



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE DE
L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOULLOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE

FILIERE : PHYSIQUE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : NANOPHYSIQUE

Thème

**Investigation DFT de la réactivité des complexes
 Cl_3USiPr vis-à-vis des petites molécules CX_2 ($\text{X}=\text{O}$ et S)**

Présenté par : **SI TAYEB Haoua**

Devant le Jury composé de :

M. DJOUDER	Madjid	MCA	UMMTO	PRESIDENT
M^{me} KIAS	Farida	MCA	ENSTP	ENCADRANTE
M^{me} TALBI	Fatiha	MCA	UMMTO	CO-ENCADRANTE
M. Ziane	Abdelhamid	Pr.	UMMTO	EXAMINATEUR
M. MESSAOUDI	Omar	MCB	UMMTO	EXAMINATEUR

Année universitaire : 2023/2024

Dédicaces

Au nom de Dieu. Avec tous mes sentiments de respect, avec l'expérience de ma reconnaissance, je dédie ma remise de diplôme et ma joie.

À mon paradis, à la prunelle de mes yeux, à la source de ma joie et de mon bonheur, ma lune et le fil d'espoir qui allume mon chemin, ma moitié maman. Puisse Dieu très Haut vous accorder santé, bonheur et longue vie.

À celui qui m'a fait une femme, ma source de vie, d'amour et d'affection ; à mon support qui était toujours à mes côtés pour me soutenir et m'encourager, à mon prince Papa. Votre sagesse et votre amour inconditionnel ont été ma boussole tout au long de ce parcours.

À mes frères Lyes et Chamessedine pour l'amour qu'ils me réservent.

À ma grande sœur Assia qui n'a pas cessé de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études.

Votre présence bienveillante a éclairé mon chemin.

À mon adorable petite sœur Mélissa, qui sait toujours comment procurer la joie et le bonheur pour toute la famille.

À mon amie Katia,

Qui a été présente à mes côtés tout au long de cette aventure.

Ton soutien indéfectible, tes encouragements et ton écoute m'ont été d'un inestimable réconfort.

Puisse cette dédicace témoigner de la profondeur de notre amitié.

Remerciements

Après cinq années d'efforts au cours desquelles j'ai pu approfondir mes connaissances et développer mes compétences, je souhaite adresser mes sincères remerciements à plusieurs personnes qui ont contribué à la réussite de mon parcours.

Tout d'abord, je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers Mme Kias Farida et Mme Talbi Fatiha, les directrices qui ont su m'épauler et me guider tout au long de ces années.

Leur soutien et leurs précieux conseils m'ont été d'un grand apport.

Je remercie chaleureusement M. Mezeghrane, le directeur du Laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ), pour m'avoir offert l'opportunité de mener mes travaux de recherche au sein de son laboratoire. Grâce à son encadrement et aux excellentes conditions de travail qu'il a su mettre à ma disposition, j'ai pu réaliser mes projets avec succès.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude aux membres du jury, Djouder.M, Ziane.A et Messaoudi O., pour avoir accepté d'examiner ce modeste travail. Votre temps, vos commentaires et votre expertise ont été inestimables dans l'amélioration de ce mémoire.

Enfin, j'aimerais exprimer ma reconnaissance envers mes amis pour leur soutien indéfectible, leur écoute attentive et leur présence à mes côtés durant cette aventure. Leur amitié a été une source d'inspiration et de motivation tout au long de mon parcours.

Je suis sincèrement reconnaissant à toutes ces personnes qui ont contribué, chacune à leur manière, à la réussite de mes études et à l'accomplissement de mes objectifs. Je leur adresse mes plus chaleureux remerciements.

Table des matières

Table des matières	1
Abréviations	3
Introduction générale	4
Chapitre I : Etat de l'art et approche méthodologique	
1. Introduction.....	7
2. Approche quantique d'un système Multi-électrons.....	7
2.1. Approximation de Born Oppenheimer.....	8
2.2. Approche de Hartree.....	8
2.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	8
3. Principes de Hohenberg et Kohn.....	9
4. Approximation de la fonctionnelle de l'échange- corrélation.....	10
4.1. Approximation de la densité locale (LDA).....	10
4.2. Approche de gradient généralisée (GGA).....	11
4.3. Fonctionnelles hybrides.....	11
5. Théorie de la fonctionnelle de la densité relativiste.....	11
6. Logiciel de calcul : Amsterdam Density Functional (ADF).....	12
7. Description des réactifs.....	12
7.1. Complexe monothiolate d'uranium	12
7.2. Molécules hétéroallènes (CX ₂ : X=O et S).....	13
7.3. Groupement isopropyle (ⁱ Pr).....	13
Chapitre II : Résultats de la réactivité du complexe Cl₃USⁱPr	
1. Introduction.....	15
2. Etude des réactifs.....	15
2.1. Détermination de géométries des réactifs dans leur état fondamental.....	15
2.2. Décomposition de l'énergie des réactifs.....	17
2.3. Analyse des orbitales moléculaires frontières.....	18
2.4. Analyse des ordres de liaison de Nalewajski-Mrozek (NMBO).....	19
2.5. Analyses des charges de Hirshfeld et Analyse de charge dérivée multipolaire (MDC).....	19
2.6. Spectre de vibration du réactif Cl ₃ US ⁱ Pr.....	20
3. Réaction d'insertion à l'état gazeux des molécules CO ₂ et CS ₂ dans la liaison U-S de Cl ₃ US ⁱ Pr.....	22
3.1. Réaction d'insertion de CS ₂	23
3.1.1. Paramètres géométriques	23
3.1.2. Spectre de vibration des deux états stationnaires TS et produit.....	24
3.1.3. Profil énergétique.....	26
3.1.4. Analyse des orbitales moléculaires frontières.....	28
3.1.5. Analyse des ordres de liaison de Nalewajski-Mrozek.....	28
3.1.6. Analyses des charges de Hirshfeld et analyse MDC.....	29
3.2. Réaction d'insertion de CO ₂	30

3.2.1. Paramètres géométriques	30
3.2.2. Spectre de vibration des deux états (TS et Produit).....	31
3.2.3. Profil énergétique.....	34
3.2.4. Analyse des orbitales moléculaires frontières.....	35
3.2.5. Analyse des ordres de liaison de Nalewajski-Mrozek.....	36
3.2.6. Analyses des charges de Hirshfeld et analyse MDC.....	36
Conclusion.....	38
Bibliographie.....	39
Annexes.....	41
Annexe I : Exemple des paramètres géométriques des réactifs de la réaction avec CO ₂	41

Abréviations

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

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

ADF : Amsterdam Density Functional (Logiciel de calcul).

GGA: Generalized Gradient Approximation (Approximation des gradients généralisés).

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

LT : Linear Transit (Transit Linéaire).

TS : Transition State (Etat de transition).

¹Pr : C₃H₇.

THF: Tétrahydrofurane.

HA: Hirshfeld Analysis (Analyse des charges de Hirshfeld).

MDC: Multipole Derived charge (Analyse de charge dérivée multipolaire)

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

OMF: Orbitales Moléculaires Frontières.

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

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

Introduction générale

Ces dernières décennies, la réactivité des complexes des éléments f est devenue un challenge pour les chercheurs théoriciens. Ces complexes font l'objet de plusieurs études aussi bien expérimentales que théoriques [1-3] en raison de leur implication dans les deux domaines académique et industriel; ils jouent un rôle important en catalyse et dans le retraitement des déchets nucléaires. Parmi ces études, il y a l'activation des liaisons fortes M-L (M ? et L ?) qui a montré une large participation dans ce domaine de la chimie des actinides et particulièrement de l'uranium. En 2012, Castro et al ont traité théoriquement la réactivité des complexes $[U(\text{MeC}_5\text{H}_4)_3]$ de l'uranium (III) avec des petites molécules comme CO_2 , CS_2 , COS [4]. Récemment, Clock et ses collaborateurs ont étudié l'activation du CO_2 par des complexes organométalliques de l'uranium (III) [5].

D'autre part, l'activation de la liaison C-H et C-F avait attiré l'attention de plusieurs chercheurs, on cite à titre d'exemple, l'étude de Almeida et al. dont laquelle elle a étudié l'activation de la liaison C-H du méthane (CH_4) par l'atome neutre de lanthanide et du thorium en phase gazeuse [6], trois ans plus, une autre étude sur l'activation du méthane mais cette fois-ci par les ions Ac^+ et Pu^+ a été réalisée théoriquement par la même équipe, $\text{An}^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HAnCH}_3^+$ [7]. Récemment, une étude complète sur l'activation de la liaison C-F du CH_3F par les monocations d'actinides An^+ a été effectuée par notre équipe en 2017 [8].

D'autres études aussi bien expérimentales que théoriques concernant l'activation de la liaison U-S des complexes monothiolates et bithiolates de l'uranium, ont été effectuées [9-12]; En raison de la difficulté de leur synthèse, la modélisation devient un outil indispensable pour comprendre et expliquer ce qui se passe lors des réactions de tels composés. Ces études ont montré que les complexes au ligand Methyl sont les plus réactifs et que le CO_2 active facilement la liaison U-S que le CS_2 .

Ce travail est une continuité de celui qui a été fait dans une étude antérieure dans le même groupe de recherche, dans lequel la réactivité du composé Cl_3USMe [13] a été étudiée afin d'explorer les divers aspects de la réactivité des complexes de l'uranium (IV) à l'égard de petites molécules telles que le CO_2 et le CS_2 . Nous souhaitons donc examiner l'effet du ligand ^iPr , plus volumineux, sur la réactivité du composé Cl_3USR (avec $\text{R} = ^i\text{Pr}$) vis à vis les mêmes molécules hétéroallènes en nous concentrant sur l'activation de la liaison U-S et en comparant les deux réactions d'insertion avec CO_2 et CS_2 . Une étude théorique basée sur la théorie de la

fonctionnelle de la densité a été employée dans ce travail. Les effets relativistes ont été pris en comptes en raison de la présence d'un atome lourd qui est l'uranium.

Chapitre I :

Etat de l'art et approche méthodologique

1. Introduction

Le chapitre 1 explore les méthodes avancées utilisées pour étudier les systèmes complexes impliquant l'uranium. En abordant les défis rencontrés dans ce genre d'étude liés à la nature de cet élément et à la complexité de ses interactions moléculaires, ce chapitre jette les bases théoriques nécessaires à une analyse approfondie. En se concentrant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les approximations de fonctionnelle d'échange-corrélation, cette section établit un cadre méthodologique robuste pour les calculs quantiques avancés effectués dans le domaine de la physique et chimie quantique.

2. Approche quantique d'un système Multi-électrons

Dans le domaine de la physique de la matière condensée ou de la chimie quantique, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, Density Functional Theory) est une méthode couramment employée pour les calculs quantiques de la structure électronique de la matière.

La DFT est devenue l'une des méthodes les plus utilisées au début du XXI^e siècle, en raison de sa précision et de son efficacité dans le calcul des propriétés électroniques des systèmes complexes comme les atomes, les molécules et les solides. Mais il a fallu attendre le milieu des années 1960 pour que Pierre apporte ses contributions. Son principe est basé sur la notion de densité électronique $n(r)$ et non sur la fonction d'onde électronique $\psi(r)$. Le formalisme théorique dont dépend l'approche actuelle est celui développé par Sham pour [14,15]. En théorie, il est possible de déterminer toutes les caractéristiques électroniques d'un système en résolvant l'équation de Schrödinger : $H\psi = E\psi$, où H est l'opérateur Hamiltonien total non-relativiste (l'énergie cinétique est traitée d'une manière non-relativiste). Cet opérateur peut être décrit comme suit:

$$H = T_n + T_e + V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (1)$$

Avec :

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

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

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

$$V_{n-e} = -\sum_I^N \sum_{j>I}^M \frac{Z_I e^2}{|r_j - R_I|} : \text{ Terme d'interaction électron-noyau}$$

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

L'équation de Schrödinger ne peut être résolue de manière précise que pour l'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes, c'est-à-dire des systèmes à un seul électron. Des approximations sont nécessaires pour résoudre l'équation de Schrödinger de manière approchée dans les systèmes poly électroniques, où plusieurs électrons interagissent entre eux et avec le noyau atomique.

