

REPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DES FRÈRES MENTOURI CONSTANTINE 1



FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES

DÉPARTEMENT DE CHIMIE



N°11/D3C/23

Série01/CH/23

En vue de l'obtention du diplôme de

Doctorat 3^{ème} Cycle (LMD)

Option :

Chimie Théorique et computationnelle

THÈSE

INTITULÉE

**Étude théorique DFT des propriétés redox de complexes organométalliques
d'actinides**

Présentée par :

Khadidja Talha-Yassia

Soutenue le : 06/03/2023

Devant les jurys :

Chaouki Boudaren	Professeur à l'Université Frères Mentouri - Constantine 1	Président
Berkahem Anak	Professeur à l'Ecole Normale Supérieure Constantine	Examineur
Abdelali Fiala	Professeur à l'Université Frères Mentouri - Constantine 1	Examineur
Lotfi Belkhiri	Professeur à l'Université Frères Mentouri - Constantine 1	Directeur de Thèse
Abdou Boucekkine	Professeur à l'Université Rennes 1 (France)	Co-Directeur de Thèse

2022-2023

Dédicace

À mon très cher père Ahmed.

*À la plus belle créature que Dieu a créée sur terre, À ma mère Aicha
Talha*

À mon mari Saleh Yassia qui a toujours été à mes côtés.

À mes deux trésors Chahd et Djoud.

À mes sœurs

*Amira avec Zahra Djouri et Yahiya Seif
Edin, Boutheina avec Ahmed Siradj Edin,*

Khouloud, Raounak et Mahiteb .

*Sans oublier mes Frères Yacine Sawla, Youssef Brihi , Takj Talhi et
Ibrahim Gharbi .*

À mon très cher oncle Salim Talha et sa famille.

*À mon beau-père Nour Eddin Yassia, ma belle-mère Farida
Benfrih, ma belle-sœur Fatima Zahraa, mes beaux-frères Abd
Erazek et sa femme Marwa , Mouhamed elaid .*

À tous mes amis et collègues.

Khadidja Talha.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein de Laboratoire de Physique Mathématique et Subatomique (LPMS), l'équipe de Chimie Théorique & Computationnelle Moléculaire CTCM, sous la codirection de Mr. Lotfi BELKHIRI, Professeur à l'université des Frères Mentouri Constantine 1, et de Abdou Boucekkine. Professeur émérite à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes - ISCR UMR 6226 CNRS, de l'université Rennes 1 (France).

Je tiens tout d'abord à les remercier tout particulièrement d'avoir accepté d'encadrer mon travail de recherche, pour leurs patiences, leurs écoutes, leurs esprit critique, leurs efforts et leurs conseils qui m'ont permis de parachever ma thèse de doctorat et pour tout l'aide qu'ils m'ont fourni pour la réalisation de nos calculs théoriques à Rennes.

J'exprime également mes remerciements à Mr. Chaouki Bouadren, Professeur à l'université Frères Mentouri Constantine 1, et Directeur du département de Chimie, d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail et de présider le jury.

Je tiens à remercier tout particulièrement Mme Berkahem Anak, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure ENS de Constantine et présidente du CSD Chimie, d'avoir bien voulu juger ce travail et accepter de le juger malgré ses multiples charges.

Je remercie également Mr. Abdelali Fiala, Professeur à l'université Frère Mentouri Constantine 1, d'avoir bien voulu jurer ce travail malgré ses multiples charges.

Je suis reconnaissant à tous mes amis du groupe CTCM du LPMS, pour leurs encouragements et leur aide et toute personne m'ayant aidé de près ou de loin.

Mes remerciements s'adressent aussi à tout le personnel administratif de notre département de chimie et de la faculté des sciences exactes, pour leurs gentillesse et leurs disponibilités durant toutes ces années d'études.

SOMMAIRE

Dédicace

- **Remerciements**
- **Abréviations**
- **Table des Figures et liste des Tableaux**
- **Introduction Générale**

Chapitre I Rappel sur la chimie des éléments f et de leurs complexes

I. Introduction & problématique	1
II. Propriétés physico-chimiques des éléments f	3
II.1 Classification des éléments f	3
II.2. Configuration électronique	4
II.3. Degré d'oxydation	5
II.4 Les orbitales 5f	6
II.5. Le rayon ionique et nombre de coordination (NC)	7
II.6 . Etats de spin Multiplet	8
III. Propriétés électrochimiques des composés d'actinides	9
III.1. Propriété redox et Voltamètre cyclique	9
III.2. Définition du potentiel de demi-vague $-E_{1/2}(V)$	9
IV. Comportement Redox des complexes organométalliques de l'uranium	10
IV.1 Affinité électronique	11
IV.1.a. Affinité électronique atomique	11
IV.1.b. Affinité électronique moléculaire	12
IV.1.c. Différentes méthodes pour déterminer l'affinité électronique	13
IV.2 Energie d'ionisation	13
V. Aperçu théorique sur les études du comportement redox de complexes d'uranium : apport de la méthode DFT/ZORA relativiste	14
Référence	16

Chapitre II Aspect théorique et méthodologique

I. Introduction	20
II. La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	21
II.1. Principes de la théorie DFT : théorèmes de Kohn Hohenberg	21
II.1.a. Premier Théorème de Hohenberg et Kohn (HK1)	21

II.1.b. Deuxième théorème (HK2)	21
II.1.c. Les équations de Kohn et Sham	22
II.1.d. principale difficulté : Expression de l'énergie d'échange-corrélation E_{xc}	23
II.2. Fonctionnelles d'échange et de corrélation	23
II.2.a. L'approximation de la Densité Locale (LDA)	23
II.2.b. L'approximation du gradient généralisé de la densité (GGA)	24
II.2.c. Fonctionnelles hybrides...	25
III. Introduction à la Théorie de la Fonctionnelle de Densité Relativiste	26
III.1. Aperçu bibliographique	26
III.2. Méthodes de calculs relativistes	26
IV. Présentation du programme ADF	27
V. Quelques caractéristiques disponibles dans le programme ADF	28
V.1. Noyau (cœur) gelé	28
V.2. Les bases	28
V.3. Effets de Solvant par COSMO	28
V.4. Calculs COSMO + SO	29
V.5. Optimisation de la géométrie	29
Références	29

Chapitre III

Etude DFT des propriétés redox de complexes biscyclopentadiényles d'uranium (C_5Me_5)₂U[N(SiMe₃)₂]X (X = F, Cl, Br, I, N₃, NCO, OMe, Oph, ONEt₂ et NEt₂)

I. Introduction	31
II. Etude structurale des complexes $Cp_2^*U(TMS)_2X$	32
II.1. Optimisation des géométries moléculaires	32
III. Propriétés redox des complexes $Cp_2^*U(TMS)_2X$	36
III.1. Analyse énergétique et calcul des TBE (eV)	36
III.2. Corrélation de l'énergie d'ionisation EI (eV) avec le potentiel redox $E_{1/2}$ (V) U^V/U^{IV}	37
III.3. Corrélation des Affinités Electroniques AE(eV) avec le potentiel redox $E_{1/2}(U^{IV}/U^{III})$	39
IV. Analyse de la structure électronique ⁴²	43
IV.1. Analyse orbitalaire	43
IV.2. Analyse de population NPA et des indices de liaisons Mayer et NM	48
V. Conclusion	50
Références	51

Chapitre IV
Effet Tuning-électronique du ligand auxiliaire X sur les propriétés redox de complexes
biscyclopentadiényl-uranium pentavalent $\text{Cp}_2\text{U}^{\text{V}}(=\text{N}-\text{Ar})\text{X}$

(Ar = 2,6- $\text{iPr}_2\text{-C}_6\text{H}_3$; X = OTf, SPh, NPh₂, OPh, Me, Ph, C \equiv CPh, N=CPh₂).

I. Introduction	56
II. Optimisation des géométries moléculaires	59
III. Analyses de la structure électronique	65
III.1. Analyse des charges et populations atomiques	65
III.2. Analyse des ordres de liaisons Mayer et Nalewajski-Mrozek	70
IV. Propriétés redox	71
IV.1. Énergies d'ionisation (IE)	71
IV.2. Affinités électroniques (EA)	74
V. Méthodologie et technique de calcul DFT	86
VI. Conclusions	88
References	89
▪ CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES	91

LISTE DES ABREVIATIONS & ACRONYMES

DFT	La théorie de la fonctionnelle de la densité, de l'anglais
LDA	Approximation de la densité locale
GGA	Approximation des gradients généralisée
HF	Hartree-Fock
ZORA	L'approximation régulière de l'ordre Zéro, de l'anglais : Zeroth Order Regular Approximation
HK	Hohenberg et Kohn
BP86	Becke88(B), Perdew 86
ADF	de l'anglais : Amsterdam Density Functionnal
NPA	Analyse des populations naturelles, de l'anglais : Natural Populations Analyse
TBE	L'énergie totale de liaison, de l'anglais : Total Bonding Energy
OM/OA	Orbitale Moléculaire / Orbitale Atomique
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
LCAO	Combinaison linéaire d'orbitales atomiques
SOMO	Orbital moléculaire occupé individuellement, de l'anglais : Single Occupied Molecular Orbital.
THF	TetraHydroFurane
COSMO	COnductor-like Screening Model
BP86	Becke and Perdew (1986)
LSDA	Approximation de la densité de spin locale
TPZ	Triple Zeta Polarisé
NM	Nalewajski-Mrozek

Liste des Tableaux

Chapitre I

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

Le tableau 2 : états d'oxydation usuels des ions Ln (4f) et An (5f)

Tableau 3 : Fonctions angulaires des 7 orbitales *f* réelles.

Tableau 4 : Rayons ioniques des ions Ln⁺³ et An⁺³ (NC = 6).

Tableau 5 : états de plus haut spin pour les ions trivalents **4f** (Ln³⁺) et **5f** (An³⁺).

Chapitre II

Tableau 1 : Quelques approches relativistes utilisées en chimie quantique.

Chapitre III

Tableau 1 : Longueurs U–X (Å), U–N(Si) et U–Cp (Å) et angles (°) des liaisons optimisées en méthode ZORA/BP86/TZP des complexes U(III)/U(IV)/U(V) Cp₂*U(TMS)₂X en phase gazeuse et solvatée COSM/THF comparées aux données RX U(IV) entre gras disponibles.

Tableau 2 : TBE et *E_i* (eV) des couples U^V/U^{IV} redox de complexes RX Cp₂*U(TMS)₂X (X = F, Cl, Br, N₃, NCO) calculés en méthode ZORA/BP86/TZP en phase gazeuse, solvantée THF et incluant le spin-orbite couplage (SO) et comparés aux potentiels expérimentaux d'oxydation U^V/U^{IV} demi-vague *E_{1/2}* (V).

Tableau 3 : TBE et *E_i* (eV) des couples redox U^V/U^{IV} de complexes Cp₂*U(TMS)₂X modèles (X = I, OTf, OMe, Oph, ONEt₂ et NEt₂) calculés en méthode ZORA/BP86/TZP en phase gazeuse, solvantée THF et en incluant le spin-orbite couplage (SO).

Tableau 4 : Affinités électroniques des complexes RX Cp₂*U(TMS)₂X (X = F, Cl, Br, N₃, NCO), calculées au niveau ZORA/BP86/TZP en phase gazeuse, solvatée THF/COSMO (en italique) et correction spin-orbite (gras italique) comparées aux potentiels redox *E_{1/2}* (V) expérimentaux.

Tableau 5 : Affinités électroniques des complexes Cp₂*U(TMS)₂X modèles (X = OTf, I, OMe, Oph, ONEt₂ et NEt₂) calculées au niveau ZORA/BP86/TZP en phase gazeuse, solvatée THF/COSMO en spin-orbite inclus comparées aux potentiels redox *E_{1/2}* (V) expérimentaux de complexes apparentés.

Tableau 6 : Energies LUMO et SOMO des complexes RX Cp₂*U(TMS)₂X neutres (U^{IV}) en phase solvatée COSMO et avec correction spin-orbite, corrélées avec AE(eV), EI (eV) et aux potentiels réduction et d'oxydation *E_{1/2}* (IV/III), *E_{1/2}* (V/IV), respectivement.

Tableau 7 : Energies LUMO et SOMO des complexes modèles Cp₂*U(TMS)₂X neutres (U^{IV}) en phase solvatée COSMO et avec correction spin-orbite, corrélées avec AE(eV), EI (eV) et aux potentiels réduction et d'oxydation *E_{1/2}* (IV/III), *E_{1/2}* (V/IV), respectivement.

Tableau 8 : Analyse ZORA/BP86/COSMO de population de Mulliken (MPA) et indices de liaisons de Mayer et Nalewajski-Mrozek (NM) des complexes RX Cp₂*U(TMS)₂X U^{IV}/U^{III} en phase solvatée (COSMO).

Tableau 9 : Analyse ZORA/BP86/COSMO de population NPA et indices de liaisons de Mayer et Nalewajski-Mrozek (NM) des complexes modèles Cp₂*U(TMS)₂X U^{IV}/U^{III} en phase solvatée (COSMO).

Chapitre IV

Tableau 1 : Paramètres calculés ZORA/BP86/TZP des distances (Å) et angles (°) de liaisons des complexes cationiques/neutres/anioniques $U^{VI}/U^V/U^{IV}$ $Cp_2U(=N-Ar)X$ en phase gazeuse et en phase solvatée THF (*italiques*) avec les données $RX U^V$ (en gras) et l'écart métrique entre parenthèses (différence entre les distances interatomiques RX et optimisées U^V).

Tableau 2 : Densités de spin métalliques ZORA/BP86/TZP/MPA (ρ), populations de spin 5f et charges nettes métalliques Hirshfeld (q) pour les espèces $U^{VI}/U^V/U^{IV}$ $Cp_2U(=N-Ar)X$, dans le solvant THF.

Tableau 3 : Analyse ZORA/BP86/TZP MPA et NPA des charges nettes métalliques (q) pour les couples $U^{VI}/U^V/U^{IV}$ de complexe $Cp_2U(=N-Ar)X$ en phase solvatée (COSMO/THF).

Tableau 4 : Charges nettes globales ZORA / BP86 / TZP Hirshfeld des fragments [$Cp_2U + NAr + X$] pour les complexes cationique (UVI), neutre (UV) et anionique (UIV), dans le solvant THF.

Tableau 5 : Ordre de liaisons $U-X$ et $U=NAr$ Mayer et NM pour les espèces $U^{VI}/U^V/U^{IV}$ $Cp_2U(=N-Ar)X$ en méthode ZORA/BP86/TZP et en phase solvatée COSMO (THF).

Tableau 6 : Grandeurs TBE et IE (eV) calculées par ZORA/BP86/TZP du couple redox U^{VI}/U^V pour les complexes $Cp_2U(=N-Ar)(X)$ en phase gazeuse, solvatée COSMO/THF et incluant le couplage spin-orbite (SO) et potentiels d'oxydation $U^{VI}/U^V E_{1/2}$ (V) en dernière colonne.

Tableau 7 : Energies TBEs (eV) et AE (eV) calculées du couple redox U^V/U^{IV} pour les complexes $Cp_2U(=N-Ar)X$ en phase gazeuse, en méthode ZORA/BP86/TZP incluant les effets de solvant COSMO/THF et du couplage spin-orbite (SO). Le potentiel de réduction mesuré $E_{1/2}$ (V) est indiqué dans la dernière colonne. ^a nd: non disponible.

Tableau 8 : Energies ZORA/BP86 des niveaux LUMO/SOMO (eV) dans le solvant THF et effets spin-orbite inclus, des complexes neutres UV $Cp_2U(=N-Ar)X$. Les potentiels $E_{1/2}$ (V) d'oxydation (U^{VI}/U^V) et de réduction (U^V/U^{IV}) sont donnés à titre comparatif.

Tableau 9 : Énergies LUMO et SOMO (eV) en méthode ZORA/BP86/COSMO(THF) incluant les effets spin-orbite des complexes neutres $U^V Cp_2U(=N-Ar)$.

Liste des Figures

Chapitre I

Figure 1 : Classification périodique des éléments de Mendeleïev.

Figure 2 : Représentation des 7 orbitales f .

Figure 3 : courbe de demi-vague $-E_{1/2}$ V.

Figure 4 : Diagramme qualitatif des surfaces d'énergie potentielle pour une molécule anionique R^- et une molécule neutre R .

Figure 5 : Diagramme des surfaces d'énergie potentielle pour une molécule cationique R^+ et une molécule neutre R .

Chapitre III

Figure 1 : Géométries des complexes $Cp_2^*U(TMS)_2X$ optimisées en méthode DFT/ZORA/COSMO.

Figure 2 : Paramètres géométriques optimisés des complexes $Cp_2^*U(TMS)_2X$.

Figure 3 : Courbe de corrélation EI (eV) = $f(E_{1/2})$ en méthode ZORA/BP86/TZP des complexes $Cp_2^*U(TMS)_2X$ (X = F, Cl, Br, N₃, NCO). ($R^2 = 0.99$; pente = 1.008, inter = 4.4805) en phase solvatée COSMO/THF + so.

Figure 4 : Corrélation $AE^{gaz} = f(E_{1/2})$ en phase gazeuse.

Figure 5 : Corrélation $AE^{cosmo} = f(E_{1/2})$ en phase solvatée COSMO (THF).

Figure 6 : Corrélation ZORA/COSMO+so $AE = f(E_{1/2})$ en phase solvatée avec couplage so. ($R^2 = 0.99$; pente = 1.008, inter = 4.4805).

Figure 7 : Corrélation $LUMO(IV) = f(E_{1/2})$ calculée au niveau COSMO+so.

($R^2 = 0.93$; pente = -0.749, inter = -5.046) .

Figure 8 : Corrélation $SOMO(IV) = f(E_{1/2})$ calculée au niveau COSMO+so.

Figure 9 : Diagramme ZORA/COSMO des OMF des espèces $Cp_2^*U(TMS)_2X$ neutres.

Chapitre IV

Figure 1: Structures of the $Cp_2U(=N-Ar)X$ model complexes .

Figure 2: Structures optimisées ZORA/BP86/TZP en phase gaz des omplexes $Cp_2U(=N-Ar)X$ (X = OTf, SPh, C=CPh, NPh₂, Ph, Me, OPh, N=CPh₂, C₆F₅, N(TMS)₂).

Figure 3 : Régression linéaire ZORA / BP86 / TZP entre les énergies d'ionisation IEs (eV) et le potentiel d'oxydation demi-vague $E_{1/2}$ (V) pour les complexes $Cp_2U(=N-Ar)X$ en prenant en tenant compte du solvant THF et des effets de spin-orbite.

Figure 4 : Régression linéaire ZORA / BP86 / TZP entre les IE (eV) et le potentiel d'oxydation demi-vague $E_{1/2}$ (V) pour les complexes du modèle $Cp_2U(=N-Ar) X$ dans le solvant THF

Figure 5 : Régression linéaire ZORA/BP86/TZP entre l'affinité électronique AE (eV) et le potentiel de réduction demi-vague $E_{1/2}$ (V) pour les complexes de modèles $Cp_2U(=N-Ar)X$ en phase gazeuse

Figure 6 : Régression linéaire ZORA/BP86/TZP entre l'affinité électronique AE (eV) et le potentiel de réduction demi-vague $E_{1/2}$ (V) pour les complexes $Cp_2U(=N-Ar)X$ en solution THF

Figure 7 : Régression linéaire ZORA/BP86/TZP entre l'affinité électronique AE (eV) calculée en solution THF et incluant les effets d'orbite de spin, et le potentiel de réduction mesuré $E_{1/2}$ (V) pour les complexes $Cp_2U(=N-Ar)X$

Figure 8 : Régression linéaire ZORA/BP86/TZP entre l'affinité électronique AE (eV) et le potentiel de réduction demi-vague $E_{1/2}$ (V) pour les complexes $\text{Cp}_2\text{U}(=\text{N}-\text{Ar})\text{X}$ en solution (COSMO/THF) et incluant les effets SO

Figure 9 : Régression linéaire ZORA/BP86/TZP entre énergies LUMO (eV) et potentiels $E_{1/2}$ (V) de réduction ($\text{U}^{\text{V}}/\text{U}^{\text{IV}}$) pour les couples de complexes $\text{Cp}_2\text{U}(=\text{N}-\text{Ar})\text{X}$ ($R^2 = 0.99$, pente = -0.97) . Les effets du solvant THF et du couplage spin-orbite sont inclus.

Figure 10 : Régression linéaire ZORA/BP86/TZP entre les énergies SOMO (eV) et les potentiels d'oxydation $E_{1/2}$ (V) pour les couples $\text{U}^{\text{VI}}/\text{U}^{\text{V}}$ de complexes $\text{Cp}_2\text{U}(=\text{N}-\text{Ar})\text{X}$ ($R^2 = 0.97$; pente = 1,059). Les effets du solvant THF et du couplage spin-orbite sont inclus.

Figure 11: Diagramme des α – FMO des complexes U^{V} neutres $\text{Cp}_2\text{U}(=\text{N}-\text{Ar})\text{X}$ en phase solvatée (COSMO+SO) plus effect spin-orbite au niveau ZORA/BP86/TZP

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Durant ces deux dernières décennies, la chimie des composés d'uranium soulève actuellement un intérêt croissant tant au niveau expérimental que théorique. Certains n'ont pas d'analogues avec les métaux de transition (nd) et ceux de lanthanides (4f). Ces espèces nouvelles, tirent profit de la stabilité relative des complexes d'uranium, souvent riches en électrons et suffisamment stables pour être isolés. Ceci leur confère des propriétés redox intéressantes qui permettent leur utilisation dans de nombreux processus importants de synthèse organométallique.

Au Los Alamos National Laboratory (LANL, USA), une étude électrochimique remarquable a été menée durant les années 2000 par Kiplinger et al., sur des complexes bispentamethylcyclopentadiényles 'uranium $Cp^*_2UL_2$ (L = halogène, alkyle, hydrazine, kétimide et imide) à plusieurs états d'oxydations U(III), (IV) et (V). L'analyse du potentiel de réduction de demi-vague $E_{1/2}(V)$ des couples U(IV)/U(III) et U(V)/U(IV) et le caractère électronique du co-ligand, a montré que les espèces les plus difficiles à réduire (ou faciles à oxyder), sont souvent associées à des ligands fortement donneurs.

Sur un plan théorique, très peu de d'études ont été consacrées aux propriétés redox de tels composés. A titres d'exemples, celles menées par le groupe du Professeur Belkhiri L. (Université Mentouri, Constantine) en méthode DFT relativiste [11] sur le comportement redox d'une famille de complexes d'uranium(IV) et (V) assez représentatifs de types bis- et tris(cyclopentadiényle) Cp^*_2UXY {XY = $(BH_4)_2$, $(NET_2)Cl$, Me_2 , $(OEt)_2$ } et Cp_3UX (X = Cl, BH_4 , SPh, SiPr and OiPr)^{11a}, respectivement et de leurs dérivés phospholyles $L_2U(BH_4)_2$ { $L_2 = Cp_2$, $(tmp)_2$, $(tBuCp)_2$, $(Cp^*)(tmp)$, Cp^*_2 } avec tmp = tetraméthylphospholyle (C_4Me_4P).

Grâce à des calculs en méthode relativiste scalaire ZORA/BP86/COSMO+SO (effetsolvant THF et spin-orbite inclus), ces investigations théoriques ont montré que les affinités électroniques AE(eV) calculées se corrélaient bien avec les valeurs mesurées expérimentalement du potentiel redox de demi-vague $E_{1/2}(V)$ conduisant à un excellent coefficient de corrélation R^2 .

0.99. Plus intéressant, il a été reporté par ces travaux que l'analyse orbitalaire des niveaux HOMO et LUMO, et des populations ont permis de comprendre l'évolution des affinités AE en fonction du pouvoir d'électro-donation et la nature du co-ligand. A titre d'exemple, dans les complexes

INTRODUCTION GENERALE

Cp₃UX, les AE et les énergies des LUMO décroissent avec le pouvoir de donation du ligand X selon l'ordre : Cl < BH₄ < SPh < SⁱPr < OⁱPr.

La fiabilité de la technique DFT ZORA/BP86/COSMO+SO utilisée, a été également utilisée plus récemment pour le calcul des énergies d'ionisation et les affinités électroniques d'une série de couples de complexes U^{IV/V/VI} biscyclopentadiényles imido-halogénés de formule Cp*₂U(=N-2,6-ⁱPr₂-C₆H₃)X (X = F, Cl, Br et I), dont la variation croissante de l'énergie d'ionisation des complexes imido-halogène selon l'ordre : F < Cl < Br < I a été rationalisée en considérant les OM frontières HOMO/LUMO.

C'est dans ce contexte que nous nous intéressés à l'étude de deux séries de couples de complexes U(IV/III) et U(V/IV) biscyclopentadiényles Cp₂UXY associés à des coligands σ et π donneurs X/Y, et dont les structures RX cristallines et les données électrochimiques sont connues pour certains d'entre eux. Ces études nous permettront d'analyser l'influence électronique et stérique des ligands X/Y sur la stabilité des complexes d'uranium +3, +4 et +5 est étudier la corrélation des variations des potentiels de réduction de demi-vague $E_{1/2}(V)$ mesurées expérimentalement avec l'affinité électronique EA(eV) calculées ainsi que l'énergie HOMO/LUMO des différents couples redox (V)/(IV) et (IV)/(III) des espèces d'uranium considérés dans cette thèse. Le pouvoir électrodonneur ou accepteur des ligands X/Y sera particulièrement analysé.

Outre une introduction et une conclusion générale, le manuscrit présente deux parties composées de deux chapitres chacune. La première partie est bibliographique comporte un 1^{er} chapitre intitulé « Rappel sur la chimie des éléments du bloc f et de leurs complexes » rapportant les propriétés physico-chimiques des éléments lanthanides (4f) et d'actinides (5f), y compris le comportement redox et la réactivité de leurs complexes organométalliques. Le deuxième chapitre est consacré aux « Aspects théorique et méthodologique » qui rappelle les fondements de la chimie quantique, l'avènement de la DFT relativiste incluant les corrections scalaires importants pour le cas de nos composés de métaux lourds.

Dans la deuxième partie, les chapitres 3 et 4, constituent l'essentiel des résultats obtenus dans le cadre de cette thèse de doctorat. Dans le chapitre 3, intitulé « Etude DFT des propriétés redox de

INTRODUCTION GENERALE

complexes biscyclopentadiényles d'uranium $(C_5Me_5)_2U[N(SiMe_3)_2]X$ » où X (F, Cl, Br, I, N₃, NCO, OMe, Oph, ONET₂ et NEt₂), est un co-ligand s et p-donneur, et pour lesquels la structure expérimentales RX et les données électrochimiques sont connues.

Le dernier chapitre intitulé « Effet Tuning-électronique du ligand auxiliaire X sur les propriétés redox de complexes biscyclopentadiényl-uranium pentavalent $Cp_2U(=N-Ar)X$, où Ar = 2,6-ⁱPr₂-C₆H₃ est un ligand imide p-donneur, fort et X (OTf, SPh, NPh₂, OPh, Me, Ph, C=CPh, N=CPh₂) sont des co-ligands s et p-donneur.

Enfin, la conclusion générale de ce travail et les perspectives attendues seront ensuite présentées.

CHAPITRE 1

Rappel sur la chimie des éléments f et de leurs complexes

Chapitre I : Rappel sur la chimie des éléments f et de leurs complexes

I. Introduction & problématique

La chimie organométallique des actinides ou communément appelée ‘organoactinide’ est caractérisée par divers états d'oxydation possibles des ions actinides (III-VII), et il est important de comprendre leurs processus électrochimiques (redox) et d'étudier l'effet d'une perte ou capture d'un électron sur la structure électronique et la liaison de leurs complexes en solution [1-3]. Cependant, du fait de la difficulté des études expérimentales redox des systèmes d'actinides, en raison des contraintes de toxicité radioactive et de rareté fréquente, la mesure de l'affinité électronique (AE) de tels systèmes est inaccessible, et seulement des mesures électrochimiques directes en solution du potentiel redox de demi-vague ($E_{1/2}$ Volts) de quelques complexes ont pu être effectuées [4-6].

Une alternative est cependant apportée par la chimie quantique qui permet, selon les travaux de Rienstra-Kiracofe et al., [7] de déterminer théoriquement l'affinité électronique, en bon accord avec les données expérimentales au moyen de calculs DFT bien calibrés. Il est à noter que les travaux du groupe de Kiplinger et al. [4-6] du Los Alamos National Laboratory (LANL) aux USA, et ceux du groupe Michel Ephritikhine et Didier Hauchard du CEA/Saclay de Paris [8-10], furent des pionniers dans la détermination du potentiel redox de complexes organouranium.

Des complexes métallocènes d'actinides, de formule générale $(C_5Me_5)_2AnXY$ où X et Y représentent des co-ligands de type : halide, triflate, alkyl, imide, hydrazonate et ketimide, ont été synthétisés et caractérisés. A titre d'exemple, Graves et al., [5c] se sont intéressés en 2007 à l'analyse de la structure électronique, de la covalence et des énergies redox d'une série de complexes imido-uranium (V) pentavalent de formule $[(C_5Me_5)_2U^V(=N-2,6-iPr_2-C_6H_3)(X/Y)]$ (X = halogen, $Y^- = OTf, SPh, NPh_2, OPh, Me, Ph, C\equiv CPh, N=CPh_2$).

Concernant les complexes organouranium (IV), des études sur leur propriétés redox et spectroscopiques, ont été menées par Kiplinger et al., [5,6] sur des complexes métallocènes de formule $(C_5Me_5)_2UL_1L_2$ où $L_1, L_2 =$ donneurs σ (ex. Cl, SO_3CF_3, CH_3, CH_2Ph) ou donneurs π : imido (ex. $=N-2,4,6-tBu_3C_6H_2$), hydrazonato ($\eta^2(N,N')-RNN=CPh_2$; R = CH_3, CH_2Ph, Ph), ketimide– $N=C(Ph)(R)$; R = CH_3, CH_2Ph, Ph) et enfin le complexe hexavalent U(VI) bis(imide) $(C_5Me_5)_2U(=NPh)_2$ [5]. D'autres systèmes bis(ketimide) poly-fluorés de formule $(C_5Me_5)_2An[-N=C(CH_3)(Ar_F)]_2$ (An = Th^{4+}, U^{4+} ; $Ar_F = 2-F-C_6H_4, 3-F-C_6H_4, 4-F-C_6H_4, 2,6-F_2-C_6H_3, 2,4,6-F_3-C_6H_2, 3,4,5-F_3-C_6H_2$ et C_6F_5) ont été également synthétisés et leurs propriétés redox analysées [5a,b].

Chapitre I : Rappel sur la chimie des éléments f et de leurs complexes

L'une des conclusions importantes de ces travaux, est que lorsque l'un des co-ligands L_1 ou L_2 est un donneur π de type azoté (imide, hydrazonate, ketimide), les deux processus redox $U(IV)/U(III)$ et $U(V)/U(IV)$ sont observés expérimentalement [6c]. Par ailleurs, en présence de donneurs σ (ex. Cl,

SO_3CF_3 , CH_3 , CH_2Ph), seulement un processus de réduction réversible $U(IV)/U(III)$ est observé via les mesures de voltamétrie cyclique allant de -1.8 à -2.6 Volts vs. $[(C_5H_5)_2Fe]^{+/0}$. Cette différence entre les

deux complexes à ligands σ et π donneur, provient pour ce dernier, de l'interaction effective du doublet d'azote avec les orbitales 5f de l'ion uranium qui stabiliserait thermodynamiquement les différents couples redox observés.

Ces travaux très significatifs sur le plan expérimental [4-10], ont fourni une réelle base de données sur les propriétés électrochimiques de complexes organoactinides impliqués dans des processus réactionnels importants. Cependant, en dépit de tels progrès en face des contraintes expérimentales, à notre connaissance, peu d'études théoriques ont été consacrées aux relations **propriétés électronique – redox** de ces complexes organouranium, malgré leur importance dans la catalyse et la réactivité [11]. Il est probable que le caractère covalent plus prononcé des liaisons faisant intervenir les électrons 5f jouera sur leurs propriétés électrochimiques [12].

En effet, des études théoriques récentes sur la coordination de l'ion uranium, dans différents degrés d'oxydation III-VI, avec divers ligands ont pu confirmer la participation des orbitales 5f dans les liaisons métal-ligand [13]. Il a été également démontré, grâce à des calculs DFT relativistes réalisés par le groupe de Belkhir L. (UFM Constantine 1) et Abdou Boucekkine (Rennes1) [14], que la stabilité des différents couples redox $U(IV/V)$, $U(V/IV)$ et $U(IV/III)$ est intimement liée à l'implication des orbitales 5f dans le caractère covalent des liaisons uranium – ligand.

Dans ce 1^{er} chapitre, nous allons nous intéresser en premier, à quelques données et propriétés fondamentales des ions actinides (5f) et des lanthanides (4f), à leurs orbitales f, aux caractéristiques structurales et électroniques de leurs complexes, et notamment de leurs propriétés électrochimiques (redox) mesurées par la voltamétrie cyclique. Cette dernière, est une technique expérimentale qui conduit à la détermination des potentiels de demi-vague de réduction $E_{1/2}(V)$ de différents couples de complexes tels que $U(V)/U(IV)$ et $U(IV)/U(III)$.

Chapitre I : Rappel sur la chimie des éléments f et de leurs complexes

Toutefois, la mesure expérimentale de ces potentiels redox reste difficile du fait des contraintes radioactives. Une alternative est la détermination des affinités électroniques (EA) par le calcul théorique ce que nous nous proposons de démontrer.

II. Propriétés physico-chimiques des éléments 5f :

II.1. Classification des éléments f

Les dénominations lanthanides et actinides proviennent du lanthane (La : $4f^0$) et de l'actinium (Ac : $5f^0$), premiers éléments f de ces séries. Chacune des deux séries de lanthanides et actinides contient 15 éléments, ce qui correspond au remplissage électronique de la couche f^0 [15-19]. Les lanthanides ont été principalement découverts au 19^{ème} siècle, les actinides quant à eux, ont été mis en évidence au 20^{ème} siècle à l'exception de l'uranium et du thorium découverts au début du 19^{ème} siècle. Grâce notamment aux travaux de Seaborg [20].

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

Figure 1 : Classification périodique des éléments de Mendeleïev.

Chapitre I : Rappel sur la chimie des éléments f et de leurs complexes

II.2. Configuration électronique :

Il existe sept orbitales atomiques (OA) f correspondant aux valeurs de $m_l = 0, \pm 1, \pm 2$ et ± 3 qui sont représentées par leurs symétries cubiques : $f_z^2, f_{xz}^2, f_{yz}^2, f_{xyz}, f_{z(x^2-y^2)}, f_{x(x^2-3y^2)}$ et $f_{y(3x^2-y^2)}$. La chimie des actinides par exemple, est gouvernée par les électrons portés par les orbitales de valence 5f, 6d et 7s. Pour les actinides primaires (Th-Np), les orbitales 5f, 6d et 7s sont proches en énergie, générant différentes occupations conduisant à des états quasi-dégénérés sous forme de couches ouvertes « *open shell* ». Cependant, pour les actinides plus lourds (Am-Lr), l'énergie des orbitales 5f décroît relativement à 6d et 7s, ce qui conduit à l'occupation préférentielle et successive des OA 5f [21-23].

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

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

Lanthanides				Actinides			
Element	Z	Configuration	$M^{3+}(g)$	element	Z	Configuration	$M^{3+}(g)$
La	57	[Xe] 5d ¹ 6s ²	[Xe]	Ac	89	[Rn] 6d ¹ 7s ²	[Rn]
Ce	58	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹	Th	90	[Rn] 6d ² 7s ²	[Rn] 5f ¹
Pr	59	[Xe] 4f ² 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ²	Pa	91	[Rn] 5f ² 6d ¹ 7s ²	[Rn] 5f ²
Nd	60	[Xe] 4f ³ 5d ¹ 6s	[Xe] 4f ³	U	92	[Rn] 5f ³ 6d ¹ 7s ²	[Rn] 5f ³
Pm	61	[Xe] 4 f ⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4 f ⁴	Np	93	[Rn] 5f ⁴ 6d ¹ 7s ²	[Rn] 5f ⁴
Sm	62	[Xe] 4 f ⁵ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4 f ⁵	Pu	94	[Rn] 5f ⁶ 7s ²	[Rn] 5f ⁵
Eu	63	[Xe] 4 f ⁶ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4 f ⁶	Am	95	[Rn] 5f ⁷ 7s ²	[Rn] 5f ⁶
Gd	64	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁷	Cm	96	[Rn] 5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	[Rn] 5f ⁷
Tb	65	[Xe] 4f ⁸ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁸	Bk	97	[Rn] 5f ⁹ 7s ²	[Rn] 5f ⁸

Chapitre I : Rappel sur la chimie des éléments f et de leurs complexes

Dy	66	[Xe 4f ⁹ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁹	Cf	98	[Rn] 5f ¹⁰ 7s ²	[Rn] 5f ⁹
Ho	67	[Xe] 4f ¹⁰ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰	Es	99	[Rn] 5f ¹¹ 7s ²	[Rn] 5f ¹⁰
Er	68	[Xe] 4f ¹¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹¹	Fm	100	[Rn] 5f ¹² 7s ²	[Rn] 5f ¹¹
Tm	69	[Xe] 4f ¹² 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹²	Md	101	[Rn] 5f ¹³ 7s ²	[Rn] 5f ¹²
Yb	70	[Xe] 4f ¹³ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹³	No	102	[Rn] 5f ¹⁴ 7s ²	[Rn] 5f ¹³
Lu	71	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴	Lw	103	[Rn] 5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²	[Rn] 5f ¹⁴

II.3. Degré d'oxydation des ions 4f/5f :

Contraire aux lanthanides, les éléments actinides montrent un domaine plus large d'états différents d'oxydation allant de +2 à +7 (voir tableau 2). Toutefois, les états les plus dominants s'étalent de +3 à +6 en particulier, l'état d'oxydation +3 est le plus habituel chez les actinides les plus lourds (An³⁺>Pu). Ces états d'oxydation multiples affichés par les actinides sont principalement dus aux électrons 5f pouvant jouer un rôle d'électrons de valence (ce qui n'est généralement pas le cas pour les électrons 4f des lanthanides), provenant la contraction relativiste des sous-couches internes ns et np d'actinides [24].

Par conséquent, tous les électrons de valence des actinides primaires (Th-Np) peuvent être actifs et participer dans les liaisons chimiques métal-ligand. Au contraire, pour les éléments 5f plus lourds (Am-Lr), étant donné que l'état d'oxydation dominant est +3, cela les rapproche plus des lanthanides, qui sont essentiellement trivalents (Ln³⁺), en terme de comportement chimique. Signalons toutefois que dans certains cas rares, des ions d'éléments 4f peuvent exister à l'état d'oxydation (+2), comme le protactinium Pa²⁺ et le Néodyme Nd²⁺, et certains d'autres peuvent exister à l'état d'oxydation (+4) tels que le Ce⁴⁺, Tb⁴⁺ et Ty⁴⁺ [25].

Dans le tableau 2, on reporte les états d'oxydation usuels avec ceux entre parenthèses les plus rares.

Le tableau 2 : états d'oxydation usuels des ions Ln (4f) et An (5f)

Ac	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
		2					2			(2)	(2)	2	2	2	
	3	(3)	(3)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
		4	4	4	4	4	4	4	4	(4)					

Chapitre I : Rappel sur la chimie des éléments f et de leurs complexes

		5	5	5	5	5	5	5	5						
			6	6	6	6									
				7	7	(7)									
Ln	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Ty	Ho	Er	Tm	Yb	Ln
			(2)	(2)		2	2			(2)	(2)		(2)	2	
	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
		4	4	(4)					4	(4)					

II.4. Les orbitales f

Les études concernant les complexes contenant des éléments f ont connu ces dernières années beaucoup d'intérêt malgré les difficultés de leur manipulation expérimentale [22], et de leur étude théorique [26-27]. La principale difficulté rencontrée lors de ces études sur les composés d'actinides se rapporte, naturellement, à la complexité de la structure électronique des atomes actinides. Une grande attention a été donnée à la question théoriquement intéressante du rôle des orbitales $5f$ dans la liaison de ces composés et dans la réactivité redox des ions actinides. Toutes les méthodologies visant la description de la structure électronique de tels systèmes doivent évidemment prendre en considération ces orbitales $5f$ [28].

Sur la figure 2, sont représentées les 7 orbitales f de symétrie cubique, f_x , f_y , f_{ez} , f_{xyz} , f_z^2 , f_z^2 , f_z^2 , f_z^3 .

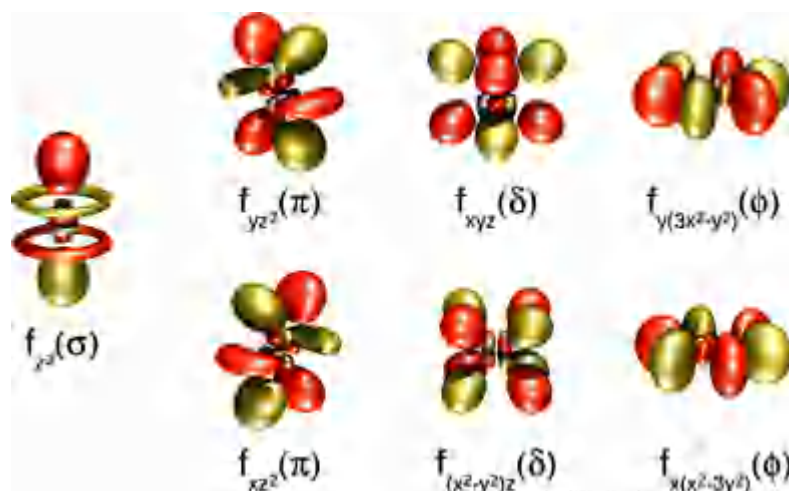


Figure 2 : Représentation des 7 orbitales f

Chapitre I : Rappel sur la chimie des éléments f et de leurs complexes

Dans le tableau 3, sont reportées les harmoniques sphériques des fonctions orbitales f et leurs représentations cartésiennes dans le repère xyz.

Tableau 3 : Fonctions angulaires des 7 orbitales f réelles

Symétrie Axiale	Harmoniques Sphériques	Cartésiennes	Label
σ	$Y_{3,0}$	$z(5z^2-3r^2)$	f_z^3
π	$Y_{3,1} \pm Y_{3,-1}$	$x(5z^2-r^2), y(5z^2-r^2)$	f_{xz}^2, f_{yz}^2
δ	$Y_{3,2} \pm Y_{3,-2}$	$z(x^2-y^2)$ xyz	$f_z(x^2-y^2)$ f_{xyz}
ϕ	$Y_{3,3} \pm Y_{3,-3}$	$x(x^2-3y^2)$ $y(3x^2-y^2)$	$f_x(x^2-3y^2),$ $f_y(3x^2-y^2)$

Il est à noter que ces orbitales se distinguent de celles des métaux de transition et des lanthanides car elles sont moins contractées et peuvent donc avoir un recouvrement significatif avec des orbitales de ligands, conférant ainsi un certain caractère covalent à la liaison métal-ligand. Par ailleurs, il faut remarquer que les électrons non-appariés ont tendance à se localiser surtout dans les orbitales 5f du centre métallique, notamment pour les degrés d'oxydation V, IV et III.

II.5. Le rayon ionique et nombre de coordination (NC)

Pour la série des lanthanides, le nombre de coordination (NC) le plus fréquent varie généralement de 6 à 12. Toutefois, des coordinations 2 et 4 ont été aussi observées à l'état solide [29,30]. Le nombre de coordination décroît souvent le long de la série NC = 10 pour La^{3+} et NC = 8 pour Lu^{3+} [31]. Ceci est généralement dû à une décroissance régulière du rayon ionique et à la contraction orbitalaire 4f. Dans le cas des actinides, nombre de coordination varie de 8 pour les éléments lourds ou transuraniens (> Np) à 9 pour les éléments légers (Th-Np) [32] comme le montre le tableau 4.

Chapitre I : Rappel sur la chimie des éléments f et de leurs complexes

Tableau 4 : Rayons ioniques des ions Ln^{3+} et An^{3+} (NC = 6).

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

II.6. Etats de spin Multiplet :

Pour les deux séries des lanthanides et actinides, et selon le modèle ionique le rayon ionique décroît avec le numéro atomique Z (voir le tableau 3). Ceci est dû simplement à l'effet dominant de la charge effective Z' . La taille des ions n'est donc pas un paramètre permettant de discriminer les deux séries d'éléments f. Les ions f se distinguent aussi par leur état de plus haut spin qui demeure insensible aux effets du champ des ligands contrairement aux éléments analogues de transition nd. [33,34]. Nous reportons dans le tableau 5, les différents états de haut spin ou de multiplicité élevée ($2S + 1$) des ions trivalents M^{3+} selon l'occupation des orbitales 4f ou 5f.

Chapitre I : Rappel sur la chimie des éléments f et de leurs complexes

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

Actinides (III)				Lanthanides (III)			
M^{+3}	$5f^n$	$2S+1$	État de spin	M^{+3}	$4f^n$	$2S+1$	État de spin
Th	1	2	<i>Doublet</i>	Ce	1	2	<i>Doublet</i>
Pa	2	3	<i>Triplet</i>	Nd	3	4	<i>Quadruplet</i>
U	3	4	<i>quadruplet</i>	Sm	5	6	<i>Sextuplet</i>
Am	4	5	<i>Quintuplet</i>	Eu	6	7	<i>Heptuplet</i>
Cm	5	6	<i>Sextuplet</i>	Gd	7	8	<i>Octuplet</i>

III. Propriétés électrochimiques des composés d'actinides

III.1. Propriété redox et Voltammétrie cyclique :

La voltampérométrie (ou voltammétrie) cyclique est une technique électrochimique dans laquelle on enregistre la réponse en courant résultant d'une variation continue du potentiel de l'électrode de travail sur laquelle se produit la réaction électrochimique étudiée. L'idée est d'effectuer deux balayages de potentiel successifs en sens inverse. L'électrode est fixe (électrode à gouttes de mercure pendante, électrode solide de platine, ou de carbone vitreux, etc.) [35,36].

On parle de voltammétrie cyclique parce que le potentiel est varié, à vitesse constante, de façon répétée entre deux bornes, appelées "potentiels d'inversion". On appelle "cycle", un aller-retour entre les deux bornes. On montre souvent le résultat en traçant la réponse en courant en fonction du potentiel. Un paramètre expérimental important est la vitesse à laquelle on fait varier le potentiel, appelée vitesse de balayage (qu'on exprime en V/s). Ce type de voltammétrie est utilisé pour étudier les propriétés des molécules qui peuvent être oxydées ou réduites en échangeant des électrons avec l'électrode de travail : leurs potentiels d'oxydoréduction, mais aussi dans certains cas la vitesse de réactions couplées au transfert d'électrons [37, 38].

III.2. Définition du potentiel de demi-vague $-E_{1/2}(\text{V})$

Ce type de voltammétrie est utilisé pour étudier les processus chimiques d'oxydoréduction à l'interface de l'électrode dans une solution définie. Sur la figure 3, nous illustrons les deux courbes traduisant la demi-vague de réduction $\text{U}(\text{IV}) + e^- \rightarrow$

Chapitre I : Rappel sur la chimie des éléments f et de leurs complexes

U(III) et de l'oxydation U(IV) \rightarrow U(V) + e^- en référence au potentiel redox E(V) à l'électrode ferrocène Cp₂Fe⁺⁰.

Sur la figure 3, est représentée courbe de voltammétrie cyclique référencée sur le couple ferrocène Cp₂Fe⁺⁰.

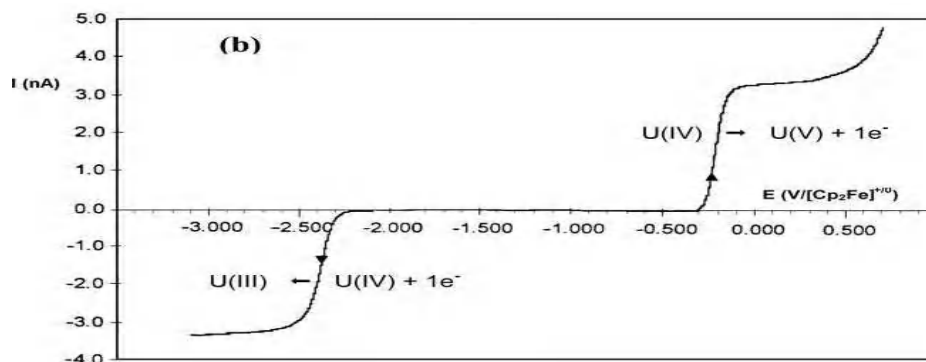


Figure 3 : courbe de demi-vague $-E_{1/2}$ V [34]

IV. Comportement redox des complexes organouranium

L'analyse des propriétés redox des complexes organométalliques des éléments actinides constitue une étape essentielle dans l'étude de leur stabilité et leur réactivité. Afin de pouvoir orienter les synthèses, il est important de prévoir l'influence relative de l'encombrement stérique et du pouvoir électrodonneur ou accepteur des ligands sur la stabilité de ces composés. Aussi, la détermination de deux grandeurs redox comme l'affinité électronique et l'énergie d'ionisation représente un outil nécessaire dans la classification de ces espèces actinides. Cependant, les études expérimentales des systèmes d'actinides sont confrontées aux problèmes de toxicité, de radioactivité, de rareté et de manipulation, ce qui rend la détermination expérimentale des deux propriétés redox que sont l'affinité électronique (EA) et l'énergie d'ionisation (IE) pratiquement impossible ; seules quelques mesures électrochimiques des potentiels redox de demi-vague ($E_{1/2}$) ont pu être effectuées [35,36]. Pour pallier à ce problème, la modélisation moléculaire s'avère comme un outil efficace et très utile, qui permet l'accès à ces grandeurs énergétiques EA et IE par le biais de calculs quantiques.

Avec l'énergie d'ionisation (EI), l'affinité électronique (EA) est une propriété importante des atomes et des molécules et est discutée en détail dans une revue de Schaeffer et ses collègues [39]. Ils jouent un rôle important dans plusieurs domaines de la chimie pure, de la science des matériaux et de la chimie environnementale.

Chapitre I : Rappel sur la chimie des éléments f et de leurs complexes

Des études ont montré que la technologie photoélectrique est actuellement la méthode expérimentale la plus populaire. Précise et la plus fiable pour mesurer les EA (ou IE), et la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) est l'une des méthodes de calcul les plus largement utilisées dans le cas des macromolécules en raison de sa large applicabilité et de sa facilité d'utilisation. La précision est moins de 0,2 eV.

Cependant, la mesure expérimentale et/ou la détermination théorique de EA et IE reste une tâche très difficile. En théorie donc, les calculs de ces propriétés impliquent typiquement des systèmes à électrons impairs ou des systèmes à couches ouvertes, auxquels s'ajoutent des problèmes de contamination de spin et de convergence SCF. Étant donné que les affinités électroniques (EA) moléculaires expérimentaux de complexes et de molécules sont de nature adiabatique, l'approche théorique la plus simple est ce que l'on appelle « méthode ΔE ».

Dans tous les cas, l'affinité électronique (EA) de la molécule est calculée comme la différence d'énergie totale entre les espèces neutres et anioniques dans leur géométrie optimisée, l'énergie d'ionisation représente la différence des énergies de sa forme neutre optimisée et celle de sa forme oxydée. Dans le paragraphe, on se propose d'examiner de plus près ces deux grandeurs importantes des systèmes moléculaires qui nous concernent.

