



HAL
open science

Redox reactivity and coordination chemistry of uranium

Grégory Nocton

► **To cite this version:**

Grégory Nocton. Redox reactivity and coordination chemistry of uranium. Chimie. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2009. Français. NNT: . tel-00465807

HAL Id: tel-00465807

<https://theses.hal.science/tel-00465807>

Submitted on 22 Mar 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE JOSEPH FOURIER – GRENOBLE I

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JOSPEH FOURIER

Discipline : CHIMIE INORGANIQUE

Grégory NOCTON

Soutenu publiquement le 18 septembre 2009

**CHIMIE DE COORDINATION ET
REACTIVITE REDOX DE L'URANIUM**

COMPOSITION DU JURY

Dr. S. Ménage	CEA Grenoble	Président
Pr. R. Poli	ENSIACET Toulouse	Rapporteur
Dr. F. Nief	Ecole polytechnique	Rapporteur
Dr. P. Arnold	Université d'Edinburgh	Examineur
Dr. P. Moisy	CEA Marcoule	Examineur
Dr. M. Mazzanti	CEA Grenoble	Directeur de thèse

Laboratoire de Reconnaissance Ionique et Chimie de Coordination

Laboratoire de Chimie Inorganique et Biologique, UMR-E3 CEA-UJF, FRE 3200 CNRS

Institut Nanosciences et Cryogénie

CEA Grenoble

*A papa
et
maman,*

Remerciements

Je voudrais d'abord remercier les membres de mon jury, son président Stéphane Ménage, les deux rapporteurs de mon travail, Rinaldo Poli et François Nief ainsi que Polly Arnold et Phillippe Moisy, pour avoir accepté de juger mon travail.

Je tiens ensuite à remercier sincèrement ma directrice de thèse, Marinella Mazzanti pour son encadrement dynamique et toujours motivant. Je la remercie pour m'avoir permis de passer ces trois années de thèse dans un environnement de travail qui m'a permis de non seulement de construire mon projet professionnel et mais également de m'épanouir d'un point de vue plus personnel.

Ce travail n'aurait été possible sans le soutien et les conseils des collègues au « laboratoire uranium ». Je tiens d'abord à remercier Fabien Burdet pour m'avoir fait découvrir la chimie de l'uranium au laboratoire ainsi qu'à Pawel Horeglad pour avoir participé à ce projet grâce à ses conseils et son aide précieuse.

Je remercie également sincèrement Jacques Pécaut qui a fait de la partie « cristallographie » de ce travail un réel plaisir tant pour choisir les cristaux, jouant sur les mots pour décrire les couleurs, qu'une fois le cristal sur la baguette, dans l'angoisse de l'apparition des premières images, en chantant, puis dans la résolution des structures où les motifs se transforment alors en grenouilles ou d'autres formes bizarres. J'espère que les longues discussions sur la symétrie ou sur le réseau réciproque me serviront de nombreuses fois tout au long de mon parcours professionnel.

Il me faut aussi remercier Lionel Dubois pour son aide pour les études de magnétisme, de RPE et d'électrochimie, Jean-François Jacquot pour le magnétisme, Colette Lebrun pour la spectrométrie de masse, Valentina Vetere pour les calculs DFT et Victor Mougél pour son très bon stage de Master II.

Merci également à Norman Edelstein pour son aide dans l'étude de l'interprétation des mesures magnétique et à Pascale Maldivi pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire RICC et du Service de Chimie Inorganique et Biologique.

Pour les enseignements que j'ai réalisés en tant que moniteur à l'université Grenoble I, je tiens à remercier mes deux tutrices Catherine Bougault et Elisabeth Gout pour leurs bons conseils souvent rassurants face à l'angoisse que les premiers enseignements font ressentir.

Pour tout le reste, l'environnement de travail, l'ambiance au laboratoire, en enseignement ou encore lors des formations, il me faut remercier tous les autres membres du laboratoire et toutes les personnes qui ont pu croiser ma route et m'aider à faire de ces trois années de très belles années.

Merci enfin à mes parents pour leur soutien sans faille.

Table des matières

Chapitre I : Introduction

I.	L'uranium et les actinides	13
	<i>I.1. Propriétés fondamentales des actinides</i>	14
	<i>I.2. Propriétés spectroscopiques et magnétiques</i>	17
	<i>I.3. Spéciation des actinides</i>	17
	I.3.1 Le retraitement des déchets nucléaires	17
	I.3.2 Les actinides dans l'environnement	20
	<i>I.4. Vers des matériaux à base d'actinides ?</i>	21
II.	La chimie moléculaire de l'uranium	24
	<i>II.1. L'uranium dans ses bas degrés d'oxydation (III et IV)</i>	24
	II.1.1 Synthèse des produits de départ d'uranium trivalent et tétravalent	24
	II.1.2 Assemblages polymétalliques à base d'uranium	26
	II.1.3 Réactivité de l'uranium et synthèse d'assemblages polymétalliques	29
	II.1.3.1 Réactivité avec le diazote	29
	II.1.3.2 Réactivité in situ avec le solvant et le ligand	31
	II.1.3.3 Réactivité avec l'azoture	31
	II.1.3.4 Réactivité avec les chalcogènes	32
	II.1.3.5 Réactivité avec l'eau	33
	II.1.3.6 Les assemblages d'uranium oxo/hydroxo	34
	<i>II.2. Chimie de l'uranyle pentavalent</i>	36
	II.2.1 Introduction	36
	II.2.2 L'uranium pentavalent en solution aqueuse : quelles conditions pour le stabiliser ?	37
	II.2.3 L'interaction cation-cation	40
	II.2.4 L'uranyle hexavalent et pentavalent en solution non-aqueuse	41
	II.2.5 Etudes de complexes d'uranyle(V) formés par voie électrochimique	42
	II.2.6 Première isolation d'un complexe d'uranyle pentavalent	44
	II.2.7 Première synthèse d'un complexe d'uranyle pentavalent	45
	II.2.8 Chimie de coordination de l'uranyle pentavalent, résultats obtenus au laboratoire	46
	II.2.9 De l'uranyle hexavalent à l'uranyle pentavalent, la voie par réduction chimique	48
III.	Contexte et objectifs du travail	54
	Références	57

Chapitre II : Chimie redox de l'uranium dans ses bas degrés d'oxydation (III et IV) 65

I. Hydrolyse contrôlée 68

<i>I.1. Synthèse des clusters « U₆O₈ » (1-4)</i>	68
I.1.1 Description des synthèses et des structures	68
I.1.1.1 Le cluster « U ₆ O ₈ K ₂ » (1)	68
I.1.1.2 Le cluster « U ₆ O ₈ K ₄ » (2)	71
I.1.1.3 Le cluster « U ₆ O ₈ K ₆ » (3)	74
I.1.1.4 Le cluster « U ₆ O ₈ H ₂ O » (4)	76
I.1.2 Résumé des différents clusters obtenus	77
I.1.3 Résumé des conditions de réaction	78
I.1.4 Chimie en solution : de la molécule à l'assemblage	79
I.1.4.1 Suivi cinétique par spectroscopie Visible-PIR	79
I.1.4.2 Spectres Visible-PIR de cristaux du cluster « U ₆ O ₈ K ₂ » (1)	80
I.1.4.3 RMN du fluor	81
<i>I.2. Synthèse du cluster « U₁₂O₂₀ » (5)</i>	82
I.2.1 Synthèse et structure	82
I.2.2 Suivi cinétique par spectroscopie Visible-PIR	84
I.2.3 Isolation d'intermédiaires de réaction	86
I.2.4 Réactivité des assemblages vis-à-vis de l'oxygène et de l'eau	87
<i>I.3. Chimie de coordination des clusters 1-5</i>	87
I.3.1 Synthèse du cluster [U ₆ O ₄ (OH) ₄ (η-dbm) ₁₂] (6)	87
I.3.2 Structure en solution	89
I.3.3 Influence du ligand sur l'assemblage en solution	91

II. Oxydation contrôlée par l'azoture 93

<i>II.1. Introduction</i>	93
<i>II.2. Synthèse du complexe azoture d'uranium</i>	94
II.2.1 Le complexe « [U(N ₃) ₇]Cs ₃ » (7)	94
II.2.2 Le complexe [U(N ₃) ₄ (py) ₄] (8)	95
<i>II.3. Réactivité avec l'uranium(III)</i>	95
II.3.1 Synthèse et structure du complexe 9	95
II.3.2 Structure en solution	97

III.	Magnétisme des assemblages	99
	<i>III.1. Introduction</i>	99
	<i>III.2. Le cluster $\{[U_4(\mu_4-N)(\mu-N_3)_8(CH_3CN)_8I_6][Cs(CH_3CN)_3]\}_n$</i>	99
	<i>III.3. Les clusters oxo</i>	101
	III.3.1 Le complexe $[U_{12}(\mu_3-O)_{12}(\mu_3-OH)_{12}(\mu_2-OTf)_{16}I_2(CH_3CN)_8]$ (5)	101
	III.3.2 Le complexe $[U_6O_4(OH)_4(\eta-dbm)_{12}]$ (6)	102
IV.	Oxydation contrôlée et stabilisation d'uranyle(V)	104
	<i>IV.1. Réactivité d'oxydation</i>	105
	IV.1.1 Dioxygène et oxydation chimique	105
	IV.1.2 Effet de l'eau	106
	<i>IV.2. Réactivité dans les solvants</i>	106
	<i>IV.3. Synthèse du complexe $[UO_2py_5]I$ (11)</i>	107
	IV.3.1 Spectroscopie Vis-PIR	108
	IV.3.2 Mesures d'électrochimie	110
V.	Conclusion et perspectives	112
	Références	114
	Chapitre III : Chimie de coordination de l'uranyle(V)	117
I.	Assemblages polymétalliques d'uranyle(V)	120
	<i>I.1. Résumé des résultats préliminaires</i>	120
	I.1.1 Généralités	120
	I.1.2 Le complexe $\{[UO_2(dbm)_2]_4[K_6py_{10}]\} \cdot I_2$ (12)	120
	<i>I.2. Synthèse du complexe $\{[UO_2(dbm)_2]_4[K_4(CH_3CN)_4]\}$ (13)</i>	121
	<i>I.3. Synthèse du complexe $[UO_2(dbm)_2K(18C6)]_2$ (14)</i>	126
	<i>I.4. Structure en solution des trois assemblages (12-14)</i>	128
	I.4.1 Le complexe $\{[UO_2(dbm)_2]_4[K_6py_{10}]\} \cdot I_2$ (12) dans la pyridine	129
	I.4.2 Le complexe $\{[UO_2(dbm)_2]_4[K_4(CH_3CN)_4]\}$ (13) dans l'acétonitrile	130
	I.4.3 Les complexes 12 et 13 dans le thf	131
	I.4.4 Le complexe $\{[UO_2(dbm)_2]_4[K_4(CH_3CN)_4]\}$ (13) dans la pyridine	132
	I.4.5 Spectrométrie de masse des complexes 12 et 13	133
	I.4.6 Le complexe $[UO_2(dbm)_2K(18C6)]_2$ (14) en solution	134
	I.4.7 Spectrométrie de masse du complexe 14	137

I.4.8	Structure des complexes 12-14 dans le dmso	138
I.4.9	Résumé de la structure en solution des complexes 12-14	140
I.4.10	Spectroscopie Visible-Proche Infrarouge (Vis-PIR)	141
I.5.	<i>Stabilité des complexes 12-14 en solution</i>	144
I.5.1	Stabilité des complexes 12-14 dans le dmso	144
I.5.2	Stabilité du complexe $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(18\text{C}6)]_2$ (14) dans la pyridine	145
I.5.3	Stabilité des complexes 12 et 13 dans la pyridine	147
I.5.4	Stabilité du complexe $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_4(\text{CH}_3\text{CN})_4]\}$ (13) dans le thf	148
I.5.5	Stabilité en présence d'eau	149
II.	Synthèse de complexes monomères d'uranyle(V)	151
<hr/>		
II.1.	<i>Introduction</i>	151
II.2.	<i>Réaction du polymère et du ligand salophen²⁻</i>	152
II.3.	<i>Le ligand salan-^tBu₂²⁻</i>	153
II.3.1	Synthèse du complexe $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})\text{K}]_n$ (15)	153
II.3.2	Synthèse du complexe $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})\text{K}(18\text{C}6)]$ (16)	154
II.3.3	Synthèse du complexe $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})]$ (17)	156
II.3.4	Isolation du complexe $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})][\text{Cp}^*\text{Co}]$ (18)	157
II.4.	<i>Structure et stabilité des complexes 15-18 en solution</i>	159
II.4.1	Spectroscopie RMN	159
II.4.1.1	$[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})\text{K}]_n$ (15) et $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})\text{K}(18\text{C}6)]$ (16)	159
II.4.1.2	Le complexe $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})]$ (17)	161
II.4.1.3	Le complexe $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})][\text{Cp}^*\text{Co}]$ (18)	162
II.4.2	Spectroscopie Visible proche infrarouge	165
II.5.	<i>Le ligand salan-Me₂²⁻</i>	167
II.5.1	Synthèse du complexe $[\text{UO}_2(\text{salan-Me}_2)(\text{py})]$ (19)	167
II.5.2	Réduction du complexe $[\text{UO}_2(\text{salan-Me}_2)(\text{py})]$ (19)	168
II.6.	<i>Le ligand salophen-^tBu₂²⁻</i>	169
II.6.1	Synthèse du complexe $[\text{UO}_2(\text{salophen-}^t\text{Bu}_2)(\text{S})\text{K}]$	170
II.6.2	Structure en solution et stabilité	171
II.6.3	Spectroscopie Visible Proche Infrarouge	173
II.7.	<i>Réactivité</i>	174
II.7.1	Réactivité vis-à-vis de la présence d'eau	174
II.7.2	Réactivité d'oxydation	175
II.7.3	Electrochimie	176

III. Magnétisme des composés d'uranyle(V)	180
<i>III.1. Généralités</i>	180
<i>III.2. Magnétisme des complexes polymères et des monomères (10, 15, 16 et 20)</i>	180
<i>III.3. RPE des complexes polymères et des monomères (10, 11, 15, 16 et 20)</i>	183
<i>III.4. Magnétisme des assemblages polymétalliques (13 et 14)</i>	186
IV. Conclusion et perspectives	190
Références	192
Conclusion générale	197
Experimental Part (Partie expérimentale)	201
I. Materials and methods	201
<i>I.1. Solvents and starting materials</i>	201
I.1.1 General	201
I.1.2 Azides reactants	201
I.1.3 Starting material	202
<i>I.2. Characterizations</i>	202
I.2.1 Magnetic measurements	202
I.2.2 Electrochemistry	202
I.2.3 EPR measurements	203
I.2.4 FTIR spectra	203
I.2.5 NMR studies	203
I.2.6 UV-Vis-NIR studies	205
I.2.7 Mass spectrometry	205
I.2.8 X-Ray crystallography	205
II. Syntheses	207
<i>II.1. Ligands</i>	207
II.1.1 Synthesis of Kdbm (potassium dibenzoylmethanate)	207
II.1.2 Synthesis of H ₂ salan-R ₂	207
II.1.3 Synthesis of K ₂ salan-R ₂	208
II.1.3.1 K ₂ salan- ^t Bu ₂	208
II.1.3.2 K ₂ salan-Me ₂	208

II.1.4	Synthesis of H ₂ salophen- ^t Bu ₂ and K ₂ salophen- ^t Bu ₂	208
II.2.	<i>Complexes</i>	209
II.2.1	Synthesis of the complex [U ₁₂ (μ ₃ -OH) ₈ (μ ₃ -O) ₁₂ I ₂ (μ-OTf) ₁₆] (5)	209
II.2.2	Isolation the “U ₆ O ₈ ” clusters (1-4)	209
II.2.3	Isolation of the reaction intermediates of the controlled hydrolysis of [UI ₃ (thf) ₄]	209
II.2.4	Isolation of complexes 1 and 3 from controlled hydrolysis of U(IV) complexe	210
II.2.5	Synthesis of the complex [U ₆ O ₄ OH ₄ (η-dbm) ₁₂] (6)	211
II.2.5.1	Synthesis from [UI ₃ (thf) ₄]	211
II.2.5.2	Synthesis from [U(OTf) ₃ (CH ₃ CN) ₃]	211
II.2.5.3	Synthesis from isolated mixture of the cluster 1-4	212
II.2.5.4	Synthesis from the cluster 5	212
II.2.6	Isolation of [U(N ₃) ₄ (py) ₄] (8)	212
II.2.7	Synthesis of {[U ₄ (μ ₄ -N)(μ-N ₃) ₈ (CH ₃ CN) ₈ I ₆][(Cs(CH ₃ CN) ₃)] _∞ } (9)	213
II.2.8	Synthesis of {[UO ₂ py ₅][KI ₂ py ₂]} _n (10)	213
II.2.9	Reaction of {[UO ₂ py ₅][KI ₂ py ₂]} _n (10) with O ₂ , CuI and PyNO	213
II.2.10	Reaction of {[UO ₂ py ₅][KI ₂ py ₂]} _n (10) with H ₂ O	214
II.2.11	Isolation of [UO ₂ py ₅]I (11)	214
II.2.12	Synthesis of {[UO ₂ (dbm) ₂] ₂ [K(Py) ₂] ₂ [μ ₈ -K(Py)] ₂ I ₂ } (12)	214
II.2.13	Synthesis of {[UO ₂ (dbm) ₂] ₄ [K ₄ (CH ₃ CN) ₄]} (13)	214
II.2.14	Synthesis of [UO ₂ (dbm) ₂ K(18C6)] ₂ (14)	215
II.2.15	The decomposition products [UO ₂ (dbm) ₂ Py] and [U(dbm) ₄]	215
II.2.16	The reaction of [UO ₂ (dbm) ₂ K(18C6)] ₂ (14) with K(18C6)(dbm)	216
II.2.17	Synthesis of [UO ₂ (salan- ^t Bu ₂)(py)] (17)	216
II.2.18	Synthesis of [UO ₂ (salan-Me ₂)(py)] (19)	217
II.2.19	Synthesis of [UO ₂ (salan- ^t Bu ₂)(py)K] _n (15)	218
II.2.20	Synthesis of [UO ₂ (salan- ^t Bu ₂)(py)(K)(18C6)] (16)	219
II.2.21	Isolation of [UO ₂ (salan- ^t Bu ₂)(py)][Cp* ₂ Co] (18)	220
II.2.22	Synthesis of [UO ₂ (salophen- ^t Bu ₂)(py)K] (20)	221
II.2.23	Synthesis of [UO ₂ (salophen- ^t Bu ₂)(py)] (22)	221
II.2.24	Oxidation of [UO ₂ (salan- ^t Bu ₂)(py)K] _n (15) with I ₂	222
II.2.25	Oxidation of [UO ₂ (salan- ^t Bu ₂)(py)K] _n (15) with O ₂	222
II.2.26	Oxidation of [UO ₂ (salan- ^t Bu ₂)(py)K] _n (15) with CuI	222
II.2.27	Reaction of [UO ₂ (salan- ^t Bu ₂)(py)K] _n (15) with H ₂ O	223
II.2.28	Reaction of [UO ₂ (salophen- ^t Bu ₂)(py)K] (20) with H ₂ O	223

III. Crystallography **225**

References **242**

Publications **243**

Abréviations

acac ⁻	Acétylacétonate
BTP	Bis-triazinylpyridine
CH ₂ Cl ₂	Dichlorométhane
COSY	Correlation spectroscopy
DFT	Density Functional Theory
DIAMEX	Diamide extraction
dme	Diméthyl éther
dmf	Diméthylformamide
dmsO	Diméthylsulfoxyde
EXAFS	Extended X-Ray absorption fine structure
HESX	High-energy X-ray scattering
HOMO	Highest occupied molecular orbital
IR	Infrarouge
Kdbm	Dibenzoilméthanate de potassium
LMCT	Ligand to metal charge transfer
MLCT	Metal to ligand charge transfer
MOX	Mixed oxide fuel
NOESY	Nuclear Overhauser effect spectroscopy
ORTEP	Oak ridge thermal-ellipsoid plot program
PFGSTE	Pulsed-field gradient stimulated echo
PIR	Proche infrarouge
PUREX	Plutonium and uranium refining by extraction
py	Pyridine
RMN	Résonance magnétique et nucléaire
RPE	Résonance paramagnétique électronique
SANEX	Selective actinide extraction
TA	Température ambiante
TBP	Tributylphosphate
TIP	Temperature independent paramagnetism
thf	Tétrahydrofurane
Tpa	Tris[(2-pyridyl)méthyl]amine
UV	Ultra-violet
Vis	Visible
XAS	X-ray absorption spectroscopy

L'uranium est l'élément naturel le plus lourd présent sur Terre (numéro atomique 92). Il est distribué à l'état de traces dans toute l'écorce terrestre principalement dans les roches granitiques et sédimentaires ainsi que sous forme dissoute dans les eaux naturelles. Son minerai, la pechblende (UO_2), est exploité un peu partout dans le monde principalement au Canada, en Australie et en Afrique. Peu radioactif, il est constitué de 99.27% d' ^{238}U et de 0.72% d' ^{235}U . L'énergie nucléaire civile développée dans les années d'après guerre constitue la principale utilisation de l'uranium dans le monde entier. En France, près de 80% de l'électricité est d'origine nucléaire. Chaque année, les 58 réacteurs des 19 centrales produisent près de 1100 tonnes de déchets radioactifs. Du fait de leur radiotoxicité, leur retraitement et l'étude de leur comportement en milieu naturel constitue un problème crucial qui justifie les nombreuses recherches effectuées.

Les actinides ont notamment la capacité à s'agréger et à former des particules de taille nanométriques qui peuvent poser des problèmes aussi bien lors de l'étude de la spéciation de ces éléments dans l'environnement que dans les conditions de stockage et de retraitement des déchets nucléaires. A cause de ces problèmes de spéciation, leur étude constitue un axe de recherche particulièrement intéressant dans la chimie des actinides. Cependant, peu d'exemples traitent de leur synthèse en raison de la difficulté à les obtenir de façon contrôlée.

De plus, le stock d'uranium appauvri issu de l'enrichissement en isotope fissile ^{235}U (240 000 tonnes pour la France) constitue une quantité non négligeable d'un élément valorisable très peu radioactif qui ouvre des perspectives de recherche dans de nombreux domaines encore très peu développés avec cet élément, de la catalyse au stockage d'énergie. Les complexes d'uranium, et en particulier les complexes polymétalliques d'uranium, possèdent ainsi de fortes implications fondamentales pour l'étude de leurs propriétés spectroscopiques ou magnétiques en vue du développement de nouveaux matériaux à base d'actinides.

L'objectif de ce travail de thèse est de réaliser la synthèse d'assemblages polymétalliques à base d'uranium en mettant à profit quelques aspects de sa réactivité redox et de sa chimie de coordination. La caractérisation de ces assemblages, l'étude de leur formation, de leur stabilité ou de leur dissociation constitue une partie importante de ce travail de thèse. Après une partie introductive présentant quelques aspects de la chimie des actinides et de l'uranium en particulier, un second chapitre sera consacré à la synthèse d'assemblages polymétalliques par le contrôle de la chimie redox de l'uranium dans ces bas degrés d'oxydation puis, dans un troisième chapitre, la chimie de coordination de l'uranyle pentavalent sera développée.

Chapitre I : Introduction

I.	L'uranium et les actinides	13
	<i>I.1. Propriétés fondamentales des actinides</i>	14
	<i>I.2. Propriétés spectroscopiques et magnétiques</i>	17
	<i>I.3. Spéciation des actinides</i>	17
	I.3.1 Le retraitement des déchets nucléaires	17
	I.3.2 Les actinides dans l'environnement	20
	<i>I.4. Vers des matériaux à base d'actinides ?</i>	21
II.	La chimie moléculaire de l'uranium	24
	<i>II.1. L'uranium dans ses bas degrés d'oxydation (III et IV)</i>	24
	II.1.1 Synthèse des produits de départ d'uranium trivalent et tétravalent	24
	II.1.2 Assemblages polymétalliques à base d'uranium	26
	II.1.3 Réactivité de l'uranium et synthèse d'assemblages polymétalliques	29
	II.1.3.1 Réactivité avec le diazote	29
	II.1.3.2 Réactivité in situ avec le solvant et le ligand	31
	II.1.3.3 Réactivité avec l'azote	31
	II.1.3.4 Réactivité avec les chalcogènes	32
	II.1.3.5 Réactivité avec l'eau	33
	II.1.3.6 Les assemblages d'uranium oxo/hydroxo	34
	<i>II.2. Chimie de l'uranyle pentavalent</i>	36
	II.2.1 Introduction	36
	II.2.2 L'uranium pentavalent en solution aqueuse : quelles conditions pour le stabiliser ?	37
	II.2.3 L'interaction cation-cation	40
	II.2.4 L'uranyle hexavalent et pentavalent en solution non-aqueuse	41
	II.2.5 Etudes de complexes d'uranyle(V) formés par voie électrochimique	42
	II.2.6 Première isolation d'un complexe d'uranyle pentavalent	44
	II.2.7 Première synthèse d'un complexe d'uranyle pentavalent	45
	II.2.8 Chimie de coordination de l'uranyle pentavalent, résultats obtenus au laboratoire	46
	II.2.9 De l'uranyle hexavalent à l'uranyle pentavalent, la voie par réduction chimique	48
III.	Contexte et objectifs du travail	54
	Références	57

I. L'uranium et les actinides

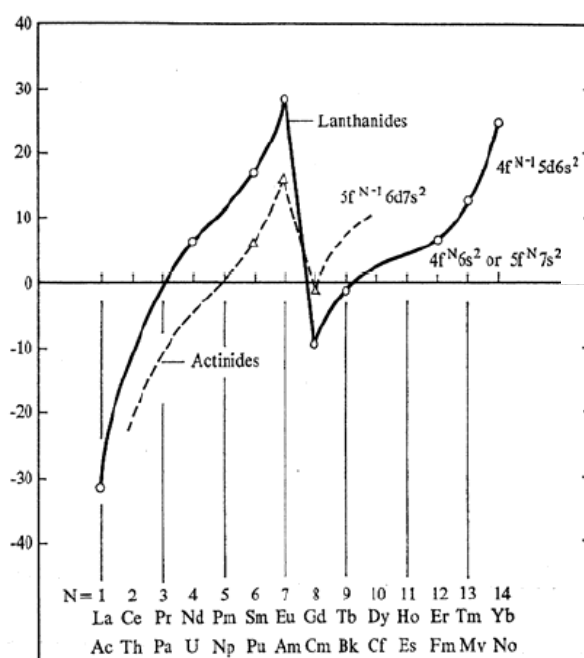
L'uranium a été découvert en 1789 par le chimiste allemand Martin Klaproth en analysant des minerais extraits des mines d'or de Joachimstal dans l'actuelle Tchéquie. Il nomme le nouvel élément en référence à son compatriote William Herschel, découvreur, huit ans auparavant, de la planète Uranus. En 1896, en étudiant des sels d'uranium, le physicien français Henri Becquerel remarque qu'au contact du minerai, des plaques photographiques sont imprimées sans avoir été soumises à la lumière. L'étude de ce rayonnement qu'il nomma *rayon uranique* constitue le sujet de thèse d'une jeune scientifique, Marie Curie, qui montrera qu'il n'est pas spécifique à l'uranium. Elle choisit de nommer cette nouvelle propriété « la radioactivité » en référence au radium qu'elle vient de découvrir.¹ Jusque dans les années 1930 on exploite l'uranium pour le radium auquel on confère des propriétés anticancéreuses « miracles ». Cependant, à cette époque, les physiciens atomistes s'intéressent de plus en plus à l'uranium. Ainsi, à la veille de la seconde guerre mondiale, en 1939, Otto Hahn découvre la fission nucléaire en Allemagne.² Aux Etats-Unis, le physicien italien Enrico Fermi et son équipe construisent une « pile nucléaire » qui produit la première réaction en chaîne contrôlée en 1942. Au vu du contexte de guerre, les Etats-Unis réunissent une équipe d'éminents chercheurs de nombreux différents pays pour travailler dans le plus grand secret sur cette nouvelle énergie. Leur travail, connu sous le nom de « Projet Manhattan » sera à l'origine d'une bombe nucléaire testée dans le désert du Nouveau Mexique dont le monde prendra conscience du pouvoir de destruction quelques mois plus tard sur les villes japonaises d'Hiroshima et de Nagasaki. L'uranium et l'énergie nucléaire présentent alors leur second visage à l'origine de leur réputation contrastée, tantôt énergie de choix comme alternative aux énergies fossiles carbonées, tantôt énergie si destructrice qu'elle effraie.

Parallèlement, l'étude de la fission de l'uranium sera à l'origine de la découverte de nouveaux éléments depuis 1940 et la découverte du neptunium et du plutonium à Berkeley en Californie, que leurs découvreurs continuent de nommer en référence aux planètes qui suivent Uranus dans le système solaire, Neptune et Pluton. Grâce aux travaux de Glenn Seaborg, ces nouveaux éléments que l'on nomme les transuraniens sont regroupés avec l'uranium, le thorium, le protactinium et l'actinium dans une nouvelle famille d'éléments situés en dessous des lanthanides dans la classification périodique de Mendeleïev : les actinides.

I.1. Propriétés fondamentales des actinides

Les actinides de la première moitié de la sous-couche 5f, dont l'uranium, possèdent des caractéristiques particulières qui les distinguent à la fois des lanthanides (4f) et des éléments de transition. Ainsi, dans la série des lanthanides, le remplissage de la sous-couche 4f commence au cérium pour se terminer à l'ytterbium pour lequel la sous-couche est pleine. (Le lanthane ne possède pas d'électrons f car l'énergie de la sous-couche 5d est plus faible que la 4f.) Dans le cas des actinides, le remplissage de la sous-couche f est moins progressif que pour les lanthanides en raison du plus faible écart énergétique 5f-6d (Figure I.1 et Tableau I.1). Pour le thorium, par exemple, la sous couche 6d est plus basse que la sous-couche 5f ce qui explique qu'il n'y ait pas d'électrons dans la sous couche f qui commence à se remplir à partir du protactinium tout en continuant d'impliquer la sous-couche d jusqu'au neptunium. La configuration particulière du curium ($5f^7 6d^1 7s^2$) s'explique par la stabilisation de la configuration demie-remplie de la sous-couche 5f. (Cette configuration est équivalente à celle du gadolinium situé juste au dessus dans la classification périodique, $4f^7 5d^1 6s^2$).

Figure I.1 : Positions relatives approximatives des configurations $f^n s^2$ et $f^{n-1} d s^2$ dans le cas des actinides et des lanthanides.



La conséquence du faible écart énergétique 5f-6d est une plus grande disparité des états d'oxydation dans la série des actinides que dans la série des lanthanides, en particulier pour les éléments de la première partie de la série. Ainsi, l'uranium, le neptunium, le plutonium ou l'américium par exemple, pourront se trouver à des états d'oxydation allant de +III à +VI. Par ailleurs, pour ces

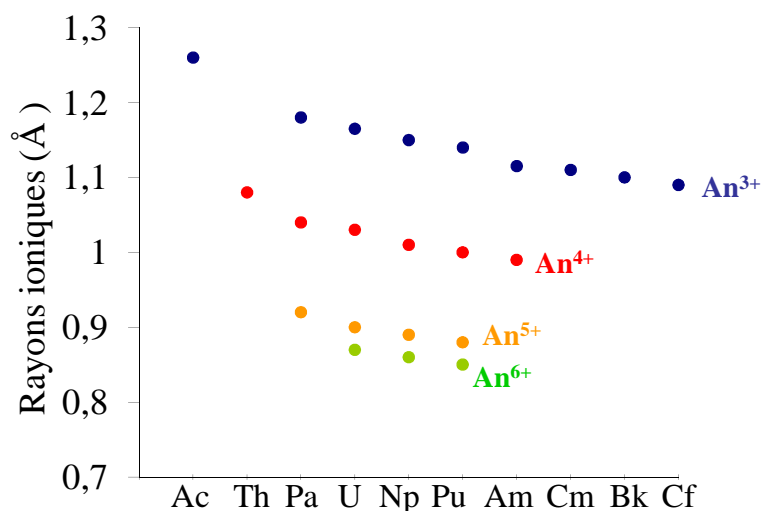
éléments qui peuvent présenter un état d'oxydation élevé (U-Am), la charge effective est souvent réduite par la formation d'espèces oxygénées remarquablement stables généralement du type MO_2^+ ou MO_2^{2+} en fonction de l'élément. Ces caractéristiques particulières sont à l'origine de la spéciation complexe de ces éléments en solution et seront discutées dans ce travail.

Tableau I.1 : Structure électronique et états d'oxydation des actinides, en gras, états d'oxydation les plus stables, (), états d'oxydation instables.

Z	Symbole	Nom	Configuration électronique	Etats d'oxydation
89	Ac	Actinium	$6d^1 7s^2$	3
90	Th	Thorium	$6d^2 7s^2$	(2) (3) 4
91	Pa	Protactinium	$5f^2 6d^1 7s^2$ ou $5f^1 6d^2 7s^2$	(3) 4 5
92	U	Uranium	$5f^3 6d^1 7s^2$	3 4 5 6
93	Np	Neptunium	$5f^4 6d^1 7s^2$ ou $5f^5 7s^2$	3 4 5 6 7
94	Pu	Plutonium	$5f^6 7s^2$	3 4 5 6 7
95	Am	Américium	$5f^7 7s^2$	(2) 3 4 5 6
96	Cm	Curium	$5f^7 6d^1 7s^2$	3 4
97	Bk	Berkélium	$5f^9 7s^2$	3 4
98	Cf	Californium	$5f^{10} 7s^2$	3
99	Es	Einsteinium	$5f^{11} 7s^2$	3
100	Fm	Fermium	$5f^{12} 7s^2$	3
101	Md	Mendélévium	$5f^{13} 7s^2$	3
102	No	Nobelium	$5f^{14} 7s^2$	2 3
103	Lw	Lawrencium	$5f^{14} 6d^1 7s^2$	3

Comme pour les lanthanides, le rayon ionique des actinides diminue le long de la série pour un degré d'oxydation donné (figure I.2). Cette contraction s'explique par la capacité moindre des électrons f à faire écran entre la charge nucléaire et les autres électrons de valences.

Figure I.2 : Rayons ioniques des actinides à différents degrés d'oxydation pour une coordination de 6 d'après les valeurs de Shannon.³



En raison d'une plus grande extension radiale des orbitales $5f$ par rapport aux orbitales $6s$ et $6p$, la liaison actinide-ligand des actinides du début de la série peut présenter un caractère covalent contrairement aux lanthanides et aux autres actinides pour lesquels la liaison est purement ionique. Cette caractéristique a été démontrée expérimentalement par RPE de UF_3 dans un réseau CaF_2 .⁴ En effet, une interaction entre le noyau de fluor et le spin électronique de l'uranium trivalent a été mise en évidence lors de cette expérience suggérant un faible recouvrement entre les orbitales $5f$ et le fluor et *de facto* une contribution covalente à la liaison. L'étude détaillée de la liaison métal-ligand des composés d'actinides et d'uranium en particulier est très discutée dans la littérature.⁵ De nombreuses études expérimentales et théoriques ont mis en évidence le caractère covalent de la liaison dans des complexes organométalliques d'uranium,⁶⁻⁸ des complexes d'uranium de différente nucléarité⁹⁻¹³ et présentant différents degrés d'oxydation.¹⁴

Cependant, bien que les actinides du début de la série et en particulier l'uranium puissent présenter un caractère covalent, la liaison n'est pas directionnelle comme elle peut l'être dans le cas de métaux de transition. En effet, la liaison reste principalement de nature électrostatique et de ce fait, les géométries de coordination sont variables et principalement influencées par des facteurs stériques. Le nombre de coordination (CN) varie donc en fonction du degré d'oxydation (*i.e.* de la taille du cation) et de la géométrie et de l'encombrement stérique du ligand.^{4,15} Enfin, les actinides sont classés comme des acides « durs » selon la classification de Pearson.^{16,17} Les interactions avec les atomes donneurs durs (O, F) vont donc être privilégiées en particulier pour les plus hauts degrés d'oxydation.

1.2. Propriétés spectroscopiques et magnétiques

Une conséquence des propriétés fondamentales des actinides et de l'uranium en particulier est l'utilisation d'une grande diversité de méthodes physico-chimiques selon le complexe que l'on étudie. Ainsi, en spectroscopie UV-Visible et Proche infrarouge, si les transitions f-f sont interdites par les règles de Laporte, leur étude est particulièrement intéressante. En effet l'interaction des orbitales 5f avec le ligand peut conduire à l'augmentation des coefficients d'extinction ou à des effets néphélauxétiques qui renseignent sur la structure en solution. De plus, en raison de la proximité des niveaux énergétiques des orbitales de valence, il est possible d'observer des transitions 5f-6d et des transitions de transfert de charge (MLCT ou LMCT). Ces dernières, présentes dans la partie visible du spectre, sont responsables des couleurs assez marquées des complexes d'actinides.

L'analyse des propriétés magnétiques des composés d'actinides est assez complexe. En effet, il faut prendre en compte de nombreux paramètres ce que rend leur étude moins systématique que pour les métaux de transition ou les lanthanides. Ainsi, il faut prendre en compte un couplage spin-orbite important ($\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$), l'influence du champ des ligands sur l'éclatement des niveaux, et selon le degré d'oxydation, un terme de répulsion inter-électronique souvent proche en énergie du couplage spin-orbite et du champ des ligands.¹⁸ La conséquence de ces caractéristiques est l'absence de schéma de couplage adapté ce qui peut gêner la traduction de la susceptibilité magnétique en nombre d'électrons non appariés à l'aide d'une formule simple. C'est pour cette raison, que dans la plupart des cas, les études magnétiques des actinides doivent être accompagnées d'autres données structurales, ou de mesures RPE lorsque le composé le permet. Au cours de ce travail, ces considérations seront discutées plus en détail.

Dans le cas particulier de l'uranium, la spectroscopie RMN du proton (^1H) est largement utilisée en raison de la présence de raies assez fines et bien résolues pour la plupart des complexes d'uranium qu'ils soient trivalent, tétravalent, pentavalent ou hexavalent.

1.3. Spéciation des actinides

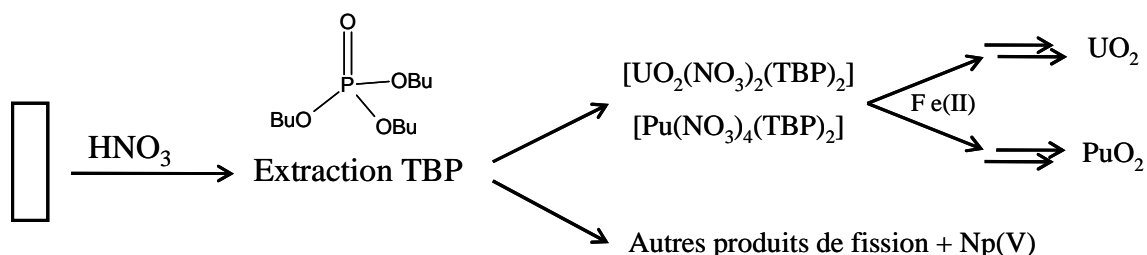
I.3.1 Le retraitement des déchets nucléaires

L'étude de la spéciation des actinides dans les conditions du retraitement nucléaire et dans l'environnement constitue un des axes de recherche principal de la chimie des actinides. En effet, la demande croissante en énergies non carbonées risque d'augmenter considérablement la quantité de déchets radioactifs issus de la filière de l'énergie nucléaire. Lorsqu'un réacteur nucléaire fonctionne, le combustible, au départ constitué d'uranium enrichi en isotope fissile ^{235}U , est consommé et se charge

peu à peu de nombreux autres éléments. Lorsqu'il doit être remplacé, le combustible usagé contient alors des actinides majeurs (uranium, plutonium), des actinides mineurs (américium, curium, neptunium) et des produits de fission (autres éléments plus légers). La radiotoxicité de ce combustible usagé peut durer plusieurs millions d'années. En fonction des pays, ces déchets nucléaires sont, soit stockés directement à la sortie de la centrale, soit retraités afin de minimiser leur radiotoxicité et leur volume. La France est engagée dans la procédure du retraitement de ces déchets et possède à la Hague la plus grosse capacité de retraitement au monde (1700 t/an).

Le procédé de retraitement est baptisé PUREX (Plutonium Uranium Refining by Extraction). Après dissolution du combustible dans l'acide nitrique pour former les nitrates d'uranyle et de plutonium, ce procédé permet de séparer par extraction liquide-liquide dans un solvant organique par le tributylphosphate (TBP) les actinides majeurs (uranium et plutonium) de tous les autres produits de fission. Les complexes TBP d'uranyle(VI), $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_2]$ et de plutonium(IV), $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{TBP})_2]$, formés au cours de l'extraction sont ensuite séparés par réduction du plutonium.

Figure I.3 : Schéma de principe du procédé PUREX.

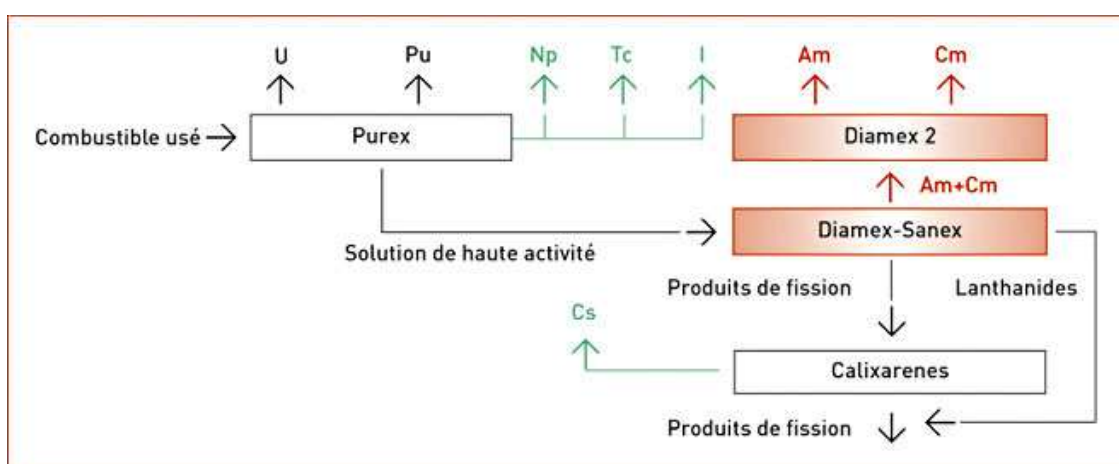


Ce procédé permet d'extraire 99,88% du plutonium du combustible usagé. Celui-ci peut être recyclé en tant que combustible MOX. Les autres déchets sont vitrifiés puis stockés en profondeur. Lors de cette étape le neptunium n'est pas extrait avec l'uranium et le plutonium. Ceci est dû à la charge positive plus faible située sur le neptunyle en raison de son degré d'oxydation(V). L'affinité du neptunium au ligand TBP n'est donc pas suffisante pour permettre son extraction. Le neptunium est très radioactif, l'étude de son analogue beaucoup moins radioactif, l'uranyle(V) est donc particulièrement intéressant afin d'envisager l'extraction du neptunium lors ce procédé.

Afin de réduire la radiotoxicité des déchets qui sont stockés, des axes de recherche prioritaires ont été définis par la loi du 30 décembre 1991 dont la réduction de l'activité des déchets de haute activité issus de PUREX. La première étape DIAMEX (**DIAM**ide **EX**traction) a été validée et consiste à séparer les actinides mineurs des produits de fission (hors lanthanides) par un extractant diamide. La seconde étape SANEX (**S**elective **Acti**Nide **EX**traction) consiste à séparer les actinides mineurs des

lanthanides en vue d'une transmutation de ces éléments. De nombreuses recherches ont été effectuées dans cette optique et de nombreuses molécules extractantes ont été testées.¹⁹ L'étude de la faisabilité et du développement industriel de cette étape est actuellement en cours avec des molécules basées sur la bis-triazinylpyridine (BTP).^{20,21} De plus, en marge du développement du procédé SANEX, de nombreuses améliorations des procédés actuels sont en cours, notamment concernant le procédé PUREX et la récupération du neptunium, du technétium et de l'iode ainsi que celle du césium lors du procédé DIAMEX (figure I.4). Au vu des résultats obtenus, une nouvelle loi a été adoptée en juin 2006 afin de poursuivre et de finaliser les recherches en ce sens.

Figure I.4 : Schéma de principe du futur retraitement du combustible usagé.



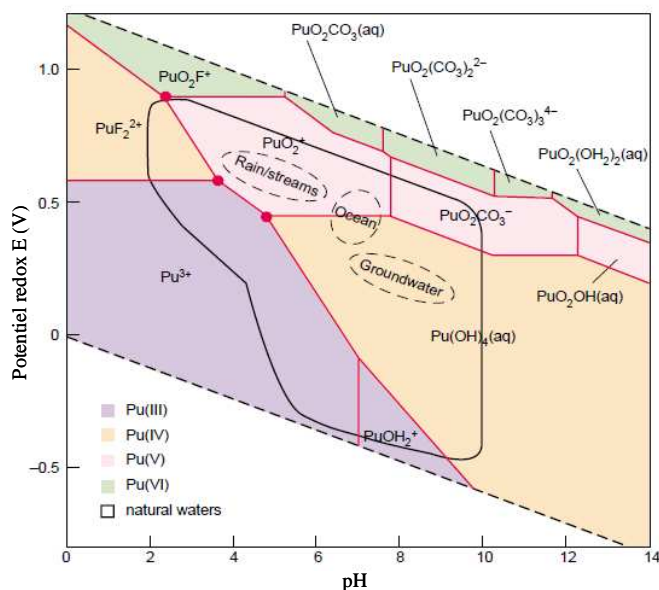
Ces recherches nécessitent la connaissance de la chimie des actinides dans les conditions du stockage et du retraitement des déchets. Or, comme nous l'avons vu précédemment, les actinides (voir propriétés fondamentales des actinides) peuvent se trouver à de nombreux degrés d'oxydation, ce qui complique passablement les études. Ainsi, lors des différents procédés les actinides peuvent être trivalents (Américium, Curium), tétravalent (plutonium), pentavalent sous forme actinyle (neptunyle) ou hexavalent sous forme actinyle (uranyle), chaque degré d'oxydation différent imposant une géométrie, une réactivité et une taille différente. Ainsi, le neptunyle(V), dont le contrôle attentif de la chimie est nécessaire lors du procédé PUREX,²² forme aisément des composés dans lesquels deux cations se coordinent mutuellement pour former des agrégats polymétalliques (connus sous le nom de cation-cation)^{23,24} Par ailleurs, de récentes autres études ont rapporté la synthèse de particules de taille nanométriques effectuées dans des conditions proches de celles que l'on peut retrouver au cours du cycle du déchet nucléaire.²⁵ La synthèse et l'étude d'assemblages polymétalliques seront discutées au cours de ce travail.

I.3.2 Les actinides dans l'environnement

Du point de vue d'un chimiste, l'environnement est particulièrement compliqué du fait de la présence simultanée de centaines de composés chimiquement actifs, qu'ils agissent en tant que complexant ou bien en tant que réactif. Ainsi, de la même façon que dans les conditions du stockage et du retraitement du combustible usagé, la capacité des actinides de subir des réactions redox et de former des composés aux géométries originales favorise la formation de composés de tailles et d'états d'oxydation variés. Seuls quelques aspects de la spéciation des actinides dans l'environnement seront développés dans cette partie.

Dans le cas du plutonium, par exemple, une eau naturelle peut contenir plusieurs degrés d'oxydation de façon simultanée comme l'exprime le diagramme de Pourbaix du plutonium présenté en Figure I.5. Ce diagramme est calculé pour une eau contenant des hydroxydes, des carbonates et des ions fluorure à des concentrations comparables à une eau naturelle alors que la concentration du plutonium est fixée à 10^{-5} M.

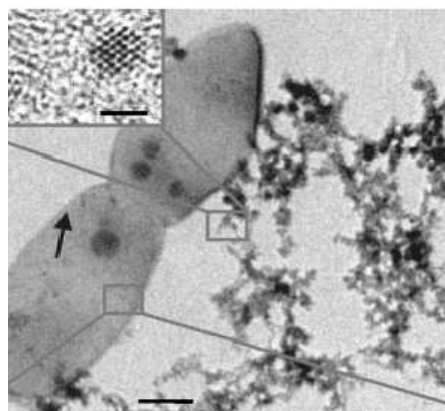
Figure I.5 : Diagramme de Pourbaix du plutonium.²⁶



Ce diagramme, déjà complexe, ne présente que la distribution des principaux composés sans insister sur leur éventuelle réactivité. Or, l'étude de la spéciation des actinides dans l'environnement doit prendre en compte de nombreux paramètres afin d'étudier leur activité redox,²⁷ leur complexation,²⁸ leur biodisponibilité vis-à-vis de bactéries ou microbes susceptibles de modifier leur état d'oxydation, leur adsorption sur des surfaces telles que les roches ou les minéraux,^{29,30} leur solubilité et leur migration²⁶ afin de trouver des solutions pour les immobiliser.

En 1991, un article de la revue *Nature* faisait état de la réduction microbienne de l'uranyle hexavalent en uranium(IV) insoluble (uraninite, UO_2).³¹ Cette découverte suggérait, des propres mots des auteurs, une méthode pour la remédiation biologique des environnements contaminés par l'uranium par immobilisation de l'uranium insoluble. Cependant, l'étude des particules d'uraninite ainsi formées a montré qu'elles sont de tailles nanométriques, ce qui ne permet pas leur immobilisation du fait de leur petite taille.³² De nombreuses études de la littérature montrent que la formation de colloïdes ou de nanoparticules d'actinides affectent la migration de ces éléments dans l'environnement.³³⁻³⁵ La compréhension de leur formation et de leur mobilité en font un enjeu majeur dans la chimie des actinides.

Figure I.6 : Nanoparticules d'uraninite (UO_2). Image TEM de nanoparticules flocculées associées avec la bactérie *Desulfosporosinus* (flèche) (image TEM haute résolution en insert) d'après la référence³²



L'étude par spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) de ce type de réduction bactérienne de l'uranyle(VI) en uranium(IV) insoluble, a montré l'implication d'un intermédiaire instable d'uranyle(V).³⁶ Or, l'uranyle pentavalent, est connu pour sa dismutation rapide en U(IV) et uranyle(IV).³⁷ Ainsi, le produit insoluble final d'uranium(IV) peut, soit provenir d'une réduction supplémentaire de cet intermédiaire pentavalent, soit de sa dismutation. Cependant, dans les mêmes conditions, l'analogue chimique stable de neptunyle(V) n'est pas réduit suggérant que l'uranium(IV) insoluble provient de la dismutation de l'uranyle pentavalent. Cette conclusion est particulièrement intéressante car l'uranyle(V) n'est stable en solution que dans des conditions très particulières de pH^{38,39} ou de concentration en carbonate,²⁸ or il serait à l'origine d'un processus très étudié par les radiochimistes. Son étude et notamment celle de sa dismutation sera discutée dans ce travail.

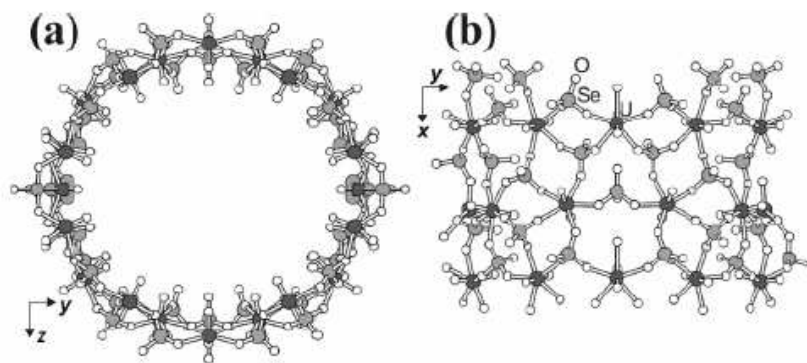
1.4. Vers des matériaux à base d'actinides ?

Au cœur de la technologie nucléaire, la recherche concernant les actinides s'oriente également vers les futurs combustibles nucléaires. Actuellement, le dioxyde d'uranium, UO_2 est privilégié dans la

plupart des centrales du monde mais il existe des alternatives. En France, le procédé PUREX permet de recycler le plutonium et de le réutiliser comme combustible en substitution d'une partie de l'uranium enrichi. L'optimisation de la synthèse de ces combustibles MOX (Mixed OXide fuel) mais aussi l'étude des combustibles nitrures et carbures sont des axes de recherche privilégiés. Les nitrures d'actinides sont une classe de composés particulièrement intéressants à cause de leur application potentielle en tant que combustible nucléaire, notamment dans les réacteurs à transmutation rapide^{40,41} en raison de leurs nombreux avantages par rapport aux conventionnels oxydes : leur densité et leur point de fusion sont plus élevées et leur conductivité thermique est meilleure.⁴² En revanche, la présence des atomes d'¹⁴N peut poser quelques problèmes au cours de la réaction et pour le retraitement en raison de la formation de ¹⁴C radioactif. Dans ces conditions les nitrures d'actinides doivent être hautement enrichis en ¹⁵N.⁴⁰ Les nitrures d'actinides moléculaires pourraient donc être des réactifs très utiles pour la synthèse de nitrures métalliques purs et hautement enrichis en ¹⁵N.

En marge des études pour la technologie nucléaire et pour la spéciation des actinides dans l'environnement, les actinides et en particulier l'uranium présentent un grand intérêt fondamental. La récente découverte des nanosphères²⁵ et des nanotubes d'uranium^{43,44} (Figure I.7) ouvre de nouvelles perspectives sur les assemblages à base d'actinides,⁴⁵ notamment sur la question de leur caractérisation en solution⁴⁶ pour les problèmes de spéciation mais aussi pour leurs propriétés magnétiques, électrochimiques ou sur leur éventuelle activité en catalyse.⁴⁷ Des composés à l'état solide de neptunium ou de plutonium possèdent, par exemple des propriétés magnétiques très intéressantes dont l'étude est peu développée jusqu'à maintenant.⁴⁸⁻⁵⁰

Figure I.7 : Représentation en des nanotubes sélénate d'uranyle dans la structure du composé $(C_4H_{12}N)_{14}[(UO_2)_{10}(SeO_4)_{17}(H_2O)]$, a) parallèlement à l'axe du tube, b) fragment du mur du tube représentant la coordination de l'uranium et du sélénium. D'après la référence⁴⁴



De plus, le stock d'uranium appauvri issu de l'enrichissement en isotope fissile ²³⁵U (240 000 tonnes pour la France) constitue une quantité non négligeable d'un élément valorisable très peu

radioactif et pour lequel il est possible d'envisager des applications notamment en catalyse⁵¹ et pour le stockage d'énergie⁵²⁻⁵⁴ au vue de sa chimie redox très riche en milieu non aqueux.

II. La chimie moléculaire de l'uranium

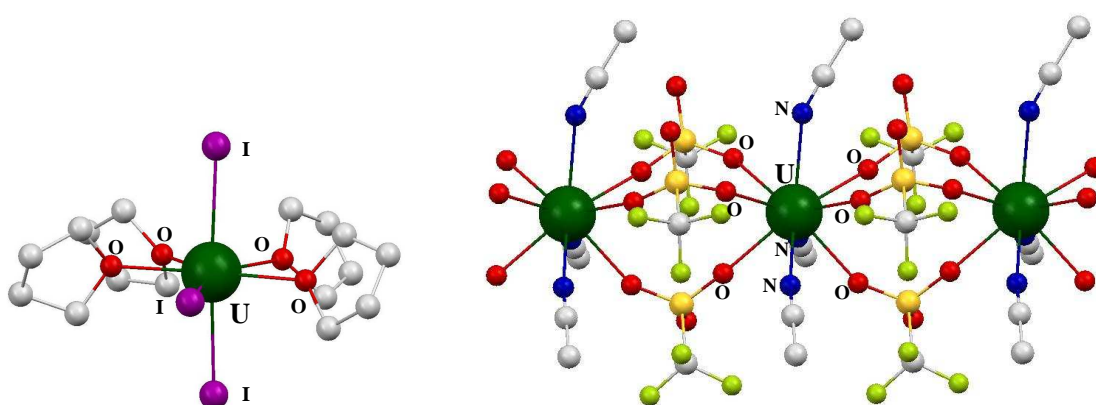
II.1. L'uranium dans ses bas degrés d'oxydation (III et IV)

II.1.1 Synthèse des produits de départ d'uranium trivalent et tétravalent

Pourtant développée depuis le projet Manhattan et les passionnantes synthèses décrites depuis cinquante ans par les groupes, entre autres, d'E.O. Fischer, A. A. Streitwieser, F. G. N. Cloke, et R. A. Andersen, la chimie inorganique en milieu non-aqueux de l'uranium est restée assez peu connue depuis le début des années 1990.⁵⁵ Ce constat est finalement assez peu surprenant au vu du manque de produits de départ facile d'accès décrits dans la littérature jusqu'à la synthèse du complexe $[\text{UI}_3(\text{thf})_4]$ décrite par Clark et Sattelberger en 1994.^{56,57} Cette synthèse s'effectue par oxydation avec du diiode sur des tournures d'uranium métal amalgamé dans le thf anhydre et produit un solide bleu foncé facilement isolable par filtration. Le rendement de cette réaction effectuée dans des conditions assez douces est élevé et il est possible d'en préparer à grande échelle. Ce composé est une formidable entrée dans la chimie de coordination de l'uranium et pas seulement de l'uranium(III) tant de nombreux composés aux degrés d'oxydation variés sont aujourd'hui préparés à partir du complexe $[\text{UI}_3(\text{thf})_4]$. L'échange des solvants et de ligands a notamment été étudié. C'est ainsi, que les solvates acétonitrile d'iodure $[\text{U}(\text{CH}_3\text{CN})_9]\text{I}_3$ ⁵⁸ et de triflate $[\text{U}(\text{OTf})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]_n$ ⁵⁹ ont été synthétisés. Ce dernier a été synthétisé au laboratoire il y a quelques années en faisant réagir dans l'acétonitrile le complexe $[\text{UI}_3(\text{thf})_4]$ et trois équivalents de triflate de potassium. Après une nuit sous agitation à température ambiante un solide vert clair correspondant au polymère de triflate d'uranium trivalent précipite et est isolé par filtration. Cependant, certaines réactions impliquant l'uranium trivalent peuvent être sensibles aux solvants et rendent nécessaire l'accès à des produits de départ sans solvants dans la sphère de coordination de l'uranium. Ainsi, Cloke et Hitchcock ont préféré UI_3 à $[\text{UI}_3(\text{thf})_4]$ pour la synthèse de leur complexe de pentalène d'uranium, $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{U}[\text{C}_{10}\text{H}_4(1,4\text{-}^i\text{Pr}_3\text{Si})_2]$ qui présente une réactivité très intéressante avec le diazote moléculaire,⁶⁰ et $[\text{UI}_3(\text{thf})_4]$ ne peut être employé lors des synthèses qui peuvent impliquer l'ouverture du thf⁶¹ ou lorsque la réactivité du solvant souhaite être étudiée en particulier.⁶² Ainsi, pour la préparation d'halogénures, la synthèse d' UI_3 proposé par Evans *et al.* en 2005⁶³ se substitue à des méthodes de synthèse plus ardues où des chauffages à des températures importantes (250-370°C) sont impliqués pour la préparation d' UI_3 ⁶⁰ ou d' UCl_3 .⁶⁴ Très récemment, la voie de synthèse d'Evans qui fait réagir l'iode directement sur les tournures d'uranium a été revisitée de façon élégante par Arnold *et al.* et a permis d'obtenir UI_3 quantitativement.⁶⁵ De

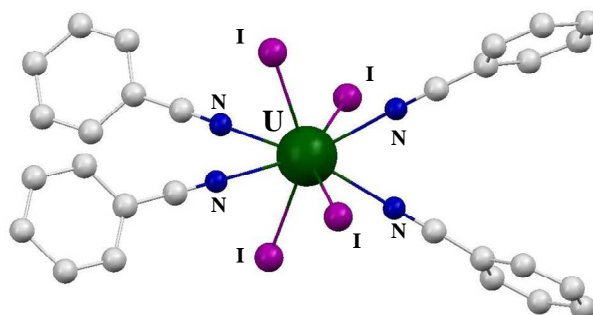
même, si la réactivité de UH_3 ⁶⁶ a été explorée⁶⁷ et a notamment permis la préparation d' $\text{U}(\text{OTf})_3$ par sa réaction avec un excès d'acide triflique,⁶⁸ sa réactivité interdit souvent la préparation de composés d'uranium trivalent et mène à des composés d'oxydation.^{59,69} En revanche, la préparation du composé $[\text{U}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$ rapportée par R.A. Andersen initialement en 1979¹⁵ et réactualisée plus récemment⁷⁰ constitue une source de complexe d'uranium trivalent sans solvant très réactive mais plus simple à manipuler. Sa protonolyse par le triflate de pyridinium dans la pyridine a permis par exemple la synthèse du complexe $[\text{U}(\text{OTf})_3\text{py}_4]$ ⁵⁹ qui a été réalisée au laboratoire.

Figure I.8 : Structure du complexe $[\text{U}_3(\text{thf})_4]^{61}$ (gauche) et du polymère de coordination $[\text{U}(\text{OTf})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]_n$ ⁵⁹(droite). Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour des raisons de clarté.



Bien que l'uranium tétravalent et notamment les composés UCl_4 ,^{71,72} UBr_4 et UI_4 ⁷³ présentent une stabilité plus grande, donc une synthèse plus accessible que leurs homologues d'uranium trivalent, la synthèse des composés halogénés d'uranium(IV) solvatés a également été entreprise assez récemment. Ainsi, le complexe $[\text{UI}_4(\text{MeCN})_4]$ a été obtenu par réaction de UCl_4 et de Me_3SiI dans l'acétonitrile puis $[\text{UI}_4(\text{py})_4]$ et $[\text{U}(\text{dmf})_9]\text{I}_4$ par traitement du complexe $[\text{UI}_4(\text{MeCN})_4]$, respectivement dans la pyridine et le dmf,⁷⁴ et le complexe $[\text{UI}_4(\text{PhCN})_4]$, très pratique à synthétiser, a lui été obtenu à partir des tournures d'uranium et du diode dans le benzonitrile.⁵⁸ Très récemment et seulement au cours de ce travail de nouveaux composés solvatés par des solvants éther (OEt_2 , OBu^n_2 et dme) d'uranium(IV) ont été synthétisés à partir d' UH_3 ou directement à partir des tournures d'uranium par différentes voies de synthèse dans l'éther ou dans le diméthoxyéthane.^{65,69} Les complexes de triflate d'uranium(IV) ont été obtenus soit par traitement d' UCl_4 par l'acide triflique à 120°C ou par traitement d' UH_3 par un excès d'acide triflique à 180°C .⁷⁵ L'utilisation des complexes de borohydrure d'uranium(IV), $[\text{U}(\text{BH}_4)]$ ¹⁷¹ sous ces différentes formes cristallines^{172,173} est assez rare dans la littérature, bien que la première synthèse date du début des années 1950. Leur utilisation dans la chimie organométallique de l'uranium a cependant démontrée leur intérêt particulier quant à leur solubilité et leur mode de coordination.¹⁷⁴

Figure I.9 : Structure du complexe $[U_4(PhCN)_4]^{58}$. Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour des raisons de clarté.



Tous les composés présentés dans cette partie ont largement contribué au développement très rapide de la chimie de l'uranium en milieu non aqueux depuis quinze ans et à la synthèse de nombreux complexes dont l'étude de la réactivité continue de produire des réactions très intéressantes comme l'activation du diazote moléculaire,^{76,77} du dioxyde de carbone⁷⁸⁻⁸⁰ ou de la liaison U-O de l'uranyle hexavalent.⁸¹ Cependant, il ne s'agira pas de présenter de manière exhaustive la chimie moléculaire de l'uranium en milieu non aqueux mais de cerner en particulier la réactivité de l'uranium dans ces bas degrés d'oxydation mise à profit pour la synthèse d'assemblages polymétalliques

II.1.2 Assemblages polymétalliques à base d'uranium

Les assemblages multimétalliques d'uranium sont particulièrement intéressants pour leur étude fondamentale et notamment en vue d'étudier leurs propriétés magnétiques.^{82,83} En effet si les éléments 5f, dont l'uranium, possèdent les caractéristiques magnétiques proches des lanthanides (couplage spin-orbite important, effet relativiste), ils s'en distinguent par leur capacité à former des interactions avec les ligands, ce qui peut conduire à des couplages magnétiques. C'est ainsi que de nombreux efforts ont été réalisés et ont conduit à la synthèse d'assemblages à base d'uranium(IV) contenant des ions lanthanides⁸⁴ ou métaux de transition⁸⁵⁻⁹³ dont certains présentent des couplages magnétiques. Le remplacement dans ces systèmes des lanthanides ou des métaux de transitions par de l'uranium(III) est très rare compte tenu de sa réactivité⁹⁴ mais permet la synthèse de complexes à valence mixte d'uranium dont l'étude se révèle encore une fois intéressante.

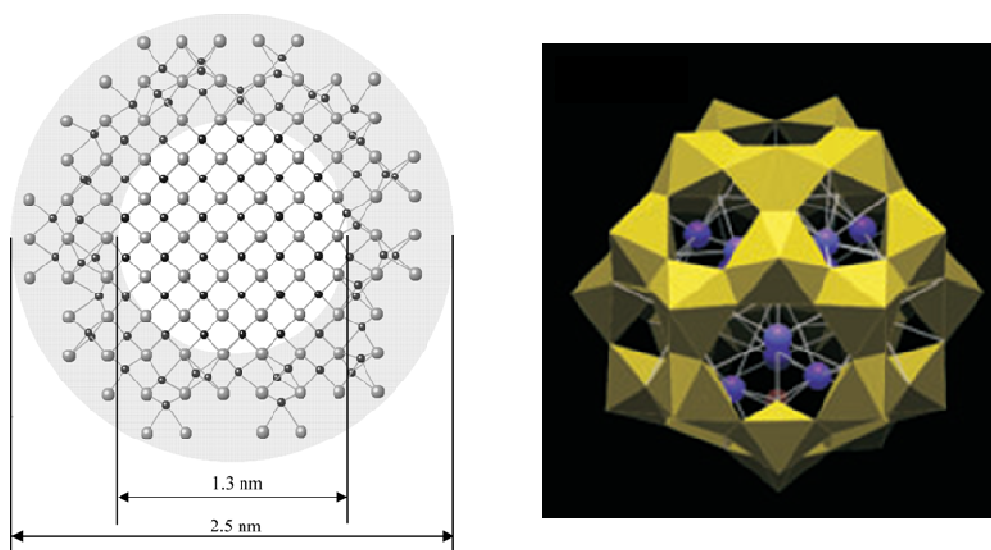
En marge des études fondamentales de spectroscopie ou de magnétisme ces assemblages d'uranium possèdent une forte implication pour la spéciation de l'uranium dans l'environnement. En effet, ce type d'agrégats ou colloïdes se forment dans l'environnement lors de réduction microbienne.³¹ Ces processus qui forment des particules insolubles sont très étudiés pour tenter de remédier à la

contamination des eaux ou des sols par l'uranium(VI). La compréhension de la formation mais aussi de la stabilité de ces composés de type colloïdal est donc un axe de recherche très privilégié.³³⁻³⁵

Les quelques exemples de la littérature qui concernent la synthèse d'assemblages de taille importante sont apparus assez récemment avec la découverte et la synthèse des clusters de Burns *et al.* synthétisés à partir de solution alcalines de nitrate d'uranyle(VI) et de peroxyde d'hydrogène à température ambiante en quelques semaines.²⁵ Ces clusters d'uranium s'arrangent en sphères dans lesquelles les ions uranium sont pontés entre eux par des peroxos (O-O), elles contiennent jusqu'à 32 atomes d'uranium. Leur charge est contrebalancée par des cations alcalins Li^+ ou K^+ donc la nature peut influencer sur la taille des nanosphères.

Cette découverte entraîne de nombreux travaux dirigés sur la synthèse mais aussi sur la caractérisation en solution de ces assemblages et sur l'étude de la relation entre structure et propriétés comme par exemple l'étude de l'influence du ratio U/O sur la solubilité des nanoparticules d'uraninite (UO_2) formée par réduction microbienne.⁹⁵

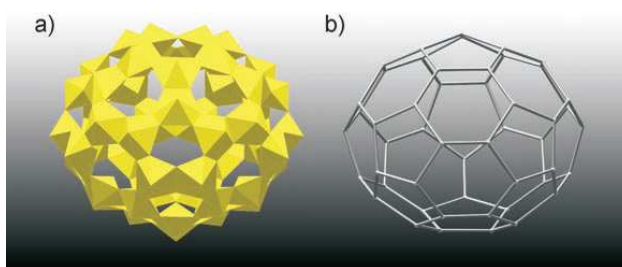
Figure I.10 : Modèle structural d'uraninite biogénique (O en noir, U en gris)⁹⁵ (gauche) et représentation des polyèdres $[\text{UO}_2(\text{O}_2)_3]$ (jaune) et des cations potassium de la nanosphère U-28 de Burns *et al.*²⁵ (droite).



La même année Krivovitchev *et al.* rapportait la synthèse également à température ambiante de nanosphère de sélénates d'uranium.⁴³ La modification des conditions de synthèse et notamment l'utilisation d'autoclave pour augmenter la température des synthèses a permis de modifier la structure et la taille de ces assemblages.^{45,96}

De la même façon l'utilisation de techniques de synthèse solvothermale pour la synthèse de ces assemblages peroxy a permis d'augmenter la taille des nanosphères d'abord à 50 atomes d'uranium⁹⁷ puis plus récemment jusqu'à 60 atomes en modifiant quelque peu la synthèse.⁹⁸

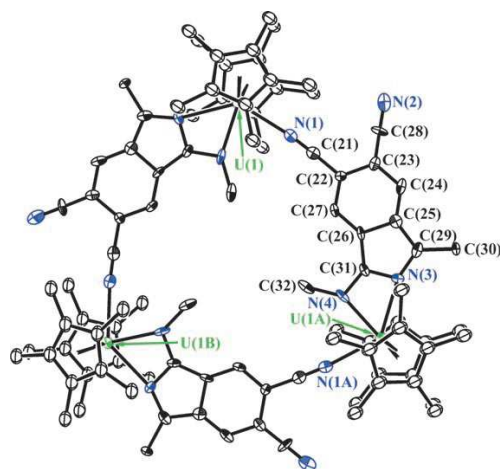
Figure I.11 : Représentation de la nanosphère U-50 des polyèdres de peroxyde d'uranyle (jaune) (a)) et des connections entre les polyèdres (b)).



Ces composés sont très intéressants mais leur formation reste très difficile à comprendre au vu de leur synthèse pour laquelle les conditions de réactions semblent modifier énormément leur nature.

D'autres approches qui se veulent plus rationnelles existent dans la littérature pour réaliser la synthèse d'assemblages d'uranium. Les synthèses en milieu non aqueux permettent notamment l'accès à d'autres degrés d'oxydation. Ainsi, la réaction d'un complexe d'uranium(IV) avec le 1,2,4,5-tétracyanobenzène conduit à la synthèse d'un complexe trinuécléaire d'uranium(IV) dont les caractéristiques sont très intéressantes.⁹⁹ Pour la synthèse de ce complexe le mécanisme est assez complexe et fait intervenir d'abord une complexation des groupements cyano puis un réarrangement de deux d'entre eux pour former le groupement isoindol. Ce mécanisme de réarrangement du ligand impose la forme trimère finale.

Figure I.12 : Structure du trimère synthétisé par le groupe de Kiplinger⁹⁹ (uranium en vert, azote en bleu, carbone en gris). Les atomes d'hydrogènes ne sont pas représentés.



II.1.3 Réactivité de l'uranium et synthèse d'assemblages polymétalliques.

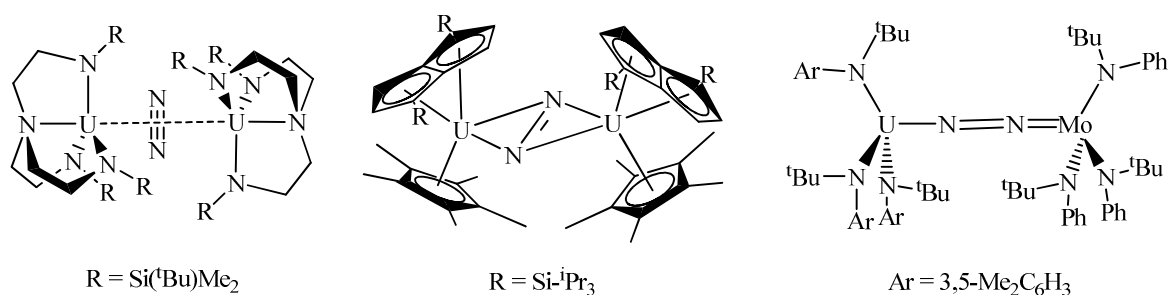
Dans la dernière synthèse présentée, la réactivité du complexe d'uranium formé par la réaction du ligand tétracyano et l'uranium(IV) est responsable de la formation de l'assemblage. Effectivement l'uranium dans ces bas degrés d'oxydation est particulièrement réactif. Cette réactivité est le plus souvent mise à profit pour l'étude de réactions redox qui engagent un seul centre uranium dans le but de synthétiser des complexes très actifs capables de réaliser des réactions originales, comme l'activation de petites molécules. Cependant, le produit de ces réactions (O^{2-} , N^{3-} , etc...) peut favoriser la formation de dimères, trimères ou assemblages de taille plus importante par effet template. Quelques exemples de cette réactivité qui produit des composés multimétalliques d'uranium seront développés ici.

II.1.3.1 Réactivité avec le diazote

La réaction du complexe d'uranium trivalent $[U(N_3N)]$ ($N_3N = N(CH_2CH_2Si^tBuMe_2)_3$) avec le diazote moléculaire produit le complexe dimère $\{[U(N_3N)]_2(\mu_2, \eta^2, \eta^2-N_2)\}$ (Figure I.13).⁹ Dans ce complexe, le diazote est essentiellement non activé comme l'indique les longueurs de liaisons N-N (1,109 Å), tandis que la réduction partielle du diazote se produit pour former le dimère d'uranium(IV) $[(Cp^*)(\eta^8-1,4-(Si^iPr_3)_2C_8H_4U)]_2(\mu_2, \eta^2, \eta^2-N_2)$ à partir du complexe pentalène d'uranium correspondant (N-N = 1,232 Å).⁶⁰ Le mode de coordination du diazote est le même que dans le dimère de Scott tandis que la réactivité semble différente, ce qui souligne la difficulté de relier réactivité du complexe de départ et forme du complexe final, monomère, dimère, ou autre.

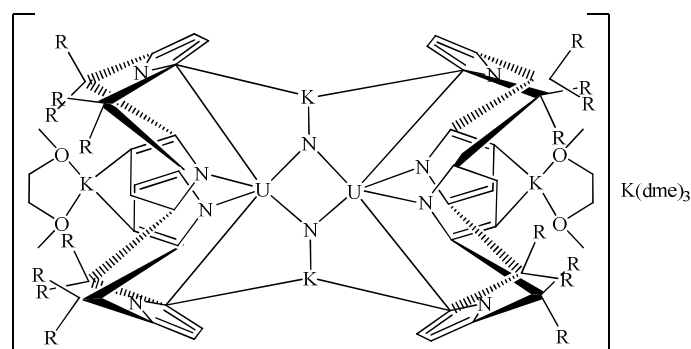
Le complexe hétérodinucléaire $[(Ar[{}^tBu]N)_3U(\mu_2, \eta^1, \eta^1-N_2)Mo(N[{}^tBu]Ph)_3]$ ($Ar = 3,5-Me_2C_6H_3$) qui présente quant à lui une coordination différente de l'azote est obtenu par réaction de diazote dans un mélange équimolaire des complexes d'uranium $[(Ar[{}^tBu]N)_3U]$ et de molybdène $[Mo(N[{}^tBu]Ph)_3]$ dans le toluène. L'activation du diazote est proposée par les auteurs de cette réaction en accord avec les distances de la liaison N-N, Mo-N et U-N qui suggèrent une liaison multiple M-N ($M = Mo$ et U) et une distance N-N plus élevée que celle du diazote libre ($N-N = 1,232(11) \text{ \AA}$).⁷⁷

Figure I.13 : Représentation des trois complexes présentés ci-dessus. De gauche à droite les complexes $\{[U(N_3N)]_2(\mu_2, \eta^2, \eta^2-N_2)\}$, $\{[Cp^*(\eta^8-1,4-(Si-{}^iPr_3)_2C_8H_4U)]_2(\mu_2, \eta^2, \eta^2-N_2)\}$ et $[(Ar[{}^tBu]N)_3U(\mu_2, \eta^1, \eta^1-N_2)Mo(N[{}^tBu]Ph)_3]$.



Enfin, la réaction du diazote moléculaire avec le synthon d'U(II) synthétisé *in situ* par action du potassium naphthalène sur le complexe $\{[(-CH_2)_5\text{-calix[4]tetrapyrrole}U(dme)[K(dme)]\}$ permet la réduction du diazote à quatre électrons pour former le dimère d'uranium à valence mixte U(IV)-U(V) bis nitrure (Figure I.14).⁷⁶ Il s'agit ici du premier exemple de réduction du diazote moléculaire avec un complexe d'uranium.

Figure I.14 : Dimère bis nitrure d'uranium à valence mixte obtenu par réduction du diazote moléculaire.⁷⁶

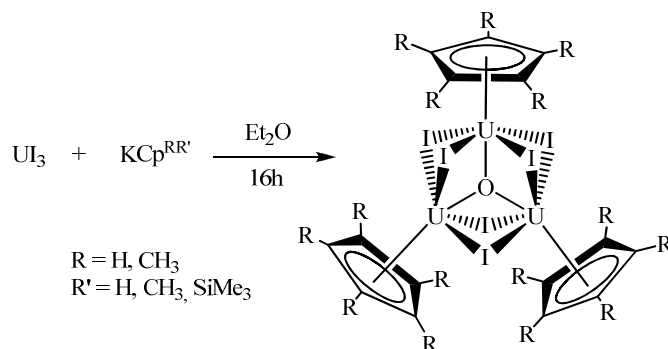


II.1.3.2 Réactivité avec le solvant et le ligand

Les complexes calix[4]tétrapyrrole d'uranium(III) de Gambarotta ont par ailleurs montré une réactivité très intéressante qui ont mené à la formation de dimères soit par action sur le solvant thf en provoquant sa coupure et formant le dimère oxo $\{[(-CH_2)_5\text{-calix[4]tétrapyrrole}]UK(thf)_3\}_2(\mu\text{-O})\cdot 2thf$ ¹⁰⁰ ou encore par réactivité sur le ligand. Ainsi, la déprotonation du carbone en β du pyrrole et métallation suivi de sa métallation forme le dimère $\{[(-CH_2)_5\text{-calix[4]pyrrole}]ULi(thf)_2\}_2\cdot 1/2hexane$.¹⁰⁰ Notons ici que ces deux réactions conduisent à l'obtention de deux composés très différents bien que provenant du même complexe de départ au cation alcalin près.

Par ailleurs, la réactivité de l'uranium trivalent avec le solvant explique également la synthèse de trimères à valence mixte $\mu_3\text{-oxo}$ d'uranium (Schéma I.1).¹⁰¹ En effet la réaction d' UI_3 et de cyclopentadiényles de potassium substitués dans le diéther conduit à la formation de trimères d'uranium dans le quel deux atomes d'iode forment des ponts μ_2 sur chaque arête du triangle formé par les ions uranium, un cyclopentadiényle substitué η^5 coordine chaque uranium et un atome oxo se situe au centre du triangle des ions uranium ($\mu_3\text{-oxo}$). Dans ces complexes la charge de l'uranium est formellement $3^{2/3}$, ce qui est en accord avec le transfert de deux électrons des centres uranium trivalent vers la molécule de diéther pour former le groupement oxo.

Schéma I.1 :

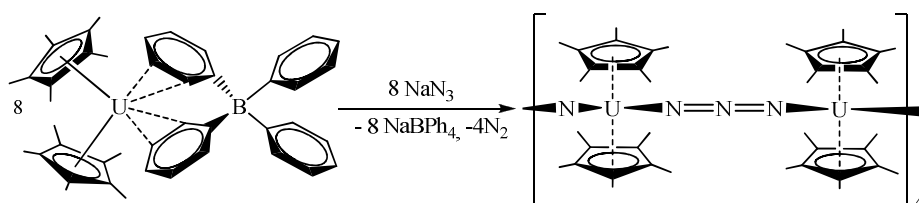


II.1.3.3 Réactivité avec l'azoture

L'arrangement de trois atomes d'uranium autour d'un atome d'azote, de manière similaire à ce qui vient d'être décrit avec le complexe de Cloke et l'oxygène,¹⁰¹ a également été obtenu récemment par Evans *et al.* Pour réaliser ces complexes il profite de la réactivité de réduction à deux électrons de l'anion azoture (N_3^-) pour former de l'azote et l'ion nitrure (N^{3-}) qui s'arrange au centre de trois ions uranium (Schéma I.2).¹⁰²

Cette réactivité de l'anion azoture vis-à-vis de l'uranium trivalent avait été mise en évidence par Brennan et Andersen en 1985¹⁰³ mais ce n'est qu'en 2005 que le groupe d'Evans a proposé cette méthode pour la remarquable synthèse d'un octamère d'uranium dans lequel les ponts azotures et nitrures alternent.¹⁰⁴ Dans cette réaction, le traitement du complexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{R})_2\text{U}(\mu\text{-Ph})_2\text{BPh}_2]$ (R = Me, H) par l'azoture de sodium conduit au dégagement de diazote et à la formation du complexe d'uranium(IV) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{R})_2\text{U}(\mu\text{-N})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{R})_2\text{U}(\mu\text{-N}_3)]_4$ dans lequel les distances U-N (nitrure) sont courtes (de 2,047(6) Å à 2,090(8) Å), suggérant la présence de doubles liaisons U(IV)-N. Les atomes d'uranium sont tous tétravalent en accord avec la réduction à deux électrons de quatre azotures par huit ions uranium trivalents.

Schéma I.2 :



L'arrangement de ce complexe en octamère alors que les exemples que nous avons décrit précédemment étaient dimères ou trimères proviendrait non pas de l'aspect stérique car les complexes initiaux sont assez équivalents, mais de l'assemblage électrostatique probable des deux unités $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{R})_2\text{U}(\mu\text{-N}_3)]^+$ et $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{R})_2\text{U}(\mu\text{-N})]^-$ respectivement cationique et anionique formés au cours de la réaction. Cet exemple démontre la capacité de réaliser des assemblages denses en uranium et en azote en mettant à profit la réactivité de l'uranium trivalent.

II.1.3.4 Réactivité avec les chalcogènes.

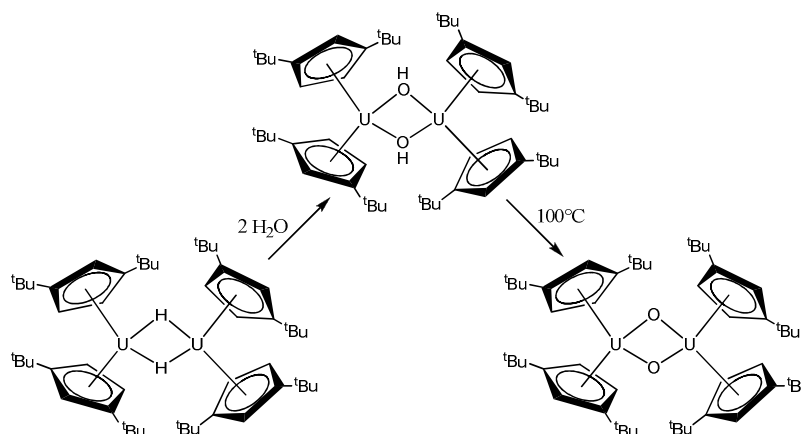
Récemment, le groupe de Neu a également rapporté des réactions intéressantes réalisées à partir d'uranium(0) et d'une quantité catalytique de diode en présence de PhEPh (E= S et Se) qui ont mené à la synthèse d'assemblages d'uranium(IV).¹⁰⁵ Le solvant et les conditions de réaction semblent jouer un rôle tout à fait particulier dans la formation de ces assemblages, puisque qu'effectuées dans la pyridine ces synthèses forment les monomères $[\text{U}(\text{EPh})_4(\text{py})_3]$ tandis que la recristallisation de ces complexes dans l'acétonitrile forme les dimères $[\text{U}(\text{EPh})_2(\mu_2\text{-EPh})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]_2$ (E= S et Se). De plus, l'incorporation de sélénium au cours de la réaction permet quant à elle la formation du tétramère $[\text{U}(\text{py})_2(\text{SePh})(\mu_3\text{-Se})(\mu_2\text{-SePh})]_4$.

Ce dernier exemple donne un aspect particulier à la réactivité de l'uranium vis-à-vis d'oxydant puisqu'on comprend ici le rôle que joue la coordination du ligand au centre métallique qui peut aussi empêcher ou encore favoriser la formation de l'assemblage. Notons aussi l'effet template de l'élément sélénium qui, ajouté au cours de la réaction, semble favoriser la formation d'un assemblage plus gros. Cet effet avait par ailleurs été montré par Brennan *et al.* pour la formation de cluster de lanthanides.¹⁰⁶

II.1.3.5 Réactivité avec l'eau

La réaction de l'eau en quantité stœchiométrique sur les composés organométalliques $\text{Cp}'_3\text{U}$ ou $[\text{Cp}'_2\text{UH}]_2$ ($\text{Cp}' = \text{CpR}_2$ où $\text{R} = \text{Me}_3\text{C}$ ou Me_3Si) a permis la synthèse du bishydroxyde correspondant $[(\text{Cp}')_4\text{U}_2(\mu\text{-OH})_2]$ qui se décompose lorsqu'on le chauffe et conduit à la formation du complexe d'uranium tétravalent bis-oxo $[(\text{Cp}')_4\text{U}_2(\mu\text{-O})_2]$ et de dihydrogène par élimination oxydative (Schéma I.3). Cette réaction est particulièrement intéressante notamment au regard de la formation de dihydrogène par réduction de l'eau¹⁰⁷ et pour la synthèse de complexes oxo d'uranium.

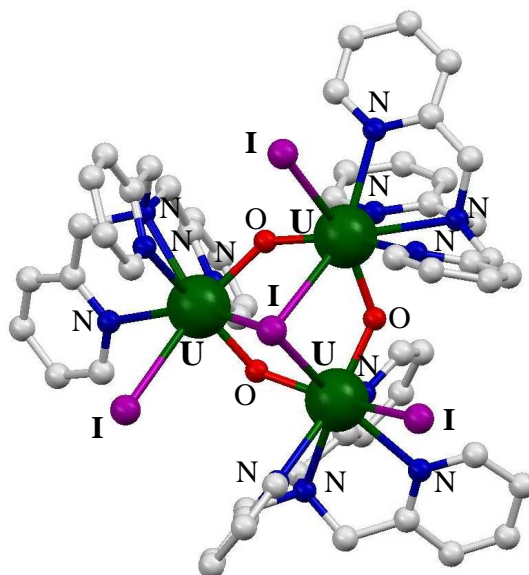
Schéma I.3 :



Au laboratoire, la réaction du complexe $[\text{U}(\text{tpa})_2]\text{I}_3$ en présence de quantités stœchiométrique d'eau a permis la synthèse d'un trimère oxo d'uranium tétravalent (Figure I.15).¹⁰⁸ Dans cette réaction la présence d'un intermédiaire hydroxo d'uranium(III) est proposée. Ainsi, la déprotonation de celui-ci par un des ligands tpa, pourrait favoriser la formation de ce trimère. Chaque uranium est octacoordiné par les quatre atomes d'azote du ligand tpa, par deux atomes d'oxygène qui forment les ponts oxos par un iode qui coordine les trois atomes d'uranium et un autre atome d'iode lui simplement coordiné. Les distances U-O dans ce complexe sont en accord avec la présence de liaison oxo d'uranium(IV) (2,11(4) Å) La formation du trimère augmente l'angles U-O-U (133(2)°) qui se retrouve beaucoup plus ouverts que pour le complexe $[(\text{Cp}')_4\text{U}_2(\mu\text{-OH})_2]$ d'Andersen ((108(1)°).¹⁰⁷ Les distances U-U (3,88(2) Å) sont également légèrement plus longues du fait de l'angle U-O-U. La présence de la tpa,

tout comme la présence des cyclopentadiényles dans l'exemple d'Andersen décrit dans le paragraphe précédent pourrait favoriser la formation de petits assemblages (dimères, trimères) à cause de la gêne stérique occasionnée.

Figure I.15 : Représentation de la structure du trimère μ -oxo d'uranium tpa. Les hydrogènes ont été omis pour des raisons de clarté.



Enfin, la présence fortuite d'eau lors des cristallisations dans la pyridine ou l'acétonitrile de complexes d'uranium trivalent avec des ligands terpyridine a par ailleurs permis l'accès à des complexes μ -oxo de nature différente selon le solvant. Ainsi, ont pu être isolés, le complexe tétranucléaire $[\{U(OTf)(terpy)_2(\mu-O)(\mu-Otf)U(terpy)_2(\mu-OTf)_2(\mu-O)\}][OTf]_4$ et le complexe trinuécléaire $[\{UI(terpy)_2(\mu-O)\}_2\{UI_2(terpy)\}][I]_4$.¹⁰⁹ Ces complexes sont plus linéaires que les autres assemblages oxo décrits précédemment (U-O-U, de 158° à 170°) et ne présentent que des centres uranium(IV). Dans cet exemple, notons une fois encore l'importance du solvant et/ou du contre anion (I ou OTf) sur la nucléarité et la géométrie des complexes obtenus.

II.1.3.6 Les assemblages d'uranium oxo/hydroxo

La capacité de l'uranium à former des ponts oxos ou hydroxos est connue et la plupart des composés d'uranium contiennent ce type d'assemblages, dimères, trimères pontés par des atomes d'oxygène.¹¹⁰ Cette capacité est commune avec la plupart des actinides, ce qui en fait un axe de recherche particulièrement développé. Cependant, la spéciation et la caractérisation de ces espèces est parfois délicate compte tenu du nombre d'inconnus quant à leur taille, leur géométrie ou leur réactivité.

La première synthèse et la première étude rayon X d'un assemblage oxo/hydroxo a été rapportée en 1952 par Lundgren.¹¹¹ La synthèse a été effectuée à haute température (200°C) en milieu acide sulfurique concentré (0,5M) à partir de sels de sulfate d'uranium(IV). Le cluster obtenu $[U_6O_4(OH)_4(SO_4)_6]$ est un octaèdre d'uranium pour lequel chaque face triangulaire est ponté par un oxo ou un hydroxo.

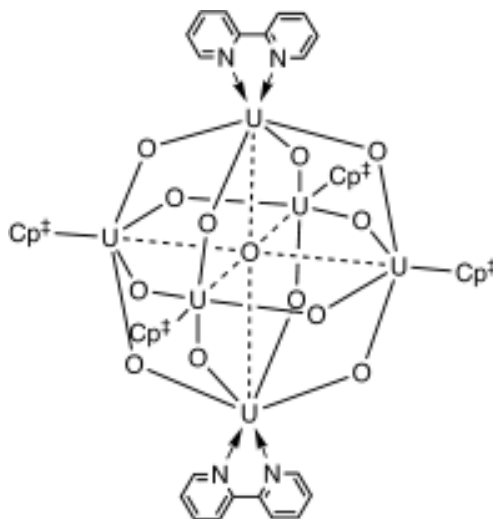
De façon surprenante, depuis cette synthèse, ce n'est qu'en 1996 qu'a été décrite la synthèse d'un autre cluster oxo/hydroxo phosphate cette fois synthétisé par réduction d'uranyle(VI) dans l'acétonitrile non anhydre sous atmosphère inerte.¹¹² La charge de ce cluster est discutée en utilisant notamment la méthode de la somme des valences de liaison quant à la présence d'oxo ou d'hydroxo.¹¹³ Dans ce cas, la présence d'une bande étroite correspondant à la vibration $\nu(O-H)$ à 3581 cm^{-1} est attribuée à la présence de groupements hydroxo coordonnés à l'uranium et vient étayer le calcul d'une valence moyenne de 3,33 pour chaque uranium en accord avec la présence d'hydroxos. Ces indices permettent aux auteurs de définir la valence formelle du cluster et de proposer la formule $[U^{III}_4U^{VI}_2(OH)_8]^{16+}$ pour le cœur du cluster. Nous discuterons des méthodes et de celle de la somme des valences de liaison en particulier pour discerner les charges formelles dans ces clusters oxo/hydroxo au cours du chapitre II.

Pour la synthèse qui vient d'être décrite, les auteurs emploient un composé du vanadium pour réduire l'uranyle hexavalent. La réactivité de l'uranium dans ces bas degrés d'oxydation n'est pas utilisée dans ce cas. En 2005, le groupe de Berthet et Ephritikhine rapportait la synthèse d'un cluster oxo de cœur « $U_6(\mu-O)_8$ » par réduction de l'uranyle hexavalent comme dans l'exemple ci-dessus mais cette fois la synthèse met en jeu la réaction de triflate d'uranyle(VI) et de triflate uranium(III), en d'autres termes l'uranyle(VI) est réduit par l'uranium(III), il s'agit d'une média-mutation.¹¹⁴ En comparant les distances avec le cluster décrit précédemment (ici de $2,239(18)\text{ \AA}$ à $2,27(4)\text{ \AA}$ contre $2,30\text{ \AA}$ à $2,42\text{ \AA}$) les auteurs proposent cette fois la seule présence d'oxo coordonnés à l'uranium ce qui leur permet d'établir le degré d'oxydation de l'uranium +IV pour chacun d'entre eux.

Si ce dernier exemple relie les synthèses qui utilisent la réduction de l'uranyle pour la synthèse d'assemblages de taille importante et celles qui utilisent la réactivité de l'uranium(III), c'est après que Clark et Andersen aient décrit la synthèse passionnante d'un cluster d'uranium pentavalent de cœur U_6O_{13} à partir d'un complexe d'uranium à bas degré d'oxydation et de la pyridine N-oxyde.¹¹⁵ Ainsi, la réduction du complexe d'uranium(IV) $[Cp'_2UCl_2]$ ($Cp' = 1,2,4\text{-}^iBu_3C_5H_2$) par deux équivalents de KC_8 dans le thf suivi de l'addition de deux équivalents de pyridine N-oxyde en présence de bipyridine (byp) permet l'accès au cluster d'uranium $[Cp'_4(byp)_2][U_6O_{13}]$. Dans ce cluster les six ions uranium sont au degré d'oxydation +V et s'arrangent entre eux en un octaèdre légèrement déformé. Chaque arête de l'uranium est pontée par un oxygène (μ_2-O) et un oxygène se trouve au centre de l'octaèdre

(μ_6 -O) pour former le cœur U_6O_{13} . La sphère de coordination de chaque uranium est complétée par soit une bipyridine (deux atomes d'uranium), soit par un groupement Cp^+ (quatre atomes d'uranium).

Figure I.16 : Représentation dessinée de la structure de l'assemblage polyoxo d'uranium « U_6O_{13} ». Figure d'après la référence¹¹⁵.



La structure de ce cluster se rapproche du type Lindqvist des polyoxométallates de métaux de transitions, ce qui encourage un parallèle quant aux différentes techniques de caractérisation utilisées pour son analyse. Ainsi les propriétés magnétiques de ce cluster ont été étudiées et pourraient mettre en évidence une interaction antiferromagnétique entre les différents centres U(V) de ce cluster. Le comportement de ce cluster a également été étudié par électrochimie et n'a malheureusement pas permis d'observer une vague réversible aussi bien en oxydation qu'en réduction suggérant que le cluster se détruit lorsqu'il subit des réactions redox. Ceci met en valeur la stabilisation de l'uranium pentavalent par la formation de ce cluster ce qui est assez inusuel compte tenu de la dismutation de l'U(V). La synthèse de ce cluster par oxydation contrôlée de l'uranium dans ces bas degrés d'oxydation ainsi que sa caractérisation permet d'envisager de nombreuses perspectives quant à l'étude plus détaillée de la réactivité de l'uranium(III) pour la synthèse d'assemblages. Nous en présenterons des exemples au cours du chapitre II.

II.2. Chimie de l'uranyle pentavalent

II.2.1 Introduction

Au cours de la première partie de cette introduction de nombreux exemples ont été développés pour mettre en avant le fait que la chimie des actinides et de l'uranium en particulier permet l'accès à divers

degrés d'oxydation. Cependant, comme nous l'avons décrit précédemment, tous n'ont pas la même stabilité. L'état d'oxydation privilégié de l'uranium est le cation *trans*-dioxo dichargé, UO_2^{2+} . Ce cation se distingue par la stabilité remarquable de sa liaison U-O qui correspond à une triple liaison formelle (une liaison σ et deux liaisons π) par recouvrement des orbitales *5f* et *6d* du centre métallique et *2p* des atomes d'oxygène.¹¹⁶ De nombreuses études concernent l'uranyle hexavalent dans de nombreux domaines, de la chimie inorganique à la chimie environnementale en passant par la biochimie. De façon surprenante, son analogue réduit à un électron, l'uranyle pentavalent, UO_2^+ , dont la liaison est de la même nature,^{116,117} est très rare dans la littérature.^{118,119} La présence d'uranyle pentavalent dans certaines roches est pourtant démontrée,^{120,121} ce qui laisse supposer que certaines conditions dans l'environnement peuvent faire persister l'uranyle pentavalent jusqu'à sa précipitation et sa sédimentation. Cependant, en solution, l'uranyle pentavalent dismute en uranyle(VI) et en uranium(IV)¹¹⁸ (Eq.1) ce qui explique sa littérature assez maigre.



Son étude en solution remonte à de nombreuses années au tout début du projet Manhattan. Les potentiels formels entre les espèces UO_2^+ , UO_2^{2+} et U^{4+} ont ainsi été calculés¹²²⁻¹²⁴ et une faible fenêtre de stabilité a été observé pour un pH compris entre 2 et 4.^{38,39} A cette époque, un intermédiaire d'uranium pentavalent a également été mis en évidence lors d'une réaction de photoactivation d'uranyle hexavalent avec un sucrose, ce qui suggère son implication dans les réactions photochimiques de l'uranyle^{125,126} et laisse présager du potentiel de sa réactivité en chimie. Mais les études sont difficiles et restent peu nombreuses jusqu'à ces dernières années.

De plus, bien que très instables, les composés d'uranyle pentavalent possèdent de très fortes implications dans de nombreux domaines. Tout d'abord, leur étude et particulièrement l'étude des conditions qui le stabilisent et à l'inverse qui favorisent sa dismutation est très important pour la spéciation de l'uranium dans l'environnement notamment en vue de son immobilisation. Ensuite, sa structure analogue à celle des actinyles pentavalent (AnO_2^+) qui présentent une plus grande stabilité mais une radiotoxicité qui limite leur utilisation, en fait un très bon modèle pour étudier les problèmes rencontrés dans les procédés de retraitement des déchets nucléaires.

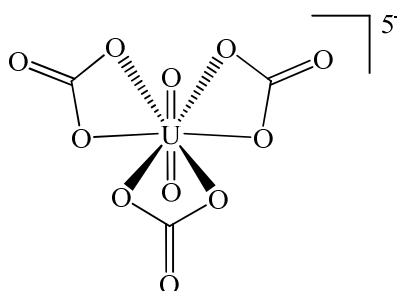
II.2.2 L'uranium pentavalent en solution aqueuse : quelles conditions pour le stabiliser ?

Nous avons déjà vu que des roches (différents type de wyartite) contiennent de l'uranium pentavalent, ce qui signifie qu'il s'est sédimenté sous cette forme ou que la dégradation d'autres

roches (oxydation de l'uraninite, UO_2 , par exemple) peut favoriser sa formation. Pour tenter de comprendre ces processus, des études de réduction hétérogène de l'uranium hexavalent sur des surfaces de mica ferreux ont été menées et ont permis de montrer la stabilisation de l'uranium pentavalent sur ces surfaces dans une fenêtre de pH assez grande (4,4-9,5) à 25°C .²⁹ Les travaux de réduction de l'uranyle hexavalent soluble, et par conséquent, très mobile dans l'environnement ont d'ailleurs pris un essor important depuis que l'on sait que des bactéries peuvent le réduire en uraninite (UO_2) insoluble.^{31,32} Dans le mécanisme de cette réduction, un intermédiaire d'uranyle pentavalent a été observé.³⁶ Or, il ne s'agit pas ici d'une simple espèce fugace, simplement observée au cours de la réduction à deux électrons. Cet uranyle pentavalent possède un rôle particulier au cœur du mécanisme de réduction. Ainsi la bactérie réduit l'uranyle(VI) en uranyle(V) instable et sa dismutation serait responsable de la formation des particules d' UO_2 .¹²⁷

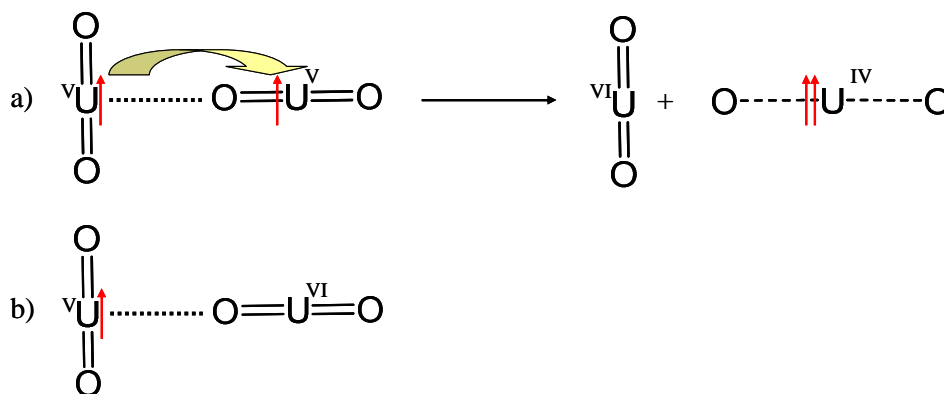
C'est ainsi de nombreux travaux sont aujourd'hui effectués afin de retrouver les conditions de réduction dans lesquelles l'uranyle pentavalent peut être stabilisé et éventuellement isolé. La réduction électrochimique de l'uranyle hexavalent en présence de carbonates d'uranyle a notamment fait l'objet de nombreuses études tant les carbonates et les bicarbonates sont présents dans l'environnement. La stabilité des complexes carbonate est démontrée avec les actinyles et en particulier avec UO_2^{2+} et NpO_2^+ .²⁸ Cette stabilité est par ailleurs reflétée par la présence de nombreux minéraux contenant le motif carbonate d'uranyle comme la rutherfordine,¹²⁸ UO_2CO_3 , la liebigite,^{129,130} $\text{Ca}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 10\text{-}11\text{H}_2\text{O}$ et l'andersonite, $\text{Na}_2\text{Ca}[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.¹³¹ Dans la structure de la wyartite où l'uranium pentavalent est présent, on retrouve d'ailleurs ce motif carbonate ce qui suggère que les ions carbonates peuvent stabiliser l'uranyle(V). Ainsi, la réduction de l'uranyle hexavalent en présence de carbonate présente une vague de réduction irréversible à des concentrations très élevées en carbonates¹³² mais la stabilité de l'anion $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{5-}$ électrochimiquement créé est cependant suffisante pour réaliser *in situ* son spectre UV-Vis^{132,133}, une étude structurale en spectroscopie Raman,¹³⁴ une étude structurale et cinétique par RMN¹³⁵ et sa structure XAS en solution^{136,137} (Figure I.17). Cette structure met en avant l'élongation des distances équatoriales $\text{U-O}(\text{CO}_3^{2-})$ lorsque l'uranyle(IV) est réduit. De même, la liaison U-O^{VI} s'allonge également d'environ 0.1 \AA . Cependant, malgré ces élongations, peu de changements structuraux ont pu être observés par cette méthode ne permettant pas donc d'expliquer la vague de réduction irréversible observée en électrochimie.

