



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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERRI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE

FILIERE : PHYSIQUE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : NANOPHYSIQUE

THEME

**Etude DFT relativiste de l'insertion du CX_2 ($X= O, S$)
dans la liaison U-S du complexe Cl_3USMe ($Me= CH_3$)**

Réalisé par :

HAOUCHINE Nassima

Encadré par :

Mme Kias Farida

Mr El Kechai Aziz

Soutenu publiquement, le 16/07/2022, devant le Jury composé de :

| Nom et Prénom | Grade | Affiliation | Qualité |
|-------------------|------------|-------------|--------------|
| Ziane Abdelhamide | Professeur | UMMTO | Président |
| Amel Lounis | MCA | UMMTO | Examinatrice |

Dédicaces

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embarrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.

A ma chère mère ;

A mon cher père ;

Qui n'ont jamais cessé de formuler des prières à mon égard, de me soutenir, m'encourager et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs.

Puisse Dieu très Haut vous accorder santé, bonheur et longue vie.

A mes sœurs Katia, Samira, Ania et Fatiha ;

A mes neveux ;

Pour le soutien moral et leurs précieux conseils tout au long de mes études.

Remerciements

En tout premier lieu, je remercie Dieu le Tout Puissant de m'avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

La réalisation de ce mémoire a été possible grâce au concours de plusieurs personnes à qui je voudrais témoigner toute ma gratitude.

Je voudrais tout d'abord adresser toute ma reconnaissance aux directeurs de ce mémoire, **Mme Kias Farida** et **Mr Elkechai Aziz**, pour leur patience, leur disponibilité, pour leur confiance et leur soutien inestimable, et surtout leurs judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion.

Je désire aussi remercier **Mr Bouzar**, directeur du laboratoire de physique et chimie quantique (LPCQ), qui nous a fourni les outils nécessaires à la réussite et à la réalisation de ce travail.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance envers mes amis qui m'ont apporté leur soutien moral et intellectuel tout au long de ma démarche.

Ainsi qu'à **Madame Lounis Amel** et **monsieur Ziane Abdelhamid**, pour avoir bien voulu accepter d'examiner ce modeste travail

Table des matières

| | |
|--|-------------|
| Tables des matières..... | (1) |
| Abréviations..... | (3) |
| Introduction générale..... | (4) |
| Chapitre1: Etat de question et méthodologie..... | (6) |
| I. Méthode quantique utilisée..... | (6) |
| II. Théorèmes de Hohenberg et Kohn | (8) |
| III. Approximation de fonctionnelle d'échange-corrélation..... | (8) |
| III.1. Approximation de la densité locale (LDA)..... | (8) |
| III.2. Approximation de gradient généralisée (GGA)..... | (9) |
| IV. La DFT relativiste | (9) |
| V. Logiciels utilisés..... | (10) |
| V.1. Amsterdam density functional (ADF 2012)..... | (10) |
| V.2. ADF-GUI..... | (10) |
| V.3. MOLEKEL..... | (10) |
| VI. Systèmes étudiés..... | (11) |
| VI.1. La molécule (CO ₂)..... | (11) |
| VI.2. La molécule (CS ₂)..... | (11) |
| VI.3. Le complexe de l'uranium | (11) |
| Chapitre2: Insertion des molécules hétéroallènes dans la liaison U-S du complexe [U(Cl)₃(SMe)]: Résultats et discussion..... | (12) |
| I. Optimisation des géométries..... | (12) |
| I.1. Analyse effectuées..... | (14) |
| a) Analyse des ordres de liaison de Nalewajski-Mrozek..... | (14) |
| b) Analyse des populations de Mulliken et de charges de Hirshfeld..... | (14) |
| c) Analyse des Orbitales Moléculaires Frontières | (15) |
| I.2. Vibration moléculaire | (16) |
| II. Etude de la réaction du complexe [U(Cl) ₃ (SMe)] vis-à-vis des petites molécules hétéroallènes CO ₂ et CS ₂ | (17) |
| 1) Etude de la réaction [U(Cl) ₃ (SMe) +CO ₂]..... | (18) |
| 1.1) Analyses effectuées..... | (21) |
| a) Analyse des ordres de liaison de Nalewajski-Mrozek..... | (21) |
| b) Analyse des charges de Hirshfeld | (21) |
| c) Analyse des Orbitales Moléculaires Frontières | (22) |
| 1.2) Vibration moléculaire | (23) |
| 2) Etude de la réaction [U(Cl) ₃ (SMe) +CS ₂]..... | (25) |
| 2.1) Analyses effectuées..... | (27) |
| a) Analyse des ordres de liaison de Nalewajski-Mrozek..... | (27) |
| b) Analyse des charges de Hirshfeld | (27) |
| c) Analyse des Orbitales Moléculaires Frontières | (28) |
| 2.2) Vibration moléculaire | (28) |

III. Comparaison entre l'insertion de CO₂ et CS₂ dans la liaison U–S du complexe Cl₃USMe.....(31)

Conclusion.....(32)

Bibliographie.....(33)

Annexes(34)

Abréviations

ADF : Amsterdam Density Functional (Logiciel de calcul)

DFT : Density Functional Theory (Théorie de la fonctionnelle de la densité).

GGA: Generalized Gradient Approximation (Approximation des gradients généralisés)

HA: Hirshfeld Analysis (Analyse des charges de Hirshfeld)

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital (Orbitale moléculaire la plus haute occupée)

IRC : Intrinsic Reaction Coordinate (Coordonnée de réaction intrinsèque)

LDA: Local Density Approximation (Approximation de la densité locale).

LT : Linear Transit (Transit Linéaire)

LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital (Orbitale moléculaire la plus basse vacante)

Me : Méthyle (CH₃)

MPA : Mulliken Population Analysis (Analyse de population de Mulliken)

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

OMF: Orbitales Moléculaires Frontières

THF: Tétrahydrofurane

TS : Transition State (Etat de transition)

ZORA : Zero Order Regular Approximation (Approximation régulière d'ordre zéro)

Introduction générale

Le retraitement des déchets nucléaires et les questions environnementales ont fait de la chimie des actinides un domaine de recherche industriel et académique important. De plus l'activation de petites molécules comme le dioxyde de carbone CO_2 par des complexes d'actinides, notamment de l'uranium, est un créneau important investi ces dernières décennies par les chimistes qui sont mis au défi de développer une nouvelle chimie, connue sous le nom de "chimie verte". Parmi les questions étudiées, on peut citer la transformation des hydrocarbures, comme les alcanes, par l'activation de la liaison C-H, et la création de nouvelles liaisons ou leur transformation en utilisant le dioxyde de carbone CO_2 . [1,4]

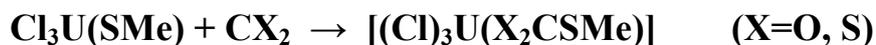
Très peu d'attention a été accordée aux liaisons M-S (liaisons métal-soufre); leur découverte en 1982, dans le site actif des métalloprotéines [5], a donné un coup de fouet à la chimie des complexes de thiolates et de sulfure des métaux de transition qui ont été appréciés pour leur utilisation en chimie bio-inorganique, dans l'étude des nitrogénases [6], et dans certains processus industriels comme la désulfuration du pétrole [7].

Les complexes de thiolates d'actinides ont été pratiquement ignorés pendant longtemps, certainement parce que la liaison U-S, entre un métal dur et un atome mou, était réputée instable. Dix ans plus tard, cette affirmation s'est avérée fautive avec notamment la synthèse et/ou la caractérisation de certains composés actinides thiolates.

Cependant, très peu d'études ont été effectuées sur les espèces d'uranium(IV), du fait de leur rareté, de leur manipulation difficile, de leur radioactivité et de leur toxicité. Ceci fait de la modélisation moléculaire un outil indispensable pour comprendre et expliquer la réactivité de tels complexes, qui reste une propriété très mal connue à ce jour. Ainsi, l'insertion du CO_2 et du CS_2 dans la liaison U-S des complexes de l'uranium a bien été établie expérimentalement (notamment dans les travaux du groupe de Michel Ephritikhine), mais la nature et la compréhension du mécanisme réactionnel ne sont pas encore complètement clarifiées.

Ainsi, dans le but de sonder les différents aspects de la réactivité du complexe de l'uranium (IV) vis-à-vis de petites molécules comme le CO_2 et le CS_2 et bien comprendre les propriétés aussi bien structurales qu'électroniques, on se propose donc de mener une étude sur la réactivité du complexe organométallique de l'uranium de formule $\text{Cl}_3\text{U}(\text{SMe})$, à travers

l'insertion des petites molécules CX_2 avec ($X=O, S$) dans la liaison U-S de ce composé. On aura donc à explorer les réactions:



Dans ce contexte, la théorie de la fonctionnelle de la densité relativiste (DFT) [8,9] est utilisée pour étudier la structure électronique et la réactivité de ce type de composés. La technique ZORA (Zero Order Regular Approximation) [10], implémentée dans le logiciel de calculs utilisé ADF (Amsterdam Density Functional), permet la prise en compte des effets relativistes très importants dans ce genre de complexes. Dans ce travail, l'objectif essentiel est d'établir une comparaison entre l'insertion du CS_2 et CO_2 dans la liaison actinide-soufre et d'expliquer leur comportement distinct.

En effet, il a été constaté expérimentalement que l'insertion de CO_2 dans la liaison U-S est plus facile et plus rapide que celle du CS_2 [11].

Chapitre 1 : Etat de la question et méthodologie

I. Méthode quantique utilisée : La théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (acronyme: DFT, Density Functional Theory) constitue, au début du XXI^e siècle, l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides), aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. Néanmoins, il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Shampour pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle [9], [12]. C'est une approche utilisée en chimie quantique comprenant les méthodes utilisant la densité électronique $n(\mathbf{r})$ de l'état, plutôt que sa fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$.

En théorie, il est possible de déterminer toutes les propriétés électroniques d'un système en résolvant l'équation de Schrödinger : $H\psi = E\psi$, où H est l'opérateur Hamiltonien non-relativiste total (traitement non-relativiste de l'énergie cinétique). On peut détailler cet opérateur comme suit :

$$H_T = V_{n-n} + T_n + V_{n-n} + V_{e-n} + T_e + V_{e-e}$$

Avec :

$$T_n : \text{Terme d'énergie cinétique des noyaux ; } T_n = -\sum_A^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_{R_A}^2$$

$$T_e : \text{Terme d'énergie cinétique de } M \text{ électron de masse } m_e ; T_e = -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2$$

$$V_{n-n} : \text{Terme d'interaction noyau-noyau ; } V_{n-n} = \sum_A^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{|R_B - R_A|}$$

$$V_{e-n} : \text{Terme d'interaction électron-noyau ; } V_{e-n} = -\sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{Zne^2}{|r_j - r_i|}$$

$$V_{e-e} : \text{Terme d'interaction électron-électron ; } V_{e-e} = \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|r_j - r_i|}$$

La résolution de cette équation n'est possible que pour l'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes. Pour les systèmes polyélectroniques, il est nécessaire de faire appel aux méthodes d'approximation pour résoudre l'équation de Schrödinger d'une manière approchée, dans cette théorie on a utilisé deux approximations :

a. L'approximation de Born Oppenheimer :

Born et Oppenheimer ont proposé l'approximation des noyaux fixes qui est justifiée par le fait que les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons ($M_k \approx 1850 m_e$) donc les électrons sont décrits dans le champ de noyaux supposés fixes. Donc l'hamiltonien électronique sera séparé de l'hamiltonien nucléaire.

b. L'approximation orbitalaire :

L'approximation orbitalaire, introduite par Hartree en 1928 consiste à découpler les $2n$ électrons du système. Cette situation correspond physiquement à un modèle de particules indépendantes dans lequel chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et la densité électronique moyenne des autres électrons. Cela signifie que chaque électron possède un mouvement propre de rotation ou spin et il ressent les autres en moyenne, ce qui constitue naturellement une approximation.