IV.1. Affinité électronique

IV.1.a. Affinité électronique atomique

Les études sur les affinités atomiques de Hotop et Lineberger [38,39] ont conduit à une définition précise de l'affinité électronique atomique, « l'affinité électronique EA d'un atome A est la différence entre les énergies totales (E_{tot}) des états fondamentaux de A et de son ion négatif A^- » [38]

$$EA(A) = E_{\text{tot}}(A) - E_{\text{tot}}(A^-)$$

où l'affinité électronique est positive pour les systèmes dans lesquels l'atome neutre se trouve énergétiquement au-dessus de l'anion.

Le plus souvent, les anions des atomes ayant une EA positive existent suffisamment longtemps pour jouer un rôle dans des réactions chimiques et permettre des investigations expérimentales sur ces espèces. Par contre, les anions des atomes possédant une EA négative (souvent dans gaz rares et les métaux alcalino-terreux) n'existent pour aucune période de temps chimiquement significative (en général seulement quelques picosecondes), ne présentant pas d'intérêt majeur pour les expérimentateurs chimistes.

Chapitre I : Rappel sur la chimie des éléments f et de leurs complexes

L'interprétation de l'affinité électronique atomique dépend du point de vue requis par le chimiste. Un expérimentateur pourrait examiner l'énergie nécessaire pour éliminer les électrons en excès d'un ion négatif, tandis qu'un théoricien pourrait considérer plus commodément le gain d'énergie lors de l'ajout d'électrons. Les deux définitions sont correctes, mais contiennent des différences importantes qui doivent être soulignées dans toute comparaison entre l'affinité électronique expérimentale et théorique.

IV.1.b. Affinité électronique moléculaire

L'affinité électronique d'une molécule neutre est l'énergie de liaison de l'électron attaché à la molécule. D'un point de vue expérimental, il est utile de considérer des analogies avec les transitions spectrales, comme le montre la figure 4 [38] ?.

Considérons un anion R^- stable par rapport à son homologue neutre R et un électron libre. L'affinité électronique de R est l'énergie de transition.

$$EA(R) = \Delta E(R \leftarrow R^-) \quad (2)$$

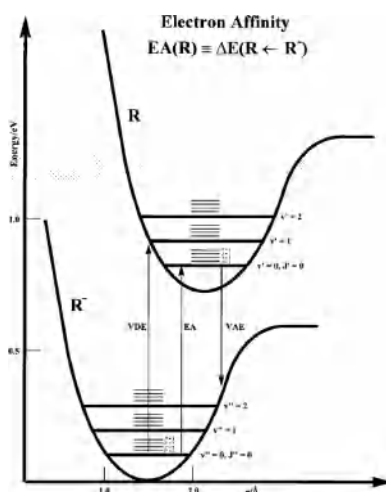


Figure 4 : Diagramme qualitatif des surfaces d'énergie potentielle pour une molécule anionique R^- et une molécule neutre R [38]

$$EA(R) = E | R, v'' = 0, J'' = 0 \rangle \leftarrow E | R^-, v'' = 0, J'' = 0 \rangle \quad (3)$$

Plus précisément, la figure 3 montre que l'affinité électronique de R est l'énergie de transition de l'état vibrationnel/rotationnel radical de l'anion à l'état vibrationnel/rotationnel radical neutre. Au niveau de la bande (0,0) sur la figure 1, il est communément appelé "EA adiabatique". Seules les méthodes expérimentales ne permettent pas d'identifier le seuil spectral associé à cette bande (0,0), l'EA adiabatique n'est donc pas disponible.

Chapitre I : Rappel sur la chimie des éléments f et de leurs complexes

Théoriquement, si le calcul AE d'un atome n'est pas trop difficile, alors un système moléculaire constitué d'un groupe d'atomes est différent. Les changements de configuration nucléaire s'accompagnent de transitions entre les molécules neutres et leurs anions. Dans la théorie de la structure électronique, cela introduit deux surfaces d'énergie potentielle Born-Oppenheimer (PES), qui nécessitent de spécifier la géométrie du point neutre et de l'anion, provoquant de ce fait une multitude de différences d'énergie possibles. Seulement trois séparations sont particulièrement utiles. La figure 5 représente ces cas graphiquement. L'énergie d'attachement verticale (VAE) et la VDE sont conceptuellement les plus simples.

IV.1.c. Différentes méthodes pour déterminer l'affinité électronique

Trois méthodes spécifiquement utilisées pour déterminer l'EA moléculaire sont illustrées à la figure 3. La méthode utilisée dans nos calculs est appelée EA adiabatique, tandis que les deux autres méthodes sont connues par l'énergie de séparation verticale (VDE) et l'énergie d'attachement vertical (VAE) [38 ,39,40,41] . VDE est l'énergie nécessaire pour enlever les électrons des anions. EAV est l'énergie libérée lorsque des électrons sont ajoutés à des molécules neutres. Dans un tel processus, il n'y a pas de temps pour la relaxation géométrique ; ainsi, les espèces neutres et anioniques sont dans la configuration nucléaire d'équilibre optimisé de la molécule neutre.

$$\text{VAE} = E(\text{neutre optimisé}) - E(\text{anion à la géométrie optimisé du neutre}) \quad (4)$$

$$\text{VDE} = E(\text{neutre à la géométrie optimisé de l'anion}) - E(\text{neutre optimisé}) \quad (5)$$

$$\text{AE} = E(\text{neutre optimisé}) - E(\text{anion optimisé}) \quad (6)$$

IV.2. Energie d'ionisation (IE)

L'arrachement d'un électron à une molécule par n'importe quel processus expérimental (photo- ionisation ou photo-détachement) correspond à un changement de son état énergétique, en particulier de son niveau d'énergie électronique. Cette situation (élimination d'un électron d'une molécule) peut être représentée par une transition, comme décrit à l'aide d'un diagramme d'énergie potentielle dans le cas de l'affinité électronique. Par conséquent, le processus d'ionisation est représenté par la transition verticale A (pas de changement de transition internucléaire). Le processus d'énergie le plus bas qui peut se produire correspond à la perte d'électrons de l'orbitale occupée la plus élevée.

Chapitre I : Rappel sur la chimie des éléments f et de leurs complexes

Dans ce cas, A correspond au "potentiel d'ionisation" vertical. Il est également possible de définir le potentiel d'ionisation adiabatique (transition B), qui est la quantité nécessaire pour atteindre le niveau vibrationnel le plus faible.

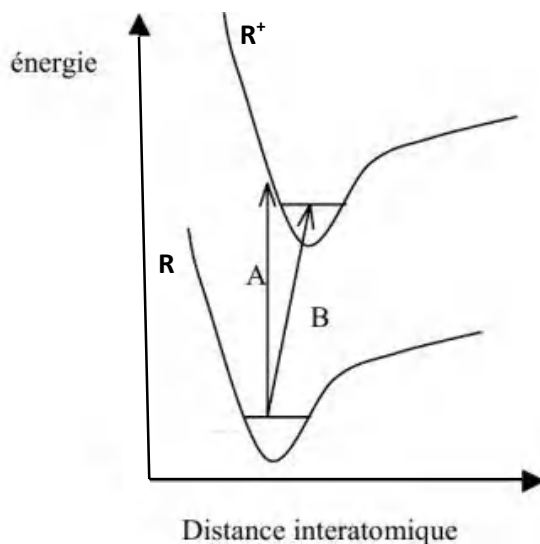


Figure 5 : Diagramme des surfaces d'énergie potentielle pour une molécule cationique R^+ et une molécule neutre R [38 , 39]

Les déterminations expérimentales et théoriques de l'affinité électronique (AE) ainsi que de l'énergie d'ionisation (IE) des complexes 5f sont souvent difficiles à réaliser. En effet, les complexes d'uranium, par exemple, ont des structures électroniques à couche ouverte "open-shell" qui causent des problèmes de convergence SCF et de contamination de spin [13,14].

IE (eV) se calcule comme la différence entre les TBE des espèces cationiques et neutres dans leur géométrie optimisée, autrement dit, l'énergie d'ionisation adiabatique est la suivante :

$$IE = TBE (\text{cation optimisé}) - TBE (\text{neutre optimisé})$$

V. Aperçu théorique sur les études du comportement redox de complexes d'uranium : apport de la méthode DFT/ZORA relativiste

Sur le plan théorique, très peu de d'études ont été consacrées aux propriétés redox de tels composés. En effet, des études théoriques en méthode DFT relativiste [14] ont été entreprises sur le comportement redox d'une famille de complexes d'uranium(IV) et (V) assez représentatifs de types bis- et tris(cyclopentadiényle) Cp^*_2UXY {XY = $(BH_4)_2$, $(NET_2)Cl$, Me_2 , $(OEt)_2^{11c}$ } et Cp_3UX (X = Cl, BH_4 , SPh, SiPr and OiPr) [14a], respectivement et de leurs dérivés phospholyles $L_2U(BH_4)_2$ { $L_2 = Cp_2$, $(tmp)_2$, $(tBuCp)_2$, $(Cp^*)(tmp)$, Cp^*_2 } avec tmp =

Chapitre I : Rappel sur la chimie des éléments f et de leurs complexes

tetraméthylphospholyle (C_4Me_4P) [14b]. Ces investigations théoriques ont montré grâce à des calculs en méthode DFT relativiste scalaire ZORA/BP86/COSMO+SO (effet conjoint du solvant THF et spin-orbite pris en compte), que les affinités électroniques AE(eV) calculées se corrélaient bien avec les valeurs du potentiel redox de demi-vague $-E_{1/2}(V)$ avec un coefficient de corrélation avoisinant $R^2 \approx 0.99$ [14a,b].

Plus intéressant, il a été reporté par ces travaux [14] que l'analyse orbitalaire et des populations ont permis de comprendre l'évolution des affinités AE en fonction du pouvoir d'électro-donation et la nature du co-ligand. A titre d'exemple, dans les complexes Cp_3UX [14a], les AE et les énergies des LUMO décroissent avec le pouvoir de donation du ligand X selon l'ordre $Cl < BH_4 < SPh < S^iPr < O^iPr$. Par conséquent, comme le ligand O^iPr est le plus fort donneur, son complexe $[Cp_3UO^iPr]$ est expérimentalement le plus difficile à réduire (ou le plus facile à oxyder) affiche la LUMO la plus haute en énergie. Dans le cas des complexes $L_2U(BH_4)_2$ [14b], il a été aussi démontré que l'AE décroît selon l'ordre : $(tmp)_2 < (tBuCp)_2 < (Cp^*)(tmp) < Cp^*_2$ se corrélant bien avec le pouvoir électro-donneur du ligand L. Le groupement $(tmp)_2$, possédant la plus faible capacité de donation, conduit à l'AE la plus élevée, ce qui correspond au potentiel redox le plus faible. Au contraire, le plus fort donneur Cp^*_2 , affiche l'AE la plus faible.

La fiabilité de la technique DFT utilisée, à savoir ZORA/BP86/COSMO+SO a été également utilisée plus récemment pour le calcul des énergies d'ionisation et les affinités électroniques d'une série de couples de complexes $U^{IV/V}$ et $U^{V/VI}$ biscyclopentadiényles imido-halogénés de formule $Cp^*_2U(=N-2,6-^iPr_2-C_6H_3)X$ avec $X = F, Cl, Br$ et I [14e]. Cette étude théorique a permis de rationaliser la variation de l'énergie d'ionisation croissante des complexes imido-halogène selon l'ordre : $F < Cl < Br < I$ en considérant les OM frontières HOMO/LUMO. Aussi, une bonne corrélation ($R^2 = 0.99$) est obtenue entre les AE calculées et les charges de Hirshfeld d'uranium en bon accord avec la variation des valeurs expérimentales du potentiel redox [14e].

Ces études théoriques ont permis, non seulement d'analyser et rationaliser l'influence électronique et stérique des co-ligands X/Y sur la stabilité des complexes Cp^*_2UXY d'uranium +3, +4 et +5 est d'étudier la corrélation des variations des potentiels de réduction de demi-vague $E_{1/2}(V)$ avec l'affinité électronique EA(eV) des différents couples redox (V)/(IV) et (IV)/(III) des complexes d'actinides connus, mais aussi, de structures inconnues où dont le potentiel redox n'a pu être déterminé expérimentalement.

Chapitre I : Rappel sur la chimie des éléments f et de leurs complexes

C'est dans ce contexte, s'inscrivent les travaux de cette thèse en analysant le caractère électrodonneur ou attracteur du co-ligand X/Y et son effet sur le comportement redox de complexes d'uranium à différents états d'oxydation (III/IV/V).

Références.

1. Edelmann, F.T. Lanthanides and actinides: Annual survey of their organometallic chemistry covering the year **2009-2019**: (a) Edelmann, F.T. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 343 (b) Edelmann, F.T. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 1834 (c) Edelmann, F.T. *New J. Chem.* **2011**, 35, 517 (d) Edelmann, F.T. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 338, 27-140. (e) Edelmann, F.T. *Coord. Chem. Rev.*, **2018**, 370, 129-223 (f) *Coord. Chem. Rev.*, **2019**, 398, 113005.
2. (a) Ephritikhine, M. *Dalton Trans.* **2006**, 2501. (b) Ephritikhine M., *Organometallics*. **2013**, 32, 2464.
3. Boucekkine A.; Belkhiri L. f-Element Complexes. In: Jan Reedijk and Kenneth Poeppelmeier, editors. *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, Vol 9. Oxford: *Elsevier*; **2013**. p. 277-319.
4. Richard A.; Kiplinger J.L. Recent Advances in the Organometallic Chemistry of the Lanthanides and Actinides, dedicated to Professor William Evans. *J. Organomet. Chem.*, **2018**, 857, 1-206. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.01.042>
5. (a) Schelter, E. J.; Yang, P.; Hay, P. J.; Martin, R. L.; Scott, B. L.; Da Re, R. E.; Jantunen, K. C.; Morris, D. E.; Kiplinger, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 5139. (b) Schelter, E.J.; Yang, P.; Scott, B.L.; Thompson, J.D.; Martin, R.L.; Hay, P.J.; Morris, D.E.; Kiplinger, J.L. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 7477 (c) Graves, C.R.; Yang, P.; Kozimor, S.A.; Vaughn, A.E.; Clark, D.L.; Conradson, S.D.; Schelter, E.J.; Scott, B.L.; Thompson, J.D.; Hay, P.J.; Morris, D.E.; Kiplinger, J. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 5272. (d) Graves, C.R.; Vaughn, A.E.; Schelter, E.J.; Scott, B.L.; Thompson, J.D.; Morris, D.E.; Kiplinger, J.L., *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 11879-11891. (e) Thomson, R.K.; Scott, B.L.; Morris, D.E.; Kiplinger, J.L. *C. R. Chimie* **2010**, 13, 790.
6. (a) Kiplinger, J. L.; Morris, D. E.; Scott, B. L.; Burns, C. J. *Organometallics* **2002**, 21, 3073 (b) Jantunen, K.C.; Burns, C.J.; Castro-Rodriguez, I.; Da Re, R.E.; Golden, J.T.; Morris, D.E.; Scott, B.L.; Taw, F.L.; Kiplinger, J.L., *Organometallics* **2004**, 23, 4682-4692. (c) Morris, D.E.; Da Re, R.E.; Jantunen, K.C.; Castro-Rodriguez, I.; Kiplinger, J.L.

Chapitre I : Rappel sur la chimie des éléments f et de leurs complexes

- Organometallics*, **2004**, 23, 5142 (d) Da Re, R. E.; Jantunen, K. C.; Golden, J. T.; Kiplinger, J. L.; Morris, D. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 682.
- Rienstra-Kiracofe, J.C.; Tschumper, G.S.; Schaefer, H.F.; Nandi, S.; Ellison, G.B. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 231.
 - Hauchard, D.; Cassir, M.; Chivot, J.; Baudry, D.; Ephritikhine, M. Electrochemical study of uranium (IV) and (III) organometallic compounds in tetrahydrofuran by means of conventional microelectrodes and ultramicroelectrodes: Part II. Application to borohydride compounds—study of the stability of $\text{Cp}_2\text{U}(\text{BH}_4)_2$. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, 347, 399–407.
 - (a) Sonnenberger D.C.; Gaudiello J.G. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2747 (b) Ossola, F.; Zanella, P.; Ugo, P.; Seeber, R. *Inorg. Chim. Acta*, **1988**, 147, 123 (c) Hauchard, D.; Cassir, M.; Chivot, J.; Ephritikhine, M. *J. Electroanal. Chem.* **1991**, 313, 227 (d) Hauchard, D.; Cassir, M.; Chivot, J.; Baudry, D.; Ephritikhine, M. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, 347, 399 (e) Schnabel, R.C.; Scott, B.L.; Smith, W.H.; Burns, C.J. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 591, 14.
 - Clappe, C.; Leveugle, D.; Hauchard, D.; Durand, G. Electrochemical studies of tricyclopentadienyl uranium IV chloride complexes: $(\text{RCp})_3\text{UCl}$ ($\text{RCp}=\text{RC}_5\text{H}_4$ with $\text{R}=\text{H}$; Me : CH_3 ; tBu : $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); TMS : $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$): Evidence of a disproportionation mechanism in oxidation. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, 448, 95–103.
 - Sharma, M.; Eisen, M.S., Structure & Bonding. In organometallic and coordination chemistry of the actinides, Mingos, D.P.M. Ed.; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2008**, 127, pp 1-85.
 - Neidig, M. L.; Clark, D. L.; Martin, R. L. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257, 394.
 - (a) Roger, M.; Belkhiri, L.; Arliguie, T.; Thuéry, P.; Boucekkine, A.; Ephritikhine, M. *Organometallics* **2008**, 27, 33. (b) Gaunt, A. J.; Reilly, S. D.; Enriquez, A. E.; Scott, B. L.; Ibers, J. A.; Sekar, P.; Ingram, K. I. M.; Kaltsoyannis, N.; Neu, M. P. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 29. (c) Gaunt, A. J.; Reilly, S. D.; Enriquez, A. E.; Scott, B. J.; Ibers, J. A.; Sekar, P.; Ingram, K. I. M.; Kaltsoyannis, N.; Neu, M. P. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 29. (d) Korobkov, I.; Gorelsky, S.; Gambarotta, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 10406 (e) Roger, M.; Belkhiri, L.; Thuéry, P.; Bouaoud, S. E.; Boucekkine, A.; Ephritikhine, M. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 221. (f) Meskaldji, S.; Belkhiri, L.; Arliguie, T.; Fourmigué, M.; Ephritikhine, M.; Boucekkine, A. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 3192. (g) Meskaldji, S.; Zaiter,

Chapitre I : Rappel sur la chimie des éléments f et de leurs complexes

- A.; Belkhiri, L.; Boucekkine, A. *Theor. Chem. Acc.* **2012**, *131*, 1151. (h) Zaiter, A.; Boudersa, A.; Bouzidi, Y.; Meskaldji, S.; Belkhiri, L.; Boucekkine, A.; Ephritikhine M. *Inorg. Chem* **2014**, *53*, 4687–4697. (i) Hervé, A.; Bouzidi, Y.; Berthet, J. C.; Belkhiri, L.; Thuéry, P.; Boucekkine, A.; Ephritikhine, M. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 6995.
14. (a) Elkechai, A.; Belkhiri, L.; Amarouche, M.; Clappe, C.; Boucekkine, A.; Hauchard, D.; Ephritikhine, M., *Dalton Trans.* **2009**, 2843-2849 (b) El Kechai, A.; Boucekkine, A.; Belkhiri, L.; Hauchard, D.; Clappe, C.; Ephritikhine, M., *C.R. Chimie*, **2010**, *13*, 860-869. (c) Elkechai, A.; Meskaldji, S.; Boucekkine, A.; Belkhiri, L.; Bouchet, D.; Amarouche, M.; Clappe, C.; Hauchard, D.; Ephritikhine, M., *J. Mol. Struct.: theochem*, **2010**, *954*, 115-123. (d) Elkechai A.; Mani Y.; Boucekkine A.; Ephritikhine M. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6943 (e) Elkechai, A.; Kias, F.; Talbi, F., Boucekkine, A., *J. Mol. Model.* **2014**, *20*, 2294. (f) Kias, F.; Talbi, F.; Elkechai, A.; Boucekkine, A.; Hauchard, D.; Berthet, J.-C.; Ephritikhine. M. *Organometallics* **2017**, *36*, 19, 3841–3853. (g) Talha-Yassia, K.; Belkhiri, L.; Costuas, K.; Boucekkine, A.. How the ancillary ligand X drives the redox properties of biscyclopentadienyl pentavalent uranium Cp₂U(=N-Ar)X complexes. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 4, 2203–221 <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c02908>
15. Haire, R. G. *Journal of Alloys and Compounds* (**1976**)
16. A, NONAT, thèse de doctorat, université Joseph Fourier-Grenoble, France (**2007**).
17. NONA, A. thèse de doctorat, université de Bordeaux 1. France (**1998**).
18. Le Borgue, T. Thèse de Doctorat, université de Paris-Sud, France (**2000**).
19. Leturcq, G. thèse de doctorat, université de Toulouse, (**1998**).
20. Thomson, R. K., Scott, B. L., Morris, D. E., & Kiplinger, J. L. (2010). Synthesis, structure, spectroscopy and redox energetics of a series of uranium (IV) mixed-ligand metallocene complexes. *Comptes Rendus Chimie*, *13*(6-7), 790-802.
21. Chermette, H. *Coordination Chemistry Reviews* **1998**, 178-180, 699.
22. G. Sifferdi, Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud, France, 2012.
23. Le Borgne, I. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, France .(2016) .
24. (a) Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*; fifth ed.; John Wiley and Son: New York, **1998**. (b) G. Schreckenbach, P. J. Hay, R. L. Martin, *Jour. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 70-90.
25. Choppin, G. R. (1995). *Comparative solution chemistry of the 4f and 5f*

Chapitre I : Rappel sur la chimie des éléments f et de leurs complexes

elements. *Journal of alloys and compounds*, 223(2), 174-179.

26. Michel Ephritikhine et Martine Nierlich, la Chimie de Coordination des actinides, Clefs CEA n° 31, Hiver 1995-1996.
27. (a) G.M. Smith, M. Sabat, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 1854. (b) B.D. Stubbert, C.L. Stern, T.J. Marks, *Organometallics* **2003**, 22, 4836.
28. W.J. Evans, S.A. Kozimor, G.W. Nyce, J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 13831.
29. M. Pepper, B.E. Bursten, *Chem. Rev.*, **1991**, 91, 719.
30. Didier ASTRUC, chimie organométallique, Eds; EDP science, 2000.
31. Physico-chimie inorganique par S.F.A. Kettle, ED : Université de Boeck, **1999**.
32. Aline NONAT, thèse de doctorat, université Joseph Fourier-Grenoble1, France 2007.
33. Quadrelli, R. D. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 167-169.
34. (a) Pitzer, K. S. *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 271-276. (b) Shannon, R. D. *Acta Crystallogr., Sect. A* **1976**, 32, 751.
35. Robert Rosset, Voltampérométrie-Cyclique. *Encyclopædia 2023 Universalis*. <https://www.universalis.fr/encyclopedie/voltamperometrie-cyclique/>
36. (a) Tsoureas, N.; Summerscales, O. T.; Cloke, F. G. N.; Roe, S. M. *Organometallics* **2013**, 32, 1353–1362. (b) Tsoureas, N.; Castro, L.; Kilpatrick, A. F. R.; Cloke, F. G. N.; Maron, L. *Chem. Sci.* **2014**, 5, 3777–3788. (c) Kahan, R. J.; Cloke, F. G. N.; Roe, S. M.; Nief, F. *New J. Chem.* 2015, 39, 7602–7607.
37. Nicholson, R. S.; Shain, I. *Theory of Stationary Electrode Polarography. Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems*. Analytical Chemistry, vol. 36, no 4, **1964**, p. 706–723. ISSN 0003-2700 et 1520-6882.
38. Farida, K. Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri, Algérie. 2017
39. Lotfi Belkhiri, Thèse de doctorat, Université Frères Mentouri Constantine 1, Algérie (2005).

Chapitre I : Rappel sur la chimie des éléments f et de leurs complexes

40. Allen J. Bard, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, 2001 (ISBN 978-0-471-04372-0 et 0-471-04372-9, OCLC 43859504).
41. Hotop, H., & Lineberger, W. C. (1975). Binding energies in atomic negative ions. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 4(3), 539-576.

CHAPITRE 2

Aspect Théorique et Méthodologiques

Chapitre II. Aspect Théorique et Méthodologique

I. Introduction

Durant ces dernières années, les méthodes de chimie quantique ou computationnelle, ont connu un développement remarquable, grâce aux moyens de calcul de plus en plus puissants et aux codes informatiques performants. Parmi ces méthodes, celle basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité de son acronyme anglais DFT (Density Functional Theory) [1]. est devenue l'une des méthodes les plus utilisées pour le calcul de la structure électronique et la prédiction des propriétés physico-chimiques des atomes, des molécules et même du solide [2]. Elle est imposée du fait de temps de calcul faibles et de la capacité à traiter de gros systèmes polyélectroniques [3-6].

La principale différence entre les techniques basées sur la DFT et celles plus traditionnelles ab initio de type post-Hartree-Fock, réside dans les objectifs visés par les deux méthodes. Les méthodes DFT recherchent la densité électronique la plus exacte possible, plutôt qu'une fonction d'onde approchée ce qui est le cas dans des méthodes ab initio. Cette démarche de la DFT semble particulièrement avantageuse; la densité électronique $\rho(x,y,z)$ ne dépend que de 3 variables (4, si le spin est considéré) et peut être considérée comme une observable. Par contre, le nombre de variables d'espace entrant dans la fonction d'onde, qui n'est pas une observable, est de $3N$, N étant le nombre d'électrons du système.

Après la naissance de la mécanique quantique, L.H. Thomas et E. Fermi [7] ont introduit l'idée d'exprimer l'énergie totale d'un système poly-électronique comme une fonctionnelle de la densité électronique totale. Mais ce n'est qu'en 1964 que la formulation exacte de ce modèle appelé théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) fut proposée par Hohenberg et Kohn [8]. Ces auteurs ont démontré que toutes les propriétés, et en particulier l'énergie de l'état fondamental non dégénéré d'un système d'électrons, sont entièrement déterminées par la densité électronique de ce système. La dépendance de l'énergie par rapport à la densité n'est toutefois pas connue, mais la valeur exacte de la densité correspond au minimum de l'énergie du système. L'énergie est donc une fonctionnelle de la densité.

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

Comme cité précédemment, comme il s'agit de complexes organométalliques d'actinides, les effets relativistes doivent être pris en compte, nous évoquerons donc l'approche relativiste scalaire de l'Hamiltonien ZORA appelée aussi approximation relativiste d'ordre zéro et les principales corrections relativistes.

Chapitre II. Aspect Théorique et Méthodologique

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

Une étude détaillée des propriétés électroniques des systèmes moléculaires nécessite la prise en compte des effets des corrélations électroniques, notamment en présence de métaux dans ces composés. C'est pourquoi ces dernières années, la méthode DFT s'est considérablement développée et est utilisée comme une alternative puissante pour l'étude des systèmes chimiques, La théorie contient une grande part de corrélation électronique dans son formalisme aussi elle peut être appliquée à tout type de système, qu'il soit covalent, des ions ou des métaux.

II.1. Principes de la théorie DFT : théorèmes de Kohn Hohenberg :

Elle consiste à remplacer la solution du problème à plusieurs corps par la solution du problème à un seul corps dans un domaine valide qui considère toutes les interactions. Son but était de trouver une fonction qui permettrait de relier la densité à l'énergie. Il stipule que l'énergie d'un système multiélectronique peut être exprimée en termes de densité électronique, ce qui permet à ce dernier de calculer l'énergie à la place de la fonction d'onde.

La fonction d'onde du système d'électrons N dépend des coordonnées spatiales $3N$ (x, y, z) et des coordonnées de spin N , tandis que la densité électronique ne dépend que des trois coordonnées spatiales et du spin coordonné de l'électron.

La formalisation de la méthode DFT est basée sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [10]. Cette approche est applicable à tout système avec plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe.

II.1.a. Premier théorème de Hohenberg et Kohn (HK1) :

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

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

II.1.b. Deuxième théorème (HK2) :

Ce théorème a comme annoncé « *Toute densité électronique approchée d'un état fondamental non dégénéré définit une borne supérieure de l'énergie exacte du système* »

Chapitre II. Aspect Théorique et Méthodologique

Pour accéder à l'énergie de l'état fondamental, le principe variationnel (minimisation de l'énergie totale du système) peut être appliqué relativement à $\rho(r)$ comme c'est le cas pour la fonction d'onde Ψ .

II.1.c. Les équations de Kohn et Sham :

Kohn et Sham (KS) ont introduit des orbitales dans l'expression des fonctionnelles énergétiques de Hohenberg et Kohn. Pour ce faire, ils ont considéré un système électronique fictif sans interaction, mais avec la même densité électronique que le système réel. Ce qui est intéressant dans la formule de Kohn et Sham, c'est qu'un hamiltonien à un électron peut être défini. L'orbite de KS est la fonction d'onde exacte du système virtuel, en particulier l'énergie cinétique de ce système peut être rigoureusement calculée. Dans ces conditions, Kohn et Sham [11a] montrent que l'énergie des électrons de l'état fondamental d'un système réel suit l'équation :

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

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

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{en}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2)$$

L'application du principe variationnel, l'énergie du système étant donné par l'expression (1), conduit aux équations de Kohn-Sham (3), dont la résolution mène à la densité électronique exacte et donc à l'énergie exacte du système dans la mesure où le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}[\rho]$ est exact.

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \sum_A \frac{z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_1|} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 + V_{xc}[\rho] \right) \phi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}_1) \quad (3)$$

La résolution de ces équations s'effectue de manière itérative selon le processus self consistant (SCF) analogue à celui utilisé dans la théorie de Hartree-Fock. En général, les fonctions monoélectroniques (OM ϕ_i de KS) sont exprimées sous la forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques. A la convergence, les énergies des orbitales de KS occupées ϕ_i doivent satisfaire le théorème de Janak. [11b]

Chapitre II. Aspect Théorique et Méthodologique

II.1.d. Principale difficulté : l'expression de l'énergie d'échange-corrélation E_{xc}

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

II.2. Fonctionnelles d'échange et de corrélation

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

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (4)$$

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

II.2.a. L'approximation de la Densité Locale (LDA)

De l'anglais 'Local Density Approximation', proposée par Kohn et Sham [11] en 1965, est basée sur le modèle du gaz uniforme d'électrons. Pour un tel système fictif les fonctionnelles d'échange et de corrélation peuvent être déterminées.

Hypothèse 1 : séparabilité échange/corrélation

$$E_{xc}(\rho) = \int \rho(\vec{r}_1) [\varepsilon_x(\rho(\vec{r}_1)) + \varepsilon_c(\rho(\vec{r}_1))] d\vec{r}_1 \quad (5)$$

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

Hypothèse 2 : modèle du gaz uniforme d'électrons

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

ε_x et ε_c sont connus pour un tel système.

- L'échange ε_x : l'expression exacte de ε_x est : $\varepsilon_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho(\vec{r}_1)^{1/3}$ (6)

Chapitre II. Aspect Théorique et Méthodologique

- La corrélation ε_C : une expression analytique de ε_C couramment utilisée a été mise au point en 1980 par Vosko, Wilk et Nusair [11c] à partir de simulations numériques du gaz uniforme d'électrons en méthode de Monte-Carlo quantique.

II.2.b. L'approximation du gradient généralisé de la densité $\nabla\rho(\mathbf{r})$

Le modèle de gaz d'électrons uniforme utilisé dans LDA suppose une densité d'électrons uniforme. Dans la plupart des systèmes atomiques ou moléculaires, ce n'est pas le cas. Par conséquent, la fonctionnelle de deuxième génération introduit des informations sur le gradient de densité $\nabla\rho(\mathbf{r})$ sous la forme d'un développement en série de Taylor.

« *Gradient Expansion Approximation* » GEA:

$$E_{XC}^{GEA}(\rho) = \int \varepsilon_{XC}^{GEA}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r}) + \int C_{XC}[\rho(\vec{r})]\frac{\nabla\rho(\vec{r})}{\rho^{4/3}}d\vec{r} \quad (7)$$

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

« *Generalized Gradient Approximation* » (GGA) :

La première amélioration de la méthode LDA consiste à exprimer la fonction d'énergie de corrélation d'échange en fonction de la densité électronique et de son gradient. Cette technique est appelée approximation de gradient généralisée GGA. Cette dernière s'est révélée efficace pour l'étude de systèmes chimiques complexes. La solution est alors de réécrire l'expression de corrélation d'échange sous une forme similaire à LDA

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (8)$$

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

$$E_{XC}^{GGA}(\rho) = \int f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (9)$$

Ces nouvelles fonctionnelles GGA doivent obéir à des conditions aux limites majeures et être testées empiriquement par rapport à un ensemble de propriétés calculées pour un ensemble défini de molécules. L'introduction de termes explicites et fortement paramétrés dans $\nabla\rho$ dans VXC améliore significativement les performances de la méthode. Par exemple, LDA surestime l'énergie de liaison dans la molécule. GGA corrige ce défaut.

Chapitre II. Aspect Théorique et Méthodologique

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

$$E_X^{GGA} = E_X^{LDA} - \int F(s) \rho^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{avec} \quad s(\vec{r}) = \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|}{\rho^{4/3}(\vec{r})} \quad (10)$$

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

Deux classes de fonctions $F(s)$ sont couramment utilisées pour l'échange [11d-g] .

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

$$F^{B88} = \frac{\beta s^2}{1 + 6\beta s \cdot \sinh^{-1} s} ; \beta = 0.0042 \quad (11)$$

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

b- Développement en fonctions rationnelles des puissances de s :

Ex. Perdew (1986) :

$$F^{P86} = \left[1 + 1.296 \left(\frac{s}{p} \right)^2 + 14 \left(\frac{s}{p} \right)^4 + 0.2 \left(\frac{s}{p} \right)^6 \right]^{1/15} \quad \text{avec} \quad p = (24\pi^2)^{1/3} \quad (12)$$

Cette fonctionnelle représente la correction de gradient à apporter à l'énergie de corrélation LDA. La fonctionnelle GGA combinant les deux corrections précédentes, celles de Becke et de Perdew, constitue la fonctionnelle BP86 que nous avons utilisée dans notre travail. Il en existe de nombreuses fonctionnelles ont été développées depuis, tant pour l'échange que pour la corrélation..

II.2.c. Fonctionnelles hybrides :

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

Chapitre II. Aspect Théorique et Méthodologique

III. Introduction à la Théorie de la Fonctionnelle de Densité Relativiste

III.1. Aperçu bibliographique

L'importance des effets relativistes dans l'étude des systèmes moléculaires contenant des atomes lourds et des actinides est largement reconnue et largement discutée dans la littérature. En 1988, P. Pyykkö a publié une revue de référence sur le sujet, sur les effets relativistes en chimie atomique et moléculaire [13]. Plus récemment, B. E. Bursten et M. Pepper en 1991 ont passé en revue différentes méthodes de calculs théoriques relativistes applicables aux actinides [13]. Dolg et Fuld [14] se sont montrés très intéressés par leurs nombreuses publications dans lesquelles ils ont appliqué des méthodes ab initio de type pseudopotentiel relativiste (RCP) à des complexes de lanthanides et à certains composés actinides. A noter également le développement d'Engel et Dreizler [15] sur la base théorique de la DFT relativiste. R. B. King [16] s'est intéressé aux propriétés topologiques des orbitales f dans les liaisons métal-ligand, basées uniquement sur des arguments de symétrie et la théorie des groupes. Les travaux de G. Schreckenbach et al. [17] sur une série de complexes d'actinides, mettent en valeur les progrès accomplis par les méthodes DFT dans l'étude de la structure électronique et moléculaire de tels composés

III.2. Méthodes de calculs relativistes :

Généralement, il y a deux catégories de méthodes d'inclusion des effets relativistes dans les calculs de structure électronique moléculaire. [13]. La première catégorie est basée sur l'approximation de Pauli, divise les effets relativistes en différentes catégories, mais n'ajoute que la vitesse de masse et Darwin aux effets non relativistes. Schrodinger Hamiltonian, tandis que le couplage spin-orbite n'est pas explicitement inclus [13]. Des exemples de cette approche sont présentés sous forme abrégée dans le tableau 1.

La méthode Relativiste Extended Huckel ou REX (Relativistic Extended Huckel), développée par Lohr et Pyykko au début des années 1980 [12], est une reformulation de la méthode EHT, incluant des effets relativistes, et a été largement utilisée. La théorie de la relativité $X\alpha$ [13], qui est considérée comme l'une des premières formules de la méthode DFT. Dans le cadre des méthodes ab initio, ces méthodes sont développées sur la base du potentiel effectif du cœur ou ECP (Effective Core Potential) de Hay–Wadt–Kahn [13], ont été largement utilisées par le groupe de M. Dolg et al. [19] et qui consistent à remplacer les électrons de cœur par un potentiel relativiste en interaction avec les électrons de valence. D'autres méthodes existent comme les méthodes variationnelles discrètes en anglais 'Discrete Variational' [18] issues des méthodes de la DFT.

Chapitre II. Aspect Théorique et Méthodologique

Tableau 1 : Quelques approches relativistes utilisées en chimie quantique [13].

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

IV. Présentation du programme Amsterdam Density Functional ADF

Le programme Amsterdam Density Functional Program ADF a été développé dans les années 1970, exactement en 1973, par un groupe de la Vrije Universiteit Amsterdam sous la direction du Pr. E.J. Baerends [19-20], puis nommé HFS (de l'anglais Hartre Fock Slater), plus tard AMOL, puis en 1978, le Pr. T. Ziegler, [20] et son groupe de l'Université de Calgary (Canada) ont participé à ce développement. D'autres facultés ont également participé à ce développement, et nous signalons ici : USA, Japon, Europe (Suisse, Allemagne, Pays-Bas, Pologne).

Le code ADF est un programme qui utilise la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), et avec la popularité de la DFT ces dernières années, ADF est devenu un logiciel de chimie computationnelle populaire utilisé dans la recherche industrielle et universitaire. La maintenance et la distribution de la version commerciale du programme sont assurées par Scientific Computing and Modeling (SCM), [21] SCM coordonne le développement et la distribution de l'ADF depuis 1995. [22].

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. [21]

Chapitre II. Aspect Théorique et Méthodologique

V. Quelques caractéristiques du programme ADF

V.1. Noyau (cœur) gelé

Un aspect important de l'ADF est l'utilisation d'un noyau gelé (en anglais frozen core), tous les électrons d'un atome ne jouent pas le même rôle, les électrons de la couche interne (électrons du cœur) ne participent pas directement aux liaisons chimiques et la couche de valence est la plus active. , dans ce cas les électrons de valence sont traités explicitement, et en même temps nous ne perdons presque aucune information sur les propriétés physico-chimiques de la molécule, mais nous réduisons de manière très significative la quantité de calcul à effectuer, surtout si le système étudié contient atomes lourds, comme le sont nos complexes.

V.2. Les bases

Contrairement à la plupart des programmes DFT, ADF n'utilise pas les orbitales gaussiennes (GTO), mais les orbitales de Slater (STO). Les STO portent le nom du physicien John C. Slater, qui les a introduits en 1930. [23] L'avantage de STO est que par rapport à GTO, moins d'entre eux sont nécessaires pour obtenir une description raisonnable de la molécule, en utilisant ADF, nous pouvons choisir de geler et de relativiser les noyaux par 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 TZP (de l'anglais Triple Zeta Polarized). Il s'agit des orbitales de Slater (STO) auxquelles est ajoutée une fonction de polarisation pour tous les atomes (cas de TZP). 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 bases gaussiennes que des bases de type Slater.

V.3. Effets de Solvant COSMO

Le modèle COSMO (Conductor-like Screening Model) est une méthode de calcul pour déterminer les interactions électrostatiques de molécules avec des solvants. Le modèle COSMO a été développé par A. Klamt et G. Schüürmann. [25]. Le modèle COSMO a été implémenté dans ADF, y compris l'effet du solvant sur la réaction et les propriétés des matériaux en solution, également utilisé pour calculer les propriétés thermodynamiques. [24]

Dans cette approche, les impacts environnementaux sont approximés. Le solvant est considéré comme un milieu diélectrique, qui induit une polarisation de charge sur une surface bien définie autour des molécules immergées dans la solution. Toutes les propriétés détaillées du solvant sont réduites à la taille de sphère rigide supposée de la molécule de solvant et ne sont utilisées que pour déterminer jusqu'où le solvant peut être introduit dans la zone occupée par la molécule cela joue ainsi un rôle pour déterminer la surface moléculaire efficace. [24] COSMO a été introduit dans le programme ADF par C.C. Pye et T. Ziegler dans la version ADF1999. [24], [26]

Chapitre II. Aspect Théorique et Méthodologique

V.4. Calcul COSMO +spin-orbite (so)

Le couplage spin-orbite est pris en compte au moyen d'un calcul « single point » en utilisant les géométries précédemment optimisées à la fois en phase gazeuse et en solution. [27]

V.5. Optimisation de géométries

T. Ziegler et son groupe ont mis en œuvre une optimisation géométrique dans ADF, [28] basée sur la modification itérative de la coordonnée x jusqu'à ce qu'un minimum d'énergie de surface $E(x)$ soit atteint. Pour les molécules à l'état fondamental à couche ouverte, l'optimisation est effectuée en utilisant la forme spin- unrestricted, auquel cas les électrons alpha et bêta sont décrits par différents OM.

Pour faciliter la convergence du processus SCF, nous avons utilisé plusieurs techniques, dont la technique du fractionnement "smearing".

Cette technique permettrait aux électrons f d'être partagés entre un grand nombre d'OM dégénérés. Mais cette technique conduit 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.

References.

1. Corminboeuf, C., Tran, F., & Weber, J. The role of density functional theory in chemistry: Some historical landmarks and applications to zeolites. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2006, 762, 1-7.
2. G. te Velde, F.M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S.J.A. van Gisbergen, J.G. Snijders, T. Ziegler. "Chemistry with ADF" *Jour. Comput. Chem.*, **2001**,22, 931-967
3. Adamo, C., Cossi, M., & Barone, V. An accurate density functional method for the study of magnetic properties: the PBE0 model. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 1999, 493(1-3), 145-157.
4. Chris-Kriton. Skylaris, Thèse de Doctorat, Université de Cambridge, (1999).
5. H. Chemertte, *Coordination Chemistry Reviews* 178-180, **1998**, 699.
6. M. Roger, L. Belkhiri, P. Thuéry, T. Arligurie, M. Fourmigué, A. Boucekkine, M. Ephritikhine. *Organometallics* 24, **2005**, 4941.
7. E. Fermi, *Rend. Acad. Naz. Lincei*, (1927) 6, 602. (b) L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* (1927) 23, 542. (c) E. Wigner, *Phys. Rev.* (1934) 46, 1002.
8. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. A* (1964) 136, 864.6.
9. J. C. Slater, *Phys. Rev.* (1951) 81, 385.
10. P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B*, **1964**, 136, 864.

Chapitre II. Aspect Théorique et Méthodologique

11. (a) Kohn, W.; Sham, L.J. *Phys. Rev.*, « Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects » *Phys. Rev.*, vol. 140, n° 4A, **1965**, A1133-A1138 (b) Janak, J. F., *Phys. Rev. B* (**1978**) 18, 7165. (c) Vosko, S. D.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Chem.* (**1990**) 58, 1200. (d) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* (**1986**) 84, 4524. (e) Becke, A. D. *Phys. Rev. A.* (**1988**) 38, 3098. (f) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B.* (**1986**) 33, 8882. (d) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B.* (**1986**) 33, 7406. (g) J. P. Perdew. *Phys. Rev. B* (**1986**) 33, 8822.
12. (a) Pyykko, P. *Chem. Rev.* (**1988**) 88, 563. (b) Pyykko, P. in S. Wilson Ed.; *The Effect of Relativity on Atoms, Molecules, and the Solid State*; Plenum: New York, **1991**.
13. Pepper, M.; Bursten, B. E. *Chem. Rev.* (**1991**) 91, 719. (b) Bursten, B. E.; Strittmatter, R. J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* (**1991**) 30, 1069
14. Dolg, M.; Fulde, P. *Chem. Eur. J.* (**1998**) 4, 200.
15. Engel, E.; Dreizler, R. M. *Topics Curr. Chem.* (**1996**) 181, 1.
16. King, R. B. *Inorg. Chem.* (**1992**) 31, 1978.
17. G. Schreckenbach, P. Jeffrey Hay, Richard L. Martin, *J. Comput. Chem.* (**1999**) 20, 70- 90.
18. (a) Dolg, M.; Fulde, P. *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 200 (b) Dolg, M. Effective core potentials, *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, pp. 479-508, **2000** (c) Cao, X.; Dolg, M. *Coordination Chemistry Reviews* **2006**, 250, 900-910 ;(d) Reiher M.; HeB, B. *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, **2000**, 3, 479-505.
19. E.J. Baerends, D.E. Ellis, P. Ros, *Chemical Physics* 2, 308, **1973**, 41-51
20. 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.
21. Mohamed sellami, thèse de doctorat, Université Mohamed Khider Biskra Algérie (**2021**)
22. Lotfi Belkhiri, thèse de doctorat, Université Constantine. Algérie (**2005**)
23. T.A. Barckholtz, B. E. Bursten: *Journal of Organometallic Chemistry.* 596, (**2000**), 212
24. *ADF Users Guide*: <https://www.scm.com/product/adf/>.
25. (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.
26. (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.
27. Omessoum Amar, Rapport de stage, Master de physique, Université Mouloud Mammeri, Algérie (**2010/2011**).
28. (a) L. Versluis, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* 88, **1988**, 322-328. (b) L. Fan, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* 95, **1991**, 7401.

CHAPITRE 3

**Etude DFT des propriétés redox de complexes
biscyclopentadiényles d'uranium
(C₅Me₅)₂U[N(SiMe₃)₂](X)**

Chapitre III : Etude DFT des propriétés redox de complexes biscyclopentadiényles d'uranium (C₅Me₅)₂U[N(SiMe₃)₂](X)

I. Introduction

Les complexes métallocènes à ligands mixtes du type (C₅Me₅)₂U(X)(Y) (X = halogène; Y = alkyle, TMS, amide ou imide, kétimide, aryloxyde...etc) jouent un rôle crucial dans la développement de la chimie organoactinide pour la préparation de divers complexes d'uranium fonctionnalisés [1,2].

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude d'une famille de complexes biscyclopentadiényles d'uranium(IV/III) de formule générale (C₅Me₅)₂U[N(SiMe₃)₂](X) synthétisés par Kiplinger et al. [3], et associés à des ligands fonctionnalisés de type σ et/ou π donneur comme représenté sur le schéma 1.

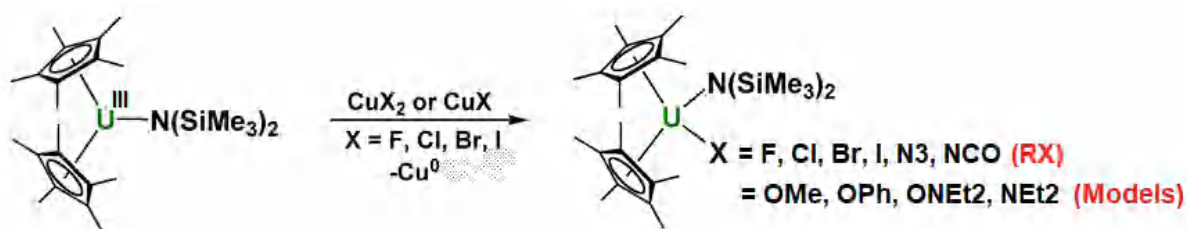


Schéma 1 : Structure des complexes Cp₂*U(TMS)₂X

Cette série de composés, qui seront notés Cp₂*U(TMS)₂X (Cp* = C₅Me₅) et dont la structure RX ainsi que les données électrochimiques sont connues pour les ligands X (F, Cl, Br, I, N₃, NCO), a été étendue à des modèles avec des co-ligands X = OTf, OMe, Oph, ONET₂ et NET₂ avec OTf = (CH₃)(SO₃CF₃).

Ces composés RX n'ont fait l'objet d'aucune étude théorique jusqu'à ce jour. Nous étudierons tout particulièrement les géométries moléculaires, la relation structure électronique - comportement redox ainsi que la nature des interactions métal-ligand mises en jeu. Nous analyserons les différentes corrélations possibles entre les valeurs des grandeurs quantiques calculées (AE, charge métallique nette, HOMO/LUMO et indices de liaisons) avec les variations du potentiel redox de demi-vague ($E_{1/2}$) mesuré expérimentalement [3].

Nous débuterons notre étude théorique par une optimisation de la géométrie des complexes expérimentaux (X = F, Cl, Br, I, N₃, NCO) pour les trois états d'oxydation du métal U^V/U^{IV}/U^{III} cations/neutres/anioniques [Cp₂*U(TMS)₂X]^{+0/-}. Ils sont alors comparés aux espèces (X = OMe, Oph, ONET₂ et NET₂), dont les structures ont été modélisées par la méthode DFT/ZORA relativiste en phase gaz et solvatée au moyen du modèle COSMO (Conductor like Screening Model) et en tenant compte de l'effet spin orbite (so), Cette approche DFT s'est révélée satisfaisante dans la prédiction des potentiels redox [4].

Chapitre III : Etude DFT des propriétés redox de complexes biscyclopentadiényles d'uranium (C₅Me₅)₂U[N(SiMe₃)₂](X)

Il est à noter que les méthodes de calcul des propriétés électrochimiques sont des alternatives relativement faciles à mettre en œuvre et permettent de déterminer les propriétés redox en bon accord avec les données expérimentales telle que la méthode préconisée des années 2000 par Rienstra-Kiracofe et al., [5] et plus récemment par Bateni *et al.*, [6] et Roy *et al.* [7].

L'étude des complexes Cp₂*U(TMS)₂X nous permettra également d'étudier tout particulièrement l'influence des différents co-ligands X donneurs σ et π substitués, sur l'évolution de l'affinité électronique (AE) des systèmes redox étudiés et d'analyser la contribution ou le rôle des électrons 5f dans les liaisons métal-ligand au moyen de l'analyse NBO [8] et des ordres de liaisons de Mayer [9] et de Nalewajski, R.F.; Mrozek (NM) [10,11].

II. Etude structurale des complexes Cp₂*U(TMS)₂X

II.1. Optimisation des géométries moléculaires :

Les géométries des complexes Cp₂*U(TMS)₂X ont été entièrement optimisées en phase gazeuse (molécules isolée) sans contrainte de symétrie ni de spin (calcul unrestricted) au niveau ZORA/BP86/TZP pour les degrés d'oxydation III, IV et V de l'uranium. L'approche ZORA/BP86/TZP relativiste s'est avérée particulièrement satisfaisante dans la prédiction des géométries moléculaires de complexes organoactinides en bon accord avec les données expérimentales [12]. Les géométries optimisées sont ensuite réoptimisées en considérant de manière implicite, l'effet du solvant tétrahydrofurane (THF) au moyen du modèle COSMO [13-15].