Figure I.17 : Représentation de la structure de l'anion $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{5-}$ obtenue par XAS.^{136,137}



Des synthèses hydrothermales ont également été entreprises en absence de carbonates. Le silicate pentavalent d'uranium $\text{K}(\text{UO})\text{Si}_2\text{O}_6$ a ainsi été synthétisé à 600°C à partir d' UO_3 et de SiO_2 dans une solution à 10M de potasse et de KF .¹³⁸ Par ailleurs, le choix judicieux des réducteurs et des conditions de pH, de force ionique et de température permettent, par exemple, la synthèse de l'oxyde d'uranium pentavalent de formule $[\text{U}^{\text{V}}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{U}^{\text{VI}}\text{O}_2)_2\text{O}_4(\text{OH})](\text{H}_2\text{O})_4$.³⁰ Dans ce travail, les auteurs proposent que la stabilisation de l'uranyle pentavalent provienne de la formation d'un dimère de valence mixte $\text{U}^{\text{V}}-\text{U}^{\text{VI}}$. Or dans les roches de wyartite, on retrouve l'uranium pentavalent associé à de l'uranium hexavalent ce qui pourrait expliquer sa relative stabilisation¹²⁰ et ce qui pourrait démontrer le rôle essentiel de la formation d'assemblages polymétalliques de valence mixte dans la stabilisation de l'uranyle pentavalent. En effet, si le rôle de la formation du dimère $\text{U}^{\text{V}}-\text{U}^{\text{VI}}$ dans la stabilisation de l'uranium pentavalent n'est pas remis en cause, cette observation est une preuve de l'implication d'un dimère $\text{U}^{\text{V}}-\text{U}^{\text{V}}$ dans le mécanisme de la dismutation.^{37,139} Ce dimère faciliterait le transfert électronique nécessaire à la dismutation alors que la formation du dimère de valence mixte le bloquerait. (Figure I.18)

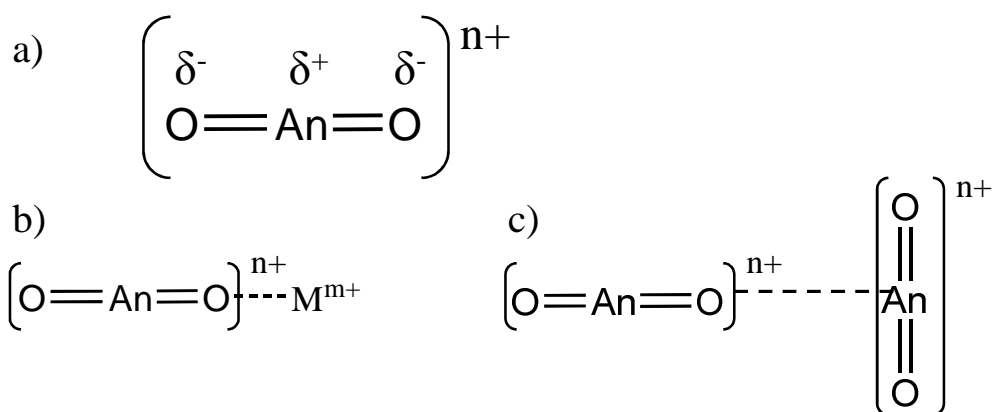
Figure I.18 : Représentation schématique a) du transfert d'électron lors de la dismutation et du dimère $\text{U}^{\text{V}}-\text{U}^{\text{VI}}$.



II.2.3 L'interaction cation-cation

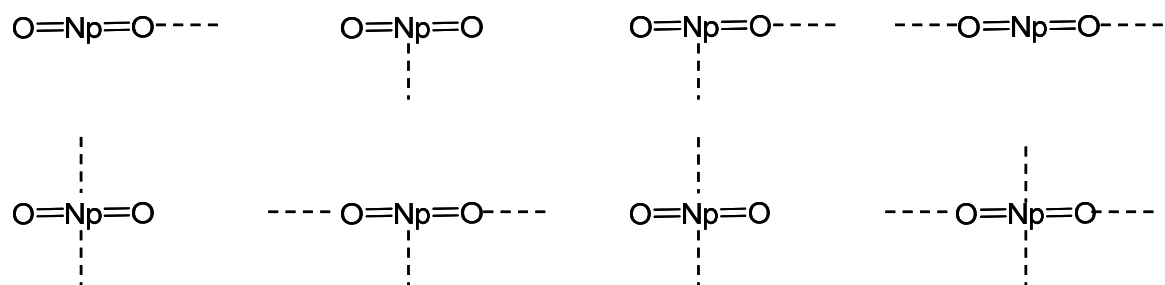
Les interactions U^V-U^V , en solution aqueuse sous la forme $UO_2^+ \dots UO_2^+$ semblent donc être la clef du mécanisme de décomposition de l'uranyle pentavalent. Or dans la littérature des actinyles, ces interactions, nommées interactions cation-cation (CCI) sont très connues en particulier dans la chimie du neptunyle(V). En effet, la géométrie des actinyles pentavalent ou hexavalent (AnO_2^+ et AnO_2^{2+}) et la nature seulement partiellement covalente de la liaison leur impose une répartition des charges formellement positives sur le centre métallique et négatives sur les atomes d'oxygène^{140,141} (Figure I.19a).

Figure I.19 : Représentation du bâton actinyle ($n=1, 2$; $m=1, 2, 3$ ou 4) a) répartition des charges b) interaction cation-cation avec un métal c) interaction mutuelle de deux bâtons actinyles.



Les ligands oxo des cations actinyles peuvent donc interagir électrostatiquement avec des cations présents dans la solution, qu'ils soient, alcalins, alcalino-terreux, métaux de transitions,¹⁴² lanthanides, actinides et bien entendu avec le centre métallique d'un autre cation actinyle (Figure 19c). Comme chaque unité qui interagit est formellement un cation, ces interactions sont nommées interactions cation-cation.²³ Elles ont été observées dans de nombreux cas et leur formation et leur décomposition ont été très étudiées. La coordination mutuelle de deux cations actinyles, $AnO_2^{n+} \dots AnO_2^{n+}$ ($n = 1, 2$) découverte par Sullivan *et al.* en 1961,¹⁴³ est notamment très présente dans la chimie du neptunyle(V). Elle mène à de nombreux composés de tailles et de géométries variées (Figure I.20) qui ont pu être caractérisés à l'état solide mais aussi en solution.²³

Figure I.20 : Représentation des différents modes de coordination pour les interactions cation-cation de la chimie du neptunium.



A l'état solide ce type d'interactions existe également pour des composés d'uranyle hexavalent bien qu'ils soient plus rares.^{23,96,144,145} Dans ces exemples, les interactions acide-base de Lewis entre l'oxo de l'uranyle et le cation considéré sont renforcées par le choix judicieux de la géométrie ou la nature des ligands en position équatoriales. La réduction à un électron de l'uranyle(VI) pour former l'uranyle(V) pourrait également être une voie pour augmenter le caractère basique du groupement oxo,¹⁴⁶ mais la coordination mutuelle de deux uranyles pentavalent n'a pas été observée avant les travaux effectués très récemment au laboratoire¹⁴⁷ qui seront développés au cours de ce travail.

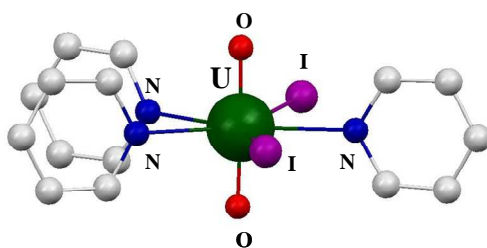
Ainsi, la synthèse d'assemblages polymétalliques d'uranyle pentavalent au travers de ce type d'interactions, l'étude de leur formation et de leur stabilité vis-à-vis de la dismutation pourraient permettre la meilleure compréhension de ces mécanismes qui ont des réelles implications environnementales puisque ces assemblages semblent être au cœur d'un mécanisme qui pourrait à terme permettre l'immobilisation de l'uranium.³¹ De plus, l'étude des propriétés magnétiques des assemblages de neptunyle ont montré la possible communication magnétique des centres métalliques entre eux,⁴⁹ ce qui est particulièrement intéressant, tant d'un point de vue fondamental pour l'étude de la liaison et des mécanisme de couplages magnétiques que pour l'élaboration de matériaux à base d'actinides.⁴⁹ Enfin, une meilleure compréhension des facteurs favorisant la stabilisation de l'uranyle, pourrait permettre l'accès à des composés d'uranyle pentavalent stables très utiles comme modèle des actinyles pentavalent beaucoup plus radioactifs. Le neptunyle(V) possède notamment de fortes implications dans le retraitement des déchets nucléaires en particulier au cours du procédé PUREX. La compréhension et le contrôle de la chimie du neptunyle(V) pourrait ainsi permettre la séparation sélective du neptunium.²²

II.2.4 L'uranyle hexavalent et pentavalent en solution non-aqueuse

Bien qu'étant le degré d'oxydation le plus stable de l'uranium, la chimie de coordination en milieu non aqueux des composés d'uranyle(VI) impose, comme pour celle de l'uranium trivalent et tétravalent, des contraintes d'anhydricité des sels employés. Cette chimie a ainsi été longtemps limitée

par le manque de produit de départ. Ainsi, les synthèses d'halogénures d'uranyle(VI) engageaient des synthèses solvothermales à partir d' UCl_4 et seules quelques réactions ont décrit, avant les années 1990, l'utilisation de ligands amidés¹⁴⁸ et alkoxides¹⁴⁹ pour la synthèse de complexes d'uranyle(VI). Plus récemment la synthèse du complexe anhydre $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{thf})_3$ à partir de chlorure d'uranium hydraté et un excès de ClSiMe_3 dans le thf ¹⁵⁰ a permis d'étendre cette chimie. Ainsi, le complexe triflate $[\text{UO}_2(\text{OTf})_2]$ a été synthétisé par Berthet *et al.* sous différentes conditions à partir d' UO_3 et d'acide triflique.¹⁵¹ Ce dernier a permis la synthèse du complexe $[\text{UO}_2\text{I}_2\text{S}_3]$ (S : thf , py).¹⁵² Enfin, bien qu'hydraté, le nitrate d'uranyle commercial, qui est préparé à partir de N_2O_5 et d' UO_3 ,⁸² peut souvent être employé en milieu non aqueux comme produit de départ mais doit s'accompagner de techniques de cristallisation afin de garantir l'anhydricité des complexes ainsi préparés.

Figure I.21 : Structure du complexe $[\text{UO}_2\text{I}_2\text{py}_3]$.¹⁵² Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour des raisons de clarté.



La stabilité très limitée de l'uranium(V) et de l'uranyle(V) au vue de leur dismutation en uranium(IV) et uranyle(VI) a beaucoup restreint leur chimie jusqu'à il y a quelques années. Les méthodes de synthèses de composés organométalliques comportant des ions uranium pentavalent par oxydation de l'uranium trivalent^{12,15,78} ou tétravalent¹⁵³ sont connues et assez développées mais la chimie de coordination de l'uranium pentavalent n'existe pas tant ces composés sont instables.¹¹⁸ De plus en plus de complexes d'uranium pentavalent apparaissent dans la littérature, ils ne seront pas détaillés dans ce travail mais une revue parue en 2009 en regroupe les différents aspects et méthodes synthétiques pour y accéder.¹⁷⁵ Cette partie introductive sera limitée à l'uranyle pentavalent qui est également assez rare dans la littérature.¹¹⁹ Cependant, ces dernières années, grâce notamment à des travaux entrepris au laboratoire, la chimie de l'uranyle pentavalent s'est largement développée.

II.2.5 Etudes de complexes d'uranyle(V) formés par voie électrochimique

En l'absence de produit de départ d'uranyle pentavalent, les premières études ont été réalisées par Ikeda *et al.* par voie électrochimique. En 1996, l'étude par voltamétrie cyclique du complexe $[\text{UO}_2(\text{acac})_2\text{dmsO}]$ dans le dmsO permettait de montrer une vague quasi réversible pour un potentiel

très réducteur, $E_{1/2} = -1,44$ V par rapport au couple Fc^+/Fc .¹⁵⁴ Ce résultat permet d'envisager de nombreuses perspectives pour des études *in situ* des complexes d'uranyle pentavalent. Les complexes suivants décrits par cette méthode avec des ligands négatifs bidentés (β -dicétonate,¹⁵⁵ tropolonate¹⁵⁶), tridentés (salicylidénaminophénolate)¹⁵⁶ et tétradentés (salen²⁻¹⁵⁷ et salophen²⁻¹⁵⁸) ont également tous montrés des vagues de réduction réversibles ou quasi-réversible dans le dmsou ou dans le dmf en présence de perchlorate de tétrabutylammonium comme électrolyte support. Les potentiels sont compris dans une gamme assez large de $-0,52$ V à $-1,67$ V (vs. Fc^+/Fc) mais cette voie permet surtout la stabilisation suffisante des complexes pentavalents pour réaliser des études IR dans le dmsou pour les complexes $[UO_2(\text{salophen})\text{dmsou}]^{-159}$ et $[UO_2(\text{dbm})_2\text{dmsou}]^{-160}$ et Vis-Proche infrarouge dans le dmsou avec les complexes $[UO_2(\text{dbm})_2\text{dmsou}]^-$ et $[UO_2(\text{salophen})\text{dmsou}]^-$.¹⁶¹ Ainsi, en infrarouge, Ikeda a montré que la bande de vibration de la liaison U-O se déplaçait de 906 cm^{-1} à 775 cm^{-1} lors de la réduction du complexe $[UO_2(\text{dbm})_2\text{dmsou}]^-$ d'uranyle(VI) à celui d'uranyle(V). Ces valeurs sont en accord avec l'élongation de la liaison U-O avec la réduction de $1,76\text{ \AA}$ à $1,82\text{ \AA}$ selon le calcul par extrapolation de Jones.^{162,163} Les études par spectroscopie visible et proche infra rouge ont permis la comparaison des bandes attribuées à l'uranyle pentavalent et de donner des informations structurales sur les complexes en solution. Ces travaux sont précieux pour l'accumulation de données en solution sur les complexes d'uranyle pentavalent qui peuvent donner lieu à des calculs théoriques pour l'étude de la nature de la liaison par exemple. Cependant, cette méthode n'a pas permis l'isolation de complexes d'uranyle pentavalent, ni d'observer d'éventuelles interactions cation-cation en solution.

Figure I.22 : Représentation des complexes produits par voie électrochimique, de gauche à droite $[UO_2(\text{salen})S]^-$, $[UO_2(\text{salophen})S]^-$ et $[UO_2(\beta\text{-dicétonate})S]^-$ et des ligands sap^{2-} et trop^- .

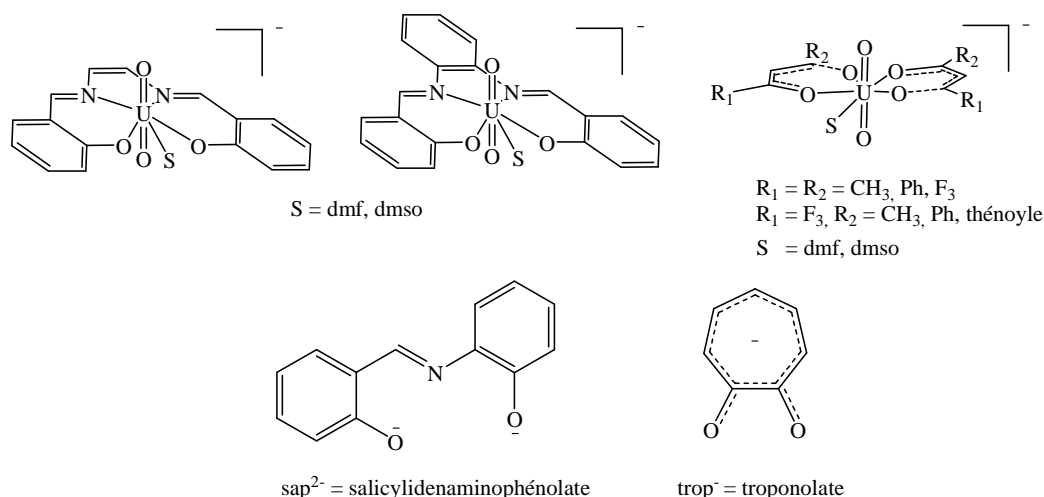


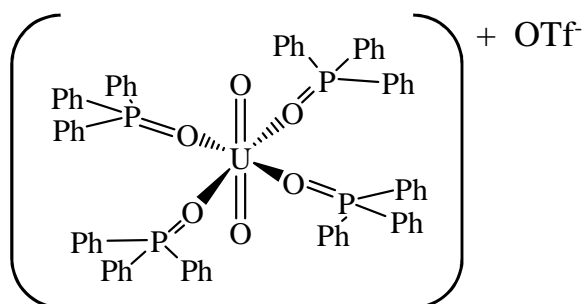
Tableau I.2 : Résumé des données électrochimiques en milieu non aqueux pour le couple $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+$ vs. Fc^+/Fc .

Complexe	$E_{1/2}$ (V)	
$[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{dmsO}]^{155}$	-1,36	Quasi-réversible
$[\text{UO}_2(\text{tfacac})_2\text{dmsO}]^{155}$	-0,52	Quasi-réversible
$[\text{UO}_2(\text{hfacac})_2\text{dmsO}]^{155}$	-0,97	Réversible
$[\text{UO}_2(\text{acac})_2\text{dmf}]^{157}$	-1,47	Quasi-réversible
$[\text{UO}_2(\text{acac})_2\text{dmsO}]^{154}$	-1,44	Quasi-réversible
$[\text{UO}_2(\text{ttfa})_2\text{dmf}]^{156}$	-1,18	Quasi-réversible
$[\text{UO}_2(\text{btfa})_2\text{dmf}]^{156}$	-1,18	Quasi-réversible
$[\text{UO}_2(\text{salen})\text{dmf}]^{157}$	-1,67	Quasi-réversible
$[\text{UO}_2(\text{salophen})\text{dmf}]^{158}$	-1,63	Quasi-réversible
$[\text{UO}_2(\text{salophen})\text{dmsO}]^{158}$	-1,55	Quasi-réversible
$[\text{UO}_2(\text{trop})_2\text{dmf}]^{156}$	-1,46	Quasi-réversible
$[\text{UO}_2(\text{sap})\text{dmf}]^{156}$	-1,59	Quasi-réversible
$[\text{UO}_2(\text{dmf})_5]^{2+157}$	-0,89	Quasi-réversible
$[\text{UO}_2(\text{dmsO})_5]^{2+157}$	-0,98	Quasi-réversible

II.2.6 Première isolation d'un complexe d'uranyle pentavalent

La première structure rayons-X d'un complexe d'uranyle pentavalent a été obtenue de manière fortuite en 2003 par Berthet *et al.*¹⁶⁴ Au cours de travaux pour mettre au point la synthèse de complexes anhydres de triflate d'uranyle hexavalent, des cristaux du complexe $[\text{UO}_2(\text{OPPh}_3)_4][\text{OTf}]$ (Figure I.23) ont été obtenus lors de la cristallisation de son analogue d'uranyle hexavalent $[\text{UO}_2(\text{OPPh}_3)_4][\text{OTf}]_2$ dans l'acétonitrile.

Figure I.23 : Représentation du complexe d'uranyle pentavalent $[\text{UO}_2(\text{OPPh}_3)_4][\text{OTf}]$ isolé de manière fortuite.¹⁶⁴

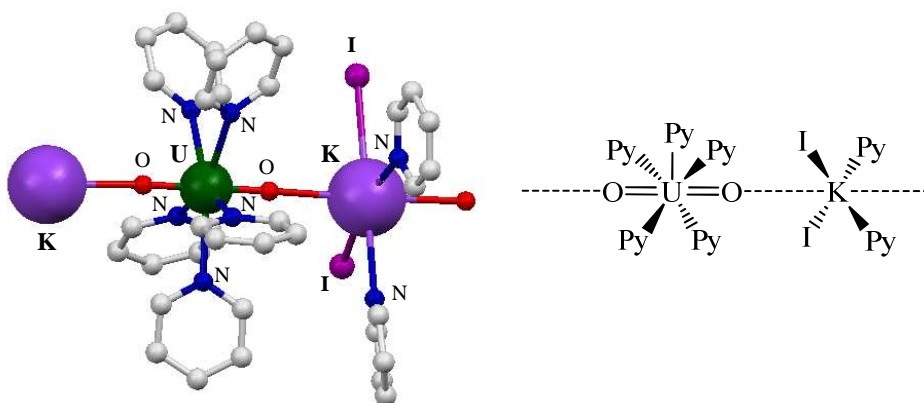


La géométrie des deux cations $[\text{UO}_2(\text{OPPh}_3)_4]^+$ et $[\text{UO}_2(\text{OPPh}_3)_4]^{2+}$ est une bipyramide base carrée où quatre ligands OPPh_3 se positionnent en équatorial par rapport à l'uranyle. Les distances $\text{U}-\text{O}^{\text{yl}}$ du complexe pentavalent sont allongées de $0,06 \text{ \AA}$ (moyenne de $1,82(1) \text{ \AA}$) par rapport au complexe hexavalent ($1,76(1) \text{ \AA}$) ce qui est plus faible que l'élongation rapportée en solution pour les anions triscarbonato d'uranyle ($0,1 \text{ \AA}$)^{136,137} mais identique à celle calculée à partir des données infrarouge pour les complexes $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{dmsO}]^{n-}$ ($n = 0, 1$).¹⁵⁹ En revanche, l'élongation des distances équatoriales $\text{U}-\text{O}$ est plus importante dans ce cas que dans le cas des complexes triscarbonato ($0,14 \text{ \AA}$ vs. $0,07 \text{ \AA}$) en accord avec un nombre de coordination plus faible (6 vs. 8). L'élongation des distances $\text{U}-\text{O}$ équatoriales est cohérente avec la réduction de la charge lorsque l'on passe du complexe hexavalent au complexe pentavalent.¹³⁶ Les tentatives pour reproduire la synthèse de ce complexe pentavalent d'uranyle par réduction photochimique ou chimique ont toutes échouées et illustrent la difficulté de préparer des complexes d'uranyle pentavalent même si le composé une fois formé semble cinétiquement stable sous atmosphère inerte.

II.2.7 Première synthèse d'un complexe d'uranyle pentavalent.

En 2006, les études d'oxydation contrôlée de l'uranyle trivalent réalisées au laboratoire ont menées à l'isolation d'un polymère de coordination halogéné d'uranyle pentavalent, $\{[\text{UO}_2\text{py}_5][\text{Kl}_2\text{py}_2]\}_n$.¹⁶⁵ Après l'avoir synthétisé par oxydation lente du complexe $[\text{UI}_3(\text{thf})_4]$ par le dioxygène de l'air dans la pyridine en présence d'iodure de potassium, les auteurs ont choisis d'utiliser des oxydants dont le contrôle est plus facile en solution pour augmenter les rendements. Ainsi, si l'utilisation de la seule PyNO comme oxydant en solution dans la pyridine ne permet que la synthèse du composé $[\text{UO}_2\text{I}_2\text{py}_3]$, alors que le mélange d'oxydants $\text{PyNO}/\text{H}_2\text{O}$ utilisé dans la pyridine en présence d'iodure potassium dans les proportions 1:1 permet la cristallisation polymère d'uranyle pentavalent analytiquement pur dans d'assez bons rendements (54%).

Figure I.24 : Structure du polymère d'uranyle pentavalent $\{[\text{UO}_2\text{py}_5][\text{Kl}_2\text{py}_2]\}_n$ (gauche) et représentation schématique du complexe (droite). Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour des raisons de clarté.



Dans ce polymère, l'uranium pentavalent est situé dans une géométrie de coordination bipyramide pentagonale où cinq pyridines se situent en position équatoriale. Les distances U-O^{yl} (1,834(2) Å et 1,843(2) Å) sont plus longues que celles observées dans le cation [UO₂(OPPh₃)₄]⁺ et peuvent être expliquées par la formation du polymère. En effet, une des caractéristiques de ce composé est la coordination de cations potassium aux deux ligands oxo de l'uranyle. La vibration de la liaison U-O^{yl} est observée en infrarouge à 797 cm⁻¹ soit 130 cm⁻¹ de moins que pour le composé [UO₂I₂py₃], ce qui illustre bien l'élongation des distances U-O^{yl} légèrement plus importante observée ici. L'interaction cation-cation UO₂⁺... K⁺ pourrait notamment être la raison de la solubilité plus faible dans la pyridine et par conséquent de sa cristallisation.

Il faut noter que ce polymère a été également synthétisé indépendamment par le groupe de Berthet par réduction du complexe anhydre [UO₂I₂thf₃] avec KC₅R₅ (R = H, Me) dans la pyridine.¹⁶⁶ Dans ce travail, la réduction des complexes hexavalent [UO₂X₂thf₃] (X = I, OSO₂CF₃) a été entrepris et a permis la synthèse des complexes solubles [UO₂Xthf_x] isolées sans structures rayons-X mais pour lesquels les mesures infrarouge ont confirmé la présence d'uranyle pentavalent.

II.2.8 Chimie de coordination de l'uranyle pentavalent, résultats obtenus au laboratoire

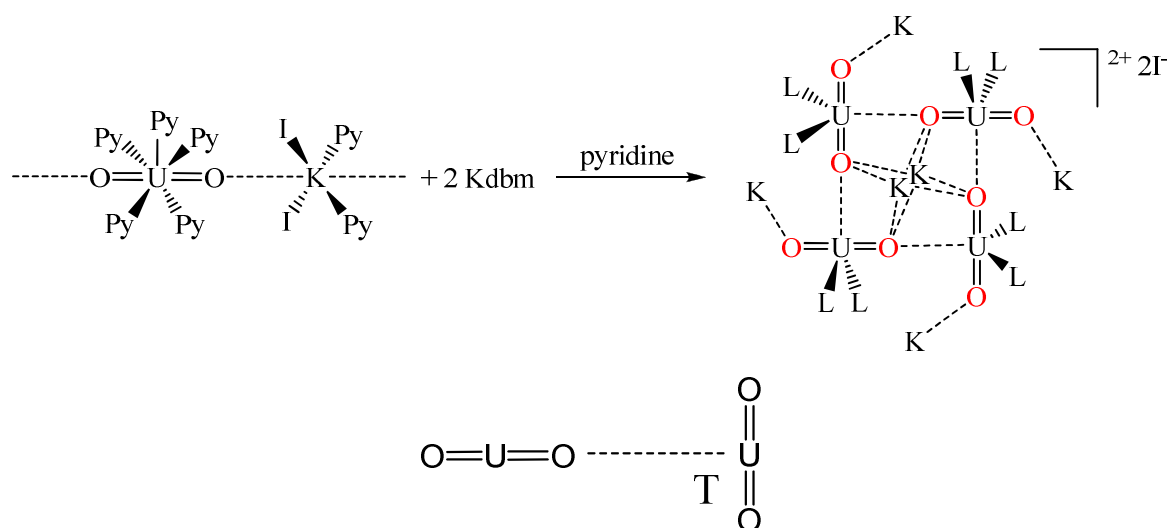
Dans les exemples présentés ci-dessus, l'accès à l'uranyle pentavalent s'effectue par réduction qu'elle soit électrochimique ou chimique. Or, nous avons vu que le choix du ligand et réducteur doit s'avérer judicieux si l'on souhaite obtenir le complexe d'uranyle pentavalent souhaité tant sa réactivité est particulière.

Or, la synthèse du polymère {[UO₂py₅][KI₂py₂]}_n effectuée au laboratoire¹⁶⁵ permet l'accès facile à un composé stable d'uranyle pentavalent. Sa stabilité en solution dans la pyridine permet d'envisager de l'utiliser comme produit de départ pour la synthèse de complexes d'uranyle pentavalent en substituant le ligand que l'on souhaite aux cinq pyridines en position équatoriale. Cela permet d'évaluer de façon plus directe, i) l'affinité de l'uranyle au ligand, ii) sa réactivité éventuelle sur le ligand et iii) la stabilité du complexe ainsi formé par rapport à la dismutation.

Les travaux d'Ikeda *et al.* ont permis de montrer que les complexes ligands β-dicétones présentent en solution non aqueuse une stabilité suffisante pour pouvoir les étudier *in situ*. Cependant aucun de ces composés n'a pu être isolé. Au laboratoire, afin d'évaluer la capacité du polymère à être employé comme produit de départ pour entrer dans la chimie de coordination de l'uranyle pentavalent, la réaction du polymère et de deux équivalents du ligand Kdbm a été réalisée dans la pyridine.¹⁴⁷ Cette réaction a permis d'isoler un tétramère d'uranyle pentavalent, {[UO₂(dbm)₂]₄[K₆py₁₀]}·I₂, qui présente

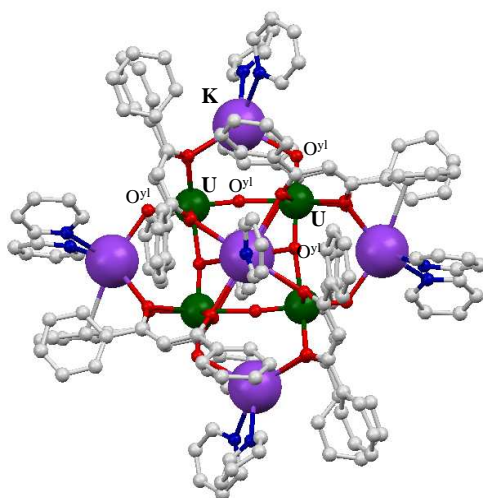
des interactions cation-cation. Ce type d'interactions n'avait jamais été observé auparavant pour des composés d'uranyle(V). Le tétramère consiste en un tétramère centrosymétrique pour lequel les motifs $[\text{UO}_2]^+$ se coordinent entre eux de manière monodentée selon la géométrie en T.

Figure I.25 : Schéma de réaction pour la synthèse du tétramère $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_6\text{py}_{10}]\} \cdot 2\text{I}_2$ (au dessus). Représentation du mode de coordination mutuelle d'uranyle pentavalent en T (en dessous).



L'arrangement final des quatre $[\text{UO}_2]^+$ forme ainsi un carré plan. La sphère de coordination de l'uranium dans chaque motif $[\text{UO}_2]^+$ est une bipyramide pentagonale avec le ligand *trans*-dioxo en axial, quatre atomes d'oxygène de deux ligands dbm⁻ et un oxygène de l'oxo d'un motif $[\text{UO}_2]^+$ voisin. Les quatre oxos qui ne sont pas engagés dans l'interaction cation-cation $\text{UO}_2^+ \dots \text{UO}_2^+$ sont coordonnés par des ions potassium qui s'arrangent en plan carré dans le plan du tétramère autour de celui-ci. La coordination de ces ions potassium est complétée par deux atomes d'oxygène provenant des ligands dbm⁻ d'un motif adjacent et par deux atomes d'azote de deux pyridines. Enfin, deux atomes de potassium se placent en position apicale par rapport au plan du tétramère au dessus et en dessous. Chacun de ces atomes de potassium est lié à quatre atomes d'oxygène de quatre ligands dbm⁻ provenant de quatre motifs différents et par un atome d'azote d'une molécule de pyridine. Les distances $\text{U}-\text{O}^{\text{yl}}$ sont en accord avec la présence d'un uranyle pentavalent compris dans des interactions cation-cation de nature différente. Ainsi, les liaisons $\text{U}-\text{O}^{\text{yl}}$ pour lesquelles l'oxo est engagé dans l'interaction cation-cation avec le centre métallique d'un motif $[\text{UO}_2]^+$ sont significativement plus longues (1,923(10) Å et 1,934(8) Å) que celles pour lesquelles l'oxo est engagé dans l'interaction cation-cation avec un ion potassium. (1,828(10) Å et 1,811(9) Å). Ces dernières sont plus courtes que celles rapportées par Arnold *et al.* pour l'interaction $\text{UO}_2^+ \dots \text{M}^{2+}$ ($\text{U}-\text{O} = 1,870(4)$ Å)⁸¹ mais ce résultat est en accord avec la diminution de la charge entre un métal de transition trivalent et un cation alcalin.

Figure I.26 : Structure du cation $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_6\text{py}_{10}]\}^{2+}$ représenté selon l'axe perpendiculaire au plan du tétramère. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour des raisons de clarté.



Le complexe est suffisamment stable pour réaliser son étude par RMN en solution. Ainsi, la symétrie C_{4h} et la mesure du coefficient de diffusion ont permis de montrer la présence du tétramère en solution dans la pyridine. En revanche la présence d'autres espèces minoritaires présentes en solution n'a pas été élucidée. Le complexe se décompose en solution au bout de quelques jours et des composés non identifiés d'uranium(IV) et d'uranium(VI) ont pu être observés suggérant la dismutation du tétramère en solution dans la pyridine. Enfin, son étude RMN dans le dmsou indique la présence d'un monomère qui présenterait une stabilité plus grande vis-à-vis de la dismutation.

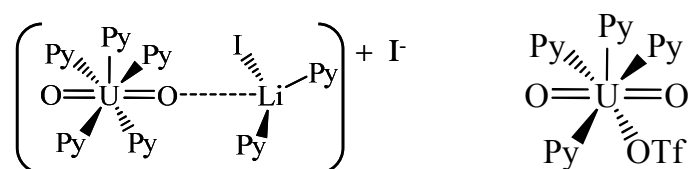
Ce résultat démontre que des assemblages polymétalliques d'uranium peuvent être synthétisés en mettant à profit la coordination mutuelle de deux uranyles pentavalents. Cette approche sera développée dans le troisième chapitre de ce travail.

II.2.9 De l'uranyle hexavalent à l'uranyle pentavalent, la voie par réduction chimique.

Au cours de cette thèse, certaines avancées ont été développées concernant l'uranyle pentavalent. Ces études choisissent néanmoins une voie différente de celle développée au laboratoire. En effet, les complexes d'uranyle pentavalent sont obtenus pas réduction chimique à partir de complexes d'uranyle hexavalent et de réducteur adaptés. Ainsi, le groupe de Berthet a rapporté récemment de nombreux composés d'uranyle pentavalent simplement isolés à l'état de poudre ou sous la forme de cristaux en mélange ou analytiquement purs.¹⁶⁷ En effet, la réduction des composés $[\text{UO}_2\text{X}_2\text{thf}_3]$ ($\text{X} = \text{I}, \text{OSO}_2\text{CF}_3$) dans différents solvants (Pyridine, thf, diéthyl éther et acétonitrile) et avec des réducteurs différents (KC_3R_5 , $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$; $\text{KC}_4\text{Me}_4\text{P}$; TiC_3H_5 ; $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$; $\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_5$) ont permis la synthèse par exemple du composé $\{[\text{UO}_2\text{py}_5][\text{K}_3\text{OTf}_5\text{py}]\}_n$ qui cristallise sous la forme d'un réseau étendu à

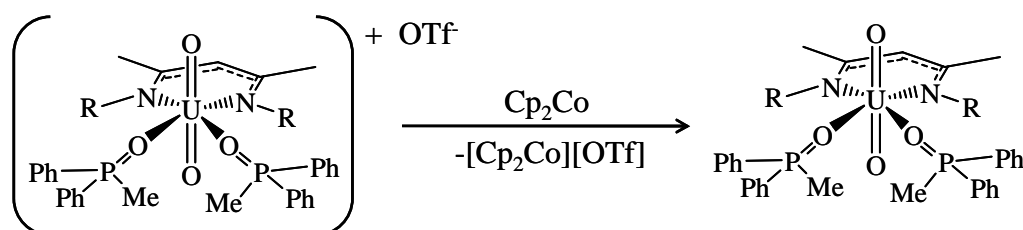
trois dimensions, du composé dinucléaire $[\text{UO}_2\text{py}_5][\text{LiI}_2\text{py}_2]\cdot\text{I}$ ou encore du monomère $[\text{UO}_2(\text{OTf})\text{py}_4]$ (Figure I.27). En effet, parce que l'uranyle pentavalent peut former facilement des interactions cation-cation $\text{UO}_2^+ \dots \text{M}^+$ et au vu des différents ligands anioniques monodentés présents en solution, on remarque qu'il est assez difficile de prévoir la structure et même la stœchiométrie du complexe d'uranyle pentavalent isolé à l'état solide par cette méthode. Tous ces complexes ont été caractérisés pour certains par diffraction de rayons-X ou par infrarouge. Ils sont stables dans la pyridine et la présence de la bande de vibration $\text{U}-\text{O}^{\text{yl}}$ à 816 cm^{-1} indique la présence du cation $[\text{UO}_2\text{py}_5]^+$ à chaque fois.

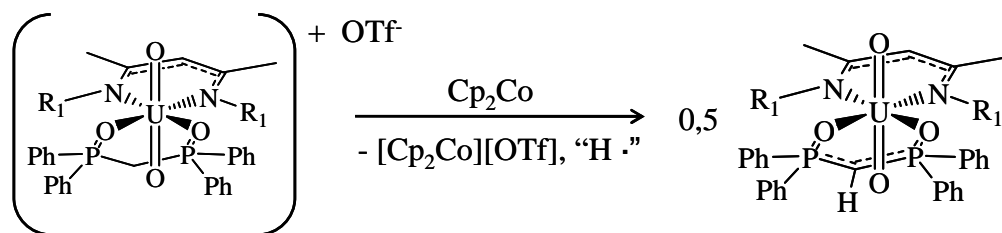
Figure I.27 : Représentation des structures du composé dinucléaire $[\text{UO}_2\text{py}_5][\text{LiI}_2\text{py}_2]\cdot\text{I}$ (gauche) et du monomère neutre $[\text{UO}_2(\text{OTf})\text{py}_4]$ (droite).



Comme il a été vu précédemment, la difficulté de la voie de réduction chimique réside notamment dans le choix du réducteur adapté mis également dans le choix du complexe hexavalent utilisé comme produit de départ. Les récents travaux d'Hayton *et al.* ont permis d'isoler des complexes d'uranyle pentavalent et ils illustrent bien cette idée du choix pertinent des complexes de départ et des réducteurs.¹⁶⁸⁻¹⁷⁰ Ainsi, la réaction du complexe $[\text{UO}_2(\text{Ar}_2\text{nacnac})(\text{Ph}_2\text{MePO})_2][\text{OTf}]$ avec le cobaltocène, Cp_2Co , produit le complexe d'uranyle pentavalent $[\text{UO}_2(\text{Ar}_2\text{nacnac})(\text{Ph}_2\text{MePO})_2]$ ($\text{Ar}_2\text{nacnac} = (2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{NC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{N}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)$) correspondant alors que la réaction du complexe $[\text{UO}_2(\text{Ar}_2\text{nacnac})(\text{dppmo}_2)][\text{OTf}]$ ($\text{dppmo} = \text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$) ne produit que le complexe hexavalent $[\text{UO}_2(\text{Ar}_2\text{nacnac})\text{-}(\text{CH}\{\text{Ph}_2\text{PO}\})_2]$ par perte du proton acide situé en α des phosphores.¹⁶⁸

Figure I.28 : Synthèse du complexe d'uranyle pentavalent $[\text{UO}_2(\text{Ar}_2\text{nacnac})(\text{Ph}_2\text{MePO})_2]$ et réactivité du complexe $[\text{UO}_2(\text{Ar}_2\text{nacnac})(\text{dppmo}_2)][\text{OTf}]$ avec le cobaltocène.

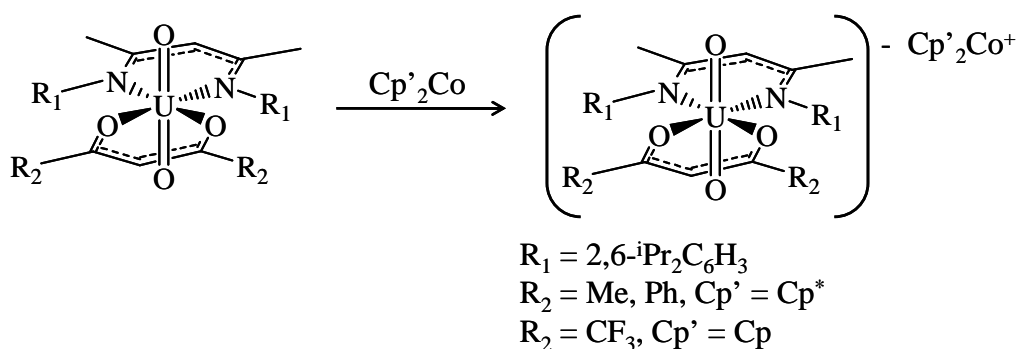


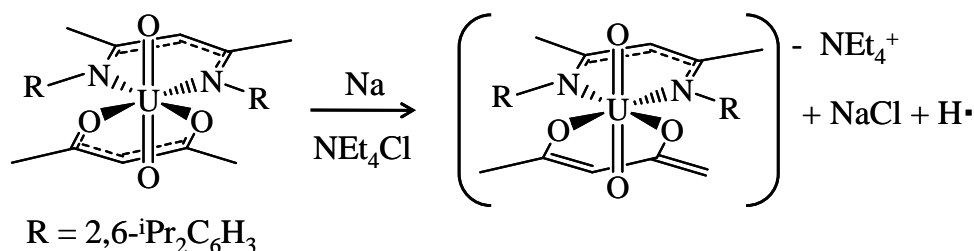


Ceci montre que la réactivité des ligands situés en position équatoriale doit être adaptée à la réactivité potentielle du complexe d'uranyle pentavalent formé par réduction. De manière intéressante, on notera ici que la réduction électrochimique des deux complexes hexavalent ne permettait que très difficilement de prévoir ce résultat tant les voltamogrammes sont tous deux irréversibles même s'ils présentent des potentiels différents (respectivement -1,14 V et -1,45 V pour le couple $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+$ par rapport au couple Fc^+/Fc).

Dans un autre travail du même groupe les études électrochimiques des complexes d'uranyle hexavalent $[\text{UO}_2(\text{Ar}_2\text{nacnac})(\text{RC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CR})]$ où $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{CF}_3$ ont permis de déterminer les potentiels des trois complexes (respectivement -1,82 V, -1,56 V et -1,39 V vs. Fc^+/Fc) et de choisir le réducteur adapté en fonction du potentiel : Cp^*Co pour les deux premiers et Cp_2Co pour le troisième. Dans les trois cas, les complexes d'uranyle pentavalent $[\text{UO}_2(\text{Ar}_2\text{nacnac})(\text{RC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CR})][\text{Cp}'_2\text{Co}]$ (où $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) et $[\text{UO}_2(\text{Ar}_2\text{nacnac})(\text{F}_3\text{CC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CF}_3)][\text{Cp}_2\text{Co}]$ ont été synthétisés avec des rendements de modérés à bons.¹⁶⁹ Si le sodium, réducteur plus puissant, réagit avec le complexe $[\text{UO}_2(\text{Ar}_2\text{nacnac})(\text{MeC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CMe})]$, la réduction ne produit pas le complexe d'uranyle pentavalent mais un complexe hexavalent dans lequel le groupement méthyle du ligand acac^- s'est réduit en groupement vinyle.

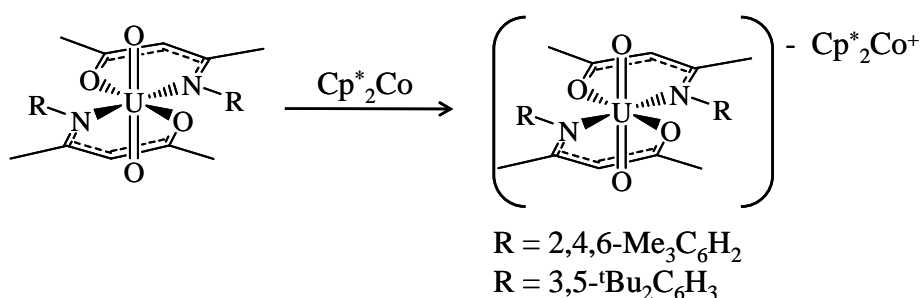
Figure I.29 : Synthèse des complexes d'uranyle pentavalent $[\text{UO}_2(\text{Ar}_2\text{nacnac})(\text{RC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CR})][\text{Cp}'_2\text{Co}]$ et réactivité du complexe $[\text{UO}_2(\text{Ar}_2\text{nacnac})(\text{MeC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CMe})]$ avec le sodium





Cependant, dans cet exemple, il est difficile de savoir si la réduction se produit sur le ligand avant que le métal soit réduit ou sur le métal en premier pour former le complexe pentavalent qui réagit ensuite avec le ligand. En revanche elle illustre la nécessité du choix du réducteur adapté dans ces réactions pour produire des complexes d'uranyle pentavalent. Selon la même méthode, Hayton *et al.* a également synthétisé les complexes d'uranyle pentavalent $[\text{UO}_2(\text{Ar-acnac})_2][\text{Cp}^*\text{Co}]$ (Ar-acnac = Ar-NC(Ph)CHC(Ph)O, Ar = 2,4,6-Me₃C₆H₂; 3,5-^tBu₂C₆H₃) par réduction de leurs homologues hexavalents avec Cp^{*}Co.¹⁷⁰

Figure I.30 : Synthèse des complexes d'uranyle pentavalent $[\text{UO}_2(\text{Ar-acnac})_2][\text{Cp}^*\text{Co}]$.



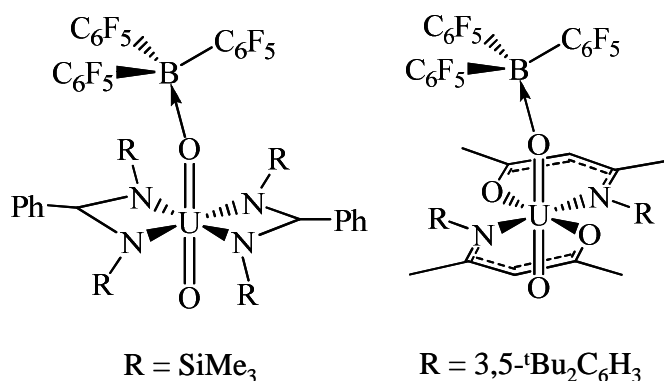
Tous les complexes synthétisés par Hayton ont été caractérisés par RMN (¹H, ³¹P ou ¹⁹F selon le cas), spectroscopie visible proche infrarouge et par infrarouge. Les pics des spectres RMN sont élargis et déplacés en accord avec la présence d'une espèce paramagnétique en solution alors que les spectres Vis-PIR présentent les bandes de transition f-f caractéristiques d'un ion 5f¹. Les vibrations de la liaison U-O^{yl} ont été observées entre des valeurs comprises de 784 cm⁻¹ à 864 cm⁻¹ soit à chaque fois des valeurs plus faibles que pour leurs analogues hexavalent (Δν de -58 cm⁻¹ à -124 cm⁻¹) ce qui est en accord avec une élongation de la liaison U-O^{yl}. Les complexes dont la structure a été résolue par diffraction des rayons X sont situés dans une géométrie octaédrique distordue avec un uranyle quasi linéaire en axial (angle O-U-O respectivement de 178,4(2)° à 180°). Les longueurs de liaison U=O^{yl} sont similaires à celles observées dans les complexes d'uranyle pentavalent décrits auparavant (U=O^{yl} de 1,80(1) Å à 1,838(5) Å) et présentent une élongation par rapport à leurs analogues hexavalents en accord avec les données infrarouge. Les groupements encombrants Ar (Ar = 2,6-ⁱPr₂C₆H₃, = 2,4,6-

$\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$; $3,5\text{-}^t\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3$) peuvent gêner la formation de complexes cation-cation en solution et, selon les auteurs, ralentir ainsi la dismutation des complexes d'uranyle pentavalent.

Cependant malgré la stabilité de tous ces complexes d'uranyle pentavalent à basse température, ils ne sont pas stables en solution à température ambiante et leur décomposition est observée dès les premières 24h. L'analyse par RMN des produits de décomposition n'a permis de montrer que la présence du ligand libre en solution suggérant une dissociation du ligand qui gêne l'analyse de la dismutation.

La fonctionnalisation de la liaison U-O^{VI} de l'uranyle hexavalent est très peu développée tant cette liaison est réputée inerte. Cependant comme nous l'avons vu précédemment le choix judicieux du ligand peut permettre d'augmenter le caractère basique du groupement oxo et donc de favoriser les interactions avec les bons acides de Lewis. C'est cette stratégie qui a permis la fonctionnalisation de la liaison U=O par $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ à partir du complexe $[\text{UO}_2(\text{NCN})_2\text{thf}]$ ($\text{NCN} = \{(\text{SiMe}_3\text{N})\text{CPh}(\text{NSiMe}_3)\}$).¹⁴⁶ L'adduit final $\text{UO}\{\text{OB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}(\text{NCN})_2$ présente une très forte asymétrie de la liaison U-O^{VI} en accord avec la forte coordination de $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ($\text{U-O}\dots\text{B} = 1,898(3) \text{ \AA}$ et $\text{U=O} = 1,770(3) \text{ \AA}$).

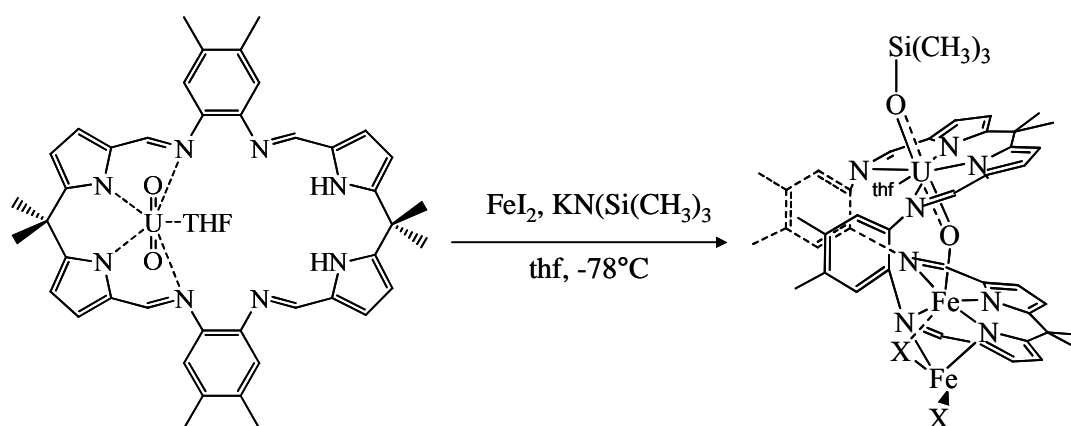
Figure I.31 : Représentation des complexes $\text{UO}\{\text{OB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}(\text{NCN})_2$ et $\text{UO}\{\text{OB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}(\text{Ar-acnac})_2$.



Le groupe d'Hayton a également regardé l'effet de l'ajout de deux équivalents de $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ sur son complexe d'uranyle $[\text{UO}_2(\text{Ar-acnac})_2]$ ($\text{Ar-acnac} = \text{Ar-NC}(\text{Ph})\text{CHC}(\text{Ph})\text{O}$, $\text{Ar} = 3,5\text{-}^t\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3$).¹⁷⁰ Le composé fonctionnalisé correspondant $\text{UO}\{\text{OB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}(\text{Ar-acnac})_2$ présente également une forte asymétrie de la liaison U-O^{VI} ($\text{U-O}\dots\text{B} = 1,890(4) \text{ \AA}$ et $\text{U=O} = 1,777(4) \text{ \AA}$) mais surtout un potentiel de réduction très déplacé vers les valeurs positives ($-0,78 \text{ V vs. Fc}^+/\text{Fc}$ contre $-1,35 \text{ V vs. Fc}^+/\text{Fc}$) lorsque le complexe n'est pas fonctionnalisé. Ce résultat est en accord avec la diminution de la densité électronique de l'uranyle lorsque l'acide de Lewis se coordine et suggère ainsi une voie pour augmenter la réactivité du cation dichargé uranyle(VI).

C'est d'ailleurs ce mécanisme qui est proposé dans la formation du complexe d'uranyle pentavalent $[\text{UO}(\text{OSiMe}_3)(\text{thf})\text{Fe}_2\text{I}_2\text{L}]$ (Figure I.32) décrit par Arnold *et al.* dans la revue Nature en 2008. Dans ce travail, les auteurs rapportent la synthèse en une seule étape du complexe précédent en faisant réagir le complexe d'uranyle(IV) $[\text{UO}_2(\text{thf})\text{H}_2\text{L}]$ avec FeI_2 et $\text{KN}(\text{Si}(\text{Me}_3)_2)$ à -78°C . Le complexe final contient un uranyle pentavalent stable pour lequel le groupement oxo en *exo* par rapport au macrocycle présente une liaison covalente avec le groupement triméthylsilyle. Cet uranyle est également stabilisé par interaction cation-cation entre le groupement oxo situé en *endo* par rapport au macrocycle et le métal de transition.

Figure I.32: Schéma de synthèse du complexe $[\text{UO}(\text{OSiMe}_3)(\text{thf})\text{Fe}_2\text{I}_2\text{L}]$



Même si le mécanisme de cette réaction n'est pas encore éclairci entièrement, il semblerait que la déprotonation du complexe $[\text{UO}_2(\text{thf})\text{H}_2\text{L}]$ avec la base $\text{KN}(\text{Si}(\text{Me}_3)_2)$ formerait le complexe $[\text{UO}_2(\text{thf})\text{K}_2\text{L}]$ dans lequel la présence des deux cations potassium activerait la liaison $\text{U}-\text{O}^{\text{yl}}$ de l'uranyle facilitant ainsi la coupure homolytique mono-électronique de la liaison $\text{Si}-\text{N}$ de $\text{HN}(\text{Si}(\text{Me}_3)_2)$, la base reprotonnée à la première étape. La substitution des cations potassium par le métal de transition faciliterait ensuite l'isolation du complexe final $[\text{UO}(\text{OSiMe}_3)(\text{thf})\text{Fe}_2\text{I}_2\text{L}]$. Cet exemple est le seul exemple de réduction de l'uranyle hexavalent par fonctionnalisation de la liaison $\text{U}-\text{O}^{\text{yl}}$. Les différentes caractérisations effectuées sur ce complexe ont permis de confirmer la présence d'un uranyle pentavalent que ce soit par des mesures de magnétisme, des mesures RMN et RPE qui ont confirmé la présence d'un ion f^1 . La bande de vibration de la liaison $\text{U}-\text{O}^{\text{yl}}$ n'a pas pu être observée en infrarouge en raison de bandes dues à la présence du macrocycle dans la zone $800\text{-}700\text{ cm}^{-1}$. En revanche la structure, obtenue par diffraction des rayons X présente une élongation des liaisons $\text{U}-\text{O}^{\text{yl}}$ légèrement supérieure à celles observées d'habitude pour un uranyle(V). Cependant ces valeurs sont en accord avec l'implication d'un des oxo (*endo*) dans une interaction cation-cation avec un métal de transition de l'autre (*exo*) dans une liaison covalente avec SiMe_3 (*endo* $\text{U}-\text{O} = 1,870(4)\text{ \AA}$ et *exo* $\text{U}-\text{O} = 1,993(4)\text{ \AA}$).

III. Contexe et objectifs du travail

L'étude et la compréhension de la chimie des actinides constituent un axe de recherche dans le cadre de la technologie nucléaire aussi bien en amont pour le développement de matériaux à bases d'actinides qu'en aval pour l'étude du retraitement des déchets nucléaire produits dans les centrales. Une des problématiques principales dans ces études réside dans la capacité que possèdent les actinides à subir des réactions redox et à former des assemblages de tailles et de topologies variées. Cette capacité qui a été développée au cours de la partie introductive de ce travail pose des problèmes dans l'étude de la spéciation environnementale des radioéléments mais se trouve également particulièrement intéressant pour le développement de nouveaux matériaux à bases d'actinides pour lesquels la forte densité métallique est un atout.

La synthèse contrôlée de ce type de complexes polymétalliques n'est cependant pas très développée dans la littérature. En effet, les propriétés chimiques des radioéléments sont difficiles à cerner et il est alors difficile de les obtenir de façon contrôlée en particulier en milieu aqueux. De plus, notons que chaque radioélément possède sa spécificité, ne serait-ce que par son degré d'oxydation, ce qui complique également passablement les études.

L'uranium est un élément peu radioactif par rapport aux transuraniens. Il possède de nombreux degrés d'oxydation accessibles. Cette propriété est alors particulièrement intéressante quant à l'utilisation de l'uranium comme modèle des autres radioéléments plus lourds. Par exemple, la chimie de l'uranyle pentavalent sert de modèle pour la compréhension de la chimie du neptunyle pentavalent, essentielle au cours du procédé PUREX.

Ainsi, les travaux effectués au laboratoire concernent l'étude de la chimie moléculaire de l'uranium en milieu non aqueux avec pour objectif la meilleure compréhension des techniques de synthèse et de caractérisation de complexes d'uranium qui sont de bons modèles des autres radioéléments. Dans ce contexte nous avons vu en introduction qu'au laboratoire, l'hydrolyse du complexe d'uranium trivalent $[\text{U}(\text{tpa})_2]^{3+}$ très réactif a permis l'accès à un trimère oxo d'uranium(IV) tandis que l'oxydation contrôlée d'un autre complexe d'uranium trivalent a permis l'accès à un complexe d'uranyle pentavalent stable, $\{[\text{UO}_2\text{py}_5][\text{KI}_2\text{py}_2]\}_n$, dont l'étude préliminaire de sa chimie de coordination a débouché sur l'isolation d'un tétramère cation-cation d'uranyle pentavalent.

Ainsi, au cours de ce travail, la chimie moléculaire de l'uranium a été étudiée en milieu non aqueux avec pour but de réaliser la synthèse d'assemblages polymétalliques selon différentes voies de synthèses et avec plusieurs objectifs.

D'abord dans le cadre de l'étude de la réaction d'hydrolyse de complexes d'uranium trivalent, il a été envisagé de modifier les conditions de réaction et notamment la taille et la géométrie des ligands afin d'essayer d'obtenir des complexes de taille plus importante. L'étude des structures à l'état solide ainsi que le suivi de ces réactions en solution devrait permettre de mieux comprendre les raisons de leur formation et de leur stabilité.

Ensuite, si l'hydrolyse permet l'accès à des assemblages oxo/hydroxo, nous nous sommes demandé s'il était envisageable d'étendre la stratégie de synthèse d'utilisation de la réactivité de complexes d'uranium trivalent à d'autres type d'oxydants et en particulier des oxydants azotés dans le but d'orienter la synthèse vers des précurseurs moléculaires de nitrure d'uranium. Le ligand azoture est un bon candidat pour cette étude. Son utilisation et sa réduction en ion nitrure et en diazote devrait permettre l'accès à des assemblages azotés d'uranium grâce à l'effet template de l'ion nitrure.

Enfin, nous avons vu en introduction que la chimie de l'uranyle pentavalent permettait l'accès à des assemblages cation-cation de façon analogue à celle du neptunyle pentavalent. Cependant, l'uranyle pentavalent est très difficile à stabiliser à cause de sa dismutation en uranium(IV) et en uranyle(VI). Sa chimie de coordination doit donc être étudiée en détail afin de comprendre quels sont les facteurs qui favorisent sa stabilité, ce qui permettrait d'envisager l'accès à des assemblages suffisamment stables pour être isolés et étudiés. Au vu des études préliminaires effectuées au laboratoire, l'influence du ligand, du solvant et du cation devrait déboucher sur des modifications majeures des assemblages cation-cation.

La réactivité importante des complexes d'uranium trivalent et la faible stabilité des complexes d'uranyle pentavalent constituent un challenge particulier car les synthèses sont difficiles et les interprétations des résultats obtenus sont délicates tant les exemples sont rares dans la littérature. Cependant, la caractérisation de ces complexes polymétalliques à l'état solide et en solution permettrait la meilleure compréhension de leur formation ou de leur dissociation et des raisons qui expliquent leur stabilité, qu'elle soit faible ou importante. Ces études sont particulièrement importantes pour l'étude de la spéciation des radioéléments dans des environnements différents. D'un point de vue plus fondamental maintenant, l'étude de ces complexes grâce à différents types de spectroscopies permettrait de mieux comprendre la nature de la liaison métal ligand des actinides. Les

études magnétiques en particulier, expriment l'intérêt que les propriétés de tels complexes pourraient susciter pour le développement de matériaux à base d'actinides.

Références

- (1) Curie, P.; Bémont, G.; Curie, M. *CRAS* **1898**, 127, 1215.
- (2) Hahn, O.; Strassmann, F. *Naturwissenschaften* **1939**, 26, 756.
- (3) Shannon, R. D. *Acta Crystallographica Section A* **1976**, 32, 751-767.
- (4) Cotton, A. F.; Wilkinson, G. *Advanced inorganic chemistry*; fifth edition ed.; Wiley-Interscience, 1988.
- (5) Raymond, K. N.; Eigenbrot, C. W., Jr *Accounts of Chemical Research* **1980**, 13, 276-283.
- (6) Streitwi.A; Dempf, D.; Lamar, G. N.; Karraker, D. G.; Edelstei.N *Journal of the American Chemical Society* **1971**, 93, 7343-&.
- (7) Brennan, J. G.; Andersen, R. A.; Robbins, J. L. *Journal of the American Chemical Society* **1986**, 108, 335-336.
- (8) Bursten, B. E.; Strittmatter, R. J. *Journal of the American Chemical Society* **1987**, 109, 6606-6608.
- (9) Roussel, P.; Scott, P. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120, 1070-1071.
- (10) Kaltsoyannis, N.; Scott, P. *Chemical Communication* **1998**, 1665-1666.
- (11) Diaconescu, P. L.; Arnold, P. L.; Baker, T. A.; Mindiola, D. J.; Cummins, C. C. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, 6108-6109.
- (12) Meyer, K.; Mindiola, D. J.; Baker, T. A.; Davis, W. M.; Cummins, C. C. *Angewandte Chemie-International Edition* **2000**, 39, 3063-3066.
- (13) Mazzanti, M.; Wietzke, R.; Pécaut, J.; Latour, J.-M.; Maldivi, P.; Remy, M. *Inorganic Chemistry* **2002**, 41, 2389-2399.
- (14) Graves, C. R.; Vaughn, A. E.; Schelter, E. J.; Scott, B. L.; Thompson, J. D.; Morris, D. E.; Kiplinger, J. L. *Inorganic Chemistry* **2008**, 47, 11879-11891.
- (15) Andersen, R. A. *Inorganic Chemistry* **1979**, 18, 1507-1509.
- (16) Pearson, R. G. *Journal of American Chemical Society* **1963**, 85, 3533.
- (17) Kaltsoyannis, N.; Scott, P. *The f elements*; Oxford University Press: Oxford, 1999.
- (18) Boudreaux, E. A.; Mulay., L. N. *Theory and Applications of Molecular Paramagnetism*; Wiley: New York, 1976.
- (19) Karmazin, L.; Mazzanti, M.; Gateau, C.; Hill, C.; Pécaut, J. *Chemical Communication* **2002**, 2892-2893.
- (20) Kolarik, Z.; Mullich, U.; Gassner, F. *Solvent Extraction and Ion Exchange* **1999**, 17, 23-32.
- (21) Hill, C.; Berthon, L.; Guillaneux, B.; Dancausse, J. P.; Madic, C. *Abstract of papers of the american Chemical Society*, **2004**, p 271.
- (22) Nash, K. L.; Madic, C.; Mathur, J. N.; Lacquement, J. *Actinide separation science and technology*; Springer: Dordrecht, 2006.

- (23) Krot, N. N.; Grigoriev, M. S. *Russian Chemical Reviews* **2004**, *73*, 89-100.
- (24) Cornet, S. M.; Haller, L. J. L.; Sarsfield, M. J.; Collison, D.; Helliwell, M.; May, I.; Kaltsoyannis, N. *Chemical Communications* **2009**, 917-919.
- (25) Burns, P. C.; Kubatko, K. A.; Sigmon, G.; Fryer, B. J.; Gagnon, J. E.; Antonio, M. R.; Soderholm, L. *Angewandte Chemie-International Edition* **2005**, *44*, 2135-2139.
- (26) Runde, W. *Los Alamos Science* **2000**, *26*, 392-411.
- (27) Shcherbina, N. S.; Kalmykov, S. N.; Perminova, I. V.; Kovalenko, A. N. 2007, p 518-521.
- (28) Clark, D. L.; Hobart, D. E.; Neu, M. P. *Chemistry Review* **1995**, *95*, 25-48.
- (29) Ilton, E. S.; Haiduc, A.; Cahill, C. L.; Felmy, A. R. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 2986-2988.
- (30) Belai, N.; Frisch, M.; Ilton, E. S.; Ravel, B.; Cahill, C. L. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 10135-10140.
- (31) Lovley, D. R.; Phillips, E. J. P.; Gorby, Y. A.; Landa, E. R. *Nature* **1991**, *350*, 413-416.
- (32) Suzuki, Y.; Kelly, S. D.; Kemner, K. M.; Banfield, J. F. *Nature* **2002**, *419*, 134-134.
- (33) Bates, J. K.; Bradley, J. P.; Teetsov, A.; Bradley, C. R.; Tenbrink, M. B. *Science* **1992**, *256*, 649-651.
- (34) Dai, M.; Kelley, J. M.; Buessler, K. O. *Environmental Science & Technology* **2002**, *36*, 3690-3699.
- (35) Kersting, A. B.; Efurud, D. W.; Finnegan, D. L.; Rokop, D. J.; Smith, D. K.; Thompson, J. L. *Nature* **1999**, *397*, 56-59.
- (36) Renshaw, J. C.; Butchins, L. J. C.; Livens, F. R.; May, I.; Charnock, J. M.; Lloyd, J. R. *Environmental science & technology* **2005**, *39*, 5657-5660.
- (37) Ekstrom, A. *Inorganic Chemistry* **1974**, *13*, 2237-2241.
- (38) Kraus, K. A.; Nelson, F. *Journal of the American Chemical Society* **1949**, *71*, 2517-2522.
- (39) Kraus, K. A.; Nelson, F.; Johnson, G. L. *Journal of the American Chemical Society* **1949**, *71*, 2510-2517.
- (40) Minato, K.; Akabori, M.; Takano, M.; Arai, Y.; Nakajima, K.; Itoh, A.; Ogawa, T. *Journal of Nuclear Materials* **2003**, *320*, 18-24.
- (41) Thetford, R.; Mignanelli, M. *Journal of Nuclear Materials* **2003**, *320*, 44-53.
- (42) Reshetnikov, F. G. *Atomic Energy* **2001**, *91*, 998-1002.
- (43) Krivovichev, S. V.; Kahlenberg, V.; Kaindl, R.; Mersdorf, E.; Tananaev, I. G.; Myasoedov, B. F. *Angewandte Chemie-International Edition* **2005**, *44*, 1134-1136.
- (44) Krivovichev, S. V.; Kahlenberg, V.; Tananaev, I. G.; Kaindil, R.; Mersdorf, E.; Myasoedov, B. F. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 1072-1073.
- (45) Alekseev, E. V.; Krivovichev, S. V.; Depmeier, W. *Angewandte Chemie-International Edition* **2008**, *47*, 549-551.

- (46) Soderholm, L.; Almond, P. M.; Skanthakumar, S.; Wilson, R. E.; Burns, P. C. *Angewandte Chemie-International Edition* **2008**, *47*, 298-302.
- (47) Albrecht-Schmitt, T. E. *Angewandte Chemie-International Edition* **2005**, *44*, 4836-4838.
- (48) Almond, P. M.; Skanthakumar, S.; Soderholm, L.; Burns, P. C. *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 280-285.
- (49) Forbes, T. Z.; Burns, P. C.; Skanthakumar, S.; Soderholm, L. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 2760-2761.
- (50) Sarrao, J. L.; Morales, L. A.; Thompson, J. D.; Scott, B. L.; Stewart, G. R.; Wastin, F.; Rebizant, J.; Boulet, P.; Colineau, E.; Lander, G. H. *Nature* **2002**, *420*, 297-299.
- (51) Fox, A. R.; Bart, S. C.; Meyer, K.; Cummins, C. C. *Nature* **2008**, *455*, 341-349.
- (52) Jorgensen, C. K.; Reisfeld, R. *Structure and Bonding* **1982**, *50*, 121-171.
- (53) Jorgensen, C. K.; Reisfeld, R. *Journal of the Electrochemical Society* **1983**, *130*, 681-684.
- (54) Yamamura, T.; Shirasaki, K.; Sato, H.; Nakamura, Y.; Tomiyasu, H.; Satoh, I.; Shiokawa, Y. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 18812-18820.
- (55) Seyferth, D. *Organometallics* **2004**, *23*, 3562-3583.
- (56) Avens, L. R.; Bott, S. G.; Clark, D. L.; Sattelberger, A. P.; Watkin, J. G.; Zwick, B. D. *Inorganic Chemistry* **1994**, *33*, 2248-2256.
- (57) Clark, D. L.; Sattelberger, A. P.; Andersen, R. A. *Inorganic Synthesis* **1997**, *31*, 307-315.
- (58) Enriquez, A. E.; Scott, B. L.; Neu, M. P. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 7403-7413.
- (59) Natrajan, L.; Mazzanti, M.; Bezombes, J.-P.; Pécaut, J. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 6115-6121.
- (60) Cloke, G., F. N.; Hitchcock, P. B. *Journal of American Chemical Society* **2002**, *124*, 9352-9353.
- (61) Avens, L. R.; Bott, S. G.; Clark, D. L.; Sattelberger, A. P.; Watkin, J. G.; Zwick, B. D. *Inorganic Chemistry* **1994**, *33*, 2248-2256.
- (62) Evans, W. J.; Kozimor, S. A.; Ziller, J. W. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 14264-14265.
- (63) Evans, W. J.; Kozimor, S. A.; Ziller, J. W.; Fagin, A. A.; Bochkarev, M. N. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 3993-4000.
- (64) Katz, J. J.; Rabinowitch, E. *The chemistry of uranium, part I*; McGraw-Hill: New York, 1951.
- (65) Carmichael, C. D.; Jones, N. A.; Arnold, P. L. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 8577-8579.
- (66) Burke, J. E.; Smith, C. S. *Journal of the American Chemical Society* **1947**, *69*, 2500-2502.
- (67) Katz, J. J.; Rabinowitch, E. *The chemistry of uranium: The element, its binary and related compounds*; Dover Publications: New York, 1961.
- (68) Berthet, J.-C.; Lance, M.; Nierlich, M.; Ephritikhine, M. *European Journal of Inorganic Chemistry* **1999**, 2005-2007.

- (69) Schnaars, D. D.; Wu, G.; Hayton, T. W. *Dalton Transactions* **2008**, 6121-6126.
- (70) Stewart, J. L.; Andersen, R. A. *Polyhedron* **1998**, *17*, 953-958.
- (71) Hermann, J. A.; Suttle, J. F. *Inorganic Syntheses* **1957**, *5*, 143-145.
- (72) Kiplinger, J. L.; Morris, D. E.; Scott, B. L.; Burns, C. J. *Organometallics* **2002**, *21*, 5978-5982.
- (73) Bagnall, K. W.; Brown, D.; Jones, P. J.; Dupreez, J. G. H. *Journal of the Chemical Society* **1965**, 350-&.
- (74) Berthet, J. C.; Thuery, P.; Ephritikhine, M. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 1142-1146.
- (75) Berthet, J. C.; Lance, M.; Nierlich, M.; Ephritikhine, M. *European Journal of Inorganic Chemistry* **1999**, 2005-2007.
- (76) Korobkov, I.; Gambarotta, S.; Yap, G. P. A. *Angewandte Chemie-International Edition* **2002**, *41*, 3433-3436.
- (77) Odom, A. L.; Arnold, P. L.; Cummins, C. C. *Journal of American Chemical Society* **1998**, *120*, 5836-5837.
- (78) Bart, S. C.; Anthon, C.; Heinemann, F. W.; Bill, E.; Edelstein, N. M.; Meyer, K. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 12536-12546.
- (79) Castro-Rodriguez, I.; Meyer, K. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 11242-11243.
- (80) Castro-Rodriguez, I.; Meyer, K. *Chemical Communications* **2006**, 1353-1368.
- (81) Arnold, P. L.; Patel, D.; Wilson, C.; Love, J. B. *Nature* **2008**, *451*, 315-318.
- (82) Bart, S. C.; Meyer, K. In *Organometallic and Coordination Chemistry of the Actinides* 2008; Vol. 127, p 119-176.
- (83) Rinehart, J. D.; Harris, T. D.; Kozimor, S. A.; Bartlett, B. M.; Long, J. R. *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 3382-3395.
- (84) Schelter, E. J.; Veauthier, J. M.; Thompson, J. D.; Scott, B. L.; John, K. D.; Morris, D. E.; Kiplinger, J. L. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 2198-2199.
- (85) Monreal, M. J.; Carver, C. T.; Diaconescu, P. L. *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 7226-7228.
- (86) Le Borgne, T.; Riviere, E.; Marrot, J.; Girerd, J. J.; Ephritikhine, M. *Angewandte Chemie-International Edition* **2000**, *39*, 1647-1649.
- (87) Le Borgne, T.; Riviere, E.; Marrot, J.; Thuery, P.; Girerd, J. J.; Ephritikhine, M. *Chemistry-a European Journal* **2002**, *8*, 774-783.
- (88) Salmon, L.; Thuery, P.; Riviere, E.; Girerd, J. J.; Ephritikhine, M. *Dalton Transactions* **2003**, 2872-2880.
- (89) Salmon, L.; Thuery, P.; Riviere, E.; Girerd, J. J.; Ephritikhine, M. *Chemical Communications* **2003**, 762-763.
- (90) Mehdoui, T.; Berthet, J. C.; Thuery, P.; Salmon, L.; Riviere, E.; Ephritikhine, M. *Chemistry-a European Journal* **2005**, *11*, 6994-7006.

- (91) Salmon, L.; Thuery, P.; Riviere, E.; Ephritikhine, M. *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 83-93.
- (92) Kozimor, S. A.; Bartlett, B. M.; Rinehart, J. D.; Long, J. R. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 10672-10673.
- (93) Rinehart, J. D.; Bartlett, B. M.; Kozimor, S. A.; Long, J. R. *Inorganica Chimica Acta* **2008**, *361*, 3534-3538.
- (94) Schelter, E. J.; Wu, R. L.; Scott, B. L.; Thompson, J. D.; Morris, D. E.; Kiplinger, J. L. *Angewandte Chemie-International Edition* **2008**, *47*, 2993-2996.
- (95) Schofield, E. J.; Veeramani, H.; Sharp, J. O.; Suvorova, E.; Bernier-Latmani, R.; Mehta, A.; Stahlman, J.; Webb, S. M.; Clark, D. L.; Conradson, S. D.; Ilton, E. S.; Bargar, J. R. *Environmental Science & Technology* **2008**, *42*, 7898-7904.
- (96) Alekseev, E. V.; Krivovichev, S. V.; Depmeier, W.; Siidra, O. I.; Knorr, K.; Suleimanov, E. V.; Chuprunov, E. V. *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, *45*, 7233-7235.
- (97) Forbes, T. Z.; McAlpin, J. G.; Murphy, R.; Burns, P. C. *Angewandte Chemie-International Edition* **2008**, *47*, 2824-2827.
- (98) Sigmon, G. E.; Unruh, D. K.; Ling, J.; Weaver, B.; Ward, M.; Pressprich, L.; Simonetti, A.; Burns, P. C. *Angewandte Chemie-International Edition* **2009**, *48*, 2737-2740.
- (99) Kiplinger, J. L.; Pool, J. A.; Schelter, E. J.; Thompson, J. D.; Scott, B. L.; Morris, D. E. *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, *45*, 2036-2041.
- (100) Gambarotta S.; Korobkov, I.; Yap, G. *Organometallics* **2001**, *20*, 2552-2559.
- (101) Larch, C. P.; Cloke, F. G. N.; Hitchcock, P. B. *Chemical Communications* **2008**, 82-84.
- (102) Evans, W. J.; Miller, K. A.; Ziller, J. W.; Greaves, J. *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 8008-8018.
- (103) Brennan, J. G.; Andersen, R. A. *Journal of the American Chemical Society* **1985**, *107*, 514-516.
- (104) Evans, W. J.; Kozimor, S. A.; Ziller, J. W. *Science* **2005**, *309*, 1835-1838.
- (105) Gaunt, A. J.; Scott, B. L.; Neu, M. P. *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 7401-7407.
- (106) Kornienko, A.; Banerjee, S.; Kumar, G. A.; Riman, R. E.; Emge, T. J.; Brennan, J. G. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 14008-14014.
- (107) Lukens, J., Wayne W.; Beshouri, S. M.; Blosch, L. L.; Andersen, R. A. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 901-902.
- (108) Karmazin, L.; Mazzanti, M.; Pecaut, J. *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 5900-5908.
- (109) Berthet, J.-C.; Nierlich, M.; Miquel, Y.; Madic, C.; Ephritikhine, M. *Dalton Transaction* **2005**, 369-379.
- (110) Reilly, S. D.; Neu, M. P. *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 1839-1846.
- (111) Lundgren, G. *Arkiv for Kemi* **1952**, *4*, 421-428.
- (112) Mokry, L. M.; Dean, N. S.; Carrano, C. J. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1996**, *35*, 1497-1498.

- (113) Brown, I. D.; Altermatt, D. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **1985**, *41*, 244-247.
- (114) Berthet, J. C.; Thuery, P.; Ephritikhine, M. *Chemical Communications* **2005**, 3415-3417.
- (115) Duval, P. B.; Burns, C. J.; Clark, D. L.; Morris, D. E.; Scott, B. L.; Thompson, J. D.; Werkema, E. L.; Jia, L.; Andersen, R. A. *Angewandte Chemie-International Edition* **2001**, *40*, 3357-3361.
- (116) Denning, R. G. *Journal of Physical Chemistry A* **2007**, *111*, 4125-4143.
- (117) Ruiperez, F.; Danilo, C.; Real, F.; Flament, J. P.; Vallet, V.; Wahlgren, U. *Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113*, 1420-1428.
- (118) Selbin, J.; Ortego, J. D. *Chemistry Review* **1969**, *69*, 657-671.
- (119) Arnold, P. L.; Love, J. B.; Patel, D. *Coordination Chemistry Reviews* **2009**, DOI.1016.
- (120) Burns, P. C.; Finch, R. J. *American Mineralogist* **1999**, *84*, 1456-1460.
- (121) Hawthorne, F. C.; Finch, R. J.; Ewing, R. C. *Canadian Mineralogist* **2006**, *44*, 1379-1385.
- (122) Harris, W. E.; Kolthoff, I. M. *Journal of the American Chemical Society* **1945**, *67*, 1484-1490.
- (123) Harris, W. E.; Kolthoff, I. M. *Journal of the American Chemical Society* **1947**, *69*, 446-451.
- (124) Kolthoff, I. M.; Harris, W. E. *Journal of the American Chemical Society* **1946**, *68*, 1175-1179.
- (125) Heidt, L. J.; Moon, K. A. *Journal of the American Chemical Society* **1953**, *75*, 5803-5809.
- (126) Real, F.; Vallet, V.; Wahlgren, U.; Grenthe, I. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 11742-11751.
- (127) Grobmann, K.; Arnold, T.; Krawczyk-Barsch, E.; Diessner, S.; Wobus, A.; Bernhard, G.; Krawietz, R. *Environmental Science & Technology* **2007**, *41*, 6498-6504.
- (128) Christ, C. L.; Clark, J. R.; Evans, H. T. *Science* **1955**, *121*, 472-473.
- (129) Evans, H. T.; Frondel, C. *American Mineralogist* **1950**, *35*, 251-254.
- (130) Mereiter, K. *Tschermaks Mineralogische Und Petrographische Mitteilungen* **1982**, *30*, 277-288.
- (131) Coda, A.; Dellagiusta, A.; Tazzoli, V. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **1981**, *37*, 1496-1500.
- (132) Mizuguchi, K.; Park, Y. Y.; Tomiyasu, H.; Ikeda, Y. *Journal of Nuclear Science and Technology* **1993**, *30*, 542-548.
- (133) Cohen, D. *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* **1970**, *32*, 3525-&.
- (134) Madic, C.; Hobart, D. E.; Begun, G. M. *Inorganic Chemistry* **1983**, *22*, 1494-1503.
- (135) Mizuoka, K.; Grenthe, I.; Ikeda, Y. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 4472-4474.
- (136) Docrat, T. I.; Mosselmans, J. F. W.; Charnock, J. M.; Whiteley, M. W.; Collison, D.; Livens, F. R.; Jones, C. J.; Edmiston, M. J. *Inorganic Chemistry* **1999**, *38*, 1879-1882.

- (137) Ikeda, A.; Hennig, C.; Tsushima, S.; Takao, K.; Ikeda, Y.; Scheinost, A. C.; Bernhard, G. *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 4212-4219.
- (138) Chen, C. S.; Lee, S. F.; Lii, K. H. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 12208-12209.
- (139) Steele, H.; Taylor, R. J. *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 6311-6318.
- (140) Caceci, M. S.; Choppin, G. R. *Radiochimica Acta* **1983**, *33*, 207-212.
- (141) Walch, P. F.; Ellis, D. E. *Journal of Chemical Physics* **1976**, *65*, 2387-2392.
- (142) Arnold, P. L.; Patel, D.; Blake, A. J.; Wilson, C.; Love, J. B. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 9610-9611.
- (143) Sullivan, J. C.; Zielen, A. J.; Hindman, J. C. *Journal of the American Chemical Society* **1961**, *83*, 3373-3378.
- (144) McKee, M. L.; Swart, M. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 6975-6982.
- (145) Wilkerson, M. P.; Burns, C. J.; Dewey, H. J.; Martin, J. M.; Morris, D. E.; Paine, R. T.; Scott, B. L. *Inorganic Chemistry* **2000**, *39*, 5277-5285.
- (146) Sarsfield, M. J.; Helliwell, M. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 1036-1037.
- (147) Burdet, F.; Pecaut, J.; Mazzanti, M. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 16512-16513.
- (148) Andersen, R. A. *Inorganic Chemistry* **1979**, *18*, 209-209.
- (149) Vandersluys, W. G.; Burns, C. J.; Huffman, J. C.; Sattelberger, A. P. *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 5924-5925.
- (150) Wilkerson, M. P.; Burns, C. J.; Paine, R. T.; Scott, B. L. *Inorganic Chemistry* **1999**, *38*, 4156-4157.
- (151) Berthet, J. C.; Lance, M.; Nierlich, M.; Ephritikhine, M. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2000**, 1969-1973.
- (152) Berthet, J. C.; Nierlich, M.; Ephritikhine, M. *Chemical Communications* **2004**, 870-871.
- (153) Graves, C. R.; Scott, B. L.; Morris, D. E.; Kiplinger, J. L. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 11914-11915.
- (154) Lee, S. H.; Mizuguchi, K.; Tomiyasu, H.; Ikeda, Y. *Journal of Nuclear Science and Technology* **1996**, *33*, 190-192.
- (155) Mizuguchi, K.; Lee, S. H.; Ikeda, Y.; Tomiyasu, H. 1998, p 163-167.
- (156) Kim, S. Y.; Asakura, T.; Morita, Y.; Ikeda, Y. *Journal of Alloys and Compounds* **2006**, *408*, 1291-1295.
- (157) Kim, S. Y.; Tomiyasu, H.; Ikeda, Y. *Journal of Nuclear Science and Technology* **2002**, *39*, 160-165.
- (158) Mizuoka, K.; Kim, S. Y.; Hasegawa, M.; Hoshi, T.; Uchiyama, G.; Ikeda, Y. *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 1031-1038.

- (159) Mizuoka, K.; Ikeda, Y. *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 3396-3398.
- (160) Mizuoka, K.; Ikeda, Y. *Radiochimica Acta* **2004**, *92*, 631-635.
- (161) Mizuoka, K.; Tsushima, S.; Hasegawa, M.; Hoshi, T.; Ikeda, Y. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 6211-6218.
- (162) Jones, L. H. *Spectrochimica Acta* **1958**, *10*, 395-403.
- (163) Jones, L. H. *Spectrochimica Acta* **1959**, *15*, 409-411.
- (164) Berthet, J. C.; Nierlich, M.; Ephritikhine, M. *Angewandte Chemie-International Edition* **2003**, *42*, 1952-1954.
- (165) Natrajan, L.; Burdet, F.; Pecaut, J.; Mazzanti, M. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 7152-7153.
- (166) Berthet, J. C.; Siffredi, G.; Thuery, P.; Ephritikhine, M. *Chemical Communications* **2006**, 3184-3186.
- (167) Berthet, J. C.; Siffredi, G.; Thuery, P.; Ephritikhine, M. *Dalton Transaction* **2009**, 3478-3494.
- (168) Hayton, T. W.; Wu, G. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 2005-2014.
- (169) Hayton, T. W.; Wu, G. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 7415-7423.
- (170) Hayton, T. W.; Wu, G. *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 3065-3072.
- (171) Schlesinger, H. I., Brown, H. C. *Journal of the American Chemical Society* **1953**, *75*, 186-190.
- (172) Rietz, R. R., Zalkin, A., Templeton, D. H., Edelstein, N.M., Templeton, L. K. *Inorganic Chemistry*. **1978**, *17*, 653-658.
- (173) Rietz, R. R., Edelstein, N. M., Ruben, H. W., Templeton, D. H., Zalkin, A. *Inorganic Chemistry* **1978**, *17*, 658-660.
- (174) Baudry, D., Ephritikhine, M., Nief, F., Ricard, L., Mathey, F. *Angewandte Chemie-International Edition* **1990**, *29*, 1485-1486.
- (175) Graves, C.R.; Kiplinger, J. L. *Chemical Communications* **2009**, 3831-3853.

Chapitre II : Chimie redox de l'uranium dans ses bas degrés d'oxydation (III et IV)

I.	Hydrolyse contrôlée	68
	<i>I.1. Synthèse des clusters « U₆O₈ » (1-4)</i>	68
	I.1.1 Description des synthèses et des structures	68
	I.1.1.1 Le cluster « U ₆ O ₈ K ₂ » (1)	68
	I.1.1.2 Le cluster « U ₆ O ₈ K ₄ » (2)	71
	I.1.1.3 Le cluster « U ₆ O ₈ K ₆ » (3)	74
	I.1.1.4 Le cluster « U ₆ O ₈ H ₂ O » (4)	76
	I.1.2 Résumé des différents clusters obtenus	77
	I.1.3 Résumé des conditions de réaction	78
	I.1.4 Chimie en solution : de la molécule à l'assemblage	79
	I.1.4.1 Suivi cinétique par spectroscopie Visible-PIR	79
	I.1.4.2 Spectre Visible-PIR de cristaux du cluster « U ₆ O ₈ K ₂ » (1)	80
	I.1.4.3 RMN du fluor	81
	<i>I.2. Synthèse du cluster « U₁₂O₂₀ » (5)</i>	82
	I.2.1 Synthèse et structure	82
	I.2.2 Suivi cinétique par spectroscopie Visible-PIR	83
	I.2.3 Isolation d'intermédiaires de réaction	86
	I.2.4 Réactivité des assemblages vis-à-vis de l'oxygène et de l'eau	87
	<i>I.3. Chimie de coordination des clusters I-5</i>	87
	I.3.1 Synthèse du cluster [U ₆ O ₄ (OH) ₄ (η-dbm) ₁₂] (6)	87
	I.3.2 Structure en solution	89
	I.3.3 Influence du ligand sur l'assemblage en solution	91
II.	Oxydation contrôlée par l'azoture	93
	<i>II.1. Introduction</i>	93
	<i>II.2. Synthèse du complexe azoture d'uranium</i>	94
	II.2.1 Le complexe « [U(N ₃) ₇]Cs ₃ » (7)	94
	II.2.2 Le complexe [U(N ₃) ₄ (py) ₄] (8)	95
	<i>II.3. Réactivité avec l'uranium(III)</i>	95
	II.3.1 Synthèse et structure du complexe 9	95
	II.3.2 Structure en solution	97

III. Magnétisme des assemblages	99
<hr/>	
<i>III.1. Introduction</i>	99
<i>III.2. Le cluster $\{[U_4(\mu_4-N)(\mu-N_3)_8(CH_3CN)_8I_6][Cs(CH_3CN)_3]\}_n$</i>	99
<i>III.3. Les clusters oxo</i>	101
III.3.1 Le complexe $[U_{12}(\mu_3-O)_{12}(\mu_3-OH)_{12}(\mu_2-OTf)_{16}I_2(CH_3CN)_8]$ (5)	101
III.3.2 Le complexe $[U_6O_4(OH)_4(\eta-dbm)_{12}]$ (6)	102
IV. Oxydation contrôlée et stabilisation d'uranyle(V)	104
<hr/>	
<i>IV.1. Réactivité d'oxydation</i>	105
IV.1.1 Dioxygène et oxydation chimique	105
IV.1.2 Effet de l'eau	106
<i>IV.2. Réactivité dans les solvants</i>	106
<i>IV.3. Synthèse du complexe $[UO_2py_5]I$ (11)</i>	107
IV.3.1 Spectroscopie Vis-PIR	108
IV.3.2 Mesures d'électrochimie	110
V. Conclusion et perspectives	112
<hr/>	
Références	114

Nous avons vu en introduction de nombreux exemples où la réactivité de l'uranium dans ses bas degrés d'oxydation est mise à profit pour réaliser la synthèse d'assemblages. Plusieurs schémas de synthèse sont alors envisagés mais ils engagent souvent un complexe d'uranium trivalent suffisamment réactif pour activer i) une petite molécule, ii) le solvant ou iii) le ligand. Le nouveau complexe intermédiaire ainsi créé, souvent bien plus réactif, peut réagir sur une molécule de complexe et former un nouveau complexe dimère, trimère ou de taille plus importante. Nous avons vu que la plupart du temps, les complexes utilisés sont stériquement encombrés pour limiter leur réactivité. Cependant, plus le complexe est encombré, plus il est facile de contrôler sa réactivité mais plus la taille des assemblages est limitée.

Au laboratoire, les études d'hydrolyse contrôlée du complexe cationique d'uranium trivalent très réactif $[U(\text{tpa})_2]^{3+}$ ont permis la synthèse d'un trimère oxo qui a été présenté en introduction. L'hydrolyse contrôlée d'autres complexes de composés organométalliques réactifs ont également permis l'accès à des dimères hydroxo et oxo. Dans ces deux exemples, le ligand est cependant assez encombré et nous avons voulu essayer de diminuer l'encombrement des complexes pour tenter d'augmenter la taille des assemblages.

Cependant, parce que la liaison uranium-ligand n'est pas directionnelle, lorsque l'encombrement stérique des ligands diminue, la réactivité est difficile à contrôler. En effet, la réaction de quantités stœchiométriques d'eau avec le complexe $[U\text{I}_3(\text{thf})_4]$ dans l'acétonitrile, le thf ou la pyridine ne permet que l'isolation d'une poudre jaune ou de gels verts insolubles qui n'ont pas pu être caractérisés.

Ces résultats préliminaires nous ont encouragé à trouver des solutions afin de limiter suffisamment la réactivité du complexe d'uranium vis-à-vis de son hydrolyse tout limitant l'encombrement afin de parvenir à des assemblages hydroxo/oxo de taille plus importante que les dimères ou trimères déjà décrits.

I. Hydrolyse contrôlée

I.1. Synthèse des clusters « U_6O_8 » (1-5)

I.1.1 Description des synthèses et des structures

Le polymère de coordination $[U(OTf)_3(CH_3CN)_3]_n$ a été synthétisé au laboratoire par addition de triflate de potassium au complexe $[U_3(thf)_4]$ dans l'acétonitrile.¹ Il présente une stabilité importante dans l'acétonitrile qui lui est probablement conférée par sa faible solubilité. L'avantage du groupement triflate est son encombrement modéré, sa flexibilité et son caractère monochargé qui peut toutefois former des ponts entre différents centres uranium du fait de la délocalisation de la charge négative sur les trois atomes d'oxygène, comme en témoigne la structure du polymère de coordination $[U(OTf)_3(CH_3CN)_3]_n$ (voir page 25).

L'addition de deux équivalents d'eau à une suspension du polymère de coordination $[U(OTf)_3(CH_3CN)_3]_n$ dans l'acétonitrile en présence de triflate de potassium conduit à la formation instantanée d'une solution de couleur brune entièrement soluble puis à sa décoloration dans le temps (24h) à température ambiante jusqu'à la formation d'une solution de couleur bleu turquoise. L'ajout lent de diisopropyléther dans cette solution permet la cristallisation de plusieurs types de cristaux. En répétant les expériences, quatre différents types de cristaux ont été obtenus.

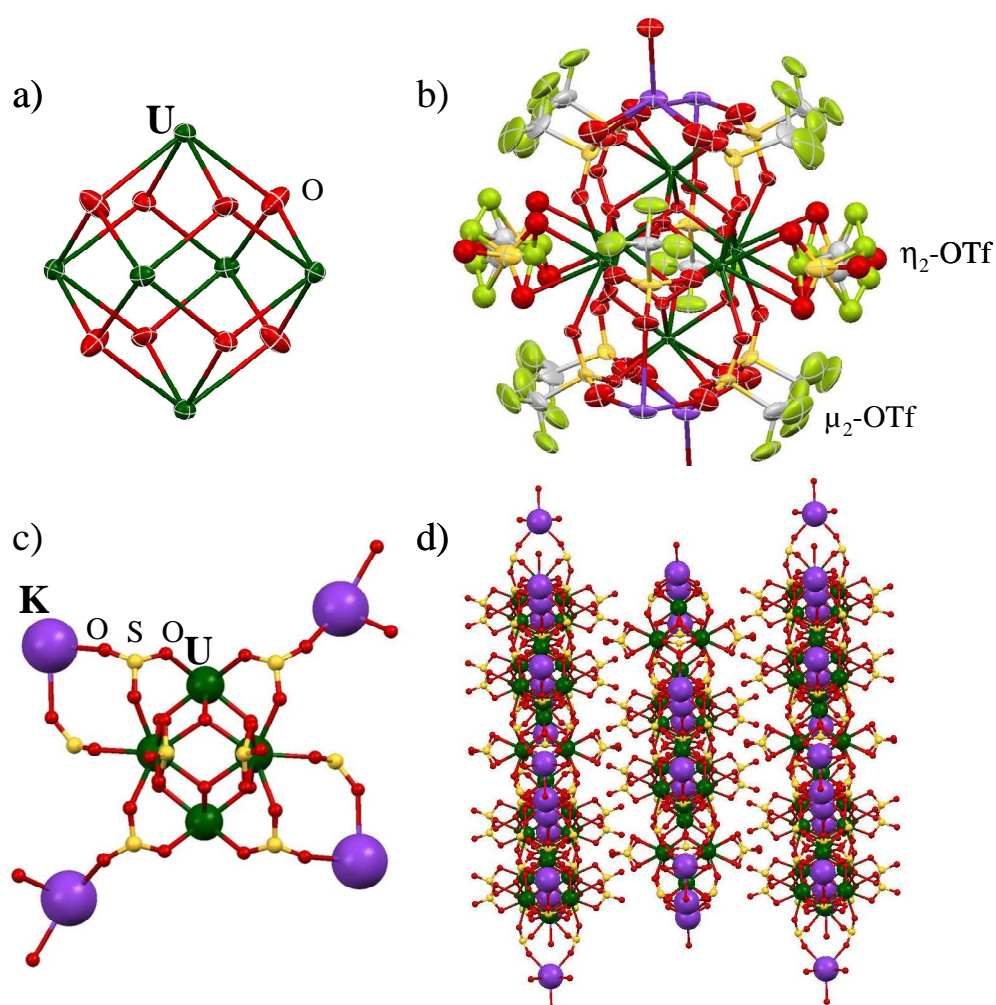
Après avoir détaillé la structure des différents types de cristaux obtenus à l'état solide, la réaction sera étudiée en solution par différentes méthodes.

I.1.1.1 Le cluster « $U_6O_8K_2$ » (1)

Le composé qui a été le plus souvent cristallisé est le réseau de coordination à deux dimensions de formule $[U_6(\mu_3-O)_8(\mu_2-OTf)_8(\eta_2-OTf)_4]K_2$, « $U_6O_8K_2$ » (1). Dans cet assemblage, les six atomes uranium s'arrangent en un octaèdre légèrement déformé. Au centre de chaque face triangulaire de l'octaèdre se trouve un oxygène, ce qui forme le cœur « U_6O_8 » du cluster (Figure II.1a). Huit triflates pontant deux atomes d'uranium ($-\mu_2$) sont positionnés sur 8 des arêtes de l'octaèdre tandis que quatre anions triflate ne coordinent qu'un seul uranium de façon bidenté (η_2) (Figure II.1b). Les huit atomes d'oxygène non-coordinés des huit triflates pontants coordinent quatre ions potassium qui s'arrangent en plan carré autour du cœur U_6O_8 du cluster (Figure II.1c). Chaque potassium est aussi coordonné par

deux ou trois atomes d'oxygène provenant des triflates de clusters adjacents formant ainsi le polymère de coordination à deux dimensions $[U_6(\mu_3-O)_8(\mu_2-OTf)_8(\eta_2-OTf)_4]K_2$ (**1**) Figure II.1d).

Figure II.1 : Structure du réseau de coordination $[U_6(\mu_3-O)_8(\mu_2-OTf)_8(\eta_2-OTf)_4]K_2$ (**1**) a) Vue ORTEP du cœur U_6O_8 b) Vue ORTEP de la coordination des triflates et des atomes de potassium autour du cœur U_6O_8 (les atomes de fluor sont représentés en vert clair). c) Représentation de l'arrangement en plan carré des atomes de potassium autour du cœur U_6O_8 . d) Représentation de la structure du réseau de coordination selon l'axe du plan formé par les ions potassium (pour c) et d), les atomes de C, de S et de F ont été omis pour des raisons de clarté).



Ce type d'arrangement en octaèdre et la formation du cœur « U_6O_8 » a déjà été décrit dans la littérature.²⁻⁴ En revanche, si dans un cas les distances U-O permettaient d'établir la présence de seuls oxos (2,239(18) Å à 2,27(4) Å)², dans l'autre cas, elles faisaient envisager la présence de seuls hydroxos (2,30 Å à 2,42 Å).³ Dans le cas présent les distances U-O sont situées entre 2,231(12) Å et 2,344(9) Å ce qui ne nous permet ni d'établir la présence de seuls oxos, ni la

présence de seuls hydroxos. La présence des deux, oxos et hydroxos mélangés, est alors envisagée. Cependant, afin de connaître la charge des ions uranium (*i.e.* leur degré d'oxydation), il est nécessaire de connaître la charge globale de tous les autres ions (triflate, potassium, hydroxo/oxo). Il est donc nécessaire de compter les oxos (O^{2-}) et les hydroxos (OH^-). La méthode de la somme des valences de liaison⁵⁻⁷ a ainsi été utilisée avec les paramètres empiriques déterminés par Burns *et al.* pour les oxydes d'uranium.⁸

Dans cette méthode chaque valence de liaison est calculée grâce à la distance $d(U-O)$ et les deux paramètres empiriques donnés par Burns pour l'uranium, $R_0 = 2,051 \text{ \AA}$ et $a = 0,51^8$ à partir de la formule suivante

$$V = e \frac{R_0 - d(U-O)}{a}$$

La somme de ces valences partielles, v , donne la valence globale de l'élément. Cependant dans ce cas, parce que les paramètres de Burns ont été déterminés pour des oxydes d'uranium et afin de ne comparer que les distances U-O des atomes d'oxygène du cœur « U_6O_8 », nous n'avons pas calculé la valence de l'uranium mais seulement la valence des atomes d'oxygène situés dans le cœur. La valence théorique d'un oxo est de 2 (en valeur absolue) et la valence théorique d'un hydroxo de 1,2 (en valeur absolue).⁸

Dans la structure du complexe, trois atomes d'oxygène ne sont pas équivalents dans le cœur « U_6O_8 ». L'un compte pour quatre atomes d'oxygène, les deux autres pour deux. Les calculs de la somme valences sont donnés dans le tableau ci dessous.

Tableau II.1 : Somme des valences de liaison pour les atomes d'oxygène du cœur U_6O_8 dans le cluster « $U_6O_8K_2$ » (1).

Atome	O(1)	O(2)	O(3)
Nombre d'atome	4	2	2
Somme des valences de liaison	1,72	2,03	2,04

Les quatre atomes d'oxygène O(2) et O(3) peuvent être attribués à des oxos compte tenu de leur valence proche de 2. En revanche pour les quatre autres atomes d'oxygène, le problème est différent. En effet, la valeur de la somme des valences de chaque liaison est intermédiaire entre la valeur considérée pour un oxo et celle pour un hydroxo. La présence de deux hydroxos répartis statistiquement sur les quatre atomes d'oxygène O(1) est envisagée pour expliquer cette valeur intermédiaire. De plus, les ellipsoïdes des thermiques de ces atomes d'oxygène sont légèrement

déformées et plus elliptiques que lorsque l'oxygène est un oxo (Figure II.1a). Ceci peut être attribué à la présence d'une densité électronique moins localisée qui déforme l'ellipsoïde, en d'autre terme, à la présence d'un autre atome d'hydrogène à proximité.³

Ces indices semblent indiquer que la formulation la plus plausible pourrait être $[U_6(\mu_3-O)_6(\mu_3-OH)_2(\mu_2-OTf)_8(\eta_2-OTf)_4]K_2$ pour laquelle chaque oxygène O(1) compte pour un demi-hydroxo soit deux hydroxos au total, statistiquement répartis dans la structure cristalline. Dans cette éventualité les six ions uranium seraient tous au degré d'oxydation +IV.

Si la présence de huit oxos ($[U_6(\mu_3-O)_8(\mu_2-OTf)_8(\eta_2-OTf)_4]K_2$, soit 2U(V) et 4U(IV)) ne peut être exclue car la méthode reste empirique, la présence de quatre hydroxos et quatre oxos ($[U_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(\mu_2-OTf)_8(\eta_2-OTf)_4]K_2$) a pu être exclue pour des raisons chimiques.

En effet dans cette éventualité, nous serions amenés à considérer 2U(III) et 4U(IV) dans le cluster pour équilibrer les charges. Or, la réaction de quantités stœchiométriques d'eau et du complexe d'uranium(IV), $[U_4(PhCN)_4]$ en présence de triflate de potassium dans l'acétonitrile conduit à la légère décoloration de la solution brune puis à l'isolation de deux types de cristaux dont l'un correspond au cluster « $U_6O_8K_2$ » (1) décrit ci-dessus et l'autre au cluster « $U_6O_8K_4$ » (2) (décrit dans la section suivante).

Seuls quelques cristaux ont pu être isolés. Cependant cette réaction indique que le cluster « $U_6O_8K_2$ » (1) peut se former à partir d'uranium(IV). Il est donc fort peu probable qu'il contienne des centres U(III) car la réduction de l'uranium(IV) n'est pas envisageable dans ces conditions. Ainsi, si le cluster « $U_6O_8K_2$ » (1) ne possède pas d'uranium(III), la formule $[U_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(\mu_2-OTf)_8(\eta_2-OTf)_4]K_2$ ne peut pas être envisagée.

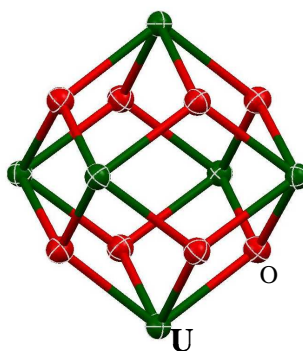
I.1.1.2 Le cluster « $U_6O_8K_4$ » (2)

Dans le second type de cristaux obtenus, les octaèdres « U_6O_8 » s'arrangent selon un réseau en trois dimensions de formule $\{[U_6(\mu_3-O)_8(\mu_2-OTf)_{12}(H_2O)_{3.5}][K_4(\mu_2-H_2O)_2(H_2O)_4].4.5 H_2O\}_n$, appelé « $U_6O_8K_4$ » (2). Ce réseau présente la particularité d'avoir un arrangement de type zéolite avec une très large cavité dans laquelle se trouvent des molécules d'eau.

Le cœur du cluster est constitué d'un arrangement octaédrique de six atomes d'uranium dont chacune des faces triangulaires est pontée par un atome d'oxygène. Douze triflates pontent les atomes d'uranium entre eux sur chaque arête du cœur « U_6O_8 ». Les distances U-O des atomes d'oxygène situés au centre des faces triangulaires sont de 2,241(6) Å et 2,295(4) Å. Ces distances sont en accord

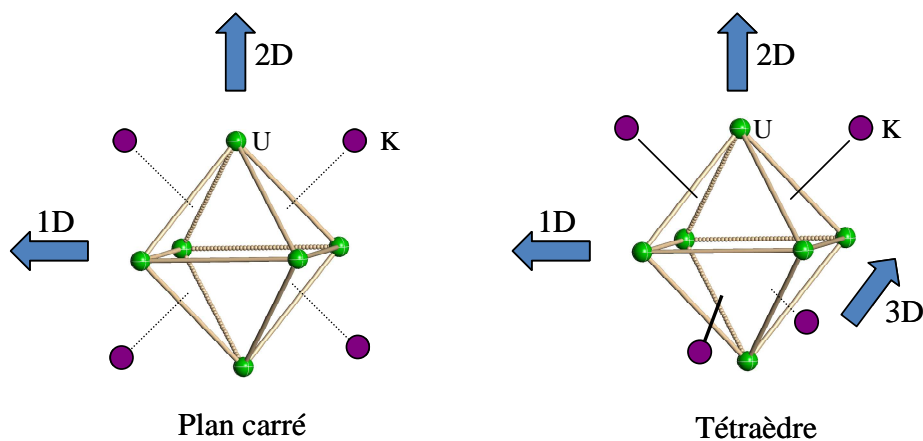
avec la présence de liaisons U-Oxo. Le calcul de la somme des valences de liaison pour les deux atomes d'oxygène $\mu_3\text{-O}^{2-}$ non équivalents (2,08 et 1,87) ainsi que la forme régulière des ellipsoïdes des thermiques (Figure II.2) sont en accord avec ce résultat.

Figure II.2 : Vue ORTEP du cœur « U_6O_8 » dans le réseau de coordination $\{[\text{U}_6(\mu_3\text{-O})_8(\mu_2\text{-OTf})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{3.5}][\text{K}_4(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4].4.5 \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**2**)



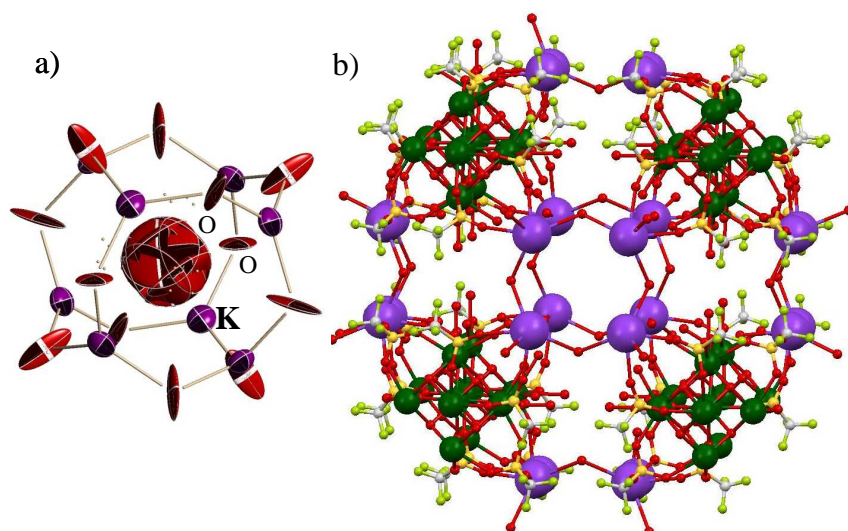
Comme pour le cluster « $\text{U}_6\text{O}_8\text{K}_2$ » (**1**), les atomes d'oxygène des triflates qui ne sont pas engagés dans le pont entre les deux ions uranium coordinent quatre ions potassium. Les ions potassium s'arrangent cette fois, non pas en plan carré, mais selon un tétraèdre autour du cœur « $\text{U}_6(\mu_3\text{-O})_8(\mu_2\text{-OTf})_{12}$ ». Ce type de coordination résulte en un réseau à trois dimensions alors que le cluster « $\text{U}_6\text{O}_8\text{K}_2$ » (**1**) s'arrange en un réseau à deux dimensions (Figure II.3).

