HAL
open science

Chimie organométallique des éléments f : vers de nouveaux développements : complexes cyanures des éléments f

Alexandre Hervé

▶ To cite this version:

Alexandre Hervé. Chimie organométallique des éléments f : vers de nouveaux développements : complexes cyanures des éléments f. Chimie de coordination. Université Paris Sud - Paris XI, 2014. Français. NNT : 2014PA112305 . tel-01089461

HAL Id: tel-01089461
https://theses.hal.science/tel-01089461

Submitted on 1 Dec 2014

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.

UNIVERSITÉ PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE 470 :
CHIMIE DE PARIS SUD

Laboratoire de Chimie de Coordination des Eléments f

THÈSE DE DOCTORAT

Chimie

par

Alexandre HERVE

Chimie organométallique des éléments f : vers de nouveaux développements

Complexes cyanures des éléments f

Date de soutenance : 21/11/2014

Composition du jury :

Directeur de thèse :	Dr. Jean-Claude BERTHET	Ingénieur de recherche CEA (LCCEf)
Rapporteurs :	Dr. Corine SIMONNET	Maître de conférences (Institut Lavoisier, Université de Versailles-St-Quentin)
	Pr. Christophe DEN AUWER	Professeur (Université de Nice-Sophia Antipolis)
Examinateurs :	Dr. Emmanuelle SCHULZ	Directrice de recherche CNRS (Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay)
	Dr. Grégory NOCTON	Chargé de recherche CNRS (Laboratoire Chimie Moléculaire, Ecole Polytechnique, Palaiseau)
	Dr. Michel EPHRITIKHINE	Directeur de recherche Emérite CNRS (LCCEf)

UNIVERSITÉ PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE 470 :
CHIMIE DE PARIS SUD

Laboratoire de Chimie de Coordination des Eléments f

THÈSE DE DOCTORAT

Chimie

par

Alexandre HERVE

Chimie organométallique des éléments f : vers de nouveaux développements

Complexes cyanures des éléments f

À mes parents,

À ma femme Célia,

Remerciements

Ce travail de doctorat a été effectué sous la direction de Jean-Claude Berthet au Laboratoire de Chimie de Coordination des Eléments f au CEA Saclay. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour m'avoir supporté durant ces trois magnifiques années ainsi que pour m'avoir transmis sa passion des éléments f, sa grande rigueur scientifique, son incroyable disponibilité et enfin pour nos discussions et sa bonne humeur.

J'exprime de très profonds remerciements à Michel Ephritikhine pour ses conseils avisés et son aide précieuse.

Je remercie les membres du Jury E. Schultz, C. Simonnet, C. Den Auwer et G. Nocton qui ont accepté de juger ce travail. Une spéciale dédicace à Gregory pour m'avoir accueilli à l'Ecole polytechnique pour plusieurs tests de cristaux très coriaces et pour m'avoir enseigné les bases de la cristallographie.

Un GRAND merci à Pierre Thuéry pour ses discussions, ses conseils et surtout sa grande patience avec tous les cristaux (plus mauvais que bons !) que j'ai pu avoir.

Je souhaite remercier aussi Claude Villiers et Florian Dulong pour m'avoir accompagné lors de ce début de doctorat et de m'avoir appris de très bonnes techniques et astuces.

Je remercie le stagiaire de M2 N. Garin pour son aide.

Enfin, merci à toute l'équipe du CO_2 pour leur bonne humeur et leur agréable compagnie : Thibaut, Caroline, Olivier, Guillaume, Anis, Xavier, Enguerrand, Elias, Solène, Nicklas.

Merci à tous,

Avant-propos

Considérations générales

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été effectués dans le Laboratoire de Chimie de Coordination des Eléments f sous la direction du Dr. Jean-Claude BERTHET. Si une progression relie les chapitres 1 et 2, le chapitre 3 peut être lu indépendamment. Ainsi, tous les composés synthétisés dans les chapitres 1 et 2 sont numérotés à la suite alors que pour le chapitre 3, il sont numérotés indépendamment. Pour une meilleure compréhension, il a été choisi de les identifier suivant la nomenclature : **1**, uniquement pour un composé neutre, et **1·[M]** pour un composé anionique ou cationique, puisque **1·[M]** peut exister avec différents contre-ions **M**.