La méthode DFT, dans sa forme originale, ne permet pas d'étudier les états multi-référentiels. Cependant, elle peut être utilisée pour étudier la structure géométrique de tels systèmes. Dans le cadre de ce travail, elle a été utilisée pour optimiser des géométries. En pratique, les moyens informatiques (mémoire, temps de calcul,...) imposent une limite et seuls des systèmes contenant un petit nombre d'électrons peuvent être traités par le biais des méthodes ab-initio basées sur la fonction d'onde. Ne serait-il pas possible de remplacer la fonction d'onde par quelque chose de beaucoup plus simple: la densité électronique ? L'idée centrale de la DFT est d'exprimer toutes les caractéristiques d'un système quantique, non plus à l'aide de la fonction $\psi(\mathbf{r}^n)$, mais plutôt de la seule fonction densité électronique $n(\mathbf{r})$. En particulier, l'énergie électronique totale d'un système peut s'écrire sous la forme d'une somme de fonctionnelles :

$$E = F[(n(\mathbf{r}))] = T[n] + E_{Ne}[n] + V_{ee}[n]$$

- $T[n]$ est la fonctionnelle énergie cinétique ;
- $E_{Ne}[n]$ est la fonctionnelle énergie d'attraction électron-noyau :

$$E_{Ne}[n] = \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

- $V_{ee}[n]$ est la fonctionnelle énergie de répulsion électron-électron, qui peut être décomposée en deux fonctionnelles :

$$V_{ee}[n] = J[n] + E_{XC}[n]$$

où J est la fonctionnelle coulombienne des interactions classiques électron-électron telle que

$$J[n] = \frac{1}{2} \iint n(r_1)n(r_2) \frac{1}{r_{12}} dr_1 dr_2$$

- $E_{XC}[n]$ la fonctionnelle d'échange et de corrélation qui contient toutes les interactions électron-électron non classiques. Cette dernière s'écrit généralement comme la somme d'une fonctionnelle d'échange $E_X[n]$ et une fonctionnelle de corrélation et

$$E_{XC}[n] = E_X[n] + E_C[n].$$

II. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

L'approche développée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn est de reformuler la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas et Fermi par une théorie exacte d'un système à plusieurs corps. La formulation est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe; elle repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn dans leur article de 1964 [13].

Premier Théorème : Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$, le potentiel $V_{\text{ext}}(r)$ est uniquement déterminé, à une constante additive près, par la densité $n_0(r)$ de la particule dans son état fondamental.

Second Théorème : Il existe une fonctionnelle universelle $E[n]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique $n_0(r)$, valide pour tout potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$. Pour chaque $V_{\text{ext}}(r)$ particulier, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle; la densité $n_0(r)$ qui lui est associée correspond à la densité exacte $n_0(r)$ de l'état fondamental.

III. Les approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation

III.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approche de la densité locale est fondée sur le modèle du gaz uniforme d'électrons et constitue l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange-corrélation. Celle-ci est décrite par l'expression:

$$E_{XC}[n] = \int n(r) \varepsilon_{XC}[n] dr$$

où $\varepsilon_{XC}[n]$ désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons, qu'on peut écrire sous la forme : $\varepsilon_{XC}[n] = \varepsilon_X[n] + \varepsilon_C[n]$

III.2. L'approximation de gradient généralisée (GGA)

L'approche LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant, les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes, c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. Les méthodes dites GGA (Generalized gradient approximation) [14,15], parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échange et de corrélation en fonction de la densité, mais également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première). De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme :

$$E_{XC}^{GGA}[n_\alpha, n_\beta] = \int n(r) \varepsilon_{XC}[n_\alpha, n_\beta, \nabla n_\alpha, \nabla n_\beta] d^3r$$

IV. La DFT relativiste

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

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

On peut négliger cet effet pour beaucoup d'atomes, mais lorsque la charge nucléaire devient grande, la vitesse des électrons devient assez élevée (proche de celle de la lumière) et l'approximation non-relativiste cesse d'être valable.

La masse relativiste d'un électron de l'hydrogène est de 1.000027 fois la masse de l'électron au repos. En plus de l'effet sur la masse de l'électron, une vitesse élevée pour une particule chargée induit un moment orbital grand, donc un champ magnétique non négligeable; son interaction avec le moment magnétique de spin des électrons conduit à une rupture des niveaux d'énergie dégénérés: on parle alors du couplage spin-orbite.

V. Logiciels utilisés

V.1. Amsterdam Density Functional (ADF2012) :

Le programme ADF (Amsterdam Density Functional) [16] a été développé à partir des années 70 par les groupes de recherche en chimie théorique d'Amsterdam et de Calgary [17]. Ce programme, basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), permet d'étudier des molécules en phase gazeuse ou en solution pour tous les éléments du tableau périodique, et de comprendre et prédire la structure électronique et la réactivité des complexes moléculaires. Il dispose d'une grande variété de fonctionnelles d'échange et de corrélation (XC) incluant des fonctionnels hybrides,

Grâce au formalisme ZORA (Zero Order Regular Approximation), on modélise les éléments lourds et les métaux de transition avec l'approche ZORA relativiste [18,21], technique fiable implémentée dans le logiciel ADF.

Les interactions entre le solvant et les complexes organométalliques étudiés peuvent avoir une influence sur leurs géométries, Dans ce modèle COSMO, le solvant est considéré comme un milieu diélectrique qui induit une polarisation de charge sur une surface convenablement définie autour de la molécule, " la cavité ", immergée dans la solution. Le solvant utilisé dans notre travail est le Tétrahydrofurane (THF); il est caractérisé dans le modèle COSMO par sa constante diélectrique $\epsilon = 7.58$ qui définit un facteur de correction pour les propriétés calculées, telles que l'énergie, et par son rayon de la cavité sphérique $r = 3.18$. Un deuxième solvant (celui de la synthèse des complexes étudiés) a été également utilisé; il s'agit du toluène de caractéristiques $\epsilon_t = 2.38$, $r_t = 3.48$.

V.2. ADFGUI :

ADFGUI est un module de ADF qui permet de visualiser et de dessiner les orbitales moléculaires à partir du fichier t21 généré à la fin de calcul par ADF.

V.3. MOLEKEL :

MOLEKEL est un code permettant de visualiser la molécule afin de mesurer différents paramètres géométriques (les distances entre atomes, les angles entre liaisons), et diverses autres grandeurs, comme les charges nettes atomiques d'une molécule, ainsi que le moment dipolaire de la molécule [22].

VI. Systèmes étudiés

Comme il s'agit d'étudier les réactions d'insertion des molécules hétéroallènes CO_2 et CS_2 dans la liaison U-S du complexe Cl_3USMe ($\text{Me}=\text{CH}_3$), on présente ci-dessous les réactifs CO_2 , CS_2 et Cl_3USMe .

VI.1. La molécule (CO_2)

Composé d'un atome de carbone qui est relié par double liaison à deux atomes d'oxygène, le dioxyde de carbone (CO_2) est une molécule linéaire. Aux conditions normales de pression et température, ce composé inorganique est présent sous forme gazeuse : c'est le gaz carbonique.

VI.2. La molécule (CS_2)

Le disulfure de carbone (CS_2) possède une géométrie moléculaire linéaire, car l'atome central, le carbone, possède deux doubles liaisons C-S avec les deux atomes de soufre qui l'entourent. L'angle de liaison S-C-S est de 180° , et la molécule CS_2 est classée comme une molécule non polaire.

VI.3. L'uranium

Notre complexe principal $[\text{U}(\text{Cl})_3(\text{SMe})]$ contient un élément lourd qui est l'actinide Uranium, de symbole U et de numéro atomique $Z=92$. La particularité de cette famille d'éléments correspond au remplissage électronique graduel des orbitales 5f; sa configuration électronique à l'état fondamental est $5f^3 6d^1 7s^2$ car il procède 6 électrons de valence.

On a fait une étude théorique car ce complexe est très difficile à manipuler, en plus de sa rareté, de sa radioactivité (émetteur alpha) et de sa toxicité. Toutes ces raisons font qu'une étude expérimentale n'est pas indiquée, et on fait appel à la chimie théorique pour modéliser cette réaction, ce qui permet de prédire certaines propriétés de ces complexes d'actinide; ainsi, les résultats obtenus théoriquement permettront d'orienter l'expérimentateur.

Chapitre 2 : Systèmes étudiés : résultats et discussion

I. Propriétés structurales

Grâce au logiciel **ADF** et en appliquant la **DFT** relativiste, on a effectué des calculs d'optimisations de géométries des composés neutres [U(Cl)₃(SMe)], CO₂ et CS₂ (avec la commande 'Geometry Optimization'), calcul qui minimise l'énergie totale de la molécule par rapport à ses coordonnées, en utilisant la base **TZP (Triple Zeta Polarized)**, avec une précision de calcul **6**, en phase gazeuse et au moyen de la fonctionnelle GGA (BP86).

Pour le complexe de l'uranium (**IV**) 5f², nous avons considéré l'état de spin le plus élevé, c'est-à-dire l'état triplet qui correspond, selon nos calculs, à l'état fondamental. Ces optimisations ont été suivies de calculs de fréquence de vibration (commande 'Frequencies') dans le but de vérifier que les géométries optimisées sont bien des minimas sur la surface d'énergie potentielle et pour simuler également les spectres IR.

Ensuite pour évaluer les contributions du solvant aux énergies, on a procédé à des calculs '**Single-Point**' en solution en utilisant les précédentes géométries optimisées et le modèle de solvation **COSMO**, implémenté dans ADF. On utilise deux types de solvant : THF/ Toluène de constantes diélectriques 7.58 / 2.37 et de rayons de cavité 3.18Å° / 3.48Å° respectivement. Ainsi, les principaux paramètres géométriques (distances de liaisons (Å) et angles entre liaisons (degrés)) pour les différentes espèces étudiées (réactifs), calculés au niveau de théorie TZP/BP 86, en phase gazeuse et dans le THF, sont donnés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Principaux paramètres géométriques (distances (Å) et angles (degrés)) calculés au niveau DFT/BP86 en phase gazeuse et dans le THF (en rouge). Les valeurs en bleu sont les données expérimentales [23].

| Composé | Paramètres géométriques | |
|----------------------|----------------------------------|--------------------------|
| Cl ₃ USMe | U-S | 2.580 (2.558) [2.695(4)] |
| | S-C | 1.843 (1.845) [1.79 (2)] |
| | <U-Cl> | 2.575 (2.551) |
| | U-S-C | 84.2 (86.2) |
| | <Cl-U-Cl> | 109.1(119.1) |
| | <S-U-Cl> | 109.8(94.7) |
| CO ₂ | C-O ₁ | 1.174(1.174) |
| | C-O ₂ | 1.174(1.174) |
| | O ₁ -C-O ₂ | 180(180) |
| CS ₂ | C-S ₁ | 1.571 (1.571) |
| | C-S ₂ | 1.571(1.571) |
| | S ₁ -C-S ₂ | 180(180) |

Pour le complexe $[U(Cl)_3(SMe)]$, les longueurs des liaisons U–S et S–C de 2.580Å et 1.843Å respectivement, sont très proches des valeurs expérimentales de 2.695Å et 1.79Å . Cette différence est due à la méthode utilisée (BP86), au niveau de l'aspect géométrique qui est secondaire pour nous; elle sous-estime les valeurs expérimentales, mais dans cette étude, on vise plutôt la réactivité (réaction entre deux molécules) où elle donne de très bons résultats. Pour les molécules CO_2 et CS_2 qui sont naturellement linéaires et symétriques, on retrouve donc la valeur des angles O_2-C-O_1 et S_1-C-S_2 qui est de 180° , alors que les longueurs des liaisons C–O₁ et C–O₂ sont équivalentes (égales à 1.174Å); il en est de même pour C–S₁ et C–S₂ (égales à 1.571Å).

Comme on peut le voir aussi dans les valeurs du tableau, l'influence du solvant THF, sur les paramètres géométriques optimisés dans le complexe $[U(Cl)_3(SMe)]$, est minime. On remarque ainsi une diminution légère des longueurs de liaison dans le THF. Par contre, dans le CO_2 et CS_2 , les longueurs de liaison restent inchangées.