Figure II.3 : Représentation de l'arrangement des atomes de potassium autour de l'octaèdre formé par les six atomes d'uranium pour les clusters « $\text{U}_6\text{O}_8\text{K}_2$ » (**1**) (gauche) et « $\text{U}_6\text{O}_8\text{K}_4$ » (**2**) (droite).



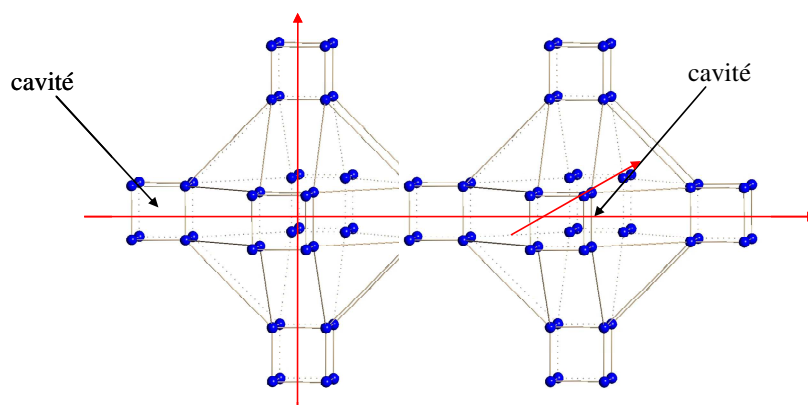
Huit ions potassium sont maintenant reliés entre eux par des molécules d'eau pontant deux ions potassium (Figure II.4a) et forment le réseau final de type zéolite avec deux différents types de cavité adjacentes. La première est formée par huit clusters « U_6O_8 » reliés par 24 atomes de potassium. Cette cavité est large d'environ 2,5 nm et est représentée en Figure II.4b. La seconde, cubique formée par les huit atomes de potassium et les molécules d'eau pontante, est beaucoup plus petite (5,4 Å) et adjacente à l'autre.

Figure II.4 : Structure du réseau de coordination $\{[U_6(\mu_3-O)_8(\mu_2-OTf)_{12}(H_2O)_{3.5}][K_4(\mu_2-H_2O)_2(H_2O)_4].4.5 H_2O\}_n$ (**2**) a) Vue ORTEP de la cavité cubique formée par les huit ions potassium et les molécules d'eau (dont une molécule d'eau désordonnée au centre de la cavité) b) Vue ORTEP de la cavité formée par les huit clusters « U_6O_8 » reliés par 24 atomes de potassium.



Les deux cavités contiennent des molécules d'eau. Ce réseau de coordination est très poreux comme l'exprime la Figure II.5 pour laquelle ne sont représentés que les atomes de potassium. Les deux types de cavité adjacentes forment des canaux qui se propagent selon les trois dimensions (flèches rouges), ce qui justifie l'appellation du réseau de coordination de type zéolite.

Figure II.5 : Représentation schématique de l'arrangement des atomes de potassium dans le réseau de coordination $\{[U_6(\mu_3-O)_8(\mu_2-OTf)_{12}(H_2O)_{3.5}][K_4(\mu_2-H_2O)_2(H_2O)_4].4.5 H_2O\}_n$ (**2**) (Les flèches rouges guident l'œil selon les canaux formés par la juxtaposition des deux cavités dans les trois dimensions).



Compte tenu de l'absence d'ambiguïté dans la présence de huit oxos dans le cœur « U_6O_8 », les huit oxos et les douze triflates contrebalancent les quatre atomes de potassium présents pour chaque unité « U_6O_8 » et six atomes d'uranium(IV). Le cluster « $U_6O_8K_4$ » (**2**) a également été isolé par réaction de quantités stœchiométriques d'eau et du complexe d'uranium(IV), $[U_4(PhCN)_4]$ en présence de triflate de potassium dans l'acétonitrile.

I.1.1.3 Le cluster « $U_6O_8K_6$ » (**3**)

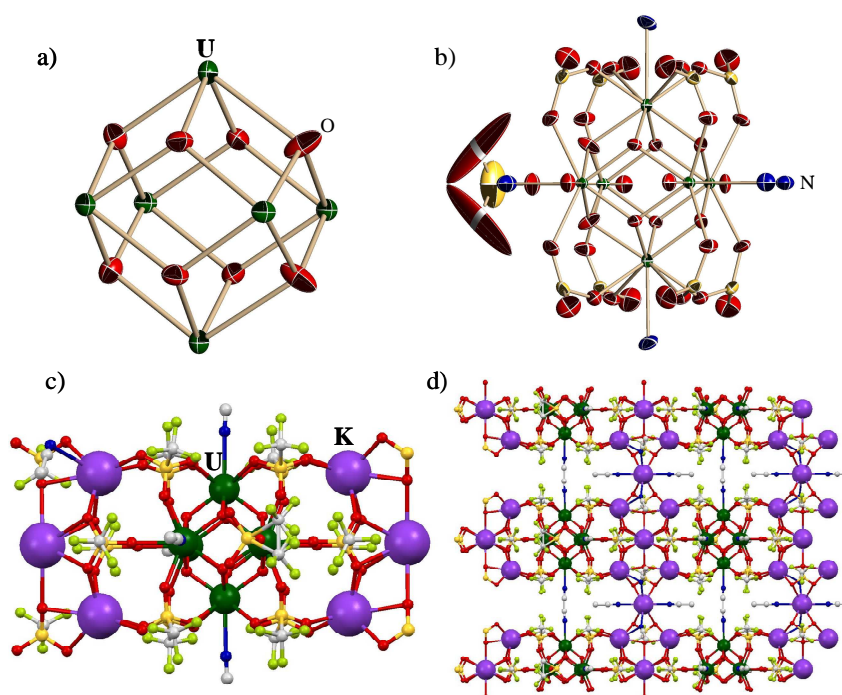
Le troisième type de cluster obtenu, appelé « $U_6O_8K_6$ » (**3**), présente également un octaèdre légèrement déformé de six atomes d'uranium. Chaque face triangulaire est pontée par un atome d'oxygène. Les distances U-O sont comprises entre 2,212(4) Å et 2,387(7) Å. A la seule vue des distances, il est assez délicat d'affirmer la présence d'hydroxos ou d'oxos. Nous avons, de la même façon que pour le cluster « $U_6O_8K_2$ » (**1**), calculé la somme des valences de liaison pour chaque oxygène inéquivalent. Le résultat est présenté Tableau II.2.

Tableau II.2 : Somme des valences de liaison pour les atomes d'oxygène du cœur U_6O_8 dans le cluster « $U_6O_8K_6$ » (**3**).

Atome	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)
Nombre d'atome	2	2	2	2
Somme des valences de liaison	1,72	2,06	2,04	2,01

Pour les atomes d'oxygène O(2), O(3) et O(4), la somme des valences de liaison indique la présence non ambiguë d'oxos. La forme régulière des ellipsoïdes thermiques vient confirmer ce résultat. En revanche pour l'oxygène, O(1), la valeur intermédiaire indiquerait la présence statistique d'hydrogène sur cet oxygène. La forme allongée des ellipsoïdes des thermique vient également étayer cette proposition. Au vu de ces résultats, la formule du cœur pourrait être « $U_6(\mu_3-O)_7(\mu_3-OH)$ » où l'on retrouve un seul hydroxo réparti statistiquement sur les deux O(1).

Figure II.6 : Structure du réseau de coordination $\{[U_6(\mu_3-O)_7(\mu_3-OH)(\mu_2-OTf)_8(\eta-OTf)_5(CH_3CN)_5]K_6(\mu_3-OTf)(CH_3CN)_3\}_n$ (**3**) a) Vue ORTEP du cœur « U_6O_8 » b) Vue ORTEP de la coordination des triflates et des molécules d'acétonitrile autour du cœur « U_6O_8 » (c) Représentation de l'arrangement des ions potassium autour du cœur « U_6O_8 » d) Représentation de la structure du réseau de coordination selon l'axe perpendiculaire au plan formé par les ions potassium.



Le cluster « $U_6O_8K_6$ » (**3**) possède également huit triflates pontant deux atomes d'uranium sur huit des douze arêtes de l'octaèdre. Cependant à la différence des autres clusters (**1** et **2**), cinq triflates coordinent cinq atomes d'uranium de façon monodentée. Cinq molécules d'acétonitrile complètent la sphère de coordination de cinq atomes d'uranium. Pour l'un des triflates lié de façon monodentée, les deux autres atomes d'oxygène ne sont engagés dans aucune autre interaction, tandis que pour les quatre autres les deux atomes d'oxygène qui ne coordinent pas l'uranium, coordinent chacun deux

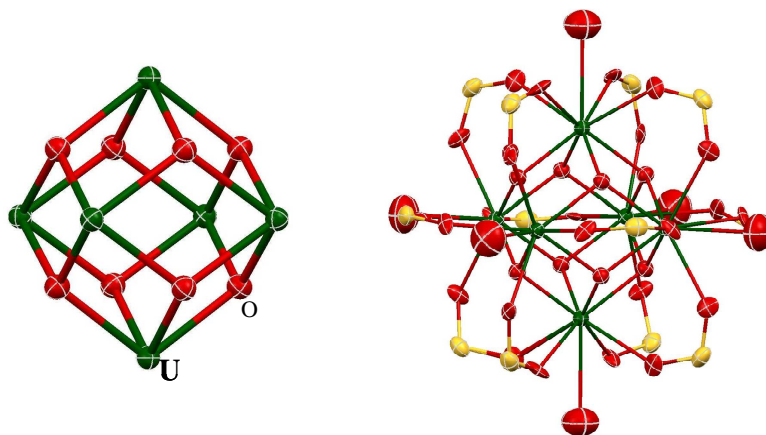
ions potassium. Les atomes d'oxygène libres des triflates pontants coordinent également un ion potassium. Les unités « $[U_6(\mu_3-O)_7(\mu_3-OH)(\mu_2-OTf)_8(\eta-OTf)_5(CH_3CN)_5]K_6$ » sont reliées entre elles au travers d'un autre triflate pontant trois atomes de potassium par ces trois différents atomes d'oxygène, ce qui forme le réseau de coordination $\{[U_6(\mu_3-O)_7(\mu_3-OH)(\mu_2-OTf)_8(\eta-OTf)_5(CH_3CN)_5]K_6(\mu_3-OTf)(CH_3CN)_3\}_n$ (**3**). Les six ions potassium ainsi coordonnés s'arrangent dans le plan de l'octaèdre, il en résulte la présence d'un réseau seulement à deux dimensions.

Les quinze triflates, les sept oxos et l'hydroxo contrebalancent la charge des six ions potassium de six atomes d'uranium au degré d'oxydation +IV.

I.1.1.4 Le cluster « $U_6O_8H_2O$ » (**4**)

Le quatrième type de cluster obtenu, appelé « $U_6O_8H_2O$ » (**4**), présente un octaèdre parfait de six atomes d'uranium. Chaque face triangulaire est pontée par un atome d'oxygène (μ_3-O^2-). La distance U-O est de 2,261(13) Å et est en accord avec la présence de seuls oxos. La forme de l'ellipsoïde thermique ainsi que le calcul de la somme des valences de liaison (2,0) sont en accord avec ce résultat. Douze triflates pontent deux atomes d'uranium sur chacune des douze arêtes de l'octaèdre et des molécules d'eau viennent compléter la sphère de coordination de l'uranium nonacoordiné. De nombreuses molécules d'eau sont également présentes dans la maille de ce cluster. Aucun potassium n'est présent dans cette structure et le cluster de formule $[U_6(\mu_3-O)_8(\mu_2-OTf)_{12}(H_2O)_3] \cdot 23 H_2O$ est donc neutre. Les huit oxos et les douze triflates viennent contrebalancer la charge de deux atomes d'uranium(IV) et de quatre atomes d'uranium(V). La haute symétrie du cluster suggère que le degré d'oxydation est entièrement délocalisé sur l'ensemble du cluster.

Figure II.7 : Structure du cluster isolé $[U_6(\mu_3-O)_8(\mu_2-OTf)_{12}(H_2O)_3]$ a) Vue ORTEP du cœur « U_6O_8 » b) Vue ORTEP du cluster isolé $[U_6(\mu_3-O)_8(\mu_2-OTf)_{12}(H_2O)_3]$ (L'oxygène du triflate non coordonné n'est pas représenté pour des raisons de clarté).



La présence d'uranium(V) est remarquable car il a été vu que ce degré d'oxydation est assez difficile à stabiliser. Cependant, la stabilisation de ce degré d'oxydation par la formation d'assemblages d'uranium a déjà été observé dans le cluster U_6O_{13} de Clark *et al.* pour lequel tous les ions uranium sont pentavalents.⁹ Ce résultat vient confirmer cette observation et est particulièrement intéressant quant à l'intérêt de ces assemblages pour la stabilisation de degrés d'oxydation non usuels de l'uranium.

I.1.2 Résumé des différents clusters obtenus

Nous avons vu dans la section précédente que la réaction du polymère de coordination d'uranium trivalent, $[U(OTf)_3(CH_3CN)_3]$ avec l'eau permet la synthèse d'assemblages polymétalliques d'uranium tous hexamères d'uranium de type « U_6O_8 » mais qui présentent des caractéristiques différentes. Plusieurs différences sont à rappeler. Premièrement les cœurs peuvent posséder soit des oxos, soit des hydroxos. Ensuite, selon le type de coordination des triflates à l'uranium, leur nombre peut varier. Nous avons vu que ceci entraîne deux conséquences principales.

Premièrement, la charge de l'ensemble cœur « U_6O_8 » et triflates coordonnés peut être soit neutre donc conduire à un cluster isolé (« $U_6O_8H_2O$ » **(4)**), soit chargé négativement. Dans ce cas, le contre cation présent en solution, le potassium, contrebalance la charge de l'unité $[U_6O_8OTf_x]^{y-}$. Cependant, le potassium est un cation coordonnant très oxophile, il peut donc coordiner les atomes d'oxygène des triflates qui ne sont pas engagés dans une autre liaison de coordination et former ainsi des ponts entre les unités $[U_6O_8OTf_x]^{y-}$, ce qui explique l'assemblage de réseaux de coordination. Ainsi, en fonction i) de la charge des unités $[U_6O_8OTf_x]^{y-}$, (*i.e.* du nombre d'ions potassium) et ii) de la géométrie de l'arrangement des cations potassium autour des cœurs, nous avons décrit les réseaux de coordination suivants :

- Le réseau « $U_6O_8K_2$ » **(1)**, assemblage à deux dimensions.
- Le réseau « $U_6O_8K_6$ » **(3)**, assemblage à deux dimensions.
- Le réseau « $U_6O_8K_4$ » **(2)**, assemblage à trois dimensions de type zéolite contenant des cavités remarquables de par leur taille.

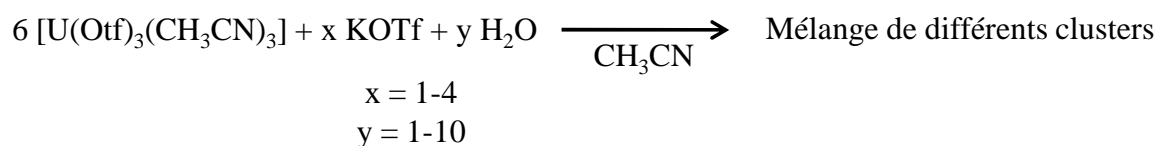
Deuxièmement, le degré d'oxydation de l'uranium peut être différent, U(IV) ou U(V). Dans les trois réseaux de coordination « $U_6O_8K_2$ » **(1)**, « $U_6O_8K_4$ » **(2)** et « $U_6O_8K_6$ » **(3)** la méthode de la somme des valences de liaison semble indiquer que tous les cœurs ne contiennent que des ions uranium (IV). Cela signifie que c'est le nombre de triflates coordonnés et la charge des atomes d'oxygène du cœur qui dirigent la formation des réseaux. En revanche, dans le cas du cluster isolé, quatre atomes d'uranium U(V) sont présents pour seulement deux ions uranium U(IV). Or, si l'assemblage des réseaux **1-3** pourrait être un simple effet de cristallisation, la présence de

l'uranium(V) dans le cluster **4** indique la présence d'un mélange d'espèce en solution, ce qui conduit à la cristallisation non sélective des composés.

I.1.3 Résumé des conditions de réaction

De nombreux essais ont été réalisés notamment en diminuant la quantité de triflate de potassium ou en augmentant la quantité d'eau afin de favoriser la formation du cluster **4**. Cependant, les différents essais mènent à chaque fois aux différents types de clusters présentés ci-dessus, pas tous à chaque fois, mais aucune tendance vers la synthèse sélective de l'un ou l'autre n'a malheureusement pu être observée en jouant sur la stœchiométrie.

Schéma II.1 :



De même afin de favoriser la formation du seul cluster qui ne contient pas d'atome de potassium (**4**), la réaction directe du polymère d'uranium trivalent avec l'eau a également été effectuée. Cependant, en absence de triflate de potassium, la réaction avec l'eau conduit à la lente formation d'un composé jaune insoluble. Aucun cristal n'a pu être isolé de cette façon.

A l'inverse pour favoriser la formation des assemblages qui contiennent des ions potassium (**1-3**), le triflate de potassium a été substitué par de l'iodure de potassium. De même ces réactions (effectuées avec différentes stœchiométries en eau et en KI) conduisent à la formation d'un composé jaune insoluble qui n'a pu être cristallisé.

Nous avons également essayé d'ajouter des bases (pyridine et ⁱPr₂EtN) afin de neutraliser les acides formés au fur et à mesure de la réaction avec l'eau. Ces réactions ont conduit cette fois à la formation de gels de couleurs différentes en fonction de la base utilisée. Aucun cristal n'a été isolé à partir de ces réactions.

Ainsi, parce que la synthèse sélective des clusters semblait difficile à obtenir, nous avons voulu vérifier, s'il était possible de suivre la formation de ces clusters en solution et surtout s'il était possible de les différencier pour tenter de favoriser la synthèse d'un composé en particulier.

I.1.4 Chimie en solution : de la molécule à l'assemblage

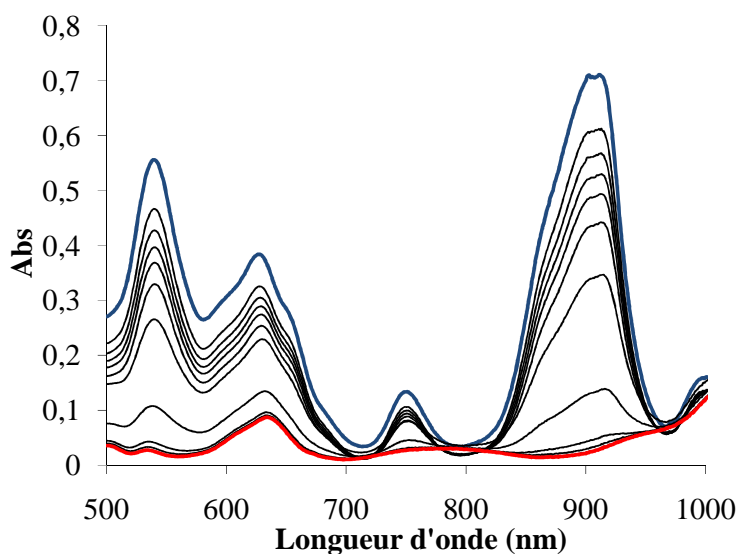
I.1.4.1 Suivi cinétique par spectroscopie Visible-PIR (Proche InfraRouge)

Pour commencer, nous avons choisi de suivre l'évolution de la réaction en solution par spectroscopie visible proche infrarouge. En effet, l'ajout d'eau dans la suspension du complexe $[\text{U}(\text{OTf})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$ conduit à sa solubilisation mais également à la lente décoloration de la solution. Compte tenu de ce changement de couleur, la spectroscopie d'absorption visible a été choisie.

A $t = 0$ (courbe en bleu, Figure II.8), dans la zone 500-1000 nm, le spectre UV présente quatre bandes situées à 543, 633, 755 et 914 nm. La bande à 914 nm a été attribuée dans la littérature aux transitions provenant des chromophores $[\text{U}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+10}$ tandis que les bandes situées à 543 et 633 sont plutôt considérées être des transitions f-d qui sont assez basses en énergie pour être observées avec les complexes d'uranium(III).¹¹ Ces bandes sont notamment responsables des couleurs assez intenses des complexes d'uranium(III).

Le suivi cinétique de cette réaction a été réalisé par spectroscopie Vis-PIR en réalisant un spectre tous les quart d'heure pendant 30h (Figure II.8). Plusieurs points sont à noter. D'abord, les bandes situées autour de 900 nm et de 755 nm disparaissent entièrement puis l'intensité des bandes situées entre 500 et 700 nm diminuent. Une seule bande assez large avec un maximum à 640 nm ($\epsilon = 300 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$) subsiste à la fin de la réaction qui est complète au bout de 25h.

Figure II.8 : Suivi cinétique par spectroscopie Vis-PIR de la réaction $[\text{U}(\text{OTf})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]_n$ avec deux équivalents d'eau en présence de triflate de potassium dans l'acétonitrile. Chaque ligne noire représente deux heures. (ligne bleue, $t = 0$; ligne rouge $t=25\text{h}$)



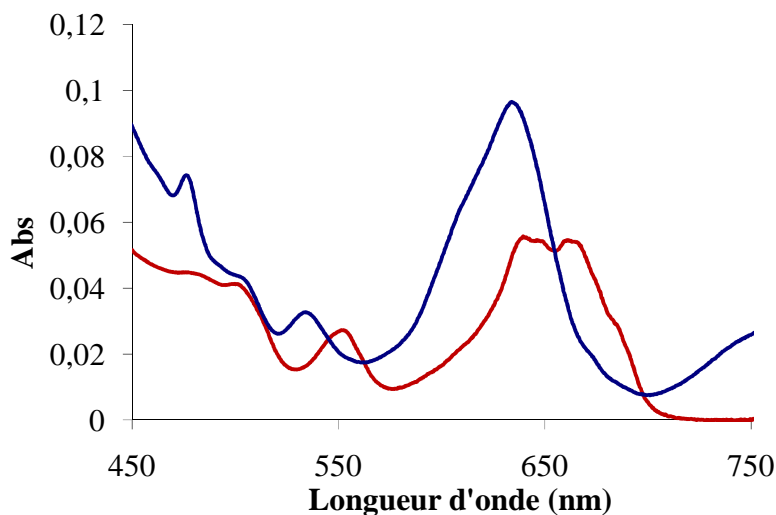
Le temps de réaction est une information précieuse car elle précise que cette réaction d'hydrolyse n'est pas instantanée et qu'il faut malgré tout plusieurs heures pour former l'assemblage. Ensuite, la présence de la bande à 640 nm à des valeurs de coefficient d'extinction assez faible est en accord avec la présence d'U(IV) en solution.¹⁰ Cette bande peut être attribuée à une transition f-f, ce qui explique probablement la diminution de l'intensité des bandes au cours de la réaction (entre 500 nm et 700 nm). Les bandes de transition f-d sont remplacées par les bandes de transition f-f interdites par les règles de Laporte, ce qui conduit donc à la diminution des valeurs d' ϵ . Habituellement, les bandes de transition f-f de l'uranium(IV) situées à cette énergie sont assez fines.¹⁰ Dans ce cas, la bande est large et assez diffuse, ce qui pourrait indiquer la présence d'un mélange d'espèces en solution. Une autre bande très large apparaît vers 780 nm lors de la réaction.

Si la présence de l'uranium(IV) peut être confirmée grâce à la présence de la bande vers 640 nm, la présence d'U(V) est assez difficile à confirmer par cette spectroscopie car les bandes de transitions f-f sont très peu intenses et apparaissent de façon non ambiguë plutôt vers 750 nm^{12,13} (voir chapitre III.). Cependant, la bande très large qui apparaît à 780 nm à la fin de la réaction pourrait être attribuée à la présence d'U(V). En effet, de nombreux composés d'U(V) présentent une transition interdite f-f vers cette longueur d'onde.^{12,13} Le fait qu'elle n'apparaisse que vers la fin de la réaction (entre 15h et 25h) serait également en accord avec une oxydation plus lente de l'uranium(III) vers l'uranium(V) que vers l'uranium(IV). Cependant, la largeur de cette bande complique passablement les interprétations.

I.1.4.2 Spectres Visible-PIR de cristaux du cluster « U₆O₈K₂ » (1)

Afin de vérifier la présence d'un mélange en solution par spectroscopie Vis-PIR, nous avons voulu comparer le spectre UV d'un des clusters pur au spectre obtenu à la fin de la réaction *in situ*. Cette opération est délicate car les cristaux des clusters ont des couleurs très proches, ce qui rend leur distinction difficile, et ils cristallisent à peu près tous en même temps. Cependant, il semble que le cluster « U₆O₈K₂ » (1) soit moins soluble dans le mélange CH₃CN/Pr₂O. En effet, de nombreux cristaux de celui-ci apparaissaient sur les parois du tube de cristallisation aux abords de l'interface des deux solvants. En prenant soin de ne récupérer que ces cristaux, le spectre d'absorption Vis-PIR a pu être effectué.

Figure II.9 : Spectres Vis-PIR d'absorption dans l'acétonitrile. Réaction du complexe $[U(OTf)_3(CH_3CN)_3]_n$ avec deux équivalent d'eau en présence de triflate de potassium dans l'acétonitrile après 25h (bleu). Cristaux du cluster **1** (rouge).



Le spectre du cluster **1** n'est pas identique à celui du spectre mesuré *in situ*. La comparaison des ϵ n'est pas possible car les cristaux n'ont pas pu être pesés. Cependant, les maximas des bandes d'absorption ne sont pas identiques. *In situ* des bandes apparaissent à des longueurs d'onde de 480, 540 et 640 nm et vers 780 nm tandis qu'elles apparaissent à des longueurs d'onde de 555, 640 et 670 nm pour le cluster **1**. La présence d'espèces supplémentaires à la fin de la réaction est suffisamment claire au vu de la différence entre les deux spectres sans même avoir besoin d'attribuer les bandes de façon spécifique. De plus, l'absence de la bande vers 780 nm dans le cas du cluster **1** pourrait renforcer son attribution à la présence d'U(V) dans le mélange *in situ* car le cluster « $U_6O_8K_2$ » (**1**) ne contient que des ions uranium tétravalents et ne présente pas cette bande.

Ces résultats indiquent la présence d'un mélange en solution, ce qui explique la difficulté de favoriser la synthèse d'un cluster en particulier. Il semble que cette différence soit principalement due à la présence de différents degrés d'oxydation pour l'uranium (IV et V). La spectroscopie d'absorption ne permet pas en revanche de confirmer la présence des assemblages en solution.

I.1.4.3 RMN du fluor

La RMN du ^{19}F a également été réalisée sur le mélange de clusters dans l'acétonitrile. En effet, nous avons vu que les différents cœurs ne possèdent pas la même charge. La présence de fluor dans des environnements différents pourrait donc conduire à l'observation des différentes espèces en solution. Malheureusement, un seul pic très large est observé à un déplacement chimique proche de celui du triflate seul en solution dans l'acétonitrile ($\delta = 83,5$ ppm avec le TFA pris comme référence

externe). La présence d'un seul pic indique un échange rapide des triflates en solution entre les différents cœurs « U_6O_8 » (**1-4**). L'augmentation ou la diminution de la température (-35°C à 60°C) n'a pas permis de modifier ce résultat malgré l'affinement du pic et l'évolution du déplacement chimique (quelques ppm d'écart entre la température la plus basse et celle la plus élevée).

Le suivi cinétique de la réaction a également été réalisé à l'aide de cette spectroscopie mais ne conduit qu'à l'augmentation de la largeur du pic ($w_{1/2} = 200$ Hz à $t = 0$ et $w_{1/2} = 11000$ Hz à $t = 25$ h). La cinétique de réaction est en accord avec celle observée par spectroscopie Vis-PIR. En solution et à l'échelle de temps de la RMN, les triflates échangent rapidement, ce qui peut expliquer que l'on retrouve différents modes de coordination lors des cristallisations.

I.2. Synthèse du cluster « $U_{12}O_{20}$ » (5)

I.2.1 Synthèse et structure

La réaction de l'eau avec le complexe d'iodure d'uranium conduit à la formation rapide d'un solide jaune qui n'a pas pu être caractérisé. Dans le paragraphe précédent, nous venons de voir que la réaction de l'eau avec le polymère de triflate d'uranium trivalent permettait l'accès à des assemblages hexamères d'uranium et que la présence de triflate d'uranium permet de ralentir la réactivité des complexes d'uranium trivalent. Ainsi, la réaction de l'eau avec le complexe $[UI_3(thf)_4]$ a été effectuée de nouveau, cette fois en présence de triflate de potassium dans l'acétonitrile afin de conserver l'avantage du très faible encombrement de l'atome d'iode et tout en limitant la réactivité.

La réaction de deux équivalents d'eau avec une solution d'acétonitrile du complexe $[UI_3(thf)_4]$ en présence de deux équivalents de triflate de potassium conduit au changement de couleur de la solution verte vers une solution brun très foncée qui se décolore avec le temps pour former une solution vert très clair.

L'ajout de diisopropyléther cette solution conduit à la formation de cristaux verts tous identiques qui ont été analysés par diffraction des rayons X. La structure révèle un cluster dodécanucléaire oxo/hydroxo isolé qui présente un cœur « $U_{12}O_{20}$ ». Les douze atomes d'uranium s'arrangent entre eux selon un empilement de deux antiprismes carrés assez distordus qui partagent entre eux les quatre atomes d'uranium du plan intermédiaire. Chacune des huit faces triangulaires de chaque antiprisme est triplement pontée par un atome d'oxygène. Les distances U-O alternent selon les faces adjacentes. Ainsi, les quatre distances situées entre 2,151 Å et 2,287 Å ont été attribuées à des distances U-Oxo (μ_3-O^2-) tandis que les quatre autres distances situées entre 2,461 Å to 2,580 Å ont été attribuées à des distances U-hydroxo (μ_3-OH). Deux oxo (μ_3-O^2-) triplement pontés capent la face carrée non partagée des antiprismes (Figure II.10a). Les huit atomes d'oxygène pontant les faces triangulaires de chaque

antiprisme, additionné aux quatre atomes d'oxygène capant les deux faces carrées non partagées des antiprismes forment le cœur final « U₁₂O₂₀ » pour lequel huit hydroxos et douze oxos sont présents.

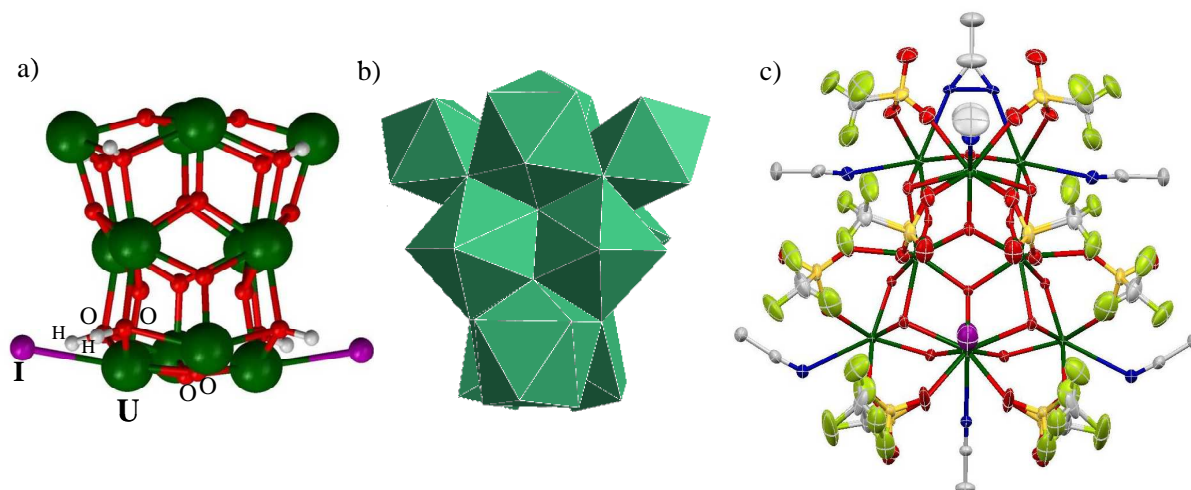
Les distances U-O sont très différentes entre elles, ce qui permet d'identifier de façon non ambiguë les groupements oxo et hydroxo. La validité de la méthode de calcul de la somme des valences de liaisons a pu être vérifiée à partir de cet exemple (Tableau II.3).

Tableau II.3 : Somme des valences de liaison pour les atomes d'oxygène du cœur « U₁₂O₂₀ »

Atome	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)	O(5)	O(6)	O(7)	O(8)
Nombre d'atome	2	2	2	4	2	2	2	4
Somme des valences de liaison	2,11	2,13	2,09	1,23	2,10	2,09	2,14	1,24

Les résultats sont parfaitement en accord avec les attributions à savoir une somme de valence de liaison proche de 1,2 pour les huit hydroxos et une somme de valence de liaison proche de 2,0 pour les douze oxos. Seize triflates pontent deux atomes d'uranium adjacents sur seize arêtes des deux antiprismes et deux atomes d'iode coordinent deux atomes d'uranium. Huit molécules d'acétonitrile complètent la sphère de coordination de huit atomes d'uranium. Les ions uranium se trouvent dans des géométries de coordination différentes, octacoordinés ou nonacoordinés (Figure II.10b). Les 50 charges négatives détaillées ci-dessus sont contrebalancées par la charge des 12 ions uranium ce qui fait une charge formelle de +4,16, ce que l'on peut attribuer à la présence de 10 atomes d'uranium(IV) et deux atomes d'uranium(V). La similarité des liaisons U-O et U-N(CH₃CN) pour tous les atomes nous encourage à penser que cette charge est entièrement délocalisée sur l'ensemble des centres métalliques. Le cluster final a donc pour formule [U₁₂(μ₃-O)₈(μ₃-OH)₁₂(μ₂-OTf)₁₆I₂(CH₃CN)₈] (**5**) (Figure II.10c).

Figure II.10 : Structure du cluster $[U_{12}(\mu_3-O)_8(\mu_3-OH)_{12}(\mu_2-OTf)_{16}I_2(CH_3CN)_8]$ (**5**) a) Représentation du cœur « $U_{12}O_{20}I_2$ » b) Vue DIAMOND de la géométrie de coordination des atomes d'uranium c) Vue ORTEP du cluster **5** (Les hydrogènes ont été omis pour des raisons de clarté, uranium en vert, oxygène en rouge, iode en violet, azote en bleu, carbone en gris, soufre en jaune et fluor en vert pâle)

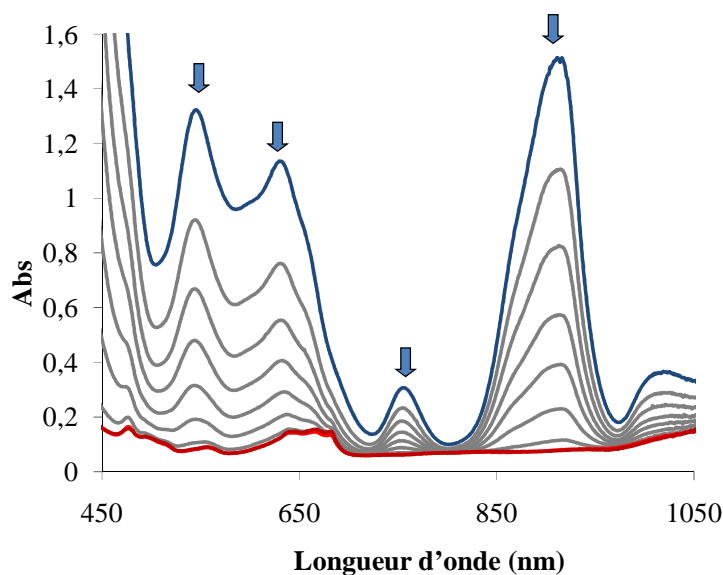


I.2.2 Suivi cinétique par spectroscopie Visible-PIR

Comme pour la réaction du complexe de triflate d'uranium trivalent avec l'eau, la réaction a été suivie par spectroscopie d'absorption Vis-PIR. A $t = 0$, les bandes à 540, 625 et 910 nm attribuées à la présence des transitions f-d du complexe d'uranium(III)¹⁴ ainsi qu'aux transitions provenant des chromophores $[U(CH_3CN)_9]^{3+}$.¹⁰ La réaction est complète après 15h soit une cinétique plus rapide que pour la réaction avec le complexe $[U(OTf)_3(CH_3CN)]$ en accord avec une réactivité plus importante.

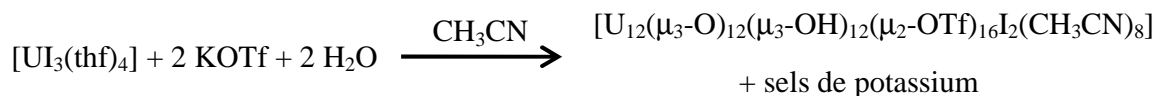
Le spectre final présente des bandes dont les maxima sont situés à 640, 660 et 680 nm ainsi qu'une bande plus large moins intense entre 770 et 840 nm. Les valeurs des coefficients d'extinction ($250-300 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$) pour les bandes situées entre 640 et 680 nm sont en accord avec la présence d'U(IV)¹⁰ tandis que la présence d'uranium(V) reste toujours délicate à interpréter. Cependant, la bande large située entre 770 et 840 nm ($\epsilon = 50 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$) pourrait être attribuée à l'uranium(V). En effet, cette bande d'absorption est absente dans le spectre du cluster d'uranium strictement tétravalent « $U_6O_8K_2$ » (**1**) tandis qu'elle est présente dans le spectre du mélange des clusters de cœurs « U_6O_8 » pour lequel la présence d'U(V) est confirmée.

Figure II.11 : Suivi cinétique par spectroscopie Vis-PIR de la réaction $[\text{U}_3(\text{thf})_4]$ avec deux équivalents d'eau en présence de triflate de potassium dans l'acétonitrile. Chaque ligne noire représente deux heures (ligne bleue, $t = 0$; ligne rouge $t=15\text{h}$).

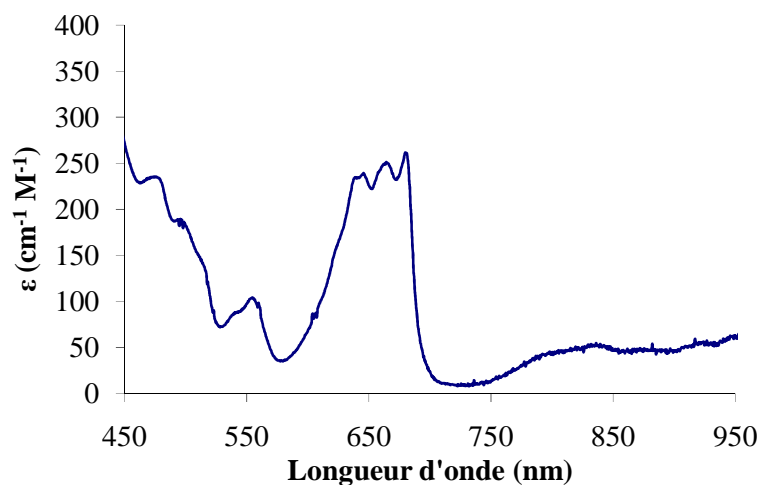


Le spectre d'absorption Vis-PIR, du composé isolé à été réalisé dans les mêmes conditions et se trouve identique à celui obtenu *in situ* ce qui indique la présence d'un seul type d'assemblage à la fin de la réaction, le cluster **5**. Ceci a également été vérifié par analyse élémentaire. La réaction de l'eau avec le complexe $[\text{U}_3(\text{thf})_4]$ en présence de triflate de potassium conduit à la formation d'un seul assemblage.

Schéma II.2 :



Le triflate de potassium ainsi que l'eau sont tous deux en excès. Cependant, au cours de nos expériences, notamment grâce à la spectroscopie d'absorption, il est apparu que l'excès d'eau était nécessaire pour que la formation du cluster soit complète. De même la réduction du nombre de triflate de potassium conduit à la formation d'une poudre jaune insoluble ce qui semble indiquer la formation d'espèces avec une topologie différente. La synthèse est donc effectuée selon cette stœchiométrie (2 équivalents d'eau, 2 équivalents de triflate de potassium) tout en sachant qu'elle produit des sels de potassium. Cependant, la cristallisation du cluster permet d'obtenir un composé analytiquement pur avec un rendement de l'ordre de 50 %.

Figure II.12 : Spectre Vis-PIR du cluster **5** dans l'acétonitrile.

Du fait de sa pureté, ce complexe a pu être analysé en infrarouge, RMN du Fluor et par des mesures de magnétisme. En infrarouge, le complexe présente notamment la bande de vibration de valence $\nu(\text{O-H})$ d'un hydroxo coordiné à l'uranium à 3590 cm^{-1} en accord avec les résultats précédents de la littérature.³ Les mesures de magnétisme seront discutées dans une section suivante.

I.2.3 Isolation d'intermédiaires de réaction.

Afin de comprendre la formation de ces assemblages en solution, nous avons essayé d'isoler les produits intermédiaires de la réaction de l'eau avec le complexe $[\text{U}_3(\text{thf})_4]$ car la cinétique de réaction semble le permettre (15h). Ainsi, la cristallisation a été effectuée directement après l'ajout d'eau à partir de la solution brune sans attendre la décoloration. Dans ces conditions, tous les clusters qui possèdent un cœur « U_6O_8 » (**1-4**), ont été isolés (plusieurs essais ont été nécessaires pour les isoler tous) en plus du complexe **5**. Ce résultat semble indiquer que la formation du complexe **5** est progressive.

La spectroscopie RMN du fluor a montré que les triflates échangeaient rapidement en solution. Il est donc envisageable d'imaginer que deux assemblages « U_6O_8 » peuvent se rapprocher et se lier entre eux par des ponts oxo ou hydroxo afin de former l'assemblage « $\text{U}_{12}\text{O}_{20}$ », plus stable en solution dans ces conditions. L'accroissement de la taille de ces clusters en solution ne dépendrait donc que de la stabilité de l'assemblage final. Cette hypothèse de croissance des clusters d'actinides partant d'intermédiaires de petite taille jusqu'à la formation de colloïdes ou de polymères en milieu aqueux a également été émise dans la littérature par Burns *et al.*⁶²

Afin de favoriser la formation de plus gros assemblages, le temps de réaction a été augmenté (jusqu'à deux mois). Cependant, dans ces conditions, seul le complexe **5** est obtenu. Si cette

expérience n'a pas permis d'obtenir de plus gros assemblages, elle indique la stabilité en solution dans l'acétonitrile du complexe **5**.

I.2.4 Réactivité des assemblages vis-à-vis de l'oxygène et de l'eau

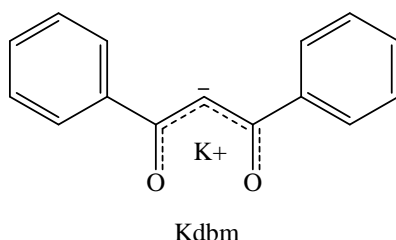
La réactivité des clusters vis-à-vis de l'oxygène et surtout de l'eau a été étudiée. Tous les assemblages présentés précédemment sont très sensibles à l'oxygène. La couleur des solutions ou des cristaux change très rapidement. Malheureusement, aucun cristal n'a été obtenu dans ces conditions.

La réactivité vis-à-vis de l'eau a également été effectuée et suivie par spectroscopie d'absorption Vis-PIR. Ainsi, le spectre de la solution d'acétonitrile du complexe **5** en présence d'un large excès d'eau (jusqu'à 240 équivalents) n'a pas montré d'évolution par rapport au spectre du composé pur suggérant la stabilité du complexe **5** en présence d'eau. De même, l'addition d'eau ne modifie pas le spectre d'absorption du mélange des complexes **1-4**.

I.3. Chimie de coordination des clusters 1-5

Si certaines conditions de synthèse ont pu permettre la synthèse d'un assemblage analytiquement pur, l'hydrolyse de l'uranium trivalent en absence de ligands encombrants conduit de façon générale à la formation de mélanges d'espèces qu'il est ensuite difficile à caractériser. De plus, si la présence des assemblages formés en solution peut être envisagée au vu des résultats obtenus en spectroscopie Vis-PIR et à cause de l'isolation d'assemblages « U_6O_8 » intermédiaires lors de la synthèse du complexe **5**, nous ne disposons à ce moment d'aucune preuve de leur existence non ambiguë en solution.

Afin d'orienter la synthèse vers un complexe polymétallique pur et afin d'avoir accès à la spectroscopie RMN du proton pour l'étude des assemblages en solution, les triflates ont été échangés en solution par un ligand bidenté simple qui forme des complexes stables avec l'uranium(IV), le dbm⁻ (dibenzoylmétanate).



I.3.1 Synthèse du cluster $[U_6O_4(OH)_4(\eta\text{-dbm})_{12}]$ (**6**)

La réaction de deux équivalents de ligand Kdbm dans une solution d'acétonitrile du mélange des clusters **1-4** permet la précipitation lente d'une poudre violette et la formation d'une solution rose pâle

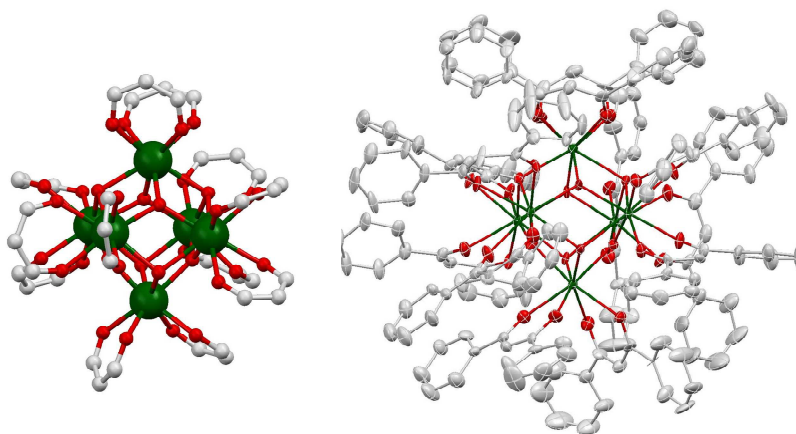
après 16h d'agitation à température ambiante. La recristallisation de cette poudre dans le mélange pyridine/hexane conduit à l'obtention du complexe neutre d'uranium tétravalent $[\text{U}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\eta\text{-dbm})_{12}]$.

Schéma II.3 :



Dans la structure hexamère du complexe $[\text{U}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\eta\text{-dbm})_{12}]$ (**6**), les six atomes d'uranium s'arrangent en un octaèdre légèrement déformé (distances U-U situées entre 3,8050(10) Å et 3,8510(10) Å). Chacune des huit faces triangulaires est pontée par un atome d'oxygène pour former le cœur « U_6O_8 », ce qui indique que la géométrie du cœur est conservée. Pour quatre des atomes d'oxygène, les distances U-O sont comprises entre 2,211(10) Å et 2,271(11) Å et sont en accord avec la présence de liaison U-Oxo ($\mu_3\text{-O}^{2-}$) tandis que pour les quatre autres atomes d'oxygène, les distances U-O sont comprises entre 2,415(12) Å et 2,486(12) Å et sont en accord avec des distances U-OH ($\mu_3\text{-OH}^-$). Le calcul de la somme des valences de liaison est en accord avec ce résultat. La bande de vibration de la valence $\nu(\text{O-H})$ à 3592 cm^{-1} confirme également la présence d'hydroxos coordonnés à l'uranium. Deux ligands dbm^- coordinent chaque uranium. La charge des quatre oxos, des quatre hydroxos et des douze ligands dbm^- contrebalancent six atomes d'uranium(IV). Les distances U-O_{dbm} (2,318(10) Å et 2,448(10) Å) sont en accord avec la présence d'uranium(IV).

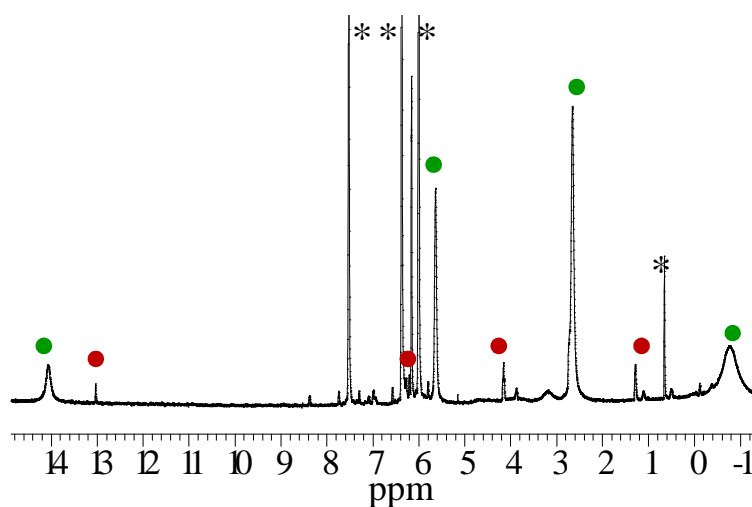
Figure II.13 : Structure du complexe $[\text{U}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\eta\text{-dbm})_{12}]$ (**6**) pour lequel les groupements phényles ont été omis pour des raisons de clarté (gauche) et vue ORTEP de la structure du cluster dans son ensemble. Les hydrogènes ont été omis pour des raisons de clarté (en vert : uranium, rouge : oxygène et gris : carbone).



I.3.2 Structure en solution

La structure en solution de ce complexe a été étudiée par RMN du proton. La dissolution des cristaux du cluster analytiquement purs dans la pyridine-d₅ ne conduit pas à la présence d'une seule espèce mais à deux espèces dont chacune présente quatre signaux. Une des espèces a été identifiée comme étant le complexe d'uranium tétravalent [U(dbm)₄] (symboles rouges, Figure II.14, symétrie C_{2v}). Le spectre RMN du proton du complexe **6** présente toujours ces deux espèces en solution ainsi que des espèces minoritaires non identifiées situées dans la zone diamagnétique. La dissolution des cristaux du complexe **6** dans le thf-d₈ a conduit au même résultat mais avec un rapport d'intégration différent entre les deux espèces (100:10 vs.100:35). Ce résultat semble indiquer que le complexe [U(dbm)₄] ne proviendrait pas que d'une impureté de synthèse mais plutôt d'une dégradation ou d'un équilibre en solution différents selon le solvant.

Figure II.14 : Spectre RMN ¹H à 400 MHz et 298K du complexe **6** dans la pyridine-d₅ (C = 1,8 mM) (*, solvants). Les deux espèces présentes sont marquées avec des symboles rouges (complexe [U(dbm)₄]) et des symboles verts (complexe **6**)



Afin d'attribuer de façon non ambiguë la seconde espèce (symboles verts) à l'assemblage [U₆O₄(OH)₄(η-db_m)₁₂], des mesures du coefficient de diffusion (D) ont été réalisées en utilisant l'expérience RMN PFGSTE (Pulsed-Field Gradient Stimulated Echo).¹⁵⁻¹⁷ Dans cette expérience, si l'on suppose que l'espèce étudiée peut être modélisée en solution par une sphère, le coefficient de diffusion permet le calcul du rayon hydrodynamique par la formule de Stokes-Einstein.¹⁸

$$r_{sph} = \frac{k_B T}{6\pi\eta D}$$

où η est la viscosité du solvant ($\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$) et k_B est la constante de Boltzmann ($\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$).

La comparaison des coefficients de diffusion de deux espèces pour lesquelles les volumes spécifiques partiels (ρ) sont très comparables permet la détermination de leur masse molaire approximative. En effet, lorsque l'on connaît le coefficient de diffusion (D_{ref}) et la masse molaire (M_{ref}) d'un des composés, il est alors possible de calculer la masse molaire (M_x) de l'autre espèce à partir de son coefficient de diffusion (D_x).

$$D_x = \sqrt[3]{\frac{M_{\text{Ref}}}{M_x}} D_{\text{Ref}}$$

Or, dans le thf, le rapport entre les deux espèces permet cette mesure comparative des coefficients de diffusion. Comme une des espèces a pu être attribuée au complexe monomère $[\text{U}(\text{dbm})_4]$, nous pouvons ainsi remonter à la masse molaire approximative de la seconde espèce. Les résultats de ces mesures sont présentés Tableau II.4.

Tableau II.4 : Résumé des mesures des coefficients de diffusion pour les deux espèces présentes en solution dans le thf- d_8 .

Conditions	Compound	D [$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$]	r_{sph} [\AA]	M [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]
THF	$[\text{U}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{dbm})_{12}]$	$5,8(1) \cdot 10^{-10}$	7,8	4343 ± 300 (calc.)
$\eta=0.48 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ @ 298K	$[\text{U}(\text{dbm})_4]$	$9,1(1) \cdot 10^{-10}$	5,0	1131 (ref.)

Le calcul de la masse molaire par cette méthode indique une masse molaire de $4343 \pm 300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, ce qui est en accord avec la masse molaire attendue pour l'assemblage hexamère en solution ($4236 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) et qui confirme la présence du complexe hexamère en solution (symboles verts).

Les deux espèces maintenant attribuées, leur évolution a été suivie en solution en fonction du temps afin de comprendre si complexe $[\text{U}(\text{dbm})_4]$ provient d'un équilibre entre les deux espèces, de la dégradation de l'assemblage ou d'impuretés provenant de la synthèse.

Le spectre RMN ^1H du complexe **6** dans la pyridine- d_5 a été effectué un mois après dissolution. Dans ce laps de temps, le rapport entre les deux espèces évolue favorisant la formation du complexe monomère $[\text{U}(\text{dbm})_4]$ (Rapport des ions uranium engagés dans le cluster sur le nombre d'ions uranium monomères, à $t = 0$, 100:2 à $t = 1$ mois, 100:18). L'intégration des signaux correspondant à des espèces mineurs observés dans la zone diamagnétique lors de la dissolution du complexe augmente

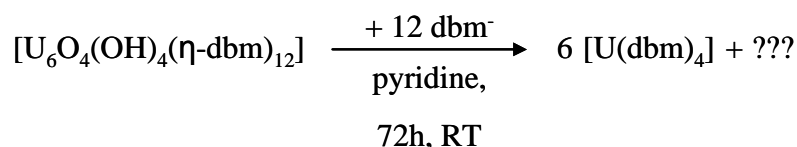
également. La disparition d'environ 40% du complexe **6** a pu être estimée au profit de l'espèce monomère $[U(\text{dbm})_4]$ et des autres espèces observées. Ce résultat indique que le cluster se décompose en solution dans la pyridine ou le thf, ce qui contraste avec la stabilité du complexe **5** en solution dans l'acétonitrile. Cette différence pourrait être due à la présence du ligand. Pour vérifier cette proposition, plusieurs expériences ont été réalisées et sont décrites dans la section suivante.

I.3.3 Influence du ligand sur les assemblages en solution

La réaction de deux équivalents de ligand dbm^- par uranium et de l'assemblage « $U_{12}O_{20}$ » (**5**) a été effectuée dans l'acétonitrile. Après 16h d'agitation à température ambiante une poudre violette a précipité et la solution s'est colorée en rouge pâle. La dissolution de la poudre violette dans la pyridine- d_5 a confirmé la présence de l'assemblage hexamère $[U_6O_4(OH)_4(\eta\text{-dbm})_{12}]$ (**6**), ce qui indique que la géométrie de l'assemblage « $U_{12}O_{20}$ » n'est pas conservée en présence du ligand dbm^- . Ainsi, si le complexe dodécamère **5** semble grossir à partir des assemblages « U_6O_8 » en présence de triflate de potassium dans l'acétonitrile (voir suivi cinétique de la synthèse du cluster **5**), la présence du ligand dbm^- favorise sa dissociation et la formation de l'hexamère.

La dissociation du cluster **5** et la dégradation du complexe **6** en solution sont probablement dues à la stabilité très importante du complexe $[U(\text{dbm})_4]$. L'ajout de deux autres équivalents de ligand dbm^- par uranium dans une solution pyridine du cluster **6** conduit à la formation assez rapide (72h) du complexe $[U(\text{dbm})_4]$ (réaction suivie par RMN). Au cours de cette réaction le complexe **6** disparaît entièrement. De la même façon, la réaction sous agitation de quatre équivalents par uranium de ligand dbm^- dans les solutions d'acétonitrile du mélange des complexes **1-4** et du complexe **5** conduit après 24 heures à la formation d'une solution rouge du complexe d'uranium(IV) $[U(\text{dbm})_4]$. Le ligand bidenté dbm^- posséderait donc une affinité plus importante pour l'uranium(IV) que les ligands oxo ou hydroxo pontants favorisant la dissociation du cluster « U_6O_8 ».

Schéma II.4 :



Ces résultats sont particulièrement intéressants quant à l'étude des facteurs qui favorisent la formation et surtout la dissociation de ces assemblages. En effet, il convient de rappeler que l'uranium et les actinides forment des agrégats aussi bien dans l'environnement que lors des étapes du retraitement des déchets nucléaires.¹⁹⁻²² Au-delà de la synthèse et de la description de complexes

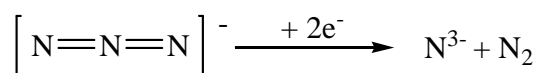
polymétalliques particulièrement originaux, nous avons pu suivre la formation et la dissociation de ces complexes en solution grâce aux spectroscopies RMN et d'absorption Vis-PIR. Des essais de suivi de cette dégradation ont également été réalisés par spectrométrie de masse mais malheureusement, les différents clusters n'ont pas pu être analysés par cette méthode. En revanche, après dégradation, le spectre de masse montre la présence non ambiguë du complexe $[\text{U}(\text{dbm})_4]$ (pic moléculaire monochargé $[\text{U}(\text{dbm})_4]\text{K}^+$, $m/z = 1169$) et du complexe $[\text{U}(\text{dbm})_3]^+$.

II. Oxydation contrôlée par l'azoture

II.1. Introduction

Les résultats présentés dans la section précédente concernant la synthèse de clusters oxo/hydroxo d'uranium par hydrolyse contrôlée de l'uranium trivalent en absence de ligands stériquement encombrants, nous ont encouragé à étudier cette stratégie de synthèse avec d'autres types d'oxydants. Le ligand azoture peut subir une réduction à deux électrons pour former un ion nitrure (N^{3-}) et du diazote (Schéma II.5).²³

Schéma II.5 :



Dans la chimie des métaux de transition, l'ion nitrure a par ailleurs démontré sa capacité à promouvoir par effet template la formation d'assemblages polymétalliques de géométrie très variée.²⁴⁻³⁰

En ce qui concerne l'uranium, la littérature est plus maigre à ce sujet. Cependant, même en présence de ligands assez encombrants, trois complexes polymétalliques nitrure d'uranium polymétalliques ont été isolés. Dans ces systèmes les ions uranium s'arrangent en dimère³¹, en octamère²³ ou en trimère³² démontrant la capacité de l'anion nitrure à relier des ions uranium entre eux. Ces résultats laissent envisager que l'anion nitrure pourrait être utilisé pour étendre la chimie supramoléculaire de l'uranium.

Le groupe d'Evans a montré que des complexes d'uranium trivalent permettait la réduction du ligand azoture en ion nitrure pour former le complexe octamère $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{R})_2\text{U}(\mu\text{-N})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{R})_2\text{U}(\mu\text{-N}_3)]_4$ dans lequel des anions azoture et nitrure alternent pour relier les atomes d'uranium entre eux.²³ Cependant, il apparaît que la réactivité des complexes d'uranium dans ses bas degrés d'oxydation est très sensible à la nature du ligand et dans d'autres cas la réaction de l'azoture avec des complexes d'uranium n'a permis que la synthèse de complexes azoture d'uranium stables³³⁻³⁷ dont le complexe anionique d'uranium tétravalent heptaazoture $[\text{U}(\text{N}_3)_7]^{3-}$.³⁸

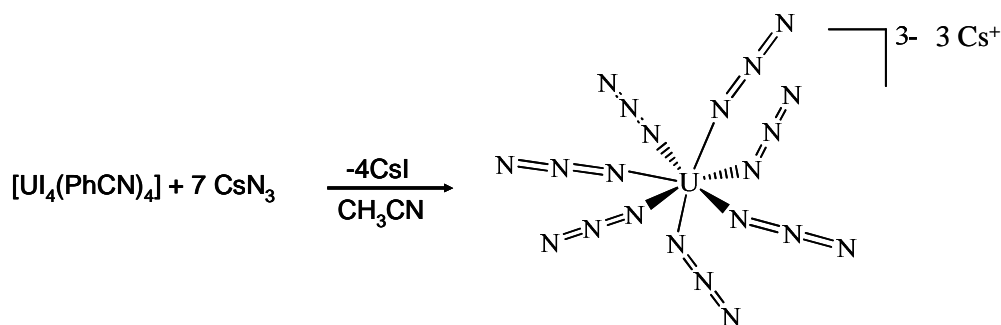
La réaction directe d'azoture de césium (CsN_3) ou d'azoture de tributylétain (Bu_3SnN_3) avec le complexe d'uranium trivalent $[\text{U}_3(\text{thf})_4]$ ne conduit qu'à la formation de solides insolubles qui n'ont pas pu être cristallisés. La présence de triflate de potassium n'a pas permis de ralentir la réactivité. Par ailleurs, l'utilisation d'une source de nitrure de nature différente avec le complexe $[\text{U}_3(\text{thf})_4]$ n'avait pas permis l'obtention du nitrure attendu mais d'un complexe hexaamido d'uranium pentavalent présenté par K.Meyer et C.Cummins.³⁹ Ces résultats indiquent que le choix de la source de nitrure est essentiel si l'on souhaite orienter la synthèse vers des complexes nitrures d'uranium.

II.2. Synthèse du complexe azoture d'uranium

II.2.1 Le complexe « $[\text{U}(\text{N}_3)_7]\text{Cs}_3$ » (7)

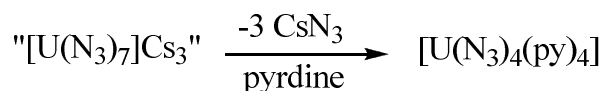
Le complexe anionique d'uranium « $[\text{U}(\text{N}_3)_7]\text{Cs}_3$ » (7) a été synthétisé dans l'acétonitrile à partir du complexe d'uranium tétravalent $[\text{U}_4(\text{PhCN})_4]$ ¹⁰ et de sept équivalents d'azoture de césium. L'azoture de césium est peu soluble dans l'acétonitrile. Au fur et à mesure de sa dissolution, la solution d'abord brune se colore en vert. Le complexe 7 n'est pas stable dans l'acétonitrile à température ambiante, il commence à se décomposer au bout quelques heures pour former une poudre rouge brune qui n'a pas pu être caractérisée. La différence de stabilité observée entre le complexe de Crawford *et al.* $[\text{U}(\text{N}_3)_7][(\text{NBu}_4)_3]$ et le complexe 7 est probablement due au contre-cation de nature très différente.

Schéma II.6 :



Si la structure cristallographique du complexe heptaazoture 7 n'a pas pu être obtenue, l'adduit pyridine neutre $[\text{U}(\text{N}_3)_4(\text{py})_4]$ (8) est suffisamment stable pour qu'un cristal ait pu être isolé.

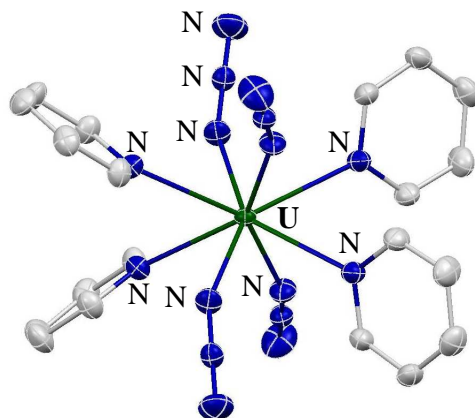
Schéma II.7 :



II.2.2 Le complexe $[U(N_3)_4(py)_4]$ (**8**)

La molécule possède un axe S_4 qui relie chacune des quatre pyridines et chacun des quatre ligands azoture. La distance $U-N_{\text{azoture}}$ (2,314(3) Å) est en accord avec les distances des liaisons de même nature répertoriées dans la littérature (entre 2,299(6) Å et 2,564(1) Å).^{23,33,38,40} La géométrie de la sphère de coordination de l'uranium de ce complexe est un antiprisme à base carrée assez déformé.

Figure II.15 : Vue ORTEP de la structure du complexe $[U(N_3)_4(py)_4]$ (**8**) (Les hydrogènes ont été omis pour des raisons de clarté).



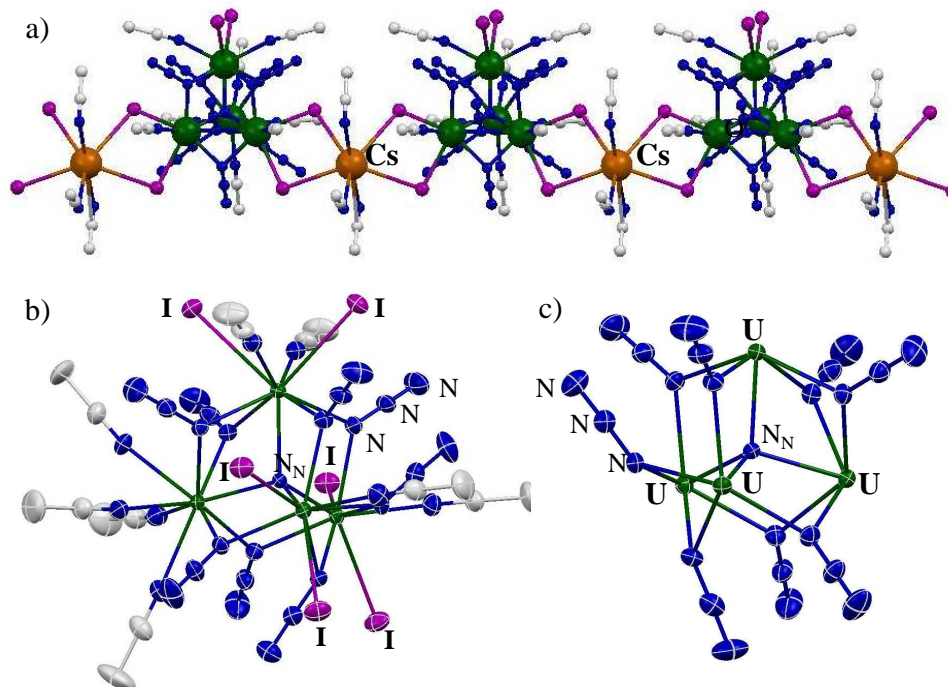
Il s'agit ici du premier complexe azoture neutre d'actinide répertorié dans la littérature. Le complexe **8** est peu stable dans la pyridine et conduit à la formation de composés insolubles qui n'ont pas pu être caractérisés.

II.3. Réactivité avec l'uranium(III)

II.3.1 Synthèse et structure du complexe **9**

Le complexe heptaazoture d'uranium tétravalent « $[U(N_3)_7]Cs_3$ » (**7**) est suffisamment stable pour être utilisé comme source de nitrure et pour réagir avec un équivalent du complexe $[U_3(thf)_4]$. La réaction conduit à la formation d'une solution rouge très foncée ainsi qu'à un dégagement gazeux en accord avec la réduction de l'anion azoture en diazote et en ion nitrure et à la synthèse du complexe polymère $\{[U_4(\mu_4-N)(\mu-N)_8(CH_3CN)_8I_6][Cs(CH_3CN)_3]\}_n$ (**9**) dans un rendement modéré (47%). La structure du complexe **9** a été résolue par diffraction des rayons X et montre la présence d'un polymère 1D pour lequel les unités tétramères d'uranium sont reliées entre-elles par un cation césium coordonné à des atomes d'iode (Figure II.16a).

Figure II.16 : a) Vue ORTEP du complexe $\{[U_4(\mu_4-N)(\mu-N_3)_8(CH_3CN)_{8I_6}][[Cs(CH_3CN)_3]]_n\}$ (**9**) b) Vue ORTEP de l'unité anionique $[U_4(\mu_4-N)(\mu-N_3)_8(CH_3CN)_{8I_6}]^-$ et c) Vue ORTEP du cœur $[U_4(\mu_4-N)(\mu-N_3)_8]^{5+}$ (Les hydrogènes ont été omis pour des raisons de clarté)

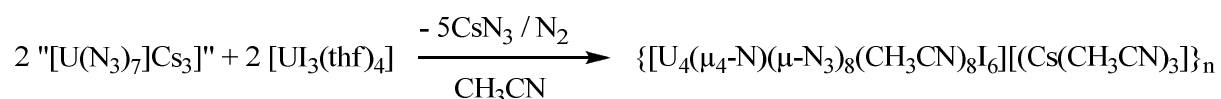


Dans la structure du complexe **9**, les quatre atomes d'uranium sont reliés entre eux par huit ions azoture pontant en μ -1,1- N_3 et forment un tétraèdre légèrement déformé (deux arêtes sont pontés par deux ions azoture et les quatre autres par un seul ion azoture). Les distances U-N des azotures sont comprises entre 2,441(4) Å et 2,5115(4) Å (moyenne de 2,47(3) Å) et sont en accord avec les distances répertoriées pour les ions azoture coordonnés en μ -1,3- N_3 dans le complexe polymétallique azoture/nitride d'uranium(IV) (2,449(14) Å-2,525(7) Å).²³ Un nitride ponté quatre fois (μ_4 - N_N) est situé approximativement au centre du tétraèdre d'uranium. Les distances U- N_N sont comprises entre 2,271(3) Å et 2,399(5) Å (moyenne 2,33(6) Å). Ces valeurs sont proches de celles rapportées pour le nitride six fois coordonné présent dans la structure du nitride d'uranium (2,444(9) Å)⁴¹ tandis qu'une distance U(IV)- μ_3 - N^{3-} plus courte (2,15(3)Å) est rapportée pour les complexes trinucéaires d'uranium(IV) contenant un nitride μ_3 - N .³⁻³² De même, en accord avec la diminution du nombre d'atomes d'uranium impliqués dans la liaison avec le nitride, des distances U-N nettement plus courtes sont trouvées pour les complexes $[(\eta^5-C_5Me_4R)_2U(\mu-N)(\eta^5-C_5Me_4R)_2U(\mu-N_3)]_4$ (entre 2,012(6) Å et 2,090(8) Å)³¹ et $\{[K(dme)(calix[4]tétrapyrrole)U\}_2(\mu-NK)_2\}[K(dme)_4]$ (moyenne de 2,078(1) Å).²³

Tableau II.5 : Résumé des paramètres structuraux pour le complexe $\{[U_4(\mu_4-N)(\mu-N_3)_8(CH_3CN)_8I_6][Cs(CH_3CN)_3]\}_n$

Paramètres structuraux	$\{[U_4(\mu_4-N)(\mu-N_3)_8(CH_3CN)_8I_6][Cs(CH_3CN)_3]\}_n$ (9)
U-N _N	2.33(6)
U-N _{azoture}	2.47(3)
U-N _{CH₃CN}	2.59(2)
U-I	3.76(18)

La sphère de coordination des atomes d'uranium est complétée par des atomes d'iode et des molécules d'acétonitrile. Les huit ions azoture N_3^- , l'anion nitrure N^{3-} , et les six atomes d'iode I forment l'unité anionique finale $[U_4(\mu_4-N)(\mu-N_3)_8(CH_3CN)_8I_6]^-$. Les quatre atomes d'uranium sont au degré d'oxydation +IV en accord avec la réduction d'un azoture en ion nitrure et en diazote et l'oxydation de deux molécules d'uranium(III).

Schéma II.8 :

Le complexe a été caractérisé en infrarouge et présente les bandes caractéristiques de vibration des liaisons N-N des azotures coordonnés à l'uranium(IV) à 2111 cm^{-1} $v_{as}(N_3)$ et 1259 cm^{-1} , $v_s(N_3)$.^{33,38}

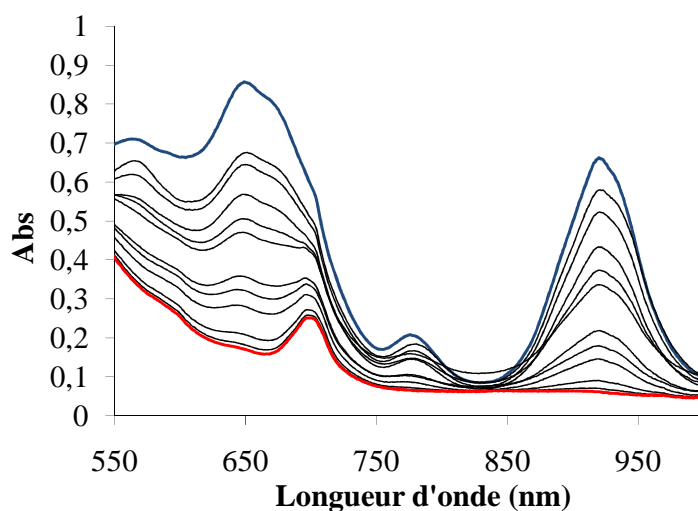
Compte tenu de la qualité de la structure, il y a peu d'ambiguïté sur la présence d'un anion nitrure au centre du tétraèdre des atomes d'uranium. En effet, les paramètres thermiques des ellipsoïdes (0,018 pour le nitrure 0,019 pour l'uranium) sont très similaires à ceux trouvés dans la structure pour laquelle un ion nitrure N^{3-} est situé au centre d'un tétraèdre de gadolinium (0,014 pour le nitrure 0,012 pour le gadolinium).⁶³ La résolution de complexe **9** avec un oxygène interstitiel conduit à un paramètre thermique très différent (0,034).

II.3.2 Structure en solution

La réaction du complexe « $[U(N_3)_7]Cs_3$ » (**7**) avec le complexe d'uranium trivalent $[UI_3(thf)_4]$ a été suivi par spectroscopie d'absorption Vis-PIR. A $t = 0$, les bandes présentes dans la fenêtre 550-1000 nm (650 nm, 770 nm et 910 nm) sont en accord avec la présence d'uranium(III) et peuvent être attribuées à des transitions f-d¹¹ et à la transition due à la présence des chromophores $[U(CH_3CN)_9]^{3+10}$ (910 nm). L'intensité des bandes diminue dans le temps pour disparaître au bout de 25h tandis qu'une bande apparaît à 690 nm, on peut l'attribuer des transitions f-f caractéristiques de l'uranium(IV).¹⁰

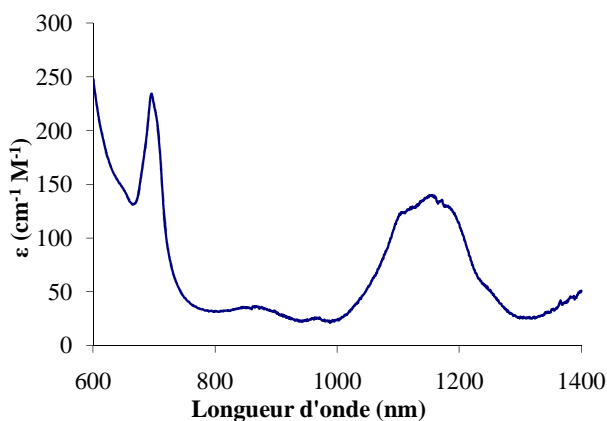
Aucune évolution n'a été observée après 25h. Ce résultat est en accord avec l'oxydation totale de l'uranium(III) pour former le complexe **9**.

Figure I.17 : Suivi cinétique par spectroscopie Vis-PIR de la réaction $[U(OTf)_3(CH_3CN)_3]_n$ avec deux équivalents d'eau en présence de triflate de potassium dans l'acétonitrile. Chaque ligne noire représente deux heures (bleu, $t = 0$; rouge $t = 25h$).



Le spectre d'absorption Visible-PIR du complexe **9** isolé a été effectué et confirme la présence de la bande à 690 nm. Une bande très large située dans le proche infrarouge est observée pour un maximum 1153 nm. La valeur de la longueur d'onde ainsi que les valeurs des coefficients d'extinction ($\epsilon = 150\text{-}250 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$) sont également en accord avec la présence de transitions f-f de l'uranium tétravalent.¹⁰ Si les composés d'uranium(IV) présentent souvent des bandes de transition f-f fines, la largeur de la bande entre 1000 nm et 1300 nm est probablement due à la présence de plusieurs bandes dans cette zone qui se superposent comme on peut l'observer dans la littérature.⁴²

Figure II.18 : Spectre Vis-PIR du complexe **9** dans l'acétonitrile.



III. Magnétisme des assemblages

III.1. Introduction

L'étude des propriétés magnétiques des actinides est particulièrement intéressante du fait de leurs caractéristiques tout à fait particulières qui les distinguent des lanthanides mais aussi des métaux de transitions. En effet, les orbitales 5f sont plus accessibles que les orbitales 4f, ce qui peut conduire à des couplages générés par superéchange au travers du ligand.⁴³ L'étude des propriétés magnétiques des assemblages d'uranium constitue donc un axe de recherche très intéressant notamment pour produire des molécules qui possèdent une relaxation magnétique lente.⁴⁴

Dans cette partie, nous allons présenter les propriétés magnétiques pour des complexes polymétalliques qui contiennent des atomes d'uranium(IV) ($5f^2$) et des atomes uranium(V) ($5f^1$). Les schémas classiques provenant de la théorie du champ cristallin des métaux de transitions ne sont pas très adaptés pour les actinides. Bien que des différences notables existent entre les actinides et les lanthanides, les propriétés magnétiques sont décrites en utilisant l'approximation de Russell-Saunders qui donne des résultats satisfaisants pour la plupart des ions lanthanides. Les avantages et les limites de ce modèle seront discutés pour la description des propriétés magnétiques des actinides.

Pour l'U(IV) en particulier, la perturbation due au coupage spin-orbite est à peu près égale, ou légèrement plus élevée, que la répulsion interélectronique. Cependant la contribution des états excités résultants de la répulsion interélectronique à l'état fondamental est faible (<10% de la configuration $6d^1 5f^1$ contribue à l'état fondamental de configuration $6d^0 5f^2$). L'approximation de Russell-Saunders peut donc être utilisée de façon assez satisfaisante.⁴²

III.2. Le cluster $\{[U_4(\mu_4-N)(\mu-N)_8(CH_3CN)_8I_6][Cs(CH_3CN)_3]\}_n$ (9)

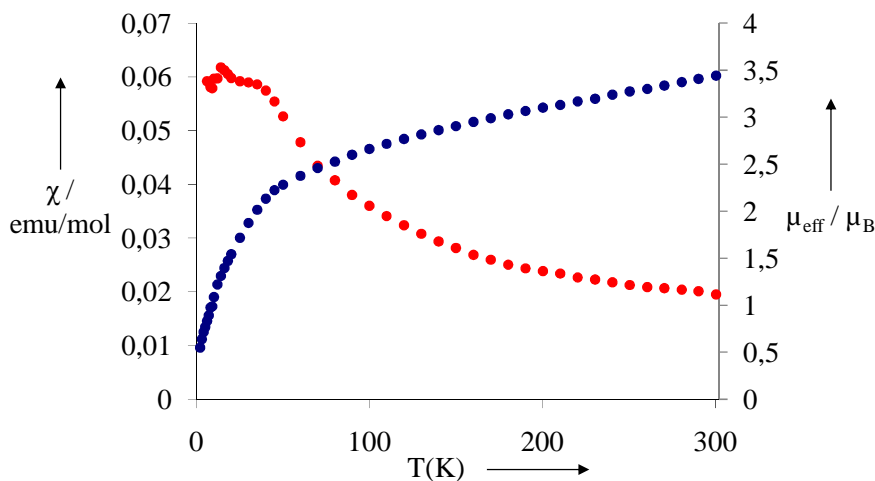
La susceptibilité magnétique du complexe **9** a été mesurée en fonction de la température entre 6K et 300K. Le moment effectif et la susceptibilité magnétique sont représentés en fonction de la température en figure II.19.

A température ambiante (300 K), le moment effectif est de $3,44 \mu_B$ (calculé par uranium) ce qui est plus faible que le moment effectif théorique mais en accord avec les valeurs de la littérature ($\mu_{\text{eff}} = 2,5-3,55 \mu_B$).^{42,45-47} Il diminue avec la température pour atteindre une valeur d'environ $0,5 \mu_B$ à 6K.

Selon le schéma de Russel-Saunders, l'uranium(IV) possède un état fondamental 3H_4 . La valeur du moment effectif théorique pour cet état est $3,58 \mu_B$. Cependant, il faut aussi tenir compte du champ de ligand qui éclate l'état fondamental de l'ion libre (3H_4) en plusieurs états cristallins (dépendamment de la symétrie). Pour l'uranium, l'énergie de l'éclatement des états cristallins peut être plus élevée que la population statistique de Boltzmann à température ambiante ($k_B T \sim 200 \text{ cm}^{-1}$). Dans ce cas, tous les états cristallins ne sont pas peuplés à température ambiante. La contribution à la susceptibilité magnétique de ces états excités est donc perdue, la valeur du moment effectif diminue. L'énergie de l'éclatement des états cristallins est très dépendante du ligand dans le cas de l'uranium, il en résulte une large fenêtre de valeur des moments effectifs. La première conséquence négative de cette caractéristique est que la valeur du moment effectif renseigne peu sur le degré d'oxydation de l'uranium.⁴³ La seconde est qu'il est impossible de relier la valeur du moment effectif à un couplage antiferromagnétique lorsque celle-ci est plus faible que celle calculée pour l'ion libre ($3,58 \mu_B$).

L'augmentation du moment effectif avec la température peut ainsi s'interpréter par la population des états cristallins excités (avec l'augmentation de $k_B T$) qui contribuent à la susceptibilité magnétique et augmente la valeur du moment effectif. Cette augmentation du moment effectif avec la température peut également être due à la présence d'un paramagnétisme indépendant de la température (TIP). Les deux phénomènes peuvent tous deux intervenir dans ce cas.

Figure II.19 : Données magnétiques du complexe **9** enregistrées entre 6 et 300K. Représentation de $\chi = f(T)$ (rouge) et de $\mu_{\text{eff}} = f(T)$ (bleu).



La susceptibilité magnétique augmente tandis que la température diminue pour atteindre un plateau à faible température ($T < 50$ K). Ce comportement magnétique indépendant de la température est dû à la présence d'un état fondamental non magnétique qui mélange avec des états excités proches en énergie. Ce comportement est caractéristique des composés d'uranium(IV), il n'est pas observé dans les composés d'uranium(III) ni dans les composés d'uranium(V) pour lesquels tous les états cristallins sont des doublets de Kramer.

Si, le moment effectif renseigne peu sur le degré d'oxydation de l'uranium, ce comportement TIP à basse température est une signature non ambiguë de la présence d'uranium tétravalent. Lors de l'étude des propriétés magnétiques de composés à valence mixte U(IV)-U(III), ce phénomène n'est pas observé et la susceptibilité magnétique continue d'augmenter avec la température.⁴⁸ Son observation pour le complexe **9** indique donc la présence de quatre atomes d'uranium tétravalents qui semblent se comporter comme des atomes indépendants.

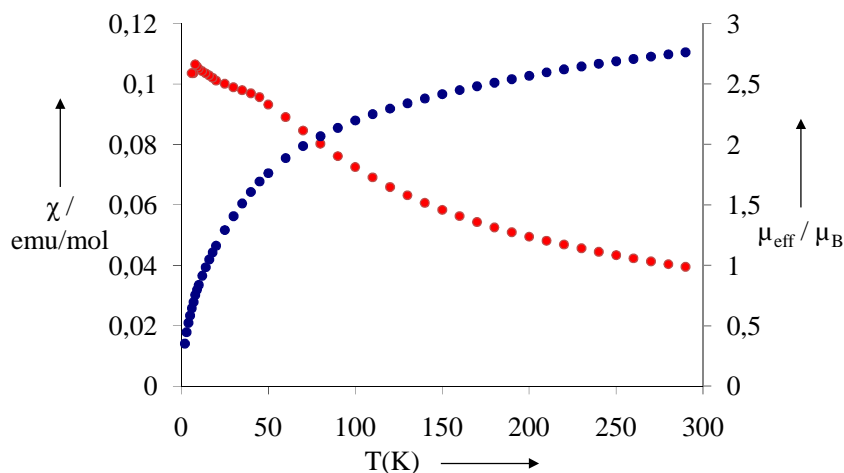
III.3. Les clusters oxo

La susceptibilité magnétique des complexes $[\text{U}_{12}(\mu_3\text{-O})_{12}(\mu_3\text{-OH})_{12}(\mu_2\text{-OTf})_{16}\text{I}_2(\text{CH}_3\text{CN})_8]$ (**5**) et $[\text{U}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\eta\text{-dbm})_{12}]$ (**6**) a été mesurée en fonction de la température entre 6K et 300K. Le moment effectif et la susceptibilité magnétique sont représentés en fonction de la température en figure II.20 pour le complexe **5** et en figure II.21 pour le complexe **6**.

III.3.1 Le complexe $[\text{U}_{12}(\mu_3\text{-O})_{12}(\mu_3\text{-OH})_{12}(\mu_2\text{-OTf})_{16}\text{I}_2(\text{CH}_3\text{CN})_8]$ (**5**)

A température ambiante (300 K), le moment effectif du complexe **5** est de $2,79 \mu_B$ (calculé par uranium). Dans ce complexe, nous avons déterminé la présence de 10U(IV) et de 2U(V). Ainsi, la moyenne pondérée des moments effectifs théoriques calculés pour ces deux états d'oxydation est de $3,40 \mu_B$. Le moment effectif mesuré est donc plus faible que celui attendu. Cependant, ce résultat peut s'expliquer par la perte de la contribution magnétique d'états cristallins excités non peuplés à température ambiante.⁴⁷ Ce résultat est donc en accord avec les valeurs de la littérature.^{42,45-47}

Figure II.20 : Données magnétiques du complexe **5** enregistrées entre 6 et 300K. Représentation de $\chi = f(T)$ (rouge) et de $\mu_{\text{eff}} = f(T)$ (bleu).



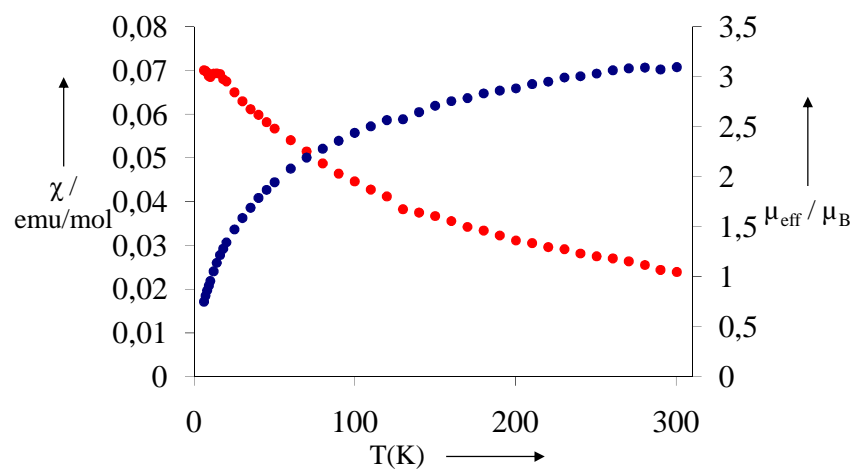
La susceptibilité magnétique augmente tandis que la température diminue mais un point d'inflexion est observé pour une température proche de 50K. Lorsque seuls des atomes d'uranium tétravalents sont présents, la susceptibilité magnétique atteint un plateau caractéristique d'un paramagnétisme indépendant de la température (TIP). Lorsque ce plateau n'est pas observé, c'est qu'il existe une contribution dite de Curie à la susceptibilité magnétique. Cette contribution peut être due, soit à la présence d'impuretés paramagnétiques, soit à la présence d'atomes d'uranium situés à un degré d'oxydation qui n'est pas tétravalent.

Or dans le cluster **5** nous avons mis en évidence la présence de 2U(V) pour 10U(IV). Bien que l'uranium(V) ne suive pas la loi de Curie à basse température (à cause de la dépopulation des états cristallins excités lorsque la température diminue), tous les états cristallins sont magnétiques (doublet de Kramer). La susceptibilité magnétique continue d'augmenter avec la diminution de la température. L'observation d'un point d'inflexion plutôt qu'un plateau serait donc en accord avec la présence d'uranium(V) dans un faible ratio (1 pour 6 ions uranium, le comportement des U(V) ne masquent pas entièrement celui des U(IV)) dans le complexe **5**.

III.3.2 Le complexe $[\text{U}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\eta\text{-dbm})_{12}]$ (**6**)

A température ambiante (300 K), le moment effectif du complexe **6** est de $3,09 \mu_B$ (calculé par uranium). Encore une fois la valeur du moment effectif est plus faible que la valeur théorique calculée pour l'ion libre ($3,58\mu_B$) mais en accord avec les valeurs de la littérature.^{42,45-47}

Figure II.21 : Données magnétiques du complexe **6** enregistrées entre 6 et 300K. Représentation de $\chi = f(T)$ (rouge) et de $\mu_{\text{eff}} = f(T)$ (bleu).



La susceptibilité magnétique augmente tandis que la température diminue pour atteindre un plateau à faible température ($T < 20$ K). Ce comportement magnétique indépendant de la température est dû à la présence d'un état fondamental non magnétique qui mélange avec des états excités très proches en énergie.⁴⁷ Ce comportement est caractéristique des composés d'uranium(IV) en accord avec la présence de six U(IV) dans le complexe **6**.

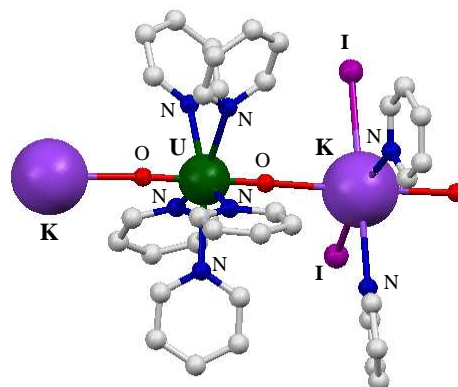
Notons que le plateau (TIP) apparaît à plus faible température (~ 20 K) que pour le complexe azoture/nitride **9** (~ 50 K). Ceci a déjà été observé dans la littérature et a été attribué à une valeur de TIP à basse température qui peut varier selon les composés et notamment en fonction de la nature de la liaison métal-ligand.⁴²

Les données magnétiques des deux assemblages oxo présentés ici ne permettent pas d'observer de couplage magnétique. Néanmoins le comportement TIP pourrait masquer la présence d'une éventuelle interaction magnétique. Nous sommes en train d'examiner la présence d'une relaxation magnétique lente dans ces systèmes.

IV. Oxydation contrôlée et stabilisation d'uranyle(V)

Les études d'oxydation contrôlée de l'uranium trivalent réalisées au laboratoire ont menées, en 2005, à la synthèse d'un polymère de coordination d'uranyle pentavalent, $\{[UO_2py_5][KI_2py_2]\}_n$ (**10**).⁴⁹

Figure II.22 : Structure du polymère d'uranyle pentavalent $\{[UO_2py_5][KI_2py_2]\}_n$ (**10**) (Rappel de la figure I.21)



La synthèse de ce composé est particulièrement originale et implique un mélange d'oxydant PyNO/H₂O dans la pyridine. La pyridine N-oxyle est un agent transfert d'oxygène particulièrement intéressant pour lequel le transfert d'oxo a déjà été étudié pour les actinides⁵⁰ et a permis l'accès à des complexes monomères⁵¹ et polymétallique d'uranium.⁹ Le transfert d'un oxygène s'accompagne d'une oxydation à deux électrons et conduit ainsi à des complexes d'uranium à haut degré d'oxydation, (V) ou (VI), dépendamment de l'état d'oxydation du produit de départ. Les travaux réalisés au laboratoire ont montré que la réaction directe de deux équivalents de PyNO avec le complexe [UI₃(thf)₄] conduit à la formation du complexe hexavalent [UO₂I₂py₃] tandis que l'utilisation du mélange d'oxydant PyNO/H₂O (1:1) conduit cependant au complexe d'uranyle pentavalent **10** peu soluble dans la pyridine.

Dans les sections précédentes, il a été vu que l'hydrolyse contrôlée de l'uranium trivalent dans l'acétonitrile conduit à des assemblages polymétalliques. Il a été vu également que l'uranium(V) était présent dans ces assemblages suggérant i) que l'eau peut permettre l'oxydation à deux électrons de

l'uranium(III) lorsque la stœchiométrie est adaptée et que ii) l'uranium(V) peut être stabilisé par la formation d'assemblages.

Or, le polymère **10** est particulièrement stable en suspension dans la pyridine. Cette stabilité est assez surprenante compte tenu de résultats antérieures de la littérature. Le polymère **10** est notamment stabilisé à l'état solide par des interactions cation-cation $\text{UO}_2^+ \dots \text{K}^+$ et sa faible solubilité pourrait expliquer sa stabilité en suspension dans la pyridine.

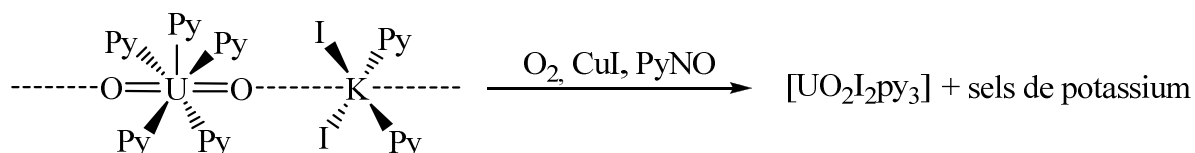
Dans le chapitre suivant le polymère **10** sera utilisé comme produit de départ pour entrer dans la chimie de coordination de l'uranyle pentavalent. Il est donc nécessaire en préacquis de mieux comprendre les raisons de sa stabilité afin de l'utiliser dans les conditions les plus favorables. Dans cette section, la réactivité du polymère **10** sera discutée afin d'analyser sa stabilité.

IV.1. Réactivité d'oxydation

IV.1.1 Dioxygène et oxydation chimique

La réaction du polymère **10** en suspension dans la pyridine et du dioxygène sec a été réalisée et conduit à son oxydation instantanée (Schéma II.9). La cristallisation du produit rouge obtenu a permis d'attribuer le produit d'oxydation à l'analogue iodure hexavalent $[\text{UO}_2\text{I}_2\text{py}_3]$ rapporté par le groupe de Berthet⁵²

Schéma II.9 :

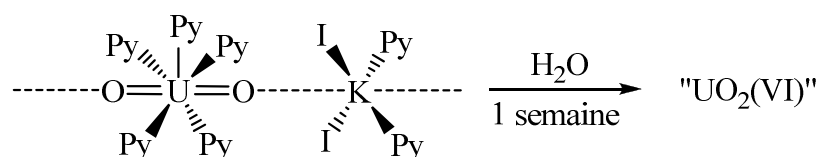


La réaction a également été réalisée avec des oxydants chimiques comme l'iodure de cuivre(I) ou la pyridine N-oxyde dans des quantités stœchiométriques en solution dans la pyridine. Si la première réaction a conduit à l'oxydation instantanée du polymère **10**, la seconde conduit également à l'oxydation du polymère **10** mais selon une cinétique plus lente (24h). Ce résultat indique que si le mode d'oxydation de la pyridine N-oxyde (transfert d'oxygène) n'est pas très favorisé dans ce cas, la pyridine N-oxyde peut oxyder **10**. Ces résultats sont particulièrement intéressants car ils soulignent que l'excès de pyridine N-oxyde (plus d'un équivalent de pyridine N-oxyde par uranium trivalent) peut contribuer à faire diminuer le rendement de la synthèse du composé **10**.

IV.1.2 Effet de l'eau

La réaction du polymère **10** en suspension dans la pyridine et de 10 équivalents d'eau a été réalisée. Elle conduit à l'oxydation lente (une semaine) du polymère **10** en des composés d'U(VI) qui n'ont pas pu être caractérisés (Schéma II.10). Cependant la présence d'uranium(VI) a pu être confirmée par RMN du proton en faisant réagir le produit d'oxydation avec le ligand dbm⁻ pour lequel l'attribution des pics du complexe d'uranyle hexavalent ainsi formé est connue. La présence d'uranium(IV) n'a pas été observée.

Schéma II.10 :



Ce résultat est intéressant pour deux raisons. La première est que la présence d'un petit excès d'eau ne semble pas gêner la cristallisation lente des cristaux du polymère **10** lors de sa synthèse. Au vu de ce résultat, lors d'une nouvelle synthèse du polymère $\{[UO_2py_5][KI_2py_2]\}_n$ (**10**) le temps de cristallisation a été augmenté et a conduit à l'augmentation sensible du rendement jusqu'à 75%.

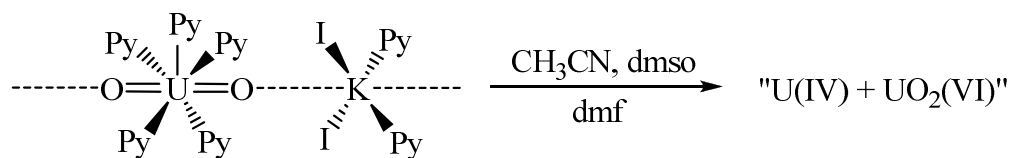
La seconde raison réside dans l'étude du mécanisme de dismutation. Jusqu'à présent, dans la littérature la présence d'eau est connue pour favoriser la dismutation de l'uranyle pentavalent.^{53,54} Dans ce mécanisme, la première étape impliquerait une interaction cation-cation $UO_2^+ \dots UO_2^+$, et la seconde une protonation par l'eau d'un des oxos de l'uranyle, ce qui catalyserait le transfert électronique et favoriserait la dismutation. Or, dans ce cas, ce n'est pas la dismutation qui est observée mais l'oxydation. Ceci suggère que la réactivité est différente (oxydation classique). Il s'agit là d'une donnée très précieuse car elle suggère que l'uranyle pentavalent peut être stabilisé thermodynamiquement par un, ou des ligands adaptés. Dans ce cas l'eau ne catalyse pas la dismutation car le polymère **10** est stable thermodynamiquement vis-à-vis de la dismutation qu'il puisse ou non former des interactions cation-cation $UO_2^+ \dots UO_2^+$.

IV.2. Réactivité dans les solvants

Le polymère $\{[UO_2py_5][KI_2py_2]\}_n$ (**10**) est soluble dans le dmsO, dans l'acétonitrile et dans le dmf. Cependant, il se décompose dans ces solvants en quelques jours. Ceci a pu être suivi par RMN du proton en faisant réagir le ligand dbm⁻ et en analysant les spectres RMN. Si, l'eau n'a pour effet que d'oxyder **10** dans la pyridine, ce dernier dismute dans ces solvants. En effet, la présence

d'uranium(IV) a pu être confirmée. En revanche, aussi bien dans la pyridine que dans le thf, le polymère **10** est très peu soluble et stable.

Schéma II.11 :

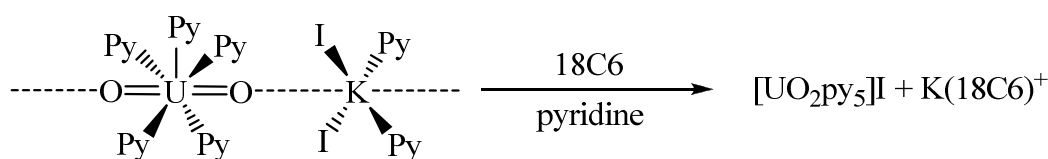


Ce résultat pourrait suggérer que la solubilité du polymère joue un rôle crucial dans sa stabilité. Cependant, ceci n'est pas en accord avec les résultats obtenus avec l'eau dans la pyridine. En effet, ceux-ci suggéraient plutôt que les cinq ligands pyridine stabilisaient thermodynamiquement l'uranyle pentavalent empêchant toute dismutation. Sa faible solubilité serait simplement à relier à la structure cristalline du polymère $\{[\text{UO}_2\text{py}_5][\text{KI}_2\text{py}_2]\}_n$ (**10**). La synthèse du complexe $[\text{UO}_2\text{py}_5]^+$ (**11**) sans potassium a été donc entreprise.

IV.3. Synthèse du complexe $[\text{UO}_2\text{py}_5]\text{I}$ (**11**)

L'ajout d'un équivalent d'éther couronne 18C6 dans une suspension du polymère **10** dans la pyridine conduit à sa solubilisation complète. L'éther couronne 18C6 possède une forte affinité pour le cation potassium.⁵⁵ Ainsi, le cation $\text{K}(18\text{C}6)^+$ possède une affinité plus faible facilitant alors la dissolution de **10**. Des cristaux du complexe d'uranyle pentavalent $[\text{UO}_2\text{py}_5]\text{I}$ (**11**) ont été obtenus par diffusion lente d'hexane dans la solution de pyridine. Sa structure a été résolue par diffraction des rayons X.

Schéma II.12 :



La structure présente un cation $[\text{UO}_2\text{py}_5]^+$ isolé (Figure II.23) dont la charge est contrebalancée par un atome d'iode. La seule différence importante notée entre les structures du polymère $\{[\text{UO}_2\text{py}_5][\text{KI}_2\text{py}_2]\}_n$ (**10**) et celle du complexe $[\text{UO}_2\text{py}_5]\text{I}$ (**11**) réside dans l'absence d'interaction cation-cation $\text{UO}_2^+ \dots \text{K}^+$ dans ce dernier qui conduit à l'obtention d'un cation isolé. Les cinq pyridines situées en position équatoriale et les deux oxos situés en axial forment une géométrie bipyramide pentagonale autour de l'uranium heptacoordiné. Les paramètres structuraux des deux complexes ne présentent pas de différences majeures. La distance moyenne U-N est de 2,610(5) Å et les distances U-

O^{yl} sont en accord avec la présence d'un uranyle pentavalent (1,839(1) Å) et sont très similaires à celles observées dans le polymère **10** (1,835(1) Å) malgré l'absence du potassium. Ce résultat suggère un effet minime du potassium sur la liaison U-O^{yl} dans la structure du polymère **10**.

Figure II.23 : Structure du cation [UO₂py₅]⁺ (Les hydrogènes ont été omis pour des raisons de clarté).

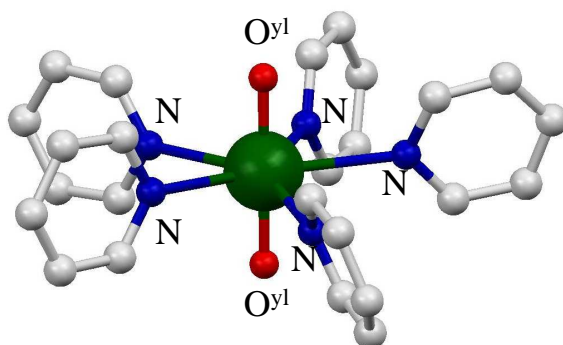


Tableau II.6 : Paramètres structuraux des complexes d'uranyle pentavalent {[UO₂py₅][μ-KI₂py₂]}_n et [UO₂Py₅]₂·Py.

	{[UO ₂ py ₅][μ-KI ₂ py ₂]} _n (10)	[UO ₂ Py ₅] ₂ ·Py (11)
U-O ^{yl}	1,835(1)	1,839(1)
U-N	2.608(6)	2.610(5)
O(1)-U-O(2)	178.88(7)	179.4(2)

Malgré sa charge négative, l'iode n'est pas coordonné à l'uranium. La dissociation facilitée de la liaison U-I pour les complexes d'uranyle pentavalent est interprétée par la présence d'une charge positive plus faible sur l'uranium ainsi qu'une densité électronique plus élevée.⁵⁶ Cependant, les mesures d'électrochimie (section suivante) n'ont pas permis d'exclure la possibilité d'un mélange [UO₂py₅]I et [UO₂Ipy₄] en solution.

Notons qu'au cours de ce travail (début 2009), la structure de ce complexe a été publiée par le groupe de Berthet.⁵⁷

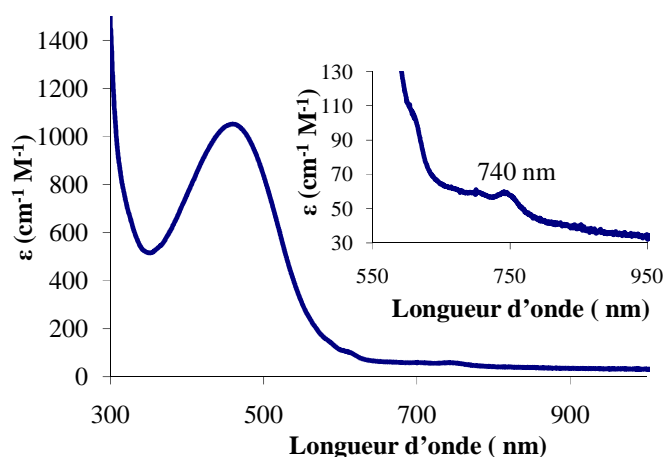
IV.3.1 Spectroscopie Vis-PIR

Les spectres d'absorption des composés **10** et **11** ont été mesurés dans la pyridine. Les deux spectres présentent des bandes à des maxima identiques. Cependant, les coefficients d'extinction n'ont pas pu être calculés très précisément pour le spectre du polymère **10** en raison de sa faible solubilité. Cependant, grâce aux coefficients d'extinction du complexe **11**, sa solubilité à température ambiante a pu être extrapolée à 1,2.10⁻⁴ M⁻¹.