Abrévations, sigles et acronymes

Liste des acronymes

ΔH: Variation d'enthalpie

ΔG: Variation d'énergie libre

ΔS: Variation d'entropie

AE: Analyse Elémentaire

Cg: Centroide du cycle aromatique $C_8H_8^{2-}$

DRX: Diffraction des Rayons X

DFT: Density Functional Theory

GGA: Approximation des gradients généralisée

HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital

HSAB: Hard and Soft Acids and Bases

IR: Infrarouge

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital

nc: nombre de coordination

NPA: Natural Population Analysis

QTAIM: Quantum Theory of Atoms in Molecules

RMN: Résonance Magnétique Nucléaire

ZORA: Zero-Order Regular Approximation

Liste des produits chimiques et des substituants

An: actinide

Ln: lanthanide

Me: méthyle

Et: éthyle

^{i}Pr: *iso*propyle

^{t}Bu: *tertio*butyle

^{n}Bu: *n*-butyle

Ph: phényle

bipy: 2,2'-bipyridine

Cot: $C_8H_8^{2-}$

Cp: $C_5H_5^-$, cyclopentadiényle

Cp*: $C_5(Me)_5^-$

Cp$'$: $C_5H_4(TMS)^-$

Cp$''$: 1,3-$C_5H_3(TMS)_2^-$

Cryptand [2,2,2]: 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosane

DME: diméthoxyéthane

DMSO: diméthylsulfoxyde

diox: 1,4-dioxane

Fc^+/Fc: couple ferrocénium/ferrocène Cp_2Fe^+/Cp_2Fe

N*: $^-N(Si(CH_3)_3)_2$

py: pyridine

[pyH][OTf]: pyridinium trifluorométhanesulfonate (ou pyridium triflate)

pyO: oxyde de pyridine

THF: tétrahydrofurane

TfO: $CF_3SO_3^-$, trifluoromethanesulfonate (ou triflate)

TMEDA: N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine

TMS: triméthylsilyle

TMS_2O: Me_3Si, tétraméthyldisiloxane

TMSCN: cyano triméthylsilane

18-C-6: 1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadécane

Sommaire

Introduction générale
Le ligand cyanure CN^- : application aux métaux f **21**

1. Le ligand cyanure 26

1.1 Structure électronique 26

1.2 Modes de liaisons du ligand cyanure 28

1.3 Caractérisation des complexes cyanures 29

1.4 Coordination M−CN *vs.* M−NC du ligand cyanure 31

2. Propriétés chimiques des éléments f 32

2.1 Configurations électroniques et degrés d'oxydation 32

2.2 Rayons ioniques 35

2.3 Concept de dureté/mollesse appliqué aux éléments f 37

3. Complexes cyanures des métaux d 38

4. Complexes cyanures des éléments f 41

5. Présentation du sujet 51

6. Références 53

Chapitre 1
Réactivité des complexes trivalents $[M_f(N^*)_3]$ (M_f = Ce, U) avec l'ion cyanure **61**

1. Complexes mono-cyanures et homo-bimétalliques du cérium(III) et de l'uranium(III) $[M_f(N^*)_3(CN)][M']$ et $[\{M_f(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)][M']$ 71

1.1 Synthèse des complexes mono-cyanures $[M_f(N^*)_3(CN)][NEt_4]$ (**1·[NEt$_4$]**) 71

1.2 Synthèse et analyse structurale des complexes homo-bimétalliques $[\{M_f(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)][M']$ (M' = NEt_4, **2·[NEt$_4$]**; K(18-C-6), **2·[K(18-C-6)]**) 72

1.3 Analyse structurale des complexes mono-cyanures $[M_f(N^*)_3(CN)][M']$ (M' = K(18-C-6), **1·[K(18-C-6)]**·toluène ; NMe_4, **1·[NMe$_4$]**) 76

1.4 Analyse infrarouge des complexes mono-cyanures $[M_f(N^*)_3(CN)][NEt_4]$ et bimétalliques $[\{M_f(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)][NEt_4]$ 80

2. Les complexes bis-cyanures $[M_f(N^*)_3(CN)_2][M']_2$ 81

2.1 Synthèse et caractérisation des complexes bis-cyanures $[M_f(N^*)_3(CN)_2][M']_2$ (M' = N^nBu_4, **3·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**; K(18-C-6), **3·[K(18-C-6)]$_2$**) 81

2.2 Etude structurale des complexes bis-cyanures $[M_f(N^*)_3(CN)_2][M']_2$ (M' = N^nBu_4, **3·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**; K(18-C-6), **3·[K(18-C-6)]$_2$**) 83