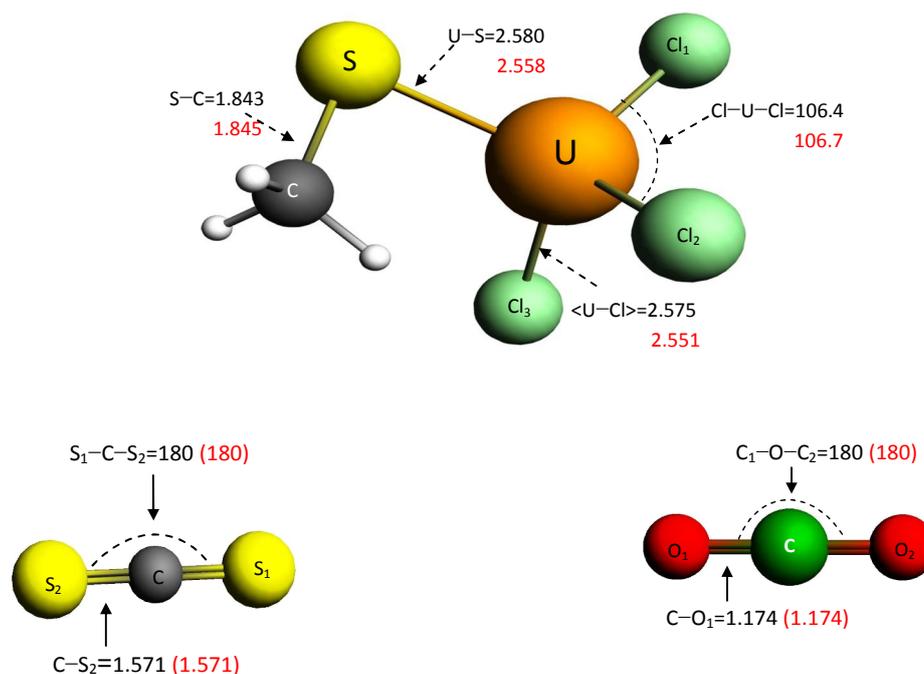


Figure 1. Géométries optimisées calculées en phase gazeuse et dans le solvant (valeurs en rouge), au niveau de théorie DFT/BP86, du composé $[U(Cl)_3(SMe)]$ et des molécules hétéroallènes CO_2 et CS_2 .

Pour avoir de plus amples détails sur les réactifs, on a procédé à de multiples analyses: analyse des ordres de liaisons de Nalewajski-Mrozek (NMBO), analyse des populations de Mulliken (MPA), analyse des charges de Hirshfeld (HA) et analyse orbitale (OMF).

I.1. Analyses effectuées

a) Analyse des ordres de liaison de Nalewajski-Mrozek

Afin d'avoir de plus de détail sur les types de liaisons observés au niveau des réactifs, on fait une analyse des ordres de liaison de Nalewajski-Mrozek (NMBO). Dans le tableau 2, sont donnés les ordres de liaison de Nalewajski-Mrozek (NMBO) dans le complexe $[U(Cl)_3(SMe)]$ et les molécules CO_2 et CS_2 en phase gazeuse et dans le THF, calculés au niveau de la théorie DFT/BP86.

Tableau 2 : Ordres de liaisons de Nalewajski-Mrozek (NMBO) dans le complexe $[U(Cl)_3(SMe)]$ et les molécules CO_2 et CS_2 , en phase gazeuse et dans le THF (en rouge).

| Liaisons | R = Me |
|--------------------------------------|--------------------|
| U-S ₁ | 1.338/1.362 |
| S ₁ -C(R) | 1.007/1.003 |
| C (cs ₂)-S ₁₁ | 1.996/1.996 |
| C(cs ₂)-S ₁₂ | 1.996/1.996 |
| C(co ₂)-O ₁₁ | 1.969/1.967 |
| C(co ₂)-O ₁₂ | 1.969/1.967 |

Suivant les valeurs de ces NMBO, on observe que le complexe $[U(Cl)_3(SMe)]$ a deux liaisons U-S₁ et S-C(R) simples, avec des indices de liaison proches de 1; tandis que le CO_2 et CS_2 présentent des liaisons C(CS₂)-S₁₁, C(CS₂)-S₁₂, C(CO₂)-O₁₁ et C(CO₂)-O₁₂ doubles avec des indices de liaison très proches de 2. Par ailleurs, le solvant n'influence pas ces indices qui sont presque identiques.

b) Analyses de population de Mulliken et des charges de Hirshfeld

L'analyse de population de Mulliken (MPA) du complexe Cl_3USMe de l'uranium (IV) met en lumière d'autres aspects de l'interaction métal-ligands. En dépit de ses limitations bien connues, la MPA permet de décrire qualitativement l'évolution des transferts de charge et des interactions de liaison se produisant à l'intérieur de notre système.

Une analyse plus réaliste que celle de Mulliken est l'analyse de Hirshfeld (HA), car elle donne des charges nettes atomiques plus proches des valeurs expérimentales.

Tableau 3 : Analyse de populations de Mulliken (MPA) et de charges de Hirshfeld (HA) calculées en phase gazeuse et dans le THF (entre parenthèses).

| Cl ₃ USMe | Mulliken | Hirshfeld |
|----------------------|-------------------|-------------------|
| U | 0.983 (1.176) | 0.591(0.708) |
| Cl ₃ | - 0.947 (- 1.139) | - 0.553 (- 0.682) |
| S | - 0.133 (- 0.160) | - 0.103 (- 0.118) |
| Me | 0.101 (0.126) | 0.064 (0.092) |

Les résultats de l'analyse de Mulliken (MPA ou Mulliken Population Analysis), obtenus en phase gazeuse, montrent que les charges nettes du métal ont diminué comparativement à son état d'oxydation, (+4) → (0.983), conséquence d'une donation d'électron des ligands à métal. Ce dernier effet est accentué par les charges négatives faibles portées par les ligands, (- 0.947) pour Cl₃ et (-0.133) pour l'atome de soufre. Les résultats des charges de Hirshfeld diffèrent légèrement de ceux donnés par la MPA; on trouve ainsi les valeurs de U (0.591), Cl₃ (-0.553), S (-0.103). Une faible influence a été observée dans le solvant (THF); à titre d'exemple, la charge de l'uranium passe de 0.983 vers 1.176.

c) Analyse des orbitales moléculaires frontières

Afin d'avoir de plus amples informations sur le rôle des orbitales lors de la réactivité, on s'intéresse particulièrement à deux orbitales moléculaires frontières HOMO (orbitale moléculaire occupée la plus élevée) et LUMO (orbitale moléculaire inoccupée la plus basse) qui interviennent principalement dans la réaction. On donne, en figure 2, les orbitales HOMO et LUMO impliquées dans la réactivité du complexe organométallique de l'uranium.

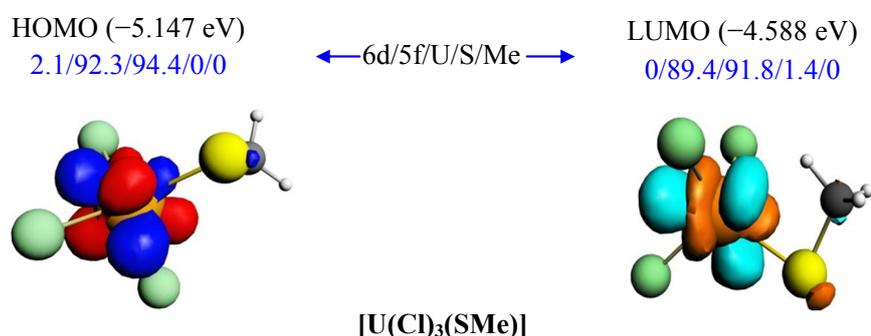


Figure 2. Orbitales moléculaires frontières du complexe [U(Cl)₃(SMe)] déterminées en phase gazeuse

Ces deux orbitales jouent un rôle important dans la liaison chimique covalente comme nous le voyons dans la figure 2; l'orbitale **5f** du métal central (uranium) a une contribution majoritaire dans la LUMO (89.4%) et la HOMO (92.3%). L'orbitale **6d** a une contribution minoritaire dans la HOMO (2.1%) et nulle dans la LUMO. Comme on voit aussi que le ligand ne contribue pas à la réaction.

I.2. Vibration moléculaire

Pour vérifier que tous les réactifs sont des minima sur la surface d'énergie potentielle (SEP), on effectue un calcul de fréquence, en utilisant la géométrie initialement optimisée à travers un calcul 'single point' (SP), où la géométrie reste figée, qui permet de donner des vibrations interatomiques au sein de la molécule. Les résultats de ce calcul de fréquences sont donnés en figure 3 où le spectre de vibration du composé est donné avec l'apparition de deux pics principaux et des pics de moindre intensité.

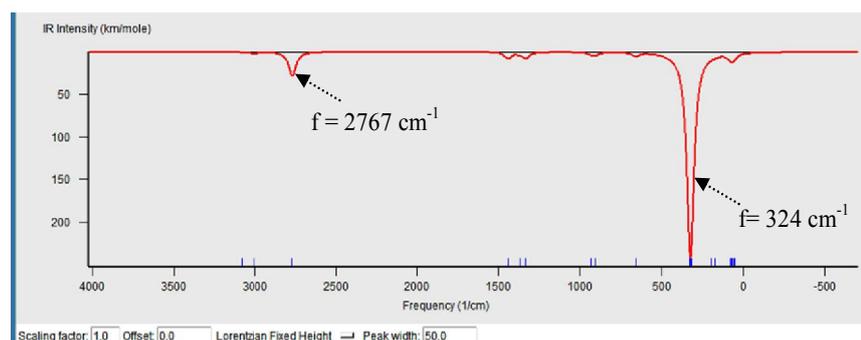
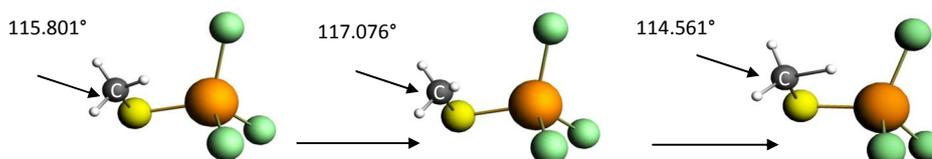


Figure 3. Spectre de vibration du composé $\text{U}(\text{Cl}_3)$ (SMe)

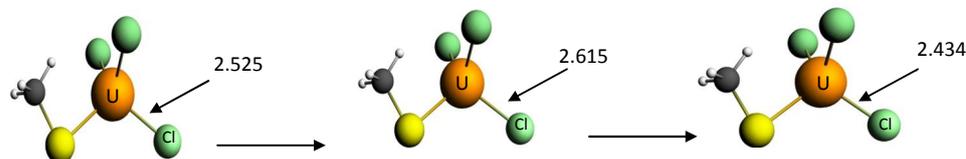
On constate que ce spectre n'est composé que de fréquences positives avec deux pics nets, situés à 2767 cm^{-1} et à 324 cm^{-1} . Pour le 1^{er} pic, on observe la déformation 'Bending', c'est-à-dire une variation des angles de liaisons :

- $\langle \text{H}-\text{C}-\text{H} \rangle$ au niveau du pic $f = 2767 \text{ cm}^{-1}$



Et une 'Stretching' (élongation des longueurs de la liaison) :

- U-Cl₃ au niveau du pic $\nu = 324 \text{ cm}^{-1}$



II. Etude de la réactivité du complexe [U(Cl)₃SMe] vis-à-vis des petites molécules hétéroallènes CO₂ et CS₂

Afin d'étudier la réactivité du complexe actinide [U(Cl)₃SMe] avec les petites molécules CO₂ et CS₂, on effectue des calculs LT (Linear Transit) sur les réactifs. On rappelle qu'un calcul LT est une suite de calculs d'optimisations de géométries; il suffit de choisir une coordonnée de réaction (dans notre cas, c'est la distance entre l'atome de carbone de la molécule hétéroallène (CO₂ ou CS₂) et l'atome de soufre S du complexe organoactinide [U(Cl)₃SMe]), que l'on fait diminuer d'une valeur initiale prise égale à 2.541 Å à une valeur proche de 1.77 Å (nombre de pas choisi=10). Cela permettra à la réaction de se réaliser et de pouvoir identifier les différentes espèces intervenant durant la réaction (états de transition et produits finaux), comme illustré sur la figure 4.

