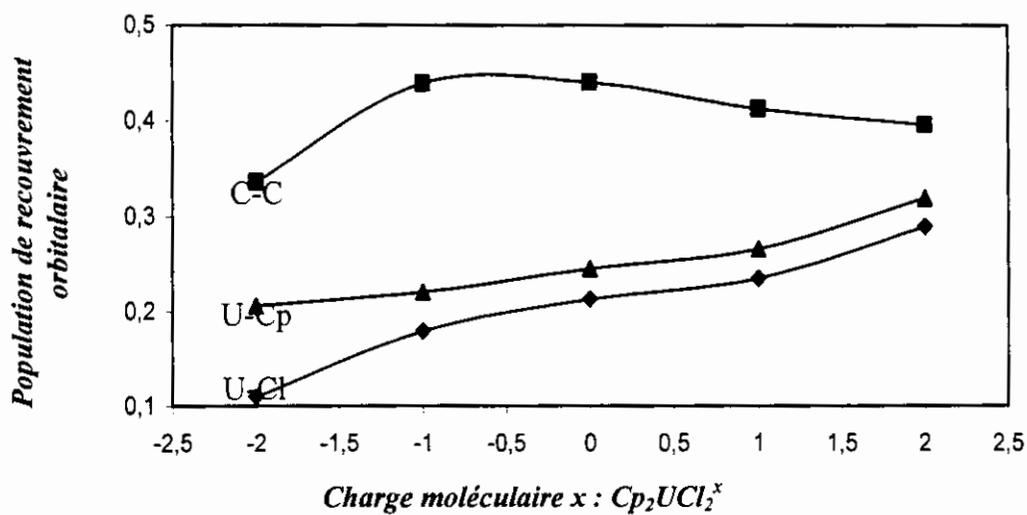


Figure 7 : Courbe de variation des populations de recouvrement orbitalaire U-Cl, U-Cp et C-C.

Ce phénomène est souvent observé dans les complexes d'uranium de valence élevée tels que ceux de l'uranyle UO_2^{+2} ou ceux de type UX_6 , qui présente un caractère covalent significatif [15].

Signalons enfin qu'un calcul de fréquences des modes normaux de vibration a été entrepris pour les différentes espèces moléculaires chargées ($x = -2, -1, 0, +1$ et $+2$). Ce calcul de fréquences a pu converger pour les structures anionique et neutre de charge -1 et 0 , conduisant à des fréquences réelles ou à une fréquence imaginaire faible, ce qui indique une stabilité thermodynamique pour ces deux espèces.

Par contre, pour les structures de charge moléculaire de $+1$ et $+2$, le calcul SCF est extrêmement laborieux, et n'a pu converger. Ces charges moléculaires $+1$ et $+2$ du composé $Cp_2UCl_2^x$ correspondent aux états pentavalent $+5$ et hexavalent $+6$ de l'ion uranium, ces états d'oxydation étant rares et instables pour ce type de structures. Dans le cas des charges $0, -1$

l'ion d'uranium se retrouve dans ses états d'oxydation habituels respectifs +4, +3 dans les complexes organométalliques.

CONCLUSIONS

Nous avons pu vérifier dans ce deuxième chapitre, sur la série des complexes sandwich d'actinides bis-cyclopentadiényle $An(\eta^5-C_5R_5)_2Cl_2$ ($An = Th^{+4}, Pa^{+4}$ et U^{+4} ; $R = H$ et Me), que l'application de la méthode DFT relativiste dans l'approximation ZORA et l'utilisation des fonctionnelles d'échange et de corrélation BP86 ou PW91 avec des bases d'orbitales type TZP, conduisaient à des structures géométriques en bon accord avec les données expérimentales. L'analyse des diagrammes d'OM a permis de confirmer l'importance des orbitales de valence 5f relativement aux OA 6d dans le renforcement de la covalence An-ligands, notamment dans le cas des complexes du protactinium et de l'uranium. L'analyse de population de Mulliken effectuée pour l'ensemble des composés étudiés, révèle des charges métalliques An^x beaucoup plus faibles que celle de leur état d'oxydation formel +4, ce qui est un effet de la donation $(\eta^5-C_5H_5)_2^{-2} \rightarrow An^{+4}$ et $Cl_2^{-2} \rightarrow An^{+4}$.

Dans le cas du protactinium, nous mettons clairement en évidence la possibilité d'existence du complexe $(\eta^5-C_5Me_5)_2PaCl_2$ qui devrait posséder une géométrie très voisine de celles de ses homologues connus du thorium et de l'uranium.

Enfin, le calcul des différentes espèces chargées du complexe $[(\eta^5-C_5H_5)_2UCl_2]^x$ ($x = -2, -1, 0, +1$ et $+2$) d'uranium, met en évidence les propriétés redox du métal. En effet, le complexe d'uranium neutre $(\eta^5-C_5H_5)_2UCl_2$ peut subir un processus d'oxydo-réduction sans que sa géométrie en soit trop affectée, avec toutefois, une liaison U-Cl plus labile que celle de la coordination U-Cp. Le ligand Cp reste solidement attaché à l'ion d'uranium dont l'état d'oxydation varie de +3 à +6. Ceci, démontre également que ce type de composés peut constituer de bons catalyseurs facilement recyclables.

REFERENCES

1. (a) Joseph W. Bruno, Gregory M. Smith, Tobin J. Marks, Kay C. Fair, Arthur J. Schultz, Jack M. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.* (1986) **108**, 40-56. (b) Gregory M. Smith, M. Sabat, Tobin J. Marks, *J. Amer. Chem. Soc.* (1987) **109**, 1854-1856. (c) O. Ossola, N. Brianese, M. Porchia, G. Rossetto, P. Zanella, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1990) 877.
2. (a) R. D. Rogers, L. M. Rogers, *J. Organomet. Chem.* (1992) **442**, 83-269. (b) D. Rabinovich, Simon G. Bott, Jon B. Nielsen, Kent D. Abney, *Inorg. Chim. Acta* (1998) **274**, 232-235. (c) Tina M. Trnka, Jeffrey B. Bonanno, Brian M. Bridgewater; Gerard Parkin, *Organometallics*, (2001) **20**(15), 3255-3264. (d) K. A. N. S Ariyaratne, R.E. Cramer, E. Roger, J. W. Gilje, *Organometallics* (2002) **21**, 5799-5802.
3. (a) Zerihum Assefa, T. Yaita, R. G. Haire et S. Tachimori, *Inorg. Chem.*, (2003) **42** (23), 7375-7377. (b) E. Barnea, T. Andrea, M. Kapon, M. S. Eisen, *J. Am. Chem. Soc.* (2004) **126**, 5066
5. (a) Thomas Straub, Ariel Haskel, Tal Gueta Neyroud, Moshe kapon, Mark Botoshansky et Moris S. Eisen , *Organometallics*, (2001) **20**, 5017-5035. (b) Ensen Mark P. et Bond Andrew H. *Jour. Am. Chem. Soc.* (2002) **124**(33), 9870-9877. (c) E. Barnea, T. Andrea, M. Kapon, Moris S. Eisen, *Jour. Am. Chem. Soc.* (2004) **126**(16), 5066-5067.
6. David S. J. Arney, Carol J. Burns et David C. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* (1992) **114**, 10068-10069.
6. (a) Bruce M. I., *J. Organomet. Chem.* (1978) **151**, 313-317. (b) M. I. Bruce, *J. Organomet. Chem.* (1979) **167**, 361-364.
7. P. Zanella, G. De Paoli, G. Bombieri, G. Zanotti, R. Rossi, *J. Organomet. Chem.* (1977) **142**, C21-C24.
8. Anita L. Arduini, Norman M. Edelstein, Jackie D. Jamerson, John G. Reynolds, K. Schmid, J. Takats, *Inorg. Chem.* (1981) **20**, 2410-2414.

9. (a) Bruce E. Bursten, A. Fang, *J. Amer. Chem. Soc.* (1983) **105**, 6495-6496. (b) Bruce B. Bursten, M. Casarin, S. Dibella, A. Fang, I. L. Fragala. *Inorg. Chem.* (1985) **24**, 2169-2173. (c) Bruce E. Bursten, Richard J. Strittmatter, *J. Am. Chem. Soc.* (1987) **109**, 6606-6608 (d) Bruce E. Bursten, Larry F. Rhods, Richard J. Strittmatter, *J. Am. Chem. Soc.* (1989) **111**, 2756-2758. (e) Bruce E. Bursten, Larry F. Rhodes, Richard J. Strittmatter, *J. Am. Chem. Soc.* (1989) **111**, 2758-2766. (f) Richard J. Strittmatter, Bruce E. Bursten, *J. Am. Chem. Soc.* (1991) **113**, 552-559. (g) Bruce E. Bursten, Richard J. Strittmatter, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1991) **30**, 1069-1085. (h) Nikolas Kaltsoyannis, Bruce E. Bursten, *J. Organometallic Chem.*, (1997) **528**, 19-33.
10. (a) P. Spirlet, J. Rebizant, C. Apostolidis, B. Kanellakopoulos, *Acta Cryst. C* (1992) **48**, 2135. (b) D. Rabinovich, Simon G. Bott, Jon B. Nielsen, Kent D. Abney, *Inorg. Chim. Acta*, (1998) **274**, 232-235
11. (a) E. Ciliberto, G. Condorelli, P. J. Fagan, J. M. Manriquez, I. Fragalà, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* (1981) **103**, 4755. (b) P. J. Fagan, J. M. Manriquez, T. J. Cynthia, S. Day, S. H. Voilmer, V. W. Day, *Organometallics*, (1982) **1**, 170.
12. G. Schreckenbach, P. J. Hay, R. L. Martin, *J. Comput. Chem.*, (1999) **20**, 70.
13. David E. Morris, Ryan E. Da Re, Kimberly C. Jantunen, I. Castro-Rodriguez, Jaqueline L. Kiplinger. *Organometallics* (2004) **21**(26), 5799-5802.
14. (a) P. Pyykkö, L. L. Lohr, Jr., *Inorg. Chem.* (1981) **20**, 1950. (b) P. Pyykkö, Relativistic theory of atoms and molecules. *In Lecture Notes in Chemistry*, Springer : Berlin. (1986) **41**. (c) P. Pyykkö, *Chem. Rev.* (1988) **88**, 563-594. (d) L. Belkhiri, A. Benmachiche, A. Boucekkine. *J. Soc. Alger. Chim.* (1997) **7**, 289.
15. M. Straka, P. Hrobarik, M. Kaupp, *J. Am. Chem. Soc.* (2005) **127**, 2591-2599.

1. Introduction :

La chimie des composés d'actinides associés à des groupements fonctionnels soulève un intérêt croissant, car leurs dérivés possèdent des propriétés chimiques, structurales et électroniques particulières [1-5]. Ces ligands fonctionnels sont non seulement capables de stabiliser les états d'oxydation multiples des actinides (III-VI), mais conduisent également à une réactivité de la liaison multiple métal-ligand unique. Ils jouent également un rôle majeur dans le développement de la chimie de synthèse organométallique moderne [6-11].

Au plan expérimental, les travaux de Carol J. Burns, Jacqueline L. Kiplinger et al. [4], et ceux de Michel Ephritikhine et al. [10,13] sur les complexes d'actinides associés au ligand anion cyclopentadiényle (C_5Me_5), ont permis de mettre en évidence ces dernières années, un grand nombre de composés organo-uranium nouveaux dotés de propriétés physiques, chimiques et structurales intéressantes. Signalons l'élaboration de ligands fonctionnels à fort pouvoir extractif et sélectif indispensables dans le domaine du retraitement des déchets nucléaires, en particulier dans la séparation de radioéléments lanthanides et actinides [12,13].

A titre d'exemple, des ligands porteurs d'atomes d'azote, appelés souvent imides conduisant à des liaisons multiples $An=NR$, se sont avérés très efficaces pour stabiliser les états d'oxydation élevés des ions actinides. Leur rôle comme groupements extractifs et sélectifs dans la chimie de séparation lanthanides/actinides, ne cesse de progresser, particulièrement dans des milieux hautement sensibles tel que celui du retraitement des déchets radioactifs [14,15] ou celui de la décorporation de radio-éléments dans le métabolisme animal ou humain [16,17]. Dans un autre domaine, l'introduction de ligands macrocycliques a conduit à des composés utilisés en imagerie médicale, ou possédant des propriétés magnétiques, ou de photo-luminescence intéressantes [18]. Par ailleurs, les complexes organométalliques à transfert de charge, sont utilisés comme catalyseurs dans de nombreux processus chimiques tels que celui de l'activation de liaisons C-H d'hydrocarbures, dans des réactions de polymérisation d'oléfines et d'insertion de groupements fonctionnels.

Parmi ces composés, ceux associés aux ligands portant des groupements imides ($=NR$), sulfilimides ($-NSR$), kétimides ($-N=CR_2$), phosphine-imide ($-NPR_3$) ou alkylidènes ($=CR_2$), constituent une nouvelles classe de molécules réactives dotés de propriétés catalytiques

uniques qu'on ne retrouve pas dans la chimie des métaux nd. En effet, l'existence d'un mode nouveau de liaisons métal-ligand dû à la participation possible des orbitales 5f d'actinide dans la coordination, soulève la question du caractère covalent et/ou ionique de ces composés. Par ailleurs, ces derniers sont connus pour être particulièrement stables en milieu aqueux et certain d'entre eux, sont peu réactifs.

La chimie des complexes de coordination des métaux de transition, à ligands fonctionnels est particulièrement bien développée [19-22]. A titre d'exemple, de nombreux complexes cyclopentadiényles des groupes 4, 5 et 6 de type imide $M=NR$ et de structure $(\eta^5-C_5R_5)_2M(=NR')$ ($R = H, Me$; $R' = \text{alkyle ou aryle}$; $M = V, Mo, W, Zr \text{ et } Ta$) ont été synthétisés et leurs structures cristallines établies. D'autres composés sont connus avec des ligands phosphine-imide NPR_3 ou oxo-phosphine OPR_3 ou de type alkylidène $M=CR_2$ et alkylidyne $M\equiv CR$, ainsi que leurs homologues associés au groupement phosphinidène $M=CHPR_3$ et phosphoryle $M=PR_3$ très efficaces pour complexer les ions métalliques. La structure moléculaire et électronique de certains d'entre eux, a fait l'objet d'études théoriques au niveau semi-empirique.

Dans le cas des actinides, les complexes organométalliques renfermant des liaisons multiples métal-ligand $An - L$, restent relativement rares et leurs structures moléculaires indiquent des nombres de coordination élevés $CN \geq 10$. A ce titre, figurent les complexes d'uranium pentavalent tels que ceux de formules $(\eta^5-C_5H_5)_3U=CHP(CH_3)_2(C_6H_5)$ et $(\eta^5-C_5H_5)_3An=NP(C_6H_5)_3$ associés aux ligands phosphinidène $U=CHPR_3$ et phosphine-imide NPR_3 préparés et caractérisés par R. E. Cramer et al., [23].

Une étude théorique de type EHT (Extended Hückel Theory) a été effectuée par R. E. Cramer et al., [24] sur cette série de composés. Cette analyse qualitative de leur structure électronique qui a permis de confirmer le caractère multiple de la coordination actinide-ligand. Plus récemment, de nouveaux complexes cyclopentadiényle d'uranium à ligands sulfilimide $-NSR_2$ [25-27] et kétimide $-N=CR_2$ [28] (Me, ph, Bz) ont pu être synthétisés.

La chimie quantique qui permet de déterminer la structure électronique des molécules et d'interpréter leurs propriétés physicochimiques, peut aider à la mise en évidence de nouveaux systèmes à propriétés améliorées. La modélisation de molécules organoactinides à propriétés

améliorées, nécessite une connaissance affinée et précise de leur structure électronique et des liaisons.

Pour notre part, nous nous intéresserons dans cette partie, à une série de composés de type $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_n\text{AnL}_{4-n}$ à ligands fonctionnels dont la structure cristalline est établie et qui, à notre connaissance, n'ont fait à ce jour l'objet d'aucune étude théorique systématique.

Parmi les questions que nous comptons traiter, figure celle de la nature de la liaison entre le métal actinide et les différents ligands considérés. Les effets π du ligand envers l'ion actinide seront étudiés en comparant différentes structures. Il nous sera également possible d'aborder les questions liées à la réactivité et aux autres propriétés de ces composés. Nous mettrons en œuvre pour cela la même méthode de calcul que précédemment à savoir la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) dans sa formulation relativiste ZORA (Zero Order Relativistic Approximation) implémentée dans le logiciel ADF (Amsterdam Density Functional). La fonctionnelle BP86 ainsi que la base d'orbitales de Slater TZP ont été utilisées dans tous les cas.

2. Complexes à liaisons multiple actinide-azote(imide) :

La liaison actinide-azote joue un rôle majeur en synthèse organométallique, particulièrement les complexes de type amide An-NR_2 et imide An=NR [29-35]. Ces composés constituent depuis quelques années, une nouvelle classe de molécules précurseurs pour de nombreux produits dérivés. Leur activité chimique se manifeste souvent en présence de molécules portant des hydrogènes acides ou des doubles liaisons dipolaires [36-38].

Dans ce contexte, nous avons considéré une série de complexes métallocènes imides de formule $\text{Cp}_n\text{An}(\text{NR})_{4-n}$ ($n = 2$ et 3) [31-33] dont la structure cristalline est connue. Ces composés présentent également des propriétés redox intéressantes [39]. En effet, le métal central d'actinide, passe par des états d'oxydation +3, +4, +5 et +6 multiples d'une structure à une autre et donne des réductions à 2 ou 4 électrons. Ceci permet d'obtenir toute une série de produits dérivés Cp_2AnL_2 très stables, avec des ligands Cp poly-substitués et des groupements L polydentates ou chélates. Par ailleurs, les liaisons dans ces composés hypervalents se caractérisent par des distances actinide-azote plutôt courtes. La participation des orbitales 5f, semble être à l'origine dans la stabilisation de ces états de valence multiple de l'actinide et de leur géométrie particulière.

2.1. Cas des composés mono-imide $An=NR$:

Contrairement aux complexes mono-imide des métaux de transition, leurs homologues d'actinides tétravalents sont particulièrement rares et difficiles à isoler. Dans le cas des actinides, les premiers complexes mono-imide furent obtenus en 1995 par Carol J. Burns et coll., [33] en utilisant des composés précurseurs biscyclopentadiényles d'uranium IV : Cp_2UX_2 ($X = Cl, Me$). Leur structure moléculaire de formule $(\eta^5-C_5R_5)_2U=NR'$ ($R = H, Me$; $R' = Ar$ ou alkyle) est similaire à celle des composés du Mo et V : $(\eta^5-C_5H_4Me)_2Mo(=N^tBu)$ et $(\eta^5-C_5Me_5)_2V(=N-Ar)$.

2.2. Mode de coordination des ligands imides ($=NR$) :

Les ligands imides ($=NR$) sont des forts donneurs σ et π à trois paires d'électrons envers des métaux de transition particulièrement déficitaires en électrons ou à valence élevée. Par un effet important de donation ligand \rightarrow métal, ils peuvent stabiliser les états d'oxydation élevés ($\geq +3$) des ions actinides et conduire à la formation de liaisons multiples métal-ligand très stables. La structure électronique de ces ligands imides peut être représentée dans la figure 1 :

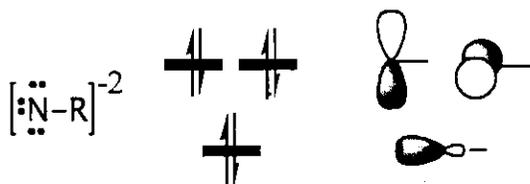


Figure 1

En absence de délocalisation d'électrons sur le groupement R, la coordination des liaisons métal-ligand peut être décrite dans les complexes imide comme une combinaison de plusieurs formes de résonance A, B et C (schéma 1) avec la participation possible de tous les doublets d'azote dans les liaisons actinide-ligand :

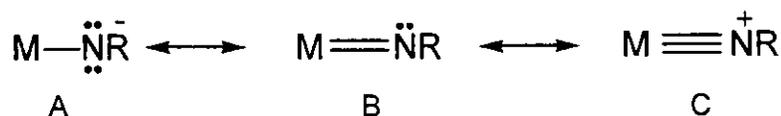


Schéma 1

Par conséquent, ces groupements imides et leurs dérivés imido-phosphines (NPR_3)- ainsi que les homologues iso-électronique phosphine-oxyde $\text{O}=\text{PR}_3$ et phosphinidène (CHPR_3)` constituent une classe de ligands particulièrement importante.

2.3. Etude de complexes mono-imides d'actinide IV ($\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5$)₂An=N-Ar :

Dans le cas d'uranium tétravalent IV ($5f^2$), deux composés mono-imides de formule générale $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2\text{U}(\text{=N-Ar})$ ($\text{Ar} = 2,4\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ et $2,4,6\text{-t-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$) ont pu être isolés et caractérisés par C. J. Burns et coll., [33]. Ces composés sont des précurseurs d'une série de complexes dérivés hypervalents jusqu'alors inaccessibles. Alors que leurs analogues d² des métaux de transition du groupe 6 (Mo, W), ne permettent pas d'accéder facilement à des complexes hypervalents (V et VI). Ces complexes d'uranium sont obtenus par la réaction illustrée dans la figure 2 :

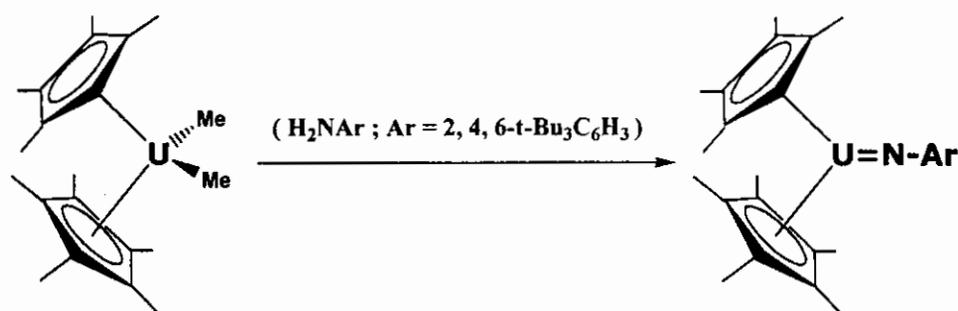


Figure 2 : réaction de synthèse du complexe mono-imide d'uranium IV [28]

2.3.a. Description de la géométrie expérimentales :

Sur un plan expérimental, le complexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{U}(\text{=N-}2,4,6\text{-t-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)$ a est facilement isolé, alors que son analogue $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{U}(\text{=N-}2,4\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{THF})$ est obtenu avec une base additive THF. Sa structure moléculaire établie par diffraction RX est représentée dans la figure 3 suivante :

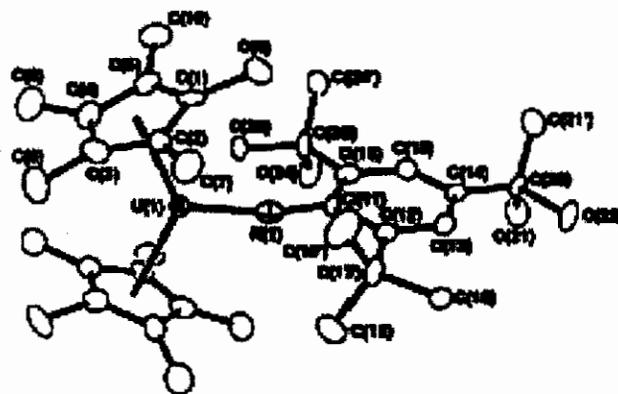


Figure 3 : ORTEP du complexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{U}(\text{N-2,4,6-}t\text{-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_3)$ [33]

Ce complexe se caractérise par une longueur plutôt courte de la liaison uranium-azote U-N de 1.952 Å. L'angle de valence au niveau de la coordination du groupement imide U-N-C_{Ar} est quasi-linéaire avec une valeur observée de 162.3°. Ces caractéristiques structurales suggèrent en effet, un caractère multiple de la liaison métal-ligand avec une interaction π significative entre l'uranium et le groupement imide.

2.3.b. Optimisation de la géométries moléculaires

Dans le cas du composé expérimental d'uranium $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{U}(\text{N-2,4,6-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_3)$ [33], nous avons considéré le modèle du complexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{An}(\text{N-2,4,6-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)$ pour les deux éléments thorium et uranium. Les résultats de nos calculs, effectués avec contrainte de spin ('spin restricted') sont regroupés dans le tableau 1. La géométrie optimisée obtenue pour les deux composés est en bon accord avec celle du composé connu ; elle est représentée sur la figure 4.

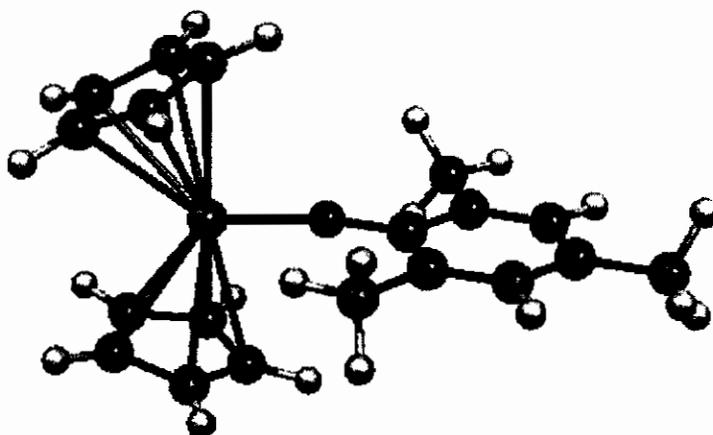


Figure 4 : géométrie optimisée du complexe modèle $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{U}(\text{N-2,4,6-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)$

Celle de son analogue hypothétique du thorium comporte des distances métal-ligand plus grandes (écart de l'ordre de 0.055 Å) que dans le cas de l'uranium, ce qui peut s'expliquer par la différence des rayons ioniques du thorium et de l'uranium +4.

Tableau 1 : grandeurs géométriques calculées pour les complexes du Th et U et données expérimentales de $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{U}(\text{N-2,4,6-}^i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_3)$.

<i>Composé mono-imide</i>	<i>An-C_{cp} (Å°)</i>	<i>An-N (Å°)</i>	<i>N-C_{ph} (Å°)</i>	<i>An-N-C_{ph} (°)</i>
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Th}^{\text{IV}}(\text{=N-2,4,6-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)$	2.837 – 2.915	2.023	1.378	163.6
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{U}^{\text{IV}}(\text{=N-2,4,6-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)$ exp. [33]	2.739 – 2.751 2.790_{av}	1.968 1.952	1.382 -	163.6 162.3

La distance expérimentale uranium-azote (1.952 Å), se compare bien avec celles relevées dans d'autres complexes imide d'uranium hypervalents (V et VI) connus $(\eta^5\text{-MeC}_5\text{H}_4)_3\text{U}^{\text{V}}(\text{=Nph})$ et $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3\text{U}^{\text{VI}}(\text{=Nph})\text{F}$ [30]. Cette distance particulièrement courte pose la question de l'ordre de la liaison U-N. L'ordre de liaison peut passer de 2 et 3 d'après le schéma de Lewis $\text{U}=\text{N}$ et $\text{U}\equiv\text{N}$ selon les cas. La participation du doublet libre de l'azote dans les complexes organo-imide, peut modifier la coordination des liaisons métal-ligand. En effet, les liaisons métal-ligand multiples, sont caractérisées par des interactions π fortes entre le métal et les doublets libres de l'atome directement coordonné à celui-ci, en particulier, lorsqu'il s'agit d'un atome d'azote dans un groupement amide -NR_2 ou imide =NR .

Nous avons regroupé dans le tableau 2, les données structurales les plus significatives d'une série de composés uranium-imide et de leurs dérivés, relevées dans la littérature. Ces grandeurs géométriques peuvent indiquer le caractère multiple ou non de la coordination métal-ligand. Les complexes imides d'uranium montrent dans certains cas, une coordination U-N-R soit linéaire soit coudée.

L'analyse des données du tableau 2 révèle en effet, un aspect important de la coordination des liaisons uranium-azote. La structure électronique du ligand imide $\text{L} = \text{NX}$ montre que la longueur de la liaison uranium-ligand devient courte pour un atome d'azote-imide coordonné portant 3 doublets libres. La charge du ligand imide est également déterminante car dans ce cas précis, elle est formellement de -2 . Il est clair, que les complexes d'uranium hexavalent présentent des distances métal-ligands les plus courtes enregistrées.

Tableau 2 : Grandeurs structurales (valeurs expérimentales) de complexes à groupements imides et dérivés.

Composés imides et dérivés $Cp_nU(NR)_m$	$5f_n$	U^x	nev	NC	L=NX		U-N	N-X	U-N-X
					charge	paire d'e ⁻			
$(\eta^5-C_5Me_5)_2U(=N^iPr_2Ar)(THF)$	2	IV	20	9	-2	3	-	-	-
$(\eta^5-C_5Me_5)_2U(=N^tBu_3Ar)$	2	IV	20	9	-2	3	1.952	-	162.3
$(\eta^5-C_5Me_5)_2U(-N=Cph_2)_2$	2	IV	22	10	-1	2	~2.182	~1.287	~174.9
$(\eta^5-C_5Me_5)_2U(=NSph_2)_2$	2	IV	26	12	-1	3	2.143	1.552	152.2
$(\eta^5-C_5Me_5)_2U[NH(2,6-Me_2C_6H_3)]_2$	2	IV	22	10	-1	2	2.267	-	-
$(\eta^5-C_5Me_5)_2U[NH(4-CIC_6H_4)]_2$	2	IV	22	10	-1	2	2.269	-	-
$(\eta^5-C_5Me_5)_2U(NHC_6H_5)_2$	2	IV	22	10	-1	2	-	-	-
$(\eta^5-C_5Me_5)_3U(-Nph_2)$	2	IV	24	11	-1	2	2.29	-	-
$(\eta^5-C_5H_4Me)_3U(-NH_3)$	2	IV	22	10	-1	2	2.595	-	-
$(\eta^5-C_5Me_5)_3U(\eta^2-N_2C_3H_3)$	2	IV	22	11	-1	2	2.38	1.35	-
$(\eta^5-C_5Me_5)_3U(=NPph_3)$	2	IV	26	12	-1	3	2.07	1.61	172
$(\eta^5-C_5Me_5)_3U=NC(Me)CHPph_2Me$	2	IV	26	12	-1	3	2.06	1.34	163
$(\eta^5-C_5H_4Me)_3U(=NSiMe_3)$	1	V	25	12	-2	3	-	-	-
$(\eta^5-C_5H_4Me)_3U(=Nph)$	1	V	25	12	-2	3	2.019	-	167.4
$[N(SiMe_3)_2]_3U(=NSiMe_3)$	1	V	19	9	-2	3	1.910	1.759	180
$[N(SiMe_3)_2]_3U(=Nph)$	1	V	19	9	-2	3	-	-	-
$[N(SiMe_3)_2]_3U(NSiMe_3)F$	0	VI	20	10	-2	3	1.854	1.824	178.3
$[N(SiMe_3)_2]_3U(Nph)F$	0	VI	20	10	-2	3	1.979	1.392	173.5
$(\eta^5-C_5Me_5)_2U(=N^iPr_2Ar)(=O)$	0	VI	22	14	-2	3	1.988	-	170.5
$(\eta^5-C_5Me_5)_2U(Nph)_2$	0	VI	24	12	-2	3	1.952	-	177.8
$(\eta^5-C_5Me_5)_2U(NSiH_3)_2$	0	VI	24	12	-2	3	1.957	1.740	169.6
$Cl_4OU(=NSph_2)^+$	0	VI	18	9	-1	3	1.920	1.607	157.5
$Cl_4OU(=NPph_3)^+$	0	VI	18	9	-1	3	1.912	1.609	166.3
Composés alkylidènes $Cp_nAn(=CRR')$ à liaison $U=C$ multiple.							U-C	C-X	U-N-C
$(\eta^5-C_5H_5)_3U=CHPMe_3$	2	IV	24	11	-1	2	2.293	1.692	141.9
$(\eta^5-C_5H_5)_3U=CHPphMe_2$	2	IV	24	11	-1	2	2.29	1.69	142

Ceci, se traduit par une forte stabilisation de la forte charge de l'ion uranium et le renforcement des liaisons métal-ligand. L'analyse orbitale que nous allons entreprendre permettra de mieux comprendre le rôle des orbitales de l'actinide, en particulier celle des orbitales 5f dans la covalence des complexes étudiés et leurs stabilités respectives.

Pour le composé d'uranium ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₂U(=N-Ar), les valeurs calculées sont un angle de valence U-N-C de 163.3° et une longueur de liaison U-N = 1.968 Å ce qui est en accord avec les caractéristiques des complexes à liaisons multiples métal-ligand citées précédemment.

Sur un plan théorique, une étude de type DV- X_α en approximation LDF (Local Density Functional) couplée à une analyse photo-électronique, a été menée par D. E. Ellis et al., sur le mode de liaisons d'une série de composés amide UNR₂ et imide UNR d'uranium [40]. Les calculs non-relativistes et relativistes entrepris par ces auteurs, ont permis de montrer que la contribution du doublet d'azote portée par l'orbitale 2p π est plus prononcée dans le cas du ligand imide que celui de l'amide, cet effet, intimement lié aux orbitales 5f d'uranium, étant suffisant pour modifier la coordination du ligand en question.

Plus récemment, des études DFT ont été menées en 2003 par C. Adamo et al., [41] sur des modèles de composés de lanthanides et d'actinides de formule I₃M-L (L = NH₃, NCCH₃, CO et M = La, Nd, U). Ces auteurs ont conclu, à l'issue de cette étude que les liaisons métal-Ligand M-L sont plutôt covalentes particulièrement lorsqu'il s'agit d'un ligand donneur π . Il existe en outre, un effet de rétro-donation forte au niveau des liaisons π^* N-C impliquant directement l'ion d'uranium III. Contrairement aux lanthanides La et Nd, cet effet de rétro-donation 'back-bonding' est pratiquement nul. Ceci, conforte la contribution effective des orbitales 5f dans les liaisons métal-ligand par rapport à leurs analogues 4f.

2.3.c. Analyse de la structure électronique :

L'étude théorique portera, dans certain cas, sur des modèles moléculaires simplifiés pour des raisons de temps de calculs. Comme la plupart des complexes existent sous une forme metallocène pentaméthylée ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)₂An, nous considérons le modèle du fragment non substitué ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₂An.

Les résultats obtenus pour les deux composés modèles $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{An}(=\text{N-Ar})$ du thorium et de l'uranium sont reportés dans le tableau 3.

Dans les deux complexes, le calcul révèle que la HOMO est délocalisée sur le métal d'actinide et le ligand imide, avec un faible pourcentage du métal dans le cas du complexe du thorium. La LUMO du complexe d'uranium est essentiellement à caractère métallique, ce qui est en accord avec la formulation de son état d'oxydation formel +4 et une configuration $5f^2$.

Tableau 3 : Composition (%) en OA métalliques et de l'azote des OM frontières de $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{An}(=\text{N-Ar})$

OM	$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Th}=\text{N-Ar}$			$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{U}=\text{N-Ar}$		
	6d (%)	5f (%)	N(2p π) (%)	6d (%)	5f (%)	N(2p π) (%)
62	10.15	61.96	-	-	82.57	-
61	-	73.48	-	8.49	70.72	-
60	9.66	57.45	-	-	85.23	-
59	28.97	37.42	-	-	82.99	-
58^b	54.34	-	-	-	89.21	-
57^a	4.94	7.35	24.75	2.32	15.77	20.73
56	9.93	4.34	51.19	-	8.71	18.71
55	-	-	-	-	-	-
54	-	-	4.10	-	9.97	-
53	5.19	3.10	2.77	-	15.37	-
52	6.45	2.08	5.56	11.84	6.73	5.99
51	-	-	-	8.20	12.22	34.29

(a) homo du composé Th et (b) homo du composé de l'U.

L'analyse de Mulliken de la structure électronique, populations orbitales métalliques et populations de recouvrement des liaisons métal-ligand est donnée dans le tableau 4 pour les deux complexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{An}=\text{N-Ar}$ du thorium et de l'uranium.

Tableau 4 : Analyse de Mulliken

Complexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{An}=\text{N-Ar}$	Charge atomique		Population orbitale métallique.				Population de recouvrement atome-atome		
	An ^x	N ^y	s	p	d	f	An-N	An-C(Cp)	N-C(Ar)
Th(IV)	+1.03	-0.5	2.33	6.05	1.78	0.81	0.150	0.021-0.063	0.391
U(IV)	+0.27	-0.4	2.94	6.03	2.48	2.26	0.210	0.018-0.115	0.377

Comme attendu, les charges métalliques faibles par rapport au nombre d'oxydation formel +4 des ions actinides, sont dues à la forte donation ligand \rightarrow actinide. Celle ci se

traduit aussi par des population An-N importantes comparées à celles des liaisons An-C(Cp), en particulier dans le cas du composé de l'uranium où la charge ionique calculée est de +0.27. Dans ce dernier, l'effet de la donation se traduit aussi par un peuplement plus important des orbitales de l'uranium par rapport à celles du thorium.

On constate également un effet de rétro-donation uranium \rightarrow ligand qui se manifeste par une population de recouvrement N-C(Ar) sensiblement plus faible que celle calculée pour le complexe du thorium. Ce phénomène de rétro-donation, qui a pour conséquence le peuplement des OM N-C (π^*) à caractère anti-liant, conduit au rallongement des distances N-C observées. La distance N-C calculée dans le cas du complexe de l'uranium est de 1.382 Å plus importante que celle obtenue pour l'homologue du thorium de 1.378 Å ce qui signifie, que l'effet de la rétro-donation est plus important pour le cas de l'uranium +4 ayant deux électrons 5f². Cependant, cet effet reste relativement peu important par rapport à celui de la donation du ligand vers le fragment métallique Cp₂An.

2.3.d. Diagrammes des OM

Afin de mieux comprendre la structure électronique de ce type de composés, le mode de coordination du ligand imide =NR ainsi que le rôle des orbitales de valence de l'actinide, nous avons construit le diagramme d'interaction des OM obtenu selon un calcul de fragments, représenté sur la figure 5. Les fragments considérés sont le métallocène Cp₂U⁺² d'un côté, et le ligand imide (=N-Ar)⁻². La géométrie de ces deux fragments est prise de la structure moléculaire optimisée du complexe d'uranium (η^5 -C₅H₅)₂U(=N-Ar). Les OM frontières des fragments, générées au moyen d'un calcul 'single point' sont dessinées de part et d'autre de celles du complexe. Etant données les difficultés de convergence du processus SCF rencontrées pour des structures présentant des électrons 5fⁿ, nous avons utilisé dans le traitement du complexe la technique du fractionnement ('smearing') des deux électrons 5f² entre les OM à caractère métallique. Cette façon de procéder permet de pallier le fait que la fonction d'onde pour ce type de système est forcément polydéterminantale ce que ne permet pas la méthode de Kohn-Sham (monodéterminantale) utilisée en DFT. Cela a conduit pour les OM supérieures occupées à un peuplement électronique réparti sur les niveaux dégénérés de type 5f seulement, comme indiqué sur les niveaux moléculaires 58, 59 et 60.

Dans le cas du composé d'uranium, l'analyse du diagramme des OM montre que la HOMO, toutefois quasi-dégénérée avec le bloc 5f, est à caractère métallique majoritaire ($\approx 90\%$ 5f), ce qui confirme la configuration électronique d'un ion d'uranium ayant deux électrons $5f^2$ et un état d'oxydation formel +4.

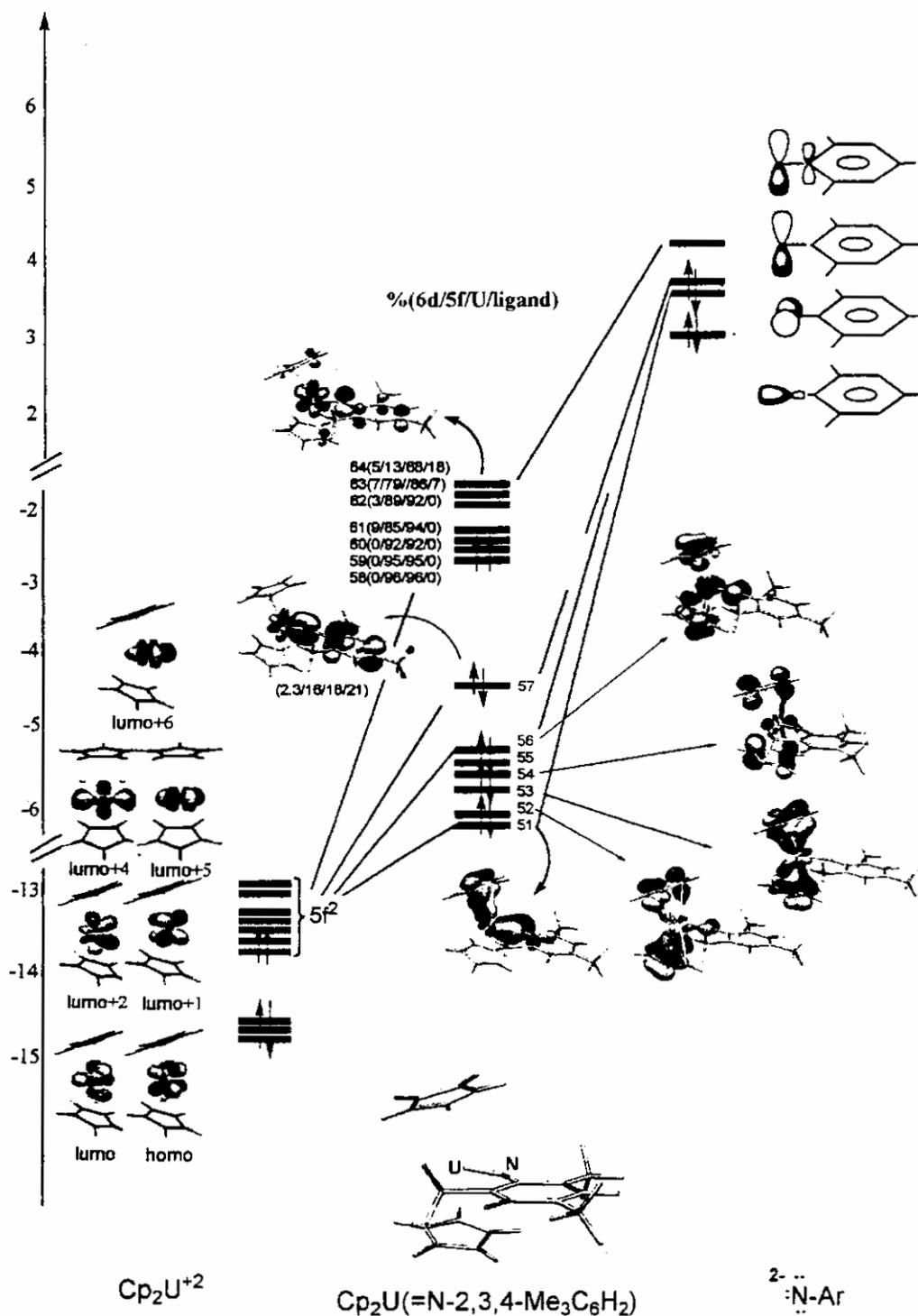


Figure 5 : diagramme DFT d'interaction des OM du complexe $(\eta^5-C_5H_5)_2U(N-2,4,6-Me_3C_6H_2)$

Par contre, la HOMO-1, présente un écart d'énergie important par rapport à la HOMO ; elle traduit l'interaction π entre le fragment métallique Cp_2U^{+2} , et le ligand imide notamment l'orbitale $2p_\pi$ portée par l'atome d'azote représentant son doublet libre, celle-ci étant à caractère anti-liant par rapport au ligand. Dans le tableau *, la composition orbitalaire de cette OM N°57 en % : $2.32(6d) + 15.77(5f) + 20.73(\text{N}2p_\pi)$, montre la contribution majoritaire des orbitales 5f et souligne le rôle important de celles-ci dans la stabilisation des liaisons méta-ligand. Une autre OM portant le numéro 51 sur le diagramme, traduit également l'interaction π du deuxième doublet libre d'azote ($\text{N}2p_\pi$) avec les orbitales du fragment Cp_2U^{+2} .

La composition de cette OM°51 en % orbitalaire, donnée dans le tableau 3, à savoir $8.2(6d) + 12.22(5f) + 34.3(\text{N}2p_\pi)$ confirme une fois de plus, la participation très significative des orbitales 5f par rapport à 6d. Les deux OM 51 et 57 sont obtenues par combinaison liante d'OM de fragments de type π essentiellement, alors que la combinaison anti-liante de ces dernières donne les OM 56 et 64 comme illustré sur le diagramme. L'OM traduisant l'interaction de type σ entre le ligand imide et le groupement métallique, se situe à un niveau d'énergie plus bas et n'est pas représentée sur le diagramme.

Dans le cas du composé du thorium, nous représentons sur la figure 6 le diagramme simplifié des OM frontières. La HOMO est plutôt délocalisée entre les deux fragments $\text{Cp}_2\text{Th}^{+2}$ et $(\text{N-Ar})^{-2}$. Sa composition orbitalaire en % ainsi que celle de la LUMO est également donnée. La LUMO quant à elle est à caractère 6d majoritaire ($\approx 54\%$). Signalons enfin, que dans le cas du composé du thorium, la participation des orbitales 5f dans les OM frontières liantes plus basses, reste toutefois équivalente à celle de 6d.

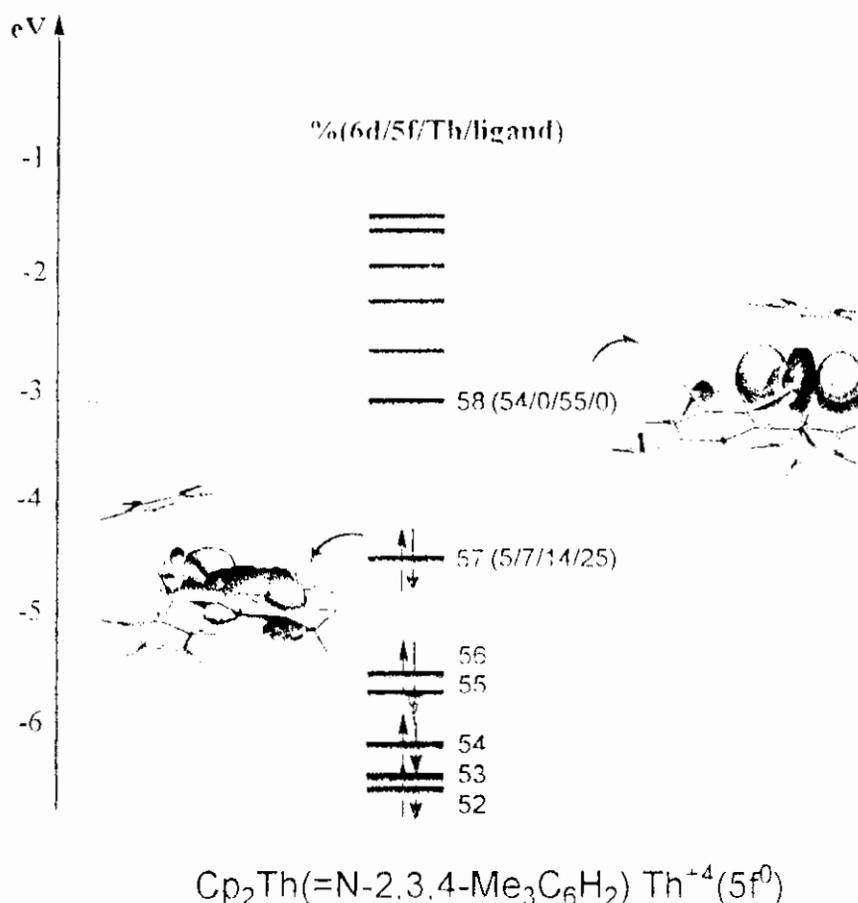


Figure 6 : Diagramme des OM du complexe imide-aryle du thorium ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₂Th(N-Ar)

En conclusion, l'analyse de la structure électronique et moléculaire des complexes étudiés, montre que le ligand imide [=N-Ar]²⁻ est coordonné 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 relativement à 6d, particulièrement dans le complexe d'uranium où une plus forte rétro-donation est calculée. Cela confère au complexe une stabilité plus grande et des liaisons métal-ligand à fort caractère π . Ces caractéristiques militent justement en faveur d'une liaison multiple U-N-Ar.

Ces résultats sont en accord avec les observations faites quant à la faible réactivité des composés mono-imide dans l'activation de liaison C-H d'hydrocarbures, par rapport à leurs homologues des métaux de transition du groupe 4 et 6 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₂M(-E) avec M = Zr, Mo, W et E = O ou NR [19]. En outre, les complexes d'uranium mono-imides démontrent plutôt une activité dans des réactions redox à transfert de charge de deux électrons comme souligné par C. J. Burns et coll. [33]. Ces propriétés redox sont en effet liées à la capacité de l'ion métallique, de passer dans le complexe d'un état tétravalent à pentavalent et même à l'état

hexavalent. Les deux électrons localisés sur les orbitales 5f de l'uranium IV permettent un tel processus. C'est ainsi que des complexes métallocènes $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{U}^{+2}$ d'uranium VI de formule générale $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{U}^{\text{VI}}(=\text{NAr})(=\text{E})$ où $\text{E} = \text{-C}_6\text{H}_5, \text{NC}_6\text{H}_5, \text{NSiMe}_3, \dots$, ont pu être isolés [30-33] et n'ont pas d'analogue avec des métaux de transition.