Le spectre du complexe **11** présente des bandes à 456 nm ($\epsilon = 1050 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$), 610 nm ($\epsilon = 110 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$), 740 nm ($\epsilon = 63 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$). La longueur d'onde des bandes et les coefficients d'extinction sont en accord avec la présence de bandes de transitions interdites par la règle de Laporte qui peuvent être dues à des transitions de transfert de charge LMCT ou à des transitions f-f. Ce point sera discuté en détail au cours du troisième chapitre. La valeur assez élevée du coefficient d'extinction de la transition située à 456 nm est probablement due au fait que l'uranium se situe dans une géométrie D_{5h} (bipyramide pentagonale) non centrosymétrique ce qui peut lever en partie l'interdiction de Laporte.

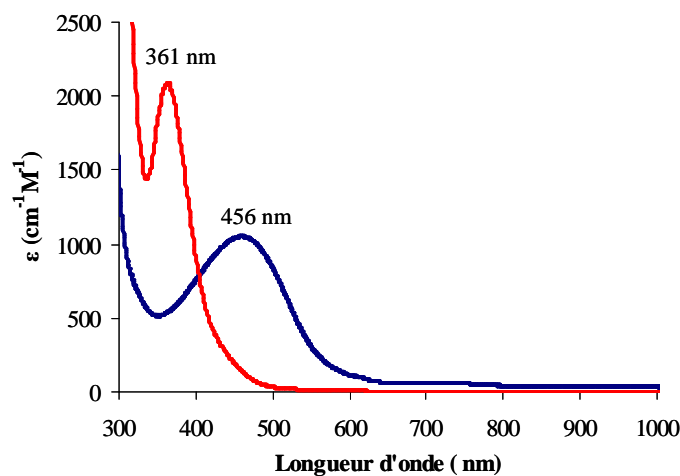
Notons la présence d'une bande à 740 nm pour une valeur de coefficient d'extinction relativement faible ($\epsilon = 63 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$). Ainsi, la présence d'une bande d'intensité similaire à cette longueur d'onde dans les spectres d'absorption du mélange des complexes « U_6O_8 » (**1-4**) et du complexe « $U_{12}O_{20}$ » (**5**) qui contiennent des ions uranium(V) semble confirmer son attribution à la présence d'U(V).

Figure II.24 : Spectre Vis-PIR du complexe $[UO_2py_5]^+$ dans la pyridine (En insert, zoom sur la partie 550-950 nm).



Le spectre d'absorption Vis-PIR du complexe **11** a été mesuré en présence de dix équivalents d'eau dégazée à différents intervalles de temps. La cinétique de réaction (72h) est plus rapide que pour le polymère **10** en accord avec une solubilité plus élevée. Cette expérience confirme que la réaction est une oxydation et non une dismutation car si la bande située à 361 nm peut être attribuée à la présence d'Uranyle(VI),⁵⁸ les bandes caractéristiques de l'uranium(IV)¹⁰ n'apparaissent pas. Ce résultat confirme la stabilité thermodynamique du cation $[UO_2py_5]^+$ vis-à-vis de la dismutation. En effet, en absence d'eau le complexe **11** est stable en solution dans la pyridine.

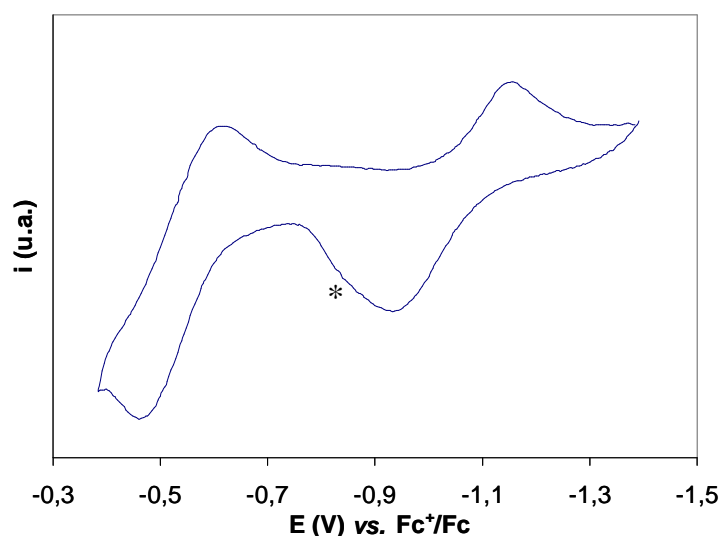
Figure II.25 : Spectre Vis-PIR du mélange 1:10 [UO₂py₅]I/H₂O dans la pyridine à t=0 (bleu) et spectre Vis-PIR du mélange 1:10 [UO₂py₅]I/H₂O après 72h (rouge).



IV.3.2 Mesures d'électrochimie

La solubilité du complexe [UO₂py₅]I (**11**) a permis d'étudier les propriétés redox du couple UO₂²⁺/UO₂⁺ par voltamétrie cyclique en solution dans la pyridine (électrolyte support, 0,1M [Bu₄N][PF₆]). Le voltamogramme cyclique révèle la présence de deux vagues d'oxydation non réversibles pour des potentiels de -0,93V et -0,46V par rapport au couple ferrocérium/ferrocène. Ces valeurs sont comparables aux valeurs rapportées pour les complexes [UO₂(dmsO)₅]²⁺ et [UO₂(dmf)₅]²⁺ (respectivement -0,98V et -0,89V)⁵⁹ pour lesquels la réduction est quasi-réversible. La différence entre les potentiels d'oxydation et de réduction est de 0,23V et de 0,16V respectivement à une vitesse de balayage de 10mV/s et augmente rapidement avec la vitesse suggérant un échange électronique lent. Ceci peut être relié à un réarrangement structural entre la forme oxydée et la forme réduite.⁶⁰

Figure III.26 : Voltamogramme cyclique à température ambiante à 10 mV/s du complexe $[\text{UO}_2\text{py}_5]\text{I}$ (**11**) dans la pyridine (0.1 M $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ comme électrolyte support, *, impureté).



La présence de deux vagues d'oxydation dans la pyridine est en accord avec la présence de deux complexes de nature différente. Ces deux complexes peuvent être attribués au complexe neutre $[\text{UO}_2\text{Ipy}_4]$ pour lequel l'iode est coordonné à l'uranium et le complexe cationique $[\text{UO}_2\text{py}_5]^+$. La présence d'un échange entre les deux formes dans la pyridine est probablement responsable de la déviation à la réversibilité qui a été observée.

Les valeurs de potentiel rapportées pour ces deux complexes sont assez élevées et sont en accord avec une plus grande stabilité vis-à-vis de l'oxydation que la plupart des complexes d'uranyle pentavalents rapportés dans la littérature en milieu non aqueux.⁶¹ Ceci pourrait jouer un rôle dans la stabilité vis-à-vis de la dismutation observée dans la pyridine pour les deux complexes **10** et **11**.

V. Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, la réactivité de complexes d'uranium dans ses bas degrés d'oxydation a été développée. Les complexes d'uranium ont été choisis pour leur faible encombrement stérique dans le but de synthétiser des assemblages polymétalliques. Concernant l'étude de l'hydrolyse contrôlée, nous avons vu que les faibles modifications de l'encombrement des complexes de départ peuvent permettre l'accès à des assemblages oxo/hydroxo d'uranium de tailles différentes (« U_6O_8 », « $U_{12}O_{20}$ »). L'étude de ces réactions en solution a notamment permis de montrer l'influence du temps de réaction sur la taille des assemblages obtenus ainsi que sur le degré d'oxydation de l'uranium. La chimie de coordination de ces assemblages a été abordée et a permis la synthèse d'un nouveau cluster coordonné par un ligand protonné (dbm^-) ce qui a permis d'établir sans ambiguïté sa présence en solution grâce à des expériences RMN du proton. Le rôle que joue le ligand qui coordine le cœur uranium oxo/hydroxo dans la dissociation des assemblages a également été étudié.

Ces études permettent d'entrevoir des perspectives pour la synthèse d'assemblages de taille plus importante. En effet, la modification des réactifs de départ si tant est qu'ils soient peu encombrés, constitue un bon point de départ pour envisager la synthèse de nouveaux composés. Le rôle que pourrait jouer un anion coordonnant comme le chlore peut être particulièrement intéressant dans ce sens. La chimie de coordination et la réactivité des assemblages peuvent également être étudiées pour mieux suivre la formation ou la dissociation de ces assemblages par RMN du proton ou pour la synthèse de clusters oxo/hydroxo pour lesquels le degré d'oxydation de l'uranium est différent.

Dans une seconde partie de ce chapitre, la synthèse du complexe $\{[U_4(\mu_4-N)(\mu-N_3)_8(CH_3CN)_8]I_6\}[(Cs(CH_3CN)_3)]_n$ (**9**) à partir d'un azoture d'uranium tétravalent et du complexe d'uranium trivalent $[UI_3(thf)_4]$ a permis de valider la stratégie qui consiste à utiliser une source de nitrure adéquate pour obtenir des assemblages polymétalliques d'uranium à base d'azote. La présence de nombreux azotures, déjà coordonnés à l'uranium aide probablement à diriger la synthèse vers l'assemblage d'un complexe unique une fois que l'ion nitrure est formé.

De nombreuses options peuvent être envisagées pour obtenir des complexes de taille ou de géométrie différente. La modification du cation de l'azoture ionique utilisé pour la synthèse du complexe azoture d'uranium permettrait d'abord de modifier sa réactivité puis de former des

assemblages de nature différente. Ensuite, le changement du sel d'uranium trivalent utilisé au départ pourrait permettre l'accès à de nouveaux composés comme il l'a été vu pour les assemblages oxo. Dans le but de faire grossir ces assemblages il est également possible d'envisager de coupler la réactivité d'hydrolyse contrôlée et celle de la réduction de l'ion azoture en ion nitruure.

Des mesures magnétiques ont été effectuées pour les différents assemblages qui ont pu être synthétisés dans une pureté suffisante. Ces mesures ont notamment permis de confirmer le degré d'oxydation des atomes d'uranium contenus dans les complexes **6** et **9**, ce qui est moins évident pour le complexe **5** en raison de la présence de différents degrés d'oxydation.

Si dans les deux premières parties de ce chapitre l'oxydation contrôlée de complexes d'uranium trivalent peu encombrés permet l'accès à des assemblages, elle a également permis l'accès à un complexe d'uranyle pentavalent particulièrement stable. Ce degré d'oxydation est très inusuel pour l'uranium, ainsi la stabilité du polymère d'uranyle pentavalent $\{[\text{UO}_2\text{py}_5][\text{KI}_2\text{py}_2]\}_n$ (**10**) a été étudiée.

Nous verrons dans le troisième chapitre que le complexe **10** est particulièrement intéressant pour l'accès à des assemblages polymétalliques synthétisés en jouant sur sa chimie de coordination. Il possède également un potentiel de réactivité très intéressant notamment au vue du transfert de ces oxos ce qui permet également d'envisager la synthèse d'assemblages selon cette voie.

Références

- (1) Natrajan, L.; Mazzanti, M.; Bezombes, J.-P.; Pécaut, J. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 6115-6121.
- (2) Berthet, J. C.; Thuery, P.; Ephritikhine, M. *Chemical Communications* **2005**, 3415-3417.
- (3) Mokry, L. M.; Dean, N. S.; Carrano, C. J. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1996**, *35*, 1497-1498.
- (4) Lundgren, G. *Arkiv for Kemi* **1952**, *4*, 421-428.
- (5) Bystrom, A.; Wilhelmi, K. A. *Acta Chemica Scandinavica* **1951**, *5*, 1003-1010.
- (6) Brese, N. E.; Okeeffe, M. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **1991**, *47*, 192-197.
- (7) Brown, I. D.; Altermatt, D. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **1985**, *41*, 244-247.
- (8) Burns, P. C.; Ewing, R. C.; Hawthorne, F. C. *Canadian Mineralogist* **1997**, *35*, 1551-1570.
- (9) Duval, P. B.; Burns, C. J.; Clark, D. L.; Morris, D. E.; Scott, B. L.; Thompson, J. D.; Werkema, E. L.; Jia, L.; Andersen, R. A. *Angewandte Chemie-International Edition* **2001**, *40*, 3357-3361.
- (10) Enriquez, A. E.; Scott, B. L.; Neu, M. P. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 7403-7413.
- (11) Avens, L. R.; Bott, S. G.; Clark, D. L.; Sattelberger, A. P.; Watkin, J. G.; Zwick, B. D. *Inorganic Chemistry* **1994**, *33*, 2248-2256.
- (12) Mizuoka, K.; Tsushima, S.; Hasegawa, M.; Hoshi, T.; Ikeda, Y. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 6211-6218.
- (13) Ruiperez, F.; Danilo, C.; Real, F.; Flament, J. P.; Vallet, V.; Wahlgren, U. *Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113*, 1420-1428.
- (14) Avens, L. R.; Bott, S. G.; Clark, D. L.; Sattelberger, A. P.; Watkin, J. G.; Zwick, B. D. *Inorganic Chemistry* **1994**, *33*, 2248-2256.
- (15) Tanner, J. E. *Journal of Chemical Physics* **1970**, *52*, 2523-&.
- (16) Wu, D. H.; Chen, A. D.; Johnson, C. S. *Journal of Magnetic Resonance, Series A* **1995**, *115*, 260-264.
- (17) Johnson, C. S. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **1999**, *34*, 203-256.
- (18) Waldeck, A. R.; Kuchel, P. W.; Lennon, A. J.; Chapman, B. E. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **1997**, *30*, 39-68.
- (19) Burns, P. C.; Kubatko, K. A.; Sigmon, G.; Fryer, B. J.; Gagnon, J. E.; Antonio, M. R.; Soderholm, L. *Angewandte Chemie-International Edition* **2005**, *44*, 2135-2139.
- (20) Lovley, D. R.; Phillips, E. J. P.; Gorby, Y. A.; Landa, E. R. *Nature* **1991**, *350*, 413-416.
- (21) Bates, J. K.; Bradley, J. P.; Teetsov, A.; Bradley, C. R.; Tenbrink, M. B. *Science* **1992**, *256*, 649-651.

- (22) Kersting, A. B.; Efurud, D. W.; Finnegan, D. L.; Rokop, D. J.; Smith, D. K.; Thompson, J. L. *Nature* **1999**, 397, 56-59.
- (23) Evans, W. J.; Kozimor, S. A.; Ziller, J. W. *Science* **2005**, 309, 1835-1838.
- (24) Bennett, M. V.; Holm, R. H. *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, 45, 5613-5616.
- (25) Welch, E. J.; Yu, C. L.; Crawford, N. R. M.; Long, J. R. *Angewandte Chemie-International Edition* **2005**, 44, 2549-2553.
- (26) Justel, T.; Muller, M.; Weyhermuller, T.; Kressl, C.; Bill, E.; Hildebrandt, P.; Lengen, M.; Grodzicki, M.; Trautwein, A. X.; Nuber, B.; Wieghardt, K. *Chemistry-a European Journal* **1999**, 5, 793-810.
- (27) Justel, T.; Weyhermuller, T.; Wieghardt, K.; Bill, E.; Lengen, M.; Trautwein, A. X.; Hildebrandt, P. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1995**, 34, 669-672.
- (28) Hourihane, R.; Spalding, T. R.; Ferguson, G.; Deeney, T.; Zanello, P. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1993**, 43-46.
- (29) Betley, T. A.; Peters, J. C. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 6252-6254.
- (30) DellaPergola, R.; Bandini, C.; Demartin, F.; Diana, E.; Garlaschelli, L.; Stanghellini, P. L.; Zanello, P. In *1st Dalton Discussion on Metal Clusters* Southampton, England, 1996, p 747-754.
- (31) Korobkov, I.; Gambarotta, S.; Yap, G. P. A. *Angewandte Chemie-International Edition* **2002**, 41, 3433-3436.
- (32) Evans, W. J.; Miller, K. A.; Ziller, J. W.; Greaves, J. *Inorganic Chemistry* **2007**, 46, 8008-8018.
- (33) Berthet, J. C.; Lance, M.; Nierlich, M.; Vigner, J.; Ephritikhine, M. *Journal of Organometallic Chemistry* **1991**, 420, C9-C11.
- (34) Castro-Rodriguez, I.; Meyer, K. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 11242-11243.
- (35) Castro-Rodriguez, I.; Nakai, H.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L.; Meyer, K. *Science* **2004**, 305, 1757-1759.
- (36) Castro-Rodriguez, I.; Olsen, K.; Gantzel, P.; Meyer, K. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, 4565-4571.
- (37) Zi, G. F.; Blosch, L. L.; Jia, L.; Andersen, R. A. *Organometallics* **2005**, 24, 4602-4612.
- (38) Crawford, M. J.; Ellern, A.; Mayer, P. *Angewandte Chemie-International Edition* **2005**, 44, 7874-7878.
- (39) Meyer, K.; Mindiola, D. J.; Baker, T. A.; Davis, W. M.; Cummins, C. C. *Angewandte Chemie-International Edition* **2000**, 39, 3063-3066.
- (40) Castro-Rodriguez, I.; Nakai, H.; Gantzel, P.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L.; Meyer, K. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, 15734-15735.
- (41) Kempter, C. P.; McGuire, J. C.; Nadler, M. R. *Analytical Chemistry* **1959**, 31, 156-157.

- (42) Schelter, E. J.; Yang, P.; Scott, B. L.; Thompson, J. D.; Martin, R. L.; Hay, P. J.; Morris, D. E.; Kiplinger, J. L. *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 7477-7488.
- (43) Edelstein, N. M.; Lander, G. H. *Magnetic properties*; Springer: Dordrecht, 2006.
- (44) Dante, G.; Roberta, S. *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42*, 268-297.
- (45) Schelter, E. J.; Morris, D. E.; Scott, B. L.; Thompson, J. D.; Kiplinger, J. L. *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 5528-5536.
- (46) Castro-Rodriguez, I.; Meyer, K. *Chemical Communications* **2006**, 1353-1368.
- (47) Boudreaux, E. A. M., L. N. *Theory and Applications of Molecular Paramagnetism*; Wiley: New York, 1976.
- (48) Korobkov, I.; Gambarotta, S.; Yap, G. P. A.; Thompson, L.; Hay, P. J. *Organometallics* **2001**, *20*, 5440-5445.
- (49) Natrajan, L.; Burdet, F.; Pecaut, J.; Mazzanti, M. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 7152-7153.
- (50) Arney, D. S. J.; Burns, C. J. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 9448-9460.
- (51) Arney, D. S. J.; Burns, C. J. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 9840-9841.
- (52) Berthet, J. C.; Nierlich, M.; Ephritikhine, M. *Chemical Communications* **2004**, 870-871.
- (53) Ekstrom, A. *Inorganic Chemistry* **1974**, *13*, 2237-2241.
- (54) Steele, H.; Taylor, R. J. *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 6311-6318.
- (55) Pedersen, C. J. *Journal of the American Chemical Society* **1967**, *89*, 7017-7018.
- (56) Vallet, V.; Privalov, T.; Wahlgren, U.; Grenthe, I. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 7766-7767.
- (57) Berthet, J. C.; Siffredi, G.; Thuery, P.; Ephritikhine, M. *Dalton Transaction* **2009**, 3478-3494.
- (58) Hayton, T. W.; Wu, G. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 2005-2014.
- (59) Kim, S. Y.; Tomiyasu, H.; Ikeda, Y. *Journal of Nuclear Science and Technology* **2002**, *39*, 160-165.
- (60) Morris, D. E. *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, 3542-3547.
- (61) Hayton, T. W.; Wu, G. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 7415-7423.
- (62) Wilson, R. E.; Skanthakumar, S.; Sigmon, G.; Burns, P. C.; Soderholm, L. *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 2368-2372.
- (63) Lissner, F.; Schleid, T. *Journal of Alloys and Compounds* **2006**, *418*, 68-72.

Chapitre III : Chimie de coordination de l'uranyle(V)

I.	Assemblages polymétalliques d'uranyle(V)	120
<hr/>		
I.1.	<i>Résumé des résultats préliminaires</i>	120
I.1.1	Généralités	120
I.1.2	Le complexe $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_6\text{py}_{10}]\} \cdot \text{I}_2$ (12)	120
I.2.	<i>Synthèse du complexe $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_4(\text{CH}_3\text{CN})_4]\}$ (13)</i>	121
I.3.	<i>Synthèse du complexe $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(18\text{C}6)]_2$ (14)</i>	126
I.4.	<i>Structure en solution des trois assemblages (12-14)</i>	128
I.4.1	Le complexe $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_6\text{py}_{10}]\} \cdot \text{I}_2$ (12) dans la pyridine	129
I.4.2	Le complexe $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_4(\text{CH}_3\text{CN})_4]\}$ (13) dans l'acétonitrile	130
I.4.3	Les complexes 12 et 13 dans le thf	131
I.4.4	Le complexe $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_4(\text{CH}_3\text{CN})_4]\}$ (13) dans la pyridine	132
I.4.5	Spectrométrie de masse des complexes 12 et 13	133
I.4.6	Le complexe $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(18\text{C}6)]_2$ (14) en solution	134
I.4.7	Spectrométrie de masse du complexe 14	137
I.4.8	Structure des complexes 12-14 dans le dmsO	138
I.4.9	Résumé de la structure en solution des complexes 12-14	140
I.4.10	Spectroscopie Visible-Proche Infrarouge (Vis-PIR)	141
I.5.	<i>Stabilité des complexes 12-14 en solution</i>	144
I.5.1	Stabilité des complexes 12-14 dans le dmsO	144
I.5.2	Stabilité du complexe $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(18\text{C}6)]_2$ (14) dans la pyridine	145
I.5.3	Stabilité des complexes 12 et 13 dans la pyridine	147
I.5.4	Stabilité du complexe $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_4(\text{CH}_3\text{CN})_4]\}$ (13) dans le thf	148
I.5.5	Stabilité en présence d'eau	149
II.	Synthèse de complexes monomères d'uranyle(V)	151
<hr/>		
II.1.	<i>Introduction</i>	151
II.2.	<i>Réaction du polymère 10 et du ligand salophen²⁻</i>	152
II.3.	<i>Le ligand salan-^tBu₂²⁻</i>	153
II.3.1	Synthèse du complexe $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})\text{K}]_n$ (15)	153
II.3.2	Synthèse du complexe $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})\text{K}(18\text{C}6)]$ (16)	154

II.3.3	Synthèse du complexe [UO ₂ (salan- ^t Bu ₂)(py)] (17)	156
II.3.4	Isolation du complexe [UO ₂ (salan- ^t Bu ₂)(py)][Cp* ₂ Co] (18)	157
II.4.	<i>Structure et stabilité des complexes 15-18 en solution</i>	159
II.4.1	Spectroscopie RMN	159
II.4.1.1	[UO ₂ (salan- ^t Bu ₂)(py)K] _n (15) et [UO ₂ (salan- ^t Bu ₂)(py)K(18C6)] (16)	159
II.4.1.2	Le complexe [UO ₂ (salan- ^t Bu ₂)(py)] (17)	161
II.4.1.3	Le complexe [UO ₂ (salan- ^t Bu ₂)(py)][Cp* ₂ Co] (18)	162
II.4.2	Spectroscopie Visible proche infrarouge	165
II.5.	<i>Le ligand salan-Me₂²⁻</i>	167
II.5.1	Synthèse du complexe [UO ₂ (salan-Me ₂)(py)] (19)	167
II.5.2	Réduction du complexe [UO ₂ (salan-Me ₂)(py)] (19)	168
II.6.	<i>Le ligand salophen-^tBu₂²⁻</i>	169
II.6.1	Synthèse du complexe [UO ₂ (salophen- ^t Bu ₂)(S)K] _n	170
II.6.2	Structure en solution et stabilité	171
II.6.3	Spectroscopie Visible Proche Infrarouge	173
II.7.	<i>Réactivité</i>	174
II.7.1	Réactivité vis-à-vis de la présence d'eau	175
II.7.2	Réactivité d'oxydation	175
II.7.3	Electrochimie	176
III.	Magnétisme des composés d'uranyle(V)	180
III.1.	<i>Généralités</i>	180
III.2.	<i>Magnétisme des complexes polymères et des monomères (10, 15, 16 et 20)</i>	180
III.3.	<i>RPE des complexes polymères et des monomères (10, 11, 15, 16 et 20)</i>	183
III.4.	<i>Magnétisme des assemblages polymétalliques (13 et 14)</i>	186
IV.	Conclusion et perspectives	190
	Références	194

Dans le premier chapitre, nous avons fait état de la littérature concernant l'uranyle pentavalent. Sa maigre littérature est attribuée à son instabilité au vu de sa dismutation en uranyle hexavalent et en uranium(IV).¹ Cependant de récents travaux effectués en milieu non aqueux ont permis d'étudier et d'isoler les premiers complexes d'uranyle pentavalent.²⁻⁴ La principale difficulté pour y parvenir réside notamment dans le choix du ligand.⁵ Or, nous avons vu que la plupart des synthèses d'uranyle(V) sont effectuées par réduction de complexes d'uranyle(VI),⁶⁻⁸ ce qui apporte une difficulté supplémentaire puisque le choix du réducteur peut également être déterminant quant à l'obtention du complexes d'uranyle(V) souhaité.⁹

Au laboratoire, la synthèse du polymère pyridinate d'uranyle pentavalent, $\{[\text{UO}_2\text{py}_5][\text{KI}_2\text{py}_2]\}_n$ (**10**) et son utilisation comme produit de départ pour la chimie de coordination de l'uranyle(V) ont été étudiées et ont permis l'accès aux premières synthèses de complexes d'uranyle(V).¹⁰ C'est ainsi que le complexe tétramère d'uranyle(V), $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_6\text{py}_{10}]\} \cdot \text{I}_2$ (**12**) a été isolé par réaction directe du polymère et de deux équivalents de ligand dibenzoylméthanate de potassium (Kdbm) dans la pyridine. La particularité de ce complexe tétramère réside dans la présence d'interactions cation-cation. La coordination mutuelle de deux bâtons actinyles pentavalent est connue dans la chimie du neptunyle¹¹ mais apparaissait pour la première fois avec de l'uranyle prouvant du même coup, que l'uranyle pentavalent était un bon modèle du neptunyle(V), beaucoup plus radioactif, et que l'ajustement de la chimie de coordination permettait la synthèse de complexes polymétalliques d'uranium. L'intérêt de tels assemblages d'uranium a également été présenté dans la première partie de ce travail tant au niveau fondamental (spectroscopie et magnétisme) qu'en rapport avec la spéciation des actinides lors du retraitement des déchets nucléaires ou dans l'environnement.

Dans ce chapitre, nous allons développer les divers aspects de la chimie de coordination de l'uranyle(V). Premièrement, après un bref rappel de la structure du tétramère obtenu en 2006 au laboratoire, la synthèse de deux autres assemblages polymétalliques sera développée suivie d'une discussion sur leurs caractéristiques en solution en s'appuyant sur différentes méthodes spectroscopiques et physicochimiques. Dans un second temps, la synthèse de complexes monomères d'uranyle(V) sera décrite et nous développerons leur caractérisation. Enfin dans une dernière partie les propriétés magnétiques des assemblages et des monomères seront développées.

I. Assemblages polymétalliques d'uranyle(V)

I.1. Résumé des résultats préliminaires

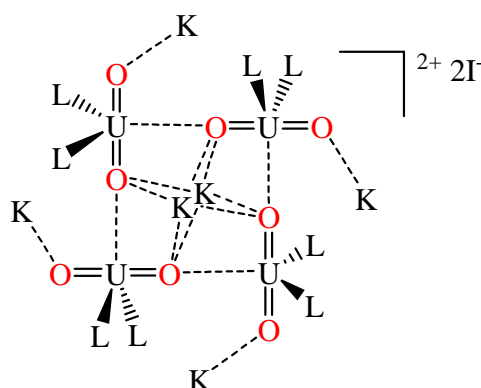
I.1.1 Généralités

Lors du second chapitre, l'étude de la réactivité du polymère d'uranyle pentavalent, **10**, a été discutée. Le polymère est soluble dans le dmso et dans l'acétonitrile mais se décompose dans ces solvants en quelques jours. En revanche, dans la pyridine et dans le thf **10** est très peu soluble mais très stable. Au vu de la cinétique de décomposition, la chimie de coordination de l'uranyle(V) peut être effectuée dans tous ces solvants. L'anhydricité des solvants est contrôlée et garantie afin de ne pas interférer dans l'interprétation des résultats tant la présence d'eau peut modifier la réactivité.

Afin d'éviter toute réactivité éventuelle qui pourrait perturber l'étude de la chimie de coordination de l'uranyle(V), tous les ligands ont été isolés sous forme de sels de potassium et utilisés ainsi.

I.1.2 Le complexe $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_6\text{py}_{10}]\} \cdot \text{I}_2$ (**12**)

La réaction de deux équivalents de Kdbm (dibenzoylméthanate de potassium) avec un équivalent de polymère d'uranyle(V), **10**, dans la pyridine strictement anhydre résulte en la dissolution rapide du polymère **10** et en la formation d'une solution bleu foncé. La diffusion lente de diisopropyléther ($i\text{Pr}_2\text{O}$) dans cette solution permet l'isolation de cristaux bleu foncé du tétramère $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_6\text{py}_{10}]\} \cdot \text{I}_2$ (**12**).¹⁰ La Figure III.1 représente le tétramère de façon schématique. Les motifs $[\text{UO}_2]^+$ se coordinent mutuellement de manière monodentée selon une géométrie en T finalisant le carré final. Les interactions cation-cation sont représentées en traits pointillés. Les quatre oxos qui ne sont pas engagés dans l'interaction cation-cation $\text{UO}_2^+ \dots \text{UO}_2^+$ sont coordonnés par des ions potassium qui s'arrangent en plan carré dans le plan du tétramère autour de celui-ci et deux ions potassium se placent en position apicale par rapport au plan du tétramère au dessus et en dessous. Notons que ce tétramère est un cation, deux ions iodures contrebalancent la charge.

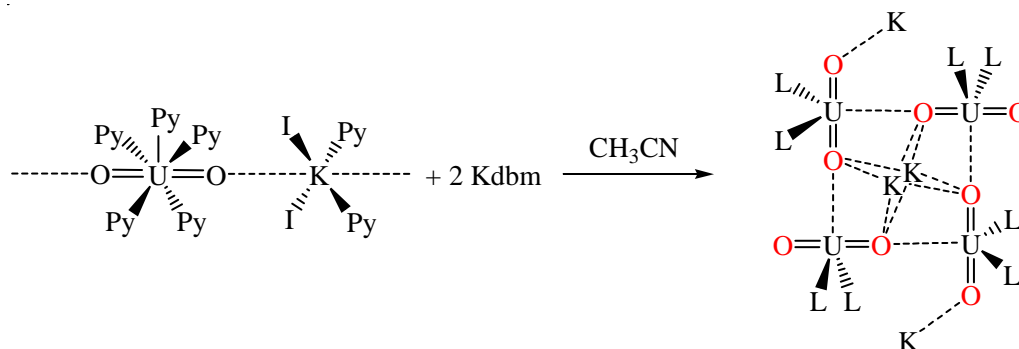
Figure III.1 : Représentation schématique du complexe $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_6\text{py}_{10}]\} \cdot 2\text{I}_2$ (**12**).

La solution bleue du complexe **12** dans la pyridine commence à changer de couleur au bout de quelques heures, virant au vert. Ainsi, lors d'essais de cristallisation du tétramère, des cristaux rouges correspondant au complexe $[\text{U}(\text{dbm})_4]$, ont été isolés, ce qui indique la dismutation du complexe et la difficulté d'obtenir un composé cristallin pur. Cependant, lorsque le diisopropyléther est ajouté plus rapidement, une poudre bleue analytiquement pure précipite sur une période d'une heure. Dans ces conditions, le rendement de la réaction atteint 70%.

I.2. Synthèse du complexe $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_4(\text{CH}_3\text{CN})_4]\}$ (**13**)

Le complexe **12** est très peu soluble dans l'acétonitrile (environ 0,1 mM). La réaction de deux équivalents de Kdbm et d'un équivalent du polymère **10** dans l'acétonitrile conduit très rapidement à la formation d'une solution bleu foncé (Schéma III.1).

Le complexe tétramère $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_4(\text{CH}_3\text{CN})_4]\}$ (**13**) cristallise après quelques heures dans une solution concentrée. Cette méthode permet d'obtenir un tétramère analytiquement pur et cristallin.

Schéma III.1

Comme pour le complexe **12**, le complexe **13** consiste en un tétramère centrosymétrique pour lequel les motifs $[\text{UO}_2]^+$ se coordinent entre eux de manière monodentée selon une géométrie en T. L'arrangement final des quatre $[\text{UO}_2]^+$ forme un plan carré. La sphère de coordination de l'uranium pour chaque motif $[\text{UO}_2]^+$ est une bipyramide pentagonale avec le ligand *trans*-dioxo en axial, quatre atomes d'oxygène de deux ligands dbm⁻ et un oxygène oxo d'un motif $[\text{UO}_2]^+$ voisin (figure III.2). Deux des quatre oxos qui ne sont pas engagés dans l'interaction cation-cation $\text{UO}_2^+ \dots \text{UO}_2^+$ sont coordonnés par des ions potassium. La sphère de coordination de ces ions potassium est complétée par deux atomes d'oxygène provenant des ligands dbm⁻ d'un motif adjacent et par deux atomes d'azote de deux molécules d'acétonitrile. Deux atomes de potassium se placent en position apicale par rapport au plan du tétramère au dessus et en dessous à une distance de 2,215 Å. Chacun de ces atomes de potassium est lié à quatre atomes d'oxygène de quatre ligands dbm⁻ provenant de quatre motifs différents et par les quatre atomes d'oxygène des oxos de l'uranyle engagés dans les interactions cation-cation $\text{UO}_2^+ \dots \text{UO}_2^+$.

Figure III.2 : Structure d'un motif $[\text{UO}_2]^+$ du tétramère $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_4(\text{CH}_3\text{CN})_4]\}$ (**13**). Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour des raisons de clarté.

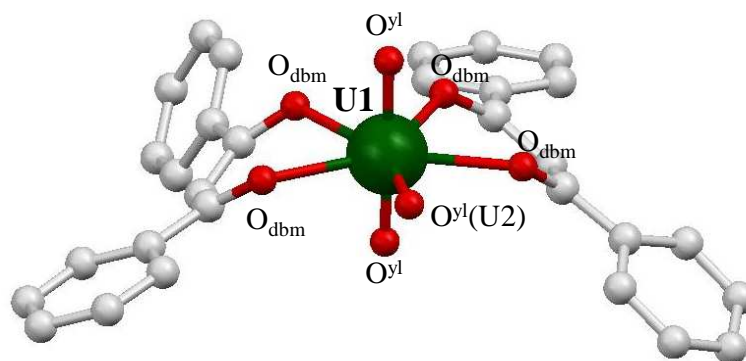
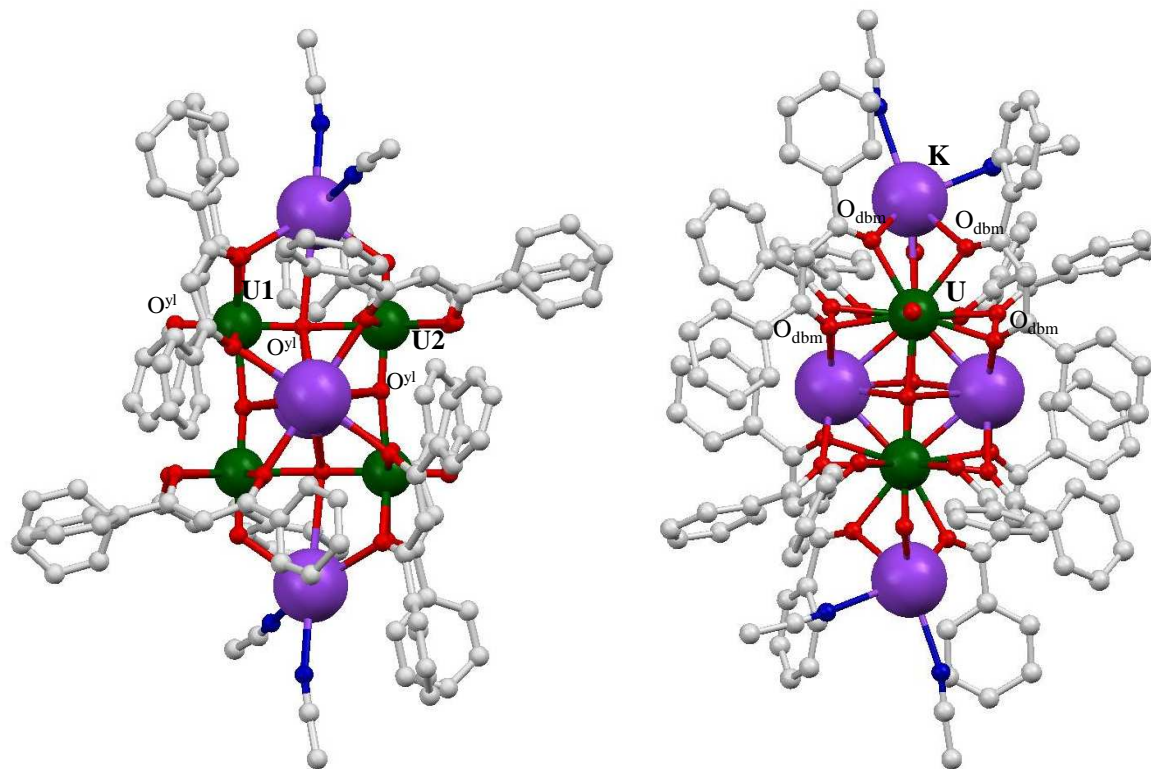


Figure III.3 : Structure du complexe **13** représenté selon l'axe perpendiculaire au plan du tétramère (gauche) et selon l'axe du plan du tétramère. Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour des raisons de clarté.



Les distances U-O^{yl} sont en accord avec la présence d'un uranyle pentavalent et sont très proches de celles du complexe **13** (Tableau III.1). Ainsi, afin de mieux comparer les distances des deux tétramères, les distances moyennes U-O^{yl} et U-O_{dbm} ont été calculées et reportées Tableau III.1 pour les deux atomes d'uranium non équivalents présents dans la structure. Si les distances U-O^{yl} sont en accord avec la présence d'uranyle pentavalent, le calcul de la distance moyenne dissimule l'asymétrie du bâton uranyle due à la présence d'interactions cation-cation UO₂⁺...UO₂⁺ et UO₂⁺... K⁺. En effet, la distance U-O^{yl}, pour laquelle le groupement oxo est engagé dans l'interaction UO₂⁺...UO₂⁺, se trouve significativement allongée (1,916(10) Å et 1,924(9) Å), alors que celle du groupement oxo engagé dans l'interaction UO₂⁺... K⁺ ne l'est que plus faiblement (1,830(10) Å) par rapport à celle du groupement oxo engagé dans aucune interaction (1,808(10) Å). Ces résultats sont en accord avec une interaction cation-cation de nature principalement électrostatique tant la distance varie avec la charge des cations. Ainsi, pour les complexes d'uranyle(V) sans interaction cation-cation, la distance U-O^{yl} est comprise entre 1,80(1) Å et 1,82(1) Å,^{2,6-9} dans les composés d'uranyle(V) pour lesquels le groupement oxo est engagé dans une interaction avec un alcalin (Li⁺ et K⁺), la distance U-O^{yl} est comprise entre 1,811(9) Å et 1,843(2) Å,^{3,4,9} dans le complexe décrit par P.Arnold *et al.* où le

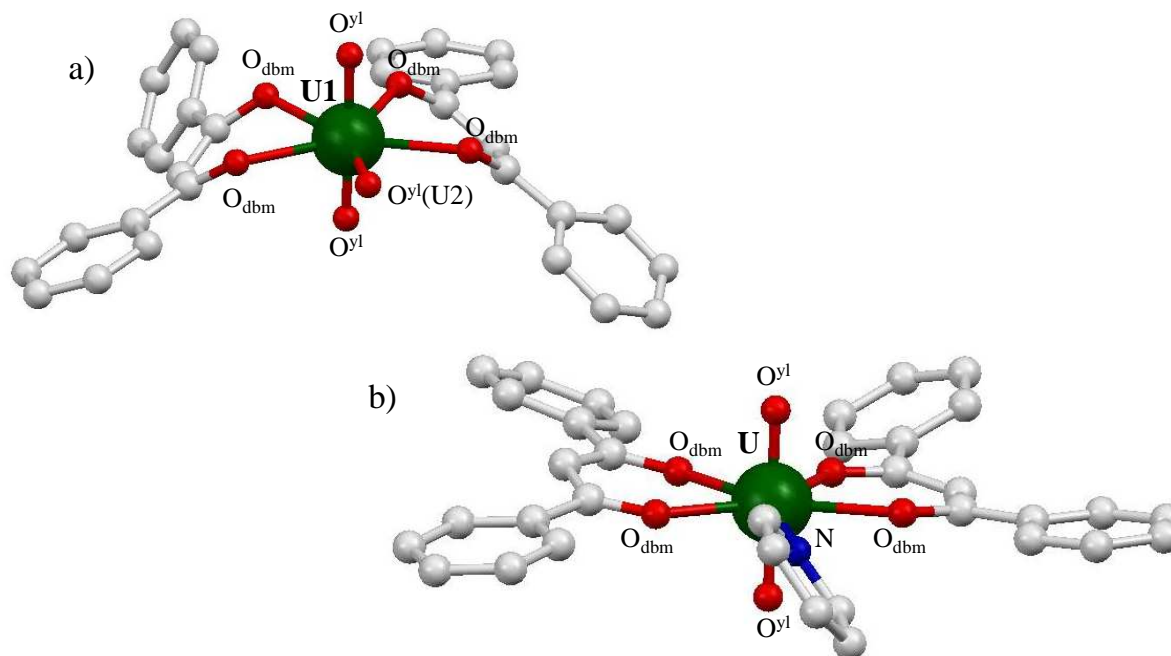
groupement oxo *endo* est lié à un métal de transition dichargé, la distance U-O^{VI} est de 1,870(4) Å⁵ et enfin lorsque l'oxo est engagé dans l'interaction UO₂⁺...UO₂⁺, la distance varie de 1,916(10) Å à 1,934(8) Å en accord avec une charge plus élevée sur le centre métallique.¹²

Tableau III.1 : Paramètres structuraux des deux complexes tétramères {[UO₂(dbm)₂]₄[K₆py₁₀]}·l₂ (**12**) et {[UO₂(dbm)₂]₄[K₄(CH₃CN)₄]} (**13**). Distances données en Å et angles en °.

Paramètres structuraux	{[UO ₂ (dbm) ₂] ₄ [K ₆ py ₁₀]}·l ₂ (12)	{[UO ₂ (dbm) ₂] ₄ [K ₄ (CH ₃ CN) ₄]} (13)
U(1)-O ^{VI}	1,88(7)	1,86(8)
U(1)-O ^{VI} (U2)	2,346(8)	2,400(9)
U(1)-O _{dbm}	2,45(1)	2,45(2)
U(2)-O ^{VI}	1,87(9)	1,87(7)
U(2)-O ^{VI} (U1)	2,37(1)	2,41(1)
U(2)-O _{dbm}	2,43(2)	2,44(4)
K(1)-O ^{VI}	2,58(1)	2,59(1)
K(1)-O _{dbm}	2,9(3)	2,9(2)
K(1)-N _{py or ACN}	2,86(0)	2,82(2)
K(2)-O _{dbm}	2,82(6)	2,78(3)
K(2)-N _{py}	2,905(15)	/
K(2)-O ^{VI}	3,32(9)	3,04(10)
K(3)-O ^{VI}	2,68(1)	/
K(3)-O _{dbm}	2,8(1)	/
K(3)-N _{py}	2,88(2)	/
U(1)-U(2)	4,278(4)	4,318(6)
O ^{VI} -U(1)-O ^{VI}	179,0(4)	179,3(5)
O ^{VI} -U(1)-O ^{VI} (U2)	90,7(4)	95,8(4)
O ^{VI} -U(2)-O ^{VI}	178,9(4)	177,2(5)
O ^{VI} -U(2)-O ^{VI} (U1)	92,1(4)	92,0(4)

Les distances U-O_{dbm} sont allongées d'environ 0,1 Å par rapport à celles répertoriées pour le complexe hexavalent monomère correspondant, [UO₂(dbm)₂py]¹³ (Distances U-O_{dbm} moyennes, 2,34(4) Å). Ces valeurs sont en accord avec les résultats de la littérature sur l'élongation des distances équatoriales et s'expliquent par l'augmentation du rayon ionique avec la diminution de la charge pour un nombre de coordination identique.¹⁴ La comparaison de la structure des motifs [UO₂]⁺ des complexes **12** et **13** (Figure III.4) et de la structure du monomère [UO₂(dbm)₂py] indique des distorsions assez importantes des ligands dbm dans le cas des complexes **12** et **13**. Cependant, celles-ci peuvent s'expliquer par la formation des tétramères qui entraîne des contraintes stériques. Ceci nous indique que le choix de la géométrie du ligand et de sa taille peut jouer un rôle important dans la formation des assemblages d'uranyle(V).

Figure III.4 : Comparaison structurale a) du motif $[\text{UO}_2]^+$ du tétramère $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_4(\text{CH}_3\text{CN})_4]\}$ (**13**) et b) du complexe $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{py}]$.¹³ Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour des raisons de clarté.



Les spectres infrarouges des complexes **12** et **13** ont été réalisés en pastille de KBr. Notons que les spectres sont identiques et ne permettent pas de conclure quoi que ce soit sur des différences structurales notables, ce qui est généralement le cas à l'aide du seul spectre infrarouge. La bande située à 782 cm^{-1} a été attribuée à la bande vibration $\text{U}-\text{O}^{\text{yl}}$ dans les deux cas et est assez faible par rapport aux valeurs observées dans la littérature (valeurs situées entre 775 cm^{-1} et 864 cm^{-1})^{1,8,9} mais en accord avec la présence d'une liaison plus faible (distance plus longue).

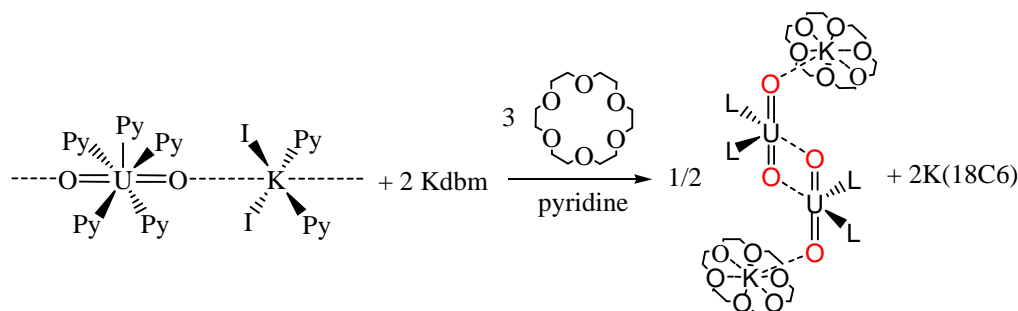
La principale différence dans les structures des complexes **12** et **13** réside dans le nombre d'atome de potassium. En effet, dans complexe **12** six ions potassium s'arrangent de manière octaédrique autour du plan carré formé par les quatre atomes uranium conduisant à la formation d'un cation. Le complexe **13** ne comporte que quatre atomes de potassium ce qui en fait un complexe neutre. Cette différence peut être due à un effet de cristallisation en raison du caractère dissociant différent des deux solvants (à 25°C $\epsilon_{\text{pyridine}} = 12,5$; $\epsilon_{\text{CH}_3\text{CN}} = 36,6$), la pyridine semblant faciliter la cristallisation de paires d'ions. Cependant, la perte des deux atomes de potassium dans le cas du complexe **13** est compensée par une coordination plus forte des ions potassium situés en position apicale du tétramère (K(2)) aux atomes d'oxygène du ligand et des uranyles. En effet, les distances moyennes $\text{K}(2)-\text{O}^{\text{yl}}$ et $\text{K}(2)-\text{O}_{\text{dbm}}$ du complexe **13** sont plus faibles que celles du complexe **12** (respectivement $3,04(10)$ vs. $3,32(9)$ Å et $2,78(3)$ Å vs. $2,82(6)$ Å). Ces quelques différences structurales sont également exprimées par la différence observée sur les distances $\text{U}-\text{U}$ ($0,04$ Å). La coordination des ions potassium semble donc

avoir une influence sur la géométrie de l'assemblage, même si dans le cas présent, celle-ci est assez faible.

I.3. Synthèse du complexe $[UO_2(dbm)_2K(18C6)]_2$ (**14**)

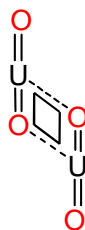
Afin d'évaluer le rôle structural et/ou électronique du potassium la réaction des complexes **12** et **13** avec l'éther couronne 18C6 a été étudiée dans la pyridine. La forte affinité du potassium à l'éther couronne 18C6 a été observée en 1967 par C. J. Pedersen.¹⁵ Dans le cas présent, nous pouvons tirer avantage de cette affinité pour retirer le potassium de la structure ou du moins réduire son acidité de Lewis et donc son affinité dans le cas d'une liaison résiduelle au groupement oxo de l'uranyle. Ainsi, la réaction de trois équivalents d'éther couronne 18C6 dans un mélange 2:1 de Kdbm et du polymère d'uranyle(V), **10**, dans la pyridine permet la dissolution du polymère **10** pour donner une solution vert foncé. La diffusion d'hexane dans cette solution permet la cristallisation de cristaux verts du complexe $[UO_2(dbm)_2K(18C6)]_2$ (**14**) alors que l'ajout de thf fait précipiter lentement une poudre verte analytiquement pure avec un rendement de 45% correspondant également au complexe **14**.

Schéma III.2.



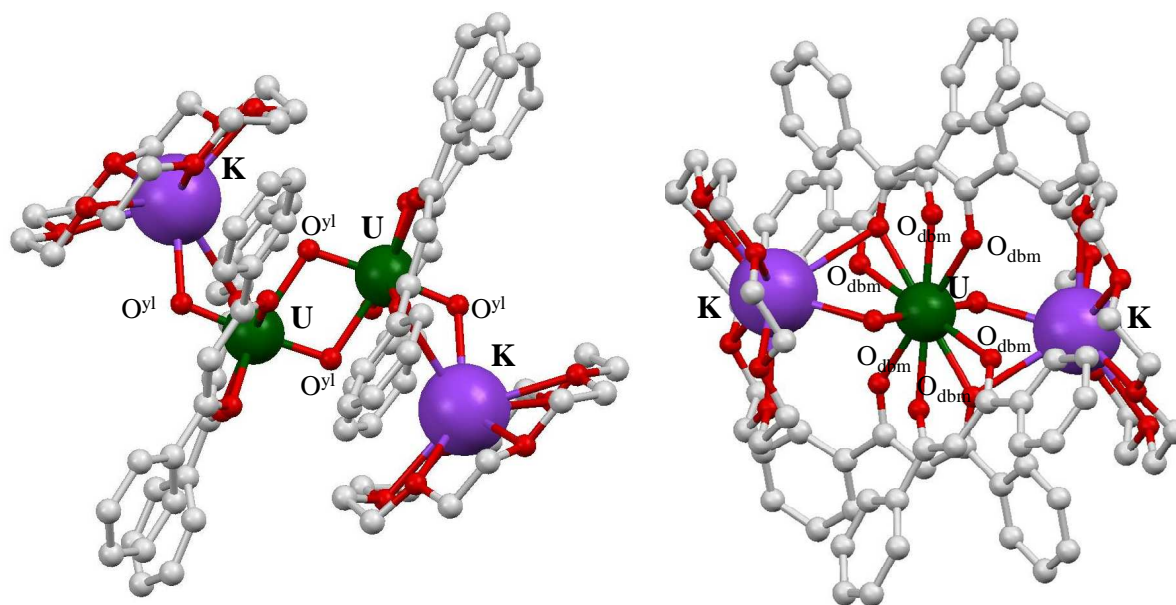
Le complexe **14** est constitué d'une unité dimère centrosymétrique dans laquelle deux unités $[UO_2(dbm)_2]^+$ sont coordonnées entre elles par des interactions cation-cation $UO_2^+ \dots UO_2^+$ selon la géométrie en losange (angle $U-O^{yl}-U$, $101,7^\circ$).

Figure III.5 : Représentation schématique de la géométrie en losange.



Cet arrangement géométrique n'a été que rarement observé et seuls deux exemples existent à notre connaissance. Le premier a été décrit dans la chimie du neptunyle(V)¹¹ et le second a été décrit récemment pour un composé d'uranium pentavalent *trans* diimine.¹⁶ Les distances U-O^{yl} sont en accord avec la présence de deux uranyles(V). La distance U-O^{yl} pour laquelle l'oxo est engagé dans l'interaction UO₂⁺...UO₂⁺ est de 1,940(4) Å soit légèrement plus élevée que pour les complexes **12** et **13** (valeurs comprises entre 1,916(10) Å à 1,934(8) Å) tandis que la distance O^{yl}-K est de 2,760(5) Å, soit plus longue que pour les complexes **12** et **13** (2,58(1) Å à 2,68(1) Å). Ceci est en accord avec une interaction O^{yl}-K plus faible lorsque le potassium est coordonné par l'éther couronne 18C6. Cependant, malgré la plus faible affinité au potassium dans le cas du complexe **14**, la distance U-O^{yl} du ligand oxo engagé dans l'interaction UO₂⁺... K(18C6)⁺ est plus longue (1,851(4) Å) que les distances U-O^{yl} des ligands oxo engagés dans des interactions UO₂⁺... K⁺ des complexes **10**, **12** et **13**.³ (entre 1,810(4) Å et 1,834(2) Å). Ces résultats sont contradictoires et ne permettent pas de dire si une géométrie en losange conduit à des interactions UO₂⁺...UO₂⁺ plus ou moins fortes qu'une géométrie en T.

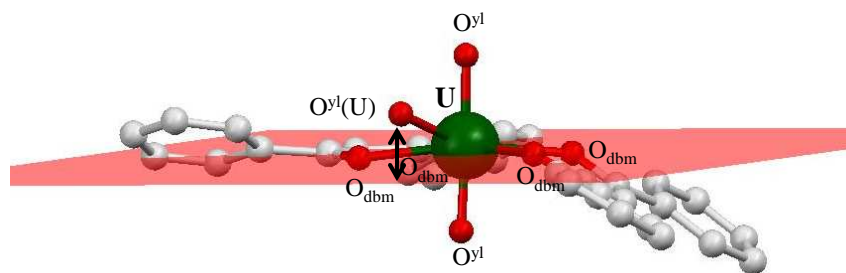
Figure III.6 : Structure du dimère [UO₂(dbm)₂K(18C6)]₂ (**14**) représenté selon l'axe perpendiculaire au plan formé par le losange (gauche) et selon l'axe du plan formé par le losange. Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour des raisons de clarté.



L'uranium est heptacoordiné par les deux ligands oxo du bâton uranyle, quatre atomes d'oxygène de deux ligands dbm⁻ et un oxo provenant du motif [UO₂]⁺ voisin. En revanche, la géométrie en losange influe fortement sur la géométrie de coordination autour de l'uranium et la bipyramide pentagonale observée précédemment ainsi que pour le complexe hexavalent [UO₂(dbm)₂py] se trouve fortement distordue, notamment l'oxo provenant du motif voisin situé à environ 1 Å au dessus du plan

équatorial défini par les quatre autres atomes d'oxygène. De plus comme pour les deux complexes **12** et **13**, les deux ligands dbm^- se retrouvent assez distordus du fait de la formation du dimère (Figure III.7).

Figure III.7 : Représentation de l'unité $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]^-$ dans le complexe $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(\text{18C6})]_2$ (**14**). Le plan moyen représenté est calculé à partir des quatre atomes d'oxygène des ligands dbm^- situés en position équatoriale. Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour des raisons de clarté.



I.4. Structure en solution des trois assemblages (12-14)

Bien que les interactions cation-cation rapportées dans la chimie du neptunyle(V) soient bien caractérisées à l'état solide, généralement les études en solution ne permettent de les caractériser que partiellement malgré le fait que de nombreuses méthodes¹⁷ soient employées, comme l'infrarouge,¹⁷ les spectroscopies UV-Vis,¹⁸ Raman,¹⁷ EXAFS,¹⁸ et HEXS.¹⁹ Dans ce travail, nous avons tiré avantage de la présence de ligands pour réaliser les études par spectroscopie RMN du proton qui se révèle être un outil puissant pour étudier la structure en solution ainsi que la stabilité des complexes. En plus des simples mesures RMN une dimension, les mesures RMN 2D COSY et NOESY nous ont permis de différencier chaque espèce et d'attribuer tous les protons pour chacune d'elle.

De plus, des mesures de coefficient de diffusion (D) ont été effectuées en utilisant l'expérience RMN PFGSTE (Pulsed-Field Gradient Stimulated Echo).²⁰⁻²² Cette méthode suppose que l'espèce étudiée peut être modélisée en solution par une sphère, le coefficient de diffusion permet le calcul du rayon hydrodynamique par la formule de Stokes-Einstein²³ (voir chapitre II) et la comparaison des coefficients de diffusion de deux espèces pour lesquelles les volumes spécifiques partiels (ρ) sont très comparables permet la détermination de leur masse molaire.²³ En effet, lorsque l'on connaît le coefficient de diffusion (D_{ref}) et la masse molaire (M_{ref}) d'un des composés, il est alors possible de calculer la masse molaire (M_x) de l'autre espèce à partir de son coefficient de diffusion (D_x) selon,

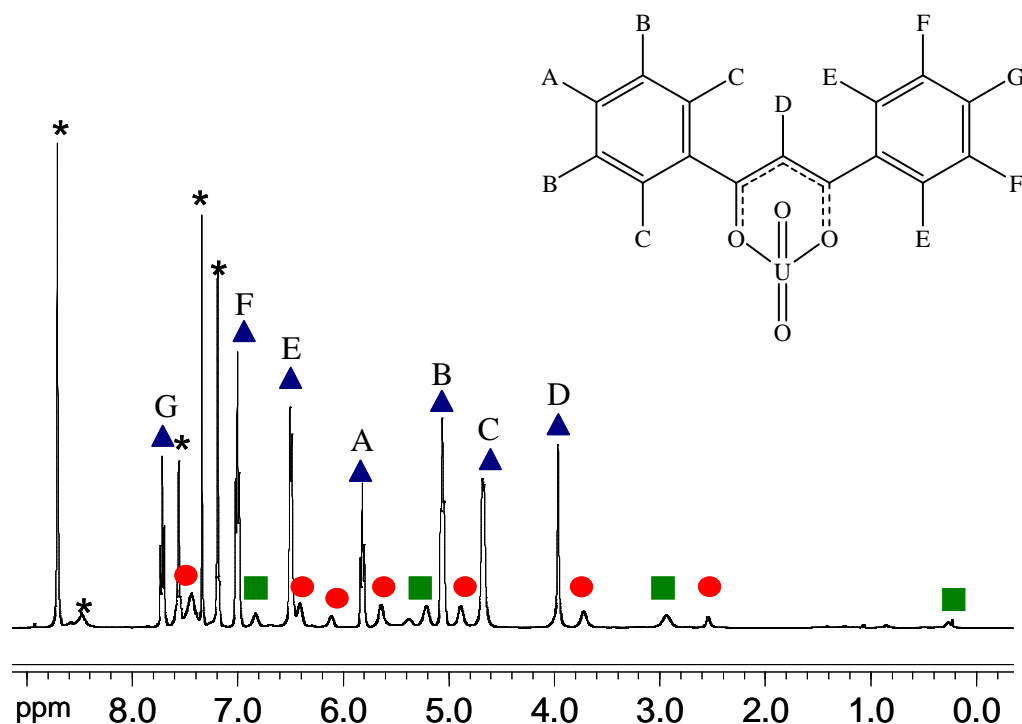
$$D_x = \sqrt[3]{\frac{M_{Ref}}{M_x}} D_{Ref}$$

Notons également que si les espèces sont en échange en solution à l'échelle de temps de la mesure RMN, les masses molaires calculées seront les masses molaires moyennes des différentes espèces en échange.

I.4.1 Le complexe $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_6\text{py}_{10}]\} \cdot \text{I}_2$ (**12**) dans la pyridine

La dissolution du complexe $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_6\text{py}_{10}]\} \cdot \text{I}_2$ (**12**) dans la pyridine- d_5 produit un mélange de plusieurs espèces (Figure III.8). Toutes les tentatives effectuées pour favoriser une espèce en jouant sur la concentration ou la température ont échouées tant les différences observées sont infimes. Les mesures RMN 2D COSY et NOESY nous ont permis de déterminer la présence de trois espèces. Deux d'entre elles comportent sept signaux et une seulement quatre. La présence de sept signaux est compatible avec une symétrie C_{4h} en solution tandis que la présence de quatre signaux avec une symétrie C_{2v} . La présence d'espèces de symétrie C_{4h} indique la présence d'assemblages en solution. L'espèce majoritaire a été complètement attribuée grâce à des mesures 2D.

Figure III.8 : Spectre RMN ^1H à 400 MHz et 298K de **12** dans la pyridine- d_5 ($C = 3,3$ mM). Les trois différentes espèces sont indiquées par des symboles, le ratio des trois espèces est 12:15:100, respectivement. (*, solvants et impuretés).

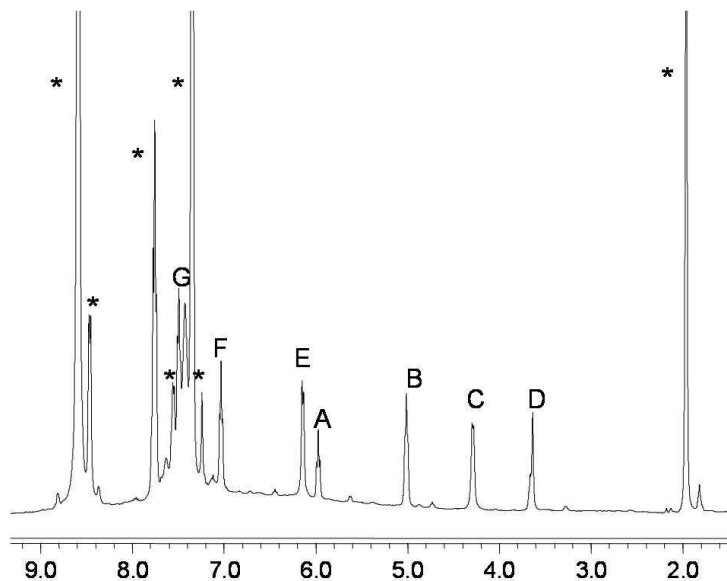


La mesure du coefficient de diffusion de l'espèce majoritaire a été effectuée dans la pyridine à température ambiante ($D = 2,21(2) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et sa valeur a été comparée à celui du complexe $[\text{U}(\text{dbm})_4]$ dans le même solvant à la même température ($D = 3,52(3) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Le rayon sphérique calculé à partir de la formule de Stokes-Einstein, $r_{\text{sph}} = 11,3 \text{ \AA}$, est très comparable à celui observé dans la structure cristallographique du complexe **12** ($r_{\text{sph}} = 10,8 \text{ \AA}$). Le calcul de la masse molaire de l'espèce majoritaire (symboles bleus) à partir de celle du complexe $[\text{U}(\text{dbm})_4]$ donne une masse molaire de $4045 \pm 250 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, ce qui est assez comparable à la masse molaire de **12** ($M = 4303,62 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). Ces deux résultats permettent l'attribution de l'espèce majoritaire au tétramère formé en solution. Cependant, à ce stade et au vue de la précision de la mesure (environ 15% d'erreur), il est assez difficile de dire si la mesure correspond au cation $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_6\text{py}_x]\}^{2+}$, à la paire d'ion $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_6\text{py}_x]\} \cdot \text{I}_2$ ou à l'anion $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4\}^{4-}$ pour lequel les atomes de potassium ne sont pas coordonnés. La seule indication claire est la présence de l'arrangement tétramère. D'autres informations sont nécessaires pour comprendre le spectre RMN de cette solution.

I.4.2 Le complexe $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_4(\text{CH}_3\text{CN})_4]\}$ (**13**) dans l'acétonitrile

La faible solubilité des deux complexes **12** et **13** dans l'acétonitrile une fois cristallisés ne permet pas de réaliser des expériences par RMN sur les produits isolés. En revanche, le spectre RMN du mélange réactionnel 2:1 Kdbm/**10** présente sept signaux en accord avec la présence d'une espèce de symétrie C_{4h} en solution, (Figure III.9) révélant la présence d'un assemblage en solution.

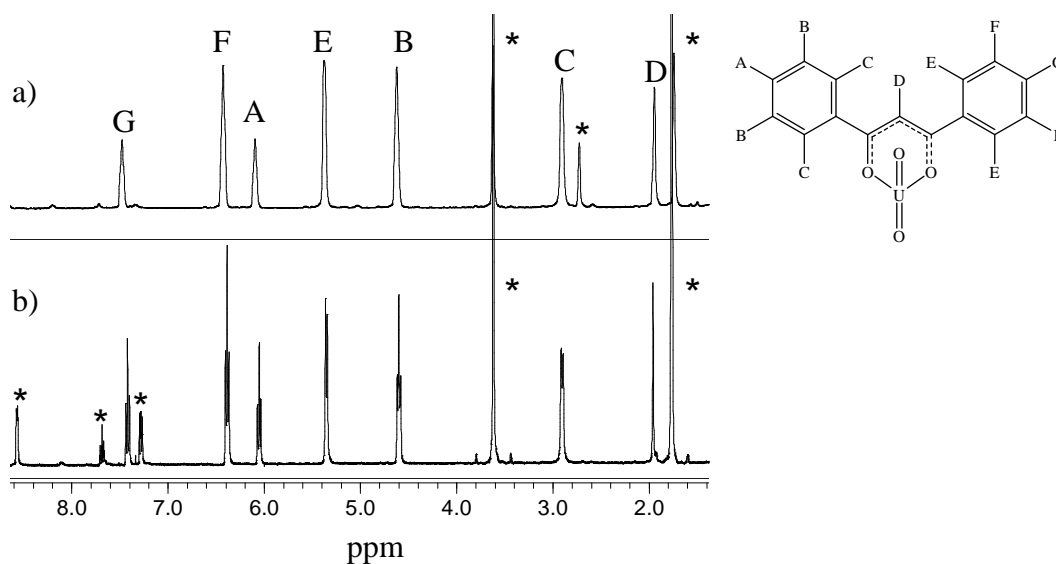
Figure III.9 : Spectre RMN ^1H à 400 MHz et 298K du mélange 2:1 Kdbm/**10** dans CD_3CN ($C = 12,8 \text{ mM}$) (*, solvants et ligand libre).



I.4.3 Les complexes **12** et **13** dans le thf

La dissolution de **12** dans le thf n'est pas totale et une poudre blanche (KI) apparaît tandis que la solution se colore en bleu. Après filtration, l'analyse RMN de la solution indique la présence d'une seule espèce de symétrie C_{4h} (7 signaux) caractéristique de la présence d'un assemblage en solution. Les essais de cristallisation n'ont pas permis d'isoler de complexe d'uranyle pentavalent à partir de cette solution de thf. Lorsque la synthèse est effectuée *in situ* avec un mélange 2:1 du ligand Kdbm et du polymère **10** directement dans le thf- d_8 , une poudre blanche précipite au fur et à mesure de la dissolution de **10** et de la coloration de la solution en bleu. Le spectre RMN de cette solution dans le thf- d_8 confirme la présence d'une espèce identique à celle obtenue par dissolution du complexe **12** dans le thf- d_8 . De plus, la dissolution des cristaux du complexe **13** dans le thf- d_8 conduit à la formation de la même espèce qui a été complètement attribuée grâce aux mesures RMN 2D.

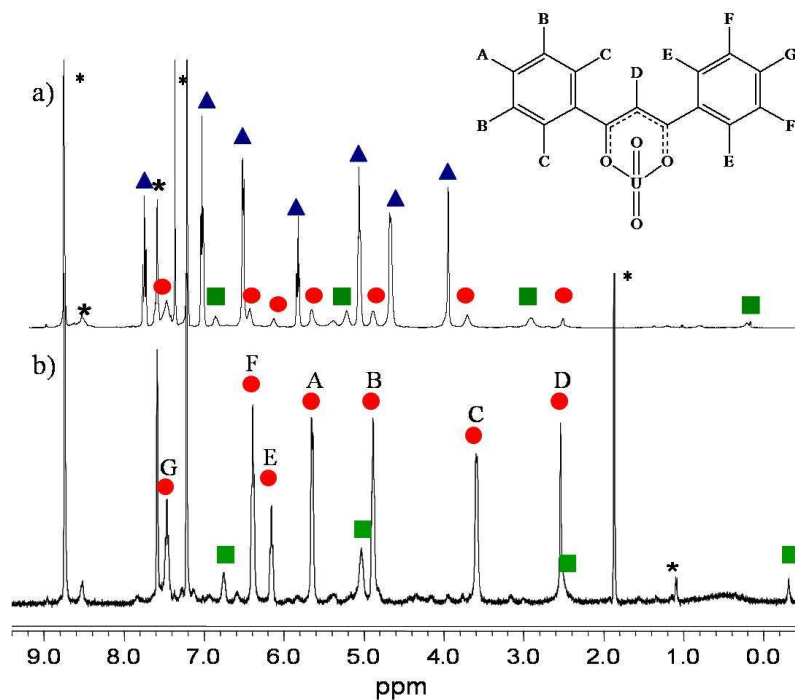
Figure III.10 : Spectre RMN ^1H à 400 MHz et 298K dans le thf- d_8 des complexe a) **13** ($C = 1,6 \text{ mM}$) (*, thf) et b) **12** ($1,8 \text{ mM}$) (*, thf et pyridine).



I.4.4 Le complexe $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_4(\text{CH}_3\text{CN})_4]\}$ (**13**) dans la pyridine

Notons que lorsque le complexe **13** est dissout dans la pyridine, deux espèces sont présentes. L'une comporte sept signaux, en accord avec une symétrie C_{4h} et l'autre seulement quatre signaux en accord avec une symétrie C_{2v} (Figure III.11b). Or, il apparaît également que l'espèce majoritaire de symétrie C_{4h} (symboles rouges) correspond à l'espèce minoritaire de même symétrie présente lorsque le complexe **12** est dissout dans la pyridine (Figure III.11a). Les espèces minoritaires de symétrie C_{2v} (symboles verts) sont également identiques.

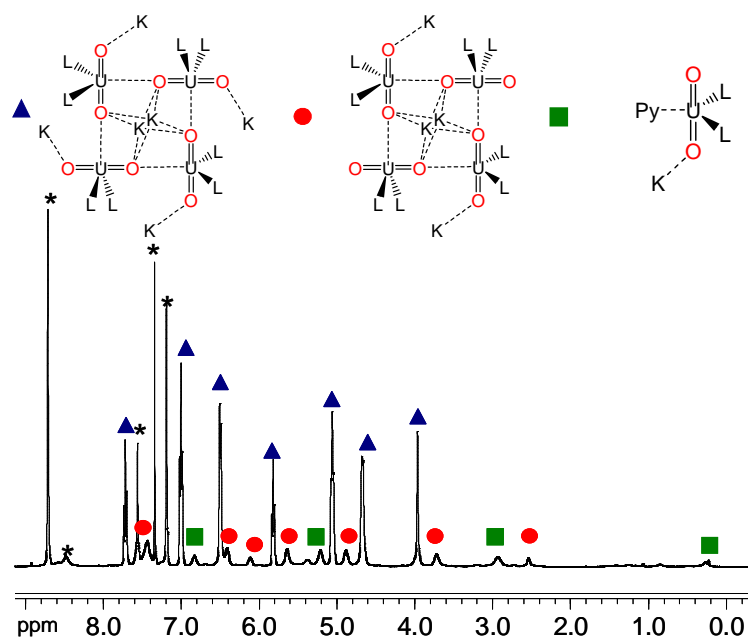
Figure III.11 : Spectre RMN ^1H à 400 MHz et 298K dans la pyridine- d_5 des complexes a) **12** ($C = 3,3$ mM) et b) **13** (1,6 mM) (*, CH_3CN et pyridine).



La mesure du coefficient de diffusion de l'espèce majoritaire a été effectuée dans la pyridine à température ambiante ($D = 2,62(3) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et sa valeur a été comparée à celui du complexe $[\text{U}(\text{dbm})_4]$ dans le même solvant à la même température ($D = 3,52(3) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Le rayon sphérique calculé à partir de la formule de Stokes-Einstein ($r_{\text{sph}} = 9,5 \text{ \AA}$) est comparable à celui observé dans la structure cristallographique du complexe **13** ($r_{\text{sph}} = 9,3 \text{ \AA}$). Le calcul de la masse molaire de l'espèce majoritaire (symboles rouges) à partir de celle du complexe $[\text{U}(\text{dbm})_4]$ conduit à une masse molaire de $2740 \pm 260 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, ce qui est comparable à la masse molaire du complexe **13** ($M = 3391,91 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Par rapport aux mesures effectuées sur le complexe $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_6\text{py}_{10}]\} \cdot \text{I}_2$ (**12**), les nouvelles informations, à savoir que les deux complexes **12** et **13**, celui avec quatre atomes de potassium et celui avec six ions potassium, possèdent des signaux différents dans la pyridine- d_5 indique que les atomes de potassium sont probablement coordonnés en solution (donc que l'interaction $\text{UO}_2^+ \dots \text{K}^+$ subsiste) et qu'ils semblent avoir une importance structurale et/ou électronique puisque les spectres RMN sont différents. Ces résultats permettent d'attribuer la première espèce de symétrie C_{4h} (symboles bleus) au tétramère cationique $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_6\text{py}_x]\}^{2+}$ ou à la paire d'ion $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_6\text{py}_x]\} \cdot \text{I}_2$ et l'autre espèce de même symétrie au tétramère neutre $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_4\text{py}_x]\}$ (Figure III.12). La troisième espèce a une symétrie C_{2v} compatible avec la forme monomère $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{py}]^-$ en solution. Ceci a été confirmé par des mesures de coefficient de diffusion.

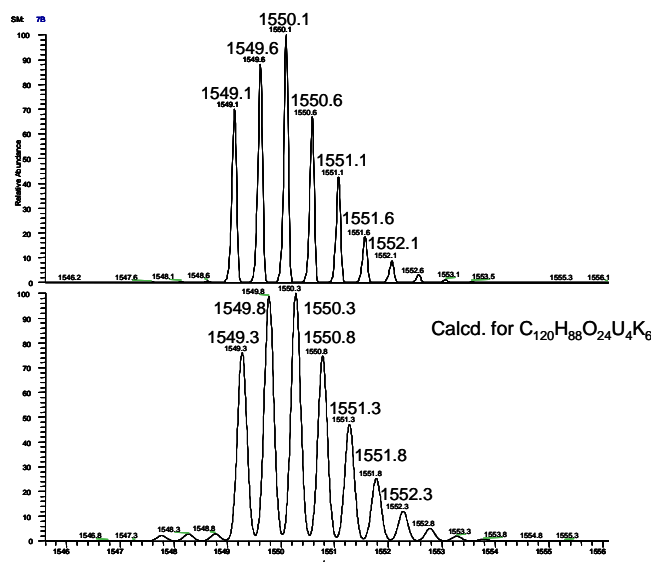
Figure III.12 : Spectre RMN ^1H à 400 MHz et 298K du complexe **12** dans la pyridine- d_5 ($C = 3,3 \text{ mM}$). Les trois différentes espèces sont indiquées par symboles (*, solvants et impuretés).



I.4.5 Spectrométrie de masse des complexes **12** et **13**

Les complexes **12** et **13** ont également été analysés en spectrométrie de masse électrospray (ESI MS, ElectroSpray Ionization Mass Spectrometry). Les mesures ont été effectuées dans un mélange pyridine/acétonitrile 1:5. L'ajout d'acétonitrile dans la pyridine est essentiel pour réaliser la mesure en raison de la température d'ébullition élevée de la pyridine. Par ailleurs, la mesure dans l'acétonitrile seul n'est pas possible en raison de la faible solubilité des complexes **12** et **13** dans ce solvant. Or, la présence d'un arrangement tétramère a été démontrée dans ces deux solvants, c'est pourquoi nous pensons que ce mélange n'altérerait pas cette forme. Un seul pic est observé en spectrométrie de masse, correspondant au complexe dichargé $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4\text{K}_6\}^{2+}$ de rapport $m/z = 1549$. Le profil isotopique théorique de ce complexe de formule brute $\text{C}_{120}\text{H}_{88}\text{O}_{24}\text{U}_4\text{K}_6$ a été calculé et comparé au profil expérimental. Ces résultats indiquent la présence de l'arrangement tétramère en solution. Cette technique ne permet malheureusement pas de différencier les deux complexes **12** et **13**. En effet, seules les espèces chargées sont mesurées, or si le tétramère cationique $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_6\text{py}_{10}]\}^{2+}$ est déjà chargé, le tétramère neutre $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_4(\text{CH}_3\text{CN})_4]\}$ (**13**) se charge dans la chambre d'ionisation, ce qui revient au même résultat.

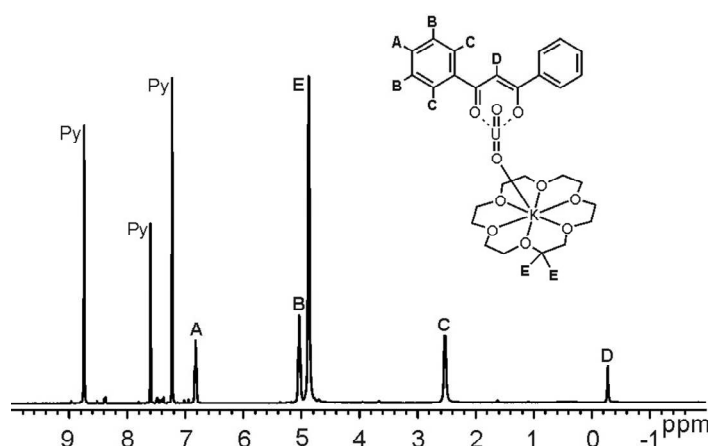
Figure III.13 : ESI/MS de **13** dans un mélange de solvant 1:5 pyridine/ CH_3CN a) Zoom sur le pic moléculaire b) Profil isotopique théorique pour le complexe $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4\text{K}_6\}^{2+}$.



I.4.6 Le complexe $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(18\text{C}6)]_2$ (**14**) en solution

Le complexe **14** n'est soluble, ni dans le thf, ni dans l'acétonitrile. En revanche, sa dissolution dans la pyridine- d_5 , conduit à la formation d'une solution de couleur verte. Son étude par RMN du proton indique la présence d'une seule espèce de symétrie C_{2v} en accord avec la présence d'un monomère en solution (Figure III.14). Notons également que les déplacements chimiques sont identiques à ceux de l'espèce minoritaire de même symétrie obtenue par dissolution des complexes **12** et **13** dans la pyridine.

Figure III.14 : Spectre RMN ^1H à 400 MHz et 298K du complexe **14** dans la pyridine- d_5 ($C = 7,2$ mM).

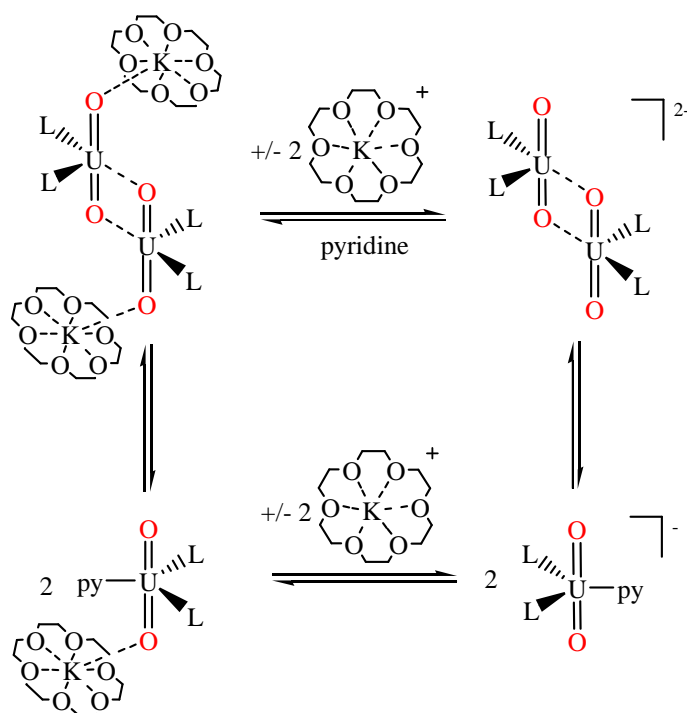


Les coefficients de diffusion ont été mesurés afin de vérifier cette proposition. En effet, à partir de la valeur du coefficient de diffusion de cette espèce ($D = 3,65(5) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et de celui du complexe $[\text{U}(\text{dbm})_4]$ toujours utilisé comme référence, nous avons calculé une masse molaire de 1010 ± 110

$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour un rayon hydrodynamique de $6,8 \text{ \AA}$. Ces valeurs se trouvent être bien inférieures à celles calculées pour le complexe **14** que ce soit pour le rayon hydrodynamique calculé à partir de la structure cristallographique ($r_{\text{sph}} = 8.7 \text{ \AA}$) ou pour la masse molaire théorique ($M = 2039,34 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), en accord avec la présence d'un monomère, $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{py}]^-$ dans la pyridine.

Il est également possible de mesurer le coefficient de diffusion du pic correspondant à l'éther couronne 18C6. Si le cation $\text{K}(18\text{C}6)^+$ est libre, sa masse molaire devrait être de $303,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dans le cas d'un échange, nous avons vu que le coefficient de diffusion mesuré serait le coefficient de diffusion moyen des espèces en échange soit une moyenne entre le monomère $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{py}]^-$ et le cation $\text{K}(18\text{C}6)^+$. Dans le cas présent, c'est effectivement une masse molaire intermédiaire de $678 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ qui est calculée, confirmant l'échange entre le monomère $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{py}]^-$ et le cation $\text{K}(18\text{C}6)^+$. La présence de cet échange ainsi que la cristallisation du dimère permet d'envisager un schéma d'échange entre toutes ces espèces en solution bien qu'il soit difficile à évaluer à l'échelle de temps de la RMN (Figure III.15).

Figure III.15 : Schéma d'échange proposé entre les différentes espèces monomères et dimères avec ou sans coordination du cation $\text{K}(18\text{C}6)^+$ pour le complexe **14** en solution dans la pyridine.

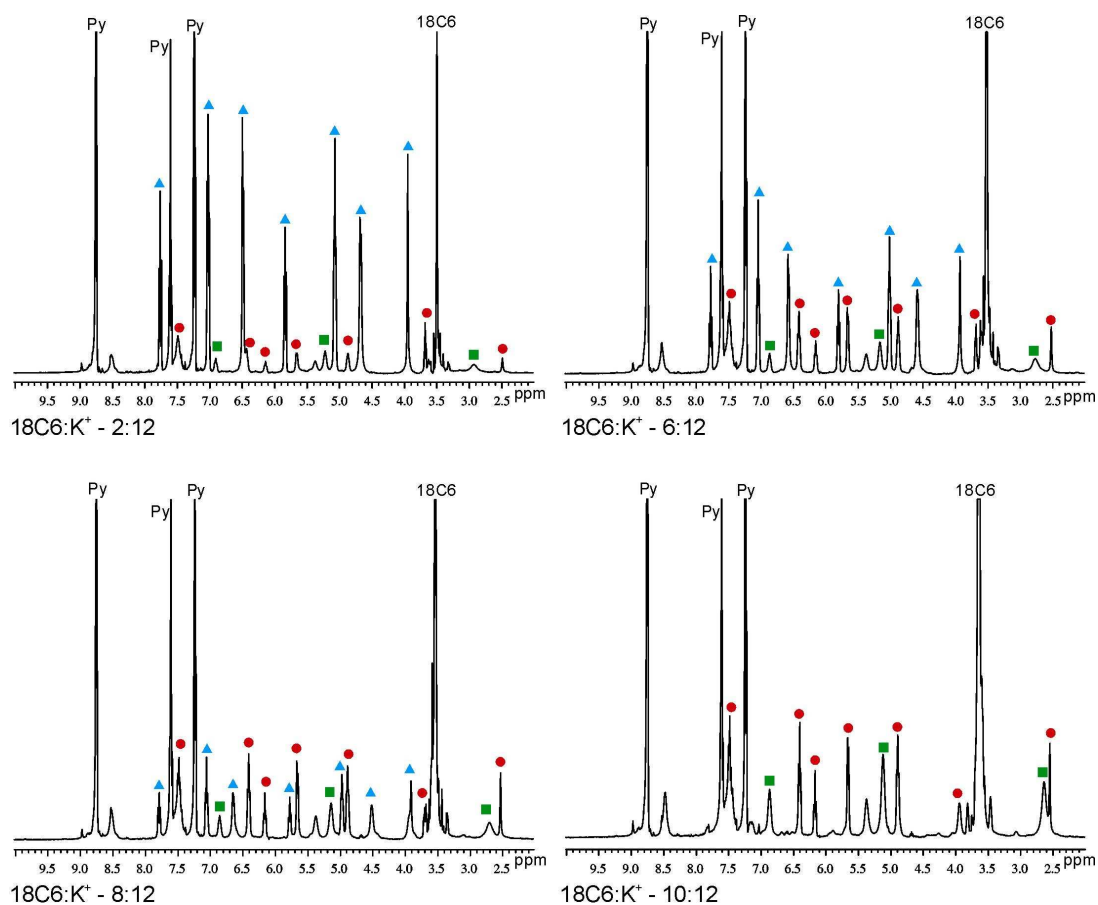


Nous venons de voir que la présence de l'éther couronne réduisait l'affinité du potassium pour le groupement oxo libre de l'uranyle. Pour le complexe **14**, il est possible que la coordination du potassium par l'éther couronne 18C6 favorise sa dissociation. Afin d'évaluer l'influence de la

coordination du potassium en solution, de l'éther couronne 18C6 a été ajouté progressivement au complexe **12** dans la pyridine (Figure III.16). L'ajout d'éther couronne 18C6 favorise les deux espèces minoritaires, attribuées au complexe **13** et au monomère $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{py}]^-$ au profit du complexe **12**. Ceci semble suggérer que la coordination des ions potassium et par conséquent la réduction de leur capacité à coordiner le groupement oxo libre de l'uranyle(V) affecte effectivement la stabilité de l'assemblage en solution. L'addition d'iodure de potassium dans la solution où le monomère $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{py}]^-$ est majoritaire conduit à la reformation des complexes **13** puis **12**. Ces résultats constituent une autre preuve du rôle structural et/ou électronique essentiel du potassium dans la formation de ces assemblages cation-cation $\text{UO}_2^+ \dots \text{UO}_2^+$ en solution.

En effet, au-delà de leur probable effet structural dans la formation des assemblages, la coordination du potassium à l'oxygène de l'uranyle(V) qui n'est pas engagé dans l'interaction $\text{UO}_2^+ \dots \text{UO}_2^+$ contribue à l'augmentation de l'acidité de Lewis du centre métallique, le rendant plus électrophile, ce qui peut favoriser l'interaction $\text{UO}_2^+ \dots \text{UO}_2^+$. De même, la coordination du potassium aux atomes d'oxygène du ligand dbm^- pourrait réduire la basicité du ligand et ainsi augmenter l'acidité du centre métallique. En revanche, notons que les atomes d'oxygène de l'uranyle(V) engagés dans les interactions $\text{UO}_2^+ \dots \text{UO}_2^+$ sont également engagés dans des interactions avec le potassium, réduisant ainsi leur basicité et leur capacité à agir comme ligand. Cependant, ces interactions sont plus faibles (distances $\text{O}^{\text{yl}} \dots \text{K}$, 3,04-3,32 Å vs. 2,58-2,68 Å) et n'annulent pas les effets décrits précédemment.

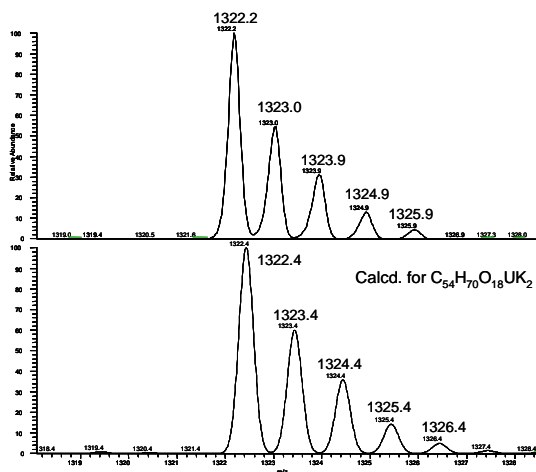
Figure III.16 : Spectres RMN ^1H à 400 MHz et 298K du complexe **12** dans la pyridine- d_5 ($C = 14,9 \text{ mM}$) en fonction de l'ajout de quantités progressives de 18C6. Les trois différentes espèces sont indiquées par des symboles.



I.4.7 Spectrométrie de masse du complexe 14

Le complexe **14** a également été analysé en spectrométrie de masse électrospray (ESI MS). Les mesures ont été effectuées dans un mélange pyridine/acétonitrile 1:5. Un seul pic est observé en spectrométrie de masse, il correspond au complexe monomère monochargé $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2][\text{K}(18\text{C}6)]_2\}^+$ de rapport $m/z = 1322$. Le profil isotopique théorique de ce complexe de formule brute $\text{C}_{54}\text{H}_{70}\text{O}_{18}\text{UK}_2$ a été calculé et comparé au profil expérimental. Ces résultats indiquent la présence du monomère en solution, aucune trace du dimère n'ayant été observée dans ces conditions.

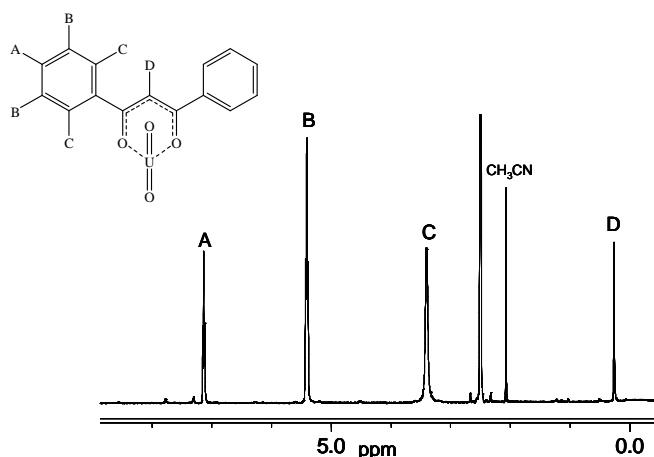
Figure III.17. ESI/MS du complexe $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(18\text{C}6)]_2$ (**14**) dans un mélange de solvant 1:5 pyridine/ CH_3CN a) Zoom sur le pic moléculaire b) Profil isotopique théorique pour le complexe $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2][\text{K}(18\text{C}6)]_2\}^+$.



I.4.8 Structure des complexes 12-14 dans le dmsu.

Au-delà du rôle du potassium qui a été discuté précédemment, nous avons vu que la dissolution des complexes **12-14** dans la pyridine permettait leur dissociation partielle jusqu'à l'obtention d'un équilibre entre tétramère et monomère (**12** et **13**) ou dimère et monomère (**14**). En revanche tant dans l'acétonitrile que dans le thf, une seule espèce tétramère non dissociée est présente. L'acétonitrile est pourtant un solvant plus dissociant que le thf ou la pyridine (à 25°C, $\epsilon_{\text{pyridine}} = 12,5$; $\epsilon_{\text{thf}} = 7,6$; $\epsilon_{\text{CH}_3\text{CN}} = 36,6$). Ceci semble indiquer que le seul pouvoir dissociant du solvant n'est pas responsable de la dissociation des complexes **12-14**. En revanche, ces résultats peuvent être interprétés en termes de pouvoir coordinant des différents solvants. La pyridine le plus coordinant parmi les trois peut entrer en compétition avec l'oxygène du groupement oxo de l'uranyle et donc casse l'interaction $\text{UO}_2^+ \dots \text{UO}_2^+$, favorisant la dissociation des complexes **12-14**.

De même, le dmsu est un solvant coordinant dont l'affinité à l'uranyle(V) a été démontrée.²⁴ Ainsi, la solubilisation des complexes **12-14** dans le dmsu- d_6 conduit à la présence d'une seule série de quatre signaux (cinq, lorsque l'éther couronne 18C6 est présent) en accord avec la présence d'une seule espèce de symétrie C_{2v} en solution (Figure III.18).

Figure III.18 : Spectre RMN ^1H à 400 MHz et 298K du complexe **13** dans le $\text{dms}\text{-d}_6$ ($C = 1,6 \text{ mM}$).

La présence de l'espèce monomère $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{dms}\text{o}]^-$ a été confirmée par des mesures de coefficient de diffusion. A partir de la valeur du coefficient de diffusion ($D = 1,56(3) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et de celui du complexe $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{dms}\text{o}]$ utilisé comme référence, une masse molaire de $940 \pm 75 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a été calculée pour un rayon hydrodynamique de $7,0 \text{ \AA}$. Ces valeurs sont en accord avec la présence d'un monomère en solution et sont proches de celles obtenues lors de la dissolution du complexe **14** dans la pyridine. L'utilisation de la spectrométrie de masse n'est pas possible du fait du point d'ébullition élevé du dmso .

Tableau III.2 : Tableau récapitulatif des mesures des coefficients de diffusion.

Solvant	Composé	$D [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$	$r_{\text{sph}} [\text{\AA}]$	$M_{\text{sol}} [\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}]$ mesurée	Formule proposée
dms	$\text{U}^{\text{VI}}(\text{dbm})_2(\text{dms}\text{o})$ ($M = 794,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$1,64(2) \cdot 10^{-10}$	6,7		
	$\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_6\text{py}_{10}]\} \cdot \text{l}_2$ (12)	$1,56(3) \cdot 10^{-10}$	7,0	940 ± 75	$[\text{UO}_2(\text{dbm})_2(\text{dms}\text{o})]^-$
Pyridine	$\text{U}^{\text{IV}}(\text{dbm})_4$ ($M = 1130 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$3,52(3) \cdot 10^{-10}$	6,6		
	$\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_6\text{py}_{10}]\} \cdot \text{l}_2$ (12)	$2,21(2) \cdot 10^{-10}$	11,3	4045 ± 250	$\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\mu\text{-K}_6(\text{py})_x]\}^{2+}$ (espèce majoritaire)
	$\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_4(\text{CH}_3\text{CN})_4]\}$ (13)	$2,62(3) \cdot 10^{-10}$	9,5	2740 ± 260	$[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\mu\text{-K}_4(\text{py})_x]$ (espèce majoritaire)
	$[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(\text{18C6})]_2$ (14)	$3,65(5) \cdot 10^{-10}$	6,4	1010 ± 110	Echange entre $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2(\text{py})]^-$ et $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2(\text{py})\text{K}(\text{18C6})]$ $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_2^{2-} \cdot 2\text{K}(\text{18C6})^+$

L'addition progressive de dmsso dans une solution du complexe $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_6\text{py}_{10}]\} \cdot \text{I}_2$ (**12**) dans la pyridine favorise la formation des complexes **13** et $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{py}]^-$. Ceci est dû à la coordination du ligand dmsso qui casse progressivement l'interaction cation-cation et probablement remplace la pyridine pour former le complexe $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{dmsso}]^-$. Cependant pour un ratio pyridine/dmsso 100:5, les trois espèces sont en équilibre et leur quantité relative est approximativement identique. Après quelques heures, l'uranyle pentavalent commence à dismuter et l'apparition rapide du complexe $[\text{U}(\text{dbm})_4]$ permet de se retrouver dans une situation où toutes les espèces sont présentes dans des quantités approximativement équivalentes. Dans ces conditions, la mesure du coefficient de diffusion est possible pour toutes les espèces simultanément, permettant le calcul du rapport de leurs masses molaires (Tableau III.3). Cette mesure permet notamment de confirmer la présence du complexe $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{py}]^-$ en solution dans la pyridine. Elle confirme également la présence des deux assemblages tétramères dont l'un possède une masse plus faible que l'autre. Le rayon hydrodynamique ne peut pas être calculé dans ces conditions car la viscosité spécifique du milieu pyridine/dmsso dans le rapport 100:5 n'est pas connue.

Tableau III.3 : Tableau récapitulatif des mesures de coefficients de diffusion dans le mélange pyridine/dmsso. (**A** correspond à l'espèce représentée par les symboles bleus, **B**, rouges, et **C**, verts. S pour le solvant.)

Solvant	Espèce	D [m ² .s ⁻¹]	r _{sph} [Å]	M _{sol} [g.mol ⁻¹] mesurée	Formule proposée
Pyridine/dmsso	U ^{IV} (dbm) ₄ (M = 1130 gmol ⁻¹)	3.05(2) 10 ⁻¹⁰	/		
	A	2.13(9) 10 ⁻¹⁰	/	3317 ± 440	{[UO ₂ (dbm) ₂] ₄ [K ₆ (S) _x]} ²⁺
	B	2.32(2) 10 ⁻¹⁰	/	2567 ± 120	[UO ₂ (dbm) ₂] ₄ [K ₄ (S) _x]
	C	3.20(5) 10 ⁻¹⁰	/	978 ± 90	[UO ₂ (dbm) ₂ (S) _x] ⁻

I.4.9 Résumé des structures en solution des complexes 12-14.

Nous avons vu que **12** et **13** sont sous forme tétramère neutre $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_4(\text{thf})_x]$ dans le thf tandis que leur dissolution dans la pyridine conduit à un mélange d'espèce où la forme majoritaire reste tétramère. **14** est dissocié dans la pyridine bien que sa cristallisation sous forme dimère à partir d'une solution de pyridine nous indique un probable échange entre les deux formes. Le rôle probable du potassium sur la formation du tétramère en solution a été discuté. Finalement, les trois assemblages **12-14** sont complètement dissociés dans le dmsso, indiquant qu'un solvant coordinant suffisamment donneur permet de casser l'interaction $\text{UO}_2^+ \dots \text{UO}_2^+$.

Tableau III.4 : Tableau récapitulatif des mesures RMN et des structures attribuées en solution pour les trois assemblages (**12-14**) obtenus à l'état solide.

Solvant	Composé			Formule proposée
dmsO	$\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_6\text{py}_{10}]\} \cdot \text{I}_2$ (12)	Une espèce	C_{2v}	
	$\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_4(\text{CH}_3\text{CN})_4]\}$ (13)	Une espèce	C_{2v}	$[\text{UO}_2(\text{dbm})_2(\text{dmsO})]^-$
	$[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(\text{18C6})]_2$ (14)	Une espèce	C_{2v}	
thf	$\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_6\text{py}_{10}]\} \cdot \text{I}_2$ (12)	Une espèce	C_{4h}	$[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_4(\text{thf})_x]$
	$\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_4(\text{CH}_3\text{CN})_4]\}$ (13)	Une espèce	C_{4h}	$[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_4(\text{thf})_x]$
Pyridine	$\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_6\text{py}_{10}]\} \cdot \text{I}_2$ (12)	Trois espèces	C_{4h} C_{4h} C_{2v}	$\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_6(\text{Py})_x]\}^{2+}$ (espèce majoritaire) $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_4(\text{Py})_x]$ $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2(\text{py})]^-$
	$\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_4(\text{CH}_3\text{CN})_4]\}$ (13)	Deux espèces	C_{4h} C_{2v}	$[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_4(\text{Py})_x]$ (espèce majoritaire) $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2(\text{py})]^-$
	$[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(\text{18C6})]_2$ (14)	Une espèce	C_{2v}	Echange entre $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_2^{2-} 2\text{K}(\text{18C6})^+$ et $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2(\text{py})]^- \text{K}(\text{18C6})^+$

Une fois la structure en solution des assemblages **12-14** élucidée, il est possible d'utiliser ces informations pour relier ces structures à leurs caractéristiques spectroscopiques et leur stabilité en solution. Nous verrons dans les paragraphes suivants, les caractérisations par spectroscopie Visible-proche infrarouge, ainsi que leur stabilité vis-à-vis de la dismutation étudiée par RMN.

I.4.10 Spectroscopie Visible-Proche Infrarouge (Vis-PIR)

Les spectres Vis-PIR des complexes **12-14** ont été enregistrés dans la pyridine et dans le dmsO pour des concentrations de quelques millimolaires et sont présentés Figure III.19. Les bandes observées possèdent des coefficients d'extinction (ϵ) faibles (entre 300 et 1100 $\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$). Ces valeurs sont en accord avec la présence de bandes correspondant à des transitions interdites par les règles de Laporte. Ces transitions peuvent être de deux natures différentes dans le cas de l'uranyle. Elles peuvent correspondre à des bandes de transfert de charge du ligand oxo vers le métal uranium (LMCT) ($\delta_u, \phi_u \leftarrow \sigma_u$) ou à des bandes de transition f-f ($u \leftarrow u$). Les bandes de transfert de charge de l'uranyle(VI) sont observées à des longueurs d'onde d'environ 455 nm (22 000 cm^{-1}). Or, selon certains résultats expérimentaux et théoriques, les bandes de transfert de charge de l'uranyle(V) devraient être observées

pour des valeurs plus élevées en énergie (donc de longueur d'onde plus basse).²⁴ Cependant, récemment, le groupe de V.Vallet a déterminé par le calcul que la première transition de transfert de charge de l'anion $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{5-}$ intervenait pour une énergie de $17\,389\text{ cm}^{-1}$ (575 nm).²⁵ Comme les résultats expérimentaux ne présentent pas de bande autour de cette valeur, c'est la bande située à une énergie de $13\,200\text{ cm}^{-1}$ (757 nm) qui est attribuée dans ce cas à la bande de transfert de charge. Ainsi, si le groupe d'Ikeda considère qu'au dessus de 500 nm les bandes observées ne peuvent être attribuées qu'à des transitions f-f (et pas à des bandes de transfert de charge),²⁴ les travaux de Vallet *et al.* semblent indiquer que la présence de bandes de transfert de charge LMCT ne peut être complètement exclue.²⁵ De plus, les résultats précédents de la littérature semblent montrer que la valeur des transitions observées est très dépendante du ligand situé en position équatorial.²⁴

La position des bandes observées entre 400 et 1000 nm (Tableau III.5) est approximativement identique que l'on soit dans la pyridine, dans le dmsou sous forme tétramère ou sous forme monomère. Ceci semble indiquer que les changements électroniques sur le centre U(V) dus à la formation du tétramère ou à la présence d'une molécule de solvant (pyridine ou dmsou) dans la sphère de coordination sont faibles.

En revanche, si leur position est identique, l'intensité relative des bandes est modifiée lorsque la forme majoritaire du complexe en solution est tétramère ou monomère. Ainsi, pour les complexes **12** et **13**, majoritairement sous forme tétramère en solution dans la pyridine, la bande située vers 630 nm possède un ϵ autour de $1000\text{ cm}^{-1}\text{ M}^{-1}$, alors pour que les complexes **13** dans le dmsou et **14** dans la pyridine (principalement sous forme monomère dans ces conditions), la valeur de l' ϵ est considérablement diminuée ($350\text{-}540\text{ cm}^{-1}\text{ M}^{-1}$). A l'inverse, les ϵ sont d'environ $350\text{ cm}^{-1}\text{ M}^{-1}$ dans un cas (tétramères) et d'environ $900\text{ cm}^{-1}\text{ M}^{-1}$ dans l'autre (monomères) pour la bande située autour de 850 nm.

Figure III.19 : Spectre Vis-PIR du complexe **13** dans la pyridine (rose) et dans le dmsso (vert) et des complexes **12** (rouge) et **14** (bleu) dans la pyridine.

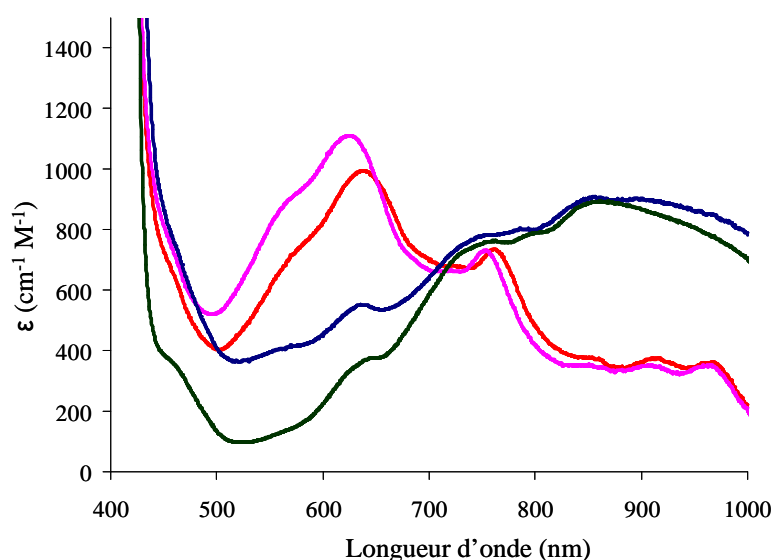


Tableau III.5 : Tableau récapitulatif des mesures de spectroscopie Visible-PIR.

