

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université El-Hadj Lakhdar - BATNA 1



Faculté des Sciences de la Matière

Département de Chimie

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du
Diplôme de Doctorat

par :

Yamina BOUZIDI

Thème :

Approche théorique DFT à l'étude de systèmes moléculaires complexes et biomolécules comportant des métaux lourds chimiquement toxiques de lanthanides et d'actinides

Spécialité : Chimie physique

Soutenue le 07/12/2017

Devant le jury :

Président :	Dibi Ammar	Professeur	Université de Batna 1
Rapporteur :	Belkhiri Lotfi	Professeur	Université de Constantine 1
Examineurs :	Ouddai Nadia	Professeur	Université de Batna 1
	Boucekkine Abdou	Professeur Émérite	Université de Rennes 1
	Belaidi Salah	Professeur	Université de Biskra
	Ephritikhine Michel	Directeur de recherche Émérite	CNRS(LCCEf)

Remerciements

Ce travail de thèse de Doctorat a été réalisé en deux parties, la première partie a été réalisé au sein de l'équipe de chimie théorique et modélisation de l'Unité de Recherche Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (URCHEMS) à l'Université de Constantine 1, sous la direction de Mr. Lotfi BELKHIRI Professeur à l'université de Constantine1, Je lui remercie vivement en premier lieu pour avoir accepté de diriger mes travaux de recherches , pour le temps qu'il a consacré pour ma thèse, son patience, son aide précieuse et ses conseils avisés.

La deuxième partie de ce travail a été réalisé au sein de l'équipe de Chimie Théorique Inorganique (CTI) à l'Université de Rennes1 sous la direction de M. Abdou BOUCEKKINE Professeur Emérite à l'université de Rennes 1, je tiens à lui exprimer mes grands remerciements, j'ai pu bénéficier de votre profonde connaissance du domaine, de vos conseils et commentaires toujours constructifs, merci pour tout ce que vous m'avez donné, une chose est certaine pour moi, je n'oublierai jamais votre gentillesse, et votre sourire. La réalisation de cette partie n'aurait jamais été possible sans le soutien et l'aide administratif inconditionnel de M. Jean François HALLET directeur de recherche à l'université de Rennes 1, je lui exprime également mes sincères remerciements.

Je remercie vivement M. Ammar DIBI Professeur à l'université de Batna 1 d'avoir accepté de présider cette commission d'examen.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Mme. Nadia OUDDAI Professeur à l'université de Batna 1, d'avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens également à remercier M. Salah BELAIDI Professeur à l'université de Biskra, pour m'avoir fait l'immense honneur d'être membre du Jury et pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail.

Un grand merci à M. Michel EPHRITIKHINE Directeur de recherche au LCCEf de l'UMR 3299-IRAMIS/SIS2M, unité mixte CEA-CNRS, pour sa collaboration scientifique, c'est un grand honneur pour moi de vous compter parmi les membres de mon jury.

Je ne saurais oublier, le personnel administratif de la faculté des sciences de la matière (Batna 1) en particulier ceux du département de chimie, pour leur gentillesse et leur disponibilité.

Je ne saurais oublier dans ces remerciements tous mes collègues et amies. Je leur exprime ma profonde sympathie et leur souhaite beaucoup de bien.

Pour terminer, je voudrais remercier toute ma famille, merci pour votre encouragement et pour votre patience.

SOMMAIRE

Liste des abréviations et des symboles	
Table des Figures et liste des Tableaux	
Introduction générale	1
Références	5
Chapitre 1	
Aspects théorique et méthodologique	7
1.1 Introduction	7
1.1.1 Chiffres et chronologie des temps	7
1.2 La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)	10
1.2.2 Principe	10
1.2.2.1 Théorèmes de Kohn et Hohenberg	10
1.2.2.2 Les équations de Kohn et Sham	10
1.2.3 Les différentes fonctionnelles	12
1.3 La Théorie de la Fonctionnelle de Densité Relativiste	15
1.3.1 Principes fondamentaux de chimie quantique relativiste	15
3.1.1.1 Equation de Dirac	16
1.3.2 Un bref aperçu sur les différentes méthodes de calcul théorique relativiste	18
1.3.3 Méthode relativiste scalaire ZORA	19
1.3.4 Description des effets relativistes	20
1.3.4.1 Contraction des orbitales atomiques s et p	20
1.3.4.2 Couplage spin-orbite	21
1.3.4.3 Expansions des orbitales atomiques d et f	21
1.3.4.4 Terme de Darwin	22
1.4 Références	23
Chapitre 2	
Etude par DFT des complexes bis(cyanures)[M(N*)₃(X)]²⁻	27
(M = Ce ³⁺ /U ³⁺ , X = CN/NC)	
2.1 Introduction	27
2.1.1 Données de base et généralités sur le cérium et l'uranium	27
A Cérium	27
B Uranium	28

2.1.2	Le ligand cyanure	30
2.1.3	Références	33
2.1.4	Présentation des complexes bis(cyanures) $[M(N^*)_3(X)]^{2-}$	34
2.2	Optimisation de la géométrie	34
2.3	Structures électroniques	36
2.4	Analyse des orbitales moléculaires	39
2.5	Analyse par décomposition de l'énergie	42
2.6	Conclusion	44
2.7	Références	45
Chapitre 3		
	Etude des complexes mono, bis(cyanures) $[M(N^*)_3(CN)]^{q-}$, $[M(N^*)_3(CN)_2]^{Q-}$ et $[U(N^*)_3(N,N)X_2]$	46
	($M = U^{3+}/U^{4+}$, $X = CN/NC$; $q = 0$ et 1 , $Q = 2$ et 1)	
3.1	Introduction	46
3.2	Optimisation de la géométrie	47
3.3	Structures électroniques	50
3.4	Analyse des Orbitales Moléculaires	55
3.5	Analyse énergétique	60
3.6	Conclusion	64
3.7	Références	65
Chapitre 4		
	Etude par DFT des complexes tri(cyanures) $[ML_2X_3]^{2-}$	66
	($M = Ce^{3+}/U^{3+}$, $L = Cp^*/N^*$ et $X = CN/NC$)	
4.1	Introduction	66
4.2	Optimisation de la géométrie	67
4.3	Les structures électroniques	69
4.4	L'analyse des orbitales moléculaires	72
4.5	Analyse de la décomposition énergétique des énergies de liaison	77
4.6	Conclusion	80
4.7	Références	82
Conclusion générale		84
ANNEXE		86
ANNEXE A Présentation générale de l'ADF		86

A.1	Introduction	86
A.2	Quelques caractéristiques disponibles dans le programme ADF	86
A.2.1	Noyau (cœur) gelé	86
A.2.2	Les bases	86
A.2.3	Incorporation des effets relativistes	87
A.2.4	Effets de Solvant: COSMO	87
A.2.5	Optimisation de la géométrie	88
A.2.6	Calcul de fragments	88
A.3	Références	90
ANNEXE B	Publications	91
B.1	Publication 1	91
B.2	Publication 2	92
B.3	Publication 3	93
	Résumé	

Liste des abréviations et des symboles

Abréviations

DFT	La théorie de la fonctionnelle de la densité, de l'anglais : Density Functional Theory
LDA	Approximation de la densité locale, de l'anglais : Local-Density Approximations
GGA	Approximation des gradients généralisée, de l'anglais : Generalized gradient approximation
HF	Hartree-Fock
ZORA	L'approximation régulière de l'ordre Zéro, de l'anglais : Zeroth Order Regular Approximation
HK	Hohenberg et Kohn
VWN	Vosko, Wilk et Nusair
BP86	Becke88(B), Perdew 86
PW91	Perdew-Wang
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
ADF	De l'anglais : Amsterdam Density Functional
ORTEP	De l'anglais : Oak Ridge Thermal-Ellipsoid Plot Program
BDE	L'énergie de liaison de dissociation, de l'anglais : Bond Dissociation Energy .
NM	Nalewajski-Mrozek
BO	Ordre de liaison, de l'anglais : Bond Order ,
NPA	Analyse des populations naturelles, de l'anglais : Natural Populations Analyse
QTAIM	Théorie quantique d'Atomes en Molécules, de l'anglais : <i>Quantum Theory of Atoms In Molecules</i>
BCP	Les points critiques de liaison, de l'anglais : Bond Critical Point
TBE	L'énergie totale de liaison, de l'anglais : Total Bonding Energy
OM	Orbitale Moléculaire
LUMO	Orbital moléculaire inoccupé le plus bas, de l'anglais : Lowest Unoccupied Molecular Orbital
HOMO	Orbital moléculaire occupé le plus élevé, de l'anglais : Highest Occupied Molecular Orbital

SOMO	Orbital moléculaire occupé individuellement, de l'anglais : S ingle O ccupied M olecular O rbital.
HSAB	Théorie des acides et des bases dures et molles, de l'anglais : H ard and S oft A cids and B ases
THF	T etra H ydro F urane
COSMO	De l'anglais: C Onductor-like S creening M Odel

Symboles

ψ	fonction d'onde
ρ	densité
Δ	Le laplacian
CN^-	Cyanure
NC^-	Isocyanure
Cp	C_5H_5^-
Cp*	$\text{C}_5(\text{Me})_5^-$
N*	$-\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$
M'	N^nBu_4 (avec les structures bis/tris(cyanure), NMe_4 (avec les structures mono-cyanures))
Me	Méthyle
An	Actinide
Ln	Lanthanide
Ce	Cérium
U	Uranium
kcal/mol	Kilocalorie per mole
eV	électron-Volt

Table des Figures et liste des Tableaux

Table des Figures		page
Introduction		
Figure 1	Représentation du complexe $[Sm(Cp^*)_2(\mu-CN)]_6$. (1)	2
Figure 2	Exemples des complexes l'uranium (III) et (VI) mono et bis(Cp^*). (1)	2
Figure 3	Le ligand bis(trimethylsilyl)amidure (N^*), ($N(SiMe_3)_2$).	2
Figure 4	Synthèse des complexes N^* . (1a)	3
Chapitre 1		
Figure 1	comparaison de nombre d'articles par année pour la DFT et HF	8
Figure 2	Nombre de documents dans la base de données Web of science avec le thème 'DFT and chemistry', Figure tirée de la référence (3).	8
Figure 3	Cérémonie de remise à Walter Kohn (à gauche) de son prix Nobel de Chimie en 1998 par le roi Carl XVI Gustaf de Suède (à droite).	9
Figure 4	A Gauche)- Energies des orbitales (en a.u) par un calcul nonrelativiste (nrel) Hartree Fock et relativiste (rel) de Dirac Hartree Fock. (38c) A Droite)- Diagrammes des niveaux d'énergie relativistes et non-relativistes pour les orbitales 5d, 6s et 6p. (45)	22
Chapitre 2		
Figure 1	Uranium et cérium dans la classification périodique des éléments (2016).	27
Figure 2	Uranium sous forme métallique, Billette d'uranium hautement enrichi produite aux Etats-Unis. Image pris de la référence. (4)	29
Figure 3	Diagramme des orbitales moléculaires de l'ion cyanure.	30
Figure 4	Diagramme des trois orbitales moléculaires les plus hautes occupées de l'ion cyanure.	31
Figure 5	Nombre de publications par décennie sur 'Web of Science' pour les mots-clés 'cyanide, cyano, metal, complex', Figure pris de la référence (9).	32
Figure 6	Nombre de publications par année sur 'GOOGLE' pour les mots-clés 'cyanide, cyano, metal, complex et DFT'.	34
Figure 7	Synthèse des complexes. (1)	34
Figure 8	L'ORTEP des complexes $[UN^*_3(CN)_2]^{2-}$ et $[CeN^*_3(NC)_2]^{2-}$. (1)	34

Figure 9	Géométrie optimisée des complexes $[MN^*_3(CN)_2]^{2-}$ ($M = Ce^{3+}/U^{3+}$).	35
Figure 10	Diagramme des Orbitales Moléculaires (OM) de spin α calculées au niveau ZORA/BP86/TZP pour les complexes $[M(N^*)_3X_2]^{2-}$ ($M = Ce/U$, $X = CN/NC$).	40
Chapitre 3		
Figure 1	Synthèse des complexes. (1)	46
Figure 2	Les différentes modes de coordination dans les complexes $[U^{III}N^*_3(CN)_2]^{2-}$, $[U^{IV}N^*_3(NC)_2]^-$, $[U^{IV}N^*(N,N)(CN)_2]^-$, et $[U^{IV}N^*_3(NC)]$. (1)	46
Figure 3	Les structures optimisés des complexes mono(cyanure/isocyanure), $[UN^*_3X]^{q-}$ ($q = 1, 0$; $X = CN, NC$).	47
Figure 4	Les structures optimisés des complexes bis(cyanure/isocyanure), $[UN^*_3X_2]^{q-}$ ($q = 2, 1$; $X = CN, NC$).	47
Figure 5	La structure optimisée du complexe métallacyclic d'uranium(IV) bis(cyanure), $[UN^*(N,N)(CN)_2]^-$.	49
Figure 6	Diagramme d'interaction pour le fragment $[UN^*_3]^{q-}$ ($q = 1, 0$) et le ligand CN^- .	56
Figure 7	Diagramme des OMs de spin α des complexes $[UN^*_3(CN)]^-$ et $[UN^*_3(NC)]$ ($X = CN/NC$).	57
Figure 8	Diagramme des OMs de spin α pour le complexe métallacycle $[UN^*(N,N)X_2]^-$ ($X = CN/NC$).	59
Chapitre 4		
Figure 1	L'ORTEP des complexes $[MCp^*_2CN_3]^{2-}$ ($M = Ce^{3+}$ et U^{3+}). (1)	66
Figure 2	Structures ORTEP des complexes $[UN^*_2CN_3]^{2-}$ et $[CeN^*_2NC_3]^{2-}$. (2)	66
Figure 3	Structures optimisées des complexes $[MCp^*_2X_3]^{2-}$ ($M = Ce^{3+}$ et U^{3+} ; $X = CN/NC$).	67
Figure 4	Structures optimisées des complexes $[MN^*_2X_3]^{2-}$ ($M = Ce^{3+}$ et U^{3+} ; $X = CN/NC$).	67
Figure 5	Diagramme comparatif des OMs de spin α pour les complexes $[MCp^*_2X_3]^{2-}$ ($M = Ce^{3+}$ et U^{3+} ; $X = CN/NC$).	74
Figure 6	Diagramme comparatif des OMs de spin α pour les complexes $[MN^*_2X_3]^{2-}$ ($M = Ce^{3+}$ et U^{3+} ; $X = CN/NC$).	76

Liste des Tableaux

Chapitre 1

Tableau 1	Quelques méthodes utilisées (en anglais). (32)	19
------------------	--	-----------

Chapitre 2

Tableau 1	La configuration électronique de l'uranium dans différents état d'oxydation.	28
------------------	--	-----------

Tableau 2	La configuration électronique de l'uranium dans différents état d'oxydation.	29
------------------	--	-----------

Tableau 3	Distances moyennes (en Å) calculées par DFT avec les fonctionnelles BP86, PW91 et PBE pour les complexes $[M_2N^*X_3]^{2-}$ ($M = Ce^{3+}$ et U^{3+} , $X=CN/NC$) comparées aux distances RX.	35
------------------	---	-----------

Tableau 4	Résultats NPA et QTAIM calculés avec la fonctionnelle ZORA/BP86/TZP pour les complexes $[M(N^*)_3X_2]^{2-}$ ($M = Ce/U$, $X = CN/NC$).	37
------------------	---	-----------

Tableau 5	Ordres de liaisons Nalewajski-Mrozek (NM) et Mayer calculés avec la fonctionnelle ZORA/BP86/TZP pour les complexes $[M(N^*)_3X_2]^{2-}$ ($M = Ce/U$, $X = CN/NC$).	38
------------------	---	-----------

Tableau 6	Décomposition de l'énergie au niveau ZORA/BP86/TZP pour les complexes $[M(N^*)_3X_2]^{2-}$ ($M = Ce/U$, $X = CN/NC$).	42
------------------	--	-----------

Chapitre 3

Tableau 1	Distances (en Å) et angles de liaisons (en degrés) calculés au niveau ZORA/BP86/TZP pour les complexes mono(cyanure/isocyanure) $[UN^*_3X]^q$ ($q = 1-, 0$) ($U^{3+/4+}$; $X = CN/NC$) comparés aux données RX.	48
------------------	--	-----------

Tableau 2	Distances (en Å) et angles de liaisons (en degrés) calculés au niveau de ZORA/BP86/TZP pour les complexes bis(cyanure/isocyanure) $[UN^*_3X_2]^q$ ($q = 2-, 1-$) et $[UN^*(N,N)X_2]^-$ ($X = CN, NC$) comparés aux données RX.	48
------------------	--	-----------

Tableau 3	Indices de liaison NM et Mayer pour les complexes mono et bis(cyanure/isocyanure) $[UN^*_3X]^q$ ($q = 1-, 0$), $[UN^*_3X_2]^q$ ($q = 2-, 1-$) et $[UN^*(N,N)X_2]^-$ ($X = CN, NC$).	51
------------------	---	-----------

Tableau 4	Résultats QTAIM et NPA pour les complexes mono et bis(cyanure/isocyanure) $[UN^*_3X]^q$ ($q = 1-, 0$), $[UN^*_3X_2]^q$ ($q = 2, 1$) et $[UN^*(N,N)X_2]^-$ ($X = CN, NC$).	52
------------------	---	-----------

Tableau 5	<i>Décomposition de l'énergie obtenue au niveau ZORA/BP86/TZP pour les complexes mono et bis(cyanure/isocyanure) $[UN^*_3X]^{q-}$ ($q = 1, 0$), $[UN^*_3X_2]^{q-}$ ($q = 2, 1$) et $[UN^*(N,N)X_2]^-$ ($X = CN, NC$).</i>	60
Chapitre 4		
Tableau 1	<i>Distances moyennes optimisées (en Å) données RX disponibles (en gras) pour les complexes $[ML_2X_3]^{q-}$ ($M = Ce^{3+}, U^{3+}$ et U^{4+}; $X=CN/NC$; $L = Cp^*/N^*$; $q = 2, 1$) en phase gazeuse et en solution (en italique).</i>	68
Tableau 2	<i>Résultats NPA pour les complexes $[ML_2X_3]^{2-}$ ($M = Ce^{3+}$ et U^{3+}; $X=CN/NC$; $L = Cp^*/N^*$) en phase gazeuse et en solution (en italique).</i>	70
Tableau 3	<i>Les ordres de liaison Mayer et Nalewajski-Mrozek (NM) pour les complexes $[ML_2X_3]^{2-}$ ($M = Ce^{3+}$ et U^{3+}; $X=CN/NC$; $L = Cp^*/N^*$) en phase gazeuse et en solution (en italique).</i>	71
Tableau 4	<i>Analyse de décomposition énergétique pour les complexes $[ML_2X_3]^{2-}$ ($M = Ce^{3+}$ et U^{3+}; $X=CN/NC$; $L = Cp^*/N^*$) en phase gazeuse et en solution (en italique).</i>	78

« Le premier ennemi de la connaissance n'est pas l'ignorance, c'est l'illusion de la connaissance »

Stephen Hawking

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La chimie des lanthanides et des actinides a connu un développement spectaculaire au cours des dernières décennies au niveau expérimental comme au niveau théorique. **(1), (2), (3)** La chimie des complexes de cyanure des éléments f a également connu des avancées significatives au cours de la dernière décennie, confirmant la remarquable capacité de coordination du groupe cyanure. **(1)**

Les premiers composés de cyanure des éléments f ont été synthétisés au début des années soixante-dix, **(1)** depuis lors, le ligand cyanure (CN^-) a gagné une importante position dans la chimie de coordination des éléments d et f, principalement en raison de sa forte capacité de coordination, sa capacité à stabiliser une large gamme d'états d'oxydation et d'adopter différents modes de liaison, donnant ainsi une grande variété de composés, avec une stéréochimie et des propriétés physicochimique intéressantes. **(1b), (4)** Ceci est attribué aux caractères σ donateurs des ligands cyanure et d'isocyanure, par donation soit à partir de l'orbitale localisé sur l'atome C de CN^- ou localisé sur l'atome N de NC^- . Par conséquent, cette spécificité attire actuellement l'attention dans divers domaines, avec des applications en biologie et en sciences des matériaux. **(1)**

En effet, les différents modes de liaison des anions de cyanure ou d'isocyanure CN^-/NC^- vis-à-vis des ions trivalents des éléments f ont éoooté rapportés récemment, révélant une application potentielle pour la différenciation des lanthanides (III)/actinides(III). **(2a), (5)**

Le premier complexe de cyanure d'uranium, mais qui n'a pas été complètement caractérisé, de formule $[\text{K}_2][\text{UO}_2(\text{CN})_4]$ a été synthétisé en 1901. **(1), (6)** Le composé $[\text{UCl}_3(\text{CN})]_4\text{NH}_3$ a été isolé pour la première fois en 1970. **(1), (7)** Juste après ces résultats, des complexes des cyanures de lanthanides homoleptiques de formule générale $[\text{Ln}(\text{CN})_x]_\infty$ ($x = 3$ et $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Ho}$ et Yb , ou $x = 2$ et $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$ et Yb) ont été obtenus **(1)**.

Avec l'utilisation du groupe cyanure et du ligand cyclopentadiényle, diverses structures mono-, bis- et tris-Cp ont été isolées pour le cérium (IV), des complexes tris(cyclopentadiényle) et bis(indényl) $[\text{Ce}(\text{Cp})_3(\text{CN})]$ et $[\text{Ce}(\text{C}_9\text{H}_7)_2(\text{CN})_2]$ ont été rapportés en 1972. **(1), (8)** Pour l'uranium, les premiers complexes de cyanure $[\text{U}(\text{Cp})_2(\text{CN})]$ et $[\text{U}(\text{Cp})_3(\text{CN})]$ ont été synthétisés en 1974. **(1), (9)** Cependant, ce n'est que durant les années 90 que les premiers complexes de cyanure des éléments f ont été caractérisés par diffraction des rayons X (exemple du complexe de Sm, Figure 1), qui ont été suivis par une série d'autres

analogues de lanthanides, **(1)** et des complexes de l'uranium (voir les exemples sur la figure 2).

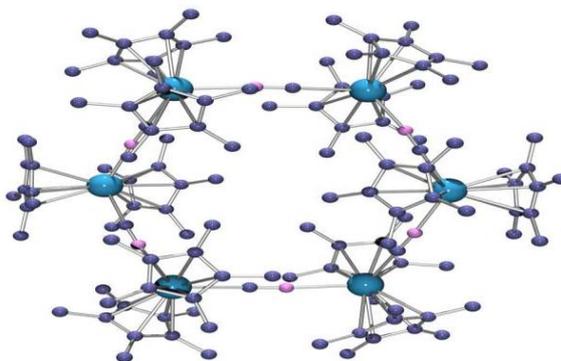


Figure 1 : Représentation du complexe $[Sm(Cp^*)_2(\mu-CN)]_6$. **(1)**

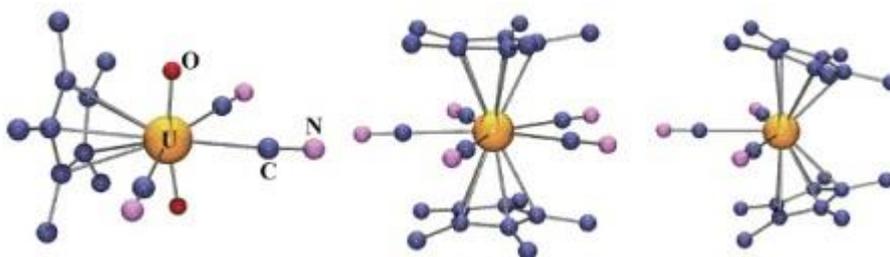


Figure 2 : Exemples des complexes de l'uranium (III) et (VI) mono et bis(Cp^*). **(1)**

Aussi important que le ligand cyclopentadiényle dans ce domaine, le ligand bis(triméthylsilyl)amidure (N^*) (Figure 3) a occupé une bonne position en chimie de coordination. **(1)** Son utilisation avec les métaux d et f depuis des décennies **(1a)**, **(10)** a permis la synthèse de plusieurs structures surtout des complexes de l'uranium III et IV. **(1a)**, **(11)** Parmi ces complexes, les mono et les polycyanures où se situe la série de dérivés $[UN^*_3X]$, sont considérés comme l'une des familles de complexes les plus populaires dans la chimie de l'uranium. **(1)**

Le ligand N^* comme le ligand CN^- a une grande capacité à stabiliser les ions métalliques à différents degrés d'oxydation. **(1)**

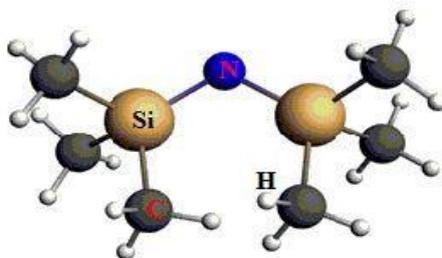


Figure 3 : Le ligand bis(triméthylsilyl)amidure (N^*), ($N(SiMe_3)_2$).

Dans ce contexte, des complexes de cyanure de Ce(III), U(III) et U(VI) ont été synthétisés par le groupe de *M. Ephritikhine*. **(1a)** La synthèse a été faite par l'addition de $M'CN$ aux précurseurs de tris(silylamide). Les complexes mono-, bis- et tris-cyanure $[M']_1[MN^*_3(CN)]$, $[M']_2[MN^*_3(CN)_2]$ et $[NnBu_4]_2[MN^*_2(CN)_3]$ (la Figure 4) qui sont l'objet de ce travail, ont été synthétisés et caractérisés successivement.

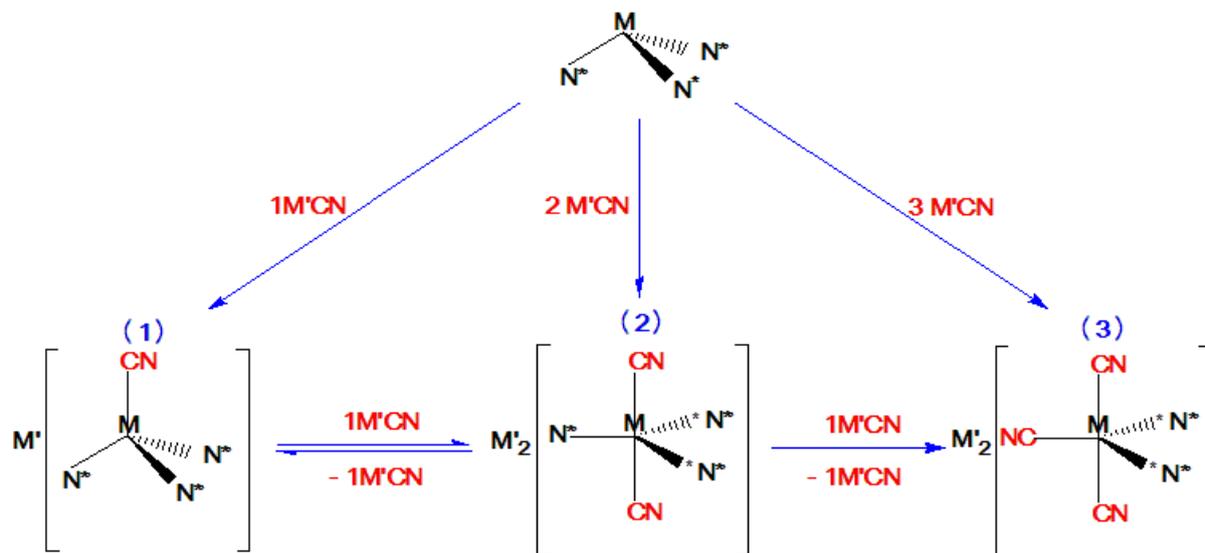


Figure 4 : Synthèse des complexes N^* . **(1a)**

Le ligand N^* semble jouer un rôle crucial dans la stabilisation de ces complexes. **(1)** La différence entre les modes de liaison de cyanure et d'isocyanure du ligand CN^- dans les espèces d'uranium et de cérium peut s'expliquer par le fait que l'ion U(III) est plus « mou » que l'ion Ce(III) dans la classification HSAB et aurait donc une plus grande affinité pour le carbone plus « mou » que l'azote du ligand CN^- . **(1)**

L'objectif principal de notre travail est de comprendre les facteurs électroniques et/ou stériques qui gouvernent le mode de coordination dans ces complexes de cérium et de l'uranium. Nous mettrons en œuvre pour cela, des calculs utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour *Density Functional Theory*) dans son cadre relativiste. Les effets relativistes, qui sont à prendre en compte pour le traitement des complexes qui contiennent des métaux lourds, ont été introduits via l'Approximation Régulière d'Ordre Zéro (ZORA). La DFT constitue un bon choix par rapport aux théories de *Hartree-Fock* et post-*Hartree-Fock* qui sont beaucoup plus coûteuses en temps de calcul. Nous avons introduit l'effet du solvant à l'aide du modèle de solvation COSMO (*COnductor like Screening*

MOdel). Des analyses de la structure électronique et moléculaire de composés dont la structure cristalline est connue, nous permettra de valider notre approche théorique.

L'ensemble de nos calculs ont été effectués en utilisant le code ADF (*Amsterdam Density Functional*). C'est un programme bien adapté au traitement de gros systèmes organométalliques.

Outre une introduction générale et une conclusion générale, ce manuscrit contient quatre chapitres ; le premier chapitre intitulé aspects théoriques et méthodologiques présente dans une première partie les principes de la théorie de la fonctionnelle de la densité, les différentes fonctionnelles couramment utilisées, et dans une deuxième partie, on présentera la chimie quantique relativiste et l'importance de l'inclusion des effets relativistes dans l'étude des systèmes des lanthanides et des actinides.

L'essentiel de nos résultats obtenus dans le cadre de ce travail de recherche sera présenté dans les trois chapitres suivants.

Le deuxième chapitre porte sur l'étude d'une famille de complexes bis(cyanure et isocyanure) de cérium (III) et l'uranium (III) de formule générale $[M(N^*)_3X_2]^{2-}$ ($X = CN/NC$) (structure (2) sur la Figure 1).

Le troisième chapitre est consacré quant à lui, à l'étude des complexes mono/bis(cyanure et isocyanure) de l'uranium (III) et (VI) de formule générale $[U(N^*)_3(X)]^{q-}$, $[U(N^*)_3(X)_2]^{q-}$ et $[U(N^*)_3(N,N)X_2]^{-}$ ($X = CN/NC$) (structure (1) sur la Figure 1), pour objectif d'étudier l'effet de ligand cyanure sur l'état d'oxydation de l'uranium.

Le dernier chapitre est consacré à l'étude des complexes de bis(cyclopentadiényl) et bis(silylamide) tris(cyanures) $[ML_2X_3]^{2-}$, ($M = Ce^{3+}/U^{3+}$; $L = Cp^*/N^*$ et $X = CN/NC$) (structure (3) sur la Figure 1). Dans le cas des complexes bis(cyclopentadiényl) les structures cristallines montrent le mode de liaison M–C. Les complexes bis(silylamide) présentent des modes de coordination distincts du ligand du cyanure CN, à travers l'atome N ou C aux ions Ce(III) ou U(III), respectivement. Notre objectif est d'expliquer ces coordinations particulières, en particulier dans le contexte de la différenciation Ln(III)/An(III).

Une conclusion générale et quelques perspectives clôtureront ce mémoire.

Références

- (1) (a) Thèse de doctorat Alexandre Hervé. *Chimie organométallique des éléments f : vers de nouveaux développements : complexes cyanures des éléments f*. Chimie de coordination. Université Paris Sud-Paris XI, **2014**. Français. < NNT : 2014PA112305 >. (b) J.C. Berthet, P. Thuéry, M. Ephritikhine, *Dalton Trans.* 44 (17), **2015**, 7727-7742, (et les références qui s'y trouvent).
- (2) (a) M. Ephritikhine, *Dalton Trans.*, **2006**, 2501-2516. (b) S. T. Liddle, D. P. Mills, *Dalton Trans.*, **2009**, 5592-5605. (c) O. P. Lam, C. Anthon, K. Meyer, *Dalton Trans.*, **2009**, 9677-9691. (d) O. P. Lam, K. Meyer, *Polyhedron*, 32, **2012**, 1-9. (e) R. J. Baker, *Coord. Chem. Rev.*, 256, **2012**, 2843-2871. (f) R. J. Baker, *Chem. Eur. J.*, 18, **2012**, 16258-16271. (g) T. W. Hayton, *Chem. Commun.*, 49, **2013**, 2956-2973. (h) B. M. Gardner, S. T. Liddle, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 3753-3770. (i) M. B. Jones and A. J. Gaunt, *Chem. Rev.*, 113, **2013**, 1137-1198. (j) M. Ephritikhine, *Organometallics*, **2013**, 32, 2464-2488. (k) Frank T. Edelman, *Coord. Chem. Rev.*, 253, **2009**, 343-409. (l) R.J. Baker, *Coord. Chem. Rev.* 256, **2012**, 2843-2871. (m) T.W. Hayton, *Chem. Commun.* 49, **2013**, 2956-2973.
- (3) (a) A. Boucekkine, L. Belkhiri, *f-Element Complexes*, in: *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, in: J. Reedijk, K. Poeppelmeier (Eds.), Theory and Methods, S. Alvarez, (Ed.), vol. 9, Elsevier, Oxford, **2013**, pp. 277-319; (b) F.T. Edelman, *Coord. Chem. Rev.* 318, **2016**, 29-130; (c) T.J. Marks, *Organometallics*. 32, **2013**, 1133-1136; (d) W.J. Evans, *Organometallics*. 35, **2016**, 3088-3100; (e) F.T. Edelman, *Coord. Chem. Rev.* 284, **2015**, 124-205.
- (4) J. Maynadié, J.C. Berthet, P. Thuéry, M. Ephritikhine, *Organometallics*. 26, **2007**, 2623-2629.
- (5) (a) K.L. Nash, in: K.A. Gschneidner Jr., L. Eyring, G.R. Choppin, G.H. Lander (Eds.), *Handbook on the Chemistry and Physics of Rare Earths vol 18*, Elsevier Science, Amsterdam, The Netherlands, **1994** (Chapter 121); (b) L.R. Morss, N.M. Edelstein, F. Fuger (Eds.), *The Chemistry of the Actinide and Trans-actinide Elements*, third ed., Springer, Dordrecht, The Netherlands, **2006**. (c) A.E.V. Gorden, M.A. DeVore II, B.A. Maynard, *Inorg. Chem.* 52, **2013**, 3445-3458.
- (6) J. Aloy, *Ann. Chim. Phys.*, 24, **1901**, 412.
- (7) K. W. Bagnall and J. L. Baptista, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, **1970**, 2283-2285.

- (8) B. L. Kalsotra, B. D. Jain and R. K. Multani, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, **1972**, 2265-2269.
- (9) B. Kanellakopulos, E. Dornberger and H. Billich, *J. Organomet. Chem.*, **1974**, 76, C42.
- (10) (a) R. Kempe, *Angew. Chem. Int. Ed.* 39, **2000**, 468–493. (b) R.A. Andersen. *Inorg. Chem.* 18, **1979**, 1507-1509.
- (11) M.F. Lappert; *Wiley InterScience. Metal amide chemistry*; Wiley: Chichester, U.K., **2009**.

CHAPITRE 1
ASPECTS THEORIQUE ET
METHODOLOGIQUE

1.1 Introduction

Le but de ce chapitre est d'exposer les éléments fondamentaux des méthodes de la chimie quantique utilisées dans le cadre de ce travail ; ce chapitre contient deux parties principales.