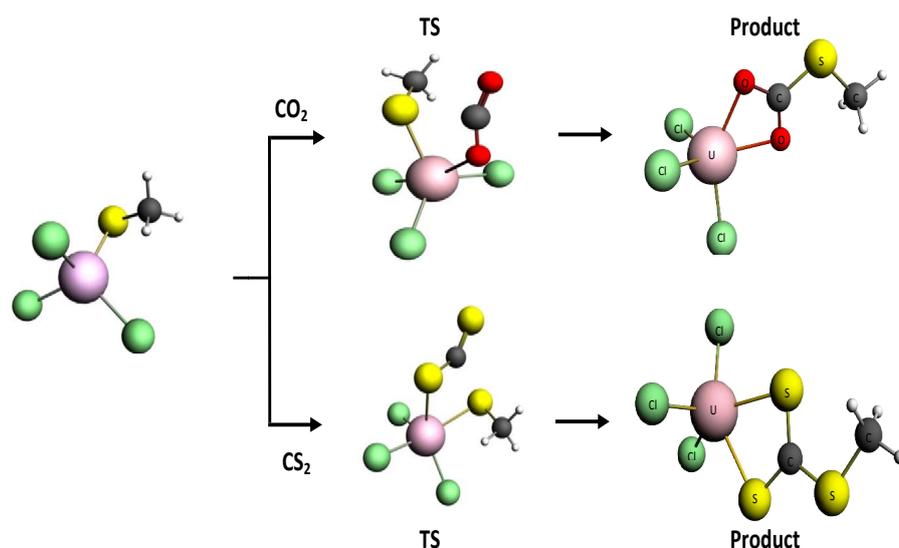


Figure 4. Réactions entre le complexe [U(Cl)₃(SMe)] et les molécules CS₂ et CO₂.

Les résultats des calculs LT, effectués en phase gazeuse au niveau de théorie DFT/BP86 sur les réactions $[U(Cl)_3(SMe)] + CS_2$ (ou CO_2), montrent que l'insertion de la molécule CO_2 (ou CS_2) dans la liaison U-S du complexe $[U(Cl)_3SMe]$ se fait de la même manière: à savoir que le mécanisme réactionnel montre qu'on passe des réactifs vers un état d'énergie le plus élevé (état de transition), pour ensuite aller vers un produit final. Donc, l'état de transition relie bien les réactifs aux produits, ce qui est confirmé par les calculs IRC (Intrinsic Reaction Coordinate).

On donne, dans le tableau 4, les principaux paramètres géométriques des états de transition des deux réactions $Cl_3USMe+CO_2$ et $Cl_3USMe+CS_2$.

Tableau 4 : Principaux paramètres géométriques (Distances en Å et angles en degrés) de l'état de transition et dans le produit des deux réactions $Cl_3USMe+CO_2$ et $Cl_3USMe+CS_2$, calculés au niveau DFT/BP86 en phase gazeuse :

| Paramètres géométriques | $Cl_3USMe+CO_2$ | | $Cl_3USMe+CS_2$ | |
|---|-----------------|---------|-----------------|---------|
| | TS | Produit | TS | Produit |
| U_1-Cl_2 | 2.523 | 2.519 | 2.523 | 2.519 |
| U_1-O_{11}/S_{11} | 2.510 | 2.349 | 2.825 | 2.787 |
| U_1-O_{12}/S_{12} | / | 2.360 | / | 2.769 |
| U_1-S_5 | 2.682 | / | 2.710 | / |
| S_5-C_6 | 1.848 | 1.831 | 1.842 | 1.825 |
| $C_{10}-O_{11}/S_{11}$ | 1.178 | 1.297 | 1.658 | 1.720 |
| $C_{10}-O_{12}/S_{12}$ | 1.223 | 1.292 | 1.588 | 1.729 |
| $\langle Cl-U-Cl \rangle$ | 106.6 | 315.4 | 103.9 | 310.5 |
| $O_{12}-C_{10}-O_{11}/S_{12}-C_{10}-S_{11}$ | 153.6 | 119.3 | 145.3 | 122.1 |
| $C_{10}-O_{12}-U_1/ C_{10}-S_{12}-U_1$ | 109.2 | 91.8 | 92.9 | 85.9 |
| $U_1-S_5-C_6$ | 105.9 | / | 87.6 | / |

D'après ce tableau, on remarque que les deux liaisons $U-O_{11}$ de (2.510) et $U-S_{11(CS_2)}$ de (2.825) de l'état de transition sont différentes, on constate que l'oxygène est plus proche de l'uranium par rapport à l'atome de soufre du CS_2 ; on voit que la liaison U_1-Cl_2 est la même dans les deux réactions, ainsi que les deux angles $O_{12}-C_{10}-O_{11}/S_{12}-C_{10}-S_{11}$ qui diminuent de la linéarité (180°) à l'état libre, à 153.6/145.3 dans le TS, puis à 119.3/122.1 dans les produits respectivement pour créer les liaisons U_1-O_{11}/S_{11} et U_1-O_{12}/S_{12} .

On se propose d'étudier ci-dessous ces deux réactions de façon plus détaillée.

1) Etude de la réaction $\{U(Cl)_3(SMe) + CO_2\}$

L'insertion du CO_2 dans la liaison U-S du complexe organoactinide $U(Cl)_3(SMe)$ procède comme suit: un atome d'oxygène de la molécule libre CO_2 se rapproche de l'atome U du complexe ($U(Cl)_3(SMe)$) en raison de la forte attraction électrostatique entre l'oxygène chargé négativement et l'uranium chargé positivement. Ce phénomène est accentué par le caractère oxophylique de l'uranium. Dans cette première étape, la molécule CO_2 perd sa linéarité (180°), atteignant un angle de liaison autour de 153.6° dans le TS, résultant d'une interaction spontanée du dioxyde de carbone avec l'uranium du composé [$U(Cl)_3(SMe)$].

Ainsi, l'élongation de la liaison C-O de 1.174Å en état libre à 1.178Å dans le TS; en parallèle, on observe que la liaison U-S est légèrement allongée conséquence de son interaction avec le CO_2 de 2.580Å pour atteindre une valeur de 2.682Å , conduisant à sa rupture dans un deuxième temps. La deuxième étape montre que le CO_2 s'est inséré dans la liaison U-S avec deux liaisons U-O légèrement différentes (2.349Å et 2.360Å), accompagnée de la formation de la liaison C(co_2)-S conduisant ainsi au produit final de la réaction [$(Cl)_3U(O_2CSMe)$], comme illustré dans la figure 5.

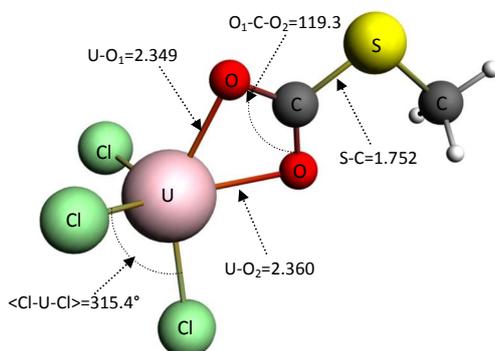


Figure 5. Structure géométrique du complexe produit [$(Cl)_3U(O_2CSMe)$], en phase gazeuse.

L'analyse de la réaction d'insertion de CO_2 du point de vue énergétique est illustrée par le profil d'énergie relative en phase gazeuse, montré en figure 6.

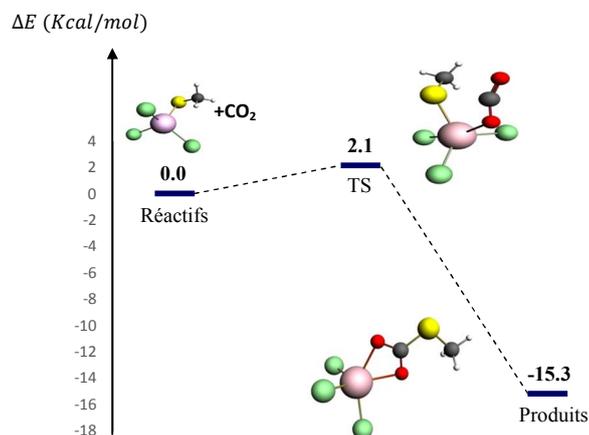


Figure 6. Profil énergétique de la réaction $\{[U(Cl)_3(SMe)]+CO_2\}$ en phase gazeuse

On remarque que ce produit est lié directement à l'état de transition (aucun état intermédiaire entre les deux). Plus de détails sur ce mécanisme réactionnel sont fournis par les grandeurs énergétiques données dans le tableau 5, où on présente les énergies relatives de toutes les espèces impliquées dans la réaction $\{[U(Cl)_3(SMe)]+CO_2\}$, c'est-à-dire les réactifs, TS et produits, calculées en phase gazeuse, ainsi que dans les deux solvants THF et Toluène en utilisant le modèle de solvation COSMO.

Tableau 5 : Energies relatives (en kcal/mol) des points stationnaires de la réaction $\{[U(Cl)_3(SM)]+CO_2\}$ obtenues au niveau de la théorie DFT/ZORA/BP86: les valeurs entre parenthèses sont obtenues dans le THF /toluène.

| Energies relative | | | |
|-------------------|----------|-----------------------|----------------------|
| Me | Réactifs | TS | Produits |
| | | Energies d'activation | Energies de réaction |
| ΔE | 0 (0) | 2.1 (10.5)/(6.4) | -15.3 (-6.1)/(-10.7) |
| ΔH | 0 (0) | 2.2 | -14.4 |
| ΔG | 0 (0) | 11.8 | -3.5 |

On observe que la barrière d'activation ΔE obtenue en phase gazeuse est faible avec une valeur de 2.1 kcal/mol, ce qui est caractéristique d'une réaction rapide devant être facile cinétiquement. L'énergie de réaction calculée, étant de -15.3kcal/mol, montre que cette réaction est donc exergonique et favorable thermodynamiquement.

Dans le solvant (THF et Toluène), au contraire, on observe des valeurs plus élevées des barrières d'activations qui passent vers 10.50 kcal/mol et 6.4 kcal/mol respectivement. La réaction semble plus favorable dans le toluène que dans le THF, résultat attendu du fait de la constante diélectrique du toluène, beaucoup plus basse (2.37) que celle du THF (7.58), car plus la constante diélectrique est élevée, plus les interactions apportées par le solvant sont importantes et compliquent la réaction. Donc, la solvation ne facilite pas la réaction.

1.1) Analyses effectuées

a) Analyse des ordres de liaison de Nalewajski-Mrozek

Dans un premier temps, on commence avec l'analyse des ordres de liaison de Nalewajski-Mrozek, un outil qui fournit des informations intéressantes sur les liaisons au cours de l'insertion du CS₂.

Tableau 6 : Ordres de liaison de Nalewajski-Mrozek des deux états : transition/Produit (valeurs en rouge) de la réaction {U(Cl)₃(SM)]+CO₂}, obtenus au niveau de théorie DFT/ZORA/BP86.

| (Cl) ₃ U(SMe)+CO ₂ | Ordre de liaison TS/Produit |
|--|--------------------------------|
| U-S | 0.987 |
| U-O | 0.374/ 0.603 ; 0.591 |
| S-C | 1.018 / 1.027 |
| S-C | 0.269 / 1.156 |
| C-O | 1.977 / 1.329 |
| C-O | 1.617 / 1.352 |

A travers ces résultats, on remarque que la liaison U-S diminue le long de la réaction d'insertion, passant de 1.338 dans les réactifs libres à 0.987 dans l'état de transition ; dans ce dernier, on voit que les ordres des liaisons C-O diffèrent, l'une est plus petite que l'autre (1.977 et 1.617), ce qui indique que la première liaison C-O s'allonge, permettant ainsi la formation de la première liaison U-O, tandis que S-C augmente révélant l'apparition de la liaison entre S et C. Le produit final présente des liaisons simples, les liaisons C-O ont le plus grand ordre de liaison proche de 1.3, indiquant que ces liaisons sont très fortes.

b) Analyse des charges de Hirshfeld :

La deuxième analyse effectuée est celle des charges de Hirshfeld, donnant les charges nettes portées par les atomes de différentes espèces impliquées dans la réaction, illustre la donation métal-ligand; les résultats de cette analyse sont donnés en figure 7.