3. Etude des complexes d'actinides bis(imide) $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2\text{An}(=\text{NR}'_2)$

Les deux espèces moléculaires imide UN_2 et uranyle UO_2^{+2} sont considérées comme des entités iso-électroniques [42]. La stabilité remarquable des complexes de coordination d'uranium VI associés au groupement uranyle [43-45], a incité les expérimentateurs à étendre cette classe de molécules à valence métallique élevée aux complexes métallocènes (ou Cp_2An utilisé parfois dans la littérature) bis(imide) de formule générale $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2\text{An}(=\text{NR}')_2$ avec $\text{R}' = \text{alkyle ou aryle}$. Ces composés bis(imides) d'uranium essentiellement [30-33], constituent des produits précurseurs pour de nombreux composés à valence élevée (V et VI) très réactifs.

3.1. Cas du complexe bis(pentaméthylcyclopentadienyle) bis(arylimide) d'uranium VI ($6d^05f^0$) : $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{U}(=\text{N-C}_6\text{H}_5)_2$ à couche complète.

3.1.a. Description de la géométrie expérimentale :

Le premier complexe organométallique de type métallocène d'uranium hexavalent VI fut synthétisé en 1992 par David S. J. Arney et coll. [31]. Sa structure moléculaire de formule $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2\text{U}(=\text{N-C}_6\text{H}_5)_2$ déterminée par diffraction RX, est tout à fait unique. Ce composé possède, autour de la sphère de coordination de l'ion uranium U^{VI} , une géométrie pseudo-tétraédrique similaire à celle de composés de type Cp_2MX_2 comme représentée sur la figure 7.

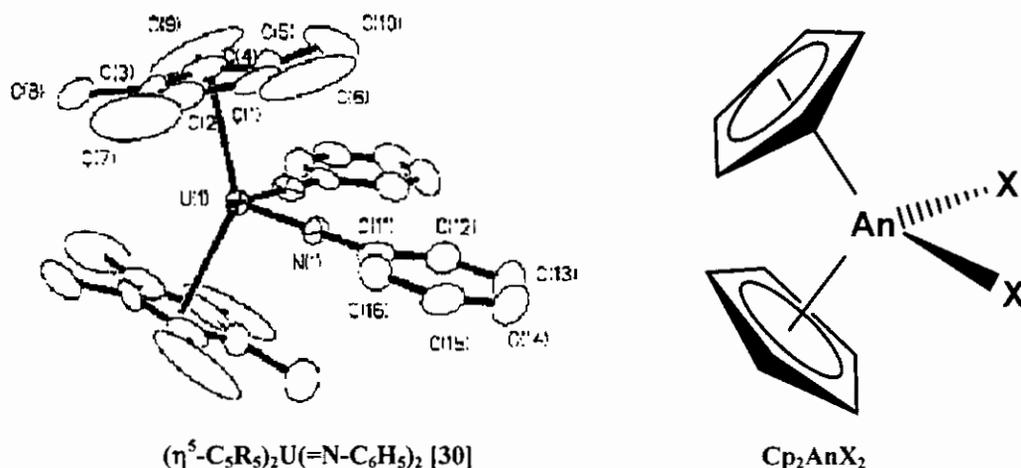


Figure 7: structures moléculaires

Cette molécule reste sans analogue dans la chimie de coordination des métaux de transition. Sa géométrie moléculaire se caractérise en effet, par la position coplanaire des deux groupements équatoriaux phénylimide (=Nph) avec un angle de liaison U-N-C_{ph} quasi linéaire de l'ordre de 177.8°. La longueur de la liaison métal-azote U-N est de 1.952 Å, ce qui représente l'une des distances métal-ligand les plus courtes observées dans les complexes organo-imides apparentés, tels ceux d'uranium pentavalent : $(\eta^5\text{-MeC}_5\text{H}_4)_3\text{U(=Nph)}$: U-N = 2.019 Å [bis], ou celle d'uranium hexavalent : $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3\text{U(=Nph)(F)}$ avec U-N = 1.979 Å. Ce type de complexes présente deux ligands imides donneurs σ et π susceptibles de former des liaisons multiples avec l'ion uranium du fragment métallique Cp_2U^{+2} .

Ces caractéristiques structurales suggèrent en effet une liaison multiple uranium-azote à fort caractère π , probablement d'ordre 3 : $\text{U}\equiv\text{N}$. La sphère de coordination de l'ion uranium VI correspond à un nombre de coordination CN = 12 (calculé comme suit : $2 \times 3(\text{Cp}) + 2 \times 3(\equiv\text{Nph})$).

3.1.b. Optimisation de la géométrie moléculaire :

En vertu de l'analogie isolobale entre H et le Me, nous avons considéré dans nos calculs, le modèle comportant des cyclopentadiényles non substitués $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{An(=N-C}_6\text{H}_5)_2$ pour les deux composés neutres du thorium IV et de l'uranium VI. Nous avons également effectué un calcul sur l'entité bi-anion du complexe du thorium VI $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Th(Nph)}_2]^{-2}$ pour permettre des comparaisons entre espèces iso-électroniques.

Nous avons aussi considéré le cas du complexe apparenté du molybdène VI ($S_2C=NEt_2$) $_2$ Mo(Nph) $_2$ caractérisé par Barry L. Haymore et al. [46]. Le molybdène Mo [$4d^55s^1$] est un élément du groupe 6, possédant le même nombre d'électrons de valence que l'uranium de configuration externe $5f^36d^17s^2$ à l'état fondamental. Cela nous permettra d'étudier l'effet de l'existence des orbitales 5f, dans les liaisons métal-ligand, la présence de ces orbitales pouvant être à l'origine de l'existence du complexe d'uranium considéré et de sa géométrie particulière.

Le calcul d'optimisation de la géométrie est effectué dans le groupe de symétrie de la molécule (C_{2v}). Le processus SCF a convergé sans grande difficulté, puisqu'il s'agit de complexes neutres d'actinides (Th^{+4} , U^{+6} de configuration $6d^05f^0$) à couches complètes.

La géométrie moléculaire optimisée du complexe $(\eta^5-C_5H_5)_2U(=N-C_6H_5)_2$ d'uranium VI est représentée sur la figure 8. Celle de son homologue bi-anion iso-électronique du thorium $[(\eta^5-C_5H_5)_2Th(Nph)_2]^{2-}$ est iso-structurale ; les grandeurs géométriques les plus significatives des deux complexes $(\eta^5-C_5R_5)_2An(=N-C_6H_5)_2$ du Th et U, ainsi que ceux du complexe apparenté du molybdène VI ($S_2C=NEt_2$) $_2$ Mo(Nph) $_2$ sont rassemblées dans le tableau 5. Nous avons également fait figurer dans ce tableau les données géométriques expérimentales disponibles.

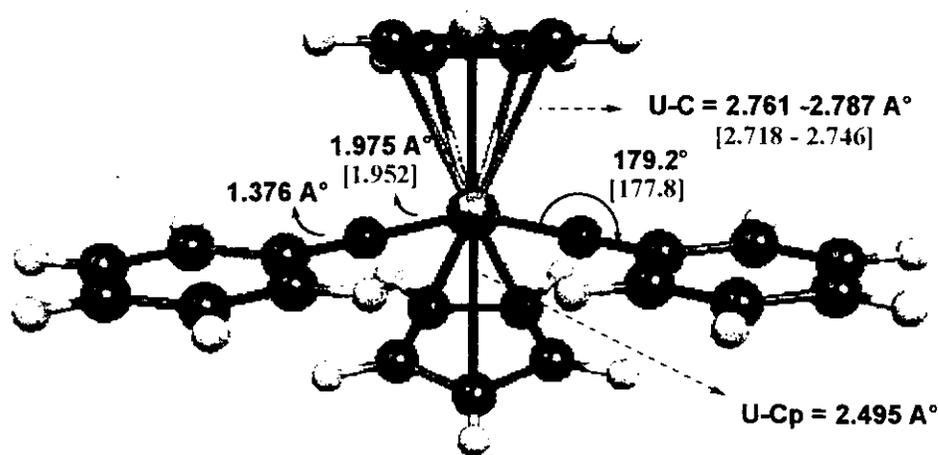


Figure 8 : Géométrie optimisée et paramètres structuraux calculés et expérimentaux du complexe $(\eta^5-C_5H_5)_2U^{VI}(=N-C_6H_5)_2$.

La structure cristalline du complexe du molybdène $(S_2C=NEt_2)_2Mo(Nph)_2$ [46] est représentée sur la figure 9 suivante :

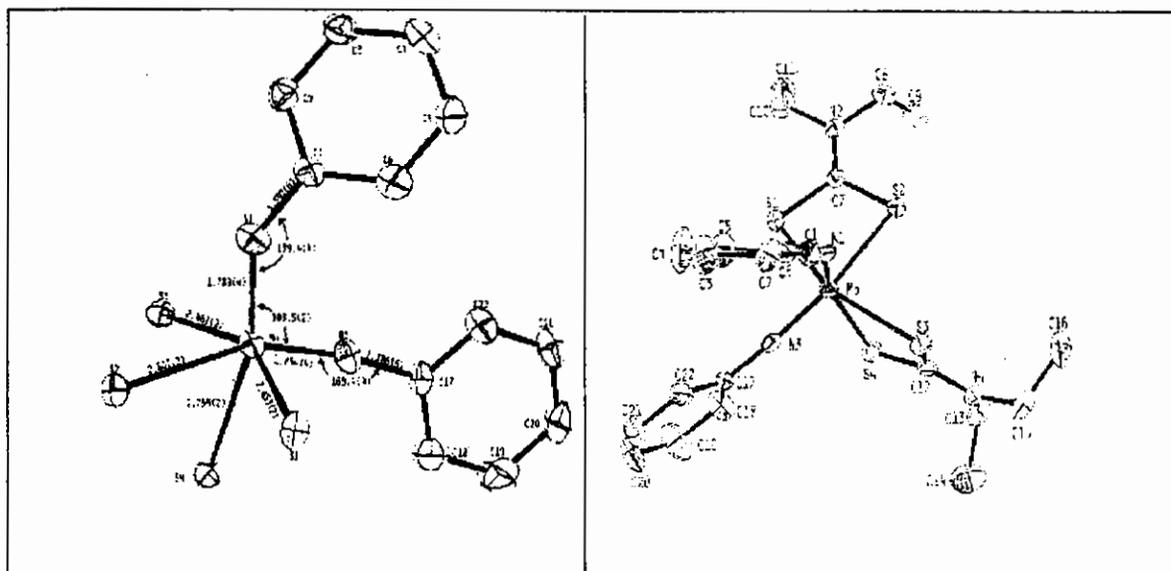


Figure 9 : « ORTEP » du complexe $(S_2C=NEt_2)_2Mo(Nph)_2$ [46]

Tableau 5 : géométries des complexes $(\eta^5-C_5H_5)_2An(Nph)_2$ (Th et U) et $(S_2CNEt_2)_2Mo(Nph)_2$

Structure Moléculaire	M-Cp (Å°)	M-C (Å°)	M-N (Å°)	C-N (Å°)	N-M-N (°)	M-N-C (°)	Cp-M-Cp (°)	TBE (e.V)
$(S_2CNEt_2)_2Mo(Nph)_2$ exp.	-	-	1.789 1.754	1.392 1.386	103.5	139.4 169.4	-	-
$(\eta^5-C_5H_5)_2Th(Nph)_2$	2.628	2.882 – 2.890	2.222	1.323	105.9	175.1	141.4	-289.114
$[(\eta^5-C_5H_5)_2Th(Nph)_2]^{-2}$	2.741 2.944	2.944 – 3.065 2.997 – 3.457	2.161	1.339	109.7	176.7	120.2	-291.759
$(\eta^5-C_5H_5)_2U(Nph)_2$	2.495	2.761 – 2.787	1.975	1.376	101.5	179.2	140.5	-292.475
$(\eta^5-C_5Me_5)_2U(Nph)_2$ exp.	-	2.718 – 2.746	1.952	-	98.7	177.8	141.9	-

3.1.c. Analyse des paramètres structuraux :

L'analyse des grandeurs figurant dans le tableau 5 montre que les deux complexes iso-électroniques du thorium et d'uranium présentent une géométrie pseudo-tétraédrique de type Cp_2MX_2 . Un bon accord est en outre obtenu entre les différentes distances internucléaires et angles de liaison du complexe modèle d'uranium $(\eta^5-C_5H_5)_2U(Nph)_2$ calculé et ceux de son homologue expérimental pentaméthylé $(\eta^5-C_5Me_5)_2U(Nph)_2$. Le calcul reproduit de manière correcte la distance courte observée de la liaison U-N, avec légère surestimation de 0.023 Å°. Les valeurs des angles de valences N-U-N et Cp-U-Cp sont parfaitement reproduites.

On peut également noter une légère augmentation de la distance C-N dans le complexe de l'uranium. Celle-ci, traduit en fait, l'effet de retro-donation métal \rightarrow ligand plus prononcé. Celui-ci, se manifeste entre les orbitales $5f^2$ partiellement occupées du métal actinide et les OM π^* anti-liantes vacantes du ligand, précisément celle relative à la liaison N($2p_\pi$)-C($2p_\pi$). Le peuplement de cette dernière, conduit en effet à un allongement significatif de la liaison en question. On peut également corrélérer ce résultat avec la distance standard de la liaisons C=N de valeur 1.27 \AA .

L'angle Cp-Th-Cp calculé passe de 141.4° à 120.2° lorsque lors de l'ajout de deux électrons au complexe neutre du thorium. Les distances Th-Cp et Th-C augmentent, alors que celle de la liaison Th-N diminue sensiblement ; elle passe de 2.222 à 2.161 \AA .

3.1.d. Aspects qualitatifs :

Dans le cas du complexe d'uranium hexavalent, la distance U-N très courte, indique l'existence d'une interaction de type π importante entre l'uranium et l'azote. On se situe dans le domaine des liaisons multiples d'ordre 3, ce qui suppose que l'azote imide a engagé tous ses doublets liants comme représenté sur le schéma 2.

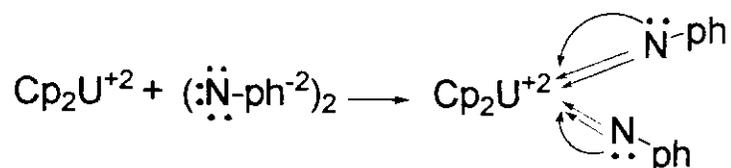


Schéma 2

Si on considère l'uranium dans un état d'oxydation formel +6, avec une configuration électronique externe d^0f^0 , il se retrouve dans le complexe bis(imide) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{U}(\text{Nph})_2$ avec une sphère de coordination de CN = 12 et un nombre d'électrons de valence égal à 24.

Dans le cas du complexe iso-électronique du thorium tétravalent, dont la structure cristalline est inconnue, la distance Th-N calculée est de 2.161 \AA . Si l'on suppose l'existence d'une interaction π entre le doublet libre de l'azote (schéma 3) et les orbitales de valence du thorium, la liaison Th-N peut être décrite comme étant d'ordre 2. Le thorium, ne possédant que quatre électrons de valence, ne peut donc pas a priori permettre deux liaisons triples entre les deux entités $\text{Cp}_2\text{Th}^{+2}$ et $(\text{NR})_2^{-2}$.

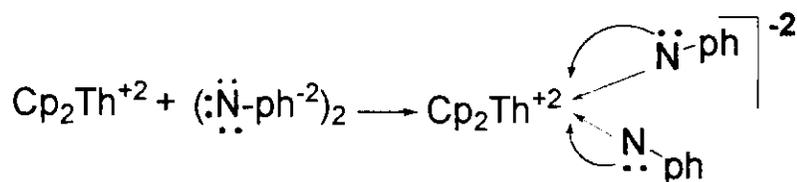


Schéma 3

3.1.c. Le complexe $(\text{S}_2\text{C}=\text{NET}_2)_2\text{Mo}(\text{Nph})_2$:

Le complexe du molybdène présente une différence structurale notable par rapport au complexe bis(imide) d'uranium VI, particulièrement au niveau de la coordination du ligand $\text{Mo}(\text{=Nph})_2$. La géométrie expérimentale de ce composé, décrite par Barry L. Haymore et coll. [46], correspond à une structure octaédrique déformée. Hormis les valeurs des distances Mo-N et N-C_{ph} dissymétriques du composé, la coordination de l'un des deux ligands imides présente un angle de valence Mo-N-C_{ph} = 139.4° plutôt coudé, alors que l'autre ligand imide, donne un angle quasi-linéaire dont la valeur est 169.4°.

La géométrie moléculaire de ce composé du molybdène est en effet, régie par la règle connue des dix huit électrons. La sphère de coordination, étant celle d'un complexe d'un métal de transition, ne peut accepter au-delà de 18 électrons. L'un des atomes d'azote imide serait donc un donneur de 4 électrons π au lieu de 6. Ceci, explique la déformation de l'un des angles de coordination Mo-N-C selon une géométrie coudée. Le doublet non liant de l'un des atomes d'azote imide, par saturation électronique, ne sera pas engagé dans la liaison métal-ligand.

La coordination Mo=N-C_{ph} est illustrée dans la figure 10 et montre la déformation de l'un des ligands imides, et le doublet d'azote reste libre.

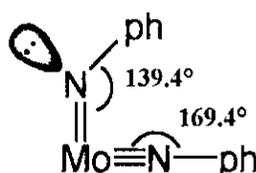


Figure 10

Dans le cas du complexe d'uranium VI, la situation est tout à fait particulière. La géométrie de coordination des deux groupements imides est identique. Les deux ligands coplanaire se retrouvent en position équatoriale, avec un angle de valence U=N-C_{ph} quasi

linéaire. Ceci, peut s'expliquer par la participation effective des orbitales 5f de l'ion uranium, qui permet à la sphère de coordination de l'ion U+6 d'accepter plus de 18 électrons.

Nous avons montré précédemment, dans le tableau des composés à liaisons multiples actinide-ligand, que l'une des caractéristiques structurales permettant d'avoir des angle de valence An-N-X quasi-linéaires, est que l'atome d'azote(imide) lié directement au métal, ait engagé tout ces doublet pour donner une liaison An-N d'un ordre trois. Ceci, a été confirmé par calcul orbitalaire dans l'étude DFT entreprise sur le complexe mono(imide) d'uranium IV $Cp_2U(=N-Ar)$ dans le paragraphe 4.1.

3.1.d. Analyse de la structure électronique et des OM :

Pour mieux comprendre et rationaliser la géométrie moléculaire de ce type de composés bis(imide) d'actinide, nous avons entrepris l'analyse de la structure électronique du complexe $(\eta^5-C_5H_5)_2U(Nph)_2$ en symétrie C_{2v} . Dans le groupe C_{2v} , l'une des orbitales $5f_{xyz}$ présente une symétrie de type a_2 , ce qui lui permet d'interagir avec les doublets libres des deux atomes d'azote imide ayant la même symétrie. Cette interaction de ce type n'est pas possible dans le cas des métaux de transition puisque aucune orbitale nd ne possède cette symétrie a_2 compatible avec celle des doublets des azotes. Elle contribue à renforcer les liaisons actinide-imide dans les complexes organométalliques et augmente donc leur stabilité.

Nous avons tracé le diagramme d'interaction des OM du complexe $(\eta^5-C_5H_5)_2U(Nph)_2$ en symétrie C_{2v} basé sur un calcul de fragments $(\eta^5-C_5H_5)_2U^{+4}$ et $(Nph)_2^{-4}$ et représenté sur la figure 11. Les géométries des deux entités $(\eta^5-C_5H_5)_2U^{+4}$ et $(Nph)_2^{-4}$ sont celles de la structure moléculaire optimisée du complexe. Les OM frontières les plus significatives des deux fragments et celles du complexe moléculaire sont représentées sur ce diagramme. L'analyse du diagramme montre une interaction de type π entre les OM du fragment métallocène $(\eta^5-C_5H_5)_2U^{+4}$, en particulier celles de symétrie $6a_2$ et $11b_2$ avec les OM du ligand bis(imide) $(Nph)_2^{-4}$ de même symétrie.

Le résultat de l'analyse de la donation $(Nph)_2^{-4} \rightarrow (\eta^5-C_5H_5)_2U^{+4}$ et la rétro-donation $(\eta^5-C_5H_5)_2U^{+4} \rightarrow (Nph)_2^{-4}$, est donné dans le tableau 6. Le transfert de charge métal-ligand

traduit la covalence du complexe. Dans ce tableau δe représente la fraction de charge transférée.

Tableau 6 : Analyse orbitale de la donation et la rétro-donation métal-ligand

Donation $(\text{Nph})_2^{-4} \rightarrow (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{U}^{+4}$				
Complexe		fragments		
OM	ϵ_i (eV)	$(\text{Nph})_2^{-4}$	Cp_2U^{+4}	δe
13B ₂ HOMO	-5.015	4B ₂	10B ₂ : 96.6% (f_y, f_{yz2})	0.67
9A ₂	-5.138	4A ₂	6A ₂ : 96.5% (f_{xyz}, d_{xy})	0.66
23A ₁	-6.499	14A ₁	11A ₁ : 99.0% (f_{z3}, f_z)	0.46
Rétro-donation $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{U}^{+4} \rightarrow (\text{Nph})_2^{-4}$				
20B ₁	-5.640	Cp_2U^{+4} 7B ₁ : 97.8% f_{xz2}	$(\text{Nph})_2^{-4}$ 14B ₁ : π^* (N-C)	1.31

Il apparaît que la donation $(\text{Nph})_2^{-4} \rightarrow (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{U}^{+4}$ se fait par les OM occupées 14A₁, 4A₂, et 4B₂ du ligand, essentiellement composées des doublets 2p_π de l'azote imide et celle de symétrie 13B₁ de type σ, vers les OM vacantes du groupement métallocène. D'un autre côté, la LUMO 14B₁, OM vacante du ligand bis(imide), se retrouve après interaction partiellement occupée de 1.41 électrons, ce qui traduit l'effet de la rétro-donation $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{U}^{+4} \rightarrow (\text{Nph})_2^{-4}$ provenant principalement des OA 5f_{xz2}.

On peut conclure que dans ce type de structure, la contribution des orbitales 5f dans les liaisons métal-ligands est importante, particulièrement lorsqu'il s'agit de ligands fortement donneurs σ et π.

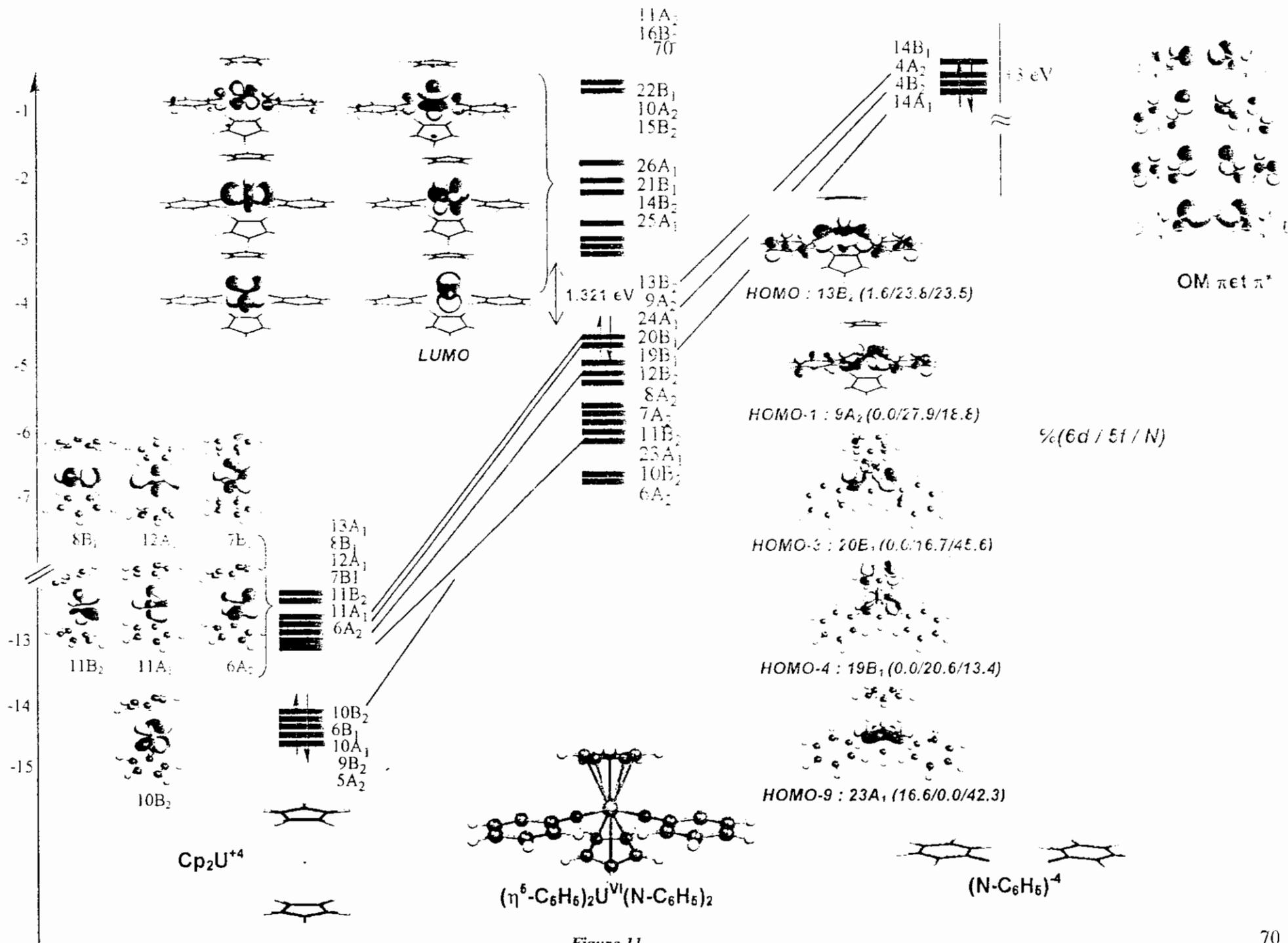


Figure 11

3.1.e. Analyse de Mulliken et effet de la couche de valence :

L'étude comparative des complexes iso-électroniques $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Th}(\text{Nph})_2]^{-2}$ et $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{U}(\text{Nph})_2$ peut nous éclairer sur les différences existant entre les liaisons thorium-ligand et uranium-ligand dans ce type de composés.

L'analyse de Mulliken indique que l'effet de la donation ligand \rightarrow actinide est important ce qui traduit la capacité de ce type de ligand imide à complexer et stabiliser les ions actinides de forte charge ionique. En outre, les résultats du tableau 7 révèlent une donation plus prononcée dans le cas du complexe de l'uranium. Le peuplement des orbitales s, p, d et f est en effet plus grand, en particulier pour la couche 6d et 5f.

Tableau 7 : Analyse de population de Mulliken

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{An}(\text{Nph})_2$	Populations orbitales				Charges atomiques nettes		Populations de recouvrement			
	6s+7s	6p	6d	5f	An ^x	N ^x	An-N	An-C	N-C _{ph}	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Th}(\text{Nph})_2$	2.28	5.92	1.70	0.74	+1.34	-0.48	0.115	0.031	-0.051	0.479
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Th}(\text{Nph})_2]^{-2}$	2.27	5.85	1.68	0.79	+1.39	-0.57	0.154	0.015	-0.024	0.508
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{U}(\text{Nph})_2$	2.46	5.95	1.84	2.68	+0.95	-0.38	0.260	0.033	-0.045	0.352

L'effet de la donation se manifeste également au niveau des charges métalliques calculées. Dans le cas de l'ion uranium, se trouvant dans un état d'oxydation formel VI, sa charge ionique est fortement stabilisée, puisqu'elle passe de +6 à +0.95, alors que dans le cas du complexe du thorium IV, l'effet de la donation est plus faible, sa charge nucléaire du thorium passe de +4 à +1.39, et reste plus élevée que celle de l'ion d'uranium +0.95. D'un autre côté, dans le cas du complexe de l'uranium, la densité électronique négative plus faible de l'atome d'azote imide(-0.38), est tout à fait en accord avec la plus forte donation imide \rightarrow uranium.

3.1.f. Analyse orbitale

Nous avons procédé à l'analyse orbitale des OM frontières pour les deux complexes iso-électroniques $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Th}(\text{Nph})_2]^{-2}$ et $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{U}(\text{Nph})_2$, ceci en vue de mieux évaluer le rôle des orbitales 6d et 5f. Les contributions en pourcentage de chaque orbitale atomique

aussi bien du métal que celle de l'atome d'azote imide, aux différentes OM des complexes sont rassemblés dans le tableau 8.

Tableau 8 : Composition des OM frontières

OM	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Th}(\text{Nph})_2]^{-2}$			$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{U}(\text{Nph})_2$		
	6d (%)	5f (%)	N (%)	6d (%)	5f (%)	N (%)
11A ₂	5.78	21.1	2.84	-	-	-
16B ₂	8.37	60.2	-	-	-	-
22B ₁	-	86.4	4.95	-	65.7	25.5
10A ₂	-	-	-	-	60.7	10.4
15B ₂	5.12	21.7	4.64	-	65.0	8.97
26A ₁	13.8	59.5	-	8.08	79.2	-
21B ₁	20.6	44.5	-	11.2	77.9	-
14B ₂	1.03	1.32	-	1.52	82.2	-
25A ₁	13.9	53.2	-	3.78	90.2	-
13B₂	-	4.15	45.52	1.58	23.8	23.52
9A₂	-	5.01	32.60	-	27.9	18.79
24A ₁	15.11	-	68.66	2.18	-	22.97
20B ₁	-	8.94	71.93	-	16.7	45.62
19B ₁	1.68	-	4.75	-	20.6	13.38
12B ₂	2.89	2.06	1.24	7.29	8.31	-

Dans le cas du complexe d'uranium, la HOMO : 13B₂ et HOMO-1 : 9A₂ sont fortement délocalisées sur le métal et le ligand, alors que dans le cas du complexe bi-anion du thorium, ces OM sont plutôt localisées sur le ligand imide avec un faible pourcentage métallique Th(5f). La réduction du complexe neutre du thorium $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Th}(\text{Nph})_2$ vers le bi-anion, a donc conduit au peuplement de l'OM 13B₂ qui reste localisée sur l'atome d'azote. L'analyse de Mulliken (tableau 8) montre effectivement une augmentation sensible de la densité électronique de l'atome d'azote lorsqu'on ajoute les deux électrons au complexe neutre du thorium, puisqu'elle passe de -0.48 à -0.57. Elle a également conduit à une augmentation de la population de recouvrement de la liaison Th-N qui passe de 0.115 à 0.154, mais reste inférieure à celle de la liaison U-C égale à 0.260.

Les représentations schématiques de ces orbitales particulières sur la figure 12, montre les différences d'interaction métal-ligand entre le thorium et l'uranium. Le recouvrement 5f(U)-2p_π(N) est important au niveau de l'OM 13B₂, ainsi qu'une forte stabilisation des doublets d'azote qui se manifeste dans l'OM 9A₂. Par contre, dans le cas du thorium l'interaction 5f(Th) - 2p_π(N) est très faible ou pratiquement nulle.

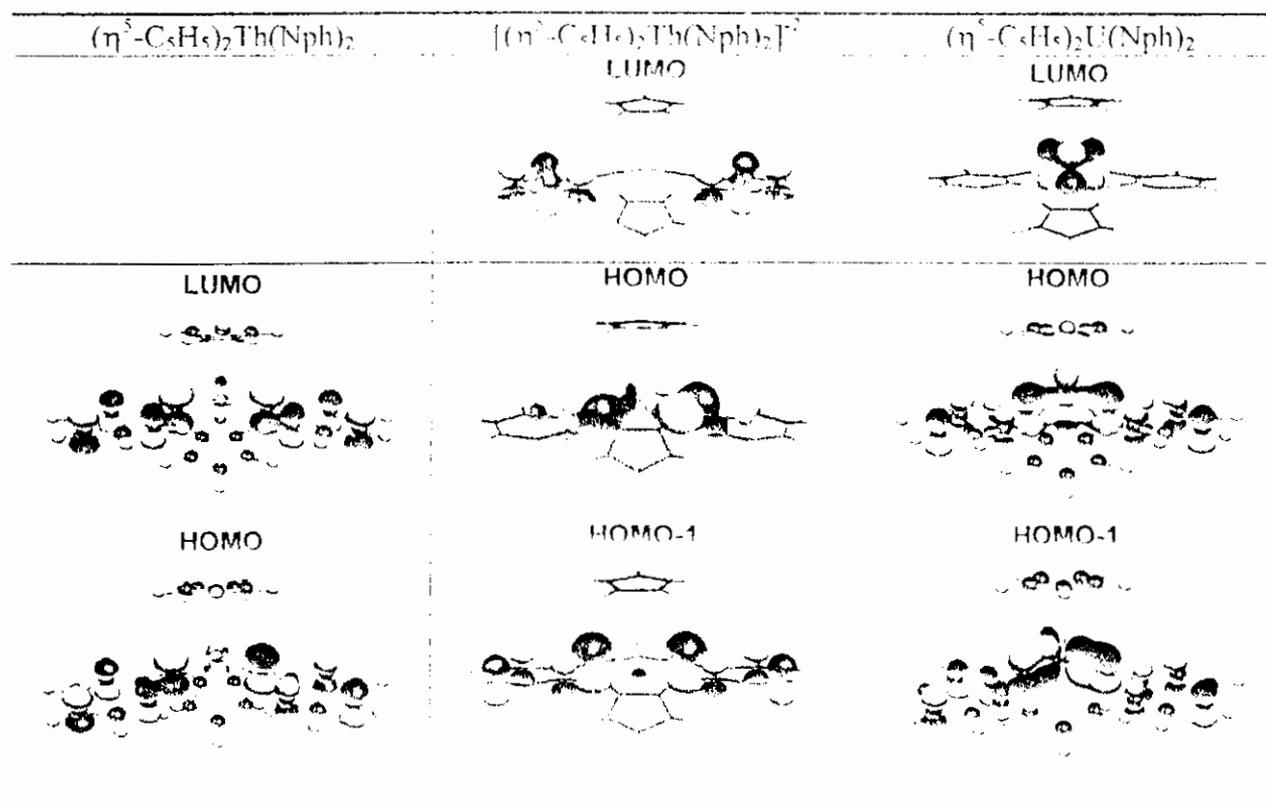


Figure 12 : représentation des OM frontières du complexe neutre $\text{Cp}_2\text{Th}(\text{Nph})_2$, et des homologues iso-électroniques $\text{Cp}_2\text{An}(\text{Nph})_2$ $\text{An} = \text{Th}^{III}$ et U^{IV} .

4. Cas des ligands donneurs σ et faiblement donneurs π (OR^- et SR^-) :

Afin d'évaluer le pouvoir d'interaction π des groupements imide comportant un atome donneur 'mou' tel que l'azote, nous avons entrepris des calculs comparatifs sur des espèces moléculaires de type métallocène portant des ligands phénolate Oph^- et sulfate Sph^- . Nous avons également mis ces ligands dans le même environnement de coordination que celui qui existe pour les complexes d'uranium bis(imide) $\text{Cp}_2\text{U}(\text{Nph})_2$.

4.1. Calcul des géométries moléculaires en symétrie C_{2v} :

L'optimisation des géométries des complexes apparentés $\text{Cp}_2\text{U}(\text{Oph})_2$ et $\text{Cp}_2\text{U}(\text{Sph})_2$ a été effectuée dans les mêmes conditions de calcul que précédemment (ZORA-BP86/TZP). Les molécules optimisées sont représentées sur la figure 13 suivante :

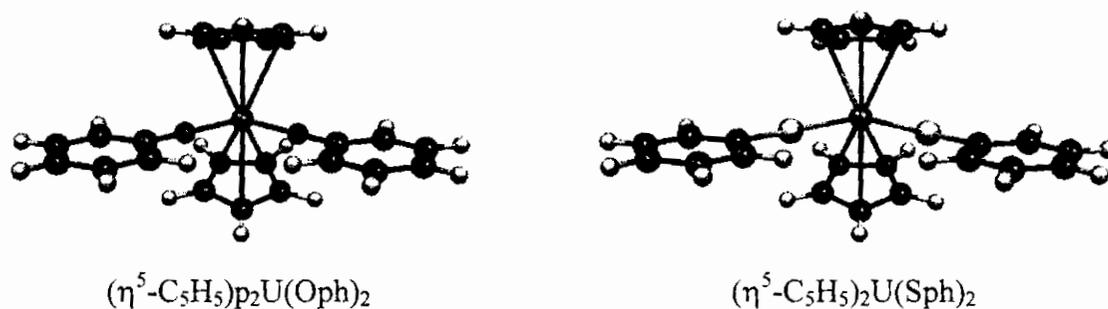


Figure 13: géométries optimisées

Sur un plan structural, les deux complexes $\text{Cp}_2\text{U}(\text{Oph})_2$ et $\text{Cp}_2\text{U}(\text{Sph})_2$ possèdent la même géométrie pseudo-tétraédrique que celle du bis(imide) $\text{Cp}_2\text{U}(\text{Nph})_2$. Les paramètres géométriques les plus significatifs des composés bis(phénolate) et bis(sulfate) sont reportés dans le tableau 9 et comparés à ceux de leurs homologues bis(imide).

L'analyse de ces données structurales montre effectivement des angles E-M-E et Cp-M-Cp caractéristiques d'une géométrie pseudo-tétraédrique semblable à celle des composés métallocène Cp_2MX_2 . Les valeurs de l'angle de coordination M-E-Cph quasi-linéaire est du même ordre de grandeur et indique une interaction de type π significative entre le métal et les deux ligands phénolate Oph^- et sulfate Sph^- . Celle-ci permet en effet à l'ion d'uranium de maintenir le ligand dans cette configuration particulière. Ce résultat peut paraître surprenant, mais il existe des structures portant des liaisons uranium-soufre et uranium-oxygène présentant un angle de coordination métal-ligand quasi-linéaire comme le montrent les données structurales des complexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{U}^{\text{IV}}(\text{OSiph}_3)$ où $\text{U-O-Si} = 172.6^\circ$ [47], $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{U}^{\text{III}}(\text{OPph}_3)$ avec $\text{U-O-P} = 162.8^\circ$ [48].

Tableau 9 : Paramètres géométriques optimisés en symétrie C_{2v} pour la série des complexes d'uranium $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{U}(\text{Eph})_2$ (E= N, O et S).

Structure Moléculaire $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_n\text{U}(\text{ER})_{4-n}$	U-Cp (A°)	U-C (A°)	U-E (A°)	E-C (A°)	E-U-E ($^\circ$)	U-E-C ($^\circ$)	Cp-U-Cp ($^\circ$)	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{U}(\text{Nph})_2$	2.495	2.761	-2.787	1.975	1.376	101.5	179.2	140.5
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{U}(\text{Oph})_2$	2.462	2.690	-2.782	2.108	1.356	98.2	178.6	135.6
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{U}^{\text{IV}}(\text{OSiph}_3)^*$			2.135				172.6	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{U}^{\text{III}}(\text{OPph}_3)^*$			2.389				162.8	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{U}^{\text{VI}}(\text{OAr})(\text{O})^*$			2.135				169.7	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{U}^{\text{IV}}(\text{Sph})_2$	2.455	2.714	-2.750	2.518	1.774	96.9	179.7	136.1

(*) données expérimentales de structures similaires disponibles selon réf. 47 et 48, Ar = 2,6- $^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$

La comparaison de la distance U-O relativement courte dans notre composé hypothétique par rapport aux différentes structures apparentées, indique que la liaison uranium-oxygène est à caractère multiple. En dépit du fait que le ligand phénolate Oph- soit un donneur σ , il peut néanmoins engager des doublets dans une donation $O^n \rightarrow U(5f)$. Les orbitales 5f se retrouvent donc impliquées dans cette coordination.

Les différentes charges atomiques et les populations de recouvrement selon l'analyse de Mulliken sont regroupées dans le tableau 10 suivant.

Tableau 10 : charges atomiques nettes, occupations orbitales et populations de recouvrement des liaisons métal-ligand.

Complexe $Cp_2An(Eph)_2^*$	An^{+4}	E^I	$6d(U)$	$5f(U)$	$An-E$	$E-C_{ph}$
$Cp_2U(Nph)_2$	+0.95	-0.38	1.94	2.68	0.054	0.352
$Cp_2U(Oph)_2$	+1.22	-0.67	1.58	2.93	0.025	0.285
$Cp_2U(Sph)_2$	+0.23	+0.15	2.03	3.15	0.146	0.280

*E = N, O et S.

Les charges de l'ion uranium sont bien corrélées avec la donation des trois atomes d'azote imide, de l'oxygène et du soufre. Une plus forte donation est toutefois notée pour ce dernier, puisque la charge d'uranium est la plus faible, donc la mieux stabilisée. Les populations de recouvrement pour les liaisons U-N, U-O et U-S vont dans le même sens d'une plus forte covalence pour la liaison uranium-soufre. Le peuplement des orbitales par effet de donation ligand \rightarrow métal, indiquent que la contribution 6d et 5f est également la plus prononcée dans le complexe du ligand sulfate.

En conclusion, le soufre serait meilleur donneur que l'azote et l'oxygène dans un environnement de coordination similaire. Cette propriété va dans le même sens que l'électronégativité de ces atomes.

4.2. Aspect énergétique :

Afin d'étudier la stabilité relative des composés étudiés, nous avons calculé les différentes grandeurs énergétiques composant l'énergie de liaisons TBE^{atom} . Celle-ci, est la différence d'énergie entre la molécule et ses constituants atomiques. Les résultats de cette analyse sont consignés dans le tableau 11 suivant.

Les valeurs de l'énergie de liaisons symbolisées par E_{ORB} est le terme d'énergie d'interactions orbitales. Il traduit le caractère covalent. Ce terme est donc stabilisant. Le terme stérique E_{STER} , regroupe l'énergie électrostatique et celle de Pauli ($E^0 = E_{PAULI} + E_{ELEC}$), représente quant à lui le caractère ionique des interactions dans lequel le terme de Pauli ($E_{PAULI} > 0$) est destabilisant. Le terme E_{ORB} covalent ($E_{ORB} < 0$), plus important compense la répulsion exprimée par le terme de Pauli.

Tableau 11 : Décomposition de l'énergie de liaisons

Composé	E_{TBE}	E_{PAULI}	E_{ELEC}	E_{STER}	E_{ORB}
$Cp_2U(Nph)_2$	-292.475	1173.825	-247.813	926.012	-1218.488
$Cp_2U(Oph)_2$	-289.080	1154.497	-243.513	910.966	-1200.865
$Cp_2U(Sph)_2$	-282.609	1134.164	-242.346	891.818	-1174.428

Pour l'ensemble de nos composés, l'énergie de liaisons s'exprime comme une somme d'énergie stérique et une énergie covalente ($E_{TBE} = E_{STER} + E_{ORB}$).

De manière générale, les valeurs de l'énergie électrostatique sont de même ordre de grandeur pour les trois composés. La liaison métal-ligand dans ces composés organoactinides est le résultat de l'énergie électrostatique attractive qui contrebalance l'effet de la répulsion de Pauli. L'effet stérique résultant est énorme et traduit une forte interaction électronique répulsive due aux distances métal-ligand courtes et la répulsion inter-ligand. Toutefois, cet effet stérique destabilisant, est largement compensé par une forte interaction orbitale qui traduit le caractère covalent dans les complexes d'actinides.

En définitive, dans cette compétition entre les deux effets, ionique E_{STER} et covalent E_{ORB} , les orbitales 5f qui font partie de la couche de valence, jouent sans aucun doute un rôle significatif, dans le caractère covalent de ces complexes. Leurs analogues lanthanides dont la couche 4f est considérée appartenant au coeur, forment des complexes organométalliques à caractère plutôt ionique.

5. Conclusions

L'analyse de la structure électronique et moléculaire des complexes mono-imide de formule $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2\text{U}=\text{NR}'$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$; $\text{R}' = \text{Ar}$ ou alkyle), montre que le ligand imide $[\text{=N-Ar}]^2$ interagit avec le métal central non seulement en mode σ mais, grâce à la participation des doublets libres de l'azote imide, il peut établir une liaison π avec les orbitales 5f. Ceci, est particulièrement vrai dans le complexe d'uranium où une plus forte rétro-donation $\text{U}(5f^2) \rightarrow \text{N-C}(\pi^*)$ est calculée. Cela confère au complexe une stabilité plus grande et des liaisons métal-ligand multiple $\text{U}=\text{N-Ar}$ à fort caractère π . Ces résultats corroborent les observations faites quant à la faible réactivité de ces composés, par rapport à leurs homologues des métaux de transition du groupe 4 et 6.

Par contre, les complexes d'uranium mono-imides démontrent des propriétés redox liées à la capacité de l'ion métallique, de passer dans le complexe, d'un état tétravalent à pentavalent et même à l'état hexavalent. C'est ainsi que des complexes métallocènes $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{U}^{+2}$ d'uranium VI de formule générale $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{U}^{\text{VI}}(\text{=NAr})(\text{=E})$ qui n'ont pas d'analogue avec des métaux de transition, ont pu être isolés.

Dans la série du composé d'uranium VI bis(imide) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{U}(\text{Nph})_2$, nous avons étudié pourquoi la structure de celui ci est sans analogue dans la chimie de coordination des métaux de transition. Sa géométrie moléculaire se caractérise en effet par la position coplanaire des deux groupements équatoriaux phenylimide (=Nph) avec un angle de liaison U-N-C_{ph} de l'ordre de 178° . Or, dans le cas de son homologue du Molybdène $(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2\text{Mo}(\text{Nph})_2$, les deux angles $\text{Mo-N-C}_{\text{ph}}$ valent 139° et 169° .

Dans le $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{U}(\text{Nph})_2$ de symétrie moléculaire C_{2v} , une des orbitales 5f de l'uranium présente une symétrie de type a_2 , ce qui lui permet d'interagir avec les doublets libres des deux atomes d'azote imide de même symétrie. Cette interaction, qui n'existe pas avec les métaux de transition, est en partie responsable de la géométrie particulière du composé d'uranium VI étudié. Elle contribue à renforcer les liaisons actinide-imide U-N , leur longueur est de 1.952 \AA , ce qui représente l'une des distances métal-ligand les plus courtes observées dans les complexes organo-imides.

L'analyse orbitale des OM frontières pour les deux complexes iso-électroniques $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Th}(\text{Nph})_2]^{-2}$ et $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{U}(\text{Nph})_2$, nous a permis de mieux évaluer le rôle des orbitales 6d et 5f dans le cas de ligands fortement donneurs σ et π . L'effet de la rétro-donation métal-ligand quant à lui, se manifeste dans la population de recouvrement plus faible de la liaison N-C dans le complexe d'uranium, puisque celle-ci subit un allongement dû au peuplement de l'OM $\pi^* 2p_\pi(\text{N})-2p_\pi(\text{C})$ anti-liante.

Nous avons aussi étudié des complexes apparentés présentant une liaison uranium-soufre $\text{Cp}_2\text{U}(\text{Sph})_2$ et uranium-oxygène $\text{Cp}_2\text{U}(\text{Oph})_2$ par analogie à notre composé uranium-azote $\text{Cp}_2\text{U}(\text{Nph})_2$. Les charges de l'ion uranium dans ces trois composés, reste faible et s'explique par la forte donation des trois ligand imide, phénolate et sulfate. Une plus forte donation est toutefois notée pour l'atome du soufre, puisque la charge d'uranium est la plus faible, donc la liaison U-S est la mieux stabilisée et la plus covalente. Les populations de recouvrement pour les liaisons U-N, U-O et U-S vont dans le même sens. Le peuplement des orbitales par effet de donation ligand \rightarrow métal, indiquent que la contribution 6d et 5f est également la plus prononcée dans le complexe du ligand sulfate.

1. Etude des complexes d'actinides à ligands sulfilimine ($-\text{NSR}_2^-$) et phosphine-imide ($-\text{NPR}_3^-$)

La chimie des complexes des métaux de transition associés au ligand sulfilimine $[\text{NSR}_2]^-$ est bien développée [19-22]. Par contre, très peu de composés d'éléments f à liaisons métal-sulfilimine et notamment ceux des actinides 5f sont connus [25-27]. Ce ligand sulfilimine est électroniquement similaire aux ligands $[\text{CHPR}_3]^-$ et $[\text{NPph}_3]^-$ dont la chimie d'actinides est bien connue [23,24].

Les structures de Lewis des deux ligands sulfilimine NSR_2^- et phosphine imide NPR_3^- représentées sur la figure 14, montrent que l'atome d'azote, selon la forme de résonance possibles A ou B, est porteur de trois doublets d'électrons susceptibles de participer à la coordination métal-ligand.

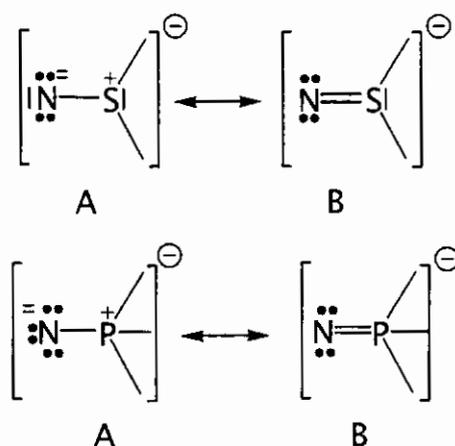


Figure 14 : structures de Lewis des groupements sulfilimine NSR_2^- et phosphine imide NPR_3^-

Les atomes de soufre et de phosphore quant à eux, apparaissent comme chargés positivement. Dans ces conditions, l'azote serait à caractère nucléophile prédominant et peut donc stabiliser un système métallique déficitaire d^{0f^0} par donation de ses doublets.