2.3 Etude par DFT 87

3. Synthèse et caractérisation des complexes tris-cyanures $[M_f(N^*)_2(CN)_3][M']_2$ (M' = N^nBu_4, $4\cdot[N^nBu_4]_2$) 96

4. Analyse infrarouge des complexes bis- et tris-cyanures $[M_f(N^*)_3(CN)_2][M']_2$ et $[M_f(N^*)_2(CN)_3][M']_2$ 99

5. Formation du complexe hétéro-bimétallique Ln^{III}/An^{III} (4f/5f) $[(N^*)_3Ce^{III}\text{-}CN\text{-}U^{III}(N^*)_3][M']$ 99

6. Conclusion et perspectives 101

7. Références 104

Chapitre 2

Etude de la complexation de l'ion cyanure sur l'uranium(IV) en série $(N^*)_3$ **109**

---

1. Nouveaux précurseurs de l'uranium(IV) par protonolyse du métallacycle $[U(N^*)_2(N,C)]$ et synthèse du complexe mono-cyanure $[U(N^*)_3(CN)]$ 115

1.1 Synthèse du complexe cationique $[U(N^*)_3][BPh_4]$ (**5·[BPh$_4$]**). Structure cristalline de l'adduit $[U(N^*)_3(THF)][BPh_4]$ 115

1.2 Synthèse des précurseurs $[U(N^*)_3Cl]$ (**6**) et $[U(N^*)_3(OTf)]$ (**7**) 120

1.3 Réactivité de $[U(N^*)_3][BPh_4]$ (**5·[BPh$_4$]**) : synthèse de $[U(N^*)_3(CN)]$. Structures cristallines des complexes $[U(N^*)_3X]$ (X = Cl, OTf, CN) 121

1.4 Stabilité du complexe $[U(N^*)_3(OTf)]$ (**7**) : synthèse et caractérisation des produits d'évolution thermique. Structures cristallines de $[\{U(N^*)(\mu\text{-}N,C)(\mu\text{-}OTf)\}_2]$ (**9**) et $[\{U(N^*)(N,C)(THF)(\mu\text{-}OTf)\}_2]$ (**10**). 125

2. Synthèses des complexes bimétallique $[\{U(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)][BPh_4]$ et bis-cyanures $[U(N^*)_3(CN)_2][M]$. Formation du complexe à valence mixte $[U^{IV}(N^*)_3(\mu\text{-}CN)U^{III}(N^*)_3]$ 129

3. Analyse infrarouge des complexes cyanures de l'uranium(IV) 135

4. Tentatives d'oxydation des complexes tris-amidures du cérium(III) 137

5. Tentatives de formation des complexes homoleptiques cyanures $[Ce(CN)_3]$, $[U(CN)_4]$ et $[U(CN)_8][M]_4$ 138

6. Conclusion et perspectives 141

6 Références 143

Chapitre 3
Nouvelles réactivités des actinocènes [An(Cot)$_2$] (An = Th, U) avec les anions CN^-, N_3^- et H^- **149**

1 Réactions des actinocènes [An(Cot)$_2$] (An = Th, U) avec les sels de sodium NaX (X = CN, N_3, H) 159

1.1 Complexation de Na(18-C-6)CN sur les actinocènes [An(Cot)$_2$] : synthèse du complexe mono-cyanure [Th(Cot)$_2$(CN)][Na*] (Na* = Na(18-C-6) ; **1·[Na*]**) 160

1.2 Réactivité des actinocènes [An(Cot)$_2$] avec les ions azoture et hydrure : synthèse du complexe azoture [Th(Cot)$_2$(N_3)][Na*] (Na* = Na(18-C-6) ; **2·[Na*]**) et bimétallique hydrure [{Th(Cot)$_2$}$_2$(μ-H)][Na*(THF)] (**3·[Na*(THF)]**) 164

2 Réactivité des actinocènes avec les sels de cyanure NR_4CN 170

2.1 Synthèse des complexes mono-cyanures [Th(Cot)$_2$(CN)][NR_4] (**1·[NR_4]**) (R = Et, ^{n}Bu) et structure cristalline de **1·[NEt_4]** 170

2.2 Synthèse du complexe binucléaire [{Th(Cot)$_2$}$_2$(μ-CN)][N^{n}Bu$_4$] (**4·[N^{n}Bu$_4$]**) et tentatives de formation du complexe hétérobimétallique Th-CN-U 173