Dans la première partie, après un bref historique sur les développements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous présenterons les principes de cette méthode en nous appuyant sur les deux théorèmes de *Hohenberg et Kohn* et les équations de *Kohn et Sham*. Nous procéderons ensuite à une courte présentation des différentes fonctionnelles couramment utilisées.

L'objectif de ce travail est l'étude des complexes organométalliques d'actinides et des lanthanides pour lesquels les effets relativistes jouent un rôle important. La prise en compte de ces effets dans la méthode de calcul utilisée est indispensable ; la deuxième partie sera donc consacrée à la chimie quantique relativiste. On introduira la DFT dans son cadre relativiste, l'équation de Dirac, les différentes méthodes de calculs théoriques relativistes, et on s'intéressera à l'une de ces méthodes appelée l'Approximation Régulière d'Ordre Zéro (ZORA), puis on terminera par une description des effets relativistes.

1.1.1 Chiffres et Chronologie des temps

A. Chiffres

Malgré les progrès réalisés avec les méthodes ab-initio post-Hartree-Fock (post-HF), la DFT reste le bon choix pour l'étude des gros systèmes (complexes à plusieurs dizaines électrons) ces dernières années.

La Figure 1 représente une comparaison du nombre d'articles par année (dans la période 2010-2016) pour la DFT et post-HF. La Figure 1 parle d'elle-même; d'après le site web *GOOGLE SCHOLAR*, (1) il y a environ 12 300 000 résultats où les phrases "*Density Functional Theory and Chemistry*" apparaissent, dont 3 360 000 des articles. En revanche il y a environ 725 000 résultats où les phrases "*Hartree Fock and Chemistry*" apparaissent, dont 197 000 résultats des articles.

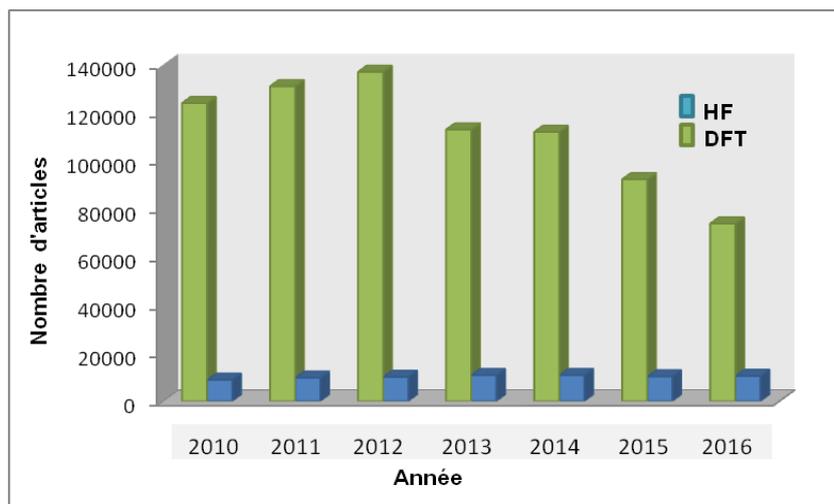


Figure 1: comparaison de nombre d'articles par année pour la DFT et HF.

Plusieurs revues ont pour objectif l'étude de la DFT et de ses applications. La Figure 2 représente le nombre de documents dans la base de données *Web of Science* avec le thème "DFT and chemistry". Aucun document ne s'affiche avant le document de base de Tom Ziegler en 1991. (2) Cet article intitulé "Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics and dynamics" est cité plus de 2000 fois.

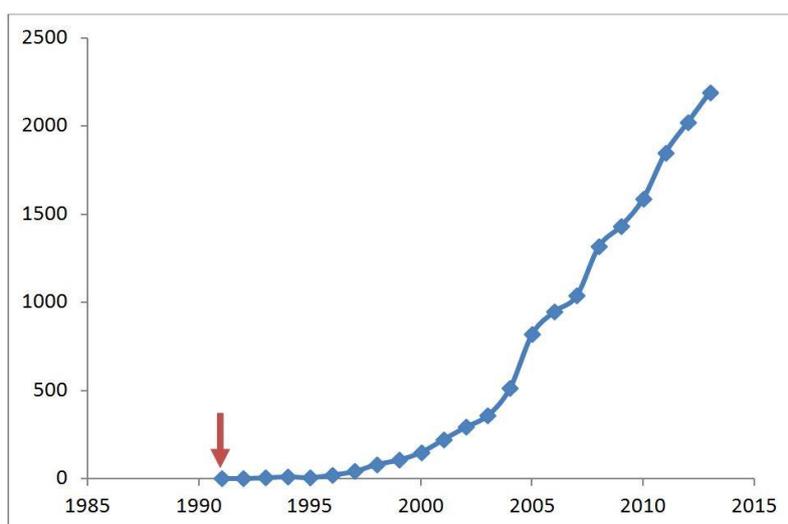


Figure 2 : Nombre de documents dans la base de données *Web of science* avec le thème "DFT and chemistry". Figure tirée de la référence (3).

B. Chronologie des temps (4)

1926 : L'équation de *Schrödinger*.

1927 : Le principe de l'incertitude d'*Heisenberg*.

1928 : L'équation de *Dirac*

1928 : La méthode *Hartree-Fock*.

1928 : La méthode de *Thomas-Fermi* (*L.H. Thomas* 1927; *E. Fermi* 1928)

1951 : Le modèle X_α par *J.C. Slater*.

1964 : Le théorème de *Hohenberg-Kohn*, (*P. Hohenberg* et *W. Kohn*).

1965 : La méthode de *Kohn-Sham* (*W. Kohn* et *L. Sham*).

Les années 70 et début des années 80 : Local Density Approximation (LDA).

1985 : Incorporation de la DFT dans la dynamique moléculaire.

1988 : les fonctionnelles de *Becke* et *Lee-Yang-Parr*.

À partir du milieu des années 1990 : développement de nouveaux types de fonctionnelles dites meta-GGA, hybrid-GGA et Hybrid-Meta GGA.

1998 : *Walter Kohn*¹ (1923-2016) avec *John Pople*² (1925-2004) reçoivent le Prix Nobel de chimie. (¹pour ses développements de la DFT, ²Pour avoir développé des méthodes de calculs informatiques en chimie quantique).

1998-à nos jours : moins de théories plus d'utilité.



Figure 3: Cérémonie de remise à *Walter Kohn* (à gauche) de son prix Nobel de chimie en 1998 par le roi *Carl XVI Gustaf de Suède* (à droite). (5)

1.2 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (en anglais *Density Functional Theory*, *DFT*), est devenue dernièrement l'une des méthodes les plus puissantes pour le traitement des systèmes chimiques ; (6-15) elle est devenue un des principaux outils des quanto-chimistes et des théoriciens en général. (16-17)

Comparée aux méthodes ab initio traditionnelles de type *Hartree-Fock* (6) et *post-Hartree-Fock* la DFT est devenue assez rapidement très compétitive, les méthodes post-HF, malgré une précision quantitative meilleure, sont très coûteuses en temps de calcul et en mémoire. De plus, elles ne sont applicables que sur des petits systèmes. Contrairement aux méthodes HF, les méthodes DFT permettent de traiter des systèmes de taille importante (plusieurs dizaines voire centaines d'atomes).

1.2.2 Principe

Contrairement aux méthodes *HF* et *post-HF* qui se basent sur la fonction d'onde le principe de la DFT est d'exprimer toutes les propriétés d'un système quantique en fonction de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$.

1.2.2.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Pierre Hohenberg et *Walter Kohn* ont publié leur article intitulé «Inhomogenous Electron Gas» en 1964 ; (18) cet article qui est devenu l'un des articles les plus populaires dans le domaine de la physique, (cité plus de 40431 fois d'après *GOOGLE SCHOLAR*). Cet article contient le formalisme et les bases principales de la DFT, à savoir les deux *théorèmes de Hohenberg et Kohn* :

- En première partie ils ont démontré que seule la densité électronique est nécessaire pour définir l'énergie de l'état fondamental d'un système électronique non-dégénéré et ses propriétés électroniques.
- En deuxième partie ils ont développé un principe variationnel pour déterminer l'énergie de l'état fondamental et la densité dans un potentiel externe.

1.2.2.2 Les équations de Kohn et Sham

À l'origine les travaux de *P. Hohenberg* et *W. Kohn* s'appliquaient à des systèmes d'électrons homogènes ce qui n'est pas le cas pour les systèmes réels (atomes, molécules, solides ...) ou la plupart sont inhomogènes, c'est-à-dire que la distribution des électrons n'est pas uniforme

dans les systèmes considérés. *Walter Kohn et Lu-Jeu Sham* qui ont proposé en 1965 (19) une approche basée sur le formalisme de *P. Hohenberg et W. Kohn*, ont obtenu des équations auto-cohérentes qui incluent de manière approximative des effets d'échange et de corrélation, le terme d'échange est normalement associé aux interactions entre électrons d'un même spin, alors que le terme de corrélation représente essentiellement ceux entre électrons de spin opposé. (20)

Le résultat de ce travail a donné un moyen pratique pour traiter un système inhomogène, ce qui a rendu l'application de la DFT plus utile pour la chimie computationnelle. L'article de *W. Kohn et L. Sham* reste parmi les articles les plus cités avec plus de 45213 fois d'après le site du *GOOGLE SCHOLAR*.

La fonctionnelle de *Hohenberg et Kohn* est donné par l'expression:

$$F_{HK}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)]$$

Avec :

T : l'énergie cinétique,

V_{ee} l'énergie potentielle de répulsion électronique.

Par l'introduction d'un terme d'échange-corrélation E_{xc} , *Kohn et Sham* ont réécrit la fonctionnelle de *Hohenberg et Kohn* pour donné une nouvelle fonctionnelle, (F_{KS})

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

Avec :

$J[\rho(r)]$ est l'énergie coulombienne classique de répulsion électronique

$$J[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2$$

T_S est la formule exacte de l'énergie cinétique de l'état fondamental

$$T_S[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N n_i \left\langle \Psi_i \left| -\frac{1}{2} \Delta \right| \Psi_i \right\rangle$$

Ψ_i et n_i sont respectivement les spins orbitales et leur nombre d'occupation.

La densité de l'état fondamental est donné par ;

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2$$

La formule de l'énergie totale E du système de *Kohn et Sham* est:

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

E_{XC} est la combinaison de la différence entre T et T_s d'un coté et d'autre coté la partie non classique de V_{ee}

$$E_{xc}[\rho(r)] = [T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]] + [V_{ee}[\rho(r)] - J[\rho(r)]]$$

La dérivée de la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{XC} donne le potentiel d'échange et de corrélation V_{XC} .

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}$$

Les orbitales Ψ_i sont déterminées par l'application du principe variationnel conduisant aux équations de *Kohn-Sham* :

$$h_{eff}^{KS} \varphi_i = \varepsilon_i \psi_i, \quad i = 1 \dots \dots \dots N$$

h_{eff}^{KS} est un opérateur effectif monoélectronique de *Kohn et Sham*, défini par:

$$h_{eff}^{KS} = -\frac{1}{2} \Delta + V_{eff}(r)$$

$V_{eff}(r)$ est le potentiel effectif donné par:

$$V_{eff}(r) = V(r) + \frac{\delta J[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}$$

La résolution de ces équations se fait d'une manière itérative selon un processus SCF (*Self Consistent Field*). La résolution des équations de *Kohn et Sham* permet de trouver la densité électronique exacte, à condition que la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{XC}[\rho(r)]$ soit déterminée exactement ce qui n'est pas le cas dans la pratique. Plusieurs approximations ont été développées pour la déterminer. Nous allons les présenter dans la partie suivante.

1.2.3 Les différentes fonctionnelles:

Plusieurs approximations et générations (LDA, GGA, hybride, meta-GGA, double-hybride) de la fonctionnelle d'échange-corrélation ont été proposées.

A. Approximation de la densité locale : LDA

L'approximation de la densité locale LDA (de l'anglais *Local Density Approximation*) est la plus simple parmi ces approximations, elle est basée sur le modèle du gaz uniforme (homogène) d'électrons.

La fonctionnelle d'échange-corrélation est définie de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int_{XC} \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr$$

Avec $\varepsilon_{xc}(\rho)$ la densité d'énergie. Cette dernière peut être décomposée en deux parties (énergie d'échange ε_x et énergie de corrélation ε_c):

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c$$

La première approximation d'énergie d'échange a été proposée par *P.A.M. Dirac* en 1930, **(20, 21)** et a été utilisé en combinaison avec le modèle de *Thomas-Fermi*.

$$E_X^{LDA}[\rho] = -C_x \int \rho^{4/3}(r) dr, \text{ avec } C_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$$

La fonctionnelle de corrélation la plus utilisée a été développée par *S. Vosko, L. Wilk* et *M. Nusair*, **(22)** connue par l'abréviation 'VWN'.

Lorsque on prend en considération le spin de l'électron dans la fonctionnelle on parle de la LSDA (de l'anglais *Local Spin Density Approximation*).

B. Approximation des gradients généralisés : GGA

Pratiquement les systèmes réels ne peuvent pas être représentés par un modèle uniforme car on trouve que la plupart des systèmes moléculaires sont plutôt inhomogènes, ce qui fait que la LDA est insuffisante pour représenter la plupart de ces systèmes. C'est donc une deuxième génération de fonctionnelle qui a été développée par la suite pour mieux décrire les systèmes ; ces fonctionnelles dites Approximation des Gradients Généralisés (en anglais *Generalized Gradient Approximation*).

Au contraire de la LDA qui se base uniquement sur la densité électronique la GGA ajoute une nouvelle information sur le gradient de la densité, c'est-à-dire la fonctionnelle d'échange-corrélation en GGA prend en compte la densité électronique ainsi que son gradient $\nabla\rho(\vec{r})$.

L'énergie d'échange-corrélation en GGA est définie comme suit:

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

De nombreuses fonctionnelles ont été développées, soit pour l'échange ou pour la corrélation. Parmi les plus connues et les plus utilisées on peut citer les fonctionnelles d'échange de Becke

(B88). (23) Pour la corrélation, on a les fonctionnelles de *Perdew* (P86), (24) de *Lee, Yang* et *Parr* (LYP) (25) et de *Perdew* et *Wang*91. (23, 26)

Bien que les méthodes GGA donnent de meilleurs résultats que la LDA concernant les énergies totales, les énergies d'atomisation ...etc, leur précision n'est pas suffisante pour une bonne description de plusieurs propriétés physicochimiques de tous les composés. (20) Un autre type d'approximation basé sur les GGA c'est les méta-GGA (M-GGA), par exemple de ces fonctionnelles: B95, KCIS, TPSS, et VSXC (20) qui font intervenir également les gradients de l'énergie cinétique.

C. Fonctionnelles hybrides

La troisième génération des fonctionnelles d'échange-corrélation est la génération des fonctionnelles hybrides. L'avantage de ces fonctionnelles c'est qu'elles combinent une partie des méthodes GGA et une partie *Hartree-Fock*.

La première fonctionnelle de ce type a été proposée par *Becke*, et contient 20 % d'échange HF. Depuis les années 90 et jusqu'à nos jours la fonctionnelle connue sous le nom B3LYP (en 1994) (23, 25, 27) reste la plus utilisée. (20)

Malgré leur popularité surtout en chimie quantique, les fonctionnelles hybrides ont connu des fois moins de succès dans le traitement de l'état solide en physique. D'autres méthodes hybrides ont été développées connues par le nom méta-hybride (en anglais *Hybrid-Meta GGA* (HM-GGA)), on cite ici B1B95, BB1K, MPW1B95, MPW1KCIS, PBE1KCIS, TPSS1KCIS, et TPSSh. (20)

Une description plus détaillée sur plusieurs fonctionnelles ainsi que des références relatives aux diverses fonctionnelles peuvent être trouvées dans la revue publiée par *S.F. Sousa* et son groupe. (20)

Pour nos calculs nous avons utilisé les fonctionnelles GGA : (1)- **BP86** (*Becke* (B88) *Perdew* (P86)), (23) (24) (2)- la **PW91** (*Perdew Wang* 91), (26) et (3) la **PBE** (*Perdew Burke Ernzerhof*). (28)

1. La **BP86**, est composé du *Becke*88 (B88) comme fonctionnelle d'échange et la fonctionnelle de corrélation *Perdew* 86 (P86), développée par les auteurs *J.P. Perdew* et *A.D. Becke* en 1988.
2. La fonctionnelle **PW91** c'est un exemple de fonctionnelle de corrélation, développée par les auteurs *J.P. Perdew* et *Y. Wang* en 1991.

3. La **PBE** combine les fonctionnelles d'échange-corrélation *Perdew Burke Ernzerhof* développées par les auteurs *J.P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof* en 1996.

1.3 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité Relativiste

L'étude des systèmes contenant des éléments lourds n'était jamais quelque chose facile compte tenu du grand nombre de problèmes dans lesquels les effets relativistes jouent un rôle important, et malgré le grand succès de la DFT non-relativiste, la nécessité d'une extension relativiste de DFT est devenue essentielle voire même indispensable. Le développement de la DFT relativiste s'est poursuivi dans le domaine de la QED (de l'anglais Quantum ElectroDynamics), ces dernières années. (29), (30)

Comme pour la DFT non relativiste, la tâche principale pour la DFT relativiste est de trouver une approximation appropriée pour la fonctionnelle relativiste d'échange-corrélation. L'approximation de la densité locale relativiste (RLDA) et l'approximation du gradient généralisé relativiste (RGGA) sont les homologues de la LDA et GGA non relativiste (30). La RLDA comme la LDA ne fournit pas une description exacte des corrections relativistes dans le cas des systèmes atomiques tandis que la RGGA fonctionne aussi bien pour les atomes lourds que la GGA non-relativiste fait pour les atomes légers. (30) La RDFT a été bien documentée ; il existe une vaste littérature dont on cite ici par exemple les références. (30), (31)

Dans la suite de cette partie on parlera de l'équation de *Dirac* et suivra une brève présentation des méthodologies les plus populaires et les plus réussies de calculs théoriques relativistes, en particulier celles qui sont applicables aux cas des molécules d'actinides et des lanthanides, en se basant sur l'excellente revue écrite par *Pepper et Bursten*. (32) Ensuite on présentera l'approximation ZORA, et on terminera par une description des effets relativistes.

1.3.1 Principes fondamentaux de chimie quantique relativiste

Le champ de la chimie quantique relativiste a connue un énorme développement ces dernières années, (33) mais l'histoire a commencé avec *P.A.M. Dirac* en 1928 (34) lorsqu'il a essayé d'unifier la théorie de la relativité spéciale et la mécanique quantique, suivi peu après par les travaux de *G. Breit* en 1932.

Ce n'est jusqu'aux années 70 que les conséquences chimiques de la relativité ont été pleinement appréciées, et depuis lors il y a des recherches étendues et plusieurs excellentes

études ont été faites sur le rôle et l'importance des effets relativistes dans la chimie et en particulier pour l'étude théorique de la structure électronique des systèmes contenant des atomes lourds, et leur influence sur leurs propriétés physico-chimiques.

1.3.1.1 Equation de Dirac

La relation énergie-impulsion qui représente le mouvement d'une particule libre de masse m , d'impulsion \vec{p} et d'énergie cinétique E est :

$$E = \frac{\vec{p}^2}{2m} \quad (1)$$

Et à partir du principe de correspondance :

$$\text{On remplace l'énergie } E \text{ par } i\hbar\partial/\partial t \text{ et } \vec{p} \text{ par } -i\hbar\nabla \quad (2)$$

En utilisant (1) et (2) on peut écrire l'équation de *Schrödinger* de la façon :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right] \psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi \quad (3)$$

P.A.M. Dirac en 1928 a suggéré une équation dites *équation de Dirac* compatible avec la théorie de la relativité pour remplacer l'équation de *Schrödinger*. **(34)**

Selon la théorie spéciale de la relativité d'*Einstein*, l'énergie d'une particule est donnée par (la relation entre l'énergie et l'impulsion)

$$E^2 = c^2(p^2 + m^2c^2) \quad (4)$$

L'équation (3) devient :

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = -c^2 \hbar^2 \nabla^2 \psi + m^2 c^4 \psi \quad (5)$$

Ou

$$\frac{\partial^2 \psi}{c^2 \partial t^2} = \left[\nabla^2 - \frac{m^2 c^2}{\hbar^2} \right] \psi \quad (6)$$

Cette équation est connue sous le nom d'équation de *Klein-Gordon*, (par *Oskar Klein* et *Walter Gordon* en 1926) ; c'est une équation d'onde du second ordre par rapport au temps.

Pour passer de cette équation à une autre du première ordre en temps et en espace, *Dirac* a proposé alors une autre forme pour cette équation, Il a essayé d'établir une relation entre l'énergie, la masse et l'impulsion selon :

$$E = c\alpha.p + \beta mc^2 \quad (7)$$

On prend le carré de E, avec

$$\alpha_i^2 = 1, \alpha_i = +/-1$$

α_i et β sont des matrices de dimension 2×2 appelées matrices de *Dirac*,

$$\alpha_i = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{pmatrix}, \text{ ou les } \sigma_i \text{ sont les matrices de } Pauli : \sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$$

$$\beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}$$

L'équation de *Dirac* s'écrit de la façon :

$$[c\alpha \cdot p + \beta mc^2]\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (8)$$

Avec la présence d'un champ potentiel extérieur $V(r)$, l'équation de *Dirac* s'écrit:

$$[c\alpha \cdot p + \beta mc^2 + V(r)]\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (9)$$

Cette équation nécessite des fonctions d'onde de forme :

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_s \end{pmatrix}$$

Ce qui donne

$$c(\sigma \cdot p)\psi_s + V\psi_1 = E\psi_1 \quad (10)$$

$$c(\sigma \cdot p)\psi_1 + (-2mc^2 + V)\psi_s = E\psi_s \quad (11)$$

La résolution du système d'équations (10) et (11) (après quelques manipulations) nous donne l'Hamiltonien de *Dirac* suivant :

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3c^2} + \frac{Zsl}{2m^2c^2r^3} + \frac{Z\pi\delta(r)}{2m^2c^2} \right] \psi_1 = E\psi_1 \quad (12)$$

Cette équation contient les 3 trois termes de corrections relativistes :

$$\text{Terme de masse-vitesse : } h_{mv} = - \frac{p^4}{8m^3c^2}$$

$$\text{Terme de couplage spin orbitale : } h_{so} = \frac{Zsl}{2m^2c^2r^3}$$

$$\text{Terme de Darwin : } h_D = \frac{Z\pi\delta(r)}{2m^2c^2}$$

L'équation de *Dirac* a été résolue pour un atome d'hydrogène par *C.G. Darwin* en 1928, la même année que *Dirac* a publié son travail. (35)

L'Hamiltonien à plusieurs électrons a la forme suivante,

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \sum_{i<j} g_{ij}$$

N c'est le nombre total des électrons, et \hat{h}_i est l'Hamiltonien à un électron.

1.3.2. Un bref aperçu des différentes méthodes de calculs théorique relativistes

Les calculs chimiques avec l'inclusion des effets relativistes, sont beaucoup plus difficiles que leurs analogues non-relativistes. (36) Cependant durant ces dernières années, beaucoup d'efforts et de progrès ont été faits dans le développement des approximations et des algorithmes efficaces et précis pour l'inclusion des effets relativistes dans les calculs de la structure électronique. (37)

Melanie Pepper et *Bruce Edward Bursten* dans leur article (32) publiée en 1991, ont divisé les méthodes qui incluent les effets relativistes dans les calculs de structures électroniques moléculaires en deux classes. D'après *Pepper* et *Bursten* ces méthodes diffèrent dans les approximations utilisées dans l'évaluation de l'Hamiltonien électronique ainsi que dans la façon dont les corrections relativistes ont inclus.

- **La première classe** est basée sur l'approximation de *Pauli*, les effets relativistes ajoutés sur l'Hamiltonien de *Schrödinger* non-relativiste dans la plupart des cas, sont seuls les termes de *masse-vitesse* et de *Darwin*. Les corrections *spin-orbite* peuvent ensuite être ajoutées dans une deuxième étape.

Exemples de ce type on cite: (pour l'abréviation de ces approches et autres voir le Tableau 1)

- 1) L'approche de *Hückel* Étendu Relativiste de *Lohr* et *Pyykkö*, (32) qui a connu une très vaste utilisation.
- 2) La Quasi-Relativiste $X\alpha$, (32) a aussi connue un très grand succès.
- 3) Les potentiels effectifs de cœur de *Hay-Wadt-Kahn*, (32) cette approche a été pratiquement utilisée dans des calculs *ab initio* de *Hartree Fock* (HF), sur les complexes contenant des éléments f. Elle a donné de bons résultats. (38)

D'autres approches comme : variationnelle discrète (de l'anglais *discrete variational*). (32)

- **La deuxième classe** de calculs implique la solution de l'équation de *Dirac*, (généralement dans le formalisme de *Dirac-Fock* analogue aux méthodes Hartree-Fock non-relativistes). Dans cette approche le terme *spin-orbite* est traité directement.

L'approche *Dirac-Fock-Slater*, l'approche d'*Ellis* (32) et les potentiels effectifs de cœur relativistes de *Pitzer* (32) sont des exemples de cette méthodologie.

Un résumé des méthodes est fourni dans le Tableau 1.

Tableau 1 : quelques méthodes utilisées (en anglais). (32)

Méthode	définition	Méthode	définition
REX	Relativistic extended Hückel	DFS	Dirac–Fock–Slater
QRSW-Xα	Quasi-relativistic scattering wave X α	DF-OCE	Dirac–Fock–One-Centre Expansion
DV-Xα	Discrete variational X α	LDF	Local Density Functional
ECP	Effective core potential	DS-DV	Dirac Slater- Dirac Variational
RCP	Relativistic core potential	DS-MS	Dirac Slater- Multiple Scattering
HFS	Hartree–Fock–Slater	DKH	Douglas–Kroll–Hess
P-HFS	Perturbative Hartree–Fock–Slater		
QR-MS	Quasi-relativistic Multiple scattering		

1.3.3 Méthode relativiste scalaire ZORA

L'approximation dite '**ZORA**' de l'anglais *Zeroth Order Regular Approximation* est l'un des formalismes qui ont été développés et qui incluent des effets relativistes à un haut degré de précision, en plus d'être simple et plus efficace que d'autres.

Cette approximation a été proposée à l'origine par *Chang* et son groupe. (39) et plus tard développée par *Snijders* et ses collègues. (40) Dans un premier temps ils l'ont appelé par *Hamiltonian relativiste Chang-Pelissier Durand H₀^{CPD}*. (39b)

L'avantage de l'approximation ZORA est qu'elle se base sur un Hamiltonien à deux composantes (41) qui 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*

L'Hamiltonien ZORA est :

$$H^{\text{ZORA}} = V + \sigma \cdot p \frac{c^2}{2c^2 - V} \sigma \cdot p = V + p \frac{c^2}{2c^2 - V} p + \frac{c^2}{2c^2 - V} \sigma \cdot (\nabla V \cdot p)$$

ZORA est l'approche recommandée pour les calculs relativistes avec ADF, le cas de nos calculs ; cette approximation a été introduite dans ce programme par *Baerends* et *Van Lenthe* dans le cadre de la DFT moderne dans la version ADF1999. (41), (42) Le terme de couplage spin-orbite peut être intégré à cet Hamiltonien.

1.3.4 Description des effets relativistes

Plusieurs excellentes études sur les effets relativistes et leur rôle dans la description précise des systèmes atomiques et moléculaires contenant les éléments lourds existent, **(43)** car ces systèmes ne sont pas correctement décrits dans un modèle mécanique quantique non-relativiste.

Parmi ces excellentes études on trouve les articles qui ont été publiés par *P. Pyykkö* ; son article écrit en 1988 **(43g)** est peut-être la référence classique sur les effets relativistes en chimie.

Les effets principaux sur les orbitales atomiques sont :

- (1) la contraction radiale relativiste et la stabilisation énergétique des orbitales s et p,
- (2) le couplage spin-orbite,

(3) l'expansion radiale relativiste et la déstabilisation énergétique des orbitales d et f, avec le terme de Darwin.

Ces effets sont d'une importance chimique essentielle et expliquent souvent les différences chimiques entre les éléments de la 6^{ème} période (Cs-Rn) de leurs homologues la 5^{ème} période (Rb-Xe). **(43n)**

L'exemple classique des effets relativistes en chimie le plus connu est la couleur jaune de l'or ; ce sujet a été bien documenté par *P. Pyykkö*. **(43e)**, **(44)** D'autres exemples comme : la structure cristalline du mercure, le faible point de fusion du mercure et la batterie au plomb-acide. Beaucoup d'autres exemples sont bien discutés dans les références. **(36)**, **(43e)**

1.3.4.1 La contraction radiale relativiste

Cette effet relativiste concerne les orbitales atomiques de type s et p, ces orbitales deviennent plus stables énergétiquement (voir la Figure 4).

Cela peut s'expliquer comme suit : les électrons internes se déplacent avec des vitesses radiales qui sont des fractions appréciables de la vitesse de la lumière. Ces vitesses élevées conduisent à des modifications de la masse des électrons et de leur extension radiale, provoquant une contraction des orbitales. Cet effet va influencer les orbitales situées plus loin du noyau, de type d et f (effet d'écran).

Cet effet a été observé pour la première fois par *A. Sommerfeld* en 1916. **(43g)**

1.3.4.2 Le Couplage spin-orbite :

Un des principales conséquences de l'équation de *Dirac* pour la chimie provient de sa démonstration de l'existence du spin de l'électron. L'effet du couplage spin-orbite est souvent faible pour les électrons de valence. **(32)**

Le couplage spin orbite a fait remarquer pour la première fois par *A. Sommerfeld* en 1916. **(43g)**

Le terme spin orbite H_{SO} résulte de l'interaction des moments magnétiques d'électrons avec le champ magnétique généré par leur propre mouvement orbital, en général ; le couplage spin-orbite de manière significative augmente avec l'augmentation de charge nucléaire.

L'expression en unités atomiques de ce terme est :

$$H_{SO} = \frac{1}{4C^2} \vec{\sigma} [\vec{v} \cdot \nabla \cdot \vec{p}]$$

1.3.4.3 L'expansion radiale relativiste:

Les orbitales d et f ont un moment angulaire plus élevé et donc n'arrivent pas à proximité du noyau. Leurs principaux effets relativistes sont donc indirects à cause de l'effet de l'écran fait par les autres orbitales de type s et p, ce qui entraîne une expansion spatiale de ces orbitales, et une déstabilisation des orbitales f. **(43g)**

Cet effet fut constaté pour la première fois par *D. F. Mayers, R. G. Boyd, A.C. Larson, et J.T. Waber*. **(43g)**

La déstabilisation indirecte des orbitales d et f mène à un classement des niveaux complètement différent de celui dans le cas non-relativiste ($f < d < p < s$ dans le cas non relativiste, et $s < p < d < f$ dans le cas relativiste). **(38c)**

L'expansion est un effet de plus en plus important pour les systèmes contenant des éléments lourds. Par exemple, l'élément U préfère la configuration électronique $5f^3 6d^1 7s^2$ (observée expérimentalement) au niveau relativiste que la configuration $5f^4 7s^2$, car les orbitales 7s et 6p sont stabilisées, et les orbitales d et f sont déstabilisées (voir la Figure 4, Gauche). **(38c)**

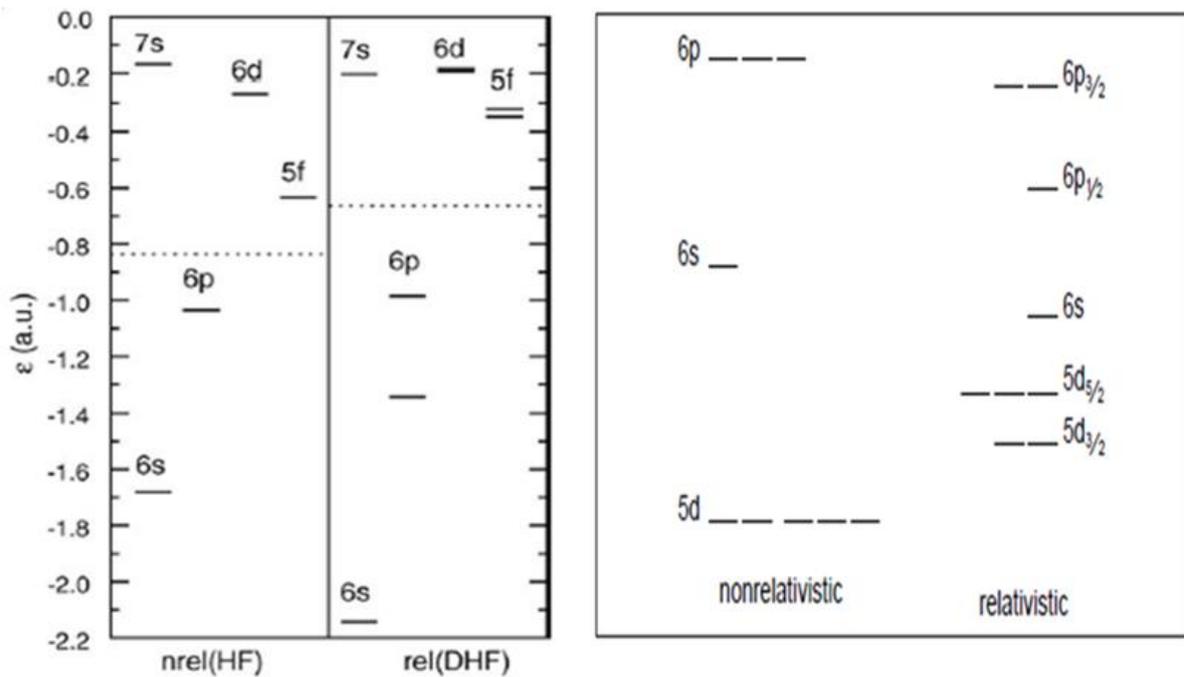


Figure 4 : *A Gauche*- Energies des orbitales (en a.u) par un calcul nonrelativiste (nrel) Hartree Fock et relativiste (rel) de Dirac Hartree Fock. (38c). *A Droite*- Diagrammes des niveaux d'énergie relativistes et non-relativistes pour les orbitales 5d, 6s et 6p. (45)

1.3.4.4 Le terme de Darwin

Le terme Darwin H_D fait intervenir le laplacien du champ électrique nucléaire moyen. (43d), (46) Le terme de Darwin est important pour les électrons du type s. L'expression en unités atomiques de ce terme est donnée par:

$$H_D = \frac{1}{8C^2} \nabla^2 V$$

1.6 Références

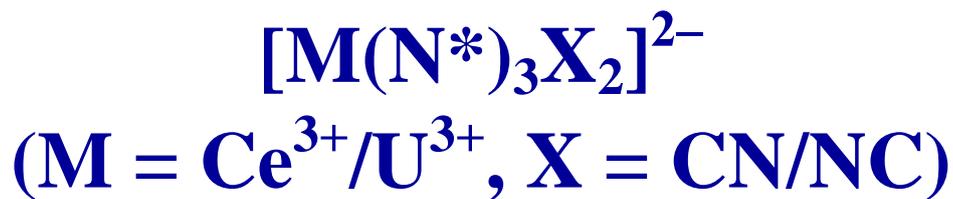
- (1) Site web: <https://scholar.google.com>.
- (2) T. Ziegler, *Chem. Rev.*, 91 (5), **1991**, 651–667.
- (3) Site web: <https://www.scm.com/news/commemorating-tom-zieglers-contributions-density-functional-theory/>.
- (4) (a) T. Tsuneda, *Density Functional Theory in Quantum Chemistry* (1ed.) Springer Japan, **2014**. (b) à partir du site web: <https://fr.wikipedia.org/>.
- (5) (a) Site web: https://fr.wikipedia.org/wiki/Prix_Nobel_de_chimie. (b) W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* 71, **1999**, 1253-1266. (c) J.A. Pople, *Rev. Mod. Phys.* 71, **1999**, 1267-1274.
- (6) C. Corminboeuf, F. Tran, J. Weber, *J. Mol. Str : Theochem.*762, **2006**, 1-7.
- (7) C. Adamo, M. Cossi, V. Barone, *J. Mol. Str: Theochem*, 493, **1999**, 145-157.
- (8) *The ABC of DFT*, Kieron Burke and friends, **2007**, du site web <http://chem.ps.uci.edu/kieron/dft/book/>.
- (9) W. Koch, M.C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- (10) E.J. Baerends, V.Branchadell, M. Sodupe, *Chem. Phys. Lett.* 265, **1997**, 481-489.
- (11) I. Ciofini, C. Adamo, H. Chermette; *Chem. Phys*, 309, **2005**, 67-76.
- (12) P. Ziesche, S. Kurth, J.P. Perdew, *Computational Materials Science* .11, **1998**, 122-127.
- (13) E.V. Ludena, *J. Mol. Str: Theochem* .709, **2004**, 25-29.
- (14) A. Nagy, *Chem. Phys. Lett.* 411, **2005**, 492-495.
- (15) N. Argaman, G.Makov, *Am. J. Phys* .68 , **2000**, 69-79.
- (16) H. Chermette, *Coord. Chem. Rev*, 178-180, **1998**, 699-721.
- (17) T.A. Barckholtz, B.E. Bursten: *J. Org. Chem* .596, **2000**, 212-220.
- (18) P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev*, 136, **1964**, 864-871.
- (19) W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.*, 140, **1965**, 1133-1138.
- (20) S.F. Sousa, P.A. Fernandes, M.J. Ramos, *J. Phys. Chem. A*, 111, **2007**, 10439-10452.
- (21) P.A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 26, **1930**, 376-385.
- (22) (a) S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.*, 58, **1980**, 1200-1211. (b) D. M. Ceperley, B. Alder, *J. Phys Rev Lett.* 45, **1980**, 566-569.
- (23) A.D. Becke, *Phys. Rev. A*, 38, **1988**, 3098-3100.
- (24) J.P. Perdew, *Phys. Rev. B*, 33, **1986**, 8822-8824.

