

Résumé :

Dans les trois dernières décennies, les études des complexes organométallique contenant des métaux lourds d'élément f (lanthanides et actinides) ont été largement explorées, ce domaine connaît un état d'avancement remarquable sur le plans expérimentale et théorique particulièrement pour les complexes bimétalliques. Ce type des complexes récemment synthétisés présentant des propriétés intéressantes, comme les propriétés magnétiques qui présentent un grand intérêt du point de vue de la recherche fondamentale et de l'application technologique tant qu'aimant moléculaire singulier ou SMM (Single Molecule Magnet) qui sont intégrés dans le développement de stockage de l'information numérique.

L'un des buts principaux de ce domaine est d'arriver à comprendre les facteurs qui contrôlent et affectent les interactions entre les sites magnétiques des deux métaux liés par un ligand aromatique. Pour cela il nous faut connaître les structures électroniques et magnétique de ces objets. Théoriquement, l'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de densité relativiste donne beaucoup de possibilités pour étudier ces systèmes chimiques qui contiennent un grand nombre d'électrons.

L'étude des complexes d'éléments f montre que ces derniers ont des propriétés structurales et électroniques non connues en chimie dans le domaine des métaux de transition, ces propriétés indiquant les interactions métal-ligand dépendant des effets relativistes des métaux lourds.

Le plus important dans ces études est de comprendre le rôle des orbitales de valence d et f de métal dans la création de la liaison métal-ligand et la nature de la liaison métallique dans ces complexes de manière à rationaliser leurs propriétés physiques et chimiques. Mais il y a toujours des difficultés trouvées dans la réalisation des études expérimentales en raison de nombreux obstacles tels que la radiotoxicité et la rareté de la matière première et parfois le budget élevé. Pour certaines expériences, cela implique comme alternative peu coûteuse et surtout sécurisé d'effectuer des études théoriques. Néanmoins, il reste à trouver des solutions concernant les méthodes de calculs et les outils informatiques, pour exemple les systèmes impliquant un nombre des électrons très élevé exige des capacités mémoire très importante et un temps de calculs très élevé pouvant atteindre plusieurs mois pour un seul complexe, sans oublier les problèmes de corrélations et les effets relativiste.

Le présent travail élaborer depuis 2014, nous nous sommes intéresser à appliquer la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) dans l'étude la modélisation et la détermination des propriétés magnétique des complexes organométalliques bi-nucléaire d'élément f, tant que des études théoriques appliquées sous formes des calculs théorique au niveau du programme de calcul ADF (Amsterdam density functional).

Nous pouvons dire que ces études sont principalement consacrées à la quantification de la constante de couplage d'échange spin-spin au sein des complexes moléculaires bimétalliques d'uranium (IV) et (V), l'étude des propriétés et du comportement magnétique et la modélisation du couplage de ces complexes contenant deux centres métalliques d'uranium liés entre eux par un ligand pontant aromatique, qui présente des interactions d'échange anti et ferromagnétique.

Donc, Notre objectif est de comprendre le rôle des orbitales métalliques f dans la création des liaisons chimiques métal-ligand et les propriétés des composés étudiés. La méthode utilisée se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité "DFT", en tenant compte des effets relativistes par l'approximation ZORA (Zeroth Order Regular Approximation) couplé à la méthode de la symétrie brisée du spin "BS". Cette méthode DFT/ZORA/BS a fait ses preuves pour ce genre d'étude et de traitement des propriétés de ce type de systèmes.

Après plusieurs années de travail, nous avons pu rassembler et extraire les résultats obtenus dans cette thèse qui se compose de plusieurs parties, qui comportent une introduction et une conclusion générale avec quatre chapitres parlants sur notre sujet de recherche.

Le premier chapitre intitulé (**Aspect théorique et méthodologique**) contient les aspects théoriques et la méthodologie de la chimie quantique. Plus les effets relativistes importants, les approximations et les approches pour que cette étude réaliser.

Le deuxième chapitre reprend les concepts et les relations fondamentales des théories appliquées en chimie quantique, qui nous ont permis d'obtenir ces résultats, et qui explique le domaine des champs magnétique et le couplage d'échange, les différentes approches qui nous a aidé à modéliser et étudier le couplage magnétique comme la méthode de la symétrie brisée BS (Broken symmetry), les méthodes et les techniques de la réalisation des calculs. Ce chapitre intitulé (**Magnétisme moléculaire, concept général**).

Constituent l'essentiel des résultats obtenus dans le cadre de cette thèse de doctorat. Le troisième chapitre intitulé (**étude DFT relativiste de couplage magnétique dans les complexes diuranium U(IV)-U(IV) ethynediyl-bispyrazine et imino-amido quinoid.**) nous nous sommes intéressés à étudier le caractère magnétique ferro ou antiferromagnétique des systèmes moléculaires di-uranium U(IV) de la configuration $5f^2-5f^2$, liés par deux types différents de pont aromatique. le modèle ethynediyl-bispyrazine diuranium $[Cp_3U]_2(\text{ethyne-1,2-diyl})\text{bis}(\text{pyrazi-4-ide})$ un exemple type non synthétisé présentant des propriétés magnétiques importantes, le deuxième complexe est imino-amido quinoid diuranium qui est récemment synthétisé et qui donne des résultats et des comportements en accord avec expérimentale, ces deux complexes présentent un comportement

antiferromagnétique, nous avons réalisés des calculs DFT/ZORA/B3LYP couplés à l'approche Broken Symmetry (BS) pour tenter à expliquer le comportement magnétique des deux composés.

Nous avons enrichi notre étude théorique par un quatrième chapitre sous le titre (**Structure électronique et propriétés magnétiques des complexes diuranium(V) pontés naphthalène et stilbène-diimide : une étude théorique.**) qui se parle sur l'étude des deux autres systèmes pentavalent moléculaires bis métallique d'uranium U(V) de la configuration $5f^1-5f^1$. Dans ce chapitre Nous avons apporté une étude théorique de deux complexes paramagnétiques naphthalène-diimide $[(MeC_5H_4)_3U^V]_2(\mu-1,5-N_2C_{10}H_6)$ et stilbène-diimide $[(MeC_5H_4)_3U^V]_2(\mu-1,2-(4-NC_6H_4)_2-C_2H_2)$, et qui ont aucune étude théorique systématique jusqu'au ce jour. Ces systèmes ont été synthétisés et rationaliser un résultat expérimental obtenu par Rosen et al. en 1989 mais leurs comportements magnétiques n'étaient pas entièrement démontrés par les mesures de susceptibilité. Les deux complexes présentent un comportement antiferromagnétique dans l'interaction de superexchange U(V)—L—U(V).

Les résultats obtenus confirment l'efficacité de la méthode utilisée en tous points, car elle est cohérente avec les résultats expérimentaux publiés.

Mots clé : propriétés magnétiques, couplage spin-spin, DFT, symétrie brisée de spin, composés organométalliques, uranium.