2.1. Approximation de Born Oppenheimer

Born et Oppenheimer ont suggéré l'approximation des noyaux fixes, ce qui est expliqué par le fait que les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons ($M_k \approx 1850m_e$), ce qui signifie que les électrons sont décrits dans le champ des noyaux supposés fixes. Ainsi, on distinguera l'hamiltonien électronique de l'hamiltonien nucléaire [16].

$$\Psi = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_i, \dots, \vec{R}_M) = \psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) * \psi_n(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_i, \dots, \vec{R}_M) \quad (2)$$

2.2. Approche de Hartree

En 1928, Hartree a introduit l'approximation orbitale, qui consiste à découpler les $2n$ électrons du système. De manière physique, cette situation s'apparente à un modèle de particules indépendantes où chaque électron se déplace dans un champ moyen généré par les noyaux et la densité électronique moyenne des autres électrons. Cela implique que chaque électron a son propre mouvement de rotation ou de spin et qu'il ressent les autres en moyenne, ce qui est naturellement une approximation [17]. Cette méthode ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli, pour corriger ce problème, le déterminant de Slater a été introduit, c'est une nouvelle forme pour la fonction d'onde qui combine les fonctions d'onde mono-électroniques en respectant le principe d'antisymétrie [18].

$$\psi(1,2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \dots & \phi_N(N) \end{bmatrix} \quad (3)$$

Cette fonction d'onde se résout par la méthode de Hartree-Fock en utilisant le principe variationnel [17]. Seulement, cette approximation ne tient pas compte la corrélation entre les mouvements des électrons de spins opposés. Cette corrélation est donnée par la différence entre l'énergie exacte du système et l'énergie de Hartree-Fock.

2.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory ou DFT) constitue une alternative sérieuse aux méthodes post-Hartree-Fock. En 1964 que Pierre Hohenberg et

Walter Kohn ont prouvé que les propriétés de l'état fondamental sont définies de façon univoque par la densité électronique [19]. Cette démonstration marque le début du développement des méthodes issues de la théorie de la fonctionnelle de la densité [20], technique qui prédit des résultats avec une bonne précision pour beaucoup de systèmes, pour un coût de calcul voisin de celui de la méthode Hartree-Fock. Toutefois, elle peut servir à l'analyse de la structure géométrique de ces systèmes. En réalité, les ressources informatiques sont contraignantes. Les méthodes ab-initio basées sur la fonction d'onde sont limitées et ne peuvent être utilisées que pour des systèmes contenant un petit nombre d'électrons. La détermination de l'énergie passe par la résolution d'une équation qui dépend, non plus de la fonction d'onde, mais de la densité électronique. Plus précisément, l'énergie électronique totale d'un système peut être représentée comme une somme de fonctionnelles :

$$E = F[n(r)] = T[n] + E_{Ne}[n] + V_{ee}[n] \quad (4)$$

$T(n)$ Représente fonctionnelle énergie cinétique

$E_{Ne}[n] = \int V(r)n(r)dr$ Représente l'énergie d'attraction électron-noyau.

$V_{ee}[n] = J[n] + E_{xc}[n]$: est la fonctionnelle énergie de répulsion électron-électron, qui peut être divisée en deux fonctionnelles $J[n] + E_{xc}[n]$ où J représente la fonctionnelle coulombienne des interactions traditionnelles. En tant qu'électron-électron :

$$J[n] = \frac{1}{2} \int \int n(r_1)n(r_2) \frac{1}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (5)$$

$E_{xc}[n]$ La fonctionnelle d'échange et de corrélation qui contient toutes les interactions électron-électron non classiques. Elle est donnée par la somme de deux fonctionnelles d'échange $E_x[n]$ et de corrélation : $E_{xc} = E_x[n] + E_c[n]$.

3. Principes de Hohenberg et Kohn

Pierre Hohenberg et Walter Kohn ont développé une approche qui consiste à reformuler la théorie de la fonctionnelle de la densité décrite par Thomas et Fermi en utilisant une théorie précise d'un système à plusieurs corps. La formule s'applique à tous les systèmes de particules en interaction qui évoluent dans un potentiel externe ; elle repose sur deux théorèmes fondamentaux qui ont été formulés et prouvés par Hohenberg et Kohn dans l'article paru dans la revue 'Physical Review' en 1964 [19].

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

Théorème II : affirme qu'il y a une fonction universelle $E(n)$ qui représente l'énergie. Selon la densité électronique $n_0(r)$, cela est valable pour n'importe quel potentiel externe $V_{ext}(r)$. L'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui réduit cette fonctionnelle pour chaque $V_{ext}(r)$ spécifique; la densité $n_0(r)$, qui lui est associée correspond à la densité précise $n_0(r)$ de l'état fondamental.

4. Approximation de la fonctionnelle de l'échange-corrélation

Deux approches permettant d'exprimer l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} :

4.1. Approximation de la densité locale (LDA)

La méthode de densité locale (LDA pour Local Density Approximation en anglais) [21] est une approche qui repose sur le modèle du gaz uniforme d'électrons. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour Density Functional Theory en anglais) utilise cette expression pour exprimer l'énergie d'échange-corrélation.

Pour une particule d'un gaz homogène d'électrons, l'énergie d'échange-corrélation, notée $E_{xc}[n]$, est représentée comme suit :

$$E_{xc}[n] = \int n(r)\varepsilon_{xc}[n]dr \quad (6)$$

Où $\varepsilon_{xc}[n]$ est l'énergie d'échange-corrélation d'une particule dans un gaz d'électrons homogène.

On peut utiliser l'expression $\varepsilon_{xc}[n]$. Elle peut être divisée en deux mots : $\varepsilon_x[n]$ et $\varepsilon_c[n]$. L'énergie d'échange, $\varepsilon_x[n]$, est liée à l'interaction statistique entre les électrons, tandis que l'énergie de corrélation, $\varepsilon_c[n]$, est liée à l'effet de la corrélation électronique sur l'énergie totale du système, qui peut être écrite comme :

$$\varepsilon_{xc}[n] = \varepsilon_x[n] + \varepsilon_c[n] \quad (7)$$

4.2. Approche de gradient généralisée (GGA)

En effet, l'approche LDA (Approximation de densité locale) repose sur le modèle du gaz d'électrons et suppose une densité électronique homogène. Toutefois, les systèmes atomiques et moléculaires ont souvent une densité électronique spatialement variable, ils sont inhomogènes. Les méthodes GGA (Approximation généralisée du gradient) [22,23], ont été créées afin de prendre en considération cette variation de la densité électronique. Ces énergies sont exprimées en fonction non seulement de la densité électronique, mais aussi de son gradient, En règle générale, lorsqu'on évalue la densité du gradient généralisé (GGA), on utilise l'énergie d'échange-corrélation de la façon suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[n_{\alpha}, n_{\beta}] = \int n(r) E_{xc}[n_{\alpha}, n_{\beta}, \nabla n_{\alpha}, \nabla n_{\beta}] d^3r \quad (8)$$

4.3. Fonctionnelle hybrides

Les fonctionnelles GGA ne sont pas toujours suffisantes pour décrire, de manière satisfaisante, des systèmes complexes. En combinant l'échange et la corrélation obtenus avec les méthodes GGA avec un certain pourcentage de l'échange Hartree-Fock pour augmenter la précisions, on obtient les fonctionnelles nommées "fonctionnelles hybrides" introduites par Becke en 1993 [24]. Ces fonctionnelles sont évidemment plus coûteuses en temps de calculs que les fonctionnelles LDA et GGA, puisque elles impliquent un calcul Hartree-Fock à chaque cycle SCF.

5. Théorie de la fonctionnelle de la densité relativiste

Les complexes objets de notre étude sont des complexes organométalliques d'actinide dont la particularité réside dans la présence d'un atome lourd (uranium). Il est donc nécessaire de prendre en compte les effets relativistes [25-30], qui se basent sur le numéro atomique du noyau, pour décrire correctement notre système. Cet effet revient à l'augmentation de la vitesse des électrons de cœurs, la masse de l'électron devient différente de sa masse au repos. Lorsque cette vitesse atteint un dixième de la vitesse de la lumière, l'électron commence à avoir un comportement relativiste. L'approximation non-relativiste cesse d'être valable.

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (9)$$

6. Logiciel de calcul: Amsterdam Density Functional (ADF)

ADF (Amsterdam Density Functional) [31] est un code de calcul souvent utilisé en chimie théorique, il a été développé à partir des années 70 par les groupes de recherche d'Amsterdam et de Calgary [32]. Ce logiciel, qui repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), offre la possibilité d'analyser en phase gazeuse ou en solution tous les éléments du tableau périodique, Il offre une large gamme de fonctionnelles d'échange et de corrélation (XC), y compris les fonctionnelles hybrides. Pour tenir compte les effets relativiste, une approche dite "ZORA" est implémentée dans ce code de calcul [33-36],

Pour tenir compte les effets du solvant, un modèle nommé "COSMO" a été mis en œuvre dans le logiciel ADF. Selon ce modèle, le solvant est considéré comme un milieu diélectrique qui provoque une polarisation de charge sur une surface spécifiquement déterminée autour de la molécule, appelée "la cavité", qui est immergée dans la solution. Le solvant utilisé dans notre étude est le Tétrahydrofurane (THF). Dans le modèle COSMO, il est défini par sa constante diélectrique $\epsilon = 7,58$, qui et par son rayon de la cavité sphérique $r = 3.18$.

7. Description des réactifs

Dans ce travail nous allons étudier l'activation de la liaison U-S du composé $\text{Cl}_3\text{US}^i\text{Pr}$ par des petites molécules comme CO_2 et CS_2 , les trois réactifs $\text{Cl}_3\text{US}^i\text{Pr}$, CO_2 et CS_2 impliqués dans la réaction sont décrits ci-dessous.

7.1. Complexe monothiolate d'uranium

Les actinides sont des éléments du bloc f, ils sont présentés au niveau de la 3eme colonne et la 7eme ligne dans le tableau périodique de Mendeleïev. Le premier est le l'actinium Ac, son numéro atomique $Z=83$. Dans le domaine de la recherche, de nombreuses études ont été effectuées et particulièrement dans la chimie des actinides. Dans ce travail, le complexe objet de notre étude est un composé organométallique de l'uranium $\text{Cl}_3\text{US}^i\text{Pr}$, ce complexe est caractérisé par la présence d'un élément radioactif lourd qui est l'uranium avec un numéro atomique 92, sa configuration électronique à l'état fondamental est $5f^3 6d^1 7s^2$, il a donc 6 électrons de valence. L'étude expérimentale de ce type de composé est difficile à cause de leur radioactivité, on va effectuer donc une étude théorique pour mieux comprendre ce qui se passe dans la réactivité.

7.2. Molécules hétéroallènes (CX₂ : X=O et S)

Le dioxyde de carbone (CO₂) et le disulfure de carbone (CS₂) sont des molécules linéaires, avec un atome de carbone C central, lié par des doubles liaisons à deux atomes d'oxygènes O dans le cas de CO₂ ou à deux atomes de soufre (S) dans le cas de CS₂. Ses structures linéaires sont dues à la géométrie moléculaire adoptée pour minimiser la répulsion entre les doublets liants et les doublets non-liants autour de l'atome central de carbone. Spécifiquement, la configuration électronique du carbone est sp hybridée, ce qui permet la formation de deux orbitales hybrides sp qui sont utilisées pour former les deux doubles liaisons C-X (O ou S). Cela conduit à une géométrie moléculaire linéaire, avec un angle de liaison de 180° entre les deux atomes X.

7.3. Groupement isopropyle (ⁱPr)

Notre complexe principal Cl₃USⁱPr contient un ligand propyle non symétrique de type ⁱPr. Le groupement isopropyle est un groupement alkyle qui contient trois atomes de carbone. Sa formule est C₃H₇.

Chapitre II :
Résultats de la réactivité du complexe $\text{Cl}_3\text{US}^i\text{Pr}$

1. Introduction

Ce chapitre se concentre sur une analyse théorique approfondie des propriétés structurales des composés d'uranium, un élément connu pour être particulièrement difficile à étudier expérimentalement. L'objectif principal est de mieux comprendre la nature des orbitales moléculaires impliquées, notamment les orbitales frontières HOMO et LUMO, ce qui représente un défi majeur en raison de la complexité des interactions au sein de ces espèces moléculaires. En explorant les géométries optimisées des composés étudiés, ce chapitre vise à fournir un aperçu détaillé des caractéristiques moléculaires essentielles à la compréhension des réactions étudiées dans ce domaine pointu de la chimie quantique. Cette approche théorique approfondie permettra d'enrichir les connaissances sur ces systèmes d'actinides.