- (25) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 37, **1988**, 785-789.
- (26) (a) J.P. Perdew, *Unified Theory of Exchange and Correlation Beyond the Local Density Approximation*. In *Electronic Structure of Solids*; Ziesche, P., Eschig, H., Eds.; Akademie Verlag: Berlin, Germany, **1991**; pp 11-20. (b) K. Burke, J.P. Perdew, Y. Wang (**1998**) *Derivation of a Generalized Gradient Approximation: The PW91 Density Functional*. In: Dobson J.F., Vignale G., Das M.P. (eds) *Electronic Density Functional Theory*. Springer, Boston, MA.
- (27) A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 104, **1996**, 1040-1046.
- (28) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, **1996**, 3865-3868.
- (29) (a) A.K. Rajagopal, J. Callaway, *Phys. Rev., B* 59, **1973**. 1912-1919. (b) A.K. Rajagopal, *J. Phys. C* 11, L943, **1978**. (c) A.H. Macdonald, S. H. Vosko *J. Phys. C* 12, **1979**, 2977-2990.
- (30) P. Schwerdtfeger, *Relativistic Electronic Structure Theory, Part 2. Applications*, Volume 14, 1st Edition, Elsevier Science, **2004**.
- (31) (a) R.M. Dreizler, E.K.U. Gross in *Density Functional Theory*. Springer-Verlag, Berlin, **1990**. (b) E. Engel, R.M. Dreizler, *Topics in Current Chem.* Springer, Berlin, 181, **1996**, 1-80. (c) E. Engel, F. Bonetti A, S. Keller, I. Andrejkocics, R.M. Dreizler, *Phys. Rev. A* 58, **1998**, 964-992. (d) E. Engel; R.M. Dreizler, *J. Comp. Chem.* 20, **1999**, 31-50. (e) E. Engel, R.M. Dreizler, S. Varga, B. Fricke in *Relativistic Effects in Heavy Element Chemistry and Physics* (ed. B A Hess), Chapter 4. *Relativistic Density Functional Theory*. (Chichester: John Wiley and Sons, Ltd.), **2003**. (f) C. Fiolhais, F. Nogueira, M. Marques (Eds.): LNP 620,, **2003**, pp 123–143.
- (32) M. Pepper, B.E. Bursten, *Chem. Rev.* 91, **1991**, 719-741.
- (33) I.P. Grant, *Relativistic Quantum Theory of Atoms and Molecules, Theory and Computation*, Springer, **2006**.
- (34) (a) P.A.M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. London*, A117, **1928**, 610-624. (b) P.A.M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. London*, A118, **1928**, 351-361. (c) P.A.M. Dirac, *the Principles of Quantum Mechanics*, Clarendon Press, Oxford, **1958**. (d) P.A.M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. London*, A126, **1929**, 360-365.
- (35) D.R. McKelvey, *J. Chem. Educ.* 60, **1983**, 112–116.
- (36) (a) E. Engel, R. M. Dreizler, in *Density Functional Theory II*, Vol. 181 of Topics in Current Chemistry, edited by R. F. Nalewajski, Springer, Berlin, **1996**. (b) K.G. Dyall, K.Fægri, Jr, *Introduction to relativistic quantum chemistry*, Oxford University Press, USA, **2007**.

- (37) (a) M. Reiher, B. Heß, *Relativistic Electronic Structure Calculations for Atoms and Molecules in: Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*. Proceedings, Second Edition, J. Grotendorst (Ed.), John von Neumann Institute for Computing, Julich, NIC Series, Vol.3, ISBN3-00-005834-6, **2000**, pp. 479-505. (b) J. Leszczynski, M.K. Shukla, *Practical Aspects of Computational Chemistry I, An Overview of the Last Two Decades and Current Trends*, Springer Netherlands **2012**.
- (38) (a) M. Dolg, P. Fulde, *Chem. Eur. J.* **4**, **1998**, 200-204. (b) M. Dolg "Effective Core Potentials" in *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, NIC Series 1, Ed. J. Grotendorst, John Neumann Institute for Computing, **2000**, 479-508; Neuauflage NIC Series 3, **2000**, 507-540. (c) X. Cao, M. Dolg, *Coord. Chem. Rev* **250**, **2006**, 900-910.
- (39) (a) C. Chang, M. Pelissier. P. Durand, *Phys. Scr.*, **34**, **1986**, 394-404. (b) V. Lenthe, E.J. Baerends, J.G. Snijders. *J. Chem. Phys.* **99**, **6**, **1993**, 4597-4610.
- (40) (a) J.G. Snijders; E.J. Baerends. *Mol Phys*, **36**, **1978**, 1789-1804. (b) J.G. Snijders; E.J. Baerends; P. Ros, *Mol Phys*, **38**, **1979**, 1909-1929. (c) T. Ziegler, J.G. Snijders, E.J. Baerends, *J. Chem. Phys.*, **74**, **1981**, 1271-1284. (d) P.M. Boerrigter, PhD thesis, *Free University, Amsterdam, The Netherlands*, **1987**. (e) T. Ziegler; V. Tschinke; E.J. Baerends; J.G. Snijders; W. Ravenek, *J. Chem. Phys.*, **93**, **1989**, 3050-3056. (f) G. Schreckenbach; J. Li; T. Ziegler, *Int. J. Quantum. Chem*, **56**, **1995**, 477-488. (g) G. Schreckenbach, PhD thesis, *University of Calgary, Calgary, Alberta, Canada*, **1996**.
- (41) (a) R. van Leeuwen; E. van Lenthe; E.J. Baerends; J.G. Snijders. *J. Chem. Phys.*, **101**, **1994**, 1271-1294. (b) E. van Lenthe, J.G. Snijders; E.J. Baerends. *J. Chem. Phys.*, **105**, **1996**, 6505-6516. (c) E. van Lenthe, A.E. Ehlers, E.J. Baerends. *J. Chem. Phys.*, **110**, **1999**, 8943-8953. (d) E. van Lenthe, E.J. Baerends; J.G. Snijders *J. Chem. Phys.*, **99**, **1993**, 4597-4610. (e) E. van Lenthe, E.J. Baerends; J.G. Snijders *J. Chem. Phys.*, **101**, **1994**, 9783-9792. (f) E. van Lenthe, R. van Leeuwen, E.J. Baerends *Int. J. Quantum Chem*, **57**, **1996**, 281-293.
- (42) *ADFUsersGuide*, à partir du site web : <https://www.scm.com/product/adf/>.
- (43) (a) J.P. Desclaux; P. Pyykkö, *Chem. Phys. Lett.* **39**, **1976**, 300-303. (b) P. Pyykkö, J.P. Desclaux, *Chem. Phys. Lett.* **42**, **1976**, 545-549. (c) P. Pyykkö, J.P. Desclaux, *Chem. Phys.* **34**, **1976**, 261-280. (d) P. Pyykkö, *Adv. Quantum Chem.* **11**, **1978**, 353-409. (e) P. Pyykkö; J.P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* **12**(8), **1979**, 276-281. (f) P. Pyykkö, L.L. Lohr, *Inorg Chem.* **20**, **1981**, 1950-1959. (g) P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **88**, **1988**, 563-594. (h) E.M. van Wezenbeek, E.J. Baerends, J.G. Snijders, *Theor. Chim. Acta* **81**, **1991**,

- 139-155. (i) N. Kaltsoyannis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1-12. (j) F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, Chichester, **1999**. (k) N. Kaltsoyannis, *Chem. Soc. Rev.* **32**, **2003**, 9–16. (l) Hess (ed.), B. A. Relativistic Effects in Heavy-Element Chemistry and Physics; Wiley: Chichester, **2003**; xix + 307 p. (m) J.S Thayer, *Relativistic Methods for Chemists*, Chapitre 2, pp 63-97, *Relativistic Effects and the Chemistry of the Heavier Main Group Elements*, **2010**, Springer. (n) P. Pyykkö. *Chem. Rev.* **112**, **2012**, 371–384.
- (44) (a) P. Pyykkö, J. Li, N. Runeberg, *Chem. Phys. Lett.* **218**, **1994**, 133-138. (c) P. Pyykkö, N. Runeberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, **2002**, 2174-2176. (d) P. Pyykkö, *Angew Chem Int Ed Engl.* **43**(34), **2004**, 4412-4456. (e) P. Pyykkö, *Inorganica chimica acta*, **358**, **2005**, 4113-4130. (f) P. Z-Ejgierd, M. Patzschke, P. Pyykkö, *J. Chem. Phys.* **128**, **2008**, 224303-224308. (i) P. Pyykkö, P.Z. Ejgierd, *JCP*, **28**, **2008**, 124309-124315. (j) P. Pyykkö, *Chem. Soc. Rev.* **37**, **2008**, 1967-1997.
- (45) J.S. Thayer, *J. Chem. Educ.* **82**, **2005**, 1721–1729.
- (46) W.H.E. Schwarz, E.M. Van Wezenbeek, E.J. Baerends, J.G. Snijders, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **22**, **1989**, 1515-1530.

CHAPITRE 2
ETUDE PAR DFT DES
COMPLEXES BIS(CYANURES)



2.1 Introduction

2.1.1 Données de base et généralités sur le cérium et l'uranium

Les complexes que nous allons étudier dans les trois chapitres 2, 3 et 4 sont basés sur les deux éléments chimiques cérium et uranium, le premier appartenant à la série des lanthanides (Ln) et le deuxième à la série des actinides (An) (1) (Figure 1). Avant de commencer l'étude de ces complexes, dans une première partie de l'introduction nous rappellerons quelques données de base sur ces deux éléments, un bref historique sur leurs découvertes, quelques unes de leurs propriétés physicochimiques, et dans une deuxième partie on présentera le ligand cyanure.

A Cérium

A.1 Historique

Le cérium a été le premier des lanthanides à être découvert. Il a été détecté simultanément par plusieurs scientifiques différents. En 1803, le chimiste suédois *Jöns Jakob Berzelius* et les chimistes allemands *Wilhelm Hisinger* et *Martin Klaproth* ont identifié le cérium comme une impureté de la bastnasite. Cependant, ce n'est qu'en 1875 que *W.F. Hillebrand* et *T.H. Norton* ont extrait et purifié le métal cérium. (1)

H																			He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og		

Lanthanides	La	⁵⁸ Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	DY	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Actinides	Ac	Th	Pa	⁹² U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Figure 1: Uranium et cérium dans la classification périodique des éléments (2016).

A.2 Propriétés physicochimiques

Le cérium est un élément chimique, de symbole **Ce** et de numéro atomique 58, ses 58 électrons sont disposés dans la configuration $[Xe]4f^15d^16s^2$ à l'état fondamental. Il est le deuxième élément de la série des lanthanides (Figure 1). Il est souvent à l'état d'oxydation +3, mais il est aussi exceptionnellement stable à l'état +4, le cérium étant le seul lanthanide avec une chimie étendue dans cet état d'oxydation. Les configurations électroniques pour

chaque état d'oxydation (+2, +3 et +4) sont présentées dans le Tableau 3. Le rayon ionique du Ce^{3+} avec un nombre de coordination 6 est de 1.01 Å. (2)

Tableau 1 : La configuration électronique de cérium dans différents état d'oxydation.

degré d'oxydation	Configuration électronique
+II	$[Xe]4f^15d^1$
+III	$[Xe]4f^1$
+IV	$[Xe]4f^0$

Il existe 44 isotopes de cérium, dont quatre sont considérés comme stables ; ^{136}Ce , ^{138}Ce , ^{140}Ce et ^{142}Ce . Tous les autres isotopes sont radioactifs fabriqués artificiellement avec des demi-vies allant de 150 nanosecondes à 137.641 jours. (1)

Le cérium est un métal gris argent. Sa structure est cubique faces centrées, sa masse atomique est $M=140.1$. Le cérium, qui est le lanthanide le plus abondant fait partie de l'ensemble des terres rares qui ne sont pas si rares que ça, mais souvent leurs oxydes sont les sous-produits de l'exploitation d'un minerai. À température ambiante, il est malléable et s'oxyde rapidement à l'air. (1)

B Uranium

B.1 Historique

À la fin du dix-huitième siècle, les scientifiques pensaient que la pechblende était un mélange de composés de fer et de zinc. En 1789, *Martin Heinrich Klaproth* a découvert un nouvel élément métallique dans un échantillon de pechblende qu'il a appelé «uranus», bien que ce qu'il a réellement découvert soit le complexe oxyde d'uranium (UO_2). Il est approprié de l'établir comme le découvreur de l'uranium. Pendant près d'un siècle, les scientifiques croyaient que le l'oxyde d'uranium était l'uranium métallique élémentaire. (1), (3) En 1841, *Eugene-Melchoir Peligot* a finalement isolé l'uranium métallique de son composé, et estimé sa masse volumique à 19 g/cm^3 . L'uranium a été accepté comme nom de cet élément chimique. (1), (3)

La radioactivité naturelle de l'élément a été découverte 45 ans plus tard, en 1896, par le Français *Henri Becquerel*. (3)

B.2 Les origines

L'uranium est présent naturellement dans l'environnement. On le trouve en quantités dans les roches, l'eau, l'air et les êtres vivants. Dans la nature, l'élément uranium se retrouve toujours combiné à d'autres éléments, tels l'oxygène, l'azote, le soufre et le carbone sous forme d'oxyde, de nitrates, de sulfates ou de carbonates. (3)



Figure 2: Uranium sous forme métallique, Billette d'uranium hautement enrichi produite aux Etats-Unis. Image pris de la référence (4)

B.3 Propriétés physicochimiques

L'uranium est un élément chimique de symbole U et de numéro atomique 92, de la famille des actinides, Figure 1. C'est le 48^{ème} élément naturel du point de vue de l'abondance, son abondance est supérieure à celle de l'argent, comparable à celle du molybdène ou de l'arsenic, quatre fois moins abondant que le thorium. Il se trouve partout à l'état de traces, y compris dans l'eau de mer. (1), (3)

À l'état pur, l'uranium solide est un métal radioactif gris à blanc (voire argenté). Il est dur et très dense. De plus, l'uranium est l'atome le plus lourd (qui contient le plus de nucléons) présent naturellement sur la Terre. L'uranium à quatre états d'oxydation possibles (+III à +VI), (voir le Tableau 2), Les états d'oxydation IV et VI étant les plus répandues dans les milieux naturels. Le rayon ionique de l' U^{3+} avec un nombre de coordination 6 est de 1.028Å. (2)

Tableau 2 : La configuration électronique de l'uranium dans différents état d'oxydation.

degré d'oxydation	Configuration électronique
0	$[Rn] 5f^3 6d^1 7s^2$
+II	$[Rn] 5f^3 6d^1$
+III	$[Rn] 5f^3$
+IV	$[Rn] 5f^2$
+V	$[Rn] 5f^1$
+VI	$[Rn] 5f^0$

2.1.2 Le ligand cyanure

Le mot "cyanure" désigne le radical anionique CN^- , est la base conjuguée (une base faible) de l'acide cyanhydrique (HCN). Ce dernier appelé acide prussique, est un des chélateurs les plus toxiques car il diffuse facilement. L'acide cyanhydrique est utilisé dans certaines applications industrielles, notamment en synthèse organique. (5)

Historiquement le chimiste français *Pierre Joseph Macquer* en 1752 a trouvé les composés du bleu de Prusse, et que ce dernier peut être décomposé en oxydes de fer et un composé volatil. Après cela en 1783 *Carl Wilhelm Scheele*, chimiste suédois, a pu isoler le cyanure d'hydrogène à l'état pur par l'échauffement du prussiate jaune de potassium (ferrocyanure de potassium) avec de l'acide sulfurique. (6) En 1815 *Joseph Louis Gay-Lussac* établit sa formule et donna au radical CN^- le nom de cyano, signifiant bleu. (6)

La toxicité immédiate de CN^- provient de sa très grande affinité pour le fer ferrique Fe^{3+} . En se fixant au fer du cytochrome oxydase mitochondriale, il bloque la respiration cellulaire et entraîne la mort. (5), (6)

L'ion CN^- formé d'un atome de carbone lié par une liaison triple à un atome d'azote, (une liaison σ et deux π), il possède deux doublets non liants, un sur chacun des ses deux atomes. Sa structure de lewis est : $^-|C\equiv N|$

La Figure 3 représente le diagramme des orbitales moléculaires totale (OMs) du cyanure, et la Figure 4 représente avec des lobes les trois orbitales moléculaires les plus haute occupées.

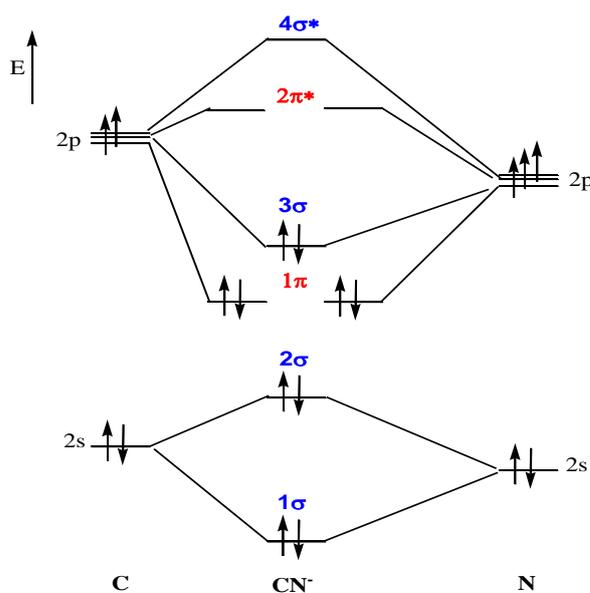


Figure 3: Diagramme des orbitales moléculaires de l'ion cyanure (CN^-).

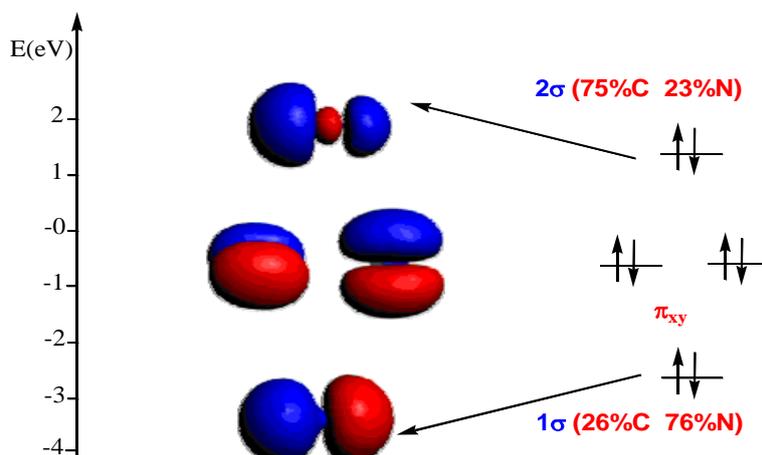


Figure 4: Diagramme des trois orbitales moléculaires les plus hautes occupées de l'ion cyanure.

Comme le montre la Figure 4, on s'attend à ce que les ligands cyanure et isocyanure soient des ligands fortement σ donateurs, par donation à partir de l'orbitale supérieure 2σ localisé sur l'atome C de CN^- ou de l'orbitale 1σ inférieure de plus basse énergie localisée sur l'atome N de NC^- . En fait, il a été rapporté dans des travaux antérieurs sur les capacités donatrices de cyanure et d'isocyanure pour les systèmes uranyles UO_2^{2+} que la meilleure correspondance énergétique entre l'orbitale σ localisé sur l'atome du carbone sur le ligand cyanure et les orbitales $5f^0$ du métal U(VI) le fait plus efficace que l'orbitale σ localisé sur l'atome de l'azote. (7), (8)

Le cyanure est un anion qui est souvent rencontré en chimie. *Alexandre Hervé* dans la Figure 5 a regroupé, par décennie, le nombre de publications associées aux mots clés en anglais 'cyanide, cyano, metal et complexe' par le site *Web of Science*. (9)

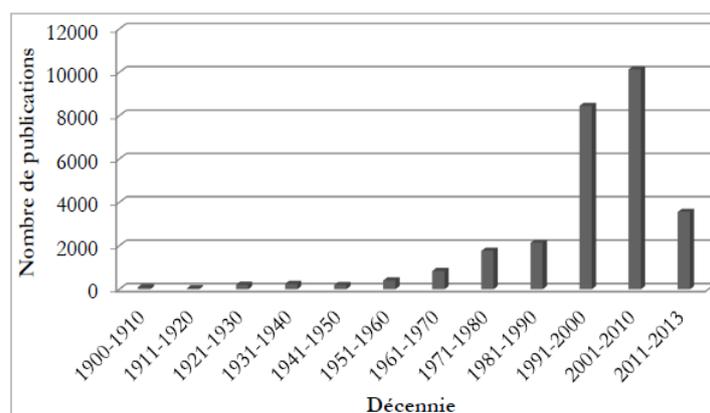


Figure 5: Nombre de publications par décennie sur 'Web of Science' pour les mots-clés 'cyanide, cyano, metal, complexe', Figure pris de la référence (9).

Les mots clés cyanide et cyano apparaissent, jusqu'à mars 2014, dans 49 222 publications dont 31 985 comprennent le mot 'metal'. (9) De notre côté en utilisant le moteur de recherche *GOOGLE*, la Figure 6 regroupe par année le nombre de publications associées aux mots clés en anglais 'cyanide, cyano, metal, complexe et DFT', dans la période 2010–2016, selon *GOOGLE* il ya environ 160 000 résultats dont 6 520 articles (d'après *GOOGLE SCHOLAR*).

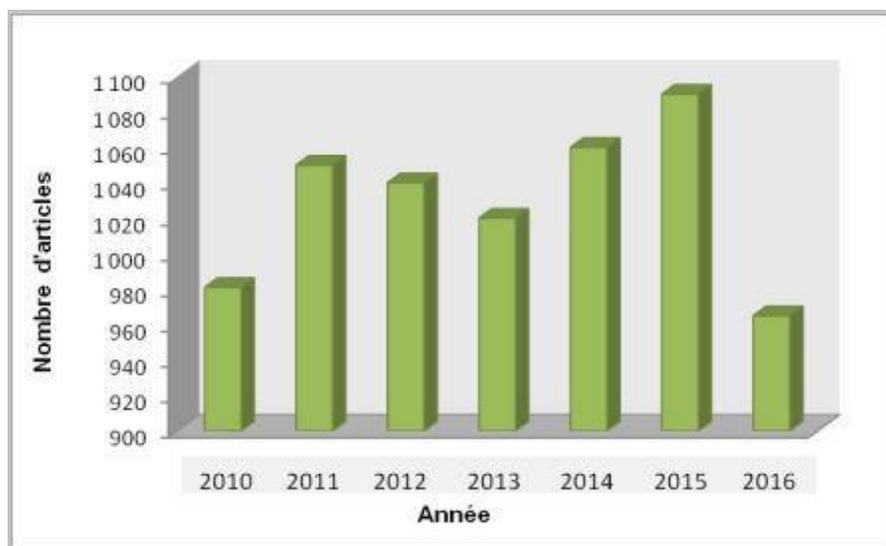


Figure 6: Nombre d'articles par année sur 'GOOGLE SCHOLAR' pour les mots-clés 'cyanide, cyano, metal, complexe et DFT'.

2.1.3 Références

- (1) (a) R.E. Krebs, *The History and Use of Our Earth's Chemical Elements: A Reference Guide*, 2nd edition, Greenwood Press, London, **2006**. (b) S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, **2006**.
- (2) J.J. Katz G.T. Seaborg, *The Chemistry of The Actinide and Transactinide Elements*, 3rd edition, Springer, **2006**.
- (3) R.D. Shannon, *Acta Crystallogr, Sect. A.* 32, **1976**, 751–767.
- (4) A partir du site web : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Uranium>.
- (5) (a) à partir du site web <https://fr.wikipedia.org/wiki/Cyanure>, (b) <http://www.pharmacorama.com/pharmacologie/medicaments-elements/complexants-chelateurs/ligands-chelateur>.
- (6) Morgane Flahaut. *Le cyanure dans l'histoire et intoxications actuelles*. Médecine humaine et pathologie. **2015**. <dumas-01237734>.
- (7) J.L. Sonnenberg, P.J. Hay, R.L. Martin, B.E. Bursten, *Inorg. Chem.* 44, **2005**, 2255–2262.
- (8) D.P. Hernández, R. Ramírez-Tagle, E.Codorniu-Hernández, L.A. Montero-Cabrera, R. Arratia-Pérez, *Polyhedron*. 29, **2010**, 975–984.
- (9) Thèse de doctorat Alexandre Hervé. *Chimie organométallique des éléments f : vers de nouveaux développements : complexes cyanures des éléments f. Chimie de coordination*. Université Paris Sud - Paris XI, **2014**. Français. < NNT : 2014PA112305 >.

2.1.4 Présentation des complexes

Nous étudions dans ce chapitre des composés analogues de cyanure de cérium (III) et de l'uranium (III) qui ont été synthétisés et caractérisés dans le laboratoire de *M. Ephritikhine* au CEA à Saclay (France). Les synthèses ont été faites par des additions successives de $M'CN$ à $[MN^*_3]$, ($N^* = N(SiMe_3)_2$) comme le montre la Figure 7.

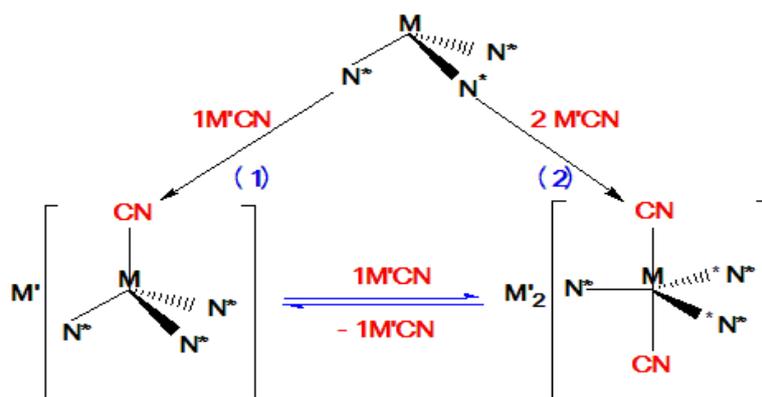


Figure 7 : Synthèse des complexes. (1)

La Figure 8 représente la structure ORTEP des complexes $[UN^*_3(CN)_2]^{2-}$ et $[CeN^*_3(NC)_2]^{2-}$

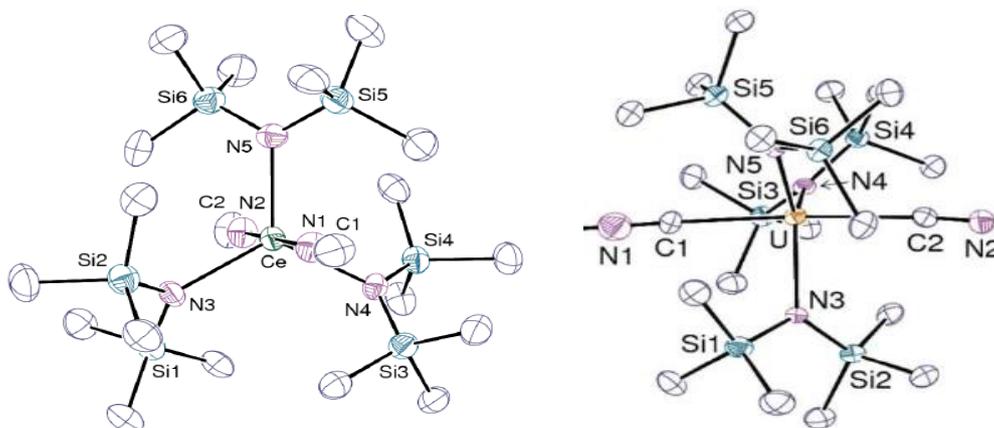


Figure 8 : L'ORTEP des complexes $[UN^*_3(CN)_2]^{2-}$ et $[CeN^*_3(NC)_2]^{2-}$. (1)

2.2 Optimisation de la géométrie

Afin de discuter de la liaison des groupes cyanure ou isocyanure aux fragments métalliques MN^*_3 , nous considérons les deux complexes $[MN^*_3(CN)_2]^{2-}$ et $[MN^*_3(NC)_2]^{2-}$ ($M = Ce^{3+}, U^{3+}$). Les longueurs de liaison calculées $M-CN/NC$, $M-N^*$ et $C-N$ des structures optimisées en DFT (Figure 9) sont rapportées dans le Tableau 3 pour les complexes réels (Figure 8) de Ce et de l'U $[CeN^*_3(CN)_2]^{2-}$ et $[UN^*_3(NC)_2]^{2-}$ (3'a et 3'b de la référence (1)), et

leurs isomères hypothétiques $[UN^*_3(NC)_2]^{2-}$ et $[CeN^*_3(CN)_2]^{2-}$ en utilisant les trois fonctionnelles GGA (BP86, PW91 et PBE). Le Tableau 3 rassemble ces résultats théoriques avec les données cristallographiques de 3'a et 3'b.

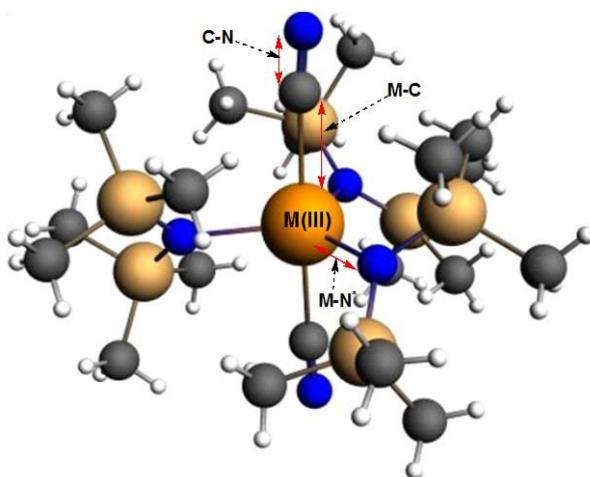


Figure 9 : Géométrie optimisée des complexes $[MN^*_3(CN)_2]^{2-}$, ($M = Ce^{3+}/U^{3+}$).

Tableau 3 : Distances moyennes (en Å) calculées par DFT avec les fonctionnelles BP86, PW91 et PBE pour les complexes $[M_2N^*X_3]^{2-}$ ($M = Ce^{3+}$ et U^{3+} , $X = CN/NC$) comparées aux distances RX.

Fonctionnelles BP86/PW91/PBE			
	U(CN)2	Ce(CN)2	$\Delta(\text{Å})^a$
<M-C>	2.604/2.598/2.600	2.766/2.771/2.771	0.162
RX	<2.62(6)> <2.617(3)>	-	
<C-N>	1.180/1.178/1.180	1.176/1.174/1.176	
RX	<1.168(3)> <1.164(3)>	-	
<M-N*>	2.378/2.368/2.370	2.487/2.472/2.475	
RX	< 2.386(8)> <2.393(3)>	-	
	U(NC)2	Ce(NC)2	$\Delta(\text{Å})^a$
<M-N>	2.483/2.481/2.487	2.606/2.612/2.619	0.123
RX	-	<2.571(3)> <2.62(6)> <2.596(2)>	
<N-C>	1.185/1.183/1.185	1.181/1.179/1.181	
RX	-	<1.153(16)> <1.159(4)> <1.161(3)>	
<M-N*>	2.389/2.375/2.375	2.491/2.479/2.479	
RX	-	<2.409(12)> <2.409(9)> <2.386(8)>	

$\Delta(\text{Å})^a = Ce(X)_2 - U(X)_2$ pour BP86.

Tout d'abord, on constate que les différentes fonctionnelles DFT utilisées conduisent à des longueurs de liaison optimisées similaires. Cependant, comme cela a été observé précédemment dans d'autres études, **(2)** les géométries calculées ZORA/BP86/TZP sont en bon accord avec les longueurs de liaison métal-ligand déterminées par la diffraction des rayons X dans les cas des coordinations uranium-cyanure (U–CN) et cérium-isocyanure (Ce–NC).

Il est à noter que la comparaison entre les deux complexes analogues de U^{III} et de Ce^{III} (Tableau 3) révèle un raccourcissement significatif des distances de liaison métal-ligand calculées en passant du cérium aux espèces d'uranium, c'est-à-dire dans le complexe $M(CN)_2$ la liaison M–CN est de 2.766 Å pour Ce contre 2.604 Å pour U et cela pour les résultats BP86, et la liaison M–NC dans les complexes $M(NC)_2$ (2.606 Å pour Ce vs. 2.483 Å pour U). Ce raccourcissement de longueur de liaison est également observé pour la coordination M–N* et pourrait entrer dans le cadre de la différenciation Ln^{III}/An^{III} . La différence $\Delta(\text{Å})$ entre les longueurs des liaisons Ce–C/N et U–C/N obtenue avec ZORA/BP86/TZP est prévue pour être plus importante pour le cyanure que pour le ligand isocyanure (0.162 Å vs 0.123 Å) ce qui suggère que le ligand cyanure conduit à une liaison plus covalente que le ligand isocyanure, expliquant en partie la coordination distincte de ces deux ligands vers les ions Ce^{III} et U^{III} , comme cela a été observé expérimentalement.