En effet, la forme anionique ou réduite U(III) est obtenue après ajout direct d'un électron à la forme neutre U(IV), qui a ensuite été optimisée, ce qui signifie un processus de réduction adiabatique. Dans ce dernier, les charges de polarisation apparaissent à la surface de la première sphère de coordination ou cavité. Elles sont définies de manière à annuler sur la surface le potentiel électrostatique total et c'est cette condition limite qui fait l'originalité et la simplicité de ce modèle. Enfin, la correction couplage spin-orbite sur l'énergie est obtenue au moyen d'un calcul « single point » utilisant la géométrie préalablement optimisée en phase solvatée COSMO/THF.

Les états multiplet du spin sont considérés pour les espèces anionique ou réduites U(III), neutres U(IV) et enfin cationiques U(V), correspondant à l'état fondamental de spin le plus élevé à

Chapitre III : Etude DFT des propriétés redox de complexes biscyclopentadiényles d'uranium (C₅Me₅)₂U[N(SiMe₃)₂](X)

savoir, l'état quadruplet U^{III}(5f³), triplet U^{IV}(5f²) et doublet U^V(5f¹), respectivement. Les géométries des complexes neutres U(IV) Cp₂*U(TMS)₂X optimisées au niveau DFT/ZORA/BP86 sont représentées sur la figure 1.

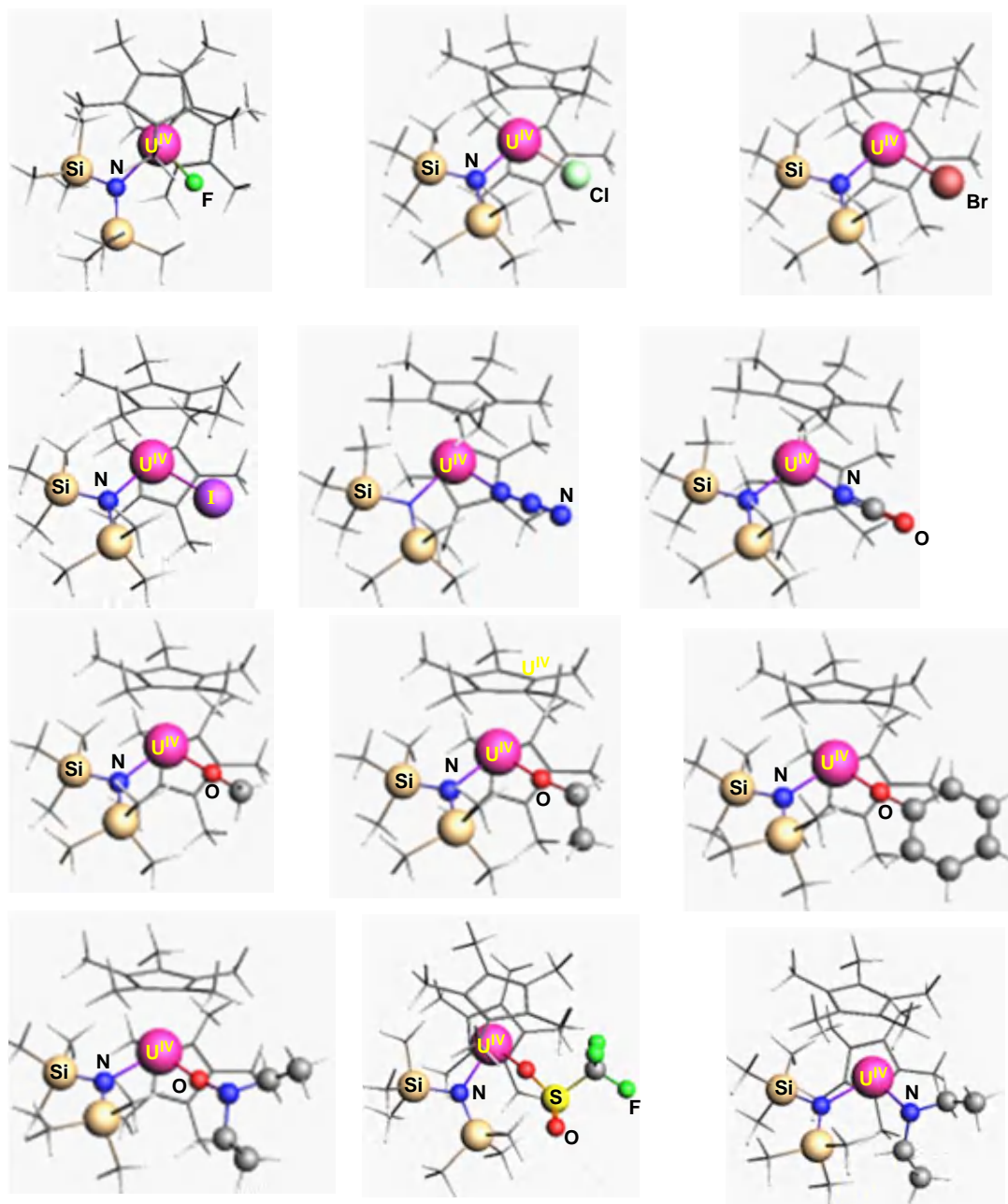


Figure 1 : Géométries des complexes Cp₂*U(TMS)₂X optimisées en méthode DFT/ZORA/COSMO.

L'optimisation des géométries des complexes [Cp₂*U(TMS)₂X]^{+0/-} dans leurs formes anionique, neutre et cationique, est effectuée en partant des structures RX U(IV) pour les

**Chapitre III : Etude DFT des propriétés redox de complexes biscyclopentadiényles d'uranium
(C₅Me₅)₂U[N(SiMe₃)₂](X)**

espèces connues avec X (F, Cl, Br, I, N₃, NCO), sauf pour l'analogue X = I dont la géométrie expérimentale est inconnue [2e,3]. Pour les espèces hypothétiques (X = OTf, OMe, Oph, ONET₂ et NEt₂), les structures ont été modélisées en partant des formes RX [3].

Dans le tableau 1, sont également présentés les paramètres géométriques optimisés les plus significatifs, à savoir les distances métal-ligand U–X (Å), U–Cp(centroïde), U–N(Si) ainsi que les angles de liaisons X–U–N(Si) (°) calculés pour les trois espèces U(III), (IV) et U(V) en phase gazeuse et solvatée (COSMO).

Tableau 1 : Longueurs U–X (Å), U–N(Si) et U–Cp (Å) et angles (°) des liaisons optimisées en méthode ZORA/BP86/TZP des complexes U(III)/U(IV)/U(V) Cp₂*U(TMS)₂X, en phase gazeuse et solvatée COSM/THF comparées aux données RX U(IV) entre gras disponibles.

U ^{III} /U ^{IV} /U ^V Gaz COSMO RX	U-X (Å)	U-N(Si) (Å)	U–Cp (Å)	X-U-N (°)
F	2.050/2.084 /2.138 2.053/2.092/2.156 2.124(6)^a	2.217/2.294 /2.456 2.184/2.292/2.446 -	2.557/2.556/2.544 2.557/2.556/2.556	89.2/89.0/90.5 89.0/88.8/90.7 -
Cl	2.533/2.598/2.685 2.541/2.628/2.737 2.606(3)	2.167/2.281/2.446 2.180/2.276/2.429 2.268(4)	2.572/2.572/2.565 2.580/2.572/2.568	96.6/92.1/93.3 90.8/91.8/93.4 89.39(34)
Br	2.701/2.781/2.881 2.716/2.817/2.941 2.8023(12)^a	2.169/2.281/2.449 2.180/2.277/2.434 2.8023(12)^a	2.565/2.573/2.557 2.565/2.565/2.543	91.5/92.8/94.4 91.7/92.6/94.1 2.8023(12)^a
N ₃	2.173/2.242/232.9 2.194/2.275/236.5 2.243(6)^b	2.193/2.292/2.451 2.190/2.284/243.3 2.268(7)^b	2.559/2.559/2.553 2.581/2.555/2.551	89.6/89.6/91.1 89.3/89.1/90.6 85.6(2)^b
NCO	2.198/2.265/2.354 2.1982.295/238.5 2.354(16)	2.186/2.287/2.451 2.186/2.279/2.435 2.241(11)	2.552/2.559/2.555 2.561/2.561/2.556	90.6/90.9/92.7 90.6/90.5/92.0 89.2(5)
I	2.781/2.781/2.955 2.781/2.781/2.886 3.0253(9)	2.281/2.281/2.185 2.281/2.281/2.201 2.288(3)	2.565/2.565/2.564 2.565/2.565/2.558	92.8/92.8/92.0 92.8/92.8/93.3 93.41(8)
OMe	2.138/2.076/2.037 2.135/2.074/2.030	2.473/2.319/2.201 2.468/2.323/2.215	2.583/2.581/2.567 2.582/2.569/2.567	91.1/89.6/89.8 91.0/89.5/90.8
Oph	2.230/2.145/2.086 2.237/2.153/2.092	2.462/2.312/2.201 2.452/2.308/2.204	2.579/2.568/2.565 2.578/2.568/2.562	95.3/93.4/93.7 95.2/93.1/93.4
OTf	2.502/2.368/2.237 2.576/2.439/2.299	2.420/2.258/2.164 2.404/2.252/2.159	2.574/2.568/2.568 2.570/2.565/2.561	97.6/96.2/96.3 96.7/95.1/95.7
NEt ₂	2.141/2.084/2.226 2.064/2.083/2.084	2.495/2.340/2.253 2.217/2.342/2.340	2.626/2.620/2.634 3.115/3.115/3.115	96.3/93.9/95.0 93.8/94.0/93.9
ONET ₂	2.141/2.084/2.064 2.136/2.083/2.084	2.594/2.340/2.217 2.490/2.342/2.340/	2.593/2.589/2.577 2.603/2.589/2.589	96.3/93.9/93.8 96.3/94.0/93.9

^a (C₅Me₅)₂U(O-2,6-ⁱPr₂C₆H₃)X (F, Br) [2e]; ^b (C₅Me₅)₂U[N(Ph)(SiMe₃)](N₃) [3]

Chapitre III : Etude DFT des propriétés redox de complexes biscyclopentadiényles d'uranium (C₅Me₅)₂U[N(SiMe₃)₂](X)

Sur la figure 2, nous représentons les paramètres géométriques optimisés des espèces Cp₂*U(TMS)₂X.

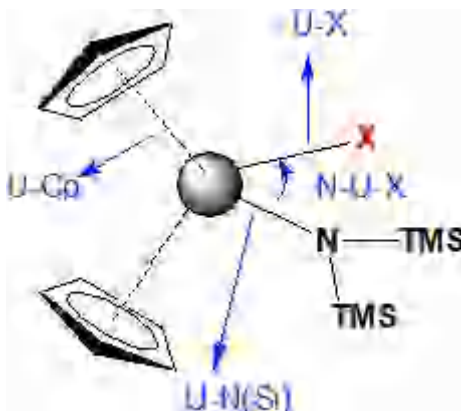


Figure 2 : Paramètres géométriques optimisés des complexes Cp₂*U(TMS)₂X.

Les résultats du tableau 1 montrent que les géométries DFT optimisées des complexes U(IV) Cp₂*U(TMS)₂X neutres sont en bon accord avec les structures RX. En effet, comme attendu, les distances U(IV)–X (X = F, Cl, Br, I, N₃, NCO) sont calculées avec une erreur maximale de 0.04 Å en phase solvée (COSMO) par rapport aux valeurs expérimentales [3]. Les valeurs calculées des distances U(IV)–Cp et U(IV)–N(Si) sont également proches des données RX. Par exemple, dans le complexe Cp₂*U(TMS)₂N₃, les distances U(IV)–N et U(IV)–N(Si) calculées en COSMO sont de 2.275 et 2.284 Å, respectivement avoisinent les données RX : **2.243(6)** et **2.268(7)** Å, respectivement.

Il est à noter aussi, que le passage de la forme neutre U(IV) à la forme anionique U(III), traduisant le processus de réduction théorique, donnent des variations de distances U(IV/III)-ligand en bonne corrélation avec les variations du rayon ionique $r_1^{4+/3+}$ [16].

Plus intéressant, alors que les distances de liaisons des complexes neutres solvatés varient peu relativement à la forme isolée (en phase gazeuse), l'effet du modèle COSMO sur les distances U-ligand calculées, est plus net sur la forme chargée anionique ou cationique. Ceci peut-être illustré par l'exemple du complexe anionique U(III) [Cp₂*U(TMS)₂N₃]⁻, où les distances métal-ligand ; U-N = 2.194 Å, U-N(Si) = 2.190, U-Cp = 2.581 calculées dans le solvant sont plus longues que celles de la forme neutre (isolée) 2.173, 2.193 et 2.559 Å, respectivement. Il apparaît donc, que l'effet de la solvation traité au moyen du modèle COSMO tend à augmenter les distances métal-ligand des espèces chargées notamment.

Chapitre III : Etude DFT des propriétés redox de complexes biscyclopentadiényles d'uranium (C₅Me₅)₂U[N(SiMe₃)₂](X)

Les angles de liaisons X–U–N(Si) calculées en moyenne, sont aussi en bon accord avec les données RX et sont très proches de la coordination tétraédrique (90°). Expérimentalement, l'impact le plus significatif de la substitution co-ligand X sur la coordination métal-ligand des complexes Cp₂*U(TMS)₂X.

III. Propriétés redox des complexes Cp₂*U(TMS)₂X

En raison de l'importance des propriétés redox dans la réactivité, les travaux théoriques antérieurs dans ce domaine [4], ont pu établir une bonne corrélation entre le potentiel de demi-vague E_{1/2}(V), mesurée expérimentalement et l'affinité électronique AE(eV) calculée. Nous avons donc calculé les TBE (eV) de chaque couple U^V/U^{IV} et U^{IV}/U^{III} d'espèces Cp₂*U(TMS)₂X cationiques, neutre et anionique, pour la série des substituants X = F, Cl, Br, I, N₃, NCO, OTf, OMe, Oph, ONEt₂ et NEt₂.

III.1. Analyse énergétique et calcul des TBE (eV)

Les valeurs des TBE(eV) Cp₂*U(TMS)₂X sont reportées dans le tableau 2 ; elles ont été calculées en phase gazeuse (molécule isolée) et solvatée (COSMO). La correction spin-orbite aux TBE est aussi calculée et indiquée par le terme E_{so}. Cette dernière est évaluée au moyen d'un calcul single point sur la base des géométries réoptimisées en COSMO. Les valeurs expérimentales du potentiel de demi-vague de réduction (E_{1/2}) mesurés en volts par rapport au couple [Cp₂Fe]⁺⁰ sont aussi données en dernière ligne.

Nous rappelons que l'affinité électronique (AE) des différents complexes est calculée comme la différence entre les énergies totale de liaisons TBE (eV) des formes neutres U(IV) et celles des analogues anioniques réduits U(III) selon la formule :

$$AE = TBE(\text{neutre}) - TBE(\text{anion}) = TBE(U^{IV}) - TBE(U^{III}) \text{ pour le processus de réduction}$$

Pour l'énergie d'ionisation (E_i), elle est calculée comme la différence entre les énergies totale de liaisons TBE (eV) des formes cationiques U(V) et celles des analogues neutres U(IV) selon la formule :

$$E_i = TBE(\text{cation}) - TBE(\text{neutre}) = TBE(U^V) - TBE(U^{IV}) \text{ pour le processus d'oxydation}$$

Comme attendu, les TBE des espèces neutres U(IV) sont plus faibles (en valeur absolue) que celles de leurs analogues anioniques U(III) ou réduits. Ceci suggère que les complexes

Chapitre III : Etude DFT des propriétés redox de complexes biscyclopentadiényles d'uranium (C₅Me₅)₂U[N(SiMe₃)₂](X)

U(III) sont plus stables que leurs analogues U(IV). On peut aussi noter que, l'effet énergétique stabilisant du solvant sur les formes U(III) chargées est nettement plus important que celui sur les formes neutres. Cet apport énergétique sur les formes chargées est de plus de 1 eV en moyenne.

La correction apportée par le couplage spin-orbite aux TBE est également significative. Cette correction d'énergie est principalement de nature quasi-atomique (de caractère local, car l'interaction spin-orbite décroît très vite lorsqu'on s'éloigne du noyau) et dépend essentiellement de l'état d'oxydation du métal et peu de l'environnement moléculaire [17]. De plus, cette correction qui est un effet relativiste important chez les complexes f, est nettement plus stabilisante pour les espèces U(III) anioniques relativement aux analogues U(IV) neutres ou cationiques U(V). Son ordre de grandeur, calculé en méthode ZORA/BP86/TZP pour les couples de complexes U(IV)/U(III), varie de 2.8 à 3.2 eV.

III.2. Corrélation de l'énergie d'ionisation EI (eV) avec le potentiel redox $E_{1/2}$ (V) U^V/U^{IV}

En vue d'analyser étudier le processus d'oxydation, nous repotons sur le tableau 2 les énergies d'ionisation (EI) calculées comme la différence entre les (TBE) des espèces RX Cp₂*U(TMS)₂X (X = F, Cl, Br, N₃, NCO) neutres (U^{IV}) et cationiques (U^V), optimisées en phase gazeuse, solvantée THF et incluant le spin-orbite couplage (SO). Les potentiels d'oxydation demi-vague $E_{1/2}$ (V) du système redox U^V/U^{IV} vs [Cp₂Fe]⁺⁰ mesurés expérimentalement [3] sont également reportés dans la dernière colonne.

Tableau 2 : TBE et E_i (eV) des couples U^V/U^{IV} redox de complexes RX Cp₂*U(TMS)₂X (X = F, Cl, Br, N₃, NCO) calculés en méthode ZORA/BP86/TZP en phase gazeuse, solvantée THF et incluant le spin-orbite couplage (SO) et comparés aux potentiels expérimentaux d'oxydation U^V/U^{IV} demi-vague $E_{1/2}$ (V).

X	Gas phase			THF solvent			THF solvent + SO			$E_{1/2}$ (V/IV)
	V	IV	IE	V	IV	IE	V	IV	IE	
Br	-433,168	-438,791	5,623	-434,407	-438,856	4,449	-443,629	-448,238	4,609	+0,12
Cl	-433,787	-439,356	5,569	-435,013	-439,422	4,409	-444,190	-448,768	4,578	+0,10
NCO	-454,720	-460,307	5,587	-454,720	-460,430	5,710	-463,913	-469,759	4,565	+0,09
N ₃	-453,759	-459,276	5,517	-455,053	-459,396	4,343	-464,269	-468,709	4,440	-0,04
F	-436,330	-441,810	5,480	-437,545	-441,853	4,308	-446,745	-451,166	4,421	-0,06

^a na: not available ; $y = a + bx = -4.465 + 0.992x$; $x = (y + 4.465) / 0.992$, $y = -0.253 + 0.061x$

Chapitre III : Etude DFT des propriétés redox de complexes biscyclopentadiényles d'uranium (C₅Me₅)₂U[N(SiMe₃)₂](X)

De la même manière, dans le tableau 3, sont reportées les données énergétiques pour les complexes modèles Cp₂*U(TMS)₂X modèles (X = I, OTf, OMe, Oph, ONEt₂ et NEt₂) dérivés des structures RX et modélisés au moyen de la méthode ZORA/BP86/TZP. Les potentiels d'oxydation demi-vague $E_{1/2}$ (V) du couple de système redox U^V/U^{IV} sont calculés théoriquement et reportés dans la dernière colonne.

Tableau 3 : TBE et E_i (eV) des couples redox U^V/U^{IV} de complexes Cp₂*U(TMS)₂X modèles (X = I, OTf, OMe, Oph, ONEt₂ et NEt₂) calculés en méthode ZORA/BP86/TZP en phase gazeuse, solvantée THF et en incluant le spin-orbite couplage (SO).

X	Gas phase			THF solvant			+ SO			$E_{1/2}^a$ (V/IV)
	V	IV	IE	V	IV	IE	V	IV	IE	
OTf	-474.262	-480.141	5.879	-475.675	-480.359	4.684	-484.897	-489.702	4.805	+0.32
I	-433.461	-437.932	4.471	-433.635	-437.999	4.364	-442.991	-447.496	4.505	+0.02
OMe	-457.791	-462.988	5.197	-459.019	-463.014	3.995	-468.319	-472.326	4.421	-0.06
NEt ₂	-509.377	-514.612	5.235	-510.747	-514.625	3.878	-517.424	-521.634	4.210	-0.26
ONEt ₂	-516.429	-521.541	5.112	-517.621	-521.563	3.942	-526.698	-530.868	4.170	-0.30
Oph	-508.977	-514.268	5.291	-510.186	-514.322	4.136	-519.488	-523.640	4.152	-0.32

$$^a y = a + bx = 4.4805 + 1.008x : x = (y - 4.4805) / 1.008$$

La courbe de corrélation $E_i = f(E_{1/2})$ ont été calculées pour l'ensemble des complexes Cp₂*U(TMS)₂X (X = F, Cl, Br, I, N₃, NCO, OTf, OMe, Oph, ONET₂ et NEt₂), en phase gazeuse, COSMO et spin-orbite. Nous reportons sur la figure 3, le tracé de la courbe COSMO+so, prédisant la meilleure corrélation ($R^2 = 0.99$).

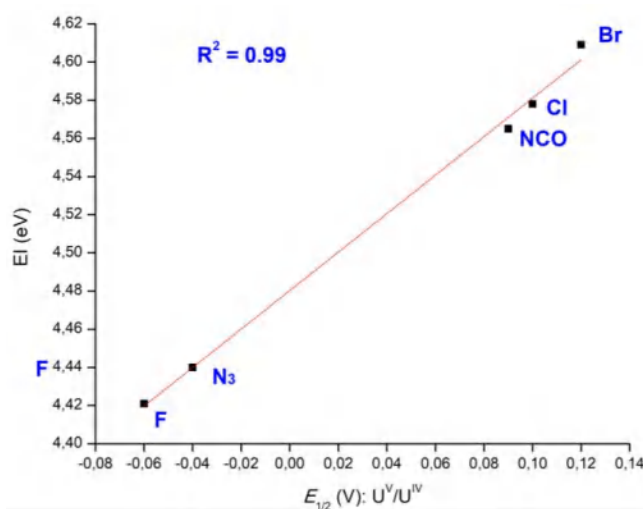


Figure 3 : Courbe de corrélation E_i (eV) = $f(E_{1/2})$ en méthode ZORA/BP86/TZP des complexes Cp₂*U(TMS)₂X (X = F, Cl, Br, N₃, NCO). ($R^2 = 0.99$; pente = 1.008, inter = 4.4805) en phase solvatée COSMO/THF + so.

Chapitre III : Etude DFT des propriétés redox de complexes biscyclopentadiényles d'uranium (C₅Me₅)₂U[N(SiMe₃)₂](X)

Pour la série des complexes RX Cp₂*U(TMS)₂X (X = F, Cl, Br, N₃, NCO), les résultats du tableau 2 montrent que les énergies d'ionisation EI (eV) calculées d'espèces neutres U(IV) se corrélaient globalement bien avec les potentiels d'oxydation $E_{1/2}$ (V) des couples U^V/U^{IV}. En particulier, la valeur de l'énergie d'ionisation EI (eV) calculée en méthode COSMO+so, décroît de manière significative dans le sens inverse du potentiel d'oxydation $E_{1/2}$ (V/IV). En effet, le complexe Br ayant le potentiel d'oxydation $E_{1/2}$ (V/IV) le plus élevé (+0.12 V), donc le plus difficile à oxyder (le plus facile à réduire), aura une l'énergie d'ionisation COSMO+so la plus élevée (4.609 eV). Cette dernière valeur diminue avec l'augmentation de la capacité réductrice du complexe jusqu'au système F dont la valeur de EI est de 4.421 eV en bon accord avec son potentiel d'oxydation $E_{1/2}$ (IV/V) le plus négatif (-0.06 V).

La même tendance est observée chez les complexes modèles Cp₂*U(TMS)₂X (X = I, OTf, OMe, Oph, ONET₂ et NET₂), où les calculs DFT/ZORA/COSMO+so (tableau 3), prédisent l'énergies d'ionisation EI (eV) la plus élevée (4.923 eV) pour le système triflate OTf, le plus difficile à oxyder, ce qui correspond théoriquement au potentiel d'oxydation $E_{1/2}$ (V/IV) le plus élevé (+0.48 V), obtenu par régression linéaire de la courbe $EI = f(E_{1/2})$ illustrée sur la figure 3.

III.3. Corrélation des Affinités Electroniques AE(eV) avec le potentiel redox $E_{1/2}$ (U^{IV}/U^{III})

Dans le tableau 4, nous reportons également les valeurs des affinités électroniques AE(eV) des complexes RX Cp₂*U(TMS)₂X (X = F, Cl, Br, N₃, NCO), différence des TBE des espèces neutre U(IV) et anioiques U(III), en phase gazeuse, solvatée (COSMO) et celles en considérant le terme spin-orbite. Cette dernière est comparée aux valeurs expérimentales du potentiel de réduction $E_{1/2}$ (IV/III). Ces résultats nous permettront d'évaluer le degré de corrélation des différentes AE calculées avec les potentiels redox mesurés par électrochimie.

Expérimentalement, en considérant la série RX (X = F, Cl, Br, N₃, NCO), le composé Fluoré Cp₂*U(TMS)₂F ayant le potentiel redox le plus négatif (-2.35 V), sera le plus difficile à réduire, corrélant bien avec l'affinité AE la plus faible, en phase gazeuse (1.232 eV), solvatée (2.297 eV) ou en spin-orbite (2.297 eV). D'un autre côté, le composé RX du Brome Cp₂*U(TMS)₂Br, présente quant à lui le potentiel redox $E_{1/2}$ (V) le moins négatif (-1.97 V) donc, sera le plus facile à réduire puisque son AE est la plus élevée dans les trois cas, gaz, COSMO et spin-orbite, à savoir 1.567, 2.637 et 2.637 eV, respectivement.

**Chapitre III : Etude DFT des propriétés redox de complexes biscyclopentadiényles d'uranium
(C₅Me₅)₂U[N(SiMe₃)₂](X)**

Tableau 4 : Affinités électroniques des complexes RX Cp₂*U(TMS)₂X (X = F, Cl, Br, N₃, NCO), calculées au niveau ZORA/BP86/TZP en phase gazeuse, solvatée THF/COSMO (en italique) et correction spin-orbite (gras italique) comparées aux potentiels redox E_{1/2} (V) expérimentaux.

X	Gas			COSMO			+so			E _{1/2} (IV/III) (V)
	IV	III	AE	IV	III	AE	IV	III	AE	
Br	-438.791	-440.358	1.567	-438.856	-441.493	2.637	-448.238	-450.875	2.637	-1.97
Cl	-439.356	-440.833	1.477	-439.422	-441.976	2.554	-448.768	-451.324	2.556	-2.04
NCO	-460.307	-461.814	1.507	-460.430	-463.032	2.602	-469.769	-472.312	2.543	-2.06
N₃	-459.276	-460.771	1.495	-459.396	-462.012	2.616	-468.709	-471.139	2.430	-2.15
F	-441.810	-443.042	1.232	-441.853	-444.150	2.297	-451.166	-453.463	2.297	-2.35

L'analyse des résultats des modèles Cp₂*U(TMS)₂X (X = OTf, I, OMe, Oph, ONEt₂ et NEt₂) reportés dans le tableau 5, montre la même tendance pour la variation de l'affinité électronique avec le pouvoir donneur du co-ligand X. En effet, pour le complexe modèle ONEt₂, donneur fort, la valeur de l'affinité est calculée relativement la plus faible dans les trois phases ; gazeuse, solvatée et spin-orbite 1.190, 2.168 et 2.070 eV, respectivement. Pour le complexe OTf, donneur faible, l'affinité est calculée la plus élevée dans les trois phases ; gazeuse, solvatée et spin-orbite ; 1.870, 2.825 et 2.885 eV, respectivement.

Tableau 5 : Affinités électroniques des complexes Cp₂*U(TMS)₂X modèles (X = OTf, I, OMe, Oph, ONEt₂ et NEt₂) calculées au niveau ZORA/BP86/TZP en phase gazeuse, solvatée THF/COSMO en spin-orbite inclus comparées aux potentiels redox E_{1/2} (V) expérimentaux de complexes apparentés.

X	Gas			COSMO			+SO			E _{1/2} (V)
	IV	III	AE	IV	III	AE	IV	III	AE	
OTf	-480.141	-482.011	1.870	-480.359	-483.184	2.825	-489.702	-492.587	2.885	-1.673
I	-437.932	-439.603	1.671	-437.999	-440.729	2.730	-447.496	-450.225	2.729	-1.849
NEt ₂	-514.612	-515.901	1.289	-514.625	-516.910	2.285	-521.634	-524.187	2.553	-2.047
Oph	-514.268	-515.620	1.352	-514.322	-516.658	2.336	-523.640	-525.899	2.259	-2.378
OMe	-462.988	-464.056	1.068	-463.014	-465.070	2.056	-472.326	-474.489	2.163	-2.486
ONe ₂	-521.541	-522.731	1.190	-521.563	-523.731	2.168	-530.868	-532.938	2.070	-2.590

Chapitre III : Etude DFT des propriétés redox de complexes biscyclopentadiényles d'uranium (C₅Me₅)₂U[N(SiMe₃)₂](X)

Afin de comparer les corrélations calculées en phase gazeuse, COSMO et spin-orbite, nous avons tracé les courbes $AE = f(E_{1/2})$ sur les figures 4, 5 et 6, respectivement.

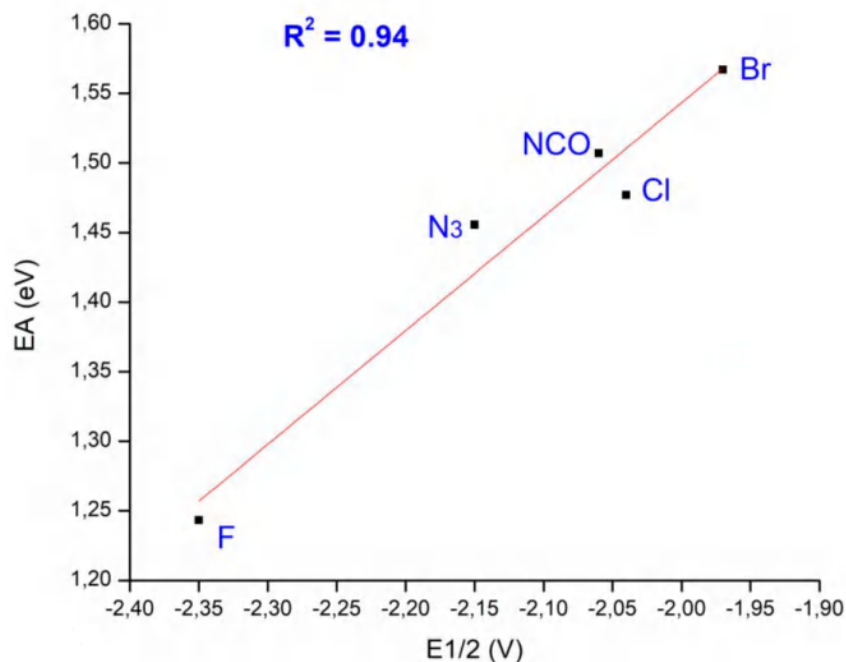


Figure 4 : Corrélation $AE^{\text{gaz}} = f(E_{1/2})$ en phase gazeuse.
($R^2 = 0,99$; pente = 0,818, inter = 3,179)

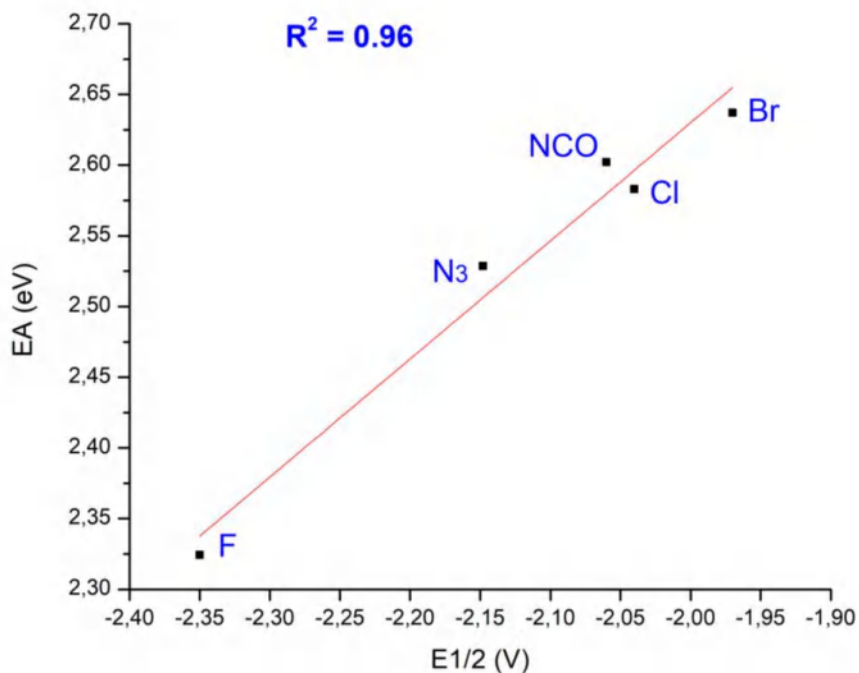


Figure 5 : Corrélation $AE^{\text{cosmo}} = f(E_{1/2})$ en phase solvatée COSMO (THF).
($R^2 = 0,99$; pente = 0,834, inter = 4,299)

**Chapitre III : Etude DFT des propriétés redox de complexes biscyclopentadiényles d'uranium
(C₅Me₅)₂U[N(SiMe₃)₂](X)**

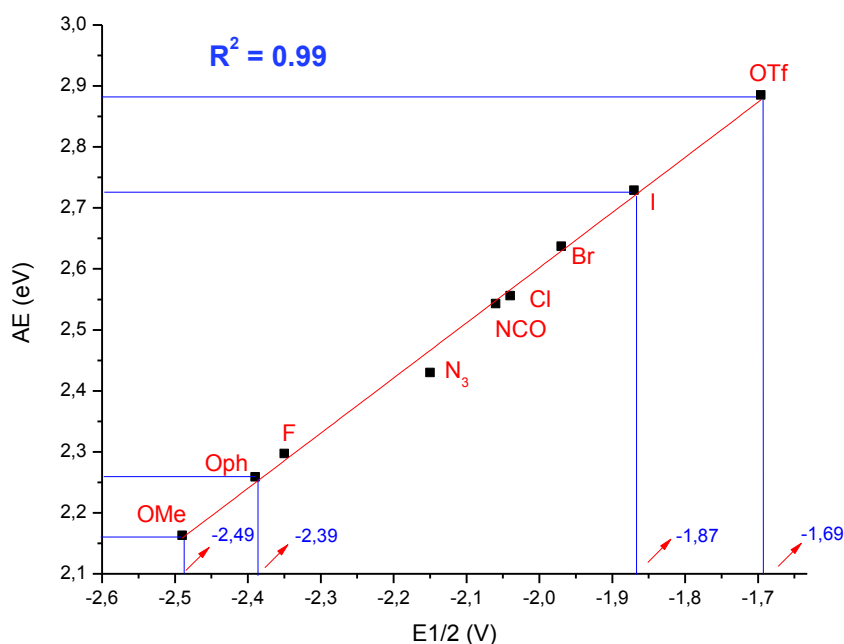


Figure 6 : Corrélation ZORA/COSMO+so $AE = f(E_{1/2})$ en phase solvatée avec couplage so.
($R^2 = 0.99$; pente = 1.008, inter = 4.4805)

Les deux courbes de corrélation $AE = f(E_{1/2})$ illustrées sur les figures 4 et 5, pour la phase gazeuse et solvatée (COSMO), présentent un coefficient de régression linéaire R^2 peu satisfaisant égal à 0.94 et 0.96, respectivement. En prenant en compte l'effet du couplage spin-orbite en plus de celui du solvant par le modèle COSMO+SO, la droite de régression $AE = f(E_{1/2})$ représentée sur la figure 6, est obtenue avec un coefficient $R^2 = 0.99$ meilleur, ce qui améliore nettement la corrélation, en bon accord avec les études antérieures [11].

Il apparait donc que la prise en compte de la correction relativiste due au couplage spin-orbite combinée aux effets du solvant (THF) via le modèle COSMO, conduit à une bonne corrélation entre les AE(eV) calculées et les potentiels redox $E_{1/2}$ mesurés expérimentalement. Cette corrélation $AE^{so} = f(E_{1/2})$ révèle le classement des complexes Cp₂*U(TMS)₂X selon la valeur en absolue croissante du potentiel redox $E_{1/2}$, du moins négatif (-1.97 V) pour le complexe Br le plus facile à réduire, au plus négatif (-2.35 V) correspondant à l'analogue F le plus difficile à réduire comme le montre le classement suivant :



Ce classement de la capacité de réduction des complexes RX Cp₂*U(TMS)₂X de l'U(IV), qui est observé expérimentalement et confirmé par calculs DFT, serait donc lié effets

Chapitre III : Etude DFT des propriétés redox de complexes biscyclopentadiényles d'uranium (C₅Me₅)₂U[N(SiMe₃)₂](X)

stériques et plus essentiellement aux effets électroniques du co-ligand X distincts. Sachant que plus un co-ligand est électrodonneur plus l'affinité électronique de son complexe est faible, plus sa réduction est difficile et donc aura le potentiel redox le plus négatif. Inversement, plus le co-ligand X est faiblement donneur (plus attracteur), plus l'AE du complexe est élevée et donc sa capacité de réduction est facile (potentiel plus faible).

Cette tendance se confirme effectivement avec les complexes Cp₂*U(TMS)₂X (X = OTf, I, OMe, Oph, ONEt₂ et NEt₂) modèles, puisque le co-ligand triflate OTf groupement connu pour être faiblement donneur, présente l'affinité électronique la plus élevée (2.885 eV) par calcul COSMO+so, alors que le groupe ONEt₂, nettement plus électrodonneur, présente la plus faible (2.070 eV) valeur de l'AE. Le classement de l'AE en fonction du pouvoir électrodonneur des co-ligands X, est le suivant :



La modélisation de la courbe de régression linéaire (Figure 7) prédit pour les complexes OTf et ONEt₂, le potentiel redox ($E_{1/2}$) égal à -1.673 et -2.590 V, respectivement. Ces résultats confirment bien que l'espèce OTf serait la plus facile à réduire alors que celle du complexe ONEt₂, nettement plus électrodonneur serait la plus difficile à réduire, en bon accord avec la tendance obtenue avec les complexes RX données expérimentales des [3].

IV. Analyse de la structure électronique

IV.1. Analyse orbitalaire

Afin de mieux comprendre les facteurs électroniques et/ou énergétiques ayant un effet sur la meilleure corrélation $AE = f(E_{1/2})$ obtenue en méthode COSMO+so, nous avons analysé l'évolution des OM frontières, en l'occurrence celles les plus basses vacantes (LUMO) pour la réduction, et les plus hautes occupées (SOMO) pour l'oxydation des espèces Cp₂*U(TMS)₂X neutres U(IV).

Dans les tableaux 6 et 7, sont reportées les valeurs des énergies des SOMO(IV) et LUMO(IV), calculées en phase solvatée COSMO, avec et sans l'effet du couplage spin-orbite. Sont également reportées, la corrélation des affinités électroniques AE(eV) aux potentiels de réduction $E_{1/2}$ (IV/III) et des énergies d'ionisation EI (eV) aux et d'oxydation $E_{1/2}$ (V/IV).

De manière générale, les résultats du tableau 6 montrent qu'en phase solvatée COSMO, les valeurs des énergies des LUMO et SOMO des complexes U(IV), sont toutes négatives

**Chapitre III : Etude DFT des propriétés redox de complexes biscyclopentadiényles d'uranium
(C₅Me₅)₂U[N(SiMe₃)₂](X)**

indiquant leur capacité à subir un processus de réduction ou d'oxydation facile. Ceci est en accord avec les tendances observées expérimentalement. En considérant l'effet du couplage spin-orbite, ces énergies varient peu du fait du caractère atomique local de l'interaction spin-orbite.

Tableau 6 : Energies LUMO et SOMO des complexes RX Cp₂*U(TMS)₂X neutres (U^{IV}) en phase solvatée COSMO et avec correction spin-orbite, corrélées avec AE(eV), EI (eV) et aux potentiels réduction et d'oxydation $E_{1/2}$ (IV/III), $E_{1/2}$ (V/IV), respectivement.

X	LUMO(IV)				SOMO(IV)			
	COSMO	+so	AE (eV)	$E_{1/2}$ (IV/III)	COSMO	+so	EI (V)	$E_{1/2}$ (V/IV)
Br	-3.572	-3.553	2.637	-1.97	-3.872	-3.774	4.609	+0.12
Cl	-3.482	-3.518	2.556	-2.04	-3.778	-3.766	4.578	+0.10
NCO	-3.488	-3.495	2.543	-2.06	-3.789	-3.727	4.565	+0.09
N ₃	-3.470	-3.476	2.430	-2.15	3.764	-3.627	4.440	-0.04
F	-3.291	-3.267	2.297	-2.35	-3.627	-3.588	4.421	-0.06

Tableau 7 : Energies LUMO et SOMO des complexes modèles Cp₂*U(TMS)₂X neutres (U^{IV}) en phase solvatée COSMO et avec correction spin-orbite, corrélées avec AE(eV), EI (eV) et aux potentiels réduction et d'oxydation $E_{1/2}$ (IV/III), $E_{1/2}$ (V/IV), respectivement.

LUMO(IV)					SOMO(IV)				
X	COSMO	+so	AE (eV)	$E_{1/2}$ (IV/III)	X	COSMO	+so	EI (V)	$E_{1/2}$ (V/IV)
OTf	-3.757	-3.787	2.885	-1.673	OTf	-4.146	-4.057	4.805	+0.32
I	-3.593	-3.619	2.730	-1.849	I	-3.890	-3.868	4.505	+0.02
NEt ₂	-3.172	-3.564	2.285	-2.047	OMe	-3.349	-3.265	4.421	-0.06
Oph	-3.275	-3.250	2.259	-2.378	NEt ₂	-3.423	-3.828	4.210	-0.26
OMe	-3.021	-2.997	2.163	-2.486	ONEt ₂	-3.354	-3.265	4.170	-0.30
ONeEt ₂	-3.108	-3.115	2.070	-2.590	Oph	-3.593	-3.497	4.152	-0.32

Plus intéressant, pour les complexes RX Cp₂*U(TMS)₂X les résultats en phase solvatée COSMO (tableau 6), montrent que l'énergie LUMO(IV) de manière générale, augmente et se déstabilise avec le pouvoir électrodonneur selon l'ordre croissant : Br < Cl < NCO < N₃ < F

Cette variation se confirme avec l'effet du spin-orbite et se corrèle bien avec l'évolution de l'AE (eV) et du potentiel redox $E_{1/2}$ (IV/III). Il est à noter que, pour le complexe Br, l'énergie

Chapitre III : Etude DFT des propriétés redox de complexes biscyclopentadiényles d'uranium (C₅Me₅)₂U[N(SiMe₃)₂](X)

de la LUMO(IV) est calculée la plus basse, à savoir -3.553 eV correspondant bien à l'affinité électronique la plus élevée (2.637 eV). Cela se corrèle bien avec la variation du potentiel redox $E_{1/2}$ (V) puisque ce complexe affiche le potentiel de réduction le plus faiblement négatifs (-1.97 V) autrement dit, le plus facile à réduire.

D'un autre côté, le système fluoré présente la LUMO(IV) la plus haute en énergie (-3.267 eV) correspondant à l'AE la plus faible 2.297 eV (Tableau 6). Ceci est également en bon accord avec le potentiel redox le plus négatif (-2.35 V) ce qui confirme que cette espèce est la plus difficile à réduire.

Cependant, lorsqu'on s'intéresse au classement de ces valeurs selon le potentiel redox décroissant négativement, c.à.d. du complexe le plus facile au plus difficile à réduire, les énergies des LUMO en phase solvatée ne suivent pas rigoureusement la tendance expérimentale redox observée. La prise en compte de l'effet du couplage spin-orbite et celle du solvant (COSMO), corrige justement cette tendance des LUMO(IV) en très bon accord avec les valeurs du potentiel $E_{1/2}$ (V), comme illustré sur la figure 8.

En effet, les valeurs COSMO+so des LUMO(IV) se corrélaient parfaitement bien avec les capacités réductrices observées chez les complexes. A cet effet, nous avons donc tracé la courbe de corrélation $E^{\text{LUMO}} = f(E_{1/2})$ représentée sur la figure 7.

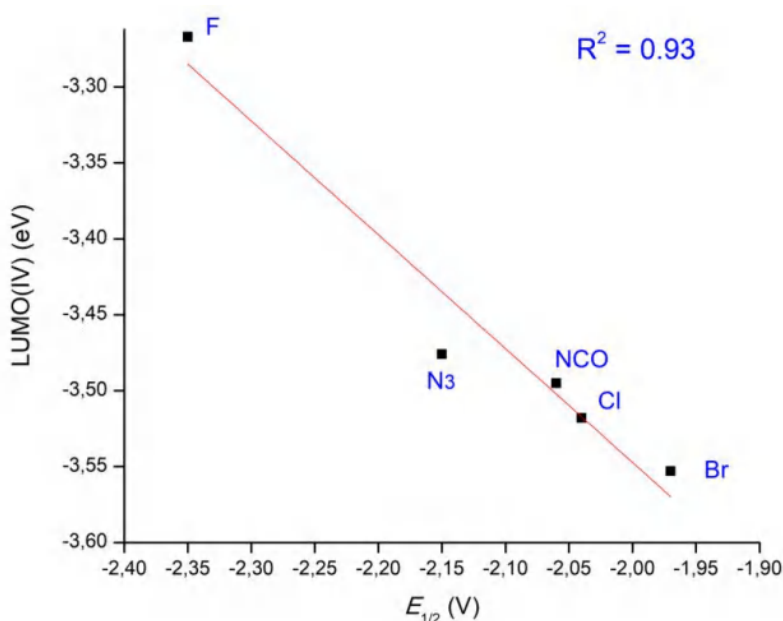


Figure 7 : Corrélation $LUMO(IV) = f(E_{1/2})$ calculée au niveau COSMO+so. ($R^2 = 0.93$; pente = -0.749, inter = -5.046)

Chapitre III : Etude DFT des propriétés redox de complexes biscyclopentadiényles d'uranium (C₅Me₅)₂U[N(SiMe₃)₂](X)

Les résultats du tableau 7, montrent que cette tendance se confirme également avec les complexes modèles Cp₂*U(TMS)₂X (X = OTf, I, OMe, Oph, ONEt₂ et NEt₂) où la variation de la LUMO(IV) se corrèle bien avec l'évolution de l'AE (eV) et des potentiels redox E_{1/2} (IV/III).

Les résultats du tableau 6, soulignent aussi un fait significatif relatif aux énergies des SOMO(IV) calculées en combinant les deux effets COSMO et spin-orbite. En effet, les SOMO suivent le même ordre que les AE(eV) et les potentiels d'oxydation E_{1/2}(V/IV), puisque la valeur la plus basse négativement (-3.801 eV) du système (Br) correspond à l'EA la plus élevée (4.609 eV) et au potentiel redox le plus faible (+0.12 V). Cette tendance des SOMO(IV) est également confirmée pour l'espèce (F) qui est la plus difficile à réduire avec une énergie la plus haute (-3.559 eV), une AE la plus faible (4.421 eV) et un potentiel d'oxydation négatif le plus bas (-0.06 V), donc plus facile à oxyder.

Une bonne corrélation linéaire est ainsi obtenue (R² = 0.916) entre les énergies des SOMO(IV) des espèces neutres U(IV) et les potentiels d'oxydation mesurés E_{1/2} (voir figure 8).

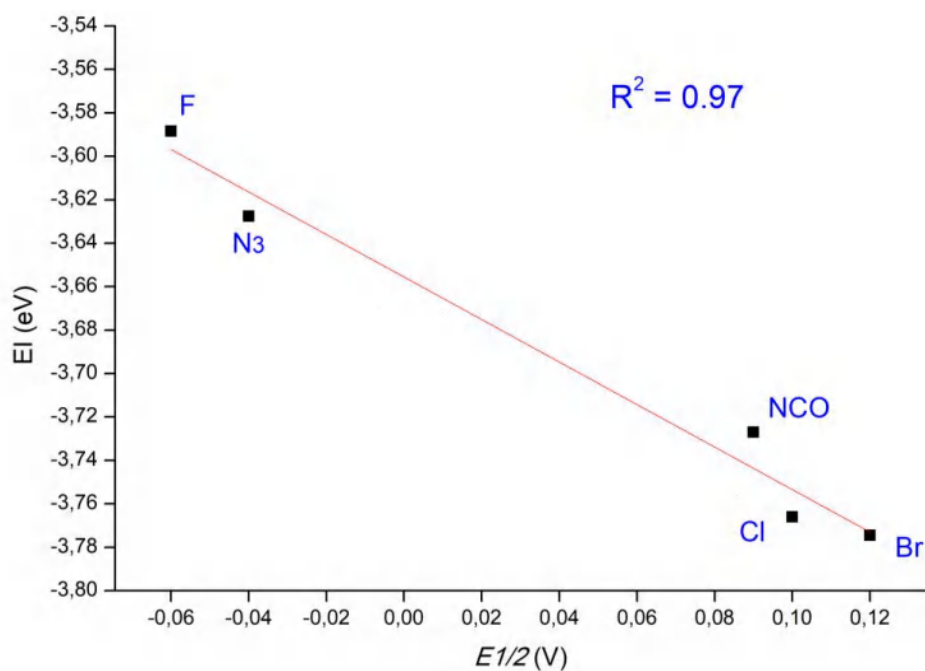


Figure 8 : Corrélation SOMO(IV) = $f(E_{1/2})$ calculée au niveau COSMO+so.
(R² = 0.97; pente = -0.978, inter = -3.655)

Afin d'évaluer l'évolution des OM frontières LUMO des complexes U(IV) RX Cp₂*U(TMS)₂X neutres, en fonction de la variation des potentiel redox et d'oxydation, nous reportons sur les figures 10, le diagramme des OM calculées en méthode COSMO des espèces U(IV). Le

Chapitre III : Etude DFT des propriétés redox de complexes biscyclopentadiényles d'uranium (C₅Me₅)₂U[N(SiMe₃)₂](X)

diagramme des OM montre que les LUMO sont à caractère métallique majoritaire avec une contribution faible des groupements Cp*₂ et co-ligands TMS et X.

Les ligands ayant un pouvoir électrodonneur élevé, déstabiliseraient la LUMO menant à une diminution de l'affinité électronique (AE) du complexe correspondant. Comme attendu, l'analyse du diagramme (figure 9), montre que le ligand F serait potentiellement le plus donneur puisque sa LUMO est la plus haute en énergie (Tableau 6).