2.3 Structures cristallines des complexes binucléaires **4·[N^{n}Bu$_4$]** et **4·[Na*(py)$_2$]**·2pyridine et du complexe trinucléaire [{Th(Cot)$_2$(μ-CN)}$_2$Th(Cot)$_2$][N^{n}Bu$_4$]$_2$ (**5·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**·pyridine). 174

2.4 Synthèse et structure du complexe bis-cyanures [Th(Cot)$_2$(CN)$_2$][N^{n}Bu$_4$]$_2$ (**6·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**) 179

2.5 Analyse des données infrarouges ν(C≡N) dans les complexes **1·[Na*]**, **1·[N^{n}Bu$_4$]**, **1·[NEt_4]**, **3·[N^{n}Bu$_4$]** et **6·[N^{n}Bu$_4$]$_2$** 181

2.6 Tentatives de réduction des actinocènes 182

5 Conclusion et perspectives 183

6 Références 186

Conclusion générale 191

Partie expérimentale 195

1. Général 199

2. Caractérisation des sels d'ammoniums cyanure NR_4CN 203

3. Chapitre 1 204

4. Chapitre 2 226

5. Chapitre 3 256

6. Diffraction des rayons X 267

7. Références 275

8. Liste des produits 277

Table des Figures

Introduction générale

Figure 1 : Nombre de publications par décennie sur « Web of Science » pour les mots-clés « cyanide, cyano, metal, complex ». 23
Figure 2 : Auto-assemblage de blocs moléculaires. 24
Figure 3 : Principe général de la formation d'analogues de Bleu de Prusse. 24
Figure 4 : Diagramme des orbitales moléculaires de l'ion cyanure. 26
Figure 5 : Représentations de CN^- par le modèle de Lewis, par des sphères pleines, par le calcul des charges ESP (B3LYP/6-31+G(d,p)), et par le doublet non liant de l'atome de carbone. 27
Figure 6 : Représentation du recouvrement orbitalaire avec a) Formation d'une liaison σ M–C par donation σ du doublet non liant sur le carbone (3σ HOMO) vers l'orbitale vacante du métal b) Formation d'une liaison π M–C par rétro donation π du métal vers l'orbitale antiliante 2π* LUMO de CN. 28
Figure 7 : Modes de coordination de l'ion cyanure. 28
Figure 8 : Structure moléculaire et représentation du complexe $[Sm(Cp^*)_2(\mu\text{-}CN)]_6$. 43
Figure 9 : Formation du trimère de l'uranium(IV) par réaction du complexe $[U(Cp^*)_3]$ avec des nitriles et isonitriles. 44
Figure 10 : Activation de la liaison An=O des complexes organométalliques du thorium(IV) et de l'uranium(IV) par Me_3SiCN. 45
Figure 11 : Formation des premiers métallocènes linéaires des éléments f $[U(Cp^*)_2(CN)_5]^{3-}$ et $[U(Cp^*)_2(CN)_5]^{2-}$. 46
Figure 12 : Structures moléculaires des métallocènes coudé $[U(Cp^*)_2(CN)_3]^-$ et linéaire $[U(Cp^*)_2(CN)_5]^{3-}$. 47
Figure 13 : Synthèse du premier actinocène coudé $[U(Cot)_2(CN)][NEt_4]$. 48
Figure 14 : Synthèse et représentation des premiers complexes amidures cyanures de l'uranium(IV) et (V). 49
Figure 15 : Synthèse du premier complexe cyclopentadiénylique d'uranyle $[UO_2(Cp^*)(CN)_3][NEt_4]_2$. 50
Figure 16 : Structures moléculaires de $[UO_2(CN)_5][NEt_4]_3$ et $[UO_2(Cp^*)(CN)_3][NEt_4]_2$. 50