Complexe	Solvant	Forme	λ (nm) (ϵ ($\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$))
$\{\text{[UO}_2(\text{dbm})_2\text{]}_4[\text{K}_4(\text{CH}_3\text{CN})_4]\}$ (13)	pyridine	tétramère	623 (1110) ; 747 (720) ; 855 (350) ; 904 (350) ; 962 (350)
$\{\text{[UO}_2(\text{dbm})_2\text{]}_4[\text{K}_6\text{py}_{10}]\} \cdot \text{I}_2$ (12)	pyridine	tétramère	635 (990) ; 757 (716) ; 856 (370) ; 908 (370) ; 962 (360)
$\{\text{[UO}_2(\text{dbm})_2\text{]}_4[\text{K}_4(\text{CH}_3\text{CN})_4]\}$ (13)	dmsso	monomère	630 (350) ; 726 (740) ; 850 (910)
$[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(\text{18C6})]_2$ (14)	pyridine	monomère	629 (540) ; 738 (760) ; 853 (900)

La valeur du coefficient d'extinction est reliée à la probabilité de transition. Sa valeur est d'autant plus faible que le métal se trouve dans un environnement centrosymétrique. Ainsi, dans le cas de l'anion $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{5-}$, elles sont particulièrement faibles ($0,2\text{-}3,6 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$), probablement du fait de la géométrie bipyramide hexagonale centrosymétrique (D_{6h}) autour de l'uranium, tandis que pour le complexe $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{dmsso}]$, la géométrie bipyramide pentagonale non-centrosymétrique (D_{5h}) lève en partie l'interdiction, ce qui explique les valeurs d' ϵ plus élevées ($300\text{-}1000 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$).²³ De plus, nous avons vu que les orbitales f pouvaient se mélanger avec celles du ligand (covalence) ou encore avec les orbitales d situés à des valeurs énergétiques très proches. Si la transition implique un de ces états partiellement mélangé à des orbitales du ligand ou des orbitales d, elle peut alors être partiellement autorisée, d'où des valeurs d' ϵ plus élevées.

Dans notre cas, la géométrie autour du métal peut être assimilée à une bipyramide pentagonale non-centrosymétrique (symétrie D_{5h}) pour chaque complexe, on observe d'ailleurs peu d'écart entre

les valeurs minimum et maximum des ϵ selon que l'on ait un tétramère et un monomère en solution. Cependant il est possible que i) la présence du potassium et ii) la structure rigide du tétramère en solution influent sur i) la symétrie ponctuelle autour de l'uranium et/ou ii) la structure électronique des complexes favorisant dans le cas des tétramères la bande située à 630 nm et dans celui des monomères, la bande située à 850 nm. Des études plus approfondies, notamment des calculs théoriques, seront nécessaires pour aller plus loin dans la discussion.

1.5. Stabilité des complexes 12-14 en solution

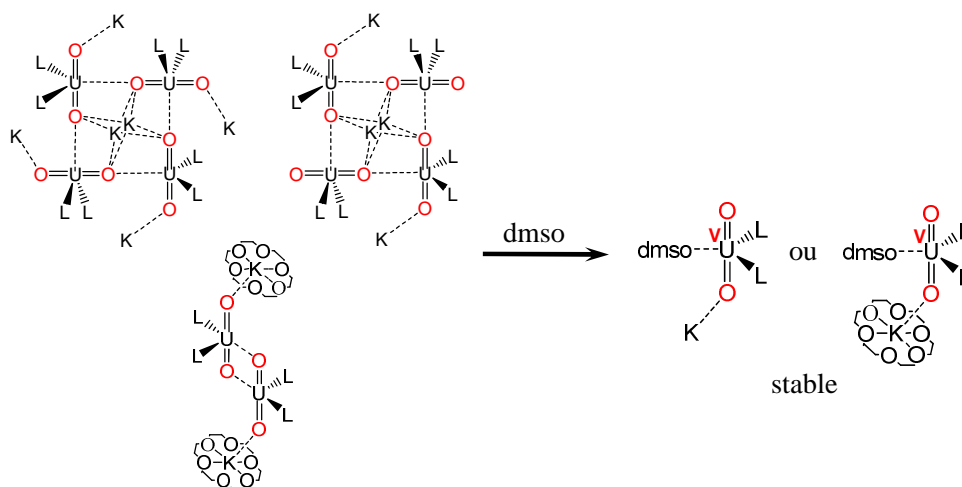
Nous avons vu en introduction que l'uranyle pentavalent dismutait facilement en uranium(IV) et en uranyle(VI). L'étude et la compréhension du ou des mécanisme(s) de cette dismutation constitue un enjeu majeur tant on suppose que ces intermédiaires pentavalents peuvent jouer un rôle essentiel dans les processus de réduction de l'uranyle(VI) en uraninite (UO_2) insoluble.²⁶⁻²⁹ De récents travaux portant sur l'étude de la stabilisation de composés d'uranium(V)^{30,31} semblent rejoindre les conclusions des calculs théoriques qui proposent des intermédiaires dimères $\text{U}^{\text{V}}\text{-U}^{\text{V}}$ dans le mécanisme de dismutation.^{32,33}

Nous allons développer l'étude de la stabilité des complexes d'uranyle(V) et tenter de relier la structure en solution à la stabilité vis-à-vis de la dismutation. Ces études sont réalisées par spectroscopie RMN du proton.

1.5.1 Stabilité des complexes dans le dmsO

Les complexes **12-14** sont sous forme monomère $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2(\text{dmsO})]^-$ dans le dmsO. Le suivi par RMN des solutions dans le dmsO n'a pas permis de montrer de trace de produits de décomposition après un mois. L'absence de décomposition dans le dmsO peut s'expliquer par la présence du dmsO dans la sphère de coordination qui prévient toute interaction cation-cation $\text{UO}_2^+ \dots \text{UO}_2^+$ éventuelle. Cette interaction a été proposée comme intermédiaire de dismutation.

Schéma III.3



La stabilité du complexe $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2(\text{dmsou})]^-$ a été étudiée dans le dmsou en présence de 1000 équivalents d'eau. Au bout de deux jours, environ 3% de produit de décomposition a pu être observé. Ce résultat indique le rôle de l'eau dans le mécanisme de la dismutation, même en milieu non aqueux.

I.5.2 Stabilité du complexe $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(\text{18C6})]_2$ (**14**) dans la pyridine

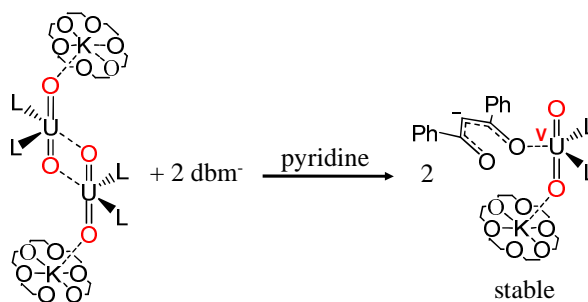
La décomposition du complexe **14** a été suivie par RMN dans la pyridine. Dans ce solvant nous avons déterminé que la forme majoritaire était le monomère $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{py}]^-$ mais qu'un échange avec la forme dimère ne pouvait pas être exclu en raison de la cristallisation du dimère à partir de ce solvant. La dismutation du complexe commence 20h après dissolution et après trois jours, environ 40% du complexe de départ est décomposé. Néanmoins, la décomposition ralentit au fur et à mesure du temps et au bout de deux semaines, 45% du complexe de départ est encore présent. Les produits de décomposition pouvant être identifiés par RMN après sept jours sont le complexe d'uranium(IV) $[\text{U}(\text{dbm})_4]$ (7% par rapport à l'uranium) et une grande quantité de ligand libre, dbm^- . Ceci signifie que le mécanisme de décomposition implique surtout la dissociation du ligand. La dissociation de ligands bidentés a été également observée par le groupe d'Hayton lors de la décomposition de complexes d'uranyle(V).^{7,34} La stœchiométrie de la réaction de la dismutation n'est pas élucidée et des espèces se formant au cours de la réaction ne sont pas attribuées (Tableau III.6). Un projet de collaboration en spectrométrie de masse est en cours au laboratoire afin de tenter d'y parvenir.

Tableau III.6 : Tableau récapitulatif de la dismutation du dimère $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(\text{18C6})]_2$ dans la pyridine. Les pourcentages sont donnés en fonction de la quantité initiale d'uranium (*pourcentage donné en fonction de la quantité initiale de ligand).

	$[\text{UO}_2(\text{dbm})_2(\text{py})]^-$	$[\text{U}(\text{dbm})_4]$	$[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{py}]$	Non identifié	dbm^- *
0 jour	100 %				
3 jours	60 %	2 %	?	38 %	13 %
7 jours	45 %	7 %	?	45 %	21 %
17 jours	42 %	9 %	?	46 %	29 %

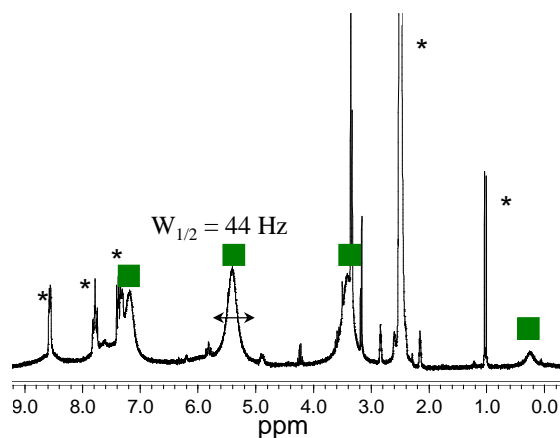
Le ralentissement de la réaction de dismutation est cependant corrélé à la dissociation du ligand. En effet, lorsque le ligand est libre en solution, il peut coordiner de façon monodentée le motif $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]^-$ pour former l'adduit $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{dbm}]^{2-}$. Ainsi, l'interaction cation-cation $\text{UO}_2^+ \dots \text{UO}_2^+$ entre en compétition avec la coordination du ligand dbm^- et la dismutation se ralentit. Cette proposition a été confirmée en ajoutant un excès de ligand libre au moment de la dissolution du complexe **14**. Dans ce cas aucune dismutation n'est observée après plusieurs jours prouvant que la présence de ligand libre dans la pyridine empêche la formation du dimère et par conséquent interdit la dismutation.

Figure III.20 : Dissolution du dimère dans la pyridine en présence d'un excès de ligand libre dbm^- .



Lors de la réaction de dismutation, aucune trace de composés d'uranyle(VI) n'a été observée, cependant lors de la dismutation, un élargissement des pics correspondant au complexe d'uranyle(V) a été observé. Cet élargissement peut être dû à un échange entre différentes espèces. Or l'ajout d'un équivalent du complexe $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{py}]^-$ au complexe $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2(\text{py})]^-$ ne conduit pas à l'apparition des signaux du complexe d'uranyle(VI) mais à l'élargissement des signaux du complexe d'uranyle(V) (Figure III.21). L'élargissement des signaux du complexe $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2(\text{py})]^-$ lors de la dismutation est donc en accord avec la présence du complexe $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{py}]^-$ parmi les produits de décomposition.

Figure III.21 : Spectre RMN ^1H à 400 MHz et 298K du complexe **14** dans la pyridine- d_5 en présence d'un équivalent du complexe $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{py}]$. (Largeur initiale $w_{1/2} = 20$ Hz, * solvants).



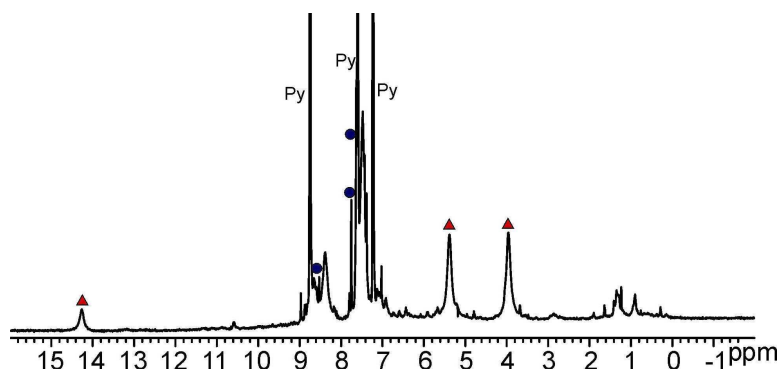
I.5.3 Stabilité des complexes **12** et **13** dans la pyridine

La dismutation du tétramère $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_6\text{py}_{10}]\} \cdot \text{I}_2$ (**12**) dans la pyridine commence après environ 20h après sa solubilisation et se termine après environ sept jours. Les complexes d'uranium(IV) $[\text{U}(\text{dbm})_4]$ (25%, symboles rouges) et d'uranyle(VI) $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{py}]$ (10%, symboles bleus) sont clairement identifiables. De nombreux signaux sont présents à la fin de la réaction dans la zone diamagnétique. Ces espèces, dont peut faire partie le ligand libre dbm^- , n'ont pu être identifiés (Figure III.22). Le complexe **13** a le même comportement dans la pyridine, indiquant que l'échange entre les différentes espèces ne semble pas intervenir dans les mécanismes de dismutation.

Tableau III.7 : Tableau récapitulatif de la dismutation des complexes **12** et **13** dans la pyridine. Les pourcentages sont donnés en fonction de la quantité initiale d'uranium.

	$[\text{UO}_2(\text{dbm})_2(\text{py})]^-$	$[\text{U}(\text{dbm})_4]$	$[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{py}]$	Non identifié	$\text{dbm}^- *$
0 jour	100 %				
7 jours	0 %	25 %	10 %	65 %	?

Figure III.22 : Spectre RMN ^1H à 400 MHz et 298K du complexe **12** dans la pyridine- d_5 après sept jours. Les symboles bleus correspondent au complexe $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{py}]$, les triangles rouges au complexe $[\text{U}(\text{dbm})_4]$.



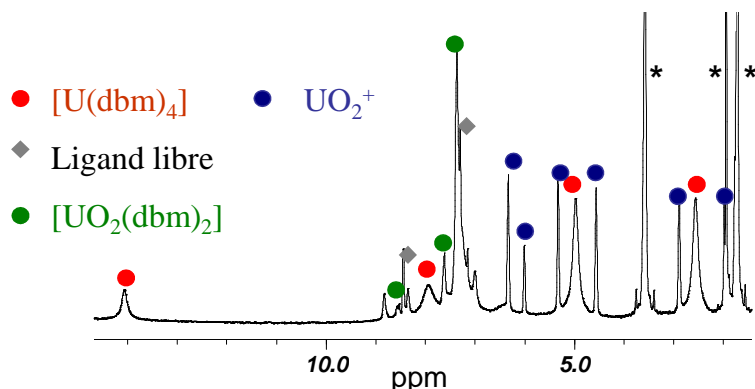
I.5.4 Stabilité du complexe $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_4(\text{CH}_3\text{CN})_4]\}$ (**13**) dans le thf

La décomposition du complexe **13** a été suivie par RMN dans le thf- d_8 . Seule l'espèce tétramère est présente dans ces conditions ce qui simplifie le suivi de la décomposition. Le schéma de décomposition est similaire à celui qui vient d'être décrit pour les complexes **12** et **13** dans la pyridine mais est plus lent. La dismutation du complexe commence après 20h après dissolution mais 30% du complexe de départ est toujours présent après sept jours. La décomposition ralentit également au fur et à mesure du temps, comme dans le cas du complexe **14** dans la pyridine. Un exemple de spectre RMN en cours de dismutation est donné Figure III.23. La dismutation est terminée après 25 jours. Les produits de décomposition qui ont pu être identifiés en RMN sont le complexe d'uranium(IV) $[\text{U}(\text{dbm})_4]$ (30%), le complexe d'uranyle(VI) $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{thf}]$ (10%) et le ligand libre, dbm^- (5%). L'élargissement des pics des produits de décomposition s'explique par un probable échange entre ces espèces.

Tableau III.8 : Tableau récapitulatif de la dismutation du complexe **13** dans le thf. Les pourcentages sont donnés en fonction de la quantité initiale d'uranium (*, le pourcentage donné en fonction de la quantité initiale de ligand).

	$[\text{UO}_2(\text{dbm})_2(\text{thf})]^-$	$[\text{U}(\text{dbm})_4]$	$[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{thf}]$	Non identifié	dbm^- *
0 jour	100 %				
2 jours	65 %	8,5 %	3 %	23,5 %	?
7 jours	30 %	16 %	7 %	47 %	2 %
18 jours	19 %	24 %	10 %	47 %	4 %
25 jours	0 %	32 %	11 %	57 %	5 %

Figure III.23 : Spectre RMN ^1H à 400 MHz et 298K du complexe **13** dans le thf- d_8 après sept jours. (*, solvants et impuretés)

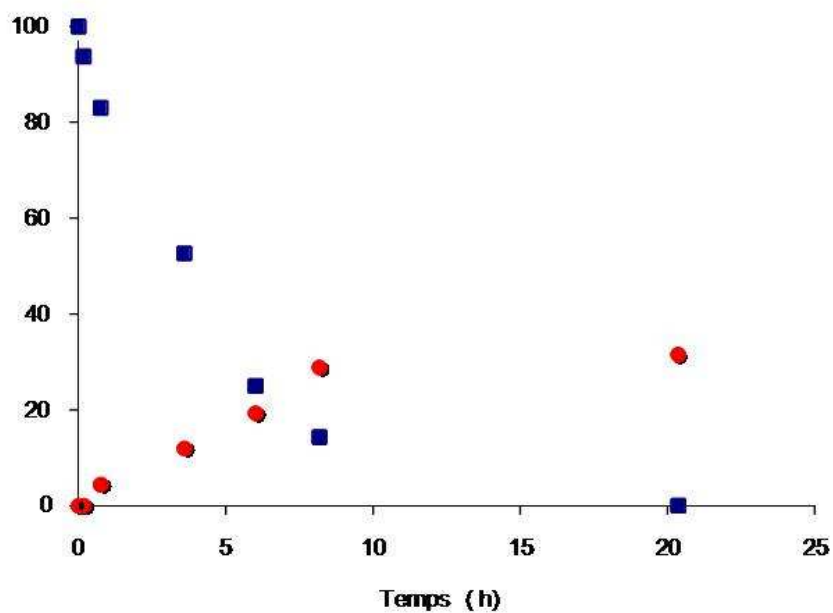


I.5.5 Stabilité en présence d'eau.

L'étude de la décomposition du complexe **13** a également été réalisée en présence de quatre équivalents d'eau dans le thf- d_8 . Dans ces conditions, le schéma de décomposition semble être le même qu'en absence d'eau. On observe la dismutation du complexe **13** pour former les complexes $[\text{U}(\text{dbm})_4]$ et $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{thf}]$, et le ligand libre dans des proportions équivalentes. L'eau ne semble pas avoir d'effet sur la dissociation du ligand, ni sur les produits formés. En revanche, notons que la cinétique de dismutation est considérablement accélérée. En effet, si dans le thf- d_8 anhydre, la décomposition totale du complexe prend 25 jours, dans le cas de cette expérience avec un équivalent d'eau par uranyle(V) (donc quatre par complexe **13**), le temps de décomposition est d'environ 20h soit environ 30 fois plus vite. Ce résultat souligne l'effet de l'eau dans le mécanisme de dismutation, comme il a pu être montré de façon plus partielle dans le dmso.

Le spectre caractéristique du monomère n'est pas présent, ce qui indique qu'à l'échelle de temps de la RMN, le tétramère est toujours formé en solution. La présence d'eau ne semble donc pas favoriser sa dissociation ou toute dissociation éventuelle est associée à une réaction de dismutation. De plus, les produits de décomposition sont présents dans les mêmes proportions, révélant que l'action de l'eau n'est pas oxydante non plus et agit bien comme vecteur acide catalysant la réaction de dismutation. Les calculs théoriques et études expérimentales précédentes^{32,33} suggèrent la formation d'un dimère cation-cation puis la protonation du groupement oxo engagé dans l'interaction comme étape clef du mécanisme de dismutation. Ces résultats sont en accord avec le rôle important de l'eau dans la dismutation de l'uranyle(V) en milieu non aqueux. Cependant des études mécanistiques plus détaillées seraient nécessaires pour élucider le mécanisme de dismutation.

Figure III.24 : Suivi cinétique suivi par RMN complexe **13** dans le thf-d₈. % des espèces par rapport à l'uranium en fonction du temps (en heures). Les symboles bleus correspondent au complexe **13** et les symboles rouges au complexe d'uranium(IV) [U(dbm)₄].



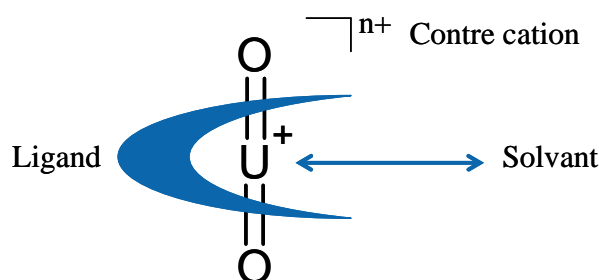
II. Synthèse de complexes monomères d'uranyle(V)

II.1. Introduction

Dans le cas des assemblages polymétalliques nous avons vu que l'utilisation du polymère d'uranyle(V) (**10**) permet d'obtenir des complexes d'uranyle(V) dans différents solvants. La relative stabilité de ces complexes obtenus vis-à-vis de la dismutation a permis l'isolation et la synthèse de deux nouveaux complexes polymétalliques, un tétramère, $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_4(\text{CH}_3\text{CN})_4]\}$ (**13**) et un dimère $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(18\text{C}6)]_2$ (**14**). Les conditions nécessaires à leur formation et leur dissociation ont été étudiées grâce à différentes spectroscopies. Nous avons vu notamment les aspects de compétition entre le solvant et l'interaction cation-cation pour la formation ou non l'assemblage en solution ainsi que le rôle du potassium, qui est ici contre ion du complexe anionique $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]^-$. L'étude de la dismutation de ces complexes suivie par spectroscopie RMN a également permis de montrer que la formation d'espèces cation-cation semble être une étape primordiale dans le mécanisme de dismutation.

Les problèmes rencontrés au cours de ce travail, tels que la dissociation du ligand bidenté, la dissociation du dimère dans la pyridine ou encore le rôle parfois complexe du potassium montrent qu'il est difficile de dissocier l'aspect structural et électronique de son rôle dans la formation des assemblages. Pour ces raisons, nous avons décidé de nous intéresser à des ligands tétradentés en espérant faciliter la formation de monomères dans un premier temps afin d'étudier les rôles i) du ligand ii) du solvant et iii) du contre ion sans avoir à tenir compte de la formation d'assemblages (Figure III.25) et afin de réduire la dissociation du ligand pour les études de stabilité et mieux identifier les produits de dismutation. Dans la partie qui va suivre, nous présenterons la synthèse de nouveaux complexes monomères en solution ainsi que leur étude détaillée au moyen de différentes méthodes de caractérisation.

Figure III.25 : Schéma des différents paramètres à prendre en compte pour étudier la stabilité des complexes d'uranyle(V).



II.2. Réaction du polymère **10** et du ligand salophen²⁻

Par rapport aux ligands bidentés que nous avons présentés, les ligands tétradentés présentent l'avantage de favoriser la complexation en raison d'un effet chélate plus fort. La présence de seulement quatre atomes donneurs dans la sphère de coordination en position équatoriale de l'uranyle, laisse cependant une place libre pour la coordination éventuelle d'un oxo d'un autre uranyle (interaction cation-cation) ou encore d'une molécule de solvant. Ainsi, contrairement au ligand macrocyclique proposé par le groupe d'Arnold qui complète la sphère de coordination de l'uranyle en position équatoriale,⁵ l'interaction $\text{UO}_2^+ \dots \text{UO}_2^+$ n'est pas interdite dans ce cas. Nous pouvons donc étudier l'effet des différents paramètres décrits ci-dessus sur la formation d'éventuelles interactions cation-cation et par conséquent sur la stabilité des complexes d'uranyle(V).

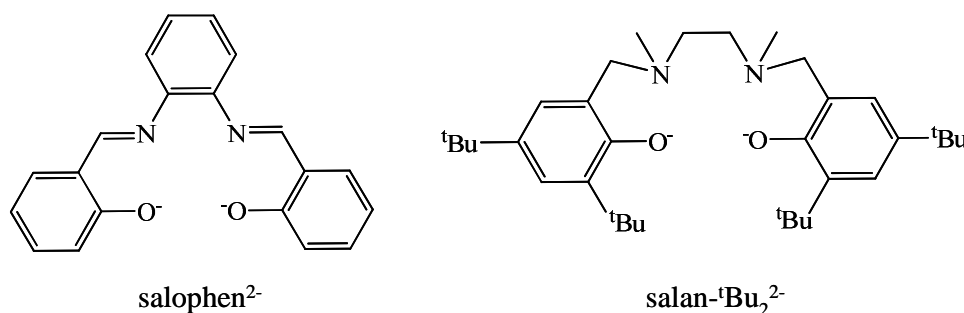
Les complexes d'uranyles(V) avec les bases de Schiff dont le ligand salophen²⁻ (bis(salicylidène)1,2-phénylènediaminato) sont connus dans la littérature. Ils ont été préparés par réduction électrochimique dans le dmso et le dmf mais jamais isolés par cette méthode.³⁵ Cependant, lors d'études préliminaires réalisées au laboratoire, la réaction du ligand salophen²⁻ avec le polymère **10** dans la pyridine, n'a pas permis d'isoler le complexe d'uranyle(V) correspondant. Le spectre RMN apparaissait très compliqué dès le début. Dans la pyridine on obtient un mélange des complexes d' $\text{UO}_2(\text{V})$, $[\text{U}(\text{IV})\text{salophen}]$ et $[\text{UO}_2(\text{VI})\text{salophen}]$. La caractérisation du complexe d'uranyle(V) est en cours.

Dans d'autres solvants la caractérisation des espèces en solution est plus difficile et des spectres RMN difficiles à interpréter ont été obtenus. Ils pourraient s'expliquer, soit par une réactivité du ligand imine soit par des phénomènes de dimérisation déjà observés pour l'uranyle(VI).³⁶

Sur la base de ces constatations, nous avons décidé de moduler la structure du ligand pour parvenir à obtenir des informations plus claires. Ainsi, les imines, potentiellement réactives ont été remplacées

par des amines tertiaires et des groupements *tert*-butyle ont été ajoutés en position 3 et 5 sur le cycle aromatique afin de prévenir des interactions cation-cation ou la formation d'éventuels dimères. Dans le paragraphe suivant, nous présenterons donc les résultats de la réaction du complexe **10** avec le ligand $\text{salan-}^t\text{Bu}_2^{2-}$ (N,N'-bis(2-hydroxybenzyl-3,5-di-*tert*-butyl)-1,2-diméthylaminométhane).

Schéma III.4.



II.3. Le ligand $\text{salan-}^t\text{Bu}_2^{2-}$

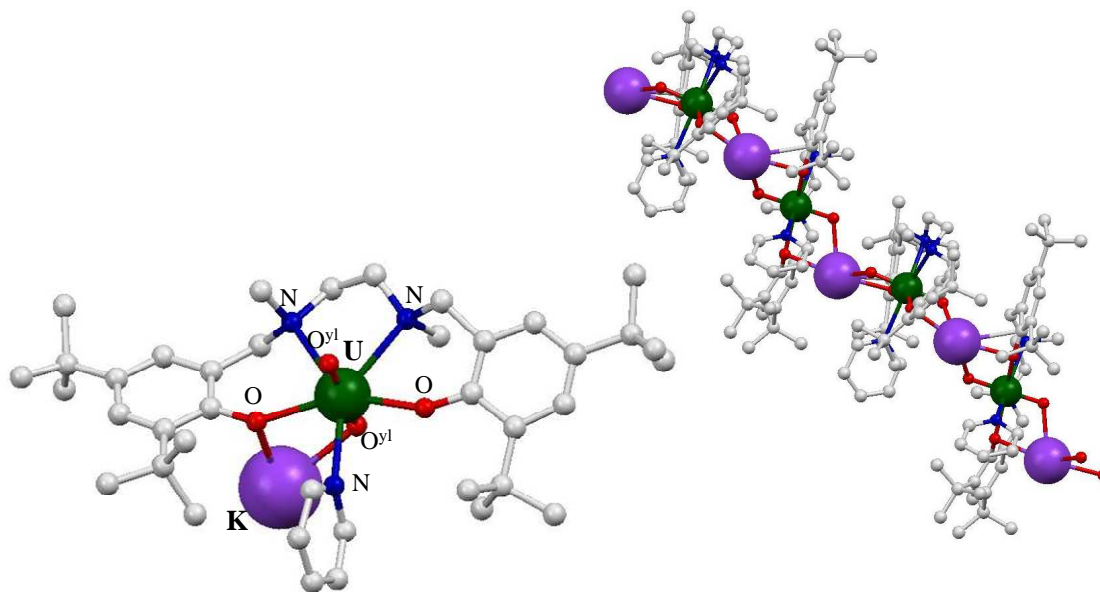
II.3.1 Synthèse du complexe $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})\text{K}]_n$ (**15**)

La réaction du ligand $\text{salan-}^t\text{Bu}_2^{2-}$ avec le complexe **10** dans la pyridine résulte en quelques minutes en la dissolution entière du polymère **10** pour former une solution rose orangé très claire. L'ajout par diffusion lente d'hexane dans cette solution a permis la cristallisation du complexe polymère $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})\text{K}]_n$ (**15**) sous forme d'aiguilles. Dans cette structure, l'uranium est heptacoordiné. La géométrie de la sphère de coordination correspond à une bipyramide pentagonale pour laquelle les deux azotes et les deux atomes d'oxygène du ligand $\text{salan-}^t\text{Bu}_2^{2-}$ se positionnent en position équatoriale par rapport au bâton uranyle. La sphère de coordination est complétée par une pyridine pour former le plan pentagonal équatorial (déviation au plan moyen, 0,07 Å). Dans cette structure, la charge de l'anion $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})]^-$ est contrebalancée par un ion potassium. L'ion potassium est coordonné par un ligand oxo du bâtonnet uranyle, par un oxygène phénolate du ligand appartenant à un motif $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})]^-$ et par un ligand oxo et un oxygène phénolate du ligand d'un motif $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})]^-$ voisin. Cette liaison entre des motifs voisins au travers du potassium et de l'interaction cation-cation $\text{UO}_2^+ \dots \text{K}^+$ forme le polymère final, $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})\text{K}]_n$ (**15**).

La liaison K-O^{yl} (2,68(2) Å) est plus courte que celle observée dans le polymère **10** (2,84(7) Å)³ mais est en accord avec les valeurs rapportées pour **12** et **13** (2,58(1)-2,68(1)). L'angle $\text{U} \dots \text{O} \dots \text{K}$ est de 112° au lieu d'approximativement 180° dans **10** (175,54° et 178,98°) et contribue au rapprochement des cations uranium dans la structure cristalline (6,63 Å dans **15**, 9,35 Å dans **10**). Les distances de la liaison U-O^{yl} (1,819(12) Å et 1,830(12) Å) sont en accord avec la présence d'un

uranyle pentavalent dont les deux groupements oxo sont engagés dans des interactions cation-cation $\text{UO}_2^+ \dots \text{M}^+$ (entre 1,810(4) Å et 1,834(2) Å).^{3,9}

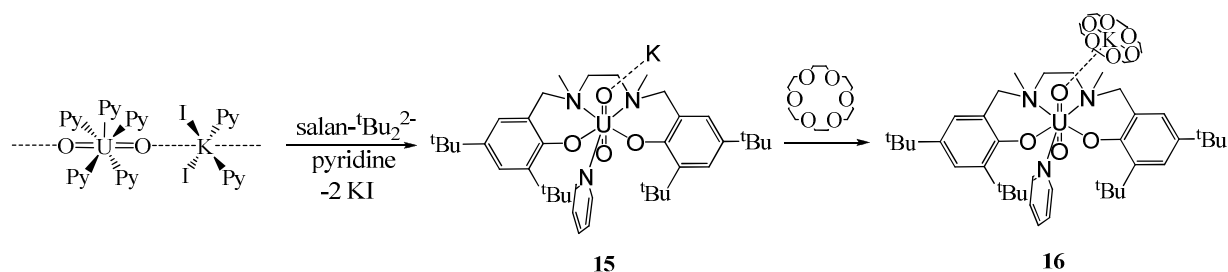
Figure III.26 : Structure du polymère $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})\text{K}]_n$ (**15**) (droite) représenté selon l'axe c (droite) et du complexe $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})\text{K}]$ isolé (gauche). Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour des raisons de clarté.



II.3.2 Synthèse du complexe $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})\text{K}$ (**16C6**) (**16**)

Comme nous venons de le voir ci-dessus la présence de potassium résulte en la formation d'un polymère de coordination. Pour prévenir la formation de ce polymère, et obtenir un monomère isolé, nous avons décidé d'ajouter l'éther couronne 18C6 après la réaction de **10** avec le ligand $\text{salan-}^t\text{Bu}_2^{2-}$ dans la pyridine (schéma III.5).

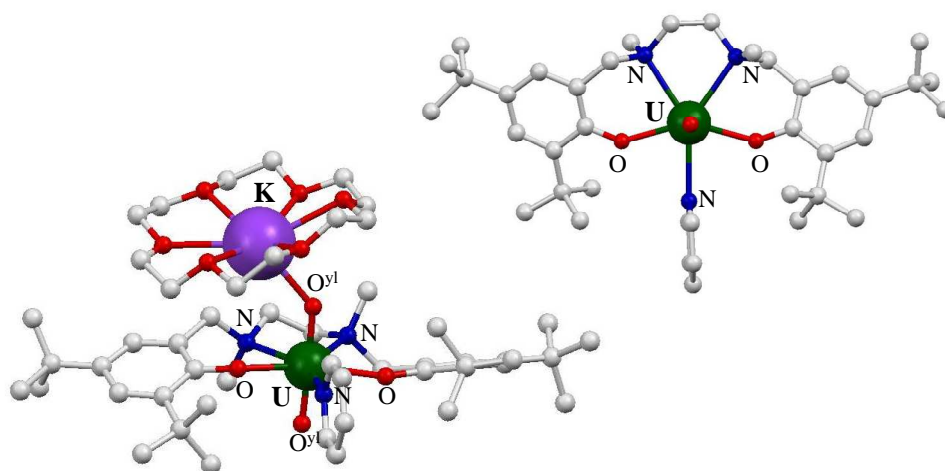
Schéma III.5



Des cristaux de ce composé ont été obtenus à partir d'une solution de toluène dans lequel ils se forment lentement. Comme pour la structure du complexe **15**, l'uranium est heptacoordiné. La géométrie de la sphère de coordination correspond à une bipyramide pentagonale pour laquelle les

deux azotes et les deux atomes d'oxygène du ligand $\text{salan-}^t\text{Bu}_2^{2-}$ se positionnent en position équatoriale par rapport au bâton uranyle. La sphère de coordination est complétée par une pyridine pour former le plan pentagonal équatorial (déviations au plan moyen 0,10 Å). Notons qu'en solution dans le toluène, la pyridine reste coordonnée confirmant que la pyridine est un bon ligand pour l'uranyle pentavalent. Dans cette structure, la charge de l'anion $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})]^-$ est contrebalancée par un ion potassium complexe par l'éther couronne 18C6.

Figure III.27 : Structure du complexe **16** représenté selon l'axe du plan équatorial (gauche) et de l'anion $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})]^-$ représenté selon l'axe de l'uranyle (droite). Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour des raisons de clarté.



La différence entre les deux structures se situe au niveau de la coordination du potassium. En effet, la présence d'éther couronne 18C6 en solution résulte en la coordination du potassium qui devient acide de Lewis plus faible et moins bon ligand pour l'oxo du groupement uranyle. Cependant, une coordination résiduelle subsiste ce qui montre encore une fois l'affinité particulière que possède le groupement oxo de l'uranyle pentavalent envers le potassium. A cause de la gêne stérique due à l'éther couronne 18C6 ou à cause de la diminution de l'acidité de Lewis du potassium, une seule interaction subsiste cependant et le complexe **16** apparaît donc isolé dans la maille cristalline et non comme un polymère. Cependant, la comparaison des distances $\text{K}^+-\text{O}^{\text{yl}}$ et $\text{K}(\text{18C6})^+-\text{O}^{\text{yl}}$ des deux complexes (respectivement 2,68(2) Å et 2,652(2) Å) ne permet pas de dire si l'interaction est plus, moins ou également forte dans l'un ou l'autre cas. Tout comme pour le complexe **14** présenté dans la première partie de ce chapitre, la distance moyenne $\text{U}-\text{O}^{\text{yl}}$ engagée dans l'interaction $\text{UO}_2^+ \dots \text{UO}_2^+$ est plus longue pour le complexe **16** (1,83(2) Å) et que celle rapportée dans le complexe **15** (distance moyenne 1,86(1) Å).

Dans le but de mettre en évidence les effets structuraux et électroniques de la présence d'un cation coordonnant sur la structure électronique et sur la stabilité des complexes d'uranyle pentavalent, nous avons décidé de nous affranchir de la présence du potassium. Vu la difficulté à obtenir un complexe de départ qui ne contienne pas de potassium, nous avons décidé d'utiliser une autre méthode pour préparer un complexe d'uranyle(V) présentant un cation non coordonnant. La synthèse de composés d'uranyle(V) par réduction d'un homologue hexavalent par le cobaltocène a déjà permis d'obtenir des complexes ioniques.⁶⁻⁸ Nous avons choisi d'utiliser cette stratégie pour nous affranchir du potassium.

II.3.3 Synthèse du complexe $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})]$ (**17**)

La synthèse du complexe $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})]$ (**17**) a été réalisée dans la pyridine à partir du nitrate d'uranyle et du ligand $\text{H}_2\text{salan-}^t\text{Bu}_2$ utilisé comme tel. Après évaporation de la solution rouge du complexe résultant, le résidu est dissout à chaud dans l'hexane puis refroidi au congélateur à -20°C . Un composé cristallin rouge du complexe **17** apparaît. Comme pour les deux structures présentées avec ce ligand, l'uranium est heptacoordiné. La géométrie de la sphère de coordination correspond à une bipyramide pentagonale pour laquelle les deux azotes et les deux atomes d'oxygène du ligand $\text{salan-}^t\text{Bu}_2^{2-}$ se positionnent en position équatoriale par rapport au bâton uranyle. La sphère de coordination est complétée par une pyridine pour former le plan pentagonal équatorial (déviations au plan moyen, 0,04 Å).

Figure III.28 : Structure du complexe **17**. Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour des raisons de clarté.

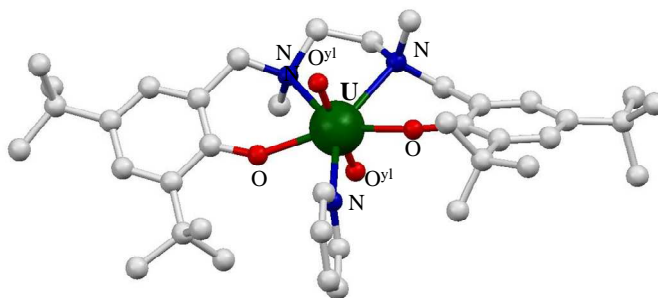


Tableau III.9 : Résumé des paramètres structuraux pour les complexes **15** et **17**

Paramètres structuraux	$\{[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})\text{K}]\}_n$ (15)	$[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{Py})]$ (17)
U-Oyl	1.82(1)	1.78(2)
U-Oy	1.830(12)	1.791(3)
U-O	2.35(4)	2.22(2)
U-N	2.70(2)	2.65(1)
U-N(py)	2.618(16)	2.593(5)

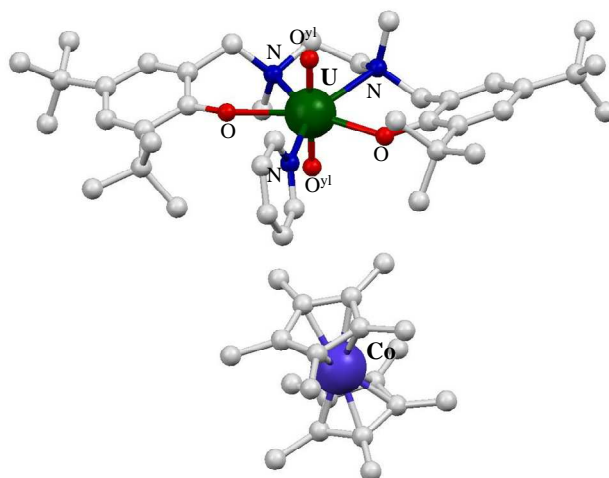
La comparaison des distances entre les complexes pentavalents et hexavalents permet d'observer une élongation aussi bien sur les distances U-O^{VI} que sur les distances U-O et U-N des ligands en position équatoriale. L'élongation de la liaison U-O^{VI} a été observée en spectroscopie infrarouge et la vibration de la liaison a été rapportée pour une valeur de 873 cm⁻¹ pour le complexe hexavalent **17** tandis que c'est la bande située à 750 cm⁻¹ qui a été attribuée à la vibration de la liaison U-O^{VI} pour le complexe polymère pentavalent **15**. La différence entre la valeur des deux bandes est de 123 cm⁻¹ et est en accord avec les différences observées en infrarouge lorsque l'on compare des complexes d'uranyle pentavalent et hexavalent.^{3,6-9,37} L'élongation des distances équatoriales est également en accord avec celles observées dans la littérature.¹⁴

II.3.4 Isolation du complexe [UO₂(salan-^tBu₂)(py)][Cp^{*}₂Co] (**18**)

A partir du complexe hexavalent **17** que nous venons de décrire, il est possible préparer un complexe par réduction. Ainsi, le couple décaméthylcobaltocénium/décaméthylcobaltocène possède un potentiel électrochimique de -1,94V (Valeur prise par rapport au couple ferrocénium/ferrocène) dans le CH₂Cl₂,³⁸ adapté à la réduction de l'uranyle(VI) en uranyle(V) (les potentiels rapportés en milieu non aqueux sont situés entre -0,52V et -1,82V).^{6,39}

Des cristaux du complexe [UO₂(salan-^tBu₂)(py)][Cp^{*}₂Co] (**18**) ont été obtenus. Néanmoins, le composé ne peut être obtenu analytiquement pur à cause de la difficulté à séparer le décaméthylcobaltocène en excès nécessaire pour accomplir la réaction. Comme tous les autres complexes d'uranyle hexavalent ou pentavalent décrits dans ce travail, la sphère de coordination de l'uranium heptacoordiné est bipyramide pentagonale, où l'on retrouve le ligand *trans*-dioxo dans l'axe et le ligand salan-^tBu₂²⁻ en position équatoriale autour de l'uranium coordinant celui-ci par deux atomes d'azote des amines et les deux atomes d'oxygène des phénolates. La sphère de coordination est complétée par une pyridine formant ainsi le pentagone du plan équatorial. Un résumé des paramètres structuraux pour les trois complexes d'uranyle pentavalent obtenus avec ce ligand (**15**, **16** et **18**) est présenté Tableau III.10. Il permet notamment d'insister sur les différences structurales observées lorsque l'on module le contre-cation (K⁺, K(18C6)⁺, Cp^{*}₂Co⁺).

Figure III.29 : Structure du complexe $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})][\text{Cp}^*_2\text{Co}]$ (**18**). Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour des raisons de clarté.



Nous avons déjà discuté pour les complexes **15** et **16** du peu de changement observé dans les paramètres structuraux lorsque l'on passe du cation K^+ au cation $\text{K}(\text{18C6})^+$ que ce soit sur les distances U-O^{yl} ou sur les distances U-X ($\text{X} = \text{O}$ et N) du plan équatorial. La faible élongation observée sur la distance U-O^{yl} semble cependant contradictoire tant on sait que l'affinité du potassium à l'oxo diminue lorsqu'il est complexé par l'éther couronne 18C6. Dans le cas présent le complexe $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})]$ est anionique et la charge est contrebalancée par le complexe décyméthylcobaltocénium isolé. Il est assez surprenant qu'en dépit de l'absence de potassium des distances U-O^{yl} ne changent pas significativement.

Tableau III.10 : Résumé des paramètres structuraux pour les complexes **15**, **16** et **18**.

Paramètres structuraux	$[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})\text{K}]_n$ (15)	$[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})\text{K}(\text{18C6})]$ (16)	$[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{Py})][\text{Cp}^*_2\text{Co}]$ (18)
U-O^{yl}	1.819(12)	1.867(2)	1.846(9)
U-O^{yl}	1.830(12)	1.851(2)	1.866(9)
U-O	2.35(4)	2.34(1)	2.38(1)
U-N	2.70(2)	2.71(1)	2.772(1)
$\text{U-N}(\text{py})$	2.618(16)	2.629(3)	2.700(11)
$\text{K}(1)\text{-O}(1\text{U})$	2.663(13)	2.652(2)	/
$\text{O}(1)\text{-U-O}(2)$	178.9(6)	177.38(10)	178.7(4)

II.4. Structure et stabilité des complexes 15-18 en solution

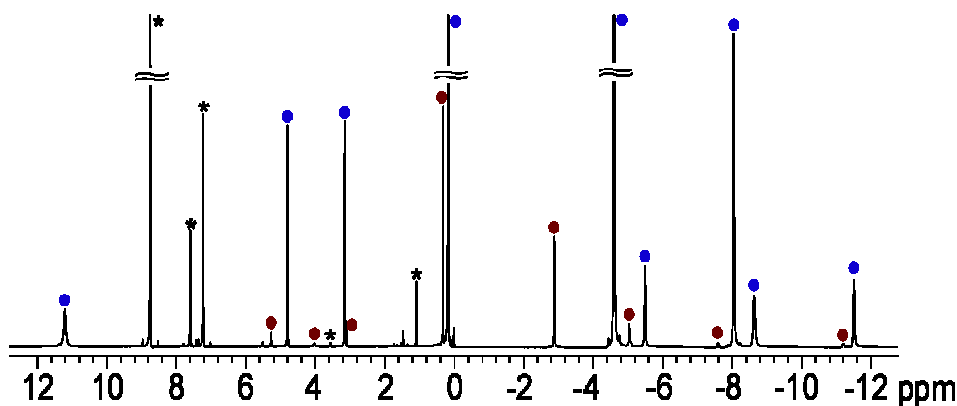
II.4.1 Spectroscopie RMN

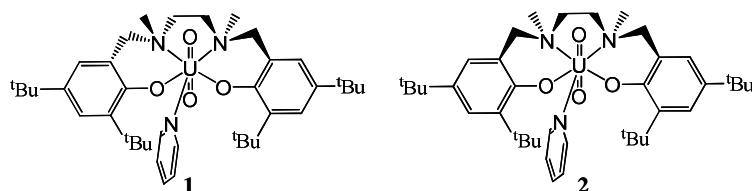
II.4.1.1 $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})\text{K}]_n$ (15) et $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})\text{K}(18\text{C6})]$ (16)

Les complexes **15** et **16** ont été analysés par spectrométrie RMN du proton. La figure III.30 représente le spectre RMN ^1H du complexe **15** dans la pyridine- d_5 . Deux différents jeux de pics sont présents en solution avec un rapport de 100:6. Ils ont été attribués tous deux au complexe $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})]$ présentant une géométrie différente. Les deux différents isomères 1 et 2 sont représentés en Figure III.30. La RMN du proton d'espèces paramagnétiques est très sensible aux différentes géométries observées en solution, ce qui explique l'écart assez important observé entre les deux jeux de signaux. En RMN, il est pour nous ici impossible de préciser quel set correspond à quel isomère. Cependant, parce que toutes les structures à l'état solide représentent l'isomère pour lequel les méthyles des amines sont situés en *trans* (**1**), il est plus probable que l'isomère majoritaire en solution corresponde à celui-ci (**1**).

L'isomère majoritaire présente 9 signaux en accord avec une symétrie C_2 en solution. Deux signaux correspondent aux deux groupements *tert*-butyle situé position 3 et 5 sur le cycle aromatique, deux signaux aux deux protons aromatiques en position 2 et 4, deux protons diastéréotopiques pour le méthylène situé en α du cycle aromatique, un signal pour le méthyle des amines et deux signaux pour les deux protons diastéréotopiques d'un des méthylènes du pont éthylène. Tous ces protons ont été attribués (partie expérimentale). Malheureusement, en dépit de mesures à différentes températures (TA et 60°C) et sur des spectromètres 400 MHz, seuls 8 signaux ont pu être identifiés pour le second isomère.

Figure III.30 : Spectre RMN ^1H à 400 MHz et 298K du complexe **15** dans la pyridine- d_5 (au dessus) et représentation des deux isomères 1 et 2 (en dessous). (*, solvants et impuretés)





La forme monomère de ces deux complexes a été vérifiée par des mesures de coefficients de diffusion dans la pyridine. Ainsi, la valeur des coefficients de diffusion des deux complexes **15** et **16** (respectivement $2,98(4) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ et $3,05(16) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) comparée à celle obtenue pour le ligand libre ($3,88(8) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) est en accord avec la présence de monomères (Tableau III.11). La spectrométrie de masse a confirmé la présence du monomère en solution.

Tableau III.11 : Tableau récapitulatif des mesures des coefficients de diffusion.

Complexe	$D(10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1})$	$r_{\text{sph}} (\text{Å})$	M (calculée) (g/mol)	M (mesurée) (g/mol)
salan- ^t Bu ₂	3.88(8)		525	
[UO ₂ (salan- ^t Bu ₂)(py)K] (15)	2.98(4)	8.3	913	1154± 150
[UO ₂ (salan- ^t Bu ₂)(py)K(18C6)] (16)	3.05(16)	8.1	1175	1078± 350

La stabilité de ces deux complexes a été étudiée par RMN du proton suivie dans le temps dans différents solvants (Tableau III.12). De ces expériences, il ressort que la forme monomère du complexe **15** en solution est stable dans la pyridine et dans le dmso. Ces résultats sont en accord avec les études réalisées sur les assemblages polymétalliques, à savoir que lorsque les interactions cation-cation sont empêchées par la présence d'un compétiteur dans la sphère de coordination ou dans ce cas par la gêne stérique due à la présence des groupements *tert*-butyle, le complexe est stable. Cependant lorsqu'on change de solvant et que l'on passe le thf ou l'acétonitrile, des produits de dismutation sont observés suggérant que soit, l'interaction cation-cation est faible dans ces solvants, soit que la stabilité thermodynamique relative du complexe est également due à la présence de pyridine et de dmso dans la sphère de coordination. La stabilité des complexes d'uranyle pentavalent ne serait donc pas reliée à la seule condition de l'interaction cation-cation.

La différence de stabilité observée dans le thf entre le complexe **15** et le complexe **16** peut s'expliquer par la présence du cation K(18C6)⁺ plus encombrant qui défavorise l'interaction cation-cation. Un effet électronique dû à la présence du potassium K⁺ peut cependant être envisageable.

Tableau III.12 : Tableau récapitulatif de la stabilité des complexes $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{S})\text{K}]$ et $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{S})\text{K}(18\text{C}6)]$ dans différents solvants.

S	$[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{S})\text{K}]$		$[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{S})\text{K}(18\text{C}6)]$	
pyridine	40 jours	stable	40 jours	stable
dmsO	25 jours	stable	40 jours	stable
thf	14 jours	dismutation	36 jours	stable
acétonitrile	3 jours	dismutation	35 jours	dismutation
toluène	insoluble		14 jours	dismutation

Des calculs de DFT ont été effectués sur les complexes $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})]^-$ et **15** au laboratoire par Valentina Vetere. Les paramètres métriques des structures calculées sont très proches de ceux obtenus par diffraction des rayons X. Le complexe **15** présente un jeu de deux orbitales frontières HOMO qui contiennent chacune un demi-électron. Ces deux orbitales sont la combinaison d'une orbitale f localisée sur le centre métallique et d'une orbitale π^* de la pyridine (35-40%). Le caractère π -donneur du ligand $\text{salan-}^t\text{Bu}_2^{2-}$ par les atomes d'oxygène de ses phénolates et le caractère π -accepteur du système pyridine contribuent à la stabilisation du système par un effet synergique des deux phénomènes. Si la covalence ou la participation d'orbitale 5f à la liaison métal-ligand a déjà été démontrée pour des complexes organométalliques $5f^1$, il s'agit des premières observations de ce type pour l'uranyle pentavalent.

Ces calculs sont particulièrement intéressants car ils prouvent que la pyridine possède bel et bien un effet en tant que ligand. Ainsi, dans d'autres solvants que la pyridine, lorsqu'elle se dissocie du centre métallique, le complexe peut perdre sa stabilité conférée par ce mécanisme de rétrodonation.

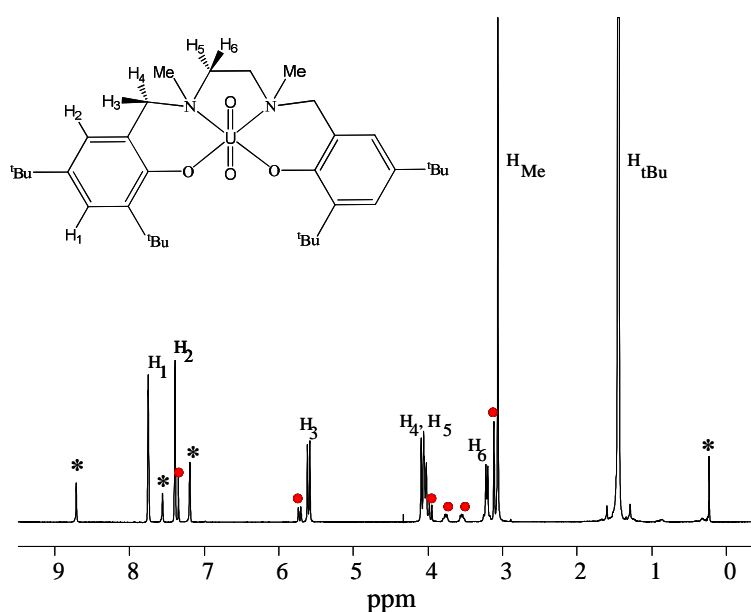
Par ailleurs, les calculs ont montré que le potassium avait un effet électronique important. En effet, lorsque les calculs sont effectués sur l'anion $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})]^-$ en phase gaz ou en solution, il en résulte une déstabilisation du jeu des orbitales frontières HOMO du complexe.

II.4.1.2 Le complexe $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})]^-$ (**17**)

Le complexe d'uranyle hexavalent **17** a été également étudié en solution dans la pyridine afin de réaliser les expériences de réduction avec le décaméthylcobaltocène. Il présente 8 signaux en accord avec la présence d'une symétrie C_2 en solution comme pour le complexe pentavalent analogue. De la même façon que pour le complexe d'uranyle pentavalent, deux isomères sont présents dans la solution. Cependant, dans ce cas, le rapport entre les deux isomères est plus faible (100:19) et la différence de déplacement chimique entre les protons similaires des deux isomères est plus faible en accord avec le

diamagnétisme du complexe. Il faut noter aussi que les deux groupements *tert*-butyle ne sont pas discernables dans ce cas, ce qui réduit le nombre de signaux de 9 à 8 pour la même symétrie. Enfin, probablement à cause du faible écart entre les pics pour chaque proton des deux isomères, deux des pics de l'isomère minoritaire n'ont pas pu être attribués. En revanche, tous les autres ont été attribués en utilisant les expériences de RMN de corrélation proton-proton. Ce complexe a également été caractérisé par spectrométrie de masse.

Figure III.31 : Spectre RMN ^1H à 400 MHz et 298K du complexe **17** dans la pyridine- d_5 . (Les symboles rouges représentent les protons identifiés comme appartenant au second isomère). (*, solvants et impuretés)

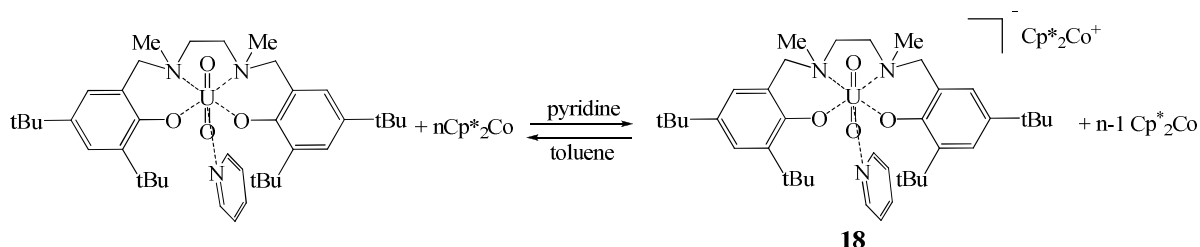


II.4.1.3 Le complexe $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})][\text{Cp}^*\text{Co}]$ (**18**)

La réduction du complexe d'uranyle hexavalent dans la pyridine est effectuée à partir d'un excès de décaméthylcobaltocène, peu soluble dans la pyridine. Cette faible solubilité ne favorise pas une cinétique rapide de réduction, cependant, après un certain temps d'agitation (16h), la solution s'éclaircit légèrement. Cette solution, une fois filtrée est analysée par RMN ^1H . Deux jeux de pics sont observés dans un ratio 100:14. Les deux jeux de pics sont attribués aux deux isomères d'uranyle pentavalent décrits dans les paragraphes précédents ce qui nous indique la réduction du complexe hexavalent. La symétrie est la même, à savoir C_2 , neuf signaux apparaissent pour chaque isomère. En effet, les déplacements chimiques sont assez différents de ceux observés pour les deux autres complexes d'uranyle pentavalent supportant le même ligand. Ceci nous permet, dans ce cas, d'identifier tous les protons du second isomère ce qui n'était pas le cas auparavant. Les écarts observés entre les déplacements chimiques peuvent être dus à l'absence de potassium d'une part, mais aussi à la

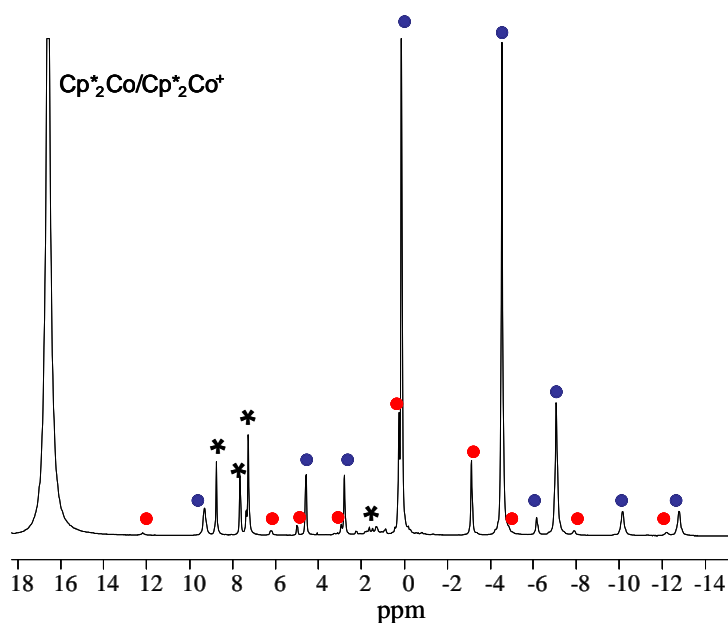
présence d'un excès de décaméthylcobaltocène, espèce paramagnétique qui contribue au déplacement des signaux.

Schéma III.6



Les pics du spectre RMN sont, de plus, assez larges. Deux raisons peuvent l'expliquer. Soit cela est dû une nouvelle fois à la présence du décaméthylcobaltocène, soit plusieurs espèces sont en échange en solution. Cependant, plus l'excès de réducteur est grand et plus les signaux sont fins et mieux résolus. Ce résultat est en contradiction avec le fait que l'élargissement des pics serait dû à la présence d'un excès du réducteur paramagnétique. Nous avons donc réalisé l'expérience suivante : dans un tube RMN nous nous sommes volontairement mis en défaut de décaméthylcobaltocène. Le réducteur se dissout entièrement après quelques heures sous agitation. Lors de l'analyse de la solution par RMN du proton, deux choses principales sont à noter. D'abord, il n'y a plus de traces des signaux du complexe d'uranyle hexavalent, ensuite les signaux sont beaucoup plus larges qu'à l'habitude. Ces résultats semblent confirmer que l'élargissement des signaux serait dû à l'échange entre les complexes d'uranyle hexavalent et pentavalent. Ils mettent également en lumière le fait que s'il subsiste de l'uranyle hexavalent non réduit, il n'est pas possible d'en évaluer la quantité par RMN. Ainsi, la présence de pics larges, même en excès de réducteur et la difficulté expérimentale rencontrée pour la synthèse de ce composé de façon analytiquement pur, nous ont permis de proposer un probable échange dans la pyridine entre les deux systèmes redox $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+$ et $\text{Cp}^*_2\text{Co}^+/0$. Les potentiels des deux couples doivent être proches dans la pyridine, expliquant que la réduction soit rendue plus difficile.

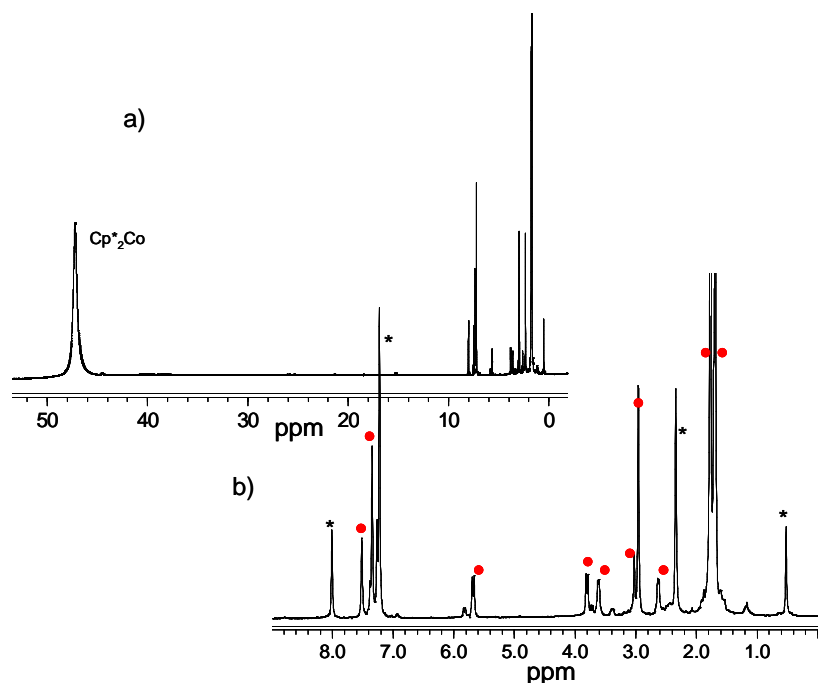
Figure III.32 : Spectre RMN ^1H à 400 MHz et 298K du complexe **17** après réduction par 4 équivalents de décaméthylcobaltocène dans la pyridine- d_5 . (Les symboles rouges représentent les protons identifiés comme appartenant au second isomère). (*, solvants et impuretés)



Lorsque le décaméthylcobaltocénium est substitué par du potassium en ajoutant une source de potassium dans la solution de pyridine du complexe $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})][\text{Cp}^*\text{Co}]$, les pics deviennent de plus en plus fins. Si les pics deviennent plus fins, c'est que la quantité du complexe d'uranyle(VI) diminue et donc que la réduction du complexe **17** est facilitée en présence de potassium. Cette expérience illustre l'influence du potassium directement sur la structure électronique du complexe, ici sur son potentiel redox. Ces résultats seront par ailleurs vérifiés dans la section électrochimie.

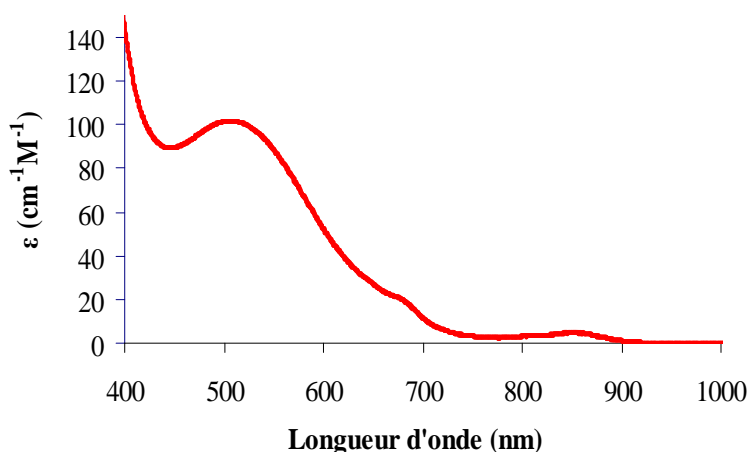
Le complexe **18** est stable dans la pyridine. Aucune trace de dismutation n'est observée après un mois. En revanche, dans d'autres solvants que la pyridine, le complexe **18** peut perdre son électron au profit du décaméthylcobaltocénium (oxydation par le décaméthylcobaltocénium). Ce résultat est probablement dû au faible écart des potentiels redox des deux couples $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+$ et $\text{Cp}^*\text{Co}^+/\text{0}$ (Figure III.33).

Figure III.33 : Spectre RMN ^1H à 400 MHz et 298K du complexe **17** après réduction par 4 équivalents de décaméthylcobaltocène dans la pyridine- d_5 , évaporation et dissolution dans le toluène- d_8 (Le second isomère n'est pas attribué) a) spectre large b) zoom sur la partie 0-10 ppm. (*, solvants et impuretés)



II.4.2 Spectroscopie Visible proche infrarouge (Vis-PIR)

Les complexes ont été analysés par spectroscopie Visible proche infrarouge dans la pyridine. Les solutions sont très claires (rose pâle pour le complexe **15** et violet très pâle pour le complexe **16**). Cette presque absence de couleur est vérifiée par les très faibles coefficients d'extinction observés pour les bandes présentes dans la zone 400-800 nm. Ces valeurs d' ϵ sont en accord avec la présence de bandes correspondant à des transitions interdites par les règles de Laporte. Ces transitions peuvent être de deux natures différentes dans le cas de l'uranyle. Elles peuvent correspondre à des bandes de transfert de charge du ligand oxo vers le métal uranium (LMCT) ($\delta_u, \phi_u \leftarrow \sigma_u$) ou à des bandes de transition f-f ($u \leftarrow u$). Ceci a déjà été discuté pour l'analyse des spectres d'absorption Vis-PIR des complexes **12-14**.

Figure III.36 : Spectre Visible du complexe **15** dans la pyridine.

Les trois complexes **15**, **16** et **18** possèdent tous une bande vers 505 nm qui est la plus intense ($100\text{-}170\text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$). Pour le complexe $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})\text{K}]_n$ deux autres bandes sont observables à 676 nm et à 850 nm. Si celle située à 676 nm est également observable pour le complexe **16**, la dernière ne l'est pas sans doute à cause de son ϵ très faible (environ $5\text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$). Les longueurs d'onde des bandes sont assez éloignées de celles obtenues pour les monomères en solution des complexes du ligand dbm⁻. Cependant, les résultats précédents de la littérature semblent indiquer que l'énergie des transitions observées est très dépendante du ligand situé en position équatorial.²⁴ Il est donc difficile dans ce cas de commenter la structure en solution à partir des mesures de spectroscopie Visible-PIR.

Tableau III.13 : Tableau récapitulatif des mesures de spectroscopie visible-proche infrarouge. (* voir discussion)

Complexe	λ , nm (ϵ , $\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$)
$[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})\text{K}]_n$ (15)	504 (100) ; 676 (25) ; 850 (5)
$[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})\text{K}(18\text{C6})]$ (16)	513 (170) ; 676 (75)
$[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})][\text{Cp}^*_2\text{Co}]$ (18)	505*

La mesure du spectre Visible-PIR du complexe **18** a également été effectuée dans la pyridine mais il faut savoir qu'en solution, quatre espèces différentes sont présentes, à savoir : le complexe $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})][\text{Cp}^*_2\text{Co}]$ (**18**), le complexe $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})]$ (**17**) et les deux formes oxydées et réduites du décaméthylcobaltocène, dans des proportions inconnues. La bande à 505 nm est bien présente, ce qui semble indiquer que le complexe d'uranyle pentavalent est majoritaire mais son ϵ n'est pas rapporté en raison du mélange des espèces qui y contribuent toutes.

II.5. Le ligand *salan-Me₂*²⁻

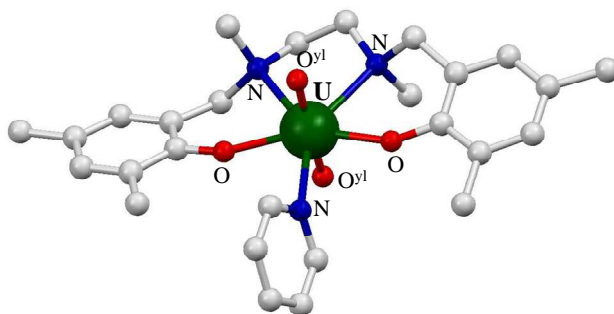
Nous avons vu dans la section précédente que les complexes d'uranyle pentavalent du ligand *salan-Bu₂*²⁻ (**15**, **16** et **18**) étaient tous stables dans la pyridine quelque soit le contre ion. En revanche, les mêmes complexes présentent une stabilité limitée dans d'autres solvants. Cette différence a été attribuée au fait que la pyridine stabilise le complexe d'uranyle pentavalent lorsqu'elle coordine l'uranium. Des calculs DFT ont d'ailleurs permis de corréliser cette observation à une rétrodonation de l'uranium vers la pyridine. De plus, si le rôle structural du potassium semble maintenant établi, son rôle sur la structure électronique du complexe d'uranyle pentavalent lorsque qu'il est en interaction avec le groupement oxo de l'uranyle a également été démontré expérimentalement et par des calculs DFT. Dans la section suivante, nous nous proposons de modifier l'encombrement stérique du ligand afin d'évaluer l'apport de la présence des groupements *tert*-butyle à la stabilité des complexes. Afin de ne pas brouiller l'information dans de multiples phénomènes, nous nous contentons de décrire la synthèse du complexe d'uranyle pentavalent [UO₂(*salan-Me₂*)(py)]⁻ en présence de potassium et dans la pyridine.

II.5.1 Synthèse du complexe [UO₂(*salan-Me₂*)(py)] (**19**)

La synthèse du complexe **19** a été réalisée dans la pyridine à partir du nitrate d'uranyle et du ligand K₂*salan-Me₂*. Après évaporation de la solution du complexe rouge, le résidu repris dans l'hexane à chaud et refroidi. Une poudre rouge précipite. Des cristaux de ce composé ont été obtenus par évaporation lente d'une solution de complexe dans la pyridine. L'uranium est heptacoordiné et la géométrie de la sphère de coordination correspond à une bipyramide pentagonale pour laquelle les deux azotes et les deux atomes d'oxygène du ligand *salan-Me₂*²⁻ se positionnent en position équatoriale par rapport à l'uranyle. La sphère de coordination est complétée par une pyridine pour former le plan pentagonal équatorial (déviations au plan moyen, 0,06 Å). Les distances U-O^{yl} (1,77(2) Å) et U-X (X = N, O) du plan équatorial sont en accord avec la présence d'un uranyle hexavalent (U-O = 2,20(1) Å et U-N = 2,60(5) Å). L'analyse élémentaire indique la présence de potassium dans la poudre isolée (KNO₃). Nous avons donc décidé de réaliser directement la réaction de ce complexe avec le décaméthylcobaltocène dans la pyridine et de comparer cette réaction à la réaction du ligand K₂*salan-Me₂* directement avec le polymère **10**.

Le spectre RMN du complexe est en accord avec une symétrie C₂ en solution (8 signaux). Deux jeux de signaux sont présents sur le spectre en accord avec la présence de deux isomères comme pour le complexe avec le ligand *salan-Bu₂*²⁻.

Figure III.35 : Structure du complexe $[\text{UO}_2(\text{Me}_2\text{-salan})(\text{py})]$ (**19**). Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour des raisons de clarté.



II.5.2 Réduction du complexe $[\text{UO}_2(\text{salan-Me}_2)(\text{py})]$ (**19**)

La réduction du complexe **19** par un équivalent de décaméthylcobaltocène est effectuée dans la pyridine. Le réducteur est peu soluble dans la pyridine. Après 3 heures d'agitation, le décaméthylcobaltocène est entièrement dissout et la solution est passée de rouge à brune. L'analyse de cette solution par RMN du proton indique la présence de trois jeux de signaux. Deux correspondent au deux isomères du complexe **19** et un autre jeu qui a été attribué au complexe d'uranium(IV) $[\text{U}(\text{salan-Me}_2)_2]$ (Figure III.36). Un pic comptant pour trente protons correspondant au décaméthylcobaltocène est également présent indiquant que le complexe d'uranyle(VI) a été entièrement réduit. La présence d'uranium(IV) et d'uranyle(VI) est donc en accord avec la dismutation du complexe d'uranyle pentavalent.

Schéma III.7.

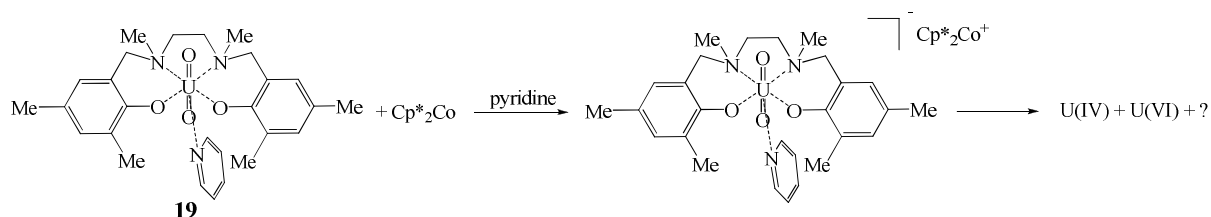
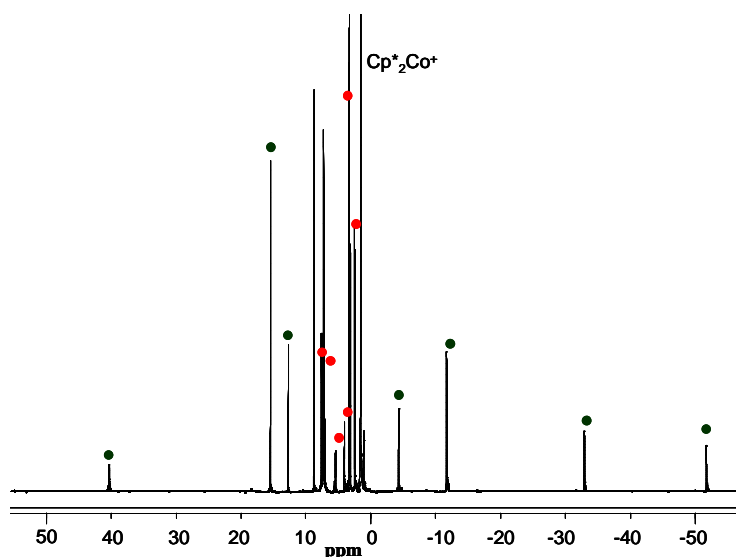


Figure III.36 : Spectre RMN ^1H à 400 MHz et 298K du complexe **19** après réduction par 1 équivalent de décaméthylcobaltocène dans la pyridine- d_5 . (Les symboles verts représentent les protons identifiés comme appartenant au complexe d'uranium(IV) $[\text{U}(\text{salan}-\text{Me}_2)_2]$ et en rouge ceux attribués au complexe **19**)



Cette expérience indique que la substitution des groupements *tert*-butyle par des groupements méthyle favorise la dismutation du complexe d'uranyle pentavalent. Les études DFT effectuées au laboratoire ont montré que l'influence électronique de cette substitution était très faible et n'était sans doute pas responsable de l'écart observé dans la stabilité des composés. On peut donc raisonnablement en déduire que la présence des groupements encombrants est la raison de la stabilité des complexes **15**, **16** et **17** car ils empêchent la formation de l'interaction cation-cation, première étape de la dismutation de l'uranyle pentavalent.^{32,33} Leur stabilité est donc de nature cinétique.

La réaction du ligand $\text{salan}-\text{Me}_2^{2-}$ avec le polymère d'uranyle pentavalent, **10**, dans la pyridine conduit également à la dismutation du complexe d'uranyle(V). Cependant la cinétique est plus lente et le complexe, une fois formé, ne dismute entièrement qu'au bout de 60h. Ces résultats démontrent une fois de plus les avantages de la méthode directe de synthèse à partir du précurseur pentapyridine d'uranyle(V) (**10**) qui est particulièrement adapté pour observer des intermédiaires à faible stabilité.

II.6. Le ligand *salophen*- $^t\text{Bu}_2^{2-}$

Nous avons rapporté en préambule de cette deuxième partie des résultats préliminaires mettant en avant que le complexe d'uranyle pentavalent avec la base de Schiff *salophen* $^{2-}$ rapporté par Ikeda³⁵ possédait une stabilité limitée en solution dans la pyridine. Cependant dans les sections précédentes, nous avons vu de nombreux points qui permettaient de mieux comprendre les raisons de cette

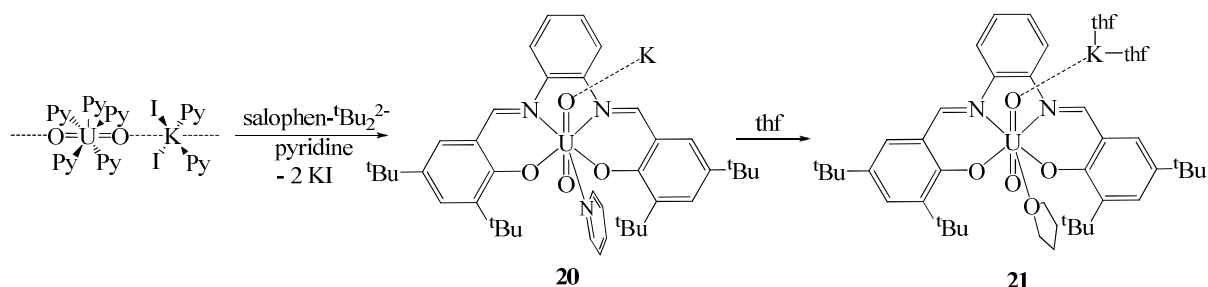
instabilité. Nous avons vu notamment i) le rôle essentiel du potassium qu'il soit structural et/ou électronique, ii) le rôle des groupements encombrants et enfin iii) le rôle de la molécule de solvant présente dans la sphère de coordination dans la stabilité globale du complexe. A ce sujet, notons que la rétrodonation sur la pyridine, que les calculs de DFT ont mise en avant, et qui peut expliquer la stabilité accrue des complexes dans la pyridine, est reliée au caractère π -accepteur de la pyridine.

Au vu de ces résultats, nous avons décidé de reprendre le ligand salophen²⁻ en lui incluant des groupements *tert*-butyle en position 3 et 5 sur le cycle aromatique (^tBu₂-salophen²⁻ = N,N'-phénylène-bis-(3,5-di-*tert*-butylsalicylideneiminato). La présence des imines π -accepteurs pourrait notamment favoriser la stabilité des complexes si le schéma de rétrodonation est conservé.

II.6.1 Synthèse du complexe [UO₂(salophen-^tBu₂)(S)K]_n

La réaction du ligand salophen-^tBu₂²⁻ avec le complexe **10** dans la pyridine conduit à sa rapide dissolution et à la formation d'une solution de couleur vert foncé. Après filtration, l'ajout de diisopropyléther dans cette solution permet la précipitation lente d'une poudre verte correspondant au complexe [UO₂(salophen-^tBu₂)(py)K] (**20**). Aucun cristal n'a été obtenu dans ces solvants. En revanche la recristallisation à partir d'une solution de complexe dans le thf a permis d'obtenir un cristal vert du complexe [UO₂(salophen-^tBu₂)(thf)K(thf)₂]_n (**21**).

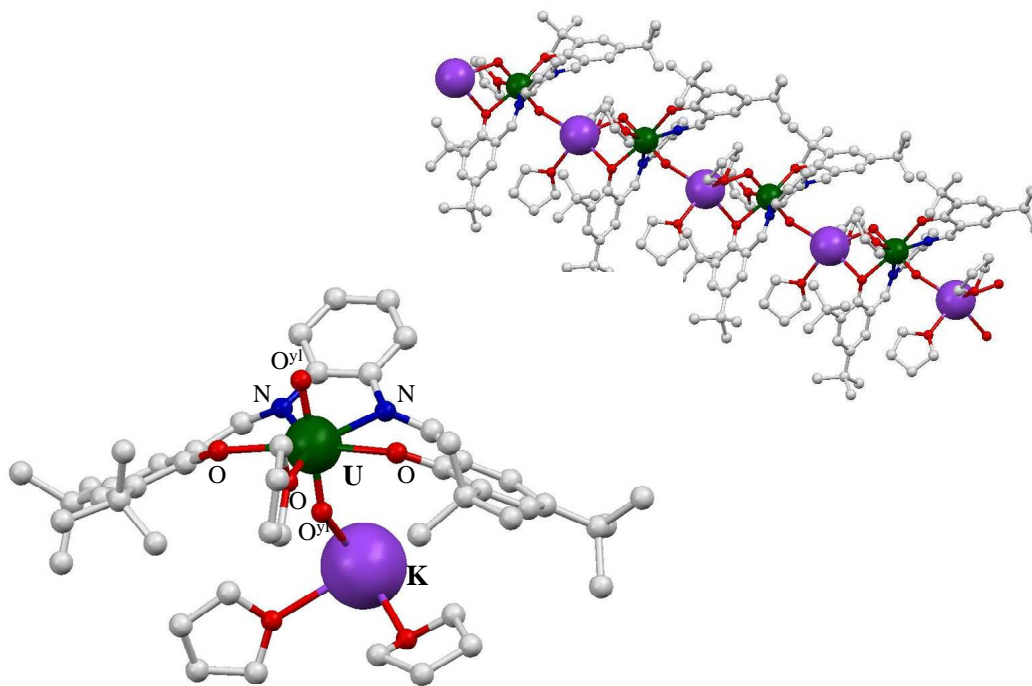
Schéma III.8.



Ce complexe présente l'uranium dans une géométrie bipyramide pentagonale où il est heptacoordiné par le ligand *trans*-dioxo en axial, les deux atomes d'azote des imines et deux atomes d'oxygène des phénolates du ligand en position équatoriale et enfin par une molécule de thf qui complète la sphère de coordination en position équatoriale. Comme pour la structure décrite pour le complexe **15**, la charge de l'anion [UO₂(salophen-^tBu₂)(thf)]⁻ est contrebalancée par un ion potassium. L'ion potassium est coordonné par un ligand oxo du bâtonnet uranyle, par un oxygène phénolate du ligand appartenant à un motif [UO₂(salophen-^tBu₂)(py)]⁻ et par un ligand oxo et un oxygène phénolate du ligand d'un motif [UO₂(salophen-^tBu₂)(py)]⁻ voisin. Deux molécules de thf sont liées à chaque potassium. Cette liaison entre des motifs voisins au travers du potassium et de l'interaction cation-cation UO₂⁺...K⁺ forme le polymère final, **21**. La distance U-U dans ce polymère (7,63 Å) est

comparable à celle observée pour le complexe **15** quoiqu'un peu plus longue en accord avec un angle U...O...K plus important. Les distances U-O^{yl} (1,853(2) Å et 1,849(2) Å) sont dans la fenêtre des distances observées pour un uranyle pentavalent engagé dans des interactions UO₂⁺...K⁺.^{3,4,9} Bien qu'une élongation des distances équatoriales soit observée entre ce complexe d'uranyle pentavalent (**21**) et le complexe hexavalent [UO₂(salophen)(dmf)],⁴⁰ notons que la présence de groupement imines plutôt qu'amines conduit à la diminution de la distance U-N entre le complexe **21** (2,60(1) Å) et les complexes d'uranyle pentavalent du ligand salan -^tBu₂²⁻ (2,70(2) Å, 2,71(1) Å, 2,772(1) Å) (**15**, **16** et **18**).

Figure III.37 : Structure du polymère [UO₂(salophen-^tBu₂)(thf)K(thf)₂]_n (**21**) (droite) représenté selon l'axe c (droite) et du complexe [UO₂(salophen-^tBu₂)(thf)K(thf)₂] isolé (gauche). Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour des raisons de clarté.

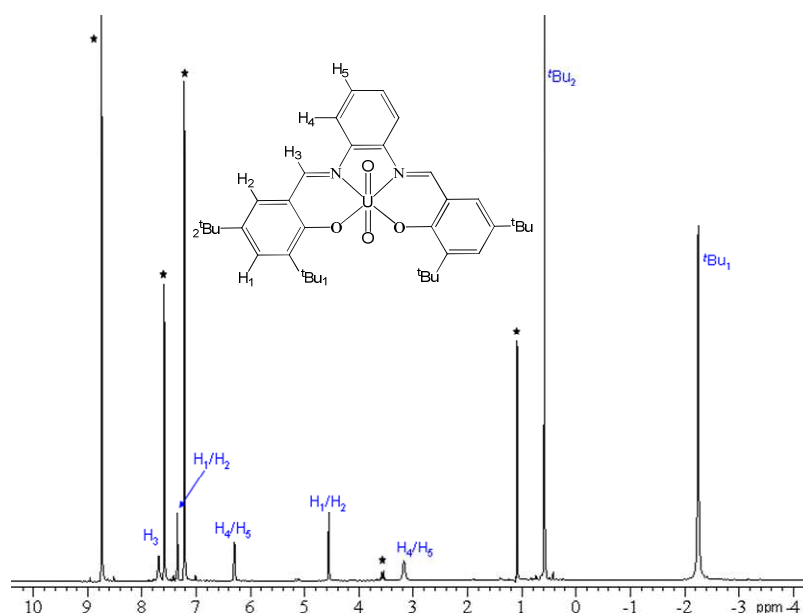


II.6.2 Structure en solution et stabilité

L'analyse du complexe **20** dans la pyridine-d₅ par spectroscopie RMN du proton indique la présence d'une seule espèce paramagnétique de symétrie C_{2v} (6 signaux dont un intégrant pour deux) confirmant la présence de l'uranyle pentavalent en solution. Des mesures de coefficient de diffusion ont permis de confirmer la présence du complexe sous forme monomère (Tableau III.14).

Tableau III.14 : Mesures du coefficient de diffusion du complexe **20**.

Complexe	$D(10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1})$	$r_{\text{sph}} (\text{Å})$	M (calculée) (g/mol)	M (mesurée) (g/mol)
salophen- ^t Bu ₂	3,87(5)		538	
[UO ₂ (salophen- ^t Bu ₂)(py)K] (20)	3,02(4)	8.2	926	1112± 171

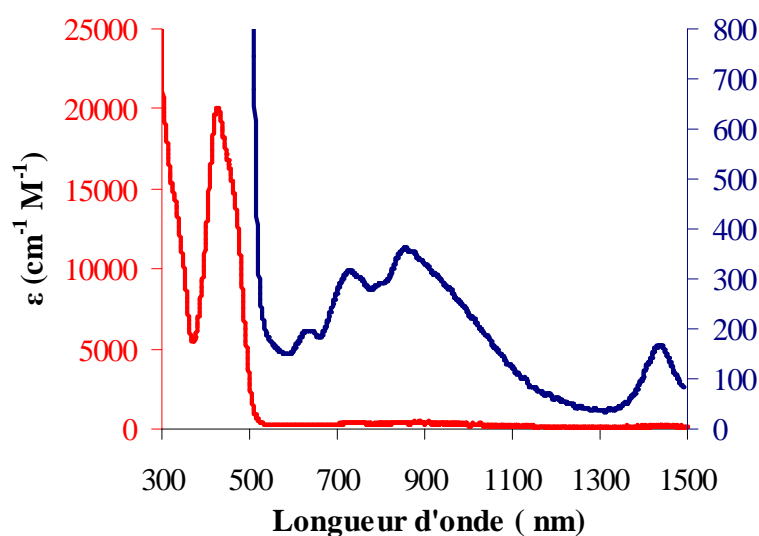
Figure III.38 : Spectre RMN ¹H à 400 MHz et 298K du complexe **20** dans la pyridine-d₅.

La stabilité de ce complexe a été étudiée dans les solvants dans lequel il est soluble, à savoir la pyridine, le dmsu, thf et le toluène. Aucune trace de dismutation, ni de décomposition n'a été observée suggérant que les groupements encombrants empêchent la dismutation probablement en interdisant l'interaction cation-cation d'exister en solution, mais aussi suggérant que le complexe **20** est plus stable dans les solvants organiques que ceux de l'uranyle pentavalent avec le ligand salan-^tBu₂²⁻ (**15**, **16** et **18**). Vu la similarité structurale des ligands salan-^tBu₂²⁻ et salophen-^tBu₂²⁻, des contributions électroniques à la stabilité pourraient être invoquées. Des calculs DFT ont par ailleurs confirmé cette proposition et ont montré une importante rétrodonation sur les imines du ligand. Dans le cas du complexe **15**, nous avons vu que le gain de stabilité occasionné selon ce schéma mettait en jeu la pyridine coordonnée au centre métallique. Ainsi dans le dmsu, si la substitution de la pyridine par le dmsu ne semble pas affecter la stabilité des complexes salan-^tBu₂²⁻, il est possible que sa dissociation dans d'autres solvants (thf, acétonitrile) soit corrélée à la plus faible stabilité du complexe. Ici, la rétrodonation se situe sur les imines du ligand ce qui explique probablement sa stabilité même en présence d'autres molécules de solvant dans la sphère de coordination. La cristallisation du complexe **21** dans le thf en témoigne par ailleurs.

II.6.3 Spectroscopie Visible proche infrarouge

Le spectre Visible proche infrarouge du complexe **20** a également été réalisé dans la pyridine et est présenté Figure III.39. La bande située à 423 nm est attribuée à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du ligand. Les autres bandes situées au dessus de 500 nm peuvent être interprétées comme des bandes de transition interdites qui peuvent être de nature LMCT ($\delta_u, \phi_u \leftarrow \sigma_u$) d'un ligand oxo vers l'uranium ou f-f ($u \leftarrow u$).^{24,25} Les transitions sont répertoriées Tableau III.15. Le spectre d'absorption du complexe **20** est très proche de celui qui avait été enregistré par Ikeda (650, 750, 900, 1400 nm). Les valeurs de ϵ sont également du même ordre de grandeur que celles rapportées auparavant ($100\text{-}400 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$).²⁴

Figure III.39 : Spectre Visible du complexe **20** dans la pyridine.



Nous avons déjà vu que la valeur des transitions observées est très dépendante du ligand situé en position équatorial. Ce qu'il faut noter ici c'est l'augmentation des valeurs de ϵ lorsqu'on passe des complexes avec les ligands $\text{salan-}^t\text{Bu}_2^{2-}$ (**15**, **16** et **18**) au complexe **20** avec le ligand $\text{salophen-}^t\text{Bu}_2^{2-}$ au ligand dbm^- . Les valeurs des coefficients d'extinction sont reliées à la probabilité de transition. Ces valeurs sont d'autant plus faibles que le métal se trouve dans un environnement centrosymétrique. Par ailleurs, si la transition f-f implique un état partiellement mélangé à des orbitales du ligand ou des orbitales d, elle peut alors être partiellement autorisée, d'où des valeurs plus élevées pour ϵ . Dans ce cas, la géométrie autour du métal peut être assimilée à une bipyramide pentagonale non-centrosymétrique (symétrie D_{5h}) pour chaque complexe. Or, les calculs DFT ont montré que les orbitales f présentaient un caractère partiellement mélangé avec des orbitales du ligand dans le cas du ligand $\text{salophen-}^t\text{Bu}_2^{2-}$. Ces résultats pourraient expliquer les différences observées dans les valeurs d' ϵ . Cependant, pour affirmer cette proposition, de nombreuses études expérimentales et théoriques conjuguées seront nécessaires. Ceci est envisagé au laboratoire à court terme.

Tableau III.15 : Tableau de comparaison des mesures de spectroscopie Visible-proche infrarouge de complexes monomères d'uranyle pentavalent en solution dans la pyridine.

Complexe	λ , nm (ϵ , $\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$)
$[\text{UO}_2(\text{salan}^t\text{Bu}_2)(\text{py})\text{K}]_n$ (15)	504 (100) ; 676 (25) ; ; 850 (5)
$[\text{UO}_2(\text{dbm})_2(\text{py})\text{K}(\text{18C6})]_2$ (16)	629 (540) ; 738 (763) ; 853 (900)
$[\text{UO}_2(\text{salophen}^t\text{Bu}_2)(\text{py})\text{K}]$ (20)	423 (20000) ; 632 (200) ; 726 (310) ; 853 (360) ; 1431 (170)

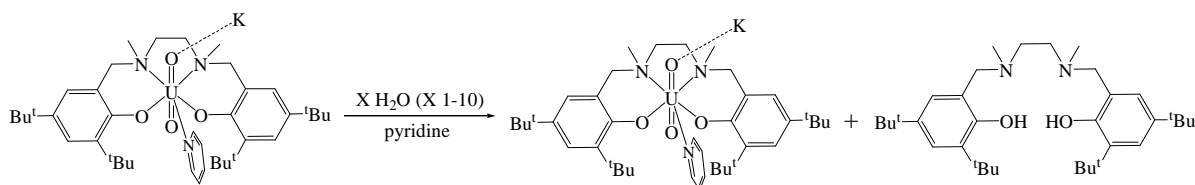
II.7. Réactivité

II.7.1 Réactivité vis-à-vis de la présence d'eau

Nous avons déjà vu dans le cas des tétramères de dbm^- que la présence d'eau catalysait la réaction de dismutation de l'uranyle pentavalent. Dans le cas du monomère dans le dmsou toujours avec le ligand dbm^- , la présence d'eau affectait beaucoup moins la stabilité du complexe et seules quelques traces de dismutation ont pu être observées au bout de quarante jours. La réactivité des complexes **15** et **20** a été étudiée en présence d'eau (1-1000 eq.) dans la pyridine.

Le complexe **15** se décompose en présence d'eau (1-10 eq.). Cependant le mécanisme de décomposition n'implique pas la dismutation du complexe mais l'hydrolyse et la dissociation du ligand. Plus on ajoute d'eau, plus la dissociation est importante et rapide (Schéma III.9).

Schéma III.9.



En revanche, la présence d'eau dans les mêmes proportions (1-10 eq.) dans la solution de pyridine du complexe **20** ne laisse pas apparaître, ni de dismutation, ni d'hydrolyse du ligand après 30 jours. Une quantité plus importante d'eau (1000 eq.) est nécessaire pour une réactivité sur le complexe pentavalent, à savoir l'oxydation totale du complexe. L'absence de dissociation du ligand en présence d'eau est une information importante et suggère une stabilité accrue du complexe **20** comme cela l'a été observé lors de l'étude de la stabilité dans différents solvants et comme vérifié par les calculs DFT.

Notons que l'action de l'eau ne semble pas avoir d'effet sur la dismutation des complexes lorsque les interactions cation-cation sont empêchées par la présence de groupements stériquement encombrants. Les mécanismes de dismutation proposés dans la littérature qui impliquent d'abord la

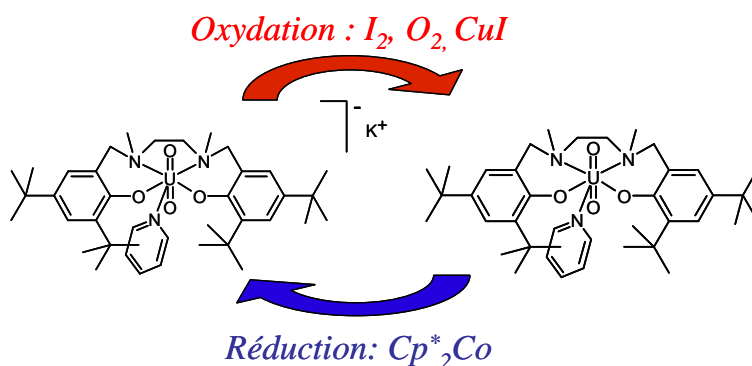
formation d'un dimère cation-cation (ou d'un assemblage plus important) puis l'action de l'eau par protonation d'un oxo de l'uranyle engagé dans l'interaction semble donc validée par ces expériences.^{32,33}

II.7.2 Réactivité d'oxydation

Lors de la synthèse du complexe **18**, nous avons montré que la réduction du complexe hexavalent est possible et qu'elle n'implique pas de réactions parasites (dissociation du ligand, réduction du ligand). Nous avons vu également que le complexe réduit se réoxydait spontanément dans le toluène, tout en conservant sa géométrie de coordination. La réactivité du complexe **15** vis-à-vis d'autres oxydants a donc été étudiée.

Sans grande surprise par rapport à nos observations préliminaires, l'ajout d'un demi-équivalent de diiode (I_2), de dioxygène sec ou encore d'un équivalent de CuI conduit à la formation du complexe hexavalent correspondant, $[UO_2(salan-^tBu_2)(py)]$ (**17**). Une fois oxydé il peut être réduit de nouveau par le décaméthylcobaltocène (Figure III.40). Les résultats de réduction chimique du complexe **17** dans la pyridine par le décaméthylcobaltocène nous avaient d'ailleurs conduit à conclure que le potentiel du couple UO_2^{2+}/UO_2^+ pour ce complexe devait être proche de celui du couple $Cp^*_2Co^+/Cp^*_2Co$ (-1,94 V vs. Fc^+/Fc , CH_2Cl_2).³⁸ Afin de vérifier cette proposition, la réaction de réduction du complexe **17** dans la pyridine a été effectuée avec le cobaltocène dont le potentiel est plus élevé (-1,33V vs. Fc^+/Fc , CH_2Cl_2 .) Aucune réduction n'est observée dans ce cas suggérant que le potentiel possède une valeur située entre celles des couples $Cp^*_2Co^+/Cp^*_2Co$ et Cp_2Co^+/Cp_2Co , à savoir (-1,94 V < E < -1,33V).

Figure III.40 : Schéma de l'oxydation/réduction chimique effectuée sur le complexe **15** dans la pyridine



La possibilité d'oxyder et de réduire le complexe $[UO_2(salan-^tBu_2)(py)K]_n$ (**15**) sans que cela implique des réarrangements structuraux majeurs nous a incité à conduire des expériences

d'électrochimie notamment afin d'avoir une idée plus précise du potentiel des couples $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+$ de nos complexes que par oxydation/réduction chimique.

II.7.3 Electrochimie

Les propriétés redox du couple $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+$ dans les complexes polymères ou monomères (**15-17**, **20** et **22**), tous démontrées monomères en solution, ont été étudiées par voltamétrie cyclique en solution dans la pyridine (électrolyte support, 0,1M $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$). Les valeurs des potentiels sont rapportées dans Tableau III.16 par rapport au couple Fc^+/Fc .

Le voltamogramme cyclique du complexe **15** présente une vague d'oxydation quasi réversible pour un potentiel $E_{1/2} = -1.74 \text{ V}$ (vs. Fc^+/Fc). Cette valeur est comprise dans les valeurs déjà rapportées en milieu non aqueux pour le couple $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+$.^{6-8,35,39,41-43} Cependant aucune expérience de voltamétrie cyclique n'avait été rapportée auparavant à partir de complexe d'uranyle pentavalent en oxydation. Afin d'évaluer l'influence du potassium, contre cation coordinant du complexe **15**, l'expérience de voltamétrie cyclique a été réalisée dans les mêmes conditions à partir du complexe d'uranyle hexavalent analogue, **17**. Dans ce complexe, il n'y a pas de potassium, donc lorsque qu'il est réduit dans la cellule électrochimique, le contre ion du complexe pentavalent crée *in situ* est le contre-ion non coordinant de l'électrolyte support, Bu_4N^+ . Le voltamogramme cyclique du complexe **17** présente une vague de réduction quasi-réversible pour un potentiel $E_{1/2} = -1.82 \text{ V}$ (vs. Fc^+/Fc). Pour les deux expériences, les mesures ont été réalisées à des vitesses de balayage différentes (Figure III.41). L'écart à la linéarité des courbes $i_{a,c(p,c)} = f(\sqrt{V})$ indique si le transfert électronique n'est limité que par la diffusion ou si l'on peut considérer qu'il est limité par une cinétique de transfert électronique. Dans les deux cas, les coefficients de régression linéaire sont élevés (Tableau III.16) indiquant que le transfert est limité par la diffusion. La différence en termes de valeur de potentiel observée entre les deux complexes (Figure III.42, $\Delta E = 80 \text{ mV}$) est significative et semble indiquer que le potassium a un effet sur les propriétés électroniques, ici redox, du complexe d'uranyle pentavalent, même en présence d'un excès du cation $[\text{Bu}_4\text{N}^+]$. L'effet électronique du potassium a été observé par les expériences de RMN en solution dans la pyridine et par les calculs théoriques effectués au laboratoire.

Figure III.41: Voltamogramme cyclique à température ambiante et à différentes vitesses de balayage du complexe **17** dans la pyridine (0.1 M $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ comme électrolyte support).

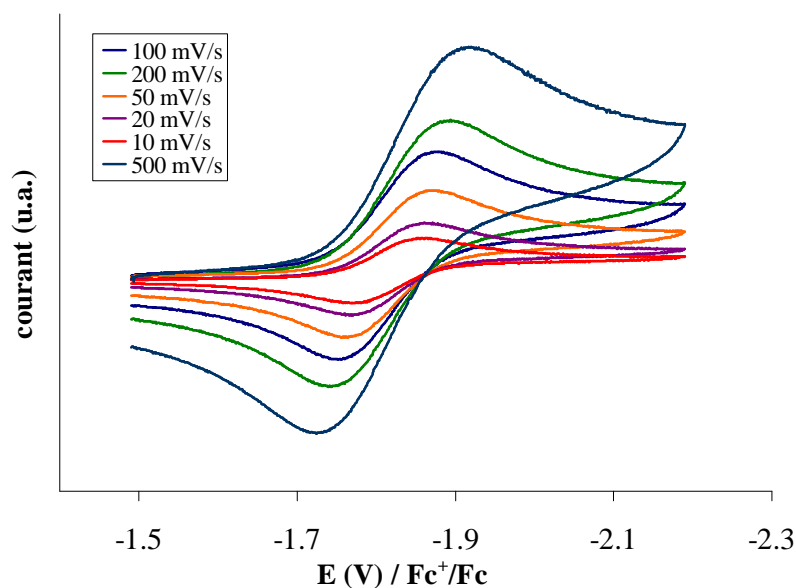
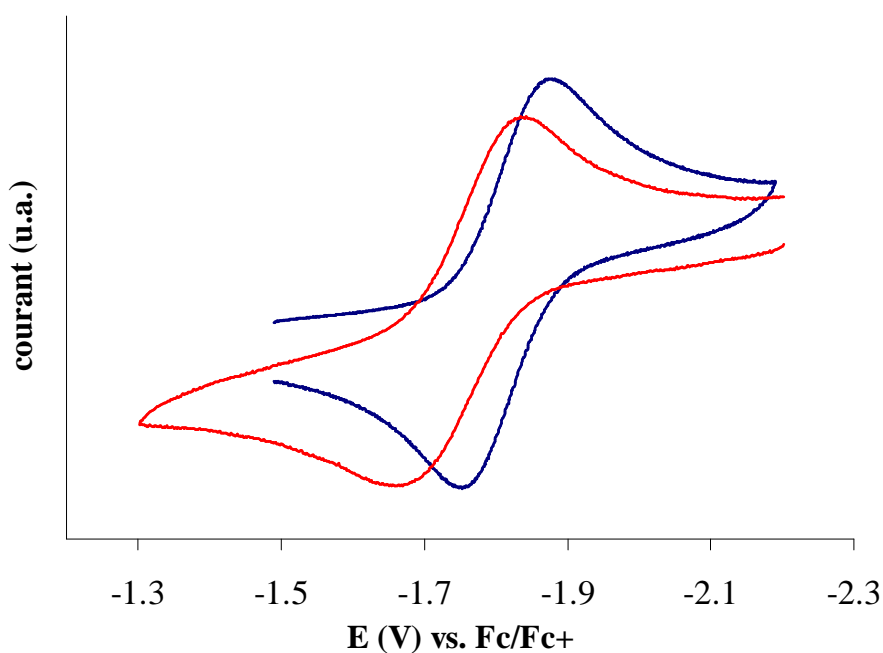


Figure III.42 : Comparaison des deux voltammogrammes cycliques à température ambiante 100 mV/s des complexes **17** (bleu) et **15** (rouge) dans la pyridine (0.1 M $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ comme électrolyte support).



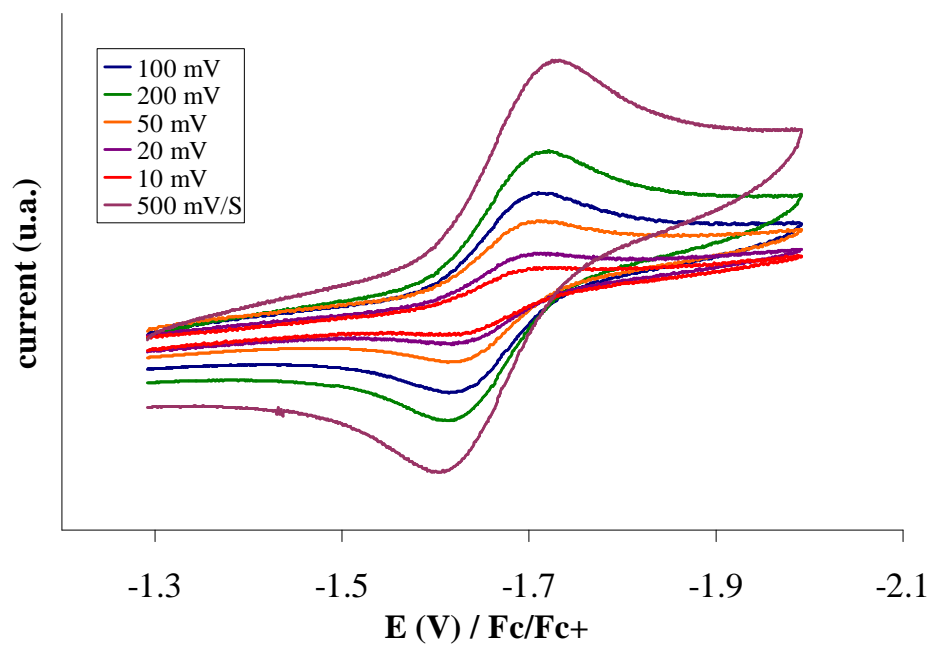
Le voltammogramme cyclique du complexe **16** présente une vague d'oxydation réversible pour un potentiel $E_{1/2} = -1.81$ V (vs. Fc^+/Fc) et des caractéristiques (Tableau III.16) très proches de celui du complexe **17**, en accord avec la diminution de l'affinité du potassium au groupement oxo lorsqu'il est coordonné par l'éther couronne 18C6. Ces expériences constituent une nouvelle indication de la coordination probable du potassium dans la pyridine et de son effet sur la stabilité des monomères en solution.