2.3 Structures électroniques

Comme le montre la Figure 4, on s'attend à ce que les ligands cyanure et d'isocyanure soient des ligands fortement σ -donneurs, soit par donation à partir de l'orbitale supérieur 2σ localisée sur l'atome C de CN^- , ou de l'orbitale de basse énergie 1σ localisée sur l'atome N de NC^- .

En fait, il a été rapporté dans d'autres travaux sur les capacités de donation de cyanure et d'isocyanure pour les systèmes uranyl (UO_2^{2+}), **(3)** une meilleure correspondance énergétique entre l'orbitale σ localisé sur l'atome C du ligand cyanure et les orbitales $5f^0$ métal U^{VI} .

Pour mieux étudier les liaisons métal-ligand, les calculs de la structure électronique NPA (Natural Population Analysis) et QTAIM (Quantum Theory of Atoms in Molecules) ont été réalisés en tenant compte des géométries optimisées des systèmes cyanure et isocyanure au niveau ZORA/BP86/TZP.

Les approches NPA (**4a**) et QTAIM (**4b**) se sont révélées plus fiables que l'analyse de la population de Mulliken (MPA), (**4c**) en particulier pour les complexes d'éléments f.

En outre, la méthode topologique QTAIM développée par Bader nous permet de sonder la covalence dans les liaisons M-ligand avec des résultats en accord avec les données expérimentales, (**5d-f**) en particulier dans le domaine de la différenciation lanthanide(III)/actinide(III). (**5f**), (**6g-h**)

Les résultats de NPA et QTAIM pour les complexes $[MN^*_3X_2]^{2-}$ ($M = Ce^{3+}, U^{3+}$; $X = CN/NC$) sont donnés dans le Tableau 4. Les charges naturelles sur le métal et les atomes de carbone et d'azote du ligand ainsi que les populations de spin métalliques ρ_M sont présentés; ρ_M est calculé comme la différence entre les populations totales de spins électroniques α et β du métal. Les résultats QTAIM, à savoir les données de la densité électronique (ρ_c) et d'énergie (H_c) aux points critiques de la liaison métal-ligand pour les liaisons M-CN/NC sont également reportés dans ce Tableau.

L'examen des résultats NPA indique des charges naturelles de métal petites mais significativement différentes pour les complexes de cyanure M-CN et d'isocyanure M-NC (2.07 vs 2.18 pour U) qui sont compatibles avec la donation σ légèrement plus forte du ligand cyanure. Cette différence devient plus prononcée lors de la comparaison des deux systèmes Ce^{III}/U^{III} -CN (par exemple, 2.39 vs 2.07), ce qui pourrait expliquer la différenciation Ce^{III}/U^{III} . La comparaison de la distribution de charge sur le ligand CN révèle une charge naturelle C-cyanure beaucoup plus faible dans l' U^{III} que dans les espèces Ce^{III} (-0.11 vs. -0.54), ce qui soutient sa plus forte σ donation pour les systèmes d'actinides.

De même, pour le système Ce^{III} la donation N(isocyanure) est plus forte que C(cyanure), la charge naturelle étant significativement plus faible dans le premier cas (-0.44 pour N contre -0.54 pour C); Cette différence contribue au mode de coordination préférentiel de ces espèces fait intéressant, la charge totale du fragment CN dans le cas de la coordination du cyanure, égale à -0.84 et -0.40 pour les complexes Ce^{III} et U^{III} , respectivement, indique une liaison plus ionique pour le complexe de cérium. Ainsi, il semble qu'un facteur covalent, sans doute faible,

Tableau 4 : Résultats NPA et QTAIM calculés avec la fonctionnelle ZORA/BP86/TZP pour les complexes $[M(N^*)_3X_2]^{2-}$ ($M = Ce/U, X = CN/NC$).

M(CN/NC)	Population Naturelle de Spin		NPA Charges Nettes		QTAIM M-C/N	
	ρ_M	q_M	C-N	N-C	ρ_c (e/Bohr ³)	H_c
Ce(III) 4f¹	1.02/1.01	2.39/2.44	-0.54: -0.30	-0.44: -0.01	0.018/0.022	-0.013/-0.016
U(III) 5f³	2.88/2.85	2.07/2.18	-0.11: -0.29	-0.40: -0.01	0.027/0.025	-0.026/-0.018

susceptible de provenir principalement des capacités de donation cyanure et/ou isocyanure et la meilleure correspondance énergétique entre les orbitales d/f du métal et les orbitales du ligand, soit en partie responsable de cette différenciation.

Pour mieux évaluer ces facteurs, les données BP86/QTAIM pour les points critiques de liaison métal-ligand (M–CN/NC) ont été calculées et ont montré que les densités électroniques ρ_c et les densités d'énergie H_c sont faibles, égales à 0.018 et 0.027 e/Bohr³ et à -0.013 et -0.026 au, pour le cérium et l'uranium, respectivement. Ces valeurs faibles suggèrent une faible covalence et sont indicatives d'un caractère de liaison ionique métal-ligand dominant. Cependant, dans le cas de la paire Ce^{III}/U^{III}, les valeurs significativement plus importantes obtenues pour le complexe d'actinide par rapport à son homologue lanthanide sont probablement indicatives d'un caractère covalent non négligeable pour la liaison actinide-ligand. Comme cela a été noté dans des travaux précédents sur les complexes des éléments f. **(5f), (5d), (6h)**

Les indices de liaison calculés de Mayer **(7d)** et Nalewajski-Mrozek (NM) **(8a, b)** pour les liaisons M–N et N–C sont présentés dans le Tableau 5. Comme prévu, les analyses NM et Mayer donnent des indices de liaison métal–CN/NC plus importants pour les complexes d'uranium que pour leurs congénères de cérium, en corrélation avec les caractéristiques structurales et les résultats NPA et QTAIM. Plus intéressant, ces indices de liaison indiquent une préférence de coordination plus forte du ligand cyanure envers l'uranium que le cérium. Ceci est clairement mis en évidence par les descripteurs NM, où une petite différence apparaît entre les ordres de liaisons Ce–CN et Ce–NC (0.587 vs 0.577), alors que cette différence est plus prononcée dans le cas de l'uranium (0.814 vs 0.778).

Tableau 5 : Ordres de liaisons Nalewajski-Mrozek (NM) et Mayer calculés avec la fonctionnelle ZORA/BP86/TZP pour les complexes $[M(N^*)_3X_2]^{2-}$ ($M = Ce/U$, $X = CN/NC$).

Indices	d(Å)	Ordre de liaisons			
		Mayer		NM	
		<M–C/N>	<C–N/N–C>	<M–C/N>	<C–N/N–C>
Ce(III) doublet	2.766/2.606	0.449/0.307	2.858/2.676	0.587/0.577	3.209/3.136
U(III) quadruplet	2.604/2.483	0.614/0.439	2.814/2.602	0.814/0.778	3.095/3.034

En outre, les fréquences de vibration calculées au niveau ZORA/BP86/TZP pour les ligands isocyanure Ce–NC (2048, 2051 cm⁻¹) et cyanure U–CN (2021, 2034 cm⁻¹), sont en accord avec les données expérimentales. En effet, les fréquences théoriques de vibration de la liaison CN $\nu(\text{CN})$ du complexe de cérium (III) sont légèrement supérieures à celles correspondante d'uranium. Les valeurs de ces fréquences sont en bonne corrélation avec l'analyse électronique

fournie par NPA, QTAIM et les indices de liaisons (ordre de la liaison C–N plus élevé pour le complexe Ce^{III} que le complexe U^{III}) et relève une fois de plus de la différentiation Ln^{III}/An^{III} . La liaison de CN^- ou NC^- aux ions métalliques Ce^{III} et U^{III} a un effet faible mais significatif sur les fréquences de vibration de ces ligands. En outre, comme l'ont noté les travaux antérieurs sur la différence de coordination CN/NC avec le fragment uranyle (**9**), (**3**) il existe une corrélation entre la diminution des valeurs des fréquences (2048 $Ce-NC$ contre 2021 cm^{-1} $U-CN$) et une augmentation du transfert de charge (2.44 Ce vs 2.07 U , résultats NPA, Tableau 4), en passant d'une liaison isocyanure $Ce-NC$ à une liaison cyanure $U-CN$.

Enfin, il est intéressant de noter que les fréquences de vibration calculées des liaisons métal-ligand, c'est-à-dire $\nu(M-C/N)$ pour les systèmes cyanure et isocyanure, révèlent une diminution de la valeur de la fréquence lors du passage des complexes U^{III} à Ce^{III} . En effet, les fréquences de vibration symétriques et asymétriques calculées des deux liaisons $Ce-NC$ isocyanures vont de 148 à 191 cm^{-1} et sont inférieures à celles des liaisons $U-CN$ du cyanure (182 à 231 cm^{-1}). Ce résultat, qui correspond bien aux ordres de liaison calculés pour les deux complexes (0.814 pour $U-CN$ contre 0.577 pour $Ce-NC$, voir le Tableau 3), indique certainement des liaisons métal-ligand légèrement plus fortes pour le complexe U^{III} . De la même manière, nous avons constaté que la fréquence d'élongation symétrique de la liaison métal-ligand est plus élevée pour la liaison cyanure $U-C$ que pour la liaison $U-N$ du complexe hypothétique d'isocyanure, c'est-à-dire 231 vs 212 cm^{-1} .

2.4 Analyse des orbitales moléculaires

Les diagrammes des orbitales moléculaires frontières (OM) des complexes trivalents $[MN^*_3X_2]^{2-}$ ($M = Ce^{3+}$ ou U^{3+} , $X = CN$ ou NC) sont représentés sur la Figure 10. Pour des raisons de simplicité, seules les OM de spin α sont présentés. Dans cette Figure, les pourcentages $\%(d/f/MN^*_3/X_2)$ représentent respectivement, les contributions des orbitales d , f , du fragment MN^*_3 et des ligands cyanure ou isocyanure aux OM frontières. Comme le montre ce diagramme, deux groupes différents d'OMs, mais significatifs, apparaissent. Pour tous les complexes de cyanure et d'isocyanure, le diagramme montre que les orbitales de spin α les plus élevées occupées, c'est-à-dire SOMO, SOMO-1 et SOM-2, dans les complexes $U^{III}(f^3)$ et le SOMO dans le $Ce^{III}(f^1)$ sont essentiellement métalliques, avec un fort caractère des orbitales f tel qu'indiqué par le pourcentage orbitalaire $\%(d/f/MN^*_3/X_2)$. Dans le cas des systèmes U^{III} , une faible contribution

du ligand cyanure ou isocyanure de ca. 5% est observée dans la SOMO et SOMO-1; cependant, aucune présence de rétrodonation π métal–ligand n'est indiquée dans ces OMs frontière. Il est également remarquable qu'aucune interaction π ne se produit entre les OMs du métal central et le cyanure ou l'isocyanure car le poids de l'orbitale localisé en C de CN^- ou l'orbitale localisé en N de NC^- est nul en pourcentage. Comme mentionné ci-dessus, cela confirme le fait que ces ligands restent principalement de caractère σ donateurs.

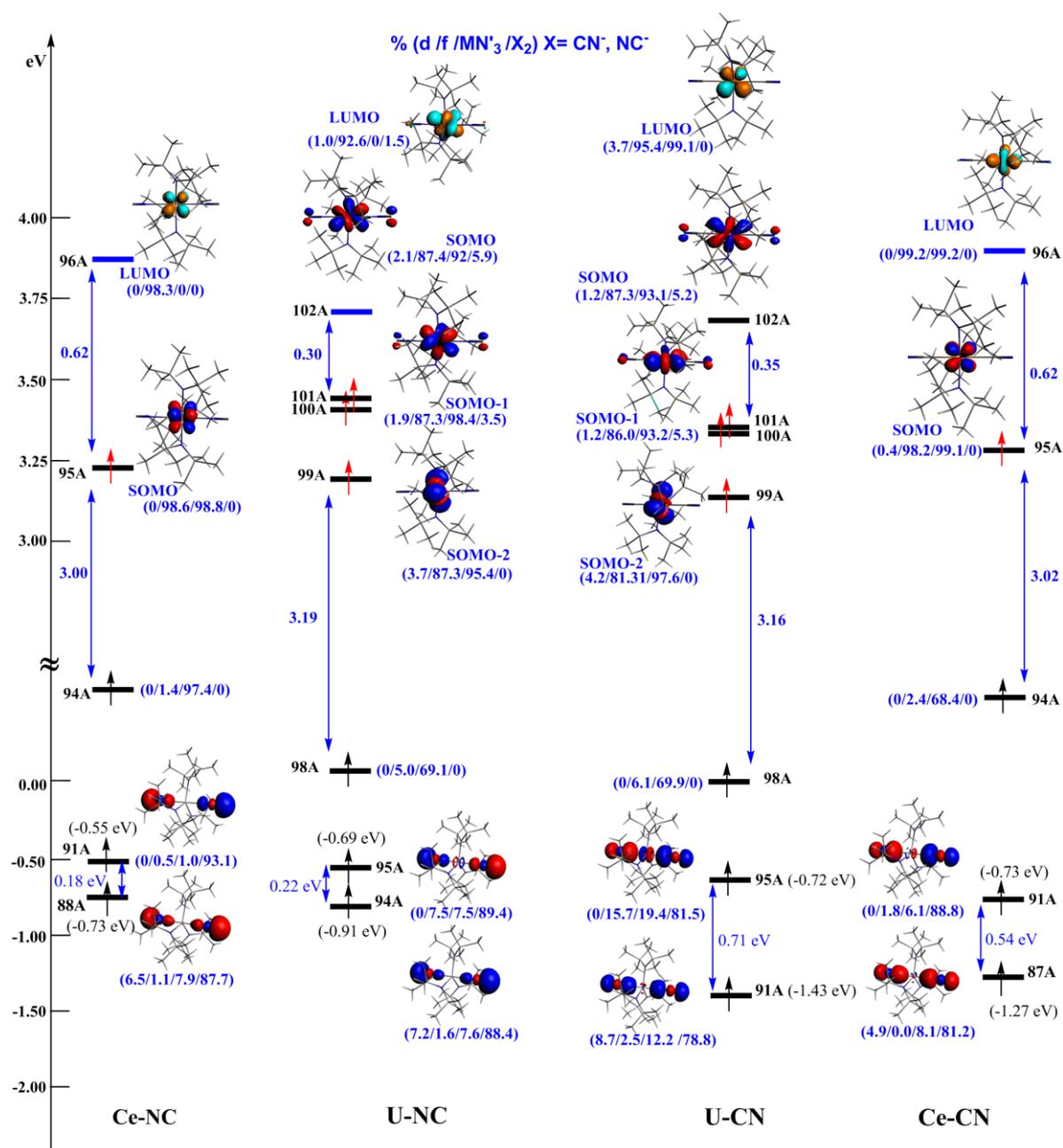


Figure 10 : Diagramme des Orbitales Moléculaires (OM) de spin α calculées au niveau ZORA/BP86/TZP pour les complexes $[M(N^*)_3X_2]^{2-}$ ($M = Ce/U$, $X = CN/NC$).

Les résultats les plus marquants dans le diagramme d'OM sont le deuxième groupe d'OMs qui sont plus profonds en énergie avec un caractère σ donneur. En fait, la comparaison entre le cyanure U–CN et la structure électronique Ce–CN révèle que le poids des orbitales MN^*_3 est légèrement plus important pour les complexes d'uranium(III) que pour leurs analogues de cérium(III), comme on peut le voir dans les OMs σ donatrices # 91A et 87A (12.2% contre 8.1%, respectivement). Cette différence est plus faible lors de la comparaison de la paire U–NC et Ce–NC des OMs #94A et 88A (respectivement 7.6 contre 7.9%).

En outre, la comparaison entre les complexes de cyanure Ce et U montre un poids plus important des orbitales 6d/5f dans l'interaction U–CN que de 5d/4f dans l'interaction Ce–CN (8.7/2.5% vs. 4.9/0.0%). Plus intéressant encore, le poids des orbitales 5f de l'uranium est plus élevé que celui des 4f du cérium dans l'OM σ donatrice de plus haute énergie, c'est-à-dire 95A et 91A (15.7% vs 1.8%) lors de la comparaison des systèmes U^{III} et Ce^{III} , respectivement. Cela illustre la meilleure correspondance énergétique et un meilleur recouvrement entre les orbitales 6d/5f de l'actinide et les orbitales σ donatrices localisées sur l'atome C du ligand cyanure.

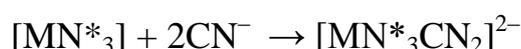
En retournant aux systèmes isocyanures, la contribution d/f semble plus petite que dans les cas des complexes cyanures, car les orbitales σ donatrices de NC^- sont plus profondes en énergie et n'interagissent pas efficacement avec les groupements métalliques MN^*_3 . Ceci peut être illustré par l'écart énergétique entre les niveaux des deux OMs σ donatrices qui est significativement plus grand lors de la comparaison, par exemple, des systèmes de cyanure et d'isocyanure U^{III} (0.71 vs. 0.22 eV) comme pour les cas de Ce^{III} (0.54 vs. 0.18 eV). Cette différence est également plus grande lors de la comparaison des systèmes Ce/U de cyanure (0.71 vs. 0.54 eV).

Les variations des paramètres structuraux des complexes considérés s'expliquent par les capacités σ donatrices des ligands cyanure et isocyanures et l'apparition d'un caractère covalent plus élevé de la liaison M–CN. Toutefois, même si les paramètres structuraux et les facteurs électroniques peuvent expliquer ces derniers effets, ils ne permettent généralement pas la différenciation des systèmes d'actinide (III) et de lanthanide (III) en termes de stabilité relative, en particulier dans le mode de coordination préféré CN/NC comme remarqué expérimentalement. **(8c)** En fait, comme l'ont noté Arratia-Pérez et son groupe, **(3)** une controverse existe déjà sur la préférence pour la coordination des ligands de cyanure et

d'isocyanure vis-à-vis de l'ion uranyle. Ces auteurs ont conclu que les complexes de cyanure pourraient être plus stables que leurs congénères d'isocyanures, bien que la différence d'énergie ne soit que de 3.3 kcal.mol⁻¹.

2.5 Analyse par décomposition de l'énergie

Afin d'étudier les facteurs énergétiques conduisant la coordination préférée du ligand cyanure ou isocyanure aux atomes d'uranium ou de cérium, respectivement, dans les complexes $[MN^*_3X_2]^{2-}$ (M = Ce ou U, X = NC ou CN), Les énergies de coordination de ces groupes ont été calculées selon le schéma réactionnel suivant:



Les énergies totales de liaison des fragments (TBE_{frag}) calculées au niveau de ZORA/BP86/TZP sont données dans le Tableau 6. Les résultats sont en accord avec les résultats expérimentaux.

Tableau 6 : Décomposition de l'énergie au niveau ZORA/BP86/TZP pour les complexes $[M(N^*)_3X_2]^{2-}$ (M = Ce/U, X = CN/NC).

MX ₂	Esteric(eV)	Eorb(eV)	TBEfrag (eV)	TBEfrag (kcal/mol)	stabilité relative ΔE(kcal/mol)
Ce(CN) ₂	-2.129	-3.075	-5.205	-120.0	7.0
Ce(NC) ₂	-1.879	-3.630	-5.509	-127.0	0.0
U(CN) ₂	+0.349	-5.846	-5.497	-126.8	0.0
U(NC) ₂	+0.517	-5.630	-5.112	-117.9	8.9

En effet, on peut voir, compte tenu des structures réelles, que le facteur TBE pour le complexe Ce(NC)₂ est plus élevé (en valeur absolue) que le Ce(CN)₂, c'est-à-dire -127 contre -120.0 kcal.mol⁻¹, indiquant que la forme isocyanure est plus stable que la forme cyanure, alors que l'inverse est obtenu pour le complexe d'uranium, pour lequel l'espèce la plus stable est l'U(CN)₂. La stabilité relative donnée par ΔE (kcal.mol⁻¹) met clairement en évidence la différence dans la coordination métal-ligand entre les ions Ce^{III} et U^{III}.

La décomposition de l'énergie TBE_{frag} en ses différents termes, à savoir, le terme stérique (E_{steric}) et le terme orbitalaire (E_{orb}) est donnée par :

$$TBE_{frag} = E_{steric} + E_{orb}$$

Compte tenu des différents termes énergétiques (Tableau 6), il convient de noter ce qui suit:

(a) Comme prévu, le terme stérique E_{steric} est plus déstabilisant pour l'uranium que pour les espèces de cérium en raison des distances métal–ligand plus petites dans le premier.

(b) Le terme stérique, qui résume la répulsion de Pauli (répulsion entre les paires d'électrons) et les interactions électrostatiques stabilisantes, révèle que le mode de coordination isocyanure est stériquement moins favorable que le mode de coordination cyanure. Ceci est dû à une répulsion de Pauli plus élevée résultant de longueurs de liaison M–N plus courtes que celles de M–C, alors que le terme électrostatique ne varie pas significativement.

(c) La contribution orbitale E_{orb} (énergie stabilisante due au mélange des orbitales) est plus important dans le cas $U(CN)_2$ que dans le cas $U(NC)_2$, alors que le contraire est observé pour les espèces de cérium. Ceci est dû au meilleur accord d'énergie entre les orbitales 6d/5f et l'OM σ -donatrice la plus haute du cyanure dans les systèmes de l' U^{III} . Comme le montre l'analyse orbitale (Figure 4), l'interaction isocyanure M–NC semble être plus faible que pour le cyanure M–CN, comme l'ont confirmé les pourcentages métalliques qui sont plus importants dans ce dernier. Cela pourrait expliquer la différence de stabilité énergétique entre les systèmes de cyanure et d'isocyanure et la différence dans les modes de coordination préférés avec les centres d'uranium(III) et de cérium(III).

2.6 Conclusion

Le mode de coordination préférentiel des ligands cyanure et isocyanure vers l'uranium ou le cérium dans les complexes $[MN^*_3(CN)_2]^{2-}$ est bien expliqué par les énergies de liaison de ces ligands aux ions métalliques.

La méthode de calcul utilisée a d'abord permis de bien reproduire les structures RX des complexes étudiés, condition de validité de l'étude de la structure électronique qui a été effectuée.

L'analyse de la structure électronique a montré que la forte capacité σ donatrice du ligand de cyanure envers les systèmes d'actinide relativement aux homologues de cérium est en relation avec la meilleure correspondance énergétique entre les orbitales 6d/5f du métal et le ligand, qui a joué un rôle important dans la préférence de coordination métal–ligand.

Les effets de la coordination du cyanure et isocyanure sur les propriétés structurales des complexes, en particulier les fréquences de vibration, ont été rationalisés compte tenu des indices électroniques comme les ordres de liaisons.

Remarquablement, la coordination distincte du ligand cyanure avec les complexes MN^*_3 (M = Ce, U) ne peut pas être considérée comme une caractéristique générale de la différenciation Ln^{III}/An^{III} , puisque le mode de liaison M–C de l'ion CN^- a été clairement déterminé dans les composés de bis(pentaméthylcyclopentadiényle) $[NnBu_4]_2[M(Cp^*)_2(CN)_3]$ (M = Ce, U) incluant non seulement l'uranium mais aussi le cérium. **(10)**

Ces résultats ont mené à une publication en collaboration avec l'équipe de *M. Ephritikhine* du Laboratoire de Chimie de Coordination des Eléments f au CEA Saclay (voir les pages 6995,7002-7006 de la publication 1 (Annexe B)).

2.7 Références

- (1) A. Hervé, Y. Bouzidi, J.C. Berthet, L. Belkhiri, P. Thuéry, A. Boucekkine, M. Ephritikhine, *Inorg. Chem.* 53, **2014**, 6995–7013.
- (2) (a) M. Roger, L. Belkhiri, T. Arliguie, P. Thuery, A. Boucekkine, M. Ephritikhine, *Organometallics*. 27, **2008**, 33–42. (b) A.J. Gaunt, S.D. Reilly, A.E. Enriquez, B.J. Scott, J.A. Ibers, P. Sekar, K.I. M. Ingram, N. Kaltsoyannis, M. P. Neu, *Inorg. Chem.* 47, **2008**, 29–41. (c) M. Roger, L. Belkhiri, P. Thuery, S. E. Bouaoud, A. Boucekkine, M. Ephritikhine, *Inorg. Chem.* 48, **2009**, 221–230. (d) S. Meskaldji, L. Belkhiri,; T. Arliguie, M. Fourmigue, M. Ephritikhine, A. Boucekkine, *Inorg. Chem.* 49, **2010**, 3192–3200. (e) S. Meskaldji, A. Zaiter, L. Belkhiri, A. Boucekkine, *Theor.Chem. Acc.* 131, **2012**, 1151–1159. (f) B. Teyar, L. Belkhiri, K. Costuas, A. Boucekkine, K. Meyer, *Inorg. Chem.* 55, **2016**, 2870–2881.
- (3) D.P. Hernández, R. Ramírez-Tagle, E.Codorniu-Hernández, L.A. Montero-Cabrera, R. Arratia-Pérez, *Polyhedron*. 29, **2010**, 975–984.
- (4) (a) A.E. Reed; L.A. Curtiss; F. Weinhold, *Chem. Rev.* 88, **1988**, 899-926. (b) Atoms in Molecules: A Quantum Theory, R.F.W. Bader, *OUP: Oxford*, **1990**. (c) R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 23, **1955**, 1833-1840.
- (5) (a) A. R.E. Mountain,; N. Kaltsoyannis, *Dalton Trans.* 42, **2013**, 13477-13486. (b) M. B. Jones,; A.J. Gaunt,; J.C. Gordon,; N. Kaltsoyannis,; M.P. Neu,; B.L. Scott, *Chem. Sci.* 4, **2013**, 1189-1203. (c) D.D. Schnaars,; A. J. Gaunt,; T.W. Hayton,; M.B. Jones,; I. Kirker,; N. Kaltsoyannis,; I. May,; S.D. Reilly,; B.L. Scott,; G. Wu, *Inorg. Chem.* 51, **2012**, 8557-8566.
- (6) (a) B. Vlaisavljevich; P. Miró; C.J. Cramer,; L. Gagliardi,; I. Infante; S.T. Liddle, *Chem.Eur. J.* 17, **2011**, 8424-8433. (b) P.L. Arnold, Z.R. Turner,; N. Kaltsoyannis,; P. Pelekanaki; B.R. Mellabarba; R.P. Tooze, *Chem.Eur. J.* 16, **2010**, 9623.
- (7) I. Mayer, *Chem. Phys. Lett.* 7, **1983**, 270–274.
- (8) (a) R.F. Nalewajski, J. Mrozek, *Int. J. Quantum. Chem.* 51, **1994**, 187–200. (b) R.F. Nalewajski, J. Mrozek, A. Michalak, *Int. J. Quantum. Chem.* 6, **1997**, 589–601. (c) M.L. Neidig, D.L. Clark, R.L. Martin, *Coord. Chem. Rev.* 257, **2013**, 394–406.

- (9) J.L. Sonnenberg,; P.J. Hay; R.L. Martin,; B.E. Bursten,. *Inorg. Chem.* 44, **2005**, 2255-2262.
- (10) J. Maynadié, J.C. Berthet, P. Thuéry, M. Ephritikhine, *Organometallics*. 26, **2007**, 2623–2629.

CHAPITRE 3
ETUDE DES COMPLEXES
MONO/BIS(CYANURES)
 $[M(N^*)_3(X)]^{q-}$, $[M(N^*)_3(X)_2]^{Q-}$ ET
 $[M(N^*)_3(N,N)X_2]^-$
(M = U^{3+/4+}, X = CN/NC, q = 0 et 1,
Q = 2 et 1)

3.1 Introduction

Le but de ce chapitre est l'étude théorique des composés $[U(N^*)_3(X)]^{q-}$, $[U(N^*)_3(X)_2]^{Q-}$ et $[U(N^*)_3(N,N)X_2]^-$ de l'uranium dans son état d'oxydation (III) et (IV) avec $N^* = N(SiMe_3)_2$.

Pour la synthèse de ces composés, effectuée au sein du laboratoire de *M. Ephritikhine*, deux méthodes possibles ont été proposées. (1)

La Figure 1 résume la synthèse de ces complexes, synthèse fait par l'addition de $M'CN$ au nouveau précurseur d' U^{IV} cationique $[UN^*_3][BPh_4]$. (1)

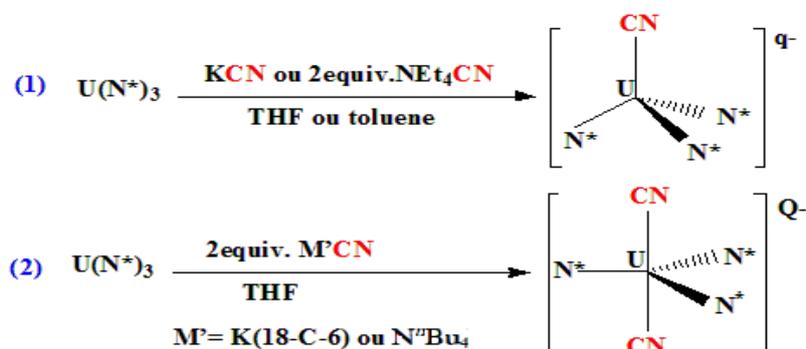


Figure 1 : Synthèse des complexes. (1)

Les structures cristallines des complexes tris- N^* montrent que l'uranium (III) préfère la coordination des ions cyanure ($U-CN^-$) et l'uranium (IV) préfère la coordination isocyanure ($U-NC^-$). La Figure 2 montre les différents modes de coordination dans les complexes de l'uranium(III) et (IV).

Compte tenu de ces données expérimentales notre objectif est d'expliquer ces différents modes de coordination, et en particulier de voir l'influence de la configuration électronique, $5f^3$ (U^{III}) ou $5f^2$ (U^{IV}), sur le mode de coordination du ligand CN^- .

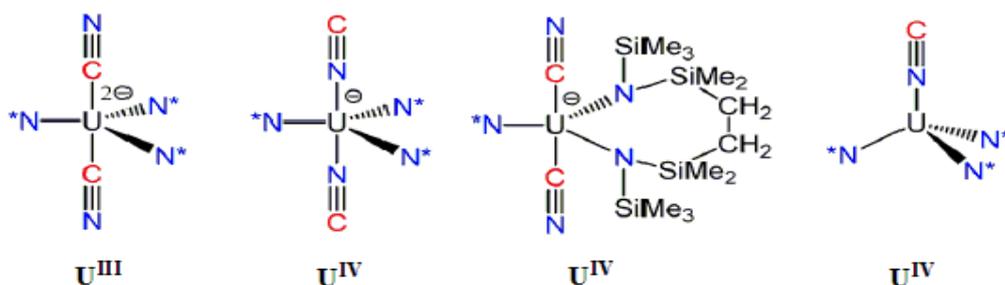


Figure 2 : Les différentes modes de coordination dans les complexes $[U^{III}N^*_3(CN)_2]^{2-}$, $[U^{IV}N^*_3(NC)_2]^-$, $[U^{IV}N^*(N,N)(CN)_2]^-$, et $[U^{IV}N^*_3(NC)]$. (1)

3.2 Optimisation de la géométrie

Nous avons effectué des calculs en utilisant la fonctionnelle BP86 et la base triple- ζ polarisée (TZP) dans le cadre de l'approximation régulière d'ordre zéro relativiste (ZORA).

Les structures optimisées des complexes $[UN^*_3X]^{q-}$ ($q = 1, 0$) et $[UN^*_3X_2]^{q-}$ ($q = 2, 1$) sont représentées sur les Figures 3 et 4, respectivement, et peuvent être comparées aux les données cristallographiques disponibles des complexes de U^{III} -CN et U^{IV} -NC.

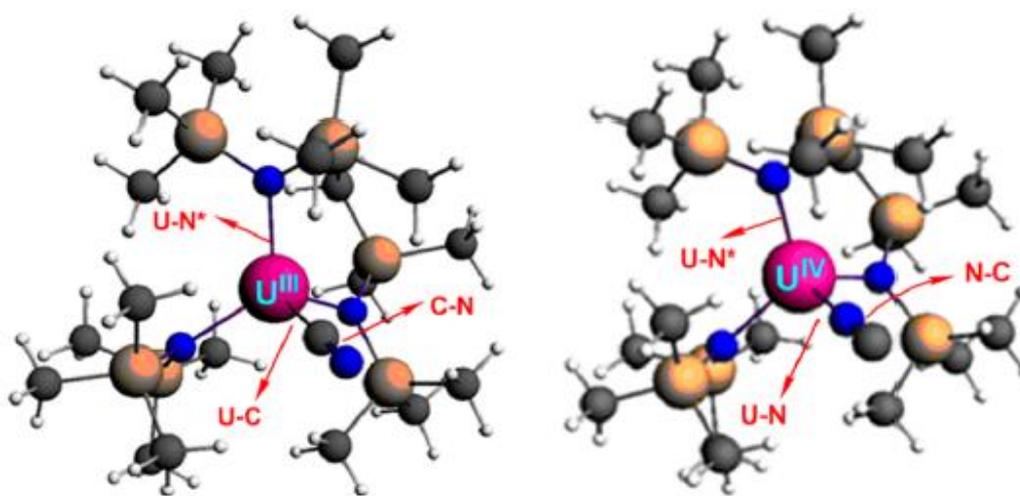


Figure 3 : Les structures optimisés des complexes mono(cyanure/isocyanure), $[UN^*_3 X]^{q-}$ ($q = 1, 0$; $X = CN, NC$).

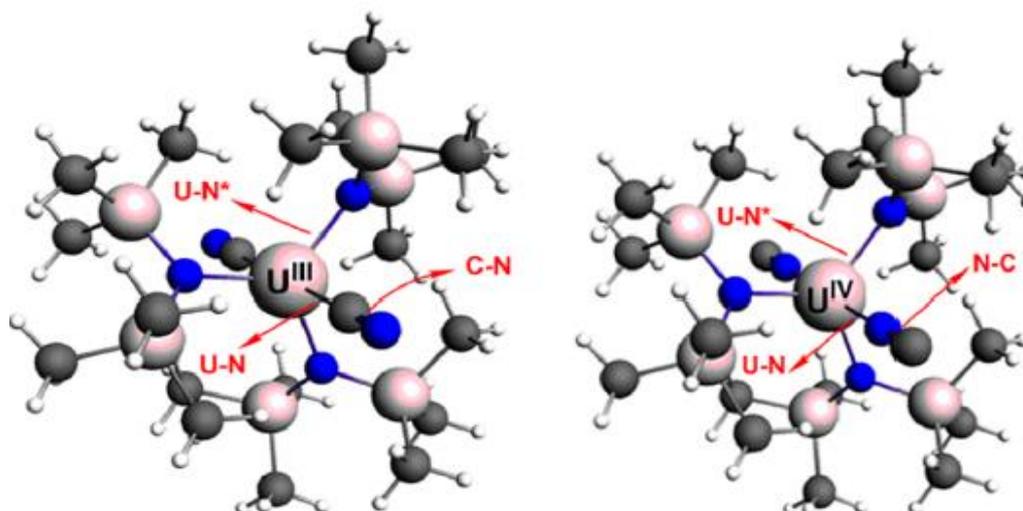


Figure 4 : Les structures optimisés des complexes bis(cyanure/isocyanure), $[UN^*_3 X_2]^{q-}$ ($q = 2, 1$; $X = CN, NC$).

Les longueurs de liaisons $U^{III}-CN$, $U^{IV}-NC$, $U-N^*$ et $C-N$ calculées pour les complexes mono et bis(cyanure/isocyanure) respectivement, sont présentés dans les Tableaux 1 et 2. Leurs hypothétiques analogues $U^{III}-NC$ et $U^{IV}-NC$ ont été également calculés et pris en considération pour la comparaison.