Chapitre 1

Figure 17 : Schéma orbitalaire simplifié du ligand $^-N(SiMe_3)_2$. 64
Figure 18 : Synthèses des précurseurs $[M_f(N^*)_3]$. 65
Figure 19 : Evolution des distances Ln−N* en fonction du rayon ionique dans les complexes $[Ln(N^*)_3]$. 66
Figure 20 : Réactivité de $[M_f(N^*)_3]$ avec les bases de Lewis et les molécules acides. 67
Figure 21 : Réactions de $[U(N^*)_3]$ avec CO et CO_2. 67
Figure 22 : Structures cristallines de l'anion $[\{Lu(N^*)_2(THF)_2\}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-}N_2)]^-$ et de $[\{U(N^*)_2\}_2(\mu\text{-}\eta^6,\eta^6\text{-}C_6H_6)]$. 68
Figure 23 : Réactivité de $[M_f(N^*)_3]$ en fonction du nombre d'ions cyanures. 70
Figure 24 : Synthèse des complexes mono-cyanures $[M_f(N^*)_3(CN)][NEt_4]$ (**1·[NEt$_4$]**). 72
Figure 25 : Réactions de formation des complexes bimétalliques $[\{M_f(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)][NEt_4]$ (**2·[NEt$_4$]**). 73
Figure 26 : Composé binucléaire cyanure de l'uranium(III) caractérisé par cristallographie. 74
Figure 27 : Vues ORTEP de l'anion $[\{M_f(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)]^-$ dans **2a·[K(18-C-6)]** et du complexe $\{[\{M_f(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)][K(18\text{-}C\text{-}6)]\}_\infty$ (**2b·[K(18-C-6)]**). 74
Figure 28 : Vues ORTEP des complexes $[Ce(N^*)_3(NC)][K(18\text{-}C\text{-}6)]$·toluène (**1a·[K(18-C-6)]**·toluène) et $[U(N^*)_3(CN)][K(18\text{-}C\text{-}6)]$·toluène (**1b·[K(18-C-6)]**·toluène). 77

Figure 29 : Vues ORTEP des anions $[M_f(N^*)_3(CN)]^-$ dans les complexes **1a·[NMe$_4$]** et **1b·[NMe$_4$]**. 79
Figure 30 : Importance de la nature des sels NR_4CN dans la formation des complexes bis-cyanures **3**. 81
Figure 31 : Equation d'équilibre entre les complexes bis-cyanures **3** et les complexes mono-cyanures **1**. 82
Figure 32 : Influence de la température sur l'équilibre en solution du complexe **3b·[K(18-C-6)]$_2$** dans le THF-*d$_8$*. 82
Figure 33 : Vue ORTEP de l'anion $[Ce(N^*)_3(NC)_2]^{2-}$ de **3a·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**. 83
Figure 34 : Vues ORTEP des polymères 1D $\{[Ce(N^*)_3(NC)_2][K(18\text{-}C\text{-}6)]_2\}_\infty$ (**3a·[K(18-C-6)]$_2$**) et $\{[U(N^*)_3(CN)_2][K(18\text{-}C\text{-}6)]_2\}_\infty$ (**3b·[K(18-C-6)]$_2$**). 85
Figure 35 : Vues ORTEP des complexes $[Ce(N^*)_3(NC)_2][K(18\text{-}C\text{-}6)(benzène)]_2$ (**3a·[K(18-C-6)]$_2$**·2benzène) et $[U(N^*)_3(CN)_2][K(18\text{-}C\text{-}6)(benzène)]_2$ (**3b·[K(18-C-6)]$_2$**·2benzène). 85
Figure 36 : Diagramme des orbitales moléculaires de l'ion cyanure. 89
Figure 37 : Diagramme des Orbitales Moléculaires (OM) du spin α calculé avec la fonctionnelle ZORA/BP86/TZP pour les complexes $[M_f(N^*)_3X_2]^{2-}$ (M_f = Ce, U; X = CN/NC). 93
Figure 38 : Suivi cinétique de la transformation de $[U(N^*)_3(CN)_2][N^nBu_4]_2$ (**3b·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**) dans le THF-*d$_8$* à 21 °C. 96
Figure 39 : Formation des complexes tris-cyanures $[M_f(N^*)_2(CN)_3][N^nBu_4]_2$ (**4·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**). 97
Figure 40 : Vues ORTEP des anions $[M_f(N^*)_2(CN)_3]^{2-}$ dans **4a·[N^{n}Bu$_4$]$_2$** et **4b·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**. 97
Figure 41 : Spectre de RMN ^{1}H (500 MHz) du mélange brut de formation de $[\{Ce(N^*)_3\}(\mu\text{-}CN/NC)\{U(N^*)_3\}][NEt_4]$ dans le THF-*d$_8$*. 100
Figure 42 : Vue ORTEP de l'anion $[\{U(N^*)_2\}_2(\mu\text{-}CN)\{(\mu\text{-}CN)_2Cu(CN)\}_2]^{2-}$. 102
Figure 43 : Sélectivité de l'ion cyanure CN^- avec $[Ce(N^*)_3]$ et $[U(N^*)_3]$. 103