Tableau III.16 : Résumé des données électrochimiques pour les complexes décrits ci-dessus dans la pyridine (0.1 mM [NBu₄][PF₆]) à température ambiante. La valeur du potentiel est donnée par rapport au couple Fc⁺/Fc.

Complexe	E _{1/2} (V)	ΔE _{p, 10mV/s} (V)	ΔE _{p, 1000mV/s} (V)	R ² (i _{a,c} = f(vv))
[UO ₂ (salan- ^t Bu ₂)(py)K] _n (15)	-1.74	0.09	0.24	0.9779
[UO ₂ (salan- ^t Bu ₂)(py)K(18C6)] (16)	-1.81	0.09	0.20	0.9933
[UO ₂ (salan- ^t Bu ₂)(py)] (17)	-1.82	0.13	0.36	0.9945
[UO ₂ (salophen- ^t Bu ₂)(py)K] _n (20)	-1.65	0.11	0.21	0.9713
[UO ₂ (salophen- ^t Bu ₂)(py)] (22)	-1.67	0.09	0.15	0.9930

Les voltamogrammes cycliques des complexes **20** et [UO₂(salophen-^tBu₂)(py)] (**22**) ont été enregistrés dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment. Si le complexe **20** présente une vague d'oxydation quasi-réversible pour un potentiel E_{1/2} = -1.65 V vs. Fc⁺/Fc, le complexe **22** présente une vague de réduction quasi-réversible pour un potentiel de E_{1/2} = -1.67 V vs. Fc⁺/Fc. Ces valeurs sont plus faibles que celles mesurées par Ikeda pour le complexe [UO₂(salophen)(dmsO)] (-1.55 V vs Fc/Fc⁺) dans le dmsO.³⁵ Cette différence peut être attribuée à la présence des groupements *tert*-butyle et/ou à la présence du dmsO dans la sphère de coordination au lieu de la pyridine. La différence entre les potentiels du couple UO₂²⁺/UO₂⁺ pour les deux complexes est trop faible pour être significative (ΔE = 20 mV). Cependant, si les écarts sont plus faibles, au vu des caractéristiques des deux voltamogrammes, il semble que le potassium ait aussi un effet, quoique plus limité. La différence observée entre les potentiels du couple UO₂²⁺/UO₂⁺ des complexes avec le ligand salophen-^tBu₂²⁻ et le ligand salan-^tBu₂²⁻ (ΔE_{1/2} = 150 mV) est en accord avec les calculs DFT à savoir que le ligand salophen-^tBu₂²⁻ forme des complexes plus stables vis-à-vis de l'oxydation que le ligand salan-^tBu₂²⁻. Ceci est également en accord avec la plus grande stabilité du complexe **20** par rapport au complexe **15** vis-à-vis de la dissociation du ligand lors des études en présence d'eau.

Figure III.43 : Voltamogramme cyclique à température ambiante et à différentes vitesses de balayage du complexe **22** dans la pyridine (0.1 M [NBu₄][PF₆]) comme électrolyte support).



III. Magnétisme des composés d'uranyle(V)

III.1. Généralités

L'intérêt que suscitent les propriétés magnétiques des composés contenant des actinides provient de leurs caractéristiques tout à fait particulières qui les distinguent à la fois des métaux de transition mais aussi des lanthanides. En effet, s'ils peuvent en premier lieu être associés aux lanthanides pour leur couplage spin-orbite important et pour leurs effets relativistes, ils possèdent aussi des caractéristiques des métaux de transition comme la capacité à générer des superéchanges magnétiques.⁴⁴ Les complexes comportant des actinides possèdent donc de fortes implications fondamentales pour la description de la liaison métal-ligand mais pourraient aussi être exploités pour produire des molécules qui présentent une relaxation magnétique lente.⁴⁵

Les ions $5f^1$ sont particulièrement intéressants car ils possèdent un seul électron célibataire. Seulement, comme nous l'avons vu au cours de l'introduction, les exemples concernant ces composés sont très rares pour l'uranium. A ce jour, seul deux exemples de la littérature décrivent une interaction magnétique entre des ions U(V),^{16,46} alors que des exemples de la chimie du neptunyle(V) ont présentés des caractéristiques de couplages magnétiques très intéressantes.⁴⁷

Nous avons décrit au cours du second chapitre le magnétisme des assemblages d'uranium **5**, **6** et **9**. Dans cette partie le magnétisme des complexes monomères, polymères ou assemblages d'uranyle pentavalent sera présenté.

III.2. Magnétisme des complexes polymères et monomères (10, 15, 16 et 20)

La susceptibilité magnétique des complexes $\{[\text{UO}_2\text{py}_5][\text{KI}_2\text{py}_2]\}_n$ (**10**), $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})\text{K}(\text{18C6})]$ (**15**), $[\text{UO}_2(\text{salophen-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})]$ (**20**) et $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})\text{K}]_n$ (**15**) a été mesurée en fonction de la température entre 2K et 300K. Le moment effectif de ces complexes en fonction de la température est rapporté en fonction de la température Figure III.44 pour les trois premiers tandis qu'il est représenté Figure III.45 pour le dernier. En effet, pour le complexe **15**, les valeurs présentées ici n'ont pas été à ce jour validées par une mesure de reproductibilité. Les valeurs sont données à titre indicatif mais semblent être en accord avec celles obtenus pour les complexes similaires.

Tableau III.17 : Résumé des valeurs du moment effectif obtenues pour les complexes monomères ou polymères d'uranyle(V). (Valeurs en solution dans la pyridine)

Complexe	μ_{eff} (300K)	μ_{eff} (300K) en solution
$\{[\text{UO}_2\text{Py}_5][\mu\text{-Kl}_2\text{Py}_2]\}_n$ (10)	2,57	/
$[\text{UO}_2\text{Py}_5]\text{I}$ (11)	/	2,6(1)
$[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})\text{K}]_n$ (15)	2,14	2,35(10)
$[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})\text{K}(18\text{C}6)]$ (16)	2,20	2,25(10)
$[\text{UO}_2(\text{salophen-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})\text{K}]$ (20)	2,23	2,14(10)

Selon la théorie du champ cristallin, un composé $5f^1$ possède un état fondamental 2F ($S=1/2$, $L=3$) qui est éclaté en deux multiplets par action du couplage spin orbite, soit $^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$ où $^2F_{5/2}$ est l'état fondamental car la couche est moins que demie remplie. Si l'on calcule la valeur du moment effectif théorique sur l'ion seul selon ce schéma (Russel-Saunders), on trouve une valeur de $2,54 \mu_B$.⁴⁸ Cependant, les valeurs rapportées dans la littérature varient entre 1,42 et $2,53 \mu_B$ pour un ion uranium(V)^{5,46,49-56} indiquant que le ligand possède un effet direct sur la valeur du moment effectif à température ambiante donc sur les propriétés électroniques du complexe. Cette variation a été attribuée à l'effet de la covalence dans la liaison métal ligand^{48,52} qui contribue à la réduction du magnétisme orbitalaire. Cependant, la complexité du magnétisme des actinides rend très difficile l'évaluation de la potentielle présence d'interaction covalente à partir des données magnétiques. Par ailleurs, le groupe de Kiplinger présente une série d'halogénures d'uranium(V) pour lesquels l'interaction métal-ligand est démontrée alors que les moments effectifs restent très élevés ($2,51 \mu_B$) en désaccord avec une influence directe de l'interaction covalente sur le moment magnétique.⁴⁹ Dans notre cas, les valeurs de moments effectifs sont en accord avec ceux de la littérature (de 2,14 à $2,57 \mu_B$) mais restent assez élevées.

Figure III.44 : Données magnétiques comparées des complexes **10** (symboles violets), **16** (rouge), et **20** (bleu) enregistrées entre 2 et 300K. Représentation de $\mu_{\text{eff}} = f(T)$.

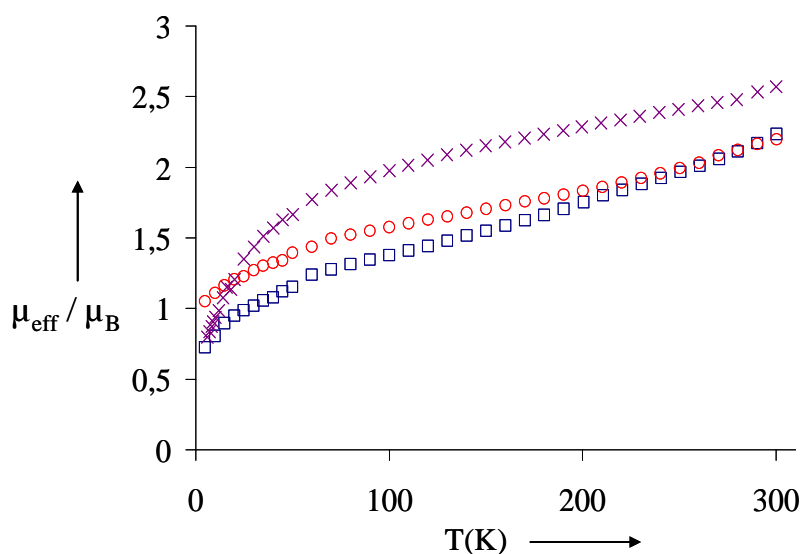
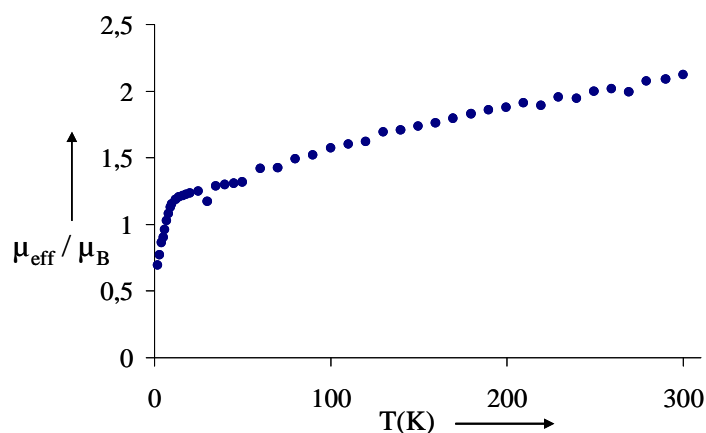


Figure III.45 : Données magnétiques du complexe **15** enregistrées entre 2 et 300K. Représentation de $\mu_{\text{eff}} = f(T)$.



Si l'on ajoute maintenant la perturbation due au ligand dans le schéma décrit précédemment, celle-ci éclate le terme fondamental en $(2J+1)/2$ états, soit trois états doublement dégénérés (doublets de Kramer). Ces trois états contribuent donc tous au magnétisme si l'énergie de leur éclatement est plus faible que le paramètre thermique, kT à température ambiante. La symétrie autour de l'uranium entre également en jeu pour déterminer la nature des états.^{46,50} Dans nos mesures, pour chaque complexe la susceptibilité diminue à mesure que la température diminue également. Cette augmentation de la valeur de μ_{eff} avec la température peut être interprétée par la population avec la température d'états excités dus au champ cristallin qui contribuent au magnétisme⁴⁸ et/ou par la présence d'un

paramagnétisme indépendant de la température (TIP) qui provient d'un mélange avec les premiers états excités.^{16,49} La présence de deux régimes (un à haute température et un à basse température) pourrait démarquer les deux phénomènes : population des états excités du champ des ligands à faible température, TIP à haute température. Cependant, il nous semble assez délicat de proposer une modélisation des résultats compte tenu des incertitudes qui subsistent encore dans la description de la liaison métal-ligand pour ces complexes.

Ensuite, ce qui est assez flagrant au premier abord est que les différents complexes possèdent des caractéristiques magnétiques très différentes aussi bien dans la valeur des moments effectifs que dans leur comportement en fonction de la température. Les moments effectifs ont été également mesurés en solution par la méthode d'Evans⁵⁷ et sont en accord avec les résultats obtenus en phase solide. Les valeurs sont rapportées Tableau III.17. Les calculs de DFT qui ont été effectués sur ces complexes, ont montré que les complexes $[\text{UO}_2(\text{salophen-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})]$ (**20**) et $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})\text{K}]_n$ (**15**) avaient de fortes interactions entre le ligand situé en position équatorial et l'uranyle(V) alors que ce n'était pas le cas pour le complexe pyridinate $\{[\text{UO}_2\text{py}_3][\text{Kl}_2\text{py}_2]\}_n$ (**10**). Or à température ambiante, la valeur du moment effectif est plus élevée lorsque qu'il y pas de contribution des ligands situés en position équatoriale dans la liaison. Cette observation semblerait alors en accord avec la proposition de Meyer et Boudreaux qui relie covalence et valeur du moment effectif selon cette tendance.^{48,52} Cependant cette observation ne tient pas compte de la contribution des groupements oxo qui est considérée ici comme une constante. Ce n'est qu'à cette condition que ce schéma donne satisfaction pour une description qualitative de l'effet du ligand en position équatoriale.

III.3. RPE des complexes polymères et des monomères (10, 11, 15, 16 et 20)

Pour aller plus loin dans la description de la liaison et dans la compréhension de ces différences importantes, nous avons réalisé des mesures RPE à basse température. Peu d'exemples de spectres RPE existent pour des composés d'uranium(V)^{55,56,58} et aucun pour des composés d'uranyle(V). Récemment le groupe de K.Meyer a rapporté un spectre RPE pour un composé d'uranium(V)⁵⁰ tandis que de nombreux autres composés ne présentent pas de spectre RPE en raison d'un état fondamental $\mu = \pm 3/2$ (μ est le nombre quantique cristallin).^{46,52,59}

Les spectres RPE des complexes **10**, **15**, **16** et **20** ont été enregistrés dans les mêmes conditions (mélange pyridine/toluène, 4K, environ $5 \cdot 10^{-4}$ mM). Les résultats obtenus sont rapportés Tableau III.18 Des signaux RPE très larges ont été obtenus pour les complexes **15**, **16** et **20** tandis qu'aucun signal n'est observé pour le complexe **10**. Le spectre RPE a également été enregistré pour le complexe $[\text{UO}_2\text{Py}_3]\text{I}$ (**11**) plus soluble dans le mélange pyridine/toluène mais n'a pas permis d'obtenir un signal.

Figure III.46 : Données RPE du complexe **16** enregistrées dans le mélange pyridine/toluène à 4K. Représentation des spectres expérimentaux et simulés. (*, signal provenant de la cavité)

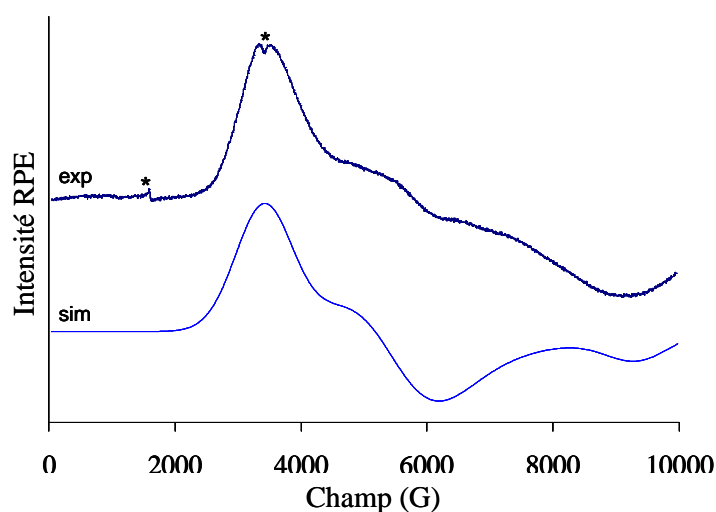


Tableau III.18 : Résumé des données magnétiques et de RPE obtenues pour les complexes d'uranyle(V).

Complexe	μ_{eff} (300K)	μ_{eff} (300K) en solution	μ_{eff} (6K)	Données RPE
$\{[\text{UO}_2\text{Py}_5][\mu\text{-Kl}_2\text{Py}_2]\}_n$ (10)	2,57	/	0,80	Pas de signal
$[\text{UO}_2\text{Py}_5]\text{I}$ (11)	/	2,6(1)	/	Pas de signal
$[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})\text{K}]_n$ (15)	2,14	2,35(10)	0,87	$g_x = 1.94$; $g_y = 0.98$; $g_z = 0.75$ (à 4K)
$[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})\text{K}(18\text{C}6)]$ (16)	2,20	2,25(10)	1,05	$g_x = 1.98$; $g_y = 1.25$; $g_z = 0.74$ (à 4K)
$[\text{UO}_2(\text{salophen-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})\text{K}]$ (20)	2,23	2,14(10)	0,72	Signal très large à 4K

Si les groupes de Meyer, Andersen ou encore Kiplinger interprètent la présence ou l'absence de signal en raison de l'état fondamental μ qui peut prendre les valeurs $\pm^{3/2}$ (pas de spectre RPE) ou $\pm^{1/2}$ (spectre RPE),^{46,50} cela n'est pas envisageable dans notre cas. En effet, nous avons vu que si le schéma de Russell-Saunders pour lequel le champ des ligands est appliqué sur le terme $^2F_{5/2}$ fondamental de l'ion libre, il ne tient pas compte des groupements oxos en termes de perturbation principale. Ce modèle très simple nous a permis de comparer nos valeurs à celles de la littérature et de réaliser l'influence du ligand sur les données magnétiques donc électroniques du complexe. Cependant, afin d'expliquer les données RPE, il convient de se situer dans le modèle adéquat.

Si l'on se réfère à la théorie du champ cristallin formulée pour des composés de type actinyle par Eisenstein et Pryce⁶⁰ les perturbations principales sont considérées être le couplage spin-orbite et le champ cristallin axial. L'Hamiltonien peut être écrit comme suit :

$$H = V_{ax} + \zeta l.s + V_{eq}$$

où V_{ax} est le potentiel du champ cristallin dû aux ligands oxo dans l'axe, $\zeta l.s$, la perturbation due au couplage spin-orbite et V_{eq} le potentiel du champ cristallin des ligands en position équatoriale (perturbation mineure).

Ainsi, le traitement de ces deux perturbations conduit à l'écriture des états (fondamentaux et premiers excités). Il en ressort que les états les plus bas en énergie sont les états φ et δ (deux fois doublement dégénérés) écrit comme suit ($|l_z, s_z\rangle$):

$$|3, -1/2\rangle ; |3, 1/2\rangle (\varphi \pm 5/2)$$

$$|3, 1/2\rangle ; |3, -1/2\rangle (\varphi \pm 7/2)$$

$$|2, -1/2\rangle ; |2, 1/2\rangle (\delta \pm 3/2)$$

$$|2, 1/2\rangle ; |2, -1/2\rangle (\delta \pm 5/2)$$

Si l'on calcul g_{\perp} pour chacun de ces cas, $g_{\perp} = 0$,⁶⁰ donc aucun signal RPE n'est attendu (car le signal RPE est proportionnel à g_{\perp}^2)

Maintenant, si on applique le champ du ligand en équatorial dans la symétrie adéquate, soit la symétrie permet un mélange des états qui augmente la valeur de g_{\perp} et produit un spectre RPE soit la symétrie ne permet pas de mélange des états et ne produit pas de spectre RPE. Pour l'exemple du polymère qui contient cinq pyridines en position équatoriale, nous avons déjà vu que la symétrie était D_{5h} . Or dans cette symétrie les états φ et δ ne se mélangent pas, $g_{\perp} = 0$, on n'obtient pas de spectre RPE. En revanche dans le cas des autres complexes la symétrie du ligand en équatorial contient l'axe C_2 . Certains états se mélangent et lèvent l'interdiction de transition RPE. On obtient donc un spectre RPE.

Il faut noter que dans ce modèle la composante du mélange dépend directement de la différence en énergie entre les deux états φ et δ ce qui peut expliquer les différences en intensité des spectres pour la même symétrie de ligand (entre les complexe **15** et **16** et le complexe **20**).

De plus les calculs DFT ont précisé qu'il existait une interaction de type π entre les ligands salan- ${}^t\text{Bu}_2$ et salophen- ${}^t\text{Bu}_2$. Ceci pourrait stabiliser les états π situés juste au dessus des états φ et δ autorisant de ce fait des mélanges δ et π et contribuant à la modification des spectres RPE.

Ces considérations sont nombreuses et leur quantité ne permet pas pour le moment d'élaborer un modèle très avancé pour l'analyse en détail des propriétés magnétiques et RPE des complexes d'uranyle(V) que nous avons présenté. Cependant, ces résultats montrent l'intérêt que peut susciter l'uranyle(V) d'un point de vue fondamental. En conclusion nous noterons que, si l'influence du ligand sur les propriétés électroniques du complexe est avérée, il semble que de nombreux facteurs entrent en jeu (symétrie, interactions métal-ligand, covalence.) Ces résultats sont cependant très encourageants quant au vaste champ d'investigations qui s'ouvre ici.

III.4. Magnétisme des assemblages polymétalliques (13 et 14)

La susceptibilité magnétique des complexes $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_4(\text{CH}_3\text{CN})_4]\}$ (**13**) et $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(\text{18C6})]_2$ (**14**) a été mesurée en fonction de la température entre 2K et 300K. Le moment effectif et la susceptibilité magnétique (χ) de ces deux assemblages d'uranyle(V) en fonction de la température est rapporté en fonction de la température Figures III.47 et III.48.

Pour chaque complexe la susceptibilité diminue à mesure que la température diminue. Cette augmentation des courbes avec la température peut être interprétée par la population avec la température d'états excités dus au champ cristallin qui contribuent au magnétisme⁴⁸ et/ou par la présence d'un paramagnétisme indépendant de la température (TIP) qui provient d'un mélange avec les premiers états excités.^{16,49}

Figure III.47 : Données magnétiques du complexe **13** enregistrées entre 2 et 300K. Représentation de $\chi = f(T)$ (rouge) et de $\mu_{\text{eff}} = f(T)$ (bleu).

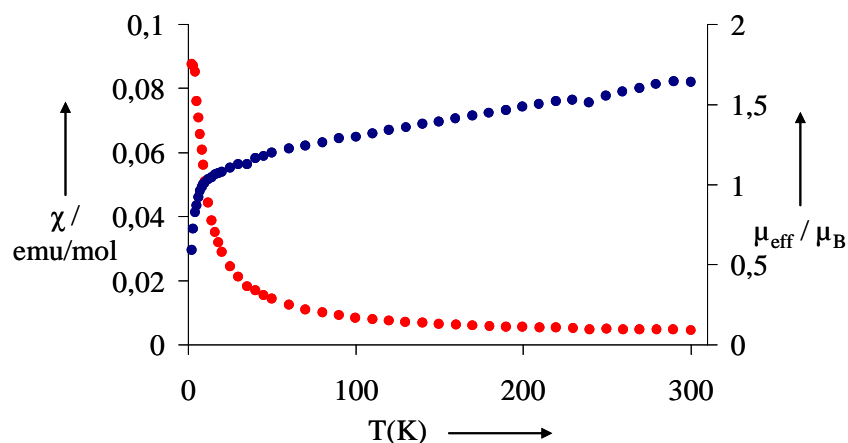
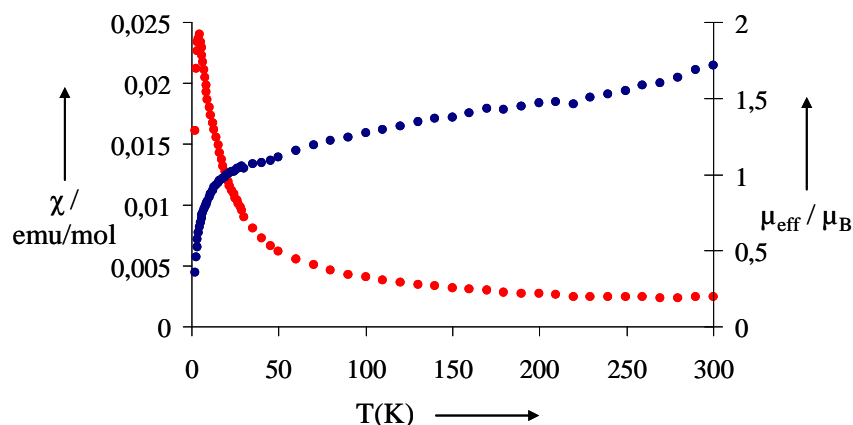


Figure III.48 : Données magnétiques du complexe **14** enregistrées entre 2 et 300K. Représentation de $\chi = f(T)$ (rouge) et de $\mu_{\text{eff}} = f(T)$ (bleu).



Les valeurs du moment effectif obtenues sont très proches l'une par rapport à l'autre et sont en accord avec celles rapportées dans la littérature pour un ion uranium(V).^{5,46,49-56} Cependant, bien que nous connaissions l'influence que peut avoir le ligand sur les propriétés magnétiques du complexe (voir paragraphe précédent), la faible valeur du moment effectif peut aussi être reliée à un couplage antiferromagnétique des ions uranyle(V) entre eux. Ainsi, dans la description des propriétés magnétiques du cluster U_6O_{13} réalisé par Clark *et al.*, la possibilité d'un couplage antiferromagnétique entre les atomes d'uranium(V) est proposée pour expliquer la faible valeur du moment effectif par rapport à la valeur théorique (1,80 vs. 2,54 μ_B).⁶¹

Afin de vérifier si ces valeurs étaient dues plutôt à l'influence du ligand ou à des couplages antiferromagnétiques à température ambiante, nous avons mesuré la susceptibilité magnétique en solution des deux assemblages dans le dmsO et du complexe **16** dans la pyridine. Dans ces solutions, nous avons montré auparavant que la forme majoritaire était la forme monomère. Pour cette forme, aucun couplage antiferromagnétique ne peut être envisagé. Or, les valeurs obtenues sont très proches de celles obtenues pour les assemblages à l'état solide et à la même température. Ces résultats nous indiquent que la faible valeur du moment effectif (bien que dans la fenêtre des valeurs de la littérature) ne peut pas être interprétée comme un couplage antiferromagnétique à température ambiante mais provient de l'influence du ligand.

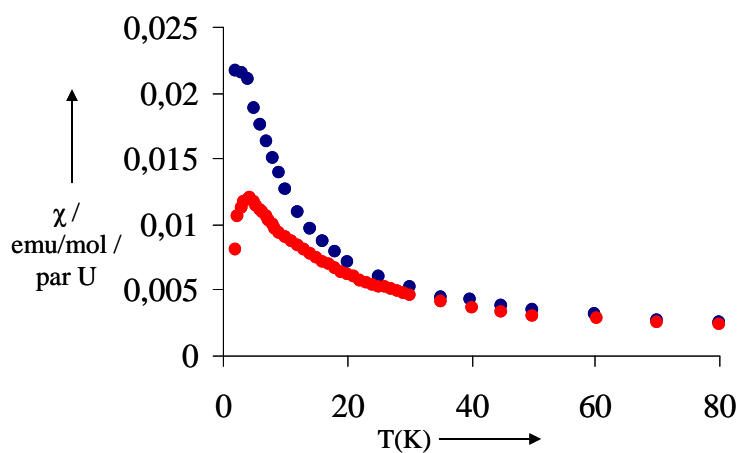
Tableau III.19 : Résumé des données magnétiques obtenues pour les assemblages d'uranyle(V). (Valeurs en solution dans le dmso (**13**) et dans la pyridine(**14**))

Complexe	μ_{eff} (300K)	μ_{eff} (300K) en solution	μ_{eff} (6K)
$\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_4(\text{CH}_3\text{CN})_4]\}$ (13)	1,69	1,7(1)	0,83
$[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(\text{18C6})]_2$ (14)	1,64	1,8(1)	0,61

Cependant, malgré ces observations à température ambiante, à basse température, on remarque très nettement que les deux complexes n'ont pas le même comportement. Ainsi, pour le dimère $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(\text{18C6})]_2$ (**14**), la susceptibilité magnétique augmente avec la diminution de la température puis atteint un maximum et décroît ensuite assez rapidement avec la température. Ce comportement a déjà été observé pour des uranium(V)⁴⁶ ou pour des composés de neptunyle(V)⁴⁷ et a été interprété par une manifestation de couplages antiferromagnétiques entre les ions métalliques. Plus récemment, un complexe dimère *trans*-dimido cation-cation d'uranyle pentavalent a présenté le même type de comportement.¹⁶ Dans le cas du complexe **14**, le maximum de la susceptibilité magnétique est atteint pour une valeur de 5K tandis que le maximum est de 13K pour le complexe de Kiplinger et Boncella.¹⁶ et d'environ 20K pour le complexe d'Andersen.⁴⁶ La différence entre ces températures a été interprétée par l'intensité du couplage $-J$ qui diminue lorsque la température du maximum de la susceptibilité magnétique diminue.¹⁶ Cette proposition semble raisonnable, cependant, nous avons vu en première partie que le comportement magnétique de nos complexes d'uranyle(V) étaient difficilement interprétable sans tenir compte i) des oxos situés dans l'axe, ii) de l'influence de la symétrie du ligand en équatorial et iii) de la liaison métal-ligand. Il nous semble alors bien délicat d'être en mesure de choisir l'Hamiltonien adapté qui permettrait la modélisation de ces données magnétiques à ce stade du travail.

Par ailleurs, si le complexe dimère présente un couplage antiferromagnétique non ambigu, il faut aussi noter que la susceptibilité magnétique du tétramère **13** finit par atteindre un maximum (plateau) pour une température de 2K. Sans l'observation de la décroissance de la susceptibilité magnétique à plus basse température, il est difficile de conclure sur la présence d'un couplage antiferromagnétique aussi pour le tétramère mais cette proposition ne peut pas non plus être rejetée en raison de l'écart assez nette à la loi de Curie à ces températures ($\chi = C/T$, donc la susceptibilité magnétique tend vers l'infini lorsque la température tend vers 0K.).

Figure III.49 : Données magnétiques comparées pour les complexes **13** (rouge) et **14** (bleu) enregistrées entre 2 et 300K. Représentation de $\chi(\text{par Uranium}) = f(T)$.



Ces résultats soulignent le fait que l'uranyle(V) est adapté pour la construction d'assemblages qui possèdent des propriétés magnétiques intéressantes. Ce résultat présente la première communication entre deux centres métalliques d'uranyle pentavalent. Le mécanisme de ce couplage doit être encore élucidé. En effet, si la distance U-U (3,68 Å) semble écarter l'éventualité d'un couplage dipolaire, le mécanisme par superéchange des orbitales magnétiques des deux ions uranyle(V) ne peut être affirmé sans calculs théoriques ou mesures expérimentales supplémentaires.

IV. Conclusion et perspectives

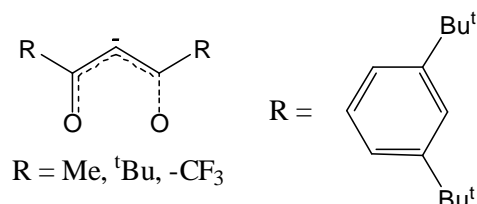
Dans ce chapitre, la synthèse de complexes d'uranyle pentavalent a été décrite. Nous avons montré que l'utilisation du polymère d'uranyle(V) (**10**) comme produit de départ avec un ligand simple (dbm^-) permet la synthèse d'un tétramère qui s'assemble au travers d'interactions cation-cation (**12**). La modification des conditions de réaction, notamment en jouant sur la nature du contre-cation ou sur le solvant permet la modulation de ces assemblages, ainsi, de nouveaux assemblages, tétramère (**13**) et dimère (**14**). Ces complexes ont été caractérisés en solution et nous avons vu que la forme tétramère demeure en solution dans la pyridine et dans le thf tandis qu'elle se dissocie dans le dmsO. Ces différentes formes en solution nous ont permis de relier structure et stabilité vis-à-vis de la dismutation de l'uranyle(V) en uranium(IV) et uranyle(VI) en solution. Ces études représentent la première preuve expérimentale d'un intermédiaire cation-cation dans la dismutation de l'uranyle(V). La stabilité des intermédiaires fournit aussi une voie d'accès à des assemblages polymétalliques d'uranium capables de promouvoir la communication intermétallique.

Ensuite dans une seconde partie afin de mieux appréhender les raisons de la stabilité de l'uranyle pentavalent par rapport aux différents facteurs, tels que le ligand, le contre cation, ou le solvant, la synthèse de nouveaux complexes monomères d'uranyle(V) a été présentée avec des ligands tétradentés stériquement encombrés. Leur étude en solution dans différents solvants a permis de discuter de l'influence du potassium sur les propriétés structurales et électroniques des complexes d'uranyle pentavalent. Ainsi, si le potassium possède un effet structural qui peut mener à la formation d'interactions cation-cation qui peuvent déstabiliser les complexes et favoriser leur dismutation, il possède également un effet électronique qui stabilise le complexe d'uranyle(V) vis-à-vis de son oxydation. Ensuite, nous avons vu l'importance du ligand et de son encombrement stérique qui le stabilise cinétiquement en empêchant tout transfert électronique, tandis que la présence d'imines π -accepteurs stabilise électroniquement le complexe par des interactions métal-ligand. Ces différences ont été mises en évidence lors de l'étude de leurs propriétés magnétiques même si le manque de données expérimentales ne permet pas encore l'établissement d'un modèle précis pour analyser en détail la structure électronique du complexe ainsi que la liaison métal-ligand. Cependant l'étude des propriétés magnétiques des assemblages a révélé la présence d'un couplage antiferromagnétique pour le complexe dimère **14** tandis qu'un comportement différent est décrit pour le complexe tétramère **13**.

Ces propriétés très intéressantes permettent d'envisager de nombreuses perspectives quant à la synthèse de nouveaux assemblages qui pourraient posséder des propriétés magnétiques différentes.

La modulation du facteur stérique des ligands de type β -dicétone pourrait notamment être une voie intéressante pour la modification des assemblages.

Schéma III.10 :

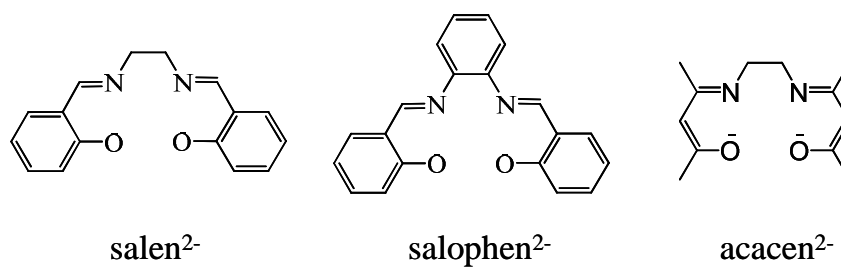


Si l'importance du cation a été démontrée, la modulation de ce cation nous semble également une voie particulièrement envisageable. En effet, si la stabilisation de l'uranyle(V) par des cations de métaux de transition a déjà été montrée,⁵ l'assemblage de complexes hétérométalliques uranium-métaux de transition permettrait d'enrichir considérablement les études magnétiques. D'autres solvants, coordonnant ou non, possédant des propriétés différentes peuvent être encore explorés (dmf, toluène, dme) tant nous avons vu leur importance sur la structures des assemblages obtenus et sur la stabilité des complexes.

Enfin, nous avons vu l'impact du ligand sur les propriétés électroniques et notamment l'intérêt de l'utilisation des bases de Schiff pour faire des complexes plus stables. Dans ce travail, ces ligands ont été encombrés stériquement afin d'étudier les propriétés des monomères. Cependant, nous avons aussi vu que lorsque le facteur d'encombrement stérique baisse, les complexes dismutent ce qui suggère des interactions en solution.

Au cours de la dernière année de ce travail de thèse, nous avons eu la chance d'accueillir au sein du laboratoire, un stagiaire de Master 2 que j'ai encadré au laboratoire. L'objectif de son stage était la synthèse d'assemblages polymétalliques d'uranyle(V). Plusieurs ligands (Schéma III.11) ont été étudiés en fonction des observations que nous avons décrites précédemment et trois structures de nouveaux assemblages tétramères ont été obtenues avec chacun des ligands.

Schéma III.11 :



L'étude de leurs propriétés magnétiques est en cours mais les résultats obtenus avec le ligand salen²⁻ ont déjà permis d'observer un couplage antiferromagnétique à basse température, ce qui est très encourageant pour l'élaboration de relations magnéto-structurales des composés d'uranyle(V) dans l'avenir. Par ailleurs, le ligand salen²⁻ confère une telle stabilité électronique à l'uranyle pentavalent, que ces assemblages sont stables en solution dans le dmsso, la pyridine et l'acétonitrile. Cette stabilité remarquable a également permis la synthèse d'un complexe tétramère à valence mixte UO₂⁺...UO₂²⁺. Ces résultats sont très encourageants pour la suite et témoignent des nombreuses perspectives que l'on peut envisager à la suite de ce travail.

Références

- (1) Arnold, P. L.; Love, J. B.; Patel, D. *Coordination Chemistry Reviews* **2009**, DOI.1016.
- (2) Berthet, J. C.; Nierlich, M.; Ephritikhine, M. *Angewandte Chemie-International Edition* **2003**, *42*, 1952-1954.
- (3) Natrajan, L.; Burdet, F.; Pecaut, J.; Mazzanti, M. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 7152-7153.
- (4) Berthet, J. C.; Siffredi, G.; Thuery, P.; Ephritikhine, M. *Chemical Communications* **2006**, 3184-3186.
- (5) Arnold, P. L.; Patel, D.; Wilson, C.; Love, J. B. *Nature* **2008**, *451*, 315-318.
- (6) Hayton, T. W.; Wu, G. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 2005-2014.
- (7) Hayton, T. W.; Wu, G. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 7415-7423.
- (8) Hayton, T. W.; Wu, G. *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 3065-3072.
- (9) Berthet, J. C.; Siffredi, G.; Thuery, P.; Ephritikhine, M. *Dalton Transaction* **2009**, 3478-3494.
- (10) Burdet, F.; Pecaut, J.; Mazzanti, M. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 16512-16513.
- (11) Krot, N. N.; Grigoriev, M. S. *Russian Chemical Reviews* **2004**, *73*, 89-100.
- (12) Caceci, M. S.; Choppin, G. R. *Radiochimica Acta* **1983**, *33*, 207-212.
- (13) Alcock, N. W.; Flanders, D. J.; Pennington, M.; Brown, D. *Acta Crystallographica* **1987**, *C43*, 1476-1480.
- (14) Docrat, T. I.; Mosselmans, J. F. W.; Charnock, J. M.; Whiteley, M. W.; Collison, D.; Livens, F. R.; Jones, C.; Edmiston, M. J. *Inorganic Chemistry* **1999**, *38*, 1879-1882.
- (15) Pedersen, C. J. *Journal of the American Chemical Society* **1967**, *89*, 7017-&.
- (16) Spencer, L. P.; Schelter, E. J.; Yang, P.; Gdula, R. L.; Scott, B. L.; Thompson, J. D.; Kiplinger, J. L.; Batista, E. R.; Boncella, J. M. *Angewandte Chemie-International Edition* **2009**, *48*, 3795-3798.
- (17) Guillaume, B.; Begun, G. M.; Hahn, R. L. *Inorganic Chemistry* **1982**, *21*, 1159-1166.
- (18) Stout, B. E.; Choppin, G. R.; Nectoux, F.; Pages, M. *Radiochimica Acta* **1993**, *61*, 65-67.
- (19) Skanthakumar, S.; Antonio, M. R.; Soderholm, L. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 4591-4595.
- (20) Tanner, J. E. *Journal of Chemical Physics* **1970**, *52*, 2523-&.
- (21) Wu, D. H.; Chen, A. D.; Johnson, C. S. *Journal of Magnetic Resonance, Series A* **1995**, *115*, 260-264.
- (22) Johnson, C. S. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **1999**, *34*, 203-256.

- (23) Waldeck, A. R.; Kuckel, P. W.; Lennon, A. J.; Chapman, B. E. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **1997**, *30*, 39-68.
- (24) Mizuoka, K.; Tsushima, S.; Hasegawa, M.; Hoshi, T.; Ikeda, Y. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 6211-6218.
- (25) Ruiperez, F.; Danilo, C.; Real, F.; Flament, J. P.; Vallet, V.; Wahlgren, U. *Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113*, 1420-1428.
- (26) Lovley, D. R.; Phillips, E. J. P.; Gorby, Y. A.; Landa, E. R. *Nature* **1991**, *350*, 413-416.
- (27) Suzuki, Y.; Kelly, S. D.; Kemner, K. M.; Banfield, J. F. *Nature* **2002**, *419*, 134-134.
- (28) Renshaw, J. C.; Butchins, L. J. C.; Livens, F. R.; May, I.; Charnock, J. M.; Lloyd, J. R. *Environmental science & technology* **2005**, *39*, 5657-5660.
- (29) Grobmann, K.; Arnold, T.; Krawczyk-Barsch, E.; Diessner, S.; Wobus, A.; Bernhard, G.; Krawietz, R. *Environmental Science & Technology* **2007**, *41*, 6498-6504.
- (30) Belai, N.; Frisch, M.; Ilton, E. S.; Ravel, B.; Cahill, C. L. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 10135-10140.
- (31) Burns, P. C.; Finch, R. J. *American Mineralogist* **1999**, *84*, 1456-1460.
- (32) Ekstrom, A. *Inorganic Chemistry* **1974**, *13*, 2237-2241.
- (33) Steele, H.; Taylor, R. J. *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 6311-6318.
- (34) Fortier, S.; Wu, G.; Hayton, T. W. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 4752-4761.
- (35) Mizuoka, K.; Kim, S. Y.; Hasegawa, M.; Hoshi, T.; Uchiyama, G.; Ikeda, Y. *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 1031-1038.
- (36) Takao, K.; Ikeda, Y. *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 1550-1562.
- (37) Mizuoka, K.; Ikeda, Y. *Radiochimica Acta* **2004**, *92*, 631-635.
- (38) Connelly, N. G.; Geiger, W. E. *Chemistry Review* **1996**, *96*, 877-910.
- (39) Mizuguchi, K.; Lee, S. H.; Ikeda, Y.; Tomiyasu, H. 1998, p 163-167.
- (40) Ikeda, A.; Hennig, C.; Tsushima, S.; Takao, K.; Ikeda, Y.; Scheinost, A. C.; Bernhard, G. *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 4212-4219.
- (41) Kim, S. Y.; Tomiyasu, H.; Ikeda, Y. *Journal of Nuclear Science and Technology* **2002**, *39*, 160-165.
- (42) Lee, S. H.; Mizuguchi, K.; Tomiyasu, H.; Ikeda, Y. *Journal of Nuclear Science and Technology* **1996**, *33*, 190-192.
- (43) Mizuguchi, K.; Park, Y. Y.; Tomiyasu, H.; Ikeda, Y. *Journal of Nuclear Science and Technology* **1993**, *30*, 542-548.
- (44) Rinehart, J. D.; Harris, T. D.; Kozimor, S. A.; Bartlett, B. M.; Long, J. R. *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 3382-3395.
- (45) Dante, G.; Roberta, S. *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42*, 268-297.
- (46) Rosen, R. K.; Andersen, R. A.; Edelstein, N. M. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 4588-4590.

- (47) Forbes, T. Z.; Burns, P. C.; Skanthakumar, S.; Soderholm, L. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 2760-2761.
- (48) Boudreaux, E. A. M., L. N. *Theory and Applications of Molecular Paramagnetism*; Wiley: New York, 1976.
- (49) 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. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 5272-5285.
- (50) Bart, S. C.; Anthon, C.; Heinemann, F. W.; Bill, E.; Edelstein, N. M.; Meyer, K. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 12536-12546.
- (51) Selbin, J.; Ortego, J. D. *Chemistry Review* **1969**, *69*, 657-671.
- (52) Castro-Rodriguez, I.; Olsen, K.; Gantzel, P.; Meyer, K. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 4565-4571.
- (53) Brennan, J. G.; Andersen, R. A. *Journal of the American Chemical Society* **1985**, *107*, 514-516.
- (54) Castro-Rodriguez, I.; Nakai, H.; Meyer, K. *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, *45*, 2389-2392.
- (55) Meyer, K.; Mindiola, D. J.; Baker, T. A.; Davis, W. M.; Cummins, C. C. *Angewandte Chemie-International Edition* **2000**, *39*, 3063-3066.
- (56) Gourier, D.; Caurant, D.; Arliguie, T.; Ephritikhine, M. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 6084-6092.
- (57) Evans, D. F. *Journal of the American Chemical Society* **1959**, 2003-2005.
- (58) Gourier, D.; Caurant, D.; Berthet, J. C.; Boisson, C.; Ephritikhine, M. *Inorganic Chemistry* **1997**, *36*, 5931-5936.
- (59) Wybourne, B. G. *Spectroscopic Properties of Rare Earths*; John Wiley and Sons: New York, 1965.
- (60) Eisenstein, J. C.; Pryce, M. H. L. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences* **1955**, *229*, 20-38.
- (61) Duval, P. B.; Burns, C. J.; Clark, D. L.; Morris, D. E.; Scott, B. L.; Thompson, J. D.; Werkema, E. L.; Jia, L.; Andersen, R. A. *Angewandte Chemie-International Edition* **2001**, *40*, 3357-3361.

Conclusion générale

Au cours de ce travail de thèse, la réactivité redox de l'uranium trivalent et tétravalent ont été étudiés ainsi que la chimie de coordination de l'uranyle pentavalent afin de réaliser la synthèse d'assemblages polymétalliques d'uranium selon plusieurs objectifs. Différentes méthodes pour ces synthèses ont été mise au point au cours de cette thèse.

La première méthode concerne la synthèse d'assemblages oxo/hydroxo en mettant à profit la réactivité de complexes d'uranium trivalent peu encombrés vis-à-vis de leur hydrolyse. Cette approche a permis l'accès à des assemblages de taille importante (hexamères et dodécamères) dont l'étude à l'état solide et en solution, notamment en présence de différents ligands a permis d'évaluer leur formation ainsi que leur stabilité en fonction de différents paramètres. Ces indications sont particulièrement importantes pour l'étude de la spéciation des radioéléments en milieu aqueux où les complexes sont soumis à des hydrolyses.

En liaison avec la méthode d'hydrolyse contrôlée, la capacité du ligand azoture à réagir de façon contrôlée avec des complexes d'uranium trivalent pour former des assemblages possédant des nitrures d'uranium a été étudié. Ainsi, selon la stratégie employée avec l'hydrolyse décrite dans le paragraphe précédent, le substrat oxyde un complexe d'uranium trivalent peu encombré pour former par effet template un assemblage avec le substrat réduit. Dans le cas de l'azoture, la réaction directe d'un azoture ionique n'a pas permis l'accès à un assemblage tandis que l'utilisation d'une source d'azoture adaptée a permis la synthèse d'un tétramère pour lequel un ion nitrure se situe en son centre. La synthèse de ce complexe valide la stratégie de l'emploi de complexes d'uranium trivalent pour l'accès à des précurseurs de nitrure d'uranium tout comme elle met en avant le besoin de source d'azoture adéquate pour la formation d'assemblages par effet template. Notons que pour cet exemple, la variété des différentes méthodes de caractérisation employées (radiocristallographie, spectroscopie d'absorption, spectroscopie infrarouge et mesures magnétiques) permet une attribution non ambiguë de la structure obtenue.

Nous avons vu également que l'accès à une meilleure compréhension des conditions qui favorisent la stabilisation de l'uranyle pentavalent permet la conception d'assemblages nommés cation-cation de tailles et de géométries différentes. Ceci est particulièrement en vu de l'étude de la chimie du neptunyle pentavalent qui intervient à différents niveaux dans le cycle du nucléaire. Les différentes techniques employées pour parvenir à caractériser les complexes obtenus que ce soit à l'état solide ou en solution ont également permis d'apporter des information non négligeables sur des aspects fondamentaux comme la nature de la liaison métal ligand pour ce degré d'oxydation de l'uranium

assez méconnu. Ces travaux valident la stratégie, empruntée à la chimie du neptunyle pentavalent et basée sur la chimie de coordination pour la synthèse d'assemblages. Ils démontrent du même coup la capacité pour l'uranium à être un très bon modèle des radioéléments plus lourds et beaucoup plus radioactifs.

Ce travail permet de montrer que le contrôle de la chimie de coordination ainsi que de la réactivité redox de l'uranium permettent non seulement de réaliser des synthèses originales qui possèdent des intérêts méthodologiques non négligeables mais aussi d'accéder à des complexes polymétalliques particulièrement intéressants. En effet, si leur intérêt fondamental est très important dans de nombreux domaines que nous avons repris tout au long de ce travail, ils sont aussi de très bons modèles de systèmes réels d'actinides, décrits dans la littérature, et qui sont connus pour jouer un rôle important dans la spéciation ou encore la mobilité des radionucléides aussi bien dans l'environnement qu'au cours du cycle du nucléaire.

Experimental Part (Partie expérimentale)

I.	Materials and methods	201
	<i>I.1. Solvents and starting materials</i>	201
	I.1.1 General	201
	I.1.2 Azides reactants	201
	I.1.3 Starting material	202
	<i>I.2. Characterizations</i>	202
	I.2.1 Magnetic measurements	202
	I.2.2 Electrochemistry	202
	I.2.3 EPR measurements	203
	I.2.4 FTIR spectra	203
	I.2.5 NMR studies	203
	I.2.6 UV-Vis-NIR studies	205
	I.2.7 Mass spectrometry	205
	I.2.8 X-Ray crystallography	205
II.	Syntheses	207
	<i>II.1. Ligands</i>	207
	II.1.1 Synthesis of Kdbm (potassium dibenzoylmethanate)	207
	II.1.2 Synthesis of H ₂ salan-R ₂	207
	II.1.3 Synthesis of K ₂ salan-R ₂	208
	II.1.3.1 K ₂ salan- ^t Bu ₂	208
	II.1.3.2 K ₂ salan-Me ₂	208
	II.1.4 Synthesis of H ₂ salophen- ^t Bu ₂ and K ₂ salophen- ^t Bu ₂	208
	<i>II.2. Complexes</i>	209
	II.2.1 Synthesis of the complex [U ₁₂ (μ ₃ -OH) ₈ (μ ₃ -O) ₁₂]I ₂ (μ-OTf) ₁₆] (5)	209
	II.2.2 Isolation the “U ₆ O ₈ ” clusters (1-4)	209
	II.2.3 Isolation of the reaction intermediates of the controlled hydrolysis of [UI ₃ (thf) ₄]	210
	II.2.4 Isolation of complexes 1 and 3 from controlled hydrolysis of U(IV) complexe	210
	II.2.5 Synthesis of the complex [U ₆ O ₄ OH ₄ (η-dbm) ₁₂] (6)	211
	II.2.5.1 Synthesis from [UI ₃ (thf) ₄]	211
	II.2.5.2 Synthesis from [U(OTf) ₃ (CH ₃ CN) ₃]	211
	II.2.5.3 Synthesis from the isolated mixture of the cluster 1-4	212

II.2.5.4	Synthesis from the cluster 5	212
II.2.6	Isolation of $[\text{U}(\text{N}_3)_4(\text{py})_4]$ (8)	212
II.2.7	Synthesis of $\{[\text{U}_4(\mu_4\text{-N})(\mu\text{-N}_3)_8(\text{CH}_3\text{CN})_8\text{I}_6][(\text{Cs}(\text{CH}_3\text{CN})_3)]_\infty\}$ (9)	213
II.2.8	Synthesis of $\{[\text{UO}_2\text{py}_5][\text{KI}_2\text{py}_2]\}_n$ (10)	213
II.2.9	Reaction of $\{[\text{UO}_2\text{py}_5][\text{KI}_2\text{py}_2]\}_n$ (10) with O_2 , CuI and PyNO	213
II.2.10	Reaction of $\{[\text{UO}_2\text{py}_5][\text{KI}_2\text{py}_2]\}_n$ (10) with H_2O	214
II.2.11	Isolation of $[\text{UO}_2\text{py}_5\text{I}]$ (11)	214
II.2.12	Synthesis of $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_2[\text{K}(\text{Py})_2]_2[\mu_8\text{-K}(\text{Py})]\}_2\text{I}_2$ (12)	214
II.2.13	Synthesis of $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_4(\text{CH}_3\text{CN})_4]\}$ (13)	214
II.2.14	Synthesis of $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(18\text{C}6)]_2$ (14)	215
II.2.15	The decomposition products $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{Py}]$ and $[\text{U}(\text{dbm})_4]$	215
II.2.16	The reaction of $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(18\text{C}6)]_2$ (14) with $\text{K}(18\text{C}6)(\text{dbm})$	216
II.2.17	Synthesis of $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})]$ (17)	216
II.2.18	Synthesis of $[\text{UO}_2(\text{salan-Me}_2)(\text{py})]$ (19)	217
II.2.19	Synthesis of $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})\text{K}]_n$ (15)	218
II.2.20	Synthesis of $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})(\text{K})(18\text{C}6)]$ (16)	219
II.2.21	Isolation of $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})][\text{Cp}^*\text{Co}]$ (18)	220
II.2.22	Synthesis of $[\text{UO}_2(\text{salophen-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})\text{K}]$ (20)	221
II.2.23	Synthesis of $[\text{UO}_2(\text{salophen-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})]$ (22)	221
II.2.24	Oxidation of $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})\text{K}]_n$ (15) with I_2	222
II.2.25	Oxidation of $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})\text{K}]_n$ (15) with O_2	222
II.2.26	Oxidation of $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})\text{K}]_n$ (15) with CuI	222
II.2.27	Reaction of $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})\text{K}]_n$ (15) with H_2O	223
II.2.28	Reaction of $[\text{UO}_2(\text{salophen-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})\text{K}]$ (20) with H_2O	223

III. Crystallography 225

References 242

Publications 243

I. Materials and methods

I.1. Solvents and starting materials

I.1.1 General

All manipulations were carried out under an inert argon atmosphere using Schlenk techniques and an MBraun glovebox equipped with a purifier unit. The water and oxygen levels were always kept at less than 1 ppm. The solvents were purchased from Aldrich in their anhydrous form, conditioned under argon and vacuum distilled from K/benzophenone (pyridine, thf, hexane, diisopropylether and toluene) or CaH₂ (acetonitrile) and degassed three times. Commercial anhydrous dms_o-d₆ was further dried over molecular sieves preliminary heated at 200°C. Depleted uranium turnings were purchased from the "Société Industrielle du Combustible Nucléaire" of Annecy (France). Water solutions were prepared from degassed MilliQ water and anhydrous solvents. The glassware was systematically oven dried at 130°C overnight followed by 3 vacuum/ argon cycles. Pyridine N-oxide, potassium triflate and 18-crown-6 (18C6) were purchased from Aldrich and dried under vacuum (10⁻² mmHg) at 50 °C for 7 days. Elemental analyses were performed under argon by Analytische Laboratorien GMBH at Lindlar, Germany.

I.1.2 Azides reactants

Cesium azide was cautiously crunched into a fine powder and dried under vacuum (10⁻² mmHg) at 30°C and tributyltinazide was conditioned under argon, degassed three times under *vacuum* and dried over molecular sieves preliminary heated at 200°C. All covalent azides should be handled with extreme caution, because they can detonate unexpectedly due to friction or shock. Under no circumstances should the azido complexes we present here be handled on larger scales, and the work should only be undertaken with the appropriate safety precautions, explosions may occur which can result in serious injury. Precautions should also be used when the reactions are carried out on a small scale.

I.1.3 Starting material

All the U(IV), and U(III) starting material which were used in the present work were synthesized according to published procedures. A highlight of these syntheses was made in the introduction: $[\text{UI}_3(\text{thf})_4]$,¹ $[\text{UI}_4(\text{PhCN})_4]$,² $[\text{U}(\text{OTf})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$,³ $[\text{UI}_3\text{py}_4]$,⁴ $[\text{U}[(\text{NSiMe}_3)_2]_3]$.^{5,6}

I.2. Characterizations

I.2.1 Magnetic measurements

Static magnetic properties were measured using a Quantum Design SQUID MPMS-XL 5.0 susceptometer. Ultra-Low Field Capability ± 0.05 G for the 5 T magnets. Continuous Low Temperature Control/Temperature Sweep Mode (CLTC) - Sweep rate: 0.001 - 10 K/min. The samples were pressed under argon into a Kel-F[®] or an aluminium container which was then sealed under vacuum in a 5mm Suprasil-Quartz tube. Contribution to the magnetization from the Kel-F[®] or the aluminium container and tube were measured independently and subtracted from the total measured signal. For each compound, the measurements were performed at several fields. The reproducibility of the measurement was checked with two independent batches of each compound. Diamagnetic corrections were made using Pascal's constants and are presented in Table IV.1.

Table IV.1

Complexe	m (mg)	M (g.mol ⁻¹)	χ_{dia} (emu/mol)	μ_{eff} (μ_{B})
$[\text{U}_{12}(\mu_3\text{-O})_{12}(\mu_3\text{-OH})_{12}(\mu_2\text{-OTf})_{16}(\text{CH}_3\text{CN})_8]$ (5)	24.40	5961.95	-1.6E-4	2.79
$\{\text{U}_4(\mu_4\text{-N})(\mu\text{-N}_3)_8(\text{CH}_3\text{CN})_7\text{I}_6\}\text{Cs}$ (9)	9.25	2565.7	-8.19E-4	3.44
$[\text{U}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\eta\text{-dbm})_{12}]$ (6)	8.07	5186.95	-2.17E-3	3.09
$\{[\text{UO}_2\text{py}_5][\text{Kl}_2\text{py}_2]\}_n$ (10)	31.41	1116.63	-5.34E-4	2.57
$\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_4(\text{CH}_3\text{CN})_4]\}$ (13)	5.80	3220.82	-1.53E-3	1.64
$[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(18\text{C}6)]_2$ (14)	15.00	2039.52	-9.33E-4	1.69
$[\text{UO}_2(\text{salan}^t\text{-Bu}_2)(\text{py})\text{K}]_n$ (15)	9.50	1243.05	-5.89E-4	2.12
$[\text{UO}_2(\text{salan}^t\text{-Bu}_2)(\text{py})\text{K}(18\text{C}6)]$ (16)	25.81	2037.08	-7.68E-4	2.20
$[\text{UO}_2(\text{salophen}^t\text{-Bu}_2)(\text{py})\text{K}]$ (20)	15.60	1045.87	-5.46E-4	2.23

I.2.2 Electrochemistry

Cyclic voltammetry experiments were performed using a PAR 273 potentiostat. All experiments were performed in a glovebox. The water and oxygen levels were always kept at less than 1 ppm. The working electrode consisted of a platinum disk embedded in PTFE (1 mm diameter or 2.5 mm diameter), a Pt counterelectrode, and an Ag/AgCl reference electrode. Solutions employed during

cyclic voltammetry studies were typically 2.5 mM in the uranium complex and 0.1 M in $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$. The support electrolyte was recrystallized from warm toluene, conditioned under argon and dried under vacuum (10^{-2} mmHg) prior to use. All potentials are reported versus the $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^{0/+}$ couple.

I.2.3 EPR measurements.

The EPR measurements were performed in quartz tubes with J.Young valves. EPR spectra at X-band were recorded with an EMX Bruker spectrometer fitted with an OXFORD Instrument ESR900 cryostat. All spectra were recorded under unsaturated conditions with the following sets of parameters: $T=4\text{K}$, $P = 3.17 \mu\text{W}$, amplitude modulation 9G, frequency modulation 100 kHz.

I.2.4 FTIR spectra.

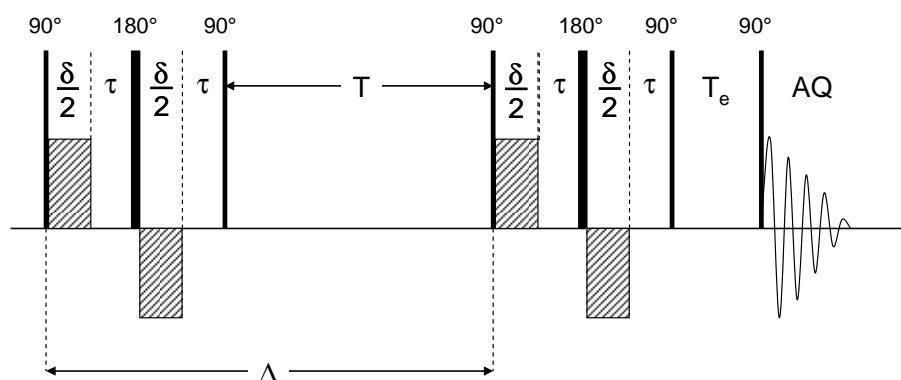
FTIR spectra were recorded with a Perkin Elmer 1600 Series FTIR spectrophotometer in KBr Pellets under a nitrogen flowed atmosphere.

I.2.5 NMR studies.

^1H NMR spectra were recorded on Varian UNITY and MERCURY 400 MHz and Bruker 200 MHz spectrometers while ^{19}F NMR was recorded on Varian UNITY 400 MHz. ^1H NMR chemical shifts are reported in ppm with solvent as internal reference while ^{19}F NMR chemical shifts are reported in ppm using TFA as a external reference.

The diffusion NMR experiments were performed using a Pulsed-Field Gradient Stimulated Echo (PFGSTE) sequence, using bipolar Gradients, at 298 K and no spinning was applied to the NMR tube.⁷⁻⁹

The following BPP-LED (Bipolar Pulse Pair – Longitudinal Eddy-current Delay) pulse sequence was applied:⁷



$$\delta = 5 \text{ ms. } \tau = 0.4 \text{ ms.}$$

The diffusion times T were optimized for each compound and vary between 50 ms and 100 ms. The evolution of the pulsed-field gradient during the NMR diffusion experiments was established in 30 steps, applied linearly between 1 and 30 G.cm^{-1} .

In the present sequence the intensity of the signal is given by the following equation: ⁷

$$I(q) = I(0) \cdot \exp\left[-D \cdot q^2 \cdot \left(\Delta - \frac{\delta}{3} - \frac{\tau}{2}\right)\right]$$

with $q = \gamma \cdot \delta \cdot g$ D : diffusion coefficient ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

Δ : time between the two gradient pulse sequences (s)

δ : bipolar gradient duration (s)

τ : pulse separation delay (s)

γ : magnetogyric ratio of the observed nucleus ($\text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$)

g : gradient strength ($\text{T} \cdot \text{m}^{-1}$)

The diffusion coefficient is then the slope of the line obtained by plotting $\ln(I/I_0)$ against

$$q^2 \cdot \left(\Delta - \frac{\delta}{3} - \frac{\tau}{2}\right)$$

If the compounds which are studied can be modeled by a sphere, the diffusion coefficient allowed the calculation of the hydrodynamic radius using the Stokes-Einstein formula. ⁸ (Eq. IV.1).

$$r_{sph} = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (\text{Eq. IV.1})$$

Where η is the specific viscosity of the solvent ($\text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$) and k_B is the Boltzmann constant ($\text{m}^2 \text{kg}^{-2} \text{K}^{-1}$). The comparison between the diffusion's coefficients of two species for which the specific volumes can be considered to be very close allows the determination of approximate molecular weight ⁸ (Eq. IV.2).

$$D_x = \sqrt[3]{\frac{M_{Ref}}{M_x}} D_{Ref} \quad (\text{Eq. IV.2})$$

In order to check the stability of the compounds in solution, NMR investigations were performed in deuterated solvents. For each sample, the concentration was about several mM and the samples were monitored in time by ^1H NMR or ^{19}F NMR at 400MHz and 298K. The stability in presence of water was also studied by ^1H NMR at 400MHz and 298K in 1:X (X, 1-1000) mixture of

the complex and water in pyridine. For each compound, all the NMR studies were done on the same apparatus with the same parameters and the same conditions.

I.2.6 UV-Vis-NIR studies

UV-Visible measurements were carried out with a Varian Cary 50 Probe spectrophotometer while Visible-NIR spectra were recorded a Lambda 9 Perkin Elemer spectrophotometer in quartz cells (optical path lengths: 1 mm and 1cm) adapted with J. Young valves.

I.2.7 Mass spectrometry

Mass spectra were acquired on a LXQ-linear ion trap (Thermo Scientific, San Jose, CA,USA), equipped with an electrospray source in a pyridine/acetonitrile mixture (1:1 to 1:5) which was prepared and filtered on microporous filters in the glove-box and maintained under argon until injection in the spectrometer. Electrospray full scan spectra, in the range of m/z 50 –3000 amu, were obtained by infusion through fused silica tubing at 2 – 10 $\mu\text{L min}^{-1}$.

The solutions were analysed in both positive and negative mode. The LXQ calibration (m/z 50-2000) was achieved according to the standard calibration procedure from the manufacturer (mixture of caffeine/MRFA and Ultramark 1621). The LXQ calibration (m/z 2000-4000) was performed with ES tuning mix (Agilent). The temperature of the heated capillary of the LXQ was set to the range of 180–220 °C, the ion spray voltage was in the range of 1 – 3 kV with an injection time of 5-100 ms. The experimental isotopic profile was compared in each case to the theoretical one.

I.2.8 X-Ray crystallography

Two different apparatus were used to collect the crystallographic data. For all the measurement and in order to prevent evaporation of co-crystallised solvent molecules, the crystals were coated with light hydrocarbon oil and the data were collected at 150 K.

Diffraction data of complexes **1-6**, **8-9** were collected using a Bruker SMART CCD area detector three-circle diffractometer (ω scans, $\text{Mo}_{K\alpha}$ radiation, $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$, graphite monochromator). The cell parameters were obtained with intensities detected on three batches of 15 frames. The crystal-detector distance was 5 cm. The data were collected for 0.3° increments in ω with a different exposure time for each crystal depending on the size. At the end of each collect, the 50 first frames are collected again in order to check if the crystal hasn't been damaged during the collection. Unique intensity with $I > 10\sigma(I)$ detected on all frames using the Bruker SMART Program.⁹ Cell dimension and intensities were measured at 298 K and the structure was solved by direct methods using the SHELX-TL 6.10

package.¹⁰ For these structures all atoms, excepted hydrogen atoms, were found by difference Fourier syntheses.

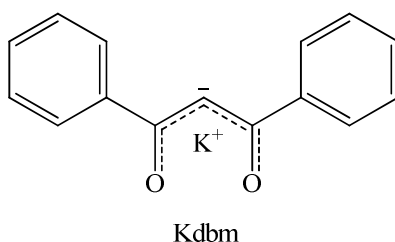
Diffraction data of complexes **11**, **13-19** and **21** were taken using a Oxford-Diffraction XCallibur S kappa geometry diffractometer (Mo-K α radiation, graphite monochromator, $\lambda = 0.71073$ Å). The cell parameters were obtained with intensities detected on three batches of 5 frames. The crystal-detector distance was 4.5 cm. The number of settings and frames has been established taking in consideration the laue symmetry of the cell by CrysAlisPro Oxford-diffraction software. The data were collected for 1° increments in ω with a different exposure time for each crystal depending on the size. Unique intensities detected on all frames using the Oxford-diffraction Red program were used to refine the values of the cell parameters. The substantial redundancy in data allows empirical absorption corrections to be applied using multiple measurements of equivalent reflections with the ABSPACK Oxford-diffraction program. Space groups were determined from systematic absences, and they were confirmed by the successful solution of the structure. The structures were solved by direct methods using the SHELXTL 6.14 package¹⁰ and for all structures all atoms, including hydrogen atoms, were found by difference Fourier syntheses.

II. Syntheses

II.1. Ligands

II.1.1 Synthesis of Kdbm (potassium dibenzoylmethanate)

A solution of Hdbm (200 mg, 0.89 mmol, 1eq) in thf (3 mL) was added to a suspension of KH (39.2 mg, 0.98 mmol, 1.1 eq) in thf (1 mL). The mixture was stirred for 1h until the gas clearing was complete, resulting in yellow solution. After removal of the excess of KH by filtration, 4 mL of diisopropylether were slowly added to the resulting pale yellow filtrate. The Kdbm was precipitated out of the solution as a pale yellow solid, which was filtered, washed with a small amount of thf and dried under vacuum (208 mg, 88 % yield).



$^1\text{H NMR}$ (pyridine- d_5 , 298K, 400MHz): 8.64 (m, 6H, $\text{H}_{\text{para,meta-Ph}}$) ; 7.62 (m, 4H, $\text{H}_{\text{ortho-Ph}}$) ; 7.34 (s, 1H, CO-CH-CO). $^1\text{H NMR}$: (dms o - d_6 , 298K, 200MHz): 7.79 (m, 4H, $\text{H}_{\text{ortho-Ph}}$) ; 7.32 (m, 6H, $\text{H}_{\text{para,meta-Ph}}$); 6.20 (s, 1H, CO-CH-CO).

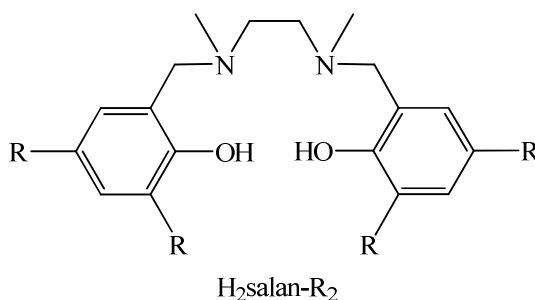
$^1\text{H NMR}$ (pyridine- d_5 + 1 eq. 18C6, 298K, 400MHz): 8.37 (d, $J=6.4$ Hz, 4H, $\text{H}_{\text{ortho-Ph}}$); 7.48 (t, $J=6.4$ Hz, 4H, $\text{H}_{\text{meta-Ph}}$); 7.39 (t, $J=6.4$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{para-Ph}}$); 6.93 (s, 1H, CO-CH-CO).

II.1.2 Synthesis of $\text{H}_2\text{salan-R}_2$

The two ligands N,N' -bis(2-hydroxybenzyl-3,5-ditertbutyl)-1,2-dimethylaminomethane ($\text{H}_2\text{salan-}^t\text{Bu}_2$) and N,N' -bis(2-hydroxybenzyl-3,5-dimethyl)-1,2-dimethylaminomethane ($\text{H}_2\text{salan-Me}_2$), were prepared according to the literature procedures¹¹ and dried under vacuum at 80 °C for a week prior to use.

II.1.3 Synthesis of K_2 salan- R_2

A solution of H_2 salan- R_2 (1 equiv.) in thf (3 mL) was added to a suspension of KH (>2 equiv.) in thf (1 mL). The mixture was stirred for 5 hours to afford a colourless solution. After removal of the excess of KH by filtration, the solvent was evaporated under vacuum. The resulting solid was washed with 3 mL of hexane.



II.1.3.1 K_2 salan- t Bu $_2$

H_2 salan- t Bu $_2$ (200.0 mg, 0.38 mmol, 1 equiv.), KH (32.1 mg, 0.80 mmol, 2.03 equiv.) Yield: (209 mg, 91.6 %)

1H NMR (dms o - d_6 , 298K, 200MHz): 1.17 (s, 9H); 1.32 (s, 9H); 1.89 (s, 3H); 2.42 (s, 2H); 3.14 (br, 2H); 6.61 (s, 1H); 6.81 (s, 1H).

II.1.3.2 K_2 salan-Me $_2$

H_2 salan-Me $_2$ (192.4 mg, 0.54 mmol, 1 equiv.), KH (45.5 mg, 1.13 mmol, 2.1 equiv.) Yield: (191.2 mg, 81.9 %)

1H NMR (dms o - d_6 , 298K, 200MHz): 1.88, 1.89 (s, 6H); 2.00 (s, 3H); 2.37 (s, 2H); 3.01 (s, 2H); 6.36 (br. D, 1H), 6.50 (br. D, 1H).

II.1.4 Synthesis of H_2 salophen- t Bu $_2$ and K_2 salophen- t Bu $_2$

H_2 salophen- t Bu $_2$ was synthesized according to the published procedure in high yield (83%).¹²

Synthesis of (salophen- t Bu $_2$) K_2 : A solution of H_2 (salophen- t Bu $_2$) (199.1 mg, 0.37 mmol, 1eq.) in thf (5 mL) was added to a suspension of KH (31.0 mg, 0.77 mmol, 2.1 eq.) in thf (1 mL). The mixture was stirred for 3 hours at room temperature. After filtration, the solvent was concentrated to the half and hexane was layered on the top to allowed slow precipitation of the potassium salt which was filtrated, washed with hexane and dried under *vacuum* (183.5 mg, 80.7%).

$^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 298K, 200MHz): 1.18 (s, 9H); 1.32 (s, 9H), 6.78 (br, 1H); 6.94 (m, 2H); 7.28 (s, 1H); 8.57 (s, 1H).

II.2. Complexes

II.2.1 Synthesis of the complex $[\text{U}_{12}(\mu_3\text{-OH})_8(\mu_3\text{-O})_{12}]\text{I}_2(\mu\text{-OTf})_{16}$ (5)

An acetonitrile solution (4 mL) of potassium triflate (125 mg, 0.66 mmol, 2 eq.) was added to a solution of $[\text{U}_3(\text{thf})_4]$ (300 mg, 0.33 mmol, 1eq.) in anhydrous acetonitrile (3 mL). An acetonitrile solution of water was added via a microsyringe (1326 μL , 0.5M in CH_3CN , 0.66 mmol, 2 eq.). The colour of the solution changed immediately from dark green to brown. After stirring for 16 hours at room temperature (at 70°C intractable solids are obtained), the brown solution became light emerald green. The reaction completeness was monitored by UV spectroscopy. A dark precipitate formed which was removed by filtration. The resulting green solution was evaporated (1 mL) and diisopropyl ether (2 mL) was added, causing the formation of a white precipitate. After filtration, diisopropyl ether (3.5mL) was slowly diffused into the resulting solution for 2 days at room temperature. The title complex was isolated as an emerald-green micro-crystalline powder (91.0 mg, 53% yield).

$^{19}\text{F NMR}$: (376 MHz, CD_3CN) $\delta = -82.3$ (TFA as external reference).

FTIR (KBr pellets): (cm^{-1}) = 3590 (w), 3385 (m), 2960 (w), 2370-2350 (w), 1610 (w), 1321 (s), 1280 (s), 1250 (s), 1220 (s), 1030 (s), 795 (w), 630 (s), 545 (s), 514 (s).

Anal. Calcd. for $[\text{U}_{12}(\mu_3\text{-OH})_8(\mu_3\text{-O})_{12}]\text{I}_2(\mu\text{-OTf})_{16} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2.5\text{CH}_3\text{CN}$ (%), $\text{C}_{21}\text{H}_{19.5}\text{O}_{70}\text{F}_{48}\text{S}_{16}\text{I}_2\text{U}_{12}\text{K}$: Calc. C 4.23, S 8.61, I 4.26, Found C 4.23, S 8.63, I 4.29. M = 5961.95 g/mol

II.2.2 Isolation the “ U_6O_8 ” clusters (1-4).

Several experiments were carried out in which $[\text{U}(\text{OTf})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$ was let to react with 2 eq of water and 2 eq of KOTf in acetonitrile for 25 hours at room temperature (at 70° intractable solids are obtained). In a typical experiment an acetonitrile solution (0.3 mL) of potassium triflate (8.8 mg, 0.047 mmol, 2 eq.) was added to a suspension of $[\text{U}(\text{OTf})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$ (20 mg, 0.023 mmol, 1eq.) in anhydrous acetonitrile (0.2 mL). An acetonitrile solution of water was added via a microsyringe (93 μL , 0.5M in CH_3CN , 0.047 mmol, 2 eq.) resulting in complete dissolution of the uranium complex. The solution color changed from dark green to brown. The solution was stirred for 25 hours to yield the final turquoise-green solution. After removing the black solid which formed in the reaction, the addition of di-isopropylether led to the isolation of turquoise-green crystals of very similar cube-octahedron morphology. Different crystals from each of seven different experiments were analysed by

X-ray diffraction studies. X-ray analysis revealed the presence of the cluster “U₆O₈K₂” (**1**) only (several crystals were tested) in five experiments. In one experiment crystals of clusters “U₆O₈K₂” (**1**) and “U₆O₈·H₂O” (**4**) suitable for X-ray were both obtained, while in another experiment a crystal of cluster “U₆O₈K₄” (**2**) could also be isolated. From two other experiments, the clusters “U₆O₈K₄” (**2**) was isolated together the cluster with “U₆O₈·H₂O” (**4**). Finally the cluster and “U₆O₈K₆” (**3**) was obtained in two experiments together with the cluster “U₆O₈K₂” (**1**). The evolution of the reaction mixture was probed by UV-Visible spectroscopy.

Our experience indicates that the cluster “U₆O₈K₂” (**1**) is the less soluble product. All the clusters **1-4** are very sensitive to oxidation by oxygen, while addition of larger amounts of water (up to 20 equiv.) seems to have small effect on the outcome of the reaction (as found from UV-Visible spectra) but makes crystallization more difficult.

The ¹⁹F NMR of the mixture of **1-4** clusters shows us a very broad peak centred at -83.54 ppm with TFA as external reference. The shift from the ¹⁹F NMR of the cluster “U₁₂O₂₀” (**5**) is small (0.94 ppm) and the ¹⁹F peak remains very broad even at low temperature suggesting that the triflate anion exchanges rapidly in solution.

II.2.3 Isolation of the reaction intermediates of the controlled hydrolysis of [UI₃(thf)₄]

An acetonitrile solution (0.3 mL) of potassium triflate (8.3 mg, 0.044 mmol, 2 eq.) was added to a solution of [UI₃(thf)₄] (20.0 mg, 0.022 mmol, 1eq.) in anhydrous acetonitrile (0.2 mL). An acetonitrile solution of water was added via a microsyringe (110 μL, 0.2M in CH₃CN, 0.022 mmol, 1 eq.). The solution colour changed immediately from dark green to brown-yellow. Diisopropylether was immediately added to the resulting solution. From several experiment five different types of crystals formed which were all analysed by X-ray diffraction and were found to be the clusters **1-5**. The experiment was repeated several times with the same result.

II.2.4 Isolation of complexes 1 and 3 from controlled hydrolysis of U(IV) complexe.

In a typical experiment, an acetonitrile solution (0.3 mL) of potassium triflate (6.5 mg, 0.034 mmol, 2 eq.) was added to a solution of [UI₄(PhCN)₄] (20.0 mg, 0.017 mmol, 1eq.) in anhydrous acetonitrile (0.2 mL). An acetonitrile solution of water was added via a microsyringe (69 μL, 0.2M in CH₃CN, 0.017 mmol, 1 eq.). The solution colour turns to light brown in 16h. Diisopropylether was

added to the resulting solution. Two different type of crystals formed which were all analysed by X-ray diffraction and were found to be the clusters, **1** and **3**.

II.2.5 Synthesis of the complex $[U_6O_4OH_4(\eta\text{-dbm})_{12}]$ (**6**)

II.2.5.1 Synthesis from $[UI_3(\text{thf})_4]$

An acetonitrile solution (1 mL) of potassium triflate (32.3 mg, 172 μmol , 2 eq.) was added to a solution of $UI_3(\text{THF})_4$ (78 mg, 86 μmol , 1eq.) in anhydrous acetonitrile (1 mL). An acetonitrile solution of water was added via a microsyringe (344 μL , 0.5M in CH_3CN , 172 μmol , 2 eq.). The colour of the solution changed immediately from dark green to brown. After stirring for 16 hours at room temperature the brown solution became light emerald green. A dark precipitate formed which was removed by filtration. The resulting green solution was added to an acetonitrile solution (0.5 mL) of Kdbm (45.1 mg, 172 μmol , 2eq.). The solution became immediately red and a precipitate formed slowly. The suspension was stirred at room temperature for 2h until the solution became light red and a purple precipitate formed. After filtration, the precipitate was washed with a small amount of acetonitrile and dried to yield 35.3 mg (44%) of a dark powder. A recrystallisation from pyridine and hexane allowed the isolation of X-ray suitable dark crystals.

$^1\text{H NMR}$ (py- d_5 , 400MHz, 298K): δ 15.29 (s, br, 12H) ; 6.86 (s, br, 24H) ; 3.87 (s, br, 48H) ; 0.45 (s, br, 48H).

$^1\text{H NMR}$ (thf- d_8 , 400MHz, 298K): δ 15.08 (s, br, 12H) ; 6.60 (s, br, 24H) ; 3.60 (s, br, 48H) ; 0.11 (s, br, 48H).

Anal. Calcd. for $[U_6O_4(\text{OH})_4(\text{dbm})_{12}] \cdot 2\text{Py} \cdot 7\text{KI}$ ($\text{C}_{190}\text{H}_{146}\text{N}_3\text{O}_8\text{K}_7\text{I}_7\text{U}_6$): C 41.05, H 2.63, N 0.50. Found %C 41.01, H 3.05, N 0.67.

II.2.5.2 Synthesis from $[U(\text{OTf})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$

An acetonitrile solution (0.5 mL) of potassium triflate (17.6mg, 94 μmol , 2 eq.) was added to a suspension of $[U(\text{OTf})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$ (40 mg, 46 μmol , 1eq.) in anhydrous acetonitrile (0.5 mL). An acetonitrile solution of water was added via a microsyringe (186 μL , 0.5M in CH_3CN , 94 μmol , 2 eq.). The solution colour changed from dark green to brown. The solution was stirred for 48 hours to yield the final turquoise-green solution. After removing the black solid which formed in the reaction, the resulting turquoise-green solution was added to an acetonitrile solution (0.5 mL) of dbmK (24.6 mg, 94 μmol , 2eq.). The solution became immediately red and a precipitate formed slowly. The suspension was stirred at room temperature for 16h (overnight). After filtration, the precipitate was washed with a small amount of acetonitrile and dried to yield 18.2 mg (42%) of a dark powder. A recrystallisation

from pyridine and hexane allowed the isolation of X-ray suitable dark crystals. $^1\text{H NMR}$ (Py- D_5 , 400MHz, 298K): δ 15.29 (s, br, 12H) ; 6.86 (s, br, 24H) ; 3.87 (s, br, 48H) ; 0.45 (s, br, 48H).

II.2.5.3 Synthesis from isolated mixture of clusters 1-4

12.4 mg of the turquoise-green solid of U_6O_8 mixture were dissolved in acetonitrile (0.3 mL) and added in a solution of Kdbm (11.6 mg, 44 μmol). The solution turned to red and a precipitate formed. The suspension was stirred 2h at room temperature until the solution became light red and a purple precipitate was formed. After filtration, the powder was washed with a small amount of acetonitrile and it was obtained 8.8 mg of a dark powder (42%).

$^1\text{H NMR}$ (Py- D_5 , 400MHz, 298K): δ 15.29 (s, br, 12H) ; 6.86 (s, br, 24H) ; 3.87 (s, br, 48H) ; 0.45 (s, br, 48H).

II.2.5.4 Synthesis from the cluster 5

The green solid of $[\text{U}_{12}(\text{OH})_8\text{O}_{12}(\mu\text{-OTf})_{16}\text{I}_2]$ (33,0 mg, 5.24 μmol , 1eq.) was dissolved in acetonitrile (0.2 mL) and added in a solution (0.5 mL) of dbmK (34.2 mg, 130 μmol , 24 eq.). It formed immediately a purple precipitate. The suspension was stirred 2h at room temperature. After filtration, the powder was washed with a small amount of acetonitrile and we obtain 28.0 mg of a purple powder (46%).

$^1\text{H NMR}$ (Py- D_5 , 400MHz, 298K): δ 15.29 (s, br, 12H) ; 6.86 (s, br, 24H) ; 3.87 (s, br, 48H) ; 0.45 (s, br, 48H).

II.2.6 Isolation of $[\text{U}(\text{N}_3)_4(\text{py})_4]$ (8)

A brown solution of $[\text{U}_4(\text{PhCN})_4]$ (30 mg; 26.0 μmol ; 1 eq.) in acetonitrile (2 mL) was added to a suspension of cesium azide (31.7 mg; 181 μmol ; 7 eq.) in acetonitrile (3 mL). Pyridine was added to the mixture (1 mL) to slow decomposition. The resulting violet suspension was stirred for 20 min. until the suspension became deep green. A brown precipitate (CsI) formed which was removed by filtration. The resulting deep green solution was then quick evaporated under *vacuum* to afford a deep green residue which was dissolved in pyridine (1.5 mL) to stop the reaction. After 2 days of slow diffusion of hexane into the solution, it was obtained red insoluble products and very large green crystals suitable for X-ray diffraction

II.2.7 Synthesis of $\{[U_4(\mu_4-N)(\mu-N_3)_8(CH_3CN)_8I_6][Cs(CH_3CN)_3]\}_\infty$ (**9**)

In a argon-filled glove-box, a solution of $[U_4(PhCN)_4]$ (75.0 mg; 64.8 μ mol; 1 eq.) in acetonitrile (1 mL) was added to a suspension of cesium azide (79.4 mg; 454 μ mol; 7 eq.) in acetonitrile (1 mL). The resulting brown solution was stirred for 20 min until the solution became deep green. A brown precipitate (CsI) formed which was removed by filtration. The green filtrate was added to a solution of $[U_3(thf)_4]$ (58.8 mg; 64.8 μ mol; 1 eq.) in acetonitrile (2 mL). The reaction was accompanied by gas evolution and a slow color change from deep green to the final deep red (after 25 hours). A white precipitate formed (CsN_3) which was filtered. When the reaction between the intermediate and $[U_3(thf)_3]$ was done under stirring, the reaction time decrease to 5h. The slow diffusion of diisopropylether into the filtrate leads to the isolation after several days of **3** as a microcrystalline deep red solid which was recrystallized from acetonitrile and diisopropylether to remove CsI and CsN_3 contaminating salts (40,3 mg, yield 47%).

Anal. Calcd. $\{U_4(\mu_4-N)(\mu-N_3)_8(CH_3CN)_7I_6\}Cs \cdot 0.8iPr_2O$ (%), $M = 2565.7 \text{ gmol}^{-1}$, $U_4C_{18.8}H_{32.2}N_{32}CsI_6O_{0.8}$: Calc. C 8.80, H 1.27, N 17.47. Found C 8.82, H 1.12, N 17.21.

FTIR : (KBr pellets): (cm^{-1}) = 3380 (w), 2960 (m), 2349-2240 (w), 2111 (s, $\nu_{as}(N_3)$), 1591 (w), 1315, 1259 (s, $\nu_s(N_3)$), 1091 (s), 1023 (s), 798 (s), 636 (s), 496 (m).

II.2.8 Synthesis of $\{[UO_2py_5][KI_2py_2]\}_n$ (**10**)

The synthesis of $\{[UO_2py_5][KI_2py_2]\}_n$ (**10**) was performed in a gram scale according to the previously described procedure.¹³ The higher scale and the use of a longer crystallization time (three weeks) lead to a significant increase of the final yield (75%).

II.2.9 Reaction of $\{[UO_2py_5][KI_2py_2]\}_n$ (**10**) with O_2 , CuI and PyNO

A suspension of **10** (10 mg) in pyridine (0.5 mL) was introduced in a NMR tube equipped with a Young valve. Dry O_2 (dried over NaOH) was let diffuse into the tube resulting in the colour change from light orange to light red. Crystals of the complex $[UO_2I_2py_3]$ ¹⁴ were obtained by slow diffusion of hexane.

A pyridine solution of CuI or PyNO (1.eq) was added to a stirred suspension of **10** (~10 mg) in pyridine- d_5 (0.5 mL). The solution turned to light red (immediately with CuI, in 24h for PyNO). Kdbm ligand was added to the resulting suspension. A NMR experiment confirmed the presence of the complex $[UO_2dbm_2py]$ in both cases.

$^1\text{H NMR}$ (pyridine- d_5 , 298K, 400MHz): 8.61 (s, 8H); 7.62 (s, 12H); 7.37 (s, 2H).

II.2.10 Reaction of $\{[\text{UO}_2\text{py}_5][\text{KI}_2\text{py}_2]\}_n$ (**10**) with H_2O

A pyridine solution of water (10.eq) was added to a suspension of **10** (~10 mg) in pyridine- d_5 (0.5 mL). The solution turned to deep red (over a week). Kdbm ligand was added after 1day, 3 days and a week (in different reactions) to the resulting suspension. NMR experiments confirmed the presence of the complex $[\text{UO}_2\text{dbm}_2\text{py}]$ and indicated the completeness of the reaction after a week.

II.2.11 Isolation of $[\text{UO}_2\text{py}_5]\text{I}$ (**11**)

Red crystals of the complex $[\text{UO}_2\text{py}_5]\text{I}$.py suitable for X-ray diffraction were obtained by slow diffusion of hexane into a 1:1 pyridine solution of the mixture $[(\text{UO}_2\text{Py}_5)(\text{KI}_2\text{Py}_2)]_n/18\text{C}6$. Effective magnetic moment was measured in solution in the same conditions (μ_{eff} at 300K in pyrdine solution = $2.60(10) \mu_{\text{B}}$).

II.2.12 Synthesis of $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_2[\text{K}(\text{Py})_2]_2[\mu_8\text{-K}(\text{Py})]\}_2\text{I}_2$ (**12**)

The synthesis of $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_2[\text{K}(\text{Py})_2]_2[\mu_8\text{-K}(\text{Py})]\}_2\text{I}_2$ (**12**), was performed on a 50 mg scale according to the previously described procedure (70% yield).¹⁵

Anal. Calcd. for $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_2[\text{K}(\text{Py})_2]_2[\mu_8\text{-K}(\text{Py})]\}_2\text{I}_2 \cdot \text{Py}_2 \cdot 4\text{Pr}_2\text{O} \cdot 4\text{KI}$: C 41.98, H 3.52, N 2.52. Found %C 42.15, H 3.70, N 2.62.

FTIR (KBr pellets): 3053(w), 2959(w), 2351(w), 1590(m), 1538(s), 1515(s), 1475(s), 1454(s), 1384(s), 1308(m), 1221(w), 1175(w), 1069(m), 1021(m), 938(w), 797(m), 782(w, $\nu_{\text{asymm}}(\text{U}=\text{O})$), 725(m), 691(m), 665(m), 606(w).

II.2.13 Synthesis of $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_4(\text{CH}_3\text{CN})_4]\}$ (**13**)

An acetonitrile suspension (0.4 mL) of Kdbm (40.2 mg, 153 μmol , 2 eq.) was added to an acetonitrile (0.4 mL) suspension of **10** (85.7 mg, 76.7 μmol , 1 eq.). A deep green solution was formed, which was then stirred for 15 min and filtered to remove a white solid. The deep green filtrate was let stand at room temperature for 10h to allow crystallization. Small blue crystals were obtained, filtered, washed with acetonitrile (0.5 mL) and dried (9.8 mg). The evaporation of the resulting filtrate allowed to isolate, after standing 24 h at room temperature, a second crop of crystals which were thoroughly

washed with acetonitrile (2mL) to remove traces of decomposition product ($[\text{U}(\text{dbm})_4]$). 15.4 mg of analytically pure compound were obtained (total yield 42%). (μ_{eff} at 300K in thf solution = 1.70(10) μ_{B})

$^1\text{H NMR}$ (pyridine- d_5 , 400MHz, 298K): δ 7.46 (t, $J=7.8$ Hz, 8H) ; 6.40 (t, $J=7.0$ Hz, 16H) ; 6.16 (t, $J=7.5$ Hz, 8H) ; 5.66 (d, $J=7.0$ Hz, 16H) ; 4.89 (t, $J=6.9$ Hz, 16H) ; 3.60 (d, $J=6.5$ Hz, 16H) ; 3.60 (s, 4H).

$^1\text{H NMR}$ (thf- d_8 , 400MHz, 298K): δ 7.38 (s, 8H) ; 6.35 (s, 16H) ; 6.02 (s, 8H) ; 5.31 (s, 16H) ; 4.56 (s, 16H) ; 2.87 (s, 16H) ; 1.95 (s, 4H). $^1\text{H NMR}$ (CD_3CN , 400MHz, 298K): δ 7.47 (s, 8H) ; 7.01 (s, 16H) ; 6.13 (s, 16H) ; 5.95 (s, 8H) ; 4.99 (s, 16H) ; 4.72 (s, 16H) ; 3.61 (s, 4H).

$^1\text{H NMR}$ (thf- d_8 , 323K, 400MHz): δ 7.32 (dd, $J=6.4, 8.6$ Hz, 4H) ; 6.38 (dd, $J=6.4, 8.6$ Hz, 8H) ; 6.02 ((dd, $J=6.4, 8.6$ Hz, 4H) ; 5.38 (d, $J=8.6$ Hz, 8H) ; 4.69 (dd, $J=6.4, 8.6$ Hz, 8H) ; 3.19 (d, $J=6.4$ Hz, 8H) ; 2.20 (s, 4H).

ESI/MS $m/z = 1549$ $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4\text{K}_6\}^{2+}$

Anal. Calcd. for $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_2[\mu\text{-K}(\text{MeCN})][\mu_8\text{-K}]\}_2 \cdot 0.7\text{KI}$: C 46.24, H2.94, N 0.87. Found %C 46.31, H 3.54, N 0.91.

FTIR (KBr pellets): 3049(w), 2960(w), 1593(m), 1546(s), 1516(s), 1477(s), 1452(s), 1385(s), 1300(m), 1219(w), 1066(m), 1022(m), 806(m), 782(w, ν_{asymm} (U=O)), 721(m), 690(m), 661(m), 606(w).

II.2.14 Synthesis of $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(\text{18C6})]_2$ (**14**)

A solution of Kdbm (70.0 mg, 268 μmol , 2eq) in pyridine (2 mL) mg was added to a suspension (150 mg, 134 μmol , 1 eq U) of **10** in pyridine (1 mL). The mixture was stirred for 30 min until **10** completely dissolved to give a blue solution, which was subsequently filtered. The pyridine was removed under vacuum to give a blue solid which was dissolved in thf (5 mL) to afford a blue solution and a white precipitate (KI). The precipitate was removed by filtration. A solution (1 mL) of 18-crown-6 (106.5 mg, 3 eq) in thf was added to the filtrate, the resulting solution was vigorously stirred for 30 seconds and then let stand at room temperature for 15 min to afford a blue microcrystalline solid. The solid was filtered, washed three times with thf (3 mL) and dried under vacuum. Finally the solid was dissolved in pyridine (0.5 mL) and hexane (8 mL) was added to the resulting solution to yield $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(\text{18C6})]_2$ (**14**) as a blue-green solid. The obtained blue-green solid was washed three times with hexane (3 mL) and dried under vacuum (61.6 mg, 45%). (μ_{eff} at 300K in pyridine solution = 2.80(10) μ_{B})

ESI/MS $m/z = 1322 \{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2][\text{K}(\text{18C6})]_3\}^+$

Anal. Calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{UO}_{12}\text{K}$: C, 49.46; H, 4.55; N, 0.00. Found: C, 49.32; H, 4.75; N, 0.33.

^1H NMR (pyridine- d_5 ; 298 K; 400MHz): 6.82 (br, t, 4H, $\text{H}_{\text{para}}\text{-Ph}$); 5.03 (br, dd, 8H, $\text{H}_{\text{meta}}\text{-Ph}$); 4.87 (br, 24H, $-\text{CH}_2\text{O}-$); 2.52 (br, D, 8H, $\text{H}_{\text{ortho}}\text{-Ph}$); -0.28 (br, 2H, CO-CH-CO).

^1H NMR (pyridine- d_5 ; 333 K; 400MHz): 6.82 (br, 4H, $\text{H}_{\text{para}}\text{-Ph}$) ; 5.32 (br, dd, 8H, $\text{H}_{\text{meta}}\text{-Ph}$) ; 4.76 (br, 24H, $-\text{CH}_2\text{O}-$) ; 2.91 (br, D, 8H, $\text{H}_{\text{ortho}}\text{-Ph}$) ; 0.32 (br, 2H, CO-CH-CO).

FTIR (KBr pellets): 3054(w), 2875(m), 1598(s), 1554(s), 1513(s), 1475(s), 1456(s), 1402(s), 1349(w), 1300(w), 1278(w), 1257(w), 1216(w), 1174(w), 1108(s), 1022(m), 962(m), 899(w), 840(w), 804(w), 754(m), 725(m), 688(m), 661(w), 605(m), 503(m).

II.2.15 The decomposition products $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{Py}]$ and $[\text{U}(\text{dbm})_4]$

$[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{Py}]$ was synthesized as previously described.¹⁶

^1H NMR (pyridine- d_5 , 298K, 400MHz): 8.64 (s, 8H); 7.63 (s, 12H); 7.37 (s, 2H).

^1H NMR (thf- d_8 , 298K, 400MHz): 8.57 (s, 8H); 7.62 (s, 12H); 7.40 (s, 2H).

$[\text{U}(\text{dbm})_4]$ was prepared *in situ* by reacting 1eq. of $[\text{U}(\text{PhCN})_4]$ and 4 eq. of Kdbm. Crystals were obtained from this reaction and were found to be the complex $[\text{U}(\text{dbm})_4]$ previously described.¹⁷

^1H NMR (thf- d_8 , 298K, 400MHz): 14.17 (s, 4H); 7.50 (s, 8H); 4.97 (s, 16H); 2.56(s, 16H).

^1H NMR (pyridine- d_5 , 298K, 400MHz): 14.25 (s, 4H); 7.59 (s, 8H); 5.37 (s, 16H); 3.95(s, 16H).

^1H NMR (dms- d_6 , 298K, 400MHz): 15.54 (s, 4H); 6.23 (s, 8H); 5.81 (s, 16H); 4.86(s, 16H).

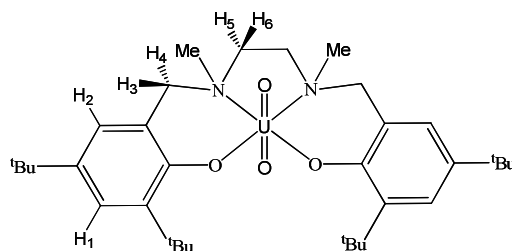
II.2.16 The reaction of $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(\text{18C6})]_2$ (**14**) with $\text{K}(\text{18C6})(\text{dbm})$

A solution of K(dbm) (1,2 mg, 4.5 μmol , 1eq) and 18-crown-6 (1.2 mg, 4.5 μmol) in pyridine- d_5 (0.1 mL) was added to a solution of **14** (4.5 mg, 4.4 μmol) in pyridine- d_5 (0.5 mL). After 24 hours the ^1H NMR spectrum revealed only the signals corresponding to the complex **14** and $\text{K}(\text{18C6})(\text{dbm})$. No further changes were observed up to 6 days.

II.2.17 Synthesis of $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})]$ (**17**)

A light yellow pyridine solution (2 mL) of $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (100.9 mg, 0.201 mmol, 1 equiv.) was added to a pyridine suspension (2 mL) of $\text{H}_2\text{salan-}^t\text{Bu}_2$ (114 mg, 0.218 mmol, 1.1 equiv.). The resulting deep red solution was stirred for 1h at room temperature. The solvent was removed under

vacuum and the resulting residue was dissolved in warm hexane (60°C), filtrated and cooled at -20°C for 16h (overnight). A red microcrystalline powder formed and was filtrated to yield 98 mg (56 %) of $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})]$ (**17**).



$^1\text{H NMR}$ (Pyridine- d_5 ; 298 K; 400MHz): 7.72 (s, 2H; H_1) ; 7.42 (s, 2H, H_2); 5.62 (d, 2H, $J = 12.4$ Hz, H_3 ou H_4) ; 4.09 (d, 2H, $J = 13.2$ Hz, H_3 ou H_4) ; 4.06 (m, 2H, H_5 ou H_6) ; 3.23 (m, 2H H_5 ou H_6) ; 3.00 (s, 6H) ; 1.47 (s, 36H).

ESI/MS (CH_2Cl_2) $m/z = 827$ $\{[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{Cl})]^{-}\}$

Anal. Calcd for $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})]$ ($\text{C}_{42}\text{H}_{66}\text{O}_4\text{N}_3\text{U}$): C, 55.13; H, 7.27; N, 4.59. Found: C, 55.19; H, 7.09 ; N, 5.06.

FTIR (KBr pellets): 2954 (m), 2900 (m), 2861 (m), 2361 (m), 2332 (m), 1653 (m), 1558 (m), 1539 (m), 1519 (m), 1471 (s), 1443 (m), 1419 (m), 1413 (m), 1385 (s), 1362 (s), 1313 (s), 1277 (s), 1238 (w), 1201 (m), 1167 (w), 1128 (w), 1099 (w), 1076 (w), 1018 (m), 977 (m), 931 (m), 914 (w), 887 (m), 873 (s, $\nu_{\text{asymm}}(\text{U}=\text{O})$), 834 (s), 806 (s), 766 (w), 743 (m), 667 (w), 644 (w), 603 (w) , 530 (m), 440 (m).

II.2.18 Synthesis of $[\text{UO}_2(\text{salan-Me}_2)(\text{py})]$ (**19**)

A light yellow pyridine solution (2 mL) of $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (116.6 mg, 0.232 mmol, 1eq.) was added to a pyridine solution (2 mL) of $(\text{salan-Me}_2)_2\text{H}_2$ (89.5 mg, 0.256 mmol, 1.1eq.). The resulting red solution was stirred for 1h at room temperature. The solvent was removed in *vacuum* and the resulting residue was dissolved in warm hexane (60°C), filtrated and cooled at room temperature for 16h (overnight). A red powder formed which was filtrated to afford 86 mg (60 %) of $[\text{UO}_2(\text{salan-Me}_2)(\text{py})]$ (**19**).

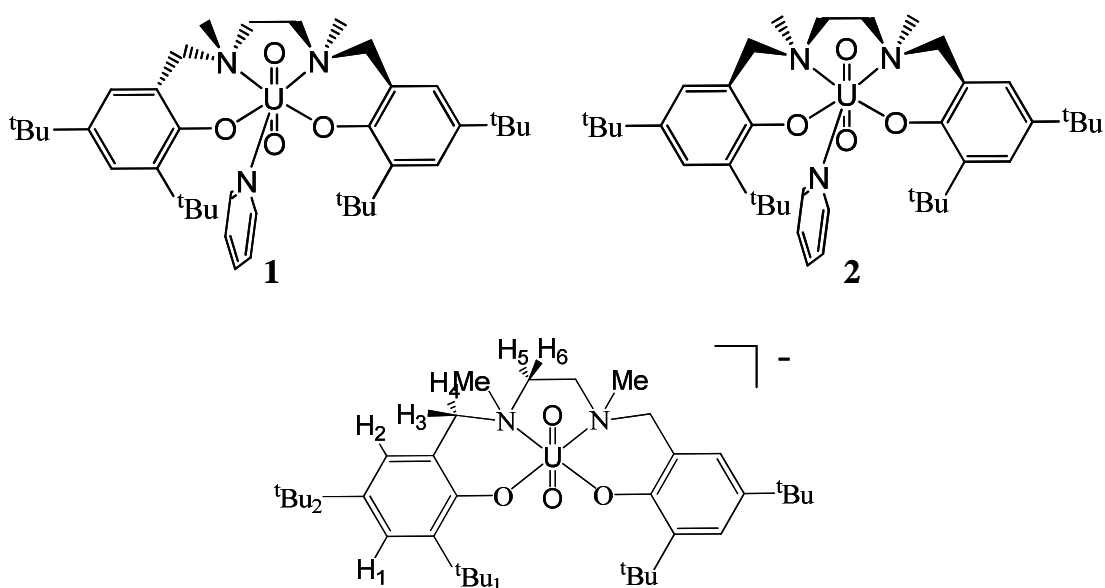
$^1\text{H NMR}$ (Pyridine- d_5 ; 298 K; 400MHz): 7.22 (s, 2H) ; 7.06 (s, 2H); 5.43 (d, 2H, $J = 13.6$ Hz) ; 4.07 (m, 4H) ; 3.22 (d, 2H, $J = 12.0$ Hz) ; 3.15 (s, 6H) ; 2.46 (s, 6H, Me) ; 2.38 (s, 6H, Me).

Anal. Calcd for $[\text{UO}_2(\text{salan-Me}_2)(\text{py})] \cdot 0.5\text{KNO}_3$. ($\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{O}_6\text{N}_{3.75}\text{U}$): C, 41.82; H, 4.55; N, 6.77. Found: C, 41.65; H, 4.61; N, 6.60.

UV-Vis-NIR, 386 nm ($3760 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$); 475 nm ($3050 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$).