2. Etude des réactifs

2.1. Détermination de géométries des réactifs dans leur état fondamental

Les calculs d'optimisation de géométrie des réactifs $\text{Cl}_3\text{US}^{\text{iPr}}$, CO_2 et CS_2 ont été réalisés au niveau logiciel ADF en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité relativiste (DFT). Ce calcul vise à réduire l'énergie totale de la molécule. Nous avons utilisé la base TZP (Triple Zeta Polarized), et la fonctionnelle GGA (BP86) en phase gazeuse. Nous avons pris en compte l'état de spin le plus élevé pour le complexe de l'uranium (IV) $5f^2$, c'est-à-dire l'état triplet qui correspond, d'après nos calculs, à l'état fondamental. Les calculs de fréquence de vibration ont été effectués après ces optimisations afin de garantir que les géométries optimisées sont bien des minimums sur la surface d'énergie potentielle et qui nous permettent d'accéder aux données thermodynamiques. Par la suite, afin d'évaluer l'apport du solvant aux énergies, des calculs « Single-Point » ont été réalisés en solution en utilisant les géométries optimisées précédemment par le biais du modèle de solvation COSMO, mis en place dans ADF. Le solvant utilisé est le THF, il est considéré comme un milieu diélectrique avec une constante diélectrique de 7,58 et un rayon de cavité de 3.18\AA .

Les paramètres géométriques principaux (distances de liaisons (en \AA) et angles (en degrés)) des réactifs, calculés en phase gazeuse et dans le THF, sont présentés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Paramètres géométriques essentiels (distances (Å) et angles (degrés)) obtenus à l'aide de la méthode DFT/BP86 en phase gazeuse et dans le THF (en couleur marron). Les valeurs en vert représentent les résultats expérimentaux [10] obtenus dans le cas du R= Me des complexes monothiolates de l'uranium.

Composé	Les paramètres géométriques	Résultats obtenus
$\text{Cl}_3\text{US}^i\text{Pr}$	U-S	2.690 (2.646)(2.695)
	S-C ₁	1.788 (1.789) (1.790)
	C-O ₁	1.174 (1.174)
CO_2	C-O ₂	1.174 (1.174)
	O ₁ -C-O ₂	180.0 (180.0)
CS_2	C-S ₁	1.571 (1.571)
	C-S ₂	1.571 (1.571)
	S ₁ -C-S ₂	180.0 (180.0)

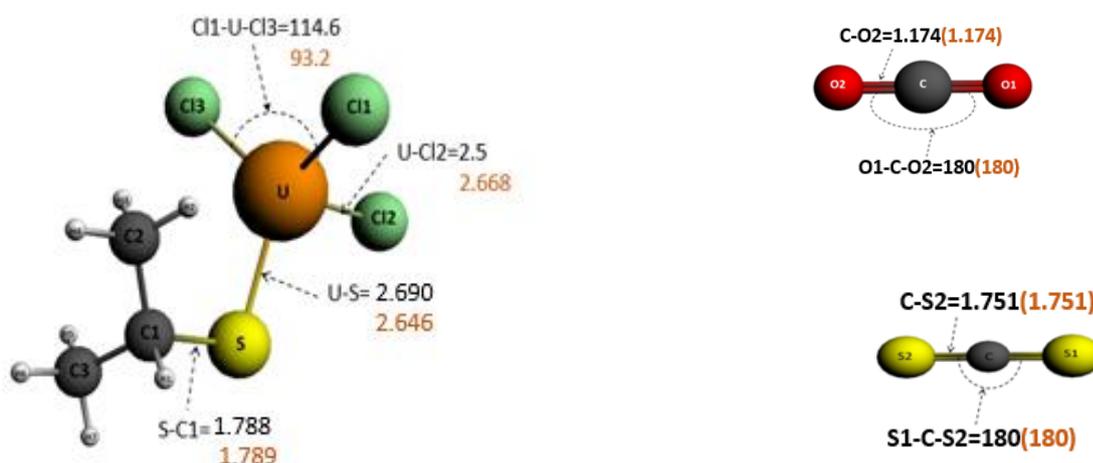


Figure 1. Géométries moléculaires optimisées en phase gazeuse et dans le solvant (valeurs en marron), des réactifs $\text{Cl}_3\text{US}^i\text{Pr}$, CO_2 et CS_2 .

Prenant tout d'abord les longueurs de liaisons U-S et S-C pour le complexe $\text{Cl}_3\text{US}^i\text{Pr}$, on remarque que les valeurs obtenues théoriquement en utilisant la DFT sont très proches des valeurs expérimentales de 2.695 Å et 1.790 Å respectivement [10]. La raison de cette disparité réside dans la méthode utilisée (BP86), qui offre de très bons résultats pour l'étude de la réactivité. Les longueurs des liaisons C-O₁ et C-O₂ sont égales (égales à 1.174 Å). Il en va de même pour C-S₁ et C-S₂ (qui sont de 1.571 Å). Le même constat a été observé pour les angles. Les deux angles O₂-C-O₁ et S₁-C-S₂ ont une valeur de 180° pour les molécules CO_2 et CS_2 . Le solvant qu'on a utilisé affecte légèrement les paramètres géométriques, à titre d'exemple, la liaison U-S est de 2.690 Å en phase gazeuse, elle est de l'ordre de 2.646 Å en

phase solvatée. En revanche, dans le cas du CO₂ et du CS₂, les distances de liaison demeurent constantes.

2.2. Décomposition de l'énergie du réactif

Dans cette étude, nous nous penchons sur une analyse détaillée de l'énergie des réactifs Cl₃USⁱPr, CO₂ et CS₂, à travers leur décomposition en différentes composantes clés telles que la répulsion de Pauli, les interactions stériques, les interactions orbitales et l'énergie de liaison totale. Dans le tableau 2, nous examinons en détail la décomposition de l'énergie des réactifs (Cl₃USⁱPr, CO₂, CS₂).

Tableau 2 : Décomposition de l'Énergie des Réactifs (Cl₃USⁱPr, CO₂ et CS₂).

Réactifs	Cl ₃ US ⁱ Pr	CO ₂	CS ₂
Répulsion Pauli	22.898	100.905	65.862
Interaction Stérique	168.447	78.970	48.127
Interactions Orbitales	-244.488	-101.688	-64.010
Énergie Totale de Liaison	-76.041	-22.717	-15.883

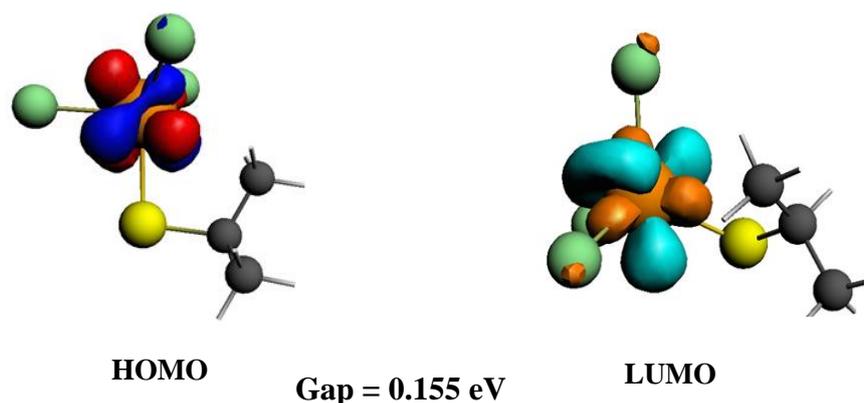
La décomposition de l'énergie des réactifs Cl₃USⁱPr, CO₂ et CS₂ met en évidence les contributions spécifiques de la répulsion de Pauli, des interactions stériques, des interactions orbitales et de l'énergie totale de liaison pour chacun de ces composés. Les résultats montrent que CO₂ présente la plus forte répulsion de Pauli (100.905), indiquant des forces répulsives importantes entre les électrons des molécules, tandis que CS₂ et Cl₃USⁱPr ont des valeurs de répulsion de Pauli plus faibles, à 65.862 et 22.898 respectivement. Concernant les interactions stériques, Cl₃USⁱPr affiche la valeur la plus élevée (168.447), suggérant des interactions significatives entre les atomes du réactif, alors que CO₂ et CS₂ ont des interactions stériques inférieures, à 78.970 et 48.127 respectivement. Toutes les molécules présentent des interactions orbitales négatives, indiquant des interactions stabilisatrices, avec Cl₃USⁱPr montrant les interactions les plus fortes (-244.488), suivi par CO₂ (-101.688) et CS₂ (-64.010). En termes d'énergie totale de liaison, Cl₃USⁱPr est le plus stable avec une énergie totale de liaison de -76.041, alors que CO₂ et CS₂ ont des énergies de liaison totales moins négatives, à -22.717 et -15.883 respectivement.

2.3. Analyse des orbitales moléculaires frontières

Les orbitales moléculaires frontières sont des concepts clés en chimie qui permettant de comprendre et de prédire de nombreuses propriétés et réactivités des molécules. Pour mieux connaître le rôle des orbitales moléculaires dans la réactivité, on se penche sur deux orbitales moléculaires frontières HOMO (orbitale moléculaire occupée la plus élevée) et LUMO (orbitale moléculaire inoccupée la plus basse). Leurs occupations en pourcentage ainsi que leurs énergies sont représentées sur le tableau 3.

Tableau 3 : Occupations (en %) et énergie (en eV) des orbitales moléculaires frontières OMF calculée en phase gazeuse au niveau de la théorie DFT/BP86.

$\text{Cl}_3\text{US}^i\text{Pr}$	Energie (eV)	Occupation (6d/5f/U/S ⁱ /Pr)
HOMO	-4.962	1.5/93.9/95.4/0/0
LUMO	-4.807	0/94.3/94.3/ 5.5/0



Pour calculer le gap on utilise la relation $\text{gap} = \text{LUMO} - \text{HOMO}$

Figure 2. Orbitales moléculaires frontières HOMO (orbitale moléculaire occupée la plus élevée) et LUMO (orbitale moléculaire inoccupée la plus basse) du $\text{Cl}_3\text{US}^i\text{Pr}$.

Comme illustré dans la figure 2, ces orbitales ont un rôle crucial dans la formation des OM. L'orbitale 6d contribue faiblement à la HOMO (1.5%), tandis que sa contribution dans la LUMO est nulle. L'orbitale 5f de l'uranium contribue majoritairement à la LUMO (94.3%) et à l'HOMO (93.9%). Il est également évident que le ligand ne participe pas à la réaction.

L'énergie de gap obtenue en utilisant la technique DFT/ZORA/BP86 est de 0.155 eV.

2.4. Analyse des ordres de liaison de Nalewajski-Mrozek (NMBO)

Les ordres de liaison de Nalewajski-Mrozek (NMBO) sont une mesure quantitative de la force des liaisons chimiques dans une molécule, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'analyse NMBO est une analyse qui donne la nature des liaisons existant entre le métal central (uranium) et ses voisins. Un calcul single pointe a été effectué, aussi bien en phase gazeuse que dans le solvant (THF), afin de déterminer les différents indices existant dans nos systèmes moléculaires $\text{Cl}_3\text{US}^i\text{Pr}$, CO_2 et CS_2 . Les résultats sont montrés dans le tableau ci-dessous.

On remarque que les indices de liaisons U-S et S-C du complexe $\text{Cl}_3\text{US}^i\text{Pr}$ sont de l'ordre de 1 impliquant une simple liaison. Les molécules CO_2 et CS_2 présentent des ordres de liaisons C-O et C-S d'ordre 2, indiquant une double liaison. D'autre part, on remarque que le THF n'a pas d'impact sur ces indices qui sont pratiquement identiques.

Tableau 4 : Indices de liaisons de Nalewajski-Mrozek (NMBO) dans le complexe $\text{UCl}_3\text{S}^i\text{Pr}$ et les molécules CO_2 et CS_2 , en phase gazeuse et dans le THF (en couleur marron).

Distance de liaisons	$\text{Cl}_3\text{US}^i\text{Pr}$
U-S	1.334 (1.344)
S-C	0.947 (0.941)
C(CO_2)-O ₁	1.969 (1.967)
C(CO_2)-O ₂	1.969 (1.967)
C(CS_2)-S ₁	1.996 (1.996)
C(CS_2)-S ₂	1.996 (1.996)

2.5. Analyses des charges de Hirshfeld et Analyse de charge dérivée multipolaire (MDC)

L'analyse MDC utilise les multipoles atomiques, elle a été effectuée pour le complexe $\text{Cl}_3\text{US}^i\text{Pr}$ de l'uranium (IV). Cette analyse de charges révèle d'autres aspects de l'interaction entre les métaux et les ligands. La MDC permet de décrire l'évolution des principaux transferts de charge qui se déroulent à l'intérieur de notre système.