1.1. Cas des complexes anion d'uranium VI $[\text{UOCl}_4\text{NSph}_2]^-$ et $[\text{UOCl}_4\text{NPph}_3]^-$

1.1.a Description des géométries expérimentales :

Le premier composé hexavalent sulfilimide caractérisé fut celui du complexe anion d'uranium VI $[\text{UOCl}_4\text{NSph}_2]^-$ synthétisé par R. G. Denning et coll. [25] ; il constitue une nouvelle classe d'analogues au groupement uranyle. Sa structure cristalline est représentée sur la figure 15 suivante :

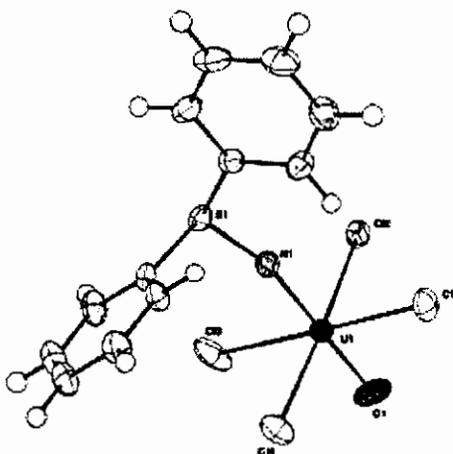


Figure 15 : structure cristalline de $[\text{UOCl}_4\text{NSph}_2]^-$ [20]

Son homologue imide-phosphine de forme anionique également $[\text{UOCl}_4\text{NPph}_3]^-$ est connu et sa structure cristalline est établie comme représenté sur la figure 16.

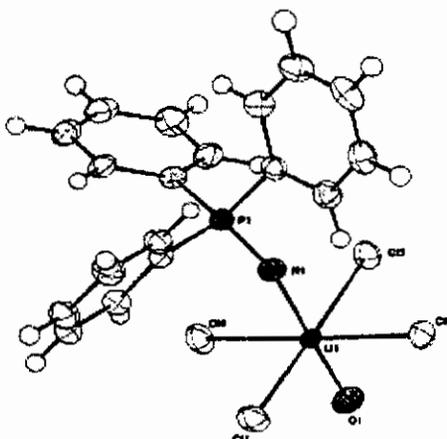


Figure 16 : structure cristalline $[\text{UOCl}_4\text{NPph}_3]^-$ [25]

Ces deux complexes sont iso-structuraux et comportent l'ion uranium dans un état d'oxydation VI ; la géométrie est de type pseudo-octaédrique, avec les atomes du chlore

disposés dans le plan équatorial et le groupement O=U=N en position trans ou axiale similaire à l'entité uranyle O=U=O⁺².

Ces deux molécules se caractérisent par une distance métal-azote particulièrement courte ainsi qu'un angle de valence U-N-X (X = S ou P) inhabituel.

En effet, dans le cas du complexe anion sulfilimide [UOCl₄NSph₂]⁻, la longueur de la liaison U-N = 1.92 Å est en accord avec celle des liaisons imides U=N-R multiples valant entre 1.85 et 2.0 Å existant dans des composés d'uranium hexavalent tel que Cp*₂U(Nph)₂ : 1.952 Å [31] et oxo-imide Cp*₂U(=N-Ar)(=O) : 1.988 Å [32]. Les valeurs des angles de valence O-U-N et U-N-S dans [UOCl₄NSph₂]⁻ sont de 178.9° et 157.5° respectivement.

Dans le cas du complexe anion phosphine imide [UOCl₄NPph₃]⁻ qui présente les mêmes caractéristiques structurales, la distance imide U-N est de 1.912 Å. Les valeurs des angles de valence O-U-N et U-N-P quant à elles, sont de 178.7° et 166.3°. Ceci, démontre l'affinité de l'ion uranium VI envers des ligands donneurs π pour des géométries X-U-X quasi-linéaires similaires à celles bien connues des complexes de l'uranyle UO₂⁺².

1.1.b. La géométrie optimisée :

Une analyse de leur structure électronique devrait permettre de comprendre l'origine des similitudes structurales existant entre les complexes sulfilimides d'uranium VI et leurs analogues d'uranyle. Nous étudierons les modes des liaisons métal-ligands en particulier celles impliquant l'ion actinide et le ligand sulfilimine, ainsi que le rôle des orbitales d'actinides 6d et 5f dans son état hypervalent. Une comparaison sera faite avec l'autre complexe analogue phosphine imide [UOCl₄NPph₃]⁻ modélisé dans la structure [UOCl₄NPH₃]⁻, où l'on a remplacé pour des raisons de temps de calcul les groupements phényle de la phosphine par des hydrogènes.

La géométrie moléculaire optimisée est représentée sur la figure 17 suivante :

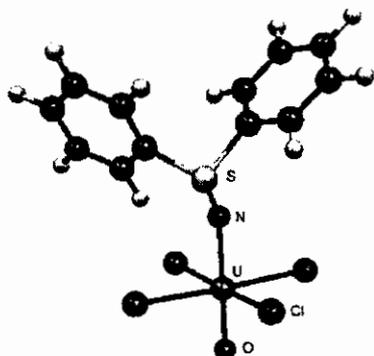


Figure 17 : Structure moléculaire optimisée du complexe anion sulfilimide $[UOCl_4NSph_2]^-$

Celle du modèle $[UOCl_4NPH_3]^-$ du composé phosphine imide, a été également optimisée et sa structure moléculaire est représentée sur la figure 18.

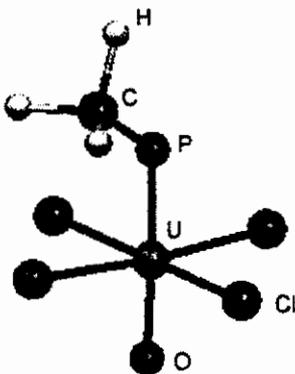


Figure 18 : Structure moléculaire optimisée du complexe anion phosphine imide $[UOCl_4NPH_3]^-$

Les grandeurs géométriques calculées sont comparées aux données expérimentales dans le tableau 12 suivant :

De manière générale, les géométries calculées sont en accord avec les structures expérimentales. Dans le cas des liaisons U-O et U-Cl, les distances calculées sont légèrement supérieures aux valeurs expérimentales avec un écart de 1 à 6 %. Par contre, la distance U-N calculée pour les deux structures sulfilimide et phosphine-imide, présente un écart plus important de l'ordre de 14 % en moyenne. Les valeurs importantes du gap HOMO-LUMO témoignent de la stabilité des complexes étudiés.

Tableau 12 : grandeurs géométriques calculées et valeurs expérimentales

Distances (Å)	χ	$[UOCl_4NSph_2]^{\chi}$	$[UOCl_4NPH_3]^{\chi}$
U-O	-	1.813 (1.786)	[0.027] 1.812 (1.777)
	0	1.812	[0.035]
U-N	-	2.059 (1.920)	[0.139] 2.059 (1.912)
	0	2.167	[0.147]
U-Cl _{av}	-	2.627(2.621)	[0.06] 2.641 (2.631)
	0	2.575	[0.01]
N-S	-	1.584 (1.607)	[-0.02]
	0	1.563	
N-P			1.583 (1.609) [-0.026]
Angle de liaisons (°)			
U-N-P	-		128.1 (166.3)
U-N-S	-	143.9 (157.5)	
	0	152.6	
N-U-Cl _{av}	-	88.0 (89.3)	89.0 (89.6)
	0	87.5	
O-U-N	-	178.7 (178.9)	177.7 (178.7)
	0	179.9	
Gap homo-lumo (eV)	0	1.947	2.105
	-	1.867	

[] = écart : calcul – exp. () valeur expérimentale correspondante.

D'un autre côté, les valeurs des distances U-N et les angles de valence U-N-X (X = S et P) sont du même ordre de grandeurs que ceux déterminés pour les complexes imides d'uranium hexavalent. La liaison métal-ligand conserve son caractère multiple dû à une forte interaction de type π entre l'ion uranium et l'atome azote qui engagerait tous ses doublets pour stabiliser le métal dans son état d'oxydation élevée. La valeur de l'angle O-U-X quasi-linéaire quant à elle, est tout à fait significative. Cette caractéristique a été déjà observée dans les liaisons métal oxygène pour des complexes homologues d'uranyle UO_2^{+2} . A ce sujet, rappelons que de nombreuses études théoriques ont été consacrées à la compréhension de la préférence de la géométrie linéaire de ce groupement qui semble être intimement liée à la présence des OA 5f. Dans ce contexte, une étude a été menée récemment par N. Kaltsoyannis sur des complexes renfermant le groupement imide $-N=U=N-$ et celui de l'uranyle [42]. Les conclusions de ses travaux ont permis de comprendre les préférences structurales des deux entités. L'ordre de la liaison uranium – azote qui détermine sa géométrie de coordination,

qu'elle soit linéaire ou coudée, dépend du ligand porteur et les effets stériques autour du métal actinide central.

Dans le cas de la chimie des métaux de transition, le mode de liaisons métal – azote est de type σ pour un groupement amide $M-NR_2$ et π lorsque ce dernier est un ligand imide $M=NR$. L'ordre de la liaison $M-N$ varie entre 1, 2 ou 3. Cette question a été largement discutée dans la littérature notamment dans les travaux de T. R. Cundari [22] sur la géométrie moléculaire de complexes organométalliques à liaisons fonctionnelles en l'occurrence celles de type imide $M=N-R$.

Dans le cas de nos composés, l'analyse des paramètres structuraux dans le tableau *, indique que le mode de coordination uranium-azote est de type π .

Les distances uranium – azote $U-N$ restent relativement courtes comparées à celles relevées sur des complexes d'uranium VI. Par contre, les valeurs de l'angle de coordination $U-N-X$ de 143.9° (exp. 157.5) pour $U-N-S$ et 128.2° (exp. 166.3°) pour $U-N-P$ sont plutôt inhabituelles.

Nous nous sommes intéressés à la question en vue de rationaliser ces caractéristiques structurales et comprendre les modes des liaisons métal-ligand dans le composé sulfilimide $[UOCl_4NSph_2]^-$ et dans celui du modèle $[UOCl_4NPH_3]^-$ utilisé pour décrire la phosphine imide $[UOCl_4NPph_3]^-$.

1.1.c. Structure électronique de $[UOCl_4NSph_2]^-$ et $[UOCl_4NPH_3]^-$

L'étude des liaisons dans ces deux complexes $[UOCl_4NSph_2]^-$ et $[UOCl_4NPH_3]^-$ passe par l'analyse de leur structure électronique et moléculaire. La réactivité de ce type de système est très sensible aux charges résiduelles soit sur le métal central où sur le ligand greffé. Les résultats de l'analyse de population effectuée, sont reportés dans le tableau 13 suivant :

Tableau 13 : Analyse de Mulliken, charges nettes atomiques, populations 6d et 5f du métal, et populations de recouvrement atome-atome. Les charges atomiques formelles sont indiquées sur les atomes.

Composé	U^{6+}	O^{2-}	N^{-1}	S^{-}	P^{-}	6d	5f	U-O	U-N	N-X	U-Cl
$Cl_4OUNSPH_2^-$	+1.47	-0.57	-0.66	+0.53		1.75	2.75	0.156	0.063	0.334	0.160
$Cl_4OUNPH_3^-$	+1.45	-0.56	-0.69	-	+1.16	1.76	2.75	0.157	0.106	0.534	0.165

Les valeurs des charges atomiques calculées très faibles pour l'ion uranium formellement +6, sont tout à fait significatives. Elles traduisent un transfert de charge ligand → métal important et une forte stabilisation de son état d'oxydation élevé. Ce transfert de charge qui procure à la structure une certaine stabilité en solution, a été souligné par R. G. Denning et coll. [25] en évoquant la facilité de sa synthèse par rapport à d'autres complexes.

Les populations de recouvrement relatives aux différentes liaisons corroborent le caractère covalent des interactions uranium-ligand. Cependant, elles indiquent que les liaisons U-N et N-P sont plus fortes dans le cas du complexe phosphine imide $[UOCl_4NPH_3]^-$. La valeur 0.106 calculée pour la liaison U-N est de l'ordre du double de celle 0.063 relevée pour son homologue sulfilimide $[UOCl_4NSph_2]^-$. Par contre, les valeurs de population des liaisons U-O et U-Cl dans ces deux composés sont du même ordre de grandeur. Les charges atomiques de U, O et N diffèrent très peu entre les deux structures, à l'exception du phosphore plus électropositif qui porte une charge plus élevée par rapport au soufre.

La question portant sur la nature et l'ordre de la liaison U-N dans les composés imides a suscité très peu d'études théoriques et semble ne pas avoir été suffisamment approfondie. Comme l'atome d'azote imide est porteur de trois doublets électroniques, ces derniers sont susceptibles de participer aux liaisons actinide-ligand, particulièrement lorsque le système métallique est déficitaire en électrons, autrement dit de configuration d^0f^0 , comme pour l'uranium VI.

Tableau 14 : Composition des OM frontières

OM°	$[UOCl_4NSph_2]^-$				$[UOCl_4NPH_3]^-$			
	6d (%)	5f (%)	N (%)	O (%)	6d (%)	5f (%)	N (%)	O (%)
lumo +3	-	75.58	-	-	-	80.06	-	-
lumo +2	-	79.50	-	-	-	80.35	-	-
lumo +1	-	88.67	-	-	-	82.15	-	-
lumo	-	98.15	-	-	-	99.20	-	-
homo	-	4.86	29.50	1.60	-	7.26	14.37	8.20
homo -1	-	-	-	-	-	-	14.86	4.62
homo -2	-	-	15.60	5.40	-	-	-	-
homo -3	-	-	-	10.20	-	-	-	-

Dans cette optique, nous avons analysé les orbitales moléculaires frontières et nous reporté les résultats dans le tableau 14 comportant la composition des OM et la contribution

de chaque fragment, celle des OA 6d et 5f d'uranium et celle de type $2p_\pi$ des atomes d'oxygène et d'azote.

Dans les deux composés, nous pouvons constater que la HOMO est essentiellement localisée sur l'atome d'azote, le ligand serait donc un donneur σ uniquement. Les niveaux les plus bas vacants ainsi que la LUMO, sont quant à eux de caractère métallique 5f. L'ion uranium se retrouve par conséquent dans son état hexavalent VI tel que décrit expérimentalement dans la littérature.

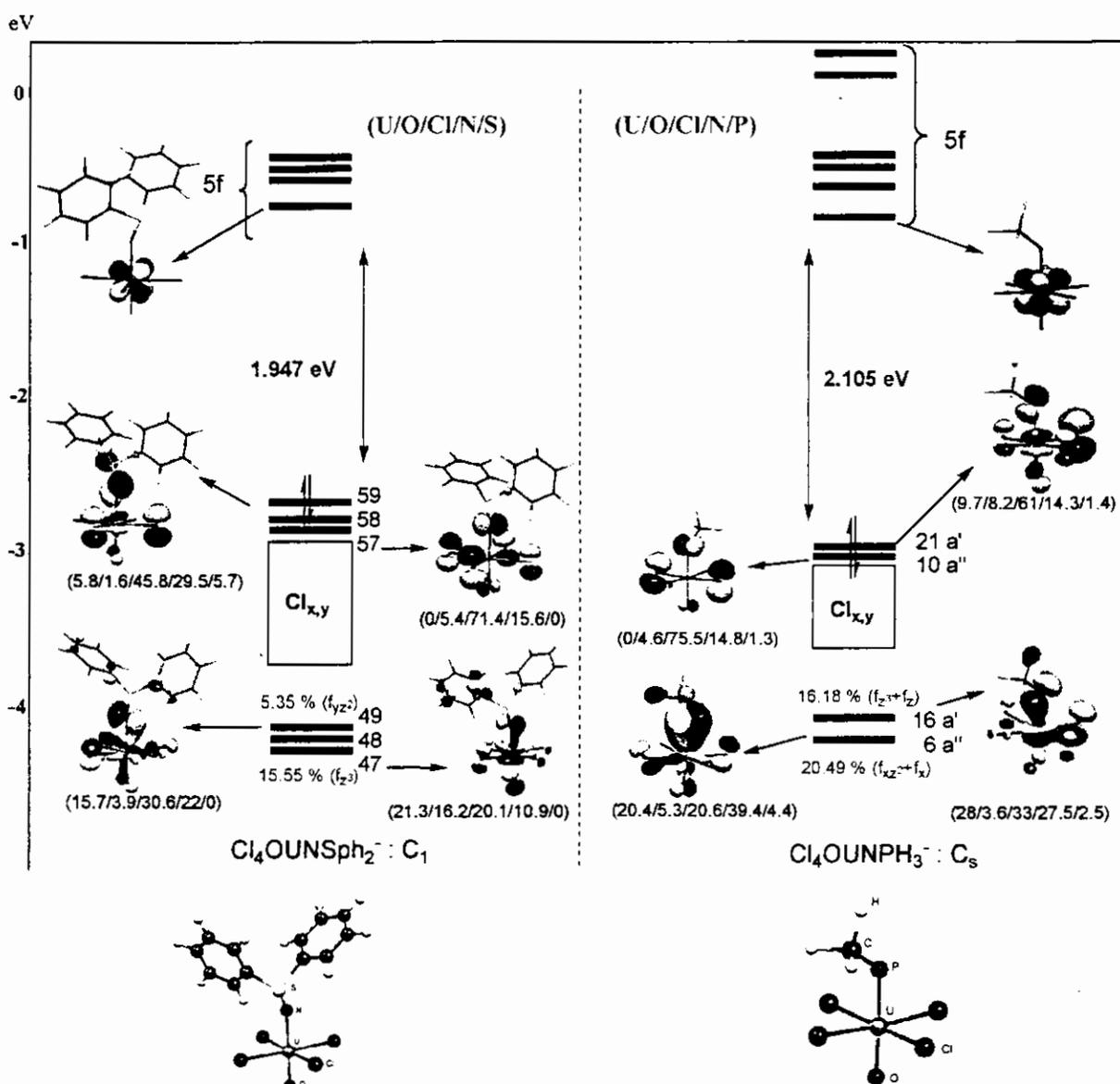


Figure 19 : diagramme des OM des complexes [UOCl₄NSph₂] et [UOCl₄NPH₃].

Afin d'approfondir la question, nous avons construit le diagramme d'interaction des OM pour les deux complexes, en symétrie C_1 pour le composé sulfilimide $[\text{UOCl}_4\text{NSph}_2]^-$ et en symétrie C_s pour son homologue phosphine-imide $[\text{UOCl}_4\text{NPH}_3]^-$. Les OM frontières les plus significatives ainsi que la HOMO et la LUMO avec leurs composition en $\%(U/O/Cl/N/N,P)$ sont représentées sur la figure 19 suivante.

Pour les deux espèces moléculaires, le ligand imide semble interagir selon le mode σ et π d'après la forme des OM 16a'' et 6a' dans le cas du complexe phosphine-imide $[\text{UOCl}_4\text{NPH}_3]^-$ et les OM #47 et #49 dans celui du sulfilimide $[\text{UOCl}_4\text{NSph}_2]^-$. La contribution des orbitales 5f de l'ion uranium VI est faible au niveau de ces OM frontières, mais reste significative dans la stabilisation des doublets $2p_\pi$ d'azote. Cependant, la paire libre n'entre pas en interaction et reste essentiellement non-liante. Le ligand imide, qu'il soit de forme sulfilimine NSph_2^- ou phosphine-imine NPH_3^- , peut être considéré comme donneur à quatre électrons.

Ce résultat nous permet de rationaliser la structure électronique du ligand phosphine-imine et celui du sulfilimine dans le cas des complexes étudiés. Plusieurs structures de Lewis peuvent être envisagées (figure 20) :

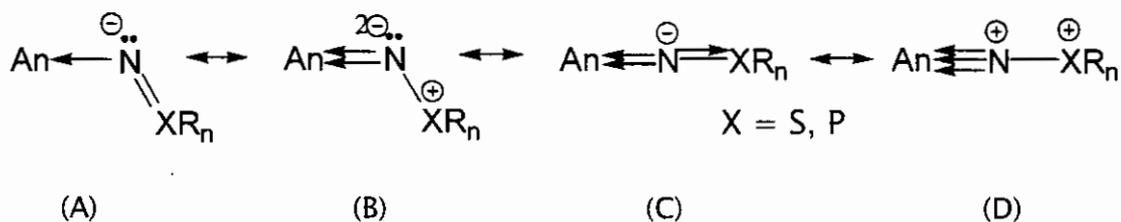


Figure 20 : formules de résonance du ligand sulfilimine

Suite à l'analyse des géométries moléculaires et de la structure électronique, il apparaît que la contribution de la forme de résonance notée B des ligands phosphine-imide NPH_3^- et sulfilimine NSph_2^- , donneurs à quatre électrons liants, est la plus importante dans les liaisons métal-ligand des complexes étudiés.

1.2. Comparaison avec le complexe hypothétique analogue de tungstène $\text{WOCl}_4\text{NPH}_3^-$

Afin d'établir une comparaison de ces complexes d'uranium avec d'éventuels analogues de métaux de transition, notre choix s'est porté sur les complexes du tungstène hexavalent. Ce dernier dont la configuration fondamentale est $[\text{Xe}]4f^{14}5d^46s^2$, présente le même nombre d'électrons de valence que l'uranium de configuration $[\text{Rn}]5f^36d7s^2$. Il est également établi que la chimie du tungstène VI est relativement riche en complexes organométalliques. Ceux des ligands sulfilimine ou phosphine-imide nous permettront d'établir des éléments de comparaison entre les deux familles. Nous citerons à titre d'exemple, l'un des composés phosphine-imide $\text{Cl}_4\text{WN}=\text{PCl}_3$ synthétisé et caractérisé par Charles H. Honeyman et coll. [20]. La géométrie de ce complexe dans le cristal, présente un angle de coordination W-N-P égale à 156.2° .

1.2.a. Géométrie de l'état fondamental :

Le modèle du complexe hypothétique du tungstène WOCl_4PH_3 , a été introduit par analogie au complexe d'uranium $\text{UOCl}_4\text{Pph}_3^-$. Sa structure moléculaire, prise sous une forme anionique $\text{WOCl}_4\text{NPH}_3^-$, a été optimisée dans les mêmes conditions calculatoires ; la géométrie obtenue est représentée sur la figure 21 suivante :

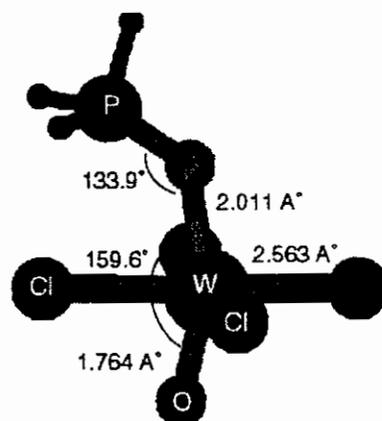


Figure 21 : géométrie optimisée du complexe du tungstène VI : $\text{WOCl}_4\text{NPH}_3^-$

Celle-ci, présente les caractéristiques structurales que son homologue d'uranium, à savoir une géométrie octaédrique déformée. En outre, on note un angle de coordination O-W-N coudée dont la valeur calculée est 159.6° .

Dans le cas des complexes d'uranium, une telle valeur de l'angle de coordination O-U-N est rare. En effet, il est connu que le groupement imide-oxo dans les complexes de coordination, se caractérise par une géométrie plutôt linéaire O=U=N similaire à son analogue d'uranyle O=U=O⁺².

Cette différence fondamentale entre les métaux de transition du bloc d et ceux des actinides du bloc 5f, devrait être liée à des facteurs électroniques. En effet, dans les complexes d'uranyle la forme O=U=O linéaire dominante, est gouvernée par une interaction covalente 5f_π(U)-6p_π(O) forte de type π [45]. De la même manière, celle des groupements imide-oxo O=U=N est également linéaire, particulièrement lorsque l'ion U^{VI} est en présence de ligands donateurs π.

1.2.b. Diagramme des OM :

Le diagramme des OM relatif au complexe anionique WOCl₄NPH₃⁻, établi sur la base de la géométrie optimisée en symétrie C_s, est représenté sur la figure 22. Outre la HOMO et la LUMO, figurent sur ce diagramme les principales OM traduisant la coordination du groupement phosphine-imide avec le métal du tungstène W(+6). Comme pour son homologue d'uranium UOCl₄NPH₃⁻, la structure électronique du complexe anionique WOCl₄NPH₃⁻, présente un gap HOMO-LUMO de 1.65 eV important, ce qui indique une stabilité relative similaire. La nature de la HOMO 21a', avec un fort pourcentage d'azote, montre que la paire libre 2p_π de celui-ci n'entre pas en interaction avec le métal et reste essentiellement non-liante. De plus, le poids du métal dans la HOMO est nul, alors que dans le cas de UOCl₄NPH₃⁻ (figure 19), la contribution de l'uranium à cette OM, provenant essentiellement d'OA 5f, est d'environ 10%.

La coordination O=W-N quant à elle, est traduite par les trois OM à caractère liant 14a', 4a'' et 11a'. En effet, ces OM sont délocalisées essentiellement sur les trois centres coordonnés O, W et N. La forme de ces OM, montre que le ligand phosphine-imide NPH₃⁻ semble interagir avec le métal central selon un mode σ essentiellement. En effet, la faible contribution des OA d'azote aux OM 14a' et 4a'', indique que le groupement NPH₃⁻ interagit faiblement, et selon un mode π traduit par l'OM 4a'' notamment. Le caractère σ de la liaison W-N est quant à lui clairement traduit par l'OM 11a'.

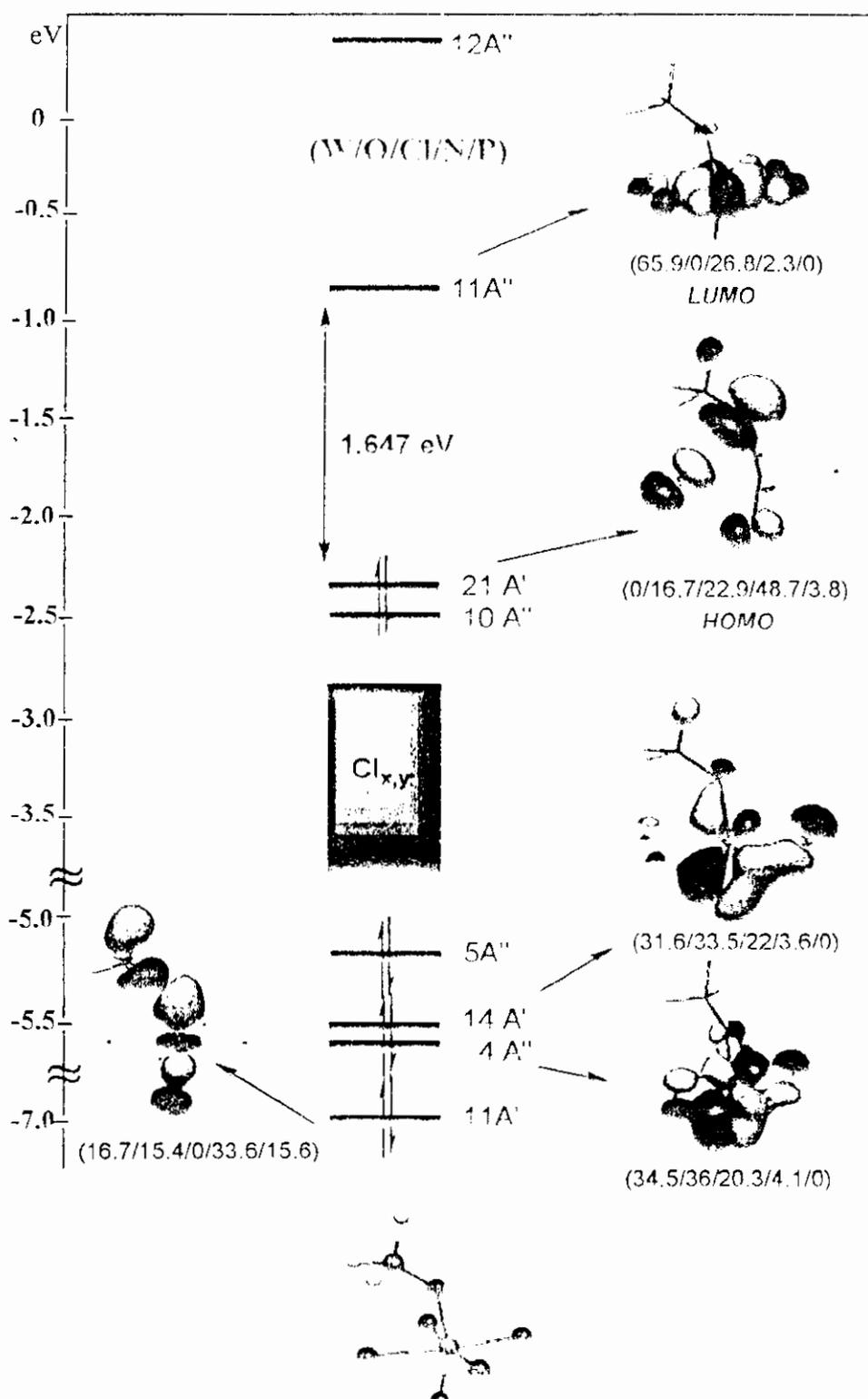


Figure 22 : Diagramme des OM du complexe anion du tungstène VI : $\text{WOCl}_4\text{NPH}_3^-$

Dans le cas du complexe d'uranium $\text{UOCl}_4\text{NPH}_3^-$ (figure 19), l'angle de coordination $\text{O}=\text{U}=\text{N}$ quasi-linéaire est de l'ordre de 178° et les caractéristiques électroniques des OM liantes traduisant la coordination $\text{O}=\text{U}=\text{N}$, indiquent que cette interaction π en question, est plus prononcée. Cela est dû à la contribution des orbitales $5f$ de l'ion uranium VI, et un poids

de l'azote beaucoup plus important que celui calculé dans l'analogue hypothétique du tungstène.

L'origine de cette différence, par rapport au complexe du tungstène VI, est donc due à la présence des orbitales 5f dans les complexes d'uranium.

2. Les Complexes d'actinides bis(sulfilimide) $\text{Cp}_2\text{An}(-\text{NSph}_2)_2$ et bis(kétimide) $\text{Cp}_2\text{An}(-\text{N}=\text{Cph}_2)_2$.

Nous avons entamé une étude sur une nouvelle famille de complexes d'actinides associés au ligand sulfilimide $[-\text{NSph}_2]^-$ et kétimide $[-\text{N}=\text{Cph}_2]^-$ analogues à l'ion uranyle $[\text{O}=\text{U}=\text{O}]^{+2}$ et récemment synthétisés et caractérisés respectivement par John W. Gilje et al. [26,27] et Jaqueline L. Kiplinger et al. [4,28]. Leurs structures moléculaires est de type pseudo-tétrahédrale similaire aux structure métallocène Cp_2AnX_2 et illustrée sur la figure 23.

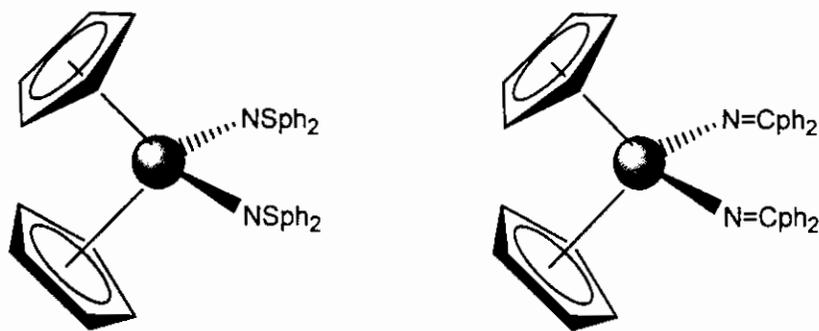


Figure 23

Le premier complexe bis(sulfilimide) fut celui d'uranium IV ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₂U(-NSph₂)₂ [27] suivi par celui du premier complexe analogue bis(kétimide) ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₂An(-N=Cph₂)₂ d'uranium [28a] et du thorium [28c,d]. Les premiers résultats de calcul de structure électronique et moléculaire, montrent que ces deux espèces moléculaires possèdent des caractéristiques structurales similaires ; à savoir une liaisons U-N relativement courte.

Dans le cas du complexe bis(sulfilimide), nos calculs DFT donnent une distance moyenne U-N égale à **2.175 Å** et celle donnée par la structure RX est de l'ordre de **2.143(3) Å**. L'angle de coordination U-N-S quant à lui est égale à **156.2°** selon le calcul d'optimisation de géométrie et celui de la structure expérimentale est de **152.2(2)°**.

Dans le cas du complexe bis(kétimide), la distance expérimentale U-N est de l'ordre de **2.182(2) Å** et la valeur moyenne de l'angle de coordination U-N-C est égale à **174.9(6)°**.

Ces caractéristiques géométriques semblent indiquer un caractère π de la liaisons métal-ligand plus fort dans le complexe kétimide que dans le cas de son homologue sulfilimide. L'étude de la structure électronique et moléculaire de ces complexes isomorphes, l'analyse de la nature des liaisons U-sulfilimide et U-kétimide, le mode de coordination métal-ligand ainsi que le rôle des orbitales 6d et 5f est actuellement en cours. L'état d'oxydation du métal central et les propriétés redox de celui ci seront également discutés. Nous tenterons aussi de comprendre les préférences structurales de ces composés analogues à ceux associé au groupement uranyle O=U=O de géométrie quasi-linéaire.

3. Conclusions

Contrairement aux complexes mono-imide des métaux de transition, leurs homologues d'actinides tétravalents sont particulièrement rares et difficiles à isoler. Leur structure moléculaire de formule $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2\text{U}=\text{NR}'$ (R = H, Me ; R' = Ar ou alkyle) est pourtant similaire à celle des composés du Mo et V : $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{Mo}(\text{=N}^t\text{Bu})$ et $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{V}(\text{=N-Ar})$.

L'analyse de la structure électronique et moléculaire des complexes étudiés, montre que le ligand imide $[\text{=N-Ar}]^2$ 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 où une plus forte rétro-donation est calculée. Cela confère au complexe une stabilité plus grande et des liaisons métal-ligand multiple U=N-Ar à fort caractère π . Ces résultats sont en accord avec les observations faites quant à la faible réactivité des composés mono-imide dans l'activation de liaison C-H d'hydrocarbures, par rapport à leurs homologues des métaux de transition du groupe 4 et 6. Par contre, les complexes d'uranium mono-imides démontrent plutôt une activité dans des réactions redox liées à la capacité de l'ion métallique, de passer dans le complexe, d'un état tétravalent à pentavalent et même à l'état hexavalent. Les deux électrons localisés sur les orbitales 5f de l'uranium IV permettent un tel processus. C'est ainsi que des complexes métallocènes $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{U}^{+2}$ d'uranium VI de formule générale $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{U}^{\text{VI}}(\text{=NAr})(\text{=E})$ qui n'ont pas d'analogue avec des métaux de transition, ont pu être isolés.

Dans la série des composés bis(imide) nous avons étudié pourquoi la structure de $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{U}(\text{Nph})_2$ est sans analogue dans la chimie de coordination des métaux de transition. Sa géométrie moléculaire se caractérise en effet par la position coplanaire des deux groupements équatoriaux phenylimide ($=\text{Nph}$) avec un angle de liaison U-N-C_{ph} de l'ordre de 178° (dans $(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2\text{Mo}(\text{Nph})_2$ les deux angles $\text{Mo-N-C}_{\text{ph}}$ valent 139° et 169°). Dans le groupe C_{2v} de la molécule, une des orbitales 5f de l'uranium présente une symétrie de type A_2 , ce qui lui permet d'interagir avec les doublets libres des deux atomes d'azote imide de même symétrie. Cette interaction, qui n'existe pas avec les métaux de transition, est en partie responsable de la géométrie particulière de $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{U}(\text{Nph})_2$. Elle contribue à renforcer les liaisons actinide-imide U-N , leur longueur est de 1.952 \AA , ce qui représente l'une des distances métal-ligand les plus courtes observées dans les complexes organo-imides.

L'analyse orbitalaire des OM frontières pour les deux complexes iso-électroniques $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Th}(\text{Nph})_2]^{2-}$ et $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{U}(\text{Nph})_2$, nous a permis de mieux évaluer le rôle des orbitales 6d et 5f dans le cas de ligands fortement donneurs σ et π . L'effet de la rétro-donation métal-ligand quant à lui, se manifeste dans la population de recouvrement plus faible de la liaison N-C dans le complexe d'uranium, puisque celle-ci subit un allongement dû au peuplement de l'OM $\pi^* 2p_\pi(\text{N})-2p_\pi(\text{C})$ anti-liante.

Nous avons aussi étudié les complexes $\text{Cp}_2\text{U}(\text{Oph})_2$ et $\text{Cp}_2\text{U}(\text{Sph})_2$ apparentés à $\text{Cp}_2\text{U}(\text{Nph})_2$. Les charges de l'ion uranium dans ces trois composés sont bien corrélées avec la donation des trois atomes d'azote imide, de l'oxygène et du soufre. Une plus forte donation est toutefois notée pour ce dernier, puisque la charge d'uranium est la plus faible, donc la mieux stabilisée. Les populations de recouvrement pour les liaisons U-N , U-O et U-S vont dans le même sens d'une plus forte covalence pour la liaison uranium-soufre. Le peuplement des orbitales par effet de donation ligand \rightarrow métal, indiquent que la contribution 6d et 5f est également la plus prononcée dans le complexe du ligand sulfate.

Dans la dernière partie de ce chapitre nous nous sommes intéressés aux complexes $[\text{UOCl}_4\text{NSph}_2]^-$ et $[\text{UOCl}_4\text{NPH}_3]^-$ que nous avons comparés au complexe isoélectronique du tungstène WOCl_4PH_3 . Dans les complexes d'uranium le groupement imide-oxo O=U=N (ou le groupement P=U=N) adopte une géométrie linéaire analogue à celle observée dans les complexes d'uranyle (géométrie O=U=O linéaire) contrairement au complexe de tungstène

pour lequel cette géométrie est coudée. Nous avons montré que l'origine de cette différence est due à la présence des orbitales 5f dans les complexes d'uranium.

REFERENCES

1. H. Nakai, X. Hu, Lev N. Zakharov, Arnold L. Rheingold, K. Meyer, *Inorg. Chem.*, (2004) **43**(3), 855-857.
2. Bryan D. Stubbert, Charlotte L. Stern, Tobin J. Marks, *Organometallics*, (2003) **22**, 4836-4838.
3. I. Castro-Rodriguez, K. Olsen, P. Gantzel, K. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, (2003) **125**, 4565-4571.
4. Jaqueline L. Kiplinger, Kevin D. John, David E. Morris, Brian L. Scott, Carol J. Burns, *Organometallics*, (2002) **21**, 4306-4308.
5. M. Mazzanti, R. Wietzke, J. Pécaut, J.-M. Latour, P. Maldivi, M. Remy, *Inorg. Chem.*, (2002) **41**(9), 2389-2399.
6. William J. Evans, *J. Organomet. Chem.*, (2002) **652**, 61-68.
7. E. Barnea, T. Andrea, M. Kapon, Moris S. Eisen, *J. Am. Chem. Soc.* (2004) **126**, 5066-5067.
8. L. Maria, M. Paula Campello, A. Domingos, I. Santos, R. Andersen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1999) 2015-2020.
9. I. Santos, N. Marques, *New Journal of Chemistry*, (1995) **19**, 551-571.
10. J.-C. Berthet, C. Boisson, M. Lance, J. Vigner, M. Nierlich, M. Ephritikhine, *Jour. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1995) **18**, 3027-3033.

11. Larry R. Avens, Simon G. Bott, David L. Clark, Alfred P. Sattelberger, John G. Watkin, Bill D. Zwick, *Inorg. Chem.*, (1994) **33**, 2248-2256.
12. P. Ensen Mark, H. Bond Andrew, *J. Am. Chem. Soc.* (2002) **124**(33), 9870-9877.
13. (a) J. G. Brennan, S. D. Stults, R. A. Andersen, A. Zalkin, *Inorg. Chim. Acta.* (1987) **139**(1-2), 201-202. (b) T. Mehdoui, J.-C. Berthet, P. Thuéry, M. Ephritikhine, *Dalton Trans.*, (2004) 579-590.
14. T. Straub, A. Haskel, Tal G. Neyroud, M. kapon, M. Botoshansky, Moris S. Eisen, *Organometallics*, (2001) **20**, 5017-5035.
15. Aswini K. Dash, Y. Gurevitz, Ji Q. Wang, J. Wang, M. Kapon, Morsi S. Eisen, *Journal of Alloys and Compounds*, (2002) **344**, 65-69.
16. Jide Xu, Donald W. Whisenhunt Jr, Alan C. Veeck, Linda C. Uhler, Kenneth N. Raymond, *Inorg. Chem.*, (2003) **42**, 2665-2674.
17. Anne E. V. Gorden, Jide Xu, Kenneth N. Raymond, *Chem. Rev.* (2003) **103**, 4207-4282.
18. Z. Assefa, T. Yaita, R. G. Haire, S. Tachimori, *Inorg. Chem.* (2003) **42**(23), 7375-7377.
19. (a) P. J. Walsh, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *Jour. Am. Chem. Soc.* (1988) **110**, 8729. (b) P. J. Walsh, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *Organometallics* (1993) **12**, 3705. (c) Edgar W. Harlan, R. H. Holm, *Jour. Am. Chem. Soc.* (1990) **112**, 186-193. (d) Jennifer C. Green, Malcolm L. H. Green, J. Thomas James, Peter C. Konidaris, Graham H. Maunder, P. Mountford, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1992) 1361-1365.
20. Charles H. Honeyman, Alan J. Loughn, I. Manners, *Inorg. Chem.* (1994) **33**, 2988-2993.
21. Jeffrey B. Bonanno, Peter T. Wolczanski, Emil B. Lobkovsky, *J. Am. Chem. Soc.*, (1994) **116**, 11159-11160.

22. Thomas R. Cundari, *Chem. Rev.* (2000) **100**, 807-818. A. Nakamura, M. Aotake, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* (1974) **96**, 3456-3462.
23. (a) Roger E. Cramer, Richard B. Maynard, Josephine C. Paw, John W. Gilje, *Organometallics* (1983) **2**, 1336-1340. (b) Roger E. Cramer, K. Panchanatheswaran, John W. Gilje, *J. Am. Chem. Soc.* (1984) **106**, 1853-1854.
24. Roger E. Cramer, F. Edelmann, Arthur L. Mori, S. Roth, John W. Gilje, K. Tatsumi, A. Nakamura, *Organometallics* (1988) **7**, 841-849.
25. V. Cliff Williams, M. Müller, Michael A. Leech, Robert G. Denning, Malcolm L. H. Green, *Inorg. Chem.* (2000) **39**(12), 2538-2541.
26. A. N. S. Ariyaratne Kanahara, E. Roger Cramer, B. Jameson Geoffrey, W. John Gilje, *Jour. Organometallic Chem.* (2004) **689**(11), 2029-2032.
27. A. N. S. Ariyaratne, Kanahara, E. Roger Cramer, W. John Gilje, *Organometallics* (2002) **21**(26), 5799-5802.
28. (a) Jaqueline L. Kiplinger, David E. Morris, Brian L. Scott, Carol J. Burns, *Organometallics* (2002) **21**(15), 3073-3075. (b) David E. Morris, Ryan E. Da Re, Kimberly C. Jantunen, I. Castro-Rodriguez, Jaqueline L. Kiplinger. (2004) **21**(26), 5799-5802. (c) Kimberly C. Jantunen, Carol J. Burns, I. Castro-Rodriguez, Ryan E. Da Re, Jeffery T. Golden, David E. Morris, Brian L. Scott, Felicia L. Taw, Jacqueline L. Kiplinger. *Organometallics* (2004) **23**, 4682-4692. (d) Jaqueline L. Kiplinger, David E. Morris, Brian L. Scott, Carol J. Burns, *Organometallics* (2004) **23**, 4682-4692.
29. John G. Brennan, Richard A. Andenen, *J. Am. Chem. Soc.* (1985) **107**, 514-516.
30. Carol J. Burns, Wayne H. Smith, John C. Huffman, Alfred P. Sattelberger, *J. Am. Chem. Soc.* (1990) **112**, 3237-3239.
31. David S. J. Arney, Carol J. Burns, David C. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* (1992) **114**, 10068-10069.

32. David S. J. Arney, Carol J. Burns, *J. Am. Chem. Soc.* (1993) **115**, 9840-9841.
33. David S. J. Arney, Carol J. Burns, *J. Am. Chem. Soc.* (1995) **117**(37), 9448-9460.
34. J.-C. Berthet, C. Boisson, M. Lance, J. Vigner, M. Nierlich, M. Ephritikhine, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, (1995) **18**, 3027-3033.
35. Aaron L. Odom, Polly L. Arnold, Christopher C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* (1998) **120**, 5836-5837.
36. A. Haskel, T. Straub, Moris S. Eisen, *Organometallics*, (1996) **15**, 3773-3775.
37. R. Gregory Peters, Benjamin P. Warner, Carol J. Burns, *J. Am. Chem. Soc.* (1999) **121**, 5585-5586.
38. R. Gregory Peters, Benjamin P. Warner, Brian L. Scott, Carol J. Burns, *Organometallics*, (1999) **18**, 2587-2589.
39. Benjamin P. Warner, Brian L. Scott, Carol J. Burns, *Angew. Chem. Int. Ed.*, (1998) **37** (7), 959-960.
40. G. A. Bowmaker, A. Görling, O. Häberlen, N. Rösch, G. L. Goodman, D. E. Ellis, *Inorg. Chem.*, (1992) **31**, 577-581.
41. V. Valentina, M. Pascale, A. Carlo, *J. Comput. Chem.* (2003) **24**(7), 850-858.
42. (a) N. Kaltsoyannis, *Inorg. Chem.* (2000) **39**, 6009-6017. (b) Katherine L. G. A. Bowmaker, A. Görling, O. Häberlen, N. Rösch, G. L. Goodman, D. E. Ellis, *Inorg. Chem.*, (1992) **31**, 577-581.
43. Wells, A. F. *Structural Inorganic Chemistry*; Clarendon Press, Oxford 1975.
44. P. Pyykkö, L. Laakonen, *J. Phys. Chem.* (1984) **88**, 4892.

45. Katherine L. Brown, N. Kaltsoyannis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1999) 4425-4430.
46. Barry L. Haymore, Eric A. Maatta, R. A. D. Wentworth, *J. Am. Chem. Soc.* (1979) **101**, 2063-2069.
47. T. Straub, A. Haskel, T. Gueta Neyroud, M. Kapon, M. Botoshansky, Moris S. Eisen, *Organometallics*, (2001) **20**, 5017-5035.
48. Aswini K. Dash, Y. Gurevitz, Ji Q. Wang, J. Wang, M. Kapon, Morsi S. Eisen, *Journal of Alloys and Compounds*, (2002) **344**, 65-69.

Complexes d'actinides demi-sandwich mono-cyclooctatétraényle.

1. Introduction :

Les actinocènes, complexes dicyclooctatétraényle d'actinides de type sandwich de formule $(\eta^n\text{-C}_n\text{H}_n)_2\text{An}$ ($n = 8$) ou encore AnCOT_2 et leurs dérivés, sont connus pour être particulièrement stables et peu réactifs. Plusieurs études théoriques ont été consacrées à l'analyse du mode de liaison dans ces complexes et à l'interprétation de leurs propriétés physicochimiques [1-4]. Leur faible réactivité est attribuée à un certain nombre de facteurs stériques et électroniques :

- Sur un plan électronique, le caractère covalent de ces complexes se manifeste par un transfert de charge entre le ligand COT et le métal d'actinide, ce qui se traduit par une donation des OM π occupée du COT^{-2} vers les orbitales vacantes, essentiellement $5f(f_\pi$ et $f_\delta)$ de l'ion actinide. La rétro-donation métal \rightarrow ligand quant à elle, est permise par l'interaction des orbitales $5f(f_\phi)$ partiellement remplies, et les OM π^* vacantes à caractère anti-liant du COT^{-2} . Ces interactions, permises par la symétrie D_{8h} , rendent les liaisons métal-cycle particulièrement solides.
- Sur un plan structural, la faible réactivité de ce type de molécules, est due à la difficulté d'accéder à la sphère de coordination de l'ion central An^{+4} . Les contraintes stériques du ligand COT empêchent toute approche d'un ligand auxiliaire ou molécule réactive. Par contre, ces composés manifestent des propriétés redox +4/+3 semblables à celles observées chez leurs homologues métallocènes Cp_2M .

En vue de faciliter l'accès à la sphère de coordination de l'ion central, et par conséquent, de rendre plus réactifs de tels composés, on a pensé à des complexes demi-sandwich formé d'un seul ligand cyclique de formule $(\eta^n\text{-C}_n\text{H}_n)\text{M}(\text{X})_x(\text{L})_{4-x}$ ($n = 5, 6$ et 8) et d'autres ligands essentiellement monodentates.

Dans le cas des métaux de transition, ces complexes demi-sandwich tels ceux de type monocyclopentadiényle $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5) = \text{Cp}$: $\text{CpM}(\text{X})_x(\text{L})_{4-x}$ ou ceux associés au ligand $(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8) = \text{COT}$, les complexes mono-cyclooctatétraényle $\text{COTM}(\text{X})_x(\text{L})_{4-x}$, ou encore les composés de

type sandwich mixte COTMCP, démontrent une bonne réactivité et constituent de bons précurseurs pour de nombreux produits dérivés.