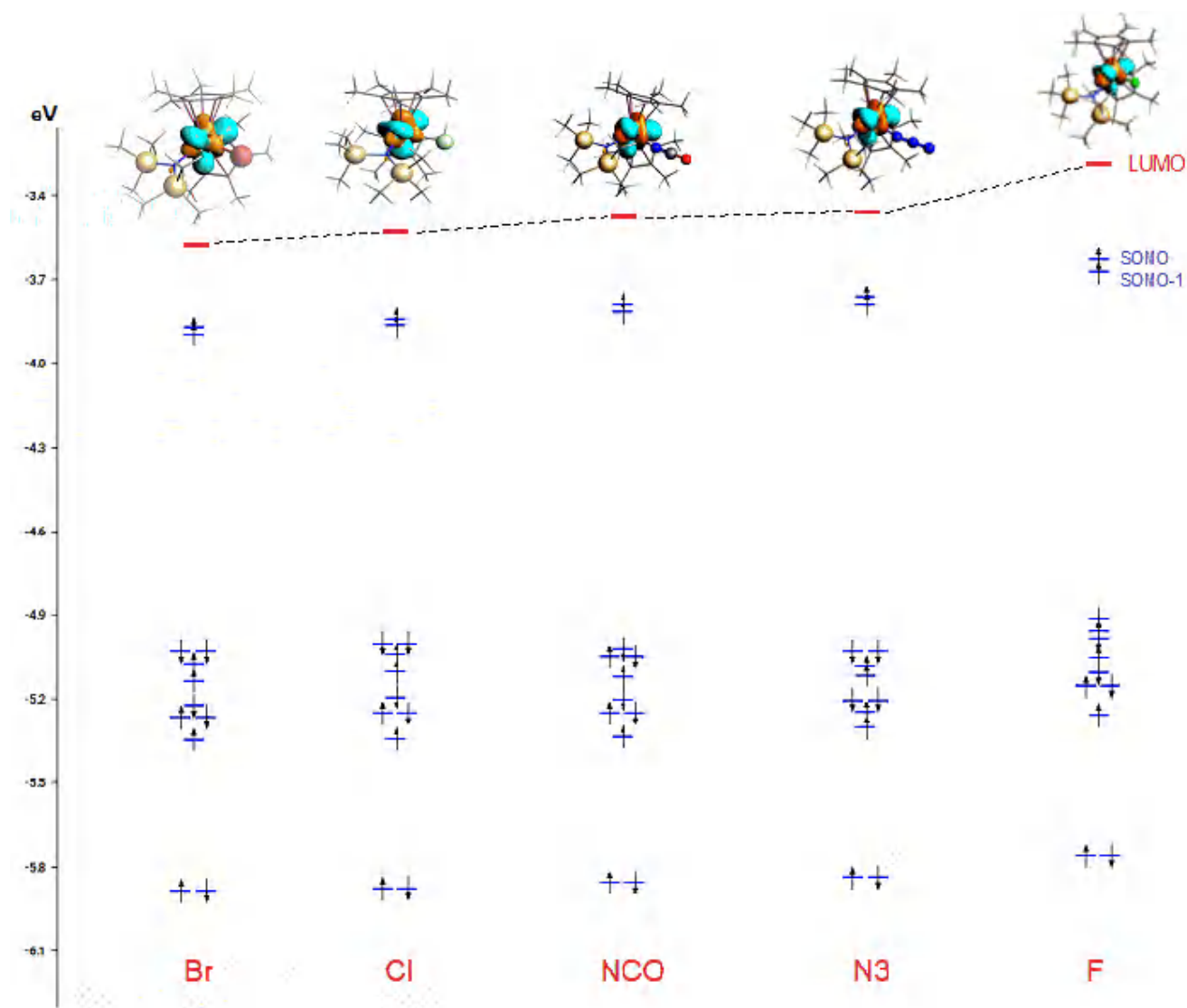


Figure 9 : Diagramme ZORA/COSMO des OMF des espèces Cp₂*U(TMS)₂X neutres.

Dans le cas de l'espèce Br, le moins électrodonneur, le diagramme montre que sa LUMO est plus basse en énergie (Tableau 6), ce qui rend la réduction la plus facile.

Chapitre III : Etude DFT des propriétés redox de complexes biscyclopentadiényles d'uranium (C₅Me₅)₂U[N(SiMe₃)₂](X)

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

IV.2. Analyse de population NPA et des indices de liaisons Mayer et NM

Nous avons effectué une analyse de population naturelles (NPA) [8], en spin 'unrestricted' et une analyse des indices de liaisons selon la méthode de Mayer [9] et celle plus quantitative de Nalewajski-Mrozek [10,11] (NM) des complexes RX Cp₂*U(TMS)₂X (X = F, Cl, Br, N₃, NCO), U^{IV}/U^{III} neutres et réduites, ainsi que de leurs analogues modèles (X = OTf, I, OMe, Oph, ONEt₂ et NEt₂), obtenue en méthode ZORA/BP86/TZP en phase solvatée (COSMO). Les résultats reportés dans le tableau 8 et 9, correspondant aux systèmes RX et modèles, respectivement, sont ceux indiqués pour l'état Triplet (T) pour U(IV) et Quadruplet (Q) pour U(III). La densité de spin métallique calculée est la différence entre les populations de spin α et β . Les charges nettes atomiques de l'uranium (IV) et (III) sont également données.

Les résultats DFT relatifs aux espèces RX (X = F, Cl, Br, N₃, NCO), ont permis de mettre en évidence une bonne corrélation entre le pouvoir électrodonneur de ces co-ligands X et la capacité réductrice de leurs complexes. Les complexes modèles (X = OTf, I, OMe, Oph, ONEt₂ et NEt₂) confortent également cette bonne corrélation.

Tableau 8 : Analyse ZORA/BP86/COSMO de population de Mulliken (MPA) et indices de liaisons de Mayer et Nalewajski-Mrozek (NM) des complexes RX Cp₂*U(TMS)₂X U^{IV}/U^{III} en phase solvatée (COSMO).

U ^{IV} /U ^{III}	spin dens ρ	Net charge q	U-X			$E_{1/2}$ (V) (IV/III)
			$d(\text{Å})$	Mayer	NM	
Br	2.20/2.94	1.14/0.97	2.781/2.792	0.701/0.464	1.538/1.455	-1.97
Cl	2.19/2.97	1.15/1.20	2.627/2.685	0.888/0.711	1.565/1.532	-2.04
NCO	2.16/2.91	1.39/1.18	2.266/2.266	0.581/0.489	1.415/1.323	-2.06
N ₃	2.16/2.93	1.31/1.25	2.240/2.337	0.637/0.482	1.423/1.295	-2.15
F	2.14/2.89	1.46/1.21	2.083/2.082	0.577/0.508	1.673/1.633	-2.35

**Chapitre III : Etude DFT des propriétés redox de complexes biscyclopentadiényles d'uranium
(C₅Me₅)₂U[N(SiMe₃)₂](X)**

Tableau 9 : Analyse ZORA/BP86/COSMO de population NPA et indices de liaisons de Mayer et Nalewajski-Mrozek (NM) des complexes modèles Cp₂*U(TMS)₂X U^{IV}/U^{III} en phase sovalté (COSMO).

U ^{IV} /U ^{III}	spin dens	Net charge	U-X			<i>E</i> _{1/2} (V) (IV/III)
	ρ	<i>q</i>	<i>d</i> (Å)	Mayer	NM	
OTf	2.20/2.97	1.54/1.53	2.439/2.575	0.232/1.155	1.282/1.127	-1,673
I	1.41/2.95	0.87/0.77	2.781/2.780	1.549/0.709	1.655/1.573	-1,849
NEt ₂	2.13/2.91	1.64/1.50	2.342/2.489	0.590/0.373	1.796/1.494	-2,047
Oph	2.16/2.93	1.57/1.52	2.152/2.236	0.687/0.514	1.694/1.539	-2,378
OMe	2.14/2.92	1.50/1.43	2.074/2.134	0.985/0.857	1.970/1.883	-2,486
ONe _t ₂	2.13/2.91	1.64/1.50	2.083/2.135	0.948/0.824	1.940/1.903	-2,590

L'analyse de la structure électronique des complexes RX (tableau 8), montre que les charges nettes NPA et les densités de spin métalliques U^{IV}/U^{III} varient très peu relativement, dû aux effets électrodonneurs conjoints des co-ligands X et TMS. Concernant les indices de liaisons, les valeurs reportées dans le tableau 8 montrent que les valeurs calculées au moyen de la méthode de Nalewajski-Mrozek (NM) sont nettement plus élevées (jusqu'à deux fois) que celles de Mayer. Ceci est dû au fait que la méthode NM prend en compte les facteurs covalent et ionique et/ou stérique des liaisons métal-ligand.

Pour les complexes RX (X = F, Cl, Br, N₃, NCO), il est intéressant de noter que les indices de liaisons NM sont dans l'ensemble proches de l'ordre 1.5 - 2.0. Ce qui suggère un caractère partiellement double de la liaison U–X, notamment pour le complexe F pour lequel les ordres de liaison Mayer et NM sont les plus élevés, correspondant au potentiel de réduction le plus négatif (le plus difficile à réduire). Pour les complexes modèles (X = OTf, I, OMe, Oph, ONe_t₂ et NEt₂), le système ONe_t₂ le plus difficile à réduire, présentent les indices Mayer et NM les plus élevés relativement aux autres co-ligands, alors que l'analogue OTf, le plus facile à réduire, présente les indices de liaisons les plus faibles, corroborant bien le potentiel redox théorique le plus faible (-1.673 V) négativement.

Cependant, du fait de la forte distorsion des co-ligands autour du centre métallique, les facteurs stériques seraient importants dans le caractère de la liaison U–X et explique la variation irrégulière des indices NM entre les différents complexes.

Chapitre III : Etude DFT des propriétés redox de complexes biscyclopentadiényles d'uranium (C₅Me₅)₂U[N(SiMe₃)₂](X)

En conclusion, il apparaît que les indices de liaisons ne permettent pas d'expliquer clairement les variations du potentiel redox et la corrélation serait très faible, à l'exception des deux limites du pouvoir électrodonneur du plus faible réducteur OTf au plus fort ONEt₂.

V. Conclusion

Le comportement redox d'une série de complexes Cp₂*U(TMS)₂X issus de structures RX (X = F, Cl, Br, N₃, NCO) et ceux modélisés (X = OTf, I, OMe, Oph, ONEt₂ et NEt₂), au moyen de calculs DFT relativistes ZORA/BP86/TZP. Les effets du solvant (THF) inclus au moyen du modèle de solvation COSMO combinés aux corrections du couplage spin-orbite par un calcul « single point ».

Les résultats obtenus montrent de bonnes corrélations linéaires R² (0.93 - 0.99), entre l'affinité électronique AE^{SO} calculée et le potentiel de demi-vague E_{1/2} de réduction U^{IV/III} et d'oxydation U^{V/IV} mesurés par électrochimie. Il est à noter que sans la prise en compte combinée de l'effet THF par le modèle COSMO et du couplage spin-orbite, la corrélation est mauvaise en phase gazeuse.

Notre étude DFT a pu confirmer, non seulement la fiabilité de l'approche relativiste ZORA/BP86/COSMO+so dans l'étude du comportement redox de complexes d'uranium dans différents états d'oxydation (V/IV/III), mais aussi, la prédiction des propriétés électrochimiques de complexes pour lesquels les mesures électrochimiques sont indisponibles.

Dans le cas de la série des complexes modèles, la même tendance de bonne corrélation (R² = 0.96-0.98) est obtenue entre les AE(eV) et le potentiel de demi-vague de réduction E_{1/2} (IV/III). Notre étude DFT a confirmé, non seulement la fiabilité de l'approche relativiste ZORA/BP86/COSMO+SO dans l'étude du comportement redox de complexes d'uranium à différent état d'oxydation (III, IV et V), mais aussi, a permis la prédiction des propriétés électrochimiques pour des modèles hypothétiques en bon accord avec l'évolution du potentiel de demi-vague mesuré expérimentalement. La bonne corrélation entre les énergies d'ionisation et les descripteurs quantiques de la structure électronique, diagramme des OM frontière SOMO/LUMO, indices de liaisons NM, et l'analyse énergétique, est également mise en perspective avec les variations du potentiel redox.

**Chapitre III : Etude DFT des propriétés redox de complexes biscyclopentadiényles d'uranium
(C₅Me₅)₂U[N(SiMe₃)₂](X)**

Références

- (a) Kiplinger, J.L.; Morris, D.E.; Scott, B.L.; Burns, C.J. *Organometallics* **2002**, *21*, 3073
(b) Jantunen, K.C.; Burns, C.J.; Castro-Rodriguez, I.; Da Re, R.E.; Golden, J.T.; Morris, D.E.; Scott, B.L.; Taw, F.L.; Kiplinger, J.L., *Organometallics* **2004**, *23*, 4682-4692. (c) Morris, D.E.; Da Re, R.E.; Jantunen, K.C.; Castro-Rodriguez, I.; Kiplinger, J.L. *Organometallics*, **2004**, *23*, 5142 (d) Da Re, R. E.; Jantunen, K. C.; Golden, J. T.; Kiplinger, J. L.; Morris, D. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 682.
- (a) Schelter, E. J.; Yang, P.; Hay, P. J.; Martin, R. L.; Scott, B. L.; Da Re, R. E.; Jantunen, K. C.; Morris, D. E.; Kiplinger, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5139. (b) Schelter, E.J.; Yang, P.; Scott, B.L.; Thompson, J.D.; Martin, R.L.; Hay, P.J.; Morris, D.E.; Kiplinger, J.L. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7477 (c) Graves, C.R.; Yang, P.; Kozimor, S.A.; Vaughn, A.E.; Clark, D.L.; Conradson, S.D.; Schelter, E.J.; Scott, B.L.; Thompson, J.D.; Hay, P.J.; Morris, D.E.; Kiplinger, J. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 5272. (d) Graves, C.R.; Vaughn, A.E.; Schelter, E.J.; Scott, B.L.; Thompson, J.D.; Morris, D.E.; Kiplinger, J.L., *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11879-11891. (e) C. R. Graves, E. J. Schelter, T. Cantat, B. L. Scott, J. L. Kiplinger. *Organometallics* **2008**, *27*, 5371–5378 (f) A. G. Lichtscheidl, J. K. Pagano, B. L. Scott, A. T. Nelson, J. L. Kiplinger, *Inorganics* **2016**, *4*, 1; doi:10.3390/inorganics4010001
- Thomson, R.K.; Scott, B.L.; Morris, D.E.; Kiplinger, J.L. *C. R. Chimie* **2010**, *13*, 790
- (a) Elkechai, A.; Belkhiri, L.; Amarouche, M.; Clappe, C.; Boucekkine, A.; Hauchard, D.; Ephritikhine, M., *Dalton Trans.* **2009**, 2843-2849 (b) El Kechai, A.; Boucekkine, A.; Belkhiri, L.; Hauchard, D.; Clappe, C.; Ephritikhine, M., *C.R. Chimie*, **2010**, *13*, 860-869. (c) Elkechai, A.; Meskaldji, S.; Boucekkine, A.; Belkhiri, L.; Bouchet, D.; Amarouche, M.; Clappe, C.; Hauchard, D.; Ephritikhine, M., *J. Mol. Struct.: theochem*, **2010**, *954*, 115-123. (d) Elkechai A., Mani Y., Boucekkine A., Ephritikhine M. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6943 (e) A. Elkechai, F. Kias, F. Talbi, A. Boucekkine, *J. Mol. Model.* **2014**, *20*, 2294. (f) K.Talha Yassia, L. Belkhiri, K. Costuas, A. Boucekkine. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 4, 2203–2218.
- (a) Rienstra-Kiracofe, J.C.; Tschumper, G.S.; Schaefer, H.F.; Nandi, S.; Ellison, G.B. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 231
- Batani, S. B.; England, K. R.; Galatti, A. T.; Kaur, H.; Mendiola, V. A.; Mitchell, A. R.; Vu, M. H.; Gherman, B. F.; Miranda, J. A. *Beilstein J. Org. Chem.* **2009**, *5*, No. 82.

**Chapitre III : Etude DFT des propriétés redox de complexes biscyclopentadiényles d'uranium
(C₅Me₅)₂U[N(SiMe₃)₂](X)**

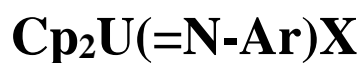
7. Roy, L. E.; Jakubikova, E.; Guthrie, M. G.; Batista, E. R. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 6745–6750.
8. Reed, A.E.; Curtiss, L.A.; Weinhold, F. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor–acceptor viewpoint. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.
9. Mayer, I. Charge, bond order and valence in the ab initio SCF theory. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *97*, 270–274.
10. Nalewajski, R.F.; Mrozek, J. Modified valence indices from the two–particle density matrix. *Int. J. Quant. Chem.* **1994**, *51*, 187–200.
11. Nalewajski, R.F.; Mrozek, J.; Michalak, A. Two–electron valence indices from the Kohn–Sham orbitals. *Int. J. Quant. Chem.* **1997**, *61*, 589–601.
12. (a) Roger, M.; Belkhiri, L.; Arliguie, T.; Thuéry, P.; Boucekkine, A.; Ephritikhine, M. *Organometallics* **2008**, *27*, 33. (b) Gaunt, A. J.; Reilly, S. D.; Enriquez, A. E.; Scott, B. L.; Ibers, J. A.; Sekar, P.; Ingram, K. I. M.; Kaltsoyannis, N.; Neu, M. P. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 29. (c) Gaunt, A. J.; Reilly, S. D.; Enriquez, A. E.; Scott, B. J.; Ibers, J. A.; Sekar, P.; Ingram, K. I. M.; Kaltsoyannis, N.; Neu, M. P. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 29. (d) Korobkov, I.; Gorelsky, S.; Gambarotta, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10406 (e) Roger, M.; Belkhiri, L.; Thuéry, P.; Bouaoud, S. E.; Boucekkine, A.; Ephritikhine, M. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 221. (f) Meskaldji, S.; Belkhiri, L.; Arliguie, T.; Fourmigué, M.; Ephritikhine, M.; Boucekkine, A. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3192. (g) Meskaldji, S.; Zaiter, A.; Belkhiri, L.; Boucekkine, A. *Theor. Chem. Acc.* **2012**, *131*, 1151. (h) Zaiter, A.; Boudersa, A.; Bouzidi, Y.; Meskaldji, S.; Belkhiri, L.; Boucekkine, A.; Ephritikhine, M. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 4687–4697. (i) Hervé, A.; Bouzidi, Y.; Berthet, J. C.; Belkhiri, L.; Thuéry, P.; Boucekkine, A.; Ephritikhine, M. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 6995.
13. Klamt, A.; Jones, V. Treatment of the outlying charge in continuum solvation models. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9972.
14. Klamt, A.; Jonas, V.; Burger, T.; Lohrenz, J. C. Refinement and Parametrization of COSMO-RS. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 5074–5085.
15. B. Delley, The conductor-like screening model for polymers and surfaces. *Mol. Simul.* **2006**, *32*, 117–123.

Chapitre III : Etude DFT des propriétés redox de complexes biscyclopentadiényles d'uranium
(C₅Me₅)₂U[N(SiMe₃)₂](X)

16. Shannon, R. D. *Acta Crystallogr., Sect. A* **1976**, 32, 751.
17. (a) Xiao, H.; Li, J. *Chin. J. Struct. Chem.* **2008**, 27, 967. (b) García-Hernandez, M.; Lauterbach, C.; Kreuger, S.; Matveev, A.; R€osch, N. J. *Comput. Chem.* **2002**, 23, 834. (c) C. Cheng, C.-Y. Wang, P. Huai, Z.-Y. Zhu. *Procedia Chemistry* **2012**, 7, 460 – 465.

CHAPITRE 4

**Effet « Tuning » électronique du ligand auxiliaire X
sur les propriétés redox de complexes
biscyclopentadiényle d'uranium pentavalent**



I. Introduction

A l'aube du 21^e siècle, la chimie redox des complexes organoactinides a connu un renouveau et une croissance remarquables tant sur le plan expérimental que théorique [1-16]. En effet, en plus des ligands habituels tels que le chlorure, les ligands carbocycliques (C_5R_5 , C_7H_7 , C_8H_8) cycliques et les amides NR_2 , l'utilisation d'une plus large gamme de groupements fonctionnalisés a conduit à des composés actinides à des états d'oxydation élevés ($> +3$) exploitant la stabilisation induite par les liaisons multiples métal–ligand [17,18]. De plus, contrairement aux électrons 4f des lanthanides qui font partie essentiellement du cœur [19], les électrons d'actinide 5f, du fait de leur caractère covalent partiel, sont plus impliquées dans les liaisons métal–ligand. La nature des ligands influence les propriétés électrochimiques, magnétiques et optiques des systèmes d'actinides [20,21].

De plus, l'étude de nouveaux ligands susceptibles d'apporter une stabilisation thermodynamique à des espèces d'uranium à haute valence, est intéressante d'abord d'un point de vue fondamental, mais aussi pour élaborer de nouvelles techniques de séparation et de stockage et traitement des déchets nucléaires au niveau des centrales nucléaires [4,8,13,22,23]. En effet, les complexes d'uranium sont capables d'accéder à plusieurs états d'oxydation allant de U^{II} à U^{VI} [24,25]. Leurs propriétés redox et le caractère covalent des orbitales 5f/6d rendent les complexes d'uranium remarquablement adaptés pour explorer de nouvelles réactions catalytiques, en particulier pour la chimie d'activation des petites molécules.

Les complexes métallocènes à ligands mixtes du type $(C_5Me_5)_2U(X)(Y)$ ($X =$ halogène; $Y =$ triflate, alkyle, phényle, amide ou imide, kétimide, alcoolate/aryloxyde, phosphore) ont joué un rôle crucial dans le développement de la chimie organométalliques des actinides, servant de matières premières pour la préparation de divers complexes d'uranium fonctionnalisés [7,12,16,32-43]. Plusieurs groupes de recherche pionniers dans la détermination des potentiels redox ont fourni une large gamme de complexes d'actinides [3,4,34,35,44-51].

Au cours des deux dernières décennies, le groupe de Kiplinger ont fourni un grand nombre de données expérimentales (structures RX, potentiels redox demi-vague $E_{1/2}$, mesures spectroscopiques et magnétiques) pour différents couples redox U^{IV}/U^{III} , U^V/U^{IV} et U^{VI}/U^V de complexes à ligands mixtes [15,16,34-43].

La disponibilité de ces données expérimentales s'est avérée très précieuse, en particulier pour les espèces d'uranium pentavalent (V) du fait de leur instabilité habituelle conduisant à leur

disproportionation facile en espèces d'uranium (IV) et d'uranium (VI) [6,7,10,11,18,25,38-40]. Même si l'affinité électronique (AE) joue un rôle majeur dans de nombreux domaines de la chimie pure, de la catalyse, de la science des matériaux et de la chimie environnementale, sa mesure directe est difficile, mais une large gamme de potentiels de réduction demi-vague ($E_{1/2}$) des complexes d'uranium a été mesuré [15,35-51].

Cependant, les méthodes de calcul sont des alternatives plus faciles à mettre en œuvre qui permettent de déterminer les propriétés redox en bon accord avec les données expérimentales comme le montrent par exemple Rienstra-Kiracofe et al., [52] et plus récemment par Bateni *et al.*, [53] et Roy *et al.* [54].

Les techniques DFT utilisées dans le cas de grosses molécules contenant des actinides ont donné lieu à une précision satisfaisante par rapport aux données expérimentales (à moins de 0,2 eV pour les potentiels redox) .55 En effet, nous avons montré précédemment que la DFT calculait les affinités électroniques pour différentes séries de Les complexes cyclopentadiényl-organo-uranium sont très bien corrélés aux potentiels de réduction mesurés des U^{IV}/U^{III} et U^V/U^{IV} ($E_{1/2}$) [11,56-59].

Cette relation entre les potentiels de réduction et les affinités électroniques a également été mise en évidence par Lobach *et al.* [60], malgré les grands avantages de l'investigation théorique pour les études expérimentales, seules quelques études théoriques ont été consacrées aux relations entre la structure électronique et le comportement redox de complexes kétinide. Par exemple, il est probable que le caractère covalent plus prononcé des liaisons actinide-ligand que celles du lanthanide-ligand, impliquant les électrons 5f, jouera un rôle sur leurs propriétés électrochimiques [4,5,17,18,22].

Compte tenu de la riche diversité des complexes organo-uranifères et de l'importance de la chimie redox dans les processus de réactivité [17,18,27,30,35,61,62], le but de ce travail est d'étudier les propriétés redox non seulement pour accéder théoriquement aux potentiels électrochimiques mais aussi pour corrélés ces propriétés à la nature des ligands.

Les systèmes cibles sont la série de complexes pentavalents bis (cyclopentadiényl) imido-uranium (V) $Cp_2U(=N-Ar)X$ dérivés de $[(C_5Me_5)_2U^V(=N-Ar)(X)]$ ($Ar = 2,6-iPr_2-C_6H_3$; $X = OTf, SPh, NPh_2, OPh, Me, Ph, C\equiv CPh, N=CPh_2$) complexes (Figure 1), synthétisés par le groupe de Kiplinger [38,39], pour lesquels les potentiels demi-vague ($E_{1/2}$) des couples redox U^V/U^{IV} et U^V/U^{VI} ont été mesurés pour presque tous.

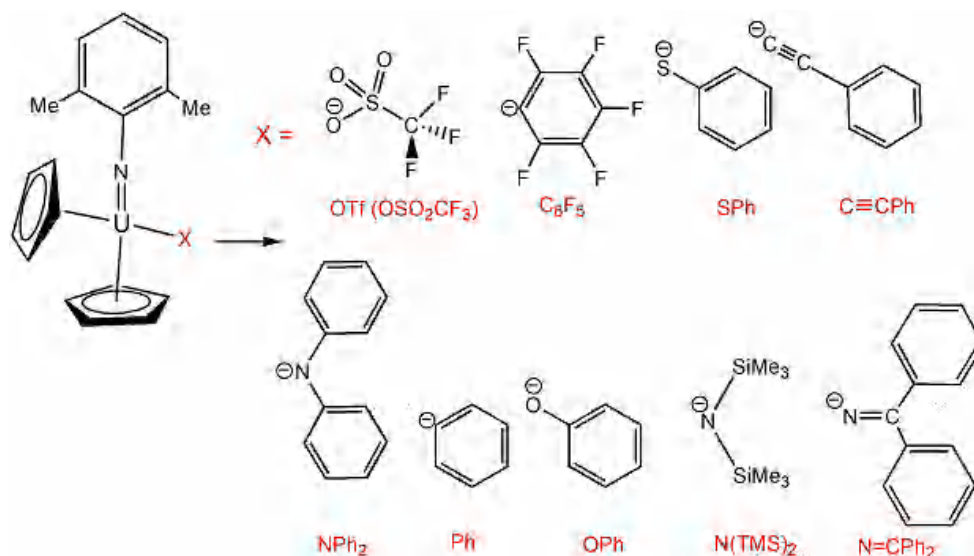


Figure 1: Structures of the $\text{Cp}_2\text{U}(=\text{N-Ar})\text{X}$ model complexes

Comme rapporté par Graves *et al.* [39], l'analyse spectroscopique de la liaison métal-ligand de tels complexes montre des interactions covalentes distinctes, ce qui est un effet clair du don de σ/π du ligand X auxiliaire au centre U^{V} du métal. L'influence électronique du groupe imide NAr et des différents ligands X auxiliaires sur les propriétés redox des complexes $\text{U}(\text{V})$ est également d'un grand intérêt en particulier pour les applications de disproportionation. De plus, comme indiqué précédemment par les études électrochimiques de Carol J. Burns et collaborateurs [49] sur les complexes uranium (IV) ansa-métallocène $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2]\text{U}(\text{NR})_2$, contenant des groupes fonctionnels organoimido, suggèrent que les ligands auxiliaires ont la capacité de altèrent significativement les propriétés redox du centre métallique, et l'utilisation de ligands auxiliaires donneurs d'électrons semble stabiliser considérablement les complexes organo-uranifères à haute valence.

La présente étude vise dans un premier temps à étudier la fiabilité et la précision de la technique de calcul utilisée, c'est-à-dire la DFT relativiste prenant en compte le couplage spin-orbite (SO), et incluant les effets de solvants en utilisant l'approche du modèle de criblage de type conducteur (COSMO), et sur la d'autre part à comparer les AE calculés et les énergies d'ionisation (IE) aux données expérimentales électrochimiques. Le rôle des orbitales moléculaires frontière (MO) formellement impliquées dans la plupart des processus, à savoir le LUMO et le SOMO des complexes UV neutres lors des processus redox $\text{U}^{\text{V}}/\text{U}^{\text{IV}}$ et $\text{U}^{\text{VI}}/\text{U}^{\text{V}}$ sera étudié permettant de mettre en évidence le rôle du ligand auxiliaire dans les propriétés redox de ces complexes.

II. Optimisation des géométries moléculaires

Afin de réduire le temps de calcul, les groupes C₅Me₅ volumineux ont été remplacés par le ligand C₅H₅/Cp non substitué et le Ar = 2,6-ⁱPr₂-C₆H₃ par le groupe 2,6-Me₂-C₆H₃ dans le modèle considéré Cp₂U(=N-Ar)X {X = OTf, SPh, C = CPh, NPh₂, Ph, Me, OPh, N = CPh₂, C₆F₅ et N(TMS)₂} complexes (figure 1). Cette simplification a déjà été utilisée avec succès [40,57,58] et sera évaluée (voir ci-dessous). Toutes les géométries Cp₂U(=N-Ar)X ont été entièrement optimisées au niveau de spin scalaire ZORA/BP86/TZP sans restriction sans contrainte de symétrie, d'abord en phase gazeuse et dans une seconde étape en solution (solvant THF) en utilisant le modèle COSMO (voir les détails de calcul). Afin de vérifier que les géométries optimisées sont minimales sur les surfaces d'énergie potentielle, les fréquences vibratoires des espèces U^V neutres considérées ont été calculées. Les structures moléculaires des complexes Cp₂U(=N-Ar)X optimisés sont représentées sur la figure 2. Les états de spin les plus élevés, c'est-à-dire l'état de doublet (5f¹) et de triplet (5f²) pour les espèces U^{IV} neutres et anioniques (réduites) respectivement, ont été considérés.

Dans le tableau 1, nous rapportons les paramètres structurels calculés les plus pertinents en phase gazeuse et solvatée (COSMO), à savoir les longueurs de liaison U–X (où X fait référence au premier atome de ligand auxiliaire lié au métal), la distance moyenne U–Cp (centroïde), U=N longueurs de liaison imide et N–C_{Ar} ainsi que les angles de liaisons U=N–C_{Ar} et Cp_{cent}–U–Cp_{cent} (°), pour les trois espèces U^{VI}, U^V et U^{IV} Cp₂U(=N-Ar)X cationiques, neutres et anioniques. Ces résultats sont comparés aux données expérimentales RX disponibles.

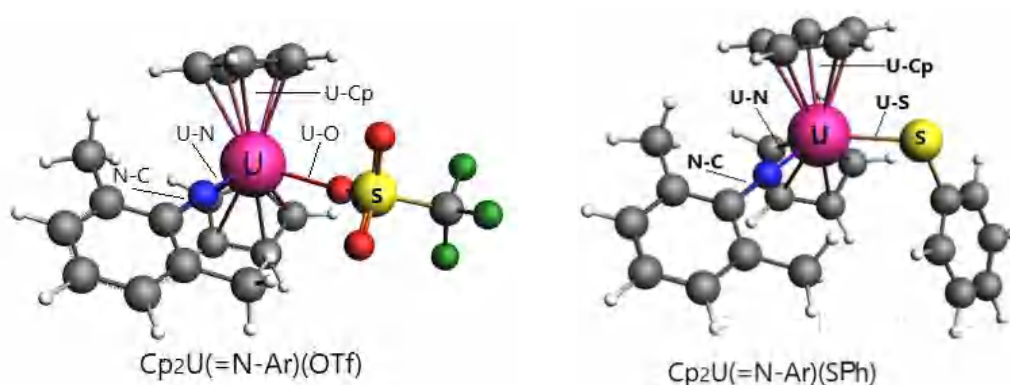
Tableau 1: Paramètres calculés ZORA/BP86/TZP des distances (Å) et angles (°) de liaisons des complexes cationiques/neutres/anioniques U^{VI}/U^V/U^{IV} Cp₂U (=N-Ar)X en phase gazeuse et en phase solvatée THF (*italiques*) avec les données RX U^V (en gras) et l'écart métrique entre parenthèses (différence entre les distances interatomiques RX et optimisées U^V).

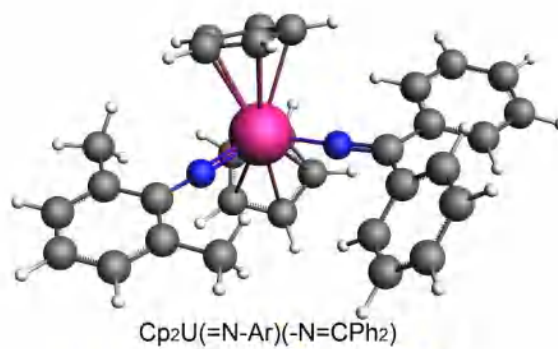
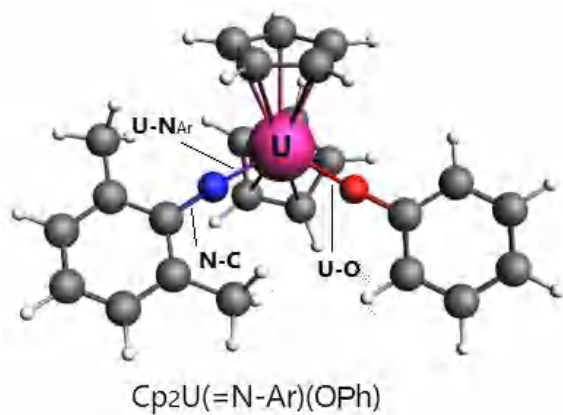
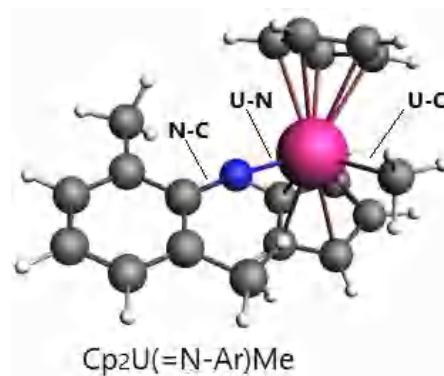
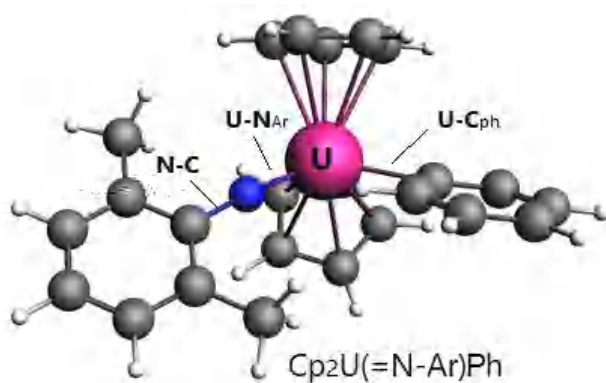
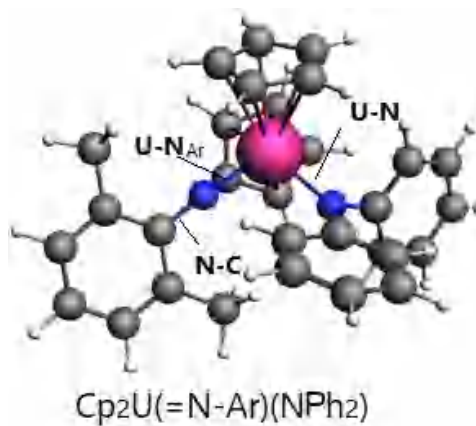
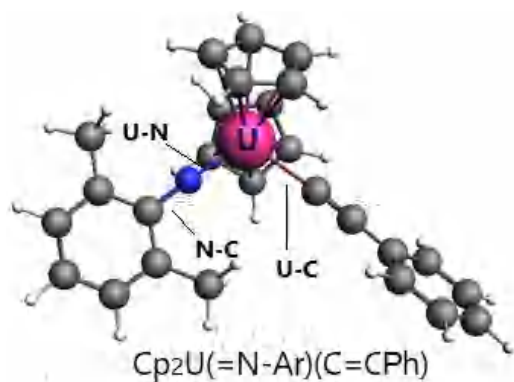
U(VI/V/IV)	Metal–ligand bond distances (Å)				Angles (°)	
	U-X	<U–Cp> _{cent}	U=N _{Ar}	N–C _{Ar}	U=N–C _{Ar}	Cp-U-Cp
OTf	2.148/2.258/2.389 <i>2.147/2.314/2.448</i> 2.378 (0.064)	2.439/2.458/2.496 <i>2.424/2.457/2.495</i> 2.437 (0.020)	1.934/1.961/2.005 <i>1.943/1.967/2.011</i> 1.957 (0.010)	1.379/1.383/1.367 <i>1.377/1.384/1.372</i> 1.416 (0.033)	175.0/174.9/178.8 <i>176.6/172.2/175.3</i> 168.3	123.9/123.9/125.9 <i>120.8/121.6/122.4</i> 135.9
C ₆ F ₅	2.444/2.537/2.640 <i>2.453/2.545/2.632</i>	2.457/2.467/2.514 <i>2.435/2.463/2.509</i>	1.940/1.973/2.018 <i>1.939/1.974/2.018</i>	1.383/1.381/1.369 <i>1.383/1.381/1.368</i>	176.3/173.6/172.9 <i>176.1/173.7/172.3</i>	122.3/121.7/126.5 <i>121.3/121.6/126.5</i>
SPh	2.628/2.702/2.793 <i>2.621/2.718/2.806</i> 2.723 (0.005)	2.463/2.474/2.514 <i>2.457/2.470/2.508</i>	1.946/1.975/2.024 <i>1.946/1.974/2.021</i> 1.976 (0.002)	1.382/1.381/1.366 <i>1.383/1.381/1.366</i> 1.398 (0.017)	176.3/178.4/177.0 <i>175.8/177.9/176.3</i> 171.6	117.8/123.1/126.5 <i>116.9/123.1/126.6</i> 136.2
C=CPh	2.295/2.392/2.472 <i>2.302/2.400/2.475</i>	2.450/2.474/2.525 <i>2.444/2.469/2.467</i>	1.942/1.970/2.022 <i>1.941/1.971/2.024</i>	1.380/1.381/1.366 <i>1.381/1.381/1.365</i>	176.7/177.1/178.9 <i>177.4/177.2/177.7</i>	129.4/123.0/125.1 <i>124.8/122.6/121.9</i>

NPh₂	2.225/2.300/2.439	2.473/2.494/2.526	1.950/1.977/2.020	1.385/1.382/1.369	174.4/172.7/169.4	116.6/121.1/120.3
	2.223/2.297/2.417	2.464/2.493/2.522	1.952/1.979/2.022	1.384/1.380/1.367	173.8/172.7/170.6	116.5/120.8/120.5
	2.322 (0.025)	2.520 (0.027)	1.984 (0.005)	1.399 (0.019)	174.0	125.5
Ph	2.325/2.396/2.542	2.454/2.485/2.529	1.954/1.981/2.030	1.384/1.381/1.367	174.1/172.8/172.3	123.1/123.5/123.6
	2.320/2.392/2.540	2.447/2.488/2.524	1.954/1.984/2.032	1.385/1.380/1.365	174.6/172.9/171.5	122.6/124.3/124.4
Me	2.343/2.421/2.495	2.453/2.486/2.534	1.943/1.979/2.033	1.380/1.380/1.363	173.7/173.5/174.7	121.1/124.6/124.1
	2.345/2.421/2.497	2.454/2.485/2.526	1.945/1.979/2.034	1.379/1.380/1.362	172.7/173.5/173.8	122.5/124.5/123.9
OPh	2.077/2.124/2.206	2.456/2.483/2.542	1.955/1.984/2.032	1.378/1.379/1.365	177.2/176.1/177.6	124.2/124.1/121.1
	2.078/2.124/2.199	2.448/2.481/2.534	1.955/1.986/2.034	1.379/1.378/1.363	176.3/176.1/177.0	124.3/123.7/120.7
N(TMS) ₂	2.174/2.280/2.419	2.491/2.515/2.551	1.955/1.976/2.025	1.381/1.379/1.366	172.5/171.6/168.0	115.1/116.1/117.1
	2.174/2.275/2.389	2.481/2.504/2.550	1.956/1.979/2.029	1.381/1.377/1.362	172.2/171.7/168.5	115.0/116.1/117.1
N=CPh₂	2.111/2.158/2.178	2.465/2.510/2.537	1.958/1.993/2.035	1.380/1.379/1.366	176.7/175.9/176.9	132.2/132.4/128.4
	2.109/2.164/2.174	2.457/2.496/2.536	1.958/1.996/2.037	1.380/1.378/1.364	173.9/176.0/176.8	131.9/132.0/128.4
	2.199 (0.035)	2.488 (0.009)	2.012 (0.028)	1.391 (0.013)	174.6	138.3

Les paramètres géométriques calculés des systèmes modèles $Cp_2U(=N-Ar)X$ sont globalement en bon accord avec les données expérimentales RX disponibles, en particulier en tenant compte de l'effet solvant (COSMO). Le plus grand écart d'environ 0,06 Å, est obtenu pour les longueurs de liaison métal–ligand U–X et U=NAr (tableau 1) qui s'expliquent par l'absence de l'encombrement stérique du ligand pentaméthylcyclopentadiényle (C_5Me_5) volumineux dans nos complexes modèles [38,39].

La méthode ZORA BP86/TZP reste fiable pour le calcul des géométries des complexes 5f moléculaires, notamment, l'allongement des distances de liaison métal-ligand U–X et U=NAr lors du passage de U^V neutre à l'espèce U^{IV} anionique est en bon accord avec la variation connue du rayon ionique de l'uranium [63].





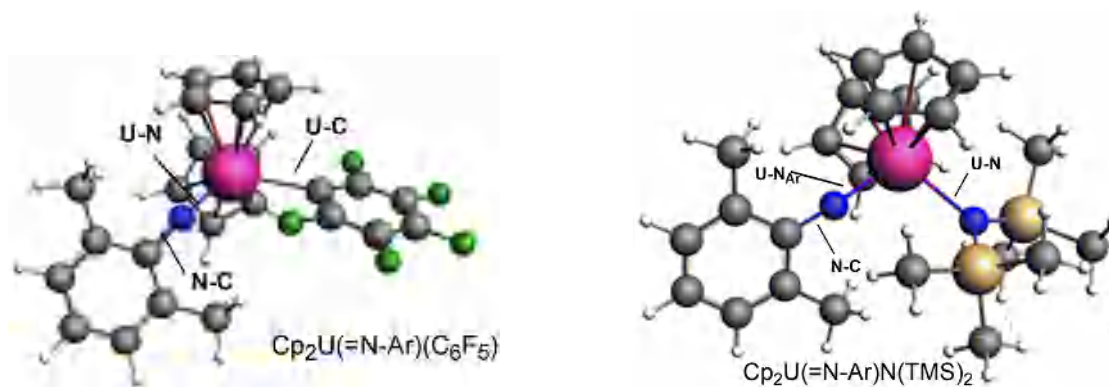


Figure 2: Structures optimisées ZORA/BP86/TZP en phase gaz des complexes $\text{Cp}_2\text{U}(=\text{N-Ar})\text{X}$ ($\text{X} = \text{OTf}, \text{SPh}, \text{C}=\text{CPh}, \text{NPh}_2, \text{Ph}, \text{Me}, \text{OPh}, \text{N}=\text{CPh}_2, \text{C}_6\text{F}_5, \text{N}(\text{TMS})_2$).

Le processus d'oxydation des espèces neutres U^{V} en cationiques U^{VI} induit un raccourcissement des longueurs de liaisons métal–ligand U-X et $\text{U}=\text{NAr}$ d'environ $0,08 \text{ \AA}$. Par contre, les longueurs de liaison N-C_{Ar} ne sont pas significativement modifiées lors de l'oxydation (environ $0,002 \text{ \AA}$ seulement). Alors que le processus de réduction induit un raccourcissement d'environ $0,02 \text{ \AA}$.

Cette faible variation des longueurs de liaison N-C_{Ar} dans la coordination imide $\text{U}=\text{N-C}_{\text{Ar}}$ durant l'oxydation, est vraisemblablement dû à l'absence d'effet de rétro-donation métal–ligand pour l'espèce cationique U^{VI} ($5f^0$) oxydée. En effet, en considérant que les LUMO et SOMO des espèces neutres $\text{U}(\text{V})$ sont des OM métalliques $5f$ pures, la longueur de liaison imide $\text{U}=\text{N}$ s'allonge pendant le processus de réduction, lors du passage de l'espèce neutre $\text{U}(\text{V})$ à l'espèce anionique $\text{U}(\text{IV})$. Ceci est dû à la variation des rayons ioniques de l'uranium [62], accompagnée du raccourcissement N-C_{Ar} , comme le montre le tableau 1.

Ce dernier résultat est susceptible de découler du faible effet de rétro-donation consécutif à l'allongement de la liaison métal–ligand $\text{U}=\text{N}$. Aussi, ceci est attendu car les SOMO des espèces neutres $\text{U}(\text{V})$ $5f^1$ lors du passage aux espèces cationiques $\text{U}(\text{VI})$ $5f^0$ sont de nature métallique pure, tandis que les $\text{U}(\text{V})$ SOMO-1 sont à caractère $\pi \text{U}(5f) - \text{N}(2p)$ comme montré sur la figure 7. (figure 11 normalement).

L'espèce oxydée U^{VI} , présentant des FMO $\text{U}(\text{VI})$ $5f^0$, qui traduit la liaison ligand–métal $\pi \text{U}(5f) - \text{N}(2p)$ comme illustré sur la figure 7, ne favoriserait aucune rétro-donation métal→ligand ce qui explique les distances quasi-constantes des liaisons N-C_{Ar} . Les angles de liaison Cp-U-Cp et $\text{U}=\text{N-C}_{\text{Ar}}$ sont légèrement affectés, d'environ $1-3^\circ$ seulement.

De plus, bien que les données RX ne soient pas disponibles pour plusieurs complexes, les distances de liaison métal-imide $U=N_{Ar}$ calculées en tenant compte de l'effet solvant (COSMO), soit 1.974 Å, 1.979 Å et 1.986 Å pour les espèces $X = C_6F_5, Me$ et OPh respectivement, se comparent bien avec les longueurs de liaisons multiples observées de $U(V)$ -imide qui se situent entre 1.957 et 2.012 Å [37,38].

Dans le cas des complexes Ph, Me et OPh , notamment, les distances calculées U^V-CPh (2.392 Å), U^V-CMe (2.421 Å) et U^V-O (2.124 Å), respectivement, sont en bon accord avec les données RX obtenues pour $U^V - CN$ {RX 2.491(7) Å vs. DFT 2.488 Å} et U^V-O {RX 2.102 (4) Å vs. DFT 2,111 Å} dans le complexe cyanure d'uranium(V) $[Et_4N][U^VO(CN)[N(SiMe_3)_2]_3]$ et du complexe $U^V(ONap)_2[N(SiMe_3)_2]_3$ ($Nap = Naphthyl$) [64].

Pour le complexe $N(TMS)_2$ calculé en phase solvatée (COSMO), les longueurs de liaison métal-amide U^V-N (2.275 Å) peuvent être comparées à des distances interatomiques analogues dans le complexe imide $(C_5Me_5)_2U^V(=N-Ar)(NPh_2)$ [40] (RX $U^V-N = 2.322 \hat{A}$ vs. DFT 2.297 Å). Dans le cas du complexe C_6F_5 présente une distance U^V-C calculée égale à 2.545 Å alors que dans l'espèce Ph , la longueur de liaison U^V-CPh est de 2,392 Å. De plus, les distances de liaison de métal-imide $U^V=N_{Ar}$ calculées, c'est-à-dire 1.974 et 1.979 Å pour les complexes C_6F_5 et $N(TMS)_2$ se comparent bien avec des longueurs de liaison similaires dans la littérature.

Dans le cas des complexes $X = Ph, Me$ d' $U(IV)$, les distances de liaison $U^{VI}-CPh$ et $U^{VI}-C_{Me}$ calculés sont 2.320 Å et 2.345 Å, respectivement, peuvent également être comparées formellement aux données rares des structures RX d'uranium(VI)-méthyl et -acétylure ; $U^{VI}OR[N(SiMe_3)_2]_3$ avec $R = -C\equiv CPh$ et $-CH_3$ qui présentent des longueurs de liaison $U-C$ courtes de 2.337 (14) et 2.343 (4) Å, respectivement [65].

Plus intéressant, les longueurs de liaison $U=N_{Ar}$ relativement courtes et l'alignement de la coordination $U=N-C_{Ar}$, suggèrent fortement la présence de liaisons uranium-imide multiples, en bon accord avec les paramètres géométriques correspondants observés pour les structures (U^{IV}, U^V, U^{VI}) imide à valence élevée [7,27,35-41,49,59].

Comme attendu, les angles calculés $Cp-U-Cp$ ($Cp = \text{centroïde}$) dans le couple redox U^V/U^{IV} sont également bien reproduits, avec des valeurs typiques de l'ordre 125 °, en bon accord avec la configuration Cp_2UX_2 metallocène coudé. Il est à noter que la géométrie du groupement $Cp_2U(=NAr)$ est influencée par la nature du ligand auxiliaire X. Par exemple, les distances $U-$

Cp et $U=N_{Ar}$ varient de 2.447 à 2.496 Å et de 1.954 à 1.996 Å, respectivement pour les composés considérés en accord avec les données RX.

Il est à noter que le pouvoir électro-donneur du ligand auxiliaire X {OTf, C_6F_5 , SPh, $C\equiv CPh$, NPh_2 , Ph, Me, OPh, $N(TMS)_2$, $N=CPh_2$ }, semble affecter les distances de liaison $U=N_{Ar}$. En effet, le faible pouvoir électro-donneur du ligand triflate $X = OTf$, conduit aux distances de liaison $U^V=N_{Ar}$ les plus courtes (1.967 Å) calculées en solution, en parfait accord avec la valeur RX (1.957 Å) la plus courte observée. À l'opposé, le ligand kétimide $N=CPh_2$ connu pour être meilleur donneur σ/π que les autres ligands X, conduit aux distances de liaison $U^V=N_{Ar}$ calculée la plus longue (1.996 Å en bon accord avec la valeur RX (2.012 Å)).

Cette évolution des distances de liaison $U=N_{Ar}$ est bien corrélée avec l'augmentation de la capacité de donation X ligand→métal selon la variation $OTf < SPh < C\equiv CPh < OPh \sim Me \sim Ph < NPh_2 < N=CPh_2$, observée expérimentalement par Kiplinger et al. [39] en utilisant l'analyse RMN des complexes réels $(C_5Me_5)_2U(=N-Ar)X$.

Comme reporté par ces études [39,40], la variabilité observée des potentiels de réduction demi-vague ($E_{1/2}$) à travers cette série de complexes $(C_5Me_5)_2U(=N-Ar)X$, reflète le rôle significatif du ligand auxiliaire X. En effet, le complexe $U^V OTf$ qui présente le potentiel de réduction le plus faible ($E_{1/2} = -1.21$ V), est le plus facile à réduire ; le ligand OTf faible donneur d'électrons montre une coordination plus forte du groupe imide ($=N-Ar$) vers le métal avec une longueur de liaison calculée $U^V=N$ la plus courte (DFT 1.967 Å). Ceci s'accorde bien avec celle observée (RX 1.957 Å).