II.2.19 Synthesis of $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})\text{K}]_n$ (**15**)

A solution of $\text{K}_2\text{salan-}^t\text{Bu}_2$ (141.6 mg, 0.236 mmol) in pyridine (1.5 mL) was added to a suspension of **1** (263.1 mg, 0.236 mmol) in pyridine (1.5 mL) resulting within minutes in a clear dark pink/orange solution, which was stirred for 1 hour. The solvent was concentrated under vacuum to the volume of 0.5 mL. A dark pink precipitate, obtained after addition of $^t\text{Pr}_2\text{O}$ (10 mL), was subsequently filtered, washed 3 times with $^t\text{Pr}_2\text{O}$ (3 mL) and dried under vacuum. Yield: 170 mg (58%). (μ_{eff} at 300K in pyridine solution = $2.35(10) \mu_{\text{B}}$)



$^1\text{H NMR}$ (Pyridine- d_5 ; 298 K; 400MHz, 12.62 mM) δ in ppm: two sets of signals correspond to C_2 (major) and C_s (minor) isomers (presented in Fig. 2) in the ratio 100:6. C_2 (**1**): -11.25 (br, 2H, H_5 ou H_6); -8.25 (br, 2H, H_5 ou H_6); -7.91 (s, 6H, Me); -5.21 (br, 2H, H_3 ou H_4); -4.49 (s, 18H, $^t\text{Bu}_1$); 0.15 (s, 18H, $^t\text{Bu}_2$); 3.23 (s, 2H, H_2); 4.84 (s, 2H, H_1); 11.65 (br, 2H, H_3 ou H_4). C_s (**2**): -11.00 (br, 2H, H_5 ou H_6); -7.44 (br, 2H, H_3 ou H_4); -5.01 (br, 2H, H_5 ou H_6); -4.84 (s, 3H, Me); -2.80 (s, 18H, $^t\text{Bu}_1$ ou $^t\text{Bu}_2$); 0.29 (s, 18H, $^t\text{Bu}_1$ ou $^t\text{Bu}_2$); 3.06 (s, 2H, H_1 ou H_2); 5.29 (s, 2H, H_1 ou H_2).

$^1\text{H NMR}$ (Pyridine- d_5 ; 333 K; 400MHz, 12.62 mM) two sets of signals corresponding to isomers **1** and **2** (presented below) in the ratio 100:11 were found. First set (**1**): -10.08 (br, 2H, H_5 ou H_6); -7.41 (br, 2H, H_5 ou H_6); -6.56 (s, 6H, Me); -4.71 (br, 2H, H_3 ou H_4); -3.84 (s, 18H, $^t\text{Bu}_1$); 0.29 (s, 18H, $^t\text{Bu}_2$); 3.54 (s, 2H, H_2); 5.09 (s, 2H, H_1); 10.29 (br, 2H, H_3 ou H_4). Second set (**2**): -9.91 (br, 2H, H_5 ou H_6); -4.71 (br, 2H, H_5 ou H_6); -4.59 (s, 3H, Me); -2.46 (s, 18H, $^t\text{Bu}_1$ ou $^t\text{Bu}_2$); 0.41 (s, 18H, $^t\text{Bu}_1$ ou $^t\text{Bu}_2$); 3.47 (s, 2H, H_1 ou H_2); 4.24 (br, 2H, H_3 ou H_4); 5.46 (s, 2H, H_1 ou H_2).

¹H NMR (dms_o-d₆; 298 K; 400MHz, 6.03 mM) two sets of signals corresponding to two different isomers in the ratio 100:23 were found. First set (**1**): -12.30 (br, 2H, H₅ ou H₆); -11.04 (br, 2H, H₅ ou H₆); -8.52 (s, 6H, Me); -6.88 (br, 2H, H₃ ou H₄); -4.52 (s, 18H, ^tBu₁); 0.06 (s, 18H, ^tBu₂); 3.06 (s, 2H, H₂); 4.23 (s, 2H, H₁); 9.87 (br, 2H, H₃ ou H₄). Second set (**2**): -12.04 (br, 2H, H₅ ou H₆); -7.95 (br, 2H, H₅ ou H₆); -5.93 (s, 3H, Me); -3.14 (s, 18H, ^tBu₁ ou ^tBu₂); 0.26 (s, 18H, ^tBu₁ ou ^tBu₂); 3.06 (s, 2H, H₁ ou H₂); 3.85 (br, 2H, H₃ ou H₄); 4.80 (s, 2H, H₁ ou H₂).

¹H NMR (dms_o-d₆; 333 K; 400MHz, 6.03 mM) two sets of signals corresponding to two different isomers in the ratio 100:29 were found. First set (**1**): -11.32 (br, 2H, H₅ ou H₆); -10.03 (br, 2H, H₅ ou H₆); -7.07 (br, 6H, Me); -6.54 (br, 2H, H₃ ou H₄); -3.95 (s, 18H, ^tBu₁); 0.12 (s, 18H, ^tBu₂); 2.96 (br, 2H, H₂); 4.41 (br, 2H, H₁); 8.38 (br, 2H, H₃ ou H₄). Second set (**2**): -11.19 (br, 2H, H₅ ou H₆); -7.51 (br, 2H, -NCH₂-Ph); -5.31 (br, 3H, Me); -2.84 (br, 18H, ^tBu₁ ou ^tBu₂); 0.28 (br, 18H, ^tBu₁ ou ^tBu₂); 3.14 (br, 2H, H₁ ou H₂); 3.91 (br, 2H, H₃ ou H₄); 4.86 (br, 2H, H₁ ou H₂).

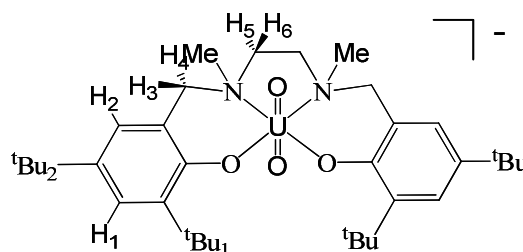
Anal. Calcd for [UO₂(salan-^tBu₂)(py)K]_n·2KI C₃₉H₅₉UN₃O₄K₃I₂: C, 37.68; H, 4.78; N, 3.38. Found: C, 37.54; H, 5.10; N, 3.38.

ESI/MS (Py/CH₃CN 1:5) m/z = 870 {[UO₂(salan-^tBu₂)K₂]⁺

FTIR (KBr pellets): 2953 (w), 2899 (m), 2860 (m), 2800 (s), 1601 (s), 1471 (w), 1442 (w), 1414 (m), 1360 (m), 1309 (w), 1277 (w), 1238 (w), 1203 (s), 1165 (s), 1128 (m), 1093 (m), 1078 (m), 1018 (m), 929 (s), 912 (s), 874 (m), 835 (w), 804 (w), 766(w), 750 (m, ν_{asymm}(U=O)), 743 (m), 702 (s), 523 (m), 428 (m).

II.2.20 Synthesis of [UO₂(salan-^tBu₂)Py)(K)(18C6)] (**16**)

104.0 mg of complex **15**, were added to a solution of 18-crown-6 (18C6) (105 mg, 3.3 equiv.) in toluene (6 ml) resulting in a dark brown solution. After 5 minutes stirring, a violet solid formed which was filtered washed 3 times with 3 mL toluene and dried under vacuum (104 mg , 55% yield) (μ_{eff} at 300K in pyridine solution = 2.25(10) μ_B)



¹H NMR (Pyridine-d₅; 298 K; 400MHz): Two sets of signals corresponding to isomers C₂ and C_s in the ratio 100:9 were found. First set (**1**): -12.62 (br, 2H, H₅ ou H₆); -10.09 (br, 2H, H₅ ou H₆); -8.35 (s, 6H, Me); -6.39 (br, 2H, H₃ ou H₄); -4.74 (s, 18H, ^tBu₁); 0.18 (s, 18H, ^tBu₂); 3.06 (s, 2H, H₂);

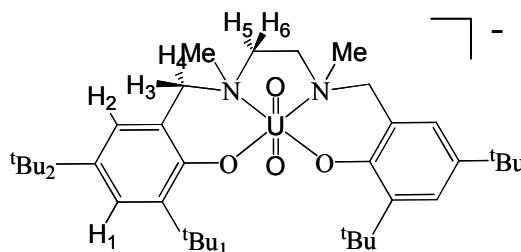
4.62 (s, 2H, H₁); 5.70 (s, 24H, 18C6) 11.49 (br, 2H, H₃ ou H₄). Second set (2): -12.89 (br, 2H, H₅ ou H₆); -8.46 (br, 2H, H₃ ou H₄); -6.52 (s, 6H, Me); -5.57 (br, 2H, H₅ ou H₆); -3.42 (s, 18H, ^tBu₁ ou ^tBu₂); 0.24 (s, 18H, ^tBu₁ ou ^tBu₂); 2.82 (s, 2H, H₂); 4.91 (s, 2H, H₁); 6.00 (br, 2H, H₃ ou H₄).

Violet crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by letting stand at room temperature a solution of **15** reacted with 18C6 (3.2 mg 1.1 equiv. per K⁺) in 0.7 toluene-d₈.

Anal. Calcd for [UO₂(Salan-^tBu₂)Py)(K)(18C6)].2K(18C6)I, C₇₅H₁₃₁UN₃O₂₂K₃I₂: C, 44.24; H, 6.49; N, 2.06. Found: C, 44.24; H, 6.45; N, 2.05.

II.2.21 Isolation of [UO₂(salan-^tBu₂)Py][Cp*₂Co] (**18**)

Cp*₂Co (24.8 mg, 1.5eq.) was added to a red pyridine solution (2mL) of [UO₂(salan-^tBu₂)(py)] (43.8 mg, 1 eq.). The resulting red suspension was stirred for 16h at room temperature. The resulting clear orange solution was filtrated and the solvent was evaporated to 0.5mL. Then, the solution was let standing for 16h at -20°C. Two different types of X-ray quality crystals formed. X-ray diffraction confirmed that one of the crystal products was Cp*₂Co (deep violet) and the other was found to be the complex [UO₂(salan-^tBu₂)(py)][Cp*₂Co]. However, all the attempts to separate the two compounds in a larger synthesis failed due to their similar solubility properties in pyridine.



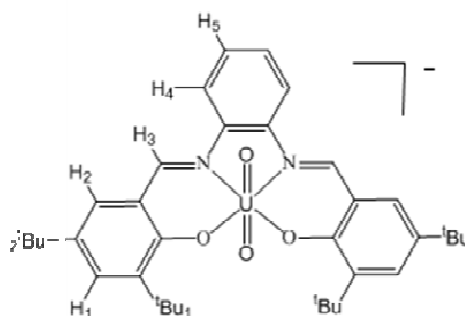
¹H NMR (Pyridine-d₅; 298 K; 400MHz): First set (1): -12.81 (br, 2H, H₅ ou H₆); -10.17 (br, 2H, H₅ ou H₆); -7.08 (s, 6H, Me); -6.18 (br, 2H, H₃ ou H₄); -4.56 (br, 18H, ^tBu₁); 0.11 (br, 18H, ^tBu₂); 2.76 (s, 2H, H₂); 4.55 (br, 2H, H₁); 9.28 (br, 2H, H₃ ou H₄) Second set (2): -12.37 (br, 2H, H₅ ou H₆); -7.93 (br, 2H, -NCH₂-Ph); -5.03 (br, 3H, Me); -3.37 (br, 18H, ^tBu₁ ou ^tBu₂); 0.29 (br, 18H, ^tBu₁ ou ^tBu₂); 3.12 (br, 2H, H₁ ou H₂); 5.08 (br, 2H, H₃ ou H₄); 6.11 (br, 2H, H₁ ou H₂); 12.18 (br, 2H, H₃ ou H₄).

Dissolution of [UO₂(salan-^tBu₂)(py)][Cp*₂Co]/Cp*₂Co (**18**) mixture in toluene affords the starting [UO₂(salan-^tBu₂)(py)] (**17**) complex.

$^1\text{H NMR}$ (Toluene- d_8 ; 298 K; 400MHz): 7.53 (s, 2H, H_1 ou H_2); 7.27 (s, 2H, H_1 ou H_2); 5.61 (d, $J = 12$ Hz, 2H, H_3 ou H_4); 3.81 (m, 2H, H_3 ou H_4); 3.07 (d, $J = 13.4$ Hz, 2H, H_5 ou H_6); 2.93 (s, 6H, Me); 2.60 (m, 2H, H_5 ou H_6); 1.77 (s, 9H, $^t\text{Bu}_1$ ou $^t\text{Bu}_2$); 1.65 (s, 9H, $^t\text{Bu}_1$ ou $^t\text{Bu}_2$)

II.2.22 Synthesis of $[\text{UO}_2(\text{salophen-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})\text{K}]$ (20)

A solution of 69.0 mg of $\text{K}_2(\text{Salophen-}^t\text{Bu}_2)$ (0.112 mmol, 1 eq.) in pyridine (3.0 ml) was added to 124.9 mg (0.112 mmol) of $[(\text{UO}_2\text{Py}_5)(\text{KI}_2\text{Py}_2)]_n$ resulting, within minutes, in a dark green solution. The solution was evaporated under vacuum to the volume of 0.5 ml. The addition of $^i\text{Pr}_2\text{O}$ (10ml) to the resulting solution afforded a green solid that was filtered, washed 3 times with 4 ml $^i\text{Pr}_2\text{O}$ and dried under vacuum. Yield: 95.0 mg (74 %). (μ_{eff} at 300K in pyridine solution = 2.14(10) μ_B)



$^1\text{H NMR}$ (Pyridine- d_5 ; 298 K; 400MHz): -2.26 (s, 9H, $^t\text{Bu}_1$), 0.58 (s, 9H, $^t\text{Bu}_2$), 3.17 (br. 1H, H_4 ou H_5), 4.55 (s, 1H, H_1 ou H_2); 6.27 (br. 1H, H_4 ou H_5); 7.34 (s, 1H, H_1 ou H_2); 7.69 (s, 1H, H_3).

Anal. Calcd for $\text{UO}_2(\text{Salophen-}^t\text{Bu}_2)(\text{Py})\text{K} \cdot 1.33\text{KI}$ $\text{C}_{75}\text{H}_{131}\text{UN}_3\text{O}_{22}\text{K}_{2.33}\text{I}_{1.33}$: C, 42.86; H, 4.44; N, 3.66. Found: C, 42.86; H, 4.56; N, 3.57.

Crystals of complex $\{[\text{UO}_2(\text{salophen-}^t\text{Bu}_2)(\text{thf})\text{K}(\text{thf})_2]_n$ (**21**) were obtained by recrystallisation of complex **7** from thf solution (6.9 mM) over 3 days.

II.2.23 Synthesis of $[\text{UO}_2(\text{salophen-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})]$ (22)

A light yellow pyridine solution (2 mL) of $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (66.9 mg, 0.124 mmol, 1eq.) was added to a pyridine solution (2 mL) of $\text{H}_2\text{salophen-}^t\text{Bu}_2$ (49.4 mg, 0.124 mmol, 1eq.). The resulting red solution was stirred for 2h at room temperature. The solvent was evaporated in *vacuum* (1 mL) and hexane was slowly layered on the top. After 16h (overnight) at -18°C a red powder formed and was filtrated to yield 38 mg (35 %) of $[\text{UO}_2(\text{salophen-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})]$.

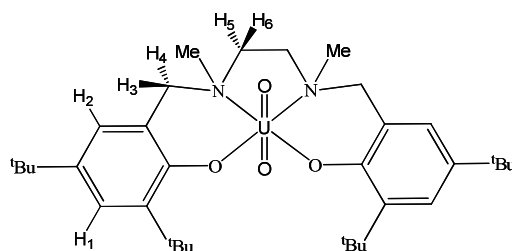
$^1\text{H NMR}$ (Pyridine- d_5 ; 298 K; 400MHz): 9.79 (s, 2H) ; 8.02 (d, 2H, $J = 9.6$ Hz) ; 7.83 (d, 2H, $J = 9.4$ Hz) ; 7.54 (m, 2H) ; 7.37 (m, 2H) ; 1.50 (s, 18H) ; 1.48 (s, 18H).

UV-Vis-NIR: 432nm ($\epsilon = 17676 \text{ cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$), 357 nm ($\epsilon = 31703 \text{ cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$).

Anal. Calcd for $\text{C}_{41}\text{H}_{51}\text{O}_4\text{N}_3\text{U}$: C, 55.46; H, 5.79; N, 4.73. Found: C, 55.46; H, 5.99 ; N, 5.19.

II.2.24 Oxidation of $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})\text{K}]_n$ (**15**) with I_2

I_2 (0.5 mg, 0.004 mmol, 0.49 equiv.) was added to a solution of **15** (10 mg, 0.008 mmol, 1 equiv.) in Py-D_5 (0.5 mL) resulting in a colour change from pink to deep red. The ^1H NMR of this solution recorded after 5 minutes shows only the presence of the hexavalent uranyl complex **17**.



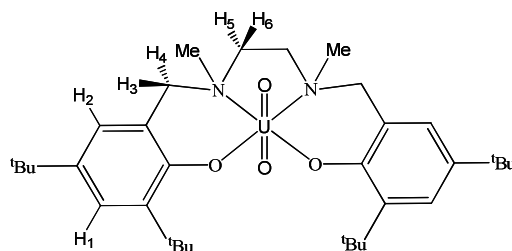
^1H NMR (Pyridine- d_5 ; 298 K; 200MHz): 7.76 (s, 2H; H_1) ; 7.42 (s, 2H, H_2); 5.62 (d, 2H, $J = 12$ Hz, H_3 ou H_4) ; 4.06 (m, 4H, H_3 , H_5 ou H_4, H_6) ; 3.23 (m, 2H H_5 ou H_6) ; 3.09 (s, 6H) ; 1.46 (s, 36H).

II.2.25 Oxidation of $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})\text{K}]_n$ (**15**) with O_2

A solution of $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})\text{K}]_n$ (**15**) (4.5 mg) of in pyridine- d_5 (0.5 mL) was introduced in a NMR tube equipped with a Young valve. The tube was cooled under vacuum to around -30°C . Dry O_2 (dried over NaOH) was then let diffuse into the tube resulting in the immediate colour change from pink to deep red. The resulting ^1H NMR spectrum shows the presence of complex **17** as the major product.

II.2.26 Oxidation of $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})\text{K}]_n$ (**15**) with CuI

13 μL of a pyridine solution of CuI (0.9 mM) was added with a microsyringe to a pyridine solution of **15** (14 mg) (0.8 mL). The colour changed immediately from clear pink to deep red and the ^1H NMR spectrum showed the presence of complex **17** as the only product.



$^1\text{H NMR}$ (Pyridine- d_5 ; 298 K; 400MHz): 7.75 (s, 2H; H_1) ; 7.42 (s, 2H, H_2); 5.62 (d, 2H, $J = 12.8$ Hz, H_3 ou H_4) ; 4.06 (m, 4H, H_3 , H_5 ou H_4, H_6) ; 3.23 (m, 2H H_5 ou H_6) ; 3.09 (s, 6H) ; 1.41 (s, 36H).

II.2.27 Reaction of $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})\text{K}]_n$ (**15**) with H_2O

10 μL a 0.5M solution of H_2O in pyridine (~1.25 equiv.) was added to the solution of **15** in pyridine- d_5 (0.6 mL). The reaction was monitored by $^1\text{H NMR}$ spectroscopy for 20 days with spectra registered after 24 hours, 6 days, 15 days and 20 days. During the monitoring time, the growth of minor set of signals in the diamagnetic region was observed, while the main set of signals corresponding to complex **15** remained essentially unchanged. The minor set of signals was further assigned to $\text{H}_2\text{salan-}^t\text{Bu}_2$ (**15**: $\text{H}_2\text{salan-}^t\text{Bu}_2 = 7:4$, after 20 days).

After 20 days 80 μL of a 0.5M solution of H_2O in pyridine (~10 equiv) was added to the solution. A rapid colour change was observed. After 24 hours the solution was clear and brown precipitate was found at the bottom of NMR tube. The $^1\text{H NMR}$ revealed the presence of $\text{H}_2\text{salan-}^t\text{Bu}_2$ in solution as the only product.

$^1\text{H NMR}$ (Pyridine- d_5 ; 298 K; 400MHz): 1.37 (s, 9H, $t\text{Bu}$); 1.64 (s, 9H, $t\text{Bu}$); 2.12 (s, 3H, Me); 2.55 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-en}$); 3.66 (br. 2H, $\text{CH}_2\text{-en}$); 4.97 (s, 10H, H_2O) 11.22 (br, 1H, OH).

II.2.28 Reaction of $[\text{UO}_2(\text{salophen-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})\text{K}]$ (**20**) with H_2O

8 μL of a 0.5M solution of H_2O in pyridine (~1 equiv.) were added to the solution of **20** (5.0 mg) in pyridine- d_5 (0.5 mL). The sample was monitored by $^1\text{H NMR}$ in time, after 16 days. No changes were observed.

After 30 days in the presence of 10 equiv. of water a small amount of the complex $[\text{UO}_2(\text{salophen-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})]$ (**22**) was observed.

1000 equiv. D₂O (35 mmol, 69 μ l) was added to a solution of 3.2 mg (0.0035 mmol) **21** in pyridine. The sample was monitored by ¹H NMR in time. A precipitate formed after several days. After 1 day the spectrum indicated already the presence of the complex **22** and the peaks corresponding to the free ligand (salophen-tBu₂) indicating the dissociation of the ligand.

III. Crystallography

Table IV.2: Crystal data and structure refinement for $[\text{U}_6(\mu_3\text{-O})_8(\mu_2\text{-OTf})_8(\eta_2\text{-OTf})_4]\text{K}_2$ (**1**)

$[\text{U}_6(\mu_3\text{-O})_8(\mu_2\text{-OTf})_8(\eta_2\text{-OTf})_4]\text{K}_2$ (1)	
Formula	C12 H7.50 F36 K2 O44 S12 U6
Crystal size (mm)	0.4 x 0.1 x 0.1
cryst system	Orthorhombic
space group	Cmca
volume (\AA^3)	9359(3)
a (\AA)	23.433(4)
b (\AA)	18.803(3)
c (\AA)	21.242(3)
α (deg)	90
β (deg)	90
γ (deg)	90
Z	4
formula weight (g/mol)	3430.78
density (calcd) (g cm^{-3})	2.435
absorption coefficient (mm^{-1})	10.843
F(000)	6180
temp (K)	193(2)
total no. reflections	29425
unique reflections	5984
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0716, wR2 = 0.1726
Largest diff. peak and hole (e.\AA^{-3})	4.822 and -2.912
GOF	1.227

Table IV.3: Crystal data and structure refinement for $[\text{U}_6(\mu_3\text{-O})_8(\mu_2\text{-OTf})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{3.5}][\text{K}_4(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 4.5 \text{ H}_2\text{O}$ (**2**)

$[\text{U}_6(\mu_3\text{-O})_8(\mu_2\text{-OTf})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{3.5}][\text{K}_4(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 4.5 \text{ H}_2\text{O}$ (2)	
Formula	C12 H22 F36 K4 O70 S12 U6
Crystal size (mm)	0.2 x 0.2 x 0.2
cryst system	Cubic
space group	Fm-3m
volume (\AA^3)	22678.2(19)
a (\AA)	28.3054(14)
b (\AA)	28.3054(14)
c (\AA)	28.3054(14)
α (deg)	90
β (deg)	90
γ (deg)	90
Z	8
formula weight (g/mol)	6269.92
density (calcd) (g cm^{-3})	2.167
absorption coefficient (mm^{-1})	9.037
F(000)	13425
temp (K)	193(2)
total no. reflections	28870
unique reflections	1523
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0750, wR2 = 0.1545
Largest diff. peak and hole (e.\AA^{-3})	1.235 and -0.833
GOF	1,145

Table IV.4: Crystal data and structure refinement for $\{[U_6(\mu_3-O)_7(\mu_3-OH)(\mu_2-OTf)_8(\eta-OTf)_5(CH_3CN)_5]K_6(\mu_3-OTf)(CH_3CN)_3\}_n$ (**3**)

$\{[U_6(\mu_3-O)_7(\mu_3-OH)(\mu_2-OTf)_8(\eta-OTf)_5(CH_3CN)_5]K_6(\mu_3-OTf)(CH_3CN)_3\}_n$ (3)	
Formula	C31 H24 F45 K6 N8 O53 S15 U6
Crystal size (mm)	0.30 x 0.10 x 0.08
cryst system	Orthorhombic
space group	Pnma
volume (\AA^3)	11031(4)
a (\AA)	34.767(7)
b (\AA)	14.369(3)
c (\AA)	22.081(4)
α (deg)	90
β (deg)	90
γ (deg)	90
Z	4
formula weight (g/mol)	4355.26
density (calcd) (g cm^{-3})	2.622
absorption coefficient (mm^{-1})	9.452
F(000)	8004
temp (K)	223(2)
total no. reflections	33949
unique reflections	9394
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0522, wR2 = 0.1042
Largest diff. peak and hole (e.\AA^{-3})	2.287 and -1.652
GOF	1.068

Table IV.5: Crystal data and structure refinement for $[\text{U}_6(\mu_3\text{-O})_8(\mu_2\text{-OTf})_{12}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 23 \text{H}_2\text{O}$ (**4**)

$[\text{U}_6(\mu_3\text{-O})_8(\mu_2\text{-OTf})_{12}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 23 \text{H}_2\text{O}$ (4)	
Formula	C12 H52 F36 O70 S12 U6
Crystal size (mm)	0.25 x 0.15 x 0.06
cryst system	Cubic
space group	Pm-3m
volume (\AA^3)	2829.0(3)
a (\AA)	14.1431(10)
b (\AA)	14.1431(10)
c (\AA)	14.1431(10)
α (deg)	90
β (deg)	90
γ (deg)	90
Z	4
formula weight (g/mol)	3814.44
density (calcd) (g cm^{-3})	2.238
absorption coefficient (mm^{-1})	8.925
F(000)	1752
temp (K)	193(2)
total no. reflections	17997
unique reflections	764
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0362, wR2 = 0.0936
Largest diff. peak and hole (e.\AA^{-3})	1.088 and -0.590
GOF	1,261

Table IV.6: Crystal data and structure refinement for $[\text{U}_{12}(\mu_3\text{-OH})_8(\mu_3\text{-O})_{12}\text{I}_2(\mu_2\text{-OTf})_{16}(\text{CH}_3\text{CN})_8] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($5 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$)

$[\text{U}_{12}(\mu_3\text{-OH})_8(\mu_3\text{-O})_{12}\text{I}_2(\mu_2\text{-OTf})_{16}(\text{CH}_3\text{CN})_8] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($5 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$)	
Formula	C36 H42 F48 I2 N10 O70 S16 U12
Crystal size (mm)	0.6 x 0.05 x 0.04
cryst system	Orthorhombic
space group	Cmcm
volume (\AA^3)	13928(3)
a (\AA)	24.999(4)
b (\AA)	21.689(3)
c (\AA)	25.688(4)
α (deg)	90
β (deg)	90
γ (deg)	90
Z	4
formula weight (g/mol)	6269.92
density (calcd) (g cm^{-3})	2.990
absorption coefficient (mm^{-1})	14.731
F(000)	11144
temp (K)	193(2)
total no. reflections	34708
unique reflections	9050
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0692, wR2 = 0.1337
Largest diff. peak and hole (e.\AA^{-3})	3.119 and -6.222
GOF	1,040

Table IV.7: Crystal data and structure refinement for $[\text{U}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\eta\text{-dbm})_{12}] \cdot 1.5\text{py} \cdot 0.5\text{thf}$ ($6 \cdot 1.5\text{py} \cdot 0.5\text{thf}$)

$[\text{U}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\eta\text{-dbm})_{12}] \cdot 1.5\text{py} \cdot 0.5\text{thf}$ ($6 \cdot 1.5\text{py} \cdot 0.5\text{thf}$)	
Formula	C191.50 H151.50 N1.50 O32 U6
Crystal size (mm)	0.2 x 0.15 x 0.02
cryst system	Triclinic
space group	P-1
volume (\AA^3)	8301.7(15)
a (\AA)	18.707(2)
b (\AA)	19.412(2)
c (\AA)	26.547(3)
α (deg)	74.677(2)
β (deg)	77.944(2)
γ (deg)	63.905(2)
Z	2
formula weight (g/mol)	4413.82
density (calcd) (g cm^{-3})	1.766
absorption coefficient (mm^{-1})	5.906
F(000)	4238
temp (K)	223(2)
total no. reflections	34061
unique reflections	22976
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0364, wR2 = 0.0592
Largest diff. peak and hole (e.\AA^{-3})	5.458 and -2.637
GOF	1,054

Table IV.8: Crystal data and structure refinement for $[\text{U}(\text{N}_3)_4(\text{py})_4]$ (**8**)

[U(N ₃) ₄ (py) ₄] (8)	
Formula	C ₂₀ H ₂₀ N ₁₆ U
Crystal size (mm)	0.4 x 0.4 x 0.2
cryst system	Tetragonal
space group	I4(1)/a
volume (Å ³)	2483.4(7)
<i>a</i> (Å)	15.6286(19)
<i>b</i> (Å)	15.6286(19)
<i>c</i> (Å)	10.168(2)
α (deg)	90
β (deg)	90
γ (deg)	90
Z	4
formula weight (g/mol)	722.55
density (calcd) (g cm ⁻³)	1.933
absorption coefficient (mm ⁻¹)	6.581
F(000)	1376
temp (K)	223(2)
total no. reflections	4164
unique reflections	1439
Final R indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R1 = 0.0262, wR2 = 0.0560
Largest diff. peak and hole (e.Å ⁻³)	0.327 and -1.969
GOF	1,151

Table IV.9: Crystal data and structure refinement for $\{[U_4(\mu_4-N)(\mu-1,1-N_3)_8(CH_3CN)_8]_6[(Cs(CH_3CN)_3)]_\infty\}$ (9)

$\{[U_4(\mu_4-N)(\mu-1,1-N_3)_8(CH_3CN)_8]_6[(Cs(CH_3CN)_3)]_\infty\}$ (9)	
Formula	C22 H33 Cs I6 N36 U4
Crystal size (mm)	0.3 x 0.3 x 0.1
cryst system	Monoclinic
space group	P2(1)/m
volume (Å ³)	2483.4(7)
<i>a</i> (Å)	12.1065(9)
<i>b</i> (Å)	13.3965(10)
<i>c</i> (Å)	19.9014(15)
α (deg)	90
β (deg)	99.9690(10)
γ (deg)	90
Z	2
formula weight (g/mol)	2648.27
density (calcd) (g cm ⁻³)	2.767
absorption coefficient (mm ⁻¹)	13.686
F(000)	2316
temp (K)	223(2)
total no. reflections	18229
unique reflections	7842
Final R indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R1 = 0.0343, wR2 = 0.0502
Largest diff. peak and hole (e.Å ⁻³)	1.783 and -2.987
GOF	1,053

Table IV.10: Crystal data and structure refinement for [UO₂py₅]I·py (**11**·py)

	[UO ₂ py ₅]I·py (11 ·py)
Formula	C30 H30 I N6 O2 U
Crystal size (mm)	0.2 x 0.2 x 0.2
cryst syst	Orthorhombic
space group	P b c a
volume (Å ³)	6392.07(16)
<i>a</i> (Å)	16.5171(3)
<i>b</i> (Å)	17.2194(3)
<i>c</i> (Å)	22.4744(3)
α (deg)	90
β (deg)	90
γ (deg)	90
Z	8
formula weight (g/mol)	871.53
density (calcd) (g cm ⁻³)	1.811
absorption coefficient (mm ⁻¹)	6.080
F(000)	3304
temp (K)	150.0(2)
total no. reflections	19085
unique reflections	6484 [0.0249]
Final R indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R1 = 0.0407, wR2 = 0.0926
Largest diff. peak and hole (e.Å ⁻³)	2.008 and -0.495
GOF	0.840

Table IV.11: Crystal data and structure refinement for $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_4(\text{CH}_3\text{CN})_4]\} \cdot 5\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ (**13**· $5\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$)

$\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\text{K}_4(\text{CH}_3\text{CN})_4]\} \cdot 5\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ (13 · $5\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$)	
Formula	C138 H115 K4 N9 O24 U4
Crystal size (mm)	0.30 x 0.08 x 0.04
cryst system	monoclinic
space group	C2/c
volume (\AA^3)	13576(13)
a (\AA)	30.537(17)
b (\AA)	14.227(8)
c (\AA)	31.856(18)
α (deg)	90
β (deg)	101.202(11)
γ (deg)	90
Z	4
formula weight (g/mol)	3391.91
density (calcd) (g cm^{-3})	1.659
absorption coefficient (mm^{-1})	4.950
F(000)	6558
temp (K)	223(2)
total no. reflections	28159
unique reflections	10701
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0697$, $wR_2 = 0.1846$
Largest diff. peak and hole (e.\AA^{-3})	5.295 and -1.838
GOF	1.122

Table IV.12: Crystal data and structure refinement for $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(\text{18C6})]_2$ (**14**)

$[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(\text{18C6})]_2$ (14)	
Formula	C84 H92 K2 O24 U2
Crystal size (mm)	0.10 x 0.10 x 0.08
cryst system	triclinic
space group	P-1
volume (\AA^3)	2095.7(15)
a (\AA)	12.657(5)
b (\AA)	12.883(5)
c (\AA)	14.939(7)
α (deg)	64.541(6)
β (deg)	73.031(9)
γ (deg)	87.072(6)
Z	1
formula weight (g/mol)	2039.84
density (calcd) (g cm^{-3})	1.616
absorption coefficient (mm^{-1})	4.032
F(000)	1010
temp (K)	223(2)
total no. reflections	10007
unique reflections	6896
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0326, wR2 = 0.0820
Largest diff. peak and hole (e.\AA^{-3})	1.528 and -1.207
GOF	1.164

Table IV.13: Crystal data and structure refinement for $\{[\text{UO}_2(\text{salan}^t\text{Bu}_2)(\text{py})\text{K}]\cdot 0.25\text{C}_6\text{H}_{14}\}_n$ ($15\cdot 0.25\text{C}_6\text{H}_{14}$)

$\{[\text{UO}_2(\text{salan}^t\text{Bu}_2)(\text{py})\text{K}]\cdot 0.25\text{C}_6\text{H}_{14}\}_n$ ($15\cdot 0.25\text{C}_6\text{H}_{14}$)	
Formula	C40.5 H62.5 K N3 O4 U
Crystal size (mm)	0.3x0.04x0.03
cryst system	Monoclinic
space group	P2(1)/c
volume (\AA^3)	4536.26(17)
a (\AA)	11.7846(3)
b (\AA)	30.2442(5)
c (\AA)	13.0298(3)
α (deg)	90
β (deg)	102.368(2)
γ (deg)	90
Z	4
formula weight (g/mol)	932.57
density (calcd) (g cm^{-3})	1.365
absorption coefficient (mm^{-1})	3.707
F(000)	1878
temp (K)	100(1)
total no. reflections	12949
unique reflections	3824
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0637, wR2 = 0.1707
Largest diff. peak and hole ($\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$)	1.779 and -0.954
GOF	1.206

Table IV.14: Crystal data and structure refinement for $[\text{UO}_2(\text{Salan-}^t\text{Bu}_2)\text{Py})(\text{K})(18\text{C}6)] \cdot 2(\text{C}_7\text{H}_8)$ ($16 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$)

$[\text{UO}_2(\text{Salan-}^t\text{Bu}_2)\text{Py})(\text{K})(18\text{C}6)] \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ ($16 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$)	
Formula	C65 H99 K N3 O10 U
Crystal size (mm)	0.1 x 0.1 x 0.05
cryst system	Monoclinic
space group	C 2/c
volume (\AA^3)	13297.5(4)
a (\AA)	31.4372(6)
b (\AA)	20.4126(4)
c (\AA)	20.8384(3)
α (deg)	90
β (deg)	96.0642(19)
γ (deg)	90
Z	8
formula weight (g/mol)	1359.60
density (calcd) (g cm^{-3})	1.358
absorption coefficient (mm^{-1})	2.559
F(000)	5608
temp (K)	150.0(2)
total no. reflections	36635
unique reflections	14888 [0.0290]
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0323, wR2 = 0.0670
Largest diff. peak and hole (e.\AA^{-3})	2.531 and -0.629
GOF	0.866

Table IV.15: Crystal data and structure refinement for $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})] \cdot 0.25\text{C}_6\text{H}_{14}$ (**17**·0.25C₆H₁₄)

$[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})] \cdot 0.25\text{C}_6\text{H}_{14}$ (17 ·0.25C ₆ H ₁₄)	
Formula	C40.5 H62.5 N3 O4 U
Crystal size (mm)	0.38 x 0.03 x 0.02
cryst system	monoclinic
space group	P2(1)/c
volume (Å ³)	4422.1(2)
<i>a</i> (Å)	19.6726(6)
<i>b</i> (Å)	20.0780(6)
<i>c</i> (Å)	11.4096(3)
α (deg)	90
β (deg)	101.116(3)
γ (deg)	90
Z	4
formula weight (g/mol)	896.43
density (calcd) (g cm ⁻³)	1.342
absorption coefficient (mm ⁻¹)	3.708
F(000)	1802
temp (K)	150(2)
total no. reflections	25664
unique reflections	9620
Final R indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R1 = 0.0397, wR2 = 0.0669
Largest diff. peak and hole (e.Å ⁻³)	1.929 and -0.906
GOF	0.794

Table IV.16: Crystal data and structure refinement for $[\text{UO}_2(\text{Salan-}^t\text{Bu}_2)\text{Py}][\text{Cp}^*_2\text{Co}] \cdot 4.5\text{C}_5\text{H}_5$ (**18**·4.5C₅H₅)

$[\text{UO}_2(\text{Salan-}^t\text{Bu}_2)\text{Py}][\text{Cp}^*_2\text{Co}] \cdot 4.5\text{C}_5\text{H}_5$ (18 ·4.5C ₅ H ₅)	
Formula	C81.50 H111.50 Co N7.5 O4 U
Crystal size (mm)	0.15x0.04x0.03
cryst system	Triclinic
space group	P -1
volume (Å ³)	4044.7(11)
<i>a</i> (Å)	11.850(2)
<i>b</i> (Å)	13.9279(12)
<i>c</i> (Å)	26.375(5)
α (deg)	82.170(10)
β (deg)	84.019(14)
γ (deg)	69.999(12)
Z	2
formula weight (g/mol)	1557.24
density (calcd) (g cm ⁻³)	1.279
absorption coefficient (mm ⁻¹)	2.255
F(000)	1608
temp (K)	150(2)
total no. reflections	15349
unique reflections	9270 [0.0605]
Final R indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R1 = 0.0756, wR2 = 0.1745
Largest diff. peak and hole (e·Å ⁻³)	4.440 and -0.932
GOF	1.003

Table IV.17: Crystal data and structure refinement for [UO₂(salan-Me₂)(py)] (**19**)

	[UO ₂ (salan-Me ₂)(py)] (19)
Formula	C160 H160 N12 O16 U4
Crystal size (mm)	0.4x0.1x0.06
cryst system	Monoclinic
space group	P 21/c
volume (Å ³)	2820.6(3)
<i>a</i> (Å)	15.1658(11)
<i>b</i> (Å)	8.3881(5)
<i>c</i> (Å)	22.1878(14)
α (deg)	90
β (deg)	92.116(7)
γ (deg)	90
<i>Z</i>	1
formula weight (g/mol)	3459.12
density (calcd) (g cm ⁻³)	2.036
absorption coefficient (mm ⁻¹)	5.811
F(000)	1700
temp (K)	150.0(2)
total no. reflections	12988
unique reflections	6286]
Final R indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R1 = 0.0429, wR2 = 0.0994
Largest diff. peak and hole (e.Å ⁻³)	2.607 and -0.724
GOF	0.899

Table IV.18: Crystal data and structure refinement for $[\text{UO}_2(\text{salophen-}^t\text{Bu}_2)(\text{thf})\text{K}(\text{thf})_2]_n$ (**21**)

	$[\text{UO}_2(\text{salophen-}^t\text{Bu}_2)(\text{thf})\text{K}(\text{thf})_2]_n$
Formula	C52 H78 K N2 O8 U
Crystal size (mm)	0.34x0.12x0.07
cryst system	Monoclinic
space group	P 21/c
volume (\AA^3)	5223.89(9)
a (\AA)	17.46080(19)
b (\AA)	21.55872(18)
c (\AA)	15.06929(15)
α (deg)	90
β (deg)	112.9413(12)
γ (deg)	90
Z	4
formula weight (g/mol)	1136.29
density (calcd) (g cm^{-3})	1.445
absorption coefficient (mm^{-1})	3.239
F(000)	2316
temp (K)	150(2)
total no. reflections	65088
unique reflections	12734 [0.0299]
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0252, wR2 = 0.0507
Largest diff. peak and hole (e.\AA^{-3})	1.162 and -0.531
GOF	0.870

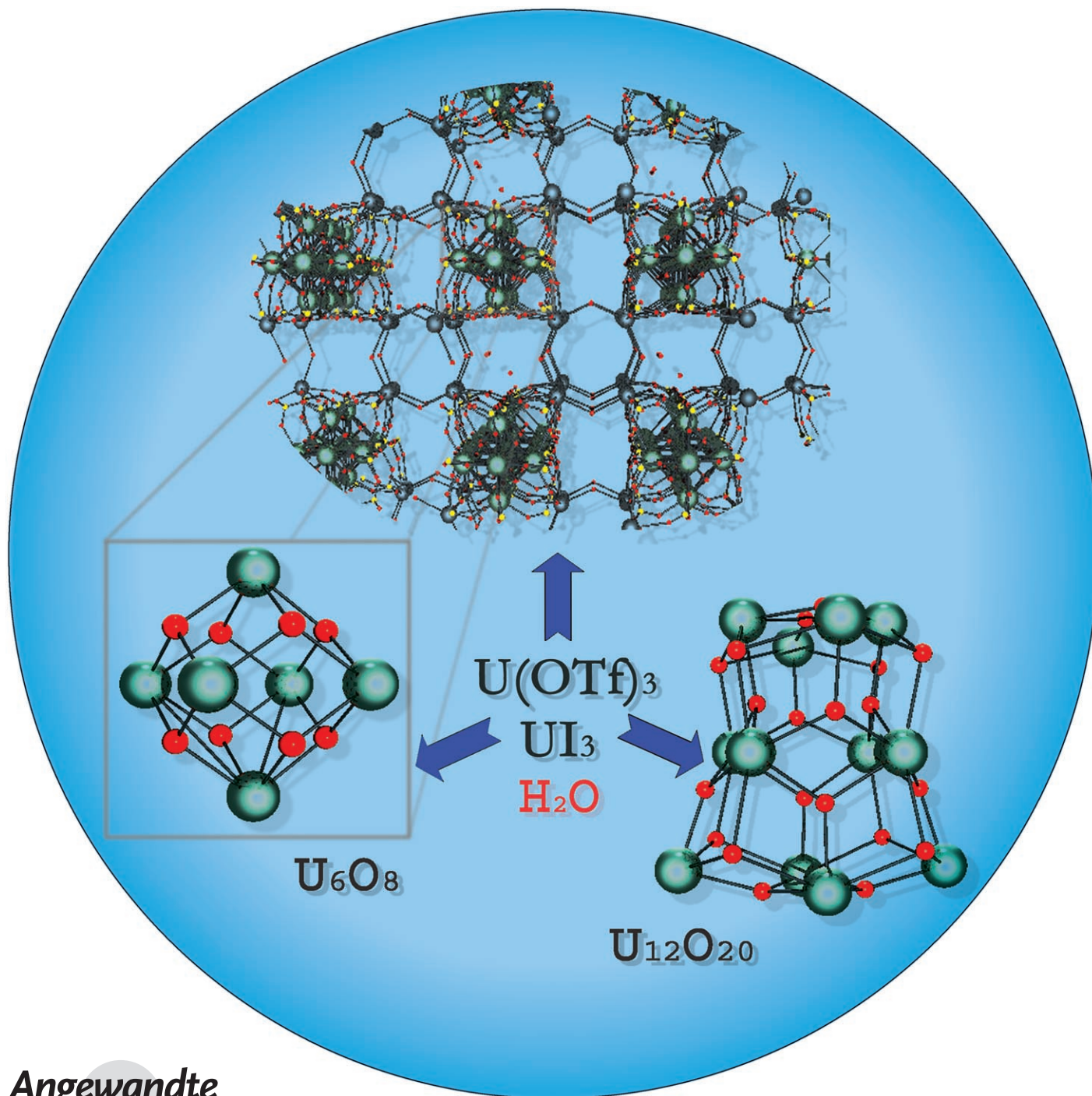
References

- (1) Avens, L. R.; Bott, S. G.; Clark, D. L.; Sattelberger, A. P.; Watkin, J. G.; Zwick, B. D. *Inorganic Chemistry* **1994**, *33*, 2248-2256.
- (2) Enriquez, A. E.; Scott, B. L.; Neu, M. P. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 7403-7413.
- (3) Natrajan, L.; Mazzanti, M.; Bezombes, J.-P.; Pécaut, J. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 6115-6121.
- (4) Berthet, J. C.; Thuery, P.; Ephritikhine, M. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 1142-1146.
- (5) Andersen, R. A. *Inorganic Chemistry* **1979**, *18*, 1507-1509.
- (6) Stewart, J. L.; Andersen, R. A. *Polyhedron* **1998**, *17*, 953-958.
- (7) Adam, K. R.; Baldwin, D. S.; Duckworth, P. A.; Lindoy, L. F.; McPartlin, M.; Bashall, A.; Powell, H. R.; Tasker, P. A. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1995**, 1127-1131.
- (8) Waldeck, A. R.; Kuckel, P. W.; Lennon, A. J.; Chapman, B. E. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **1997**, *30*, 39-68.
- (9) Bruker Madison, WI, USA, 1995.
- (10) Sheldrick, G. M.; 6.14 ed.; University of Göttingen, Germany: Germany, 2006.
- (11) Tshuva, E. Y.; Goldberg, I.; Kol, M. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 10706-10707.
- (12) Sanz, M.; Cuenca, T.; Galakhov, M.; Grassi, A.; Bott, R. K. J.; Hughes, D. L.; Lancaster, S. J.; Bochmann, M. *Organometallics* **2004**, *23*, 5324-5331.
- (13) Natrajan, L.; Burdet, F.; Pecaut, J.; Mazzanti, M. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 7152-7153.
- (14) Berthet, J. C.; Nierlich, M.; Ephritikhine, M. *Chemical Communications* **2004**, 870-871.
- (15) Burdet, F.; Pecaut, J.; Mazzanti, M. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 16512-16513.
- (16) Alcock, N. W.; Flanders, D. J.; Pennington, M.; Brown, D. *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications* **1987**, *43*, 1476-1480.
- (17) Kepert, D. L.; Patrick, J. M.; White, A. H. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1983**, 567-570.

Publications

Self-Assembly of Polyoxo Clusters and Extended Frameworks by Controlled Hydrolysis of Low-Valent Uranium**

Grégory Nocton, Fabien Burdet, Jacques Pécaut, and Marinella Mazzanti*



Actinide-based compounds are of great current interest not only for their relevance in the nuclear industry and the associated environmental concerns but also for their rich structural chemistry and attractive magnetic and electrochemical properties, which could lead to the development of new functional materials.^[1] Of particular current interest is the self-assembly of large actinide-based clusters^[2] and extended frameworks.^[3–5]

Actinide-based clusters represent an attractive alternative to transition metals for the design of molecular nanomagnets.^[6] Furthermore, nanoparticle formation is important in the environmental mobility of Pu^{IV}.^[7,8] Similarly, molecular-scale uranium(IV) oxide clusters have been shown to form in the bacterial reduction of U^{VI}, and the solubility and reactivity of these nanoparticles are likely to strongly affect the environmental fate of uranium.^[9] Despite its relevance, the cluster chemistry of actinides remains limited to a few examples,^[10–15] while the very recent isolation of several astounding nanosized structures, including uranium nanotubes and nanospheres, has opened new fascinating perspectives in this area.^[16,17] In particular, it is surprising that since the first report of a uranium cluster containing an isopolyoxometalate U₆O₈ core in 1952^[18] only three additional examples of well-characterized uranium oxo clusters—all hexanuclear—have been described.^[10–12] This contrasts dramatically with the extensive structural variety of transition-metal polyoxometalate compounds^[19–21] despite the similarity of the chemical properties of uranium with respect to Mo and W.

While alkaline peroxide conditions have allowed the isolation of uranium nanoclusters containing the diamagnetic U^{VI}O₂²⁺ group,^[17] the access to clusters containing U^{IV} (5f²) or U^V (5f¹), which are more attractive for the design of new magnetic materials,^[21–24] requires the development of different synthetic conditions. The seminal work of Duval and co-workers^[10] showed that the oxidation of an unidentified low-valent uranium species with pyridine *N*-oxide (PyNO) leads to the isolation of an organometallic U₆O₁₃ cluster. This work suggests that the controlled oxidation of low-valent uranium species in non-aqueous conditions might be the key to the synthesis of uranium oxoclusters. The use of non-aqueous conditions prevents the formation of trans-dioxouranyl U^{VI}O₂²⁺ compounds, which are the most stable form of uranium in aqueous media. However, previous studies of

oxidation chemistry of trivalent uranium by controlled addition of water or other oxidizing agents performed in our group led only to the formation of mononuclear or trinuclear oxo complexes of U^{IV} in the presence of tetradentate amines,^[25] while controlled oxidation of [UI₃(thf)₄] in pyridine by PyNO or by PyNO and H₂O produces respectively the U^{VI}O₂²⁺ and U^VO₂⁺ pyridine solvates [UO₂I₂(Py)₃] and {(UO₂Py₃)(KI₂Py₂)_{*n*}}.^[26]

Here we show that the controlled hydrolysis of trivalent uranium in acetonitrile can indeed lead to the self-assembly of a large dodecanuclear discrete oxide cluster in a pure form or to mixtures of discrete clusters and extended networks depending on the ligand (iodide or trifluoromethanesulfonate (triflate)) and on the reaction time. A series of mixed-valence uranium oxo clusters were structurally characterized, anticipating the fascinating structural variety of this chemistry. We found four remarkably different structures (Figure 1) resulting from this process: 1) a discrete mixed-valence (2U^{IV}/4U^V) hexanuclear cluster, 2) a 2D array of mixed-valence (4U^{IV}/2U^V) hexanuclear clusters, 3) an unprecedented 3D framework with zeolite-like topology composed of U^{IV} hexanuclear clusters and potassium ions, and 4) a discrete mixed-valence (10U^{IV}/2U^V) dodecanuclear cluster with an unprecedented U₁₂O₂₀ core.

The reaction of [UI₃(thf)₄]^[27] with two equivalents of H₂O in the presence of potassium triflate at room temperature in acetonitrile results in a rapid color change of the solution from dark green to brown. After 15 h, the color of the

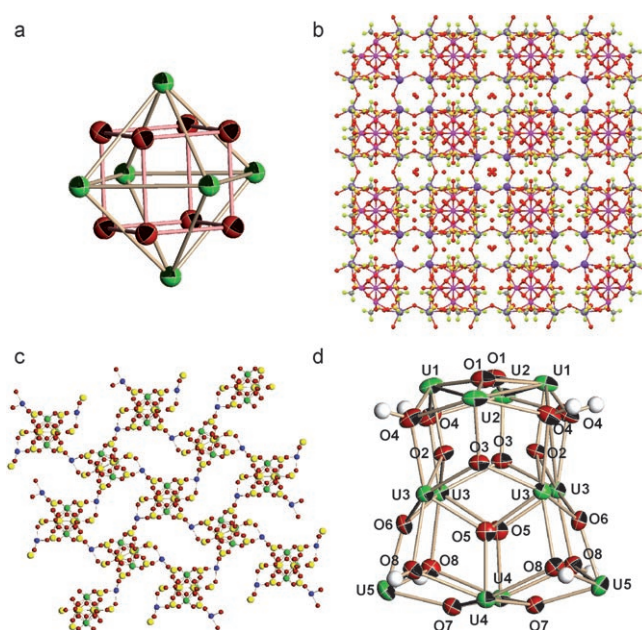


Figure 1. a) ORTEP view of the O_h -symmetric U_6O_8 core found in the clusters **2**, **3**, and **4** (thermal ellipsoids are shown at the 30% probability level; U green, O red). b) Extended 3D framework formed by complex **2** (Mercury 1.4.1; U green, K blue, O red, S yellow). c) Extended 2D framework formed by complex **3** (XSHELL version 4.02; carbon and fluorine atoms are omitted for clarity; U green, K blue, O red, S yellow). d) ORTEP view of the $U_{12}O_{20}$ cluster core in the complex **1** (thermal ellipsoids are shown at the 30% probability level).

[*] G. Nocton, Dr. F. Burdet, Dr. J. Pécaut, Dr. M. Mazzanti
 Laboratoire de Reconnaissance Ionique et Chimie de Coordination
 Service de Chimie Inorganique et Biologique (UMR-E 3 CEA-UJF)
 Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée, CEA-Grenoble
 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble, Cedex 09 (France)
 Fax: (+33) 4-3878-5090
 E-mail: marinella.mazzanti@cea.fr
 Homepage: <http://www-drifmc.cea.fr/Pisp/51/marinella.mazzanti.html>

[**] This work was supported by the Commissariat à l'Énergie Atomique, Direction de l'Énergie Nucléaire. We thank Jean-François Jacquot for the magnetic measurements.

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://www.angewandte.org> or from the author.

reaction mixture changes from brown to the final emerald green. The evolution of the UV/Vis/NIR spectra during the hydrolysis reaction (Figure S1 in the Supporting Information) shows that the reaction is complete after 15 h as indicated by the disappearance of the NIR band at 910 nm assigned to the $[\text{U}^{\text{III}}(\text{CH}_3\text{CN})_9]^{3+}$ chromophore.^[28] Addition of diisopropyl ether to the reaction mixture after 15 h allows the reproducible and quantitative isolation in pure form of the dodecanuclear cluster $[\text{U}_{12}(\mu_3\text{-OH})_8(\mu_3\text{-O})_{12}\text{I}_2(\mu_2\text{-OTf})_{16}(\text{CH}_3\text{CN})_8]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}2\text{H}_2\text{O}$ (**1**), which presents the new $\text{U}_{12}\text{O}_{20}$ core, as the final reaction product. Cluster **1** reacts rapidly with oxygen, while no further reactivity was observed by UV spectroscopy in the presence of excess water (up to 50 equiv).

The slow diffusion of diisopropyl ether into the reaction mixture immediately after mixing the reagents and before completion of the reaction leads to the isolation of a mixture of **1** and different intermediate products. X-ray analysis revealed the presence of three additional species with different structures, namely the 3D $[\{\text{U}_6(\mu_3\text{-O})_8(\mu_2\text{-OTf})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{3.5}\}[\text{K}_4(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**2**), the 2D $[\text{U}_6(\mu_3\text{-O})_8(\mu_2\text{-OTf})_8(\eta_2\text{-OTf})_4]\text{K}_2$ (**3**) extended networks, and the discrete cluster $[\text{U}_6(\mu_3\text{-O})_8(\mu_2\text{-OTf})_{12}(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 23\text{H}_2\text{O}$ (**4**), all of which contain the same U_6O_8 core. When the $[\text{UI}_3(\text{thf})_4]$ starting material is replaced by $[\text{U}(\text{OTf})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]^{[29]}$ in the hydrolysis reaction, the formation of a cluster with nuclearity larger than six is not observed, and mixtures of compounds **2**, **3**, and **4** are isolated even after a month. This outlines the important role of the ligands in directing the cluster formation.

In the discrete hexametallac compound $[\text{U}_6(\mu_3\text{-O})_8(\mu_2\text{-OTf})_{12}(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 23\text{H}_2\text{O}$ (**4**), the six uranium atoms are arranged in perfect O_h symmetry ($\text{U-U} = 3.71 \text{ \AA}$; Figure 1a). Eight equivalent $\mu_3\text{-O}$ oxo groups cap each face of the octahedron to form the cluster core U_6O_8 ($\text{U-O} = 2.26(1) \text{ \AA}$). The overall charge of 28^- distributed over the neutral complex **4** gives an average charge of $+4.66$ for uranium. The U-O bond lengths are in agreement with a formal interpretation in terms of the presence of two U^{IV} and four U^{V} ions, while the high symmetry of this mixed-valence cluster suggests that the valency is completely delocalized.

In the second type of isolated crystals, the U_6O_8 octahedrons are arranged in a 3D network with the formula $\{[\text{U}_6(\mu_3\text{-O})_8(\mu_2\text{-OTf})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{3.5}][\text{K}_4(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**2**), which presents a zeolite-like topology with a large nanosized cavity occupied by water molecules. The overall cluster charge is in agreement with the presence of six U^{IV} ions. On each one of the four non-adjacent faces of the octahedron, three oxygen centers from three different triflate anions bind a potassium ion. The four potassium ions form a tetrahedron ($\text{K-K} = 12.36 \text{ \AA}$) which include the uranium cluster (Figure S5 in the Supporting Information). Eight potassium tetrahedrons are connected together by bridging water molecules to form the 3D network (Figure 1b). This framework has a zeolite-like topology with two different types of adjacent cavities. Eight U_6O_8 clusters are connected by 24 potassium ions to form a large nanosized cavity about 2.5 nm wide with a rhombihexahedron shape which is connected to six cubic cavities 5.4 \AA wide formed by eight potassium ions in adjacent unit cells (Figure 2). The square cavity opening, as

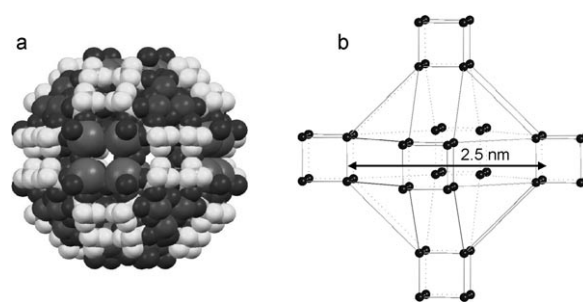


Figure 2. a) Space-fill representation of the rhombihexahedron-shaped cavity in **2** (F white; gray spheres: K large, U medium, O small). b) Polyhedral representation of the cavities formed by the potassium ions in **2**.

defined by the shortest K–K contact, is about 2.6 \AA wide. Both cavities contain water molecules. The last 12 twofold rectangular faces are directly connected with the adjacent rhombihexahedron-shaped cavity. Crystals of the 2D coordination network $[\text{U}_6(\mu_3\text{-O})_8(\mu_2\text{-OTf})_8(\eta_2\text{-OTf})_4]\text{K}_2$ (**3**) were also isolated. In **3**, the bridging triflate anions on two sets of adjacent faces of the D_{2d} -symmetric $\text{U}_6(\mu_3\text{-O})_8$ core bind two potassium ions. Each potassium ion binds also two or three triflate anions from an adjacent cluster leading to the formation of the 2D network (Figure 1c). The overall charge of 26^- distributed over the dianionic cluster $[\text{U}_6(\mu_3\text{-O})_8(\mu_2\text{-OTf})_8(\eta_2\text{-OTf})_4]^{2-}$ gives an average charge of $+4.33$ for the uranium. The U-O bond lengths are in agreement with the presence of four U^{IV} ions and two U^{V} ions.

Finally, the X-ray crystal structure of **1** reveals the presence of a discrete dodecanuclear oxo/hydroxo complex with a $\text{U}_{12}\text{O}_{20}$ core (Figure 1d). The geometrical arrangement of the 12 uranium atoms can be described as a double-decker square-antiprism, in which two stacked distorted square-antiprisms share the square plane formed by the four symmetry-related U3 ions with a total height of 8.3 \AA (U1-U5 distance; Figure 3). Each one of the eight triangular faces of each antiprism is capped by triply bridging oxygen atoms resulting in 16 capping oxygens. From the mean U-O distances, two types of triply bridging oxygen atoms can be distinguished which alternate on the triangular faces. The four U-O distances ranging from 2.151 to 2.287 \AA have been

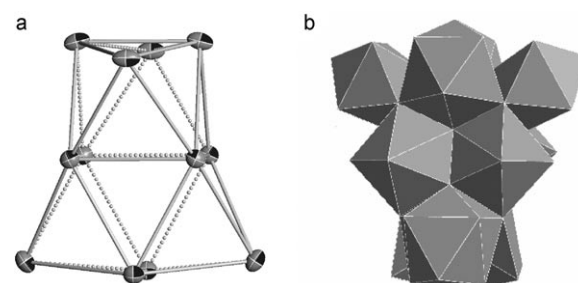


Figure 3. a) ORTEP view of the polyhedron (two adjacent square antiprisms) formed by the 12 uranium atoms in **1** (thermal ellipsoids are shown at the 30% probability level). b) Polyhedral representation of cluster **1**.

assigned to $\mu_3\text{-O}^{2-}$ groups.^[11] The four longer U–O distances ranging from 2.461 to 2.580 Å are in agreement with the presence of $\mu_3\text{-OH}^-$ groups. Two additional $\mu_3\text{-oxo}$ groups cap each one of the distorted square faces.

The presence of eight hydroxo ligands, 12 oxo ligands, 16 coordinated OTf⁻ ions, and two iodide ions adds up to an overall charge of 50⁻ in the neutral complex **1** which, distributed over 12 uranium centers, gives an average positive charge of +4.16. This charge can be formally interpreted in terms of the presence of a mixed-valence cluster with ten U^{IV} (f²) and two U^V (f¹) ions. The similarity of the U-to-ligand bond lengths for the different uranium atoms is in agreement with a complete delocalization of the charge. The bond valence sum analysis (BVS),^[30] a widely used procedure to assign valency in metal clusters, is in agreement with the assigned valences in the four compounds, although the obtained values are more ambiguous for compound **3** (an alternative formulation as $[\text{U}_6^{\text{IV}}(\mu_3\text{-O})_6(\mu_3\text{-OH})_2]$ cannot be ruled out by the BVS analysis). The solid-state magnetic susceptibility (χ_{M}) of the dodecanuclear cluster **1** was measured in the temperature range 6–300 K in a 500 G (0.05 T) field (the resulting effective magnetic moment (μ_{eff}) is plotted versus temperature in Figure S7 in the Supporting Information). The μ_{eff} value at 300 K is 2.79 μ_{B} , which is slightly lower than the $\mu_{\text{eff}}=3.33 \mu_{\text{B}}$ value expected in the presence of ten U^{IV} and two U^V ions behaving as independent paramagnets. The presence of U^{IV} was confirmed by the presence of the typical band^[28] at 690 nm in the UV/Vis spectrum (Figure S3 in the Supporting Information). Work is currently in progress to further characterize the magnetic properties of this mixed-valence cluster.

Compound **1** is to our knowledge the largest reported uranium cluster which does not contain actinyl groups, and the first uranium oxo cluster in which the structure of the polyhedral cage represents one of the common coordination geometries of f elements.

The variety of structures isolated from the hydrolysis reaction of U^{III} triflate and iodide salts including a U^{IV} 3D framework with zeolite-like topology and the observed ligand dependency of the nuclearity of the cluster provides impetus for further reactivity studies aimed at isolating pure forms of differently sized uranium oxide clusters. The iodide ligands probably promote the evolution of the initial structural organization based on the hexanuclear core cluster into the assembly of the larger dodecanuclear cluster. Given the number of potential ligands and the number of possible reaction variables that could be envisioned, the scope for the synthesis of new materials is very large.

Uranium oxides have important technological applications, such as fuel for nuclear reactors or catalysis, and large uranium oxide clusters represent a good model for the study of substrate–catalyst interactions and could also provide new soluble materials with different physicochemical properties that should facilitate further applications of uranium oxides. Finally, the assembly of large uranium clusters from the hydrolysis of low-valent uranium could provide important model systems for actinide aggregates involved in the transport of actinides in the environment.

Experimental Section

The synthetic details and analytical data for complex **1** are described in the Supporting Information.

Crystal data for $[\text{U}_{12}(\mu_3\text{-OH})_8(\mu_3\text{-O})_{12}\text{I}_2(\mu_2\text{-OTf})_{16}(\text{CH}_3\text{CN})_8]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**): $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{F}_{48}\text{I}_2\text{N}_{10}\text{O}_{70}\text{S}_{16}\text{U}_{12}$, $M_r=6269.92$, orthorhombic, space group *Cmcm*, $a=24.999(4)$, $b=21.689(3)$, $c=25.688(4)$ Å, $V=13928(3)$ Å³, $Z=4$, $\rho_c=2.990$ g cm⁻³, $\mu=14.731$ mm⁻¹, $T=193(2)$ K. Of the 34708 reflections collected, 9050 were unique ($R_{\text{int}}=0.0317$). Refinement on all data converged at $R_1=0.0692$, $wR_2=0.1337$. Max/min residual density: 3.119 and -6.222 e Å⁻³.

Crystal data for $[\text{U}_6(\mu_3\text{-O})_8(\mu_2\text{-OTf})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{3,5}][\text{K}_4(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ (**2**): $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{F}_{36}\text{K}_4\text{O}_{70}\text{S}_{12}\text{U}_6$, $M_r=3699.60$, cubic, space group *Fm $\bar{3}m$* , $a=28.3054(14)$ Å, $V=22678.2(19)$ Å³, $Z=8$, $\rho_c=2.167$ g cm⁻³, $\mu=9.037$ mm⁻¹, $T=193(2)$ K. Of the 28870 reflections collected, 1523 were unique ($R_{\text{int}}=0.0422$). Refinement on all data converged at $R_1=0.0750$, $wR_2=0.1545$. Max/min residual density: 1.235 and -0.833 e Å⁻³.

Crystal data for $[\text{U}_6(\mu_3\text{-O})_8(\mu_2\text{-OTf})_8(\eta_2\text{-OTf})_4]\text{K}_2$ (**3**): $\text{C}_{12}\text{H}_{7,50}\text{F}_{36}\text{K}_2\text{O}_{44}\text{S}_{12}\text{U}_6$, $M_r=3430.78$, orthorhombic, space group *Cmca*, $a=23.433(4)$, $b=18.803(3)$, $c=21.242(3)$ Å, $V=9359(3)$ Å³, $Z=4$, $\rho_c=2.435$ g cm⁻³, $\mu=10.843$ mm⁻¹, $T=193(2)$ K. Of the 29425 reflections collected, 5984 were unique ($R_{\text{int}}=0.0281$). Refinement on all data converged at $R_1=0.0716$, $wR_2=0.1726$. Max/min residual density: 4.822 and -2.912 e Å⁻³.

Crystal data for $[\text{U}_6(\mu_3\text{-O})_8(\mu_2\text{-OTf})_{12}(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 23\text{H}_2\text{O}$ (**4**): $\text{C}_{12}\text{H}_{52}\text{F}_{36}\text{O}_{70}\text{S}_{12}\text{U}_6$, $M_r=3814.44$, cubic, space group *Pm $\bar{3}m$* , $a=14.1431(10)$ Å, $V=2829.0(3)$ Å³, $Z=1$, $\rho_c=2.238$ g cm⁻³, $\mu=8.925$ mm⁻¹, $T=193(2)$ K. Of the 17997 reflections collected, 764 were unique ($R_{\text{int}}=0.0325$). Refinement on all data converged at $R_1=0.0362$, $wR_2=0.0936$. Max/min residual density: 1.088 and -0.590 e Å⁻³.

Data were collected using a Bruker SMART CCD area detector three-circle diffractometer (ω scans, Mo $\text{K}\alpha$ radiation, $\lambda=0.71073$ Å, graphite monochromator). CCDC 648363 (**1**), 648361 (**2**), 648362 (**3**), and 648360 (**4**) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Received: May 31, 2007

Revised: July 2, 2007

Published online: August 23, 2007

Keywords: actinides · cluster compounds · polyoxometalates · self-assembly · uranium

- [1] *The Chemistry of the Actinide Elements*, Chapman and Hall, New York, **1986**.
- [2] T. E. Albrecht-Schmitt, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4914; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4836.
- [3] E. V. Alekseev, S. V. Krivovichev, W. Depmeier, O. I. Siidra, K. Knorr, E. V. Suleimanov, E. V. Chuprunov, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7391; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7233.
- [4] M. Frisch, C. L. Cahill, *Dalton Trans.* **2006**, 4679.
- [5] R. J. Francis, P. S. Halasyamani, D. O'Hare, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2336; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2214.
- [6] D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, New York, **2006**.
- [7] J. K. Bates, J. P. Bradley, A. Teetsov, C. R. Bradley, M. B. Tenbrink, *Science* **1992**, *256*, 649.
- [8] M. Dai, J. M. Kelley, K. O. Buesseler, *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 3690.
- [9] Y. Suzuki, S. D. Kelly, K. M. Kemner, J. F. Banfield, *Nature* **2002**, *419*, 134.

- [10] P. B. Duval, C. J. Burns, D. L. Clark, D. E. Morris, B. L. Scott, J. D. Thompson, E. L. Werkema, L. Jia, R. A. Andersen, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3461; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3357.
- [11] J. C. Berthet, P. Thuery, M. Ephritikhine, *Chem. Commun.* **2005**, 3415.
- [12] L. M. Mokry, N. S. Dean, C. J. Carrano, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1676; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1497.
- [13] T. P. Braun, A. Simon, F. Böttcher, F. Ueno, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 647; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 567.
- [14] A. J. Gaunt, B. L. Scott, M. P. Neu, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7401.
- [15] M. Ephritikhine, *Dalton Trans.* **2006**, 2501.
- [16] S. V. Krivovichev, V. Kahlenberg, R. Kaindl, E. Mersdorf, I. G. Tananaev, B. F. Myasoedov, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1158; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1134.
- [17] P. C. Burns, K. A. Kubatko, G. Sigmon, B. J. Fryer, J. E. Gagnon, M. R. Antonio, L. Soderholm, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2173; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2135.
- [18] G. Lundgren, *Arkiv. Kemi.* **1952**, *5*, 349.
- [19] *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 3–271.
- [20] H. W. Roesky, I. Haiduc, N. S. Hosmane, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2579.
- [21] A. J. Gaunt, I. May, M. Helliwell, S. Richardson, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13350, and references therein.
- [22] T. Le Borgne, E. Rivière, J. Marrot, P. Thuery, J. J. Girerd, M. Ephritikhine, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 74.
- [23] C. Gieck, F. Rucker, V. Ksenofontov, P. Gutlich, W. Tremel, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 946; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 908.
- [24] C. K. Malek, S. Hubert, M. Genet, E. Gamp, N. Edelstein, *J. Phys. Chem.* **1983**, *79*, 2003.
- [25] L. Karmazin, M. Mazzanti, J. Pécaut, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5900.
- [26] L. Natrajan, F. Burdet, J. Pécaut, M. Mazzanti, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7152.
- [27] L. R. Avens, S. G. Bott, D. L. Clark, A. P. Sattelberger, J. G. Watkin, B. D. Zwick, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2248.
- [28] A. E. Enriquez, B. L. Scott, M. P. Neu, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7403.
- [29] L. Natrajan, M. Mazzanti, J.-P. Bezombes, J. Pécaut, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6115.
- [30] P. C. Burns, R. C. Ewing, F. C. Hawthorne, *Can. Mineral.* **1997**, *35*, 1551.

A Journal of the Gesellschaft Deutscher Chemiker

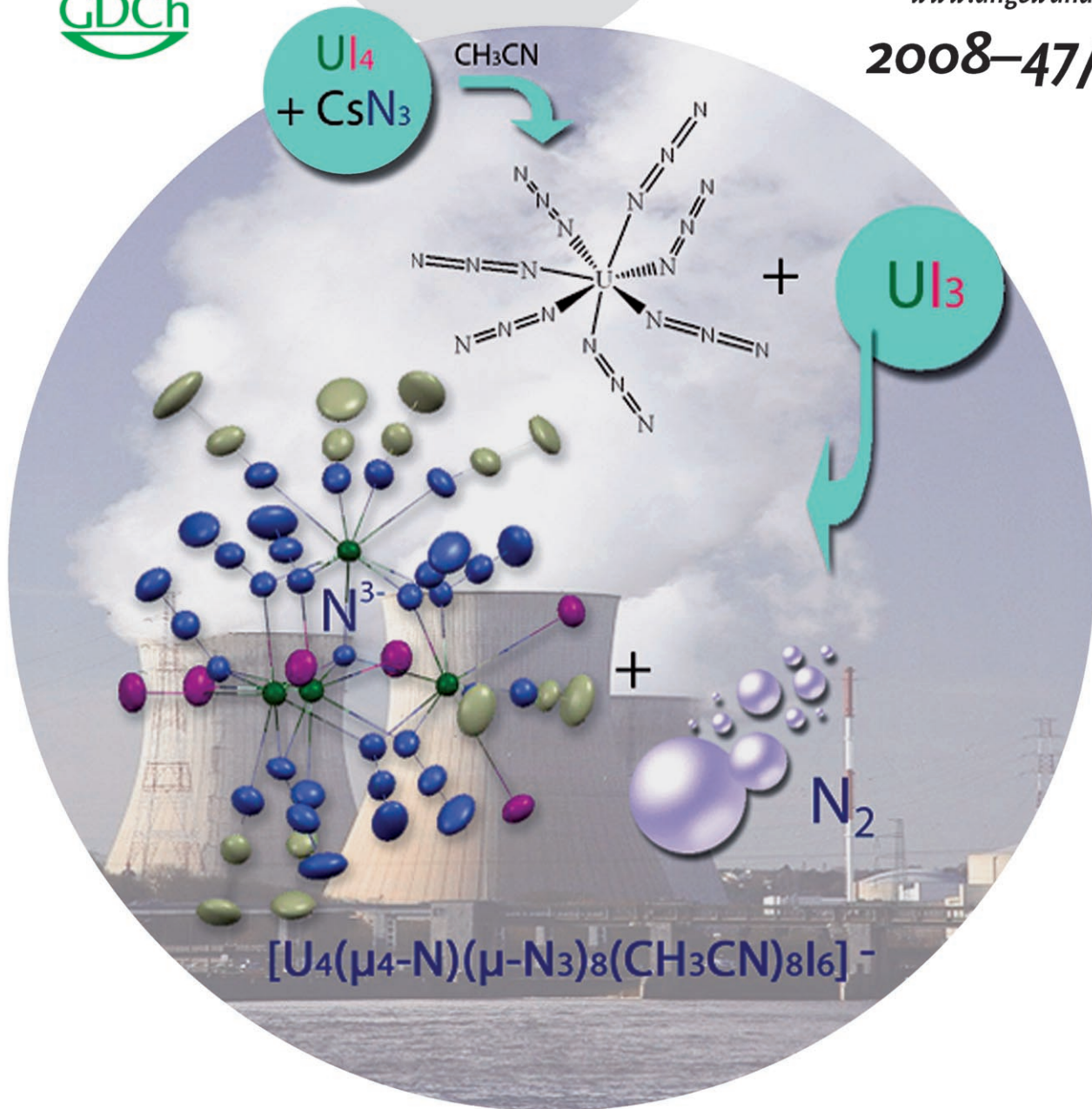
Angewandte Chemie

International Edition

GDCh

www.angewandte.org

2008–47/16



Molecular uranium nitrides ...

... would be useful precursors for the synthesis of pure uranium nitride materials, which are an attractive potential alternative to uranium oxides as nuclear fuel. In their Communication on page 3040 ff. M. Mazzanti and co-workers describe the synthesis of an azido/nitrido uranium cluster dense in uranium and nitrogen by the oxidation of simple U^{III} iodide by using a uranium heptaazide as an effective nitride source. The cover background shows the steam towers of a nuclear power station (artwork G. Nocton).

 WILEY-VCH

A Nitrido-Centered Uranium Azido Cluster Obtained from a Uranium Azide**

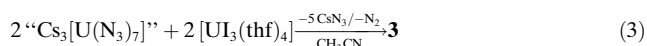
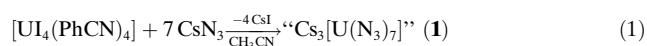
Grégory Nocton, Jacques Pécaut, and Marinella Mazzanti*

Metal nitrides are a particularly interesting class of compounds owing to their potential application in catalysis or materials science.^[1,2] In particular, uranium nitrides have been proposed as suitable materials for the development of nuclear fuel in light of their stability, high thermal conductivity, and high melting point.^[3] Accordingly, molecular uranium nitrides would be very useful reagents for the synthesis of highly pure uranium nitrides, which are difficult to obtain under the extreme reaction conditions of conventional ceramics synthesis.^[4] Moreover, nitrides have been shown to play an important template role in the assembly of metal clusters^[5,6] and could therefore provide a new route to expand actinide cluster chemistry, which remains limited in spite of the high current interest.^[7–12]

Despite their relevance, nitrides remain elusive in molecular actinide chemistry, and only three examples of molecular uranium nitrides have been reported. A dimeric uranium nitrido complex was obtained from the reduction of nitrogen by a tetrapyrrole complex of low-valent uranium,^[13] while the recent isolation of a large polynuclear, nanometer-sized nitrido/azido uranium ring^[14,15] suggests that nitrido compounds can be used to expand the supramolecular chemistry of the elements.^[16] These fascinating compounds were prepared by using a classic synthetic method which involves the two-electron reduction of azide to nitride and N₂ by a reducing metal complex.^[2] However, for low-valent uranium this method appears very sensitive to the nature of the ancillary ligands and has in other cases resulted only in the isolation of stable uranium azido complexes,^[17–21] including a structurally characterized binary heptaazido anion.^[22]

We have recently shown the versatility of the oxidation reactions of trivalent uranium iodide to produce high-nuclearity clusters.^[7] We are now investigating the synthesis of polynuclear nitrido compounds that are very dense in uranium and nitrogen from uranium triiodide in the absence of stabilizing ancillary ligands. In a previous study the reaction of [UI₃(thf)₄] with an alternative nitride source was found to yield a unique hexakisamido complex of U^V^[23] instead of the

expected nitride. Conversely we found that the direct reaction of [UI₃(thf)₄] with the more reactive azides CsN₃ or Bu₃SnN₃ is difficult to control and leads only to intractable solids. These results highlight the need for alternative nitride sources. Herein we show that the use of the tetravalent uranium azide “Cs₃[U(N₃)₇]” (**1**) as a nitride source provides a convenient route for the synthesis of the tetranuclear azido/nitrido U^{IV} cluster $\{[(Cs(CH_3CN)_3)[U_4(\mu_4-N)(\mu-N_3)_8-(CH_3CN)_8I_6]]\}_\infty$ (**3**) from trivalent uranium iodide according to Equation (3).



The tetravalent uranium azide precursor was prepared in situ by treating [UI₄(PhCN)₄]^[24] with seven equivalents of CsN₃ in acetonitrile according to Equation (1). The instability of the azide complex **1** in acetonitrile solution prevented its isolation; the nature of the decomposition products is under investigation. The formula of the intermediate was assigned in analogy to the recently reported heptaazido complex (Bu₄N)₃[U(N₃)₇] prepared from the reaction of the tetravalent (Bu₄N)₂[UCl₆] with AgN₃ in acetonitrile.^[22] The difference in stability of the two compounds is probably due to the presence of a very different counterion. However, the neutral pyridine adduct [U(N₃)₄(py)₄] (**2**) is sufficiently stable to allow its isolation from pyridine and its crystallographic characterization. The crystal structure of complex **2** shows the presence of a tetravalent uranium center that is eightfold coordinated by four pyridine ligands and four terminal azido ligands with a distorted dodecahedral geometry (Figure 1).

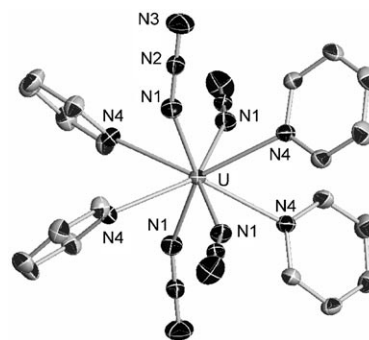


Figure 1. ORTEP view of **2** with thermal ellipsoids at the 30% probability level.

[*] G. Nocton, Dr. J. Pécaut, Dr. M. Mazzanti
Laboratoire de Reconnaissance Ionique et Chimie de Coordination
Laboratoire de Chimie Inorganique et Biologique
(UMR-E 3 CEA-UJF), INAC, CEA-Grenoble
17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble, Cedex 09 (France)
Fax: (+33) 4-3878-5090
E-mail: marinella.mazzanti@cea.fr

[**] This work was supported by the Commissariat à l’Energie Atomique, Direction de l’Energie Nucléaire. We thank Jean-François Jacquot for the magnetic measurements.

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://www.angewandte.org> or from the author.

The complex **2** has an S_4 crystallographic axis relating each of the four pyridine ligands and each of the four azido ligands. The U–N_{azide} bond lengths (2.314(3) Å) fall in the range of the U–N bond lengths found in the few other crystallographically characterized U^{IV} azido complexes (2.219(6) to 2.564(1) Å).^[14,17,20–22,25]

The addition of [U₃(thf)₄] to the unstable green intermediate “Cs₃[U(N₃)₇]” is accompanied by gas evolution and leads to the isolation of the azido/nitrido cluster **3** in 47% yield. Cluster **3** is very reactive towards oxygen and water but is stable in acetonitrile solution at room temperature for several weeks. The molecular structure of **3** was elucidated by X-ray diffraction, which shows the presence of 1D polymeric chains of tetranuclear uranium clusters connected through cesium ions binding the coordinated iodide atoms (Figure 2).

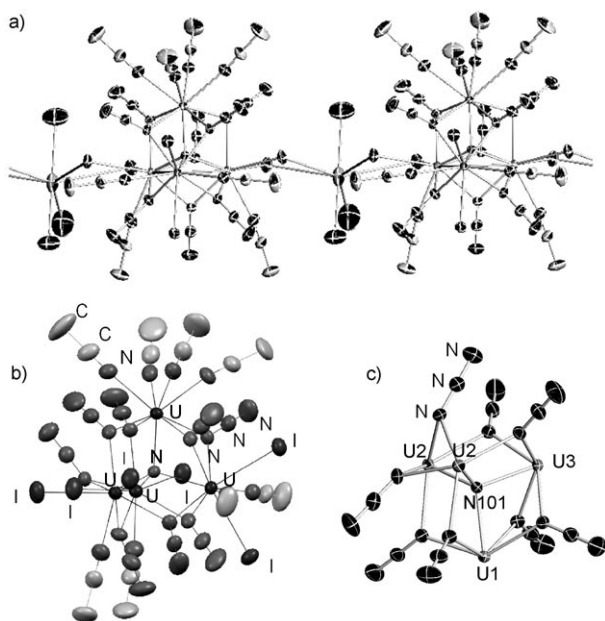


Figure 2. ORTEP views of a) 1D polymer **3**, b) the anion [U₄(μ₄-N)(μ-1,1-N₃)₈(CH₃CN)₈]₆⁻, and c) the azido/nitrido cluster core {U₄(μ₄-N)(μ-1,1-N₃)₈} with thermal ellipsoids at the 30% probability level. Selected bond lengths [Å]: U1–N101 2.316(5), U2–N101 2.271(3), U3–N101 2.399(5), mean U1–N_{azide} 2.453(7), mean U2–N_{azide} 2.46(2), mean U3–N_{azide} 2.49(2), mean U2–I 3.15(5), mean U3–I 3.20(5), mean U1–N_{MeCN} 2.59(3), U2–N_{MeCN} 2.599, U3–N_{MeCN} 2.594.

The structure exhibits three symmetrically independent uranium atoms, and a symmetry plane passing through U₃, U₁, and N101 relates the two equivalent U₂ ions. In **3** four uranium cations are connected by eight 1,1-end-on bridging azido ligands to form a slightly distorted tetrahedron (two edges are bridged by two azido ligands, four edges by one azido ligand). The U–N_{azide} bond lengths range from 2.441(4) Å to 2.511(4) Å. These values are very similar to those found for the 1,3-end-to-end bridging azido ligands in previously reported U^{IV} azido/nitrido polymetallic rings (2.449(14)–2.525(7) Å),^[14] while the end-on azido bridging mode results in shorter U–U separations (3.55 vs. 3.90 Å). A quadruply bridging nitrido ligand is included in the tetrahe-

dron and binds the four uranium ions in an asymmetric mode with bond lengths ranging from 2.271(3) to 2.399(5) Å. These values are close to that reported for six-coordinate uranium nitride (U–N = 2.444(9) Å),^[26] while a shorter U^{IV}–(μ₃-N³⁻) bond length (2.15(3) Å) was found for a trinuclear U^{IV} complex containing a triply bridging nitrido ligand (μ₃-N³⁻) that was isolated from the reduction of azide by a U^{III}(cyclopentadienyl) iodide species.^[15] N³⁻-centered tetrahedra are found in the crystal structures of quaternary nitride tellurides of lanthanides prepared by a high-temperature, solid-state reaction;^[27] the reported anisotropic thermal parameters are very similar to those found in the structure refinement of **3**. The UV/Vis/NIR spectrum of **3** shows absorption maxima only at 694 and 1153 nm, which is typical for U^{IV} species. The overall cluster charge is balanced with an interstitial N³⁻ ligand and four tetravalent uranium ions. Notably, the observed gas formation during the reaction in Equation (3) is in agreement with nitride formation as a result of the two-electron reduction of one azido ligand by two U^{III} ions.

Temperature-dependent magnetic susceptibility data were collected for **3** in the temperature range from 6 to 300 K (Figure 3). The χ vs. T values increase with decreasing

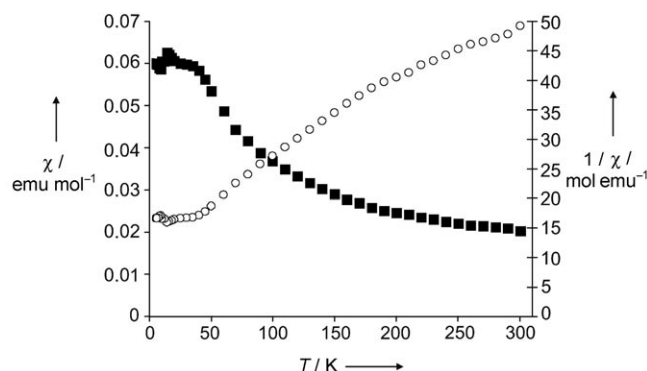


Figure 3. Temperature-dependent magnetic susceptibility data for **3** from 6 to 300 K. ■: χ (left-hand axis); ○: $1/\chi$ (right-hand axis).

temperature and level off to a constant temperature-independent value at $T < 45$ K. A temperature-independent paramagnetism (TIP) is a typical magnetic response of molecular U^{IV} compounds at low temperature owing to coupling between a nonmagnetic ground state and low-lying excited states through a Zeeman perturbation.^[28] This type of magnetic response is not observed in mixed-valence U^{III}/U^{IV} complexes, in which the χ vs. T values continue to increase at low temperature.^[29] The measured room-temperature magnetic moment ($\mu_{\text{eff}} = 3.44 \mu_{\text{B}}$ at 300 K) is in the range of the values previously reported for mononuclear U^{IV} complexes (2.5–3.55 μ_{B}).^[28,30] The observed low-temperature field dependency of the magnetization shows a small response of less than 0.9 μ_{B} , which is typical for U^{IV} compounds (Figure S6 in the Supporting Information).^[31] These magnetic data provide clear evidence that complex **3** contains only U^{IV} ions.

The existence of mixed uranium nitrido/azido species had been predicted by quantum chemical calculations,^[32] but only one example of such species has been previously isolated in the presence of supporting cyclopentadienyl ligands.^[14] Complex **3** is thus a very rare example of a molecular azido/nitrido uranium cluster and is the first prepared without stabilizing ancillary ligands. Moreover, **3** is the first example of a low-valent uranium complex containing 1,1-end-on bridging azido ligands. The isolation of cluster **3** shows that polymetallic assemblies that are very dense in uranium and nitrogen can be prepared from simple U^{III} iodide salts by using an appropriate nitride source, which is likely to play an important role in the cluster formation by exerting an organizational or template effect. Work is in progress to explore the possibility of obtaining larger clusters by using different reaction conditions. The two-step synthetic strategy presented here opens new perspectives for the preparation of uranium clusters and could provide a versatile route for the incorporation of low-valent uranium into heterodimetallic f–f azido clusters.

Experimental Section

3: In an argon-filled glovebox, a solution of [U₄(PhCN)₄] (75.0 mg, 64.8 μmol, 1 equiv) in acetonitrile (1 mL) was added to a suspension of cesium azide (79.4 mg, 454 μmol, 7 equiv) in acetonitrile (1 mL). The resulting brown solution was stirred for 20 min until the solution became deep green. A brown precipitate (CsI) formed and was removed by filtration. The green filtrate was added to a solution of [U₃(thf)₄] (58.8 mg, 64.8 μmol, 1 equiv) in acetonitrile (2 mL). The reaction was accompanied by gas evolution and a slow color change from deep green to the final deep red (after 25 h; see Figure S3 in the Supporting Information). A white precipitate formed (CsN₃), and the mixture was filtered. When the reaction between the intermediate and [U₃(thf)₃] was carried out with stirring, the reaction time decreased to 5 h. The slow diffusion of diisopropyl ether into the filtrate led to the isolation after several days of **3** as a microcrystalline deep red solid, which was recrystallized from acetonitrile and diisopropyl ether (1:4) to remove CsI and CsN₃ salts. Yield: 40.3 mg, 47%. Elemental analysis (%) calcd for Cs[U₄(μ₄-N)(μ₃-N₃)₈(CH₃CN)₇I₆].0.8Pr₂O (U₄C_{18.8}H_{32.2}N₃₂CsI₆O_{0.8}, M_r = 2565.7 g mol⁻¹): C 8.80, H 1.27, N 17.47; found: C 8.82, H 1.12, N 17.21.

Crystal data for **2**: C₂₀H₂₀N₁₆U, M_r = 722.55, tetragonal, space group I4₁/a, a = 15.6286(19), b = 15.6286(19), c = 10.168(2) Å, V = 2483.4(7) Å³, Z = 4, ρ_{calcd} = 1.933 g cm⁻³, μ = 6.581 mm⁻¹, T = 223(2) K. Of the 4164 reflections collected, 1439 were unique (R_{int} = 0.0187). Refinement on all data converged at R₁ = 0.0262, wR₂ = 0.0560. Max/min residual density 0.327/–1.969 e Å⁻³. Crystal data for **3**: C₂₂H₃₃CsI₆N₃₆U₄, M_r = 2648.27, monoclinic, space group P2₁m, a = 12.1065(9), b = 13.3965(10), c = 19.9014(15) Å, β = 99.9690(10)°, V = 3179.0(4) Å³, Z = 2, ρ_{calcd} = 2.767 g cm⁻³, μ = 13.686 mm⁻¹, T = 223(2) K. Of the 18229 reflections collected, 7842 were unique (R_{int} = 0.0200). Refinement on all data converged at R₁ = 0.0343, wR₂ = 0.0502. Max/min residual density 1.783/–2.987 e Å⁻³. CCDC-670287 (**2**) and CCDC-670286 (**3**) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Received: December 14, 2007

Published online: March 10, 2008

Keywords: actinides · azides · cluster compounds · nitrides · uranium

- [1] F. J. DiSalvo, S. J. Clarke, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1996**, *1*, 241.
- [2] K. Dehnicke, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 978; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 955.
- [3] R. Thetford, M. Mignanelli, *J. Nucl. Mater.* **2003**, *320*, 44.
- [4] L. Black, F. Miserque, T. Gouder, L. Havela, J. Rebizant, F. Wastin, *J. Alloys Compd.* **2001**, *315*, 36.
- [5] M. V. Bennett, R. H. Holm, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5741; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5613.
- [6] T. P. Braun, A. Simon, F. Bottcher, F. Ueno, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 647; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 567.
- [7] G. Nocton, F. Burdet, J. Pécaut, M. Mazzanti, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7718; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7574.
- [8] P. B. Duval, C. J. Burns, D. L. Clark, D. E. Morris, B. L. Scott, J. D. Thompson, E. L. Werkema, L. Jia, R. A. Andersen, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3461; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3357.
- [9] J. L. Sessler, P. J. Melfi, G. D. Pantos, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 816.
- [10] M. Ephritikhine, *Dalton Trans.* **2006**, 2501.
- [11] J. C. Berthet, P. Thuery, M. Ephritikhine, *Chem. Commun.* **2005**, 3415.
- [12] P. C. Burns, K. A. Kubatko, G. Sigmon, B. J. Fryer, J. E. Gagnon, M. R. Antonio, L. Soderholm, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2173; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2135.
- [13] I. Korobkov, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3583; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3433.
- [14] W. J. Evans, S. A. Kozimor, J. W. Ziller, *Science* **2005**, *309*, 1835.
- [15] W. J. Evans, K. A. Miller, J. W. Ziller, J. Greaves, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8008.
- [16] J.-C. G. Bünzli, C. Piguet, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1897.
- [17] J. C. Berthet, M. Lance, M. Nierlich, J. Vigner, M. Ephritikhine, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *420*, C9.
- [18] I. Castro-Rodriguez, K. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11242.
- [19] I. Castro-Rodriguez, H. Nakai, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, K. Meyer, *Science* **2004**, *305*, 1757.
- [20] I. Castro-Rodriguez, K. Olsen, P. Gantzel, K. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4565.
- [21] G. Zi, L. Jia, E. L. Werkema, M. D. Walter, J. P. Gottfriedsen, R. A. Andersen, *Organometallics* **2005**, *24*, 4251.
- [22] M. J. Crawford, A. Ellern, P. Mayer, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 8086; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7874.
- [23] K. Meyer, D. J. Mindiola, T. A. Baker, W. M. Davis, C. C. Cummins, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3191; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3063.
- [24] A. E. Enriquez, B. L. Scott, M. P. Neu, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7403.
- [25] I. Castro-Rodriguez, K. Olsen, P. Gantzel, K. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4565.
- [26] C. P. Kemper, J. C. McGuire, M. R. Nadler, *Anal. Chem.* **1959**, *31*, 156.
- [27] F. Lissner, T. Schleid, *J. Alloys Compd.* **2006**, *418*, 68.
- [28] E. A. Boudreaux, L. N. Mulay, *Theory and Applications of Molecular Paramagnetism*, Wiley, New York, **1976**.
- [29] I. Korobkov, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, L. Thompson, P. J. Hay, *Organometallics* **2001**, *20*, 5440.
- [30] I. Castro-Rodriguez, K. Meyer, *Chem. Commun.* **2006**, 1353.
- [31] E. J. Schelter, D. E. Morris, B. L. Scott, J. D. Thompson, J. L. Kiplinger, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5528.
- [32] L. Gagliardi, P. Pyykko, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3074.

Polynuclear Cation–Cation Complexes of Pentavalent Uranyl: Relating Stability and Magnetic Properties to Structure

Grégory Nocton, Pawel Horeglad, Jacques Pécaut, and Marinella Mazzanti*

Laboratoire de Reconnaissance Ionique et Chimie de Coordination, Service de Chimie Inorganique et Biologique (UMR-E 3 CEA-UJF), INAC, CEA-Grenoble, 38054 Grenoble Cedex 09, France

Received June 22, 2008; E-mail: marinella.mazzanti@cea.fr

Abstract: Reaction of $\{[\text{UO}_2\text{Py}_5][\mu\text{-Kl}_2\text{Py}_2]\}_n$ (**1**) with 2 equiv of potassium dibenzoylmethanate (Kdbm) in pyridine or acetonitrile affords, respectively, the corresponding tetranuclear complexes of pentavalent uranyl $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_2[\mu\text{-K}(\text{Py})_2]_2[\mu_3\text{-K}(\text{Py})]_2\}_2 \cdot \text{Py}_2$ (**2**) (in 70% yield) and $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_2[\mu\text{-K}(\text{MeCN})_2][\mu_3\text{-K}]\}_2$ (**3**) (in 40% yield) in which four UO_2^{2+} are mutually coordinated (T-shaped “cation–cation” interaction). The X-ray structures of **2** and **3** show also the presence of, respectively, six and four potassium cations involved in $\text{UO}_2^{2+} \cdots \text{K}^+$ interactions. Reaction of **2** with an excess of 18-crown-6 (18C6) affords the dimeric complex $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(18\text{C}6)]_2$ (**4**) presenting a diamond-shaped interaction between two UO_2^{2+} groups, in 45% yield. ^1H and PFGSTE diffusion NMR spectroscopy of **2** and **3** in pyridine show unambiguously the presence of $\text{UO}_2^{2+} \cdots \text{UO}_2^{2+}$ and $\text{UO}_2^{2+} \cdots \text{K}^+$ interactions (tetrametallic species) in solution, which leads to a rapid (7 days) disproportionation of pentavalent uranyl to afford $[\text{U}(\text{dbm})_4]$ and $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]$ species. The $\text{UO}_2^{2+} \cdots \text{K}^+$ interaction plays an important synergistic role in the stabilization of the $\text{UO}_2^{2+} \cdots \text{UO}_2^{2+}$ interactions. Accordingly, the lower affinity of $(\text{K}(18\text{C}6))^+$ for the uranyl(V) oxygen in complex **4** results in a lower number of coordinated K^+ and therefore in a weakened $\text{UO}_2^{2+} \cdots \text{UO}_2^{2+}$ interaction. The $\text{UO}_2^{2+} \cdots \text{UO}_2^{2+}$ interactions is completely disrupted in dmsol or in the presence of Kdbm, preventing disproportionation of pentavalent uranyl. Solid-state variable-temperature magnetic susceptibility studies showed the unambiguous presence of antiferromagnetic coupling between the two oxo-bridged uranium centers of complex **4**, with the appearance of a maximum in χ versus T at ~ 5 K. The different behavior of the tetrameric complex **3**, which probably involves a magnetic coupling occurring at lower temperature, can be ascribed to the different geometric arrangement of the interacting uranyl(V) groups.

Introduction

The chemistry of actinyl cations ($\text{AnO}_2^{2+/2+}$) plays a crucial role both in nuclear technology and in the environmental mobility of actinides.^{1,2} In particular, the mutual coordination of one actinyl oxo atom as an equatorial ligand to the actinide center of an adjacent group, also known as a “cation–cation” interaction³ (CCI), plays a key role in the solid-state and solution chemistry of these species. While the oxo groups of the uranyl(VI) cation (UO_2^{2+}) are rarely involved in the coordination of other cations,^{4–6} CCIs are frequently found in the solid-state structures of (NpO_2^+) ,⁷ probably as a result of the higher negative charge of the oxo groups in the pentavalent neptunyl. CCIs play a critical role in the enhancement of magnetic

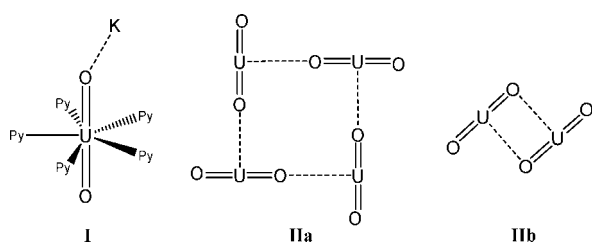
interactions between neptunium ions, giving rise to ferromagnetic (or more rarely to antiferromagnetic) ordering through a superexchange pathway.^{8–10} CCIs have also been reported to play an important role in the rapid aqueous disproportionation of pentavalent uranyl UO_2^{2+} to U(IV) and uranyl(VI) species.^{11,12} Recent theoretical studies¹³ suggest that the disproportionation proceeds via the formation of dimeric CCI complexes, but unambiguous experimental evidence for the presence of such species in solution and of their implication in the disproportionation is lacking.¹⁴

Except at low pH (2–2.5)² and in concentrated carbonate media, UO_2^{2+} is highly unstable in water.^{15–17} However, pentavalent uranyl is an important intermediate in biomediated

- (1) May, I.; Copping, R.; Cornet, S. M.; Talbot-Eeckeleers, C. E.; Gaunt, A. J.; John, G. H.; Redmond, M. R.; Sharrad, C. A.; Sutton, A. D.; Collison, D.; Fox, O. D.; Jones, C. J.; Sarsfield, M. J.; Taylor, R. J. *J. Alloys Compd.* **2007**, *444*, 383–386.
- (2) Edelstein, N. M.; Lander, G. H. *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*; Springer: Dordrecht, 2006.
- (3) Sullivan, J. C.; Zielen, A. J.; Hindman, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3373–3378.
- (4) Kubatko, K.-A.; Burns, P. C. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10277–10281.
- (5) Sarsfield, M. J.; Helliwell, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1036–1037.
- (6) Sullens, T. A.; Jensen, R. A.; Shvareva, T. Y.; Albrecht-Schmitt, T. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2676–2677.
- (7) Krot, N. N.; Grigoriev, M. S. *Russ. Chem. Rev.* **2004**, *73*, 89–100.

- (8) Forbes, T. Z.; Burns, P. C.; Soderholm, L.; Skanthakumar, S. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1643–1649.
- (9) Almond, P. M.; Skanthakumar, S.; Soderholm, L.; Burns, P. C. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 280–285.
- (10) Forbes, T. Z.; Burns, P. C.; Skanthakumar, S.; Soderholm, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2760–2761.
- (11) Ekstrom, A. *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2237–2241.
- (12) Newton, T. W.; Baker, F. B. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1166–1170.
- (13) Steele, H.; Taylor, R. *J. Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6311–6318.
- (14) Szabo, Z.; Toraiishi, T.; Vallet, V.; Grenthe, I. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 784–815.
- (15) Ikeda, A.; Hennig, C.; Tsushima, S.; Takao, K.; Ikeda, Y.; Scheinost, A. C.; Bernhard, G. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4212–4219.

reduction of stable hexavalent uranyl ions,^{18,19} making its chemistry highly relevant for the understanding of uranium mobility in the environment and for the development of remediation strategies. Moreover, stable UO_2^+ complexes are ideal candidates for the development of photocatalysts and for active materials for efficient electric power storage due to the reversibility of the electron-transfer reaction $\text{UO}_2^{2+} \cdots \text{UO}_2^+$ and to the possibility of photochemically generating highly reducing UO_2^+ intermediates.^{20,21} While spectroscopic studies of electrochemically prepared UO_2^+ compounds suggested higher stability of UO_2^+ in organic anhydrous media,^{22,23} only recently have a few UO_2^+ complexes been isolated and crystallographically characterized.^{24–27} Among these, the stable pyridine solvate of the pentavalent uranyl iodide $\{[\text{UO}_2\text{Py}_5][\mu\text{-KI}_2\text{Py}_2]\}_n$, **1**,²⁸ (**I**) is an excellent precursor for the study of the coordination chemistry of pentavalent uranyl.^{29,30} Some of the isolated complexes show CCIs with alkali or transition metal cations, but no $\text{UO}_2^+ \cdots \text{UO}_2^+$ interactions were demonstrated so far for any of these compounds in the solid state or in solution.



Beside the crucial information that the structural and reactivity studies of cation–cation complexes can provide in the understanding of the disproportionation mechanism and the development of new synthetic strategies for the preparation of solution stable UO_2^+ complexes, CCIs also provide a route to the assembly of multimetallic uranium complexes. The design of multimetallic molecular actinide complexes with magnetic exchange interactions between actinide centers is of high current interest as models for the understanding of the electronic structure of actinide materials and because they could lead to

the development of actinide-based functional materials.^{2,31,32} However, among the few reported polymetallic uranium complexes^{33,34} for which the magnetic properties have been investigated, in only one case have unambiguous f^1-f^1 magnetic coupling between uranium centers been observed.³⁵ Notably in the dimeric U(V) imido complex $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_3\text{U}_2][\mu\text{-1,4-N}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ antiferromagnetic coupling between the U(V) centers is mediated by the imido linkage.

We recently showed that the reaction of **1** with potassium dibenzoylmethanate (Kdbm) in pyridine allows isolation of crystals of the first example of a UO_2^+ complex having a T-shaped $\text{UO}_2^+ \cdots \text{UO}_2^+$ interaction (**IIa**).²⁹ Here we describe the synthetic procedure allowing the isolation in a pure form of two new cation–cation complexes of dibenzoylmethanate (dbm^-) with different nuclearity presenting T-shaped (**IIa**) or diamond-shaped (**IIb**) (dinuclear) CCIs together with their structural characterization and stability studies under different conditions. Magnetic susceptibility measurements allow us to demonstrate the first unambiguous example of magnetic coupling between uranium centers mediated by an oxo group in molecules.