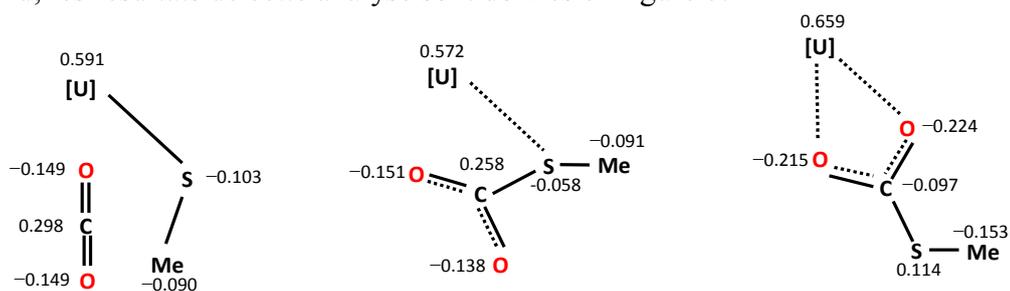


Figure 7: Distribution des charges de Hirshfeld sur les différents atomes des trois états (de gauche à droite, réactifs, TS et produits) de la réaction du complexe $[U(Cl)_3(SMe)]$ avec CO_2 effectuée en phase gazeuse, avec $[U] = UCl_3$

Comme mentionné ci-dessus, l'attraction électrostatique entre un atome d'oxygène et le métal U, initiant la réaction d'insertion, est mise en évidence par l'analyse des charges de Hirshfeld. Dans la première étape (réactifs libres), l'un des deux atomes d'oxygène du CO_2 possède une charge négative (-0.149) est naturellement attiré par le centre métallique U, portant la charge positive (0.591). On note également la charge positive (2.298) du carbone du CO_2 qui a tendance à se rapprocher de l'atome S du composé avec une charge négative (-0,103). Du réactif au TS, les charges varient légèrement, tandis qu'une variation de charge notable se produit entre le TS et le produit. La charge de l'uranium augmente pour atteindre une valeur autour de (0.659), dépassant la valeur initiale; la tendance en sens inverse est observée pour l'atome d'oxygène qui passe vers (-0.215). En fin de réaction, l'atome S du groupement SMe cède beaucoup de sa charge négative de (0.217), soit de (-0.103) à (0.114). L'analyse de Hirshfeld montre que le principal processus électronique est un transfert de charge du métal vers le ligand (l'uranium vers le CO_2).

c) Analyse des orbitales moléculaires frontières

L'analyse des orbitales moléculaires frontières permet de révéler d'autres aspects sur le rôle joué par ces OMF sur la réactivité étudiée. On donne, en figure 8, les énergies et la composition (en pourcentage) des orbitales moléculaires frontières.

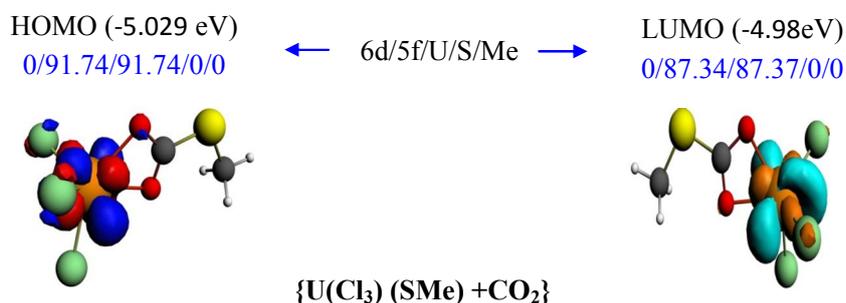


Figure 8. Orbitales moléculaires frontières de l'état de transition lors de la réaction $[U(Cl)_3(SMe) + CO_2]$ déterminées en phase gazeuse.

A partir de la figure 8, on voit que l'orbitale **5f** du métal central (Uranium) a une contribution majoritaire dans la LUMO (87.34%) et la HOMO (91.74%). L'orbitale **6d** et le ligand ne contribuent pratiquement pas à la réaction.

1.2) Vibration moléculaire :

Les résultats du calcul de fréquences sont illustrés en figure 9.

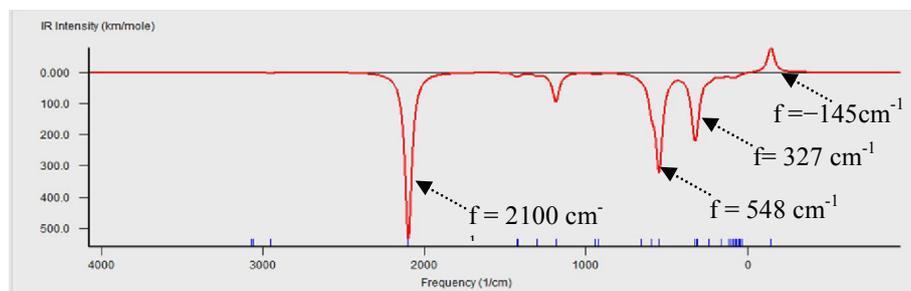
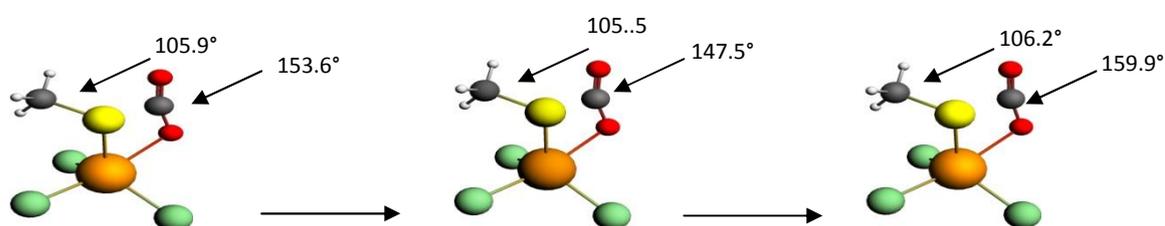


Figure 9. Spectre de vibration de l'état de transition de la réaction $\{U(Cl_3)(SMe) + CO_2\}$.

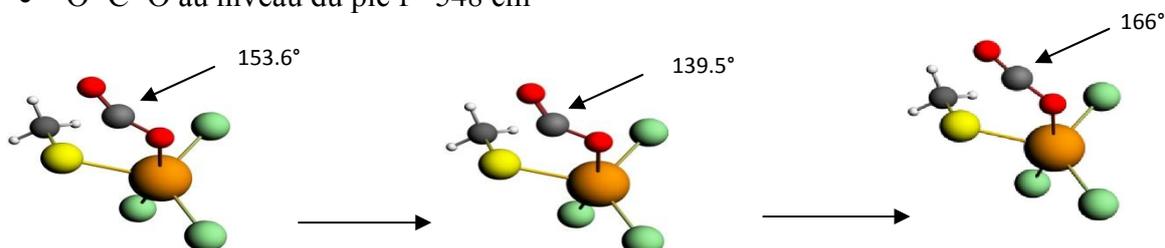
La figure montre le spectre de vibration de l'état de transition. Il présente une seule fréquence imaginaire (il s'agit d'un point-selle de premier ordre, accompagné d'autres fréquences positives).

On observe la déformation 'Bending', c'est-à-dire la variation des angles de liaisons :

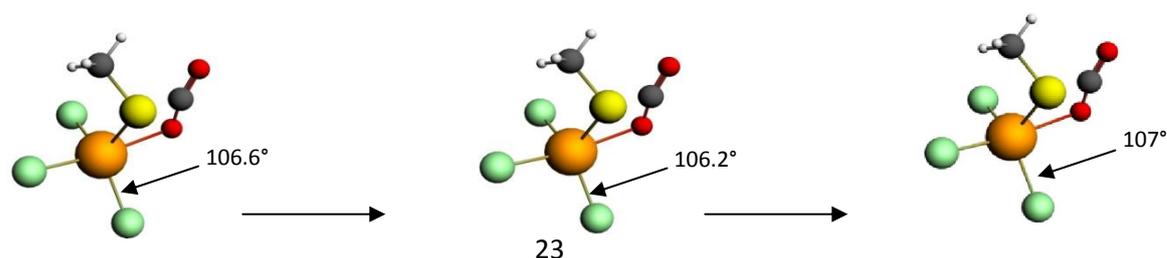
- O-C-O et U-S-C_(Me) au niveau du pic $f = -145 \text{ cm}^{-1}$



- O-C-O au niveau du pic $f = 548 \text{ cm}^{-1}$

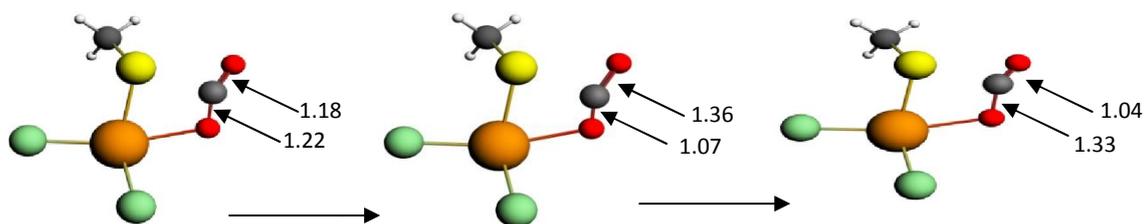


- Cl-U-Cl au niveau du pic $f = 327 \text{ cm}^{-1}$



Et l'élongation (Stretching) des longueurs de liaison :

- C-O₁ et C-O₂ au niveau du pic $f=2100\text{ cm}^{-1}$



Les étapes de vibrations obtenues dans le produit sont illustrées en figure 10 :

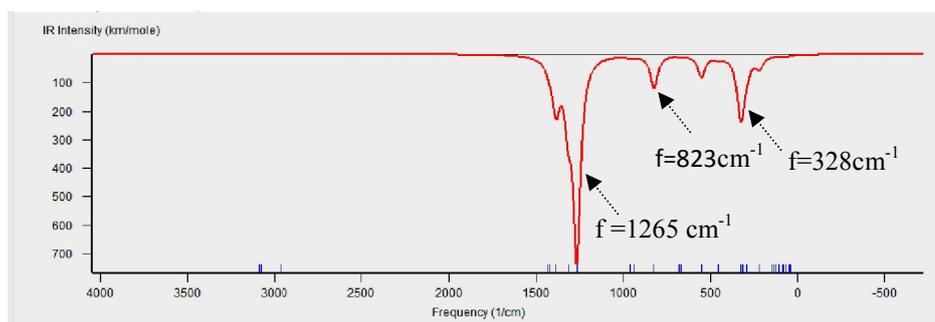
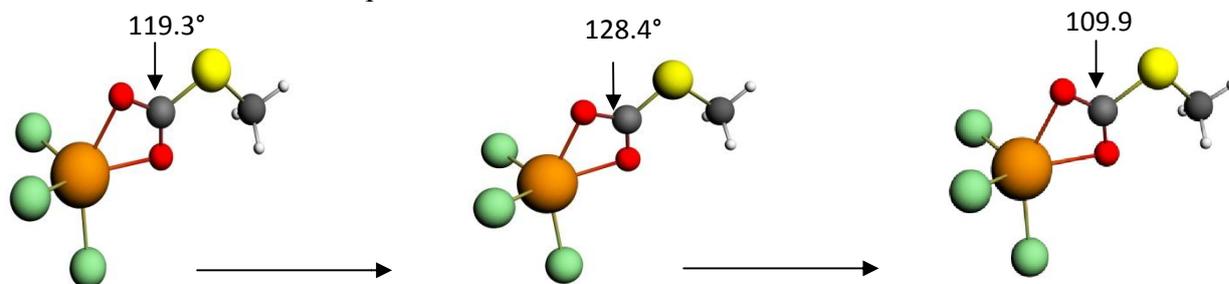


Figure 10. Spectre de vibration de la réaction $\{U(Cl_3) (SMe) + CO_2\}$ dans le produit

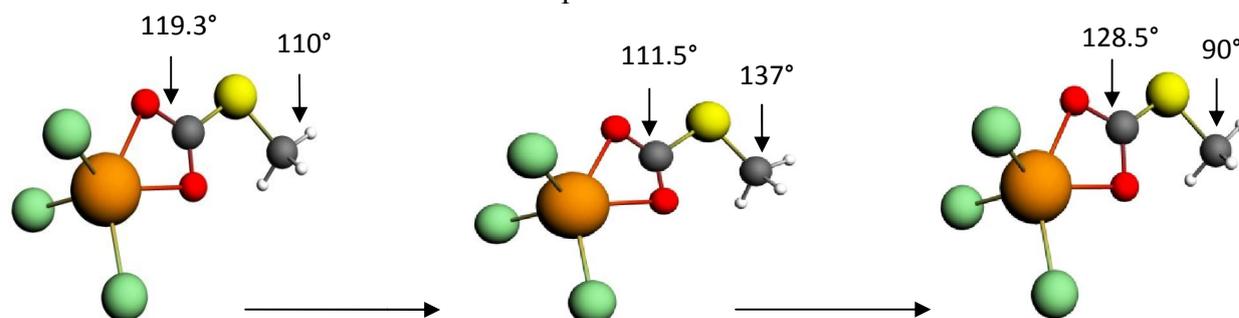
Le spectre ne présente que des valeurs positives.