Signalons que de nombreux complexes sandwich mixtes $\text{COTAn}^{\text{III}}\text{Cp}$ d'actinides trivalents ont été synthétisés depuis quelques années [5-7], et se sont avérés plus réactifs que leurs homologues sandwich $(\eta^n\text{-C}_n\text{H}_n)_2\text{An}^{\text{IV}}$.

Au plan expérimental, la chimie des complexes mono-cyclooctatétraényle dichlorures $(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{AnCl}_2\text{L}_2$, connaît ces dernières années un développement remarquable [8-11]. Le métal actinide An, se trouvant dans son état d'oxydation formel le plus stable +4, est entouré d'un ligand COT^{2-} et de ligands auxiliaires de type anionique monodentate X^- (halogénure) ou de type L donneur σ ou π (THF, pyridine, bi-pyridine, dithiolène,...etc).

L'intérêt chimique de cette nouvelle classe de molécules organoactinides, réside dans le fait que la sphère de coordination de l'ion central, permet d'offrir plus de sites de coordination grâce à la présence des orbitales 5f. Les composés synthétisés présentent en effet, une réactivité plus intéressante que celle observée chez leurs homologues des métaux de transition en chimie organométallique.

Afin de mieux comprendre les facteurs influant la réactivité de ces complexes et leurs propriétés structurales particulières, nous avons entrepris l'étude de la structure électronique et moléculaire d'une série de complexes du thorium et d'uranium ; la géométrie de certains d'entre eux est connue. Nous analyserons particulièrement le mode de liaison métal-ligand et le rôle des orbitales 5f dans ces composés.

L'un des premiers complexes demi-sandwich d'actinides synthétisés en 1980, fut celui du composé du thorium IV $(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Th}(\text{Cl})_2(\text{THF})_2$ par C. LeVanda et al. [8]. Cette molécule, dont la structure cristalline a été caractérisée par A. Zalkin et al. [9], fut le précurseur d'une série de composés dérivés très réactifs.

Dans le cas de l'uranium +4, les complexes monocyclooctatétraényle $(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{U}(\text{X})_2$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$ ou BH_4^-) sont particulièrement intéressants, car ils pourraient constituer de bon précurseurs pour la synthèse organométallique de nombreux composés dérivés d'uranium.

Le premier complexe de l'uranium IV synthétisé de ce genre, fut $(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{U}(\text{Cl})_2(\text{THF})_2$, mais contrairement à son analogue du thorium $(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Th}(\text{Cl})_2(\text{THF})_2$, il s'est avéré très instable et sa structure cristalline n'a pu être déterminée. Néanmoins, on a pu le caractériser par RMN, mais il se décompose rapidement. Sa réaction de synthèse (schéma 1) conduit plutôt à son composé parent, l'uranocène.

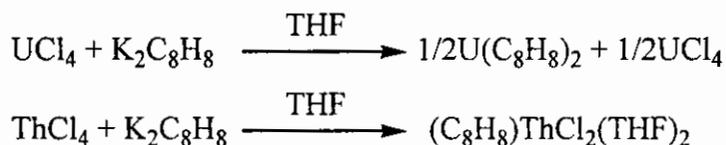


Schéma 1

En 1990, Thomas R. Boussie et al. [10] ont finalement pu isoler et caractériser le premier complexe d'uranium demi-sandwich associé au ligand COT en utilisant des ligands de plus forte coordination que le THF. Il s'agit de la pyridine $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, pour laquelle un complexe d'uranium IV $(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{U}(\text{Cl})_2(\text{pyr})_2$ stable a pu être obtenu, ou encore de la phosphine PMe_3 .

Les réactions de synthèse organométallique sont les suivantes (schéma 2) :

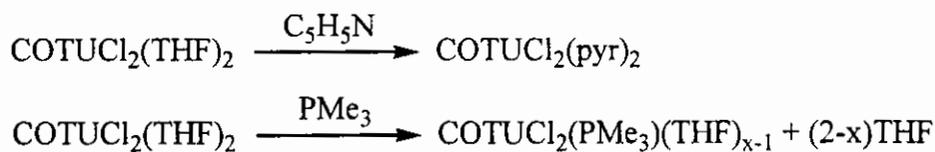


Schéma 2

Le complexe d'uranium semble avoir une préférence pour les ligands azotés puisque la pyridine chasse facilement le THF. Il est en effet établi, que la liaison U-N est plus covalente que celle de U-O, l'azote est considéré comme un donneur plus 'mou' que l'oxygène.

C'est dans ce contexte que nous nous intéressons à la structure électronique des complexes $(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{An}(\text{Cl})_2(\text{L})_2$ ($\text{An}^{+4} = \text{Th}$ et U ; $\text{L} = \text{THF}$ et pyr) en vue d'étudier le mode de coordination des ligands tétrahydrofurane $\text{THF} = \text{OC}_4\text{H}_8$ et pyridine, $\text{pyr} = \text{NC}_5\text{H}_5$. Nous examinerons tout particulièrement le rôle joué par les orbitales 6d et 5f dans la stabilisation du complexe bis(pyridine) relativement à son congénère bis(hydrofurane).

2. Etude structurale :

Nous avons procédé au calcul de la géométrie moléculaire pour les complexes de formule $(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{AnCl}_2\text{L}_2$ ($\text{An} = \text{Th}^{+4}, \text{U}^{+4}$; $\text{L} = \text{THF}$ et pyr), en imposant dans le cas de la pyridine, la symétrie C_{2v} . Cette étude comparative, 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.

Les composés du thorium IV présentent une configuration électronique à couche fermée $6d^05f^0$, par conséquent le calcul d'optimisation de la géométrie moléculaire est effectué avec contrainte de spin (spin restricted), c'est-à-dire avec une double occupation des OM. A l'inverse, celui du complexe d'uranium IV $6d^05f^2$ de couche ouverte, présente deux électrons supplémentaires localisés a priori sur le métal. Nous avons effectué deux calculs : dans un premier temps, une optimisation sans contrainte de spin (spin unrestricted) pour décrire l'état triplet de la molécule. Ensuite, nous avons réoptimisé la géométrie avec contrainte de spin, en considérant le système dans son état singulet. Les énergies des états singulet et triplet de ce complexe d'U(IV) pourront ainsi être comparées. Ceci, nous permettra de déterminer la nature de son état fondamental et de voir si le complexe est paramagnétique, ce qui ne semble pas être décrit dans la littérature.

Composés $\text{COTAnCl}_2(\text{THF})_2$

La structure cristalline du complexe expérimental monocyclooctatétraényle di-chlorure bis(tétrahydrofurane) du thorium IV $(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Th}(\text{Cl})_2(\text{THF})_2$ déterminée en 1980 par A. Zalkin et al. [9] est représentée sur la figure 1.

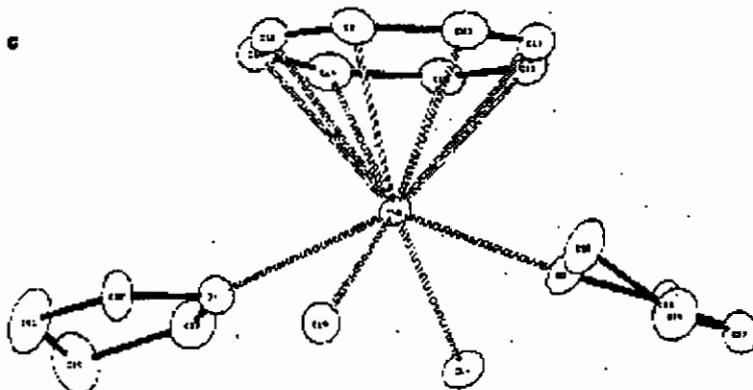


Figure 1 : ORTEP du complexe $(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Th}(\text{Cl})_2(\text{THF})_2$ [9]

L'édifice moléculaire de ce complexe se caractérise par une géométrie de type pyramide à base carrée ML_5 , avec un ligand COT considéré monodentate et les deux atomes du chlore et ceux des atomes d'oxygène des THF.

Complexes $(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{AnCl}_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2$

Le composé expérimental $(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{UCl}_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2$ d'uranium IV existe et sa structure cristalline déterminée aux RX de symétrie cristalline ($P2_1/c$), est représentée sur la figure 2. Sa géométrie moléculaire est de type pyramide à base carrée ML_5 , similaire à celle de son homologue bis(THF) du thorium (figure 1).

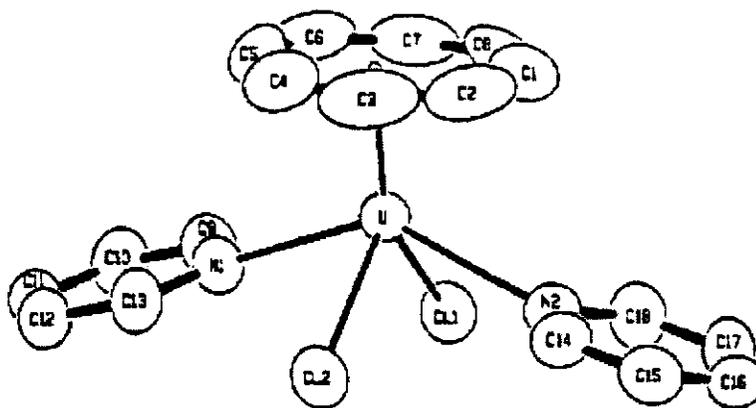


Figure 2 : ORTEP du complexe di-chlorure $(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{UCl}_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2$ [10]

3. Calcul des géométries de l'état fondamental.

Les géométries moléculaires des complexes $(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{AnCl}_2\text{L}_2$ ($\text{An} = \text{Th}^{+4}, \text{U}^{+4}$; $\text{L} = \text{THF}$ et pyr) ont été entièrement optimisées et les résultats de nos calculs ainsi que les paramètres structuraux expérimentaux disponibles sont regroupés dans le tableau 1.

Les paramètres structuraux calculés concernent les longueurs des liaisons métal-ligand à savoir An-COT (distance métal - centre du cycle), An-C, An-E ($\text{E} = \text{O}, \text{N}$), An-Cl et C-C(COT). Nous avons également reporté dans le même tableau, les valeurs du moment dipolaire μ (debye) et l'énergie de liaisons TBE (eV).

Ainsi qu'on peut le constater, l'accord entre longueurs de liaison théoriques et observées est très bon, le calcul théorique conduisant à une légère surestimation des distances métal-ligand.

Tableau 1 : Grandeurs géométriques calculés pour $(\text{COT})\text{AnCl}_2(\text{L})_2$ ($\text{An}^{+4} = \text{Th}$ et U ; $\text{L} = \text{OC}_4\text{H}_8:\text{THF}$ et $\text{NC}_5\text{H}_5:\text{pyr}$) et données expérimentales.

$\text{COTAn}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{L})_2$		An-COT (Å°)	An-C (Å°)	An-E* (Å°)	An-Cl (Å°)	C-C _{COT} (Å°)	μ (debye)	TBE (eV)
$\text{COTThCl}_2(\text{THF})_2$	C_1	2.074	~2.782 [0.060]	2.615 [0.043]	2.702 [0.016]	~1.417 [0.025]	1.24	-257.611
Exp. RX [9]		-	~2.72(2)	~2.57(2)	~2.686(6)	~1.39(2)	-	-
$\text{COTUCl}_2(\text{THF})_2$	C_1	2.018	~2.730	2.603	2.625	~1.415	0.91	-257.619 ^T -256.991 ^S
$\text{COTThCl}_2(\text{pyr})_2$	C_{2v}	2.073	2.784	2.799	2.708	1.416	3.75	-256.125
$\text{COTUCl}_2(\text{pyr})_2$	C_{2v}	2.012	2.729 [0.046]	2.706 [0.064]	2.647 [0.004]	1.413 -	4.21	-256.138 ^T -254.831 ^S
exp. RX [10]		-	2.683	2.642	2.643			

(*) E = O, N

Dans le cas de l'uranium, la géométrie des complexes du THF et de la pyridine a été optimisée à l'état triplet (calcul sans contrainte de spin). La géométrie optimisée du premier complexe, pour lequel la structure cristalline n'a pu être déterminée, est représentée sur la figure 3.

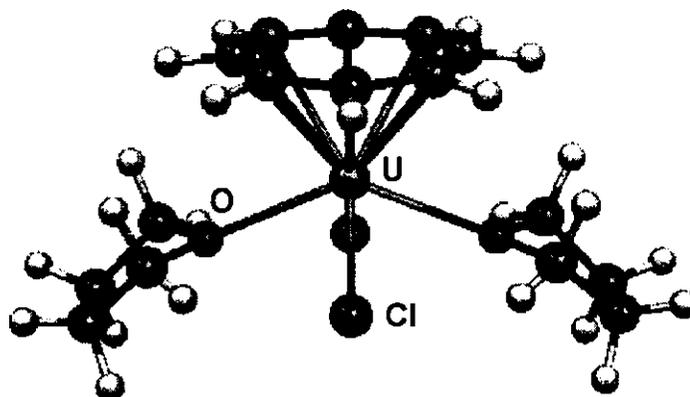


Figure 2 : Géométrie optimisée de l'état triplet du composé d'uranium IV $(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{UCl}_2(\text{THF})_2$.

Le calcul d'optimisation sans aucune contrainte de symétrie (en C_1), donne des structures similaires pour les deux complexes $(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{AnCl}_2(\text{THF})_2$ du thorium et de l'uranium (figure 2).

Dans le cas des composés bis(pyridine) $\text{COTAnCl}_2(\text{pyr})_2$, la géométrie moléculaire optimisée en symétrie C_{2v} (figure 3), est également en bon accord avec la structure expérimentale. Cette dernière, présente des caractéristiques structurales similaires à celles calculées pour les composés à ligand THF, à savoir une géométrie bipyramidale à base carrée de type ML_5 .

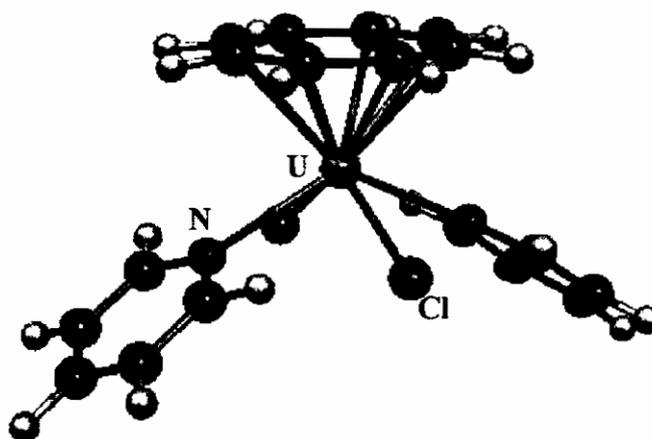


Figure 3 : Structure moléculaire C_{2v} , de l'état triplet du complexe $(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_8)\text{UCl}_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2$.

Les résultats du tableau 1, indiquent que les distances métal-ligand (An-COT, An-C, An-Cl et An-E), varient dans le même sens que les rayons ioniques des deux ions Th^{+4} et U^{+4} . Le moment dipolaire μ plus faible dans le cas du complexe de l'uranium associé au THF, devient plus élevé dans son analogue bi(pyridine). On note que les valeurs de l'énergie TBE, du complexe du thorium et celle de son homologue de l'uranium (état triplet), sont très proches, ce qui indique une stabilité relative équivalente pour les deux complexes. Le composé de l'uranium devrait être paramagnétique, l'énergie de l'état triplet, avec deux électrons célibataires, est bien inférieure à celle de l'état singulet, avec une différence d'énergie de 0,63 eV (14.5 kcal/mol).

Signalons que dans le cas du composé d'uranium, la distance U-N moyenne calculée et expérimentale, qui est de l'ordre de 2.65 Å, est plus élevée que dans le cas des complexes apparentés d'uranium tels ceux d'amide ($-\text{NR}_2$: 2.2 - 2.3) et d'imide ($=\text{NR}$: 1.9- 2.0) [12]. Les distances U-C(COT) sont de l'ordre de 2.683 Å sensiblement plus élevées que celles observées dans son congénère d'uranocène UCOT_2 (2.647 Å) de coordination plus importante [1].

4. Structure électronique :

4.1 Analyse de Mulliken

Nous reportons dans le tableau 2, les résultats du calcul en spin 'restricted' et 'unrestricted' de l'analyse de Mulliken des complexes étudiés. Les valeurs des charges atomiques aussi bien métalliques que celles des différents ligands, de la densité de spin du métal et la population de ses orbitales 6d et 5f sont également données. Nous reportons aussi les populations de recouvrement des liaisons An-E (E = O, N), An-Cl, An-C et An-COT. Pour cette dernière, il s'agit de la population de recouvrement globale entre le métal central et les huit carbones du ligand COT.

De manière générale, la charge métallique reste faible par rapport à l'état d'oxydation formelle +4 des ions actinides, notamment dans le cas de l'uranium, ce qui traduit une forte donation ligands → métal. En effet, la charge nette globale faible du ligand dianion COT²⁻, indique un transfert d'électron important vers le métal central par rapport à la donation des ligands neutres THF et pyridine.

Tableau 2 : Analyse de Mulliken, populations orbitales et de recouvrement atome-atome dans les complexes COTAnCl₂L₂ (An=Th⁺⁴, U⁺⁴ ; L = THF et pyr).

COTAnCl ₂ (L) ₂	Ion métallique An ⁺⁴		Charge nette des ligands			Population orbitale métallique			Population de recouvrement atome-atome			
	dens. de spin	charge nette	E*	Cl	COT ²⁻	spin	6d	5f	An-E	An-Cl	An-C _{COT}	An-COT
COTThCl ₂ (OC ₃ H ₇) ₂ C ₁	-	+1.07	-0.62	-0.47	-0.30	-	1.66	0.94	0.092	0.180	0.039-0.051	0.369
COTUCl ₂ (OC ₃ H ₇) ₂ C ₁						α	0.84	2.66	0.057	0.084	0.005-0.019	0.064
						β	0.75	0.54	0.042	0.073	0.004-0.013	0.043
UNRESTR	2.25	+0.87	-0.65	-0.43	-0.21	α+β	1.59	3.20	0.099	0.157	0.009-0.032	0.072
RESTR	-	+0.87	-0.63	-0.44	-0.19	-	1.60	3.20	0.106	0.159	0.011-0.027	0.103
COTThCl ₂ (NC ₅ H ₅) ₂ C _{2v}	-	+1.02	-0.44	-0.47	-0.26	-	1.72	0.91	0.080	0.165	0.041-0.051	0.379
COTUCl ₂ (NC ₅ H ₅) ₂ C _{2v}						α	0.87	2.63	0.061	0.079	0.008-0.009	0.054
						β	0.77	0.54	0.056	0.067	0.004-0.006	0.032
UNRESTR	2.23	+0.83	-0.45	-0.46	-0.12	α+β	1.64	3.17	0.117	0.146	0.012-0.015	0.086
RESTR	-	+0.75	-0.43	-0.44	-0.13	-	1.66	3.32	0.119	0.152	0.012-0.018	0.097

(*) E = O, N

En outre, dans le cas des complexes d'uranium à couche ouverte, la densité de spin au niveau du métal est égale à 2.25 et 2.23 respectivement pour les complexes

$\text{COTU}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{OC}_8\text{H}_8)_2$ et $\text{COTU}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2$ ce qui est en accord avec le peuplement de l'orbitale 5f (2.66 pour le spin α , 0.54 pour le spin β) et (2.63 pour α , 0.54 pour β) pour les deux composés considérés. Le nombre d'électrons célibataires de l'ion métallique libre ($\text{U}^{+4} : 5f^2$) est également de deux.

Les populations de recouvrement métal-ligand sont importantes et traduisent le caractère covalent des complexes considérés. Par ailleurs, ce caractère semble être plus prononcé dans le cas des composés d'uranium ; les valeurs des populations U-E (E = O, N), sont plus élevées que celles calculées pour Th-E. Dans le cas du ligand pyridine, le complexe d'uranium enregistre une valeur de population U-E particulièrement élevée, ce qui confirme l'affinité de l'ion uranium vis à vis des ligands azotés.

Il est intéressant de noter que la coordination du ligand COT envers le métal An-COT, s'affaiblit de manière nette lorsqu'on passe du thorium à l'uranium, alors que celle du ligand L (THF et pyr) se renforce dans le sens Th-L < U-L. Par contre, la liaison An-Cl est de population équivalente et égale dans les composés de l'uranium et du thorium.

Le caractère covalent plus prononcé de la coordination U-L que celui de la coordination Th-L, semble être dû à la contribution plus importante des orbitales 5f dans le cas d'uranium par rapport au thorium, ainsi que nous allons le vérifier ci-après.

4.2 Diagramme des orbitales moléculaires.

4.2.1 Cas des composés bi(pyridine) $\text{COTAnCl}_2(\text{pyr})_2$

Pour mieux comprendre la nature et le mode de liaisons dans ce type de complexes, nous avons établi le diagramme d'interaction (figure 4) des OM relatif au composé d'uranium IV. Les OM représentées sur ce diagramme ont été obtenues selon les deux types de calcul signalés plus haut. Celles de l'état singulet, sont représentées à gauche sur le diagramme et celles de l'état triplet, obtenues sans contrainte de spin, sont à droite. On note que les SOMO et SOMO-1 de l'état triplet sont à caractère 5f pur.

L'énergie de liaison totale de l'état singulet est de -254.831 eV, alors que celle du triplet est égale à -256.138 eV. L'état triplet serait plus stable que le singulet de 1.307 eV.

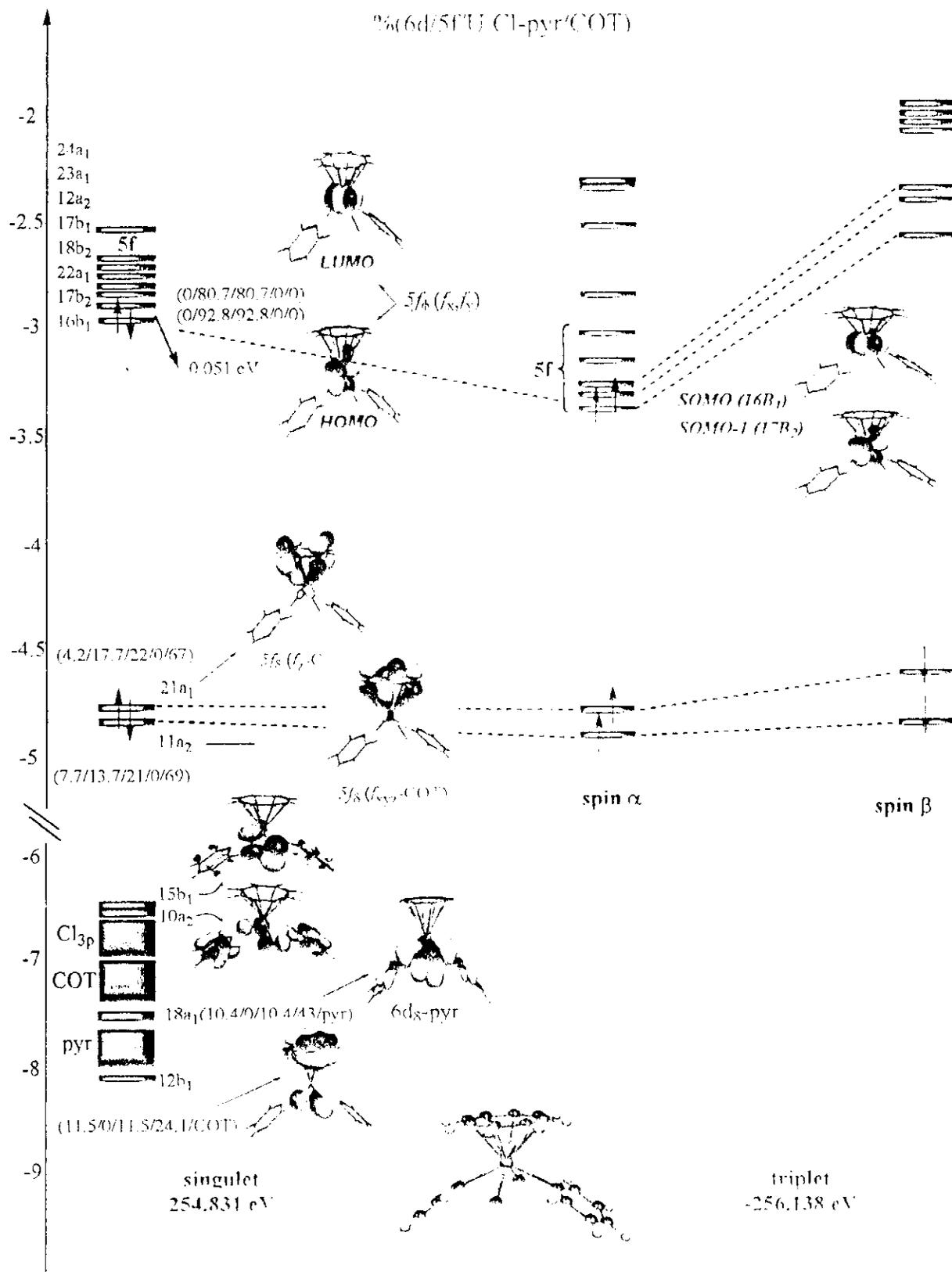


Figure 4 : Diagramme des OM pour les états singulet et triplet du complexe $COT/Cl_2(pyr)_2$

Dans la symétrie C_{2v} , les interactions liantes les plus significatives des liaisons métal-ligand, sont traduites en spin restreint par les OM $12B_1$, $18A_1$, $11A_2$ et $21A_1$.

Les chlorures forment des interactions U-Cl de type σ uniquement et sont traduites par les deux OM 12B₁ et 18A₁ qui représentent les deux interactions respectives de type σ U_{6p}-Cl_{3p} et 6d₈-Cl_{3p}. Celles impliquant les deux pyridines et le métal d'uranium +4, se manifestent au niveau de l'OM 18A₁ qui traduit une interaction de type σ aussi, 6d₈-N_{2p}. En outre, le mode de coordination du ligand COT avec le l'ion U⁺⁴, est décrit par les OM 11A₂ et 21A₁. Celles-ci résultent de l'interaction des orbitales 5f₈ avec les OM du cycle de même symétrie et sont similaires à celles existant dans le complexe sandwich d'uranocène COT₂U. Les deux électrons résiduels sont localisés sur le métal (5f₀²) avec toutefois, un gap HOMO-LUMO très faible de 0.051 eV (1.2 kcal/mol) pour l'état singulet. Rappelons toutefois, que la configuration du triplet est plus réaliste que celle du singulet, pour l'état fondamental du système.

4.2.2. Calcul de fragments

Nous avons procédé à une analyse de fragments pour le composé (COT)UCl₂(NC₅H₅)₂, connu expérimentalement, en considérant les deux entités neutres COTUCl₂ et NC₅H₅ avant et après interaction. Les résultats rassemblés dans le tableau 3, permettent d'estimer l'effet de la coordination du ligand pyridine (NC₅H₅) sur la structure électronique des deux complexes COTAnCl₂(pyr)₂ du thorium et d'uranium.

Tableau 3 : Analyse de Mulliken de l'état singulet du composé (COT)UCl₂(NC₅H₅)₂ et des fragments COTUCl₂ et NC₅H₅

(COT)UCl ₂ (pyr) ₂ C _{2v}	Charge ionique			Population orbitalaire métallique		Population de recouvrement atom-atom		
	métal	ligand		6d	5f	An-N	An-Cl	An-COT
	An ⁺⁴	N ⁰	Cl ⁻					
(COT)UCl ₂ (pyr) ₂	+0.75	-0.43	-0.44	1.66	3.32	0.106	0.152	0.097
COTUCl ₂	+0.72	-	-0.36	-	-	-	0.232	0.426
NC ₅ H ₅	-	-0.32		-	-	-	-	-

La comparaison du complexe d'uranium COTU^{IV}Cl₂(NC₅H₅)₂ et de ses deux fragments COTU^{IV}Cl₂ et (NC₅H₅)⁰ révèle que la charge atomique du métal subit une légère augmentation positive après formation du complexe, alors que celle du chlorure augmente de

manière négative plus nette. La charge de la pyridine portée par l'atome d'azote, passe de -0.32 à -0.43, ce qui traduit un transfert de charge métal-ligand correspondant à une rétro-donation $\text{COTUCl}_2 \rightarrow (\text{NC}_5\text{H}_5)$. Cette interaction conduit à l'établissement d'une simple liaison U-N de coordination, ce qui explique la distance élevée calculée de 2.706 Å comparée à la valeur expérimentale 2.642 Å.

D'un autre côté, les valeurs des populations de recouvrement orbitalaire des liaisons U-Cl et U-COT diminuent de façon drastique lorsqu'on passe du fragment COTUCl_2 au complexe moléculaire coordonné avec la pyridine (NC_5H_5). Celle-ci, aurait un effet sur le caractère covalent de la liaison U-Cl en particulier, et par conséquent celle-ci devient plus labile.

L'augmentation de la densité de charge sur l'atome d'azote, est due en partie au caractère aromatique du cycle pyridine qui compense cette perte de charge électronique résultant de la donation $(\text{NC}_5\text{H}_5) \rightarrow \text{COTUCl}_2$. Cela peut expliquer la préférence du métal, envers des ligands azotés aromatiques (pyridine, bipyridine, terpyridine...) qui ont un effet plus stabilisant que le THF, porteur d'un atome d'oxygène moins donneur que l'azote.

4.2.3. Energie de fragments

Pour comparer les stabilisations relatives des complexes pyr et THF, nous avons entrepris un calcul des énergies de fragments $(\text{NC}_5\text{H}_5) + \text{COTAnCl}_2$ en spin 'restricted' pour les deux complexes iso-structuraux $\text{COTAn}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2$ du thorium et d'uranium. Les résultats de nos calculs sont reportés dans le tableau 4 suivant :

Tableau 4

Energie	$(\text{NC}_5\text{H}_5) + \text{COTThCl}_2$	$(\text{NC}_5\text{H}_5) + \text{COTUCl}_2$
TBE (eV)	-1.656	-3.823
Kcal/mol	-38.187	-88.158

Il apparaît à travers les valeurs des énergies de fragments, que la formation du complexe bis(pyridine) est beaucoup plus favorable que celle impliquant le THF. Cela, confirme une fois de plus l'effet stabilisant de cette base de Lewis sur la stabilité des composés d'actinides.

4.3. Comparaison de la structure électronique des complexes bi(pyridine) $\text{COTAn}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2$ du thorium $5f^0$ et d'uranium $5f^2$.

Nous avons établi un diagramme comparatif des OM (figure 5) des deux complexes bi(pyridine) $\text{COTAn}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2$ du thorium ($5f^0$) et de son homologue de l'uranium IV ($5f^2$), ce dernier composé étant considéré dans son état singulet.

Les figures des OM liantes les plus significatives sont représentées de part et d'autre du diagramme pour chaque complexe. Sur un plan énergétique, le complexe du thorium présente un gap HOMO-LUMO élevé de 1.945 eV. Dans le complexe d'uranium le caractère métallique de l'état fondamental est très marqué. En effet, la HOMO $16B_1$ est composée de 92.8% d'orbitales 5f. Celle du composé du thorium de symétrie $21A_1$, est partiellement délocalisée entre le métal central et le ligand COT. Sa composition en % est de 5.4(6d), 9.8(5f), 15.3(U) 75.6(COT).

Ce diagramme comparatif montre également, dans le cas du complexe de l'uranium $\text{COTU}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{pyr})_2$, qu'au niveau de la coordination An-COT traduite par les OM liantes $21A_1$ et $11A_2$, la participation des orbitales 5f est plus importante. Elle reste majoritaire par rapport aux orbitales 6d. Dans le cas du composé analogue du thorium, le poids des orbitales 6d est sensiblement plus élevé que 5f. Ceci confirme le rôle déterminant des orbitales 5f dans la stabilisation des liaisons uranium-COT en particulier. Le caractère covalent de la liaison de coordination An-pyridine reste équivalent pour les deux composés, avec une OM $18A_1$ à caractère 6d majoritaire.

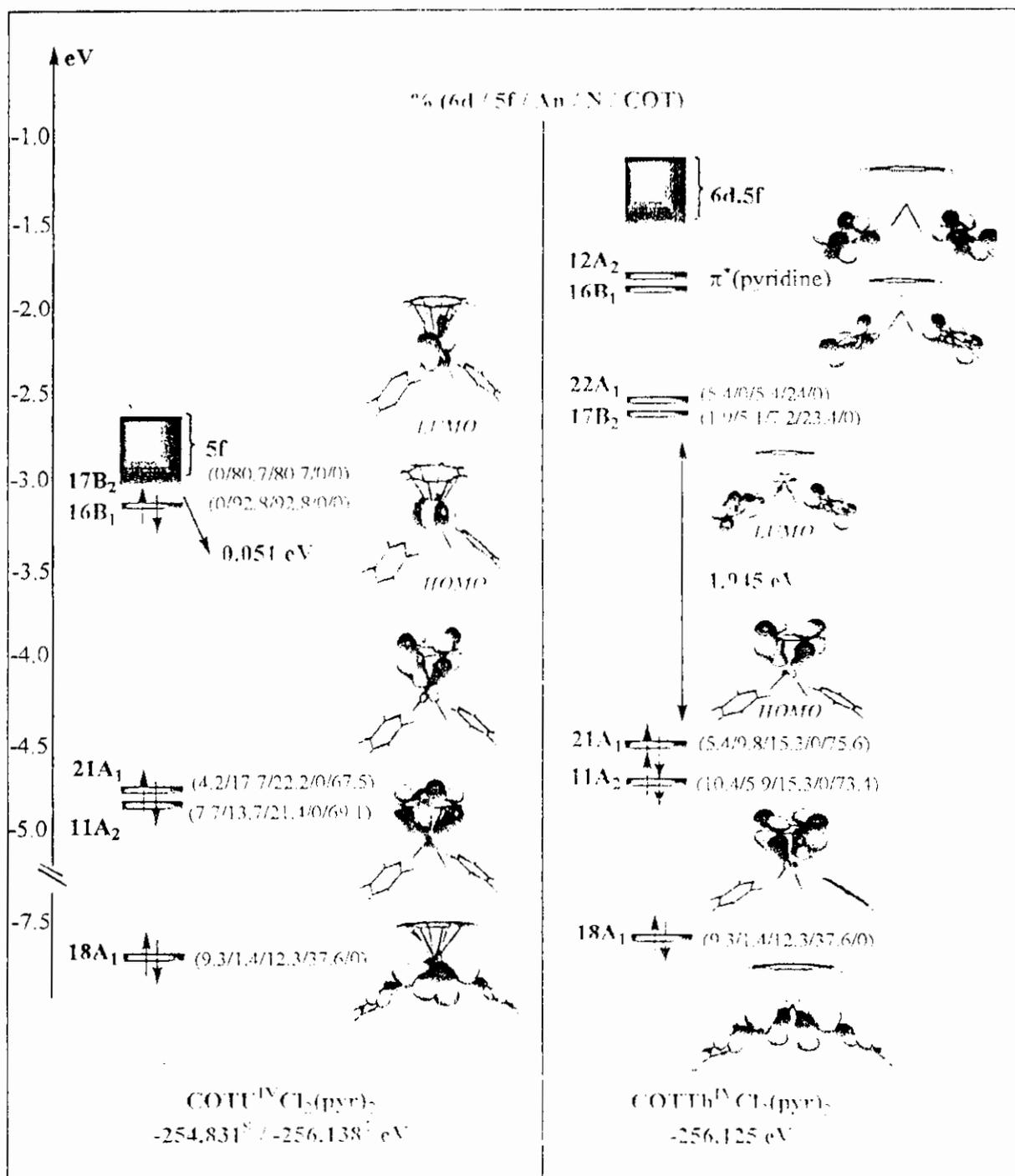


Figure 5 : Diagramme comparatif simplifié (restricted) des OM de COTAnCl₂(pyr)₂ (An^{IV} = Th et U)

4.4. Cas des Complexes THF :

Par analogie avec le diagramme des OM du complexe d'uranium bis(pyridine) (η^8 -C₈H₈)UCl₂(NC₅H₅)₂, nous avons établi celui de son analogue THF (η^8 -C₈H₈)UCl₂(OC₈H₈)₂ représenté sur la figure 6. Les OM obtenues en spin restreint, sont données à gauche du diagramme. Celles obtenues sans contrainte de spin, figurent à droite avec la représentation

des OM α et β les plus significatives. Le caractère et la composition des OM, calculés en spin restreint, sont reportés sur le diagramme.

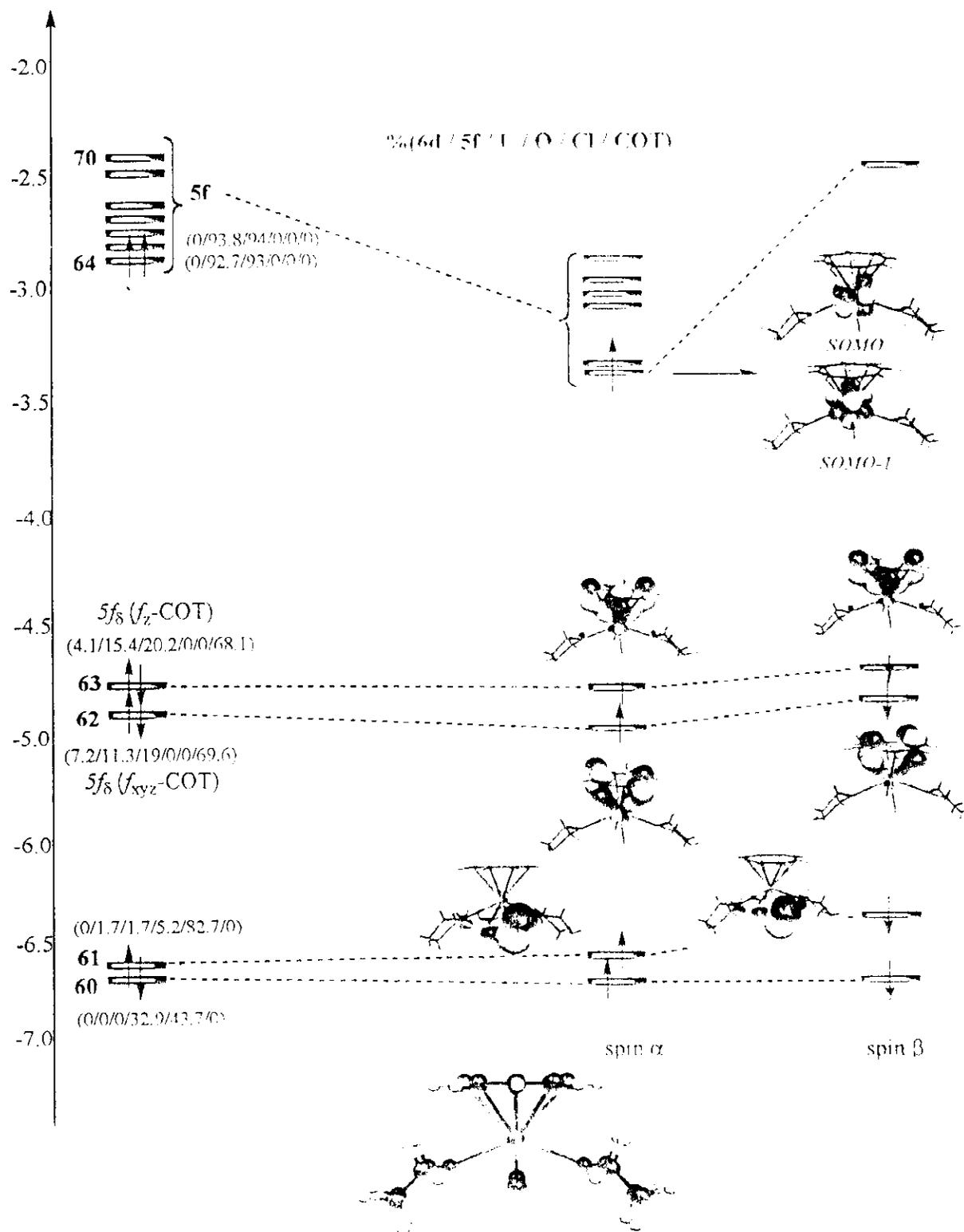


Figure 6 : Diagramme en symétrie C_{2v} du complexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{UCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ dans son état singulet (à gauche) et état triplet (à droite).

De manière générale, il existe des similitudes entre les deux composés iso-structuraux $(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{UCl}_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2$ et $(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{UCl}_2(\text{OC}_8\text{H}_8)_2$. L'analyse du diagramme dans ce dernier, montre en effet, que les électrons les plus énergétiques sont localisés sur les orbitales 5f d'uranium avec une configuration en couche ouverte plus stable. La nature de la SOMO et SOMO-1 permet de confirmer ceci. L'état fondamental du complexe de l'uranium THF reste donc à caractère métallique, ce qui lui confère des propriétés redox certaines.

Les niveaux liants immédiatement plus bas, les OM° 63 et 62, traduisent la coordination métal-COT de type δ , avec un caractère 5f_g-COT majoritaire, semblable à celle obtenue pour le complexe bi(pyridine). En outre, la comparaison de cette coordination 5f_g-COT dans les deux complexes d'uranium (THF et pyr), montre que le poids des orbitales 5f est légèrement plus important dans le cas du ligand pyridine que THF. Dans le complexe pyridine (figure 5), elle est de 17.7%(21A₁) et 13.7%(11A₂). Alors que dans le cas du complexe THF (figure 6), elle est de 15.4%(MO°63) et 11.3%(OM°62). Plus bas au plan énergétique, on retrouve les OM représentant les doublets non liants des atomes du chlore, et, de l'oxygène porté par le ligand THF. Il est intéressant de noter, qu'au niveau des OM °61 et °60, le poids des orbitales métalliques est quasi-nul. Au contraire, dans le cas du complexe de la pyridine (figure 5), la coordination métal-pyridine traduite par l'OM 18A₁, présente un poids métal plus important avec une participation 5f majoritaire relativement à 6d. Ceci indique des interactions covalentes significatives entre l'ion uranium +4 et la pyridine, qui expliquent certainement la plus grande stabilité de ce complexe par rapport à son homologue du THF.

5. CONCLUSIONS :

Nous avons étudié dans le troisième chapitre de ce mémoire, des complexes demi-sandwich $(\eta^n\text{-C}_n\text{H}_n)\text{AnX}_2\text{L}_2$ ($n = 7, 8$; X = halogène et L = base de Lewis) tout à fait uniques. Les optimisations de géométrie révèlent des structures moléculaires similaires pour les complexes à ligand THF et ceux à ligand pyridine, à savoir une géométrie bipyramidale à base carrée ML₅. La considération des diagrammes des OM et l'analyse de population de Mulliken ont permis de mettre en évidence la plus grande affinité de l'ion uranium +4 pour la pyridine relativement au ligand THF, deux bases de Lewis couramment utilisée pour la stabilisation de la sphère de coordination des ions actinides. Les deux ligands THF et pyridine

sont attachés au métal central selon un mode de coordination σ , la pyridine interagissant plus fortement avec l'ion uranium que le THF.

De manière générale, le caractère covalent de ces complexes se traduit par des populations de recouvrement métal-ligand importantes. Ce caractère semble être plus prononcé dans le cas des composés d'uranium avec une participation des OA 5f plus importante que celle de 6d.

La charge métallique reste faible dans ces complexes, notamment dans le cas de l'uranium, par rapport à l'état d'oxydation formel +4 des métaux. Ceci s'explique par la forte donation ligand \rightarrow métal notamment celle provenant du ligand dianion COT^{2-} par rapport à la donation plus faible des ligands neutres, THF et pyridine. En effet, la charge nette globale du COT^{2-} , qui est faible, indique un transfert d'électron plus important vers le métal central.

La coordination métal-COT est assurée par des interactions fortes entre les OA 5f_g d'uranium et les OM π du COT. Dans le cas du complexe de la pyridine, cette interaction est renforcée par une participation plus importante des orbitales 5f relativement à celui du THF.

La coordination métal-THF est traduite par des OM qui présentent un poids métallique d'uranium quasi-nul, alors que dans le cas du complexe de la pyridine, la participation du métal, traduite par les orbitales 5f et 6d est significative. Ces résultats sont corroborés par les valeurs des populations U-N nettement plus élevées, confirmant la préférence des ions actinides pour des groupements azotés et expliquant la plus grande stabilité du complexe de la pyridine relativement à son homologue du THF. Le calcul des énergies de fragments permet également de vérifier cela.

Les résultats obtenus dans le cas de ces structures demi-sandwich, ont permis de mettre en évidence les spécificités électroniques et structurales de cette catégorie de composés par rapport aux complexes sandwich parents. Ces derniers, sont connus pour être particulièrement stables et peu réactifs. Les calculs DFT entrepris dans ce contexte, ont également permis de souligner l'intérêt chimique de cette classe nouvelle de composés demi-sandwich plus réactifs. En effet, dans ces composés, la sphère de coordination de l'ion central offre plus de sites de coordination du fait de la présence des orbitales 5f. De tels complexes devraient présenter une réactivité plus intéressante que celle observée chez leurs homologues des métaux de transition.

6. REFERENCES

1. P. M. Boerrigter, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *Chem. Phys.*, (1988) **122**, 375.
2. David C. Eisenberg, A. Streitwieser Jr, Wing K. Kot, *Inorg. Chem.*, (1990) **29**, 10
3. Thomas R. Boussie, David C. Eisenberg, J. Rigsbee, A. Streitwieser Jr, A. Zalkin, *Organometallics*, (1991) **10**, 1922-1928
4. John G. Brennan, Jennifer C. Green, Catherine M. Redfern, *J. Amer. Chem. Soc.*, (1989) **111**, 2373 .
5. Thomas M. Gilbert, Robert R. Ryan , Alfred P. Sattelberger, *Organometallics* (1989) **8**, 857.
6. Anne R. Schake, J. Larry R. Avens, Carol J. Burns, David L. Clark, Alfred P. Sattelberger , Wayne H. Smith, *Organometallics* (1993)**12**, 1497.
7. F. Geoffrey N. Cloke , Peter B. Hitchcock, *J. Amer. Chem. Soc.*, (2002) **124**, 9352.
8. Carole Le Vanda, Jeffrey P. Solar , A. Streitwieser Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, (1980) **102**, 2128.
9. A. Zalkin, David H. Templeton, C. Le Vanda , A. Streitwieser Jr, *Inorg. Chem.*, (1980) **19**, 2560-2563.
10. Thomas R. Boussie, Robert M. Moore, A. Streitwieser Jr, A. Zalkin, J. Brennan , Kenneth A. Smith, *Organometallics* (1990) **9**, 2010.
11. D. Baudry, E. Bulot, M. Ephritikhine, M. Nierlich, M. Lance, J. Vigner, *J. Organomet. Chem.*, (1990) **388**, 279
12. David S. J. Arney, Carol J. Burns, *J. Am. Chem. Soc.* (1995) **117**(37), 9448.

Etude du complexe unique uranium-arène.

1. Cas des complexes sandwich bis(arène) ($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$) $_2$ M :

Introduction :

La chimie organométallique s'est considérablement développée grâce à la l'utilisation des ligands hydrocarbonés cycliques et aromatiques de formule $\text{C}_n\text{H}_n^{q-}$ ($n = 5, 6, 7$ et 8) et de leurs dérivés substitués. Dans ce type de composés, le métal est complexé par ces ligands qui sont chargés négativement dans la plupart des cas selon la règle de Huckel des $4n+2$ électrons π [1], tels que C_5H_5^- et $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$ à 6 et 10 électrons π respectivement. Quant au ligand arène C_6H_6 , il se retrouve dans les complexes organométalliques sous sa forme neutre puisqu'il satisfait ainsi à cette règle d'aromaticité.

Par ailleurs, le ligand arène joue un rôle important dans la chimie des composés organométalliques de lanthanides et ceux de leurs homologues des métaux de transition du groupe IV et VI. Des complexes sandwich de formule $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{M}$; ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Mo}$ et Cr) ont été en effet synthétisés et leurs structures cristallines déterminées [2]. Dans le cas des lanthanides, les seuls complexes bis(arène) connus sont de type $(\text{TTB})_2\text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$ et Eu ; $\text{TTB} = 1,2,5\text{-}^i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_3$) [3].

Les caractéristiques structurales et la symétrie parfaite D_{6h} de ces complexes sandwich ont suscité l'intérêt des chimistes en raison du défi que constitue leur synthèse, mais aussi pour la possibilité d'analyser leur structure électronique et notamment la contribution des orbitales métalliques dans les liaisons métal-ligand. En effet, il est connu que la formation de complexes de coordination en chimie organométallique se traduit par un transfert de charge entre le cycle donneur $\text{C}_n\text{H}_n^{q-}$ chargé négativement et l'ion métallique accepteur M^{q+} chargé positivement. Or, le ligand arène est neutre et la plupart des études théoriques entreprises à plusieurs niveau de sophistication pour comprendre le mode de liaisons de ces complexes, s'accordent à dire qu'il existe également un effet de rétro-donation 'back-bonding' métal \rightarrow cycle de type δ , non négligeable, vers les OM π^* antiliantes du benzène [4].

Dans le cas des actinides, malheureusement il n'existe à ce jour aucun complexe sandwich bis(arène) qui ait pu être isolé. Pires de Matos, Marshall et al. [5] ont observé par spectroscopie de masse l'espèce cationique $(TTB)An^+$ ($An^+ = Th, U$) et ont ouvert la voie à la possibilité d'existence de composés sandwich bis(arène) avec des actinides. Des études ont été menées pour tenter de trouver des explications à l'incapacité actuelle des métaux actinides à complexer le ligand arène sous sa forme neutre.