Results and Discussion

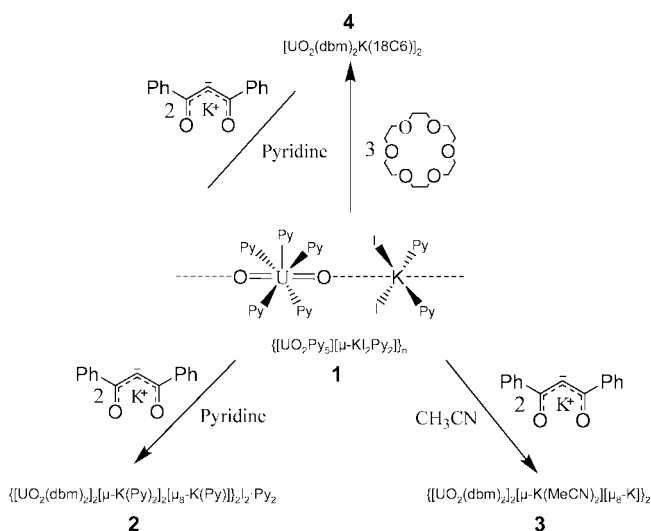
Synthesis, Crystal, and Molecular Structure. The polymeric pentavalent uranyl iodide $\{[\text{UO}_2\text{Py}_5][\mu\text{-KI}_2\text{Py}_2]\}_n$ (**1**) was prepared in 75% yield via the oxidation of U(III) with a mixture of water and PyNO followed by addition of potassium iodide.²⁸ Compound **1** reacts rapidly with O_2 or pyridine-*N*-oxide in pyridine to form the U(VI) adduct $[\text{UO}_2\text{L}_2(\text{Py})_3]$, whereas the reaction with water proceeds more slowly (is completed after 1 week) and leads to unidentified products. Complex **1** is soluble in dmsO and acetonitrile where it rapidly decomposes but is stable enough for coordination chemistry studies. A higher stability associated with a lower solubility is observed in pyridine and thf. Accordingly compound **1** is an excellent starting material for the development of the coordination chemistry of pentavalent uranyl in different solvents.³⁰

The reaction of **1** with 2 equiv of Kdbm salt ($\text{dbm}^- = \text{dibenzoylmethanate}$) in pyridine or in acetonitrile leads to the respective solvate bis-ligand complexes in 75% (pyridine) and 40% (acetonitrile) yield (Scheme 1). The crystal structure of the pyridine solvate $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_2[\mu\text{-K}(\text{Py})_2]_2[\mu_8\text{-K}(\text{Py})]_2\}_2 \cdot \text{Py}_2$ (**2**) has been reported in a preliminary communication.²⁹ Crystals of the acetonitrile solvate $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_2[\mu\text{-K}(\text{MeCN})_2]_2[\mu_8\text{-K}]_2\}$ (**3**) were obtained by letting stand a concentrated (24 mM) solution of the complex **3** in acetonitrile at room temperature. The tetrameric UO_2^+ complexes of dbm^- can be isolated analytically pure from pyridine by diffusion of diisopropylether (over 1 h), while longer crystallization times in pyridine can result in contamination by disproportionation products. Complex **2** slowly disproportionates in pyridine solution to form the $[\text{U}^{\text{IV}}(\text{dbm})_4]$ and $[\text{U}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{dbm})_2]$ complexes. However, the time scale of the disproportionation (hours) allows the isolation and characterization of **2** by NMR. The disproportionation occurs

- (16) Docrat, T. I.; Mosselmanns, J. F. W.; Charnock, J. M.; Whiteley, M. W.; Collison, D.; Livens, F. R.; Jones, C.; Edmiston, M. J. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1879–1882.
- (17) Clark, D. L.; Hobart, D. E.; Neu, M. P. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 25–48.
- (18) Ilton, E. S.; Haiduc, A.; Cahill, C. L.; Felmy, A. R. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2986–2988.
- (19) Renshaw, J. C.; Butchins, L. J. C.; Livens, F. R.; May, I.; Charnock, J. M.; Lloyd, J. R. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 5657–5660.
- (20) Shirasaki, K.; Yamamura, T.; Shiokawa, Y. *J. Alloys Compd.* **2006**, *408*, 1296–1301.
- (21) Bakac, A.; Espenson, J. H. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1730–1735.
- (22) Mizuoka, K.; Tsushima, S.; Hasegawa, M.; Hoshi, T.; Ikeda, Y. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6211–6218.
- (23) Kim, S. Y.; Asakura, T.; Morita, Y.; Uchiyama, G.; Ikeda, Y. *Radiochim. Acta* **2005**, *93*, 75–81.
- (24) Berthet, J.-C.; Nierlich, M.; Ephritikhine, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 1952–1954.
- (25) Berthet, J. C.; Siffredi, G.; Thuery, P.; Ephritikhine, M. *Chem. Commun.* **2006**, 3184–3186.
- (26) Hayton, T. W.; Wu, G. J. *Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2005–2014.
- (27) Arnold, P. L.; Patel, D.; Wilson, C.; Love, J. B. *Nature* **2008**, *451*, 315–U313.
- (28) Natrajan, L.; Burdet, F.; Pécaut, J.; Mazzanti, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7152–7153.
- (29) Burdet, F.; Pécaut, J.; Mazzanti, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16512–16513.
- (30) Horeglad, P.; Nocton, G.; Pécaut, J.; Mazzanti, M. Manuscript in preparation.

- (31) Schelter, E. J.; Wu, R. L.; Scott, B. L.; Thompson, J. D.; Morris, D. E.; Kiplinger, J. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 2993–2996.
- (32) Curro, N. J.; Caldwell, T.; Bauer, E. D.; Morales, L. A.; Graf, M. J.; Bang, Y.; Balatsky, A. V.; Thompson, J. D.; Sarrao, J. L. *Nature* **2005**, *434*, 622–625.
- (33) Ephritikhine, M. *Dalton Trans.* **2006**, 2501–2516.
- (34) Evans, W. J.; Kozimor, S. A.; Ziller, J. W. *Science* **2005**, *309*, 1835–1838.
- (35) Rosen, R. K.; Andersen, R. A.; Edelstein, N. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4588–4590.

Scheme 1



faster in acetonitrile, but the lower solubility of **3** with respect to the U(IV) and $\text{U}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ species allows the isolation of **3** in a pure form in relatively high yield.

ORTEP views of the cation $\{\text{UO}_2(\text{dbm})_2[\mu\text{-K}(\text{Py})_2]_2[\mu_3\text{-K}(\text{Py})]_2\}^{2+}$ in **2**²⁹ and of **3** are presented in Figures 1–3 together with schematic representations of the structure, and selected bond distances and angles are given in Table 1. Structures of both **2** and **3** consist of centrosymmetric tetramers where two inequivalent uranyl(V) groups are coordinated to each other in a monodentate fashion to form a square plane. In both structures each UO_2^+ coordinates two adjacent uranyl(V) groups resulting in a T-shaped CCI (two UO_2^+ groups arranged perpendicular to each other).

In **2** and **3** each UO_2^+ is also coordinated by the four oxygens of two bidentate dbm^- ligands resulting in the presence of four seven-coordinate uranium ions with a pentagonal bipyramidal geometry with uranyl(V) oxygen atoms in the axial positions. The main difference between the structures of **2** and **3** is the number of potassium ions involved in an additional CCI with the UO_2^+ oxygens. In **2** eight uranyl(V) oxygens interact with six potassium (three crystallographically inequivalent) ions arranged in an octahedral fashion around the plane formed by the four uranyl(V) ions with four potassium ions forming a square plane that includes the plane of the uranyl(V) ions and two potassium ions located below and above this plane (at 2.60 Å). The potassium ions K(1) and K(3), in the plane, are coordinated by two bridging dbm^- oxygens, one uranyl(V) oxygen, and two pyridine nitrogens. Another uranyl(V) oxygen from an adjacent $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]^-$ complex is located at a longer distance (3.613 and 3.10(1) Å for K(1) and K(3), respectively). The two potassium ions in apical positions are nine-coordinated by four bridging dbm^- oxygens connecting four different uranyl(V) complexes, by four uranyl(V) oxygens, and by one pyridine nitrogen. In **3**, only four bridging potassium ions (two crystallographically inequivalent) are involved in a CCI with the uranyl(V) oxygens resulting in a neutral molecule, whereas in the structure of complex **2** two iodide anions balance the charge due to the additional potassium ions. In **3**, only two crystallographically equivalent potassium ions are found in the plane formed by the four interacting uranyl(V) groups. The coordination environment of the potassium ions is very similar in the two structures, beside the absence of solvent coordinated to the apical potassium ion in **3**. In both complexes shorter K–O

Table 1. Selected Structural Parameters for **2** and **3** (#1 = $-x + 1$, $-y + 2$, $-z + 1$ for **2** and #1 = $-x + 3/2$, $-y + 3/2$, $-z$ for **3**; Distances in Å, Angles in deg)

structural parameters	2	3
U(1)–O(14)	1.830(10)	1.808(10)
U(1)–O(11)	1.924(10)	1.916(10)
U(1)–O(13)#1	2.346(8)	2.400(9)
mean U(1)–O _{dbm}	2.45(1)	2.45(2)
U(2)–O(13)	1.934(8)	1.924(9)
U(2)–O(12)	1.812(9)	1.830(10)
U(2)–O(11)	2.37(1)	2.41(1)
mean U(2)–O _{dbm}	2.43(2)	2.44(4)
K(1)–O(12)	2.58(1)	2.59(1)
K(1)–O(11)	3.613(1)	3.39(1)
mean K(1)–O _{dbm}	2.9(3)	2.9(2)
K(1)–N _{Py} or ACN	2.86(0)	2.82(2)
Mean K(2)–O _{dbm}	2.82(6)	2.78(3)
K(2)–N _{Py}	2.905(15)	
mean K(2)–O _{y1}	3.32(9)	3.04(10)
K(3)–O(14)#1	2.68(1)	
K(3)–O(13)	3.10(1)	
mean K(3)–O _{dbm}	2.8(1)	
K(3)–N _{Py}	2.88(2)	
mean U–U	4.278(6)	4.318(6)
O(14)–U(1)–O(11)	179.0(4)	179.3(5)
O(14)–U(1)–O(13)#1	90.7(4)	95.8(4)
O(11)–U(1)–O(13)#1	88.4(3)	84.8(4)
O(12)–U(2)–O(13)	178.9(4)	177.2(5)
O(12)–U(2)–O(11)	92.1(4)	92.0(4)
O(13)–U(2)–O(11)	88.5(3)	85.4(4)
U(1)–O(13)–U(2#1)	173.8(5)	171.6(5)

(2.58(1)–2.68(1) Å) bond distances are found for potassium ions binding uranyl(V) oxygens not involved in CCI as compared to those found for potassium ions binding uranyl(V) oxygens involved in a CCI (3.10(1)–3.39(1) Å). In both complexes the identity of the UO_2^+ groups is not lost in the formation of the cation–cation complex; however, the CCIs result nevertheless in a significant lengthening of the involved U=O bonds (1.916(10)–1.924(9) Å), while the value of the U–O_{y1} distances (1.808(10) and 1.830(10) Å) for the oxo groups not involved in $\text{UO}_2^+ \cdots \text{UO}_2^+$ interactions are similar to those found in complex **1** (1.836(2) and 1.834(2) Å)²⁸ and in the two other reported mononuclear pentavalent uranyl complexes (ranging from 1.810(4) to 1.828(4) Å).^{24,26} This desymmetrization, which results in a mean difference between the two U=O bonds of 0.11 Å, is the consequence of the strong electrostatic interaction between the two UO_2^+ cations. A similar desymmetrization of the uranyl(V) fragment has also been recently observed in dinuclear complexes presenting a $\text{UO}_2^+ \cdots \text{M}^{2+}$ (M = Fe, Zn) interaction.²⁷

The difference in the number of potassium ions coordinated to the UO_2^+ oxygens in **2** and **3** leads only to some small but significant modification of the metric parameters in the square plane defined by the $\text{UO}_2^+ \cdots \text{UO}_2^+$ interaction as highlighted in Figure 4. The main difference in the structural parameters is the longer distance between the uranyl(V) oxygens and the uranium centers of the interacting UO_2^+ groups in complex **3** (2.400(9) Å) with respect to complex **2** (2.346(8) Å), which suggest the presence of a weaker $\text{UO}_2^+ \cdots \text{UO}_2^+$ interaction in **3**, underlying the important role that the presence of coordinating cations can play in the stabilization of these interactions. Moreover shorter average K(2)–O_{y1} (O_{y1} = uranyl(V) oxygen) distances are found in **3** (3.04(10) Å) with respect to **2** (3.32(9) Å); this indicates that the removal of two potassium ions is somewhat compensated for by a stronger K–O interaction of the remaining potassium ions.

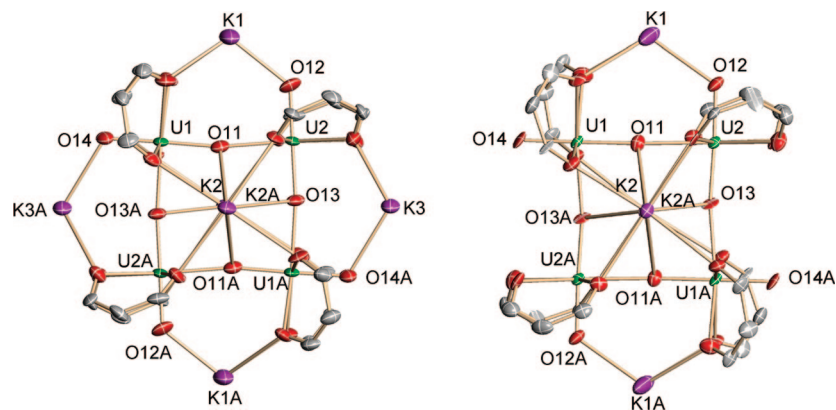


Figure 1. ORTEP views of the cation $\{[UO_2(dbm)_2]_2[\mu\text{-K(Py)}_2]_2[\mu_8\text{-K(Py)}]\}^{2+}$ of (left) **2** and (right) **3**. The structures are represented along the axis formed by the two potassium ions that are in apical positions with respect to the plane of the uranium atoms (H, the carbons of the phenyl groups of dbm^- ligands and all coordinated solvents molecules were omitted for clarity, thermal ellipsoid are at 30% level, C atoms are represented in gray, O in red, K in purple and U in green). (Symmetry transformations used to generate equivalent atoms A = $-x + 1, -y + 2, -z + 1$ for **2** and A = $-x + 3/2, -y + 3/2, -z$ for **3**.)

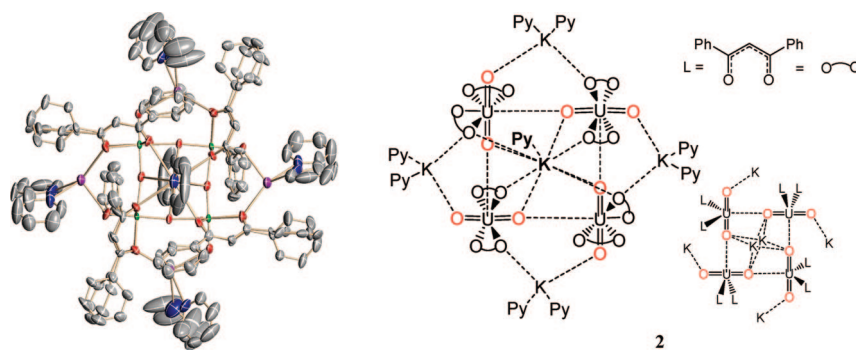


Figure 2. ORTEP view of **2** (left) and schematic representations of the structure (right). In the ORTEP view the structure is represented along the axis formed by the two potassium ions that are in apical positions with respect to the plane of the uranium atoms (H were omitted for clarity, thermal ellipsoid are at 30% level, C atoms are represented in gray, O in red, K in purple, N in blue and U in green).

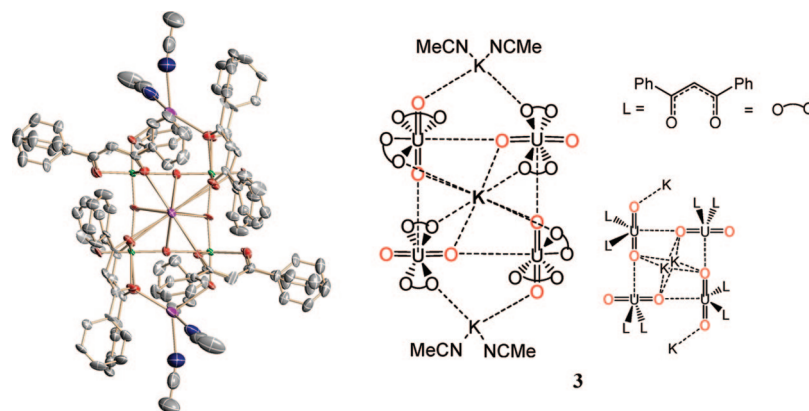


Figure 3. ORTEP view of **3** (left) and schematic representation of the structure (right). In the ORTEP view the structure is represented along the axis formed by the two potassium ions that are in apical positions with respect to the plane of the uranium atoms (H were omitted for clarity, thermal ellipsoid are at 30% level, C atoms are represented in gray, O in red, K in purple, N in blue, and U in green).

The coordination of the potassium counterions to the UO_2^+ oxygens in the tetrameric solid-state structures of **2** and **3** could play an important electronic or/and structural role in promoting the CCI in solution and therefore could influence the stability toward disproportionation. In order to evaluate these effects we have investigated the reaction of **2** with 18-crown-6 (**18C6**). We have taken advantage of the affinity of (**18C6**) for potassium to remove potassium from the structure and to reduce the acidity of eventual remaining bound potassium cations. The addition of 3 equiv of (**18C6**) to a 2:1 reaction mixture of Kdbm and **1**

in pyridine resulted in a rapid color change from blue to green and analytically pure $[UO_2(dbm)_2K(18C6)]_2$, **4** was isolated in 45% yield in thf. Crystals of **4** suitable for X-ray diffraction were grown from a pyridine/hexane solution. **4** was found to crystallize as a centrosymmetric dimer in which two $[UO_2(dbm)_2]^-$ units are assembled through a diamond shaped CCIs ($U-O-U$ angle = 101.7°) consisting of two mutually coordinated monodentate UO_2^+ groups. To our knowledge, only one example of this type of dimeric CCI has been previously ascribed to a NpO_2^+ complex.⁷ The complex formula and the

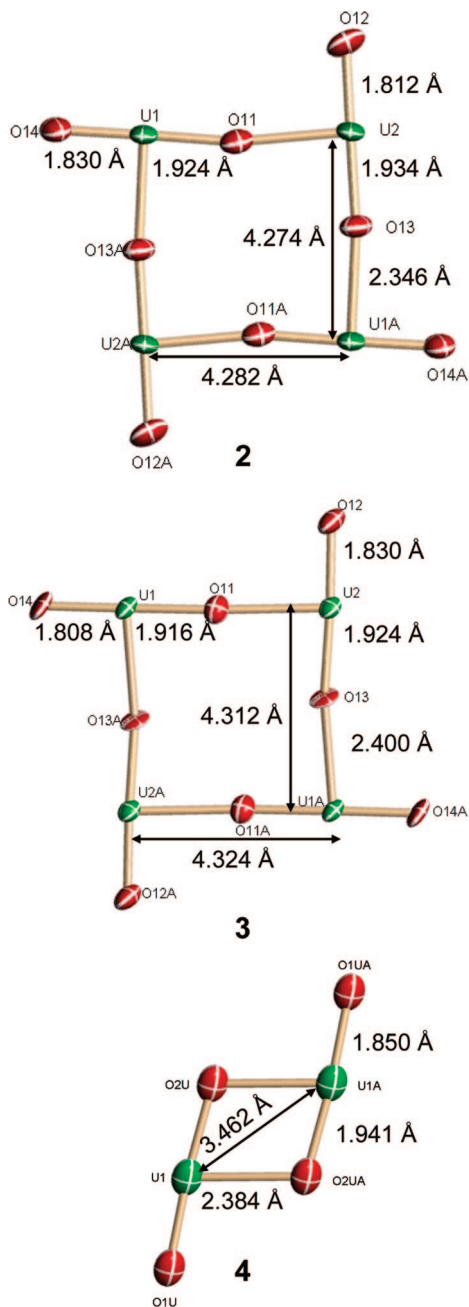


Figure 4. Details of the solid-state structures of **2**, **3**, and **4** showing the interacting $\text{UO}_2^+ \cdots \text{UO}_2^+$ with associated distances (thermal ellipsoid are at 30% level, 20x atoms are represented in red and U atoms in green).

value of the $\text{U}=\text{O}$ distances (1.941(4) and 1.850(4) Å) are in agreement with the presence of two pentavalent uranyl complexes. The structure of $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(\text{18C6})]_2$ is shown in Figure 5.

Each UO_2^+ is also involved in a CCI with a (18C6) bound potassium ion through the uranyl(V) oxygen not involved in the $\text{UO}_2^+ \cdots \text{UO}_2^+$ interaction. The value of the $\text{U}=\text{O}-\text{K}$ distance of 2.760(5) Å falls in the range of $\text{U}=\text{O}-\text{K}$ distances (2.658(6)–3.230(6) Å) reported for complexes of hexavalent uranyl forming a CCIs with an $[\text{K}(\text{18C6})]^{+36}$ and is significantly longer than the shorter $\text{U}=\text{O}-\text{K}$ distance (2.58 Å) found in the tetramers **2** and **3**. The latter suggests that the interaction of the $[\text{K}(\text{18C6})]^+$ cation with the pentavalent uranyl oxygen is significantly weaker than the one of K^+ alone. The U atoms in **4** are seven-coordinate, by two trans oxo groups in axial

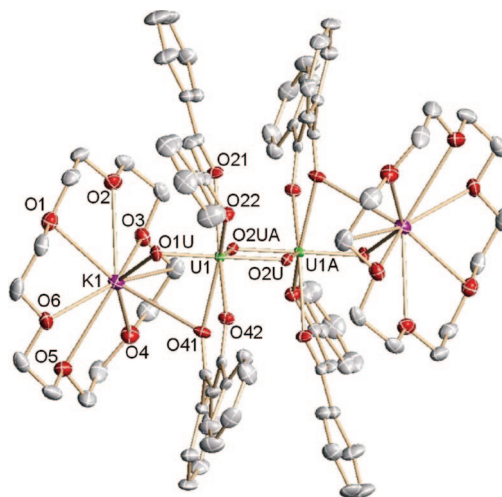


Figure 5. ORTEP view of $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(\text{18C6})]_2$ (**4**) (thermal ellipsoid are at 30% level, C are represented in gray, O in red, K in purple, and U in green) Selected distances (Å) and angles (deg): $\text{U}(1)-\text{O}(1\text{U})$, 1.850(4); $\text{U}(1)-\text{O}(2\text{U})$, 1.941(4); $\text{U}(1)-\text{O}(2\text{U})\text{A}$, 2.384(4); $\text{U}(1)-\text{O}(22)$, 2.410(4); $\text{U}(1)-\text{O}(42)$, 2.422(4); $\text{U}(1)-\text{O}(41)$, 2.435(4); $\text{U}(1)-\text{O}(21)$, 2.442(4); $\text{O}(1\text{U})-\text{K}(1)$, 2.760(5); $\text{O}(41)-\text{K}(1)$, 3.125(5); mean $\text{K}-\text{O}18-\text{C}-6$, 2.93(5); $\text{O}(1\text{U})-\text{U}(1)-\text{O}(2\text{U})$, 175.80(18); $\text{O}(1\text{U})-\text{U}(1)-\text{O}(2\text{U})\text{A}$, 101.68(16); $\text{U}(1)-\text{O}(1)-\text{K}(1)$, 110.11(18). (Symmetry transformations used to generate equivalent atoms A: $-x, -y, -z$).

positions, four oxygen atoms of two bidentate dbm^- ligands, and one bridging oxo group of the adjacent UO_2^+ in the equatorial plane. The dimeric structure results in a significant distortion of the coordination geometry from the ideal pentagonal bipyramidal geometry with the bridging oxo ligands located 0.995 Å below the mean plane formed by the other equatorial ligands. Similarly to what is observed in complexes **2** and **3**, the CCI in the case of **4** results in a desymmetrization of the UO_2^+ groups with a long (1.941(4) Å) and a shorter (1.850(4) Å) $\text{U}-\text{O}$ distance. The $\text{U}-\text{O}$ bond for the uranyl(V) oxygen coordinated to potassium (1.850(4) Å) is slightly longer with respect to monomeric complexes reported in the literature ($\text{U}-\text{O}$ distances in the range = 1.810(4)–1.828(4) Å)^{24,26} that do not present binding cations, despite the weak coordinating ability of $[\text{K}(\text{18C6})]^+$. The difference between the two $\text{U}=\text{O}$ bonds is smaller (0.09 Å) than one observed in the tetramers **2** and **3** (0.11 Å), suggesting a weaker $\text{UO}_2^+ \cdots \text{UO}_2^+$ interaction in the dimeric structure. However the difference remains much larger than the average difference observed in cation–cation complexes of pentavalent neptunium (0.04 Å), suggesting that even in this geometry a stronger interaction occurs in the uranium species.

Solution Structure. Although CCIs have been well characterized in the solid state for neptunyl(V) compounds, detailed solution-phase structural data have proved elusive despite the numerous studies that have used IR,³⁷ UV–vis,³⁸ Raman,³⁷ EXAFS,³⁸ or HEXS³⁹ spectroscopies. In this work we used for the first time NMR spectroscopy to unambiguously verify the presence of CCIs in solution.

The solution structure of the complexes **2**, **3**, and **4** in different solvent conditions was studied by UV–vis, ESI-MS, and 1-D

(36) Thuery, P.; Masci, B.; Takimoto, M.; Yamato, T. *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 795–799.

(37) Guillaume, B.; Begun, G. M.; Hahn, R. L. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1159–1166.

(38) Stout, B. E.; Choppin, G. R.; Nectoux, F.; Pages, M. *Radiochim. Acta* **1993**, *61*, 65–67.

(39) Skanthakumar, S.; Antonio, M. R.; Soderholm, L. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4591–4595.

Table 2. Diffusion Coefficient Measured at 400 MHz and 298 K, Calculated Hydrodynamic Radius, and Solution Molecular Weight for Complexes **2** ($M = 4303.62 \text{ g mol}^{-1}$), **3** ($M = 3391.91 \text{ g mol}^{-1}$), and **4** ($M = 2039.34 \text{ g mol}^{-1}$)

solvent	compound	$D \text{ [m}^2 \text{ s}^{-1}\text{]}$	$r_{\text{sph}} \text{ [Å]}$	$M_{\text{sol}} \text{ [g mol}^{-1}\text{]} \text{ found}$	expected formula
dmsO $\eta = 1.987 \text{ mPa s}$ (298 K)	$\text{U}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{dbm})_2(\text{dmsO})$ ($M = 794.7 \text{ g mol}^{-1}$)	$1.64(2) \times 10^{-10}$	6.7		
	2	$1.56(3) \times 10^{-10}$	7.0	940 ± 75	$[\text{UO}_2(\text{dbm})_2(\text{dmsO})]\text{K}$
pyridine $\eta = 0.879 \text{ mPa s}$ (298 K)	2	$2.21(2) \times 10^{-10}$	11.3	4045 ± 250^a	$\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\mu\text{-K}_6(\text{Py})_x]\}^{2+}$
	$\text{U}^{\text{IV}}(\text{dbm})_4$ ($M = 1130 \text{ g mol}^{-1}$)	$3.52(3) \times 10^{-10}$	7.1		
	3	$2.62(3) \times 10^{-10}$	9.5	2740 ± 260	$[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\mu\text{-K}_4(\text{Py})_x]$
	4	$3.68(3) \times 10^{-10}$	6.7	992 ± 80	$[\text{UO}_2(\text{dbm})_2(\text{Py})]\text{K}$
pyridine/dmsO 100:5	$\text{U}^{\text{IV}}(\text{dbm})_4$ ($M = 1130 \text{ g mol}^{-1}$)	$3.65(5) \times 10^{-10b}$	6.8	1010 ± 110	$[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(18\text{C}6)]$
	2 A	$3.05(2) \times 10^{-10}$	<i>c</i>		
	2 B	$2.13(9) \times 10^{-10}$	<i>c</i>	3317 ± 440	$\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\mu\text{-K}_6(\text{Py})_x]\}^{2+}$
	2 C	$2.32(2) \times 10^{-10}$	<i>c</i>	2567 ± 120	$[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\mu\text{-K}_4(\text{Py})_x]$
	2 C	$3.20(5) \times 10^{-10}$	<i>c</i>	978 ± 90	$[\text{UO}_2(\text{dbm})_2(\text{S})_x]\text{K}$

^a Reference 29. ^b The molecular weight of K(18C6) ($M = 303.2 \text{ g mol}^{-1}$) was found to be 678 g mol^{-1} . This indicates the presence of an exchange between free and uranyl(V) bound K(18C6). ^c The determination of r_{sph} was not possible because the information on the specific viscosity of the pyridine/dmsO 100:5 mixture was not available. **A**, **B** and **C**: the dissolution of **2** in the Pyridine/dmsO 100:5 mixture allowed us to measure the diffusion coefficient of three different sets of signals, which were respectively attributed to **2**, **3**, and the monomer $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]\text{K}$. The calculated value of the spherical hydrodynamic radius (11.3 Å for **2** and 9.5 Å for **3** in pyridine) are in a good agreement with the value estimated from the crystal structure (10.8 Å for **2** and 10.0 for **3**).

and 2-D COSY, NOESY and PFGSTE diffusion NMR spectroscopy. All studies were performed immediately after dissolution of the isolated compounds to avoid the presence of the decomposition products which can be detected after few hours in pyridine or thf solution.

The translational diffusion coefficient (D) of the different species in pyridine and dmsO was determined relative to a reference compound by NMR experiments (using a pulsed-field gradient stimulated echo (PFGSTE) sequence). Assuming that the studied species can be roughly modeled by spheres possessing a hydrodynamic radius r_{sph} ($r_{\text{sph}} = k_{\text{B}}T/6\pi\eta D$) where η (Pa s^{-1}) is the viscosity of the medium and k_{B} ($\text{m}^2 \text{ kg}^{-2} \text{ K}^{-1}$) is Boltzmann's constant. Their autodiffusion coefficients D are related to their molecular weight for compounds with similar partial specific volumes.⁴⁰ The determination of translational diffusion coefficients for shape-similar complexes is thus an efficient tool for deducing the molecular mass of unknown species in solution when a similar reference compound is measured under the same conditions (eq 1).⁴¹ If an exchange process is occurring in the experiment time-scale between different solution species, only an average molecular weight can be obtained. The calculated values of spherical hydrodynamic radius and molecular weight with respect to a chosen reference of **2**, **3**, and **4** in pyridine solution and of **2** in dmsO are presented in Table 2.

$$\frac{D_1}{D_2} = \sqrt[3]{\frac{M_2}{M_1}} \quad (1)$$

The proton NMR spectrum of **2** in a 3.3 mM pyridine solution (Figure 6) recorded immediately after dissolution shows the presence of three sets of signals in the ratio 12:15:100 in agreement with the presence of one C_{2v} symmetric species and two rigid C_{4h} symmetric solution species.

The C_{2v} species were assigned by both 1-D and COSY NMR to a monomeric $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2(\text{Py})]\text{K}$ complex. PFGSTE diffusion NMR experiments (after addition of 5% dmsO) confirmed this assignment but do not demonstrate that the coordination of the potassium cation to the uranyl(V) oxygen occurs in this

monomeric species. The two C_{4h} symmetric species were assigned, by 1-D and PFGSTE NMR experiments and by comparison of the spectrum of the isolated complex **3**, in pyridine solution, to the two T-shaped tetrameric assemblies $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\mu\text{-K}_x(\text{Py})_y]\}^{n+}$ ($x = 4$, $n = 0$ minor species and $x = 6$, $n = 2$ major species) containing a different number of potassium cations. The presence, in solution, of the tetrameric assembly was also confirmed by ESI-mass spectroscopy (ESI/MS $m/z = 1549 \{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4\text{K}_6\}^{2+}$).

Dissolution of **2** in thf leads to a suspension. After filtration of the separated KI salt, the 1D NMR shows only the signals assigned to complex $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\mu\text{-K}_4(\text{thf})_x]$. Complex **3** once isolated is very insoluble in acetonitrile but soluble in pyridine and thf. The proton NMR spectrum of 1.6 mM thf solutions of complex **3** (Figure 7) recorded immediately after dissolution shows the presence of only one rigid C_{4h} symmetric solution species, in agreement with the presence in solution of the polymetallic assembly $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\mu\text{-K}_4(\text{thf})_x]$ and with the retention of the solid-state structure. A similar 1D NMR spectrum is observed when complex **3** is prepared in situ from the reaction of a 2:1 mixture of K(dbm) and **1** (12.8 mM) in CD_3CN (Figure S11, Supporting Information). The proton NMR spectrum of a 1.6 mM pyridine solution of **3** (Figure S12, Supporting Information) shows the presence of two sets of signals in the ratio 100:17, in agreement with the presence of the tetrameric C_{4h} symmetric solution species $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\mu\text{-K}_4(\text{Py})_x]$ and the monomeric C_{2v} symmetric species $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2(\text{py})_x]\text{K}$. The NMR experiment do not demonstrate that the coordination of the potassium cation to the uranyl(V) oxygen occurs in the monomeric species. The assignment of these species was confirmed by PFGSTE diffusion NMR spectroscopy. These results show unambiguously that the $\text{UO}_2^+ \cdots \text{UO}_2^+$ T-shaped interaction leading to a tetrameric assembly is retained completely in acetonitrile and thf, whereas the partial disruption of the tetrameric assembly to yield a monomeric species occurs in pyridine. Furthermore, the unambiguous presence of two different tetrameric solution species (corresponding to the isolated tetramers **2** and **3**) in pyridine shows that the $\text{UO}_2^+ \cdots \text{K}^+$ cation–cation interaction is maintained in solution.

The evolution of the proton NMR spectrum after the addition of increasing amounts of dmsO to a 3.4 mM pyridine solution of **2** (Figure S13, Supporting Information) shows an increase of the signals assigned to the tetrameric species $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\mu\text{-K}_4(\text{Py})_x]$ and of those assigned to the monomeric complex

(40) Waldeck, A. R.; Kuchel, P. W.; Lennon, A. J.; Chapman, B. E. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1997**, *30*, 39–68.

(41) Terazzi, E.; Torelli, S.; Bernardinelli, G.; Rivera, J. P.; Benech, J. M.; Bourgogne, C.; Donnio, B.; Guillon, D.; Imbert, D.; Bunzli, J. C. G.; Pinto, A.; Jeannerat, D.; Piguet, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 888–903.

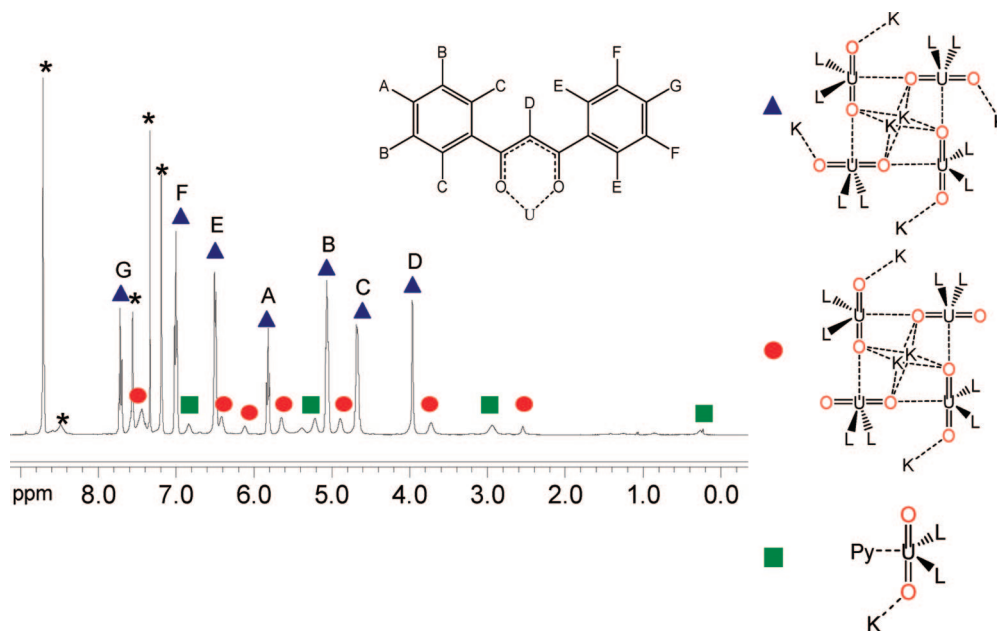


Figure 6. ^1H NMR spectrum at 400 MHz and at 298 K of a 3.3 mM solution of **2** in pyridine- d_5 solution. The seven signals of the major species $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\mu\text{-K}_6(\text{Py})_x]\}^{2+}$ are labeled with blue triangles (red dots label the signals assigned to $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\mu\text{-K}_4(\text{Py})_x]$ complex and green squares the signals assigned to the monomeric $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2(\text{py})_x]\text{K}$ complex) (* = solvents and impurities).

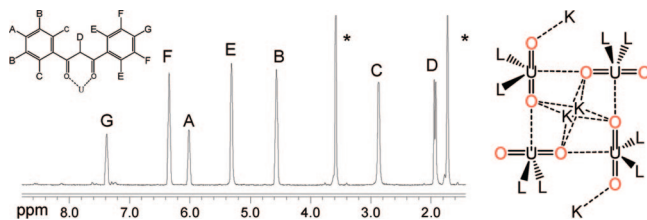


Figure 7. ^1H NMR spectrum at 400 MHz and at 298 K of **3** in thf- d_6 solution (1.6 mM) (* = thf).

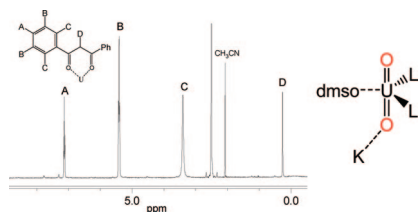


Figure 8. ^1H NMR spectrum at 400 MHz and 298 K of **3** (1.6 mM) in $\text{dmsO-}d_6$.

accompanied by a decrease of the signals assigned to the tetrameric $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\mu\text{-K}_6(\text{Py})_x]\}^{2+}$ complex. These results show that the presence of increasing amounts of dmsO, which can effectively compete with the uranyl(V) oxygens in the coordination of K^+ and UO_2^+ , results in the disruption of the $\text{K}^+\cdots\text{UO}_2^+$ and of the $\text{UO}_2^+\cdots\text{UO}_2^+$ CCI to yield a monomeric species.

Solutions of **2** and **3** in deuterated $\text{dmsO-}d_6$ show the same proton NMR spectra (Figure 8) with only one set of signals in agreement with the presence of the monomeric species $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2(\text{dmsO})_x]\text{K}$ in solution. The presence of the monomeric complex was confirmed by PFGSTE diffusion NMR performed on complex **3**, but do not demonstrate that the coordination of the potassium cation to the uranyl(V) oxygen occurs in this monomeric species. The strongly coordinating dmsO ligand effectively competes with the uranyl(V) oxygen for the fifth coordination site at the uranyl(V) metal centers,

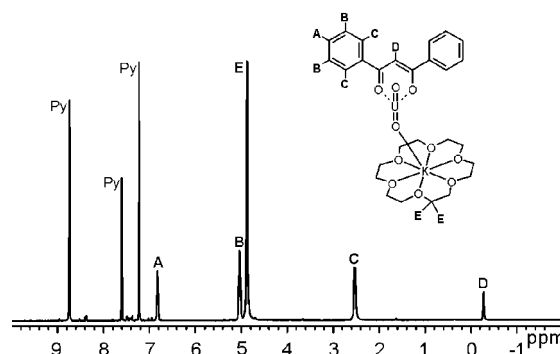


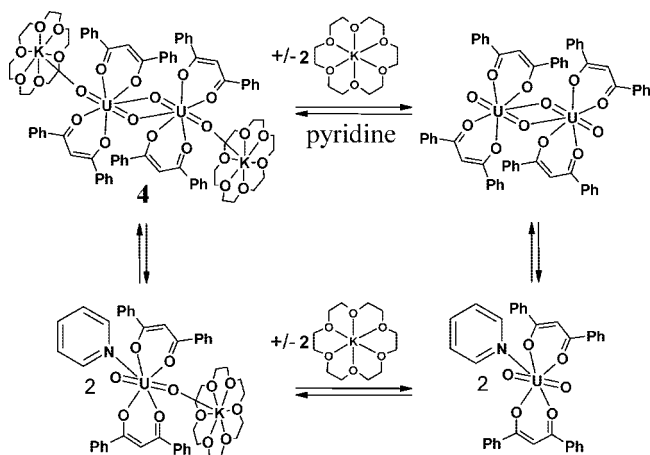
Figure 9. ^1H NMR spectrum at 400 MHz and at 298 K of **4** in a 7.2 mM pyridine solution.

resulting in the complete disruption of the tetrameric structure. However the disruption of the $\text{K}^+\cdots\text{UO}_2^+$ interaction could also play an important role.

To further evaluate the influence of the coordinated potassium ion on the solution structure and on the presence of CCI in solution, increasing amounts of (18C6) were added to a 14.9 mM pyridine solution of **2** (Figure S14, Supporting Information). The proton NMR spectra at increasing (18C6):K ratios show the successive increase of the signals assigned to the tetrameric species $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\mu\text{-K}_4(\text{Py})_x]$ and of those assigned to complex **4** accompanied by a decrease of the signals assigned to the tetrameric $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4[\mu\text{-K}_6(\text{Py})_x]\}^{2+}$ complex. At a (18C6):K ratio of 1:1 only the signals of complex **4** are observed.

The ^1H NMR spectrum of **4** in pyridine- d_5 (Figure 9) shows a single set of signals for the dbm protons, indicating the presence of C_{2v} symmetric species in solution. The PFGSTE diffusion NMR allowed calculation of an average molecular weight ($M = 1010 \text{ g mol}^{-1}$) intermediate between the molecular weight of a monomeric and a dimeric species. This value is also intermediate between the molecular weight of monomeric species complexed or not by (18C6). In this case the assignment

Scheme 2



of the solution species remains ambiguous and could involve any or all of the equilibria described in Scheme 2.

The ESI-MS mass spectroscopy shows only the molecular peak corresponding to $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2][\text{K}(\text{18C6})]_2\}^+$ ($m/z = 1322$). The UV-vis spectrum of **4** in pyridine is very similar to the spectrum of **2** in dmsO and differs significantly from those of the tetrameric complex in pyridine or thf (see Figures S1 and S2, Supporting Information). These results seem to indicate that monomeric species are predominant in solutions of **4** in pyridine, although $\text{UO}_2^+ \cdots \text{UO}_2^+$ interaction can occur.

These results can be interpreted in terms of a lower affinity of the $[\text{K}(\text{18C6})]^+$ cation, with respect to uncomplexed K^+ , for the UO_2^+ oxygen atoms which leads to a reduced number of coordinated potassium ions in the presence of (18C6). Although the $\text{UO}_2^+ \cdots \text{UO}_2^+$ interaction can still occur in the presence of (18C6) as evidenced by the isolation of the dimer **4** in the solid state, the partial removal of coordinated potassium ion leads to less strong CCI in pyridine solution. Proton NMR studies show that the addition of potassium iodide (1.8 equiv) to a solution of **4** in pyridine leads again to formation of the tetrametallic complexes. This result provides additional compelling evidence that the potassium ion stabilizes the tetrameric versus the dimeric/monomeric forms. The effects of potassium on the formation of $\text{UO}_2^+ \cdots \text{UO}_2^+$ interactions are probably of both structural and electronic nature. Potassium binding to the UO_2^+ oxygens not involved in CCI increases the Lewis acidity and therefore the electrophilic character of the U center, favoring the binding of a uranyl(V) oxygen in a $\text{UO}_2^+ \cdots \text{UO}_2^+$ CCI. The weaker interaction of the potassium ions with the uranyl(V) oxygens involved in the CCI should have a minimal effect on the basicity of the uranyl oxygens and therefore on their ability to act as ligands in CCI. In contrast potassium binding to the

dbm^- oxygen atoms already bound to the uranyl(V) moiety also contributes to increase the Lewis acidity of the uranium center by decreasing the basicity of the ligand. Accordingly the multiple binding of potassium to the uranyl(V) and dbm^- oxygen is probably crucial to the stability of the final tetrameric cation-cation assembly.

Stability Studies. CCI have been proposed to play an important role in the disproportionation of the UO_2^+ into U(IV) and UO_2^{2+} .^{11,12} In the previous section we have shown that only rigid tetrameric CCI complexes are present in thf solution, while partial or complete dissociation occurs to yield monomeric species in pyridine and in dmsO, respectively. Dissociation of the tetrameric complexes is also observed on the NMR time scale in pyridine in the presence of (18C6), although $\text{UO}_2^+ \cdots \text{UO}_2^+$ interactions can clearly occur under these conditions. In order to assess the effect of CCI on the stability of these pentavalent uranyl species, stability studies were performed by proton NMR spectroscopy under different conditions.

The proton NMR spectra of pyridine solutions of complex **2** were recorded at different times (0–7 days) (Figure 10). Decomposition starts after a few hours and is complete after 7 days. The presence of the disproportionation product $[\text{U}(\text{dbm})_4]$ was unambiguously characterized by NMR and by X-ray diffraction on isolated crystals. This product accounts for around 25% of the starting amount of UO_2^+ complex. The other identified species is $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]$ (~10%). Additional signals corresponding to dbm protons of unidentified species are found in the diamagnetic region. The isolated complex **3** has a very similar behavior in pyridine solution (Scheme 3).

The proton NMR of thf solutions of complex **3** were also recorded at different times (0–25 days; Figure S15, Supporting Information). The decomposition proceeds similarly to what is observed for **2** and **3** in pyridine, but is slower. It starts after ~20 h, but 30% of the starting compound is still present after 7 days and decomposition is complete only after 25 days. The presence of the disproportionation product $[\text{U}(\text{dbm})_4]$ was unambiguously characterized. This product accounts for ~30% of the starting amount of UO_2^+ complex. The other identified species include some Kdbm and $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]$ (~15%). Addition of $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]$ to the decomposed mixture allowed identification of the presence of the $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]$ species as a decomposition product and led to a significant change in the signals of the $[\text{U}(\text{dbm})_4]$ complex, which become narrower. This suggests the presence of an exchange interaction between the decomposition products.

Addition of water to the solution of **3** in thf results in a much faster decomposition with the total disappearance of the NMR signals assigned to the UO_2^{2+} species observed after 20 h. In this case, the decomposition also results in the formation of $[\text{U}(\text{dbm})_4]$ (~30% of the starting UO_2^+ after 20 h) (Scheme 4). Faster decomposition in the presence of water is in agreement with the disproportionation mechanism proposed by quantum chemical studies, which involves a protonation step of the bridging “yl” oxygen of the uranyl(V) cation-cation complex by water.¹³

The proton NMR of the complex **4** in pyridine at different times shows a somewhat different behavior. Decomposition also starts after ~20 h and ~40% of the starting compound is decomposed after 3 days, but afterward the decomposition process slows down and after 2 weeks ~45% of the starting $[\text{UO}_2^{\text{V}}(\text{dbm})_2]^-$ complex is still present (Scheme 5).

Furthermore the most important identified decomposition product is the potassium salt of the free dbm^- ligand with only

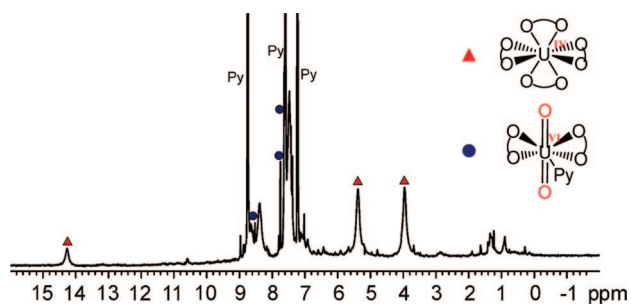
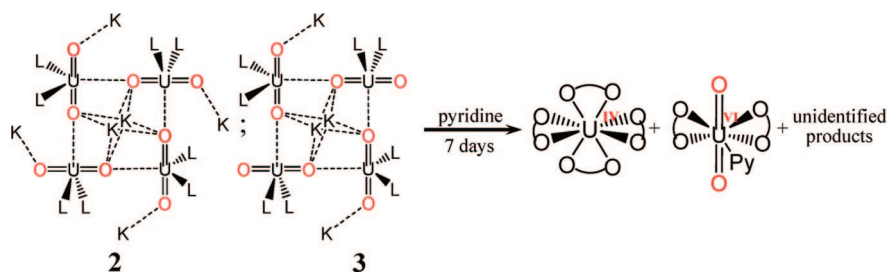
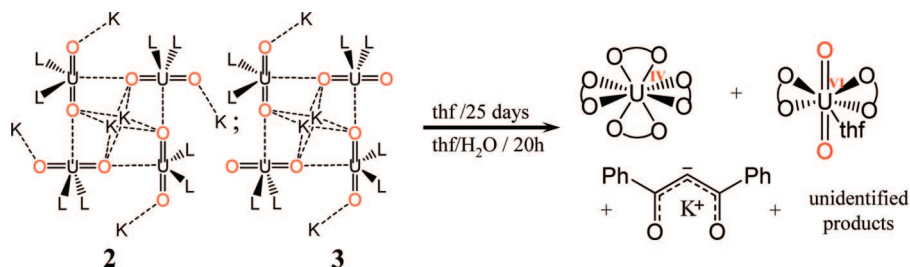


Figure 10. ^1H NMR spectrum at 400 MHz and 298 K of **2** in pyridine- d_5 after 7 days.

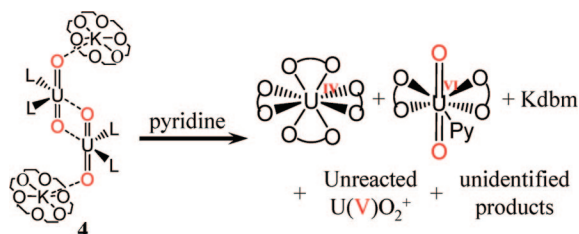
Scheme 3



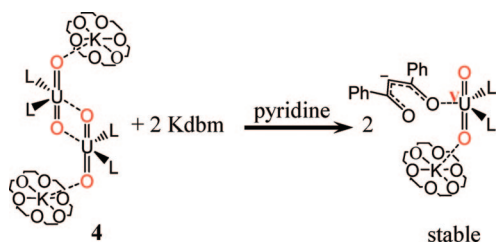
Scheme 4



Scheme 5



Scheme 6



very small amounts of $[U(\text{dbm})_4]$ formed after 7 days (7% of initial $[\text{UO}_2^{\text{V}}(\text{dbm})_2]^-$ complex).

This suggests that the decomposition process proceeds according to a different mechanism with respect to the tetrameric species **2** and **3**, which probably involves ligand loss from a dimeric cation–cation intermediate associated with the electron-transfer process. The interaction of the resulting dbm^- with unreacted $[\text{UO}_2^{\text{V}}(\text{dbm})_2]^-$ leads to its stabilization and is responsible for slowing down the decomposition process. This was confirmed by the high stability of a 1:1 solution of **4** and $[\text{K}(18\text{C}6)(\text{dbm})]$ in pyridine, for which no traces of decomposition were observed after several weeks (Scheme 6).

^1H 2D NOESY spectroscopy confirmed the presence of a rapid exchange between **4** and $[\text{K}(18\text{C}6)(\text{dbm})]$ in pyridine. The interaction of $[\text{K}(18\text{C}6)(\text{dbm})]$ with $[\text{UO}_2^{\text{V}}(\text{dbm})_2]^-$ probably competes with the CCI preventing disproportionation. While the presence of the signals corresponding to hexavalent uranyl could not be identified in the spectrum of final decomposition products, the proton NMR spectra of **4** at different times shows an increasing broadening of the signals of the pentavalent uranyl

species, suggesting its involvement in an exchange with the decomposition products. Addition of an excess of the $[\text{UO}_2^{\text{VI}}(\text{dbm})_2]$ complex to the final mixture of disproportionation products leads to an important broadening of the signals of $[\text{UO}_2^{\text{V}}(\text{dbm})_2]^-$ and of $[\text{UO}_2^{\text{VI}}(\text{dbm})_2]$, in agreement with the presence of $[\text{UO}_2^{\text{VI}}(\text{dbm})_2]$ among the decomposition products (Figure 11).

As discussed in the previous section, the complexes **2**, **3**, and **4** dissociate completely in dmsO to yield the monomeric complexes $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2(\text{dmsO})_x]\text{K}$ or $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2(\text{dmsO})_x]\text{K}(18\text{C}6)$, which are fully stable (Schemes 7 and 8). The proton NMR shows no decomposition up to 1 month. The addition of 1000 equiv of H_2O to a dmsO solution of $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2(\text{dmsO})_x]\text{K}$ results after 2 days in the presence of very small amounts of disproportionation products (3% U(IV) and 3% U(VI), showing that the presence of water promotes to some extent the disproportionation. The high stability of the monomeric pentavalent uranyl complex of dbm^- in dmsO can be interpreted in terms of its strong coordination to the uranium center. The dmsO coordination probably prevents the $\text{UO}_2^+ \cdots \text{UO}_2^+$ interaction by competing with the uranyl(V) oxygen for the available binding site in the equatorial plane of the uranyl(V) moiety. While the retention of a rigid polymetallic arrangement in pyridine leads to complete decomposition of complexes **2** and **3**, the monomeric $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2(\text{dmsO})_x]\text{K}$ is fully stable. The observed stability of $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2(\text{dmsO})_x]\text{K}$ is in agreement with the electrochemical studies of Ikeda and co-workers, who observed that $[\text{UO}_2^{\text{VI}}(\text{dbm})_2(\text{dmsO})]$ can be quasi-reversibly reduced in dmsO to a stable and pure $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2(\text{dmsO})]\text{K}$ complex without any successive reaction.²² The UV–vis solution spectrum of **2** in DMSO (Figure S2) is comparable to the one reported by Ikeda²² for the electrochemically generated $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2(\text{dmsO})]^-$ complex, while a significantly different shape is found for the UV–vis solution spectrum of **2** and **3** in pyridine (Figure S1, Supporting Information). The presence of CCI is probably responsible for the observed differences, but the transitions due to CCI are difficult to trace.

In conclusion, these results provide strong evidence that the formation of inner-sphere CC ($\text{UO}_2^+ \cdots \text{UO}_2^+$) complexes is

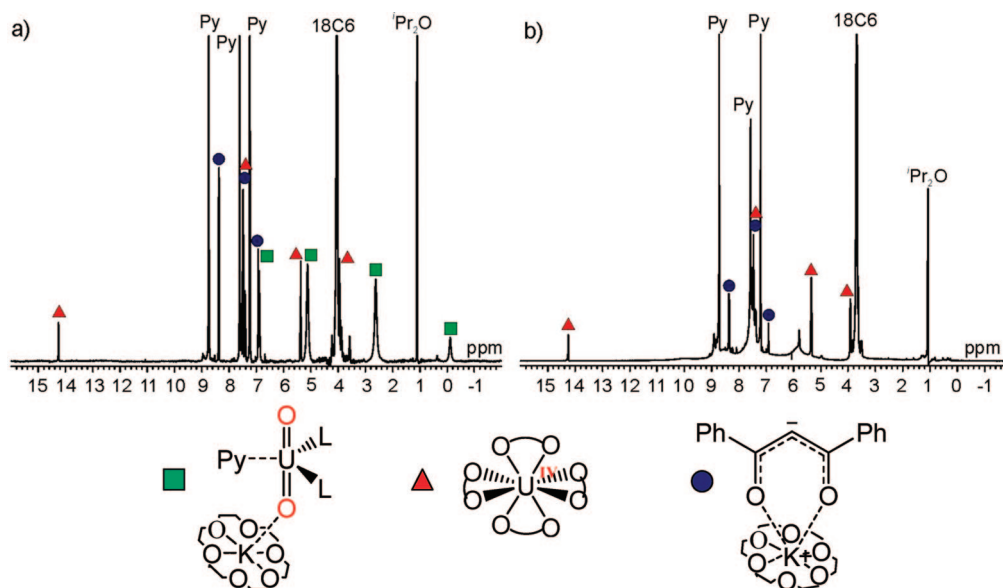
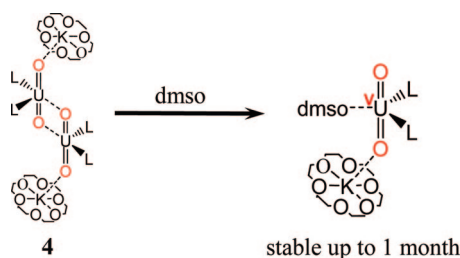
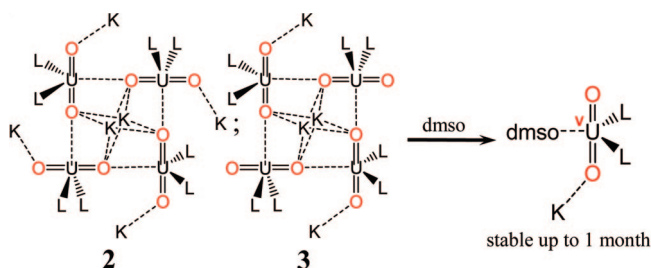


Figure 11. ^1H NMR spectra of a 7.2 mM solution of **4** in pyridine- d_5 at 400 MHz and 298 K (a) after 28 days and (b) after 28 days and addition of $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{Py}]$ (signals for dbm protons of $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(18\text{C}6)]_2$ (green squares); $[\text{Kdbm}(18\text{C}6)]$ (blue dots); $[\text{U}(\text{dbm})_4]$ (red triangles)).

Scheme 7



Scheme 8



involved in the disproportionation of pentavalent uranyl in organic solvents. Furthermore we have showed that counterion binding can stabilize the $\text{UO}_2^+ \cdots \text{UO}_2^+$ interaction, resulting in fast decomposition. Conditions such as the presence of coordinating solvent or anions that prevent the formation of CCI complexes in solution stop the decomposition of pentavalent uranyl.

Both electronic and steric factors probably contribute to the instability of the complexes of pentavalent uranyl. Preliminary studies on diketonate ligands presenting groups with different steric hindrance show that decomposition occurs rapidly in all cases in pyridine or thf with these bidentate ligands, but the bulkier groups lead to faster disproportionation rates. Bidentate ligands are well suited to isolate polymetallic intermediates, but a subtle balance of the steric hindrances minimizing ligand displacement and providing sufficient stability to cation–cation intermediates is crucial for the isolation of CC complexes.

These results also suggest that the stabilization of mononuclear pentavalent uranyl complexes suitable for reactivity studies could prove difficult with bidentate ligands and that ligands with higher denticity are likely to provide more stable species.

Magnetic Susceptibility. The rich magnetic properties of 5f elements make them very attractive for the design of actinide-based functional materials. However, the fundamental understanding of the molecular parameters governing magnetic exchange interactions and electron delocalization in molecular

compounds of actinides remain very limited.^{2,42,43} The 5f¹ ions are particularly interesting for the interpretation of magnetic data because electron repulsion is absent. However the scarcity of reported U(V) complexes has also limited the number of magnetic studies on this oxidation state,^{44–46} and only one example of unambiguous antiferromagnetic coupling between two U(V) ions covalently linked by bridging imido ligands has been described.³⁵ Temperature-dependent magnetic susceptibility data were collected for the isolated analytically pure microcrystalline **1**, **3**, and **4** from 2 to 300 K and are shown in Figures 12 and 13, respectively. Samples of **1** display effective magnetic moments that vary with the temperature, reaching an effective magnetic moment of $2.57 \mu_{\text{B}}$ per uranium at 300 K, which is very close to the theoretical value calculated for the free 5f¹ ion in the L–S coupling scheme ($\mu_{\text{eff}} = 2.54 \mu_{\text{B}}$)⁴⁷ thus suggesting the presence of well localized 5f electrons. The plot of the magnetic χ and χT data versus T of **1** (Figure 12) show

(42) Clark, D. L.; Hecker, S. S.; Jarvinen, G. D.; Neu, M. P. *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*; Springer: Dordrecht, 2006.

(43) Schelter, E. J.; Morris, D. E.; Scott, B. L.; Thompson, J. D.; Kiplinger, J. L. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5528–5536.

(44) Selbin, J.; Ortego, J. D. *Chem. Rev.* **1969**, *69*, 657–671.

(45) 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*, 5272–5285.

(46) Castro-Rodriguez, I.; Olsen, K.; Gantzel, P.; Meyer, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4565–4571.

(47) Boudreaux, E. A.; Mulay, L. N. *Theory and Applications of Molecular Paramagnetism*; Wiley: New York, 1976; p 512.

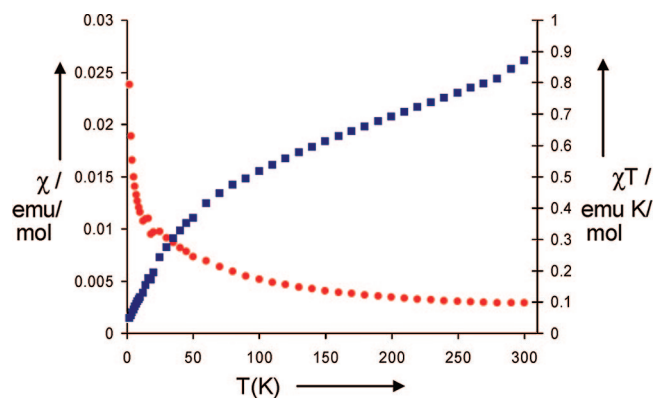


Figure 12. Temperature-dependent magnetic susceptibility data for **1** in the range of 2–300 K. At 300 K we calculated a μ_{eff} of $2.57 \mu_{\text{B}}$ per uranium ($\chi_{\text{dia}} = -5.34 \times 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$, $m = 31.41 \text{ mg}$, $M = 1116.63 \text{ g mol}^{-1}$).

two distinct temperature regions with different slopes: a high temperature regime between 50 and 300 K, which is linear with a large slope, and a lower temperature regime between 2 and ~ 50 K where the χT product decreases rapidly. Such temperature dependency has been observed in a few isolated imido complexes of U(V) and has been interpreted in terms of the presence of an isolated crystal field ground state (only contribution to the magnetization at low temperature) and of an excited crystal field state that becomes populated at high temperatures, therefore contributing to the magnetization.^{2,35,45} The temperature dependency plots of χ and χT of both polynuclear complexes **3** and **4** show a similar behavior in the high temperature region, but they reach an effective magnetic moment per uranium at 300 K ($\mu_{\text{eff}} = 1.64 \mu_{\text{B}}$ for **3** and $\mu_{\text{eff}} = 1.69 \mu_{\text{B}}$ for **4**), much lower than the one found for **1** and the theoretical value calculated for the free $5f^1$ ion. Similar low values of the effective magnetic moment at high temperature have been reported for simple coordination complexes of the halides,⁴⁴ for mononuclear imido complexes,² and for polyoxoclusters of U(V) with a U_6O_{13} core.⁴⁸

The presence of an antiferromagnetic coupling at room temperature was proposed to explain the low effective magnetic moment in this polyoxocluster ($1.8 \mu_{\text{B}}$), while the low magnetic moment observed in mononuclear compounds has been interpreted in terms of a covalent character of the metal–ligand interaction that results in a reduction of the orbital magnetism,⁴⁶ although this interpretation appears controversial.⁴⁵ To elucidate if the low effective magnetic moment of the tetranuclear complex **3** and of the dinuclear complex **4** could arise from antiferromagnetic interactions at room temperature, we have compared the magnetic moment measured in the solid state with the one measured in solution by the Evans method.⁴⁹ The value of the magnetic moment of **3** measured in pyridine solution ($1.6 \mu_{\text{B}}$ at 298 K) where it retains its polynuclear structure is very similar to the value found in the solid state and to the value measured in dmsO solution where the complex is monomeric ($1.7 \mu_{\text{B}}$). A similar value was measured for complex **4** in pyridine solution ($1.5 \mu_{\text{B}}$). These results rule out the presence of an antiferromagnetic coupling in complexes **3** and **4** at room temperature. In the context of the very limited literature on

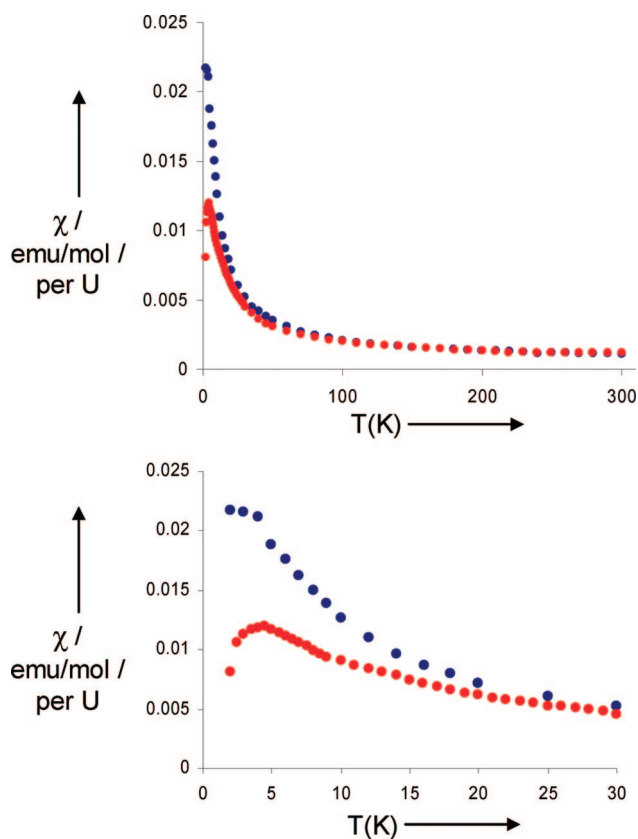


Figure 13. Temperature-dependent magnetic susceptibility data for **3** (blue circles) and **4** (red circles) in the range of 2–300 K. A μ_{eff} of $1.64 \mu_{\text{B}}$ per uranium at 300 K was calculated for **3** ($\chi_{\text{dia}} = -1.53 \times 10^{-3} \text{ emu mol}^{-1}$, $m = 5.80 \text{ mg}$, $M = 3220.82 \text{ g mol}^{-1}$). A μ_{eff} of $1.69 \mu_{\text{B}}$ per uranium at 300 K was calculated for **4** ($\chi_{\text{dia}} = -9.33 \times 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$, $m = 15.00 \text{ mg}$, $M = 2039.52 \text{ g mol}^{-1}$).

magnetic studies of uranium(V) compounds, a possible interpretation of the reduced magnetic moment measured at room temperature for **3** and **4** could be the presence of a covalent contribution to the metal–ligand interaction in complexes **3** and **4**. However a recent report on a series of analogous imido halide complexes of U(V) show that simple conclusions on the extent of covalency are difficult to draw from room temperature magnetic moments.⁴⁵

The magnetic behavior of **4** at very low temperature differs significantly from the behavior observed for **1** and shows unambiguously the presence of antiferromagnetic coupling between the two oxo-bridged U(V) ions (Figure 13) with the appearance of a maximum in χ versus T at ~ 5 K. Magnetic coupling is likely to occur through a superexchange pathway mediated by the uranyl(V) oxygens involved in the diamond-shaped CCI. Magnetic studies on neptunyl frameworks have shown that CCIs (resulting in Np–Np distance of about 4.1 \AA) can provide a superexchange pathway that leads to magnetic ordering.⁸ While the maximum in χ versus T appeared at higher temperature (~ 20 K) in the only other example of reported $5f^1$ – $5f^1$ magnetic coupling,³⁵ this is the first example of magnetic coupling between uranium ions mediated by oxo ligands in an isolated molecule. The χT data versus T of **3** show two different regimes with a breaking point at 25 K as observed for **4**. In **3** however, the χ data increase with decreasing the temperature until 4 K, where the magnetic susceptibility probably achieves a maximum. However, the lack of information at lower temperatures makes it difficult to ascertain if magnetic

(48) Duval, P. B.; Burns, C. J.; Clark, D. L.; Morris, D. E.; Scott, B. L.; Thompson, J. D.; Werkema, E. L.; Jia, L.; Andersen, R. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3357–3361.

(49) Evans, D. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 2003–2005.

coupling occurs for the tetrameric complex **3** with a maximum at lower temperature than for complex **4**. The complex shows a linear field dependence of the magnetization at 6 K.

The different behavior of complexes **3** and **4** can be related to the very different geometric arrangement of the interacting UO_2^+ groups (see Figure 4), which also leads to significantly shorter U–U distance in complex **4** (3.462 Å in **4** vs 4.318(6) Å average U–U distance in **3**). These results suggest that CCI complexes could prove particularly well suited for establishing a magnetostructural correlation in uranium chemistry.

Extensive studies have been performed on oxo-bridged d-block metal complexes in order to establish magnetostructural correlations.⁵⁰ A fit to experimental data for a large number of oxide-bridged diiron(III) complexes indicated that the magnetic interaction decreases when M–O distance increases or when the Fe–O–Fe angle increases.⁵¹ However magnetostructural correlations between complexes of different nuclearity is less straightforward even for these extensively studied systems.⁵²

Conclusions

We have described synthetic procedures that allow for the isolation of cation–cation complexes of pentavalent uranyl. The structural characterization of these new cation–cation complexes, tetrameric and dimeric, of pentavalent uranyl with the dbm^- ligand, has allowed the unambiguous identification of the presence of $\text{UO}_2^+ \cdots \text{UO}_2^+$ CCIs in solution. Furthermore the presented results highlight the importance of the presence of a cation binding the uranyl(V) oxygen ($\text{K}^+ \cdots \text{UO}_2^+$ CCIs) in the stabilization of these interactions. NMR studies have been used for the first time to unambiguously identify CCIs in solution and to relate the stability of pentavalent uranyl with the formation of cation–cation complexes. The decomposition of pentavalent uranyl was not observed in conditions that block CCIs, whereas fast disproportionation of pentavalent uranyl to form U(IV) and U(VI) species and other unidentified products is observed for cation–cation complexes. The presence of coordinating solvents or anions can prevent the CCIs by competing with the “yl” oxygen in the coordination of the uranium center, showing that an appropriately chosen ligand set can lead to highly stable UO_2^+ complex. The presence of water was found to accelerate significantly the decomposition when CCIs could be formed, while a smaller effect is observed on monomeric species, supporting the importance of CCIs in the disproportionation of pentavalent uranyl in water.

Despite their low solution stability, an appropriate choice of synthetic conditions allows the isolation of the tetrameric $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_2[\mu\text{-K}(\text{MeCN})_2][\mu_8\text{-K}]\}_2$ and the dimeric $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(18\text{C}6)]_2$ in a pure form, making possible the study of their magnetic properties. The measured temperature-dependent magnetic susceptibility highlights the presence of unambiguous antiferromagnetic coupling between the two uranium centers of the $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(18\text{C}6)]_2$ dimer with appearance of a maximum in χ versus T at ~ 5 K. The coupling probably occurs via a superexchange pathway through the bridging oxygen atoms involved in the diamond-shaped CCI. The different behavior of the tetrameric complex, which probably involves a magnetic coupling occurring at lower temperature, can be ascribed to the different geometric arrangement of the interacting uranyl(V) groups (T-shaped in the tetramer versus diamond-shaped in the

dimer). These results provide the first example of magnetic coupling between uranium ions via uranyl(V) oxo bridges and open broad perspectives for the use of cation–cation complexes as a new class of polymetallic uranium compounds for the study of magnetic interactions and intermetallic communication in actinides and for the development of new functional actinides materials. Work in both directions is in progress.

Experimental Section

General. All manipulations were carried out under an inert argon atmosphere using Schlenk techniques and a MBraun glovebox equipped with a purifier unit. The water and oxygen levels were always kept at less than 1 ppm. The solvents were purchased from Aldrich in their anhydrous form, conditioned under argon, and vacuum-distilled from K/benzophenone (pyridine, thf, hexane, and diisopropylether) or CaH_2 (acetonitrile). Commercial anhydrous $\text{dmsO}-d_6$ was further dried over molecular sieves preliminarily heated at 200°. Depleted uranium turnings were purchased from the “Société Industrielle du Combustible Nucléaire” of Annecy (France). Dibenzoylmethane (dbmH), pyridine *N*-oxide, and 18-crown-6 (18C6) were purchased from Aldrich and dried under vacuum at 50 °C for 7 days. $[\text{UI}_3(\text{thf})_4]^{53}$ and $[\text{UI}_4(\text{PhCN})_4]^{54}$ were synthesized as previously described. Elemental analyses were performed under argon by Analytische Laboratorien GMBH at Lindlar, Germany.

$[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{Py}]$ was synthesized as previously described.⁵⁵ ^1H NMR (pyridine- d_5 , 298 K, 400 MHz): 8.64 (s, 8H); 7.63 (s, 12H); 7.37 (s, 2H). ^1H NMR (thf- d_8 , 298 K, 400 MHz): 8.57 (s, 8H); 7.62 (s, 12H); 7.40 (s, 2H). $[\text{U}(\text{dbm})_4]^{56}$ was prepared in situ by reacting 1 equiv of $[\text{UI}_4(\text{PhCN})_4]$ and 4 equiv of Kdbm, ^1H NMR $[\text{U}(\text{dbm})_4]$ (thf- d_8 , 298 K, 400 MHz): 14.17 (s, 4H); 7.50 (s, 8H); 4.97 (s, 16H); 2.56(s, 16H). ^1H NMR $[\text{U}(\text{dbm})_4]$: (pyridine- d_5 , 298 K, 400 MHz): 14.25 (s, 4H); 7.59 (s, 8H); 5.37 (s, 16H); 3.95(s, 16H). ^1H NMR $[\text{U}(\text{dbm})_4]$: ($\text{dmsO}-d_6$, 298 K, 400 MHz): 15.54 (s, 4H); 6.23 (s, 8H); 5.81 (s, 16H); 4.86(s, 16H).

FTIR spectra were recorded with a Perkin-Elmer 1600 Series FTIR spectrophotometer. UV–vis measurements were carried out with a Varian Cary 50 Probe spectrophotometer in quartz cells (optical path lengths: 1 mm and 1 cm) adapted with J. Young valves.

^1H NMR spectra were recorded on Varian UNITY and MERCURY 400 MHz and Bruker 200 MHz spectrometers. NMR chemical shifts are reported in ppm with solvent as internal reference.

Static magnetic properties were measured using a Quantum Design SQUID MPMS-XL 5.0 susceptometer; ultra-low field capability ± 0.05 G for the 5 T magnets; continuous low temperature control/temperature sweep mode (CLTC), sweep rate 0.001–10 K/min.

The samples were pressed under argon into a Kel-F or an aluminum container, which was then sealed under vacuum in a 5 mm Suprasil quartz tube. Contribution to the magnetization from the Kel-F or the aluminum container and tube were measured independently and subtracted from the total measured signal. Diamagnetic corrections were made using Pascal’s constants.

Mass spectra were obtained with a Finnigan LCQ-ion trap equipped with an electrospray source in a 1:5 pyridine/acetonitrile mixture that was prepared and filtered on microporous filters in the glovebox and maintained under argon until injection in the spectrometer. The experimental isotopic profile was compared in each case to the theoretical one (see Supporting Information).

(50) Kahn, O. *Molecular Magnetism*; Wiley-WCH: New York, 1993.

(51) Weihe, H.; Gudel, H. U. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6539–6543.

(52) Canada-Vilalta, C.; O’Brien, T. A.; Brechin, E. K.; Pink, M.; Davidson, E. R.; Christou, G. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5505–5521.

(53) Avens, L. R.; Bott, S. G.; Clark, D. L.; Sattelberger, A. P.; Watkin, J. G.; Zwick, B. D. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2248–2256.

(54) Enriquez, A. E.; Scott, B. L.; Neu, M. P. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7403–7413.

(55) Alcock, N. W.; Flanders, D. J.; Pennington, M.; Brown, D. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1987**, *43*, 1476–1480.

(56) Kepert, D. L.; Patrick, J. M.; White, A. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 567–570.

Synthesis of Kdbm. A solution of dbmH (200 mg, 0.89 mmol, 1 equiv) in thf (3 mL) was added to a suspension of KH (39.2 mg, 0.98 mmol, 1.1 equiv) in thf (1 mL). The mixture was stirred for 1 h until the gas clearing was complete, resulting in a yellow solution. After removal of the excess of KH by filtration, 4 mL of diisopropylether was slowly added to the resulting pale yellow filtrate. The Kdbm was precipitated out of the solution as a pale yellow solid, which was filtered, washed with a small amount of thf, and dried under vacuum (208 mg, 88% yield). ^1H NMR (pyridine- d_5 , 298 K, 400 MHz): 8.64 (m, 6H, $\text{H}_{\text{para,meta}}\text{-Ph}$); 7.62 (m, 4H, $\text{H}_{\text{ortho}}\text{-Ph}$); 7.34 (s, 1H, CO-CH-CO). ^1H NMR (dms- d_6 , 298 K, 200 MHz): 7.79 (m, 4H, $\text{H}_{\text{ortho}}\text{-Ph}$); 7.32 (m, 6H, $\text{H}_{\text{para,meta}}\text{-Ph}$); 6.20 (s, 1H, CO-CH-CO). ^1H NMR (pyridine- d_5 + (18C6) (1 equiv), 298 K, 400 MHz): 8.37 (d, $J = 6.4$ Hz, 4H, $\text{H}_{\text{ortho}}\text{-Ph}$); 7.48 (t, $J = 6.4$ Hz, 4H, $\text{H}_{\text{meta}}\text{-Ph}$); 7.39 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{para}}\text{-Ph}$); 6.93 (s, 1H, CO-CH-CO).

Syntheses of Pentavalent Uranyl Complexes. The synthesis of $\{[\text{UO}_2\text{Py}_5][\mu\text{-K}(\text{Py})_2]\}_n$ (**1**) was performed in a gram scale according to the previously described procedure.²⁸ The higher scale and the use of a longer crystallization time (3 weeks) led to a significant increase of the final yield (75%). The synthesis of $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2][\mu\text{-K}(\text{Py})_2][\mu_8\text{-K}(\text{Py})]\}_2 \cdot \text{Py}_2$ (**2**) was performed on a 50 mg scale according to the previously described procedure (70% yield).²⁹ Anal. Calcd for $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2][\mu\text{-K}(\text{Py})_2][\mu_8\text{-K}(\text{Py})]\}_2 \cdot \text{Py}_2 \cdot 4\text{Pr}_2\text{O} \cdot 4\text{KI}$: C 41.98, H 3.52, N 2.52. Found: C 42.15, H 3.70, N 2.62.

Synthesis of $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2][\mu\text{-K}(\text{MeCN})_2][\mu_8\text{-K}]\}_2$ (3**).** An acetonitrile suspension (0.4 mL) of Kdbm (40.2 mg, 153 μmol , 2 equiv) was added to an acetonitrile (0.4 mL) suspension of **1** (85.7 mg, 76.7 μmol , 1 equiv). A deep green solution was formed, which was then stirred for 15 min and filtered to remove a white solid. The deep green filtrate was allowed to stand at room temperature for 10 h to allow crystallization. Small blue crystals were obtained, filtered, washed with acetonitrile (0.5 mL), and dried (9.8 mg). The evaporation of the resulting filtrate allowed the isolation, after standing 24 h at room temperature, of a second crop of crystals, which were thoroughly washed with acetonitrile (2 mL) to remove traces of decomposition product ($[\text{U}(\text{dbm})_4]$); 15.4 mg of analytically pure compound was obtained (total yield 42%). ^1H NMR (pyridine- d_5 , 400 MHz, 298 K): δ 7.46 (t, $J = 7.8$ Hz, 8H); 6.40 (t, $J = 7.0$ Hz, 16H); 6.16 (t, $J = 7.5$ Hz, 8H); 5.66 (d, $J = 7.0$ Hz, 16H); 4.89 (t, $J = 6.9$ Hz, 16H); 3.60 (d, $J = 6.5$ Hz, 16H); 3.60 (s, 4H). ^1H NMR (thf- d_8 , 400 MHz, 298 K): δ 7.38 (s, 8H); 6.35 (s, 16H); 6.02 (s, 8H); 5.31 (s, 16H); 4.56 (s, 16H); 2.87 (s, 16H); 1.95 (s, 4H). ^1H NMR (CD_3CN , 400 MHz, 298 K): δ 7.47 (s, 8H); 7.01 (s, 16H); 6.13 (s, 16H); 5.95 (s, 8H); 4.99 (s, 16H); 4.72 (s, 16H); 3.61 (s, 4H). ^1H NMR of **3** (thf- d_8 , 323 K, 400 MHz): δ 7.32 (dd, $J = 6.4$, 8.6 Hz, 4H); 6.38 (dd, $J = 6.4$, 8.6 Hz, 8H); 6.02 (dd, $J = 6.4$, 8.6 Hz, 4H); 5.38 (d, $J = 8.6$ Hz, 8H); 4.69 (dd, $J = 6.4$, 8.6 Hz, 8H); 3.19 (d, $J = 6.4$ Hz, 8H); 2.20 (s, 4H). ESI/MS $m/z = 1549$ $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2]_4\text{K}_6\}^{2+}$. Anal. Calcd for $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2][\mu_8\text{-K}(\text{MeCN})][\mu_8\text{-K}]\}_2 \cdot 0.7\text{KI}$: C 46.24, H 2.94, N 0.87. Found: C 46.31, H 3.54, N 0.91.

Synthesis of $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(\text{18C6})]_2$ (4**).** A solution of Kdbm (70.0 mg, 268 μmol , 2 equiv) in pyridine (2 mL) was added to a suspension (150 mg, 134 μmol , 1 eq U) of **1** in pyridine (1 mL). The mixture was stirred for 30 min until **1** completely dissolved to give a blue solution, which was subsequently filtered. The pyridine was removed under vacuum to give a blue solid, which was dissolved in thf (5 mL) to afford a blue solution and a white precipitate (KI). The precipitate was removed by filtration. A solution (1 mL) of 18-crown-6 (106.5 mg, 3 equiv) in thf was added to the filtrate, and the resulting solution was vigorously stirred for 30 s and then allowed to stand at room temperature for 15 min to afford a blue microcrystalline solid. The solid was filtered, washed three times with thf (3 mL) and dried under vacuum. Finally the solid was dissolved in pyridine (0.5 mL), and hexane (8 mL) was added to the resulting solution to yield **4** as a blue-green solid. The obtained blue-green solid was washed three times with hexane

(3 mL) and dried under vacuum (61.6 mg, 45%) ESI/MS $m/z = 1322$ $\{[\text{UO}_2(\text{dbm})_2][\text{K}(\text{18C6})]_2\}^+$. Anal. Calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{16}\text{UO}_{12}\text{K}$: C, 49.46; H, 4.55; N, 0.00. Found: C, 49.32; H, 4.75; N, 0.33. ^1H NMR (pyridine- d_5 , 298 K, 400 MHz): 6.82 (br, t, 4H, $\text{H}_{\text{para}}\text{-Ph}$); 5.03 (br dd, 8H, $\text{H}_{\text{meta}}\text{-Ph}$); 4.87 (br 24H, $-\text{CH}_2\text{O}-$); 2.52 (br D, 8H, $\text{H}_{\text{ortho}}\text{-Ph}$); -0.28 (br, 2H, CO-CH-CO). ^1H NMR of **4** (pyridine- d_5 , 333 K, 400 MHz): 6.82 (br, 4H, $\text{H}_{\text{para}}\text{-Ph}$); 5.32 (br dd, 8H, $\text{H}_{\text{meta}}\text{-Ph}$); 4.76 (br 24H, $-\text{CH}_2\text{O}-$); 2.91 (br D, 8H, $\text{H}_{\text{ortho}}\text{-Ph}$); 0.32 (br, 2H, CO-CH-CO).

Stability Studies. The stability of **2** and **4** was examined in pyridine- d_5 , and the stability of **3** and of a 1:1 mixture of **3** and water was studied in thf- d_8 . In each case the concentration equalled 6.7 mM U. The samples were monitored in time by ^1H NMR at 400 MHz and 298 K. The NMR spectra were recorded after 80, 220, 460, 1560, 3000, 4400, 10080, 20160 min (for **4**), 80, 220, 460, 1560, 3000, 10080 min (for **2**), from 100 and 37500 min (for **3**) and from 10 to 1220 min for the 1:1 mixture of **3** with water. Amount (%) of each attributed species was estimated from integration and given in function of time (see Figures S15–S17, Supporting Information).

X-ray Crystallography. All diffraction data were taken using a Bruker SMART CCD area detector three-circle diffractometer (Mo $\text{K}\alpha$ radiation, graphite monochromator, $\lambda = 0.71073$ Å). To prevent oxidation, the crystals were coated with a light hydrocarbon oil and quickly transferred to a stream of cold nitrogen on the diffractometer. The cell parameters were obtained with intensities detected on three batches of 15 frames with a 180 s and 10 s exposure time for, respectively, **3** and **4**. The crystal-detector distance was 5 cm. The data were collected for 0.3° increments in ω with a 120 s exposure time for **3** and 180 s for **4**. A full hemisphere of data was collected for each complex. At the end of data collection, the first 50 frames were recollected to establish that crystal decay had not taken place during the collection. Unique intensities with $I > 10\sigma(I)$ detected on all frames using the Bruker SMART program⁵⁷ were used to refine the values of the cell parameters. The substantial redundancy in data allows empirical absorption corrections to be applied using multiple measurements of equivalent reflections with the SADABS Bruker program.⁵⁷ Space groups were determined from systematic absences, and they were confirmed by the successful solution of the structure (Table 1). Complete information on crystal data and data collection parameters is given in Supporting Information. The structures were solved by direct methods using the SHELXTL 5.03 package.⁵⁸ For complexes **4**, all atoms, including hydrogen atoms, were found by difference Fourier syntheses. All non-hydrogen atoms were anisotropically refined on F^2 , and hydrogen atoms were isotropically refined. For complexes **3** hydrogen atoms were included in calculated positions with isotropical thermal coefficients.

Acknowledgment. This work was supported by the Commissariat à l'Énergie Atomique, Direction de l'Énergie Nucléaire and by the "Actinet" European network. We thank Fabien Burdet for preliminary work, Pierre Alain Bayle for his help with the NMR experiments, Jean-François Jacquot for the magnetic measurements, and Colette LeBrun for the help with the ESI-MS experiments.

Supporting Information Available: Crystallographic details for compounds **3** and **4** as CIF files; UV–vis spectra of **2**, **3**, and **4**; NMR spectra and IR spectra of **2** and **3**; description of the pulse sequence, equations, and experimental conditions used for the determination of the diffusion coefficients. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

JA804766R

(57) SMART: Software Package for Use with the SMART Diffractometer; Bruker: Madison, WI, 1995.

(58) Sheldrick, G. M. SHELXTL, 6.14; University of Göttingen: Göttingen, Germany, 2006.

Pentavalent uranyl stabilized by a dianionic bulky tetradentate ligand†

Pawel Horeglad,^a Grégory Nocton,^a Yaroslav Filinchuk,^{*b} Jacques Pécaut^a
and Marinella Mazzanti^{*a}

Received (in Cambridge, UK) 28th November 2008, Accepted 28th January 2009

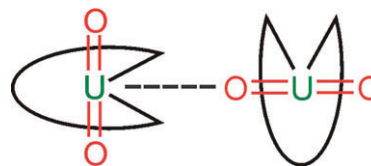
First published as an Advance Article on the web 19th February 2009

DOI: 10.1039/b821398d

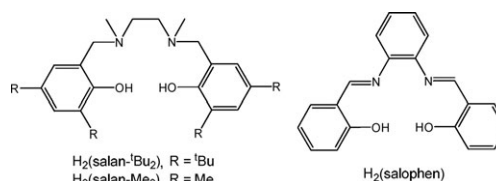
A pentavalent uranyl complex supported by a bulky dianionic tetradentate (ONNO)-type salan ligand has been prepared by direct synthesis from the iodide precursor $\{[\text{UO}_2\text{Py}_5][\text{KI}_2\text{Py}_2]\}_n$, and displays high stability towards disproportionation and ligand dissociation but reactivity towards oxidizing substrates.

Besides its high fundamental interest, the chemistry of pentavalent uranyl has important environmental implications.^{1–3} Furthermore, the preparation of stable pentavalent uranyl complexes is crucial for reactivity studies and for the development of uranyl-based photocatalysts.⁴ UO_2^+ is highly unstable in solution and, except in low pH or concentrated aqueous carbonate solutions,⁵ it readily disproportionates to form U(IV) and UO_2^{2+} .¹ Uranyl(V) complexes including the Schiff base complex $[\text{UO}_2(\text{salophen})(\text{dmsO})]^-$ ($\text{H}_2(\text{salophen}) = N,N'$ -phenylene-bis(3,5-di-*tert*-butylsalicylideneimine) have been first produced in anhydrous dmsO by electrochemical reduction of the UO_2^{2+} analogue, but never isolated using this route.⁶ Only recently, a few complexes of pentavalent uranyl have been isolated in the solid state from anhydrous organic solutions and structurally characterized.^{7–11} However most of these complexes undergo disproportionation often accompanied by ligand displacement in solution (with partial decomposition occurring in the time range 2–24 h).^{8,11} In one case, the disproportionation reaction was demonstrated to involve the formation of a dimeric complex (Scheme 1) through the mutual binding of two uranyl(V) groups (commonly known as cation–cation interaction, CCI).¹¹ Apart from the solution-stable complex $\{[\text{UO}_2\text{Py}_5][\text{KI}_2\text{Py}_2]\}_n$ (**1**),⁷ Arnold and co-workers prepared the only other known solution-stable pentavalent uranyl by using a bulky macrocyclic ligand in the presence of a transition metal cation.⁹ Notably, the preparation of solution-stable but reactive complexes remains a challenge in the development of UO_2^+ chemistry.

Here we report the first pentavalent uranyl complex supported by a diamine bis-phenolate salan ligand.‡ The tetradentate ligand $\text{salan-}^t\text{Bu}_2^{2-}$ ($\text{H}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2) = N,N'$ -bis(2-



Scheme 1



Scheme 2

hydroxybenzyl-3,5-di-*tert*-butyl-1,2-dimethylaminomethane) (Scheme 2) contains anionic donor atoms capable of tight binding in the equatorial plane of the uranyl moiety and provides the bulk necessary to prevent disproportionation through cation–cation interactions (CCIs). While salen ligands have been often employed in uranyl(VI) chemistry,¹² the use of salan ligands, which are versatile and easy to synthesize, has only been limited to lanthanide and d-block metal chemistry.¹³

Most of the previously reported uranyl(V) species have been obtained by the reduction of a hexavalent precursor. However, this strategy requires a careful choice of the reducing conditions. Therefore the use of the iodide complex of U(V) $\{[\text{UO}_2\text{Py}_5][\text{KI}_2\text{Py}_2]\}_n$ (**1**)⁷ as a starting material provides a very convenient route to the preparation of UO_2^+ complexes. Notably, this synthetic method allows a rapid assessment of the stabilizing effect of the chosen ligand with respect to the disproportionation reaction. It should be noted that the reaction of **1** with $\text{K}_2(\text{salophen})$ in pyridine leads to a mixture of U(IV), U(V) and U(VI) species.¹⁴ Conversely, the reaction of **1** with $\text{K}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)$ in pyridine solution (Scheme 3) leads to the formation of a complex of pentavalent uranyl, which crystallizes in a polymeric form $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})\text{K}]_n$ (**2**) and is highly stable with respect to the disproportionation reaction.

For comparison the hexavalent complex $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{py})]$ (**3**) was prepared from the reaction of $\text{H}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)$ with uranyl nitrate in pyridine and both were crystallographically characterized. The molecular structure of **2** and **3**, elucidated by X-ray diffraction,§ confirms the presence of UO_2^+ and UO_2^{2+} cations, respectively. ORTEP views of **3** and of **2** are shown in Fig. 1.

In both complexes the uranium atom is seven-coordinated with a regular pentagonal bipyramidal coordination geometry.

^a Laboratoire de Reconnaissance Ionique et Chimie de Coordination, SCIB, (UMR-E 3 CEA-UJF), INAC, CEA-Grenoble, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 09, France.

E-mail: marinella.mazzanti@cea.fr; Fax: +33 4 3878 5090; Tel: +33 4 3878 5090

^b Swiss–Norwegian Beam Lines at the ESRF, Rue Jules Horowitz, 38043 Grenoble, France. E-mail: Yaroslav.Filinchuk@esrf.fr

† Electronic supplementary information (ESI) available: Synthetic details, crystallographic details for compounds **2** and **3**, visible, NMR and IR spectra. CCDC reference numbers 711672 and 711673. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/b821398d

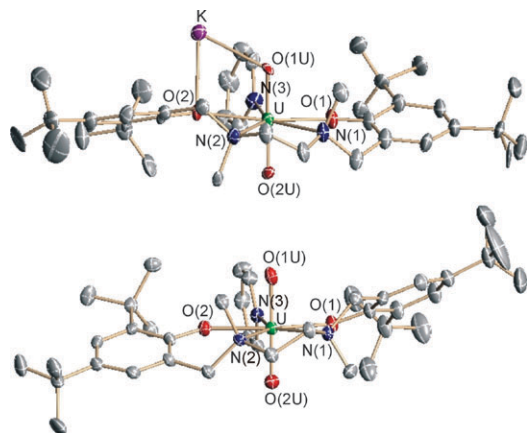
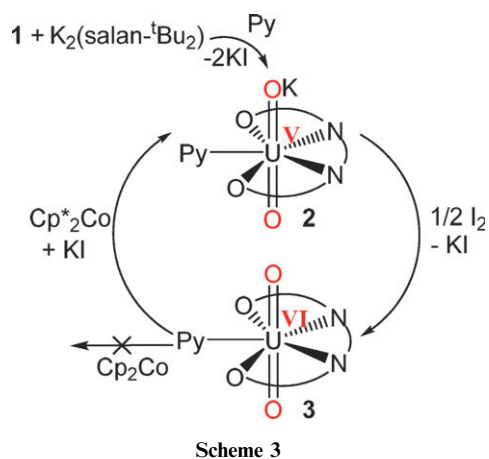


Fig. 1 ORTEP view of **2** (top) and of **3** (bottom) with thermal ellipsoids at the 30% probability level. Hydrogen atoms and solvent molecules were omitted for clarity. Selected bond lengths (Å) and angles (°) for **2**: U–O1U 1.819(12), U–O2U 1.830(12), O1U–U–O2U 178.9(6); for **3**: U–O1U 1.764(4), U–O2U 1.790(3), O1U–U–O2U 178.37(18).

The four donor atoms of the *salan*-*t*Bu₂²⁻ (O₂N₂) and the pyridine nitrogen form a pentagonal plane (a mean deviation of 0.07 Å in **2** and of 0.04 Å in **3**). The ligand wraps around the metal with the two methyl groups in a *trans* position taking a chiral pseudo-*C*₂ symmetry. The axial positions are occupied by two oxo ligands. In **2**, both oxo groups are involved in a CCI with the potassium ion (mean K–O distance of 2.68(2) Å), linking uranium complexes along the *c* axis into a 1-D chain (U···K···U angle of 123.7°) (Fig. S7, ESI[†]). The potassium ion also coordinates the phenolate oxygen of the *salan*-*t*Bu₂ (K–O 2.697(1) Å). A similar 1-D polymeric arrangement was found in the structure of **17** but with longer K–O distances (2.84(7) Å) and a larger U···K···U angle (178.2°). This results in a smaller separation between neighboring U(v) ions in **2** (6.63 Å) as compared to **1** (9.35 Å). The presence of a pentavalent uranyl leads to a significant elongation of the U–*salan*-*t*Bu₂ distances (0.14 Å for U–O) and of the U=O(oxo) bond lengths (0.05 Å) with respect to complex **3**, as observed in other structurally characterized UO₂⁺ and UO₂²⁺ complexes.^{7,8} In the IR spectra the UO₂ asymmetric stretching frequency is shifted to a lower value for the U(v) complex **2** (750 cm⁻¹) compared to its U(vi) analogue

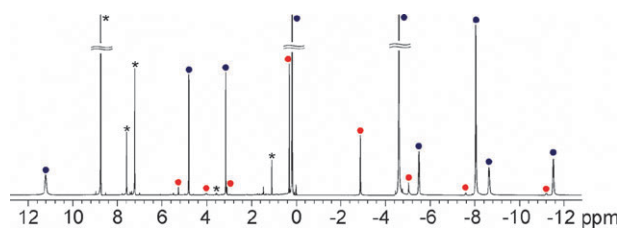


Fig. 2 ¹H NMR spectrum of **2** in pyridine-*d*₅ at 298 K (unchanged after 4 weeks). Red and blue dots indicate the minor *C*_s and major *C*₂ isomers, respectively, asterisks indicate solvents.

3 (873 cm⁻¹) in agreement with the presence of a longer U=O bond distance. Similar values (895 and 770 cm⁻¹, respectively, for UO₂⁺ and UO₂²⁺) were reported for the [UO₂(*salphen*)(*dms*o)]^{0/-} complexes.⁶ The rigid coordination of the *salan*-*t*Bu₂²⁻ ligand to the metal centre leads to the presence of different isomers in solution. The major set of signals in the ¹H NMR spectrum in pyridine solutions of **2** (Fig. 2) and **3** was assigned to monomeric rigid *C*₂-chiral (racemic) solution species consistent with the ligand conformation in the solid state structure. Minor *C*_s symmetric species are also present in solution for both complexes (5.7% for **2** and 19.0% for **3**). The NMR spectrum of **2** shows a paramagnetic shift of the signals in agreement with the presence of the UO₂⁺ ion. The effective magnetic moment measured in pyridine solution ($\mu_{\text{eff}} = 2.35 \mu_{\text{B}}$) is smaller than the value predicted for the free U(v) ion ($\mu_{\text{eff}} = 2.54 \mu_{\text{B}}$) but similar to those found for other mononuclear U(v) compounds.¹⁵ The uranyl(v) complex **2** is highly stable in solution and no decomposition is observed for up to one month in pyridine, and *dms*o. Even the presence of stoichiometric amounts of water does not lead to the disproportionation of complex **2**, but to the slow ligand loss as the only observed decomposition pathway (Fig. S14, ESI[†]). These results show that the bulky dianionic *salan*-*t*Bu₂²⁻ ligand provides a very effective protection of the UO₂⁺ group disfavoring the formation of oxo-bridged intermediates (UO₂⁺–UO₂⁺ cation–cation complexes shown in Scheme 1) and therefore preventing disproportionation. The importance of the steric profile of the *tert*-butyl groups in preventing disproportionation was confirmed by the reaction of **1** with the dianionic *salan*-Me₂²⁻ (*salan*-Me₂H₂ = *N,N'*-bis(2-hydroxybenzyl)-3,5-dimethyl)-1,2-dimethylaminomethane) ligand in pyridine. The reaction leads to the formation of a UO₂⁺ complex of *salan*-Me₂ which rapidly disproportionates to U(IV) and to UO₂²⁺ species.

Preliminary studies show that complex **2** reacts rapidly with various oxidizing agents. Light pink solutions of **2** in pyridine are readily oxidized by O₂, I₂ or CH₂Cl₂ producing red solutions of the hexavalent analogue. NMR studies show that the reduction of the resulting U(vi) complex with Cp*₂Co ($E_{1/2\text{CH}_2\text{Cl}_2} = -1.94 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$)¹⁶ in pyridine restores the stable U(v) complex of *salan*-*t*Bu₂ (Scheme 3). No traces of a disproportionation reaction were observed during the oxidation–reduction cycle. Conversely, the U(vi) complex is not reduced by the weaker reducing agent Cp₂Co ($E_{1/2\text{CH}_2\text{Cl}_2} = -1.33 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$)¹⁶ in pyridine. These results position the redox potential of **2** ($E_{1/2}(\text{UO}_2^+/\text{UO}_2^{2+})$) between –1.94 and –1.33 V in agreement with the value found for

$[\text{UO}_2(\text{salophen})(\text{dmsO})]^- E_{1/2\text{dmsO}}(\text{UO}_2^+/\text{UO}_2^{2+}) = -1.55 \text{ V}$ vs. Fc/Fc^+). The UO_2^+ complex of $\text{salan-}^t\text{Bu}_2^{2-}$ can also be obtained by reduction of **3** with Cp^*Co in pyridine (Fig. S11, ESI†). The resulting complex is also stable in pyridine solution with respect to disproportionation, indicating that the bulky salan ligand can stabilize the uranyl(v) moiety even in the absence of cations coordinated to the uranyl oxygen.

In conclusion, amine phenolate ligands have been used to prepare a uranyl(v) complex. The ligand $\text{salan-}^t\text{Bu}_2^{2-}$ leads to the stabilization of UO_2^+ with respect to the disproportionation reaction. The versatility of these ligands, for which the geometry and the electronic properties can be finely tuned by the replacement of the aliphatic spacer and of the ring substituents,¹³ opens new perspectives for the development of the chemistry of pentavalent actinyls. Future work will involve the design of ligands leading to increased stability in water. Furthermore, the easy conversion by oxidation/reduction between UO_2^+ and UO_2^{2+} renders this compound particularly suitable for reactivity studies and lays the basis for the potential development of uranium-based oxidation catalysts. Work in both directions is in progress.

This work was supported by the Commissariat à l'Énergie Atomique, Direction de l'Énergie Nucléaire. We thank ESRF for the beamtime allocation at SNBL.

Notes and references

† Synthesis of $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{Py})\mu\text{K}]_n$ (**2**). A solution of $\text{K}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)$ (141.6 mg, 0.236 mmol) in pyridine (1.5 mL) was added to a suspension of **1** (263.1 mg, 0.236 mmol) in pyridine (1.5 mL) resulting within minutes in a clear dark pink/orange solution, which was stirred for 1 hour. The solvent was concentrated under vacuum to a volume of 0.5 mL. A dark pink precipitate, obtained after addition of $^i\text{Pr}_2\text{O}$ (10 mL), was subsequently filtered, washed 3 times with $^i\text{Pr}_2\text{O}$ (3 mL) and dried under vacuum. Yield: 170 mg (58%) Anal. calcd for $[\text{UO}_2(\text{salan-}^t\text{Bu}_2)(\text{Py})\mu\text{K}]_n \cdot 2\text{KI} \cdot \text{C}_{39}\text{H}_{59}\text{UN}_3\text{O}_4\text{K}_3$: C, 37.68; H, 4.78; N, 3.38. Found: C, 37.54; H, 5.10; N, 3.38. ^1H NMR (pyridine- d_5 ; 298 K; 400 MHz, 12.62 mM) δ in ppm: two sets of signals correspond to C_2 (major) and C_3 (minor) isomers (presented in Fig. 2) in the ratio 100 : 5.7. C_2 (major isomer): -11.25 (br, 2H, -NCH₂-); -8.25 (br, 2H, -NCH₂-); -7.91 (s, 6H, -N(CH₃-)); -5.21 (br, 2H, -NCH₂-Ph); -4.49 (s, 18H, -^tBu); 0.15 (s, 18H, -^tBu); 3.23 (s, 2H, -CH_{aromatic}); 4.84 (s, 2H, -CH_{aromatic}); 11.65 (br, 2H, -NCH₂-Ph). C_3 (minor isomer): -11.00 (br, 2H, -NCH₂-); -7.44 (br, 2H, -NCH₂-Ph) -5.01 (br, 2H, -NCH₂-); -4.84 (s, 3H, -N(CH₃-)); -2.80 (s, 18H, -^tBu); 0.29 (s, 18H, -^tBu); 3.06 (s, 2H, -CH_{aromatic}); 5.29 (s, 2H, -CH_{aromatic}).

§ Crystal data for complex **2**: $\text{C}_{40.5}\text{H}_{62.5}\text{KN}_3\text{O}_4\text{U}$, $M = 932.57$, monoclinic, $a = 11.7846(3)$, $b = 30.2442(5)$, $c = 13.0298(3)$ Å,

$\beta = 102.368(2)$, $V = 4536.26(17)$ Å³, $T = 100(1)$ K, space group $P2_1/c$, $Z = 4$, $D_c = 1.365$ g cm⁻³. Synchrotron radiation with $\lambda = 0.69408$ Å and MAR345 detector were used for data collection (SNBL at the ESRF). $F(000) = 1878$, 12 949 were reflections, 3824 unique ($R_{\text{int}} = 0.0446$), R (on F) = 0.0641, wR (on F^2) = 0.1726 ($I > 2\sigma I$).

3: $\text{C}_{40.5}\text{H}_{62.5}\text{KN}_3\text{O}_4\text{U}$, $M = 893.47$, monoclinic, $a = 19.6726(6)$, $b = 20.0780(6)$, $c = 11.4096(3)$ Å, $\beta = 101.116(3)$, $V = 4422.1(2)$ Å³, $T = 150(2)$ K, space group $P2_1/c$, $Z = 4$, $D_c = 1.342$ g cm⁻³, $F(000) = 1802$, 25 664 reflections measured, 9620 unique ($R_{\text{int}} = 0.0464$), R (on F) = 0.0403, wR (on F^2) = 0.0690 ($I > 2\sigma I$).

- 1 N. M. Edelstein and G. H. Lander, *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, Springer, Dordrecht, 2006.
- 2 E. S. Ilton, A. Haiduc, C. L. Cahill and A. R. Felmy, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 2986.
- 3 J. C. Renshaw, L. J. C. Butchins, F. R. Livens, I. May, J. M. Charnock and J. R. Lloyd, *Environ. Sci. Technol.*, 2005, **39**, 5657.
- 4 R. Nagaishi, Y. Katsumura, K. Ishigure, H. Aoyagi, Z. Yoshida, T. Kimura and Y. Kato, *J. Photochem. Photobiol., A*, 2002, **146**, 157; A. E. Vaughn, D. B. Bassil, C. L. Barnes, S. A. Tucker and P. B. Duval, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 10656.
- 5 T. I. Docrat, J. F. W. Mosselmann, J. M. Charnock, M. W. Whiteley, D. Collison, F. R. Livens, C. Jones and M. J. Edmiston, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 1879.
- 6 K. Mizuoka and Y. Ikeda, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 3396.
- 7 L. Natrajan, F. Burdet, J. Pécaut and M. Mazzanti, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 7152; J. C. Berthet, G. Siffredi, P. Thuery and M. Ephritikhine, *Chem. Commun.*, 2006, 3184.
- 8 F. Burdet, J. Pécaut and M. Mazzanti, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 16512; T. W. Hayton and G. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 2005; T. W. Hayton and G. Wu, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 7415.
- 9 P. L. Arnold, D. Patel, C. Wilson and J. B. Love, *Nature*, 2008, **451**, 315.
- 10 J.-C. Berthet, M. Nierlich and M. Ephritikhine, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, **42**, 1952.
- 11 G. Nocton, P. Horeglad, J. Pécaut and M. Mazzanti, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 16633.
- 12 J. L. Sessler, P. J. Melfi and G. D. Pantos, *Coord. Chem. Rev.*, 2006, **250**, 816.
- 13 X. L. Liu, X. M. Shang, T. Tang, N. H. Hu, F. K. Pei, D. M. Cui, X. S. Chen and X. B. Jing, *Organometallics*, 2007, **26**, 2747–2757; E. Y. Tshuva, I. Goldberg and M. Kol, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 3621–2757; A. Cohen, A. Yeori, J. Kopilov, I. Goldberg and M. Kol, *Chem. Commun.*, 2008, 2149–2757.
- 14 M. Mazzanti, P. Horeglad, G. Nocton and J. Pécaut, unpublished results.
- 15 C. R. Graves, P. Yang, S. A. Kozimor, A. E. Vaughn, D. L. Clark, S. D. Conradson, E. J. Schelter, B. L. Scott, J. D. Thompson, P. J. Hay, D. E. Morris and J. L. Kiplinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 5272; S. C. Bart, C. Anton, F. W. Heinemann, E. Bill, N. M. Edelstein and K. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 12536.
- 16 N. G. Connelly and W. E. Geiger, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 877.