La méthode de Hirshfeld (HA) est plus réaliste, c'est une analyse qui donne des charges nettes atomiques quantitatives.

Tableau 5 : Analyse des charges de Hirshfeld (HA) et celle de MDC effectuées en phase gazeuse et dans le THF (entre parenthèses).

Cl ₃ US ⁱ Pr	HA	MDC
U	0.577 (0.685)	1.775 (1.578)
Cl ₃	-0.568 (0.206)	-1.513 (-1.407)
S	-0.114 (-0.143)	-0.557 (-0.540)
ⁱ Pr	0.105 (0.156)	0.295 (0.368)

Dans la première colonne de ce tableau, on a porté les charges de Hirshfeld, la deuxième colonne contient les charges MDC, calculées en phase gazeuses et dans le THF (valeurs en maron). Les charges de MDC, obtenues en phase gazeuse, révèlent une baisse des charges nettes du métal par rapport à son état d'oxydation, (+4) → (1.775), ce qui montre qu'il y a une donation ligands- métal. Les deux ligands Cl₃ et l'atome de soufre S apportent des charges négatives faibles de (-1.513) et (-0.557) respectivement ce qui confirme ce dernier constat. L'analyse de Hirshfeld confirme bien qu'il y a une donation électronique ligand-métal, la variation des charges suit la même tendance malgré les différences notables entre les charges des deux analyses. Le solvant affecte légèrement les deux types de charges, mais la tendance reste toujours là même dans toutes charges présentées sur le tableau, par exemple, la charge de l'ⁱPr passe de 0.105 à 0.156.

2.6. Spectre de vibration du réactif Cl₃USⁱPr

L'optimisation de géométrie du réactif a été suivi par un calcul de fréquence d'une part pour accéder aux données thermodynamiques qu'on va utiliser dans l'étude de la réaction et d'autre part pour montrer que cet état correspond bien à un minima. Le spectre de fréquences obtenu est représenté sur la figure 3.

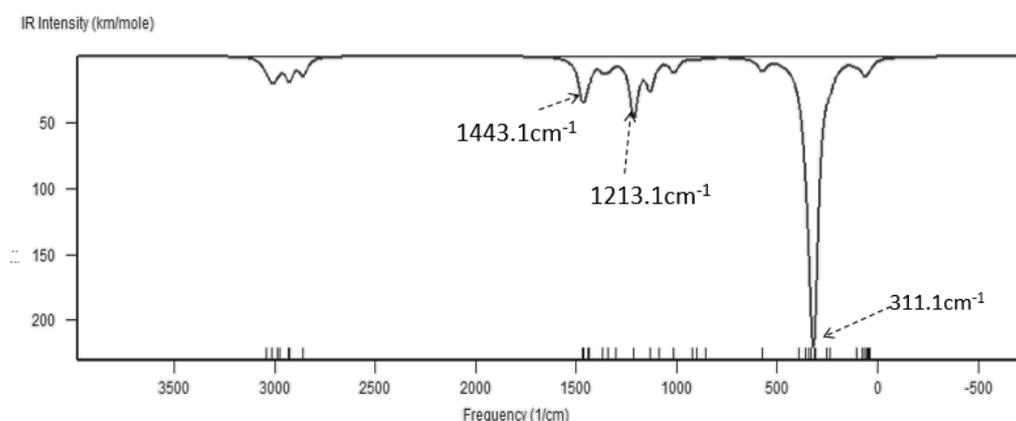
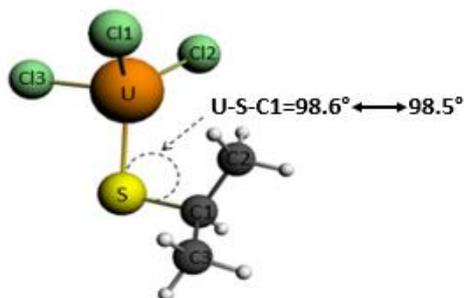


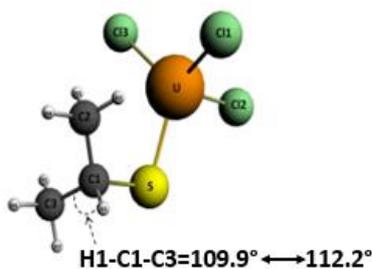
Figure 3. Spectre de vibration du composé Cl₃USⁱPr

Ce spectre est constitué exclusivement de fréquences à 311.1 cm^{-1} , 1213.1 cm^{-1} et 1443.1 cm^{-1} ce qui indique une variation des angles de liaisons (Déformation Bending), on cite à titre d'exemple :

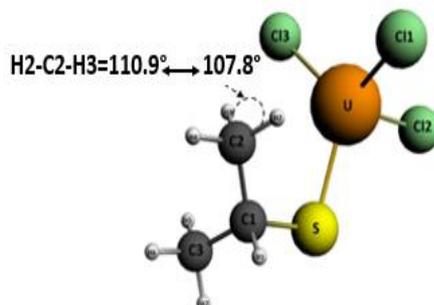
- L'angle $\langle\text{U-S-C1}\rangle$ au niveau du pic correspondant à la fréquence $f = 311.1\text{ cm}^{-1}$.



- L'angle $\langle\text{H1-C1-C3}\rangle$ au niveau du pic correspondant à la fréquence $f = 1213.1\text{ cm}^{-1}$



- L'angle $\langle\text{H2-C2-H3}\rangle$ au niveau de pic correspondant à la fréquence $f = 1443.1\text{ cm}^{-1}$



3. Réaction d'insertion à l'état gazeux des molécules CO₂ et CS₂ dans la liaison U-S de Cl₃USⁱPr

Les réactions d'insertion du système UCl₃SⁱPr+CX₂ (avec X= O et S) ont été modélisées grâce au calcul (Linear Transit). Ce calcul consiste à effectuer une série d'optimisation qui permettent de réduire la distance entre l'atome de carbone de la molécule hétéroallène (CO₂ ou CS₂) et l'atome de soufre S du complexe organoactinide UCl₃SⁱPr, d'une valeur initiale de 3.031Å à une valeur proche d'environ 1.8 Å à la fin de la réaction avec 10 points le long de la réaction. On peut donc identifier tous les points stationnaires le long du chemin réactionnel (minima et maxima sur la surface d'énergie potentielle). Le processus de la réaction est présenté sur la figure ci-dessous.

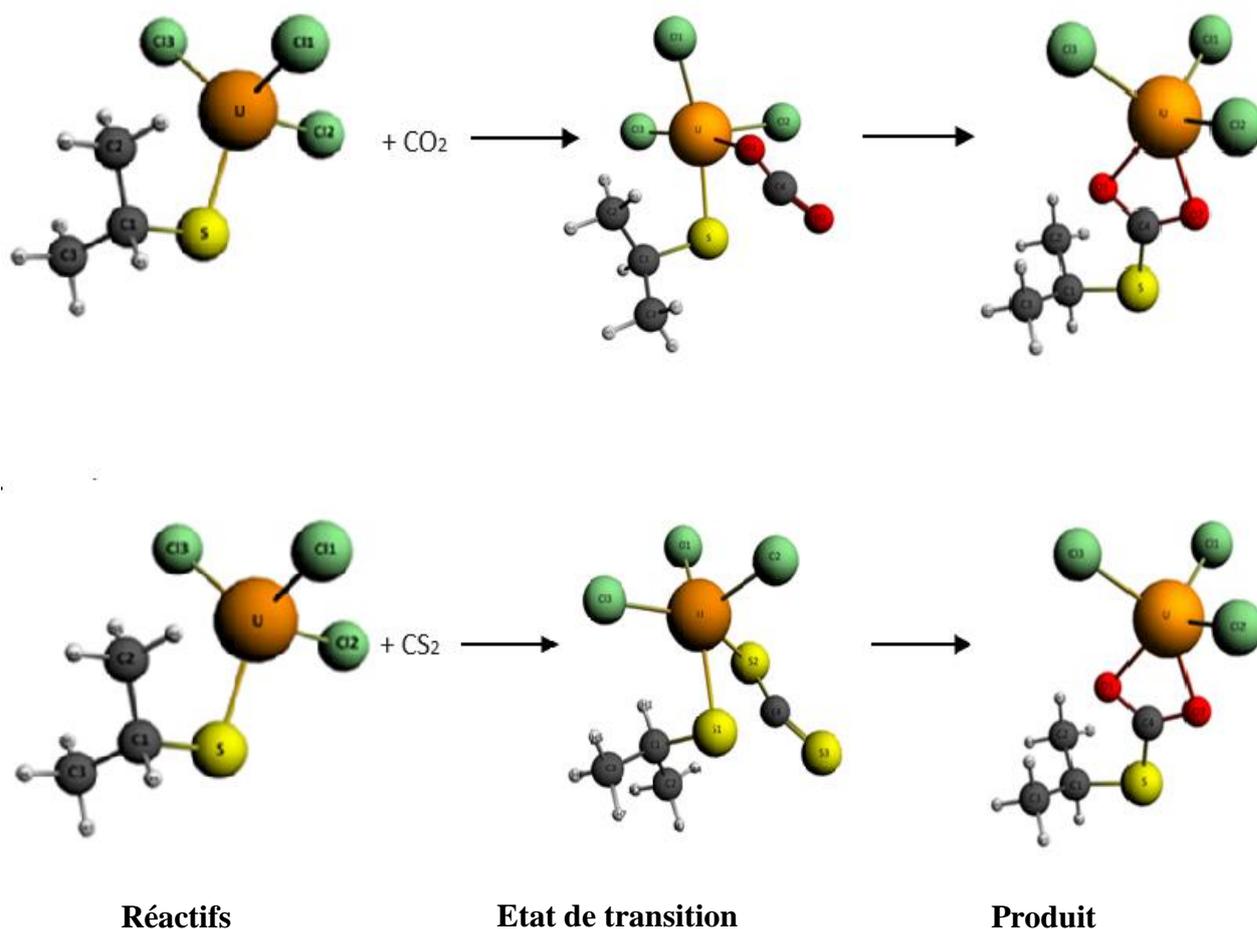


Figure 4. Système UCl₃SⁱPr+CX₂ avec (X=O, S)

En analysant nos résultats, on a remarqué que le mécanisme réactionnelle d'insertion de petites molécules CO₂ et CS₂ dans la liaison U-S du Cl₃USⁱPr est identiques dans les deux réactions : l'état de transition relie directement les réactifs au produit, dans lequel on retrouve la molécule CO₂ ou CS₂ insérée dans la molécule U-S du composé, résultat similaire aux travaux antérieures effectuées sur le complexe Cl₃USMe vis-à-vis les mêmes molécules CO₂ et CS₂[13].

3.1. Réaction d'insertion de CS₂

3.1.1. Paramètres géométriques

Les principaux paramètres géométriques de l'état de transition et du produit de la réaction UCl₃SⁱPr+CS₂ sont présentés dans le tableau 6.

Tableau 6 : Paramètres géométriques (distances en Å et angles en degrés) de l'état de transition ainsi que du produit de la réaction Cl₃USⁱPr+CS₂, obtenus en phase gazeuse.

Paramètres géométriques	Réaction Cl ₃ US ⁱ Pr+CS ₂	
	Etat de transition	Produit
Cl ₁ -U	2.509	2.503
U-S ₁	2.718	2.754
U-S ₂	2.816	2.724
U-S	2.816	/
S-C ₁	1.880	1.865
C ₄ -S ₂	1.719	1.721
C ₄ -S ₃	1.623	1.774
<Cl1-U-Cl2>	101.1	100.2
S ₁ -C ₄ -S ₂	134.4	121.5
C ₄ -S ₁ -U	89.9	64.1
U-S-C ₁	89.9	/

L'étude des paramètres géométriques des états de transition et du produit final de la réaction Cl₃USⁱPr + CS₂ permet de mieux comprendre le mécanisme réactionnel. Les résultats de ce tableau montrent une diminution de la longueur de liaison U-S₂, en passant de l'état de transition vers le produit, on remarque que l'une des deux liaisons U-S₁ est pratiquement déjà formée dans le TS et vaut 2.718 Å. Par contre, la deuxième liaison U-S₂ commence à peine à se former dans le TS pour atteindre une valeur de 2.724 Å dans le produit.

Concernant les angles, on prend à titre d'exemple $S_1-C_4-S_2$ pour la réaction de CS_2 , cet angle perd de sa linéarité et devient égale à 134.4° dans le TS (figure 5.a), et 121.5° dans le produit final (figure 5.b).