Parmi les travaux théoriques les plus significatifs à notre sens, figurent ceux menés en 1999 par M. Dolg et al. [4c,d] sur une série de molécules $M(C_6H_6)_2$ D_{6h} ($M = La, Ce, Nd, Gd, Tb, Lu, Th, U$). En utilisant des méthodes de calculs ab initio sophistiquées, ces auteurs ont conclu que les éléments actinides sont susceptibles d'exister, en se basant sur les énergies de dissociation $An^0 + (C_6H_6)_2$ ($An = Th$ et U) qu'ils ont trouvées assez élevées comparativement à celles de leurs homologues de lanthanides. Une étude DFT a été également menée par Hai-Gang et Le-Min Li [6] sur l'espèce bis(arène) de lanthanides $Ln(\eta^6-C_6H_6)_2$ ($Ln = La, Ce, Eu, Gd$ et Lu).

Leurs conclusions sont que le mode de liaison dans les complexes étudiés, est similaire à celui existant dans les complexes apparentés de métaux de transition, révélant une donation $\pi(C_6H_6) \rightarrow$ métal et une rétro-donation métal $\rightarrow (C_6H_6)$ importantes. Ce transfert électronique proviendrait plutôt des orbitales $6s$ et $5d(Ln) \rightarrow OM\pi^*(C_6H_6)$ au lieu de $4f$ comme cela a été indiqué par M. Dolg et al. [4c,d].

D'un autre côté, B. E. Bursten et al. [7] ont entrepris une étude de type DFT relativiste sur la possibilité d'existence de ce type de complexes. Leurs travaux ont essentiellement porté sur la détermination de la géométrie, linéaire ou coudée, que pourrait adopter l'entité bis(arène) $(\eta^6-C_6H_6)_2An$ et $(\eta^6-C_6H_3R_3)_2$ ($R = Me$ et tBu) pour les éléments actinides $An = Th, U$ et Pu . D'après ces auteurs, la géométrie de ces complexes bis(arène) d'actinides dépend de la nature du substituant R . En effet, dans le cas du substituant $R = H$ et Me , la géométrie calculée adoptée par les complexes $(\eta^6-C_6H_3R_3)_2An$ est coudée. Dans le cas du groupement $R = ^tBu$ plus volumineux, la géométrie la plus stable est celle de la forme TTB-An-TTB ($TTB = C_6H_3^tBu_3$) quasi-linéaire, ce qui semble être dû aux fortes contraintes stériques exercées par les ligands TTB.

2 Etude du complexe du complexe $(\eta^6, \eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})[\text{U}\{(\text{N}(\text{R})\text{Ar})_2\}_2]$ d'uranium-arène de forme sandwich inversé.

Mode de liaisons métal-ligand de type back-bonding δ .

2.1 Description de la géométrie expérimentale

Pour notre part, nous nous sommes intéressés à la structure d'un composé tout à fait unique, présentant une coordination uranium-arène, synthétisé en 2000 par Christopher C. Cummins et al. [8]. Il s'agit d'un complexe bis(amide) d'uranium bi-nucléaire de forme sandwich inversé et de formule $[(\text{N}(\text{R})\text{Ar})_2\text{U}(\eta^6, \eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})\text{U}[(\text{N}(\text{R})\text{Ar})_2]$ ($\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$, Ad = adamantyle et Ar = 3,5-Me₂C₆H₃). Sa structure déterminée par diffraction des RX est représentée sur la figure 1.

On constate que les longueurs de liaison C-C dans le cycle arène sont de l'ordre de 1.438 Å, donc en augmentation de 0.04 Å par rapport au ligand arène libre. Les longueurs des liaisons uranium-cycle quant à elles, sont particulièrement courtes d'une moyenne de 2.593 Å, comparées à celles déterminées par Ephritikhine et al. [9] dans la structure du complexe demi-sandwich mono-hexaméthyle d'uranium +3 $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{U}(\text{BH}_4)_3$ qui sont égales à 2.93(2) Å environ. De même dans le complexe analogue $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{U}(\text{ACl}_4)_3$ synthétisé et caractérisé par Leonov M. R. et al. [10] les distances U-C sont de l'ordre de 2.94 Å.

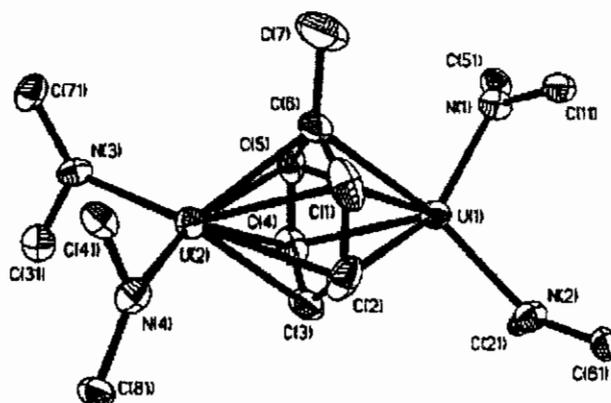


Figure 1 : ORTEP du complexe $[(\text{N}(\text{R})\text{Ar})_2\text{U}(\eta^6, \eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})\text{U}[(\text{N}(\text{Ad})\text{Ar})_2]$ [8]

En outre, ces distances U-C dans le complexe di-nucléaire (figure 1) sont relativement proches de celles observées dans les complexes associés aux ligands

aromatiques $\eta^n\text{-C}_n\text{H}_n$ chargés, telles que celles de l'uranocène : $(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2\text{U}$ qui sont de l'ordre de **2.647 Å**.

L'étude théorique de ce complexe effectuée par Cummins et al. [8] en DFT en vue de l'analyse de sa structure électronique et son mode de coordination, soulève la question de la valence du métal par rapport au ligand neutre arène, et le groupement anion d'amide $[\text{N}(\text{R})\text{Ar}]^-$. 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 mise en évidence dans les complexes d'actinocène $(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2\text{An}$ ($\text{An}^{+4} = \text{Th-Am}$) [11] et dans le complexe anion unique d'uranium V $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{U}]^-$ [12].

Toutefois, dans tout ces complexes de coordination, le transfert de charge métal-ligand se produit entre l'ion métallique de charge positive et le cycle qui présente souvent une charge négative ce qui n'est pas le cas pour le ligand arène C_6H_6 .

Nous avons donc décidé d'approfondir la question en vue de l'analyse du mode de coordination uranium-arène et des facteurs stériques et électroniques concourant à la stabilité éventuelle du complexe, ainsi que celui du rôle des orbitales 6d et 5f dans les liaisons de ce composé.

Afin de réduire le temps de calcul, nous avons procédé à l'optimisation de la géométrie moléculaire du complexe modèle $(\eta^6, \eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)[\text{U}^{\text{IV}}(\text{NH}_2)_2]_2$ au lieu de celle des composés « expérimentaux » $[(\text{N}(\text{R})\text{Ar})_2\text{U}(\eta^6, \eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})\text{U}[(\text{N}(\text{R})\text{Ar})_2]$ ($\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Ad} = \text{adamantyle}$ et $\text{Ar} = 3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$) plus volumineux. Le complexe bi-nucléaire d'uranium 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. [8] est en effet +4.

Nous avons effectué le calcul de la structure électronique en spin 'restricted' et 'unrestricted'. Nous avons également optimisé sa géométrie en considérant deux conformations possibles. La première, de symétrie D_2 , est celle de la forme décalée par rapport aux deux ligands amide -NH_2 , et la deuxième de symétrie D_{2h} présente les deux

ligands en question en position éclipsée. Nous pourrions alors évaluer la stabilité relative de chaque conformation.

2.2 Calcul de la géométrie moléculaire à l'état fondamental :

L'optimisation de la géométrie moléculaire de l'état fondamental a été effectuée sur le complexe modélisé $(\eta^6, \eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)[\text{U}(\text{NH}_2)_2]_2$. Le calcul sans contrainte de spin ('unrestricted') a été effectué dans l'état de plus grande multiplicité de spin (quintuplet).

Dans le cas de la structure de symétrie D_{2h} présentant les deux ligands amide ($-\text{NH}_2$) en position décalée, l'optimisation de la géométrie (figure 2) converge vers une structure en accord avec le complexe connu expérimentalement (figure 1).

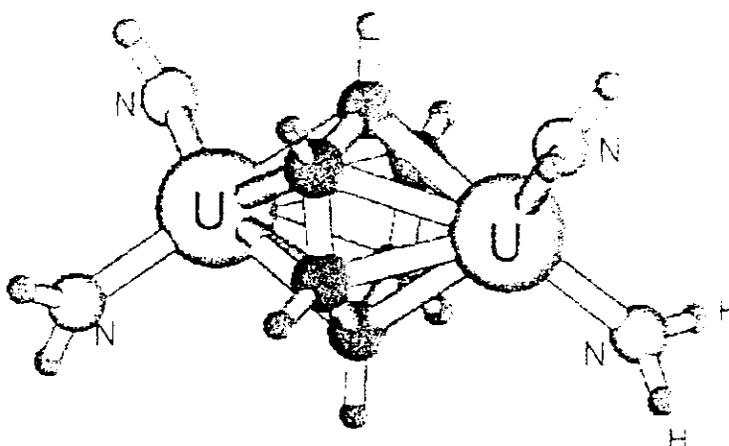


Figure 2 : Géométrie optimisée de l'état quintuplet $(\eta^6, \eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)[\text{U}(\text{NH}_2)_2]_2$ en symétrie D_{2h} .

De la même manière, l'optimisation de l'état quintuplet de la conformation en symétrie D_{2h} avec les deux ligands amide en position éclipsée, converge vers une géométrie représentée sur la figure 3.

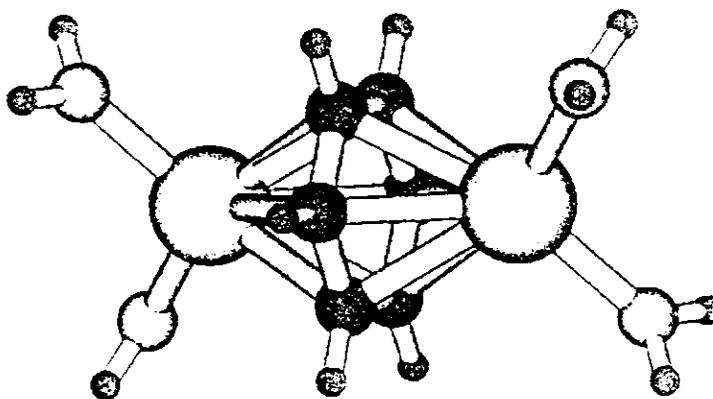


Figure 3 : Géométrie optimisée de l'état quintuplet $(\eta^6, \eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)[\text{U}(\text{NH}_2)_2]_2$ en symétrie D_{2h} .

Les grandeurs géométriques optimisées les plus significatives relatives à ces deux conformations D_2 et D_{2h} et celles de la structure expérimentale, sont reportées dans le tableau 1. Nous donnons également les valeurs calculées des énergies de l'état quintuplet (calculé en 'spin-unrestricted') et de l'état singulet ('spin-restricted').

Tableau 1 : Grandeurs géométriques moyennes (\AA°) calculées et valeurs expérimentales correspondantes.

<i>Structure</i>		<i>Etat de spin</i>	<i>U-C^a</i>	<i>U-N^a</i>	<i>C-C^a</i>	<i>TBE(eV)</i>
$(\eta^6, \eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)[\text{U}(\text{NH}_2)_2]_2$	D_2	Quintuplet	2.577	2.252	1.469	-153.801 ^T
	D_2	Singulet	2.670	2.256	1.441	-150.862 ^S
	D_{2h}	Quintuplet	2.604	2.259	1.458	-153.604 ^T
$(\eta^6, \eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})[\text{U}\{\text{N}(\text{Ad})\text{Ar}\}_2]_2^b$		-	2.594(9)	2.334(6)	1.438(13)	-

^a distances moyennes. ^b données expérimentales

La comparaison des distances moyennes U-C et U-N entre les deux conformations D_{2h} et D_2 à l'état quintuplet, montre que ces longueurs de liaison sont sensiblement plus élevées pour la géométrie D_{2h} . Les longueurs des liaisons C-C dans le cycle benzénique, sont bien plus élevées que celle du benzène à l'état libre (1.38 \AA°). Celles calculées à l'état singulet, sont données à titre indicatif; on constate que les distances U-C sont trop surestimées relativement à celles de la géométrie expérimentale.

Nous avons représenté sur la figure 3, le diagramme des OM frontières du complexe modèle $(\eta^6, \eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)[\text{U}(\text{NH}_2)_2]_2$ en symétrie D_2 . Les niveaux moléculaires obtenus suite au calcul avec contrainte de spin (état singulet $S = 0$) figurent à droite du diagramme. Les OM de spin α et de spin β issues du calcul sans contrainte de spin (état quintuplet $S = 2$) sont disposées dans la partie gauche du diagramme, les quatre électrons célibataires étant considérés comme étant de spin α . Nous avons représenté les OM ('spin-restricted') sur la même figure 3.

L'énergie de liaisons de la conformation D_2 dans les deux états singulet et quintuplet est -150.862 et -153.801 eV respectivement, ce qui indique que l'état du plus haut spin (quintuplet) est le plus stable.

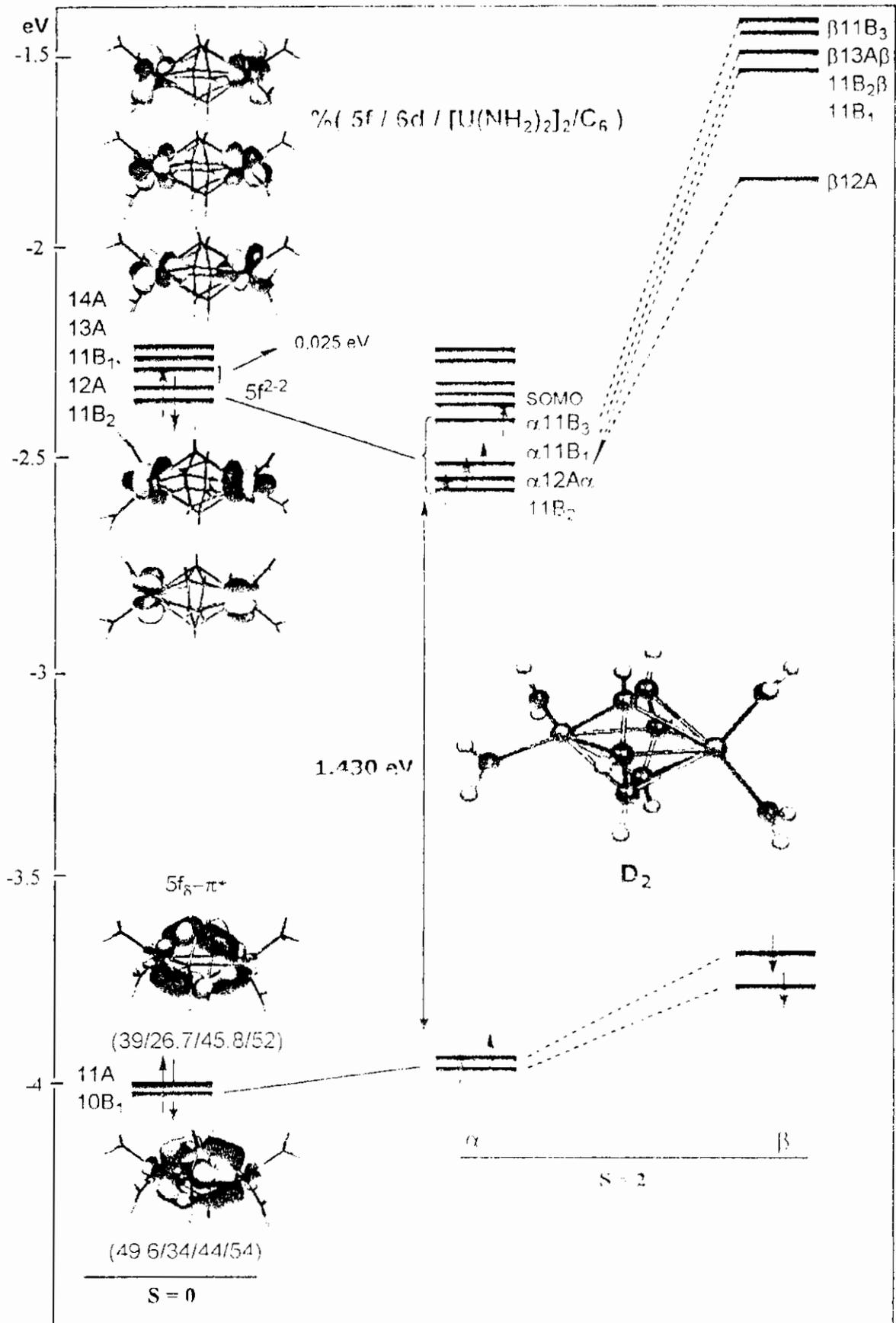


Figure 3 : Diagramme des OM pour les états singulet et quintuplet de la géométrie D₂

Comme on peut le voir sur ce diagramme, les plus hautes OM occupés, HOMO et HOMO-1 de symétrie $12A$ et $11B_2$, décrivant les quatre électrons les plus énergétiques, sont à caractère métallique $5f$ majoritaire. Ces niveaux subissent un éclatement net des composantes de spin α et β , lorsqu'on passe de l'état singulet ($S = 0$) au résultat du calcul sans contrainte de spin de l'état quintuplet. De plus, cet éclatement des niveaux métalliques ($5f$) α par rapport à β , est plus prononcé que celui des niveaux liants $11A$ et $10B_1$ plus bas. En outre, la valeur du gap HOMO-LUMO (0.025 eV) demeure très faible dans les deux calculs, ce qui est dû à la quasi-dégénérescence des OA $5f$.

Nous avons également représenté, dans le cas de l'état singulet les valeurs des contributions des orbitales atomiques $6d$ et $5f$ et celle du ligand arène aux OM liantes $11A$ et $10B_1$. Ces dernières sont quasi-dégénérées, et se retrouvent stabilisées de 1.73 eV par rapport aux OM HOMO et HOMO-1 dans l'état singulet du complexe. Dans l'état triplet, cet écart d'énergie entre les spinorbitales α liantes $11A$ et $10B_1$ et celles à caractère métallique pur est de 1.43 eV. Cet écart traduit une forte stabilisation de ces niveaux liants relativement à ceux non-liants $U(5f^2)$ - $U(5f^2)$ et qui est due à une participation effective des orbitales $5f$ dans les liaisons mises en jeu.

En effet, les OM $11A$ et $10B_1$, traduisent l'interaction liante la plus significative entre le groupement métallique $[U(NH_2)_2]_2$ et le ligand arène C_6 . Celle-ci, représente un mode de coordination de type rétro-donation δ uranium \rightarrow arène.

Elles sont composées essentiellement d'orbitales métallique $5f/6d(\delta)$ interagissant avec celles de type π^* du ligand arène. Les niveaux moléculaires supérieurs sont quant à eux non liants. L'analyse de la structure électronique révèle que les orbitales de l'uranium qui contribuent dans les OM liantes $11A$ et $10B_1$ sont respectivement $f_{xyz} + d_{xy}$ et $f_z + d_{x^2-y^2}$.

Ces orbitales atomiques $5f$ manifestent en effet des interactions de type δ selon leur symétrie axiale comme illustré sur la figure 4 suivante:

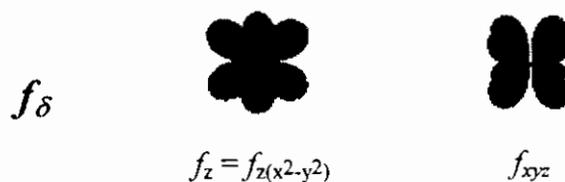


Figure 4

Il apparaît donc, que l'interaction liante selon une rétro-donation de type δ est à l'origine de la coordination uranium-arène dans ce type de complexe, puisque les niveaux supérieurs sont essentiellement à caractère métallique non-liant.

Nous allons préciser les différents points précédents en considérant l'analyse de population de Mulliken (tableau 2) obtenue pour les deux conformations possibles D_2 et D_{2h} dans leur état quintuplet.

Le tableau 2 indique une densité de spin égale à 2 environ pour chaque atome d'uranium, ce qui correspond à un état de valence +IV. L'ion uranium s'il était uniquement coordonné au ligand di-anion d'amide $[(-NH_2)_2]^{-2}$ serait divalent, ce qui est très peu probable pour un ion actinide.

Tableau 2 : Analyse de Mulliken de l'état quintuplet du complexe de symétrie D_2

Structure (η^6, η^6 -C ₆ H ₆)[U(NH ₂) ₂] ₂	Charge nette		Dens. de spin de métal. C ₆ H ₆ ⁰	Dens. de spin métall. spin	Population orbitaire				U-C ₆	U-N	
	U	N			s	p	d	f			
D_2	+1.50	-0.40	-0.80	2.18	α	1.13	2.90	0.78	2.53	-0.068	0.069
					β	1.11	2.88	0.68	0.49	-0.108	0.054
					$\alpha+\beta$	2.24	5.78	1.46	3.02	-0.176	0.123
D_{2h}	+1.43	-0.40	-0.88	2.21	α	1.11	2.92	0.78	2.57	-0.032	0.071
					β	1.09	2.90	0.66	0.50	-0.060	0.056
					$\alpha+\beta$	2.20	5.82	1.44	3.07	-0.092	0.127

Par ailleurs, la charge métallique +1.50 de l'ion uranium est plutôt élevée comparée à celle calculée pour d'autres complexes d'uranium, et traduit une perte substantielle de sa densité électronique en faveur de la rétro-donation métal \rightarrow arène. La contribution des orbitales 5f à la densité de spin est la plus forte ; la population globale de ces orbitales 5f est de 3.02.

Nous avons représenté également sur la figure 4, le diagramme des OM frontières de l'état quintuplet du complexe (η^6, η^6 -C₆H₆)[U(NH₂)₂]₂ de symétrie D_{2h} présentant les deux ligands amides en position éclipsée. Cette forme peut en effet être envisagée pour ce complexe vu la faible différence d'énergie (0.197 eV = 4.54 kcal/mol) entre les deux conformations décalée D_2 et éclipsée D_{2h} dont l'énergie de liaison TBE respective est -153.801 et -153.604 eV. 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 arène déjà mis en évidence dans la conformation éclipsée D_2 .

Comme attendu, dans l'état quintuplet les OM de spin α et de spin β , les plus hauts occupés, décrivent les quatre électrons célibataires étant pris de spin α . Cette forme éclipsée D_{2h} présente les mêmes caractéristiques électroniques que celle de conformation décalée D_2 . Les OM liantes $7b_{1u}$ et $2a_{1u}$ sont le résultat d'une interaction de type δ rétro-donation uranium \rightarrow arène similaire à celle obtenue pour la forme D_2 (figure 3).

En définitive, le caractère covalent dans le complexe $(\eta^6, \eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)[\text{U}(\text{NH}_2)_2]_2$ binucléaire d'uranium est marqué par un transfert de charge uranium \rightarrow C_6 de type rétro-donation essentiellement et met en œuvre le transfert de deux électrons de chaque métal envers le ligand neutre arène C_6H_6 . La coordination avec les deux ligands amides $[\text{NH}_2]_2^{-2}$ anioniques, quant à elle, est assurée par un transfert de deux autres électrons provenant de chaque métal. Les deux ions uranium se retrouvent donc dans leur état d'oxydation formel +4 habituel, ce qui est en accord avec les conclusions de Cummins et al. [8].

Les distances U-N(amide) = 2.226 Å, relativement courtes, sont semblables à celles des liaisons simples de caractère σ observées dans les complexes amides d'uranium IV.

La sphère de coordination de l'ion uranium insaturée se retrouve ainsi limitée par la coordination de celui-ci avec le ligand arène. Son environnement électronique indique un nombre d'électrons de valence métalliques ('electron valence metallic', en abrégé evm) égal à 6 électrons seulement. Cela est exceptionnel, vu que les complexes organoactinides sont connus pour avoir des nombres de coordination assez élevés et un 'evm' allant jusqu'à 26 électrons.

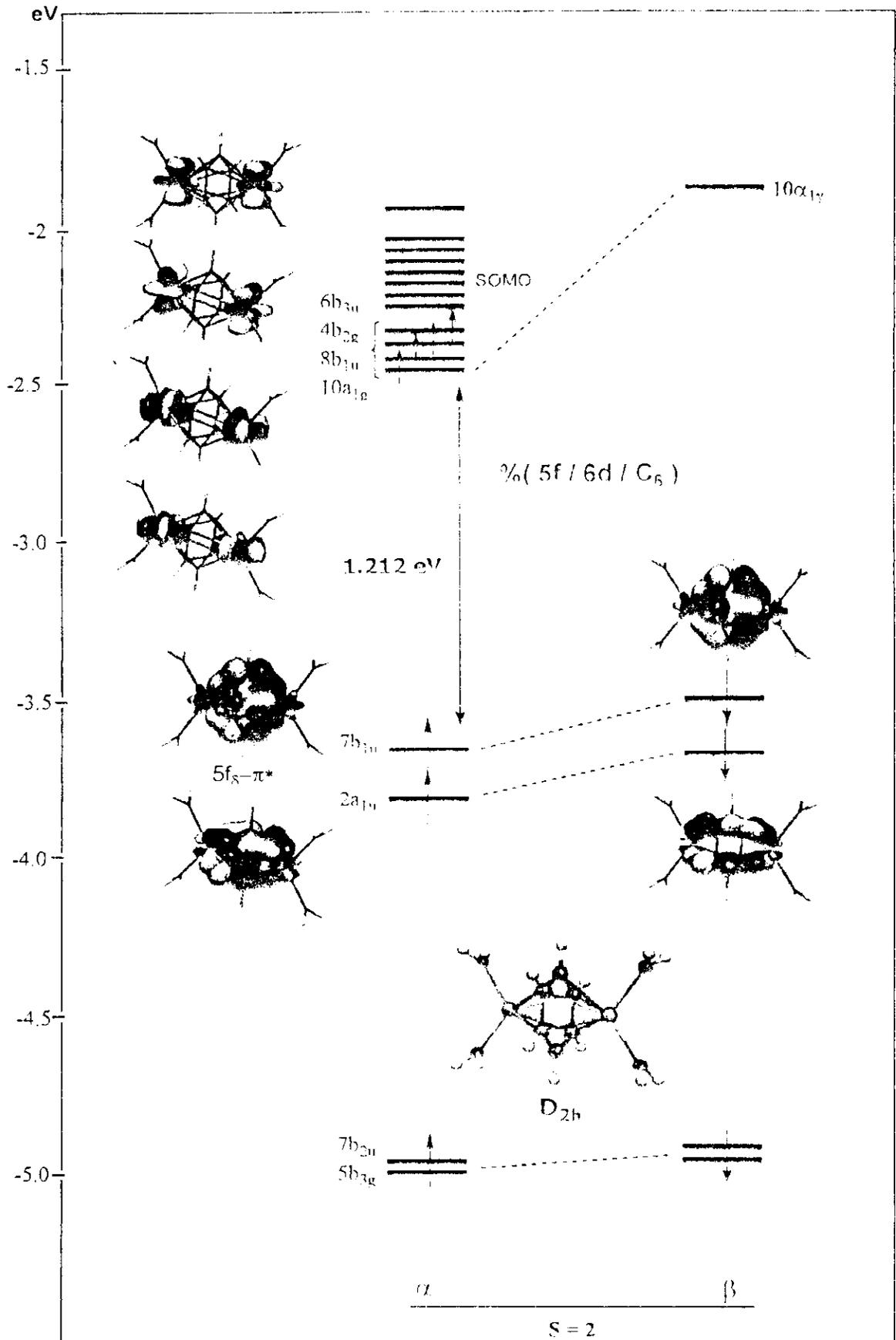


Figure 4 : Diagramme des OM pour l'état quintuplet de la géométrie D_{2h}

Les résultats obtenus dans le cadre de cette étude DFT du complexe binucléaire corroborent l'analyse de Cummins et al. [8]. Ils nous ont permis également de rationaliser le mode de coordination entre l'ion uranium tétravalent et le groupement arène conduisant à un complexe, dont l'existence est attribuée à une interaction δ de type rétro-donation métal \rightarrow arène significative.

3. Calcul de fragments :

Nous avons étudié en spin restreint l'interaction des deux entités neutres C_6H_6 et $[U(NH_2)_2]_2$ conduisant au complexe $(\eta^6, \eta^6-C_6H_6)[U(NH_2)_2]_2$ de symétrie D_2 . Les résultats de nos calculs sont reportés dans le tableau 3 ; ils comprennent l'analyse de population de Mulliken du complexe ainsi que celle des deux fragments avant et après interaction.

Les charges globales nettes des ions uranium formellement +4, celles portées par l'atome d'azote et le ligand arène avant et après interaction, sont reportées dans ce tableau. Nous pouvons constater l'augmentation substantielle de la charge ionique du métal uranium avant et après formation du complexe, ce qui indique une perte de sa densité électronique en faveur de l'interaction de rétro-donation mentionnée précédemment.

Par contre, celle de l'atome d'azote varie peu, alors que la charge globale nette portée par le cycle arène augmente de manière nette lorsqu'il est attaché aux deux ions métalliques.

Tableau 3 : Analyse de population de Mulliken du composé $(C_6H_6)[U(NH_2)_2]_2$ et de ses deux fragments C_6H_6 et $[U(NH_2)_2]_2$ à l'état singulet

$(C_6H_6)[U(NH_2)_2]_2$	Charge nette			Population orbitaire métallique		Population de recouvrement atome-atome		
	métal	ligand				U-N	C-C	U- C_6
	U^{+4}	N	$C_6H_6^0$	6d	5f			
$[U(NH_2)_2]_2$	+0.80	-0.37	-	0.96	3.47	0.143	-	-
C_6H_6	-	-	-0.02				0.480	-
$(C_6H_6)[U(NH_2)_2]_2$	+1.41	-0.40	-0.90	0.94	2.84	0.125	0.259	0.024

La population des orbitales de l'uranium subit une légère diminution en particulier au niveau des orbitales 5f. Pour les populations de recouvrement atome-atome, la liaison U-N s'affaiblit lorsque l'ion uranium est complexé par le cycle arène, alors que la population

des liaisons C-C de ce dernier, diminue de manière drastique. La population globale **0.024** représentant la somme des populations entre le métal central et les six atomes de carbone du cycle C_6 portant les six orbitales $2p_\pi$, est relativement faible relativement à celle calculée pour les autres systèmes sandwich apparentés tel que le complexe $COTUCl_2(pyr)_2$ (**0.097**).

Ces résultats corroborent l'analyse des diagrammes des OM quant au caractère covalent significatif des liaisons du complexe conduisant à un transfert de charge entre métal et le cycle arène. Les interactions liantes résultantes entre les orbitales $6d$ et surtout $5f$, permettent au ligand neutre arène d'être solidement attaché aux deux ions d'uranium formellement chargés $+4$, grâce à une rétro-donation de type δ significative. Cette dernière, est souvent constatée dans les édifices moléculaires à structure associées aux ligands cycliques aromatique tels que ceux de forme sandwich et dérivés.

L'énergie de liaison des fragments TBE caractérisant l'interaction entre C_6H_6 et $[U(NH_2)_2]_2$ est égale à **-10.393 eV**, ce qui traduit bien une interaction attractive entre ces deux groupements. Afin d'analyser la nature des interactions, ioniques ou covalentes gouvernant la formation du complexe, nous reportons dans le tableau 5, la décomposition de l'énergie de liaisons TBE_1^{atom} obtenue précédemment. Nous donnons également la décomposition de l'énergie d'interactions orbitales symbolisée par E_{OI} selon les représentations irréductibles du groupe de symétrie D_2 dans lequel la géométrie du complexe a été optimisée. Cette énergie E_{OI} traduit le caractère covalent (voir annexe) des interactions métal-ligand mise en jeu. L'énergie de répulsion de Pauli E_{Pauli} , l'énergie électrostatique classique de coulomb E_{ES} , et leur somme respective représentant le terme stérique ΔE^0 sont également reportées dans le tableau. Cette dernière, traduit le caractère ionique des interactions dans le complexe étudié.

Tableau 5 : Décomposition de l'énergie de liaisons (eV) $(C_6H_6)[U(NH_2)_2]_2$ en D_2

	E_{Pauli}	E_{ES}	ΔE^0	E_{OI}	TBE_1^{atom}
$(C_6H_6)[U(NH_2)_2]_2$ D_2	+514.884	-118.889	+395.994	A : -149.983 B ₁ : -157.008 B ₂ : -128.999 B ₃ : -113.805 Tot. = -549.795	-153.801

Le terme E_{OI} contrebalance l'énergie répulsive due au terme stérique (ionique) ΔE^0 et semble indiquer un caractère covalent plus marqué du complexe.

Rappelons nous, que les OM liantes **11A** et **10B₁** sont celles traduisant la coordination uranium-arène et sont à caractère 5f majoritaire dans le complexe de symétrie D_2 . L'énergie d'interaction correspondant à ces deux représentations irréductibles sont très attractives et sont plus élevées relativement aux autres symétries. Ceci, confirme le caractère covalent des interactions liantes traduites par ces OM et leur rôle déterminant dans la coordination de type δ uranium-arène.

4. Conclusion :

Alors que le ligand arène joue un rôle important dans la chimie des composés sandwich de lanthanides et des métaux de transition du groupe IV et VI, aucun composé actinide bis(arène) ($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$)An n'a pu être isolé. Cela suppose en effet un atome actinide de valence nulle, ce qui est défavorable pour ce type de métaux qui se présentent souvent comme des ions 'durs' interagissant avec des ligands anioniques donneurs d'électrons.

Pour notre part, nous avons tenté d'apporter une contribution théorique à l'étude du seul complexe sandwich inversé connu $\text{L}_3\text{U}^0(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{U}^0\text{L}_3$ présentant une liaison uranium-arène. L'étude de sa structure électronique, a révélé, dans le mode de coordination métal-ligand, un transfert de charge uranium \rightarrow arène important. Celui ci traduit en fait, une interaction δ de rétro-donation significative entre les orbitales 5f occupées du métal vers les OM π^* anti-liantes vacantes du cycle benzénique. L'attachement du métal d'uranium au ligand arène, est donc permis grâce à une rétro-donation de deux électrons du métal vers le cycle.

L'interaction entre les deux fragments neutres C_6H_6 et $[\text{U}(\text{NH}_2)_2]_2$ fournit une énergie négative attractive. Celle des liaisons atomiques TBE, révèle un terme d'interactions orbitaire particulièrement élevé relativement au terme stérique plus faible. Ce qui indique, un caractère covalent des liaisons mise en jeu. Cette énergie, révèle aussi, le rôle déterminant des OM liantes en particulier, celles responsables de la coordination de type δ entre les deux orbitales 5f des ions d'uranium +4 et les OM π^* du ligand neutre arène.

La mise en évidence de ce mode de coordination particulier dans ce complexe bi-nucléaire d'uranium, ouvre des perspectives nouvelles pour la possibilité de synthèse de complexe sandwich actinide bis(arène) jusqu'ici inconnus. En effet, d'autres composés similaires ont pu être synthétisés et leurs structures cristallines caractérisées. Parmi eux, on peut citer l'exemple du complexe bi-nucléaire d'uranium $\text{K}[\text{X}_3\text{U}(\mu\text{-}\eta^7\text{:}\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{UX}_3]$ ($\text{X}^- = \text{NEt}_2$ or BH_4) obtenu par T. Arligué et al. [13] et qui présente un mode de coordination δ de type rétro-donation métal \rightarrow C_7H_7 similaire à celui décrit ci-dessus.

5. Références

1. Jerome A. Berson. *Angew. Chem. Int. Engl.* (1996) **35**(23-24), 2750 – 2764.
2. (a) Silverthorn W. E., *Adv. Organomet. Chem.* (1975) **13**, 45. (b) Muetterties E. L., Bleeke J. R., Wucherer E. J., Albright T. A., *Chem. Rev.* (1982) **82**, 499.
3. David M. Anderson, F. Geoffrey N. Cloke, P. Anthony Cox, N. Edelstein, Jennifer C. Green, T. Pang, Ausama A. Sameh, G. Shalimoff. *Jour. Chem. Soc., Chem. Comm.* (1989) (1), 53-55.
4. (a) Wayne A. King, S. Di Bella, G. Lanza, K. Khan, David J. Duncalf, F. Geoffrey N. Cloke, Ignazio L. Fragala, Tobin J. Marks. *J. Am. Chem. Soc.* (1996) **118** (3), 627-635. (b) Jun Li, Bruce E. Bursten. *J. Am. Chem. Soc.* (1997) **119**(38), 9021-9032. (c) G. Hong, F. Schautz, M. Dolg. *J. Am. Chem. Soc.* (1999) **121** (7), 1502 -1512. (d) M. Dolg. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* (2000) **41**, 18-21
5. (a) J. Marçalo, João P. Leal, António P. de Matos, Alan G. Marshall. *Organometallics.* (1997) **16** (21), 4581-4588. (b) Winnie W. Yin, Alan G. Marshall, J. Marçalo, António P. de Matos. *J. Am. Chem. Soc.* (1994) **116**, 8666 – 8672.
6. Hai-gang Lu, Le-min Li. *Theor. Chem. Acc.* (1999) **102**, 121-126.
7. Jun Li, Bruce E. Bursten. *J. Am. Chem. Soc.* (1999) **121** (43), 10243 -10244.
8. Paula L. Diaconescu, Polly L. Arnold, Thomas A. Baker, Daniel J. Mindiola, Christopher C. Cummins. *J. Am. Chem. Soc.* (2000) **122**, 6108-6109.
9. D. Baudry, E. Bulot, P. Charpin, M. Ephritikhine, M. Lance, M. Nierlich, J. Vigner, *J. Organomet. Chem.* (1989) **371**(2), 155-162.
10. A. V. Garbar, M. R. Leonov, L. N. Zakharov, Y. T. Struhkov. *Russ. Chem. Bull.* (1996) **45**, 451.
11. A. Avdeef, K. N. Raymond, K. O. Hodgson, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* (1972) **11**, 1083.
12. Jun Li, B. E. Bursten, *J. Am. Chem. Soc.* (1997) **119**, 9021.
13. T. Arliguie, M. Lance, M. Nierlich, M. Ephritikhine. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1997) 2501–2504

Les complexes monocyclooctatétraényle bis(dithiolène) d'uranium (COT)U(dddt)₂

[COT²⁻ = (η^8 -C₈H₈)²⁻ ; dddt²⁻ = (S₄C₄)²⁻ : 5,6-dihydro-1,4-dithiine-2,3-dithiolate)

1. Introduction

Depuis plus de trente ans, les complexes dithiolène de métaux de transition suscitent un intérêt croissant [1] dû en grande partie aux possibilités d'applications dans des champs divers comme ceux de l'optique non-linéaire, du magnétisme, de la conductivité ou des télécommunications [2]. Les complexes organométalliques dérivant de ces ligands dithiolène (schéma 1) présentent des propriétés moléculaires intéressantes dont une grande flexibilité structurale et une haute stabilité thermodynamique et photochimique.

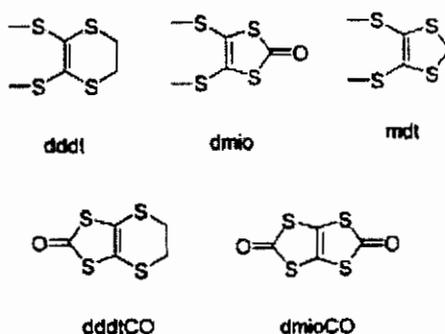


Schéma 1 : ligands dithiolène

Cela a pu être constaté dans le cas de composés hétéroleptiques cyclopentadiényle/dithiolène des métaux du groupe 4-6, de formule générale [Cp₂M(dithiolène)]^{0,+} ou [CpM(dithiolène)₂]⁰ [3]. Ces composés, dont la plupart sont à couches ouvertes et font intervenir à l'état solide les ligands dithiolène dans des interactions inter- et intramoléculaires, peuvent conduire à des matériaux magnétiques, conducteurs et supra-conducteurs très intéressants [4].

A coté de cette physicochimie des complexes des métaux de transition, s'est développée plus récemment une chimie des complexes dithiolène des métaux actinides. Ces espèces nouvelles tirent profit de la stabilité relative des complexes d'uranium, souvent riches en électrons.

Dans ce domaine, une contribution très importante a été apportée par M. Ephritikhine, T. Arliguie, M. Fourmigué et leurs collaborateurs [3-5] avec la synthèse et la caractérisation cristallographique de nombreux complexes organo-uranium hétéroleptiques cyclopentadiényle/dithiolène et ceux du ligand cyclooctatétrényle de formules générales $Cp^*_2U(\text{dithiolène})$, $COTU(\text{dithiolène})L_2$ et $COTU(\text{dithiolène})_2$ respectivement.

2. Description des géométries expérimentales

Dans cette dernière famille de complexes monocyclooctatétrényle bis(dithiolène), le premier à avoir été synthétisé est le bi-anion $[(COT)U(\text{dddt})_2]^{-2}$ d'uranium IV obtenu et caractérisé par T. Arliguie et al. [5]. Le composé précurseur $[U(COT)BH_4)_2(\text{thf})]$ conduit effectivement, par réaction avec $Na_2\text{dddt}$, au sel $[Na(18\text{-crown-6})-(\text{THF})_n]_2[U(COT)(\text{dddt})_2]$ sans grande difficulté comme illustré sur la figure 1.

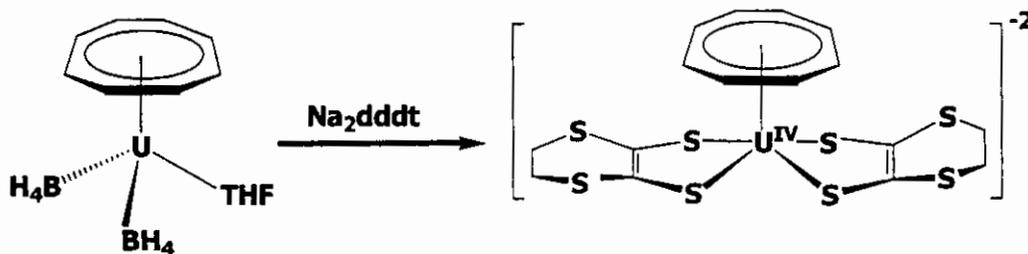


Figure 1

La structure moléculaire du complexe bi-anion $[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)U(\text{dddt})_2]^{-2}$, déterminée par RX, est représentée sur la figure 2.

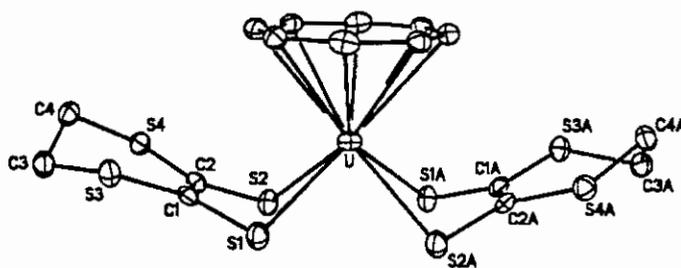


Figure 2 : ORTEP du complexe bi-anion $[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)U(\text{dddt})_2]^{-2}$ [5a]

Ce complexe présente à l'état solide, une géométrie de type ML_5 (figure 3) correspondant à une structure pyramidale à base carrée légèrement distordue. En effet, en considérant le cycle COT comme ligand monodentate et les quatre atomes du soufre formant

le plan équatorial, l'arrangement structural du complexe s'apparente à la structure illustrée sur la figure 3.

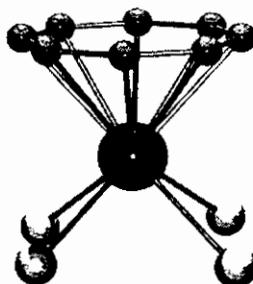


Figure 3

L'état d'oxydation formel de l'ion d'uranium dans ce composé est +4. Avec un ligand COT^{2-} donneur à $10 e^- \pi$ et les quatre atomes de soufre qui apportent chacun d'entre eux une paire d'électrons de type σ , le complexe comptabilise avec les deux électrons résiduels sur le métal un total de 20 électrons, ce qui le place parmi les espèces riches en électrons.

Par ailleurs, le composé bi-anionique subit facilement une oxydation par $\text{Ag}^+\text{Bph}_4^-$, et conduit au composé mono-anionique du sel $[\text{Na}-(18\text{-crown-6})][(\text{COT})\text{U}(\text{ddd})_2]$. La structure X de ce composé, a également été déterminée par T. Arligué et al. [5]. Ce composé monoanionique représente le premier complexe monocyclooctatétraényle d'uranium pentavalent possédant une liaison uranium-soufre. Son état d'oxydation U(V) est similaire à celui qu'il possède dans le complexe sandwich bis(cycloheptatriényle) $[\text{U}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)_2]$ [5b]. Le complexe anion $[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{U}^{\text{V}}(\text{ddd})_2]^{-1}$ présente une géométrie moléculaire plutôt inattendue (figure 4).

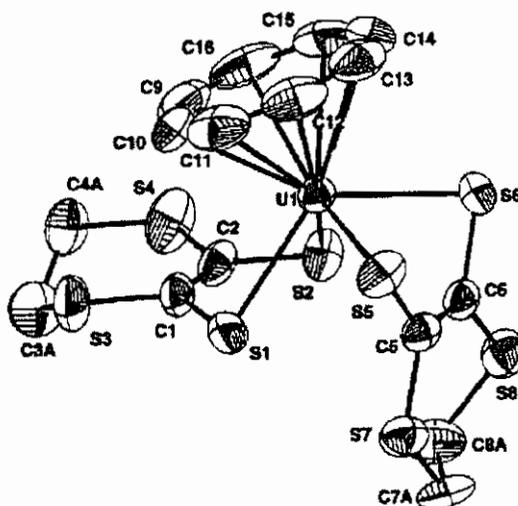


Figure 4 : ORTEP du complexe anion $[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{U}^{\text{V}}(\text{ddd})_2]^{-1}$ [5]

En effet, sa structure expérimentale, représentée sur la figure 4, montre que l'un des métallacycle U-dithiolène est fortement distordu et de manière dissymétrique, comparativement à la structure du complexe dianion (figure 2).

Il nous a semblé intéressant de tenter d'expliquer la spectaculaire distorsion structurale subie par le complexe suite à son oxydation. On ne s'attend pas à ce que la perte d'un électron localisé sur le métal induise une si importante distorsion. Nous procéderons pour cela à une analyse détaillée de la structure électronique des deux complexes, mono et di-anionique, et étendrons notre étude au complexe neutre $[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{U}^{\text{V}}(\text{dddt})_2]$ d'U(VI). Il est probable que les électrons 5f de l'uranium, premiers concernés dans le processus d'oxydation, jouent un rôle clé dans le processus de déformation. Comme précédemment, nous mettrons en œuvre dans notre travail des calculs DFT relativistes (ZORA-BP86/TZP, détails techniques en annexe).

3. Etude structurale et données expérimentales

La structure cristalline du dianion $[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{U}^{\text{V}}(\text{dddt})_2]^{2-}$ (figure 2) s'apparente à celle de ses analogues anioniques (d^2) $\text{Cp}^*\text{M}(\text{dmit})_2^-$ du Mo^{IV} et W^{IV} [5e,f]. L'oxydation du composé du molybdène, conduit également au produit neutre correspondant à un complexe radical d^1 $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{dmit})_2^\bullet$. On observe que le passage de l'anion $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{dmit})_2^-$ vers l'espèce neutre $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{dmit})_2^\bullet$, induit un changement peu sensible de la géométrie du groupement métallacycle MoS_2C_2 . Dans le cas du complexe dianionique d'uranium IV $[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{U}(\text{dddt})_2]^{2-}$, la modification structurale unique qui accompagne le processus d'oxydation, conduisant à l'espèce anionique, reste donc sans analogue chez les métaux de transition.

Par ailleurs, on observe que la distance U-COT expérimentale qui vaut 2.054Å pour le complexe bi-anion, est sensiblement plus élevée que celles observée chez les analogues d'uranium IV mono-COT de type demi-sandwich : $\text{COTUCl}_2\text{L}_2$ (L = pyridine ; avec U-C $\approx 2.683\text{Å}$) ou ceux de type sandwich tel le complexe d'uranocène UCOT_2 de symétrie réelle D_{8h} et dont la distance expérimentale U-COT est de 1.923Å (U-C $\approx 2.647\text{Å}$). Les contraintes stériques exercées par les deux dithiolène en sont en partie responsables.

Dans l'anion $[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{U}^{\text{V}}(\text{dddt})_2]^{-1}$, les angles des métallacycles US_2C_2 *exo*(65.7°) et *endo*(76.2°) définis comme étant ceux formés par les bissectrices des angles S-U-S et les plans contenant la double liaison C=C, représentés sur la figure 5, sont beaucoup plus élevés que ceux observés dans les complexes anions analogues du titane $[\text{CpTi}(\text{dmit})_2]^{-}$ (22.5° et 62.5°) et $[\text{CpTi}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{-}$ (36.3° et 23.3°) [3b,5].