Au contraire, le ligand kétimide $N=CPh_2$ apparaissant comme le donneur le plus fort et présentant le potentiel de réduction négatif le plus élevé ($E_{1/2} = -1,84$ V) est accompagné de la plus longue longueur de liaison $U^V=N$ (DFT 1.996 Å vs RX 2.012 Å). Un léger raccourcissement des longueurs de liaison $N-C_{Ar}$ lors du passage de l' U^V à l'espèce réduite U^{IV} . Le processus de réduction affecte aussi la longueur de liaison métal-imide $U=N_{Ar}$ dont l'allongement est susceptible de réduire le caractère rétro-donneur métal-imide.

En effet, pour le processus de réduction du complexe kétimide $N=CPh_2$, la liaison métal-imide $U^V=N_{Ar}$ s'allonge de 1.996 à 2.037 Å par rapport au raccourcissement $N-C_{Ar}$ de 1.378 à 1.364 Å pour le couple U^V/U^{IV} , respectivement (tableau 1).

Par conséquent, il existe une relation subtile entre les effets purement électrostatiques (par exemple, avec OTf) et les interactions de liaison σ et π plus intrinsèques (par exemple, le ketimide N=CPh₂) qui entraîne le transfert de densité électronique vers le centre du métal et affecte donc non seulement le caractère énergétique redox mais aussi au niveau structure pour les distances de liaison métal-ligand U–X et U=N_{Ar}.

III. Analyses de la structure électronique.

III.1. Analyse des charges et populations atomiques

L'analyse de la structure électronique a été calculée sur la base des géométries optimisées au niveau ZORA/BP86/TZP et en tenant compte des effets de solvation (COSMO/THF). Le calcul de la population de Mulliken (MPA) [66] a été réalisé en vue d'analyser l'évolution de la densité de spin du métal (ρ) et des populations de spin des orbitales 5f sur les processus redox. En dépit de ses désavantages connus, l'analyse MPA permet une description qualitative des transferts de charge et des interactions de liaison dans les systèmes moléculaires. L'analyse de la population naturelle (NPA) [67] plus quantitative, a également été réalisée pour mieux sonder la covalence dans les complexes d'éléments f [68]. De plus, l'analyse Hirshfeld [69] a été également entreprise pour l'étude du transfert de charge ligand-métal dans les systèmes considérés.

Les données calculées, à savoir les densités de spin MPA (ρ) calculées de l'uranium, différence entre les populations de spin métallique α et β , les populations de spin orbitales 5f ainsi que les charges nettes d'Hirshfeld sont rapportées dans le tableau 2.

Tableau 2 : Densités de spin métalliques ZORA/BP86/TZP/MPA (ρ), populations de spin 5f et charges nettes métalliques Hirshfeld (q) pour les espèces $U^{VI}/U^V/U^{IV}$ $Cp_2U(=N-Ar)X$, dans le solvant THF.

Structures Cp/Cp*	MPA				Hirshfeld		
	Metal spin density		5f spin population		q metallic net charge		
	$\rho(U^V)$	$\rho(U^{IV})$	5f ¹ (U ^V)	5f ² (U ^{IV})	U ^{VI}	U ^V	U ^{IV}
OTf	1.22	2.18/2.21	1.11	2.01	+0.75	+0.68	+0.58
C ₆ F ₅	1.23	2.17	1.13	1.99	+0.70	+0.64	+0.54
SPh	1.24	2.20	1.13	2.00	+0.63	+0.60	+0.50
C≡CPh	1.20	2.14	1.08	1.96	+0.72	+0.64	+0.54

NPh_2	1.25	2.15	1.13	1.92	+0.66	+0.62	+0.54
Ph	1.24	2.15	1.14	1.97	+0.69	+0.62	+0.54
Me	1.22	2.15	1.13	1.96	+0.75	+0.66	+0.54
OPh	1.22	2.19	1.10	1.88	+0.75	+0.66	+0.55
$N(TMS)_2$	1.23	2.21	1.09	1.91	+0.68	+0.63	+0.55
$N=CPh_2$	0.97	1.80	0.90	1.63	+0.70	+0.64	+0.56

On s'attend à ce que l'occupation formelle des orbitales métalliques 5f soit $5f^1/5f^2$ dans les complexes $U^{V/IV}$. Dans les systèmes étudiés, les densités de spin de l'uranium (tableau 2), sont supérieures à 1 et 2, respectivement pour les complexes U^V/U^{IV} neutres et anioniques, sauf dans le cas des complexes $N=CPh_2$ (0.97 et 1.80). La population de spin 5f calculée dans les complexes U^V neutres est légèrement supérieure à l'occupation $5f^1$ du centre de l'uranium, indiquant qu'une densité de spin négative est répartie sur les ligands. Il convient de noter que les populations de spin les plus faibles (0.90/1.63) sont obtenues pour les espèces UV / UIV ketimide $N=CPh_2$. Ceci est conforme à la capacité de rétro-don du ligand ketimide renforçant le caractère covalent des interactions de liaison métal-ligand (voir ci-dessous).

L'analyse de Hirshfeld qui donne accès à l'évolution des charges nettes métalliques du cation U^{VI} à l' U^V neutre puis à l'espèce anion U^{IV} , montre que les valeurs calculées sont largement inférieures à la charge ionique formelle +6, +5 et +4, respectivement, indication d'un fort don ligand-métal qui contribue à la stabilisation des états d'oxydation élevés ($> +3$) des espèces uranifères.

Les analyses MPA et NPA, reportées sur le Tableau 3, conduisent à la même tendance concernant les charges métalliques. Compte tenu de l'analyse de Hirshfeld, on peut voir que les charges d'uranium augmentent légèrement avec l'état d'oxydation du métal central comme noté précédemment 59, conformément à l'intuition chimique [70].

Tableau 3 : Analyse ZORA/BP86/TZP MPA et NPA des charges nettes métalliques (q) pour les couples $U^{VI}/U^V/U^{IV}$ de complexe $Cp_2U(=N-Ar)X$ en phase solvatée (COSMO/THF).

Complex charge Net charge q	MPA			NPA		
	+1 U^{VI}	0 U^V	-1 U^{IV}	+1 U^{VI}	0 U^V	-1 U^{IV}
OTf	+1.42	+1.43	+1.41	+0.95	+1.08	+1.07
C_6F_5	+1.32	+1.37	+1.39	+0.72	+0.89	+1.01
Sph	+0.92	+1.13	+1.22	+0.48	+0.92	+0.88
$C\equiv CPh$	+1.30	+1.35	+1.36	+0.86	+0.82	+0.96

NPh ₂	+1.37	+1.46	+1.48	+0.78	+0.87	+1.05
Ph	+1.32	+1.44	+1.47	+0.58	+0.96	+1.07
Me	+1.32	+1.37	+1.46	+0.91	+0.76	+1.05
Oph	+1.46	+1.52	+1.45	+1.05	+1.06	+1.08
N(TMS) ₂	+1.23	+1.36	+1.45	+0.71	+1.09	+1.09
N=CPh ₂	+1.41	+1.45	+1.50	+0.87	+0.98	+0.96

En effet, cela peut être illustré par le cas du ketimide N=CPh₂, où la charge nette d'uranium augmente de +0.56 pour les espèces anioniques U^{IV} à +0.64 pour les complexes neutres U^V puis à +0.70 pour les cations U^{VI}. De plus, la donation métal-ligand augmente avec l'état d'oxydation de l'uranium; cet effet devrait induire la diminution des charges nettes globales des ligands. Dans le tableau 4, les charges globales de Hirshfeld calculées des fragments UCp₂ + NAr + X des différents complexes sont obtenues, en utilisant l'analyse (EDA) des fragments implémentée dans le code ADF.

Les nombres -1, 0 et +1 indiquent respectivement les espèces U^{IV} anionique, U^V neutre et U^{VI} cationique. Par exemple, en considérant les espèces U^{IV} anioniques, les fragments de modèle (Cp₂U)²⁺, (NAr)²⁻ et X⁻ sont calculés. Les charges nettes globales des différents fragments UCp₂, NAr et X en interaction, permettent d'analyser le transfert de charge lors de la réduction U^V/U^{IV} et d'oxydation U^{VI}/U^V.

Le transfert de charge ligand-métal est mis en évidence par les faibles charges négatives portées par les ligands donneurs NAr et X, devenant plus faibles avec les états d'oxydation de l'uranium les plus élevés.

Tableau 4 : Charges nettes globales ZORA / BP86 / TZP Hirshfeld des fragments [Cp₂U + NAr + X] pour les complexes cationique (UVI), neutre (UV) et anionique (UIV), dans le solvant THF.

Charge Fragments	-1			0			+1		
	(Cp ₂ U) ²⁺	(NAr) ²⁻	X ⁻	(Cp ₂ U) ³⁺	(NAr) ²⁻	X ⁻	(Cp ₂ U) ⁴⁺	(NAr) ²⁻	X ⁻
OTf	+1.05	-1.19	-0.86	+1.70	-0.92	-0.77	+2.27	-0.68	-0.59
C ₆ F ₅	+1.06	-1.20	-0.86	+1.70	-0.94	-0.75	+2.33	-0.73	-0.60
SPh	+1.03	-1.21	-0.82	+1.64	-0.97	-0.67	+2.22	-0.81	-0.41
C=CPh	+1.05	-1.21	-0.84	+1.65	-0.95	-0.70	+2.28	-0.76	-0.52
NPh ₂	+0.98	-1.25	-0.73	+1.56	-1.04	-0.52	+2.14	-0.86	-0.28

Ph	+1.06	-1.25	-0.81	+1.64	-1.01	-0.62	+2.30	-0.83	-0.47
Me	+1.05	-1.24	-0.81	+1.68	-0.95	-0.73	+2.37	-0.77	-0.60
OPh	+1.12	-1.22	-0.90	+1.63	-1.01	-0.62	+2.20	-0.78	-0.42
N(TMS) ₂	+1.04	-1.28	-0.76	+1.62	-1.03	-0.59	+2.23	-0.85	-0.38
N=CPh ₂	+0.94	-1.26	-0.68	+1.55	-0.99	-0.56	+2.15	-0.88	-0.26

En prenant le complexe uranifère ketimide N=CPh₂ comme exemple, on constate que la charge nette négative globale portée par le groupe donneur imide NAr, diminue significativement: elle est égale à -1.26 pour les espèces anioniques (U^{IV}), -0.99 pour la molécule U^V neutre et devient -0.88 dans celle U^{VI} cationique.

Plus intéressant, la charge nette portée par le ligand ketimide X diminue de -0.68 (U^{IV}), à -0.56 (U^V) et n'atteint que -0.26 dans l'espèce U^{VI} cationique. En ce qui concerne les charges nettes négatives globales portées par les groupes imide NAr et donneurs auxiliaires, le complexe N(TMS)₂ présente les mêmes tendances que les espèces ketimide N=CPh₂.

Dans le cas de ligands auxiliaires donneurs d'électrons pauvres, par exemple le triflate OTf, la charge nette diminue de -0.86 (U^{IV}) à -0.77 (U^V) et atteint finalement -0.59 (U^{VI}). De même, pour le groupe C₆F₅ fluoré attracteur d'électrons, la charge négative globale portée par ce dernier ligand dans le complexe, est élevée pour les trois états d'oxydation U^{VI}, U^V et U^{IV} comme noté pour le système triflate par rapport aux autres espèces, soutenant leur faible capacité de donation.

Ces résultats sont bien corrélés avec le pouvoir de donation ligand-métal qui augmente avec l'état d'oxydation de l'uranium (tableau 2), confirmant également que le ligand ketimide auxiliaire N=CPh₂ présentant les charges négatives globales les plus faibles au cours du processus redox est le ligand donneur d'électrons le plus fort. Il semble que sa forte capacité de donation contrebalance le pouvoir électrodonneur du ligand imide NAr.

Le transfert de charge ligand-métal révélé par l'analyse Hirshfeld (tableau 3) pour le ketimide comparativement aux autres groupes, est en bonne corrélation avec les tendances expérimentales [39]. En effet, la charge négative la plus faible relativement (ex. -0.56 pour les espèces neutres U^V), est portée par le ligand ketimide et confirme son don d'électrons plus fort vers le métal central rendant le complexe correspondant le plus difficile à réduire car soutenu par le potentiel demi-vague le plus négatif ($E_{1/2} = -1.84$ V) dans la série de complexes. A

l'opposé, le groupe auxiliaire triflate portant la charge négative la plus élevée (par exemple -0.77 pour le complexe U^V) en accord avec sa capacité de donation d'électrons pauvres, rend le complexe le plus facilement réductible avec le potentiel redox le moins négatif ($E_{1/2} = -1.21$ V) [39].

C'est également le cas pour le groupe fluoré C_6F_5 qui présente un faible transfert de charge conduisant à une charge globale négative élevée (c'est-à-dire -0.75 pour les espèces U^V). En effet, Kiplinger *et al.* [38], combinant des données spectroscopiques d'absorption, ont rapporté que les groupes ketimide et triflate sont classés comme ligands auxiliaires donneur d'électrons le plus fort et le plus faible, respectivement.

De plus, comme souligné par les mêmes auteurs, les caractéristiques de la liaison $U=NAr$ sont modulées par le ligand auxiliaire X permettant la stabilisation des états d'oxydation du métal U^{IV} , U^V et U^{VI} [39].

La capacité de donation du ligand imide NAr pendant la réduction U^V/U^{IV} et l'oxydation U^{VI}/U^V sont polyvalents, semble dépendre à la fois du ligand ketimide donneur d'électrons fort, ou le ligand triflate donneur faible. En effet, comme on peut le noter dans le tableau 3, pour les espèces triflates (OTf) la charge nette négative globale pour le groupe imide NAr s'affaiblit et passe de -0.92 à -1.19 vs. -0.68 pendant le processus de réduction U^V/U^{IV} vs. oxydation U^{VI}/U^V , respectivement. Dans ce cas, le pouvoir de donation d'électrons de l'imide NAr est élevé, compensant la faible donation du triflate. Au contraire, pour les espèces ketimide donneur plus fort, le groupe NAr imide présente des charges négatives plus élevées, passant de -0.99 à -1.26 vs -0.88 lors du processus de réduction U^V/U^{IV} vs. oxydation U^{VI}/U^V , respectivement. Ces derniers résultats confirment que le pouvoir de donation d'électrons du groupe imide s'accommode selon en fonction du transfert de charge faible ou fort du ligand X auxiliaire.

III.2. Analyse des ordres de liaisons Mayer et Nalewajski-Mrozek

Des analyses de l'ordre des liaisons ont également été effectuées à l'aide des méthodes Mayer [71] et Nalewajski-Mrozek (NM) [72,73], fournissant une estimation plus quantitative des ordres de liaison atome-atome, outils avérés particulièrement utiles pour les analyses structurales de complexes inorganiques et organométalliques [74].

Les ordres de liaisons Mayer et Nalewajski-Mrozek (NM) $U-X$ et $U=NAr$ pour les trois espèces redox ($U^{VI}/U^V/U^{IV}$) sont reportés dans le tableau 5 (effets solvant pris en compte). Ces

indices de liaison varient suivant le même ordre que la capacité de donation du ligand auxiliaire ($OTf < SPh < C\equiv CPh < Ph \sim Me \sim OPh < NPh_2 < N=CPh_2$) reporté dans la littérature [39]. En effet, compte tenu des ordres de liaison Mayer $U-X$ des complexes U^V neutres, il apparaît clairement que des valeurs élevées sont observées pour les ligands auxiliaires conduisant à une liaison covalente $U-X$ significative.

Tableau 5 : Ordre de liaisons $U-X$ et $U=NAr$ Mayer et NM pour les espèces $U^{VI}/U^V/U^{IV}$ $Cp_2U(=N-Ar)X$ en méthode ZORA/BP86/TZP et en phase solvatée COSMO (THF).

Ligand	U-X		U=N _{Ar}	
	Mayer	NM	Mayer	NM
OTf	0.611/0.414/0.306	1.548/1.346/1.153	2.039/1.901/1.744	2.590/2.739/2.784
C ₆ F ₅	0.669/0.617/0.542	0.971/0.962/0.912	1.943/1.868/1.638	2.685/2.721/2.707
SPh	1.255/1.035/0.777	1.431/1.395/1.296	1.988/1.868/1.656	2.546/2.685/2.659
C=CPh	0.971/0.784/0.691	1.363/1.219/1.155	1.974/1.860/1.692	2.581/2.695/2.672
NPh ₂	0.863/0.680/0.460	1.413/1.308/1.113	1.931/1.802/1.607	2.546/2.641/2.646
Ph	0.904/0.799/0.678	1.179/1.140/1.077	1.965/1.862/1.815	2.593/2.676/2.734
Me	0.936/0.814/0.662	1.662/1.620/1.539	1.995/1.862/1.588	2.617/2.734/2.655
OPh	0.976/0.824/0.634	1.739/1.659/1.507	1.944/1.818/1.603	2.546/2.650/2.624
N(TMS) ₂	0.855/0.764/0.552	1.818/1.771/1.584	1.850/1.799/1.580	2.573/2.627/2.618
N=CPh ₂	1.255/1.255/1.254	1.907/1.927/2.014	1.915/1.815/1.611	2.526/2.582/2.478

La valeur d'ordre de liaison Mayer la plus élevée, à savoir 1.255, est obtenue pour le complexe ketimide $N=CPh_2$ et la plus faible (0.435) pour le triflate $X = OTf$. Cette dernière est en accord avec le caractère ionique élevé attendu de la liaison $U-OTf$. Compte tenu de la liaison $U=NAr$, il est intéressant de noter que la faible capacité de donation du ligand OTf est compensée par des valeurs élevées d'ordres de liaison Mayer $U=NAr$ ($U^{VI}/U^V/U^{IV}$: 2.039/1.955/1.744) qui traduisent un caractère covalent élevé. De plus, l'analyse Nalewajski-Mrozek qui inclut les effets électrostatiques, conduit à des ordres de liaison métal-imide plus élevés du ligand $U=NAr$ égal à 2.590/2.759/2.784 pour les trois états d'oxydation $U^{VI}/U^V/U^{IV}$, calculés en phase solvatée pour les espèces OTf . Ceci est en accord avec l'évolution des propriétés structurales (tableau 1) donnant des distances de liaison $U=NAr$ plus courtes (1.931/1.954/2.003 Å),

révélant le rôle crucial du groupe imide pour les deux processus d'oxydation U^{VI}/U^V et de réduction U^V/U^{IV} au regard du faible pouvoir de donation du triflate.

À l'opposé, le groupe ketimide $N=CPh_2$ donneur σ/π fort pour les trois états d'oxydation du centre métallique $U^{VI}/U^V/U^{IV}$, conduit aux ordres de liaisons $U=NAr$ Mayer (1.915/1.815/1.611) et NM (2.526/2.582/2.478) les plus bas, comme indiqué dans Tableau 3, en bon accord avec les longues distances de liaison $U=NAr$ les plus longues (1.958/1.996/2.037 Å) comme indiqué dans le tableau 1.

Il est à noter que les ordres de liaison $U-X$ et $U=NAr$ Mayer (tableau 5) augmentent dans les complexes avec l'état d'oxydation ($U^{VI} > U^V > U^{IV}$) en raison du fort pouvoir de donation ligand-métal, permettant de stabiliser efficacement ses états d'oxydation élevés des complexes d'uranium, en accord avec les tendances expérimentales [35,39].

IV. Propriétés redox

IV.1. Énergies d'ionisation (IE)

Afin d'étudier le processus d'oxydation, nous considérons d'abord les énergies d'ionisation (IE) calculées comme la différence entre les énergies de liaison totales (TBE) des espèces U^V neutres et U^{VI} cationiques optimisées. Les potentiels d'oxydation demi-vague $E_{1/2}$ (V) du système redox U^{VI}/U^V vs $[Cp_2Fe]^{+/0}$ ont été mesurés [38]. Sur le tableau 6, sont reportées les énergies de liaisons TBE (eV) et d'ionisation IE (eV) calculées, en phase gazeuse ainsi qu'en solution (THF) pour tous les complexes dérivés des structures RX, au moyen de la méthode ZORA/BP86/TZP, y compris deux autres complexes hypothétiques associés à un ligand ligands électroattracteur hexafluorure C_6F_5 et l'électrodonneur $N(TMS)_2$.

Tableau 6 : Grandeurs TBE et IE (eV) calculées par ZORA/BP86/TZP du couple redox U^{VI}/U^V pour les complexes $Cp_2U(=N-Ar)(X)$ en phase gazeuse, solvatée COSMO/THF et incluant le couplage spin-orbite (SO) et potentiels d'oxydation U^{VI}/U^V $E_{1/2}$ (V) en dernière colonne.

X	phase Gaz			COSMO/THF			COSMO + SO			$E_{1/2}$ (V)
	V	VI	IE	V	VI	IE	V	VI	IE	
OTf	-257.608	-250.933	6.675	-257.915	-252.709	5.206	-267.151	-261.899	5.252	+0.36
C_6F_5	-316.361	-309.916	6.445	-316.549	-311.483	5.066	-325.801	-320.703	5.098	+0.24
SPh	-320.748	-314.787	5.961	-320.933	-316.123	4.810	-330.195	-325.373	4.822	0.00
$C\equiv CPh$	-332.219	-326.208	6.011	-332.399	-327.607	4.792	-341.645	-336.864	4.781	-0.10

Me	-264.523	258.384	6.146	-264.523	-259.830	4.683	-273.765	-269.067	4.698	-0.13
Ph	-315.595	-309.682	5.913	-315.753	-311.106	4.647	-325.007	-320.324	4.683	<i>nd^a</i>
OPh	-324.257	-318.245	6.012	-324.424	-319.747	4.677	-333.436	-328.857	4.579	-0.22
NPh ₂	-395.798	-390.117	5.681	-395.993	-391.477	4.516	-405.248	-400.679	4.569	-0.30
NTMS2	-385.299	-379.505	5.794	-385.432	-390.132	4.700	-394.702	-390.132	4.570	<i>-0.26</i>
N=CPh ₂	-404.610	-398.738	5.872	-404.610	-400.074	4.536	-413.868	-409.359	4.509	-0.34

^a *non disponible*

La colonne (THF effet solvant et SO) donne les valeurs de l'IE en tenant compte des effets du solvant simulé par le modèle COSMO/THF et de l'effet du couplage spin-orbite tandis que les potentiels d'oxydation $E_{1/2}$ (V) mesurés expérimentalement, sont donnés dans la dernière colonne.

En premier lieu, le calcul en phase gazeuse prédit la valeur d'énergie d'ionisation (IE) la plus élevée (6.675 eV) pour le complexe U^V triflate. Ceci est en bon accord avec le potentiel d'oxydation observé le plus élevé ($E_{1/2} = +0,36$ V). Au contraire, l'analogue ketimide N=CPh₂, présente la valeur IE la plus faible (5.872 eV), ce qui le rend le plus facile à oxyder en bon accord avec son potentiel d'oxydation le plus bas ($E_{1/2} = -0.34$ V). De plus, les effets de solvation affectent de manière plus importante les espèces U^{VI} cationiques que les analogues neutres U^V, conduisant à une augmentation d'énergie d'environ 1.5 vs 0.2 eV, dans leurs états singulet et doublet, respectivement, et une augmentation des IE (1.2 eV en moyenne).

Le couplage spin-orbite aussi affecte considérablement les valeurs TBE des espèces neutres et cationiques mais de manière moins beaucoup moins importante les valeurs IE (0.02 eV en moyenne). Ceci est principalement dû au caractère métallique local du couplage spin-orbite et son effet est annulé par soustraction des valeurs TBE U^V et U^{VI}.

Enfin, une très bonne corrélation par IEs (eV) vs. $E_{1/2}$ (V) est obtenue en incluant à la fois les effets du solvant (COSMO/THF) et du spin-orbite (SO), avec un coefficient de régression linéaire R^2 étant égal à 0.98 (Figure 3). A partir de cette régression linéaire, il est possible d'estimer par interpolation le potentiel théorique $E_{1/2}$ (V) d'un complexe apparenté qui n'a pas encore été mesuré. Par conséquent, le potentiel d'oxydation $E_{1/2}$ (V) du complexe Ph est estimé -0.17 V, son IE étant calculée égale à 4.683 eV comme indiqué sur la figure 3.

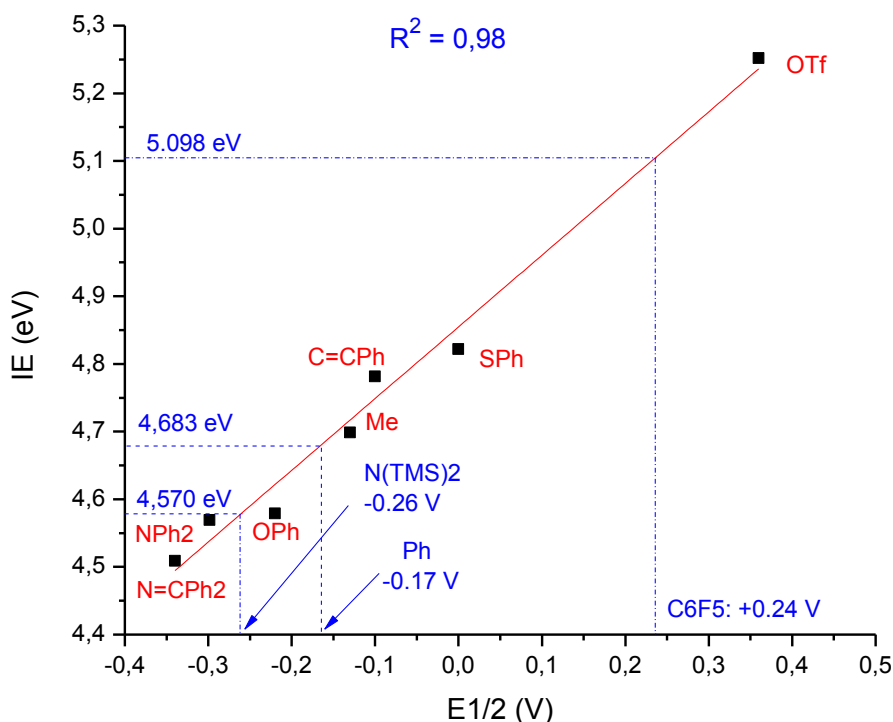


Figure 3 : Régression linéaire ZORA / BP86 / TZP entre les énergies d'ionisation IEs (eV) et le potentiel d'oxydation demi-vague $E_{1/2}$ (V) pour les complexes $\text{Cp}_2\text{U}(=\text{N}-\text{Ar})\text{X}$ ($R^2 = 0.98$; pente = 1.059) en prenant en tenant compte du solvant THF et des effets de spin-orbite.

Il est intéressant de noter que la prise en compte des effets solvants sans les corrections spin-orbite conduit au facteur de corrélation ($R^2 = 0.96$), comme le montre la figure 4. De plus, négliger la solvataion diminue encore plus le coefficient de corrélation IE vs. $E_{1/2}$ ($R^2 = 0.91$).

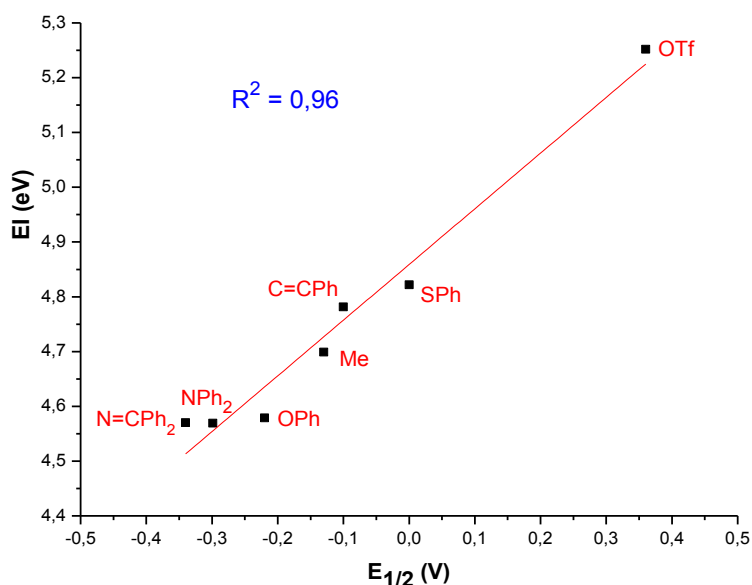


Figure 4 : Régression linéaire ZORA / BP86 / TZP entre les IE (eV) et le potentiel d'oxydation demi-vague $E_{1/2}$ (V) pour les complexes du modèle $\text{Cp}_2\text{U}(=\text{N-Ar})\text{X}$ dans le solvant THF ($R_2 = 0.96$; pente = 1.016)

Pour les complexes modèles C_6F_5 et $\text{N}(\text{TMS})_2$, le potentiel d'oxydation demi-vague théorique de leurs complexes correspondants devrait être proche de $E_{1/2}$ (V) = +0.24 et -0.26 V, respectivement, leurs IE étant égales respectivement à 5.098 et 4.570 eV (voir tableau 6), calculées au même niveau ZORA/BP86/TZP/COSMO(THF) + SO comme illustré sur la figure 3.

IV.2. Affinités électroniques (EA)

La réduction des complexes U^{V} neutres $\text{Cp}_2\text{U}(=\text{N-Ar})\text{X}$ a d'abord été étudiée en considérant les affinités électroniques (EA) calculées comme la différence entre les TBE des espèces U^{V} neutres et U^{IV} anioniques à leurs géométries optimisées. Les TBE et AE calculées, en phase gazeuse, en solution (THF) et y compris le couplage spin-orbite, sont donnés dans le tableau 7. Dans la dernière colonne de ce tableau sont affichés les potentiels de réduction demi-vague mesurés en volts ($E_{1/2}$ vs. $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^{+/0}$) des composés neutres de l'uranium (V), mesurés dans le THF [39]. Sur le tableau 7, nous avons également reporté les paramètres énergétiques TBE et AE des complexes modèles C_6F_5 et $\text{N}(\text{TMS})_2$.

Tableau 7 : Energies TBEs (eV) et AE (eV) calculées du couple redox $\text{U}^{\text{V}}/\text{U}^{\text{IV}}$ pour les complexes $\text{Cp}_2\text{U}(=\text{N-Ar})\text{X}$ en phase gazeuse, en méthode ZORA/BP86/TZP incluant les effets de solvant COSMO/THF et du couplage spin-orbite (SO). Le potentiel de réduction mesuré $E_{1/2}$ (V) est indiqué dans la dernière colonne. ^a nd: non disponible.

Structures X	Gas phase			THF solution			THF solution + SO			$E_{1/2}(V)$
	V	IV	EA	V	IV	EA	V	IV	EA	
OTf	-257.608	-259.976	2.368	-257.915	-261.477	3.562	-267.151	-270.726	3.575	-1.21
C ₆ F ₅	-316.361	-318.664	2.303	-316.549	-319.945	3.396	-325.801	-329.198	3.397	-1.41
SPh	-320.748	-322.816	2.068	-320.933	-324.306	3.373	-330.195	-333.575	3.380	-1.43
C≡CPh	-332.219	-334.163	1.944	-332.399	-335.607	3.208	-341.645	-344.853	3.208	-1.64
NPh ₂	-395.798	-397.689	1.891	-395.993	-399.153	3.160	-405.248	-408.416	3.168	-1.65
Ph	-315.595	-317.440	1.845	315.753	-318.820	3.067	-325.007	-328.172	3.165	<i>nd^a</i>
Me	-264.523	-266.332	1.809	-264.523	-267.679	3.156	-273.765	-276.900	3.135	-1.71
OPh	-324.257	-326.058	1.801	-324.424	-327.541	3.117	-333.436	-336.553	3.117	-1.75
NPh ₂	-395.798	-397.689	1.891	-395.993	-399.153	3.160	-405.248	-408.416	3.168	-1.65
N(TMS) ₂	-385.299	-387.134	1.835	-385.432	-388.363	2.931	-394.702	-397.639	2.937	-1.93
N=CPh ₂	-404.610	-406.401	1.791	-404.610	-407.594	2.984	-413.868	-416.884	3.016	-1.84

Les résultats du tableau 7 montrent que le système triflate OTf, qui a le potentiel de réduction négatif le plus faible (-1.21 V) présente l'affinité électronique (EA) la plus élevée (3.575 eV THF + SO) calculée, ce qui le rend le plus facile à réduire. Ceci est également vrai pour le groupe électroattracteur polyfluoré C₆F₅, pour lequel l'AE prédite (3.397 eV) est élevée. Au contraire, le groupe électrodonneur σ/π le plus fort ketimide N=CPh₂ présente le potentiel de réduction négatif le plus élevé (-1.84 V) et la valeur AE la plus faible (3.016 eV) étant donc le plus difficile à réduire. Le groupement électrodonneur fort analogue N(TMS)₂ présente une AE significativement faible égal à 2.937 eV (tableau 7).

Ces résultats sont en accord avec les données expérimentales rapportant que la variation du potentiel de réduction $E_{1/2}$ (V) à travers la série: OTf, SPh, C = CpPh, OpPh, Me, Ph, NPh₂, N=CPh₂, est due à des interactions à la fois à caractère électrostatique, pure comme pour les complexes OTf et C₆F₅ et celles de type covalent σ/π plus du ketimide N=CPh₂ et l'amide N(TMS)₂. Ces effets sont susceptibles d'affecter la densité électronique sur le centre du métal et ainsi le processus de réduction [39].

Il convient de noter que la tendance de réduction (EAs vs $E_{1/2}$) des complexes neutres U^V est le même quel que soit l'environnement calculé, c'est-à-dire gaz, solvant THF ou incluant le couplage spin-orbite. De plus, les trois ligands [Ph ~ Me ~ OPh] présentent une capacité donatrice σ/π proche par rapport à la série expérimentale considérée [39], ce qui en bon accord

avec les affinités électroniques proches des complexes EAs = 3.165, 3.135, 3.117 eV, respectivement. Cette propriété électronique est en bon accord avec le potentiel de réduction observé ($E_{1/2} = Me : -1.71, OPh : -1.75$ V); la valeur expérimentale du système Ph n'étant pas disponible, elle est estimée théoriquement $E_{1/2} = -1.67$ V en méthode ZORA/COSMO+SO.

Il est à noter que les calculs effectués en phase gazeuse, conduisent à une régression linéaire AE vs. $E_{1/2}$ (V) moyenne avec un coefficient de corrélation R^2 égal à 0.94 (pente = 0.946), comme le montre la figure 5.

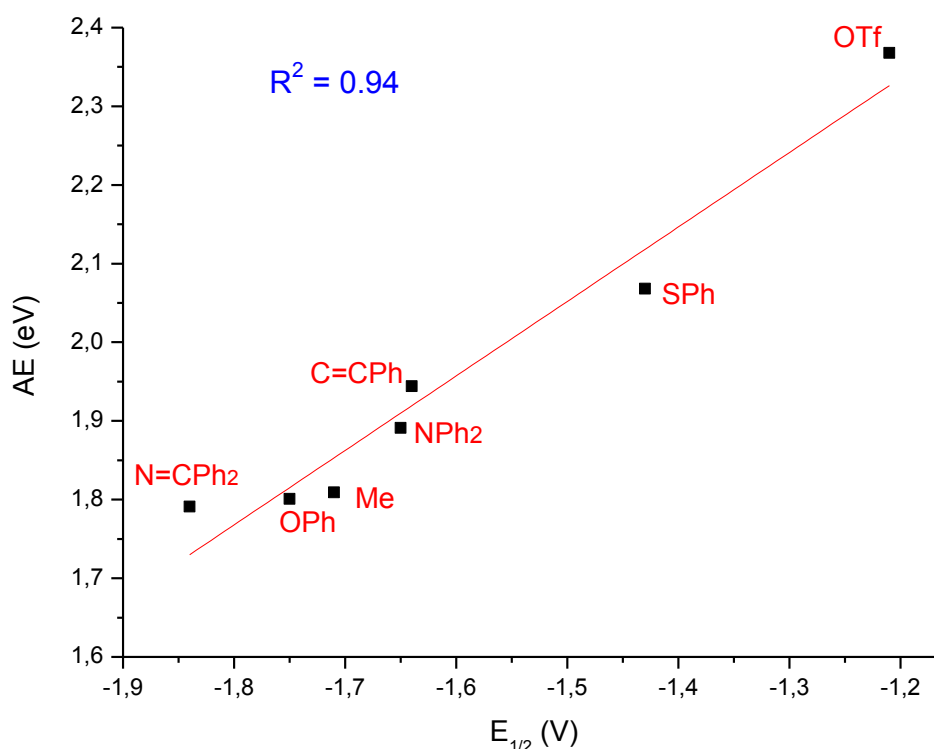


Figure 5 : Régression linéaire ZORA/BP86/TZP entre l'affinité électronique AE (eV) et le potentiel de réduction demi-vague $E_{1/2}$ (V) pour les complexes de modèles $Cp_2U(= N-Ar)X$ en phase gazeuse ($R^2 = 0.94$; pente = 0,946).

En tenant compte des effets de solvant, la corrélation est nettement améliorée comme représentée sur la figure 6 ($R^2 = 0.98$; pente = 0.873).

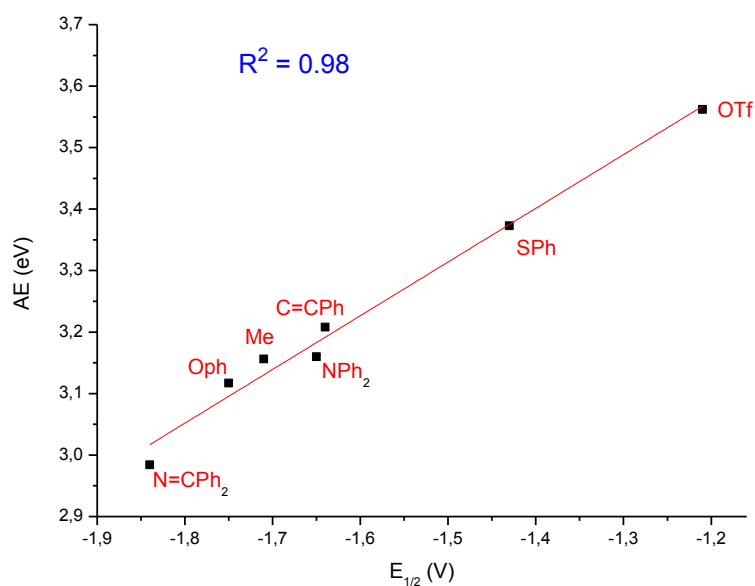


Figure 6 : Régression linéaire ZORA/BP86/TZP entre l'affinité électronique AE (eV) et le potentiel de réduction demi-vague $E_{1/2}$ (V) pour les complexes $\text{Cp}_2\text{U}(=\text{N-Ar})\text{X}$ en solution THF ($R^2 = 0.98$; pente = 0.873).

L'introduction du couplage spin-orbite ne conduit qu'à une légère amélioration de la régression linéaire AE vs $E_{1/2}$ (V), avec un coefficient de corrélation R^2 qui passe de la valeur 0.98 à 0.99 (figure 7). On le voit déjà à partir du calcul des affinités AE reportées sur le tableau 6 dont les variations inférieures à 0.02 eV résultent des corrections de couplage spin-orbite.

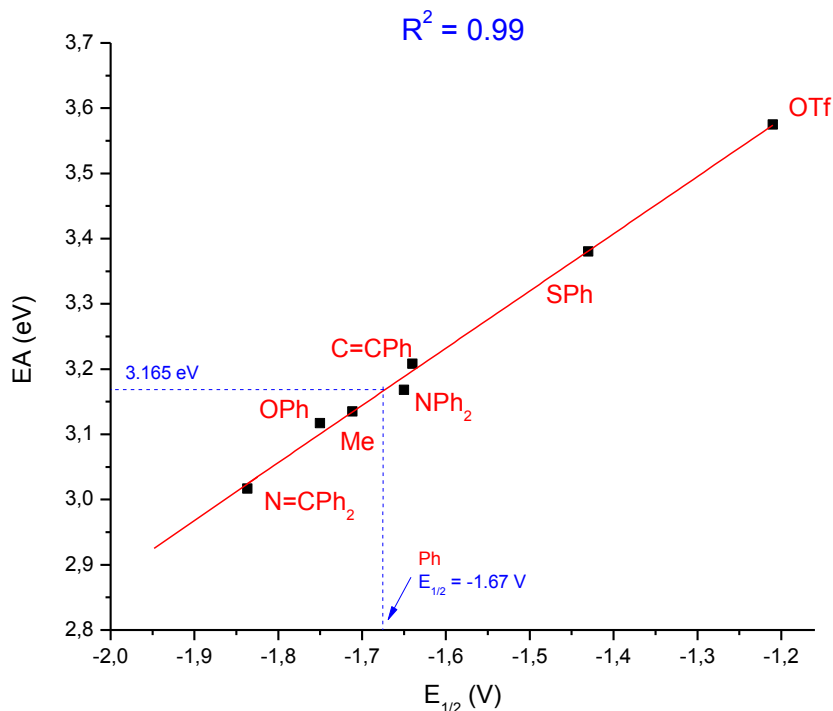


Figure 7 : Régression linéaire ZORA/BP86/TZP entre l'affinité électronique AE (eV) calculée en solution THF et incluant les effets d'orbite de spin, et le potentiel de réduction mesuré $E_{1/2}$ (V) pour les complexes $Cp_2U(=N-Ar)X$ ($R^2 = 0.99$: pente = 0.876).

La régression linéaire de la figure 4, permet d'estimer pour le ligand $X = Ph$, une valeur de potentiel de réduction de son complexe de $E_{1/2} = -1,678$ V vs AE égale à 3.165 eV. De même, le potentiel de réduction de demi-vague théorique des deux espèces C_6F_5 et $N(TMS)_2$ hypothétiques pourrait être estimé en considérant leurs AE égales à 3.397 et 2.937 (eV), respectivement. Les calculs conduisent à $E_{1/2} = -1.413$ vs. $-1,938$ V pour C_6F_5 et $N(TMS)_2$, respectivement comme indiqué sur la figure 8.

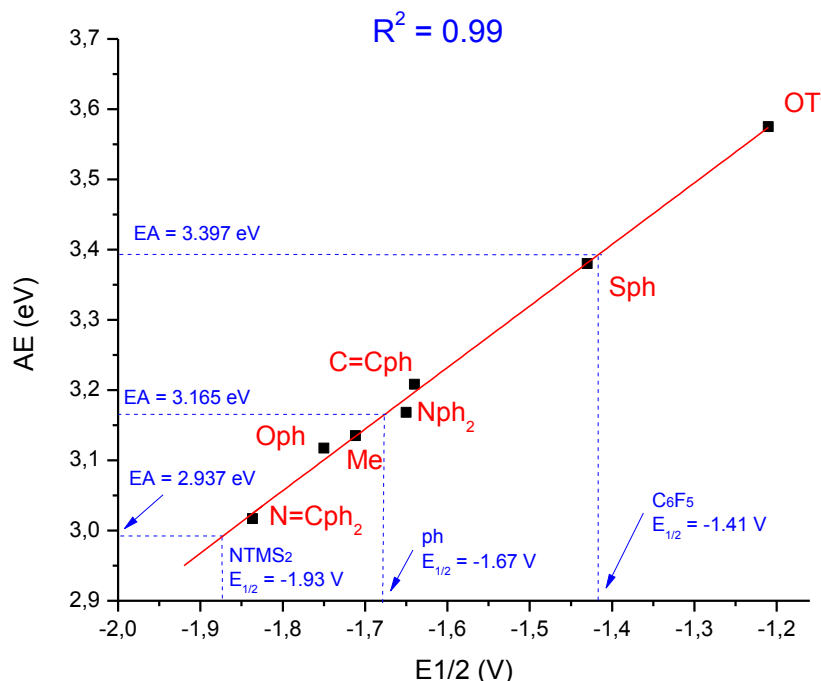


Figure 8 : Régression linéaire ZORA/BP86/TZP entre l'affinité électronique AE (eV) et le potentiel de réduction demi-vague $E_{1/2}$ (V) pour les complexes $Cp_2U(=N-Ar)X$ en solution (COSMO/THF) et incluant les effets SO ($R^2 = 0.99$; pente = 0.876).

On peut noter que les ligands donneurs d'électrons forts, par ex. $X = N(TMS)_2$ et $N=CPh_2$, conduisent à une faible affinité électronique (EA) des complexes en accord avec un potentiel de réduction négatif élevé $E_{1/2}$ (V). En effet, le pouvoir donateur des ligands X : $OTf < SPh < C=CPh < [Ph \sim Me \sim OPh] < NPh_2 < N=CPh$ [2,39], correspond bien à la variation des EAs calculées (tableau 7). De plus, nos résultats concordent bien avec les calculs précédents effectués par le groupe de J.L. Kiplinger et al. [36] au niveau relativiste scalaire et en méthode BP86 sur les propriétés redox des systèmes tétravalent U^{IV} de complexes fluoro-ketimides similaires. En effet, leur étude de l'AE adiabatique des complexes $Cp^*_2U(-N = CMeR)_2$ conduit à des valeurs de 0.95 et 1.24 eV pour $R = 4-F-C_6H_4$ et C_6F_5 , respectivement, alors que les potentiels de réduction $E_{1/2}$ mesurés correspondants quant à eux -2.64 vs. -2.34 V, ce qui montre que le complexe C_6F_5 présentant l'AE la plus (1.24 eV) élevée est le plus facile à réduire, en accord avec le pouvoir attracteur fort du groupe phényle fluoré.

Afin de corréliser la variation du potentiel redox demi-vague $E_{1/2}$ aux orbitales moléculaires frontière (FMO), c'est-à-dire la SOMO et LUMO des espèces U^V neutres, les énergies (eV) de ces orbitales moléculaires frontières, ont été calculées en tenant compte des effets de solvant et du couplage spin-orbite (COSMO+SO) et reportées dans le tableau 8, où sont également donnés

les potentiel $E_{1/2}$ (V) d'oxydation (U^{VI}/U^V) et de réduction (U^V/U^{IV}) pour comparaison avec les énergies FMO.

Comme le montre le tableau 8, les énergies LUMO de tous les complexes U^V sont négatives ; ceci indique la capacité de ces espèces à subir un processus de réduction facile.

Tableau 8 : Energies ZORA/BP86 des niveaux LUMO/SOMO (eV) dans le solvant THF et effets spin-orbite inclus, des complexes neutres UV $Cp_2U(=N-Ar)X$. Les potentiels $E_{1/2}$ (V) d'oxydation (U^{VI}/U^V) et de réduction (U^V/U^{IV}) sont donnés à titre comparatif.

X	THF solvent + SO					
	LUMO	AE	$E_{1/2}$ (V/IV)	SOMO	IE	$E_{1/2}$ (VI/V)
OTf	-4.320	3.575	-1.21	-4.657	5.252	+0.36
C ₆ F ₅	-4.128	3.397	-1.41	-4.440	5.098	+0.14
SPh	-4.087	3.380	-1.43	-4.319	4.822	0.00
C=CPh	-3.907	3.208	-1.64	-4.253	4.781	-0.10
Me	-3.829	3.168	-1.65	-4.182	4.698	-0.13
Ph	-3.858	3.165	-1.67	-4.133	4.683	-0.17
OPh	-3.767	3.135	-1.71	-4.036	4.579	-0.22
NPh ₂	-3.886	3.117	-1.75	-4.004	4.569	-0.30
N=CPh ₂	-3.712	3.016	-1.84	-4.003	4.570	-0.32
N(TMS) ₂	-3.693	2.937	-1.93	-4.008	4.509	-0.34

En analysant le tracé de l'énergie LUMO (V) par rapport à la variation du potentiel $E_{1/2}$ (V) de réduction (U^V/U^{IV}) comme illustré à la figure 9, une très bonne corrélation ($R^2 = 0.99$) est obtenue lorsqu'on tient compte des effets du solvant et du spin-orbite COSMO+SO. On peut noter dans le tableau 8, que le ligand ketimide $N=CPh_2$ à fort pouvoir de donation d'électrons, conduit à un complexe présentant une LUMO d'énergie (V) relativement élevée (-3.712 eV) pour un potentiel $E_{1/2}$ (V) de réduction (U^V/U^{IV}) le plus négatif (-1,84 V) pour les espèces U^V neutres.

En revanche, le donneur le plus faible, c'est-à-dire le ligand triflate (OTf), présente l'énergie négative LUMO (V) la plus négative (-4.320 eV) donc la plus stable, en bon accord avec le potentiel de réduction $E_{1/2}$ de réduction (U^V/U^{IV}) le moins négatif (-1.21 V). De même, les

ligands donneurs d'électrons faibles et forts C_6F_5 vs. $N(TMS)_2$ conduisent à une LUMO (V) d'énergie (-4,128 vs. -3.693 eV) faible et élevée, respectivement de leurs complexes.

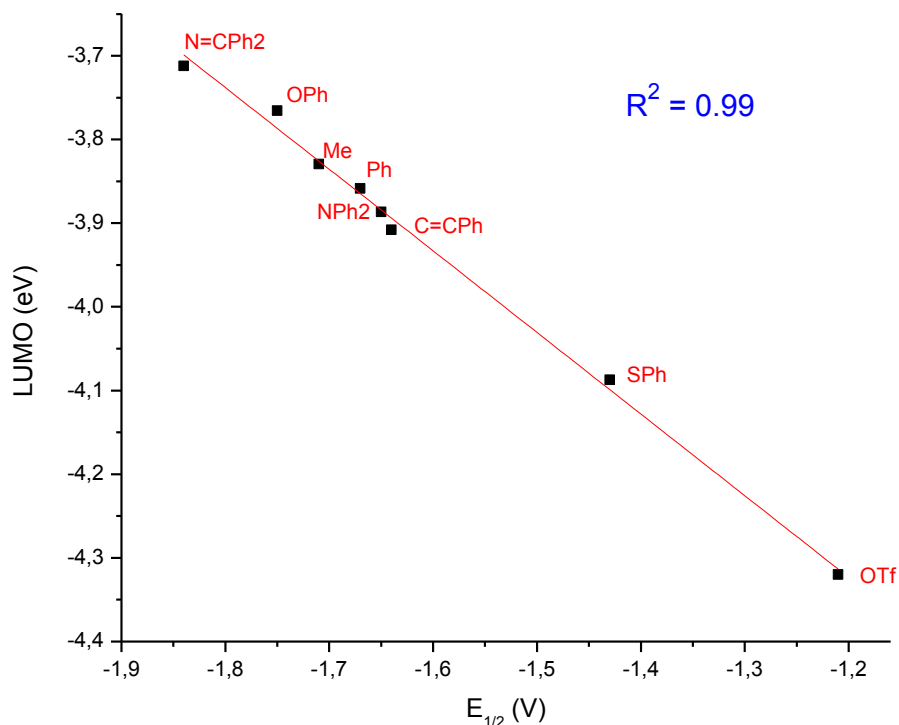


Figure 9 : Régression linéaire ZORA/BP86/TZP entre énergies LUMO (eV) et potentiels $E_{1/2}$ (V) de réduction (U^V/U^{IV}) pour les couples de complexes $Cp_2U(=N-Ar)X$ ($R^2 = 0.99$, pente = -0.97) . Les effets du solvant THF et du couplage spin-orbite sont inclus.