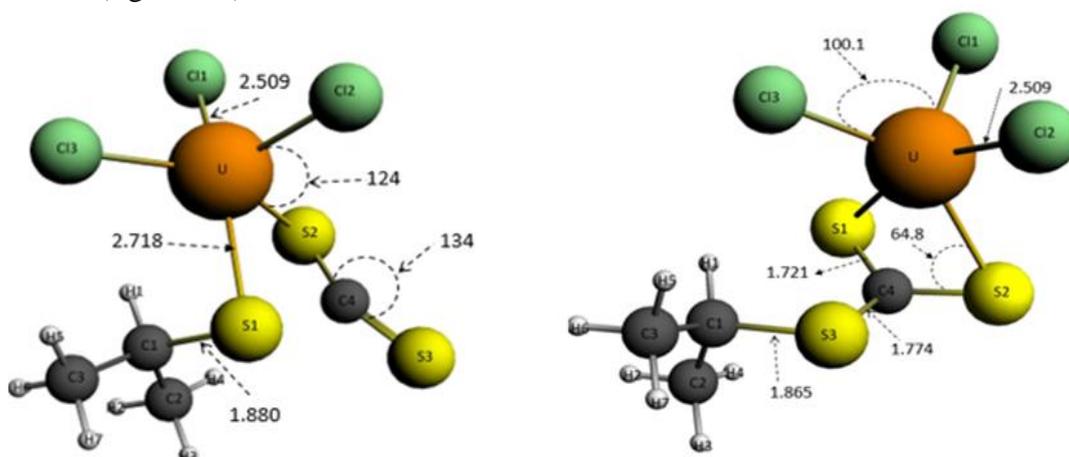


Figure 5. Géométrie moléculaire du TS (figure 5.a) et du produit (figure 5.b) du système $Cl_3US^iPr+CS_2$, en état gazeux.

3.1.2. Spectre de vibration des deux états stationnaires TS et produit

Un calcul de fréquence a été effectué pour l'état de transition pour montrer qu'il s'agit bien d'un maxima caractérisé par la présence d'une seule fréquence imaginaire comme le montre la figure 6.

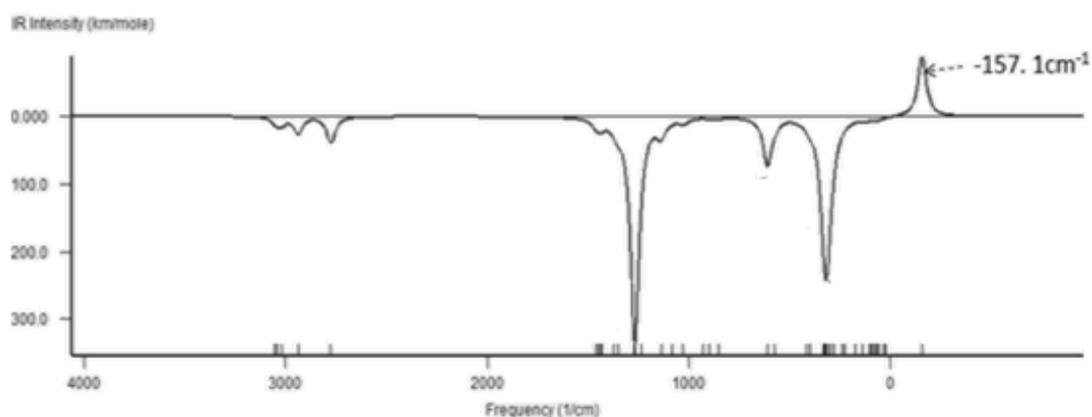
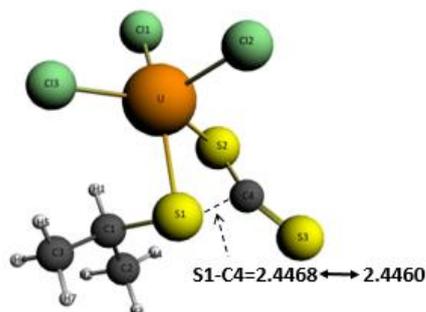


Figure 6. Spectre de vibration de l'état transition de la réaction $Cl_3US^iPr+CS_2$.

L'élongation qui correspond à ce pic de fréquence est représentée sur la figure suivante :



Le spectre de vibration du produit montre que des fréquences positives, ce qui correspond à nos attentes.

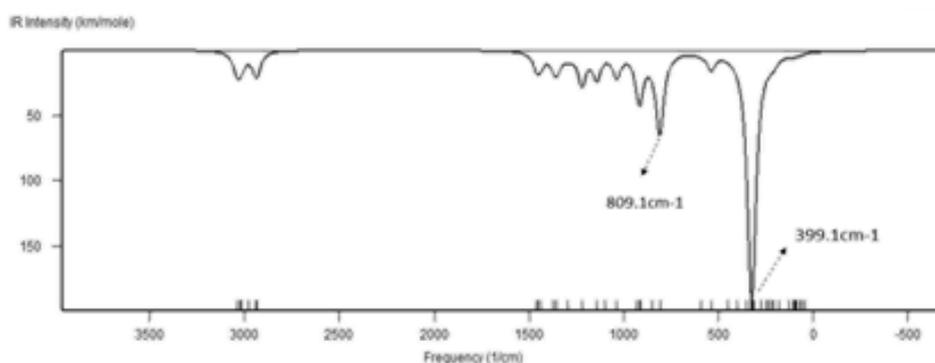
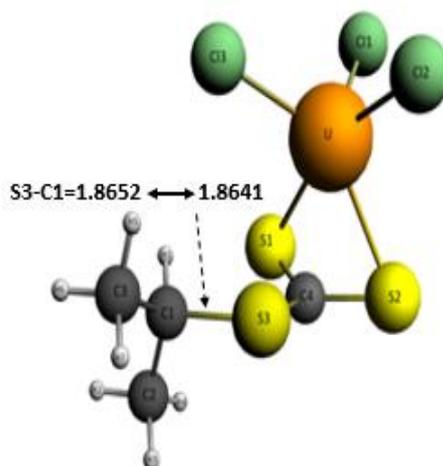


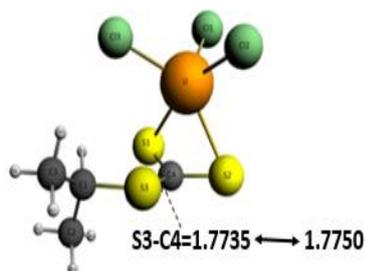
Figure 7. Spectre de vibration du produit de la réaction $\text{Cl}_3\text{USiPr} + \text{CS}_2$.

Prenant à titre d'exemple les deux pics les plus intenses de ce spectre, on trouve qu'ils correspondent à un mode de vibration "stretching" comme suit :

- Elongation de la liaison $\text{S}_3\text{-C}_1$ au niveau du pic correspondant à la fréquence $f=315.1\text{cm}^{-1}$



- Déformation stretching S_3-C_4 au niveau pic correspondant à la fréquence $f=809.1\text{ cm}^{-1}$.



3.1.3. Profil énergétique

Une fois que nous avons réalisé les calculs LT, et de fréquences sur la réaction $Cl_3US^iPr+CS_2$, nous avons tracé la figure 6 qui illustre le profil énergétique et les structures géométriques de tous les états stationnaires (réactifs, TS et produits). Plusieurs travaux ont été effectués concernant l'insertion des molécules de dioxyde du carbone CO_2 et de disulfure de carbone CS_2 [11,13]. D'après ces résultats, la réaction d'insertion de CS_2 dans la liaison U-S du Cl_3US^iPr se fait selon le même processus que dans ces travaux.

Le profil énergétique de cette réaction d'insertion est illustré sur la figure 8. L'état de transition qui se trouve en dessous des réactifs relie bien ces derniers au produit.

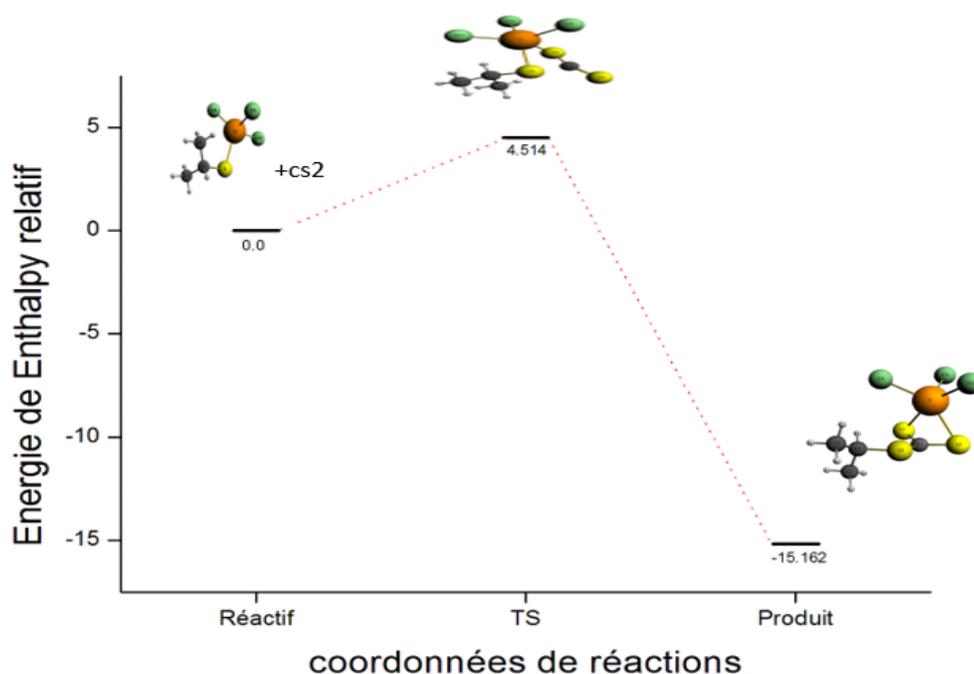


Figure8. Profil énergétique de la réaction $\{U(Cl)_3S^iPr+CS_2\}$ (enthalpie relative en kcal/mol).

Dans le tableau 7, on a porté l'énergie d'activation de la réaction d'insertion de CS₂ dans le composé Cl₃USⁱPr, en termes d'énergies électronique et d'enthalpie relatives. Sachant que :

$$\mathbf{H = U + PV \quad \text{et} \quad G = H - TS}$$

U : énergie interne en kcal/mol

T : température à 298.15 K

S : entropie en kcal/mol

Pour un la phase gazeuse, $PV/n = RT$ avec P : pression et V représente le volume.

Après avoir calculé les énergies relatives aux réactifs. Un profil énergétique ΔH en fonction de la coordonnée de la réaction a été tracé comme le montre la figure 8. Le même constat a été observé pour toute les réactions faites par la même méthode de calcul, le TS relie bien les produits aux réactifs avec l'inexistence d'états intermédiaires.

On remarque que la barrière d'activation qui vaut 3.7 kcal/mol obtenue dans legaz a une valeur faible, ceci montre que cette réaction est cinétiquement favorable. D'autre part, l'énergie de réaction donnée par -16.86 kcal/mol indique que cette réaction est exergonique. Pour voir l'effet du solvant sur la barrière d'activation, on a fait un calcul dans le THF, le résultat montré dans le tableau, indique que le solvant a augmenté légèrement l'énergie de la barrière d'activation à 3.9 kcal/mol dans le cas de cette réaction.

Tableau 7 : Energies relatives (en kcal/mol) des états stationnaires de la réaction Cl₃USⁱPr+CS₂ obtenues en phase gazeuse et dans le THF (en rouge).

Etat stationnaire	Réactifs	TS	Produit
ΔE (kcal/mol)	0	3.7 (3.92)	-16.86 (-11.67)
ΔH (kcal/mol)	0	4.514	-15.162
ΔG (kcal/mol)	0	16.004	-2.185

Sur le plan structural, le produit de la réaction Cl₃USⁱPr+CS₂ est similaire à celui obtenu dans le cas de la réaction du complexe Cl₃USMe étudié par notre équipe dans une étude antérieure [13]. A la fin de la réaction, l'atome de l'uranium se trouve lié à deux atomes de sulfures (de la molécule CS₂ insérée dans la liaison U-S) en formant deux liaisons U-S₁/U-S₂ de 2.754 Å et 2.724 Å respectivement avec la formation d'une nouvelle liaison C₄-S₃ de 1.774 Å entre l'atome du carbone de la molécule CS₂ et l'atome de soufre du Cl₃SⁱPr.