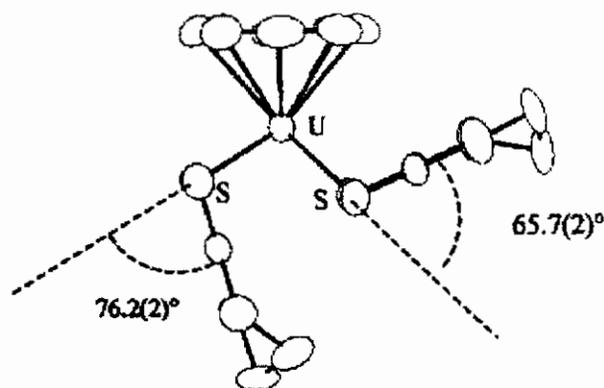


Figure 5 : angles dièdres dans l'anion $[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{U}^{\text{V}}(\text{dddt})_2]^{-1}$ [5]

Dans le cas de cet anion, l'analyse des données structurales montre de plus que la longueur moyenne des liaisons U-S qui est de 2.693 Å, est similaire à celles observées dans les composés d'uranium dithiolate $\text{Cp}^*\text{U}(\text{SR})_2$ [6,7].

Les longueurs des liaisons $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-S}$ et $\text{C}=\text{C}$ dans le ligand dddt^{2-} qui valent respectivement 1.75 Å et 1.357-1.363 Å, sont comparables à celles observées dans les complexes homologues du titane $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{dddt})$ ou $[\text{CpTi}(\text{dmit})_2]^{-}$ [3b,8].

Ces caractéristiques structurales semblent indiquer, que le processus d'oxydation concerne essentiellement le métal central avec une légère influence sur le ligand dddt . Le raccourcissement de la liaison $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-S}$ et l'allongement de celle de $\text{C}=\text{C}$, serait effectivement la signature d'un processus d'oxydation affectant également le ligand dithiolène. Ceci, a pu être démontré dans une étude très significative entreprise par M. Fourmigué et al. [5d], sur une série de composés mixte Cp/dithiolène de métaux nd. Il s'agit essentiellement de complexes d^2 $\text{Cp}_2\text{M}(\text{dt})$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{dt} = \text{dmit}$ et dddt) neutre et de leurs analogues cationiques en d^1 $\text{Cp}_2\text{M}(\text{dt})^{*+}$ obtenus par mono-oxydation. Les variations structurales du ligand dithiolène relatives aux distances $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-S}$ et $\text{C}=\text{C}$, ainsi qu'à l'angle θ de pliage du métallacycle MS_2C_2 ($0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$), semblent correspondre à une interaction entre le fragment

métallique d^1 Cp_2M et la SOMO à caractère π du dithiolène. La comparaison de certaines structures cristallines de complexes analogues de ces espèces neutres $Cp_2M(\text{dithiolène})$ avec un angle pliage du MS_2C_2 plus important dans le cas du complexe d^0 du Titane ($43^\circ \leq \theta \leq 51^\circ$), et un peu plus faible ($20^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$) dans les complexes d^1 du Vanadium et du Niobium, a permis d'étayer cette hypothèse.

4. Résultats théoriques

A l'exception de la forme neutre non encore caractérisée, les complexes $[(\eta^8-C_8H_8)U(\text{dddt})_2]^x$, bi-anionique $x = -2$ et mono-anionique $x = -1$ considérés se présentent comme des structures à couches ouvertes. Le composé bi-anionique correspond à un état d'oxydation formel d'uranium $+4$ ($5f^2$), alors que dans le cas du radical mono-anion, l'ion métallique est de charge formelle $+5$ portant un seul électron $5f^1$.

L'optimisation des géométries moléculaires a été effectuée en deux étapes pour des raisons techniques de convergence des processus SCF; d'abord en spin restreint 'spin-restricted' en considérant une double occupation de toutes les OM; lorsque la structure présente un électron célibataire, celui-ci est partagé en 2 moitiés ($1/2$ de spin α et β). Cette façon de procéder n'est pas satisfaisante puisque dans le cas d'un radical, il doit rester une OM simplement occupée par l'électron célibataire. Le calcul 'spin-restricted' a été suivi d'un calcul plus rigoureux sans contrainte de spin; dans ce cas les électrons de spin α et β sont décrits par des OM pouvant être différentes: la double occupation des OM n'est pas imposée. Partant de la géométrie obtenue en spin restreint, une seconde optimisation de géométrie a ensuite été effectuée sans contrainte de spin 'spin-unrestricted' dont nous présentons les résultats.

Différentes conformations des complexes $[(\eta^8-C_8H_8)U(\text{dddt})_2]^x$ peuvent être envisagées en raison de la flexibilité apparente des métallacycles US_2C_2 . Pour notre part, nous avons pu en déterminer plusieurs parmi les plus stables, que nous avons notées A, B, C, D et E pour la forme bi-anion ($x = -2$), F, G, H et I pour l'anion ($x = -1$) et J, K pour la forme neutre ($x = 0$). Nous avons démarré notre étude en partant de l'optimisation d'une structure idéalisée symétrique (géométrie standard) représentée sur la figure 5.

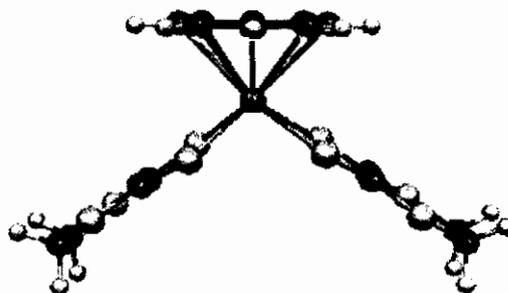


Figure 5 : géométrie standard

En partant de cette structure idéalisée, l'optimisation de la géométrie conduit à différentes formes selon la charge du complexe (figure 6). Pour le dianion, l'optimisation de la géométrie sans aucune contrainte de symétrie conduit à la forme **A**. En imposant la symétrie C_s envisageable pour ce type de structure, nous avons obtenu la forme **B**. La géométrie **C** du dianion dérive de la structure expérimentale optimisée. La structure RX expérimentale est notée **D**.

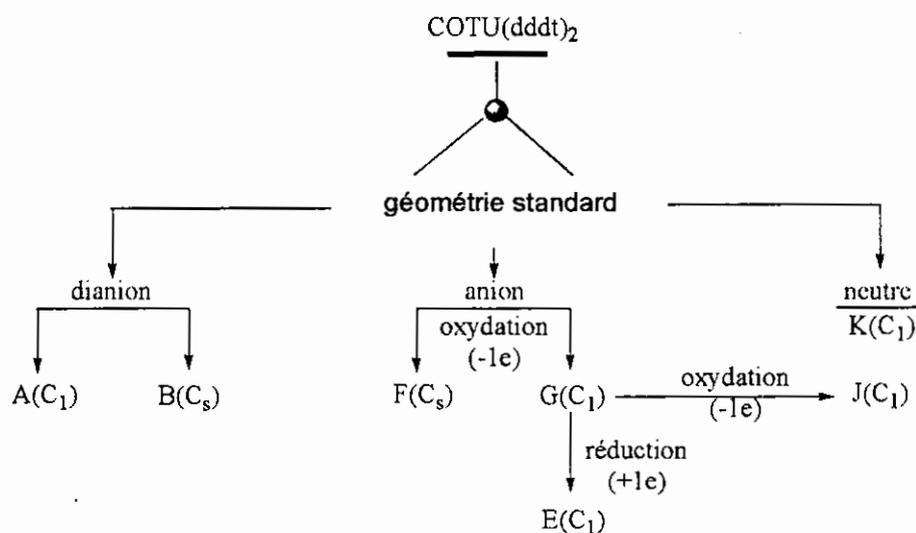


Figure 6 : géométries optimisées obtenues

Les différents conformères F, G, H et I de l'espèce anionique $[\text{COTU}(\text{ddd})_2]^-$ ont été obtenus de la même façon: la forme **G** est le résultat de l'optimisation de la géométrie standard sans contrainte de symétrie, alors que pour la forme **F**, la symétrie C_s a été imposée. La forme **H** dérive de l'optimisation de la géométrie expérimentale (forme **I**). Enfin, la conformation **E** du bi-anion, est le résultat de la réoptimisation de la géométrie **G** de l'anion après réduction (+1e).

Les formes J et K relatives à l'espèce neutre $\text{COTU}(\text{dddt})_2$ avec un ion uranium formellement oxydé en +6, ont été optimisées de manière respective, à partir de la géométrie standard initiale ou de la structure G de l'anion oxydé (figure 6).

Nous avons représenté sur les figures 6, 7 et 8 les différentes structures optimisées avec l'indication de leurs stabilités relatives ainsi que des principales longueurs de liaison. En raison de la flexibilité du métallacycle US_2C_2 on s'attend à ce que les différentes conformations soient proches en énergie, ce que nous vérifions bien sur ces figures.

Vu la taille des molécules étudiées il ne nous a pas été possible de procéder à un calcul des fréquences des modes normaux de vibration, afin de nous assurer de la nature exacte éventuelle, état fondamental ou de transition, de ces différentes conformations. De même il ne nous a pas été possible d'explorer toute la surface d'énergie potentielle des trois espèces étudiées, et d'identifier toutes les conformations possibles qu'elles pourraient présenter.

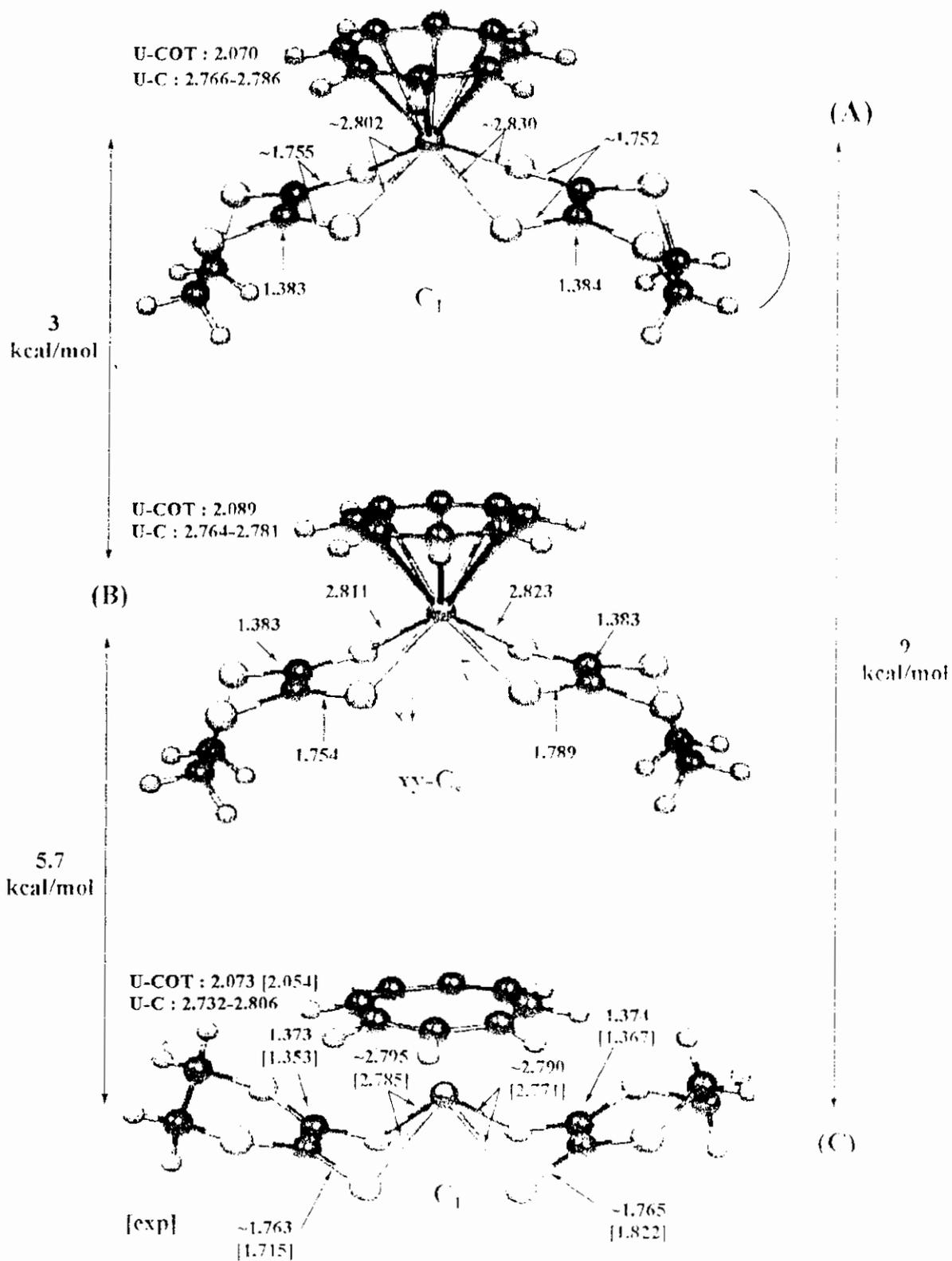


Figure 7: Energies relatives et géométries des différents conformères $COTU(ddd)_2^2 d'U(IV)$ calculées

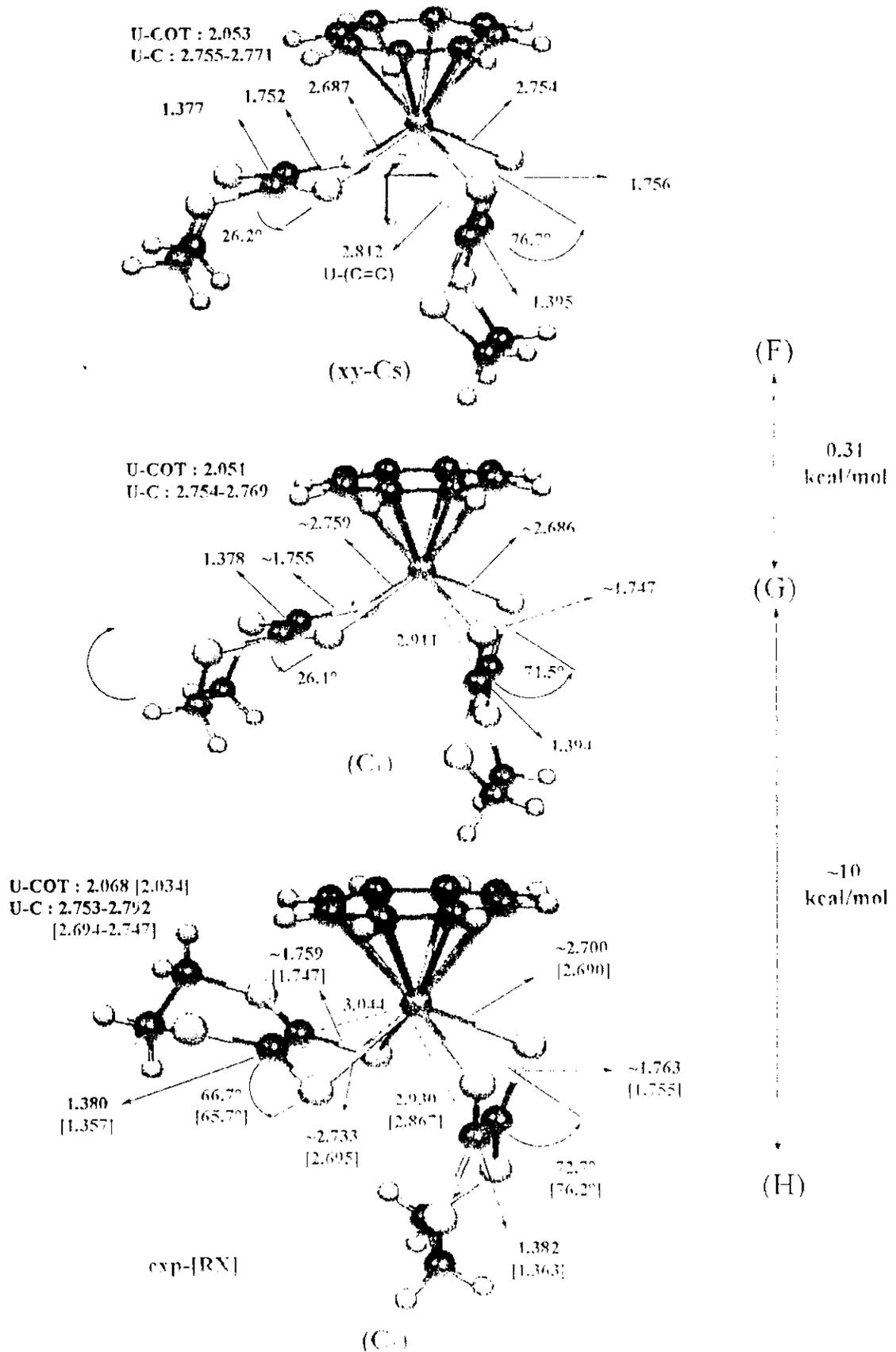


Figure 8 : Energies relatives et géométries des différents conformères $COTU(ddd)_2^{-1}$ d'U(V) calculées

Pour l'espèce bi-anion (figure 7), la structure la plus stable est la forme C de symétrie C_1 , celle observée expérimentalement. Cette forme est prépondérante à basse température, les énergies des autres structures étant bien plus élevées.

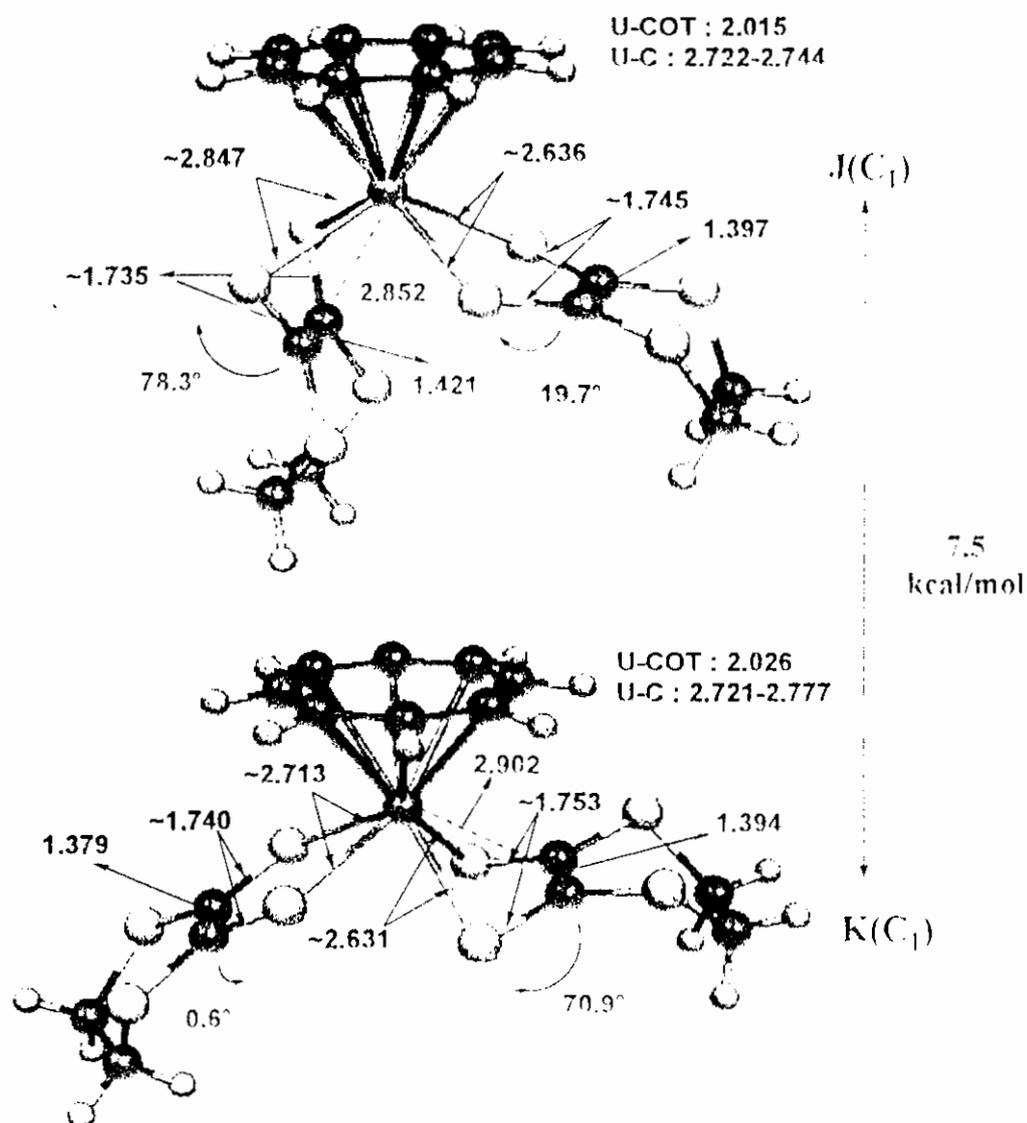


Figure 9 : Energies relatives et géométries des différents conformères $COTU(ddd)_2$ d' $U(VI)$ calculées

Pour l'espèce anionique (figure 8), la forme H est la plus stable : c'est également celle observée expérimentalement. Il est important de noter que l'optimisation de la géométrie à partir de la géométrie standard symétrique conduit à une structure dissymétrique (F ou G) conforme à l'expérience. Des facteurs électroniques sont donc en œuvre pour différencier les complexes anion et dianion.

Pour l'espèce neutre (figure 9), nous ne disposons pas de données expérimentales : la forme K est prédite comme étant la plus stable.

Les énergies de liaison (TBE) des 3 espèces les plus stables, C, H et K sont respectivement de -239,614, -240,865 et -237,804 eV ce qui conduit à un écart énergétique faible et égal à 1,25 eV entre le complexe de l'U(IV) et de l'U(V), en accord avec leur facile inter conversion électrochimique, mais relativement élevé (3.1 eV) entre ceux de l'U(V) et U(VI).

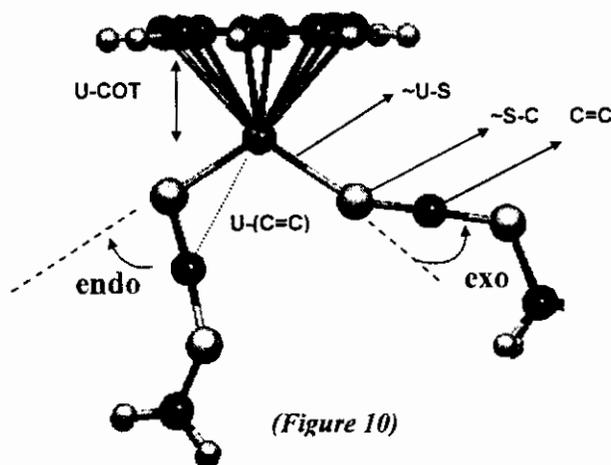
Tableau 1 : grandeurs géométriques calculées et données expérimentales.

COTU(ddd _t) ₂ état de spin	Di-anion U(+4) Triplet (5f ²)					Anion U(+5) Doublet (5f ¹)				Neutre U(+6) (6d ⁰ 5f ⁰)	
	Std C ₁	Std C _s	Exp C ₁	RX	Std C ₁	Std C _s	Std C ₁	Exp. C ₁	RX	Std C ₁	Std C ₁
Géométrie	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
U-COT	2.070	2.089	2.084	2.054	2.092	2.053	2.051	2.068	2.034	2.015	2.026
U-C(COT)	2.766- 2.786	2.764 2.781	2.732- 2.806	2.697- 2.805	2.773- 2.805	2.755- 2.771	2.754- 2.769	2.753- 2.792	2.694- 2.747	2.722- 2.744	2.712- 2.778
C-C(COT)	1.414- 1.417	1.416	1.365- 1.454	1.320- 1.486	1.413- 1.417	1.410- 1.415	1.411- 1.416	1.411- 1.414	1.368- 1.422	1.412- 1.414	1.409- 1.417
U-S	2.802 2.830	2.811 2.823	2.790 2.795	2.771 2.785	2.780 2.817	2.687 2.757	2.686 2.759	2.700 2.733	2.690 2.695	2.636 2.847	2.631 2.713
S-C	1.752 1.755	1.754 1.789	1.763 1.765	1.715 1.822	1.765 1.756	1.756 1.752	1.755 1.747	1.763 1.759	1.755 1.747	1.734 1.761	1.743 1.754
C=C(ddd _t)	1.383 1.384	1.383	1.374 1.373	1.353 1.367	1.376 1.380	1.395 1.377	1.394 1.377	1.382 1.380	1.363 1.357	1.421 1.397	1.394 1.379
U-(C=C)	3.617 3.634	3.626	3.130 3.145	3.119 3.151	3.208 3.706	2.812 3.629	2.911 3.628	2.930 3.044	2.867 3.027	2.852 3.707	2.902 3.679
θ(°) <i>endo</i>	32.8	32.1	66.1	65.8	60.1	76.8	71.5	72.7	76.2	78.3	0.6
θ(°) <i>exo</i>	31.8	32.0	65.4	64.2	23.1	26.2	26.1	66.7	65.7	19.7	70.9
TBE (eV)	-239.233	-239.478	-239.614	-	-239.309	-240.420	-240.432	-240.865	-	-237.478	-237.804

Notre première conclusion est donc que le calcul théorique, parmi plusieurs conformations possibles, redonne correctement la structure observée. Dans le tableau 1 sont rassemblées différentes grandeurs géométriques calculées pour les différentes conformations considérées et celles observées.

La distance U-COT est celle calculée entre le métal et le centre du cycle COT. Les distances U-C(COT) indiquées dans ce tableau représentent le domaine de variation des huit longueurs de liaisons uranium-carbone du cycle. U-S et S-C sont les distances moyennes pour

chacun des deux ligands dddt comme indiqué sur la figure 9. Les longueurs C=C sont celles des deux doubles liaisons des ligands dddt et U-(C=C) est la distance entre le métal central et le milieu de C=C.



Du point de vue des longueurs des liaisons, toutes les géométries standard optimisées dans chaque cas (y compris celle des formes pseudo-symétriques C_s), sont très proches des structures X expérimentales. Cependant, les distances internucléaires métal-ligand (U-COT, U-C et U-S) calculées sont de manière générale légèrement surestimées lorsqu'on les compare aux valeurs expérimentales. On constate que ces distances diminuent avec l'augmentation de la charge ionique formelle du métal central +4, +5 et +6 dans le complexe di-anion, anion et neutre. Cette variation s'effectue dans le même sens que celle du rayon ionique du métal central sous ses différents états d'oxydation.

4.1. Etude comparative des structures dianionique, anionique et neutre de $[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{U}^{\text{V}}(\text{dddt})_2]^x$

4.1.a. Aspect géométrique

Ainsi que cela a été signalé dans l'introduction, une différence structurale frappante apparaît lorsqu'on compare les formes di-anionique et anionique. Le complexe anion $[\text{COTU}(\text{dddt})_2]^-$ d'U(+5), obtenu par oxydation du di-anion $[\text{COTU}(\text{dddt})_2]^{2-}$ d'U(+4), subit une déformation spectaculaire de l'un des deux métallacycles US_2C_2 (figure 4). Une telle modification structurale n'est pas attendue, compte tenu des propriétés redox des complexes organométalliques d'uranium qui concernent essentiellement le métal central. Les complexes

d'actinides connus pour des propriétés catalytiques, supportent généralement les processus d'oxydation ou de réduction, sans que leur géométrie moléculaire soit beaucoup modifiée. La comparaison des données structurales dans le tableau 1 pour ces deux espèces, en particulier celles qui concernent la distance U-(C=C) et l'angle dièdre $\theta(^{\circ})$ relatif à la déformation endo et exo du metallacycle US_2C_2 (figure 10), est donc très significative. Il est intéressant de noter que la valeur de l'angle dièdre endo $\theta(^{\circ})$ est très importante et ce dans toutes les conformations considérées.

Il s'agit donc d'une caractéristique électronique fondamentale de ce système. De plus sa moyenne calculée 74.6° pour les conformations F et G est très proche de celle obtenue pour la géométrie expérimentale optimisée H (72.7°) ou celle 76.2° donnée par la structure X (I). Les valeurs des distances U-(C=C) : 2.812, 2.911 et 2.930 \AA dans les formes F, G et H, indiquent que l'une des deux doubles liaisons, celle correspondant au dithiolène endo, est très proche du métal central dans la forme anionique.

En effet, la valeur moyenne 2.880 \AA des distances U-(C=C) calculées pour cette liaison est comparable aux distances U-C(Cp) relativement longues observées dans les complexes tris- et tétra-cyclopentadiényle Cp^*_3U ($2.821\text{-}2.927 \text{ \AA}$) et Cp_4U ($\sim 2.807 \text{ \AA}$) [9]. Dans ces conditions une interaction directe métal...C=C (liaison η^2) peut être envisagée. De plus, l'étude cristallographique comparative entreprise par T. Arligué et al. [5c] sur une série de complexes neutre monocyclooctatétraényle dithiolène d'uranium IV de formule générale $COTU(\text{dithiolène})L_n$ (L = base de Lewis), a permis de mettre en évidence des distances U-(C₁=C₂) particulièrement courtes allant de $2.879(5)$ à $2.969(11) \text{ \AA}$. Toutefois, elles peuvent atteindre, dans certains complexes à co-ligand L chélate stériquement encombrant, des valeurs bien supérieures à 3.0 \AA .

La nature du co-ligand dans ce type de complexe aurait en effet, une influence plutôt stérique notable sur le rapprochement de la double liaison et l'interaction du ligand dithiolène avec le métal central dans le complexe. Celui ci, grâce au caractère fluxionnel du ligand dithiolène, peut adopter une conformation endo du groupement metallacycle US_2C_2 avec des valeurs de l'angle θ variant de 65.9° à 80.6° environ, comme le montre le schéma 3 suivant.

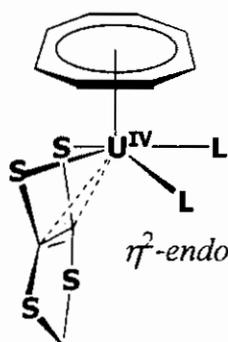


Schéma 3 : interaction η^2 -endo

Il n'est pas donc surprenant de voir se manifester une interaction η^2 -endo similaire entre le ligand dithiolène et l'uranium formellement oxydé +5 dans le complexe anion.

Parallèlement, la longueur de la double liaison C=C en position endo est sensiblement plus grande que celle en position exo comme indiquée sur la figure 10, ce qui confirme l'hypothèse précédente.

La comparaison des autres paramètres géométriques théoriques et expérimentaux U-COT, U-C(COT) et U-S entre les deux espèces dianionique et anionique, montre que la variation des longueurs des liaisons métal-ligand suit essentiellement celle des rayons ioniques des métaux d'uranium formellement +4 et +5.

En revanche, la longueur moyenne des liaisons C(sp²)-S dans le tableau 1, sur l'ensemble des conformations réelles ou calculées, semble diminuer de manière sensible de 1.763, 1.754, 1.748 Å respectivement dans l'espèce dianion, anion et neutre. Alors que celle de la liaison C=C endo en particulier, augmente nettement dans le même sens (1.374, 1.383 et 1.407 Å). Il y aurait donc une légère influence sur le ligand dithiolène en position endo, lors du processus d'oxydation de l'espèce dianionique.

Deux formes J et K ont été calculées pour l'espèce neutre. La forme J est celle obtenue en oxydant la forme anionique G. Les résultats du tableau 1 indiquent qu'une telle oxydation conduit à un raccourcissement encore plus important de la distance U-(C=C) qui passe de 2.911 à 2.852 Å. Tous les autres paramètres géométriques U-C(COT), U-C(COT), U-S semblent indiquer que le processus d'oxydation s'opère exclusivement sur le métal d'uranium. Les distances correspondantes dans l'espèce neutre J sont en effet plus courtes en accord avec la variation du rayon ionique $r^{+5} > r^{+6}$ pour une même sphère de coordination [Shannon].

D'un autre côté, la liaison C=C en position endo passe de 1.394 à 1.421 Å de l'anion au neutre. L'angle dièdre endo augmente de 71.5 à 78.3°. Ces variations structurales entre les deux espèces anion et neutre, semblent indiquer une interaction plus forte entre l' d'uranium et la double liaison C=C du ligand dddt. Ce phénomène d'interaction intramoléculaire dans les composés d'actinides, a été déjà rapporté dans une étude expérimentale entreprise par Tobin J. Marks et al. [10] sur des complexes Cp*₂An-diène du thorium et d'uranium représentés sur la figure 11.

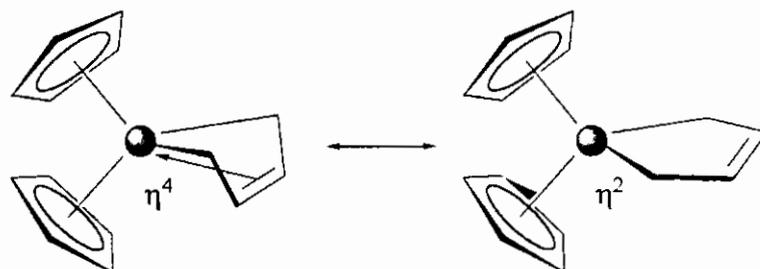


Figure 11

En effet, cette étude a permis de mettre en évidence une interaction métal-diène conduisant à un mode de coordination métallacyclobutène de type η^4 -diène thermodynamiquement plus stable que celle η^2 -diène envisagée pour ce type de ligand. La figure 11 montre l'inter-conversion des deux formes conformères $\eta^2 \leftrightarrow \eta^4$ avec toutefois, une faible barrière d'énergie.

D'après ces auteurs mêmes, le mode η^4 reflète la forte tendance des ions actinides à avoir des nombres de coordination relativement élevés par rapport aux métaux de transition. Cela semble être dû à la présence des orbitales de valence 5f très diffuses et une sphère de coordination de taille importante donc stériquement et électroniquement insaturée. Dans le cas des composés étudiés ici les calculs DFT reproduisent de manière correcte cette tendance à la déformation des métallacycles conduisant à un rapprochement de la double liaison C=C du ligand dithiolène du métal central, du fait de l'oxydation. Il faut maintenant essayer de comprendre pourquoi.

4.1.b. Structure électronique

Nous avons procédé à l'analyse de la structure électronique des différentes espèces bi-anion, anion et neutre calculées, afin de comprendre les facteurs électroniques et/ou stériques

influençant leur géométrie à l'état fondamental. L'objectif principal est d'expliquer pourquoi on passe d'une géométrie symétrique pour le bi-anion à une géométrie dissymétrique pour l'anion. Le ligand dithiolène se présente comme un ligand donneur σ et π et une étude de sa structure électronique à l'état libre, permet de comprendre ses propriétés et sa capacité à stabiliser les états d'oxydation particulièrement élevés et variés +4, +5 et +6 de l'ion uranium.

ligand dithiolène dddt :

Le groupement dithiolène dddt⁻² (5,6-dihydro-1,4-dithiine-2,3-dithiolate), est un ligand bi-anionique dont la charge -2 est portée par les atomes du soufre terminaux comme indiqué sur la figure 12.

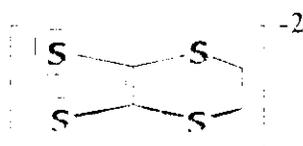


Figure 12

Sa structure électronique obtenue au moyen de calculs DFT présente des OM frontières à caractère π et σ représentées sur la figure 13.

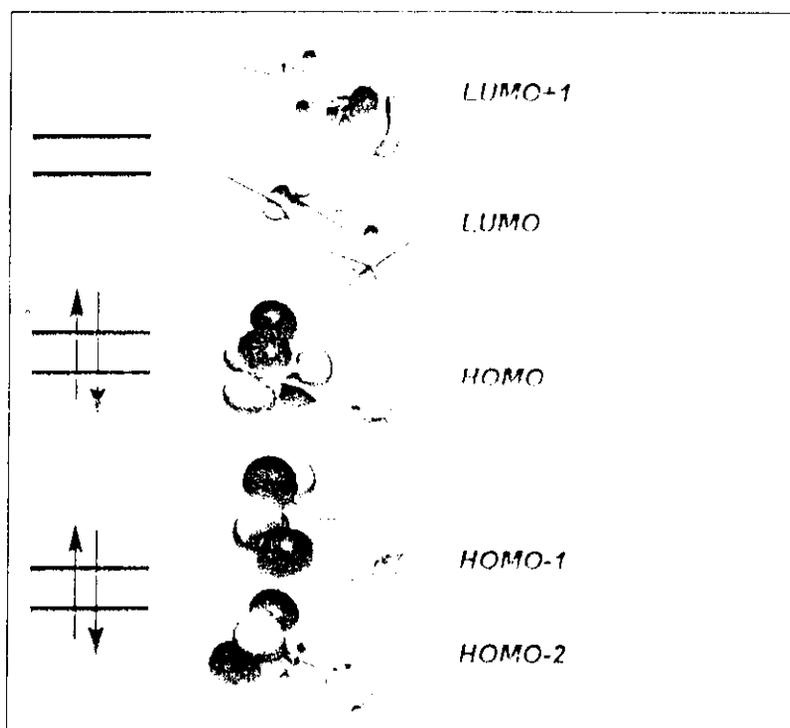


Figure 13 : OM frontières du dithiolène

La présence des « gros » doublets du soufre face au métal central joue un rôle majeur dans le caractère flexible du ligand dithiolène. Pouvant interagir fortement avec des orbitales métalliques et notamment 5f, quelle que soit la position du ligand dddt, ils confèrent aux complexes une certaine flexibilité conformationnelle. Cette propriété a été effectivement constatée par l'analyse RMN en solution d'un certain nombre de composés dithiolène d'uranium de type $\text{COTU}(\text{dithiolène})\text{L}_2$ et $\text{Cp}^*\text{2M}(\text{dithiolène})$ [5c]. De plus, on observe dans les composés $\text{COTU}(\text{dithiolène})\text{L}_2$ une inversion facile du ligand dithiolène selon la nature stérique du co-ligand L, pour laquelle le complexe passe d'une géométrie pyramidale à base carrée (A,C) à une forme trigonale bipyramidale (B) intermédiaire comme illustré sur schéma 2 ci-dessous.

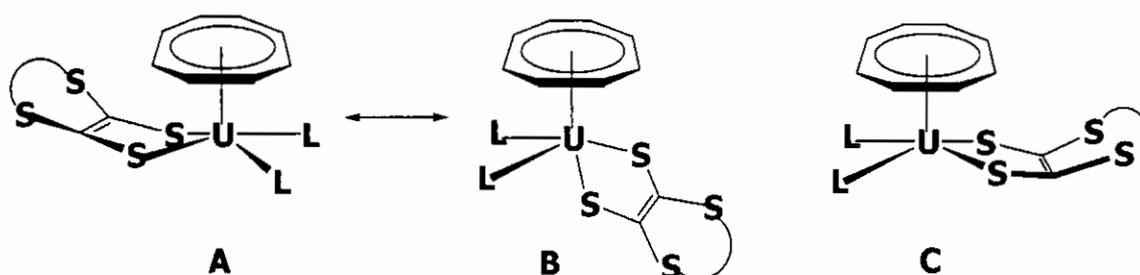


Schéma 2 : inter-conversion des ligands dithiolène

4.1.c. Diagrammes des OM

Dans le cas de l'espèce bi-anionique $[\text{COTU}^{\text{IV}}(\text{ddd}\text{t})_2]^{-2}$, nous avons représenté le diagramme d'interaction des OM sur la figure 14 pour la forme notée A. Nous avons également représenté sur la figure 15, le diagramme de corrélation de la structure électronique en spin 'unrestricted' relative aux différentes conformations calculées de l'espèce bi-anion.

L'analyse du diagramme en spin 'unrestricted' (figure 14), montre que les niveaux SOMO et SOMO-1 sont à caractère métallique avec une forte densité électronique concentrée sur les orbitales 5f comme l'indique la composition orbitale $\%(d/f/U/\text{ligand})$. Le départ d'un électron 5f qui concernera des niveaux SOMO et SOMO-1 à caractère métallique majoritaire explique le processus facile d'oxydation du complexe bi-anion.

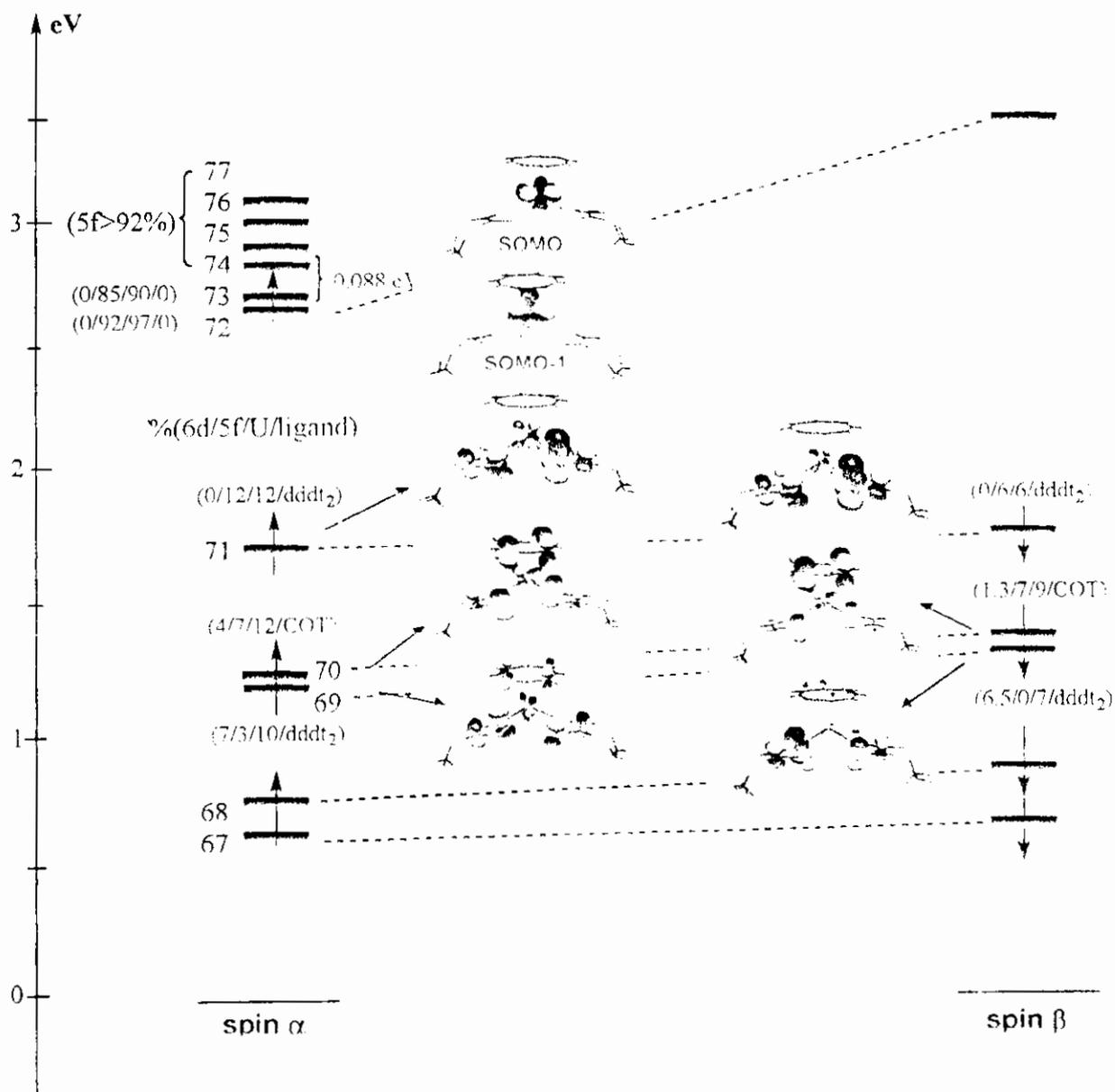


Figure 14 : Diagramme des OM du di-anion $[COTU(ddd)_2]^{3-}$ dans son état triplet.

Les spin-orbitales moléculaires α et β immédiatement plus basses, demeurent pour la plupart très proches en énergie et en composition. Elles sont délocalisées sur le métal central et les différents ligands COT et dddt. Cela traduit de fortes interactions covalentes métal-ligand dans le complexe, et en particulier, entre les orbitales 5f de l'uranium et les gros doublets du soufre adjacents ainsi que les orbitales π et π^* du groupement COT.

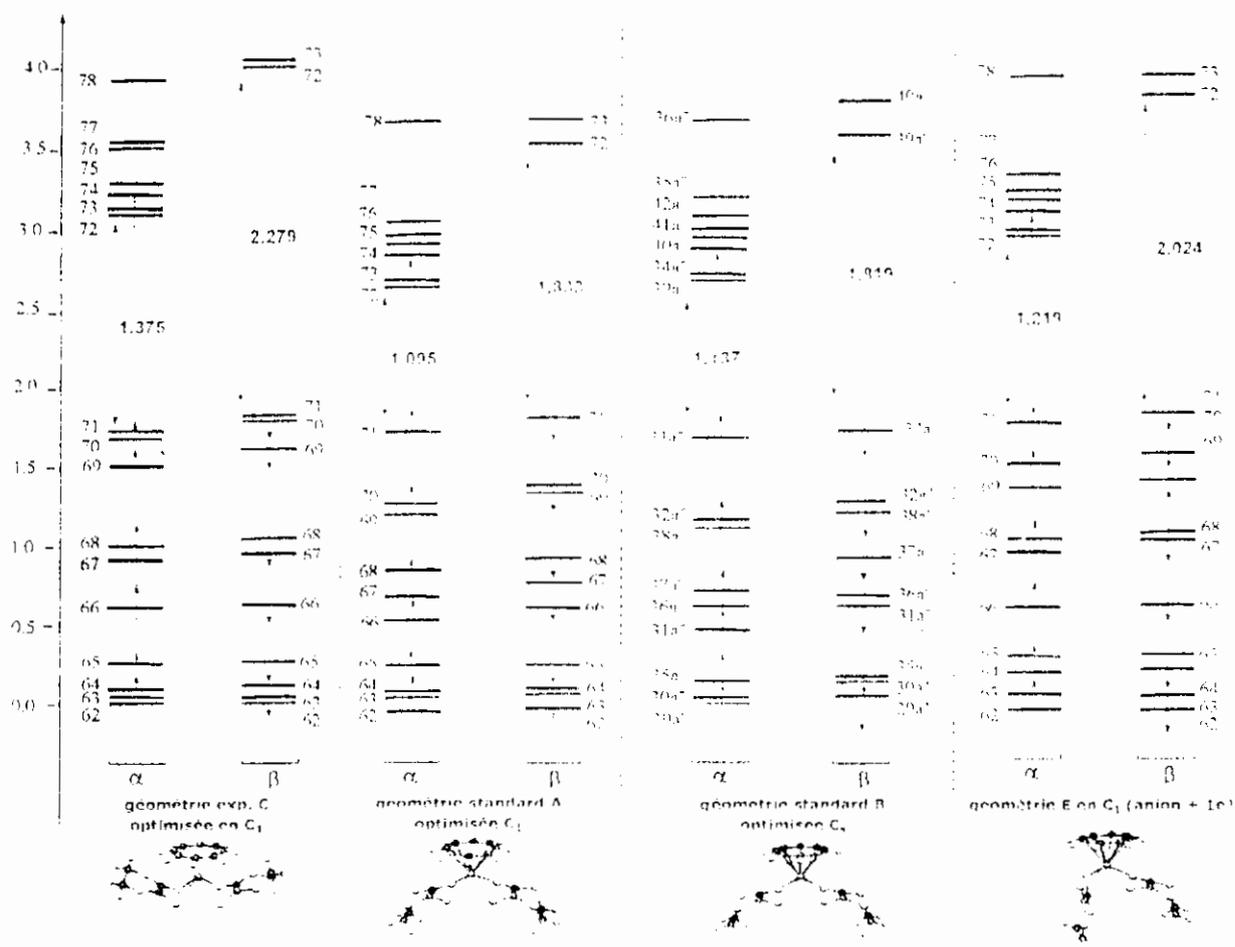


Figure 15 : Diagramme des OM pour les conformations A, B, C et E du dianion.

Dans le diagramme de corrélation représenté sur la figure 15, permet également de mettre en évidence la SOMO et SOMO-1 doublement occupée et majoritairement à caractère métallique 5f. Elles restent toutefois quasi-dégénérées quelle que soit la conformation adoptée, et notamment dans le cas de la géométrie distordue et dissymétrique associée à la conformation E, obtenue après réduction de l'anion. Dans cette dernière, en dépit de la forte déformation de la géométrie par rapport à la structure expérimentale C optimisée, la dégénérescence n'est pas levée.

Le diagramme des OM représenté sur la figure 16 est celui du complexe anion $[\text{COTU}^{\text{V}}(\text{ddd}t)_2]^-$ dans son état doublet pour la géométrie G. Il met en évidence la nature de la SOMO, une orbitale 5f, simplement occupée par un électron. Celle-ci, se retrouve stabilisée de 3 eV environ par rapport à la SOMO du complexe bi-anion (en considérant les anions libres, sans contre-cation).

Les spin-orbitales moléculaires α et β immédiatement inférieures à la SOMO, sont de manière générale, de mêmes énergies et composition, comme dans le cas du dianion. Elles présentent le même caractère covalent significatif des liaisons métal-ligand U-dddt et U-COT similaire à l'espèce bi-anion. Dans ce cas précis, la densité de spin est délocalisée de manière équivalente entre les spin-OM α et β .