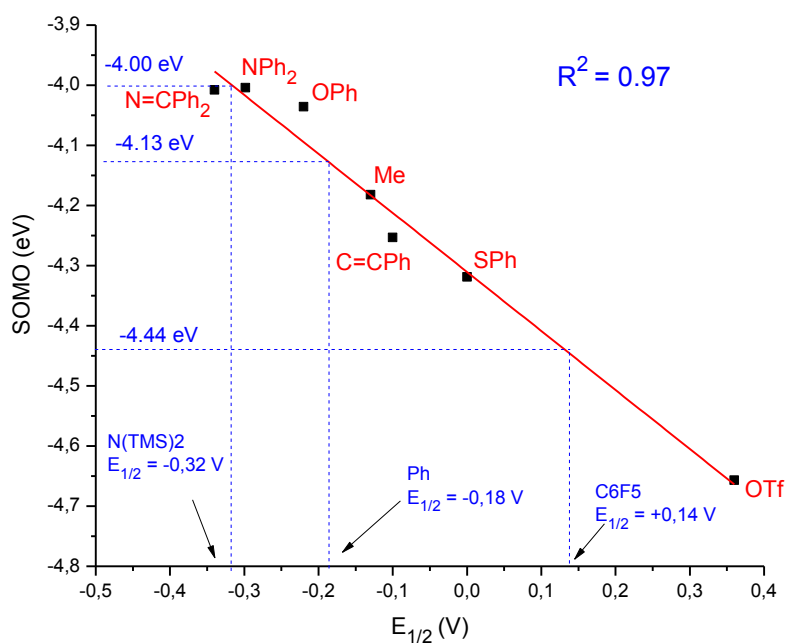


Figure 10 : Régression linéaire ZORA/BP86/TZP entre les énergies SOMO (eV) et les potentiels d'oxydation $E_{1/2}$ (V) pour les couples $\text{U}^{\text{VI}}/\text{U}^{\text{V}}$ de complexes $\text{Cp}_2\text{U}(=\text{N-Ar})\text{X}$ ($R^2 = 0.97$; pente = 1,059). Les effets du solvant THF et du couplage spin-orbite sont inclus.

En effet, le classement des complexes considérés, en fonction de leur potentiel $E_{1/2}$ (V) de réduction ($\text{U}^{\text{V}}/\text{U}^{\text{IV}}$) décroissant et du pouvoir électro-donneur du ligand X comme indiqué dans le tableau 6, s'accorde bien avec l'ordre croissant des énergies LUMO (V) : OTf < C₆F₅ < SPh < C=CPh < NPh₂ < Ph < Me < OPh < N=CPh₂ < N(TMS)₂, et se corrèle également bien avec la variation des AE (tableau 7).

Il est à noter qu'une assez bonne corrélation ($R^2 = 0.97$) entre les énergies SOMO calculées et le potentiel d'oxydation mesuré $E_{1/2}$ (V) pour les couples $\text{U}^{\text{VI}}/\text{U}^{\text{V}}$ de systèmes $\text{Cp}_2\text{U}(=\text{N-Ar})\text{X}$ est obtenue comme le montre la figure 10.

Plus intéressant, en utilisant l'EI calculé, le potentiel d'oxydation $E_{1/2}$ (V) pour les trois couples $\text{U}^{\text{VI}}/\text{U}^{\text{V}}$ de complexes de C₆F₅, Ph et N(TMS)₂ pour lesquels aucune donnée redox n'existe, pourrait être estimé à l'aide de la régression linéaire. En effet, considérant leurs énergies SOMO (V) égales à -5.098, -4.133 et -4.003 (eV), respectivement, les calculs conduisent à $E_{1/2} = +0.14$, -0.18 et -0.32 V pour C₆F₅, Ph et N(TMS)₂, respectivement, comme indiqué sur la figure 10.

Il est à noter aussi que le potentiel d'oxydation estimé du groupe C₆F₅ ($E_{1/2} = +0,14$ V), est en bon accord avec son caractère électroattracteur fort [36]. De plus, la corrélation SOMO (V) vs. potentiel d'oxydation IEs ($\text{U}^{\text{VI}}/\text{U}^{\text{V}}$) prédit une valeur $E_{1/2}$ (V) de l'espèce Ph ($E_{1/2} = -0.18$ V) très proche de celle obtenue ($E_{1/2} = -0.17$ V) à partir de la régressions linéaire des énergies d'ionisation IEs vs. $E_{1/2}$ (V).

Les deux approches conduisent à la même valeur attendue du potentiel d'oxydation $E_{1/2}$ (V) ($\text{U}^{\text{VI}}/\text{U}^{\text{V}}$). Ce dernier résultat par rapport à l'énergie d'ionisation EI était attendu car le processus d'oxydation $E_{1/2}$ (V) implique principalement des MO 5f.

Nous avons également étudié l'effet de la substitution du ligand Cp* (C₅Me₅) des complexes réels par rapport aux systèmes modèles non substitués Cp (C₅H₅) calculés. Bien que la nature des ligands Cp* est susceptible d'affecter la structure électronique et la stabilité des complexes, nous nous attendons à ce que les tendances observées en utilisant les modèles Cp soient conservées puisque les processus redox sont de caractère plutôt local, n'impliquant que les

orbitales métalliques 5fⁿ. En effet, les calculs incluant le solvant sur les trois structures réelles OTf, Me et ketimide associées au groupement Cp* à savoir, les complexes $(C_5Me_5)_2U(=N-Ar)X$ (X = OSO₂CF₃, Me et N=CPh₂), conduisent à des valeurs AE égales à 2.607, 2.747 et 3.157 eV, respectivement, alors que les valeurs obtenues avec Cp sont 2.984, 3.156 et 3,562 eV ne présentent qu'une surestimation constante de ~0.4 eV par rapport aux valeurs Cp*.

Ce résultat montre que la même tendance est obtenue pour la régression linéaire AE pour les complexes réels Cp* ou modèles Cp. Ainsi, les résultats Cp* et Cp concordant prédisent le même classement EA: ketimide < Me < OTf. De la même manière, les énergies d'ionisation (IE) calculées avec les espèces réelles Cp* en phase solvatée (COSMO/THF) sont égales à 4.178, 4.353 et 4.753 pour le ketimide, Me et le triflate, respectivement, à comparer aux valeurs des analogues modèles Cp : 4.536, 4.683 et 5.206 eV ; le classement des EI étant le même, ketimide < Me < OTf.

Pour mieux comprendre le rôle des orbitales frontières (FMO) sur les propriétés redox, nous avons représenté sur la figure 11 les SOMOs et les LUMOs des complexes U^V, en tenant compte de l'effet du spin-spin et du solvant COSMO/THF). Les pourcentages 6d/5f/Cp₂UNAr/X indiquent les poids des orbitales métalliques 6d et 5f ainsi que ceux des fragments métalliques Cp₂UNAr et du groupe X auxiliaire dans les MO.

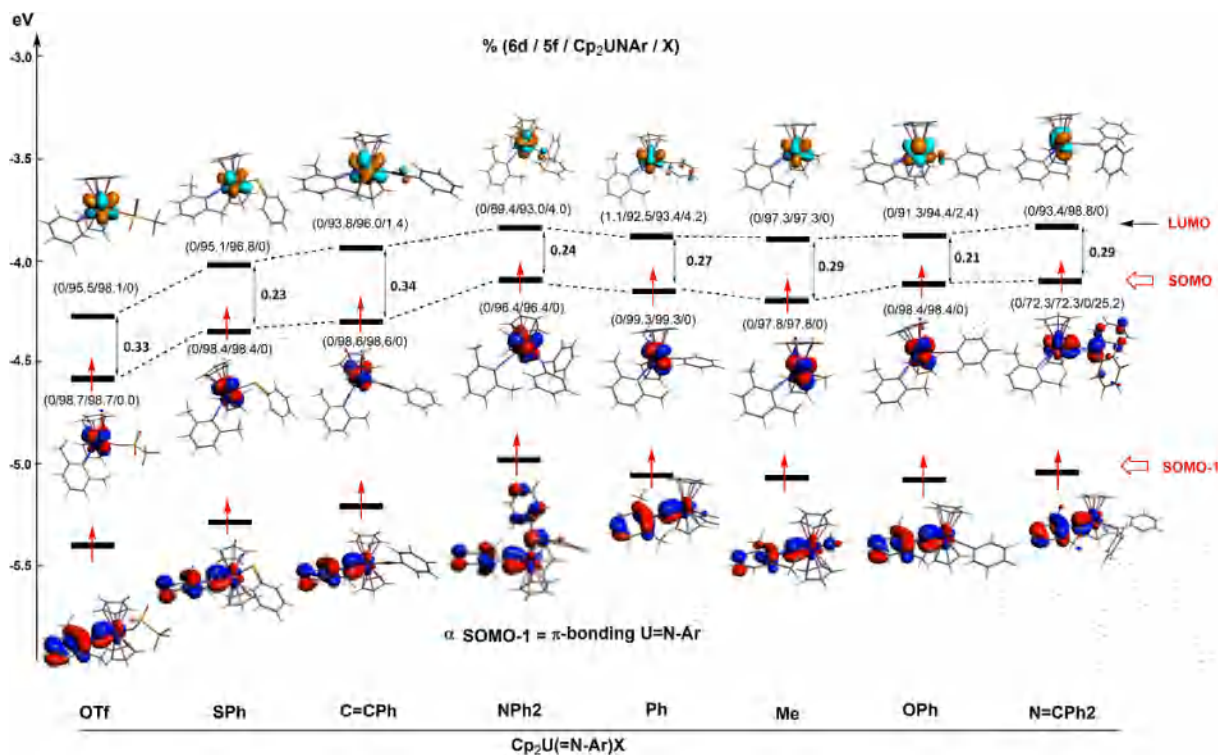


Figure 11: Diagramme des α – FMO des complexes U^V neutres $Cp_2U(=N-Ar)X$ en phase solvatée (COSMO+SO) plus effect spin-orbite au niveau ZORA/BP86/TZP.

On peut voir que ces OM frontières sont presque principalement de nature métallique 5f avec une très faible contribution du ligand X auxiliaire. La contribution X au LUMO est globalement nulle, sauf pour C=CPh, NPh₂, Ph et OPh atteignant le maximum de 4.2% et aucune contribution du groupe imide (NAr) n'est observée. Il est également intéressant de noter que la SOMO du système ketimide N=CPh₂ diffère considérablement des autres OM. Notamment, sa contribution orbitale 5f (72.3%) au SOMO dans un tel système U^V est la plus faible par rapport aux autres espèces. Cela correspond bien à la population orbitale de spin 5f la plus basse signalée pour cette espèce (tableau 2).

La LUMO (V) des complexes neutres est formellement peuplée lors de la réduction et sa variation d'énergie correspond au caractère attracteur d'électrons du ligand X auxiliaire ; plus ce caractère est élevé, plus le LUMO (V) est stabilisée et le processus de réduction est plus facile à réaliser tel que le cas du ligand OTf par exemple. Au contraire, le complexe ketimide N=CPh₂ à caractère donneur d'électrons fort, est difficile à réduire, sa LUMO est déstabilisée relativement au congénère OTf. Comme on peut le voir sur ce diagramme MO (Figure 7), les

énergies LUMO (V) suivent l'ordre croissant : $OTf < SPh < C\equiv CPh < OPh < Me < Ph < NPh_2 < N=CPh_2$, en accord avec le pouvoir électrodonneurs calculé du coligand X [39]. Une tendance similaire est observée concernant l'énergie d'ionisation des complexes considérés dans cette étude, les ligands auxillaires donneurs d'électrons forts conduiront à une déstabilisation de la SOMO (V) (figure 7) donc à une oxydation plus facile.

On peut voir dans le tableau 9 que les effets SO induisent une légère stabilisation de la FMO inférieure à 0,1 eV.

Tableau 9 : Énergies LUMO et SOMO (eV) en méthode ZORA/BP86/COSMO(THF) incluant les effets spin-orbite des complexes neutres $U^V Cp_2U(=N-Ar)X$.

solvent/+SO	LUMO	SOMO
OTf	-4.290/-4.320	-4.644/-4.657
C ₆ F ₅	-4.109/-4.128	-4.429/-4.440
SPh	-3.998/-4.087	-4.302/-4.319
C=CPh	-3.897/-3.907	-4.247-4.253
Me	-3.817/-3.829	-4.174/-4.182
Ph	-3.810/-3.858	-4.044/-4.133
OPh	-3.706/-3.767	-4.016-4.036
NPh ₂	-3.845/-3.886	-3.998/-4.004
N=CPh ₂	-3.709/-3.712	-3.943/-4.003
N(TMS) ₂	-3.680/-3.693	-4.003/-4.008

V. Méthodologie et technique de calcul DFT

La détermination des affinités électroniques (EA) reste difficile [52,53] et dont les mesurées sont largement adiabatiques, la méthode théorique la plus directe consiste à calculer AE comme étant la différence des énergies (ΔE) entre les formes neutre et anionique des complexes à leurs géométries optimisées respectives [4,22]. De la même manière, les énergies d'ionisation (IE) sont obtenues comme la différence entre les énergies des formes cationique et neutre.

Les calculs ont été effectués à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [75] en utilisant le code Amsterdam Density Functional (ADF2019.302) [76] avec des corrections relativistes scalaires introduites via l'approximation régulière d'ordre zéro (ZORA) [77,78] et

du sans non-restreint pour de tels systèmes à couche ouverte $5f^n$. Les effets de solvant ont été pris en compte à l'aide du modèle COSMO (Conducting Screening Model) [79].

Ces calculs DFT/ZORA ont été effectués à l'aide de la fonctionnelle Vosko–Wilk–Nusair (VWN) [80] pour l'approximation de la densité locale (LDA) et les corrections de gradient généralisé (GGA) pour le caractère non local avec l'échange et corrélation de Becke et Perdew [81,82], respectivement, c'est-à-dire moyennant la fonctionnelle BP86.

Des orbitales de valence de type triple ξ Slater (STO) augmentées de fonctions de polarisation ont été utilisées pour tous les atomes. La base atomique a été extraite des données ADF/ZORA/TZP standards. La base étendue TZ2P a été également utilisée pour vérifier la validité des calculs effectués. L'approximation du cœur gelé où la densité du noyau est obtenue à partir de calculs Dirac–Slater à quatre composants, a été appliquée pour tous les atomes. Les électrons du noyau 1s ont été gelés respectivement pour le carbone C [1s], l'oxygène O [1s], le soufre S [3p] et le chlore Cl [3p].

Pour le noyau U[5d] plus lourd, la couche de valence comprenant les orbitales 5f/6s/6p/6d/7s/7p (14 électrons de valence) a été considéré. Plusieurs études ont montré que l'approche ZORA/BP86/TZP reproduit les géométries expérimentales et les propriétés des états fondamentaux des composés d'éléments f avec une précision satisfaisante [52-59, 61, 62].

Dans notre cas, nous avons effectué dans un premier temps les optimisations complètes des géométries, dans un premier temps, en phase gazeuse et sans restriction du spin. Ensuite, les géométries ont été ré-optimisées dans le solvant THF en utilisant le modèle COSMO. Nous avons utilisé le modèle de solvation de Klamt et al. [83,84], et la cavité de type Delley par défaut [85], l'effet solvant étant simulé avec sa constante diélectrique de 7.58 et un rayon de 3.18 Å. Ensuite, des calculs single-point comprenant des corrections spin-orbite ont été effectués sur les géométries optimisées, tant pour les phases gazeuse que solvatée.

Pour tous les complexes $Cp_2U(=N-Ar)X$ considérés, nous avons considéré l'état de spin le plus élevé pour l'état fondamental le plus stable, c'est-à-dire les états de spin doublet ($5f^1$) pour les espèces U^V neutres et triplet ($5f^2$) pour les espèces U^{IV} anioniques. Les contaminations de spin ont été vérifiées dans tous les cas (la comparaison entre les valeurs calculées de l'opérateur de spin carré $\langle S^2 \rangle$ et les valeurs exactes a montré des écarts inférieurs à 3%)

Le programme ADF permet de calculer les énergies de liaison totales (TBE) en fonction de termes utiles pour les géométries optimisées, l'AE et l'énergie d'ionisation (IE) sont calculées comme suite :

$\text{AE} = \text{TBE}(\text{neutral}) - \text{TBE}(\text{anion}) = \text{TBE}(\text{U}^{\text{V}}) - \text{TBE}(\text{U}^{\text{IV}})$ pour le processus de réduction

$\text{IE} = \text{TBE}(\text{cation}) - \text{TBE}(\text{neutral}) = \text{TBE}(\text{U}^{\text{VI}}) - \text{TBE}(\text{U}^{\text{V}})$ pour le processus de d'oxydation

Le calcul de valeurs précises des potentiels de réduction demi-vague ou d'oxydation est assez difficile et devrait inclure l'approximation de l'électron solvaté [54]. Ce facteur important n'étant été pris en compte, il représenterait un facteur constant ajouté aux différences d'énergie que nous calculons. Cela n'affectera pas les corrélations entre les valeurs théoriques et expérimentales que nous considérons.

Comme le programme ADF permet une décomposition d'énergie en différents termes utiles [86-88], nous avons effectué des calculs de fragments sans restriction de spin en considérant les fragments moléculaires en interaction ; Cp_2U , NAr et X afin d'obtenir les charges portées par ces fragments, pour les différents états d'oxydation U^{IV} , U^{V} et U^{VI} du métal. Les géométries moléculaires et des tracés des OM et figures ont été générés à l'aide du module ADF-GUI [76].

VI. Conclusions

Le comportement redox d'une série de complexes biscyclopentadiényl imido-uranium (V) $\text{Cp}_2\text{U}(=\text{N-Ar})\text{X}$ (Ar = 2,6-Me₂-C₆H₃ ; X = OTf, SPh, C≡CPh, OPh, Me, Ph, NPh₂, N = CPh₂, C₆F₅, NTMS₂) a été étudié pour la première fois, moyennant des calculs relativistes ZORA/BP86/TZP incluant les effets de solvatation utilisant le modèle COSMO/THF prenant en compte les corrections spin-couplage. Notre étude a pu confirmer la bonne corrélation linéaire ($R^2 = 0.98$) entre les énergies d'ionisation calculées (IE) et les potentiels d'oxydation demi-vague expérimentaux ainsi qu'entre les affinités électroniques calculées (EA) et les potentiels de réduction électrochimique mesurés ($R^2 = 0.99$). L'étude met en évidence l'importance des effets de solvatation à prendre en compte pour parvenir à un bon accord entre la théorie et l'expérience, alors que l'introduction de corrections de couplage spin-orbite n'a conduit qu'à une légère amélioration de cet accord.

L'étude des propriétés structurales et électroniques, en considérant les ordres de liaisons métal-ligand en méthode Mayer/Nalewajski – Mrozek et l'analyse des OM, ont permis de comprendre l'évolution des IE et AE calculées avec la nature du ligand X auxiliaire. Nos résultats révèlent une relation étroite entre la variation des distances de liaison métal-ligand U–X et U=NAr et le potentiel redox ($E_{1/2}$) qui est attribuée à une interaction subtile entre des effets purement électrostatiques (par exemple chez les complexes OTf) et celles à caractère plus covalent prononcé de liaison σ et π (ex. systèmes ketimide $N=CPh_2$). De plus, les énergies LUMO (V) des espèces U^V neutres, augmentent avec le pouvoir électro-donneur du co-ligand X selon l'ordre : $OTf < SPh < C=CPh < NPh_2 < Ph < Me < OPh < N = CPh_2$, également en accord avec la variation des affinités électroniques AE et du potentiel de réduction ($E_{1/2}$).

De plus, notre étude a révélé le rôle crucial du groupe électro-donneur régulateur imide NAr, en fonction du transfert de charge ligand-métal des co-ligands X ; ketimide $N=CPh_2$ et triflate OTf.

Enfin, dans le cas des complexes U^V phényle, C_6F_5 et $N(TMS)_2$ dont les potentiels redox sont inconnus ou non encore mesurés, la méthodologie de calcul ZORA/BP86/COSMO+SO utilisée dans cette étude a pu prédire des valeurs en bon accord avec la tendance expérimentale et pourrait être utilisée pour tout autre complexe d'actinide, en particulier ceux présentant un caractère dangereux.

VII. References

1. Edelmann, F. T. Lanthanides and actinides: Annual survey of their organometallic chemistry covering the year 2018. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *398*, 113005.
2. Boucekkine, A.; Belkhiri, L. f-Element Complexes. In: Jan Reedijk and Kenneth Poepelmeier, Editors. *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, Vol 9. Oxford: Elsevier; **2013**, pp. 277–319.
3. Refn, V. E.; Kubus, M.; Mossin, S.; R. Larsen, W.; K. Pedersen, S. A Redox-Innocent Uranium(IV)–Quinoid Metal–Organic Framework. *ACS Omega* **2020**, *5*, 3462–3466.
4. McSkimming, A.; Su, J.; Cheisson, T.; Gau, M. R.; Carroll, P. J.; Batista, E. R.; Yang, P.; Schelter, E. J. Coordination Chemistry of a Strongly-Donating Hydroxylamine with Early Actinides: An Investigation of Redox Properties and Electronic Structure. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 4387–4394.

5. Arumugam, K.; Burton, N. A. Uranyl-Bound Tetra-Dentate Non-Innocent Ligands: Prediction of Structure and Redox Behaviour Using Density Functional Theory. *Chem. Phys. Chem.* **2019**, *20*, 1869–1878.
6. Arumugam, K.; Burton, N. A. Density functional theory (DFT) calculations of VI/V reduction potentials of uranyl coordination complexes in non-aqueous solutions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 3227–3241.
7. Tsoureas, N.; Cloke, F. G. N. Mixed sandwich imido complexes of Uranium(V) and Uranium(IV): Synthesis, structure and redox behavior. *J. Organomet. Chem.* **2018**, *857*, 25–33.
8. Khungar, B.; Roy, A.; Kumar, A.; Sadhu, B.; Sundararajan, M. Predicting the redox properties of uranyl complexes using electronic structure calculations. *Int. J. Quant. Chem.* **2017**, *117*, e25370.
9. Natrajan, L. S.; Swinburne, A. N.; Andrews, M. B.; Randall, S.; Heath, S. L. Redox and environmentally relevant aspects of actinide(IV) coordination chemistry, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *266*, 171–193.
10. Steele, H. M.; Guillaumont, D.; Moisy, P. Density Functional Theory Calculations of the Redox Potentials of Actinide(VI)/Actinide(V) Couple in Water. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 4500–4505.
11. Kias, F.; Talbi, F.; Elkechai, A.; Boucekkine, A.; Hauchard, D.; Berthet, J.-C.; Ephritikhine, M. Redox Properties of Monocyclooctatetraenyl Uranium(IV) and (V) Complexes: Experimental and Relativistic DFT Studies. *Organometallics* **2017**, *36*, 19, 3841–3853.
12. Boreen, M. A.; Lussier, D. J.; Skeel, B. A.; Lohrey, T. D.; Watt, F. A.; Shuh, D. K.; Long, J. R.; Hohloch, S.; Arnold, J. Structural, Electrochemical, and Magnetic Studies of Bulky Uranium(III) and Uranium(IV) Metallocenes. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 16629–16641.
13. Niu, S.; Cai, H.-X.; Zhao, H.-B.; Li, L.; L. Pan. Q.-J. Redox and structural properties of accessible actinide(II) metallocalixarenes (Ac to Pu): a relativistic DFT study. *RSC Adv.* **2020**, *10*, 26880–26887
14. Pagano, J.K.; Erickson, K.A.; Scott, B.L.; Morris, D.E.; Waterman, R.; Kiplinger, J.L. Synthesis and characterization of a new and electronically unusual uranium metallacyclocumulene, $(C_5Me_5)_2U(\eta^4-1,2,3,4-PhC_4Ph)$, *J. Organomet. Chem.* **2017**, *829*, 79–84.
15. Erickson, K.A.; Kagan, B.D.; Scott, B.L.; Morris, D.E.; Kiplinger, J.L. Revisiting the bis(dimethylamido) metallocene complexes of thorium and uranium: improved syntheses, structure, spectroscopy, and redox energetics of $(C_5Me_5)_2An(NMe_2)_2$ ($An = Th, U$). *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 11208–11213.

16. Lichtscheidl, A.G.; Pagano, J.K.; Scott, B.L.; Nelson, A.T.; Kiplinger, J.L. Expanding the chemistry of actinide metallocene bromides. synthesis, properties and molecular structures of the tetravalent and trivalent uranium bromide complexes: $(C_5Me_4R)_2UBr_2$, $(C_5Me_4R)_2U(O-2,6-iPr_2C_6H_3)(Br)$, and $[K(THF)][(C_5Me_4R)_2UBr_2]$ ($R = Me, Et$). *Inorganics* **2016**, *4*, 1.
17. Hayton T. W. Recent developments in actinide–ligand multiple bonding. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2956-2973.
18. Hayton T.W.; Kaltsoyannis N. Organometallic Actinide Complexes with Novel Oxidation States and Ligand Types. Experimental and Theoretical Approaches to Actinide Chemistry. Eds; John Wiley & Sons Ltd. **2018**, pages 181–236.
19. Neidig, M.L.; Clark, D.L.; Martin, R.L. Covalency in f–element complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 394–406.
20. Jung, J.; Atanasov, M.; Neese, F. Ab Initio Ligand–Field Theory Analysis and Covalency Trends in Actinide and Lanthanide Free Ions and Octahedral Complexes. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 8802–8816.
21. Lu, E.; Sajjad, S.; Berryman, V.E.J.; Wooles, A. J.; Kaltsoyannis, N.; Liddle, S. T. Emergence of the structure–directing role of f–orbital overlap–driven covalency. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 634.
22. Arumugam, K.; Becker, U. Computational Redox Potential Predictions: Applications to Inorganic and Organic Aqueous Complexes, and Complexes Adsorbed to Mineral Surfaces. *Minerals* **2014**, *4*, 345–387.
23. Dam, H. H.; Reinhoudt, D. N.; Verboom, W. Multicoordinate ligands for actinide/lanthanide separations. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 367–377.
24. Wu, Q.-Y.; Lan, J.-H.; Wang, C.-Z.; Cheng, Z.-P.; Chai, Z.-F.; Gibson, J. K.; Shi, W.-Q. Paving the way for the synthesis of a series of divalent actinide complexes: a theoretical perspective. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 3102–3110.
25. Murillo, J.; Skye, F. Organometallic Chemistry of Pentavalent Uranium. *The Heaviest Metals: Science and Technology of the Actinides and Beyond*, **2019**, *1(4)*, 263.
26. Andrea, T.; Eisen, M. S. Recent advances in organothorium and organouranium catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 550–567.
27. Spencer, L. P.; Gdula, R. L.; Hayton, T. W.; Scott, B.L.; Boncella, J. M. Synthesis and reactivity of bis(imido) uranium(VI) cyclopentadienyl complexes. *Chem. Commun.* **2008**, 4986–4988.

28. Weiss, C. J.; Marks, T. J. Organo-f-element catalysts for efficient and highly selective hydroalkoxylation and hydrothiolation, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 6576–6588.
29. T. W. Hayton, Metal-ligand multiple bonding in uranium: structure and reactivity. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 1145–1158.
30. Sharma, M.; Eisen, M. S. Metallocene Organoactinide Complexes. *Struct. Bond.* **2008**, 127, 1–85.
31. Kiernicki, J. J.; Staun, S. L.; Zeller, M.; Bart, S. C. A Uranium(IV) Triamide Species with Brønsted Basic Ligand Character: Metal-Ligand Cooperativity in the f Block. *Organometallics* **2017**, 36, 665–672.
32. Boreen, M. A.; McCabe, K. N.; Lohrey, T. D.; Watt, F. A.; Maron, L.; Hohloch, S.; Arnold, J. Uranium Metallocene Azides, Isocyanates, and Their Borane-Capped Lewis Adducts. *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 8580–8588.
33. Boreen, M. A.; Groß, O. A.; Hohloch, S.; Arnold, J. Isocyanide adducts of tri- and tetravalent uranium metallocenes supported by tetra(isopropyl)cyclopentadienyl ligands. *Dalton. Trans.* **2020**, 49, 11971–11977.
34. Kiplinger, J. L.; John, K. D.; Morris, D. E.; Scott, B. L.; Burns, C. J. $[(C_5Me_5)_2U(Me)(OTf)]_2$: A New Reagent for Uranium Metallocene Chemistry. Preparation of the First Actinide Hydronato Complexes. *Organometallics* **2002**, 21, 4306–4308.
35. Morris, D. E. Da Re, R. E.; Jantunen, K. C.; Castro-Rodriguez, I.; Kiplinger, J. L. Trends in Electronic Structure and Redox Energetics for Early-Actinide Pentamethylcyclopentadienyl Complexes, *Organometallics* **2004**, 23, 5142–5153.
36. Schelter, E. J.; Yang, P.; Scott, B. L.; Thomson, J. D.; Martin, R. L.; Hay, P. J.; Morris, D. E.; Kiplinger, J. J. Systematic Studies of Early Actinide Complexes: Uranium(IV) Fluoroketimides. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 7477–7488.
37. Graves, C. R.; Schelter, E. J.; Cantat, T.; Scott, B. L.; Kiplinger, J. L. A Mild Protocol To Generate Uranium(IV) Mixed-Ligand Metallocene Complexes using Copper(I) Iodide. *Organometallics* **2008**, 27, 5371–5378.
38. Graves, C. R.; Scott, B. L.; Morris, D. E.; Kiplinger, J. L. Tetravalent and Pentavalent Uranium Acetylide Complexes Prepared by Oxidative Functionalization with $CuC\equiv CPh$. *Organometallics* **2008**, 27, 3335–3337.

39. Graves, C. R.; Vaughn, A. E.; Schelter, E. J.; Scott, B. L.; Thompson, J. D.; Morris, D. E.; Kiplinger, J. L. Probing the Chemistry, Electronic Structure and Redox Energetics in Organometallic Pentavalent Uranium Complexes. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11879–11891.
40. Graves, C. R.; Yang, P.; Kozimor, S. A.; Vaughn, A. E.; Clark, D. L.; Conradson, S. D.; Schelter, E. J.; Scott, B. L. Organometallic Uranium(V)–Imido Halide Complexes: From Synthesis to Electronic Structure and Bonding *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5272–5285.
41. Thomson, R. K.; Scott, B. L.; Morris, D. E.; Kiplinger, J. L. Synthesis, structure, spectroscopy and redox energetics of a series of uranium(IV) mixed–ligand metallocene complexes. *C. R. Chimie* **2010**, *13*, 790–802,
42. Thomson, R.K.; Graves, C.R.; Scott, B.L.; Kiplinger, J. L. Synthesis and Molecular Structure of $(C_5Me_5)_2U(O^tBu)(SePh)$: A Mixed-Ligand Alkoxide-Selenide Uranium(IV) Metallocene Complex Resulting from *tert*-Butoxy-Trimethylsilane Elimination. *J. Chem. Crystallogr.* **2011**, *41*, 1241-1244.
43. Thomson, R. K.; Graves, C. R.; Scott, B. L.; Kiplinger, J. L. Uncovering alternate reaction pathways to access uranium(IV) mixed-ligand aryloxide–chloride and alkoxide–chloride metallocene complexes: Synthesis and molecular structures of $(C_5Me_5)_2U(O-2,6-^iPr_2C_6H_3)(Cl)$ and $(C_5Me_5)_2U(O-^tBu)(Cl)$. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *369*, 270-273.
44. Hauchard, D.; Cassir, M.; Chivot, J.; Ephritikhine, M., Electrochemical study of uranium(IV) and uranium(IV) organometallic compounds in tetrahydrofuran by means of conventional microelectrodes and ultramicroelectrodes: Part I. Application to the Na(Hg) reduction of Cp_3UCl ($Cp = \eta^5-C_5H_5$). *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *313*, 227–241.
45. Hauchard, D.; Cassir, M.; Chivot, J.; Baudry, D.; Ephritikhine, M. Electrochemical study of uranium (IV) and (III) organometallic compounds in tetrahydrofuran by means of conventional microelectrodes and ultramicroelectrodes: Part II. Application to borohydride compounds—study of the stability of $Cp_2U(BH_4)_2$. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *347*, 399–407.
46. Clappe, C.; Leveugle, D.; Hauchard, D.; Durand, G. Electrochemical studies of tricyclopentadienyl uranium IV chloride complexes: $(RCp)_3UCl$ ($RCp=RC_5H_4$ with $R=H$; Me: CH_3 ; tBu : $(CH_3)_3C$); TMS: $(CH_3)_3Si$): Evidence of a disproportionation mechanism in oxidation. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *448*, 95–103.
47. Sonnenberger, D.C.; Gaudiello, J.G. Cyclic voltammetric study of organoactinide compounds of uranium(IV) and neptunium(IV). Ligand effects on the M(IV)/M(III) couple. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2747–2748.

48. Ossola, F.; Zanella, P.; Ugo, P.; Seeber, R. Electrochemical study of triscyclopentadienyl uranium complexes. *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *147*, 123–126.
49. Schnabel, R.C.; Scott, B.L.; Smith, W.H.; Burns, C.J. Synthesis and structural characterization of uranium ansa–metallocene complexes containing organoimido functional groups; electronic effects of ancillary ligands. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *591*, 14–23.
50. Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. Advances in f–element cyanide chemistry. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 7727–7742.
51. Ephritikhine, M. Molecular actinide compounds with soft chalcogen ligands. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *319*, 35–62.
52. Rienstra–Kiracofe, J. C.; Tschumper, G. S.; Schaefer, H. F.; Nandi, S.; Ellison, G.B. Atomic and Molecular Electron Affinities: Photoelectron Experiments and Theoretical Computations. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 231–282.
53. Bateni, S. B.; England, K. R.; Galatti, A. T.; Kaur, H.; Mendiola, V. A.; Mitchell, A. R.; Vu, M. H.; Gherman, B. F.; Miranda, J. A. Prediction of reduction potentials from calculated electron affinities for metal-salen compounds. *Beilstein J. Org. Chem.* **2009**, *5*, No. 82.
54. Roy, L. E.; Jakubikova, E.; Guthrie, M. G.; Batista, E. R. Calculation of One-Electron Redox Potentials Revisited. Is It Possible to Calculate Accurate Potentials with Density Functional Methods? *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 6745–6750.
55. Reta, D.; Ortu, F.; Randall, S.; Mills, D. P.; Chilton, N. F.; Winpenny, R. E.P.; Natrajan, L.; Edwards, B.; Kaltsoyannis, N. The performance of density functional theory for the description of ground and excited state properties of inorganic and organometallic uranium compounds. *J. Organomet. Chem.* **2018**, *857*, 58–74.
56. Elkechai, A.; Meskaldji, S.; Boucekkine, A.; Belkhiri, L.; Bouchet, D.; Amarouche, M.; Clappe, C.; Hauchard, D.; Ephritikhine, M. A relativistic DFT study of the electron affinity of the biscyclopentadienyl uranium complexes $Cp^*_2UX_2$. *J. Mol. Struct. theochem* **2010**, *954*, 115–123.
57. Elkechai, A.; Boucekkine, A.; Belkhiri, L.; Hauchard, D.; Clappe, C.; Ephritikhine, M. Electron affinities of biscyclopentadienyl and phospholyl uranium(IV) borohydride complexes: Experimental and DFT studies. *C. R. Chimie* **2010**, *13*, 860–869.
58. Elkechai, A.; Boucekkine, A.; Belkhiri, L.; Amarouche, M.; Clappe, C.; Hauchard, D.; Ephritikhine, M. A DFT and experimental investigation of the electron affinity of the triscyclopentadienyl uranium complexes Cp_3UX . *Dalton Trans.* **2009**, 2843–2849.

59. Elkechai, A.; Kias, F.; Talbi, F.; Boucekkine, A. R Redox properties of biscyclopentadienyl uranium(V) imido-halide complexes: a relativistic DFT study. *J. Mol. Model.* **2014**, *20*, 2294.
60. Lobach, A.S.; Strelets, V. V. Relationship between reduction potentials and electron affinities of fullerenes and their derivatives. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2001**, *50*, 1516–1518.
61. Talbi–Ingrachen, F.; Talbi, F.; Kias, F.; Elkechai, A.; Boucekkine, A.; Daul, C. DFT investigation of methane metathesis with L_2AnCH_3 actinide complexes catalysts ($L = Cl, Cp, Cp^*$; $An = Ac, Th, Pa, U, Np, Pu$). *Comp. Theo. Chem.* **2018**, *1138*, 123–134.
62. Talbi, F.; Castro, L.; Kias, F.; Elkechai, A.; Boucekkine, A.; Ephritikhine, M. Theoretical investigation of the reactivity of bispentamethylcyclopentadienyl uranium(IV) bithiolate complexes with the heteroallene molecules CS_2 and CO_2 . *J. Organomet. Chem.* **2019**, *901*, 120947.
63. Shannon, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. A* **1976**, *32*, 751
64. Lewis, A. J.; Mullane, K. C.; Nakamaru-Ogiso, E.; Carroll, P. J.; Schelter, E. J. The Inverse Trans Influence in a Family of Pentavalent Uranium Complexes. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 6944–6953.
65. Lewis, A.J.; Carroll, P. J.; Schelter, E. J. Stable Uranium(VI) Methyl and Acetylide Complexes and the Elucidation of an Inverse Trans Influence Ligand Series. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13185–13192.
66. R.S. Mulliken, Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. I. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833–1840.
67. Reed, A.E.; Curtiss, L.A.; Weinhold, F. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor–acceptor viewpoint. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.
68. Wu, H.; Wu, Q.Y.; Wang, C.Z.; Lan, J.H.; Liu, Z.R.; Chai, Z.F.; Shi, W.Q. New insights into the selectivity of four 1,10–phenanthroline–derived ligands toward the separation of trivalent actinides and lanthanides: a DFT based comparison study. *Dalton Trans. Int. Ed.* **2016**, *45*, 8107–8117.
69. Hirshfeld, F.L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. *Theor. Chim. Acta* **1977**, *44*, 129.
70. Fonseca Guerra, C.; Handgraaf, J.W.; Baerends, E.J.; Bickelhaupt, F.M. Voronoi deformation density (VDD) charges: Assessment of the Mulliken, Bader, Hirshfeld, Weinhold, and VDD methods for charge analysis. *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 189–210

71. Mayer, I. Charge, bond order and valence in the ab initio SCF theory. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *97*, 270–274.
72. Nalewajski, R.F.; Mrozek, J. Modified valence indices from the two-particle density matrix. *Int. J. Quant. Chem.* **1994**, *51*, 187–200.
73. Nalewajski, R.F.; Mrozek, J.; Michalak, A. Two-electron valence indices from the Kohn–Sham orbitals. *Int. J. Quant. Chem.* **1997**, *61*, 589–601.
74. Michalak, A.; Dekock, R.; Ziegler, T. Bond Multiplicity in Transition–Metal Complexes: Applications of Two–Electron Valence Indices. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 7256–7263.
75. te Velde, G.; Bickelhaupt, F.M.; Baerends, E.J.; Fonseca Guerra, C.; van Gisbergen, S.J.A.; Snijder, J.G.; Ziegler, T. Chemistry with ADF. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931–967.
76. ADF 2019.302, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>.
77. van Lenthe, E.; Baerends, E.J.; Snijders, J.G. Relativistic regular two-component Hamiltonians. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597–4610.
78. van Lenthe, E.; Ehlers, A.E.; Baerends, E.J. Geometry optimization in the Zero Order Regular Approximation for relativistic effects, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 8943–8953.
79. Pye, C.; Ziegler, T. An implementation of the conductor-like screening model of solvation within the Amsterdam density functional package. *Theor. Chem. Acc.* **1999**, *101*, 396–408.
80. Vosko, S.D.; Wilk L.; Nusair, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 1200–1211.
81. Becke, A.D. Density–functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour. *J. Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
82. Perdew, J.P. Density–functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
83. Klamt, A.; Jones, V. Treatment of the outlying charge in continuum solvation models. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9972.
84. Klamt, A.; Jonas, V.; Burger, T.; Lohrenz, J. C. Refinement and Parametrization of COSMO-RS. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 5074–5085.
85. B. Delley, The conductor-like screening model for polymers and surfaces. *Mol. Simul.* **2006**, *32*, 117–123.

86. Morokuma, K. Molecular Orbital Studies of Hydrogen Bonds. III. $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ Hydrogen Bond in $\text{H}_2\text{CO}\cdots\text{H}_2\text{O}$ and $\text{H}_2\text{CO}\cdots 2\text{H}_2\text{O}$. *J. Chem. Phys.*, **1971**, *55*, 1236.
87. Kitaura, K.; Morokuma, K. A new energy decomposition scheme for molecular interactions within the Hartree-Fock approximation. *Int. J. Quant. Chem.*, **1976**, *10*, 325–340.
88. Ziegler, T.; Rauk, A. On the calculation of multiplet energies by the Hartree-Fock-Slater method. *Theor. Chim. Acta*, **1977**, *43*, 261–271.

CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES

ANNEXE



How the Ancillary Ligand X Drives the Redox Properties of Biscyclopentadienyl Pentavalent Uranium $\text{Cp}_2\text{U}(=\text{N}-\text{Ar})\text{X}$ Complexes

Khadidja Talha Yassia, Lotfi Belkhiri,* Karine Costuas, and Abdou Boueckkine*

Cite This: *Inorg. Chem.* 2021, 60, 2203–2218

Read Online

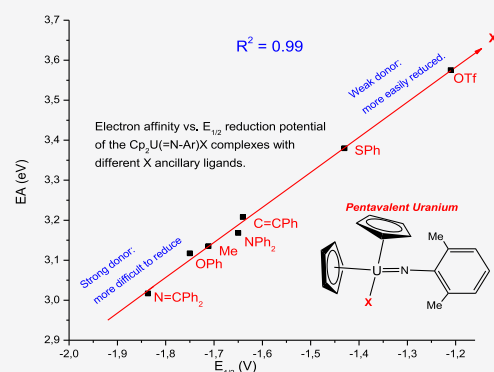
ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: Relativistic zero order regular approximation (ZORA) density functional theory computations, coupled with the conductor-like screening model for solvation effects, are used to investigate the redox properties of a series of biscyclopentadienyl pentavalent uranium(V) complexes $\text{Cp}_2\text{U}(=\text{N}-\text{Ar})\text{X}$ (Ar = 2,6-Me₂-C₆H₃; X = OTf, C₆F₅, SPh, C=CPh, NPh₂, Ph, Me, OPh, N(TMS)₂, N=CPh₂). Regarding the U^V/U^{IV} and U^{VI}/U^V couple systems, a linear correlation ($R^2 \sim 0.99$) is obtained at the ZORA/BP86/TZP level, between the calculated ionization energies and the measured experimental $E_{1/2}$ half-wave oxidation potentials (U^{VI}/U^V) and between the electron affinities and the reduction potentials $E_{1/2}$ (U^V/U^{IV}). The study brings to light the importance of solvation effects that are needed in order to achieve a good agreement between the theory and experiment. Introducing spin–orbit coupling corrections slightly improves this agreement. Both the singly occupied molecular orbital and the lowest unoccupied molecular orbital of the neutral U^V complexes exhibit a majority 5f orbital character. The frontier molecular orbitals show a substantial ancillary ligand X σ and/or π character that drives the redox properties. Moreover, our investigations allow estimating the redox potentials of the X = Ph, X = C₆F₅, and N(TMS)₂ U^V complexes for which no experimental electrochemical data exist.



INTRODUCTION

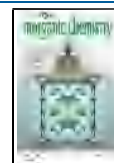
At the dawn of the 21st century, the redox chemistry of organoactinide complexes has experienced a remarkable revival and growth both experimentally and theoretically.^{1–16} Indeed, in addition to the usual ligands such as chloride, carbocyclic ligands (C₅R₅, C₇H₇, C₈H₈), and amides, NR₂, the use of a wider range of functionalized groups have led to high oxidation states actinide compounds (>+3) exploiting the stabilization induced by metal–ligand multiple bonds.^{17,18} Furthermore, contrarily to the 4f lanthanide electrons, which are essentially core electrons,¹⁹ the 5f actinide electrons are involved in the bonding. The nature of the ligands influences the electrochemical, magnetic, and optical properties of actinide systems.^{20,21} Moreover, the investigation of new ligands that could provide thermodynamic stabilization to high-valent uranium species, is interesting, first on a fundamental point of view but also to elaborate new separation techniques and storage methods and for the processing of nuclear wastes from the nuclear plants.^{4,8,13,22,23} Indeed, uranium complexes are able to access several oxidation states ranging from U^{II} to U^{VI}.^{24,25} Their redox properties and the availability of valence 5f/6d-orbitals to interact make uranium complexes remarkably suitable for exploring new catalytic reactions especially for small-molecule activation chemistry.^{26–31}

Mixed-ligand metallocene complexes of the type (C₅Me₅)₂U(X)(Y) (X = halogen; Y = triflate, alkyl, phenyl, amide or imide, ketimide, alkoxide/aryloxy, phosphide) have played a crucial role in the development of organometallic actinide chemistry, serving as potent starting materials for the preparation of various functionalized uranium complexes.^{7,12,16,32–43} Several research groups were pioneers in the determination of the redox potentials for a wide range of actinide-containing complexes.^{3,4,34,35,44–51}

During the last two decades, the Kiplinger's group provided a large number of experimental data (X-ray structures, $E_{1/2}$ half-wave redox potentials, spectroscopic and magnetic measurements) for various U^{IV}/U^{III}, U^V/U^{IV}, and U^{VI}/U^V redox couples of those mixed-ligand complexes.^{15,16,34–43} This availability of experimental data is highly valuable, in particular for pentavalent uranium(V) species,^{6,7,10,11,18,25,38–40} because of their usual instability leading to their facile disproportionation into uranium(IV) and uranium(VI) species. Even though electron

Received: September 30, 2020

Published: January 22, 2021



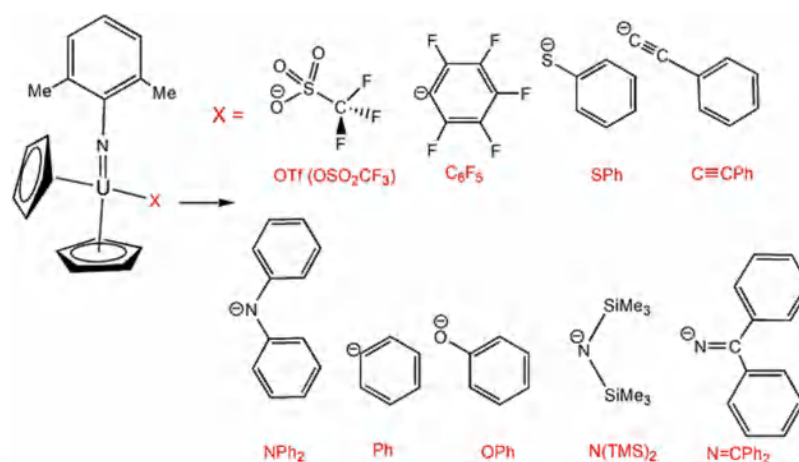


Figure 1. Structures of the $\text{Cp}_2\text{U}(=\text{N}-\text{Ar})\text{X}$ model complexes.

affinity (EA) plays a major role in many areas of pure chemistry, catalysis, materials science, and environmental chemistry, its direct measurement is difficult but a wide range of half-wave ($E_{1/2}$) reduction potentials of uranium complexes have been measured.^{15,35–51}

However, computational methods are easier-to-implement alternatives which allow determining the redox properties in good agreement with experimental data as shown for example by Rienstra-Kiracofe et al.,⁵² and more recently by Bateni et al.⁵³ and Roy et al.⁵⁴ Density functional theory (DFT) techniques have been used in the case of large actinide-containing molecules, which gave rise to satisfying accuracy compared to experimental data (within 0.2 eV for redox potentials).⁵⁵ Indeed, we showed previously that DFT-computed EAs for different series of cyclopentadienyl organo–uranium complexes correlate very well with measured $\text{U}^{\text{IV}}/\text{U}^{\text{III}}$ and $\text{U}^{\text{V}}/\text{U}^{\text{IV}}$ ($E_{1/2}$) reduction potentials.^{11,56–59} This relationship between reduction potentials and EAs was also highlighted by Lobach and Strelets.⁶⁰ However, despite the great advantages of theoretical investigation toward experimental studies, only few theoretical studies have been devoted to relations between the electronic structure and the redox behavior of actinide complexes. For instance, it is likely that the more pronounced covalent character of the actinide–ligand bonds than lanthanide–ligand ones, involving the 5f electrons will play a role on their electrochemical properties.^{4,5,17,18,22}

In view of the rich diversity of organo–uranium complexes and the importance of the redox chemistry in the reactivity processes,^{17,18,27,30,35,61,62} the aim of this work is to investigate the redox properties not only to get access theoretically to the electrochemical potentials but also to correlate these properties to the ligand's nature. The target systems are the series of pentavalent bis(cyclopentadienyl) imido-uranium(V) $\text{Cp}_2\text{U}(=\text{N}-\text{Ar})\text{X}$ complexes derived from $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{U}^{\text{V}}(=\text{N}-\text{Ar})(\text{X})]$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3$; $\text{X} = \text{OTf}$, SPh , NPh_2 , OPh , Me , Ph , $\text{C}\equiv\text{CPh}$, $\text{N}=\text{CPh}_2$, C_6F_5 and $\text{N}(\text{TMS})_2$) complexes (Figure 1), synthesized by the Kiplinger's group,^{38,39} for which $\text{U}^{\text{V}}/\text{U}^{\text{IV}}$ and $\text{U}^{\text{VI}}/\text{U}^{\text{V}}$ redox ($E_{1/2}$) half-wave potentials have been measured for almost all of them.

As reported by Graves et al.,³⁹ the spectroscopic analysis of metal–ligand bonding of such complexes shows distinct covalent interactions, which is a clear effect of the σ/π -donation from the ancillary X ligand to the metal U^{V} center. The electronic influence of the imide NAr group and of the different ancillary X ligands on the redox properties of U^{V} complexes is

also of high interest especially for disproportionation applications. Moreover, as reported earlier by Burns and co-workers,⁴⁹ electrochemical investigations of uranium(IV) ansa-metallocene $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2]\text{U}(\text{NR})_2$ complexes, containing organoimido functional groups, suggest that the ancillary ligands have the capacity to significantly alter the redox properties of the metal center and the use of electron donating ancillary ligands seems to stabilize considerably high-valent organo–uranium complexes.

The present study aims first at studying the reliability and accuracy of the used computational technique, that is, relativistic DFT taking into account spin–orbit (SO) coupling, and including solvent effects using the conductor-like screening model (COSMO) approach, and on the other hand, at comparing computed EAs and ionization energies (IEs) to electrochemical experimental data. The role of the frontier molecular orbitals (MO) formally involved in most processes, namely, the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) and singly occupied molecular orbital (SOMO) of the neutral U^{V} complexes during the redox $\text{U}^{\text{V}}/\text{U}^{\text{IV}}$ and $\text{U}^{\text{VI}}/\text{U}^{\text{V}}$ processes, will be investigated allowing to highlight the role of the ancillary ligand in the redox properties of these complexes.