3.1.4. Analyse des orbitales moléculaires frontières

Dans le tableau ci-dessous, on a représenté la composition 6d/5f/U/S/ⁱPr en pourcentage (%) dans les orbitales moléculaires frontières HOMO-LUMO ainsi que leurs énergies dans l'état de transition. On remarque une occupation majoritaire de l'uranium localisées principalement sur les orbitales 5f aussi bien dans la LUMO que dans la HOMO (80.9 % et 93.8% respectivement), les ligands ne participent que légèrement dans la LUMO (10.5 pour l'ⁱPr), par contre, dans la HOMO leur contribution s'annule.

Tableau 8 : Occupations (en %) et énergie (en eV) des orbitales moléculaires frontières OMF calculée en phase gazeuse au niveau de la théorie DFT/BP86 du produit.

Cl ₃ US ⁱ Pr	Energie	Occupation (6d/5f/U/S/ ⁱ Pr)
HOMO	-5.213ev (39A)	0/93.8/93.8/0/0
LUMO	-4.793ev (43A)	1.2/80.9/82.1/0/10.5

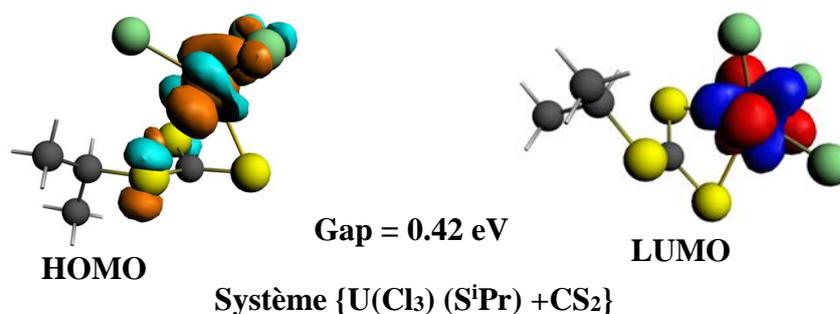


Figure 9. Orbitales moléculaires frontières HOMO (orbitale moléculaire occupée la plus élevée) et les orbitales moléculaires frontières LUMO (orbitale moléculaire inoccupée la plus basse) dans les produit.

3.1.5. Analyse des ordres de liaison de Nalewajski-Mrozek

L'analyse des NMBO aussi été effectuée pour la réaction d'insertion avec CS₂ dont le but de connaître les principaux changements se produisant sur les liaisons le long du chemin réactionnel. Dans le tableau 9, on a porté les indices NMBO pour les distances entre les atomes impliquées dans la réaction pour les deux états stationnaires ; TS et produit.

Tableau 9 : Ordres de liaison de Nalewajski-Mrozek obtenus pour les deux états stationnaires TS et produit (couleur bleu) dans le cas de la réaction avec CS₂.

Cl ₃ US ⁱ Pr+CS ₂	Ordre de liaison TS/Produit
U-S	0.896
S ₁ -U ₄	0.673/0.892
S ₂ -U ₄	- /0.969
S-C	0.946/0.930
S ₁ -C ₃ (CS ₂)	0.366/1.093
C ₃ -S ₁ (CS ₂)	1.483/1.224
C ₃ -S ₂ (CS ₂)	1.975/1.178

Dans cette réaction, les ordres de liaisons C₃-S₁ et C₃-S₂ de la molécule CS₂ présentent des valeurs d'ordre 2 dans les réactifs. En passant à l'état de transition, ces indices diminuent et deviennent voisin de 1 dans le produit (C₃-S₁ = 1.224 et C₃-S₂ = 1.178). D'autre part, la liaison U-S du groupement ⁱPr a disparu dans le produit d'où l'inexistence de l'ordre de liaison. En parallèle, deux liaisons entre l'uranium et les deux atomes de soufre de la molécule CS₂ sont formées U₄-S₁ et U₄-S₂ et leur ordre de liaison sont égales à 0.892 et 0.969 respectivement.

3.1.6. Analyses des charges de Hirshfeld et analyse MDC

On a effectué, toujours pour la même réaction, une dernière analyse qui est l'analyse des charges. Les deux types d'analyses, Hirshfeld et MDC, sont présentés sur le tableau ci-dessous.

Tableau10: Répartition des charges de Hirshfeld et MDC (couleur rouge) sur les atomes des trois états (réactifs, TS et produits) de la réaction avec CS₂.

Atomes	Hirshfeld(Réactif/TS/Produit)	MDC-q(Réactif/TS/Produit)
U	0.577/0.471/0.489	1.775/2.313/2.547
S(complexe)	-0.114/-0.008/0.156	-0.557/-0.005/-0.097
ⁱ Pr	0.105/0.019/-0.039	-0.120/0.203/-0.015
S(CS ₂)	0.010/0.019/-0.060	0.214/-0.434/-0.372
C	-0.093/-0.009/-0.091	-0.427/-0.550/-0.615
S(CS ₂)	0.010/0.007/-0.035	0.214/-0.059/-0.398

Dans le cas de la réaction avec CS₂, le transfert de charges entre les atomes intervenant dans la réaction d'insertion est décrit comme suit : En observant les réactifs, l'atome de l'uranium est chargé positivement, de même signe que les deux atomes de soufre S₁ et S₂ (CS₂) ou ses charges sont égales à 0.010 et 0.020 selon Hirshfeld. L'atome du carbone du CS₂ est chargé négativement. Dans le composé Cl₃USⁱPr, le soufre présente une charge négative. On remarque qu'il y a un changement dans les valeurs de charges de MDC tandis que la tendance

reste qualitativement là même en passant d'un atome à un autre ($U = 1.775$, $S_{1,2} = 0.214$, $C(CS_2) = -0.427$ et $S = -0.557$). Dans le produit, l'atome de soufre du composé perd de sa charge négative pour atteindre une charge égale 0.156, alors que les charges des deux soufres de la molécule CS_2 deviennent négatives ($S_1 = -0.060$ et $S_2 = -0.035$), le groupement iPr a eu également un changement au niveau de sa charge en passant du réactif au produit.

3.2. Réaction d'insertion de CO_2

3.2.1. Paramètres géométriques

Les paramètres géométriques des structures dans le TS et produit obtenus dans le cas de la réaction $Cl_3US^iPr + CO_2$ sont présentés dans le tableau 11.

Tableau 11 : Paramètres géométriques (distances en Å et angles en degrés) de l'état de transition ainsi que du produit de la réaction $Cl_3US^iPr + CO_2$ est été calculé en phase gazeuse.

Paramètres géométriques	Réaction $Cl_3US^iPr + CO_2$	
	Etat de transition	Produit
Cl_1-U	2.533	2.512
$U-O_1$	2.467	2.326
$U-O_2$	3.835	2.359
$U-S$	2.649	/
$S-C_1$	1.881	1.871
C_4-O_1	1.213	1.294
C_4-O_2	1.171	1.301
$\langle Cl_1-U-Cl_2 \rangle$	106.4	109.5
$O_1-C_4-O_2$	159.3	118.5
C_4-O_1-U	96.3	91.6
$U-S-C_1$	100	/

La première étape de la réaction d'insertion de la molécule CO_2 dans la liaison $U-S$ de Cl_3US^iPr consiste en un rapprochement de la molécule CO_2 du complexe Cl_3US^iPr en raison du caractère oxophylique de l'uranium, on observe une augmentation de la longueur de la liaison $U-S$ de 1.334 Å à 2.649 Å puis sa disparition dans le produit. En conséquence, la liaison C_4-O_1 , qui est normalement de 1,174 Å dans le réactif, s'allonge à 1.213 Å dans l'état de transition. La structure du produit montre deux liaisons $U-O_1$, $U-O_2$ légèrement différentes (2.326 Å et 2.359 Å), tandis qu'une nouvelle liaison $C(CO_2)-S$ s'est formé comme le montre la figure ci-dessus

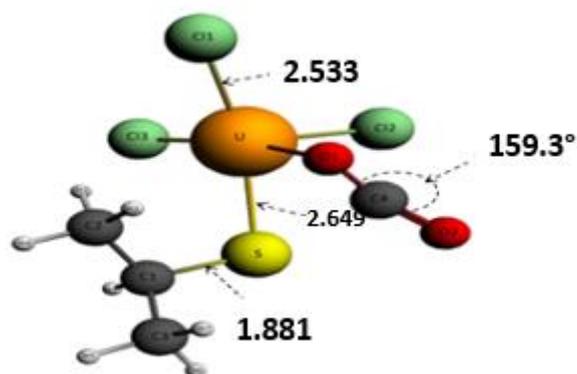


Figure 10.a

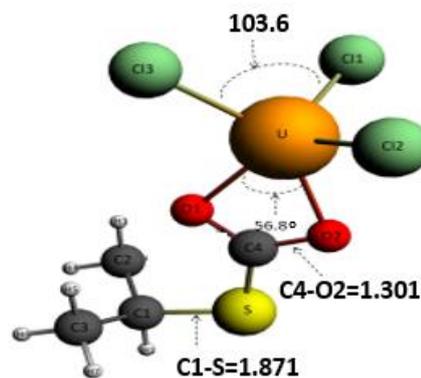


Figure 10.b

Figure 10. Géométrie moléculaire du produit du système $\text{Cl}_3\text{US}^i\text{Pr}+\text{CO}_2$, en état gazeux.

3.2.2. Spectre de vibration des deux états (TS et Produit)

Il faut toujours s'assurer que l'état de transition présente une seule fréquence imaginaire correspondant à un mode de vibration stretching de la liaison $\text{S}_3\text{-C}_4$. D'après le spectre de fréquence, le seul pic représentant une fréquence imaginaire se trouve à une valeur égale à -157.1 cm^{-1} .

Les différentes phases de vibrations obtenues lors de la transition sont présentées dans la figure 11.

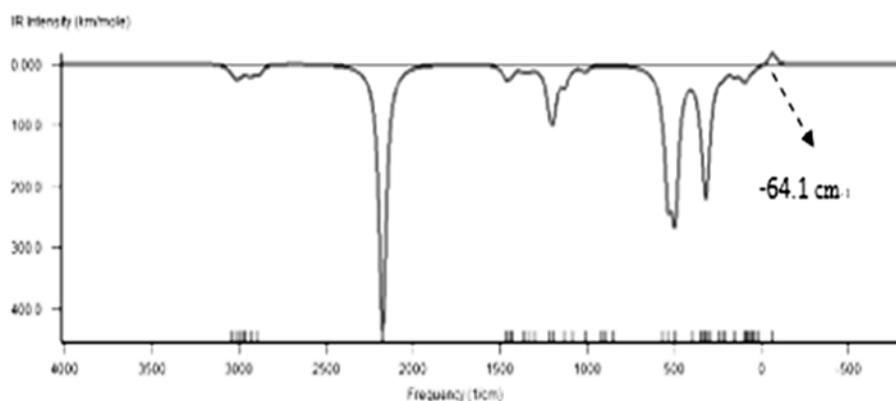
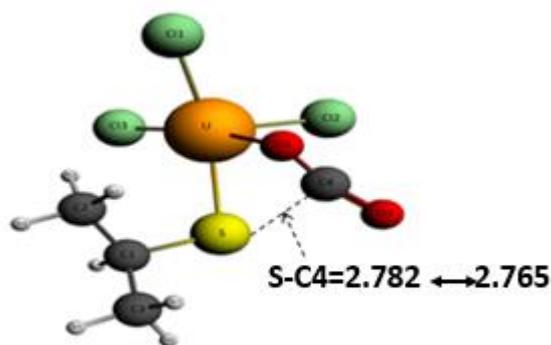


Figure 11. Spectre de fréquence de l'état de transition de la réaction $\text{Cl}_3\text{US}^i\text{Pr}+\text{CO}_2$.