L'allure des OM montre que le ligand dithiolène interagit avec les orbitales 6d et 5f du métal selon un mode σ et π , les interactions πU^{+5} -dddt restant toutefois majoritaires entre les orbitales 5f(U) et les doublets 2p(S). Cela signifie que la géométrie de ce type de complexe est essentiellement gouvernée par les orbitales 5f qui joueraient donc un rôle déterminant dans la stabilisation des liaisons métal-ligand à des états d'oxydation élevées. Compte tenu du faible écart SOMO-LUMO (SOMO quasi-dégénérée), et la forte charge ionique formellement +5 de l'uranium, sa stabilisation ne peut être assurée que par une interaction effective métal-dithiolène. A cet effet, le métal central met en œuvre les propriétés de ses orbitales 5f très diffuses au profit d'une interaction intramoléculaire avec l'un des deux ligands dddt conduisant à une forte distorsion du métallacycle US₂C₂ rapprochant la double liaison C=C du métal. Le rôle des « gros » doublets des deux atomes du soufre adjacents, qui interagissent fortement selon un mode π avec le métal, n'est pas négligeable.

En effet, l'OM α et β N° 67 qui traduit une interaction significative entre l'ion uranium +5, le ligand dddt et COT, semble être en partie à l'origine de la stabilisation du complexe anion. Cette interaction traduit un transfert de charge du fragment métallique vers la double liaison C=C portée par le ligand dithiolène fortement distordu. Il pourrait s'agir alors d'une interaction de rétro-donation $5f^1(U^{+5}) \rightarrow \pi^*(C=C)$. Ce qui conduit à un allongement de la distance C=C pour laquelle l'orbitale π^* serait partiellement peuplée.

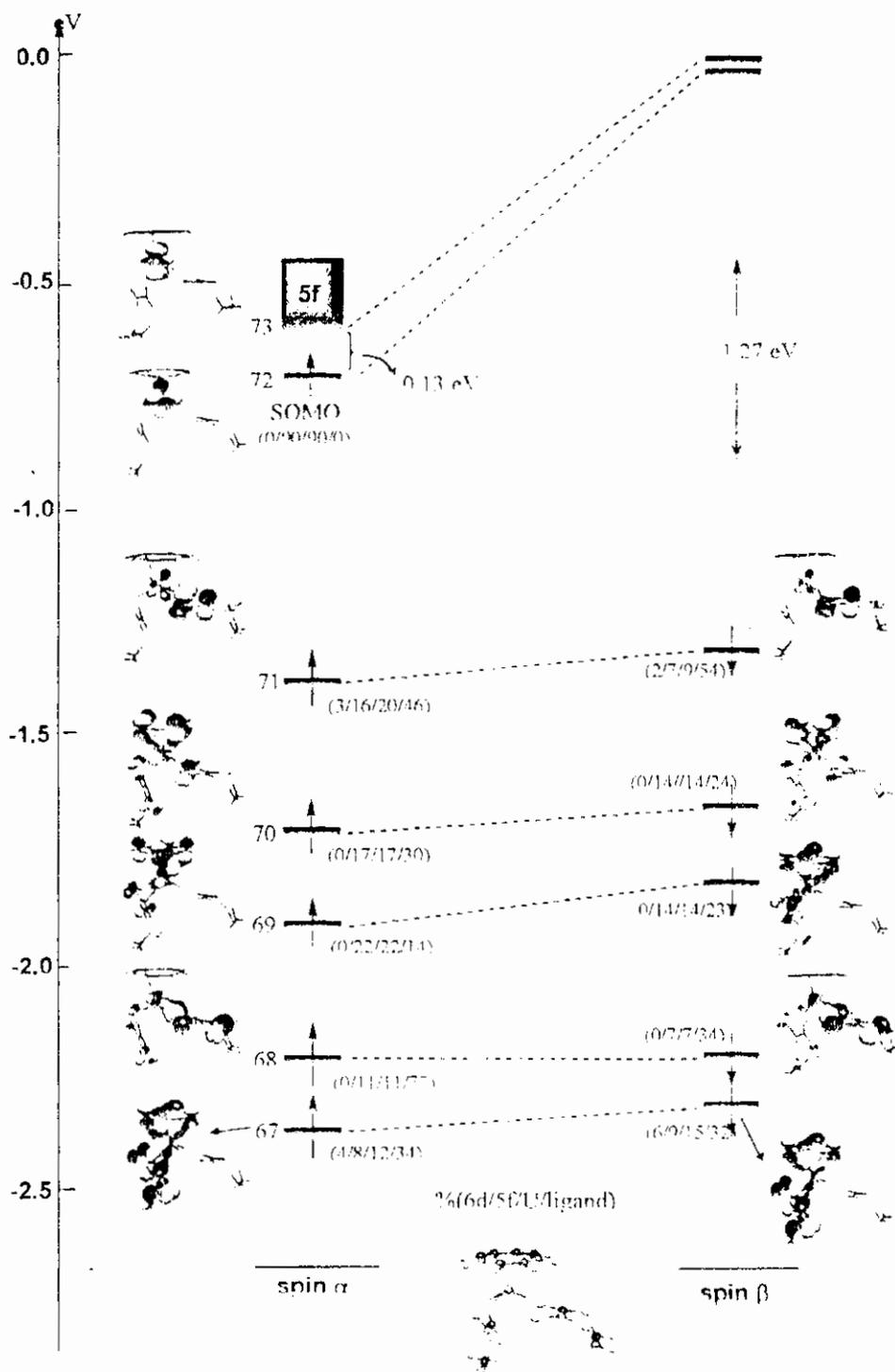


Figure 16 : Diagramme des OM du complexe anion $[COTU(ddd)]^{2-}$ dans son état doublet.

Il est également possible qu'il se produise une autre interaction 'agostique' qui serait le fruit d'un transfert partiel de la densité électronique $\pi(C\equiv C) \rightarrow COTU^{2-}$, plus particulièrement vers les orbitales $5f(U^{5+})$ électroniquement insaturées. Ces deux phénomènes peuvent néanmoins coexister simultanément, grâce au caractère covalent des liaisons métal-ligand dans les complexes d'actinides. C'est une question que nous examinerons tout

particulièrement, à travers l'analyse de la structure électronique du complexe anion et celle de ses fragments modèles constitutifs COTU^{+3} et $(\text{ddd}\text{t}_2)^{-4}$. En effet, les paramètres structuraux dans le tableau 1, semblent vérifier cette hypothèse puisque l'une des distances C=C dans le complexe anion de géométrie G est relativement longue (1.394 \AA) par rapport à l'autre double liaison (1.378 \AA).

Si des transferts électroniques intramoléculaires ont eu lieu entre le fragment métallique COTU et le ligand dithiolène, il serait intéressant de pouvoir vérifier si cette distorsion du métallacycle US_2C_2 endo est d'origine stérique et/ou électronique, et de quelle manière elle permettrait de stabiliser la structure fortement dissymétrique de l'espèce anionique portant un métal de charge formelle +5. Afin de répondre à cette question, nous avancerons deux arguments théoriques basés sur l'analyse orbitale de cette interaction U-(C=C).

Dans un premier temps, nous présentons comme pour le bi-anion, l'analyse de la structure électronique des OM frontières des différentes conformations anioniques calculées ; à savoir celle des formes optimisées standard $\text{F}(\text{C}_2)$ et $\text{G}(\text{C}_1)$ et celle dérivant de la structure expérimentale $\text{H}(\text{C}_1)$.

Sur la figure 17, nous avons représenté le diagramme de corrélation des OM frontières simplifié (restricted) obtenues pour le complexe anionique. Nous avons également dessiné les deux OM les plus significatives et associées à l'interaction $\text{U}^{+5}\text{-ddd}\text{t}$ et celle de $\text{U}^{+5}\text{-(C=C)}$. Comme on peut le constater, le ligand dithiolène est solidement attaché au métal grâce à la forte interaction des orbitales 5f, relativement aux 6d, de l'uranium avec les doublets des atomes du soufre adjacents. Ceci, se vérifie en considérant la composition des OM en question donnée sur ce diagramme. L'interaction $\text{U}^{+5}\text{-(C=C)}$, demeure présente dans les trois conformations. Elle se traduit par un transfert de charge entre les orbitales $5f(\text{U}^{+5})$ d'une part et l'orbitale π associée à la double liaison portée par le ligand distordu. La contribution des deux orbitales 2p du soufre (doublet libre) n'est pas non plus négligeable.

La contribution de l'un des ligands dithiolène au profit d'une interaction 'agostique' intramoléculaire métal-ligand se produit une fois le complexe oxydé. Cette interaction 'agostique' consiste en un partage électronique entre une liaison $\pi(\text{C=C})$ et le métal central

[12a]. Le passage du métal central d'un état d'oxydation formelle +4 à +5, et le rapprochement de la liaison C=C de celui ci, favoriserait justement l'interaction $U \cdots (C=C)$.

En effet, le mode de coordination des complexes d'actinides fait souvent apparaître des nombres de coordination relativement élevés et qui s'expliquent par l'insaturation électronique de la couche de valence de l'ion métallique. Le métal central d'actinide, manifeste alors une affinité envers des sites riches en électrons, ce qui est souvent observé dans les complexes d'actinides à systèmes insaturés coordonnés [13].

Ceci peut aussi se justifier par des interactions orbitales : il y a donation de la liaison $\pi(C=C)$ vers une orbitale 5f vacante du métal et rétro-donation vers l'orbitale $\pi^*(C=C)$. Cette interaction, si elle permet au métal de compléter sa couche de valence, est toutefois limitée car les déformations des géométries moléculaires et les contraintes stériques exercées par les autres ligands sont coûteuses en énergie. Les interactions 'agostiques' peuvent se ranger dans ce cas précis, dans la catégorie des liaisons à 3 centres ; le métal et les deux carbones C=C [12b].

L'analyse de la structure électronique des trois formes F, G et H ne fait apparaître aucune différence significative sur le diagramme de la figure 17. Toutefois, on peut remarquer l'écart énergétique entre la SOMO et les OM liantes plus basses, légèrement plus grand pour la structure H, celle obtenue à partir de la géométrie expérimentale optimisée. Cela traduit en fait une stabilisation sensiblement plus importante des niveaux liants. Ce résultat n'est pas surprenant, puisque la géométrie expérimentale optimisée est la plus stable relativement aux deux structures standard F et G. Dans ces dernières, l'écart SOMO-OM liantes semble être en faveur de la forme dissymétrique G(C₁) par rapport à la forme symétrique F(C_s). Mais la barrière d'énergie entre ces deux conformation F et G est seulement de 0.3 kcal/mol comme indiquée dans la figure 8, ce qui signifie qu'elles sont de même stabilité.

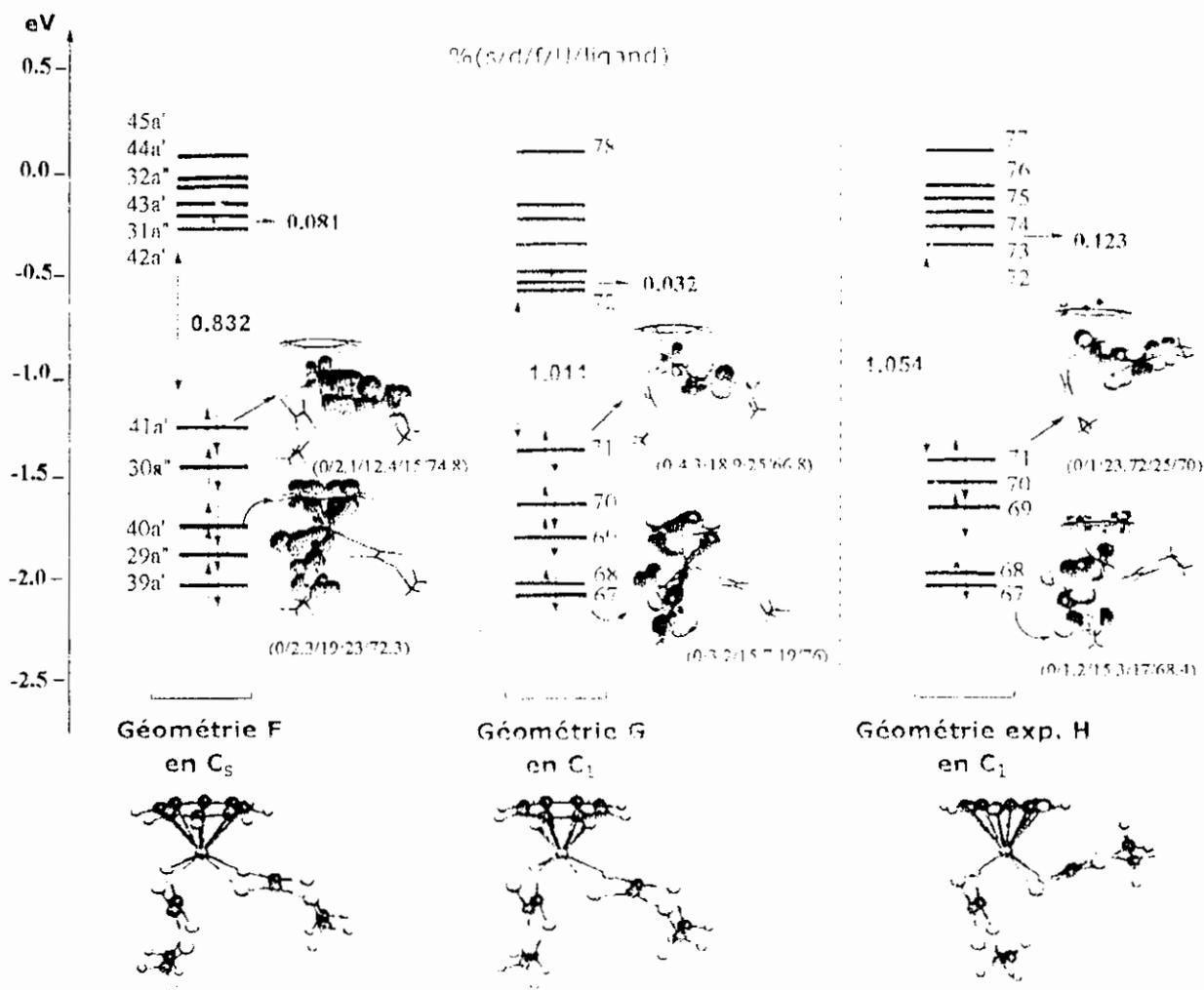


Figure 17 : Diagramme simplifié des OM frontières pour les conformations F, G et H du complexe anion $[COTU(ddd)]^-$.

Le deuxième argument, repose sur un calcul de fragments mettant en jeu les deux groupements moléculaires $(COTU)^{-3}$ et $(ddd)_2^{-4}$ en interaction. Ces derniers, vont constituer l'espèce anionique finale $[COTU(ddd)]^-$.

Le calcul 'restricted' de fragments dont les résultats sont regroupé dans le tableau 2, a été effectué en considérant la géométrie G. Dans ce tableau on donne la composition orbitale des deux fragments $(COTU)^{-3}$ et $(ddd)_2^{-4}$ avant et après interaction. Il est à signaler que le programme ADF ne permet d'effectuer un calcul de fragments qu'en spin 'restricted'.

Tableau 2 : Analyse et composition orbitale des OM frontières des deux fragments $(\text{COTU})^{+3}$ et $(\text{ddd}_2)^{-4}$ du complexe anion $[\text{COTU}(\text{ddd}_2)]^-$

Pourcentage orbitale et peuplement des fragments en unité électronique avant et après interaction.						
$(\text{COTU})^{+3}$	%(6d/5f/1 ⁵)	av.	ap.	$(\text{ddd}_2)^{-4}$	av.	ap.
LUMO+1	(1.2/78.7/80)	0	0.18	LUMO+1	0	0.24
LUMO	(0/96.7/96.7)	0	0.34	LUMO	0	0.13
SOMO	(0/95.1/95.1)	1	0.63	HOMO	2	1.42
HOMO-1	(4.5/49.7/55)	2	1.89	HOMO-1	2	1.36
HOMO-2	(4.5/52.8/57)	2	1.97	HOMO-2	2	1.50

Les résultats du tableau 2 montrent que la composition des OM frontières des deux fragments moléculaires $(\text{COTU})^{+3}$ et $(\text{ddd}_2)^{-4}$ change de manière significative après interaction. En effet, la donation $(\text{ddd}_2)^{-4} \rightarrow (\text{COTU})^{+3}$ est traduite par la perte partielle de la densité électronique des niveaux initialement occupés dans l'entité dithiolène. Ceci est accompagné du peuplement des niveaux initialement vacants dans le fragment métallique $(\text{COTU})^{+3}$. Plus particulièrement, les niveaux LUMO à LUMO+5 qui sont à caractère 5f métallique majoritaire, sont fortement peuplés.

L'effet de la rétro-donation $(\text{COTU})^{+3} \rightarrow (\text{ddd}_2)^{-4}$ quant à lui, se manifeste au niveau des OM LUMO et LUMO+1 du fragment dithiolène. On peut notamment constater, que la densité électronique de la SOMO mono-occupée du fragment métallique $(\text{COTU})^{+3}$ passe de 1 à **0.63e** après interaction avec $(\text{ddd}_2)^{-4}$. Cette perte électronique se retrouve au niveau de la LUMO et LUMO+1 du ligand dithiolène peuplées de **0.13e** et **0.24e** respectivement.

Ceci, nous amène au diagramme simplifié d'interaction des OM des fragments $(\text{COTU})^{+3}$ et $(\text{ddd}_2)^{-4}$ en interaction obtenu par calcul en spin restreint et représenté sur la figure 18. Nous avons illustré de part et d'autre sur ce diagramme, les OM du fragment métallique $(\text{COTU})^{+3}$ à gauche et celles du groupement $(\text{ddd}_2)^{-4}$ à droite. La considération des OM frontières du fragment $(\text{COTU})^{+3}$ montre le caractère majoritaire des orbitales 5f et confirme leur rôle essentiel dans la géométrie du complexe formé.

Les interactions covalentes les plus significatives entre ces deux fragments sont également représentées et apparaissent essentiellement comme étant de type π . Le transfert de charge peut s'effectuer selon deux processus d'interactions covalentes.

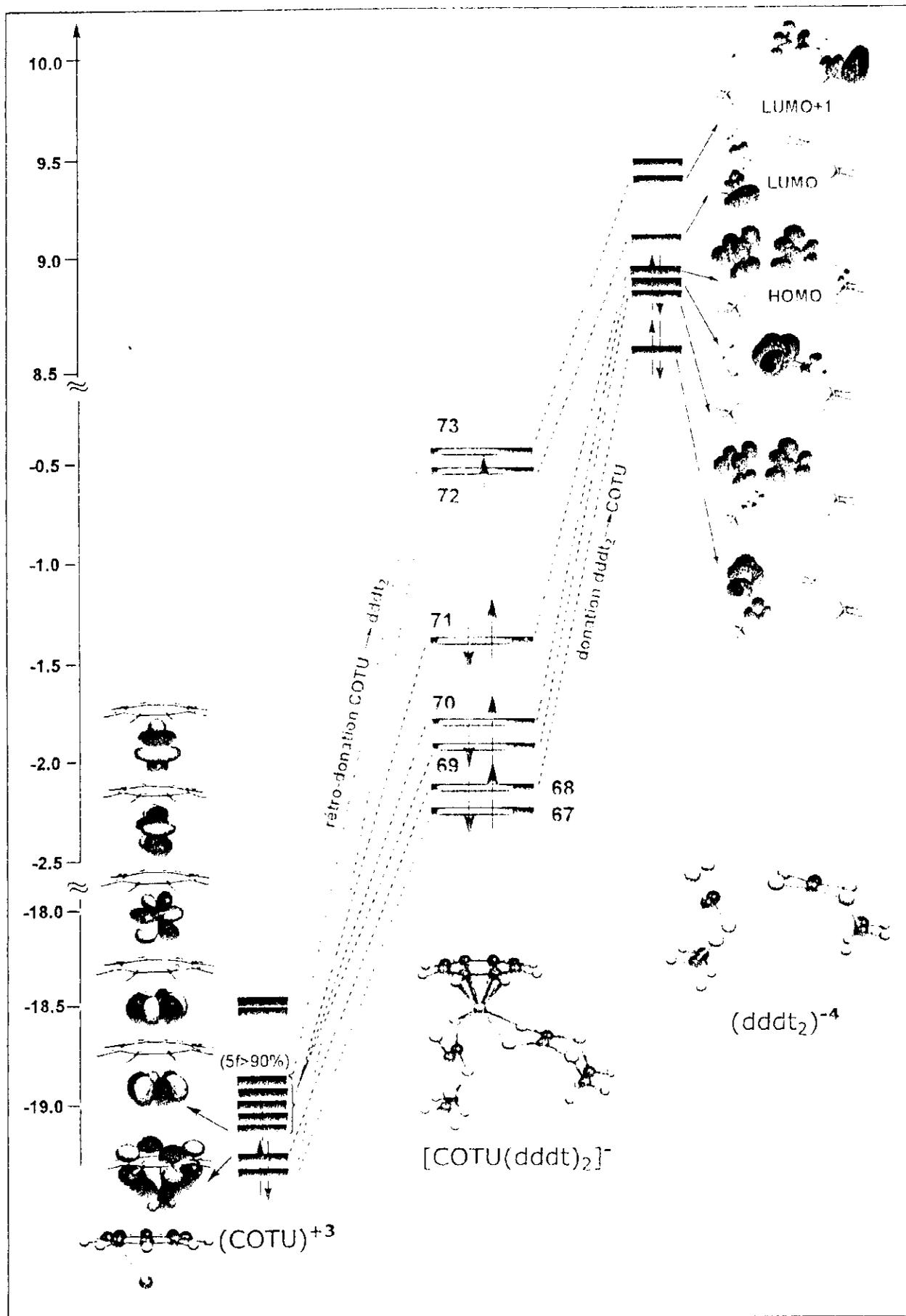


Figure 18 : Diagramme des OM du complexe anion et de ses deux fragments $(COTU)^{+3}$ et $(dddt)_2^{-4}$

Le premier processus, est une donation $(\text{dddt}_2)^{-4} \rightarrow (\text{COTU})^{+3}$ provenant des OM occupées de l'entité dithiolène envers les niveaux vacants du fragment métallique. La deuxième, est l'effet de la rétro-donation $(\text{COTU})^{+3} \rightarrow (\text{dddt}_2)^{-4}$ qui provient du retour π des niveaux $5f^1(\text{U}^{+5})$ partiellement remplis vers les OM vacantes du dithiolène.

En vue de mieux conforter ces conclusions et comprendre les facteurs électroniques favorisant le rapprochement de la double liaison vers le métal central, nous avons examiné la structure électronique du fragment $(\text{dddt}_2)^{-4}$ avant et après interaction, et plus particulièrement, la population de recouvrement de la double liaison C=C portée par le ligand distordu avant et après formation du complexe anionique. Le calcul de fragments $(\text{COTU})^{+3}$ et $(\text{dddt}_2)^{-4}$, révèle une diminution de la population C=C qui passe de **0.441e** à **0.376e** respectivement avant et après interaction. Ce résultat est en accord avec l'allongement de la distance C=C(endo) observée et confirmée par nos calculs. Nous en concluons alors, que l'interaction $\text{U}^{+5}\text{-C}=\text{C}$ conduit à un transfert partiel de la densité de l'OM occupée π associée à la double C=C aux orbitales 5f de l'uranium. De plus, l'effet de la rétro-donation $\text{U}^{+5}(5f) \rightarrow \text{C}=\text{C}(\pi^*)$ ne serait pas également négligeable, compte tenu du peuplement des niveaux LUMO et LUMO+1 de l'entité $(\text{dddt}_2)^{-4}$.

4.2. Cas de l'espèce neutre $\text{COTU}^{\text{VI}}(\text{dddt})_2$ hypothétique

L'espèce neutre $\text{COTU}(\text{dddt})_2$ comporte un métal d'uranium formellement oxydé en +6 ($6d^05f^0$). Par voie de conséquence, ce système est à couches complètes : son état fondamental est un état singulet. La géométrie expérimentale de cette espèce n'est pas connue ; cependant, compte tenu de la qualité des géométries DFT, on peut supposer que la conformation calculée la plus stable doit être proche de la structure réelle de la molécule si elle peut exister (figure 9).

Sur la figure 19, on compare les OM des deux espèces hypothétiques J et K. Rappelons que la forme J dérive de l'oxydation de l'espèce anion (forme G), alors que celle notée K, a été obtenue directement en optimisant la structure standard. On rappelle que la forme K est plus stable que la forme J de 7.7 kcal/mol.

La structure électronique de ces deux formes, comparable à celle des formes bi-anionique et anionique, montre que le niveau HOMO est essentiellement délocalisé entre le métal central

et l'un des deux ligands dithiolène. Au-dessus de la HOMO se situe le block des orbitales 5f vacantes du métal.

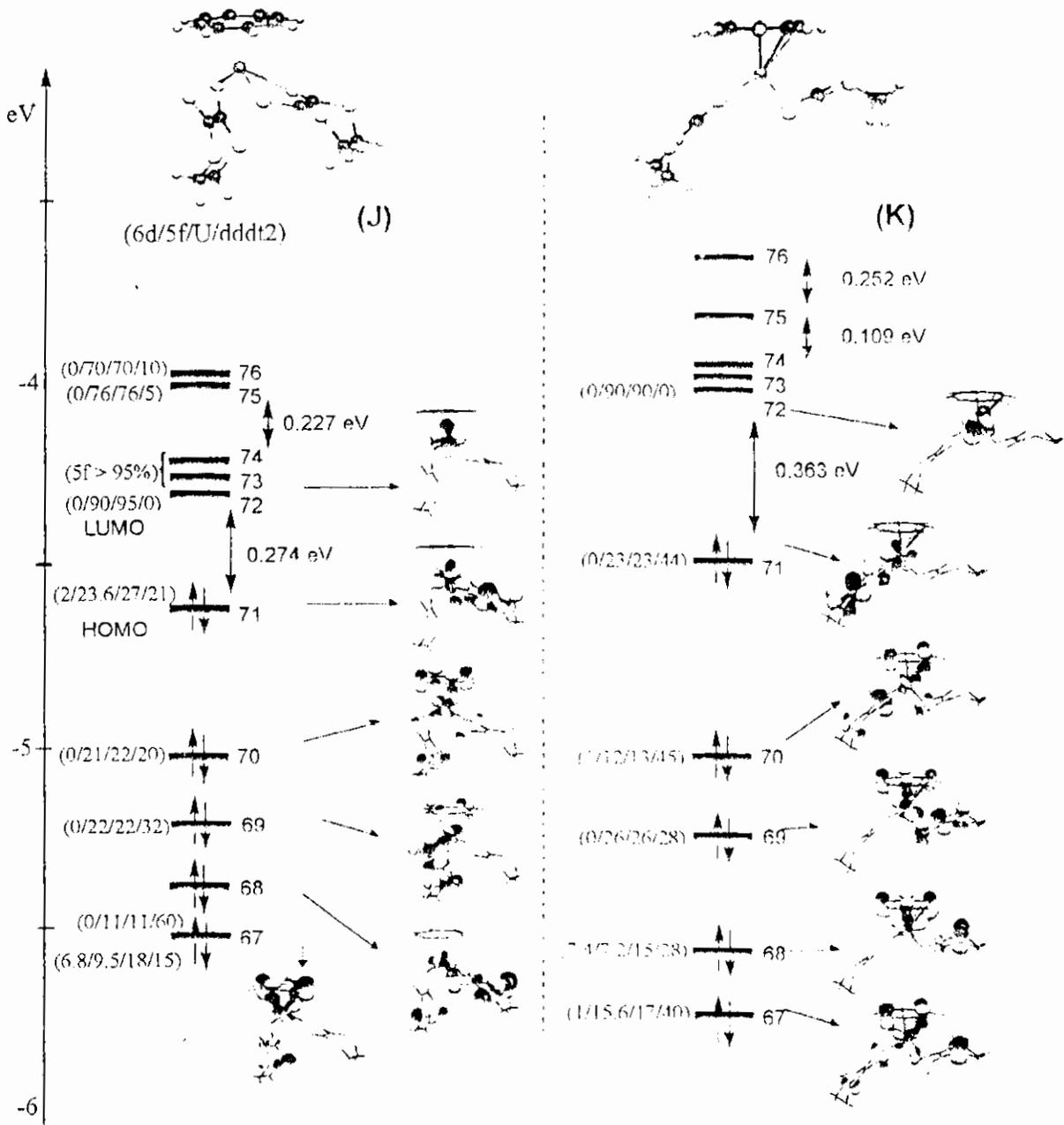


Figure 19 : Diagramme comparatif des OM des formes J et K du complexe neutre

Il faut noter que dans le cas de la géométrie J, l'interaction $U^{6+}-(C=C)$, traduite par l'OM 69 impliquant les orbitales $5f(U^{6+})$ et $\pi(C=C)$, est similaire à celle constatée pour le complexe anion (figure 16). La distance $U^{6+}(C-C)$ correspondante est également plus courte. Dans la forme K, théoriquement plus stable, la structure électronique calculée révèle un gap

HOMO-LUMO légèrement plus important, et une interaction $U^{+6}-(C=C)$ traduite elle aussi par l'OM 69.

5. Analyse de la structure électronique :

5.1. Analyse de Mulliken

Nous avons effectué une analyse de population de Mulliken pour les différentes formes calculées des complexes bi-anion, anion et neutre. Les résultats sont portés dans le tableau 3 pour les deux calculs en spin 'restricted' et 'unrestricted'. Dans ce tableau figurent dans les quatre premières colonnes, la densité de spin, la charge nette du métal uranium ainsi que la charge nette globale portée par le groupement COT. Pour les atomes de soufre, nous avons fait la moyenne des charges nettes relatives aux quatre atomes coordonnés au métal central.

Tableau 3 : Analyse de population de Mulliken

COTU(ddd) ₂	Dens. de spin métal.	Charge nette			Population orbitale métallique					Population de recouvrement atome-atome			
		métal		Ligand	spin	6s+7s	6p+7p	6d	5f	U-S	C=C	U-(C=C)	U-(COT)
		U	-S	COT									
bi-anion	A (C ₁)				α	1.11	3.16	1.04	2.60	0.085 - 0.089	0.208	-0.025	0.031
					β	1.09	3.14	0.90	0.52	0.071 - 0.072	0.220	-0.016	0.001
	RESTR	+0.44	-0.21	-0.52	α+β	2.20	6.30	1.94	3.12	0.156 - 0.161	0.428	-0.041	0.032
		+0.35	-0.20	-0.51		2.20	6.32	1.96	3.16	0.162 - 0.169	0.427	-0.025	0.048
U ⁺⁴ (5f ²)	B (C ₂)				α	1.11	3.16	1.05	2.60	0.089	0.210	-0.024	0.025
					β	1.08	3.14	0.90	0.52	0.072	0.218	-0.016	-0.003
	RESTR	+0.44	-0.21	-0.53	α+β	2.19	6.30	1.95	3.12	0.160	0.428	-0.040	0.022
		+0.36	-0.20	-0.55	-	2.19	6.26	2.16	3.10	0.176	0.401	-0.039	0.026
C exp	C				α	1.11	3.13	0.96	2.68	0.070 - 0.074	0.214	-0.025	0.024
					β	1.08	3.11	0.84	0.56	0.054 - 0.057	0.215	-0.014	-0.004
	RESTR	+0.53	-0.25	-0.52	α+β	2.19	6.24	1.80	3.24	0.124 - 0.131	0.429	-0.039	0.020
						1.11	3.15	1.04	2.64	0.063 - 0.097	0.211 - 0.214	-0.022	0.029
E (C ₁)	RESTR	+0.40	-0.22	-0.39	α+β	2.20	6.27	1.93	3.18	0.108 - 0.175	0.430 - 0.435	-0.042	0.017
anion	F (C ₂)				α	1.10	3.13	1.13	2.18	0.061 - 0.100	0.166 - 0.205	0.027	0.018
					β	1.09	3.12	1.02	0.91	0.051 - 0.084	0.170 - 0.213	-0.013	0.009
	RESTR	+0.27	-0.11	-0.21	α+β	2.19	6.25	2.15	3.09	0.112 - 0.184	0.336 - 0.418	0.014	0.027
		+0.29	-0.10	-0.20	-	2.18	6.26	2.16	3.10	0.111 - 0.185	0.335 - 0.423	0.011	0.024
U ⁺⁵ (5f ¹)	G (C ₁)				α	1.11	3.14	1.12	2.19	0.060 - 0.101	0.168 - 0.206	0.016	0.028
					β	1.09	3.12	1.02	0.91	0.051 - 0.085	0.171 - 0.214	-0.003	0.011
	RESTR	+0.30	-0.10	-0.20	α+β	2.20	6.26	2.14	3.10	0.111 - 0.186	0.339 - 0.420	0.013	0.039
		+0.27	-0.11	-0.18	-	2.19	6.27	2.16	3.08	0.114 - 0.182	0.338 - 0.421	0.012	0.034
H exp	H				α	1.10	3.13	1.09	2.22	0.056 - 0.081	0.176 - 0.194	0.014	0.032
					β	1.09	3.11	1.00	0.95	0.047 - 0.076	0.183 - 0.201	-0.005	0.001
	RESTR	+0.31	-0.12	-0.21	α+β	2.19	6.24	2.09	3.17	0.103 - 0.157	0.359 - 0.395	0.009	0.033
						1.10	3.13	1.09	2.22	0.056 - 0.081	0.176 - 0.194	0.014	0.032
neutre U ⁺⁶ (5f ⁰)	J (C ₁)				-	2.24	6.38	2.05	3.09	0.146 - 0.163	0.283 - 0.420	0.017	0.056
		RESTR	+0.24	-0.05	+0.14	-	2.24	6.38	2.05	3.09	0.146 - 0.163	0.283 - 0.420	0.017
						2.22	6.32	2.28	3.08	0.144 - 0.185	0.319 - 0.417	-0.007	0.033
	K (C ₁)	RESTR	+0.10	-0.01	+0.17	-	2.22	6.32	2.28	3.08	0.144 - 0.185	0.319 - 0.417	-0.007

La population des orbitales du métal uranium $s(6s+7s)$, $p(6p+7p)$, $6d$ et $5f$ ainsi que les populations de recouvrement des liaisons U-S, C=C, U-(C=C) et U-(COT) sont également données pour les spin-orbitales moléculaires α et β . La somme des populations α et β est comparée à la population globale du calcul 'restricted'. Pour la liaison U-S, nous avons indiqué l'intervalle des valeurs pour les quatre liaisons. Dans le cas du bi-anion, la population C=C donnée est la valeur moyenne entre les deux ligands dddt. Pour les autres espèces, cette dernière est donnée pour les deux liaisons endo et exo. Dans la colonne relative à l'interaction U-(C=C), les valeurs données pour le complexe bi-anion, sont une moyenne pour les deux ligands dddt. Pour les deux autres espèces, anionique et neutre, les valeurs, les plus significatives, sont données uniquement pour le ligand en position endo. La population U-(COT) quant à elle, est la somme des populations de recouvrement relatives aux huit liaisons U-C du ligand COT.

Pour l'ensemble des espèces calculées, la charge nette portée par le métal est très faible comparée aux états d'oxydation +4, +5 et +6 de l'ion uranium dans les complexes bi-anion, anion et neutre respectivement. Cela est le résultat du transfert de charge ligand \rightarrow métal important, dans notre cas de la forte donation des ligands $\text{COT}^{-2} \rightarrow \text{U}$ et $(\text{ddd}2)^{-4} \rightarrow \text{U}$.

On note de plus que la charge positive du métal diminue lorsqu'on passe du complexe bi-anion U(+4) à ses homologues anionique d'U(+5) et neutre d'U(+6), et que les charges négatives du soufre et du groupement COT diminuent également. Cela signifie que l'augmentation de la charge ionique de l'uranium est plus fortement compensée par la donation électronique de ces ligands. Ce résultat recoupe parfaitement bien avec le caractère covalent de ces complexes.

La densité de spin métallique dans le calcul 'unrestricted', est la différence entre les populations atomiques totales α et β du métal. Les valeurs calculées sont en moyenne approximativement égales à 2 et 1 dans les espèces bi-anionique (2.27) et anionique (1.4). Ces valeurs sont en bon accord avec la configuration des ions libres d'uranium $\text{U}^{+4}(5f^2)$ et $\text{U}^{+5}(5f^1)$ respectivement, et conformes à un état triplet pour le complexe bi-anion et doublet pour l'anion.

Les résultats de nos calculs préliminaires en spin restreint sont également donnés dans le tableau et indiqués par 'RESTR'. Comme on peut le constater, les valeurs des populations globales en spin 'restricted' et 'unrestricted' sont très proches.

Dans les deux espèces bi-anionique et anionique, on peut noter les populations des orbitales 5f d'uranium qui sont de l'ordre de 3. Les valeurs calculées sont supérieures aux populations des ions $U^{+4}(5f^2)$ et $U^{+5}(5f^1)$ d'uranium à l'état libre. On constate également le même phénomène pour les orbitales 6d. Ceci résulte de la forte donation ligand \rightarrow métal.

Pour les liaisons actinide-ligand, comme attendu, les valeurs des populations de recouvrement, en particulier celles relatives à la coordination U-S, sont de manière générale importantes. Ce dernier résultat ainsi que l'analyse orbitale effectuée précédemment confirment l'importance de la covalence entre les entités COT^{-2} , l'ion d'uranium et le groupement dithiolène.

Dans le cas de la coordination U-(COT), les populations globales calculées sont plutôt faibles, entre **0.020** et **0.040**, comparées à celles obtenues pour les autres complexes apparentés associés au ligand COT. Nous rappelons à titre d'exemple, les valeurs obtenues par le calcul 'restricted' pour les complexes demi-sandwich $COTUCl_2L_2$ d'uranium, dans lesquels la population U-COT est de **0.097** pour le co-ligand $L = THF$ et **0.103** dans le cas de la pyridine $L = pyr$. Cette différence entre populations de recouvrement U-COT, pour les deux types de complexes $COTU(ddd)_2$ et $COTUCl_2L_2$, s'explique par la nature de leurs OM. En effet, les diagrammes obtenus pour les complexes dithiolène représentés sur les figures 14 et 16 respectivement pour le bi-anion et anion, révèlent le poids plus important des OM associées à la coordination U-(ddd)₂ relativement à celle traduisant l'interaction U-COT. Dans le cas des complexes $COTUCl_2L_2$, le calcul de la structure électronique révèle une situation inverse, à savoir un plus grand nombre d'OM occupées correspondant au mode de coordination η^8 du ligand COT.

Enfin, nous avons vu que les structures électroniques obtenues pour les différentes formes du complexe anion et neutre, mettent en évidence une interaction significative entre le métal central de charge ionique respective +5 et +6 et la double liaison C=C du dithiolène endo. L'analyse de Mulliken (tableau 3) fournit la population de recouvrement relative à l'interaction U-(C=C); cette dernière est faible mais de valeur positive, ce qui met bien en

lumière le caractère liant de l'interaction. Parallèlement, on note que la population de recouvrement de la double liaison C=C en position endo est significativement plus faible que celle en position exo ; ceci est en accord avec l'allongement de la double liaison en question. Ce résultat est valable aussi bien en calcul 'restricted' qu'en 'unrestricted' ; les valeurs données par les deux calculs sont très proches. De plus, le calcul entrepris après réduction de la forme G du complexe anion, conduisant à la forme E bi-anionique, permet de retrouver deux liaisons C=C de population équivalente et une interaction U-(C=C) anti-liante puisque sa population de recouvrement calculée est négative pour les deux liaisons. Ce dernier résultat, est en accord avec l'allongement de la distance U-(C=C), reporté dans le tableau 1, de la forme G anionique vers la forme réduite E bi-anionique. Il s'agit donc bien d'une interaction à deux centres occupés donc défavorable.

5.2. Analyse de Mayer et rôle des orbitales 5f

Une manière de « quantifier » le rôle déterminant des orbitales 5f dans la stabilisation des liaisons métal-ligands dans les complexes étudiés, est d'évaluer les populations de recouvrement mais cette fois ci, orbitale par orbitale. Ceci, est rendu possible, grâce à l'analyse de Mayer [14] de la structure électronique et dont les résultats sont reportés dans le tableau 4 pour les deux géométries G de l'anion et celle de forme J du complexe neutre hypothétique, celle résultant de l'oxydation de la forme G. Nous examinerons en particulier, la contribution des orbitales 6d et 5f de l'uranium dans l'interaction 'agostique' U-(C=C).

Tableau 4 : Analyse de Mayer.

Structure	ion	OA	Population de recouvrement orbitale-orbitale			Ordre de liaison		
			Soufre		C=C(dddt)	U-S	U-C(ddd)	C=C
			3s	3p	2p			
Anion (G)	U ⁺⁵ (5f ¹)	6d 5f	0.019	0.057	0.006	~0.68	~0.12	1.27 - 1.33
			0.012	0.128	0.017			
Neutre (J)	U ⁺⁶ (5f ⁰)	6d 5f	0.010	0.068	0.008	~0.92	~0.16	1.22 - 1.39
			0.021	0.142	0.019			

Les valeurs des populations orbitale-orbitale se révèlent plus importantes entre les orbitales 5f et les doublets du soufre portés par les orbitales 3p, la contribution 5f restant majoritaire par rapport à 6d, en particulier lorsqu'il s'agit de l'interaction 'agostique' U-(C=C). Les valeurs des populations 5f(U)-2p(C=C) sont nettement plus importantes qu'avec les orbitales 6d. Les ordres de liaison calculés pour la coordination U-S, U-C(ddd) et C=C sont en accord avec l'analyse de Mulliken. Les valeurs U-C de l'ordre de **0.12e** pour l'anion qui augment à **0.16e** indiquent une plus forte interaction U-(C=C) dans le complexe neutre d'U(+6). Les valeurs C=C sont relatives aux deux liaisons des deux ligands dithiolène. L'une d'entre elles, est plus faible, et s'explique par la perte de la densité électronique due au transfert partiel de charge $\pi(\text{C}=\text{C}) \rightarrow 5f(\text{U})$ similaire à celui donné par l'analyse de Mulliken. Les résultats de l'analyse Mayer permettent une fois de plus, de confirmer l'existence d'une interaction 'agostique' U-(C=C) pour laquelle le rôle des orbitales 5f se révèle être déterminant.

6. Conclusions

Nous nous sommes intéressés à une série de complexes organo-uranium comportant le ligand dithiolène de formule $[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{U}(\text{dddt})_2]^x$, $x = -2, -1$ et 0 , présentant des propriétés structurales particulières.

La structure géométrique de la forme anionique de ce complexe montre que l'un des metallacycle U-dithiolène est fortement distordu et de manière dissymétrique, comparativement à la structure symétrique du complexe dianion. Il nous avait semblé intéressant de tenter d'expliquer la spectaculaire distorsion structurale subie par le complexe suite à son oxydation. Dans un premier temps les optimisations de géométrie effectuées selon la technique ZORA-BP86/TZP nous a permis d'obtenir des structures en bon accord avec l'expérience. L'analyse de la structure électronique, celle des diagrammes d'OM, les résultats de l'analyse de population de Mulliken et de Mayer pour les différentes espèces calculées, mettent en évidence une interaction U-(C=C) 'agostique' significative entre le métal central et une liaison C=C d'un des deux ligands dithiolène dans le cas de l'anion. Cette interaction, qui est inexistante dans le dianion, est responsable de la distorsion observée. Cette dernière qui contribue à stabiliser la géométrie de l'anion, est rendue possible grâce à la participation des orbitales 5f du métal qui interagissent fortement avec la liaison C=C et les 'gros' doublets libres des atomes du soufre adjacents au métal. Cette interaction semble s'amplifier dans le complexe hypothétique neutre d'uranium VI relativement au complexe anion. Elle se révèle plus forte entre les orbitales 5f plutôt que 6d du métal et les orbitales du dithiolène, ainsi que le montrent les diagrammes des OM et les populations de recouvrement. Le transfert de charge résultant se traduit par une relocalisation partielle de la densité $\pi(\text{C}=\text{C})$ vers les orbitales vacantes 5f. Il s'établit parallèlement un processus de rétro-donation métal \rightarrow ligand, provenant des orbitales 5f partiellement remplies de l'uranium vers les OM anti-liantes $\pi^*(\text{C}=\text{C})$ vacantes qui se retrouvent peuplées après interaction.

Cela permet d'expliquer en partie la forte distorsion du metallacycle US_2C_2 pour l'un des deux ligands dithiolène, celui en position endo. Suite aux interactions précédemment décrites, ce dernier est caractérisé non seulement par une courte distance U...C=C mais aussi par une plus grande longueur de la double liaison C=C, relativement au ligand thiolène exo.

7. Références :

1. (a) P. Cassoux, L. Valade, H. Kobayashi, A. Kobayashi, R. A. Clark, A. E. Underhill, *Coord. Chem. Rev.* (1991) **110**, 115. (b) R.-M. Olk, B. Olk, W. Dietzsch, R. Kirmse, E. Hoyer, *Coord. Chem. Rev.* (1992) **117**, 99.
2. U. T. Mueller-Westerhoff, B. Vance, D. I. Yoon, *Tetrahedron* (1991) **47**, 909.
3. (a) M. Fourmigué, *Coord. Chem. Rev.* (1998) **180**, 823. (b) F. Guyon, D. Lucas, I. V. Jourdain, M. Fourmigué, Y. Mugnier, H. Cattey. *Organometallics* (2001) **20**, 2421-2424.
4. N. Robertson, L. Cronin, *Coord. Chem. Rev.* (2002) **227**, 93.
5. (a) T. Arliguie, M. Fourmigué, M. Ephritikhine, *Organometallics* (2000) **19**, 109. (b) T. Arliguie, P. Thuéry, M. Fourmigué, M. Ephritikhine, *Organometallics* (2003) **22**, 3000-3003. (c) T. Arliguie, P. Thuéry, M. Fourmigué, M. Ephritikhine, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 4502-4509. (d) M. Fourmigué, *Acc. Chem. Res.* (2004) **37**, 179-186. (e) M. Fourmigué, C. Coulon. *Adv. Mater.* (1994) **6**, 948-952. (f) B. Domercq, C. Coulon, P. Feneyrou, V. Dentan, P. Robin, M. Fourmigué, *Adv. Funct. Mater.* (2002) **12**, 359-366. (g) T. Arliguie, M. Lance, M. Nierlich, J. Vigner, M. Ephritikhine, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995) 183-184.
6. (a) P. C. Leverd, T. Arliguie, M. Lance, M. Nierlich, J. Vigner, M. Ephritikhine, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1994) 501. (b) M. Roger, T. Arliguie, P. Thuéry, M. Fourmigué, M. Ephritikhine, *Inorg. Chem.* (2005) **44**, 584. (c) M. Roger, T. Arliguie, P. Thuéry, M. Fourmigué, M. Ephritikhine, *Inorg. Chem.* (2005) **44**, 594.
7. (a) C. Lescop, T. Arliguie, P. C. Leverd, M. Lance, M. Nierlich et M. Ephritikhine, *J. Organomet. Chem.* (1999) **580**, 137. (b) L. Ventelon, C. Lescop, T. Arliguie, P. C. Leverd, M. Lance, M. Nierlich, M. Ephritikhine, *Chem. Commun.* (1999) 659.
8. F. Guyon, C. Lenoir, M. Fourmigué, J. Larsen, J. Amaudrut, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1994) **131**, 217.

9. (a) Williams J. Evans, Kevin J. Forrestal, Joseph W. Ziller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (1997) **36**(7), 774-776. (b) William J. Evans, Stosh A. Kozimor, Gregory W. Nyce, Joseph W. Ziller. *J. Am. Chem. Soc.* (2003) **125**, 13831-13835.
10. John H. Burns, *J. Organomet. Chem.* (1974) **69**, 225-233
11. Smith M. Gregory, H. Suzuki, David C. Sonnenberger, Victor W. Day, Tobin J. Marks, *Organometallics* (1986) **5**, 549-561)
12. (a) M. Brookhart, M. Green, L. Wong, *Prog. Inorg. Chem.* (1988) **36**, 1. (b) W. Yao, O. Eisenstein, R. Crabtree, *Inorg. Chim. Acta* (1997) **254**, 105-111.
13. Richard J. Strittmatter, B. E. Bursten, *J. Am. Chem. Soc.* (1991) **113**, 552-559.
14. I. Mayer, *Chem. Phys. Lett.* (1983) **97**(3), 270-274.

Etude comparative de complexes mixtes cyclopentadiényle / dithiolène de lanthanides(III) et d'actinides(III).

1. Introduction :

La différenciation des ions trivalents de lanthanides (Ln) et d'actinides (An) est l'un des problèmes majeurs que rencontre l'industrie nucléaire dans la séparation délicate de ces radioéléments 4f et 5f [1]. De plus, leurs complexes de coordination à l'état d'oxydation métallique $\text{Ln}^{+3}/\text{An}^{+3}$ possèdent des propriétés chimiques et structurales quasi-similaires [2].

Dans ce contexte, les travaux de M. Ephritikhine et coll. [3-6] ont conduit à la synthèse et à la caractérisation cristallographique de complexes dithiolène homolyptiques et hétérolyptiques cyclopentadiényle/dithiolène (Cp/dddt) et cyclooctatétraényle/dithiolène (COT/dddt) de lanthanides (Ln) et d'actinides (An) uniques.

L'étude des composés de type mixte COT/dddt présentée dans la première partie de ce chapitre et notamment sur les formes bi-anionique et anionique du complexe $[\text{COTU}(\text{dddt})_2]^{2,-1}$, a permis de comprendre le mode de liaisons uranium-dithiolène et le rôle des orbitales 5f du métal dans la stabilisation des différents états d'oxydation +4, +5 et +6 des espèces considérées.