RESULTS AND DISCUSSION

Molecular Geometry Optimizations. In order to reduce the computational time, the bulky C_5Me_5 groups have been replaced by the unsubstituted $\text{C}_5\text{H}_5/\text{Cp}$ ligand and the $\text{Ar} = 2,6\text{-Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3$ by the $2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3$ group in the considered $\text{Cp}_2\text{U}(=\text{N}-\text{Ar})\text{X}$ ($\text{X} = \text{OTf}$, SPh , $\text{C}\equiv\text{CPh}$, NPh_2 , Ph , Me , OPh , $\text{N}=\text{CPh}_2$, C_6F_5 and $\text{N}(\text{TMS})_2$) complexes (Figure 1). This simplification was successfully used previously^{40,57,58} and will be assessed (*vide infra*). All $\text{Cp}_2\text{U}(=\text{N}-\text{Ar})\text{X}$ geometries were fully optimized at the scalar ZORA/BP86/TZP spin unrestricted level with no symmetry constraints, first in the gas phase and in the second stage in solution [tetrahydrofuran (THF) solvent] using the COSMO model (see the Computational Details). In order to check that the optimized geometries are minima on the potential energy surfaces, the vibrational frequencies of the neutral U^{V} species under consideration were calculated. The molecular structures of the optimized $\text{Cp}_2\text{U}(=\text{N}-\text{Ar})\text{X}$ complexes are depicted in Figure 2. The highest spin states, that is, doublet ($5f^1$) and triplet state ($5f^2$) for the neutral U^{V} and anionic (reduced) U^{IV} species, respectively, were

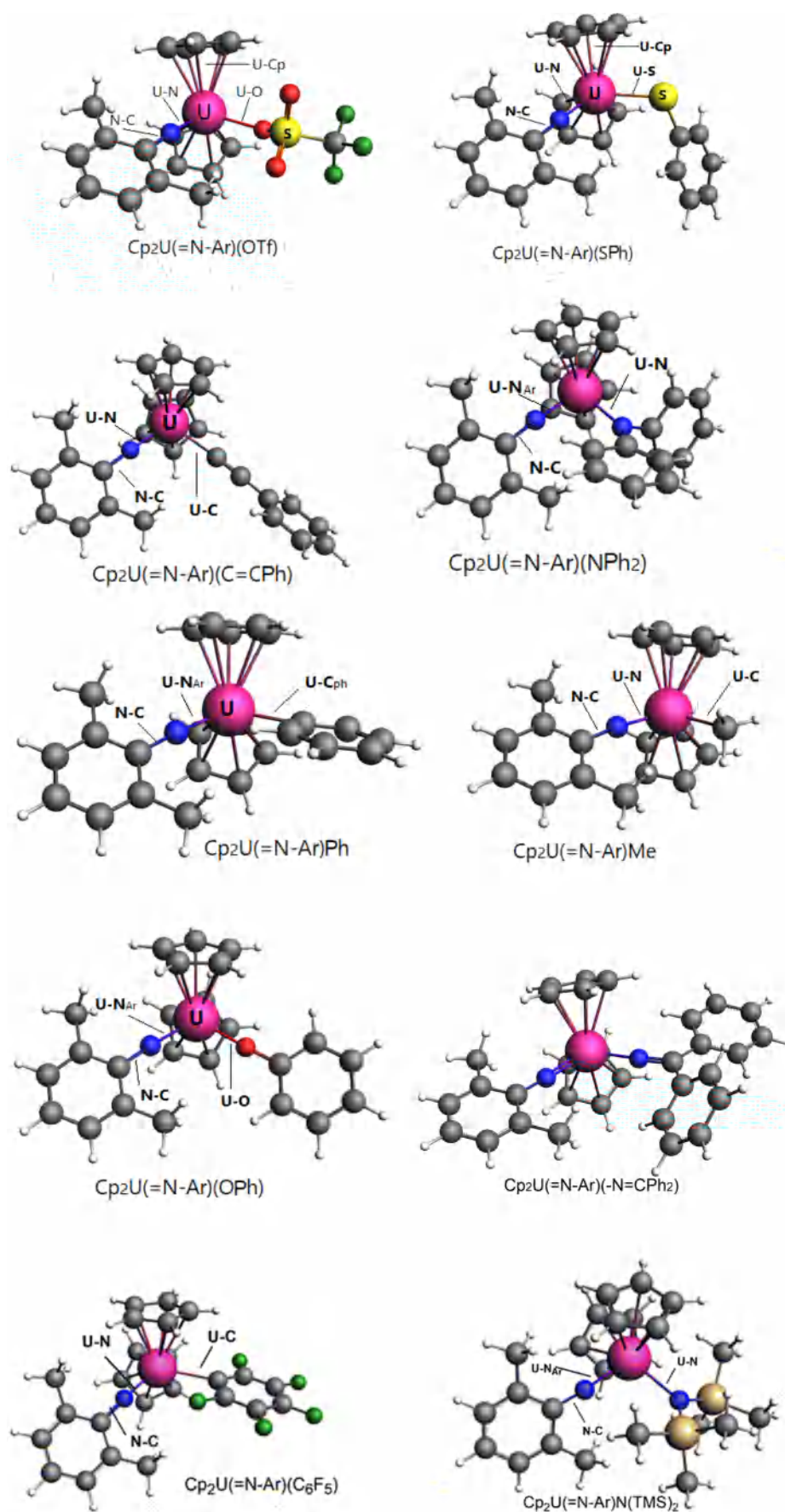


Figure 2. ZORA/BP86/TZP-optimized molecular structures in the gas phase of the $\text{Cp}_2\text{U}(=\text{N-Ar})\text{X}$ ($\text{X} = \text{OTf}, \text{SPh}, \text{C}=\text{CPh}, \text{NPh}_2, \text{Ph}, \text{Me}, \text{OPh}, \text{N}=\text{CPh}_2, \text{C}_6\text{F}_5, \text{N}(\text{TMS})_2$) complexes.

Table 1. Relevant ZORA/BP86/TZP Computed Distances (Å) and Angles (deg) of the Cationic/Neutral/Anionic $U^{VI}/U^{IV}/U^{IV} Cp_2U(=N-Ar)X$ Complexes in the Gas Phase and THF-Solvated Phase (Italics) with Available X-ray Data of the U^V Complexes (in Bold) and in Parentheses a Metric Deviation^a

U(VI/IV)	metal–ligand bond distances (Å)				angles (deg)	
	U–X	(U–Cp) _{cent}	U=N _{Ar}	N–C _{Ar}	U=N–C _{Ar}	Cp–U–Cp
OTf	2.148/2.258/2.389,	2.439/2.458/2.496,	1.934/1.961/2.005,	1.379/1.383/1.367,	175.0/174.9/178.8,	123.9/123.9/125.9,
	2.147/2.314/2.448,	2.424/2.457/2.495,	1.943/1.967/2.011,	1.377/1.384/1.372,	176.6/172.2/175.3,	120.8/121.6/122.4,
	2.378 (0.064)	2.437 (0.020)	1.957 (0.010)	1.416 (0.033)	168.3	135.9
C ₆ F ₅	2.444/2.537/2.640,	2.457/2.467/2.514,	1.940/1.973/2.018,	1.383/1.381/1.369,	176.3/173.6/172.9,	122.3/121.7/126.5,
	2.453/2.545/2.632	2.435/2.463/2.509	1.939/1.974/2.018	1.383/1.381/1.368	176.1/173.7/172.3	121.3/121.6/126.5
	2.628/2.702/2.793,	2.463/2.474/2.514,	1.946/1.975/2.024,	1.382/1.381/1.366,	176.3/178.4/177.0,	117.8/123.1/126.5,
SPh	2.621/2.718/2.806,	2.457/2.470/2.508	1.946/1.974/2.021,	1.383/1.381/1.366,	175.8/177.9/176.3,	116.9/123.1/126.6,
	2.723 (0.005)	2.450/2.474/2.525,	1.942/1.970/2.022,	1.380/1.381/1.366,	176.7/177.1/178.9,	129.4/123.0/125.1,
	2.295/2.392/2.472,	2.444/2.469/2.467	1.941/1.971/2.024	1.381/1.381/1.365	177.4/177.2/177.7	124.8/122.6/121.9
C=CPh	2.225/2.300/2.439,	2.473/2.494/2.526,	1.950/1.977/2.020,	1.385/1.382/1.369,	174.4/172.7/169.4,	116.6/121.1/120.3,
	2.223/2.297/2.417,	2.464/2.493/2.522,	1.952/1.979/2.022,	1.384/1.380/1.367,	173.8/172.7/170.6,	116.5/120.8/120.5,
	2.322 (0.025)	2.488 (0.027)	1.984 (0.005)	1.399 (0.019)	174.0	125.5
NPh ₂	2.325/2.396/2.542,	2.454/2.485/2.529,	1.954/1.981/2.030,	1.384/1.381/1.367,	174.1/172.8/172.3,	123.1/123.5/123.6,
	2.320/2.392/2.540	2.447/2.488/2.524	1.954/1.984/2.032	1.385/1.380/1.365	174.6/172.9/171.5	122.6/124.3/124.4
	2.343/2.421/2.495,	2.453/2.486/2.534,	1.943/1.979/2.033,	1.380/1.380/1.363,	173.7/173.5/174.7,	121.1/124.6/124.1,
Me	2.345/2.421/2.497	2.454/2.485/2.526	1.945/1.979/2.034	1.379/1.380/1.362	172.7/173.5/173.8	122.5/124.5/123.9
	2.077/2.124/2.206,	2.456/2.483/2.542,	1.955/1.986/2.034	1.378/1.379/1.365,	177.2/176.1/177.6,	124.2/124.1/121.1,
	2.174/2.280/2.419,	2.448/2.481/2.534	1.955/1.986/2.034	1.379/1.378/1.363	176.3/176.1/177.0	124.3/123.7/120.7
N(TMS) ₂	2.174/2.275/2.389	2.491/2.515/2.551,	1.955/1.976/2.025,	1.381/1.379/1.366,	172.5/171.6/168.0,	115.1/116.1/117.1,
	2.111/2.158/2.178,	2.481/2.504/2.550	1.956/1.979/2.029	1.381/1.377/1.362	172.2/171.7/168.5	115.0/116.1/117.1
	2.109/2.164/2.174,	2.465/2.510/2.537,	1.958/1.993/2.035,	1.380/1.379/1.366,	176.7/175.9/178.9,	132.2/132.4/128.4,
N=CPh ₂	2.199 (0.035)	2.457/2.496/2.536,	1.958/1.996/2.037,	1.380/1.378/1.364,	173.9/176.0/176.8,	131.9/132.0/128.4,
	2.488 (0.009)	2.488 (0.009)	2.012 (0.028)	1.391 (0.013)	174.6	138.3

^aDifference between interatomic distances of the X-ray and of the optimized-solvated neutral U^V geometries

considered. The optimized structures and atomic coordinates are given in the [Supporting Information](#).

In [Table 1](#), we report the most relevant computed structural parameters in the gas phase and considering solvation, that is, the U–X bond lengths (where X refers to the first linked ancillary ligand atom to metal), the average U–Cp(centroid) distance, U=N_{Ar} imide, and N–C_{Ar} bond lengths as well as bond angles (deg) U=N–C_{Ar} and Cp_{cent}–U–Cp_{cent}, for the three cationic, neutral, and anionic U^{VI}, U^V, and U^{IV} Cp₂U(=N–Ar)X complexes. These results are compared to X-ray experimental data when available.

The calculated geometrical parameters of Cp₂U(=N–Ar)X model systems are in good overall agreement with the available experimental X-ray data, especially when taking into account the solvent effect. The largest deviation of ca. 0.06 Å is found for the metal–ligand U–X and U=N_{Ar} bond lengths ([Table 1](#)) explained by the absence of the steric hindrance of the bulky pentamethylcyclopentadienyl (C₅Me₅) ligand in our model complexes.^{38,39} This good agreement gives confidence in the reliability of the ZORA/BP86/TZP method in computing molecular 5f-complex geometries. Notably, the lengthening of the metal–ligand U–X and U=N_{Ar} bond distances when going from the neutral U^V to anionic (reduced) U^{IV} species is in line with uranium ionic radii variation.⁶³

The oxidation process from U^V neutral to U^{VI} cationic species induces a shortening of the metal–ligand bond lengths (ca. 0.08 Å). Oxidation affects clearly the metal–ligand U–X and U=N_{Ar} bond distances. The N–C_{Ar} bond lengths are not significantly altered upon oxidation (by ca. 0.002 Å) contrary to the reduction process that induces the shortening of ca. 0.02 Å. This is presumably because of the lack of metal-to-ligand back-donating effect within the imide U=N–C_{Ar} coordination for the oxidized U^{VI} (5f⁰) cationic species. Indeed, keeping in mind that the U(V) LUMO and SOMO are pure metallic 5f MO during the reduction process, the U=N imide bond length gets longer when passing from the neutral U(V) to the anionic U(IV) species as a result of the uranium ionic radii variation,⁶² accompanied by the N–C_{Ar} shortening, as shown in [Table 1](#). This latter result is likely to follow from the weak back-donating effect consecutive to the metal–ligand U=N bond lengthening. This point is discussed in the last part of the paper.

The Cp–U–Cp angle and U=N–C_{Ar} are slightly affected (by ca. 3° and ca. 1°, respectively). Furthermore, although X-ray data are not available for several complexes, the U=N_{Ar} metal–imide bond distances computed taking into account the solvent effect, that is, 1.974, 1.979, and 1.986 Å for X = C₆F₅, Me, and OPh species, respectively, compare well with the observed uranium(V)–imide multiple bond lengths ranging from 1.957 to 2.012 Å.^{37,38} Notably, the computed U^V–C_{Ph} (2.392 Å), U^V–C_{Me} (2.421 Å), and U^V–O (2.124 Å) distances for the Ph, Me, and OPh complexes, respectively, are in good agreement with the crystal structure data obtained for U^V–CN (2.491(7) Å X-ray vs DFT 2.488 Å) and U^V–O (2.102(4) Å X-ray vs DFT 2.111 Å) of the [Et₄N][U^VO(CN)[N(SiMe₃)₂]₃] uranium(V) cyanide and U^V(ONap)₂[N(SiMe₃)₂]₃ (Nap = naphthyl) complexes.⁶⁴

For the N(TMS)₂ complex considered in the solution, the computed metal–amide U^V–N (2.275 Å) bond lengths can be compared to analogous interatomic distances in the (C₅Me₅)₂U^V(=N–Ar)(NPh₂)⁴⁰ complex (U^V–N = 2.322 Å X-ray versus DFT 2.297 Å). The C₆F₅ complex exhibits a computed U^V–C distance equal to 2.545 Å, whereas in the Ph species the U^V–C_{Ph} bond length is 2.392 Å. Moreover, the

computed metal–imide U^V=N_{Ar} bond distances, that is, 1.974 and 1.979 Å for the C₆F₅ and N(TMS)₂ complexes, compare well with similar bond lengths in the literature. The U^{VI}–C_{Ph} = 2.320 Å and U^{VI}–C_{Me} = 2.345 Å bond distances of the computed uranium(VI) (X = Ph, Me) can also be compared formally to the scarce uranium(VI)–methyl and –acetylide X-ray structures and U^{VI}OR[N(SiMe₃)₂]₃ complexes with R = –C≡CPh, –CH₃, which exhibit 2.337(14) and 2.343(4) Å short U–C bond lengths, respectively.⁶⁵

Interestingly, the computed shorter U=N_{Ar} bond lengths as well as the nearly lined up U=N–C_{Ar} atoms are reminiscent of multiple uranium–imido bonds, well in line with the corresponding geometrical parameters observed for the structurally characterized high-valent (U^{IV}, U^V, and U^{VI}) imido species.^{7,27,35–41,49,59} As expected, the computed Cp(centroid)–U–Cp(centroid) angles in the U^V/U^{IV} redox couple are also well reproduced, with typical values of ca. 125°, agreeing with the familiar pseudo tetrahedral bent sandwich configuration of the Cp₂U molecular fragment. It is noteworthy that the geometry of the Cp₂U(=N–Ar) moiety is influenced by the nature of the X ancillary ligand. For instance, the U–Cp_{cent} and U=N_{Ar} distances are varying from 2.447 to 2.496 and 1.954 to 1.996 Å, respectively, for the compounds under consideration in agreement with X-ray data.

The strength of the electron-donating character of the ancillary X ligand (OTf, C₆F₅, SPh, C=CPh, NPh₂, Ph, Me, OPh, N(TMS)₂, N=CPh₂) seems to affect the U=N_{Ar} bond distances. Indeed, the very weak σ-donation of the triflate OTf ligand leads to the shortest U=N_{Ar} bond distances (1.967 Å) computed in solution, agreeing perfectly with the shortest X-ray observed (1.957 Å) one. Contrarily, the most polarizable N=CPh₂ ligand that is a better σ/π-donor than the other ancillary X ligands, leads to the longest U=N_{Ar} bond distances (1.996 Å computed vs X-ray 2.012 Å). This evolution of the U=N_{Ar} bond distances correlates well with the increasing donating ability of the X ligand that is OTf < SPh < C=CPh < OPh ~ Me ~ Ph < NPh₂ < N=CPh₂, as given by Kiplinger and co-workers following the NMR analysis of the actual (C₅Me₅)₂U(=N–Ar)X complexes.³⁹

As reported,^{39,40} the observed variability of the half-wave reduction potentials (E_{1/2}) across this series of complexes reflects the driving role of the ancillary ligand X. Therefore, the OTf U^V complex that exhibits the lowest reduction potential (–1.21 V) is the easiest to reduce; the poor electron-donating OTf ligand is accompanied by a stronger coordination from the imide (=N–Ar) group toward the metal as the U^V = N computed bond length is the shortest (1.967 Å) agreeing well with the observed one (X-ray 1.957 Å). Contrarily, the ketimide N=CPh₂ ligand appearing as the strongest donor and exhibiting the highest negative reduction potential (–1.84 V) is accompanied with the longest U^V = N bond length (computed 1.996 Å vs X-ray 2.012 Å). A slight shortening of the N–C_{Ar} bond lengths when passing from the U^V to the U^{IV} species. The reduction process affects the metal–imide U=N_{Ar} bond length whose lengthening is likely to reduce metal-to-imide back-donation. For the ketimide N=CPh₂ complex, the metal–imide U^V = N_{Ar} bond lengthens from 1.996 to 2.037 Å versus the N–C_{Ar} shortening from 1.378 to 1.364 Å for U^V versus U^{IV} couple, respectively ([Table 1](#)). Therefore, a subtle relationship exists between purely electrostatic effects (e.g., with OTf) and more intrinsic σ- and π-bonding interactions (e.g., ketimide N=CPh₂) that drives the electron density transfer to the metal

Table 2. ZORA/BP86/TZP MPA Metal Spin Densities (ρ), 5f Spin Populations, and Hirshfeld Metal Net Charges (q) for the $U^{VI}/U^V/U^{IV}$ $Cp_2U(=N-Ar)X$ Species, in the THF Solvent

Cp/Cp*	MPA				Hirshfeld		
	metal spin density		5f spin population		q metallic net charge		
	$\rho(U^V)$	$\rho(U^{IV})$	$5f^1(U^V)$	$5f^2(U^{IV})$	U^{VI}	U^V	U^{IV}
OTf	1.22	2.18/2.21	1.11	2.01	+0.75	+0.68	+0.58
C_6F_5	1.23	2.17	1.13	1.99	+0.70	+0.64	+0.54
SPh	1.24	2.20	1.13	2.00	+0.63	+0.60	+0.50
C=CPh	1.20	2.14	1.08	1.96	+0.72	+0.64	+0.54
NPh ₂	1.25	2.15	1.13	1.92	+0.66	+0.62	+0.54
Ph	1.24	2.15	1.14	1.97	+0.69	+0.62	+0.54
Me	1.22	2.15	1.13	1.96	+0.75	+0.66	+0.54
OPh	1.22	2.19	1.10	1.88	+0.75	+0.66	+0.55
N(TMS) ₂	1.23	2.21	1.09	1.91	+0.68	+0.63	+0.55
N=CPh ₂	0.97	1.80	0.90	1.63	+0.70	+0.64	+0.56

Table 3. ZORA/BP86/TZP Hirshfeld Global Net Charges of the $[Cp_2U + NAr + X]$ Fragments for the Cation (U^{VI}), Neutral (U^V), and Anion (U^{IV}) Complexes, in the THF Solvent

complex charge fragments	-1			0			+1		
	$(Cp_2U)^{2+}$	$(NAr)^{2-}$	X^-	$(Cp_2U)^{3+}$	$(NAr)^{2-}$	X^-	$(Cp_2U)^{4+}$	$(NAr)^{2-}$	X^-
OTf	+1.05	-1.19	-0.86	+1.70	-0.92	-0.77	+2.27	-0.68	-0.59
C_6F_5	+1.06	-1.20	-0.86	+1.70	-0.94	-0.75	+2.33	-0.73	-0.60
SPh	+1.03	-1.21	-0.82	+1.64	-0.97	-0.67	+2.22	-0.81	-0.41
C=CPh	+1.05	-1.21	-0.84	+1.65	-0.95	-0.70	+2.28	-0.76	-0.52
NPh ₂	+0.98	-1.25	-0.73	+1.56	-1.04	-0.52	+2.14	-0.86	-0.28
Ph	+1.06	-1.25	-0.81	+1.64	-1.01	-0.62	+2.30	-0.83	-0.47
Me	+1.05	-1.24	-0.81	+1.68	-0.95	-0.73	+2.37	-0.77	-0.60
OPh	+1.12	-1.22	-0.90	+1.63	-1.01	-0.62	+2.20	-0.78	-0.42
N(TMS) ₂	+1.04	-1.28	-0.76	+1.62	-1.03	-0.59	+2.23	-0.85	-0.38
N=CPh ₂	+0.94	-1.26	-0.68	+1.55	-0.99	-0.56	+2.15	-0.88	-0.26

center and therefore impacts not only the redox energetics but also the metal–ligand $U-X$ and $U=N_{Ar}$ bond distances.

Electronic Structure Analyses. The analyses in this section are all performed using the computed results with the optimized equilibrium geometries obtained at the ZORA/BP86/TZP level and taking into account solvation effects (THF). The Mulliken population analysis (MPA)⁶⁶ has been carried out to bring some light on the evolution of the metal spin density (ρ) and of the 5f orbitals spin populations upon the redox processes. Despite its known drawbacks, MPA allows a qualitative description of charge transfers and bonding interactions in molecular systems. The natural population analysis (NPA)⁶⁷ was also performed to probe the covalence in f-element complexes.⁶⁸ Hirshfeld's analyses, which provide metal net charges (q) and thus major electron transfers occurring in our systems, are also considered.⁶⁹ The computed data, namely, MPA uranium spin densities (ρ) computed as the difference between the α and β metal spin populations and the 5f orbital spin populations (difference between the α and β orbital spin populations) as well as Hirshfeld net charges are reported in Table 2.

The formal occupation of the 5f metal orbitals are expected to be $5f^1/5f^2$ in U^V/U^{IV} complexes. In the studied systems, the uranium spin densities (Table 2) are higher than 1 and 2, respectively, for the neutral and anion U^V/U^{IV} complexes, except in the case of the $N=CPh_2$ complexes (0.97 and 1.80). The computed 5f spin population in the neutral U^V complexes is slightly higher than the $5f^1$ occupation of the uranium center, indicating that a negative spin density is spread over the ligands. It is worth to note that the lowest spin populations (0.90/1.63) are obtained for the U^V/U^{IV} ketimide $N=CPh_2$ species. This is

in line with the back donation ability of the ketimide ligand, reinforcing the covalent character of the metal–ligand bonding interactions (*vide infra*).

The Hirshfeld's analysis that gives access to the metallic net charge evolution from the cation U^{VI} to the neutral U^V then to the anion U^{IV} species shows that the computed values are largely lower than the formal ion charge +6, +5, and +4, respectively, indicating strong ligand-to-metal donation that contributes to the stabilization of the high oxidation states ($>+3$) of the uranium species. The MPA and NPA analyses (detailed in Supporting Information; Table S1) lead to the same trend regarding the metallic charges. Considering Hirshfeld's analysis, it can be seen that the uranium charges increase slightly with the oxidation state of the central metal as previously noticed,⁵⁹ which is in line with chemical intuition.⁷⁰ Indeed, this can be exemplified by the ketimide $N=CPh_2$ case, where the uranium net charge increases from +0.56 for the anion U^{IV} species to +0.64 for neutral U^V then to +0.70 for the cation U^{VI} one. Moreover, the ligand-to-metal donation increases with the uranium oxidation state; this effect should induce the decrease of the global net charges of the ligands. In Table 3, the computed Hirshfeld global charges of the $UCp_2 + NAr + X$ moieties of the different complexes are collected, using the fragments analysis implemented in the ADF suite of programs (see Computational Details). The numbers -1, 0, and +1 indicate, respectively, the anionic U^{IV} , the neutral U^V , and the cationic U^{VI} species. For example, considering the anionic U^{IV} species, the $(Cp_2U)^{2+}$, $(NAr)^{2-}$, and X^- model fragments are computed. The global net charges of the different UCp_2 , NAr , and X moieties allow revealing the amount of charge transfer upon the interaction of

Table 4. ZORA/BP86/TZP Mayer and NM Average Bond Orders of the $U^{VI}/U^V/U^{IV}$ $Cp_2U(=N-Ar)X$ Complexes in the THF Solution

ligand	U–X		U–N _{Ar}	
	Mayer	NM	Mayer	NM
OTf	0.611/0.414/0.306	1.548/1.346/1.153	2.039/1.901/1.744	2.590/2.739/2.784
C ₆ F ₅	0.669/0.617/0.542	0.971/0.962/0.912	1.943/1.868/1.638	2.685/2.721/2.707
SPh	1.255/1.035/0.777	1.431/1.395/1.296	1.988/1.868/1.656	2.546/2.685/2.659
C=CPh	0.971/0.784/0.691	1.363/1.219/1.155	1.974/1.860/1.692	2.581/2.695/2.672
NPh ₂	0.863/0.680/0.460	1.413/1.308/1.113	1.931/1.802/1.607	2.546/2.641/2.646
Ph	0.904/0.799/0.678	1.179/1.140/1.077	1.965/1.862/1.815	2.593/2.676/2.734
Me	0.936/0.814/0.662	1.662/1.620/1.539	1.995/1.862/1.588	2.617/2.734/2.655
OPh	0.976/0.824/0.634	1.739/1.659/1.507	1.944/1.818/1.603	2.546/2.650/2.624
N(TMS) ₂	0.855/0.764/0.552	1.818/1.771/1.584	1.850/1.799/1.580	2.573/2.627/2.618
N=CPh ₂	1.255/1.255/1.254	1.907/1.927/2.014	1.915/1.815/1.611	2.526/2.582/2.478

those fragments during the U^V/U^{IV} reduction and U^{VI}/U^V oxidation processes. The charge transfer from the ligands to the metal is highlighted by the weak negative charges carried by the NAr and X donor ligands, becoming weaker with the highest uranium oxidation states.

Taking the ketimide $N=CPh_2$ uranium complex as a study case, it can be seen that the global negative net charge carried by the imide NAr donor group decreases significantly: it is equal to -1.26 for the anionic (U^{IV}) species, -0.99 for the neutral U^V molecule, and becomes -0.88 in the cationic U^{VI} one. Interestingly, the net charge carried by the ancillary X ketimide ligand decreases from -0.68 (U^{IV}) to -0.56 (U^V) and reaches only -0.26 in the cationic U^{VI} species. Regarding the global negative net charges carried by the imide NAr and ancillary donor groups, the $N(TMS)_2$ complex exhibits the same trends as the ketimide $N=CPh_2$ species.

In the case of poor electron donor ancillary ligands, for example, the triflate system, the OTf net charge decreases from -0.86 (U^{IV}) to -0.77 (U^V) and finally reaches -0.59 (U^{VI}). Similarly, for the electron-withdrawing-fluorinated C_6F_5 group, the global negative charge carried by this latter ligand in the complex is high for the three-oxidation states U^{VI} , U^V , and U^{IV} as noted for the triflate system compared to the other species, sustaining their weak donating ability.

These results correlate well with the ligand-to-metal donation increasing with the uranium oxidation state (Table 2), confirming also that the ancillary ketimide $N=CPh_2$ ligand exhibiting the lowest global negative charges during the redox process is the strongest electron donating ligand. It appears that its strong donation ability compensates the relative low electron donation from the NAr imide ligand. The electron donation interplay revealed by the Hirshfeld's charge transfer analysis (Table 3) for the ketimide ancillary ligand comparatively to the other groups correlates well with the experimental trends.³⁹ Indeed, the relative lowest negative charges (e.g., -0.56 for U^V species) borne by the ketimide ligand confirms its stronger electron donation toward the central metal, making the corresponding complex the most difficult to reduce as sustained by the most negative half-wave potential ($E_{1/2} = -1.84$ V) in the series of complexes. Contrarily, the triflate ancillary group bearing the highest negative charge (e.g., -0.77 for the U^V complex) in agreement with its electron-poor donation ability renders the complex the most easily reducible with the less negative half-wave potential ($E_{1/2} = -1.21$ V).³⁹ This is also the case for the fluorinated C_6F_5 group which exhibits a weak charge transfer leading to a high negative global charge (i.e., -0.75 for U^V species). As reported by Kiplinger and co-workers,³⁸

combining absorption spectroscopic data, the ketimide and triflate groups are classified as the stronger versus weaker electron-donor ancillary ligand. Moreover, as reported by the same authors, features of the $U=NAr$ bond are diversely modulated by the X ancillary ligand allowing the stabilization of the metal (U^{IV} , U^V , and U^{VI}) oxidation states.³⁹ The imide NAr donation ability during the reduction U^V/U^{IV} and oxidation U^{VI}/U^V processes is versatile, compensating either for the strong electron-donating ketimide ligand or for the weak donating triflate one. Indeed, as can be noted in Table 3, for the triflate species, the global negative net charge for the imide NAr group changes from -0.92 to -1.19 versus -0.68 during the reduction U^V/U^{IV} versus oxidation U^{VI}/U^V process, indicating its high electron donation in these cases, compensating for the poor-electron donating triflate ancillary ligand. On the contrary, for the ketimide species, the NAr imide group exhibits higher negative charges, passing from -0.99 to -1.26 versus -0.88 during the reduction U^V/U^{IV} versus oxidation U^{VI}/U^V process, respectively. These latter results confirm that a tuning of electron donation from the imide group is occurring according to the weak or strong charge transfer from the ancillary X ligand.

Bond order analyses were also performed using Mayer⁷¹ and Nalewajski–Mrozek (NM)^{72,73} methods (see the Computational Details), providing an estimation of atom–atom bond orders that are particularly useful tools for structural inorganic and organometallic analyses.⁷⁴ Metal–ligand $U-X$ and $U=N_{Ar}$ Mayer and NM bond orders for the three redox ($U^{VI}/U^V/U^{IV}$) species are reported in Table 4 (solvent effects taken into account). These bond orders vary following the same order as the ancillary ligand-donating ability ($OTf < SPh < C=CPh < Ph \sim Me \sim OPh < NPh_2 < N=CPh_2$).³⁹ Indeed, considering the Mayer $U-X$ bond orders of the neutral U^V complexes, it appears clearly that high values are observed for ancillary ligands leading to a significant $U-X$ covalent bonding. The highest Mayer bond order value, that is, 1.255 is obtained for $N=CPh_2$ and the lowest one 0.435 for $X = OTf$ is in agreement with the expected high ionic character of the corresponding $U-OTf$ bond. Considering the $U=N_{Ar}$ bond, it is interesting to note that the low σ -donation ability of the ancillary OTf ligand, is associated with high $U=N_{Ar}$ Mayer bond orders values (2.039/1.955/1.744), which traduce a high covalent character. Moreover, the NM analysis, which includes electrostatic effects, leads to metal–imide $U=N_{Ar}$ higher bond orders equal to (2.590/2.759/2.784) for the three $U^{VI}/U^V/U^{IV}$ oxidation states, computed in the solvated phase, respectively, with the OTf ligand. This is in the line with the evolution of the structural properties (Table 1) giving shorter $U=N_{Ar}$ bond distances

Table 5. ZORA/BP86/TZP Computed TBEs and IEs (eV) of the U^{VI}/U^V Redox Couple for the $Cp_2U(=N-Ar)(X)$ Complexes in the Gas Phase, Considering the THF Solvent and Including SO Coupling, and the Experimental Half-Wave U^{VI}/U^V Oxidation Potentials $E_{1/2}$ (V) in the Last Column

X	gas phase			THF solvent			THF solvent + SO			$E_{1/2}$ (V)
	V	VI	IE	V	VI	IE	V	VI	IE	
OTf	-257.608	-250.933	6.675	-257.915	-252.709	5.206	-267.151	-261.899	5.252	+0.36
SPh	-320.748	-314.787	5.961	-320.933	-316.123	4.810	-330.195	-325.373	4.822	0.00
C=CPh	-332.219	-326.208	6.011	-332.399	-327.607	4.792	-341.645	-336.864	4.781	-0.10
Me	-264.523	258.384	6.146	-264.523	-259.830	4.683	-273.765	-269.067	4.698	-0.13
Ph	-315.595	-309.682	5.913	-315.753	-311.106	4.647	-325.007	-320.324	4.683	na ^a
OPh	-324.257	-318.245	6.012	-324.424	-319.747	4.677	-333.436	-328.857	4.579	-0.22
NPh ₂	-395.798	-390.117	5.681	-395.993	-391.477	4.516	-405.248	-400.679	4.569	-0.30
N=CPh ₂	-404.610	-398.738	5.872	-404.610	-400.074	4.536	-413.868	-409.359	4.509	-0.34

^ana: not available.

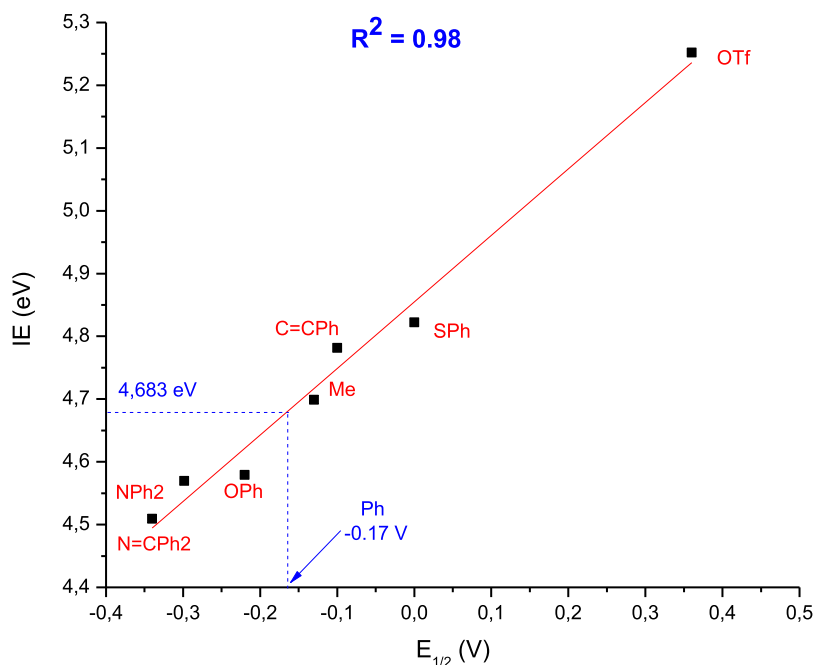


Figure 3. ZORA/BP86/TZP linear regression between IEs (eV) and half-wave oxidation potential $E_{1/2}$ (V) for the $Cp_2U(=N-Ar)X$ complexes ($R^2 = 0.98$; slope = 1.059) taking into account the THF solvent and SO effects.

(1.931/1.954/2.003 Å), revealing the crucial role of the imido group for both the oxidation U^{VI}/U^V and reduction U^V/U^{IV} faced to the triflate weak electron donor. Contrarily, the strong $N=CPh_2$ σ/π -donor group toward the metal center $U^{VI}/U^V/U^{IV}$ leads to the lowest Mayer (1.915/1.815/1.611) and NM (2.526/2.582/2.478) bond orders, as given in Table 3, correlating well with the longest $U=N_{Ar}$ bond distances (1.958/1.996/2.037 Å), as given in Table 1.

Interestingly, the $U-X$ and $U-N_{Ar}$ Mayer bond orders (Table 4) increase in the complexes with the oxidation state ($U^{VI} > U^V > U^{IV}$) as a result of the strong ligand-to-metal donation, enabling efficiently stabilization of the high oxidation states of the uranium complexes, which is in agreement with the experimental trends.^{35,39}

Redox Properties. Ionization Energies. In order to study the oxidation process, we consider first the IEs computed as the difference between the total bonding energies (TBEs) of the neutral U^V and cationic U^{VI} species at their optimized geometries (see Computational Details). The half-wave oxidation potentials $E_{1/2}$ (V) from U^{VI}/U^V redox system (*vs* $Cp_2Fe^{+/0}$) have been measured.³⁸ Table 5 gives the computed

TBEs and IEs, in the gas phase as well as in the solution (THF) for all complexes at the ZORA/BP86/TZP level of theory. The column (THF solvent effect and SO) gives the values of the IE taking into account solvent effects and SO coupling, whereas the measured oxidation potentials $E_{1/2}$ (V) are given in the last column.

First, the gas phase calculation predicts the highest IE (6.675 eV) for the triflate U^V complex, which is therefore the most difficult to oxidize, correlating well with the highest observed oxidation potential ($E_{1/2} = +0.36$ V). On the contrary, the ketimide ($N=CPh_2$) analogue exhibits the lowest IE (5.872 eV), probing to be the easiest to oxidize as indicated by the lowest half-wave oxidation potential ($E_{1/2} = -0.34$ V). In addition, solvation effects affect more importantly the cationic U^{VI} species than the neutral U^V one, leading to an energy increase of *ca.* 1.5 *versus* 0.2 eV in their singlet and doublet state, respectively, and an increase of IEs (1.2 eV on average). SO coupling affects dramatically the TBE of the neutral and of the cationic species but only slightly the IE (0.02 eV on average). This is mainly because of the local character of SO coupling

Table 6. ZORA/BP86/TZP Computed TBEs (eV) and EAs (eV) of the U^V/U^{IV} Redox Couple for the $Cp_2U(=N-Ar)X$ Complexes in the Gas Phase, in THF Solution, and Including SO Coupling^a

structures X	gas phase			THF solution			THF solution + SO			$E_{1/2}$ (V)
	V	IV	EA	V	IV	EA	V	IV	EA	
OTf	-257.608	-259.976	2.368	-257.915	-261.477	3.562	-267.151	-270.726	3.575	-1.21
SPh	-320.748	-322.816	2.068	-320.933	-324.306	3.373	-330.195	-333.575	3.380	-1.43
C=CPh	-332.219	-334.163	1.944	-332.399	-335.607	3.208	-341.645	-344.853	3.208	-1.64
NPh ₂	-395.798	-397.689	1.891	-395.993	-399.153	3.160	-405.248	-408.416	3.168	-1.65
Ph	-315.595	-317.440	1.845	315.753	-318.820	3.067	-325.007	-328.172	3.165	na ^b
Me	-264.523	-266.332	1.809	-264.523	-267.679	3.156	-273.765	-276.900	3.135	-1.71
OPh	-324.257	-326.058	1.801	-324.424	-327.541	3.117	-333.436	-336.553	3.117	-1.75
N=CPh ₂	-404.610	-406.401	1.791	-404.610	-407.594	2.984	-413.868	-416.884	3.016	-1.84

^aMeasured reduction potential $E_{1/2}$ (V) is given in the last column. ^bna: not available.

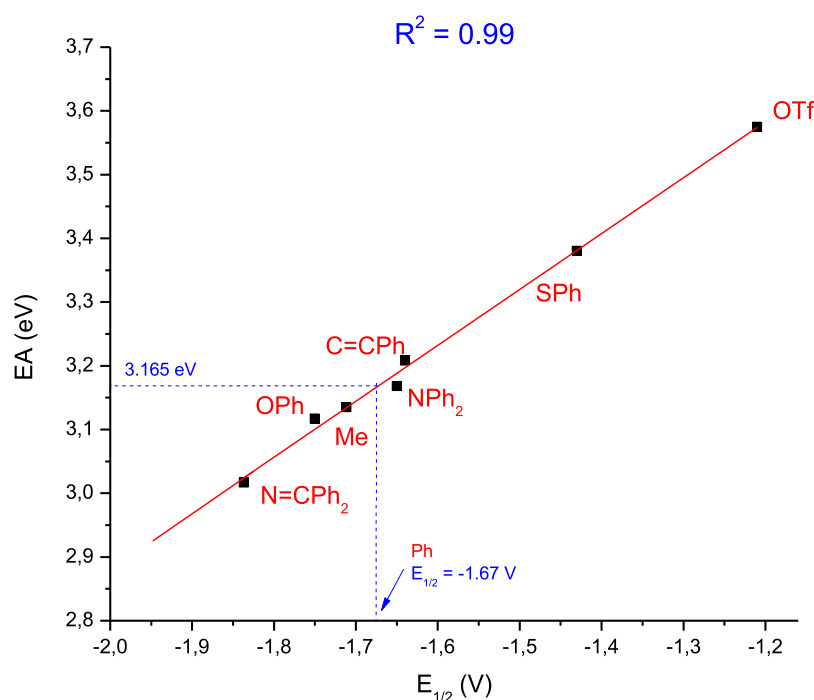


Figure 4. ZORA/BP86/TZP linear regression between electronic affinity EA (eV) computed in THF solution and including spin orbit effects and measured reduction potential $E_{1/2}$ (V) for the $Cp_2U(=N-Ar)X$ complexes ($R^2 = 0.99$; slope = 0.876).

leading to an approximate cancellation of their effects when subtracting the TBEs of the U^{VI} and of the U^V complexes.

Finally, a very nice linear regression (IEs vs $E_{1/2}$) is obtained when including both solvent effects and the SO corrections, the R^2 correlation coefficient being equal to 0.98 (Figure 3). From this linear regression, it is possible to estimate by interpolation the $E_{1/2}$ of a parent complex that has not yet been measured. Therefore, the half-wave oxidation potential of the Ph complex should be close to $E_{1/2} = -0.17$ V, its IE being computed equal to 4.683 eV, as indicated in Figure 3.

It is interesting to note that taking into account the solvent effects but not SO corrections leads to the correlation factor ($R^2 = 0.96$), as shown in Figure S1 (in the Supporting Information). Moreover, neglecting solvation decreases, even more importantly, the IE- $E_{1/2}$ correlation coefficient ($R^2 = 0.91$).

Additionally, for two other ancillary ligands X, that is, the electron attractor C_6F_5 and the electron donor $N(TMS)_2$ that we considered, the theoretical half-wave oxidation potential of their corresponding complexes, should be close to $E_{1/2} = +0.24$ and -0.26 V, respectively, their IEs being (Table S2) equal,

respectively, to 5.098 and 4.570 eV computed at the same level of theory (THF solvent + SO), as depicted in Figure S2.

Electron Affinities. The reduction of the neutral $U^V Cp_2U(=N-Ar)X$ complexes was studied first considering the EAs computed as the difference between the TBEs of the neutral U^V and anionic U^{IV} species at their optimized geometries. The computed TBEs and EAs, in the gas phase, in solution (THF), and including SO coupling, are given in Table 6. In the last column of this table is displayed the measured half-wave reduction potentials in volts ($-E_{1/2}$ vs $[Cp_2Fe]^{+/0}$) of the neutral uranium(V) compounds measured in THF.³⁹ Additionally, the energetic parameters, that is, the TBEs and EAs of the C_6F_5 and $N(TMS)_2$ model complexes, are reported in Table S3.

The triflate system, which has the lowest negative reduction potential (-1.21 V) exhibits the highest EA (3.575 eV) as computed (THF solvent + SO), is the easiest to reduce. This is also true for the fluorinated electron-attractor C_6F_5 group, for which the predicted EA (3.397 eV) is high. On the contrary, the stronger σ/π -donor ketimide ($N=CPh_2$) congener exhibits the highest negative reduction potential (-1.84 V), and the lowest EA (3.016 eV) being therefore the most difficult to reduce. The

analogous strong electron donor $N(\text{TMS})_2$ species exhibits a significantly low EA equal to 2.937 eV (Table S3).

These results are in agreement with the experimental data reporting that the variation in reduction potential across the series (OTf, SPh, $C\equiv\text{CPh}$, OPh, Me, Ph, NPh_2 , $\text{N}=\text{CPh}_2$) is likely to derive from an interplay between pure electrostatic effects (e.g., for the OTf and C_6F_5 complexes) and more covalent σ - and π -bonding interactions of ketimide and amide ($\text{N}=\text{CPh}_2$, $\text{N}(\text{TMS})_2$) that shifts electron density to the metal center, thereby affecting the reduction process.³⁹

First, it is worth noting that the ordering of the reduction ability (EAs vs $E_{1/2}$) of the U^{V} complexes is the same whatever the level of computation, that is, gas, THF solvent, and including SO coupling. Moreover, three ligands [$\text{Ph} \sim \text{Me} \sim \text{OPh}$]³⁹ exhibit a close σ/π -donating ability across the series, correlating well with the close EAs of the complexes (EAs = 3.165, 3.135, 3.117 eV). This electronic property is in good agreement with the observed reduction potential ($E_{1/2} = \text{Me}: -1.71$, OPh: -1.75 V); the experimental value of the Ph system being not available, it is estimated theoretically as $E_{1/2} = -1.67$ V (*vide infra*).

Considering the calculations performed in the gas phase, a linear regression appears between the computed EAs (gas) and measured $E_{1/2}$, the correlation coefficient R^2 being equal to 0.94 (slope = 0.946), as depicted in Figure S3. Second, taking into account the solvent effects, the correlation depicted in Figure S4 is significantly better ($R^2 = 0.98$, slope = 0.873). Further introduction of SO coupling leads only to a slight improvement of the EA versus $E_{1/2}$ linear regression, namely, that the correlation coefficient R^2 passes from the value 0.98 to 0.99, as depicted in Figure 4. It is already seen from the computed EA values in Table 6 that variations less than 0.02 eV result from the SO coupling corrections.

The linear regression, as shown in Figure 4, permits to estimate, for the X = Ph ligand, a reduction potential value of its complex of $E_{1/2} = -1.678$ V versus EA equal to 3.165 eV. Similarly, the theoretical half-wave reduction potential of the two C_6F_5 and $\text{N}(\text{TMS})_2$ species could be estimated considering their EAs equal to 3.397 versus 2.937 (eV), respectively, the computations lead to $E_{1/2} = -1.413$ versus -1.938 V for C_6F_5 and $\text{N}(\text{TMS})_2$, respectively, as shown in Figure S5. One can note that strong electron donors ligands, for example, X = $\text{N}(\text{TMS})_2$ and $\text{N}=\text{CPh}_2$, lead to low EA of the complexes, correlating with a high negative reduction potential $E_{1/2}$. Indeed, the donating power of the ancillary X ligands $\text{OTf} < \text{SPh} < \text{C}=\text{CPh} < [\text{Ph} \sim \text{Me} \sim \text{OPh}] < \text{NPh}_2 < \text{N}=\text{CPh}_2$ ³⁹ matches well with the computed EA variation (Table 6). Furthermore, our results agree well with previous scalar relativistic BP86 calculations carried out by Kiplinger's group on the redox properties of the similar fluoroketimide U^{IV} complexes $\text{Cp}_2^*\text{U}(-\text{N}=\text{CMeR})_2$ systems.³⁶ Their theoretical study leads to adiabatic EAs equal to 0.95 and 1.24 eV for $\text{R} = 4\text{-F-C}_6\text{H}_4$ and C_6F_5 , respectively, whereas the corresponding $E_{1/2}$ are -2.64 and -2.34 V, showing that the complex exhibiting the highest EA is the easiest to reduce, in line with the greater electron-withdrawing property of the fluorinated phenyl group.

In order to correlate the variation of the half-wave redox potential $E_{1/2}$ to the frontier molecular orbitals, that is, the SOMO(V) and the LUMO(V) of the neutral U^{V} species, we consider the energies (eV) of these frontier molecular orbitals (FMO), computed including solvent effects and SO coupling. In Table 7, oxidation ($\text{U}^{\text{VI}}/\text{U}^{\text{V}}$) and reduction ($\text{U}^{\text{V}}/\text{U}^{\text{IV}}$) potential

$E_{1/2}$ (V) are also reported for comparison with the FMO energies.

Table 7. ZORA/BP86/TZP LUMO/SOMO Energies (eV) in THF Solvent and SO Effects Included of the $\text{U}^{\text{V}} \text{Cp}_2\text{U}(\text{N}=\text{Ar})\text{X}$ Neutral Complexes^a

X	THF solvent + SO					
	LUMO	AE	$E_{1/2}$ (V/IV)	SOMO	IE	$E_{1/2}$ (VI/V)
OTf	-4.320	3.575	-1.21	-4.657	5.252	+0.36
C_6F_5	-4.128	3.397	-1.41	-4.440	5.098	+0.14
SPh	-4.087	3.380	-1.43	-4.319	4.822	0.00
$\text{C}=\text{CPh}$	-3.907	3.208	-1.64	-4.253	4.781	-0.10
Me	-3.829	3.168	-1.65	-4.182	4.698	-0.13
Ph	-3.858	3.165	-1.67	-4.133	4.683	-0.17
OPh	-3.767	3.135	-1.71	-4.036	4.579	-0.22
NPh_2	-3.886	3.117	-1.75	-4.004	4.569	-0.30
$\text{N}=\text{CPh}_2$	-3.712	3.016	-1.84	-4.003	4.570	-0.32
$\text{N}(\text{TMS})_2$	-3.693	2.937	-1.93	-4.008	4.509	-0.34

^aReduction (V/IV) and oxidation (V/VI) potentials $E_{1/2}$ (V) and are given for comparison.

As shown in Table 7, the LUMO energies of all U^{V} complexes are negative, this is indicative of the ability of these species to undergo a reduction process.

Analyzing the plot of the LUMO(V) energy versus the reduction potential variation, as depicted in Figure 5, a very good correlation ($R^2 = 0.99$) is obtained, the energies being computed in solution and including SO effects. One can note in Table 7 that the strong electron-donating ketimide ($\text{N}=\text{CPh}_2$) ligand leads to a complex exhibiting a high LUMO(V) energy (-3.712 eV) for the neutral U^{V} species. Contrarily, the weakest donor, that is, the triflate (OTf) ligand exhibits the lowest LUMO(V) negative energy (-4.320 eV), correlating well with the half-wave reduction potential (-1.84 vs -1.21 V). Similarly, the weak versus strong electron donor C_6F_5 versus $\text{N}(\text{TMS})_2$ ligands are predicted to lead to low versus high LUMO(V) energy (-4.128 vs -3.693 eV) of their complexes. Indeed, the ranking of the considered complexes, according to their reduction potential decreasing from the most donating ligand capacity to the lower one. Again, as given in the Table 6, this ranking correlates well with the increasing order of LUMO(V) energies: $\text{OTf} < \text{C}_6\text{F}_5 < \text{SPh} < \text{C}=\text{CPh} < \text{NPh}_2 < \text{Ph} < \text{Me} < \text{OPh} < \text{N}=\text{CPh}_2 < \text{NTMS}_2$ and also suits well their EA variation (Table 6).