On observe la déformation 'Bending', c'est la variation des angles de liaisons:

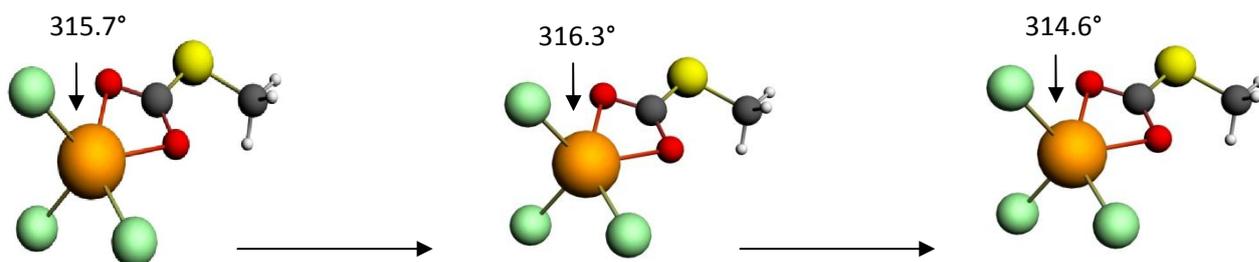
- O-C-O au niveau du pic $f=823\text{ cm}^{-1}$



- O-C-O et $\langle H-C-H \rangle$ au niveau du pic $f=1265\text{ cm}^{-1}$



- $\langle \text{Cl-U-Cl} \rangle$ au niveau du pic $\nu=328 \text{ cm}^{-1}$



2) Etude de la réaction $\{\text{U}(\text{Cl}_3)(\text{SMe}) + \text{CS}_2\}$

Si le mécanisme réactionnel d'insertion du CS_2 se déroule de manière analogue à celui du CO_2 , à savoir qu'un état de transition relie les réactifs au produit de la réaction, l'insertion du CS_2 diffère de celle du CO_2 . Lorsque l'atome de carbone de CS_2 s'approche de l'atome de soufre du groupe SMe , l'une des liaisons C-S est allongée, passant de $1,571 \text{ \AA}$ dans le CS_2 libre à environ $1,658 \text{ \AA}$, accompagnée d'une courbure de la molécule d'environ 145.3° dans le TS. La structure du TS montre une distance de liaison U-S allongée variant de 2.580 \AA à 2.710 \AA pour aboutir à sa rupture lorsque la barrière TS est franchie.

La deuxième étape de la réaction se produit avec l'insertion de la molécule CS_2 entre les atomes U et S avec la création de deux nouvelles liaisons $\text{U-S}(\text{CS}_2)$ et $\text{U-S}(\text{CS}_2)$ qui présentent des longueurs légèrement différentes (2.787 \AA et 2.769 \AA), conduisant ainsi au produit final de la réaction $[(\text{Cl})_3\text{U}(\text{S}_2\text{CSMe})]$ comme illustré dans la figure 11.

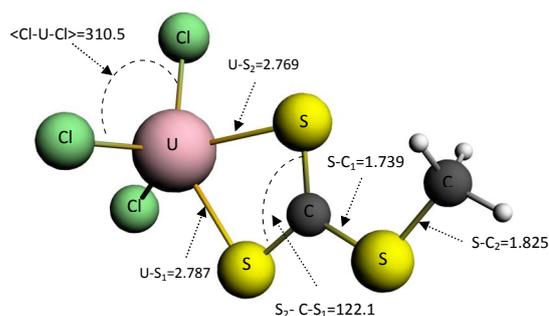


Figure 11. Structure géométrique du complexe produit $[(\text{Cl})_3\text{U}(\text{S}_2\text{CSMe})]$ déterminé en phase gazeuse.

Après avoir effectué des calculs LT, IRC et de fréquences sur la réaction $\text{U}(\text{Cl})_3(\text{SMe}) + \text{CS}_2$, nous avons pu représenter le profil énergétique et les structures géométriques de tous les états stationnaires (TS et produits) dans la figure 12.

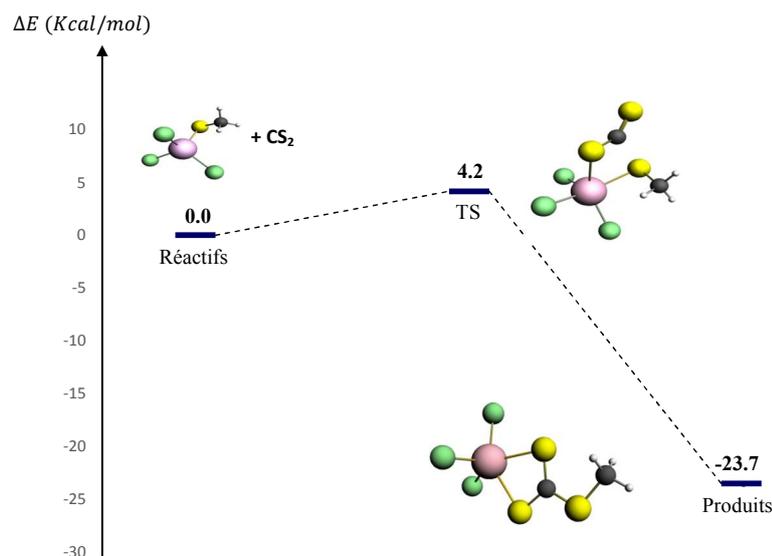


Figure 12. Profil énergétique de la réaction $\{[U(Cl)_3(SMe)]+CS_2\}$ en phase gazeuse.

Le **tableau 7** présente les énergies relatives de toutes les espèces impliquées dans la réaction $\{[U(Cl)_3(SMe)]+CS_2\}$, c'est-à-dire les réactifs, TS et produit, calculées en phase gazeuse, ainsi que dans les deux solvants THF et Toluène.

Tableau 7 : Energies relatives (en Kcal/mol) des points stationnaires de la réaction $\{U(Cl)_3(SM)]+CS_2\}$ obtenues au niveau de la théorie DFT/ZORA/BP86: les valeurs entre parenthèses sont obtenues dans le THF/TOLUENE.

| Me | Energies relative | | |
|------------|-----------------------|-----------------|------------------------|
| | Réactifs | TS | Produits |
| | Energies d'activation | | Energies de réaction |
| ΔE | 0 (0) | 4.2(4.4)/(1.64) | -23.3 (-18.1)/(-20.99) |
| ΔH | 0 (0) | 4.6 | -22.7 |
| ΔG | 0 (0) | 17.1 | -8.2 |

On peut remarquer que le produit est toujours plus stable que les réactifs (réaction exergonique). Nous constatons que la réaction d'insertion est plus efficace dans le toluène puisque l'énergie d'activation ΔE de 1.64 Kcal/mol est plus faible que celle obtenue aussi bien en phase gazeuse de 4.2 kcal/mol que dans le THF de 4.4 kcal/mol.

2.1) Analyses effectuées :

a) Analyse des ordres de liaison de Nalewajski-Mrozek

Dans le **tableau 8** sont donnés les (NMBO) de certaines liaisons sélectionnées impliquées dans le processus d'insertion, calculées en phase gazeuse.

Tableau 8 : Ordres de liaison de Nalewajski-Mrozek de l'état de transition et dans le produit (valeurs en rouge) de la réaction $\{U(Cl)_3(SM)\}+CS_2$ obtenues au niveau de la théorie DFT/ZORA/BP86.

| (Cl) ₃ U(SMe)+CS ₂ | Ordre de liaison TS/Produit |
|--|--------------------------------|
| U-S | 0.879 |
| U-S(CS ₂) | 0.651/ 0.762 ;0.810 |
| S-C | 1.015/ 1.021 |
| S-C(CS ₂) | 0.378/ 1.242 |
| C-S(CS ₂) | 1.502/ 1.312 |
| C-S(CS ₂) | 1.987/ 1.285 |

Les valeurs d'indices (NMBO) des liaisons U-S du complexe et C-S de (CS₂) diminuent de 1.338 et 1.996 dans les réactifs à 0.879 et 1.502 dans l'état de transition respectivement, en accord avec l'augmentation de leurs longueurs de liaisons correspondantes, montrant que ces liaisons deviennent plus faibles. D'autre part, on note la formation d'une liaison U-S(CS₂) faible de 0.651, tandis qu'une liaison S-C(CS₂) de 0.378 commence à se former.

Le produit final présente des liaisons simples avec un ordre de liaison proche de 1 à l'exception des deux atomes de soufres insérés liés à l'uranium pour lesquels les NMBO sont légèrement différents de 0.762 et 0.810 ; ces variations sont en accord avec leurs longueurs de liaison, NMBO le plus bas correspond à la plus grande longueur de liaison.

b) Analyse des charges de Hirshfeld :

L'analyse des charges de Hirshfeld (HA) effectuée donne les résultats consignés en figure 13.

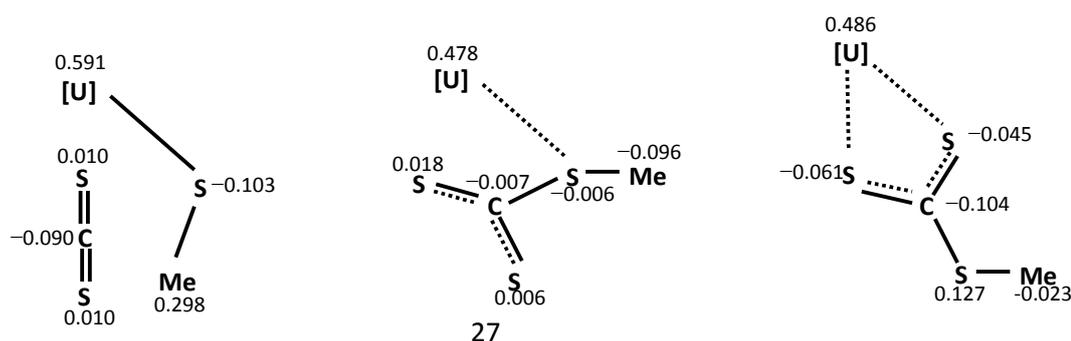


Figure 13 : Distribution des charges de Hirshfeld sur les différents atomes des trois états (de gauche à droite, réactifs, TS et produits) de la réaction du complexe $[U(Cl)_3(SMe)]$ avec CS_2 effectuée en phase gazeuse, avec $[U] = UCl_3$.

Les charges des atomes d'uranium et l'atome S du groupe Me sont respectivement de (0.591) et (-0.103), dans le CS_2 ; le C est chargé négativement (-0.090) et les deux atomes de soufre sont chargés positivement (valeur identique de 0.010) entraînant une attraction électrostatique entre les deux atomes de soufre du CS_2 et l'atome S du groupe Me, ce qui est totalement le contraire lors de la réaction avec le CO_2 , où on observe une attraction effective entre l'uranium et les deux atomes d'oxygène. A l'état de transition, la charge de l'uranium diminue révélant un transfert de charge électronique du ligand vers l'uranium, en parallèle la charge de l'atome S_1 augmente révélant une perte densité électronique, comme on observe la diminution de charge des deux atomes S du (CS_2) qui acceptent des charges négatives pour atteindre une valeur négative de (-0.045) et (-0.061) dans le produit final, où on trouve une valeur de charge de l'uranium de (0.486) inférieure à la charge initiale.

c) Analyse des orbitales moléculaires frontières :

L'analyse orbitale effectuée donne les résultats montrés en figure 14 (les pourcentages % (6d/5f/U/S/Me) donnent les contributions des orbitales métalliques 6d et 5f).