Tableau 1 : Distances (en Å) et angles de liaisons (en degrés) calculés au niveau de ZORA/BP86/TZP pour les complexes mono(cyanure/isocyanure) $[UN^*_3X]^{q-}$ ($q = 1, 0$) ($U^{3+/4+}$; $X = CN/NC$) comparés aux données RX.

Complexe CN/NC	$\langle U-X \rangle$	$\langle C-N \rangle$	$\langle U-N^* \rangle$	N^*-U-C/N
$U^{III}N^*_3-(CN)$	2.500	1.177	2.349	100.8
RX	2.455	1.17	2.348	101
$U^{IV}N^*_3-(CN)$	2.462	1.172	2.252	91.3
$U^{III}N^*_3-(NC)$	2.384	1.18	2.350	100
$U^{IV}N^*_3-(NC)$	2.324	1.186	2.256	92.8
RX	2.378	1.118	2.234	94.02

Tableau 2 : Distances (en Å) et angles de liaisons (en degrés) calculés au niveau de ZORA/BP86/TZP pour les complexes bis(cyanure/isocyanure) $[UN^*_3X_2]^{q-}$ ($q = 2, 1$) et $[UN^*(N,N)X_2]^-$ ($X = CN, NC$) comparés aux données RX.

Complexe CN/NC	$\langle U-X \rangle$	$\langle C-N \rangle$	$\langle U-N^* \rangle$	$\langle N^*-U-N^* \rangle$
$U^{III}N^*_3-(CN)_2$	2.604	1.180	2.378	120.0
RX	2.62	1.168	2.39	119.9
$U^{IV}N^*_3-(CN)_2$	2.576	1.173	2.280	120.1
$U^{III}N^*_3-(NC)_2$	2.483	1.185	2.389	119.9
$U^{IV}N^*_3-(NC)_2$	2.429	1.183	2.293	120.1
RX	2.493	1.154	2.252	120.5
$U^{IV}N^*(N,N)-(CN)_2$	2.575	1.174	2.241	114.2–130.1
RX	2.50	1.14	2.266	114.7–130.3
$U^{IV}N^*(N,N)-(NC)_2$	2.441	1.183	2.250	114.3–130.0

Les géométries calculées des systèmes $U^{III}-CN$ et $U^{IV}-NC$ sont en bon accord avec les données RX avec une légère différence, atteignant 0.06 Å, pour la distance de liaison métal-ligand dans le cas du complexe $U^{IV}(CN)_2$ (Tableau 2). Ce bon accord démontre une nouvelle fois la fiabilité de la méthode ZORA/BP86/TZP dans le calcul des géométries moléculaires des complexes d'éléments f. (1), (2)

Le raccourcissement des distances de liaison métal-ligand lors du passage d' U^{III} à U^{IV} , en ligne avec la variation de rayons ioniques de l'uranium, (3) est bien prédit par le calcul.

En outre, la longueur de la liaison CN ne subit aucun changement significatif dans les complexes U^{III} et U^{IV} , suggérant principalement une donation de type σ de cyanure vers le métal, sans aucuns effets de rétrodonation π , en accord avec les résultats expérimentaux. Les angles de liaison calculés $U-C-N$ et $U-N-C$ sont indicatifs d'une coordination linéaire avec une multiple liaison C-N non perturbée. Il est également à noter que les angles de liaison N^*-U-X ($X = CN, NC$) calculés sont significativement plus faibles dans les complexes de U^{IV} que dans les analogues de U^{III} (92.8 vs. 100.8°). Cette tendance est également observée expérimentalement pour les systèmes réels, où les angles de liaison $N^*-U^{III}-CN$ et $N^*-U^{IV}-NC$ sont égaux à 101.1 et 94.0°, respectivement, les différences qui pourraient résulter d'une capacité donatrice du ligand CN légèrement plus forte que NC vers U^{III} , alors que la tendance est inverse vers les centres métalliques U^{IV} .

La structure optimisée de complexe métallacycle de l'uranium(IV)-bis(cyanure) $[UN^*(N, N)(CN)_2]^-$ est représenté sur la Figure 5. Comme mentionné précédemment, la différence remarquable avec le complexe $[U^{IV}N^*_3X_2]^-$ est la coordination $U^{IV}-CN$.

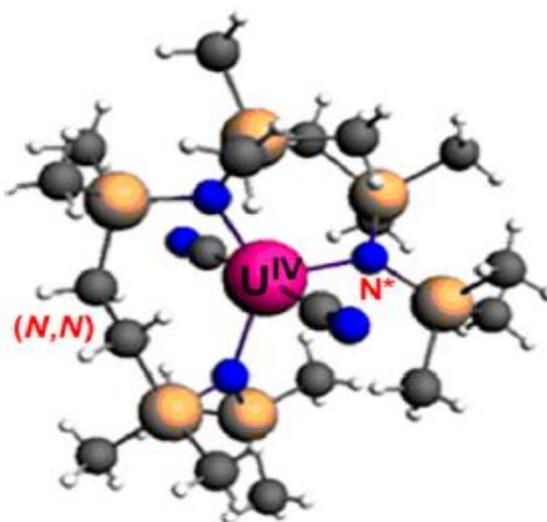


Figure 5: La structure optimisée du complexe métallacycle d'uranium(IV) bis(cyanure), $[UN^*(N,N)(CN)_2]^-$.

Les longueurs de liaisons calculées (Tableau 2) se comparent très bien avec les données RX. (4) L'angle de liaison N^*-U-N^* calculé, égal à 114.2 à 130.1° , dévient de façon significative à partir de 120° , en accord avec les données expérimentales. (4) Cette caractéristique structurale est également prévue pour l'analogue hypothétique isocyanure $[UN^*-(N,N)(NC)_2]^-$.

La différence remarquable de coordination entre le complexe $[UN^*-(N,N)(CN)_2]^-$ et les autres espèces U^{IV} ne pouvaient pas être directement liés à ces variations d'angle.

3.3 Structures électroniques

Comme indiqué précédemment, les anions cyanure et isocyanure CN^-/NC^- sont de forts donneurs σ . Cette donation a pour origine soit des orbitales supérieures de type σ donneur de CN^- ou les orbitales en basse énergie de NC^- . Leur coordination préféré vers $U^{VI}(d^0f^0)$ dans les systèmes d'uranyle UO_2^{2+} a été étudiée par Bursten et son groupe, (5) qui a conclu que les orbitales du métal correspondent énergiquement mieux avec l'orbitale de type σ localisé sur l'atome C du ligand de cyanure, ce qui en fait un donneur beaucoup plus efficace que l'orbitale σ localisé sur l'atome N du ligand isocyanure.

Il est apparu que la meilleure correspondance d'énergie entre les orbitales $6d/5f$ de l'U et les orbitales du ligand joue un rôle important dans la préférence de la coordination métal-ligand des ligands cyanures/isocyanure vers la paire U^{III}/Ce^{III} dans les complexes $[MN^*_3X_2]^{2-}$ ($M = Ce, U, X = CN, NC$), et la coordination $U-CN$ par rapport à $Ce-NC$ a été bien expliquée par l'étude des énergies de liaison de ces ligands aux ions métalliques et par l'analyse de la population naturelle (NPA), la théorie quantique des atomes dans les molécules (QTAIM), et l'analyse d'ordre des liaisons.

Ainsi, la différence de coordination du ligand CN par rapport NC vers la paire U^{III}/U^{IV} peut également être liée à l'adaptation de l'énergie et de la forte capacité des ligands σ donneurs cyanure et d'isocyanure.

Les indices de liaisons de Mayer (6) et Nalewajski-Mrozek (NM) (7) calculés pour les distances $U-C/N$ et $C-N$ sont présentés dans le Tableau 3. Comme prévu, l'approche NM, qui représente les contributions ioniques et covalentes, donne un ordre de liaison métal-ligand plus élevé (jusqu'à 2 fois) que l'approche Mayer. Pour les liaisons $C-N/N-C$, le caractère ionique est faible, de sorte que les indices NM et Mayer se rapprochent. Il est intéressant de noter que, pour tous les systèmes, l'analyse de Mayer donne régulièrement des ordres de

liaisons U–X (X = CN, NC) plus importants pour les complexes de U^{IV} que pour leurs congénères U^{III} , en accord avec le raccourcissement des liaisons calculé des complexes de U^{III} et U^{IV} .

De façon intéressante, dans le cas des systèmes mono(cyanure/isocyanure) $[UN^*_3X]^{q-}$ (q = 1, 0), systématiquement des ordres de liaison de Mayer plus importants sont observés pour la coordination de cyanure $U^{III/IV}$ –CN que pour la coordination d’isocyanure $U^{III/IV}$ –NC.

Au contraire, les ordres de liaison NM correspondent aux différentes préférences de coordination des ions U^{III} et U^{IV} . En effet, un ordre de liaison significativement plus élevée est obtenu pour U^{III} –CN, 1.176 par rapport 0.994 pour U^{III} –NC, ce qui indique probablement une préférence de la coordination vers U^{III} nettement plus forte de cyanure que d’isocyanure. Une telle bonne corrélation entre les ordres de liaison NM et la préférence de la coordination a déjà été observée compte tenu de la paire Ce^{III}/U^{III} , (1) confirmant ainsi la fiabilité de l’approche NM. (8)

De plus, l’inverse est obtenu pour les systèmes U^{IV} parce que l’ordre de liaison (NM) U^{IV} –CN cyanure est nettement plus petit que l’ordre de liaison U^{IV} –NC isocyanure (1.082 vs 1.245), en bonne corrélation avec la coordination observée.

En outre, dans les complexes bis(cyanure/isocyanure) $[U^*_3X_2]^{q-}$ (q = 2, 1), les ordres de liaison calculés sont plus grands pour la coordination $U^{III}(CN)_2$ que pour le $U^{III}(NC)_2$ (0.814 vs. 0.778) et plus petits pour $U^{IV}(CN)_2$ que pour $U^{IV}(NC)_2$ (0.896 vs. 1.037).

Tableau 3: Indices de liaison NM et Mayer pour les complexes mono et bis(cyanure/isocyanure) $[UN^*_3X]^{q-}$ (q = 1, 0), $[UN^*_3X_2]^{q-}$ (q = 2, 1) et $[UN^*(N,N)X_2]^-$ (X = CN, NC).

Structure CN/NC	$\langle d \rangle$ (Å)	Indices de liaisons				
		Mayer		NM		
		$\langle U-X \rangle$	$\langle C-N/N-C \rangle$	$\langle U-X \rangle$	$\langle C-N/N-C \rangle$	
$U^{III}N^*_3-CN$	Q	2.500	0.591	2.801	1.176	2.935
$U^{IV}N^*_3-CN$	T	2.462	0.612	2.833	1.082	3.019
$U^{III}N^*_3-NC$	Q	2.384	0.486	2.463	0.994	2.981
$U^{IV}N^*_3-NC$	T	2.324	0.605	2.357	1.245	2.857
$U^{III}N^*_3-(CN)_2$	Q	2.604	0.614	2.814	0.814	3.095
$U^{IV}N^*_3-(CN)_2$	T	2.576	0.628	2.864	0.896	3.016
$U^{III}N^*_3-(NC)_2$	Q	2.483	0.439	2.602	0.778	3.034
$U^{IV}N^*_3-(NC)_2$	T	2.429	0.467	2.487	1.037	2.891
$U^{IV}N^*(N,N)-(CN)_2$	T	2.575	0.610	2.873	0.939	2.899
$U^{IV}N^*(N,N)-(NC)_2$	T	2.441	0.496	2.552	0.820	3.006

Ces résultats montrent que pour les systèmes étudiés, le mode de coordination $U^{III}-CN$ observée par rapport $U^{III}-NC$ peut être déduit à cause des ordres de liaison de NM les plus élevées.

Pour obtenir une image plus claire de la covalence dans la coordination $U-CN/NC$, l'analyse de la structure électronique incluant les approches NPA (9a) et QTAIM (9b) a été effectuée. Les approches NPA et QTAIM se sont révélées être plus fiables que l'analyse de la population de Mulliken. (9c)

Les propriétés des point critiques de liaisons QTAIM (BCP) (densité d'électronique et de l'énergie ρ_c et H_c) ont également été calculées en utilisant le programme ADF. En particulier, pour les complexes des éléments f, ces deux approches topologiques ont été utilisées pour estimer la covalence et ont donné des résultats en bon accord avec les tendances expérimentales. (9d-f)

Les résultats des calculs NPA et QTAIM, effectués au niveau BP86/ZORA/TZP pour les deux modes de coordination $U-CN$ et $U-NC$ dans les complexes mono et bis (cyanure/isocyanure) $[UN^*_3X]^q$ ($q = 1-, 0$) et $[UN^*_3X_2]^q$ ($q = 2-, 1-$), sont reportés dans le Tableau 4. La charge naturelle du métal, ainsi que la population métallique de spin ρ_U sont présentés. Cette dernière propriété est calculée comme la différence entre les populations électroniques totales des spins α et β du métal.

Tableau 4 : Résultats QTAIM et NPA pour les complexes mono et bis(cyanure/isocyanure)

$[UN^*_3X]^q$ ($q = 1-, 0$), $[UN^*_3X_2]^q$ ($q = 2-, 1-$) et $[UN^*(N,N)X_2]^-$ ($X = CN, NC$).

Structure CN/NC	Population Naturelle de Spin		QTAIM U-C/N	
	ρ_U	q_U	ρ_c (e/Bohr ³)	H_c
$U^{III}N^*_3-CN$	2.91	2.13	0.075	-0.052
$U^{IV}N^*_3-CN$	2.12	2.41	0.037	-0.013
$U^{III}N^*_3-NC$	2.92	2.15	0.070	-0.034
$U^{IV}N^*_3-NC$	2.12	2.46	0.042	-0.026
$U^{III}N^*_3-(CN)_2$	2.88	2.07	0.027	-0.026
$U^{IV}N^*_3-(CN)_2$	2.10	2.34	0.059	-0.023
$U^{III}N^*_3-(NC)_2$	2.85	2.18	0.025	-0.018
$U^{IV}N^*_3-(NC)_2$	2.09	2.40	0.067	-0.043
$U^{IV}N^*(N,N)-(CN)_2$	2.03	2.28	0.032	-0.021
$U^{IV}N^*(N,N)-(NC)_2$	2.01	2.36	0.029	-0.013

Comme prévu, l'examen des résultats du NPA pour les complexes $[UN^*_3X]^q$ ($q = 1-, 0$; $X = CN/NC$) a montré des valeurs des charges naturelles métalliques nettement plus petites que la valeur formelle 3 de l'ion III, indépendante de la coordination U–CN ou U–NC (par exemple, 2.13/2.15 pour U^{III} au lieu de 3), ce qui indique une forte donation σ du ligand. Il est intéressant que la population métallique de spin du complexe U^{III} , qui est une espèce $5f^3$, est inférieure à 3, alors que cette population est supérieure à 2 dans le cas du complexe de $U^{IV}(5f^2)$. Cela signifie que pour les complexes de U^{III} une petite densité de spin négative est étalée sur le ligand comme indiqué précédemment (dans des études précédentes).**(10)**

De plus, la comparaison entre les systèmes mono et bis(cyanure/isocyanure) montre que les charges nettes métalliques deviennent plus petites pour ces derniers complexes (2.13 vs 2.07 pour U^{III} –CN et 2.46 vs 2.40 pour U^{IV} –NC). Il apparaît également que pour les paires $U^{III}/U^{IV}[UN^*_3X]^q$ ($q = 1-, 0$), les charges NPA ne montrent qu'une légère différence entre la coordination cyanure et l'isocyanure (par exemple, 2.13 vs 2.15 pour U^{III} –CN/NC). Néanmoins, comme le suggère l'analyse de l'ordre de liaison (Tableau 4), la coordination U^{III} –CN est nettement plus forte que celle de U^{III} –NC, et l'inverse est obtenu pour les complexes de U^{IV} , en accord avec la préférence de coordination observée.

En outre, la forte capacité de donation et la liaison covalente du cyanure par rapport l'isocyanure vers U^{III} est également mise en évidence par l'approche QTAIM. En effet, comme indiqué par les BCPs, la densité électronique calculée (ρ_c) est légèrement plus élevée pour la coordination U^{III} –CN que pour U^{III} –NC (0.075 vs 0.070). Les valeurs de la densité d'énergie (H_c) sont significativement plus négatives (-0.052 vs -0.034). Ainsi, la contribution covalente semble être plus importante pour la coordination cyanure U^{III} –CN que pour l'isocyanure U^{III} –NC.

Par ailleurs, dans le cas U^{IV} , comme confirmée par les ordres de liaison, la densité électronique ρ_c pour U^{IV} –NC est supérieure à celui de U^{IV} –CN (par exemple, 0.042 vs. 0.037), ce qui indique un caractère légèrement plus covalent dans le premier.

Plus intéressant, la densité électronique critique (ρ_c) est légèrement plus grande pour le complexe d'uranium(IV) bis(isocyanure) $[UN^*_3(NC)_2]^-$ que pour ses congénères hypothétiques bis(cyanure) $[UN^*_3(CN)_2]^-$ (0.067 contre 0.059).

Ces résultats sont bien corrélés avec la forte capacité σ -donatrice de l'isocyanure (NC) envers U^{IV} et sa préférence de coordination observée expérimentalement.

Une comparaison de l'ensemble de l'uranium(III) et d'uranium(IV), le mono(cyanure/isocyanure) paires montre une diminution de la densité électronique ρ_c , (par exemple 0.075 vs. 0.037 de $U^{III}-CN$ à $U^{IV}-CN$), ce qui suggère également une diminution dans la covalence. La même tendance est observée pour les complexes d'isocyanure $U^{III/IV}-NC$ (0.070 vs. 0.042 pour ρ_c).

Comme suggéré par Kaltsoyannis et son groupe, **(9d, h)** ce phénomène du choix du mode de coordination peut être lié à la meilleure correspondance énergétique entre les orbitales 6d/5f du métal et ceux du ligand. En fait, la diminution de la covalence (mélange des orbitales faibles) lors du passage de $U^{III}-CN$ à $U^{IV}-CN$ est attribué à la capacité σ -donatrice la plus petite de l'orbitale supérieure localisée sur l'atome C vers les orbitales 6d/5f de l' U^{IV} les plus profond. La capacité σ -donatrice la plus forte de l'isocyanure dans le cas de $U^{IV}-NC$ que celle du cyanure dans $U^{IV}-CN$ s'explique également par la meilleure correspondance énergétique entre les orbitales 6d/5f de l' U^{IV} et ceux localisées sur l'atome N. Cette forte interaction conduit à une légère augmentation du facteur de covalence, à savoir, la densité d'électronique ρ_c (0.037 pour $U^{IV}-CN$ vs. 0.042 pour $U^{IV}-NC$). Ceci explique la préférence de la coordination observée du CN/NC vers la paire U^{III}/U^{IV} dans les systèmes $[UN^*_3X]^{q-}$ ($q = 1, 0$). Cependant, dans les composés bis(cyanure/ isocyanure) $[UN^*_3X_2]^{2-}$, la tendance inverse est observée lors du passage de U^{III} à U^{IV} .

En effet, une comparaison entre les complexes $U^{III}(CN)_2$ et $U^{IV}(CN)_2$ montre une augmentation significative de la densité électronique ρ_c (0.027 vs. 0.059), ce qui suggère une contribution plus covalente à celle-ci. La même tendance est notée avec les dérivés bis (isocyanure) $U^{III/IV}(NC)_2$ (0.025 vs. 0.067).

Dans l'ensemble, il apparaît que la forte capacité σ -donatrice (grâce à une meilleure adaptation des énergies) est en corrélation avec l'augmentation de la contribution covalente (en raison de mélange des orbitales), qui représente une partie importante de la liaison $U^{III/IV}-CN/NC$.

Il est également intéressant de noter que les données QTAIM mettent clairement en évidence le faible rôle de covalence observé dans la préférence de la coordination cyanure (CN^-) par rapport à l'isocyanure (NC^-) vers la paire U^{III}/U^{IV} .

En fait, comme a été indiqué dans les travaux précédents sur les complexes d'éléments f, (**9g**, **h**) les valeurs BCPs fournies par la méthode QTAIM sont petites et suggèrent de la faible covalence, indiquant ainsi que la liaison métal-ligand est dominante ionique.

Pour revenir au complexes $[UN^*(N, N)X_2]^-$, les principales variations d'indices de liaison de Mayer et NM U–C/N entre le cyanure et les dérivés isocyanure $[UN^*(N, N)X_2]^-$ sont similaires à ceux obtenus pour les complexes correspondant $[U^*N_3X_2]^-$ ($X = CN, NC$) (Tableau 4). Là encore, la coordination de cyanure observée pour le complexe acyclique métallique est bien prédite avec un ordre de liaison NM métal-ligand plus grande pour U–CN que pour les U–NC (0.939 vs 0.820). En effet, pour mieux évaluer ce point, les données de QTAIM (Tableau 4) compte tenu des modes de coordination distincts du ligand de cyanure dans les deux composés réels indiquent que les densités électroniques et de l'énergie ρ_c et H_c de la liaison U–CN du métallacycle sont légèrement plus grandes que celles de l'isocyanure.

3.4 Analyse des Orbitales Moléculaires

pour mieux évaluer la préférence de la coordination CN/NC dans les complexes $[UN^*_3X]^{q-}$ ($q = 1, 0$), un diagramme d'interaction entre le $U^{III/IV}[UN^*_3]^{0/+}$ et les orbitales de CN^- a été calculé et présenté sur la Figure 6.

La meilleure adaptation de l'énergie entre les orbitales de fragments métalliques du $U^{III}(5f^3)$ et les orbitales supérieures localisé sur l'atome C du cyanure (CN^-) est en faveur de la coordination $U^{III}-CN$. Les orbitales les plus profondes localisées sur l'atome N d'isocyanure (NC^-) interagissent plus avec les orbitales de fragment de $U^{IV}(5f^2)$, conduisant à une mode de coordination préférentiel $U^{IV}-NC$.

Les diagrammes des OMs frontières du complexes de $[UN^*_3X]^{q-}$ ($q = 1, 0$; $X = CN/NC$) sont présentés dans la Figure 7. Par des raisons de simplicité, seules les OMs de spin α sont affichées; les OMs $U^{III}-CN$ et $U^{IV}-NC$ sont présentées sur les côtés droit et gauche du diagramme, respectivement.

Les pourcentages $\%(UN^*_3/X)$ représentent les contributions du fragment métallique $U^{III/IV}$ et des ligands CN/NC aux OMs frontières. Comme le montre ce schéma, deux différents et significatifs groupes d'OMs apparaissent.

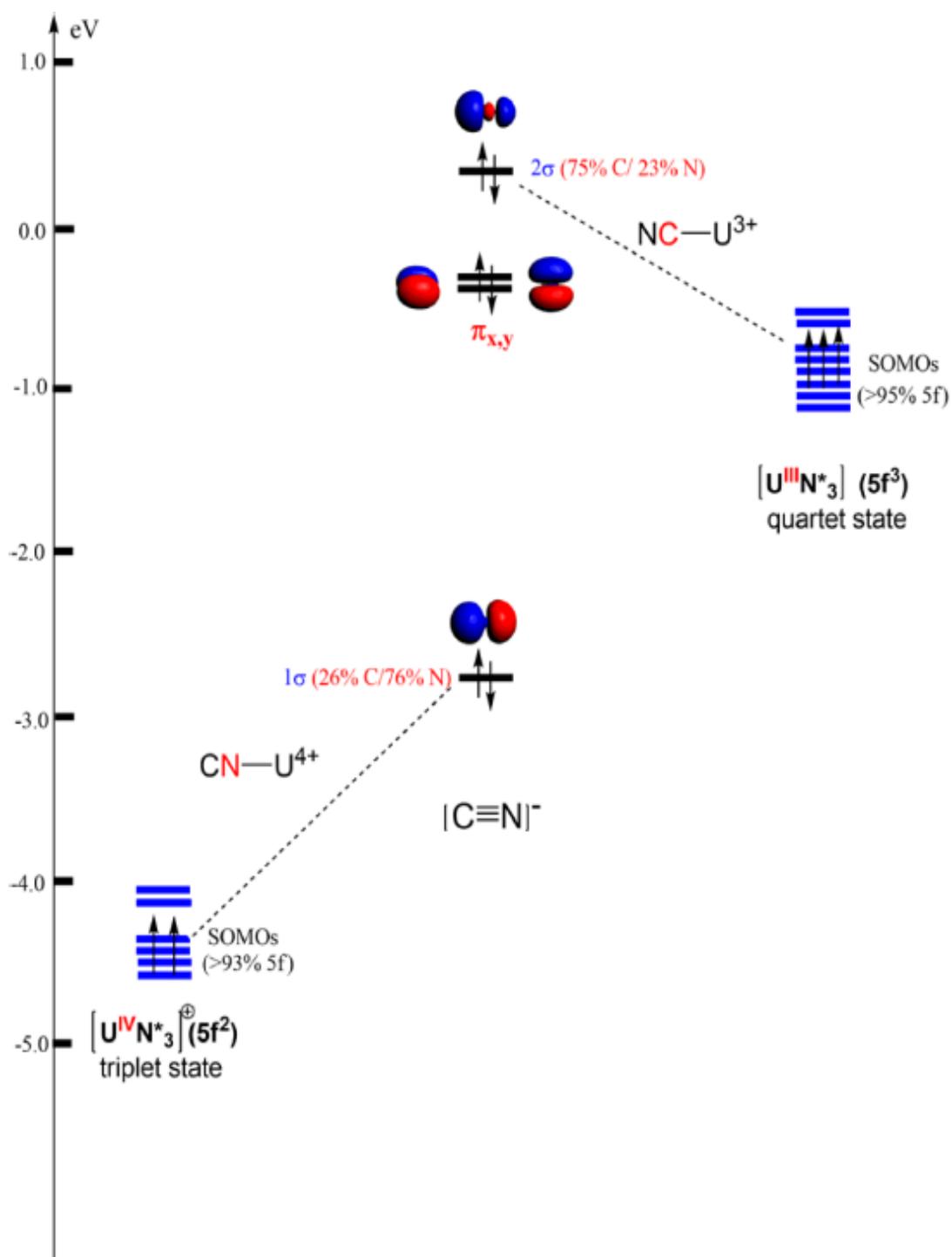


Figure 6 : Diagramme d'interaction pour le fragment $[UN^*_3]^q$ ($q = 1, 0$) et le ligand CN^- .

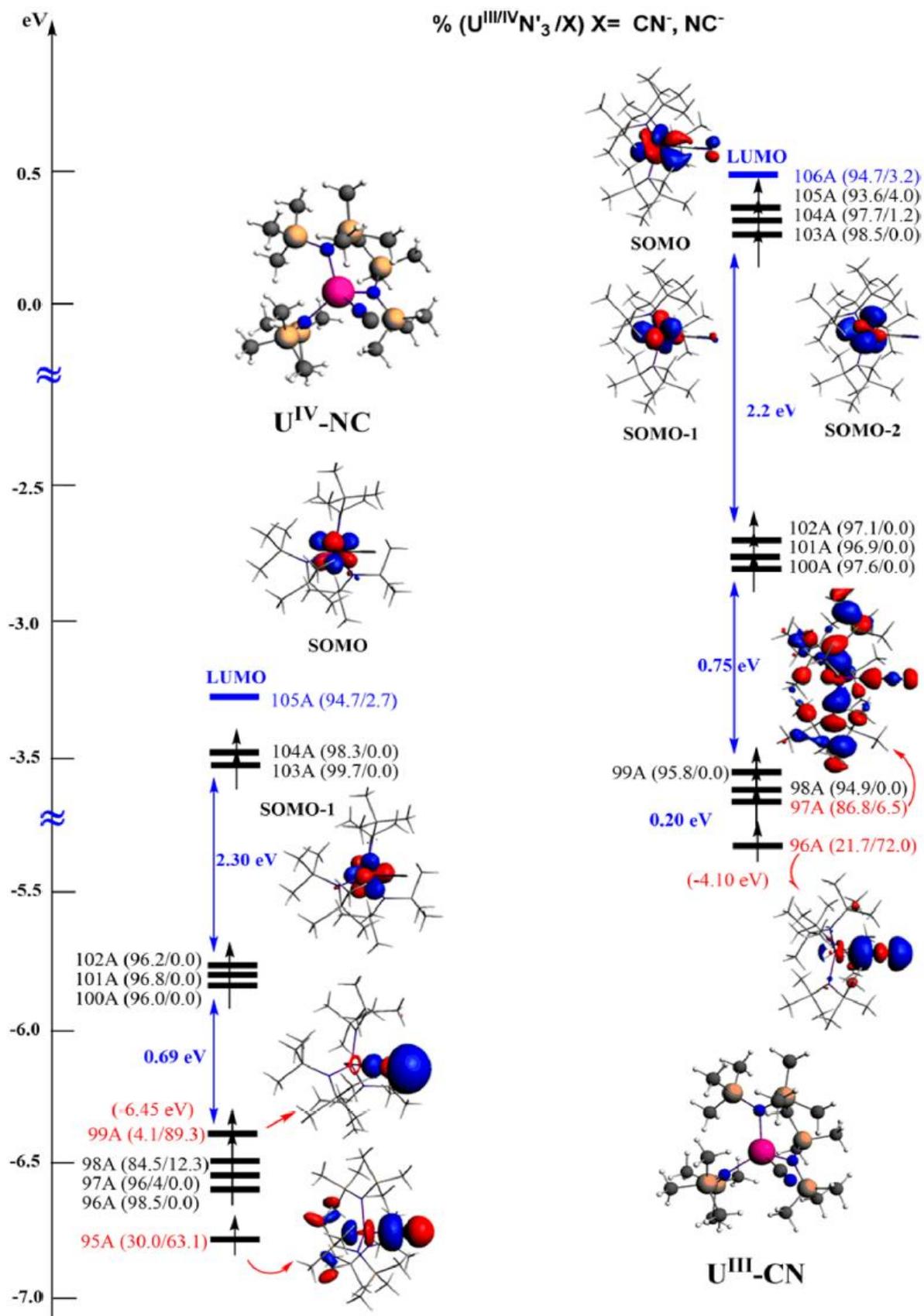


Figure 7 : Diagramme des OMs de spin α des complexes $[UN^*_3(CN)]^-$ et $[UN^*_3(NC)]^-$ ($X = CN/NC$).

Pour tous les complexes, le diagramme montre que les orbitales de spin α les plus hautes occupées, à savoir, SOMO, SOMO-1, et SOMO-2 des complexes $[U^{III}N^*_3(CN)]^-$ ($5f^3$) et SOMO et SOMO-1 de $[U^{IV}N^*_3(NC)]$ $5f^2$, sont essentiellement métalliques, avec un caractère d'orbitales 5f dominant. Conformément aux analyses QTAIM et NM, une plus forte liaison $U^{III}-CN$ résulte de la donation σ comme le montre le mélange orbitalaire important, à savoir, 72.0% de CN et 21.7% de $U^{III}N^*_3$ pour l'OM 96A.

Comparativement, la coordination isocyanure $U^{IV}-NC$ est assurée par la donation σ avec un mélange orbitalaire de 30% de UN^*_3 et 63.1% de NC pour l'OM 95A et 4.1% de UN^*_3 et 89.3% de NC pour l'OM 99A. Il est également intéressant de noter que l'OM 96A de type σ -donneur pour la liaison $U^{III}-CN$ est située à une énergie beaucoup plus élevée (-4,10 eV) que ses homologues d'isocyanure $U^{IV}-NC$ les OMs 96A et 99A (\sim -6.5 eV). Confirmant la règle cruciale de correspondance d'énergie pour la préférence de la coordination CN/NC vers la paire U^{III}/U^{IV} , cela est en bon accord avec des travaux précédents. **(1), (9)**

Comme indiqué dans la partie précédente, la préférence de mode de coordination $U^{III/IV}-CN/CN$ provient à la fois de la capacité σ donatrice de ligands vers la paire $U^{III/IV}$ (meilleure adaptation de l'énergie) et le mélange orbitalaire (la covalence) entre les orbitales 6d/5f du métal et les OMs localisées sur l'atome C de cyanure ou les OMs localisées sur l'atome N d'isocyanure.

En revenant au complexe métallacycle $U^{IV} [UN^*(N,N)X_2]^-$, les diagrammes des OMs des structures bis(cyanure/isocyanure), sont représentées sur la Figure 8 ; on donne les pourcentages $\%(UN^*(N,N)/X_2)$ du fragment métallique moléculaire U^{IV} et des ligands bis (CN/NC) pour les OMs frontières seulement. Les diagrammes montrent que les orbitales occupées de spin α les plus élevées, à savoir la SOMO pour les complexes à l'état triplet ($5f^2$), sont essentiellement métalliques, de caractère orbitalaire 5f dominant. De plus, aucune rétrodonation π métal-ligand n'est observée dans ces OMs frontières. La différence principale entre le cyanure et les espèces isocyanure provient des OMs occupées par rapport à la donation σ des ligands.

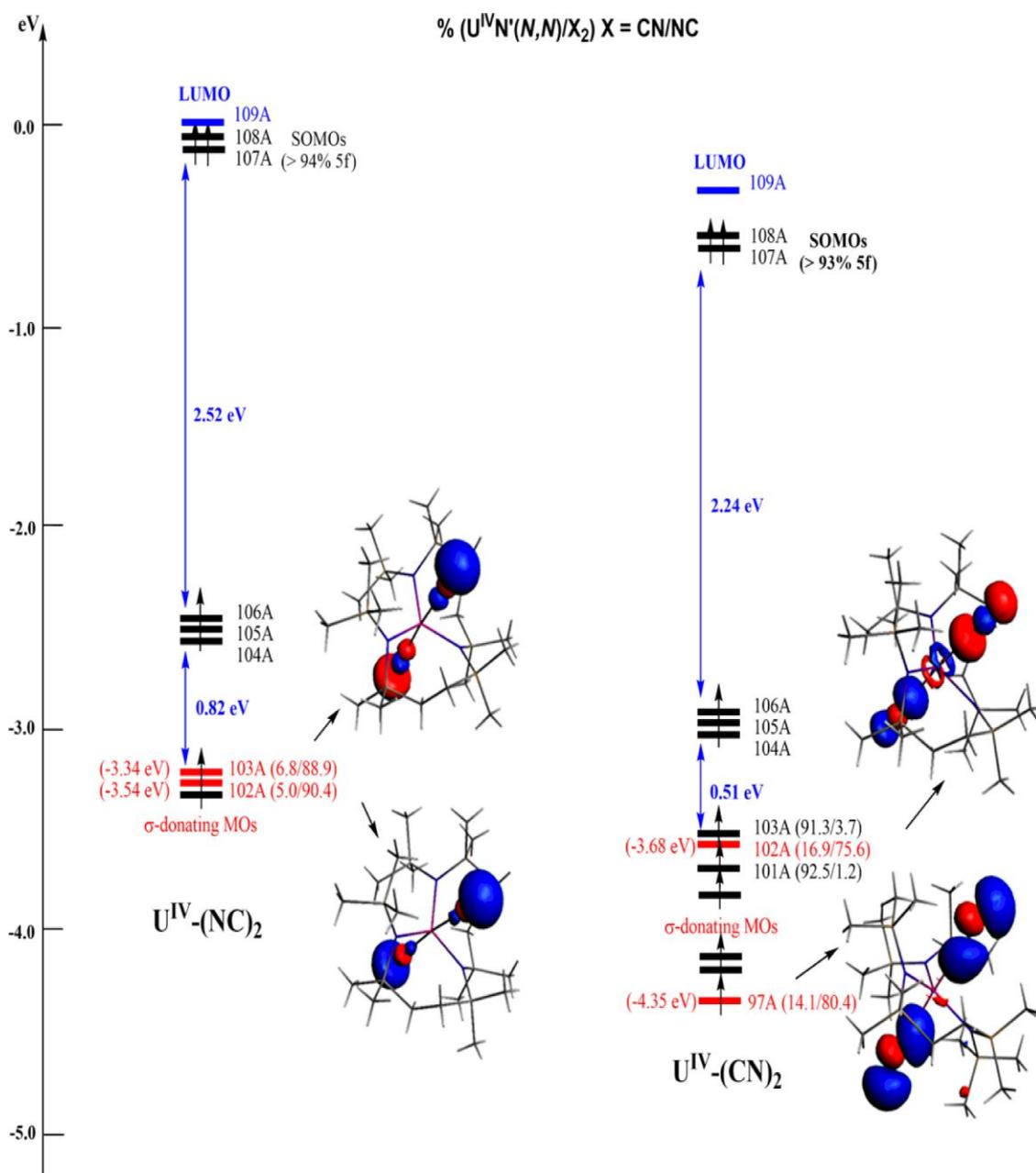
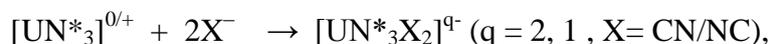
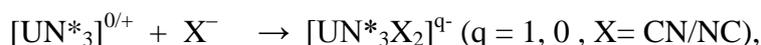


Figure 8 : Diagramme des OMs de spin α pour le complexe métallacycle $[UN^*(N,N)X_2]^-$ ($X = CN/NC$).