Notably, as depicted in Figure 6, a rather good correlation ($R^2 = 0.97$) between the computed SOMO energies and measured oxidation potential $E_{1/2}$ (V) for the $\text{U}^{\text{VI}}/\text{U}^{\text{V}} \text{Cp}_2\text{U}(\text{N}=\text{Ar})\text{X}$ couple systems is obtained. As previously done using the computed IE, the oxidation potential $E_{1/2}$ (V) for the three $\text{U}^{\text{VI}}/\text{U}^{\text{V}} \text{C}_6\text{F}_5$, Ph, and $\text{N}(\text{TMS})_2$ couple complexes, for which no redox data exist, could be estimated using the linear regression. Considering their SOMO(V) energies, respectively, equal to -5.098 , -4.133 , and -4.003 (eV), the computations lead to $E_{1/2} = +0.14$, -0.18 , and -0.32 V for C_6F_5 , Ph, and $\text{N}(\text{TMS})_2$, respectively, as shown in Figure S6. It is noteworthy that the estimated oxidation potential ($E_{1/2} = +0.14$ V) of the C_6F_5 group correlates rather well with its strong electron-withdrawing property.³⁶ Moreover, the SOMO(V) versus $E_{1/2}$ ($\text{U}^{\text{VI}}/\text{U}^{\text{V}}$) linear regression leads to the value of Ph oxidation potential ($E_{1/2} = -0.18$ V), which is close to that obtained ($E_{1/2} = -0.17$ V) from the IEs versus $E_{1/2}$ ($\text{U}^{\text{VI}}/\text{U}^{\text{V}}$) line. The two approaches lead to the same expected value of the oxidation potential. The

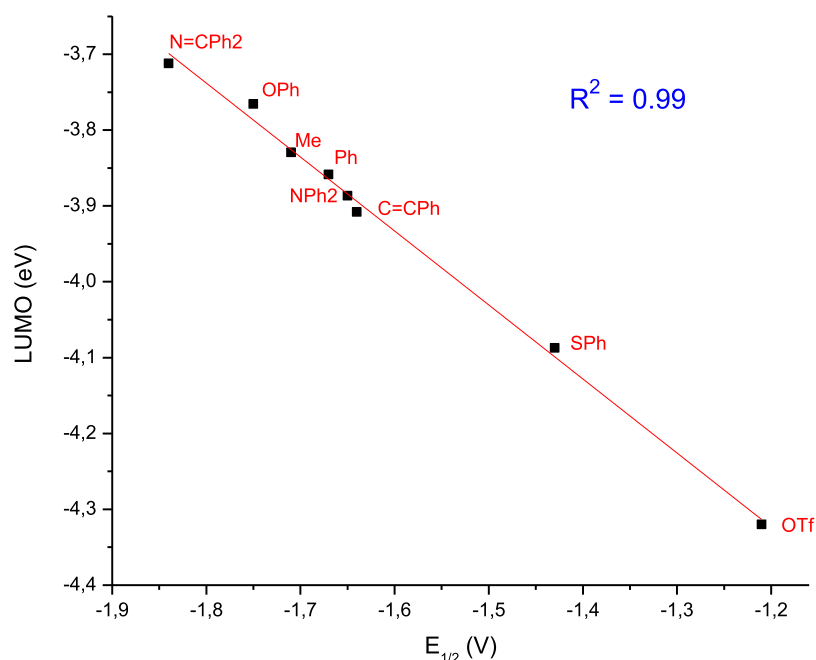


Figure 5. ZORA/BP86/TZP linear regression between LUMO energies (eV) and reduction potentials $E_{1/2}$ (V) for the U^V/U^{IV} $Cp_2U(=N-Ar)X$ couple complexes ($R^2 = 0.99$, slope = -0.97). THF solvent and SO coupling effects included.

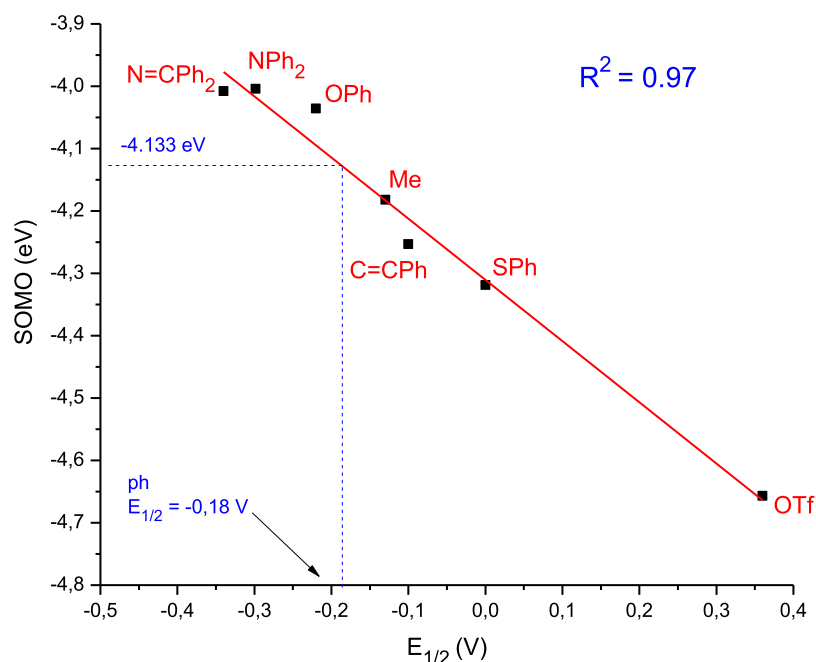


Figure 6. ZORA/BP86/TZP linear regression between SOMO energies (eV) and oxidation potentials $E_{1/2}$ (V) for the U^{VI}/U^V $Cp_2U(=N-Ar)X$ couple complexes ($R^2 = 0.97$; slope = 1.059). THF solvent and SO coupling effects included.

latter result relative to IEs was expected because the oxidation process involves predominantly $5f$ MOs (*vide infra*).

In this part, we study the effect of the substitution of the Cp^* ligand of the real complexes by the Cp one in the computed systems. Although the nature of the Cp^* ligands could affect the electronic structure and stability of the complexes, we expect that the trends observed using Cp will be conserved because the redox processes are rather local in character, involving only the $5f^i$ metallic orbitals. Indeed, the calculations including the solvent on three actual structures bearing the Cp^* ligand, namely, the OTf, the Me, and the ketimide complexes

$(C_5Me_5)_2U(=N-Ar)(X)$ ($X = OSO_2CF_3$, Me and $N=CPh_2$), lead to EAs equal to 2.607, 2.747, and 3.157 eV, respectively, whereas the obtained values with Cp that are 2.984, 3.156, and 3.562 eV exhibit only a constant overestimation of ca. 0.4 eV relatively to the Cp^* values. This result insures the same linear regression between the Cp^* or Cp computed EA and the experimental values. Thus, the Cp^* and Cp results agree, predicting the same EA ranking: ketimide < Me < OTf. In the same way, the computed IEs with Cp^* including the solvent are 4.178, 4.353, and 4.753 for the ketimide, Me, and the triflate, respectively, to be compared to the Cp values that are 4.536,

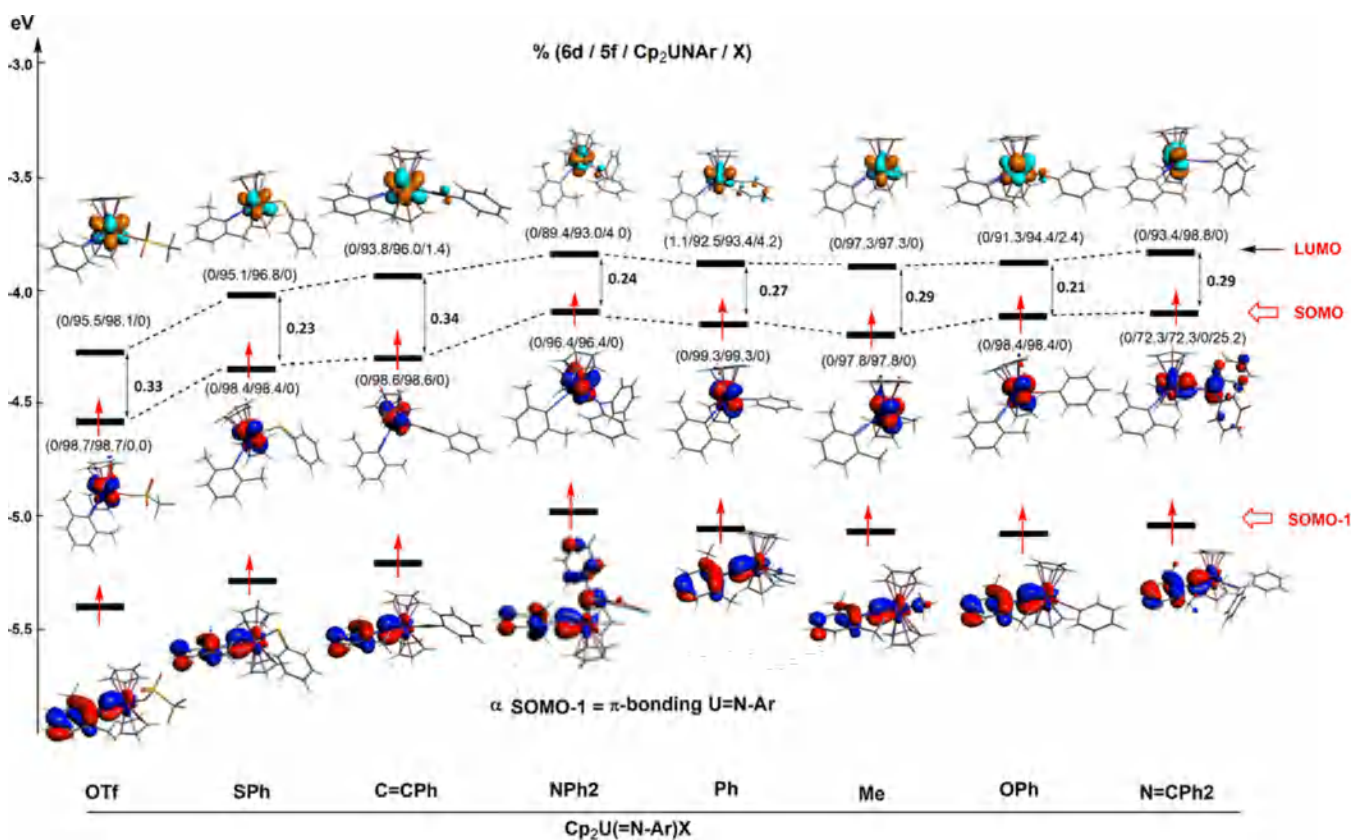


Figure 7. Frontier α -MO diagram of the neutral U^V $Cp_2U(=N-Ar)X$ complexes in the solvated (THF) phase at the ZORA/BP86/TZP level. The dots connect the LUMO/SOMO energy levels.

4.683, and 5.206 eV, the ranking of the IEs is the same, ketimide < Me < OTf.

To get a clearer vision on the FMO role on the redox properties, as displayed in Figure 7, the frontier MOs of the U^V complexes, that is, the α -spin SOMOs and the LUMO. The percentages 6d/5f/Cp₂UNAr/X indicate the weights of the 6d and 5f metal orbitals as well as those of the metallic Cp₂UNAr moieties and ancillary X group in the MOs.

It can be seen that these frontier MOs are almost mainly uranium 5f orbitals with a very small contribution from the ancillary X ligand. The X contribution to the LUMO is in overall zero, except for C=CPh, NPh₂, Ph, and OPh, reaching a maximum of 4.2% and no contribution of the imide (=N-Ar) group is observed. It is also interesting to note that the SOMO of the ketimide N=CPh₂ system differs significantly from the other MOs. Notably, its 5f orbital contribution (72.3%) to the SOMO in such a U^V system is the lowest relative to the other species. This correlates well with the lowest 5f spin orbital population reported for this species (Table 2).

The shortening of the U=N imide bond length and the lengthening of the N-C_{Ar} one when passing from the neutral $U(V)$ to the anionic $U(IV)$ is now discussed considering the MOs (Figure 7). The latter result is expected as the SOMO of the neutral $U(V)$ 5f¹ species moving to the $U(VI)$ 5f⁰ is pure metallic FMO, while the $U(V)$ SOMO-1 is a π U(5f)-N(2p) MO, as shown in Figure 7. The oxidized $U(VI)$ species exhibiting a SOMO $U(VI)$ 5f⁰, which trades the ligand-to-metal bonding π U(5f)-N(2p) MO, as shown in Figure 7, would not favor any back donation into the ligand orbitals which explain the quasi-constant N-C_{Ar} bond distances.

The LUMO(V) of the neutral complexes is formally populated upon reduction. The energy variation of this orbital suits the electron-withdrawing character of the ancillary X ligand; the higher this character, the more stabilized is LUMO(V) and the reduction process easier to make. It is the case for the OTf ligand for instance. On the contrary, the Cp₂U(=N-Ar)X complex, with X = N=CPh₂ strong electron donor, is difficult to reduce, its LUMO is not stabilized. As can be seen in this MO diagram (Figure 7), the LUMO(V) energies follow the order: OTf < SPh < C=CPh < OPh < Me < Ph < NPh₂ < N=CPh₂, which is in agreement with the computed electron-donating capacity of X.³⁹ A similar trend is observed regarding the ionization of the complexes, strong electron donor ancillary ligands will lead to the destabilization of the SOMO(V) (Figure 7) and thus to an easier oxidation.

CONCLUSIONS

The redox behavior of a series of biscyclopentadienyl imido-uranium(V) complexes Cp₂U(=N-Ar)X (Ar = 2,6-Me₂-C₆H₃; X = OTf, SPh, C=CPh, OPh, Me, Ph, NPh₂, N=CPh₂, C₆F₅, N(TMS)₂) has been investigated for the first time, at the relativistic ZORA/BP86/TZP computations, taking into account solvent (THF) effects employing the COSMO solvation model and taking into account SO coupling. Our study confirms that this computational methodology is accurate enough. Indeed, very good linear correlations have been obtained ($R^2 = 0.98$) between the computed IEs and the experimental half-wave oxidation potentials and also between the computed EAs and the measured electrochemical reduction potentials ($R^2 = 0.99$). The study brings to light the importance of solvation effects that must be considered in order to achieve a

good agreement between the theory and experiment, whereas introducing SO coupling corrections led only to a slight improvement of this agreement. It is seen in Table S4 that the SO effects induce a slight stabilization of the FMO less than 0.1 eV.

The investigation of the structural and electronic properties, considering metal–ligand Mayer/NM bond orders and MO analyses, allowed to understand the evolution of the computed IE and EA with the nature of the ancillary X ligand. Our results reveal a tight relationship between the variation in metal–ligand U–X and U=N_{Ar} bond distances and the redox potential ($-E_{1/2}$), which is attributed to a subtle interplay between purely electrostatic effects (e.g., OTf) and more pronounced covalent σ - and π -bonding interactions (e.g., ketimide N=CPh₂). Moreover, the LUMO(V) energies of neutral U^V species increase with the electron-donating strength of X according to OTf < SPH < C=CPh < NPh₂ < Ph < Me < OPh < N=CPh₂ and also suit well with their EA variation and reduction potentials $E_{1/2}$.

Moreover, our study revealed the crucial role of the imide NAr group, which is versatile accordingly to the strength of the electron transfer from the ketimide (N=CPh₂) and triflate (OTf) ancillary X ligands.

Finally, our computational methodology was used to predict the redox half wave potentials for the U^V complexes bearing the phenyl, C₆F₅, and N(TMS)₂ ancillary ligands that have not yet been measured. Of course, any actinide complex, especially those exhibiting a hazardous character could be computed that way.

Computational Details. Determination of EAs is challenging^{52,53} and because the measured EAs are largely adiabatic, the most direct theoretical method is to calculate EA as the difference (ΔE) of the energies of the neutral and anionic forms of the neutral complexes at their respective optimized geometries.^{4,22} In the same way, ionization energies (IEs) are obtained as the difference between the energies of the cationic and neutral forms (*vide infra*).

The calculations were performed using DFT,⁷⁵ using the Amsterdam density functional (ADF2019.302) release program package,⁷⁶ with scalar relativistic corrections being introduced via the zero order regular approximation (ZORA)^{77,78} and at spin unrestricted framework, as the systems under consideration are 5fⁿ open-shell. Solvent effects have been taken into account using the COSMO for realistic solvents.⁷⁹ These ZORA/DFT calculations were performed using the Vosko–Wilk–Nusair functional⁸⁰ for the local density approximation and the gradient corrections for the exchange and correlation of Becke and Perdew,^{81,82} respectively, that is, the BP86 functional have been used. Triple- ζ Slater-type valence orbitals augmented by one set of polarization functions were used for all atoms. For all elements, the basis sets were taken from the ADF/ZORA/TZP database. The more extended ZORA/TZ2P basis set has also been used to check the accuracy of the computed properties. The “small” frozen-core approximation, where the core density is obtained from four-component Dirac–Slater calculations, has been applied for all atoms. The 1s core electrons were frozen, respectively, for boron B[1s], carbon C[1s], and oxygen O[1s]. For sulfur S[2p] and chlorine Cl[2p], the 1s/2s/2p cores were frozen. The U[5d] valence space of the heavy element includes the 5f/6s/6p/6d/7s/7p shells (14 valence electrons). Several studies have shown that the ZORA/BP86/TZP approach reproduces the experimental geometries and ground-state properties of f-element compounds with a satisfying accu-

racy.^{52–59,61,62} In our case, we carried out first the full geometry optimizations of the species under consideration, in the gas phase, at the spin unrestricted level. Next, the geometries were re-optimized in the THF solvent using the COSMO model. We used the Klamt and Jonas^{83,84} framework and non-default Delley type of cavity,⁸⁵ the solvent effect being simulated with its dielectric constant of 7.58 and a radius of 3.18 Å. Then, single point calculations including SO corrections were carried out and based on the previously optimized geometries, for both the gas and solvated phases.

For all Cp₂U(=N–Ar)X complexes under consideration, we considered the highest spin state as the most stable ground state configuration, that is, doublet (5f¹) spin states for the neutral U^V species and triplet (5f²) for the U^{IV} anionic ones. Spin contaminations were checked in all cases (comparison between the computed values of the squared spin operator $\langle S^2 \rangle$ and exact values showed deviations less than 3%).

The ADF program that we use produces TBEs rather than total energies, so that in terms of the TBE obtained at optimized geometries, EA and IE are computed as follows

$$\begin{aligned} \text{EA} &= \text{TBE}(\text{neutral}) - \text{TBE}(\text{anion}) \\ &= \text{TBE}(\text{U}^{\text{V}}) - \text{TBE}(\text{U}^{\text{IV}}) \text{ for the reduction process} \\ \text{IE} &= \text{TBE}(\text{cation}) - \text{TBE}(\text{neutral}) \\ &= \text{TBE}(\text{U}^{\text{VI}}) - \text{TBE}(\text{U}^{\text{V}}) \text{ for the oxidation process} \end{aligned}$$

The computation of accurate values of the half-wave reduction or oxidation potentials is rather challenging and should include the solvated electron.⁵⁴ Neglecting this important factor will only add a constant factor to the energy differences that we compute. This will not affect the correlations between theoretical and experimental values that we consider.

As the ADF program permits an energy decomposition into chemically useful terms,^{86–88} we carried out spin unrestricted fragment calculations considering the following molecular moieties in interaction, Cp₂U, NAr, and X, in order to get the charges borne by these fragments, for the different oxidation states U^{IV}, U^V, and U^{VI} of the metal.

Molecular geometries and molecular orbital plots were generated using the ADF-GUI programs.⁷⁶

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.0c02908>.

MPA and NPA metallic net charges (q) for the U^{VI}/U^V/U^{IV} Cp₂U(=N–Ar)X species, in THF solution; TBEs and IEs (eV) of the U^V Cp₂U(=N–Ar)X (X = C₆F₅ and NTMS₂) model complexes, in the gas phase, in THF solution, and SO effects included; TBE and EAs (eV) of the U^{VI}/U^V/U^{IV} redox couples for the C₆F₅ and NTMS₂ model complexes, in the gas phase, in THF solution, and SO effects included; LUMO and SOMO energies (eV) in THF solvent and SO effects included (solvent/solvent + SO) of the U^V Cp₂U(=N–Ar)X neutral complexes; linear regression between IEs (eV) and half-wave oxidation potential $E_{1/2}$ (V) for the Cp₂U(=N–Ar)X model complexes in THF solvent; linear regression between IEs (eV) and half-wave oxidation potential $E_{1/2}$ (V) for the Cp₂U(=N–Ar)X model complexes in THF solution and SO effects included; linear regression

between electronic affinity AE (eV) and half-wave reduction potential $E_{1/2}$ (V) for the $\text{Cp}_2\text{U}(=\text{N}-\text{Ar})\text{X}$ models complexes in the gas phase; linear regression between EA (eV) and half-wave reduction potential $E_{1/2}$ (V) for the $\text{Cp}_2\text{U}(=\text{N}-\text{Ar})\text{X}$ complexes in the THF solution; linear regression between SOMO energy (eV) and half-wave oxidation potential $E_{1/2}$ (V) for the neutral U(V) $\text{Cp}_2\text{U}(=\text{N}-\text{Ar})\text{X}$ complexes in THF solution and SO effects included; linear regression between SOMO energy (eV) and half-wave oxidation potential $E_{1/2}$ (V) for the neutral U(V) $\text{Cp}_2\text{U}(=\text{N}-\text{Ar})\text{X}$ complexes in THF solution and SO effects included, and optimized cartesian coordinates (xyz) in the THF solvent (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

Lotfi Belkhir – *Laboratoire de Physique Mathématique et Subatomique LPMS, Département de Chimie, Université des Frères Mentouri Constantine 1, 25017 Constantine, Algeria;*
Email: lotfi.belkhir@umc.edu.dz

Abdou Boucekkine – *Univ Rennes, ISCR UMR 6226 CNRS- Université de Rennes 1, Campus de Beaulieu, F-35042 Rennes Cedex, France;* orcid.org/0000-0002-3714-7191;
Email: abdou.boucekkine@univ-rennes1.fr

Authors

Khadija Talha Yassia – *Laboratoire de Physique Mathématique et Subatomique LPMS, Département de Chimie, Université des Frères Mentouri Constantine 1, 25017 Constantine, Algeria*

Karine Costuas – *Univ Rennes, ISCR UMR 6226 CNRS- Université de Rennes 1, Campus de Beaulieu, F-35042 Rennes Cedex, France;* orcid.org/0000-0003-0338-0494

Complete contact information is available at:

<https://pubs.acs.org/10.1021/acs.inorgchem.0c02908>

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge the Algerian PRFU project funding (2018–2022: grant no. B00L01UN250120180015) and the French GENCI IDRIS and GENCI CINES for an allocation of computing time (grant no. 2019-2020-080649).

REFERENCES

- (1) Edelman, F. T.; Farnaby, J. H.; Jaroschik, F.; Wilson, B. Lanthanides and actinides: Annual survey of their organometallic chemistry covering the year 2018. *Coord. Chem. Rev.* 2019, 398, 113005.
- (2) Boucekkine, A.; Belkhir, L. f-Element Complexes. In *Comprehensive Inorganic Chemistry II*; Jan, R., Poeppelemer, K., Eds.; Elsevier: Oxford, 2013; Vol 9, pp 277–319.
- (3) Refn, V. E.; Kubus, M.; Mossin, S.; Larsen, R. W.; Pedersen, K. S. A Redox–Innocent Uranium (IV)–Quinoid Metal–Organic Framework. *ACS Omega* 2020, 5, 3462–3466.
- (4) McSkimming, A.; Su, J.; Cheisson, T.; Gau, M. R.; Carroll, P. J.; Batista, E. R.; Yang, P.; Schelter, E. J. Coordination Chemistry of a Strongly–Donating Hydroxylamine with Early Actinides: An Investigation of Redox Properties and Electronic Structure. *Inorg. Chem.* 2018, 57, 4387–4394.
- (5) Arumugam, K.; Burton, N. A. Uranyl-Bound Tetra-Dentate Non-Innocent Ligands: Prediction of Structure and Redox Behaviour Using Density Functional Theory. *Chem. Chem. Phys.* 2019, 20, 1869–1878.

(6) Arumugam, K.; Burton, N. A. Density functional theory (DFT) calculations of VI/V reduction potentials of uranyl coordination complexes in non–aqueous solutions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019, 21, 3227–3241.

(7) Tsoureas, N.; Cloke, F. G. N. Mixed sandwich imido complexes of Uranium(V) and Uranium(IV): Synthesis, structure and redox behavior. *J. Organomet. Chem.* 2018, 857, 25–33.

(8) Khungar, B.; Roy, A.; Kumar, A.; Sadhu, B.; Sundararajan, M. Predicting the redox properties of uranyl complexes using electronic structure calculations. *Int. J. Quant. Chem.* 2017, 117, No. e25370.

(9) Natrajan, L. S.; Swinburne, A. N.; Andrews, M. B.; Randall, S.; Heath, S. L. Redox and environmentally relevant aspects of actinide–(IV) coordination chemistry. *Coord. Chem. Rev.* 2014, 266–267, 171–193.

(10) Steele, H. M.; Guillaumont, D.; Moisy, P. Density Functional Theory Calculations of the Redox Potentials of Actinide(VI)/Actinide(V) Couple in Water. *J. Phys. Chem. A* 2013, 117, 4500–4505.

(11) Kias, F.; Talbi, F.; Elkechai, A.; Boucekkine, A.; Hauchard, D.; Berthet, J.-C.; Ephritikhine, M. Redox Properties of Monocyclooctatetraenyl Uranium(IV) and (V) Complexes: Experimental and Relativistic DFT Studies. *Organometallics* 2017, 36, 3841–3853.

(12) Boreen, M. A.; Lussier, D. J.; Skeel, B. A.; Lohrey, T. D.; Watt, F. A.; Shuh, D. K.; Long, J. R.; Hohloch, S.; Arnold, J. Structural, Electrochemical, and Magnetic Studies of Bulky Uranium(III) and Uranium(IV) Metallocenes. *Inorg. Chem.* 2019, 58, 16629–16641.

(13) Niu, S.; Cai, H.-X.; Zhao, H.-B.; Li, L.; Pan, Q.-J. Redox and structural properties of accessible actinide(II) metallocenes (Ac to Pu): a relativistic DFT study. *RSC Adv.* 2020, 10, 26880–26887.

(14) Pagano, J. K.; Erickson, K. A.; Scott, B. L.; Morris, D. E.; Waterman, R.; Kiplinger, J. L. Synthesis and characterization of a new and electronically unusual uranium metallocyclocumulene, $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{U}(\eta^4-1,2,3,4-\text{PhC}_4\text{Ph})$. *J. Organomet. Chem.* 2017, 829, 79–84.

(15) Erickson, K. A.; Kagan, B. D.; Scott, B. L.; Morris, D. E.; Kiplinger, J. L. Revisiting the bis(dimethylamido) metallocene complexes of thorium and uranium: improved syntheses, structure, spectroscopy, and redox energetics of $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{An}(\text{NMe}_2)_2$ (An = Th, U). *Dalton Trans.* 2017, 46, 11208–11213.

(16) Lichtscheidl, A.; Pagano, J.; Scott, B.; Nelson, A.; Kiplinger, J. Expanding the chemistry of actinide metallocene bromides. synthesis, properties and molecular structures of the tetravalent and trivalent uranium bromide complexes: $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{R})_2\text{U}\text{Br}_2$, $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{R})_2\text{U}(\text{O}-2,6-\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{Br})$, and $[\text{K}(\text{THF})][(\text{C}_5\text{Me}_4\text{R})_2\text{U}\text{Br}_2]$ (R = Me, Et). *Inorganics* 2016, 4, 1.

(17) Hayton, T. W. Recent developments in actinide–ligand multiple bonding. *Chem. Commun.* 2013, 49, 2956–2973.

(18) Hayton, T. W.; Kaltsoyannis, N. Organometallic Actinide Complexes with Novel Oxidation States and Ligand Types. *Experimental and Theoretical Approaches to Actinide Chemistry*; John Wiley & Sons Ltd., 2018; pp 181–236.

(19) Neidig, M. L.; Clark, D. L.; Martin, R. L. Covalency in f–element complexes. *Coord. Chem. Rev.* 2013, 257, 394–406.

(20) Jung, J.; Atanasov, M.; Neese, F. Ab Initio Ligand–Field Theory Analysis and Covalency Trends in Actinide and Lanthanide Free Ions and Octahedral Complexes. *Inorg. Chem.* 2017, 56, 8802–8816.

(21) Lu, E.; Sajjad, S.; Berryman, V. E. J.; Wooles, A. J.; Kaltsoyannis, N.; Little, S. T. Emergence of the structure-directing role of f-orbital overlap-driven covalency. *Nat. Commun.* 2019, 10, 634.

(22) Arumugam, K.; Becker, U. Computational Redox Potential Predictions: Applications to Inorganic and Organic Aqueous Complexes, and Complexes Adsorbed to Mineral Surfaces. *Minerals* 2014, 4, 345–387.

(23) Dam, H. H.; Reinhoudt, D. N.; Verboom, W. Multicoordinate ligands for actinide/lanthanide separations. *Chem. Soc. Rev.* 2007, 36, 367–377.

(24) Wu, Q.-Y.; Lan, J.-H.; Wang, C.-Z.; Cheng, Z.-P.; Chai, Z.-F.; Gibson, J. K.; Shi, W.-Q. Paving the way for the synthesis of a series of divalent actinide complexes: a theoretical perspective. *Dalton Trans.* 2016, 45, 3102–3110.

- (25) Murillo, J.; Skye, F. Organometallic Chemistry of Pentavalent Uranium. *The Heaviest Metals: Science and Technology of the Actinides and Beyond*, 2019; Vol. 1, p 263.
- (26) Andrea, T.; Eisen, M. S. Recent advances in organothorium and organouranium catalysis. *Chem. Soc. Rev.* 2008, 37, 550–567.
- (27) Spencer, L. P.; Gdula, R. L.; Hayton, T. W.; Scott, B. L.; Boncella, J. M. Synthesis and reactivity of bis(imido) uranium(VI) cyclopentadienyl complexes. *Chem. Commun.* 2008, 4986–4988.
- (28) Weiss, C. J.; Marks, T. J. Organo-f-element catalysts for efficient and highly selective hydroalkoxylation and hydrothiolation. *Dalton Trans.* 2010, 39, 6576–6588.
- (29) Hayton, T. W. Metal–ligand multiple bonding in uranium: structure and reactivity. *Dalton Trans.* 2010, 39, 1145–1158.
- (30) Sharma, M.; Eisen, M. S. Metallocene Organoactinide Complexes. *Struct. Bond* 2008, 127, 1–85.
- (31) Kiernicki, J. J.; Staun, S. L.; Zeller, M.; Bart, S. C. A Uranium(IV) Triamide Species with Brønsted Basic Ligand Character: Metal–Ligand Cooperativity in the f Block. *Organometallics* 2017, 36, 665–672.
- (32) Boreen, M. A.; McCabe, K. N.; Lohrey, T. D.; Watt, F. A.; Maron, L.; Hohloch, S.; Arnold, J. Uranium Metallocene Azides, Isocyanates, and Their Borane-Capped Lewis Adducts. *Inorg. Chem.* 2020, 59, 8580–8588.
- (33) Boreen, M. A.; Groß, O. A.; Hohloch, S.; Arnold, J. Isocyanide adducts of tri- and tetravalent uranium metallocenes supported by tetra(isopropyl)cyclopentadienyl ligands. *Dalton Trans.* 2020, 49, 11971–11977.
- (34) Kiplinger, J. L.; John, K. D.; Morris, D. E.; Scott, B. L.; Burns, C. J. [(C₅Me₅)₂U(Me)(OTf)]₂: A New Reagent for Uranium Metallocene Chemistry. Preparation of the First Actinide Hydrato Complexes. *Organometallics* 2002, 21, 4306–4308.
- (35) Morris, D. E.; Da Re, R. E.; Jantunen, K. C.; Castro-Rodriguez, I.; Kiplinger, J. L. Trends in Electronic Structure and Redox Energetics for Early–Actinide Pentamethylcyclopentadienyl Complexes. *Organometallics* 2004, 23, 5142–5153.
- (36) Schelter, E. J.; Yang, P.; Scott, B. L.; Thompson, J. D.; Martin, R. L.; Hay, P. J.; Morris, D. E.; Kiplinger, J. L. Systematic Studies of Early Actinide Complexes: Uranium(IV) Fluoroketimides. *Inorg. Chem.* 2007, 46, 7477–7488.
- (37) Graves, C. R.; Schelter, E. J.; Cantat, T.; Scott, B. L.; Kiplinger, J. L. A Mild Protocol To Generate Uranium(IV) Mixed–Ligand Metallocene Complexes using Copper(I) Iodide. *Organometallics* 2008, 27, 5371–5378.
- (38) Graves, C. R.; Scott, B. L.; Morris, D. E.; Kiplinger, J. L. Tetravalent and Pentavalent Uranium Acetylides Complexes Prepared by Oxidative Functionalization with CuC≡CPh. *Organometallics* 2008, 27, 3335–3337.
- (39) Graves, C. R.; Vaughn, A. E.; Schelter, E. J.; Scott, B. L.; Thompson, J. D.; Morris, D. E.; Kiplinger, J. L. Probing the Chemistry, Electronic Structure and Redox Energetics in Organometallic Pentavalent Uranium Complexes. *Inorg. Chem.* 2008, 47, 11879–11891.
- (40) Graves, C. R.; Yang, P.; Kozimor, S. A.; Vaughn, A. E.; Clark, D. L.; Conradson, S. D.; Schelter, E. J.; Scott, B. L.; Thompson, J. D.; Hay, P. J.; Morris, D. E.; Kiplinger, J. L. Organometallic Uranium(V)–Imido Halide Complexes: From Synthesis to Electronic Structure and Bonding. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 5272–5285.
- (41) Thomson, R. K.; Scott, B. L.; Morris, D. E.; Kiplinger, J. L. Synthesis, structure, spectroscopy and redox energetics of a series of uranium(IV) mixed–ligand metallocene complexes. *C. R. Chim.* 2010, 13, 790–802.
- (42) Thomson, R. K.; Graves, C. R.; Scott, B. L.; Kiplinger, J. L. Synthesis and Molecular Structure of (C₅Me₅)₂U(OtBu)(SePh): A Mixed-Ligand Alkoxide-Selenide Uranium(IV) Metallocene Complex Resulting from tert-Butoxy-Trimethylsilane Elimination. *J. Chem. Crystallogr.* 2011, 41, 1241–1244.
- (43) Thomson, R. K.; Graves, C. R.; Scott, B. L.; Kiplinger, J. L. Uncovering alternate reaction pathways to access uranium(IV) mixed-ligand aryloxide–chloride and alkoxide–chloride metallocene complexes: Synthesis and molecular structures of (C₅Me₅)₂U(O-2,6-¹Pr₂C₆H₃)(Cl) and (C₅Me₅)₂U(O-¹Bu)(Cl). *Inorg. Chim. Acta* 2011, 369, 270–273.
- (44) Hauchard, D.; Cassir, M.; Chivot, J.; Ephritikhine, M. Electrochemical study of uranium(IV) and uranium(IV) organometallic compounds in tetrahydrofuran by means of conventional microelectrodes and ultramicroelectrodes: Part I. Application to the Na(Hg) reduction of Cp₃UCl (Cp = η⁵-C₅H₅). *J. Electroanal. Chem.* 1991, 313, 227–241.
- (45) Hauchard, D.; Cassir, M.; Chivot, J.; Baudry, D.; Ephritikhine, M. Electrochemical study of uranium (IV) and (III) organometallic compounds in tetrahydrofuran by means of conventional microelectrodes and ultramicroelectrodes: Part II. Application to borohydride compounds—study of the stability of Cp₂U(BH₄)₂. *J. Electroanal. Chem.* 1993, 347, 399–407.
- (46) Clappe, C.; Leveugle, D.; Hauchard, D.; Durand, G. Electrochemical studies of tricyclopentadienyl uranium IV chloride complexes: (RCp)₃UCl (RCp=RC₅H₄ with R=H; Me: CH₃; tBu: (CH₃)₃C); TMS: (CH₃)₃Si): Evidence of a disproportionation mechanism in oxidation. *J. Electroanal. Chem.* 1998, 448, 95–103.
- (47) Sonnenberger, D. C.; Gaudiello, J. G. Cyclic voltammetric study of organoactinide compounds of uranium(IV) and neptunium(IV). Ligand effects on the M(IV)/M(III) couple. *Inorg. Chem.* 1988, 27, 2747–2748.
- (48) Ossola, F.; Zanella, P.; Ugo, P.; Seeber, R. Electrochemical study of tricyclopentadienyl uranium complexes. *Inorg. Chim. Acta* 1988, 147, 123–126.
- (49) Schnabel, R. C.; Scott, B. L.; Smith, W. H.; Burns, C. J. Synthesis and structural characterization of uranium ansa–metallocene complexes containing organoimido functional groups; electronic effects of ancillary ligands. *J. Organomet. Chem.* 1999, 591, 14–23.
- (50) Berthet, J.-C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. Advances in f–element cyanide chemistry. *Dalton Trans.* 2015, 44, 7727–7742.
- (51) Ephritikhine, M. Molecular actinide compounds with soft chalcogen ligands. *Coord. Chem. Rev.* 2016, 319, 35–62.
- (52) Rienstra-Kiracofe, J. C.; Tschumper, G. S.; Schaefer, H. F.; Nandi, S.; Ellison, G. B. Atomic and Molecular Electron Affinities: Photoelectron Experiments and Theoretical Computations. *Chem. Rev.* 2002, 102, 231–82.
- (53) Bateni, S. B.; England, K. R.; Galatti, A. T.; Kaur, H.; Mendiola, V. A.; Mitchell, A. R.; Vu, M. H.; Gherman, B. F.; Miranda, J. A. Prediction of reduction potentials from calculated electron affinities for metal-salen compounds. *Beilstein J. Org. Chem.* 2009, 5, 82.
- (54) Roy, L. E.; Jakubikova, E.; Guthrie, M. G.; Batista, E. R. Calculation of One-Electron Redox Potentials Revisited. Is It Possible to Calculate Accurate Potentials with Density Functional Methods? *J. Phys. Chem. A* 2009, 113, 6745–6750.
- (55) Reta, D.; Ortu, F.; Randall, S.; Mills, D. P.; Chilton, N. F.; Winpenny, R. E. P.; Natrajan, L.; Edwards, B.; Kaltsoyannis, N. The performance of density functional theory for the description of ground and excited state properties of inorganic and organometallic uranium compounds. *J. Organomet. Chem.* 2018, 857, 58–74.
- (56) Elkechai, A.; Meskaldji, S.; Boucekkine, A.; Belkhir, L.; Bouchet, D.; Amarouche, M.; Clappe, C.; Hauchard, D.; Ephritikhine, M. A relativistic DFT study of the electron affinity of the biscyclopentadienyl uranium complexes Cp*₂UX₂. *J. Mol. Struct. THEOCHEM's* 2010, 954, 115–123.
- (57) Elkechai, A.; Boucekkine, A.; Belkhir, L.; Hauchard, D.; Clappe, C.; Ephritikhine, M. Electron affinities of biscyclopentadienyl and phospholyl uranium(IV) borohydride complexes: Experimental and DFT studies. *C. R. Chim.* 2010, 13, 860–869.
- (58) Elkechai, A.; Boucekkine, A.; Belkhir, L.; Amarouche, M.; Clappe, C.; Hauchard, D.; Ephritikhine, M. A DFT and experimental investigation of the electron affinity of the tricyclopentadienyl uranium complexes Cp₃UX. *Dalton Trans.* 2009, 2843–2849.
- (59) Elkechai, A.; Kias, F.; Talbi, F.; Boucekkine, A. R. Redox properties of biscyclopentadienyl uranium(V) imido-halide complexes: a relativistic DFT study. *J. Mol. Model.* 2014, 20, 2294.

- (60) Lobach, A. S.; Strelets, V. V. Relationship between reduction potentials and electron affinities of fullerenes and their derivatives. *Russ. Chem. Bull.* 2001, 50, 1593.
- (61) Talbi-Ingrachen, F.; Talbi, F.; Kias, F.; Elkechai, A.; Boucekkine, A.; Daul, C. DFT investigation of methane metathesis with L_2AnCH_3 actinide complexes catalysts ($L = Cl, Cp, Cp^*$; $An = Ac, Th, Pa, U, Np, Pu$). *Comput. Theor. Chem.* 2018, 1138, 123–134.
- (62) Talbi, F.; Castro, L.; Kias, F.; Elkechai, A.; Boucekkine, A.; Ephritikhine, M. Theoretical investigation of the reactivity of bispentamethylcyclopentadienyl uranium(IV) bithiolate complexes with the heteroallene molecules CS_2 and CO_2 . *J. Organomet. Chem.* 2019, 901, 120947.
- (63) Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr.* 1976, 32, 751.
- (64) Lewis, A. J.; Mullane, K. C.; Nakamaru-Ogiso, E.; Carroll, P. J.; Schelter, E. J. The Inverse Trans Influence in a Family of Pentavalent Uranium Complexes. *Inorg. Chem.* 2014, 53, 6944–6953.
- (65) Lewis, A. J.; Carroll, P. J.; Schelter, E. J. Stable Uranium(VI) Methyl and Acetylide Complexes and the Elucidation of an Inverse Trans Influence Ligand Series. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 13185–13192.
- (66) Mulliken, R. S. Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. *J. Phys. Chem.* 1955, 23, 1833–1840.
- (67) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor–acceptor viewpoint. *Chem. Rev.* 1988, 88, 899–926.
- (68) Wu, H.; Wu, Q.-Y.; Wang, C.-Z.; Lan, J.-H.; Liu, Z.-R.; Chai, Z.-F.; Shi, W.-Q. New insights into the selectivity of four 1,10-phenanthroline–derived ligands toward the separation of trivalent actinides and lanthanides: a DFT based comparison study. *Dalton Trans.* 2016, 45, 8107–8117.
- (69) Hirshfeld, F. L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. *Theor. Chim. Acta* 1977, 44, 129.
- (70) Fonseca Guerra, C. I.; Handgraaf, J.-W.; Baerends, E. J.; Bickelhaupt, F. M. Voronoi deformation density (VDD) charges: Assessment of the Mulliken, Bader, Hirshfeld, Weinhold, and VDD methods for charge analysis. *J. Comput. Chem.* 2004, 25, 189–210.
- (71) Mayer, I. Charge, bond order and valence in the ab initio SCF theory. *Chem. Phys. Lett.* 1983, 97, 270–274.
- (72) Nalewajski, R. F.; Mrozek, J. Modified valence indices from the two–particle density matrix. *Int. J. Quant. Chem.* 1994, 51, 187–200.
- (73) Nalewajski, R. F.; Mrozek, J.; Michalak, A. Two–electron valence indices from the Kohn–Sham orbitals. *Int. J. Quant. Chem.* 1997, 61, 589–601.
- (74) Michalak, A.; Dekock, R. L.; Ziegler, T. Bond Multiplicity in Transition–Metal Complexes: Applications of Two–Electron Valence Indices. *J. Phys. Chem. A* 2008, 112, 7256–7263.
- (75) te Velde, G.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Fonseca Guerra, C.; van Gisbergen, S. J. A.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. Chemistry with ADF. *J. Comput. Chem.* 2001, 22, 931–967.
- (76) ADF 2019.302, SCM, *Theoretical Chemistry*; Vrije Universiteit: Amsterdam, The Netherlands, 2019 <http://www.scm.com>.
- (77) van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. Relativistic regular two–component Hamiltonians. *J. Chem. Phys.* 1993, 99, 4597–4610.
- (78) van Lenthe, E.; Ehlers, A.; Baerends, E.-J. Geometry optimization in the Zero Order Regular Approximation for relativistic effects. *J. Chem. Phys.* 1999, 110, 8943–8953.
- (79) Pye, C. C.; Ziegler, T. An implementation of the conductor–like screening model of solvation within the Amsterdam density functional package. *Theor. Chem. Acc.* 1999, 101, 396–408.
- (80) Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can. J. Chem.* 1980, 58, 1200–1211.
- (81) Becke, A. D. Density–functional exchange–energy approximation with correct asymptotic behaviour. *Phys. Rev. A* 1988, 38, 3098–3100.
- (82) Perdew, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 1986, 33, 8822–8824.
- (83) Klamt, A.; Jonas, V. Treatment of the outlying charge in continuum solvation models. *J. Chem. Phys.* 1996, 105, 9972.
- (84) Klamt, A.; Jonas, V.; Bürger, T.; Lohrenz, J. C. W. Refinement and Parametrization of COSMO-RS. *J. Phys. Chem. A* 1998, 102, 5074–5085.
- (85) Delley, B. The conductor-like screening model for polymers and surfaces. *Mol. Simul.* 2006, 32, 117–123.
- (86) Morokuma, K. Molecular Orbital Studies of Hydrogen Bonds. III. $C=O\cdots H-O$ Hydrogen Bond in $H_2CO\cdots H_2O$ and $H_2CO\cdots 2H_2O$. *J. Chem. Phys.* 1971, 55, 1236.
- (87) Kitaura, K.; Morokuma, K. A new energy decomposition scheme for molecular interactions within the Hartree-Fock approximation. *Int. J. Quant. Chem.* 1976, 10, 325–340.
- (88) Ziegler, T.; Rauk, A.; Baerends, E. J. On the calculation of multiplet energies by the Hartree-Fock-Slater method. *Theor. Chim. Acta* 1977, 43, 261–271.

Résumé

Dans ce travail, nous présentons une étude DFT relativiste d'une famille de complexes d'uranium $\text{Cp}_2\text{U}(=\text{N-Ar})\text{X}$, ($\text{U}^{\text{VI}}/\text{U}^{\text{V}}/\text{U}^{\text{VI}}$) et $\text{Cp}_2\text{U}[\text{N}(\text{TMS})_2]\text{X}$, ($\text{U}^{\text{III}}/\text{U}^{\text{IV}}/\text{U}^{\text{V}}$), associés à des ligands fonctionnalisés X de type σ et/ou π donneur. Ces composés dont la structure RX de certains d'entre eux est connue, n'ont fait l'objet d'aucune étude théorique jusqu'à ce jour. Nous étudierons tout particulièrement les géométries moléculaires, la relation structure électronique - comportement redox ainsi que la nature des interactions métal-ligand mises en jeu. Nous analyserons les différentes corrélations possibles entre les valeurs des grandeurs quantiques calculées (AE, EI, charge métallique nette, HOMO/LUMO et indices de liaisons) avec les variations du potentiel redox de demi-vague ($-E_{1/2}$) mesuré expérimentalement. Dans le cadre de l'aspect prédictif de la méthode DFT, nous analyserons les propriétés redox de certaines espèces inconnues ou non encore isolées. Ces séries, ont été synthétisées par le groupe de Kiplinger et al, et dont les structures RX et les données électrochimiques, sont connues pour la plupart des composés, comme illustré sur la figure.

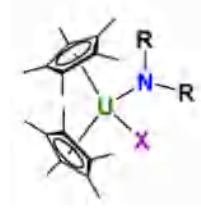
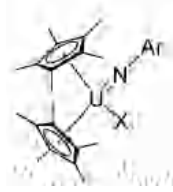


La méthode de calcul DFT utilisée est basée sur l'approche ZORA/COSMO+so conduite au moyen du code ADF. Les calculs relativistes, tenant compte des effets de solvant et du couplage spin-orbite, ont conduit à une bonne corrélation $\text{AE}(\text{eV})$ vs. $-E_{1/2}(\text{V})$ avec un facteur $R^2 > 0.97$ en bonne accord avec les données bibliographiques, témoignant du modèle robuste utilisé.

Mots clés : Complexes d'uranium, Potentiel Redox, Affinité Electronique, DFT/ZORA, effet solvant, COSMO, spin-orbite.

Abstract

In this work, we present a relativistic DFT study of a family of uranium complexes $\text{Cp}_2\text{U}(=\text{N-Ar})\text{X}$, ($\text{U}^{\text{VI}}/\text{U}^{\text{V}}/\text{U}^{\text{VI}}$) and $\text{Cp}_2\text{U}[\text{N}(\text{TMS})_2]\text{X}$, ($\text{U}^{\text{III}}/\text{U}^{\text{IV}}/\text{U}^{\text{V}}$), associated with functionalized ligands X type σ and / or π donor. These compounds, whose X-ray structure of some of them is known, have not been the subject of any theoretical study to date. We will particularly study molecular geometries, the relationship between electronic structure and redox behavior and the nature of the metal-ligand interactions involved. We will analyze the different possible correlations between the values of the calculated quantum quantities (EA, IE, net metal charge, HOMO/LUMO and bond indices) with the variations of the half-wave redox potential ($-E_{1/2}$) measured experimentally. As part of the predictive aspect of the DFT method, we will analyze the redox properties of some unknown or not yet isolated species. These series, were synthesized by the group of Kiplinger et al, and whose X-ray structures and electrochemical data, are known for most compounds, as illustrated on the figure.

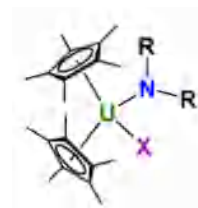
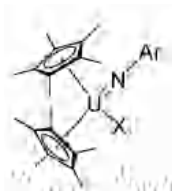


The FTD calculation method used is based on the ZORA/COSMO+SO approach conducted using the ADF code. Relativistic calculations, taking into account solvent effects and spin-orbit coupling, led to a good correlation AE(eV) vs. -E1/2 (V) with a factor $R2 > 0.97$ in good agreement with the bibliographic data, testifying to the robust model used.

Keywords : Uranium complexes, Redox potential, Electronic affinity, DFT/ZORA, solvent effect, COSMO, spin-orbit.

ملخص

في هذا العمل ، نقدم بعرض دراسة DFT النسبية لعائلة من مركبات اليورانيوم (U^{IV} / U^V / $U^{III} / U^{IV} / U^V$) ، المرتبطة بالروابط الوظيفية X من النوع σ و π المتبرع. هذه المركبات التي يُعرف هيكل الأشعة السينية RX لبعضها ، لم تكن موضوعاً لأي دراسة نظرية حتى الآن. سوف ندرس على وجه الخصوص الهندسة الجزيئية ، علاقة الهيكل الإلكتروني بسلوك الأكسدة والارجاع بالإضافة إلى طبيعة التفاعلات بين المعادن والرابطات المتضمنة. وسوف نقوم بتحليل الارتباطات المحتملة المختلفة بين قيم الكميات المحسوبة (اللفة الإلكترونية AE ، طاقة التأكسد EI ، الشحنة المعدنية ، HOMO / LUMO ومؤشرات الروابط) مع اختلافات $potentiel\ redox\ de\ demi\ vague$ (-E1 / 2) بشكل تجريبي . كجزء من الجانب التنبئي لطريقة DFT ، سنقوم بتحليل خصائص الأكسدة والارجاع لبعض الأنواع غير المعروفة أو التي لم يتم عزلها بعد. تم تصنيع هذه السلسلة من قبل مجموعة Kiplinger et al ، والتي تُعرف هيكل الأشعة السينية الخاصة بها وبياناتها الكهروكيميائية بمعظم المركبات ، كما هو موضح في الشكل.



تعتمد طريقة الحساب المستخدمة DFT على نهج ZORA / COSMO + SO الذي يتم إجراؤه باستخدام رمز ADF وأدت الحسابات النسبية، مع مراعاة تأثيرات المذيبات واقتران spin-orbit ، إلى وجود علاقة جيدة بين AE (eV) و -E1/2 (V) مع عامل $R2 > 0.97$ في اتفاق جيد مع البيانات الببليوغرافية، مما يدل على النموذج القوي المستخدم .

الكلمات المفتاحية : مركبات اليورانيوم ، $potentiel\ redox$ ، اللفة الإلكترونية ، DFT / ZORA ، تأثير المذيبات ، COSMO ، spin-orbite .