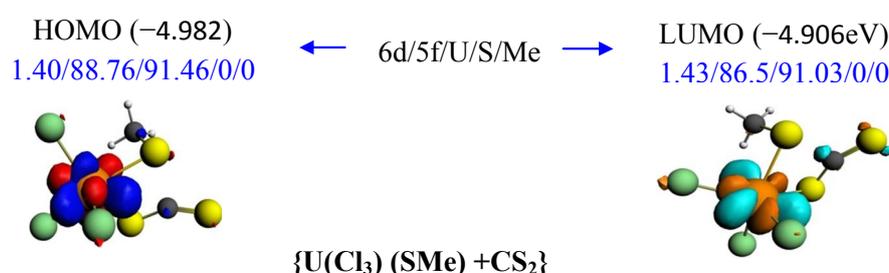


Figure 14. Orbitales moléculaires frontières de la réaction $[U(Cl)_3(SMe) + CS_2]$ à l'état de transition déterminées en phase gazeuse.

A partir de la figure 13, on voit que l'orbitale **5f** du métal central (Uranium) a une contribution majoritaire dans la LUMO (86.5%) et la HOMO (88.76%). L'orbitale **6d** a une contribution minoritaire d'environ (1.4%) dans la HOMO et la LUMO, tandis que le ligand ne contribue pas à la réaction.

2.2) Vibration moléculaire

Le calcul de fréquences nous permet de distinguer l'état de transition (énergie maximale), noté TS, caractérisé par une seule fréquence négative (ou fréquence imaginaire).

Les étapes de vibrations obtenues à l'état de transition sont illustrées en figure 14:

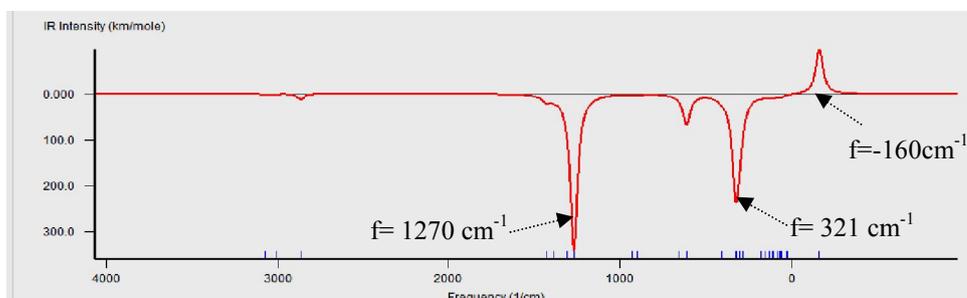
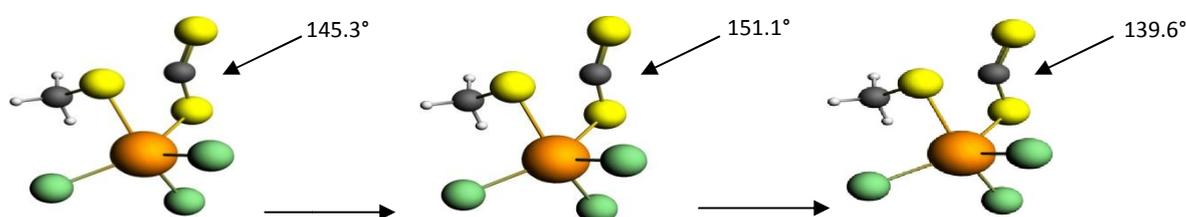


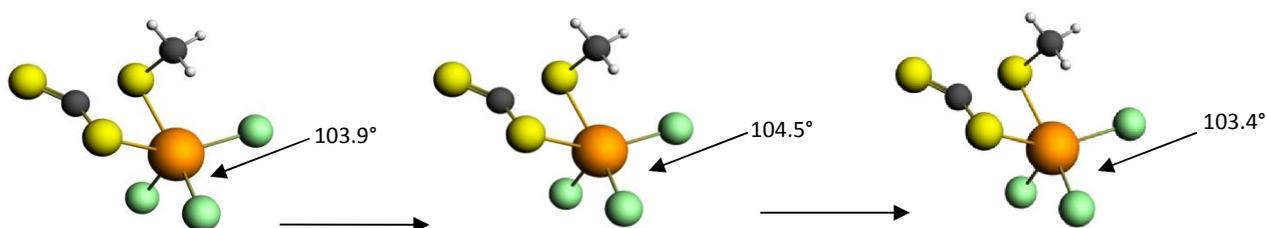
Figure 14. Spectre de vibration de la réaction $\{U(Cl_3)(SMe) + CS_2\}$ de l'état de transition.

La figure montre le spectre de vibration à l'état de transition. Il présente une seule fréquence imaginaire s'agit d'un point-selle de premier ordre. On observe la déformation 'Bending', c'est la variation des angles de liaisons:

- S-C-S au niveau du pic $f = -160 \text{ cm}^{-1}$

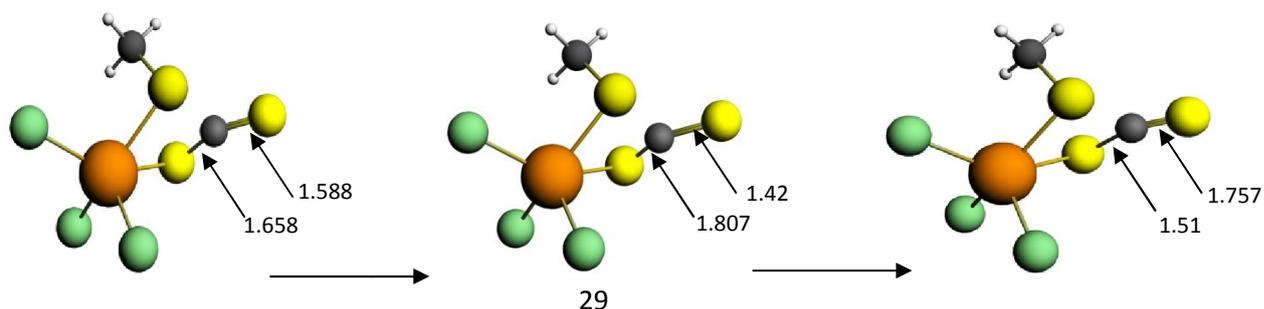


- Cl-U-Cl et au niveau du pic $f = 321 \text{ cm}^{-1}$



et l'élongation 'Stretching' des longueurs de liaison :

- C-S₁ et C-S₂ au niveau du pic $f = 1270 \text{ cm}^{-1}$



Les étapes de vibration obtenue dans le produit sont illustrées dans la figure 15:

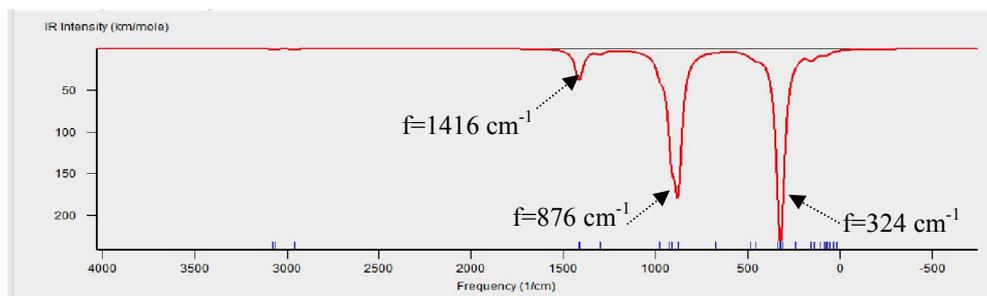
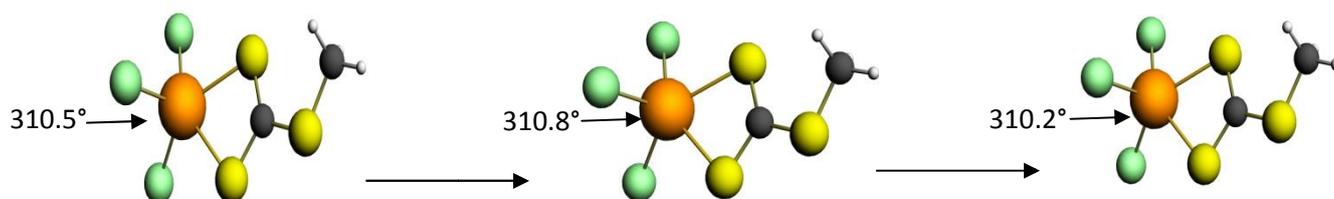


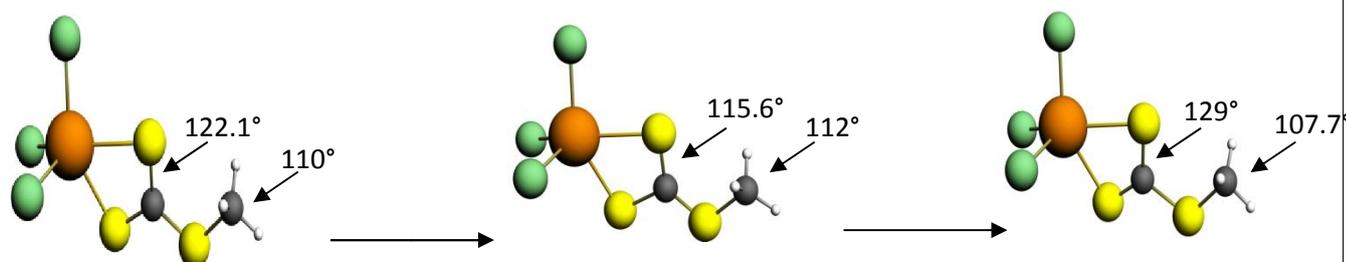
Figure 15. Spectre de vibration de la réaction $\{U(Cl_3)(SMe) + CO_2\}$ dans le produit

On constate que le spectre de fréquences ne présente que des valeurs positives, avec trois pics correspondant aux fréquences $f_1=324\text{ cm}^{-1}$, $f_2=876\text{ cm}^{-1}$ et $f_3=1416\text{ cm}^{-1}$. On observe la déformation (Bending), correspondant à la variation des angles :

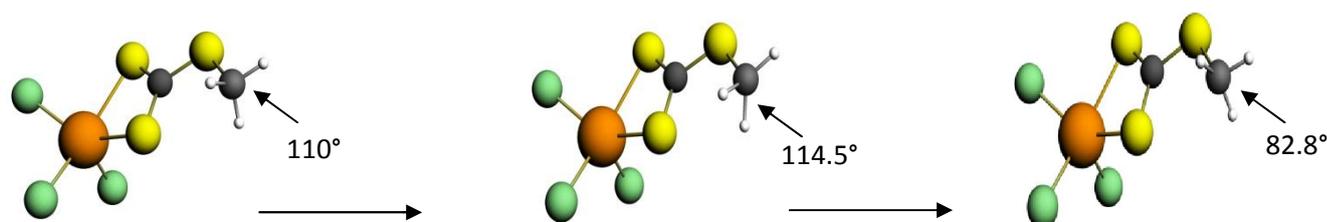
- Cl-U-Cl au niveau du pic $f=324\text{ cm}^{-1}$



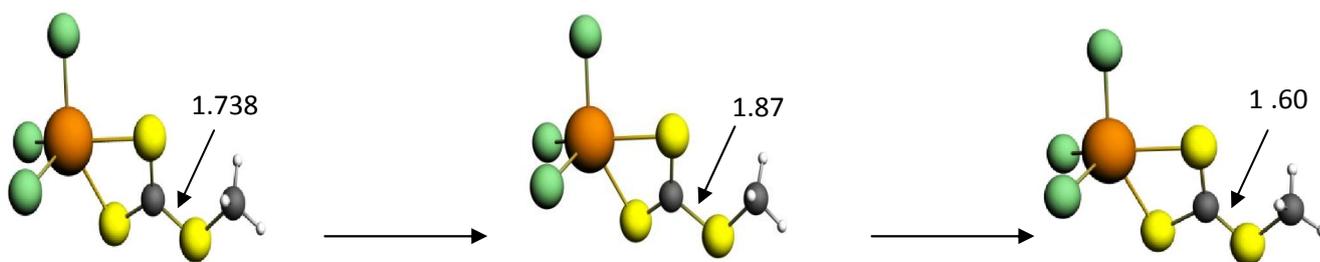
- S-C-S et $\langle H-C-H \rangle$ au niveau du pic $f=876\text{ cm}^{-1}$



- $\langle H-C-H \rangle$ au niveau du pic $f=1416\text{ cm}^{-1}$



Alors qu'on observe l'élongation (Stretching) de la longueur de liaison : S-C au niveau du pic $f=876\text{ cm}^{-1}$



II. Comparaison entre l'insertion de CO₂ et CS₂ dans la liaison U-S du complexe Cl₃USMe :

Selon les résultats discutés ci-dessus, nous constatons que la réaction de [U(Cl)₃(SMe)] avec CO₂ est plus efficace et favorisée que celle avec CS₂ en phase gazeuse.