En effet, ces niveaux sont à plus basse énergie pour le cyanure que pour l'isocyanure, comme illustré par les niveaux d'énergie des OMs σ -donatrice 97A contre 102A (à savoir, -4.35 contre -3.54 eV). Cette différence d'énergie est certainement en partie responsable de la coordination l'U-(CN)₂ préférée dans le complexe $[UN^*X_2(N,N)]^-$. Cela peut aussi être illustré par le mélange d'orbitales important et l'écart d'énergie entre les deux niveaux d'OM de type σ donneur, qui est significativement plus grand pour le complexe de cyanure que pour le complexe d'isocyanure.

3.5 Analyse énergétique

Pour examiner les facteurs énergétiques conduisant la préférence de la coordination cyanure/isocyanure des ions U^{III} et U^{IV}, les énergies totales de liaison TBE_{frag} entre le métal et le ligand de cyanure ont été calculées. Les fragments moléculaires ont été considérés comme suit:



Les valeurs de TBE_{frag} ont été calculées au niveau ZORA/BP86/TZP en spin-unrestricted (sans contrainte de spin) ; les résultats qui sont présentés dans le Tableau 5 sont en bon accord avec les données expérimentales, à savoir que le complexe qui présente la plus haute TBE est le plus stable.

Tableau 5 : Décomposition de l'énergie obtenue au niveau ZORA/BP86/TZP pour les complexes mono et bis(cyanure/isocyanure) $[UN^*_3X]^{q-}$ ($q = 1, 0$), $[UN^*_3X_2]^{q-}$ ($q = 2, 1$) et $[UN^*(N,N)X_2]^-$ ($X = CN, NC$).

X = CN/NC	E _{steric} (eV)	E _{orb} (eV)	TBE _{frag} (eV)	stabilité relat. ΔE (kcalmol ⁻¹)
U ^{III} N* ₃ -X	+0.391/+0.038	-3.976/-3.246	-3.584/-3.208	0.0/8.7
U ^{IV} N* ₃ -X	-3.068/-3.134	-2.966/-3.469	-6.035/-6.603	13.1/0.0
U ^{III} N* ₃ -X ₂	+0.349/+0.517	-5.846/-5.630	-5.497/-5.112	0.0/8.9
U ^{IV} N* ₃ -X ₂	-6.492/-6.103	-5.255/-5.715	-11.747/-11.817	1.6/0.0
U ^{IV} N*(N,N)-X	-6.582/-6.264	-5.089/-5.354	-11.671/-11.618	0.0/1.4

En effet, pour les complexes $[UN^*_3X]^{q-}$ ($q = 1, 0$), on peut voir que pour les TBE_{frag} la coordination $U^{III}-CN$ est plus grande (en valeur absolue) à celui de la $U^{III}-NC$ (-3.584 vs. -3.208 eV), l'inverse est obtenue pour le complexe U^{IV} , pour lequel la coordination la plus stable est $U^{IV}-NC$ (-6.035 vs. -6.603 eV). Il en est de même, pour les complexes bis(cyanure/isocyanure) $[UN^*_3X_2]^{q-}$ ($q = 2, 1$),

Le travail précédent a révélé que la coordination du cyanure $U^{III}-CN$ est plus stable que $U^{III}-NC$ (-5.497 vs -5.112 eV), alors que l'inverse est obtenu pour les complexes tétravalents U^{IV} , où la liaison $U^{IV}-NC$ est prévu pour être légèrement plus forte que celle $U^{IV}-CN$ (-11.747 -11.817 vs eV), Les valeurs calculées des TBE_{frag} prédisent ainsi correctement la coordination observée.

Nous considérons maintenant la décomposition de l'énergie TBE_{frag} en ses différents termes, à savoir, le terme stérique (E_{steric}) et le terme orbitalaire (E_{orb}) :

$$TBE_{frag} = E_{steric} + E_{orb}.$$

Ces deux termes (Tableau 5) déterminent la préférence de la coordination CN/NC avec la paire $U^{III/IV}$. Tout d'abord, il convient de rappeler que la partie orbitalaire (E_{orb}) comprend à la fois un terme de polarisation en raison de la réorganisation de la distribution de charge métal et ligand avec complexation et l'effet de la covalence possible s'il y a un recouvrement orbitalaire. **(9g, i, j)** Malheureusement, ces deux termes ne peuvent pas être évalués séparément. **(9i)**

En outre, la composante de repolarisation n'est sans doute pas le même pour les modes de coordination C ou N, de sorte que les différences d' E_{orb} ne peuvent pas être directement liés à des différences de covalence. Pour les complexes mono $U^{III}(NC/CN)$, parce que la partie stérique de TBE est positivement petite, la préférence de coordination $U^{III}-CN$ est largement favorisée par le terme E_{orb} , qui est plus important (en valeur absolue) que celle de la coordination $U^{III}-NC$ (-3.976 vs. -3.246 eV).

De la même manière, le cas d' U^{IV} révèle un terme E_{orb} plus négatif pour $U^{IV}-NC$ que pour $U^{IV}-CN$ (-3.469 vs. -2.966 eV). D'autre part, le terme stérique (E_{steric}), qui rassemble la répulsion de Pauli (répulsion entre des paires d'électrons) et la stabilisation due aux interactions électrostatiques, montre que le mode de liaison du cyanure/isocyanure $U^{III}-CN/NC$ est stériquement défavorable par rapport à $U^{IV}-CN/NC$. La différence est due au terme électrostatique plus élevé en raison des charges des différentes espèces $[UN^*_3]^{0/+}$, alors que la répulsion de Pauli ne varie pas de manière significative.

Il est également à noter que dans le cas de la coordination mono U^{IV} , la longueur de liaison $U^{IV}-NC$ est plus courte que la distance $U^{IV}-CN$, conduisant à un effet de polarisation plus élevé pour le ligand isocyanure, puis à un effet plus important sur les énergies des orbitales. **(9i)** Cela explique en partie le terme orbitalaire significativement plus grand (en valeur absolue) pour la coordination NC contre le CN.

Comme indiqué précédemment, **(1)**, **(2f)**, **(9d)** le terme orbitalaire (E_{orb}) (stabilisation de l'énergie due en partie à un mélange d'orbitales) est en corrélation avec TBE_{frag} de façon satisfaisante dans la prédiction de la préférence de la coordination CN/NC vers $U^{III/IV}$, à l'exception du complexe métallacycle de l' U^{IV} $[UN^*(N,N)(CN)_2]$.

Il est intéressant de noter que la comparaison entre les modes de coordination de cyanure $U^{III}-CN$ et isocyanure $U^{III}-NC$ montre une diminution du terme orbitalaire (E_{orb}) (-3.976 vs. -3.469 eV). Le fait que TBE_{frag} soit beaucoup plus important pour la liaison $U^{IV}-NC$ que pour la liaison $U^{III}-CN$ est principalement dû à la stabilisation plus élevée fournie par le terme négatif stérique (E_{steric}), à savoir -3.134 contre 0.391 eV, respectivement. La même conclusion peut être tirée pour les complexes bis(cyanure/isocyanure) $[U^{III}N^*_3(CN)_2]^{2-}$ et $[U^{IV}N^*_3(NC)_2]^-$.

En ce qui concerne le complexe métallacycle $[UN^*(N,N)(CN)_2]^-$, qui, contrairement à $[UN^*_3(CN)_2]^-$, présente un mode de coordination U-CN, la différence d'énergie entre le cyanure réel et les complexes d'isocyanure hypothétiques est faible.

En regardant la décomposition de l'énergie, on peut constater que, bien que le terme d'énergie orbitalaire calculée (E_{orb}) soit plus grand pour la coordination U-NC que pour la coordination U-CN (-5.354 vs -5.089), le terme stérique (E_{steric}) est en faveur de la coordination U-CN.

3.6 Conclusion

La préférence de la coordination observée des ligands de cyanure et d'isocyanure vis-à-vis des complexes U^{III} et U^{IV} a été étudiée au moyen de calculs DFT. La considération des complexes réels et de leurs homologues hypothétiques $[UN^*_3X]^{q-}$ ($q = 1, 0$) et $[UN^*_3X_2]^{q-}$ ($q = 2, 1$) ($X = CN, NC$) montre que la plus forte capacité σ donatrice du cyanure et de l'isocyanure vers la paire U^{III}/U^{IV} est régie par la meilleure correspondance des énergies entre les orbitales métalliques 6d/5f et le ligand et la contribution de covalence (mélange orbitalaire). Ce dernier effet semble jouer un rôle plus important pour la coordination $U^{III}-CN$ observée que pour la coordination $U^{IV}-NC$.

Une comparaison des différents descripteurs quantiques, c'est-à-dire des ordres de liaison, des données NPA/QTAIM et une analyse de décomposition énergétique des énergies de liaison, a permis de mettre en évidence l'équilibre subtil entre les facteurs covalents, ioniques et stériques qui régissent la liaison $U-CN/NC$. En outre, le mode de coordination $U^{III}-CN$ versus $U^{IV}-NC$ observé dans les complexes tris(silylamide) UN^*_3 ne peut pas être considéré comme une caractéristique générale car la structure du complexe bis(cyanure) metallacyclique $[NEt_4][U^{IV}N^*(N, N)(CN)_2]$ a révélé le mode de liaison $U^{IV}-C$ du ligand CN.

Ces modes de coordination distincts restent difficiles à expliquer en raison de la faible différence d'énergie entre les complexes cyanure et isocyanure, mais dans tous les cas, les calculs DFT ont donné de bonnes prédictions et rationalisations des préférences de la coordination $U-CN/NC$.

L'ensemble des résultats de ce travail ont mené à une publication en collaboration avec le Laboratoire de Chimie de Coordination des Eléments f au CEA Saclay de M. Ephritikhine. (Voir les pages 2474, 2480–2486, publication 2 (Annexe B)).

3.7 Références

- (1) A. Hervé, Y. Bouzidi, J.C. Berthet, L. Belkhiri, P. Thuéry, A. Boucekkine, M. Ephritikhine, *Inorg. Chem.* 53, **2014**, 6995–7013.
- (2) (a) M. Roger, L. Belkhiri, T. Arliguie, P. Thuery, A. Boucekkine, M. Ephritikhine, *Organometallics*. 27, **2008**, 33–42. (b) A.J. Gaunt, S.D. Reilly, A.E. Enriquez, B.J. Scott, J.A. Ibers, P. Sekar, K.I. M. Ingram, N. Kaltsoyannis, M. P. Neu, *Inorg. Chem.* 47, **2008**, 29–41. (c) M. Roger, L. Belkhiri, P. Thuery, S. E. Bouaoud, A. Boucekkine, M. Ephritikhine, *Inorg. Chem.* 48, **2009**, 221–230. (d) S. Meskaldji, L. Belkhiri,; T. Arliguie, M. Fourmigue, M. Ephritikhine, A. Boucekkine, *Inorg. Chem.* 49, **2010**, 3192–3200. (e) S. Meskaldji, A. Zaiter, L. Belkhiri, A. Boucekkine, *Theor.Chem. Acc.* 131, **2012**, 1151–1159. (f) A. Zaiter,; A. Boudersa,; Y. Bouzidi, S. Meskaldji, L. Belkhiri, A. Boucekkine, M. Ephritikhine, *Inorg.Chem.* 53, **2014**, 4687–4697.
- (3) R.D. Shannon, *Acta Crystallogr, Sect. A*, 32, **1976**, 751–767.
- (4) O. Bénaud, Berthet. J-C, P.Thuéry, M. Ephritikhine, *Inorg.Chem.* 50, **2011**, 12204-12204.
- (5) J.L. Sonnenberg, P.J. Hay, R.L. Martin, B.E. Bursten, *Inorg. Chem.* 44, **2005**, 2255–2262.
- (6) I. Mayer, *Chem. Phys. Lett.* 7, **1983**, 270–274.
- (7) (a) R.F. Nalewajski, J. Mrozek, *Int. J. Quantum. Chem.* 51, **1994**, 187–200. (b) R.F. Nalewajski, J. Mrozek, A. Michalak, *Int. J. Quantum. Chem.* 6, **1997**, 589–601.
- (8) (a) A. Michalak, R. L. De Kock, T. J. Ziegler, *Phys. Chem. A* 112, **2008**, 7256-7263. (b) J. J. Curley, N. A. Piro, C. C.Cummins, *Inorg.Chem.* 48, **2009**, 9599-9601. (c) D. P.Mills, O. J. Cooper, F.Tuna, E. J. L. McInnes, E. S. Davies, J. McMaster, F. Moro, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *J. Am. Chem. Soc.* 134, **2012**, 10047-10054. (d) D. Patel, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Nat. Commun.* 4, **2013**, 2323-2330. (e) D. M. King, F.Tuna, E. J.L. McInnes, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Nat. Chem.* 5, **2013**, 482-488.
- (9) (a) A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* 88, **1988**, 899–926. (b) Atoms in Molecules: A Quantum Theory, R. F. W. Bader, *OUP: Oxford*, U.K. **1990**. (c) R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 23, **1955**, 1833–1840. (d) A. R. E. Mountain, N. Kaltsoyannis, *Dalton Trans.* 42, **2013**, 13477-13486 (e) M. B. Jones, A. J. Gaunt, J. C. Gordon, N. Kaltsoyannis, M. P.Neu, B. L. Scott, *Chem. Sci.* 4, **2013**, 1189-1203. (f) D. D. Schnaars, A. J. Gaunt, T. W. Hayton, M. B. Jones, I. Kirker, N. Kaltsoyannis, I.

- May, S. D. Reilly, B. L. Scott, G. Wu, *Inorg. Chem.* 51, **2012**, 8557-8566. (g) B. Vlaisavljevich, P. Miro, C. J. Cramer, L. Gagliardi, I. Infante, S. T. Liddle, *Chem. Eur. J.* 17, **2011**, 8424-8433. (h) P.L. Arnold, Z.R. Turner, N. Kaltsoyannis, P. Pelekanaki, R.M. Bellabarba, R.P. Tooze, *Chem. Eur. J.* 16, **2010**, 9623–9629. (i) L. Petit, C. Adamo, P. Maldivi, *Inorg. Chem.* 45, **2006**, 8517–8522. (j) D. Manna, S. Mula, A. Bhattacharyy, S. Chattopadhyay, T. K. Ghanty, *Dalton Trans.* 44, **2015**, 1332–1340. (k) J. I. Rodríguez, Köster, A. M.; Ayers, P. W.; Santos-Valle, A.; Vela, A.; Merino, G. *J. Comput. Chem.* 30, **2009**, 1082-1092. (l) J. I. Rodríguez, R. F. W. Bader, P. W. Ayers, C. Michel, A. W. Götz, C. Bo, *Chem. Phys. Lett.* 472, **2009**, 149-152.
- (10) J. Maynadié, J.C. Berthet, P. Thuéry, M. Ephritikhine, *Organometallics*. 26, **2007**, 2623–2629.

CHAPITRE 4
ETUDE PAR DFT DES
COMPLEXES TRI(CYANURES)



**(M = Ce³⁺/U³⁺, L = Cp*/N* et X =
CN/NC)**

4.1 Introduction

Dans le présent chapitre, nous présentons les résultats de notre étude des structures électroniques de plusieurs complexes tris(cyanure) de cérium(III) et d'uranium(III), comportant différents modes de liaison cyanure et isocyanure, résultats obtenus au moyen de calculs DFT.

Les systèmes cibles sont les composés de bis(cyclopentadiényl) et bis(silylamide) tris(cyanure) $[M(Cp^*)_2(CN)_3]^{2-}$ et $[MN^*_2(CN)_3]^{2-}$ ($M = Ce, U$) ; ces complexes Cp^* ont été les premiers composés polycyanure moléculaires trivalents d'éléments f à avoir été caractérisés au plan structural, (1) à la suite des synthèses récentes de complexes des bis(silylamide). (2)

Des modes de coordination inattendus ont été observés. Pour les complexes bis(cyclopentadiényl), les structures cristallines montrent le mode de liaison M–C. Au contraire, les structures observées des complexes bis(silylamide) Ce(III) et U(III) présentent des modes de coordination distincts du ligand cyanure ou isocyanure, lié par l'atome N ou C aux ions Ce(III) ou U(III), respectivement. Notre objectif est de rationaliser ces coordinations particulières, en particulier dans le contexte de la différenciation Ln(III)/An(III). (3)

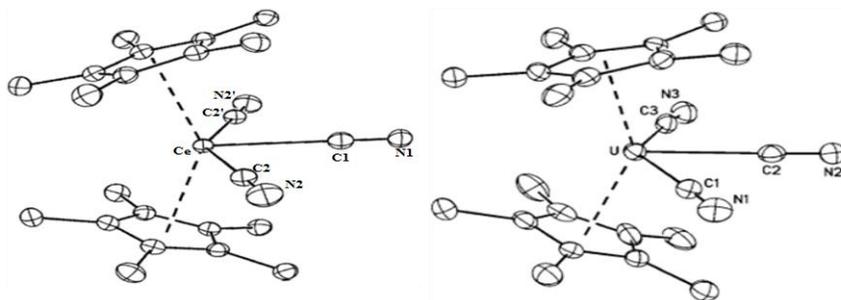


Figure 1: L'ORTEP des complexes $[MCp^*_2CN_3]^{2-}$ ($M = Ce^{3+}$ et U^{3+}). (1)

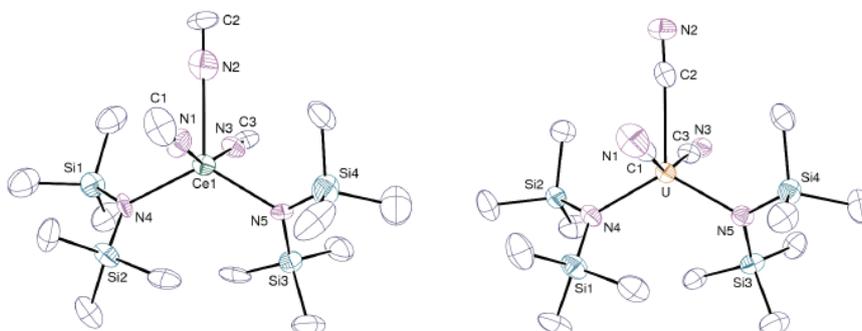


Figure 2 : Structures ORTEP des complexes $[UN^*_2CN_3]^{2-}$ et $[CeN^*_2NC_3]^{2-}$. (2)

4.2 Optimisation de la géométrie

Nous considérons les complexes réels (voir la Figure 1 et 2) de formule générale $[ML_2X_3]^{2-}$ ($M = Ce^{3+}/U^{3+}$; $L = Cp^*/N^*$ et $X = CN/NC$) et leurs isomères hypothétiques. Toutes les structures ont été optimisées à l'aide de la fonctionnelle BP86 en utilisant la base de type double-zêta (ζ) polarisées (DZP) dans le cadre de l'Approximation Régulière d'Ordre Zéro (ZORA). Le solvant (THF) a été traité en utilisant le modèle de solvation COSMO, implémenté dans le programme ADF. Les longueurs de liaison calculées M–X, M–L ($L = Cp^*$ et N^*) et C–N/N–C des structures optimisées (Figures 3 et 4) sont reportées dans le Tableau 1 pour les complexes réels $[MCp^*_2(CN)_3]^{q-}$ ($M = Ce^{3+}, U^{3+/4+}$; $q = 2, 1$) (complexes 6 et 5 dans la référence 1) et leurs isomères hypothétiques $[MCp^*_2(NC)_3]^{q-}$. Les paramètres calculés pour le complexe de l'isocyanure de cérium(III) $[CeN^*_2(NC)_3]^{2-}$ et celui de cyanure d'uranium(III) $[UN^*_2(CN)_3]^{2-}$ (complexes 4a et 4b respectivement dans la référence 2) et leurs isomères hypothétiques, sont également donnés dans le Tableau 1.

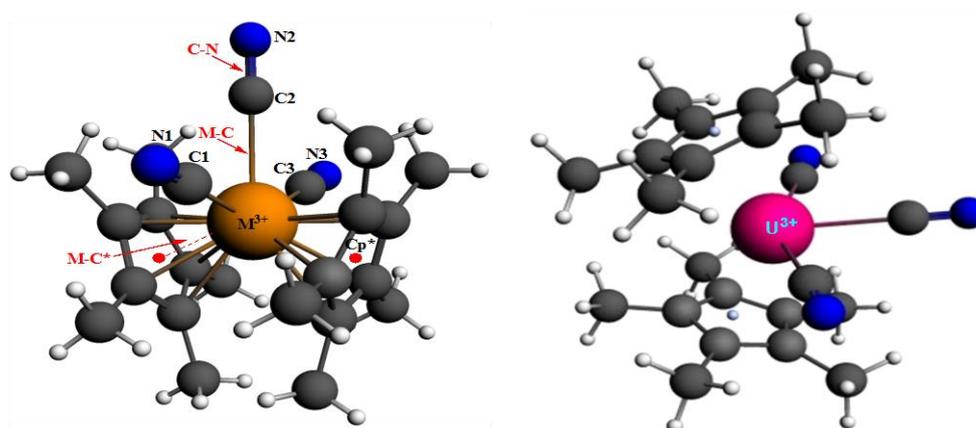


Figure 3 : Structures optimisées des complexes $[MCp^*_2X_3]^{2-}$ ($M = Ce^{3+}$ et U^{3+} ; $X = CN/NC$).

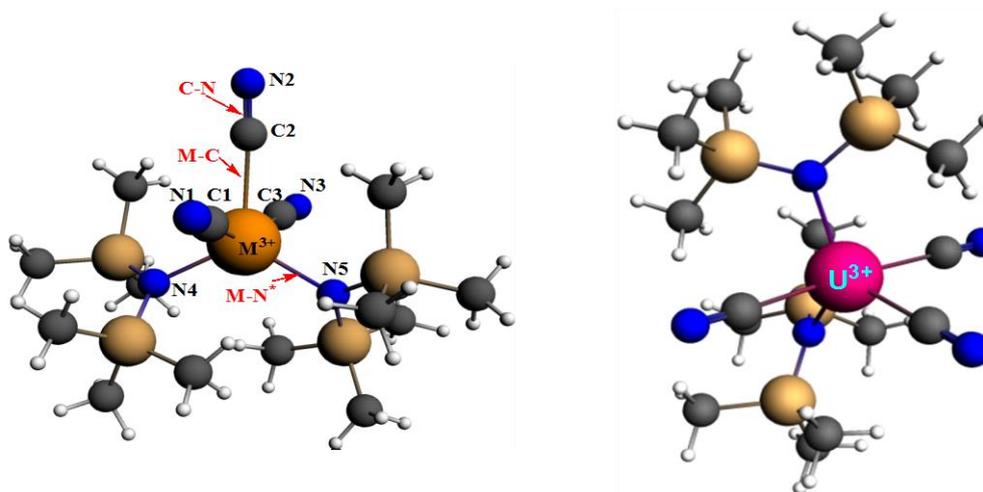


Figure 4 : Structures optimisées des complexes $[MN^*_2X_3]^{2-}$ ($M = Ce^{3+}$ et U^{3+} ; $X = CN/NC$).

Les géométries calculées des composés réels $[MCp^*_2(CN)_3]^{2-}$ $Ce^{III}-CN$ et $U^{III/IV}-CN$ sont en bon accord avec les données RX disponibles, notant toutefois un faible écart de 0,06 Å pour la longueur de liaison métal-ligand dans le cas du dérivé bis(silylamide) $Ce^{III}-NC$ (Tableau 1). Ce bon accord montre une fois de plus la fiabilité de la méthode ZORA/BP86/DZP dans le calcul des géométries moléculaires de complexe f. Notamment, le raccourcissement des distances de liaison métal-ligand en allant de l'U(III) à U(IV), en ligne avec la variation des rayons ioniques d'uranium, (4) est bien prédit par calcul.

Il convient de noter que la comparaison entre les deux complexes analogues Ce(III) et U(III) $[MCp^*_2(CN)_3]^{2-}$ dans le Tableau 1 révèle un raccourcissement significatif des distances de liaison métal-ligand calculées en passant du cérium aux espèces d'uranium. En effet, les distances de liaison M-CN dans les espèces $[MCp^*_2(CN)_3]^{2-}$ en phase gazeuse sont égales à 2.665 pour Ce contre 2.612 Å pour U et 2.535 contre 2.492 Å pour leurs homologues NC dans les complexes $[MCp^*_2(NC)_3]^{2-}$.

Tableau 1 : Distances moyennes optimisées (en Å) et données RX disponibles (en gras) pour les complexes $[ML_2X_3]^{q-}$ ($M = Ce^{3+}$, U^{3+} et U^{4+} ; $X=CN/NC$; $L = Cp^*/N^*$; $q = 2, 1$) en phase gazeuse et en solution (en italique).

Complexe	$\langle M-C/N \rangle$	$\Delta(\text{Å})^a$	$\langle C-N/N-C \rangle$	$\langle M-L \rangle$
$[MCp^*_2X_3]^{q-}$				
Ce^{3+}	2.665/2.535		1.178/1.182	2.621/2.638
	<i>2.655/2.546</i>		<i>1.176/1.177</i>	<i>2.586/2.583</i>
	2.666/-		1.158/ -	2.562/ -
U^{3+}	2.612/2.492	0.053/0.043	1.178/1.183	2.571/2.560
	<i>2.585/2.489</i>	<i>0.070/0.057</i>	<i>1.177/1.180</i>	<i>2.509/2.534</i>
	2.640/ -		1.156/ -	2.534/ -
U^{4+}	2.501/2.389		1.175/1.185	2.482/2.507
	<i>2.520/2.424</i>		<i>1.176/1.180</i>	<i>2.476/2.493</i>
	2.520/ -		1.158/ -	2.446 / -
$[MN^*_2X_3]^{q-}$				
Ce^{3+}	2.666/2.511		1.176/1.183	2.413/2.427
	<i>2.657/2.523</i>		<i>1.175/1.179</i>	<i>2.379/2.387</i>
	- /2.580		- /1.164	- /2.390
U^{3+}	2.605/2.462	0.061/0.049	1.178/1.185	2.377/2.394/
	<i>2.593/2.472</i>	<i>0.064/0.051</i>	<i>1.176/1.181</i>	<i>2.348/2.358</i>
	2.600/ -		1.148/ -	2.334/ -
U^{4+}	2.512/2.374		1.175/1.186	2.239/2.253
	<i>2.543/2.416</i>		<i>1.175/1.182</i>	<i>2.198/2.220</i>
	-		-	-

^a différence métrique entre les distances de liaison $Ce-C/N$ et $U-C/N$.

Ce raccourcissement de la longueur des liaisons est également observé pour les espèces solvatées avec une contraction accrue des distances des liaisons U(III)–CN/NC comparativement aux espèces Ce(III). La différence métrique Δ entre les distances de liaison Ce–C/N et U–C/N calculées au niveau ZORA/BP86/DZP est prédite plus grande pour le cyanure CN^- que pour le ligand isocyanure NC^- (0.053 vs 0.043 Å), ce qui est légèrement amplifié par la solvatation (0.070 vs 0.057 Å), suggérant que le premier, c'est-à-dire la forme cyanure, conduit à une liaison plus covalente que l'isocyanure. Ces caractéristiques illustrent les modes de coordination distincts de ces deux ligands vers les ions Ce(III) et U(III), comme cela a été observé expérimentalement.

Le raccourcissement de la longueur de liaison U–CN/NC par rapport à Ce–CN/NC est également observé pour la coordination U–L (L = Cp* et N*). En outre, aucune différence significative n'est calculée pour les distances C–N/N–C en passant des complexes Ce(III) à U(III), ce qui suggère une absence de l'effet π rétro-donation $M \rightarrow X$ et que la liaison M–X est essentiellement de caractère σ .

4.3 Les structures électroniques

Comme indiqué précédemment pour les composés bis(cyanure) $[MN^*_3X_2]^{2-}$ (M = Ce^{III} et U^{III}, X = C–N/N–C), (2) la meilleure correspondance énergétique de l'orbitale σ localisée en C du ligand cyanure avec les orbitales de métal U(III)(5f³) en fait un donneur beaucoup plus efficace que l'orbital σ localisé en N, qui est beaucoup plus basse en énergie (5). Cette caractéristique a également été expliquée pour expliquer les structures cyanure dans le cas U(III)–CN et isocyanure U pour le mode de coordination U(IV)–NC dans les complexes $[UN^*_3X_2]^{2-/1-}$.

Pour mieux étudier la structure électronique et la liaison métal–ligand, les analyses de population (NBO/NPA) (6a) ont été effectuées sur les géométries optimisées des systèmes cyanure et isocyanure au niveau ZORA/BP86/DZP. L'approche NPA permet de sonder la covalence dans les complexes des éléments f avec des résultats en meilleur accord avec les tendances expérimentales (6b, c, d) qu'au moyen de l'analyse de la population de Mulliken (MPA), (6e) en particulier dans le contexte de la différenciation lanthanide(III)/actinide(III). (2), (7), (6f)

Les résultats NPA (Natural Population Analysis) pour les complexes $[ML_2X_3]^{2-}$ (M = Ce³⁺, U³⁺; L = Cp*/N*; X = CN/NC) sont donnés dans le Tableau 2. Les charges nettes atomiques

naturelles q_M du métal, ainsi que celles du carbone et azote et aussi la population de spin métallique ρ_M sont données dans ce tableau. ρ_M est calculé comme étant la différence entre les populations électroniques globales de spins α et β . Dans le cas des complexes bis (cyclopentadiényl) $MCp^*_2(CN)_3$, l'examen des résultats NPA (Tableau 2) indique une petite différence entre les charges naturelles métalliques (q_M) pour le cyanure $M-CN$ et l'isocyanure $M-NC$ Complexes (+1.53/+1.74) pour Ce^{3+} et (+0.73/+1.03 pour U^{3+}) qui sont compatibles avec une forte donation σ du ligand cyanure à l'ion U(III), puisque la donation métal-ligand est plus forte lorsque la charge métallique nette devient plus faible, en accord avec les résultats précédents (2). Cette différence devient plus prononcée lorsque les deux systèmes Ce (III)/U(III)-X sont comparés (à savoir +1.53 pour le cérium contre +0.73 pour l'uranium, dans le cas d'une coordination du CN), ce qui pourrait expliquer la différenciation Ce(III)/U(III). Dans le cas des complexes de bis(silylamide) MN_2^* , la charge naturelle de métal (q_M) pour le cyanure $U-CN$ est inférieure à celle de l'isocyanure $U-NC$ (à savoir +1.30 contre +1.54) indiquant un rapport plus fort de donation métal-ligand ; il est également plus faible que pour les Ce-CN de cyanure (c'est-à-dire +1.71) compatible avec le raccourcissement de la longueur de liaison $U-CN/NC$ par rapport à $Ce-CN/NC$. Il est à noter que les effets de solvatation ne modifient pas les tendances observées pour les complexes isolés.

Tableau 2 : Résultats NPA pour les complexes $[ML_2X_3]^{2-}$ ($M = Ce^{3+}$ et U^{3+} ; $X=CN/NC$; $L = Cp^*/N^*$) en phase gazeuse et en solution (en italique).

Structure M-(CN/NC)	NPA population de spin		charge nette NPA	
	ρ_M	q_M	$\langle C-N \rangle$	$\langle N-C \rangle$
$[MCp^*_2X_3]^{2-}$				
Ce(III)	0.989/0.993	+1.53/+1.74	-0.12: -0.57	-0.81: +0.04
	<i>0.985/0.981</i>	<i>+1.49/+1.72</i>	<i>-0.28: -0.63</i>	<i>-0.76: -0.01</i>
U(III)	2.913/2.898	+0.73/+1.03	-0.23: -0.56	-0.71: +0.05
	<i>2.874/2.873</i>	<i>+0.56/+1.01</i>	<i>+0.05: -0.63</i>	<i>-0.66: -0.04</i>
$[MN^*_2X_3]^{2-}$				
Ce(III)	1.019/1.018	+1.71/+1.88	-0.17: -0.54	-0.85: +0.09
	<i>1.003/1.016</i>	<i>+1.66/+1.86</i>	<i>-0.11: -0.61</i>	<i>-0.80: +0.02</i>
U(III)	2.949/2.921	+1.30/+1.54	-0.11: -0.53	-0.85: +0.10
	<i>2.929/2.901</i>	<i>+1.23/+1.50</i>	<i>-0.04: -0.59</i>	<i>-0.70: +0.03</i>

La comparaison de la répartition des charges pour la coordination C-N révèle une charge naturelle de cyanure C légèrement mais significativement plus faible dans U(III) que dans les espèces Ce(III), en particulier pour les complexes de bis-silylamide (MN_2^*) (par exemple,

–0.11 contre –0.17), en accord avec sa donation σ pour le système actinide. Ces tendances semblent être amplifiées par la solvatation, car la charge nette négative supportée par le C-cyanure dans le système U(III) diminue significativement (–0.11 vs. 0.04), soutenant sa forte donation vers l'ion actinide. Fait intéressant, les charges totales de C–N dans le cas de la coordination du cyanure Ce(III) et U(III) sont égaux à 0.69 contre –0.79 pour les complexes MCp^*_2 et –0.71 contre –0.64 pour le MN_2^* , respectivement. De même, les charges totales de l'isocyanure de N–C pour les systèmes Ce(III) et U(III), égaux à 0.77 vs 0.66 et 0.76 vs. 0.75 pour les deux systèmes MCp^*_2 et MN_2^* , respectivement, montrent que la capacité de donation d'isocyanure est similaire dans les complexes bis-silylamide. Ainsi, il semble que la liaison covalente plus forte de l'atome C du cyanure envers le fragment UN_2^* contribue au mode de coordination choisi de cette espèce. Les facteurs covalents, probablement faibles, susceptibles de provenir principalement des capacités donatrices de cyanure et/ou d'isocyanure et de la meilleure correspondance énergétique entre les orbitales d/f métalliques et les orbitales de ligands, sont responsables de la différenciation Ce(III)/U(III), ce point étant conforté par des calculs des ordres de liaisons (BO). Pour mieux évaluer ces facteurs électroniques, c'est-à-dire la contribution ionique et/ou covalente à la préférence de coordination cyanure/isocyanure, les indices de liaisons Nalewajski-Mrozek (NM) (**8a**), (**b**) et les ordres de liaisons Mayer (**8c**) pour M–CN/NC et les indices de liaisons C–N/N–C ont été calculées et sont présentés dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Les ordres de liaison Mayer et Nalewajski-Mrozek (NM) pour les complexes $[ML_2X_3]^{2-}$ ($M = Ce^{3+}$ et U^{3+} ; $X=CN/NC$; $L = Cp^*/N^*$) en phase gazeuse et en solution (en italique).