Sur le spectre ci-dessus, on remarque qu'il y a une seule fréquence imaginaire à -64.1 cm^{-1} , ce qui est caractéristique d'un état de transition. Cette fréquence correspond à un mode de vibration de type « Stretching » de la liaison $S-C_1$ au niveau du pic correspondant à la fréquence $f = -64.1 \text{ cm}^{-1}$:



Le même calcul de fréquence a été effectué pour le produit de la réaction $\text{Cl}_3\text{US}^i\text{Pr} + \text{CO}_2$ en reprenant la géométrie optimisée du produit. Le spectre de fréquence obtenu est représenté sur la figure ci-dessous :

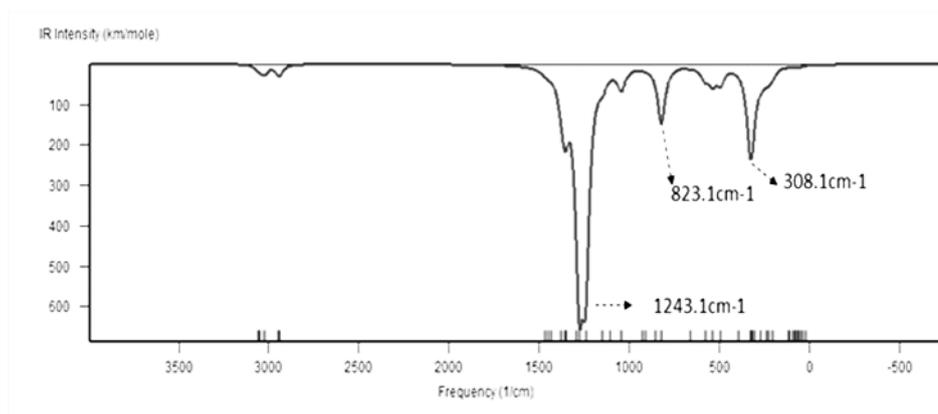
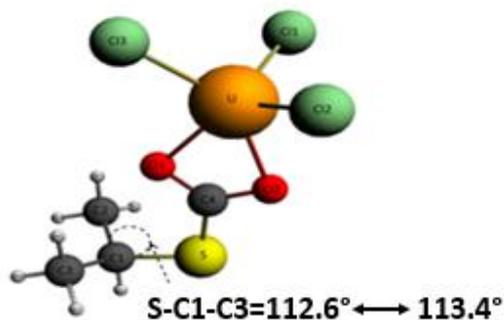


Figure 12. Spectre de vibration du produit de la réaction $\text{Cl}_3\text{US}^i\text{Pr} + \text{CO}_2$

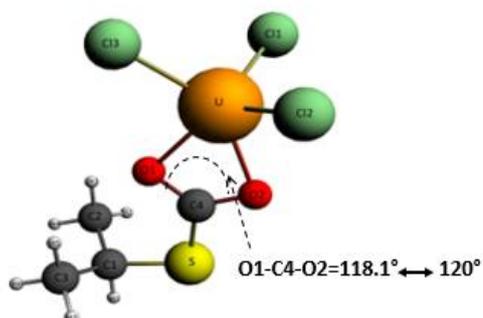
On remarque que les fréquences sont toutes positives, impliquant que le produit est un minima sur la surface d'énergie potentielle.

Prenant les trois pics de fréquences les plus intenses, ils montrent un mode de vibration de type "Bending" comme il est illustré sur les figures suivantes :

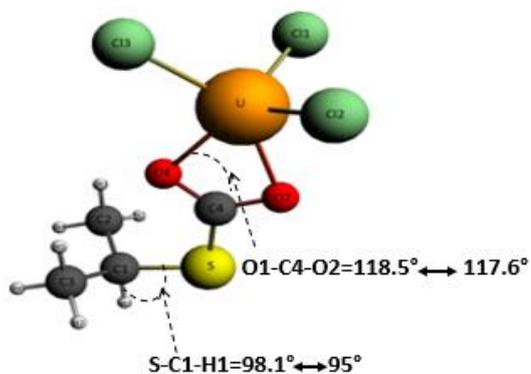
- Déformation de l'angle S-C₁-C₃ au niveau du pic correspondant à la fréquence $f=308.1\text{ cm}^{-1}$:



- Déformation de l'angle O₁-C₄-O₂ au niveau du pic correspondant à la fréquence $f=823.1\text{ cm}^{-1}$:



- Déformation de l'angle S-C₁-H₁ et O₁-C₄-O₂ au niveau du pic correspondant à la fréquence $f=1243.1\text{ cm}^{-1}$:



3.2.3. Profil énergétique

De la même manière, on a tracé le profil énergétique de la réaction $\text{Cl}_3\text{US}^i\text{Pr} + \text{CO}_2$ comme illustré dans la figure 13.

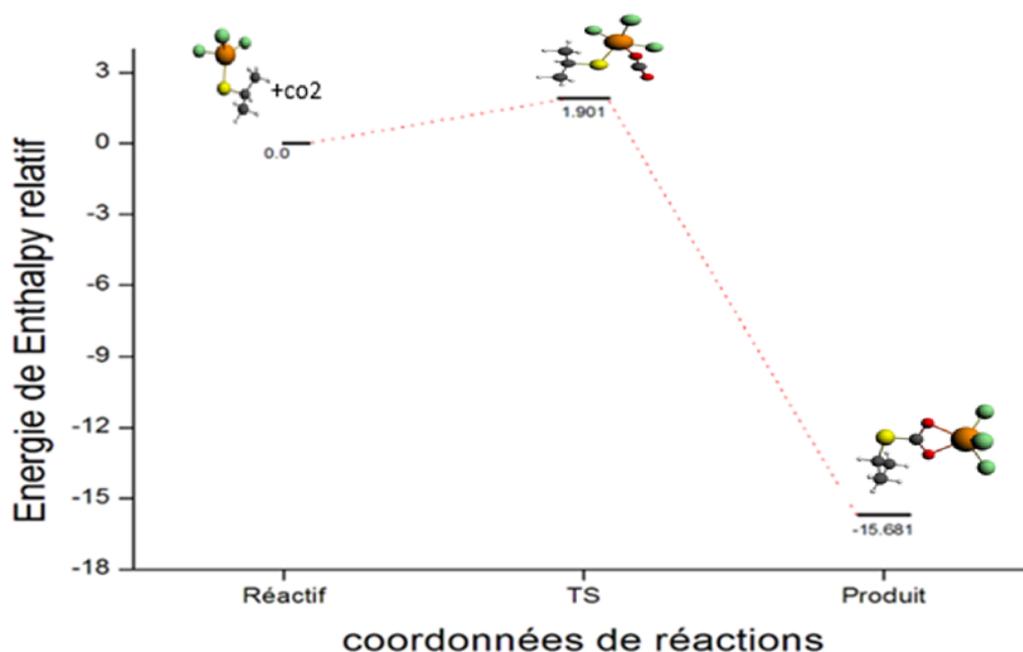


Figure 13. Profil énergétique de la réaction $\{\text{U}(\text{Cl})_3\text{S}^i\text{Pr} + \text{CO}_2\}$ (enthalpie relative en kcal/mol).

Dans ce tableau, on a représenté les énergies relatives aux réactifs des trois états ; Réactifs, TS et produit, dans le cas de la réaction avec CO_2 .

Tableau 12: Energie relatives de tous les points stationnaires de la réaction $\{\text{U}(\text{Cl})_3\text{S}^i\text{Pr} + \text{CO}_2\}$ obtenu (en kcal/mol). A l'état gazeux et dans le solvant en rouge.

Etat stationnaire	Réactifs	TS	Produit
ΔE (kcal/mol)	0	2.67 (10.94)	-16.51 (-7.30)
ΔH (kcal/mol)	0	1.901	-15.681
ΔG (kcal/mol)	0	14.459	-4.326

Les barrières d'activation et les énergies de réactions ont été calculées selon les formules suivantes :

$$BA = \Delta E(TS) - \Delta E(Réactifs)$$

$$ER = \Delta E(\text{produit}) - \Delta E(\text{Réactifs})$$

Les résultats du tableau montrent que la barrière d'activation ΔE de la réaction d'insertion du système $\text{Cl}_3\text{US}^i\text{Pr}+\text{CO}_2$ est de 2.67 kcal/mol, c'est une valeur très faible affirmant que cette réaction est cinétiquement favorable. Cette barrière est un peu plus élevée par rapport à la barrière d'activation de la même liaison du composé $\text{Cl}_3\text{US}^i\text{Pr}$ étudié dans un travail antérieure notre équipe ou $\Delta E = 2.1 \text{ kcal/mol}$ [13]. Le calcul de l'énergie de réaction, qui s'élève à -16.51 kcal/mol , illustre que cette réaction est exergonique. Dans le solvant THF, la barrière d'activation est beaucoup plus importante et vaut 10.94 kcal/mol.

3.2.4. Analyse des orbitales moléculaires frontières

La première analyse effectuée pour cette réaction est celle des OMF. Afin de comparer les résultats à ceux obtenus dans la réaction avec CS_2 , on a étudié les même OMF (HOMO et LUMO). Dans le tableau suivant, on a donné les occupations $6d/5f/U/S^i\text{Pr}$ en pourcentage ainsi que les énergies de chaque orbitale. On remarque que la contribution des orbitales 5f du métal central (U) est toujours majoritaire aussi bien dans la HOMO que dans la LUMO de 89.6% et 90.9% respectivement. Une faible contribution de 1.1 du ligand ^iPr a été observée seulement dans la HOMO.

Tableau 13: Occupations (en %) et énergie (en eV) des orbitales moléculaires frontières OMF calculée en phase gazeuse au niveau de la théorie DFT/BP86 pour l'état de transition.

$\text{Cl}_3\text{US}^i\text{Pr}$	Energie (eV)	Occupation (6d/5f/U/S ⁱ Pr)
HOMO	-4.857 (39A)	1.2/89.6/90.9/1.1/1.1
LUMO	-4.786 (40A)	1.3/90.7/92.2/0/0

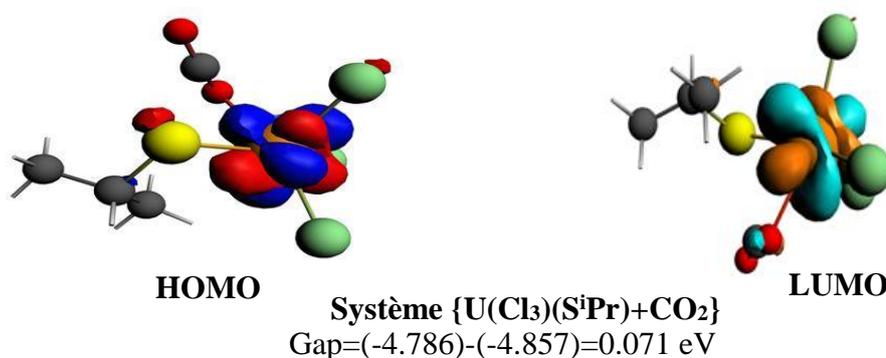


Figure 14. Orbitales moléculaires frontières HOMO (orbitale moléculaire occupée la plus élevée) et LUMO (orbitale moléculaire inoccupée la plus basse) dans état de transition 3.2.5.

3.2.5 Analyse des ordres de liaison de Nalewajski-Mrozek

Afin de rendre compte les types de liaisons dans l'état de transition de cette réaction, on a effectué une analyse des ordres de liaison de Nalewajski-Mrozek.

Comme on a vu précédemment, il y a des liaisons qui se rompent et d'autres qui se forment. Au début de la formation, le réactif CO_2 a des liaisons C-O₁/C-O₂ doubles, dont l'ordre de liaison est d'environ 2 pour chacune. Dans le TS cet ordre diminue à une valeur de 1.639 et 2.009 respectivement comme le montre le tableau 14, ce qui veut dire que ces liaisons sont en train de disparaître pour devenir simples dans le produit avec des ordres de liaison de 1.338 et 1.318 respectivement.

Tableau 14 : Ordres de liaison de Nalewajski-Mrozek obtenus au niveau DFT/BP86 pour les deux états stationnaires (TS/produit (couleur bleu)) de la réaction avec CO_2 .

$\text{Cl}_3\text{US}^i\text{Pr}+\text{CO}_2$	Ordre de liaison NMBO
U-S	1.140/ -
U-O ₁	0.386/0.643
U-O ₂	-/0.577
C-O ₁	1.639/1.338
C-O ₁	2.009/1.318
S-C	1.950/0.952

3.2.6. Analyses des charges de Hirshfeld et analyse MDC

Dans le but de voir la distribution des charges électroniques au cours de la réaction, on a effectué une analyse de charge et les résultats sont présentés sur le tableau 15.

Tableau 15 : Répartition des charges de Hirshfeld et MDC(en couleur rouge) sur les atomes des trois états (réactifs, TS et produits) de la réaction avec CO_2 .