Les composés décrits dans la deuxième partie de ce chapitre, ont été synthétisés et leurs structures cristallines déterminées par T. Arligué et al. [7]. Ils s'agit essentiellement de complexes mixtes Cp/dddt de lanthanides et d'actinides de formule générale $[\text{Cp}^*_2\text{M}(\text{dddt})]^{0}$ ($\text{M} = \text{Ce}^{+3}$ et $\text{U}^{+3,+4}$; $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$). Ces composés sont connus pour présenter des propriétés électroniques, structurales et magnétiques intéressantes.

Parmi les questions que nous examinerons, figurent l'analyse de leurs caractéristiques géométriques et les relations entre la structure et les propriétés électroniques de ces complexes.

En effet, des études cristallographiques ont pu établir que des différences d'habilité de coordination de certains ligands portant des atomes 'mous' d'azote, du soufre ou du

phosphore, envers les ions trivalents 4f et 5f, peut se révéler par des variations significatives dans les paramètres structuraux de leurs complexes [2]. En l'occurrence ceux qui concernent les distances métal-ligand directement.

Dans ce contexte, la connaissance précise de leur structure électronique et notamment le rôle respectif joué par les électrons 4f et 5f est indispensable pour comprendre leur mode de coordination et la nature des liaisons métal-ligand dans ces complexes.

La comparaison des géométries moléculaires calculées que nous confronterons aux données expérimentales fournies par les structures cristallines, nous permettra de valider l'approche DFT-ZORA/TZP (voir annexe) dans ce type d'étude.

C'est dans cette optique que nous avons procédé à l'étude DFT relativiste de cette série de composés $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{dddt})]^{-0}$ ($\text{M} = \text{Ce}^{+3}, \text{U}^{+3,+4}$) par analogie aux complexes d'uranium mono(cyclooctatétrénylène) $[(\text{COT})\text{U}(\text{dithiolène})_2]^{-2,-1,0}$ étudiés dans la première partie de ce chapitre.

Notre démarche consistera à l'analyse des structures géométriques et électroniques issues des calculs DFT relativistes [11]. Nous examinerons pour cela les OM de Kohn-Sham afin de comprendre la nature des interactions métal-ligand mises en jeu. Nous analyserons, tout particulièrement, le rôle des orbitales f d'uranium et du cérium dans le caractère covalent et/ou ionique des liaisons métal-ligand. Cette méthode s'est avérée ces dernières années, particulièrement bien adaptée aux complexes organométalliques d'actinides [12], relativement aux méthodes HF et post-HF plus coûteuse en temps de calcul.

2. Description des géométries expérimentales :

Dans cette famille biscyclopentadiénylène-dithiolène $[\text{Cp}^*_2\text{M}(\text{dddt})]$, le complexe sel d'uranium $[\text{U}(\text{Cp}^*)_2\text{Cl}(\text{dddt})\text{Na}(\text{thf})_2]$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$; dddt = 5,6-dihydro-1,4-dithiène-2,3-dithiolate), ont été obtenus par traitement du composé précurseur $[\text{U}(\text{Cp}^*)_2\text{Cl}_2]$ avec le sel du ligand dithiolène Na_2dddt dans un milieu du solvant THF [8,9]. Le composé $[\text{U}(\text{Cp}^*)_2(\text{dddt})]$ subit alors une réduction facile avec $\text{Na}(\text{Hg})$ qui conduit au premier complexe anionique dithiolène d'uranium III : $[\text{Na}(18\text{-crown-6})(\text{thf})_2][\text{U}(\text{Cp}^*)_2(\text{dddt})]$. Le schéma 1, permet d'illustrer le chemin réactionnel permettant d'obtenir les différents complexes d'uranium.

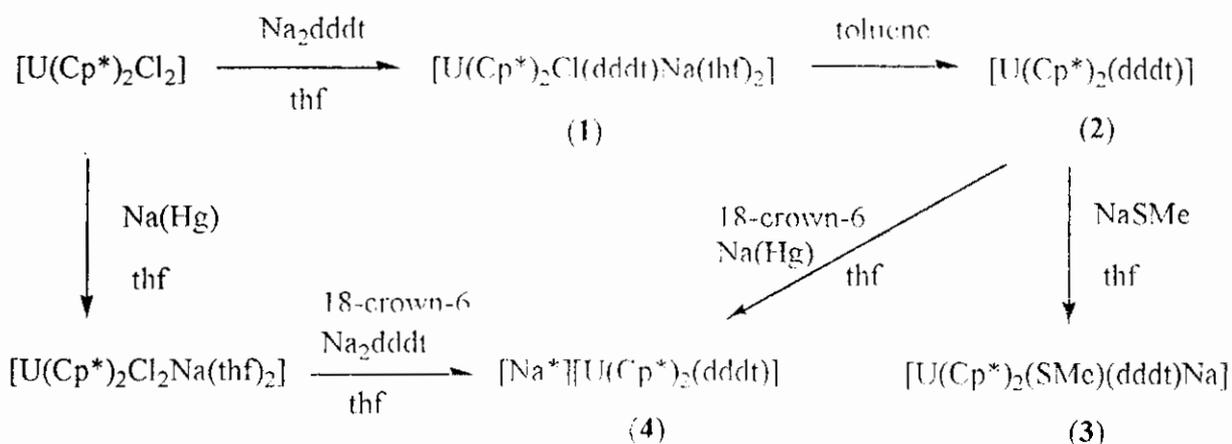


Schéma 1. Synthèse des complexes anion et neutre d'uranium $[\text{U}(\text{Cp}^*)_2(\text{dddt})]^{-1,0}$ [7].

Dans le cas des lanthanides, les complexes de sels anioniques du cérium et du néodyme $[\text{K}(15\text{-crown-5})_2][\text{Ln}(\text{Cp}^*)_2(\text{dddt})]$ ($\text{Ln} = \text{Ce}^{+3}, \text{Nd}^{+3}$) [7], ont été eux aussi obtenus à partir du composé précurseur $[\text{Ln}(\text{Cp}^*)_2\text{Cl}_2\text{K}]$ par réaction avec K_2dddt selon le schéma 2 illustratif.

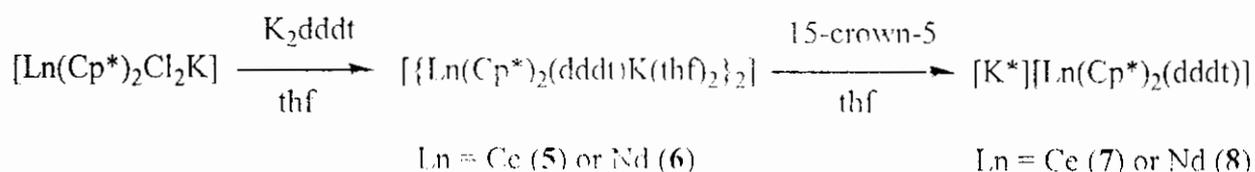


Schéma 2. Synthèse des complexes dimères et monomères de lanthanides [7].

La structure moléculaire du complexe anion du cérium III $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ce}(\text{dddt})]^-$ et celle de l'uranium déterminée au RX, est représentée par leurs ORTEP sur la Figure 1 et 2 respectivement.

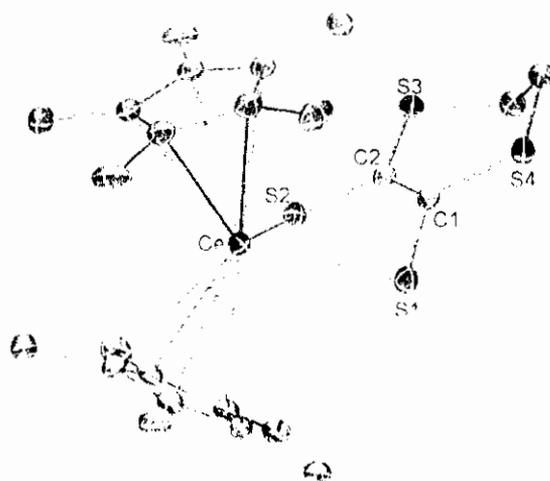


Figure 1. ORTEP du complexe anion $[\text{Ce}(\text{Cp}^*)_2(\text{dddt})]^-$ [7]

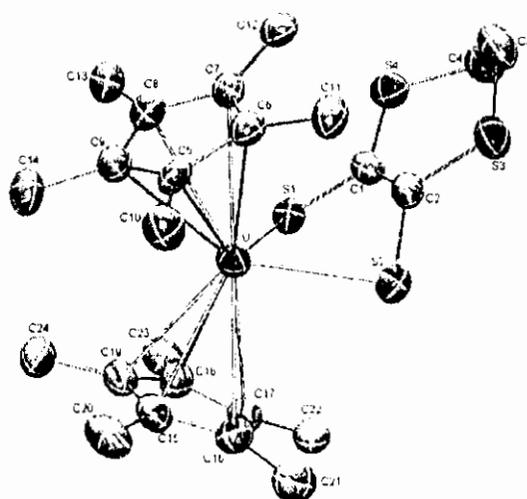


Figure 2. ORTEP du complexe anion $[U(Cp^*)_2(ddd)]^-$ [7]

La structure géométrique des espèces anioniques analogues du cérium et d'uranium III de formule $[M(Cp^*)_2(ddd)]^-$, représentée sur les figures 1 et 2, ressemble à celle de leurs congénères bis(cyclopentadiényle) dithiolène des métaux de transition [8]. Toutefois, lorsqu'on compare les complexes d'uranium et du cérium, l'analyse cristallographique des structures cristallines aux RX révèle des différences plutôt inattendues.

En effet, la comparaison des structures de $[U(Cp^*)_2(ddd)]^-$ et $[Ce(Cp^*)_2(ddd)]^-$, montre que la moyenne des distances U-S et U-C(Cp*) est plus courte que celle prédite par un modèle ionique pur. Leurs valeurs respectives, 2.773(7) et 2.79(2) Å, sont respectivement plus petites de 0.02 et 0.03 Å que la moyenne des distances Ce-S et Ce-C(Cp*), alors que le rayon ionique $r(U^{III})$ est plus grand de 0.01 Å que celui du cérium $r(Ce^{III})$ [10].

Par ailleurs, la structure cristalline des complexes moléculaires neutre $[U(Cp^*)_2(ddd)]$ et celle des anions $[M(Cp^*)_2(ddd)]^-$ (M = U, Ce), montre que le plan portant l'entité S_4C_2 du ligand ddd est coudé le long de l'axe S(1)-S(2), par rapport au plan M-S(1)-S(2).

La moyenne de l'angle de pliage est de 54.9(3) et 50.60(6)° dans les complexes d'uranium(IV) et (III) respectivement. Dans le cas du complexe du cérium (III), elle se situe à 47.1(7)°.

Ces valeurs d'angles de pliage du métallacycle MS_2C_2 restent toutefois inférieures à celles observées dans les complexes homioleptiques tris(dithiolène) apparentés de type

$[M(\text{dddt})_3]^+$ d'uranium(IV) [4] et du cérium(III) [3] qui s'élèvent à 65.2 – 82° , ou dans la série des complexes mono(cyclooctatétraényle) d'uranium(IV), $U(\text{COT})(\text{dithiolène})(\text{L})_2$ [5] et d'uranium (V) dans le complexe anionique $U(\text{COT})(\text{dithiolène})_2$ [6], objet de l'étude précédente, pour lesquels cet angle est de 76.2° .

Ces caractéristiques structurales relatives aux complexes $\text{Cp}_2^*\text{M}(\text{dddt})$ comparées à celles de leurs homologues $U(\text{COT})(\text{dithiolène})_2$ et $U(\text{COT})(\text{dithiolène})(\text{L})_2$, suggèrent une faible interaction entre le métal central et la liaison double $\text{C}=\text{C}$.

La moyenne de la distance $\langle \text{U}-\text{C}(1,2) \rangle$ de $3.151(9)$ Å dans le complexe neutre $U(\text{Cp}^*)_2(\text{dddt})$, est significativement plus courte de 0.2 Å que celle dans l'espèce anionique $[U(\text{Cp}^*)_2(\text{dddt})]^-$, dont la valeur est $3.33(3)$ Å. Cependant, cette distance $\langle \text{U}-\text{C}(1,2) \rangle$ demeure plus importante que celle observée dans les complexes $[U(\text{dddt})_3]^{2-}$ d'uranium(IV) [4], dont la valeur est de l'ordre 2.9 Å. Cela confirme que l'interaction $\text{U}-(\text{C}=\text{C})$, entre l'ion uranium et la liaison double du ligand dithiolène, est relativement faible.

Pourtant, la présence des orbitales $5f$ de valence et la 'grosse' taille des ions uranium III et IV, comparativement aux ions lanthanides, dont les orbitales $4f$ font partie du cœur, et aux métaux de transition avec une couche d'orbitales nd moins diffuses, ainsi que les propriétés de flexibilité du ligand dithiolène, plaident justement en faveur d'un rapprochement de la double liaison $\text{C}=\text{C}$ vers le métal central similaire à celle observées dans les complexes mono(cyclooctatétraényle) d'uranium précédemment cités.

Notre objectif principal dans un premier temps, est de comprendre la différenciation structurale et électronique des complexes de lanthanides(III) et d'actinides(III) et (IV). Nous étudierons également les facteurs stériques et/ou électroniques à l'origine de la distorsion du métallacycle MS_2C_2 du ligand dithiolène présent dans les complexes $\text{Cp}_2^*\text{M}(\text{dddt})$.

des géométries obtenues ainsi au moyen du calcul en 'spin-restricted', en appliquant cette fois ci, un calcul plus réaliste sans contrainte de spin ('spin-unrestricted'), permettant aux électrons de spin α et β d'être décrits par des OM différentes.

Dans tous les cas les géométries calculées en 'spin-unrestricted' ont été trouvées très proches de celles calculées en 'spin-restricté'. Sur un plan énergétique, les états de haut spin sont toujours plus stables que ceux correspondant à l'état fictif 'spin-restricted'.

3.2. Optimisation des géométries moléculaires.

Les géométries des complexes anioniques $[M(\text{Cp}^*)_2(\text{ddd})]^-$ ($M = \text{Ce}$ et U) et celui de l'espèce neutre $[\text{U}(\text{Cp}^*)_2(\text{ddd})]$ ont été optimisées sans aucune contrainte de symétrie (C_1). Dans la tableau 1, nous reportons les distances métal-ligand calculées en 'spin-unrestricted' et les angles de liaisons, comparés aux données expérimentales disponibles à partir des structures cristallines.

Tableau 1. Principaux paramètres géométriques expérimentaux et théoriques ; distances métal-ligand (\AA) et angles de liaisons ($^\circ$) dans les complexes $[M(\text{Cp}^*)_2(\text{ddd})]^{1,0}$ ($M = \text{Ce}, \text{U}$).

Structure	État de Spin		M-Cp*	C-C(Cp)	M-S	S-C	M-(C ₁ -C ₂) ^b	C=C	Cp*-M-Cp*	S-M-S	θ^c	TBE (eV)
$[\text{Ce}(\text{Cp}^*)_2(\text{ddd})]^-$ Ce(III)	Doublet	calc.	2.602-2.625	1.426-1.431	2.848	1.777	3.306	1.369	132.5	75.6	51.9	-361.038 ^d
		Exp.	2.539-2.563	-	2.794	1.769	3.340	1.352	135.2	76.3	47.5	-
$[\text{U}(\text{Cp}^*)_2(\text{ddd})]^-$ U(III)	Quartet	calc.	2.474-2.532	1.428-1.434	2.764	1.774	3.166	1.373	132.0	78.1	54.3	-362.744 ^d
		Exp.	2.506-2.529	-	2.773	1.767	3.264	1.355	135.7	76.2	51.9	-
$[\text{U}(\text{Cp}^*)_2(\text{ddd})]$ U(IV)	Triplet	calc.	2.490-2.503	1.426-1.435	2.674	1.774	3.115	1.376	131.5	78.8	55.1	-361.415 ^d
		Exp.	2.455-2.458	-	2.636	1.754	3.111	1.361	133.7	79.6	56.3	-

^a Distances entre le métal et le centre des deux Cp*. ^b Distance entre le métal et le milieu de la double liaison C=C du ligand ddd. ^c angle de pliage du métallacycle MS_2C_2 .

Dans la dernière colonne de ce tableau, est donnée l'énergie des liaisons TBE (Total Bonding Energy) qui représente la différence d'énergie entre la molécule et ses constituants atomiques. L'énergie de ces derniers est calculées de façon moyenne en 'spin-restricted' [11]. Nous pouvons noter dans le tableau 1, la faible différence d'énergie existant entre les deux complexes d'uranium (1.33 eV) indiquant une inter-conversion électrochimique facile entre ces deux espèces.

Les angles calculés sont également en bon accord avec les données expérimentales. Cela confirme la validité de l'approche ZORA-BP86/TZP dans la prédiction des géométries moléculaires et conformations des composés organoactinides [16].

L'aspect le plus frappant de ces complexes, est peut être que leur structure cristalline met en évidence une distorsion notable du métallacycle MS_2C_2 impliquant le ligand dithiolène, comme cela est indiqué sur la figure 3 ci-dessus. Cette caractéristique structurale est liée à l'inversion facile du ligand dithiolène observée par RMN en solution. De plus, il est important de noter que l'angle de pliage défini par θ qui varie en moyenne de $50-55^\circ$ pour les complexes dithiolène de l'uranium et du cérium, alors que pour leurs analogues $Cp^*_2 d d d t$ -métaux de transition d^0 est plus faible ($20^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$) [8,9]. Cet angle θ varie de plus, avec la charge de l'ion uranium ; $56.3(3)$ et $51.92(16)^\circ$ mesuré respectivement pour les complexes d'U(IV) et U(III). Nos calculs, qui rappellent le, considèrent les molécules comme isolées (en phase gazeuse) reproduisent cette variation de l'angle de pliage du métallacycle US_2C_2 , observée dans le cristal, de manière satisfaisante. En effet, l'augmentation de cet angle de 47.5° jusqu'à 51.9 et 56.3° lorsqu'on passe du complexe de cérium à ceux d'uranium est correctement reproduite par les calculs, les valeurs théoriques correspondantes de cet angle étant de 51.9 , 54.3 et 55.1° . Parallèlement, les distances $M-(C_1=C_2)$ diminuent dans la série comme on peut le voir dans le tableau 1. Cependant, les valeurs de l'angle θ ($^\circ$) demeurent plutôt petites comparées à celles observées dans les complexes homoleptiques dithiolène d'uranium(IV) [4] et dans la série des composés d'uranium mono(cyclooctatétraényle) dithiolène [5,6].

Afin de comprendre pourquoi ces valeurs d'angles sont petites, nous avons étudié le profil énergétique de ce processus de distorsion dans le cas du complexe anion $[U(Cp^*)_2(d d d t)]^-$ d'uranium(III). Les résultats de nos calculs indiquent qu'une variation de cet angle de $\pm 10^\circ$ en phase gazeuse, n'engendre qu'une modification très faible de l'énergie du système, inférieure à 1 kcal mol^{-1} . La flexibilité du métallacycle permet à la double liaison $C=C$ du ligand $d d d t$ de se rapprocher du métal central d'uranium (III) sans que la liaison $U-S$ ne soit affaiblie.

Cependant, cette flexibilité est limitée par l'encombrement stérique autour de l'atome central exercé par les ligands Cp^* qui lui sont liés. En effet, nous avons entrepris des calculs

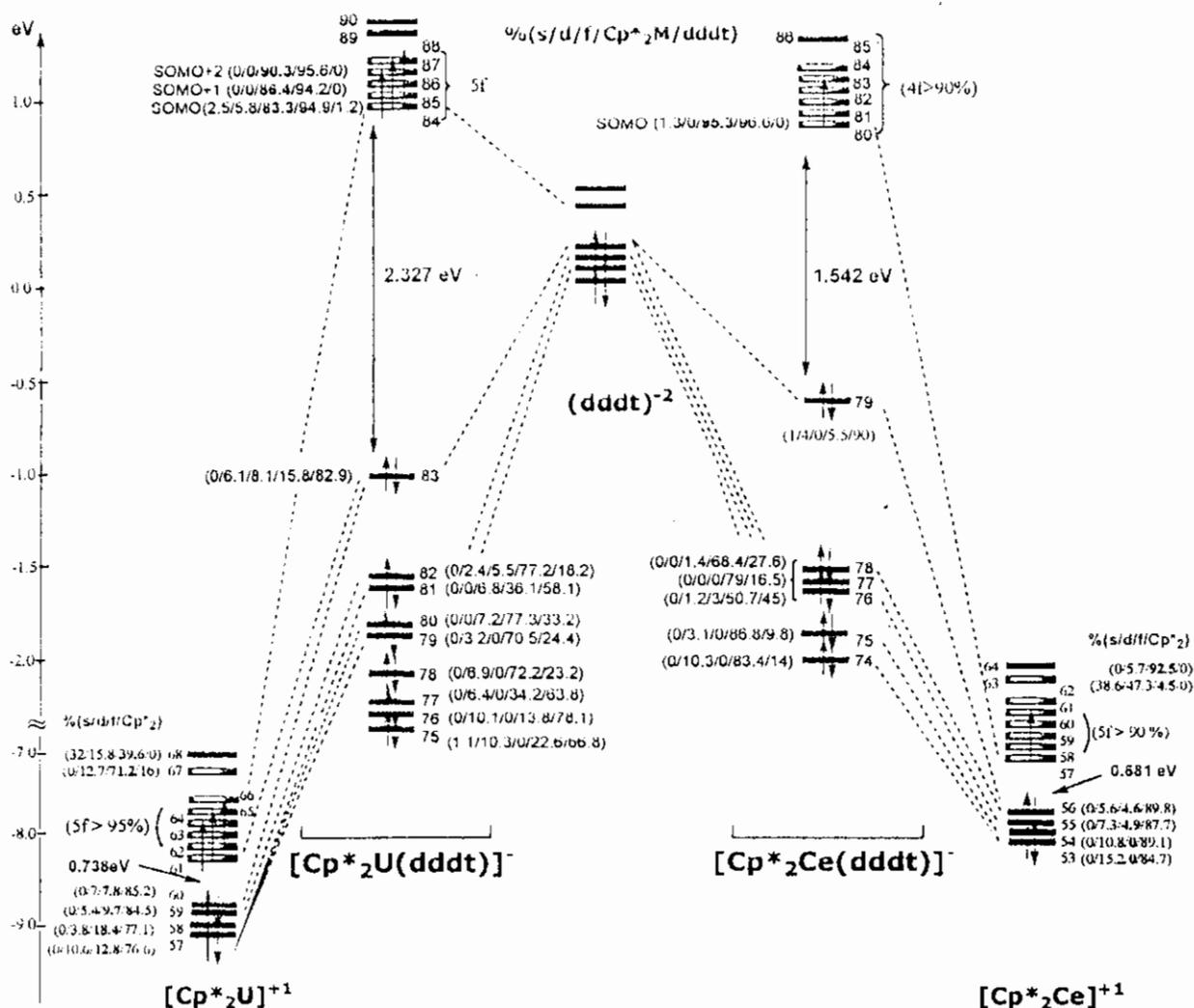


Figure 4. Diagramme d'interactions des OM frontières pour les deux complexes anion $[\text{M}(\text{Cp}^*)_2(\text{ddd})]^-$ ($\text{M}^{3+} = \text{Ce}, \text{U}$).

Dans le cas du composé anion $[\text{Ce}(\text{Cp}^*)_2(\text{ddd})]^-$, l'ensemble des plus hautes OM occupées présentent une contribution métallique de 5% au plus, ce qui indique des liaisons cérium-ligand à faible caractère covalent avec toutefois, un poids des orbitales 5d plus important que celui des orbitales 4f. La SOMO (Singly Occupied Molecular Orbital) est une orbitale 4f pure qui reste localisée sur le cérium. Cette situation est similaire à celle observée dans le complexe du titane $[\text{Ti}(\text{Cp}^*)_2(\text{ddd})]$. Au contraire, pour le complexe anion d'uranium, la donation ligand \rightarrow métal s'est avérée plus prononcée dans un domaine assez large d'OM. Comme attendu, les niveaux les plus haut en énergie, sont des orbitales 5f pures et portent les trois électrons localisés sur le métal. Nous pouvons noter sur le diagramme, l'OM liante N°83 et celles immédiatement inférieures ; elles sont composées d'orbitales σ et π du ligand, mais également, des orbitales 6d et 5f du métal avec une participation quasi-nulle de 7s.

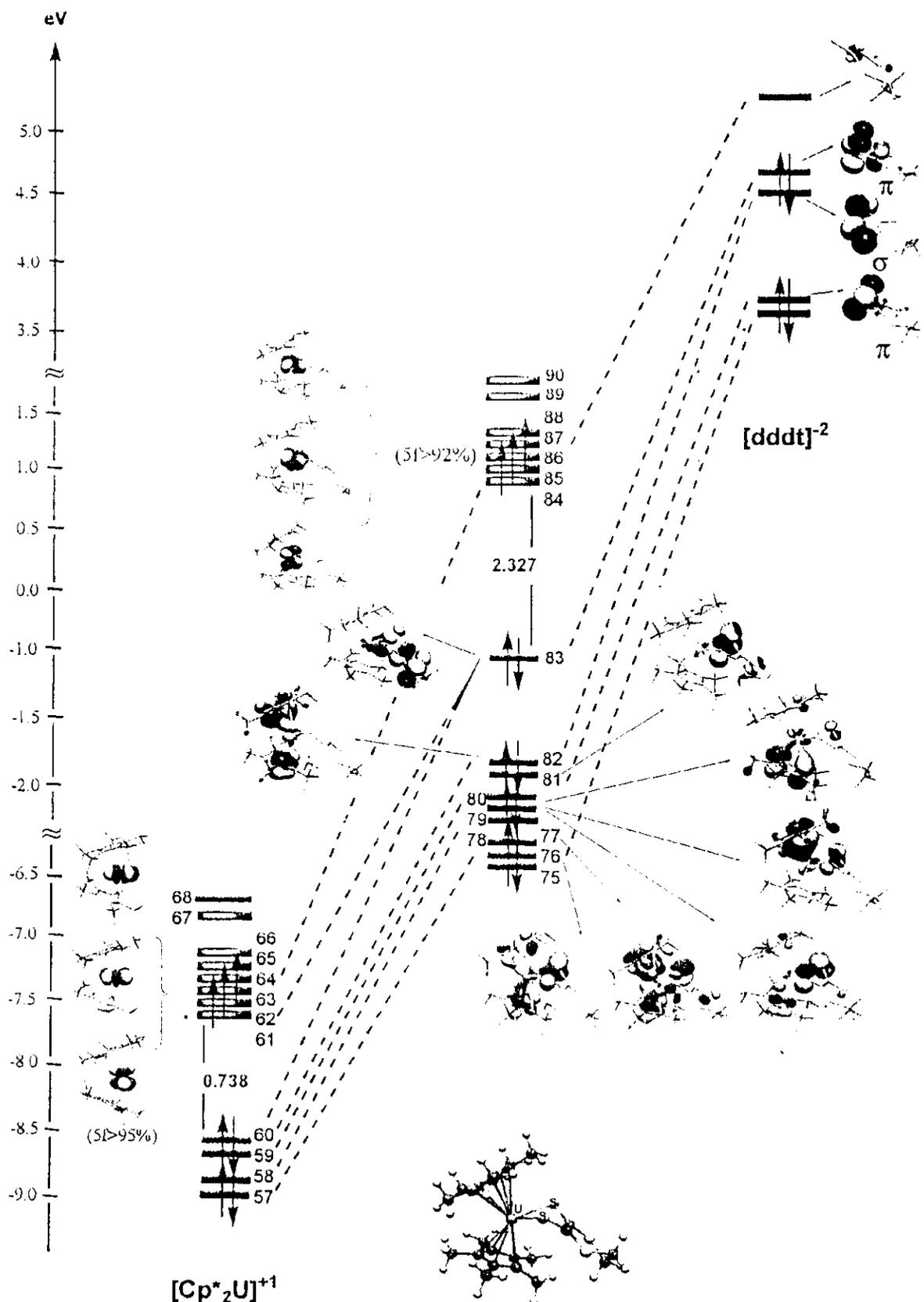


Figure 5. Diagramme d'interaction des OM frontières du complexe anion $[\text{U}(\text{Cp}^*)_2(\text{ddd})]^-$ obtenu à partir de ces deux fragments Cp^*_2U^+ et ddd^{2-}

donnés dans les deux premières colonnes du tableau 4. Les populations orbitales du métal dans les OM de spin α et β , et leur somme sont indiquées dans les quatre dernières colonnes. Il est établi que l'analyse de population de Mulliken, peut produire des valeurs non physiques telles de faibles populations négatives. C'est le cas pour les orbitales p du cérium.

La densité de spin métallique (troisième colonne) est égale à la différence entre les populations atomiques α et β du métal. Les résultats de nos calculs préliminaires en 'spin-restricted', signalés par *REST*, sont également donnés dans le tableau 4. Comme on peut le voir, les populations *REST* sont très proches des valeurs plus rigoureuses obtenues par le calcul 'unrestricted'.

Pour l'ensemble de nos complexes, l'analyse de Mulliken montre clairement une diminution de la charge nette atomique du métal comparée à l'état d'oxydation formel +3 et +4 de l'ion uranium ce qui traduit le transfert de charge attendu ligand \rightarrow métal. La charge nette plutôt faible de l'uranium (+0.65) comparée à celle du cérium (+1.30) dans les complexes anioniques, suggère une donation ligand \rightarrow métal plus importante dans le complexe d'uranium. En effet, nous pouvons constater que le ligand $\text{Cp}^*_2{}^{-2}$ transfère plus d'électrons à l'uranium qu'au cérium, puisque la charge nette de ce groupe $\text{Cp}^*_2{}^{-2}$ passe de -1.16 à -0.81 dans les deux complexes. Cependant, l'analyse de Mulliken est connue pour être particulièrement dépendante des bases atomiques utilisées. La différence de charge importante entre ces deux éléments U et Ce, est peut être partiellement due aux bases d'orbitales différentes utilisées pour U et Ce. Cependant, cette différence de charge nette demeure significative.

Par ailleurs la charge métallique diminue du complexe anionique d'U(III) au composé neutre d'U(IV), alors que la charge nette des atomes du soufre adjacents et celle du groupe $\text{Cp}^*_2{}^{-2}$ augmentent. Cela signifie que la charge ionique élevée de l'uranium dans l'espèce neutre, est largement compensée par une donation électronique plus importante des ligands.

La densité de spin du métal est approximativement égale à 1 et 3 pour les complexes anioniques du Ce(III) et U(III) respectivement. De plus, les populations métalliques des orbitales f pour ces deux espèces sont sensiblement plus élevées que 1 et 3. Ces valeurs sont

Donation et rétro-Donation.

Il est connu que la différenciation des complexes de lanthanides et d'actinides pour la même charge ionique du métal proviendrait essentiellement de la taille plus importante des ions actinides et de l'extension spatiale plus large de leurs orbitales 5f des qui se comportent comme des orbitales de valence.

Dans notre cas, nous avons pu voir tout particulièrement comment ce dernier paramètre influe sur les interactions avec le ligand dddt.

Les populations globales de recouvrement entre l'ion métallique et les cinq atomes de carbone du cycle Cp* indiquent une interaction U-Cp* plus forte que celle de la coordination Ce-Cp*. Cela indique un effet de donation Cp* → U(III) plus important conduisant à une meilleure stabilisation de la charge métallique.

De plus, la capacité de rétro-donation M → ligand plus élevée de l'uranium qui peut peupler les orbitales π* anti-liantes du ligand, apparaît lorsqu'on compare les paramètres structuraux des complexes anioniques du cérium et de l'uranium dans le tableau 3. Dans ce dernier, les longueurs moyennes des liaisons C-C(Cp*) et C=C(dithiolène) calculées, augmentent sensiblement du cérium à l'uranium. Ceci se corrèle parfaitement bien avec la faible diminution des valeurs de populations de recouvrement reportées dans le tableau 5.

Une interaction directe entre l'ion métallique et la double liaison C=C du ligand dddt, pourrait être considérée en vue d'expliquer pourquoi le groupement métallacycle MS₂C₂ est distordu dans ces complexes dithiolène.

Cependant, les valeurs de population de recouvrement M-(C=C) demeurent très petites ou faiblement négatives. En effet, ainsi que nous l'avons signalé plus haut, une interaction directe entre la double liaison C=C du ligand dithiolène et l'ion métallique semble peu probable à cause de l'encombrement stérique exercé par les ligands Cp*.

6. Références :

1. (a) J. C. Berthet, M. Nierlich, M. Ephritikhine, *Polyhedron* (2003) **22**, 3475. (b) S. M. Cendrowski–Guillaume, G. Le Gland, M. Nierlich, M. Ephritikhine, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003) 1388. (c) L. Karmazin, M. Mazzanti, J. P. Bezombes, C. Gateau, J. Pécaut, *Inorg. Chem.* (2004) **43**, 5147. (d) T. Mehdoui, J. C. Berthet, P. Thuéry, M. Ephritikhine, *Dalton Trans.* (2004) 579. (e) T. Mehdoui, J. C. Berthet, P. Thuéry, M. Ephritikhine, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 1996. (f) C. Villiers, P. Thuéry, M. Ephritikhine, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 4624.
2. J. C. Berthet, Y. Miquel, P. B. Iveson, M. Nierlich, P. Thuéry, C. Madic, M. Ephritikhine, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2002) 3265-3272.
3. M. Roger, T. Arliguie, P. Thuéry, M. Fourmigué, M. Ephritikhine, *Inorg. Chem.* (2005) **44**, 584.
4. M. Roger, T. Arliguie, P. Thuéry, M. Fourmigué, M. Ephritikhine, *Inorg. Chem.* (2005) **44**, 594.
5. (a) T. Arliguie, P. Thuéry, M. Fourmigué, M. Ephritikhine, *Organometallics* (2003) **22**, 3000. (b) T. Arliguie, P. Thuéry, M. Fourmigué, M. Ephritikhine, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 4502
6. T. Arliguie, M. Fourmigué, M. Ephritikhine, *Organometallics* (2000) **19**, 109.
7. M. Roger, L. Belkhiri, P. Thuéry, T. Arliguie, M. Fourmigué, A. Boucekkine, M. Ephritikhine. (soumise à *Organometallics* 2005).
8. M. Fourmigué, *Coord. Chem. Rev.* (1998) **180**, 823.
9. (a) F. Guyon, C. Lenoir, M. Fourmigué, J. Larsen, J. Amaudrut, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1994) **131**, 217. (b) B. Domercq, C. Coulon, M. Fourmigué, *Inorg. Chem.* (2001) **40**, 371.

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 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.

L'étude de la structure électronique et moléculaire de complexes bis- et triscyclopentadiényle de formule générale Cp_2An , Cp_2AnX_2 , et ceux de leurs homologues pentaméthylés, a permis d'établir le mode de coordination métal-Cp dans les différentes molécules considérées. Certaines d'entre elles, demeurent sans analogues avec les métaux de transition car leur stabilité est due principalement aux orbitales 5f de l'actinide qui jouent un rôle déterminant. L'analyse des diagrammes d'Orbitales Moléculaires (OM) a permis justement de confirmer l'importance des orbitales de valence 5f relativement aux OA 6d dans le renforcement de la covalence Actinide-ligands. Signalons de plus, que nous mettons clairement en évidence la possibilité d'existence du complexe Cp_2PaCl_2 qui devrait posséder une géométrie très voisine de celles de ses homologues connus du thorium et de l'uranium.

Les complexes d'actinides à ligand portant des groupement fonctionnels, et en particulier, ceux de type imides ($=NR$) et sulfilimides ($=NSR$) constitue une série intéressante car leurs dérivés possèdent des propriétés chimiques, structurales et électroniques particulières. L'analyse de la structure électronique et moléculaire des composés mono-imide $(\eta^5-C_5R_5)_2U^{IV}=NR'$ et bis-imide $(\eta^5-C_5R_5)_2U^{VI}(=NR')_2$ ($R = H, Me$; $R' = Ar$ ou ph) montre que le ligand imide $[=N-Ar]^{2-}$ est coordonné 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

caractère π de la liaison métal-kétimide $U(-N=CPh_2)_2$ plus prononcé que dans le cas de la coordination métal-sulfilimide $U(-NSPh_2)_2$. Nos résultats sont en effet corroborés par la faible réactivité des complexes kétimides mentionnée dans la littérature avec une liaison U-N plus stable.

Nous avons pu étudié dans la troisième partie de ce mémoire, des complexes dérivés des structures sandwich connues. Il s'agit de structure demi-sandwich $(\eta^8-C_8H_8)AnX_2L_2$ ($An^{+4} = Th$ et U ; $X^- =$ halogène et $L =$ base de Lewis) tout à fait uniques et ceux de forme sandwich inversé relatif au composé binucléaire unique $L_3U^0(\eta^6-C_6H_6)U^0L_3$ présentant une coordination uranium-arène. Dans le cas des complexes demi-sandwich, la considération des diagrammes des OM et l'analyse de population de Mulliken ont permis de mettre en évidence la plus grande affinité de l'ion uranium +4 pour la pyridine relativement au ligand THF. Ces résultats sont corroborés par les valeurs des populations U-N nettement plus élevées, et confirment la préférence des ions actinides pour des groupements azotés. Le calcul des énergies de fragments permet également de vérifier cela.

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-COT est assurée par des interactions fortes entre les OA 5f₈ d'uranium et les OM π du COT.

Les résultats obtenus dans le cas de ces structures demi-sandwich, ont permis de mettre en évidence les spécificités électroniques et structurales de cette catégorie de composés par rapport aux complexes sandwich parents peu réactifs.

Les calculs de structure électronique du complexe $(NH_2)_2U^0(\eta^6-C_6H_6)U^0(NH_2)_2$ modèle de forme sandwich inversé et l'analyse des OM, montrent que l'attachement du métal d'uranium au ligand arène, est donc permis grâce à une rétro-donation de type δ . Le transfert de charge de deux électrons du métal vers le cycle et sa coordination aux deux ligands amide, conduisent à un état d'oxydation formel de +4 pour l'ion uranium. La mise en évidence de ce mode de coordination particulier dans ce complexe bi-nucléaire d'uranium, ouvre des perspectives nouvelles pour la possibilité de synthèse de complexe sandwich actinide bis(arène) jusqu'ici inconnus.

Nous avons étudié des complexes mixtes dithiolène d'uranium de type Cp/dithiolène et de formule générale $Cp^*_2M(\text{dithiolène})$ ($Cp^* = C_5Me_5$; $M =$ lanthanide et actinide), et ceux de type mono-cyclooctatétraényle $COTU(\text{dithiolène})_2$ et $COTU(\text{dithiolène})L_2$ ($L =$ base de

DFT, grâce au développement de la puissance des ordinateurs, sont devenues des outils indispensables pour comprendre la structure électronique des systèmes moléculaires complexes et interpréter leurs propriétés.

Pour notre part, nous comptons poursuivre nos recherches dans ce domaine, et aborder également l'étude quantitative des propriétés chimiques, physiques et notamment spectroscopiques, des systèmes de complexes organo-actinides récemment synthétisés ou ceux non encore connus.

Hohenberg et Kohn [5]. Ces auteurs ont démontré que toutes les propriétés, et en particulier l'énergie de l'état fondamental non dégénéré d'un système d'électrons, sont entièrement déterminées par la densité électronique de ce système. La dépendance de l'énergie par rapport à la densité n'est toutefois pas connue, mais la valeur exacte de la densité correspond au minimum de l'énergie du système. L'énergie est donc une fonctionnelle de la densité.

Signalons la méthode développée par Slater en 1951 [6], également basée sur la densité électronique, et qui est devenue en 1974 la méthode X_{α} , qui fut un autre modèle précurseur de la DFT moderne. La méthode X_{α} a joué un rôle majeur dans plusieurs applications notamment dans le domaine des complexes de métaux de transition et de composés de l'état solide.

2.2. *Théorème de Hohenberg et Kohn (HK-I) : Existence d'une fonctionnelle de la densité*

« la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ détermine le potentiel extérieur $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ »

Le potentiel extérieur est le potentiel d'attraction électrons-noyaux dans le cas d'une molécule. Ce théorème indique que la densité électronique définit la nature du système de manière complète, et que toute observable moléculaire en découle donc.

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

« Toute densité électronique approchée d'un état fondamental non dégénéré définit une borne supérieure de l'énergie exacte du système »

Pour accéder à l'énergie de l'état fondamental, le principe variationnel (minimisation de l'énergie totale du système) peut être appliqué relativement à $\rho(\mathbf{r})$ comme c'est le cas pour la fonction d'onde Ψ .

2.4. *Les Equations de Kohn-Sham (KS)*

Ces auteurs considèrent un système fictif d'électrons non interagissant dont la densité électronique est égale à celle exacte du système réel. La fonction d'onde d'un tel système fictif est un produit antisymétrisé (déterminant de Slater) de fonctions monoélectroniques ϕ_i .

L'énergie non relativiste d'un système poly-électronique (N électrons) est donc la somme de plusieurs termes s'exprimant eux aussi comme des fonctionnelles de la densité ρ .

Les expressions analytiques de plusieurs de ces termes en fonction de ρ , et notamment $E_{XC}[\rho]$ sont malheureusement inconnues et sans doute inaccessibles.

2.6. Fonctionnelles d'échange et de corrélation

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

$$E_{XC}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (4)$$

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

2.7. L'approximation de la Densité Locale (LDA)

Hypothèse 1 : séparabilité échange/corrélation

$$E_{XC}(\rho) = \int \rho(\vec{r}_1) [\varepsilon_X(\rho(\vec{r}_1)) + \varepsilon_C(\rho(\vec{r}_1))] d\vec{r}_1 \quad (5)$$

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

Hypothèse 2 : modèle du gaz uniforme d'électrons

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

ε_X et ε_C sont connus pour un tel système.

- L'échange ε_X

L'expression exacte de ε_X est :

$$\varepsilon_X = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho(\vec{r}_1)^{1/3} \quad (6)$$

$s(r)$ est une quantité sans dimension appelée gradient de densité réduit. Deux classes de fonctions $F(s)$ sont couramment utilisées pour l'échange [10].

a- Fonctions fitées sur l'énergie d'échange des gaz rares (connue exactement).

Ex. **Becke** (1988) :

$$F^{B88} = \frac{\beta s^2}{1 + 6\beta s \cdot \sinh^{-1}s} ; \beta = 0.0042 \quad (10)$$

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

b- Développement en fonctions rationnelles des puissances de s :

Ex. **Perdew** (1986) :

$$F^{P86} = \left[1 + 1.296 \left(\frac{s}{p} \right)^2 + 14 \left(\frac{s}{p} \right)^4 + 0.2 \left(\frac{s}{p} \right)^6 \right]^{1/15} \quad \text{avec } p = (24\pi^2)^{1/3} \quad (11)$$

cette fonctionnelle représente la correction de gradient à apporter à l'énergie de corrélation LDA.

La fonctionnelle GGA combinant les deux corrections précédentes, celles de Becke et de Perdew, constitue la fonctionnelle BP86 que nous avons utilisée dans notre travail. Il en existe d'autres, dont celle de Perdew-Wang (PW91) [10]. Les bonnes performances de ces deux fonctionnelles en chimie organométallique d'actinides sont bien établies.

Les « fonctionnelles hybrides » constituent une autre famille de fonctionnelles ; dans ces dernières on introduit un certain pourcentage de l'échange « exact » calculable en théorie de Hartree-Fock. D'autres fonctionnelles, plus spécialisées ont été proposées en vue du calcul de propriétés spécifiques, par exemple pour la spectroscopie et l'optique non-linéaire, en TD-DFT (pour Time Dependent DFT)

2.9 Les calculs DFT/BP86

Nous avons donc adopté cette fonctionnelle BP86 [10] d'échange (Becke) et de corrélation (Perdew), car elle représente une bonne solution en vue de l'étude des systèmes renfermant des actinides qui nous intéressent.

$$\Delta E = \Delta E^0 + \Delta E^{st} \quad (13)$$

Dans la partie stérique ΔE^0 , on trouve le terme classique d'interaction électrostatique entre les charges portées par les fragments, $\Delta E_{el.stat}$, et le terme répulsif de Pauli ΔE_{Pauli} provenant de la répulsion entre orbitales doublement occupées :

$$\Delta E^0 = \Delta E_{el.stat} + \Delta E_{Pauli} \quad (14)$$

Le terme ΔE^{st} est stabilisant : il provient des interactions entre orbitales vacantes et occupées des fragments.

3. La DFT Relativiste:

3.1. Aperçu bibliographique.

L'importance des effets relativistes dans l'étude des systèmes moléculaires contenant des atomes lourds et ceux des actinides, est bien reconnue et largement débattue dans la littérature. En 1988, P. Pyykkö a publié une revue référence en la matière, sur les effets relativistes dans la chimie des atomes et des molécules [12]. Plus récemment, B. E. Bursten et M. Pepper ont revu en 1991, les différentes méthodes de calculs théoriques relativistes applicables dans le cas des molécules d'actinides [13]. Dolg et Fuld [14] se sont plutôt intéressés dans nombre de leurs publications, à l'application des méthodes ab initio de type pseudo-potentiel relativiste (RCP) à des complexes de lanthanides et à quelques composés d'actinides. Il faut également signaler la mise au point de Engel et Dreizler [15], sur les fondements théoriques de la DFT relativiste. R. B. King [16] s'est intéressé aux propriétés topologiques des orbitales f dans les liaisons métal-ligand, en se basant uniquement sur des arguments de symétrie et la théorie des groupes. Les travaux de G. Schreckenbach et al. [17] sur une série de complexes d'actinides, mettent en valeur les progrès accomplis par les méthodes DFT dans l'étude de la structure électronique et moléculaire de tels composés.

3.2. Méthode relativiste scalaire DFT-ZORA :

L'approche quasi-relativiste (DFT-QR) a été retenue pour le programme ADF que nous avons utilisé par Snijders, Ziegler et al. [18]. Celle-ci est une description approximative des équations exactes à quatre composantes de Dirac-Kohn-Sham [15]. Cette approche DFT-QR

Les bases d'orbitales atomiques utilisées dans nos calculs (base IV ZORA de ADF) pour décrire les électrons de valence, sont de type triple-zeta polarisées (TZP). Il s'agit d'orbitales de Slater (STO) auxquelles est ajoutée une fonction de polarisation pour tous les atomes.

L'approximation SR-ZORA (Scalar Relativistic - Zeroth Order Regular Approximation) a été introduite dans le programme ADF par Baerends et Van Lenthe [19] pour éliminer des équations relativistes, les singularités à l'origine dues au potentiel coulombien. L'Hamiltonien effectif ZORA [20], ne prend en compte que les termes des effets relativistes scalaires, qui sont la variation de la masse avec la vitesse et le terme de Darwin :

$$H^{ZORA} = V + \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \frac{c^2}{2c^2 - V} \vec{\sigma} \cdot \vec{p} = V + \vec{p} \frac{c^2}{2c^2 - V} \vec{p} + \frac{c^2}{(2c^2 - V)^2} \vec{\sigma} \cdot (\vec{\nabla} V \cdot \vec{p}) \quad (18)$$

L'équation ZORA aux valeurs propres s'écrit alors :

$$H^{ZORA} \Phi^{ZORA} = (V + \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \frac{c^2}{2c^2 - V} \vec{\sigma} \cdot \vec{p}) \Phi^{ZORA} = E^{ZORA} \Phi^{ZORA} \quad (19)$$

Ainsi que nous l'avons indiqué plus haut, le programme ADF permet de réintroduire le terme de couplage spin-orbite négligé, dans un calcul 'single point'.

13. Pepper, M.; Bursten, B. E. *Chem. Rev.* (1991) **91**, 719. (b) Bursten, B. E.; Strittmatter, R. *J. Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* (1991) **30**, 1069.
14. Dolg, M.; Fulde, P. *Chem. Eur. J.* (1998) **4**, 200.
15. Engel, E.; Dreizler, R. M. *Topics Curr. Chem.* (1996) **181**, 1.
16. King, R. B. *Inorg. Chem.* (1992) **31**, 1978.
17. G. Schreckenbach, P. Jeffrey Hay, Richard L. Martin, *J. Comput. Chem.* (1999) **20**, 70-90.
18. (a) Snijders, J. G.; Baerends, E. J., *Mol Phys* (1978) **36**, 1789. (b) Snijders, J. G.; Baerends, E. J.; Ros P., *Mol Phys* (1979) **38**, 1909. (c) Boerrigter, P. M. PhD thesis, Free University, Amsterdam, The Netherlands, 1987. (d) Ziegler, T.; Snijders, J. G.; Baerends, E. J., *J. Chem. Phys.* (1981) **74**, 1271. (e) Ziegler, T.; Tschinke, V.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G.; Ravenek, W., *J. Phys. Chem.* (1989) **93**, 3050.
19. (a) te Velde, G.; Bickelhaupt, F. M.; van Gisbergen, S. A. J., Fonseca, Guerra C.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. *J. Comput. Chem.*, (2001) 931. (b) Fonseca Guerra, C.; Snijders, J. G.; te Velde, G.; Baerends, E. J. *Theor. Chem. Acc.* (1998) 391. (c) ADF2004.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands; <http://www.scm.com>.
19. (a) van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *J. Chem. Phys.* (1993) **99**, 4597. (b) van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *J. Chem. Phys.* (1994) **101**, 9783. (c) van Lenthe, E.; van Leeuwen, R.; Baerends, E. *J. Int J. Quantum Chem.* (1996) **57**, 281. (d) van Lenthe, E.; Ehlers, A.; Baerends, E. J. *J. Chem. Phys.* (1999) **110**, 8943.
20. Erik van Lenthe, thèse PhD ; the zora equation, Université Vrije d'Amsterdam, pays bas 1996.