Composé	M–(CN/NC) (Å)	Ordres de liaisons Mayer		Indices de liaisons NM		
		<M–C/N>	<C–N/N–C>	<M–C/N>	<C–N/N–C>	
$[MCp^*_2X_3]^{2-}$	Ce(II)	2.665/2.535	0.447/0.387	2.814/2.665	0.695/0.642	3.165/3.114
		<i>2.655/2.546</i>	<i>0.431/0.361</i>	<i>2.835/2.755</i>	<i>0.687/0.612</i>	<i>3.168/3.156</i>
	U(III)	2.612/2.492	0.529/0.466	2.759/2.624	0.837/0.801	3.117/3.059
		<i>2.585/2.489</i>	<i>0.530/0.445</i>	<i>2.780/2.712</i>	<i>0.859/0.785</i>	<i>3.100/3.054</i>
$[MN^*_2X_3]^{2-}$	Ce(II)	2.666/2.511	0.440/0.396	2.829/2.633	0.838/0.952	3.192/3.109
		<i>2.657/2.523</i>	<i>0.426/0.364</i>	<i>2.841/2.723</i>	<i>0.796/0.894</i>	<i>3.190/3.152</i>
	U(III)	2.605/2.462	0.540/0.491	2.777/2.585	0.885/0.868	3.130/3.043
		<i>2.593/2.472</i>	<i>0.532/0.467</i>	<i>2.790/2.670</i>	<i>0.882/0.830</i>	<i>3.123/3.078</i>

Comme prévu, l'approche NM, qui explique les contributions ioniques et covalentes, donne des ordres de liaison métal-ligand plus importants, jusqu'à deux fois, que Mayer qui prend

essentiellement en compte les contributions covalentes. Il est à noter que les analyses de NM et de Mayer donnent des BO M–CN/NC plus grands pour les complexes d'uranium que pour leurs congénères de cérium, en corrélation avec les caractéristiques structurales et les résultats de NPA. Pour les liaisons C–N/N–C, le caractère covalent est élevé, de sorte que les indices NM et Mayer se rapprochent. Il est intéressant de noter que pour tous les systèmes, l'analyse de Mayer donne constamment des ordres de liaison au cyanure plus élevés que ceux des isocyanures, par exemple 0.447 contre 0.387 et 0.529 contre 0.446 pour les systèmes $CeCp^*_2$ et UCp^*_2 , respectivement. Ces tendances, à savoir les BO plus élevées pour le cyanure que pour la coordination des isocyanures, sont corroborées par les résultats NM pour les systèmes bis-cyclopentadienyl (MCp^*_2). D'autre part, l'inverse est calculé pour les espèces de bis-silylamide (MN^*_2). En effet, les ordres de liaison NM de l'isocyanure Ce–N devrait être plus élevés que le Ce–C (0.952 contre 0.838) dans le système CeN^*_2 , alors que le contraire est calculé pour les congénères UN^*_2 , cet indice pour U–C étant légèrement mais significativement plus élevé que pour U–N (0.885 contre 0.868), conformément à l'observation expérimentale. L'approche NM se corrèle bien aux données expérimentales et, comme cela a déjà été signalé dans d'autres travaux, **(2)**, **(8d)** semble être plus fiable, car elle représente à la fois une contribution ionique et covalente. Notamment, la légère différence entre les indices de liaisons Nalewajski-Mrozek de cyanure et des isocyanures reflète l'équilibre subtil entre les contributions ioniques/covalentes dans leur préférence de coordination. Il est à noter que les résultats COSMO/THF calculés en solution pour les mêmes espèces sont conformes à ceux obtenus pour les complexes isolés et confirment le rôle crucial du co-ligand bis-silylamide MN^*_2 dans la différenciation Ln(III)/An(III).

4.4 L'analyse des orbitales moléculaires

Les diagrammes d'OM frontière des complexes $[ML_2X_3]^{2-}$ ($M = Ce^{3+}$ ou U^{3+} ; $L = Cp^*$ ou N^* ; $X = CN/NC$) sont donnés dans les Figures 5 et 6. Pour des raisons de simplicité, seuls les OMs de spin α sont présentés.

Deux groupes différents d'OMs apparaissent. Pour tous les complexes de cyanure et d'isocyanure, les diagrammes montrent que les OMs occupées les plus élevées en énergie, c'est-à-dire les SOMO, SOMO-1 et SOMO-2 dans les complexes de l'U(III) (f^3) et le SOMO dans les complexes du Ce(III) (f^1) sont essentiellement de caractère métallique, avec une forte contribution des orbitales f comme indiqué par la composition des pourcentages orbitales $\%(d/f/M(N^*)_3/X_2)$. Dans le cas des systèmes de l'U(III), un faible apport de cyanure ou de

ligand isocyanure de 4% est observé dans les SOMO. Cependant, aucune effet de rétro-donation π^* métal \rightarrow ligand et aucune interaction apparaissent entre le centre métallique et les ligands cyanure ou l'isocyanure, comme l'indique le poids de l'orbitale localisé sur l'atome C du CN^- ou l'orbitale localisé sur l'atome N de NC^- est nul. Ceci confirme le fait que ces ligands restent principalement de caractère σ donateurs dans ces espèces.

Plus intéressant encore, les ensembles d'OMs occupées M–CN/NC, plus profondes en énergie, présentent principalement le caractère de donation du ligand CN ou NC. Tout d'abord, la comparaison de la structure électronique des composés de cyanure U–CN et Ce–CN avec celle de leurs congénères d'isocyanures dans les complexes $[MCp^*_2X_3]^{2-}$ (Figure 5), révèle que le poids des orbitales d/f du métal est légèrement plus grand pour les complexes M–CN que pour leurs analogues M–NC, comme on peut le voir dans les OMs 62a, 63a, 57b et 70a, 71a, 65b, à savoir 7.2–18.4 contre 11.1–14.4% pour Ce–CN et U–CN, respectivement. Ce poids est réduit à 3.0–7.4 contre 4.8–8.4% pour Ce–NC et U–NC, respectivement, pour les mêmes ensembles d'OMs. Il convient de noter que les orbitales 6d/5f d'actinide contribuent de manière plus significative à la liaison U–CN. Ceci est en accord avec le mode de coordination préféré de l'uranium.

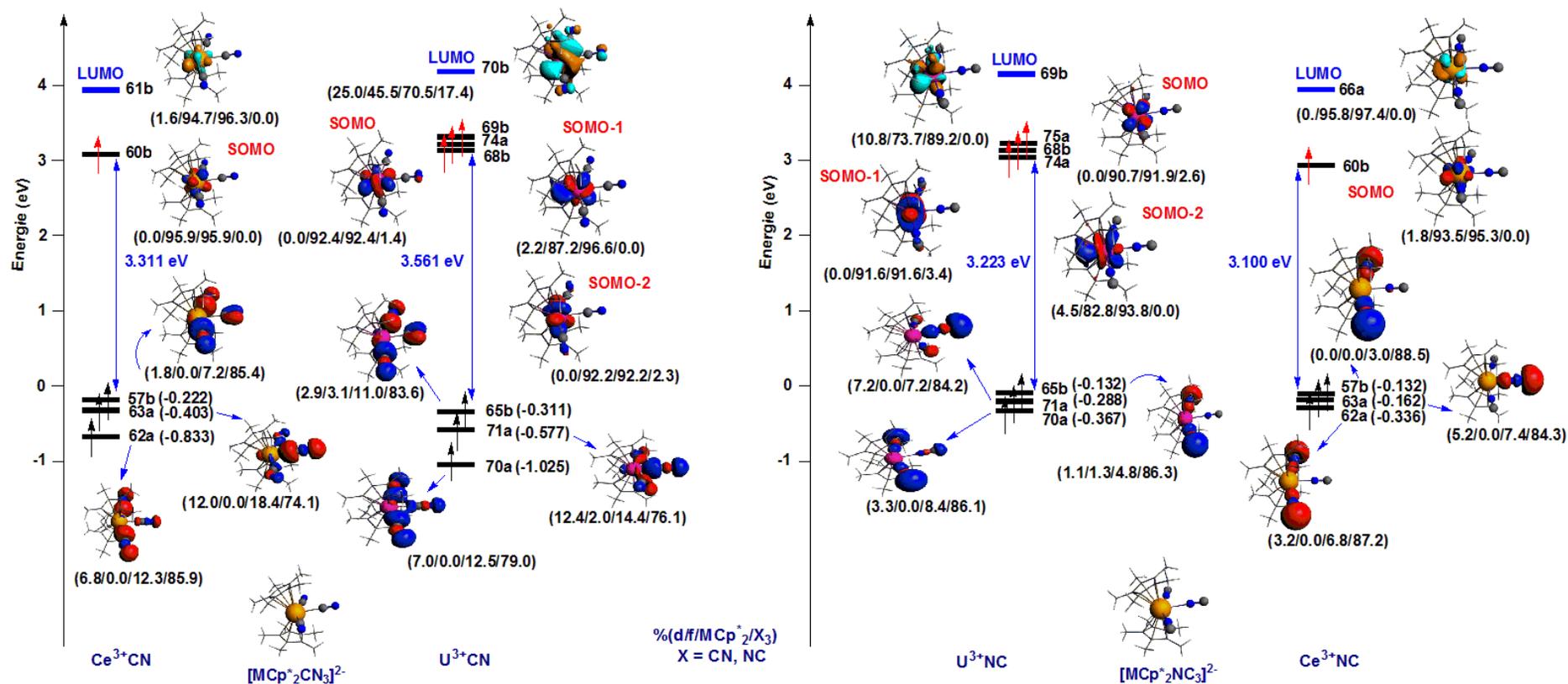


Figure 5 : Diagramme comparatif des OMs de spin α pour les complexes $[MCp^*_2X_3]^{2-}$ ($M = Ce^{3+}$ et U^{3+} ; $X = CN/NC$).

En revenant aux systèmes bis-silylamide (MN^*_2), le diagramme d'OM (la Figure 6) montre que les participations des orbitales d/f du métal dans les liaisons σ de la paire U–CN/NC, c'est-à-dire les OM 151a, 152a sont dans la gamme 9.8–21.5 contre 1.7–9.0% pour U–CN et U–NC, respectivement, en accord avec les ordres de liaisons NM et les analyses NPA discutées ci-dessus, et se corrèlent bien avec la coordination observée de cyanure UN^*_2 –CN. En outre, ces paires de liaison relatives à la donation σ , c'est-à-dire 151a, 152a MO, sont légèrement inférieures en énergie pour la coordination U–CN que pour leurs hypothétiques isomères U–NC, à savoir -0.90 et -1.12 contre -0.61 et -0.80 eV, respectivement, en soutenant l'interaction plus forte entre les orbitales 6d/5f de l'U(III) et C-cyanure en raison d'une meilleure correspondance énergétique. (7)

Compte tenu de la paire Ce–CN/NC de bis-silylamide, comme le montre l'analyse d'OM (Figure 5), les OM 135a et 136a présentent des contributions en métal de 19.0 et 7.5% contre 7.4 et 1.8% principalement des orbitales 5d pour la liaison Ce–CN et Ce–NC, respectivement. En outre, les liaisons Ce–CN sont légèrement inférieures en énergie que les congénères Ce–NC (c.-à-d., -0.87 et -1.09 contre -0.62 et -0.70 eV, respectivement) et le petit écart entre le SOMO et la paire des OMs σ donatrice de Ce–CN/NC (3.33 vs. 3.11 eV) suggèrent que la coordination CN/NC préférée est, dans ce cas, sous un contrôle subtil ionique ou covalent, comme l'ont noté les analyses des ordres de liaisons NPA et NM (voir les Tableaux 2 et 3).

Comme le montre l'analyse d'OM (Figures 5 et 6), l'interaction M–NC semble plus faible que l'interaction M–CN, corroborée par des pourcentages métalliques d'OM dans les M–CN/NC, qui sont plus importants dans le dernier. Cela pourrait expliquer la différence de stabilité énergétique entre les systèmes de cyanure et d'isocyanure et le mode de coordination préféré pour les centres d'uranium(III) et de cérium(III).

Comme indiqué par la structure électronique et l'analyse d'OM, les variations des paramètres structuraux et de liaison des complexes considérés s'expliquent par les capacités σ -donatrices des ligands cyanure et isocyanure et l'apparition d'un caractère covalent plus élevé de la liaison dans le cas des complexes d'U(III). Cependant, même si les paramètres structuraux et les facteurs électroniques peuvent expliquer ces derniers effets, (9) ils ne permettent pas toujours de différencier la préférence du mode de coordination CN^-/NC^- pour les systèmes d'actinide(III) et de lanthanide(III) en termes de leurs stabilités relatives, comme noté récemment. (2)

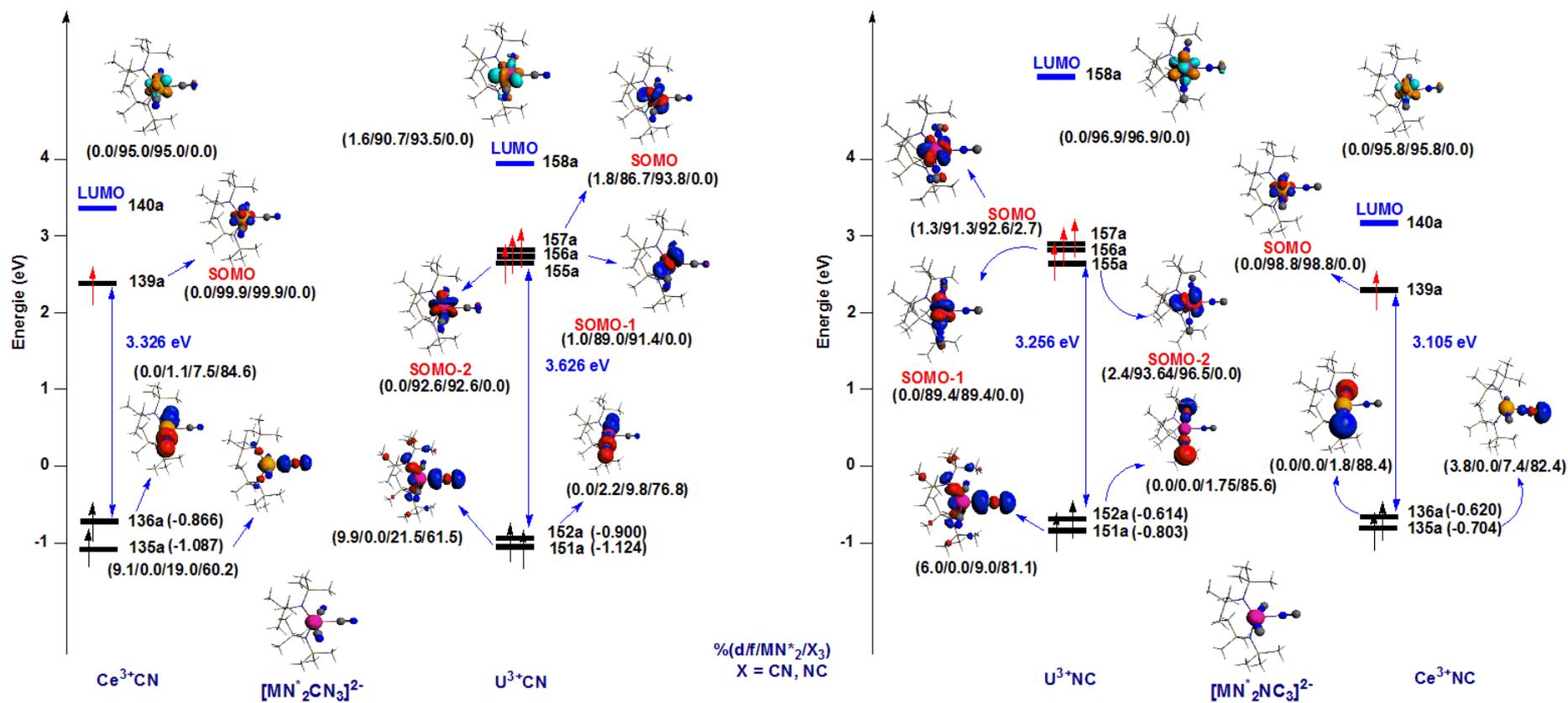
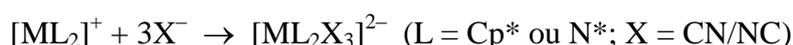


Figure 6 : Diagramme comparatif des OMs de spin α pour les complexes $[MN^*_2X_3]^{2-}$ ($M = Ce^{3+}$ et U^{3+} ; $X = CN/NC$).

Le mode de coordination choisi est principalement expliqué par une bonne correspondance entre les énergies des OAs métalliques dans les fragments MCp^*_2 et MN^*_2 et les énergies des paires de l'atome du carbone ou de l'atome de l'azote du ligand cyanure. Les énergies des orbitales métalliques impliquées dans la liaison avec le ligand cyanure sont inférieures d'environ 1 eV pour le fragment CeN^*_2 par rapport à $CeCp^*_2$. Rappelons que la paire isolée de l'atome d'azote du ligand du cyanure est plus basse en énergie que la paire de l'atome du carbone. Ce résultat expliquerait pourquoi dans les composés de cérium, la coordination du cyanure est observée avec les co-ligands Cp^*_2 et la coordination d'isocyanure avec les N^*_2 . Au contraire, la coordination du cyanure dans le cas des complexes d'uranium ne dépend pas uniquement de ce seul facteur, puisqu'il est observé pour les deux complexes considérés. L'étude des énergies de liaison est nécessaire pour clarifier ce problème.

4.5 Analyse de la décomposition énergétique des énergies de liaison

Afin d'obtenir des informations supplémentaires sur les facteurs énergétiques déterminant la coordination préférée des ligands cyanure ou isocyanure aux atomes de cérium ou d'uranium dans les complexes $[ML_2X_3]^{2-}$ réels ($M = Ce^{3+}$ ou U^{3+} ; $L = Cp^*$ ou N^* ; $X = CN/NC$) et leurs isomères hypothétiques, une analyse de la décomposition énergétique des énergies de liaison a été effectuée. Les énergies de liaison des ligands aux centres métalliques ont été calculées selon le schéma de fragmentation suivant:



Ces énergies de liaison totales (TBE_{frag}) calculées au niveau ZORA/BP86/DZP sont données dans le Tableau 4.

Compte tenu d'abord de l'énergie calculée pour les complexes isolés (à savoir dans le vide), on constate que le TBE_{frag} pour la coordination $M-CN$ du cyanure des complexes MCp^*_2 est significativement plus élevé (en valeur absolue) que dans le cas isocyanure $M-NC$, comme le montre leur stabilité relative ΔE , en accord avec l'observation expérimentale.

Nous notons que pour les complexes MN^*_2 , les espèces les plus stables sont correctement prédites pour les espèces $Ce-NC$ d'isocyanure mais pas pour les espèces de l'uranium. En effet, la stabilité relative donnée par ΔE met clairement en évidence la différence de coordination $M-CN/NC$ entre les ions $Ce(III)$ et $U(III)$, en accord avec les résultats expérimentaux, à l'exception du complexe UN^*_2 , où ΔE dans l'état gazeux indique une coordination $U-NC$, notant que la différence d'énergie est faible, de 1.50 kcal/mol seulement.

Comme prévu, considérant les différents termes énergétiques (Tableau 4), on constate que le terme stérique (E_{st}) est légèrement plus déstabilisant pour l'U(III) que pour l'espèce Ce(III), en particulier pour le bis-silylamide (UN^*_2), cela étant dû aux distances plus courtes du métal-ligand dans le premier. Notamment, dans la série bis-cyclopentadienyl (MCp^*_2), le terme stérique, qui est la somme de la répulsion de Pauli (répulsion entre paires d'électrons) et les interactions électrostatiques stabilisatrices, révèle que le mode de liaison isocyanure pour les deux Ce(III) et les ions U(III) est moins favorisé stériquement que le mode de liaison cyanure. Ceci est dû à une répulsion Pauli plus élevée liée à des longueurs de liaison M–N plus petites que M–C.

Plus intéressant encore, le terme stérique dans les espèces de bis-silylamide (MN^*_2) révèle que le mode de liaison isocyanure Ce–NC est légèrement plus stériquement favorisé que le cyanure Ce–CN (–11.52 contre –11.23 eV) tandis que le contraire est observé pour la coordination U–CN/NC (–10.38 vs. –10.04 eV), confirmant la préférence pour le mode de coordination cyanure.

Tableau 4 : Analyse de décomposition énergétique pour les complexes $[ML_2X_3]^{2-}$ ($M = Ce^{3+}$ et U^{3+} ; $X=CN/NC$; $L = Cp^*/N^*$) en phase gazeuse et en solution (en italique).

Ion	E_{Pauli} (eV)	E_{elstat} (eV)	E_{st} (eV)	E_{orb} (eV)	E_{solvat} (eV)	TBE _{frag} (eV)	ΔE (kcal/mol)
$[MCp^*_2X_3]^{2-}$							
Ce^{3+}	6.001/6.314	–16.928/–16.225	–10.927/–9.910	–6.700/–7.257	-	–17.628/–17.186	0.0/10.1
	<i>5.856/6.011</i>	<i>–16.265/–16.286</i>	<i>–10.409/–10.275</i>	<i>–6.852/–6.713</i>	<i>–4.651/–4.629</i>	<i>–21.885/–21.589</i>	<i>0.0/6.8</i>
U^{3+}	7.788/8.383	–17.873/–17.869	–10.084/–9.485	–7.945/–8.209	-	–18.030/–17.695	0.0/7.7
	<i>8.209/8.369</i>	<i>–18.001/–17.868</i>	<i>–9.791/–9.498</i>	<i>–8.276/–8.099</i>	<i>–4.637/–4.572</i>	<i>–22.677/–22.142</i>	<i>0.0/12.3</i>
$[MN^*_2X_3]^{2-}$							
Ce^{3+}	5.703/6.297	–16.935/–17.821	–11.231/–11.523	–7.143/–7.458	-	–18.375/–18.981	13.9/0.0
	<i>5.599/5.865</i>	<i>–17.319/–17.635</i>	<i>–11.719/–11.769</i>	<i>–6.719/–6.943</i>	<i>–4.506/–4.405</i>	<i>–22.915/–23.087</i>	<i>4.0/0.0</i>
U^{3+}	8.247/8.874	–18.634/–18.916	–10.387/–10.041	–8.439/–8.849	-	–18.826/–18.891	1.5/0.0
	<i>7.943/8.369</i>	<i>–18.619/–18.851</i>	<i>–10.676/–10.489</i>	<i>–8.107/–8.300</i>	<i>–4.458/–4.381</i>	<i>–23.212/–23.132</i>	<i>0.0/1.8</i>

Le terme orbitalaire E_{orb} (incluant l'énergie stabilisante due au mélange des orbitales) est légèrement plus grand dans le cas M–NC que dans le cas M–CN. Cependant, la différence est faible due à la contribution compétitive du mélange covalent (mélange des orbitales) et des facteurs de polarisation, ces derniers étant plus importants pour les distances de liaison M–NC

les plus petites. **(2)** En effet, nous devons garder à l'esprit que la partie orbitale E_{orb} inclut à la fois un terme de polarisation en raison du réarrangement de la distribution de charge du métal et de ligand suite à la complexation et de la covalence si leurs orbitales se recouvrent. **(10)** Malheureusement, ces deux termes ne peuvent être évalués séparément. **(10b)** En outre, la composante de polarisation n'est probablement pas la même pour les modes de coordination C ou N, de sorte que la différence dans E_{orb} ne peut pas être directement liée à la différence de covalence. En outre, comme l'ont déclaré d'autres auteurs, **(5)**, **(7)** la meilleure combinaison d'énergie entre les orbitales d/f et l'OM à caractère carbone du cyanure ou avec celle de plus basse énergie impliquant l'atome d'azote de l'isocyanure est susceptible de jouer un rôle crucial dans cette préférence de coordination.

En plus de l'analyse en phase gazeuse, nous avons également calculé les énergies de complexation incorporant l'effet du solvant (THF) en utilisant l'approche de solvation COSMO (Tableau 4). En effet, les principales tendances observées pour les complexes isolés sont maintenues en solution. Fait intéressant, dans le cas de l'uranium $[UN*_2X_3]^{2-}$, la coordination de l'U–CN semble être favorisée par rapport à l'U–NC, de 1.8 kcal/mol, en accord avec les données expérimentales. **(2)** Ce résultat théorique est conforme au fait que la synthèse de ce complexe a été réalisée en solution. Il est à noter qu'en utilisant une base plus étendue disponible dans le programme ADF pour tous les atomes, c'est-à-dire le ZORA/TZ2P, la préférence de coordination du cyanure vis-à-vis de U(III) est confirmée pour le complexe bis-silylamide. En effet, la même tendance est obtenue, c'est-à-dire que l'isomère cyano est plus stable que l'isocyanure (de 1.2 kcal/mol au niveau TZ2P par rapport à 1.8 kcal/mol à la DZP) lorsque l'effet solvant est pris en compte, le contraire étant obtenu en phase gazeuse.

4.6 Conclusion

Les modes de coordination distincts observés des ligands cyanure et d'isocyanure vers le cérium(III) et l'uranium(III) dans les complexes tri-cyanures $[ML_2X_3]^{2-}$ ($M = Ce^{3+}/U^{3+}$; $L = Cp^*/N^*$; $X = CN/NC$) ont été étudiés en utilisant des calculs relativistes DFT/ZORA/BP86 à la fois dans la phase gazeuse et en solution. Les modes de coordination, M–CN ou M–NC, ont été bien expliqués sur la base des énergies de liaison des ligands cyanure et isocyanure aux ions métalliques et par la comparaison des géométries optimisées DFT aux données expérimentales.

Les effets de la coordination du cyanure et des isocyanures sur les propriétés structurales des complexes, en particulier dans les composés bis-silylamide $[MN^*_2X_3]^{2-}$, ont été rationalisés compte tenu des indices électroniques, comme les charges NPA et les ordres de liaison.

En outre, les variations des paramètres structuraux et de liaison des complexes considérés pourraient s'expliquer par une analyse d'OM. La préférence de coordination des ligands cyanure et isocyanure vis-à-vis des fragments $[MCp^*_2]$ et $[MN^*_2]$ résulte principalement de la meilleure correspondance énergétique entre les orbitales métalliques d/f et l'OM σ -donneur de l'atome C du cyanure ou celle de plus basse énergie de l'atome N d'isocyanure. De manière plus générale, l'analyse des OMs montre que la forte capacité σ donatrice du ligand de cyanure vers les systèmes d'actinide bis-silylamide sur leurs congénères de cérium est liée au caractère de liaison covalente plus élevé qui joue un rôle important dans la préférence de coordination métal-ligand.

Les énergies de liaison totales calculées entre les fragments métalliques $[MCp^*_2]$ et $[MN^*_2]$ ($M = Ce, U$) et les ligands CN^-/NC^- permettent la prédiction de la préférence de coordination M–CN/NC vers le paire Ce(III)/U(III). En effet, compte tenu des structures expérimentales et hypothétiques dans leurs phases gaz et solvatées, on a constaté que les énergies de liaison TBE_{frag} pour la coordination M–CN dans les complexes MCp^*_2 sont significativement plus élevées (en valeur absolue) que pour les liaisons M–NC, comme le montre leur stabilité relative ΔE , en accord avec les structures expérimentales. Dans la série MN^*_2 , la coordination Ce–NC était clairement prédite plus stable que Ce–CN, alors que la coordination correcte dans le complexe d'uranium ne s'explique que si les effets du solvant sont pris en compte. Ce résultat est plutôt enrichissant puisque le complexe d'uranium a été synthétisé en solution. La méthodologie développée semble capable de prédire l'isomère correct avec confiance dans tous les cas. Néanmoins, le mode de coordination préféré du ligand cyanure ou d'isocyanure

est déterminé par l'équilibre subtil existant entre les facteurs stériques, ioniques et/ou covalents, ainsi que les effets des solvants, de sorte qu'il pourrait être difficile de prévoir avec certitude, sur la seule base du calcul théorique, le mode de coordination préféré, surtout lorsque les énergies de liaison ne sont pas très différentes.

4.7 Références

- (1) J. Maynadié, J.C. Berthet, P. Thuéry, M. Ephritikhine, *Organometallics*. 26, **2007**, 2623–2629.
- (2) A. Hervé, Y. Bouzidi, J.C. Berthet, L. Belkhiri, P. Thuéry, A. Boucekkine, M. Ephritikhine, *Inorg. Chem.* 53, **2014**, 6995–7013.
- (3) (a) K.L. Nash, In *Handbook on the Chemistry and Physics of Rare Earths*, K.A. Jr. Gschneidner, L. Eyring, G.R. Choppin, G.H. Lander, Eds. Elsevier Science: Amsterdam, The Netherlands, **1994**, Vol. 18, Chapter 121. (b) *The Chemistry of the Actinide and Trans-actinide Elements*, 3rd ed., L.R. Morss, N.M. Edelstein, F. Fuger, Eds. Springer: Dordrecht, The Netherlands, **2006**. (c) A.E.V. Gorden, M.A. DeVore, II, B.A. Maynard, *Inorg. Chem.* 52, **2013**, 3445–3458. (d) M. Ephritikhine, *Dalton Trans.* 21, **2006**, 2501–2516.
- (4) R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A*. 32, **1976**, 751–767.
- (5) (a) C. Clavaguera-Sarrio, S. Hoyau, N. Ismail, C.J.J. Marsden, *Phys. Chem. A*. 107, **2003**, 4515–4525. (b) J.L. Sonnenberg, P.J. Hay, R.L. Martin, B.E. Bursten, *Inorg. Chem.* 44, **2005**, 2255–2262. (c) D.P. Hernández, R. Ramírez-Tagle, E. Codorniu-Hernández, L.A. Montero-Cabrera, R. Arratia-Pérez, *Polyhedron*. 29, 2010, 975–984.
- (6) (a) A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* 88, **1988**, 899–926. (b) A.E. Clark, J.L. Sonnenberg, P.J. Hay, R.L. Martin, *J. Chem. Phys.* 121, **2004**, 2563–2570. (c) M. Straka, P. Hrobarik, M. Kaupp, *J. Am. Chem. Soc.* 127, **2005**, 2591–2599. (d) H. Wu, Q.-Y. Wu, C.-Z. Wang, J.-H. Lan, Zi-R. Liu, Z.-F. Chai, W.-Q. Shi, *Dalton Trans.* 45, **2016**, 8107–8117. (e) R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 23, **1955**, 1833–1840. (f) P. Yang, I. Warnke, R.L. Martin, P.J. Hay, *Organometallics*. 27, **2008**, 1384–1392.
- (7) P.L. Arnold, Z.R. Turner, N. Kaltsoyannis, P. Pelekanaki, R.M. Bellabarba, R.P. Tooze, *Chem. Eur. J.* 16, **2010**, 9623–9629.
- (8) (a) R.F. Nalewajski, J. Mrozek, *Int. J. Quantum. Chem.* 51, **1994**, 187–200. (b) R.F. Nalewajski, J. Mrozek, A. Michalak, *Int. J. Quantum. Chem.* 6, **1997**, 589–601. (c) I. Mayer, *Chem. Phys. Lett.* 7, **1983**, 270–274. (d) B. Sadhu, M. Sundararajan, T. Bandyopadhyay, *Inorg. Chem.* 55, **2016**, 598–609.
- (9) M.L. Neidig, D.L. Clark, R.L. Martin, *Coord. Chem. Rev.* 257, **2013**, 394–406.
- (10) (a) B. Vlaisavljevich, P. Miro, C.J. Cramer, L. Gagliardi, I. Infante, S.T. Liddle, *Chem. Eur. J.* 17, **2011**, 8424–8433. (b) L. Petit, C. Adamo, P. Maldivi, *Inorg. Chem.*

45, **2006**, 8517–8522. (c) D. Manna, S. Mula, A. Bhattacharyy, S. Chattopadhyay, T. K. Ghanty, *Dalton Trans.* 44, **2015**, 1332–1340.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Nous avons mis en application des calculs utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans son cadre relativiste ZORA pour étudier des complexes mono- bis- et tris-cyanures et isocyanures représentatifs de l'uranium et du cérium.

De façon générale, la technique de calcul DFT/ZORA avec différentes fonctionnelles conduit à des structures géométriques optimisées en bon accord avec les données expérimentales c'est pour cela que nous l'avons choisie pour notre étude structurale.

Nous avons d'abord étudié une série de complexes bis(cyanure/isocyanure) de cérium(III) et de l'uranium(III) de type $[M(N^*)_3X_2]^{2-}$, nous avons effectué des calculs au niveau de DFT/ZORA/TZP en utilisant les fonctionnelles GGA : BP86, BP et PW91.

Nous avons pu montrer que la meilleure correspondance énergétique entre les orbitales 6d/5f du l'uranium et le ligand a joué un rôle important pour la préférence de la coordination U–CN, contrairement au cérium qui a préféré le mode de coordination Ce–NC. Les différents types d'analyse de la structure électronique utilisés ont permis de rationaliser ces résultats.

Les deux séries des complexes de type mono et bis(cyanure/isocyanure) de formule générale $[U(N^*)_3(X)]^q$, $[U(N^*)_3(X)_2]^{q-}$ et $[U(N^*)_3(N,N)X_2]^-$ de l'uranium dans les deux états d'oxydation (III) et (IV) ont été l'objectif du troisième chapitre. La forte capacité σ donatrice du cyanure et de l'isocyanure vers la paire U^{III}/U^{IV} est régie par la meilleure correspondance des énergies entre les orbitales 6d/5f du métal et le ligand et par la contribution de la covalence.

Les ordres de liaison, les données NPA/QTAIM, l'analyse orbitalaire et l'analyse de décomposition énergétique des énergies de liaison, nous a permis de mettre en évidence l'équilibre subtil entre les facteurs covalents, ioniques et stériques qui régissent la liaison U–CN/NC. Dans les complexes tris(silylamide) UN^*_3 le mode de coordination U^{III} –CN versus U^{IV} –NC a été observé ; par contre, dans le complexe bis(cyanure) métallacyclique $[NEt_4][U^{IV}N^*(N,N)(CN)_2]$ on observe le mode de liaison U^{IV} –C du ligand CN. Ces différents modes de coordination restent difficiles à prédire en raison de la faible différence d'énergie entre les complexes cyanure et isocyanure.

Le quatrième chapitre portant sur l'étude des complexes tricyanure $[ML_2X_3]^{2-}$ ($M = Ce^{3+}/U^{3+}$; $L = Cp^*/N^*$ et $X = CN^-/NC^-$). L'étude de ces complexes a permis de

démontrer la préférence de coordination des ligands cyanure et isocyanure avec les espèces $[MCp^*_2]$ et les $[MN^*_2]$. Les complexes ont été étudiés à la fois dans la phase gazeuse et en solution. Dans le cas des complexes $[MCp^*_2]$, le cérium comme l'uranium est coordonné à l'atome du carbone, en accord avec les structures expérimentales. Dans la série MN^*_2 , la coordination Ce–NC était clairement prédite, alors que la coordination correcte dans le complexe d'uranium ne se trouve que si les effets du solvant sont pris en compte.