	Hirshfeld(Réactif/TS/Produit)	MDC-q(Réactif/TS/Produit)
U	0.577/0.496/0.638	1.775/2.111/2.050
S(complexe)	-0.114/-0.077/0.109	-0.557/-0.593/0.076
ⁱ Pr	-0.020/0.105/0.080	0.296/0.220/0.270
O(CO_2)	-0.149/-0.125/-0.224	-0.228/-0.497/-0.484
C	0.298/0.125/-0.056	0.228/0.612/-0.386
O(CO_2)	-0.149/-0.112/-0.204	-0.228/-0.245/-0.386

En commençant par les réactifs, les deux atomes d'oxygène de la molécule CO_2 présentent des charges négatives dans les deux modèles aussi bien dans Hirshfeld que dans la MDC mais

avec des valeurs légèrement différentes ; -0.149 et -0.228 respectivement. En parallèle, l'atome du carbone est chargé positivement et vaut 0.298 selon Hirshfeld. Concernant le composé $\text{Cl}_3\text{US}^i\text{Pr}$, l'atome de l'uranium U, contient une charge positive de 0.577; par contre, l'atome de soufre est chargé négativement. Dans l'état de transition, la charge positive du carbone du CO_2 diminue légèrement pour atteindre -0.056 dans le produit ; de la même manière, la charge négative de l'atome de soufre devient positif. Et de même pour l'interaction entre l'uranium et les deux atomes d'oxygènes de la molécule CO_2 , la charge de l'uranium augmente à 0.638 selon Hirshfeld, tandis que la charge des deux oxygènes devient plus négative, de valeurs égales à -0.204 et -0.224 respectivement dans le TS. Ceci, montre qu'il y a une interaction électrostatique entre eux ce qui conduit à la formation de deux liaisons U-O₁, U-O₂ d'une part et entre le carbone du CO_2 et l'atome de soufre du $\text{Cl}_3\text{US}^i\text{Pr}$ de l'autre part. Les charges MDC ont montré qualitativement l'existence d'interactions électrostatiques.

Après avoir analysé les deux réactions d'insertion $\text{Cl}_3\text{US}^i\text{Pr} + \text{CO}_2$ et $\text{Cl}_3\text{US}^i\text{Pr} + \text{CS}_2$, on trouve qu'il y a une différence entre les deux réactions d'insertion aux niveaux des interactions des charges de MDC et Hirshfeld. Suite au caractère oxophylique de l'uranium, la réaction du CO_2 est toujours plus favorable que celle avec CS_2 , ce qui a été démontré dans les études antérieures [11-13], où on a trouvé des résultats similaires dans le cadre général. En comparant la barrière d'activation de la liaison U-S du complexe $\text{Cl}_3\text{US}^i\text{Pr}$ par la molécule CO_2 , à celle obtenue dans le cas du complexe Cl_3USMe vis-à-vis la même molécule [13], on trouve que la barrière est plus importante dans notre étude, cela est probablement due à l'encombrement stérique du ligand ⁱPr dans le complexe $\text{Cl}_3\text{US}^i\text{Pr}$ comparé au ligand Me. Globalement, Les deux réactions d'insertion présentent le même mécanisme réactionnel, en raison de leurs profils énergétiques similaires ou l'état de transition permet une connexion directe entre les réactifs et le produit avec l'inexistence d'états intermédiaires.

Conclusion

Nous avons effectué une étude théorique sur l'insertion des deux petites molécules CS_2 et CO_2 dans la liaison U-S du composé $\text{Cl}_3\text{US}^i\text{Pr}$ en utilisant la DFT dans son approximation régulière d'ordre zéro (ZORA), les effets du solvant ont été pris en compte par le modèle COSMO. Un bon accord a été obtenu entre les résultats théoriques et les données expérimentales disponibles pour la comparaison. Les calculs de fréquences qui ont été effectués pour les états stationnaires nous ont permis d'accéder aux données thermodynamiques et de représenter les modes de vibration. Nous avons calculé les barrières d'activation (BA) et les énergies de réactions (ER) des deux réactions d'insertion et nous avons tracé les profils énergétiques afin de montrer le mécanisme réactionnel. Les résultats montrent que les deux réactions présentent un mécanisme identique où l'état de transition relie bien les réactifs aux produits. Les grandeurs énergétiques (BA et ER) ont affirmé que les deux systèmes de réaction sont favorables cinétiquement et thermodynamiquement et que la présence du ligand ^iPr rend la réaction moins favorable avec une barrière d'activation plus importante comparativement à son homologue Me étudié antérieurement. Ceci s'explique par un encombrement stérique important engendré par la présence du ligand ^iPr dans le complexe de l'uranium comparé au ligand Me et qui rend la réaction d'insertion avec CS_2 ou CO_2 plus difficile. On a terminé notre étude par quelques analyses importantes dans le cas de la réactivité, on cite l'analyse orbitaire, l'analyse des ordres de liaison NMBO et les deux analyses des charges de Hirshfeld et MDC. Ces analyses mettent en évidence les interactions électrostatiques et le caractère métallique majoritaire des orbitales moléculaires frontières dans nos systèmes moléculaires le long de la réaction. Ces résultats suivent la même tendance que les études antérieures effectuées sur les complexes thiolates de l'uranium vis-à-vis l'insertion de mêmes molécules hétéroallènes CO_2 et CS_2 dans la liaison U-S, notamment concernant la réaction d'insertion avec CO_2 qui se trouve être plus facile comparé à celle avec CS_2 .

Bibliographies

- [1] J.L. Kiplinger, D.E. Morris, B.L. Scott, C. Burns, *J. Organometallics* 2002, 21, 3073.
- [2] R.K. Thomson, B.L. Scott, D.E. Morris, J.L. Kiplinger, *C. R. Chim.*, 2010, 13, 790.
- [3] L. Castro et al, *Dalton Trans.*, 2014, 43, 12124
- [4] L. Castro, L. Maron, *Chem.–Eur. J.* 2012, 18, 6610.
- [5] C.J. Inman, A.S.P. Frey, A.F.R. Kilpatrick, F.G.N. Cloke, S.M. Roe, *Organometallics* 2017, 36, 4539.
- [6] K.J. de Almeida, A. Cesar, *Organometallics*, 2006, 25, 3407.
- [7] K.J. de Almeida, H.A. Duarte, *Organometallics*, 2009, 28, 3203
- [8] A. Elkechai, F. Kias, F. Talbi, A. Boucekkine, *J Mol Model*, 2014, 20, 2294
- [9] C. Lescop, T. Arliguie, M. Lance, M. Nierlich, M. Ephritikhine, *J. Organomet. Chem.* 1999, 580, 137.
- [10] P.C. Leverd, M. Ephritikhine, M. Lance, J. Vigner, M. Nierlich, *J. Organomet. Chem.* 1996, 507, 229.
- [11] F. Talbi, L. Castro, F. Kias, A. Elkechai, A. Boucekkine, M. Ephritikhine, *J. Organomet. Chem.*, 2019, 901, 120947;
- [12] F. Kias, S. Abtouche, A. Amar, A. Elkechai, A. Boucekkine, M. Ephritikhine, *J. Organomet. Chem.*, 2023, 992, 122692
- [13] N. Haouchine, Mémoire de Master en Nanophysique, UMMTO, 2022.
- [14] J.P. Perdew, et al. "Atoms, Molecules, Solids, and Surfaces: Applications of the Generalized Gradient Approximation for Exchange and Correlation". *Physical Review B* 46.1, 1992, 6671.
- [15] L.F. Shampine, and M.K. Gordon, "Computer Solution of Ordinary Differential Equations: The Initial Value Problem". W. H. Freeman, 1975.
- [16] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, 1927, 84, 457-484.
- [17] D R. Hartree, *Math. Proc. Camb. Phil. Soc.* 1928, 24, 89-110.
- [18] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 1929, 34, 1293.
- [19] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 1964, 136, B864
- [20] "Most Cited Journal Articles 2004 - Chemistry - CAS Science Spotlight".
- [21] P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker, *Chem. Rev.*, 2003, 103, 179.
- [22] J.P. Perdew, and Y. Wang, *Physical Review B* 45.23, 1992, 13244
- [23] A.D. Becke, *Physical Review A* 38.6, 1988, 3098.
- [24] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98, 1993, 1372.

- [25] P. Pyykkö, J.P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.*, 12, 1979, 27
- [26] M. Dolg, H. Stoll, *Electronic Structure Calculations for Molecules Containing Lanthanide Atoms*, Elsevier, Amsterdam, 1996.
- [27] R.D. Köhn, G. Kociok-Köhn, H. Schumann, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Wiley, New York, 1994.
- [28] R. Anwander, *Lanthanides : Chemistry and Use in Organic Synthesis*, Topics in Organometallic Chemistry, Springer, Berlin, 1999.
- [29] M.C. Cassani, Y.K. Gun'ko, P.B. Hitchcock, A.G. Hulkes, A.V. Khvostov, M.F. Lappert, A.V. Protchenko, *J. Organomet. Chem.*, 1, 2002, 71.
- [30] P. Pyykkö, *Chem. Rev.*, 88, 1988, 563.
- [31] G. Te Velde, et al. *Journal of Computational Chemistry* 22.9, 2001, 931.
- [32] E.J. Baerends, et al. "ADF, a Density Functional Code for Chemistry, Theoretical Chemistry Institute, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands; SCM, Theoretical Chemistry Institute, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands". 2006.
- [33] E. Van Lenthe, , and E.J. Baerends, "Optimized Slater-Type Basis Sets for the Elements 1-118". *Journal of Computational Chemistry* 24.9, 2003, 1142
- [34] E. Van Lenthe, E.J. Baerends, and J.G. Snijders, *The Journal of Chemical Physics* 99.6, 1993, 4597.
- [35] ADF2014.101, SCM, Theoretical Chemistry Institute, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>.
- [36] L. Versluis, and T. Ziegler, *The Journal of Chemical Physics* 105.6, 1996, 2335.

Annexes

Annexe I : Exemples paramètres géométriques des réactifs de la réaction avec CO₂.

1. Cl₃USⁱPr

ATOMS

1 U	0.284741000000	1.525460000000	0.334468000000
2 Cl	2.210138000000	1.881307000000	-1.279850000000
3 Cl	-1.170699000000	3.573293000000	0.313993000000
4 Cl	1.089439000000	1.128504000000	2.708062000000
5 S	-1.420547000000	-0.238132000000	-0.479418000000
6 C	-0.421325000000	-1.827060000000	-0.533607000000
7 C	1.008919000000	-1.613428000000	-0.057401000000
8 C	-1.138532000000	-2.905390000000	0.265711000000
9 H	-0.592564000000	-3.858842000000	0.169632000000
10 H	-2.164851000000	-3.054292000000	-0.096472000000
11 H	-1.182317000000	-2.636460000000	1.331894000000
12 H	1.551210000000	-0.878116000000	-0.679107000000
13 H	1.585160000000	-2.551918000000	-0.130842000000
14 H	1.037511000000	-1.315458000000	1.006167000000
15 H	-0.415805000000	-2.095461000000	-1.602014000000

2. CO₂

ATOMS

1 C	-0.396402610000	-0.373683980000	0.004310820000
2 O	-1.403187420000	-1.019394150000	0.024338470000
3 O	0.610302370000	0.272150350000	-0.015725460000

Résumé

Le présent mémoire porte sur l'étude des propriétés structurales et l'insertion de la molécule CX_2 (avec $X = O, S$) dans la liaison U-S du complexe monothiolate de l'uranium (IV) Cl_3US^iPr , ($^iPr = C_3H_7$), en utilisant la méthode DFT/ZORA/BP86/TZP, et en considérant l'état gazeux et l'état solvaté avec le modèle de solvation COSMO. Le calcul des grandeurs énergétiques (barrières d'activation et énergies de réaction) nous a permis de tracer les profils énergétiques des deux réactions étudiées. Les résultats ont affirmé que les deux systèmes de réaction sont favorables cinétiquement et thermodynamiquement et que la présence du ligand iPr rend la réaction moins favorable avec une barrière d'activation plus importante comparativement à son homologue Me. Les analyses effectuées ont mis en évidence les interactions électrostatiques et le caractère métallique majoritaire des orbitales moléculaires frontières dans nos systèmes moléculaires le long de la réaction.

Abstract

This thesis investigates the structural properties and insertion of the CX_2 molecule (with $X = O, S$) into the U-S bond of the uranium (IV) monothiolate complex Cl_3US^iPr , ($^iPr = C_3H_7$), using the DFT/ZORA/BP86/TZP method, and considering the gaseous and solvated states with the COSMO solvation model. Calculation of the energy quantities (activation barriers and reaction energies) enabled us to plot the energy profiles of the two reactions studied. The results showed that both reaction systems are kinetically and thermodynamically favorable, and that the presence of the iPr ligand makes the reaction less favorable, with a higher activation barrier than its Me counterpart. The analyses carried out highlighted the electrostatic interactions and the predominantly metallic character of the frontier molecular orbitals in our molecular systems along the reaction path.