En effet, la réaction {[U(Cl)₃(SMe)]+ CS₂} doit surmonter une barrière énergétique élevée (4.2 kcal mol⁻¹) par rapport à la même réaction avec le CO₂ où la barrière énergétique est beaucoup plus petite (2.1 kcal mol⁻¹).

Le mécanisme réactionnel est identique dans les deux réactions d'insertion, au vu de leurs profils énergétiques. L'état de transition relie directement le réactif et le produit sans aucun intermédiaire entre eux.

Cependant, des différences apparaissent dans la distributions de charges atomiques de Hirshfeld qui sont différentes pour les réactions d'insertion du CO₂ et du CS₂, en effet, en plus du caractère oxophylique de l'atome d'uranium, dans la réaction {[U(Cl)₃(SMe)]+CO₂} où l'atome de C(CO₂) est chargé positivement (2.98), l'atome S₁(SR) chargé négativement (-0.103), l'atome U chargé positivement (0.591), et l'atome O chargé négativement (-0.149) favorisant cette réaction contrairement celle avec le CS₂ où l'atome C est chargé négativement (-0.090) et S chargé positivement (0,010).

Comme on observe que dans l'état de transition et dans le produit final, les atomes d'oxygène acquérant une charge négative importante passant vers (-0.224,-0.215) alors que l'uranium présente une charge de 0.659.

Aussi, cette différence avec CS₂ est due au fait que les liaisons C-O (1.329/1.352) de CO₂ dans le produit sont plus fortes que les liaisons C-S (1.312/1.285) de CS₂ et donc la molécule CO₂ plus stable et plus électronégative que CS₂, ce qui rend plus favorable un transfert de charge vers CO₂ que vers CS₂ et donc le produit de l'insertion de CO₂ plus stable que CS₂.

Conclusion :

Ce travail décrit une étude théorique sur la réactivité en phase gazeuse et dans le solvant (THF et Toluène) du complexe organométallique de l'uranium de type $[(U(Cl)_3(SMe)), (Me= CH_3)]$ à travers l'insertion de CO_2 et CS_2 dans la liaison U-S de ce composé.

Pour cette étude, nous avons mis en œuvre la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans son approximation régulière d'ordre zéro (ZORA), qui permet de tenir compte des effets relativistes, très importants dans le complexe étudié (l'uranium étant un élément lourd). Cette technique utilisée (DFT/ZORA/BP86/TZP) nous a permis d'obtenir de bons résultats, les géométries optimisées étant en bon accord avec les données expérimentales RX disponibles.

Les structures des états de transition et des produits ont été caractérisées et confirmées par des calculs LT et des calculs de fréquence où les modes de vibration atomiques (Stretching et Bending) ont été ainsi déterminés.

Plusieurs analyses ont été effectuées, telles que l'analyse des orbitales moléculaires (OMF), l'analyse des populations de Mulliken et celle des charges de Hirshfeld; elles fournissent un moyen d'estimation des charges nettes portées par les atomes, ainsi que le rôle joué par les orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO). On montre également que la réaction d'insertion du CO_2 est favorisée par l'attraction électrostatique entre l'atome C chargé positivement du CO_2 et l'atome S chargé négativement du ligand SR, ainsi que l'attraction entre un des atomes d'oxygène et l'uranium, conduisant à la formation de liaisons U-O de caractère plus ioniques que les liaisons U-S formées dans la réaction d'insertion du CS_2 .

Enfin, les barrières d'activation calculées de ces deux réactions montrent que l'insertion du CO_2 dans la liaison U-S est plus facile et plus rapide que celle du CS_2 en accord avec l'observation expérimentale dans une étude similaire de l'insertion de petite molécule CO_2 et CS_2 dans les complexes bithiolates de l'uranium [11]. Cette réactivité (meilleure) distincte du dioxyde de carbone est expliquée par la plus grande électronégativité de O, permettant ainsi une bonne alternance des charges dans le complexe de transition.

Ce travail d'initiation à la recherche nous a permis de nous familiariser avec l'utilisation, pour la première fois, de certains logiciels de chimie quantique tels qu'ADF (Amsterdam Density Functional) employé pour les différents calculs (optimisation de géométries, fréquences, LT) et MOLEKEL pour la visualisation de molécules et la détermination de paramètres géométriques (distances interatomiques, angles entre liaisons) et de paramètres électriques (charges nettes atomiques).

Bibliographie

- [1] J.A. Labinger, J.E. Bercaw, *Nature* 417 (2002) 507e514.
- [2] H. Arakawa, M. Aresta, J.N. Armor, M.A. Barteau, E.J. Beckman, A.T. Bell, J.E. Bercaw, C. Creutz, E. Dinjus, D.A. Dixon, K. Domen, D.L. Dubois, J. Eckert, E. Fujita, D.H. Gibson, W.A. Goddard, D.W. Goodman, J. Keller, G.J. Kubas, H.H. Kunq, J.E. Lyons, L.E. Manzer, T.J. Marks, K. Morokuma, K.M. Nicholas, R. Periana, L. Que, J. RostrupeNielsen, W.M.H. Sachtler, L.D. Schmidt, A. Sen, G.A. Somorjal, P.C. Stair, B.R. Stults, W. Tumas, *Chem. Rev.* 101 (2001) 953e996.
- [3] J. Burdeniuc, B. Jedlicka, R.H. Crabtree, *Chem. Ber. Recueil* 130 (1997) 145e154.
- [4] B. Wayland, X. Fu, *Science* 311 (2006) 790e791.
- [5] J.M. Berg, R.H. Holm 4, Interscience, New York, 1982.
- [6] D. Coucouvanis, *Ace. Chem. Res.* 24 (1991) 1e8.
- [7] B.C. Wiegand, C.M. Friend, *Chem. Rev.* 92 (1992) 491e496.
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* (1964) 136.
- [9] W. Kohn, L. Sham, *J. Phys. Rev. A* (1965), 1133.
- [10] D. L. Clark, M. M. Miller, J. G. Watkin, *Inorg. Chem.*, 1993, 32, 772.
- [11] C. Lescop, T. Arliguie, M. Lance, M. Nierlich, M. Ephritikhine, *J. Organomet. Chem.* 580 (1999) 137e144.
- [12] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 1964, 136, B864.
- [13] (a) C. Fonseca Guerra, J.G. Snijders, G. te Velde, E.J. Baerends, *Theor Chem Acc* 1998, 99, 391. (b) ADF2014, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit.
- [14] (a) J.P. Perdew, *Phys. Rev.*, 1986, B33, 8822. (b) erratum J.P. Perdew, *Phys. Rev.*, 1986, B33, 7046.
- [15] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098.
- [16] ADF2010.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>.
- [17] P.M. Boerrigter, G. te Velde, E.J. Baerends, *Int J Quantum Chem* 1988, 33, 87.
- [18] A.D. Becke, *Phys. Rev.*, 1988, A38, 3098.
- [19] J.P. Perdew, *Phys. Rev.*, 1986, B33, 8822.
- [20] E. van Lenthe, A.E. Ehlers, E.J. Baerends, *J. Chem. Phys.*, 1999, 110, 8943.
- [21] S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry*, Wiley, New-York, 2006.
- [22] MOLEKEL4.3. P. Flukiger, H.P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, Swiss Center for Scientific Computing, Manno (Switzerland). 2000. <http://www.cs.ch/molkelcs>.
- [23] P. C. Leverd, M. Ephritikhine, M. Lance, J. Vigner, M. Nierlich, *J. Organometallic Chem.* 507 (1996) 229-237

Annexe: Exemple de fichier de données « input » du programme de calcul ADF

Il s'agit d'un calcul à l'état de transition (TS) sur la réaction {U(Cl₃) (SMe) +CO₂} au niveau théorique DFT/ZORA/BP86/TZP]

```
occupations smearq=0.001
TITLE Cl3USMe_CO2
ATOMS
1 U   -0.256164000000   -0.049965600000   0.086743700000
2 Cl   0.770837000000   1.289890000000   -1.780170000000
3 Cl  -2.559270000000   0.965330000000   -0.015069200000
4 Cl  -0.825086000000  -2.428920000000   -0.496495000000
5 S   -0.151707000000   0.518557000000   2.873740000000
6 C   -0.490351000000   2.293480000000   3.182390000000
7 H   -0.679371000000   2.413940000000   4.254860000000
8 H    0.412577000000   2.849180000000   2.896990000000
9 H   -1.356790000000   2.624410000000   2.599880000000
10 C   1.684840000000   0.593920000000   1.832140000000
11 O   2.259540000000   1.651410000000   1.846680000000
12 O   1.730980000000  -0.547878000000   1.224220000000
END
TSRC
DIST 5 10 1.0
END

CHARGE 0.0 2
UNRESTRICTED
XC
GGA Becke Perdew
END
RELATIVISTIC Scalar ZORA
GEOMETRY
  smooth aggressive
  transitionstate mode=1
  optim Delocalized
  iterations 500
END
SAVE TAPE21 TAPE13
SCF
iterations 500
converge 1.0e-6 1.0e-3
mixing 0.05
lshift 0.018
END

INTEGRATION 6 6 6

NOPRINT LOGFILE

end input
```

Résumé

Ce mémoire présente une étude théorique sur la réactivité du complexe organoactinide de l'uranium (IV), de formule $[Cl_3U(SMe)]$, à travers l'insertion du CX_2 avec ($X=O, S$) dans la liaison U-S de ce composé. Dans ce travail, on a utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans son approximation régulière d'ordre zéro (ZORA), les effets du solvant étant pris en compte en utilisant le modèle de solvation COSMO.

Grâce à des calculs LT (Linear Transit) et IRC (Intrinsic Reaction Coordinate), les profils énergétiques des réactions $[Cl_3U(SMe)] + CO_2$ (ou CS_2) ont pu être déterminés, la formation des produits pouvant être expliquée par un mécanisme de réaction unique impliquant un état de transition reliant les réactifs aux produits. La réaction d'insertion de CO_2 présente des barrières d'activation plus faibles que celles de l'insertion du CS_2 , conformément aux expériences, qui montrent que les réactions d'insertion du CO_2 sont plus faciles et rapides.

Les analyses orbitales réalisées révèlent le rôle respectif des orbitales 6d et 5f de l'actinide, tandis que les ordres de liaison de Nalewajski-Mrozek (NMBO) fournissent une bonne explication des variations structurelles des liaisons observées au cours des réactions d'insertion. Enfin, les analyses de charges de Mulliken et de Hirshfeld permettent de décrire qualitativement l'évolution des transferts de charge et les interactions se produisant lors des réactions.

Abstract

This dissertation presents a theoretical study on the reactivity of the uranium (IV) organoactinide complex of the formula $[Cl_3U(SMe)]$ through the insertion of CX_2 with ($X=O, S$) in the U-S bond of this compound. In this work, density functional theory (DFT) in its zero-order regular approximation (ZORA) was used, with solvent effects taken into account using the COSMO solvation model.

Using LT (Linear Transit) and IRC (Intrinsic Reaction Coordinate) calculations, the energy profiles of the $[Cl_3U(SMe)] + CO_2$ (or CS_2) reactions could be determined, with the formation of the products able to be explained by a unique reaction mechanism involving a transition state linking the reactants to the products. The CO_2 insertion reaction has lower activation barriers than the CS_2 insertion reaction, consistent with experiments, which show that CO_2 insertion reactions are faster.

The orbital analyses performed reveal the respective roles of the actinide 6d and 5f orbitals, while the Nalewajski-Mrozek (NMBO) bonding orders provide a good explanation for the bond structural variations observed during the insertion reactions. Finally, the Mulliken and Hirschfeld charge analyses provide a qualitative description of the evolution of the charge transfers and interactions occurring during the reactions.