Les connaissances acquises grâce à ce travail de recherche nous permettent d'envisager d'autres études dans l'avenir, notamment dans le domaine de la différenciation des lanthanides(III) et des actinides(III). Nous comptons également nous intéresser à des applications dans le domaine de la pollution accidentelle dues à des éléments radioactifs.

Les résultats obtenus dans ce travail ont donné lieu à 3 publications : (voir l'annexe B)

- 1) U–CN versus Ce–NC Coordination in Trivalent Complexes Derived from $M[N(SiMe_3)_2]^3$ (M = Ce, U). A. Herve, **Y. Bouzidi**, J. C. Berthet, L. Belkhiri, P. Thuéry, A. Boucekkine, M. Ephritikhine. *Inorg. Chem.* 53, **2014**, 6995–7013.
- 2) U^{III}–CN versus U^{IV}–NC Coordination in Tris(silylamide) Complexes. A. Herve, **Y. Bouzidi**, J. C. Berthet, L. Belkhiri, P. Thuéry, A. Boucekkine, M. Ephritikhine. *Inorg. Chem.* 54, **2015**, 2474–2490.
- 3) Cyanide linkage isomerism in cerium(III) and uranium(III) complexes. A relativistic DFT study. **Y. Bouzidi**, L. Belkhiri, M. Ephritikhine, J. F. Halet, A. Boucekkine. *J. Organomet. Chem.* 847, **2017**, 82-89.

ANNEXE

A.1 Introduction

Le programme de la fonctionnelle de la densité d'Amsterdam ADF (*de l'anglais Amsterdam Density Functional*) a été développé dans les années 70, exactement en 1973 par un groupe de l'université de Vrije à Amsterdam sous la direction de Pr. *E.J. Baerends*, (1-4) à cette époque nommé HFS (*de l'anglais Hartre Fock Slater*), plus tard AMOL, Après ça en 1978, Pr. *T. Ziegler*, (4) avec son groupe de l'Université de Calgary (Canada) ont participé dans ce développement. D'autres académies ont également participé aussi dans ce développement, nous indiquons ici : l'Etats-Unis, Japon, l'Europe (la Suisse, Allemagne, Hollandes, Pologne).

ADF est un programme qui utilise la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), et avec l'augmentation de la popularité de DFT ces dernières années, ADF est devenu un logiciel de chimie computationnelle populaire utilisé dans la recherche industrielle et académique. L'entretien et la distribution de la version commerciale du programme sont réalisés par Scientific Computing and Modeling (SCM), (5) SCM coordonne le développement et la distribution de l'ADF depuis 1995. (6)

Des documents tels que des manuels d'utilisation, des instructions d'installation, des exemples, et des documents théoriques peuvent être trouvés sur le site web SCM. (5)

A.2 Quelques caractéristiques disponibles dans le programme ADF

A.2.1 Noyau (cœur) gelé

Un important aspect dans ADF est l'utilisation d'un noyau gelé (en anglais frozen core), tous les électrons d'un atome ne jouent pas le même rôle, ceux des couches internes (électrons de cœur) ne participent pas directement aux liaisons chimiques, alors que les électrons de la couche de valence sont les plus actifs, dans ce cas la on ne traite explicitement que les électrons de valence et au même temps on ne perd pratiquement aucune information sur les propriétés physicochimiques des molécules, mais l'on réduit de façon très significative le volume des calculs à effectuer, surtout si le système étudié contient des atomes lourds, le cas de nos complexes.

A.2.2 Les bases

Au contraire de la plupart des programmes DFT, ADF n'utilise pas des orbitales de type gaussien (GTO), il utilise ceux de type Slater (en anglais Slater-Type Orbitals, STO). Les

STO sont nommés d'après le physicien *John C. Slater*, qui les a présentés en 1930. (7) L'avantage des STO est que moins d'entre eux sont nécessaires qu'avec les GTO pour obtenir une description raisonnable de la molécule, Avec ADF on peut choisir un cœur gelé et relativiste pour chaque atome, dans ce travail nos calculs ont été faites au niveau de l'Approximation Régulière d'Ordre Zéro (ZORA) en utilisant les bases de type TZ2P, (8) TZP (de l'anglais **T**riple **Z**éta **P**olarized) et DZP (**D**ouble-**Z**éta **P**olarized). Il s'agit des orbitales de Slater (STO) auxquelles est ajoutée une fonction de polarisation pour tous les atomes (cas de TZP et DZP) et deux fonctions de polarisation (cas de TZ2P). Un inconvénient est que peu de travail a été fait pour développer des ensembles de base STO équilibrés, dans la littérature, on peut trouver plusieurs ensembles de base gaussiennes que des bases de type Slater.

A.2.3. Incorporation des effets relativistes

Le programme ADF offre la possibilité d'introduire les effets relativistes selon deux manières différentes 1 et 2:

1. Par la méthode quasi-relativiste basée sur l'Hamiltonien de Pauli. (9)
2. Par ZORA (**Z**eroth **O**rdre **R**egular **A**pproximation). (Voir les références du chapitre 1, partie ZORA).

Ces deux approximations fournissent une description plus précise des effets relativistes, mais la méthode ZORA est la plus recommandée dans ADF.

1. Hamiltonien de Pauli :

$$H_{Pauli} = -\frac{p^4}{8m^3c^2} + \frac{\nabla^2 V}{8mc^2} + \frac{1}{4mc^2} \sigma \cdot (\nabla V \times p)$$

$$= H_{MV} + H_D + H_{SO}$$

Le premier terme H_{MV} est le terme de masse-vitesse, la seconde H_D est le terme de Darwin, et H_{SO} est le terme spin-orbite.

2. Hamiltonien de ZORA:

$$H_{ZORA} = \sigma \cdot p \frac{c^2}{2mc^2 - V} \sigma \cdot p + V$$

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

A.2.4. Effets de Solvant: COSMO

COSMO (de l'anglais **C**ONductor-like **S**creening **M**ODEL) est une méthode de calcul pour déterminer l'interaction électrostatique d'une molécule avec un solvant. Le modèle COSMO a

été développé par A. Klamt et G. Schüürmann. (10) COSMO a été implémenté dans ADF pour inclure les effets du solvant pour les réactions et les propriétés des matériaux en solution, aussi utilisé pour calculer les propriétés thermodynamiques. (3)

Dans cette méthode, les effets sur l'environnement sont traités de manière approximative. Le solvant est traité comme un milieu diélectrique qui induit une polarisation de charge sur une surface convenablement définie autour de la molécule immergée dans la solution. Toutes les propriétés détaillées du solvant sont réduites à une taille de sphère rigide supposée des molécules de solvant, ce qui n'est utilisé que pour déterminer dans quelle mesure le solvant peut introduire dans la région occupée par la molécule, cela joue ainsi un rôle pour déterminer la surface moléculaire efficace. (3)

COSMO a été introduit dans le programme ADF par C.C. Pye et T. Ziegler dans la version ADF1999. (3), (11)

A.2.5. Optimisation de la géométrie

L'optimisation de la géométrie a été mise en application dans l'ADF par T. Ziegler et son groupe, (12) l'exécution est basée sur le changement des coordonnées X itérativement jusqu'à ce qu'un minimum dans la surface d'énergie $E(x)$ soit atteint.

Pour les molécules à couche ouverte des états fondamentaux, (le cas de nos complexes), les optimisations ont été exécutées en utilisant le formalisme de spin-unrestricted, dans ce cas, les électrons α et β sont décrits par des OMs différents.

Pour faciliter la convergence du processus SCF, nous avons utilisé plusieurs techniques, parmi ces techniques, la technique du fractionnement "smearing". Cette technique permettra aux électrons f de se partager sur un grand nombre des OMs dégénérées. Mais cette technique conduit à des occupations fractionnées des OM à caractère f , et pour enlever cette situation on peut utiliser une série de smear. Cependant, cette approche n'a aucun sens physique, mais sans le fractionnement des électrons f , la convergence SCF est souvent impossible à réaliser.

A.2.6. Calculs de fragments

Avec ADF on peut construire une structure (molecule..) à partir des fragments, qui peuvent être des atomes ou des fragments plus grands, par exemple des ligands, des groupes fonctionnels ou des molécules complètes dans un complexe....etc.

En pratique, dans un calcul de fragments les résultats du calcul ADF sur un fragment sont enregistrés sur un fichier et que ces fichiers de fragments sont ensuite utilisés dans la

configuration du calcul sur le système total. Les orbitales de fragments, c'est-à-dire les MOs provenant des calculs sur les fragments, sont utilisés comme fonctions de base dans le nouveau calcul.

L'utilisation des fragments facilite également l'analyse des énergies. L'ADF est l'un des rares programmes de chimie quantique qui permet une analyse correcte de l'énergie des liaisons de décomposition, en particulier pour les calculs du fragment-fragment, c'est-à-dire pour une formation de liaison spéciale ou similaire aux interactions métal-ligand. Dans ADF, l'analyse de la décomposition de l'énergie de liaison est basée sur la méthode d'état de transition développée par *Ziegler et Morokuma* et son groupe, (13) et révèle être un outil théorique très utile pour prédire et enquêter sur les interactions de liaison frag-frag et leur caractère covalent ou ionique. (3)

Le programme ADF permet la décomposition de l'énergie de liaison TBE (*Total Bonding Energy*), en une partie stérique (E_{STR}) qui se compose d'énergie d'interaction électrostatique E_{ES} (interaction entre les charges portées par les fragments) et l'énergie de répulsion de Pauli E_{pauli} (répulsion entre orbitales doublement occupées).

$$E_{STR} = E_{ES} + E_{pauli}$$

Et une autre partie, c'est l'énergie d'interaction Orbitale E_{orb} (interaction entre orbitales frontières). Donc

$$TBE = E_{STR} + E_{orb} = E_{ES} + E_{pauli} + E_{orb}$$

A.3 Références

- (1) E.J. Baerends, D.E. Ellis, P. Ros, *Chemical Physics* 2, 308, **1973**, 41-51.
- (2) E.J. Baerends, P. Ros, *Int. J. Quantum. Chem.* 14, S12, 309, **1978**, 169-190.
- (3) *ADFUsersGuide*, à partir du site web : <https://www.scm.com/product/adf/>.
- (4) G. te Velde, F.M. Bickelhaupt, E.J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S.J.A. van Gisbergen, J.G. Snijders, T. Ziegler, Chemistry with ADF, *J. Comput. Chem.* 22, **2001**, 931-967.
- (5) Site web: <http://www.scm.com>.
- (6) Site web: <https://en.wikipedia.org/wiki/Amsterdam-Density-Functional>.
- (7) Site web: <https://en.wikipedia.org/wiki/Slater-type-orbital>.
- (8) E. Van Lenthe, E. J. Baerends, *J. Comput. Chem.* 24, **2003**, 1142-1156.
- (9) (a) J.G. Snijders, E.J. Baerends, *J. Mol. Phys.* 36, **1978**, 1789-1804. (b) T. Ziegler, J.G. Snijders, E.J. Baerends, *J. Chem. Phys.* 74, **1981**, 1271-1284.
- (10) (a) A. Klamt and G. Schüürmann, *J. CHEM. SOC Perkin Trans. 2*, **1993**, 799-805. (b) Klamt, A. *J. Phys. Chem.* 99, **1995**, 2224-2235.
- (11) (a) C. C. Pye, T. Ziegler, E.V. Lenthe, J.N. Louwen *Can. J. Chem.* 87, **2009**, 790-797. (b) C.C. Pye and T. Ziegler, *Theor Chem Acc.* 101, **1999**, 396-408.
- (12) (a) L. Versluis, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* 88, **1988**, 322-328. (b) L. Fan, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* 95, **1991**, 7401-7408.
- (13) (a) Morokuma, K. *J. Chem. Phys.* 55, **1971**, 1236-1244. (b) Kitaura, K.; Morokuma, K. *Int. J. Quantum. Chem.* 10, **1976**, 325-340. (c) Ziegler, T.; Rauk, A. *Theor. Chim. Acta.* 46, **1977**, 1-10.

PUBLICATIONS

B.1 Publication 1

Inorganic Chemistry

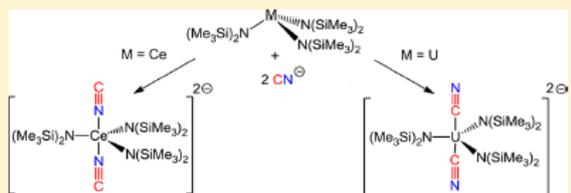
Article

pubs.acs.org/IC

U–CN versus Ce–NC Coordination in Trivalent Complexes Derived from $M[N(\text{SiMe}_3)_2]_3$ ($M = \text{Ce}, \text{U}$)Alexandre Hervé,[†] Yamina Bouzidi,[‡] Jean-Claude Berthet,^{*,†} Lotfi Belkhir,[‡] Pierre Thuéry,[†] Abdou Boucekkine,^{*,§} and Michel Ephritikhine^{*,†}[†]CEA, IRAMIS, NIMBE, UMR 3299 CEA/CNRS SIS2M, CEA/Saclay, Bat 125, 91191 Gif-sur-Yvette, France[‡]URCHEMS, Département de Chimie, Université Constantine 1, 25000 Constantine, Algeria[§]Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226 CNRS-Université de Rennes 1, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex, France

Supporting Information

ABSTRACT: Reactions of $[\text{MN}^*_3]$ ($M = \text{Ce}, \text{U}; \text{N}^* = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$) and NR_4CN ($R = \text{Me}, \text{Et}, \text{or } ^t\text{Bu}$) or KCN in the presence of 18-crown-6 afforded the series of cyanido-bridged dinuclear compounds $[\text{NEt}_4][(\text{MN}^*_3)_2(\mu\text{-CN})]$ ($M = \text{Ce}, 2\text{a}$, and $\text{U}, 2\text{b}$), $[\text{K}(18\text{-crown-6})(\text{THF})_2][(\text{CeN}^*_3)_2(\mu\text{-CN})]$ ($2'\text{a}$), and $[\text{K}(18\text{-crown-6})][(\text{UN}^*_3)_2(\mu\text{-CN})]$ ($2'\text{b}$), and the mononuclear mono-, bis-, and tris(cyanide) complexes $[\text{NEt}_4][\text{MN}^*_3(\text{CN})]$ ($M = \text{Ce}, 1\text{a}^{\text{Et}}$, and $\text{U}, 1\text{b}^{\text{Et}}$), $[\text{NMe}_4][\text{MN}^*_3(\text{CN})]$ ($M = \text{Ce}, 1\text{a}^{\text{Me}}$, and $\text{U}, 1\text{b}^{\text{Me}}$), $[\text{K}(18\text{-crown-6})][\text{MN}^*_3(\text{CN})]$ ($M = \text{Ce}, 1'\text{a}$, and $\text{U}, 1'\text{b}$), $[\text{N}^t\text{Bu}_4][\text{MN}^*_3(\text{CN})_2]$ ($M = \text{Ce}, 3\text{a}$, and $\text{U}, 3\text{b}$), $[\text{K}(18\text{-crown-6})]_2[\text{MN}^*_3(\text{CN})_2]$ ($M = \text{Ce}, 3'\text{a}$, and $\text{U}, 3'\text{b}$), and $[\text{N}^t\text{Bu}_4][\text{MN}^*_2(\text{CN})_3]$ ($M = \text{Ce}, 4\text{a}$, and $\text{U}, 4\text{b}$). The mono- and bis(cyanide) complexes were found to be in equilibrium. The formation constant of $3'\text{b}$ ($K_{3'\text{b}}$) from $1'\text{b}$ at 10°C in THF is equal to $5(1) \times 10^{-3}$, and $-\Delta H_{3'\text{b}} = 104(2) \text{ kJ mol}^{-1}$ and $-\Delta S_{3'\text{b}} = 330(5) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. The bis(cyanide) compound 3a or 3b was slowly transformed in solution into an equimolar mixture of the mono- and tris(cyanide) derivatives with elimination of $\text{N}^t\text{Bu}_4\text{N}^*$. The crystal structures of 1a^{Me} , 1b^{Me} , $1'\text{a}$ -toluene, $1'\text{b}$ -toluene, $2'\text{a}$, $2'\text{b}$, 3a , $3'\text{a}$, $3'\text{b}$, $3'\text{a}$ -2benzene, $3'\text{b}$ -2benzene, 4a -0.5THF, and 4b -Et₂O were determined. Crystals of the bis(cyanide) uranium complexes $3'\text{b}$ and $3'\text{b}$ -2benzene are isomorphous with those of the cerium counterparts $3'\text{a}$ and $3'\text{a}$ -2benzene, but they are not isostructural since the data revealed distinct coordination modes of the CN group, through the C or N atom to the U or Ce metal center, respectively. This differentiation has been analyzed using density functional theory calculations. The observed preferential coordination of the cyanide and isocyanide ions toward uranium or cerium in the bis(cyanide) complexes is corroborated by the consideration of the binding energies of these groups to the metals and by the comparison of DFT optimized geometries with the crystal structures. The better affinity of the cyanide ligand toward U^{III} over Ce^{III} metal center is related to the better energy matching between the $6\text{d}/5\text{f}$ uranium orbitals and the cyanide ligand ones, leading to a non-negligible covalent character of the bonding.



INTRODUCTION

The first cyanide compounds of the *f* elements were synthesized in the early 1970s. Reactions in anhydrous liquid ammonia of a lanthanide metal (*Ln*) with NH_4CN and of UCl_4 with an alkali metal cyanide gave $[\text{Ln}(\text{CN})_x]$ ($x = 3$ and $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Ho}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}$, or $x = 2$ and $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}$)¹ and $[\text{UCl}_3(\text{CN})_4\text{NH}_3]$,² respectively. The organometallic complexes $[\text{M}(\text{Cp})_2(\text{CN})]$ ($M = \text{Nd}, \text{Yb}, \text{U}; \text{Cp} = \eta\text{-C}_5\text{H}_5$) and $[\text{U}(\text{Cp})_3(\text{CN})]$ were obtained by protonolysis of $[\text{M}(\text{Cp})_3]$ and $[\text{U}(\text{Cp})_4]$ with HCN in benzene,³ while the tris(cyclopentadienyl) and bis(indenyl) cerium(IV) cyanides $[\text{Ce}(\text{Cp})_3(\text{CN})]$ and $[\text{Ce}(\text{C}_9\text{H}_7)_2(\text{CN})_2]$ were synthesized by treatment of the corresponding chlorides with KCN .⁴ The tris(cyclopentadienyl) derivatives $[\text{U}(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_3(\text{CN})]$ were subsequently isolated from salt metathesis reactions of $[\text{U}(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_3\text{Cl}]$ ($R = \text{H}, \text{Me}$) with alkali metal cyanides,⁵ oxidation of $[\text{U}(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_3]$ ($R = \text{H}, ^t\text{Bu}$) with nitrile⁶ or

isonitrile molecules,^{7,8} and addition of $\text{N}^t\text{Bu}_4\text{CN}$ to the cationic precursor $[\text{U}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_3][\text{BPh}_4]$.^{7,8} In view of their very poor solubility in usual organic solvents, most of these complexes were supposed to have a polymeric structure ensured by strong CN bridges. Indeed, the first structurally characterized complexes were the cyclic trimeric and hexameric samarium compounds $[\text{Sm}(\text{Cp}^*)_2(\mu\text{-CN})(\text{CNC}_6\text{H}_{11})]_3$ ⁹ and $[\text{Sm}(\text{Cp}^*)_2(\mu\text{-CN})]_6$ ($\text{Cp}^* = \eta\text{-C}_5\text{Me}_5$).¹⁰ The former was synthesized by reaction of $[\text{Sm}(\text{Cp}^*)_2(\text{THF})_2]$ with cyclohexyl isocyanide,⁹ while the latter was isolated from a mixture of $[\text{Sm}(\text{Cp}^*)_2(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)]$ and *N*-benzylidene(trimethylsilyl)amine under H_2 pressure.¹⁰ A series of analogous trinuclear complexes $[\text{M}(\text{Cp}^*)_2(\mu\text{-CN})(\text{L})]_3$ were subsequently synthesized ($M = \text{La}$ or Pr and $\text{L} = \text{Me}_3\text{SiCN}$;^{11,12} $M = \text{Ce}, \text{Sm}$, or U

Received: April 23, 2014

Published: June 16, 2014

B.2 Publication 2

U^{III}–CN versus U^{IV}–NC Coordination in Tris(silylamide) Complexes

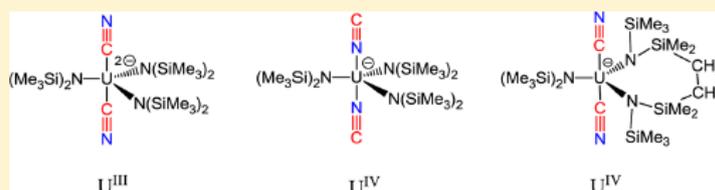
Alexandre Hervé,[†] Yamina Bouzidi,[‡] Jean-Claude Berthet,^{*,†} Lotfi Belkhir,^{*,‡} Pierre Thuéry,[†] Abdou Boucekkine,^{*,§} and Michel Ephritikhine^{*,†}

[†]CEA, IRAMIS, UMR 3685 NIMBE, CEA/CNRS NIMBE, CEA/Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

[‡]URCHEMS, Département de chimie, Université Constantine 1, 25000 Constantine, Algeria

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

S Supporting Information



ABSTRACT: Treatment of the metallacycle $[\text{UN}^*_2(\text{N},\text{C})]$ [$\text{N}^* = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$; $\text{N},\text{C} = \text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)$] with $[\text{HNEt}_3][\text{BPh}_4]$, $[\text{HNEt}_3]\text{Cl}$, and $[\text{pyH}][\text{OTf}]$ ($\text{OTf} = \text{OSO}_2\text{CF}_3$) gave the cationic compound $[\text{UN}^*_3][\text{BPh}_4]$ (1) and the neutral complexes $[\text{UN}^*_3\text{X}]$ [$\text{X} = \text{Cl}$ (3), OTf (4)], respectively. The dinuclear complex $[\{\text{UN}^*(\mu\text{-N},\text{C})(\mu\text{-OTf})\}_2]$ (5) and its tetrahydrofuran (THF) adduct $[\{\text{UN}^*(\text{N},\text{C})(\text{THF})(\mu\text{-OTf})\}_2]$ (6) were obtained by thermal decomposition of 4. The successive addition of NEt_4CN or KCN to 1 led to the formation of the cyanido-bridged dinuclear compound $[(\text{UN}^*_3)_2(\mu\text{-CN})][\text{BPh}_4]$ (7) and the mononuclear mono- and bis(cyanide) complexes $[\text{UN}^*_3(\text{CN})]$ (2) and $[\text{M}][\text{UN}^*_3(\text{CN})_2]$ [$\text{M} = \text{NEt}_4$ (8), $\text{K}(\text{THF})_4$ (9)], while crystals of $[\text{K}(18\text{-crown-6})][\text{UN}^*_3(\text{CN})_2]$ (10) were obtained by the oxidation of $[\text{K}(18\text{-crown-6})][\text{UN}^*_3(\text{CN})]$ with pyridine *N*-oxide. The THF adduct of 1, $[\text{UN}^*_3(\text{THF})][\text{BPh}_4]$, and complexes 2–7, 9 and 10 were characterized by their X-ray crystal structure. In contrast to their U^{III} analogues $[\text{NMe}_4][\text{UN}^*_3(\text{CN})]$ and $[\text{K}(18\text{-crown-6})]_2[\text{UN}^*_3(\text{CN})_2]$ in which the CN anions are coordinated to the metal center via the C atom, complexes 2 and 9 exhibit the isocyanide U–NC coordination mode of the cyanide ligand. This $\text{U}^{\text{III}}/\text{U}^{\text{IV}}$ differentiation has been analyzed using density functional theory calculations. The observed preferential coordinations are well explained considering the electronic structures of the different species and metal–ligand bonding energies. A comparison of the different quantum descriptors, i.e., bond orders, NPA/QTAIM data, and energy decomposition analysis, has allowed highlighting of the subtle balance between covalent, ionic, and steric factors that govern the U–CN/NC bonding.

INTRODUCTION

Recently, we reported on the series of uranium(III) cyanide complexes $[\text{M}][(\text{UN}^*_3)_2(\mu\text{-CN})]$, $[\text{M}][\text{UN}^*_3(\text{CN})]$, $[\text{M}]_2[\text{UN}^*_3(\text{CN})_2]$, and $[\text{M}]_2[\text{UN}^*_2(\text{CN})_3]$ [$\text{M} = \text{K}(18\text{-crown-6})$ or NR_4 ; $\text{N}^* = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$], which have been synthesized by the addition of NR_4CN ($\text{R} = \text{Me}$, Et , $n\text{Bu}$) or KCN in the presence of 18-crown-6 to the tris(silylamide) precursor $[\text{UN}^*_3]$.¹ Structural comparisons of these compounds with the Ce^{III} analogues revealed the distinct coordination modes of the CN group, through the C or N atom to the U or Ce metal center, respectively, and this differentiation was related to the better energy matching between the 6d/5f U and ligand orbitals, leading to a nonnegligible covalent character of the U–CN bond. In order to extend the variety of soluble molecular cyanide complexes of the actinides and lanthanides, in different oxidation states, which could serve as valuable building blocks for the synthesis of novel clusters and coordination polymers with interesting physicochemical properties, we have then

prepared the corresponding U^{IV} compounds $[\text{UN}^*_3(\text{CN})]$ (2), $[(\text{UN}^*_3)_2(\mu\text{-CN})][\text{BPh}_4]$ (7), and $[\text{M}][\text{UN}^*_3(\text{CN})_2]$ [$\text{M} = \text{NEt}_4$ (8), $\text{K}(\text{THF})_4$ (9)], thus extending the series of $[\text{UN}^*_3\text{X}]$ derivatives, which constitute one of the most popular families of complexes in uranium chemistry.² These compounds could be synthesized either by the oxidation of $[\text{UN}^*_3]$ and the aforementioned uranium(III) cyanide complexes or by the addition of MCN to the novel cationic U^{IV} precursor $[\text{UN}^*_3][\text{BPh}_4]$ (1). However, the main objective of this study was, from solid-state structural comparisons on uranium(III) and uranium(IV) cyanide counterparts, to demonstrate the influence of the electronic configuration, $5f^3$ or $5f^2$, on the ligation mode of the CN ligand. The X-ray crystal structures revealed the preferential coordination of the cyanide (CN^-) and isocyanide (CN^-) ions in the uranium(III) and uranium(IV) tris- N^* complexes, respectively, and this difference was

Received: January 6, 2015

Published: February 16, 2015

B.3 Publication 3

Journal of Organometallic Chemistry 847 (2017) 82–89



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Organometallic Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jorganchem

Cyanide linkage isomerism in cerium(III) and uranium(III) complexes. A relativistic DFT study

Yamina Bouzidi ^{a,b}, Lotfi Belkhir ^{b,*}, Michel Ephritikhine ^c, Jean-François Halet ^{d,**}, Abdou Boueckine ^{d,***}^a Département de Chimie, Université de Batna 1, 05000 Batna, Algeria^b URCHENS, Département de Chimie, Université des Frères Mentouri Constantine 1, 25017 Constantine, Algeria^c NMRE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay/CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France^d Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226 CNRS - Université de Rennes 1, 35042 Rennes Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 January 2017

Received in revised form

28 February 2017

Accepted 1 March 2017

Available online 6 March 2017

Dedicated to our good friend and colleague

John Gladysz on the occasion of his 65th

Birthday.

Keywords:

Cyanide

f-complexes

Ln(III)/An(III) differentiation

CN-Coordination isomerism

DFT calculations

Solvation effects

ABSTRACT

The chemistry of cyanide complexes of the *f*-elements has witnessed significant recent advances, showing in particular the remarkable ability of the cyanide ligand to stabilize uranium compounds in their +3 to +6 oxidation states and its capacity to adopt two distinct ligation modes, namely cyanide M–CN or isocyanide M–NC, towards trivalent *f*-ions. Here, we have theoretically investigated the tris(cyanide) complexes $[M(L)_2X_3]^{2-}$ ($M = Ce^{3+}, U^{3+}$; $L = C_5H_4Me$, $N(SiMe_3)_2$; $X = CN, NC$) using relativistic DFT computations, focusing on cyanide (CN⁻) and isocyanide (NC⁻) coordination competition and differences between their electronic structures. X-ray crystal data reveal distinct coordination modes of the CN ligand towards uranium and cerium metal centers. Interestingly, in the case of the cerium complexes, and contrarily to the uranium ones, the coordination mode of the cyanide ligand depends on the co-ligand L attached to the metal. The observed coordination in these tris(cyanide) complexes is driven by the binding energies of the CN⁻/NC⁻ ligands to the metals. The solvent is shown to play a determining role for the chosen coordination. The developed methodology can help to confirm the cyanide or isocyanide coordination mode when X-ray crystal data are not conclusive or to predict the configuration of a complex to be synthesized. Another application is in the field of lanthanide (III)/actinide (III) differentiation.

© 2017 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

Since the first synthesis of *f*-element cyanide complexes in the early seventies [1], the cyanide CN⁻ ligand has gained a prominent position in both *d*- and *f*-coordination chemistry mainly because of its strong coordinating ability, its capacity to stabilize a wide range of oxidation states and to adopt different ligation modes, thus giving a rich variety of homo and heteropolynuclear compounds with interesting stereochemistry and properties [2]. This is attributed to the strong σ -donor character of the cyanide and isocyanide ligands, via donation from either the C-localized orbital of CN⁻

(carbon lone pair) or the N-localized one of NC⁻ with nitrogen major character [2b]. Therefore, this field is currently attracting attention in various domains, especially in *d*-metal coordination chemistry, with applications in biology and materials science, exemplified with the discovery of molecular-based assemblies with cyanide bridges, giving magnetic materials and providing significant insights into magneto-structural correlations [3].

However, *f*-element cyanide complexes have received much less attention, while the lanthanide and actinide chemistry experienced a spectacular development during the last decades [4,5]. Indeed, the different binding modes of cyanide or isocyanide CN⁻/NC⁻ anions towards trivalent *f*-ions was reported recently, revealing a potential application in lanthanide (III)/actinide (III) differentiation [5a,6,7]. Thus, a number of mono and polycyanide complexes of cerium and uranium have been isolated and crystallographically characterized, starting from the metallocene complexes $[M(Cp^*)_2(CN)_3]^{2-}$ ($M = Ce, U$; $Cp^* = C_5Me_5$) which were the first trivalent molecular polycyanide compounds of an *f*-element to

* Corresponding author.

** Corresponding author.

*** Corresponding author.

E-mail addresses: lotfi.belkhir@umc.edu.dz (L. Belkhir), halet@univ-rennes1.fr (J.-F. Halet), abdou.boueckine@univ-rennes1.fr (A. Boueckine).<http://dx.doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.03.002>

0022-328X/© 2017 Published by Elsevier B.V.

RESUME

ملخص

هذا العمل هو دراسة نظرية بواسطة طريقة نظرية الوظيفية للكثافة (DFT) في إطارها النسبي ، وذلك باستخدام برنامج ADF. أجريت الدراسة على مجموعات العناصر f من السيانيد. طريقة الحساب المستخدمة سمحت لنا بإعادة إنتاج هيكل RX للمجموعات المدروسة. لقد درسنا سلسلة من مركبات ثنائي (السيانيد/الأيزوسيانييد) السيريوم (III) واليورانيوم (III) من نوع $[M(N^*)_3X_2]^{2-}$ ، لقد تمكنا من إظهار أن أفضل تطابق للطاقة بين المدارات 6d/5f لليورانيوم و الرابط لعب دورا هاما لتفضيل التنسيق U-CN ، على عكس السيريوم الذي فضل وضع التنسيق Ce-NC. أجريت الدراسة على مركبات اليورانيوم $[U(N^*)_3(X)]^{9-}$ ، $[U(N^*)_3(X)_2]^{Q-}$ و $[U(N^*)_3(N, N)X_2]^{-}$ في حالة الأكسدة (III) و (IV) لغرض شرح مختلف أنماط التنسيق، وبصفة خاصة لمعرفة تأثير التشكيل الإلكتروني $5f^3$ (U^{III}) أو $5f^2$ (U^{IV}) ، على أسلوب التنسيق للرابط CN^- . وقد سمحت لنا دراسة مركبات تريسيانيد $[ML_2X_3]^{2-}$ ($M = Ce^{3+}/U^{3+}$ ، $L = Cp^*/N^*$ و $X = CN/NC$) بإظهار تفضيل التنسيق بروابط السيانيد والأيزوسيانييد مع الأنواع $[MCp^*_2]$ و $[MN^*_2]$.

Résumé

Ce travail est une étude théorique en méthode DFT dans son cadre relativiste, à l'aide du logiciel ADF, l'étude a été entreprise sur des complexes d'éléments f de cyanure.

La méthode de calcul utilisée nous a permis de bien reproduire les structures RX des complexes étudiés.

Nous avons étudié une série de complexes bis(cyanure/isocyanure) de cérium (III) et de l'uranium (III) de type $[M(N^*)_3X_2]^{2-}$, Nous avons pu montrer que la meilleure correspondance énergétique entre les orbitales 6d/5f du l'uranium et le ligand a joué un rôle important pour la préférence de la coordination U-CN, contrairement au cérium qui a préféré le mode de coordination Ce-NC.

L'étude menée sur les composés $[U(N^*)_3(X)]^{9-}$, $[U(N^*)_3(X)_2]^{Q-}$ et $[U(N^*)_3(N,N)X_2]^{-}$ de l'uranium dans son état d'oxydation (III) et (IV) à pour objectif d'expliquer les différents modes de coordination, et en particulier de voir l'influence de la configuration électronique, $5f^3$ (U^{III}) ou $5f^2$ (U^{IV}), sur le mode de coordination du ligand CN^- .

L'étude des complexes tricyanure $[ML_2X_3]^{2-}$ ($M = Ce^{3+}/U^{3+}$, $L = Cp^*/N^*$ et $X = CN/NC$) nous a permis de démontrer la préférence de coordination des ligands cyanure et isocyanure avec les espèces $[MCp^*_2]$ et les $[MN^*_2]$.

Abstract

This work is a theoretical study by relativistic DFT, using the Amsterdam Density Functional program; the study was made on complexes of f elements of cyanide.

The calculation method used allowed us to reproduce the RX structures of the studied complexes. We have studied a series of complex bis(cyanide/isocyanide) cerium (III) and uranium (III) of the type $[M(N^*)_3X_2]^{2-}$, We have been able to show that the better energy matching between 6d/5f uranium and the ligand orbitals played a significant role for the U-CN coordination preference, unlike cerium which preferred the Ce-NC coordination mode.

The study carried out on the uranium compounds $[U(N^*)_3(X)]^{9-}$, $[U(N^*)_3(X)_2]^{Q-}$ and $[U(N^*)_3(N, N)X_2]^{-}$ in its oxidation state (III) and (IV) for the purpose of explaining the different modes of coordination, and in particular to see the influence of the electronic configuration, $5f^3$ (UIII) or $5f^2$ (UIV), on the coordination mode of the ligand CN^- .

The study of tricyanide complexes $[ML_2X_3]^{2-}$ ($M = Ce^{3+}/U^{3+}$, $L = Cp^*/N^*$ and $X = CN / NC$) allowed us to demonstrate the coordination preference of cyanide and isocyanide ligands with $[MCp^*_2]$ and $[MN^*_2]$ species.