Chapitre 2

Figure 44 : Formation des métallacycles $[U(N^*)_2(N,C)]$ et $[U(N^*)(N,C)_2][M(THF)_x]$. 111
Figure 45 : Structure moléculaire des anions de l'uranium(IV) $[U(N^*)_2(N,C)(CN)]^-$ et $[U(N^*)(N,N)(CN)_2]^-$ ainsi que du complexe de l'uranium(V) $[U(N^*)(N,O)_2(CN)][Na(15\text{-}C\text{-}5)]$. 113
Figure 46 : Réactivité de $[U(N^*)_3]^+$ en fonction du nombre d'ions cyanures. 114
Figure 47 : Différentes voies possibles vers un complexe tris-amidure cationique. 116
Figure 48 : Composé cationique tris-amidure de l'uranium(IV) caractérisé par diffraction aux rayons X au laboratoire. 118
Figure 49 : Vue ORTEP du cation $[U(N^*)_3(THF)]^+$ dans **5·[BPh$_4$]**·2THF. 119
Figure 50 : Vues ORTEP des complexes $[U(N^*)_3Cl]$ (**6**) et $[U(N^*)_3(OTf)]$ (**7**). 122
Figure 51 : Vue ORTEP du complexe $[U(N^*)_3(CN)]$ (**8**). 123
Figure 52 : Formation des complexes $[\{U(N^*)(\mu\text{-}N,C)(\mu\text{-}OTf)\}_2]$ (**9**) et $[\{U(N^*)(N,C)(THF)(\mu\text{-}OTf)\}_2]$ (**10**). 125
Figure 53 : Vue ORTEP du complexe $[\{U(N^*)(\mu\text{-}N,C)(\mu\text{-}OTf)\}_2]$ (**9**). 127
Figure 54 : Vues ORTEP des complexes $[\{U(N^*)(N,C)(THF)(\mu\text{-}OTf)\}_2]$ (**10**) et $[\{Ce(N^*)_2(THF)(\mu\text{-}OTf)\}_2]$ (**11**). 127
Figure 55 : Vue ORTEP du cation $[\{U(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)]^+$ dans **12·[BPh$_4$]**·0,5Et$_2$O. 132
Figure 56 : Vues ORTEP des complexes $[U(N^*)_3(CN)_2][K(THF)_4]$ (**13·[K(THF)$_4$]**) et $[U(N^*)_3(CN)_2][K(18\text{-}C\text{-}6)]$ (**13·[K(18-C-6)]**). 132
Figure 57 : Vues ORTEP des complexes $[U(CN)_4(py)(NEt_2)_2][NEt_4]_2$ et $[U(CN)_6(NEt_2)][NEt_4]_3$. 139

Chapitre 3

Figure 58 : Voies de synthèse de l'uranocène $[U(Cot)_2]$. 152
Figure 59 : Structure cristalline (1969) et modèle orbitalaire simplifié de $[U(Cot)_2]$. 152
Figure 60 : Formation des complexes mono-Cot $[U(Cot)(NEt_2)_3]^-$, $[U(Cot)(BH_4)_2]$ et $[U(Cot)I_2(THF)_2]$ à partir de $[U(Cot)_2]$. 154
Figure 61 : Formation de nitrites organiques à partir de $[U(Cot)_2]$. 154
Figure 62 : Formation des clusters oxo $[U_6O_8X_8(py)_z]$ (X = I et z = 10 ou X = OTf et z = 8) à partir de $[U(Cot)_2]$ et d'uranyle. 155
Figure 63 : Structures moléculaires de $[Ce(Cot^{BIG})_2][Li(DME)_2]$, $[U(Cot)_2(CN)][NEt_4]$ et de $[U(Cot^{BIG})_2]$. 156
Figure 64 : Etude de la formation de $[An(Cot)_2]$ (An = Th, U). 157
Figure 65 : Réaction croisée entre un dérivé du thorocène et le tétrachlorure d'uranium. 157
Figure 66 : Structure moléculaire de $[Th\{Cot(TBS)_2\}_2][K(DME)_2]$. 158
Figure 67 : Réactions de $[An(Cot)_2]$ (An = U, Th) avec les sels de sodium NaX (X = CN^-, N_3^-, H^-) en présence de 18-C-6. 159
Figure 68 : Vue ORTEP du complexe $[Th(Cot)_2(CN)][Na(18\text{-}C\text{-}6)]$ (**1·[Na*]**). 161
Figure 69 : Vue ORTEP du complexe $[Th(Cot)_2(N_3)][Na(18\text{-}C\text{-}6)]$ (**2·[Na*]**). 166
Figure 70 : Vue ORTEP de l'anion $[\{Th(Cot)_2\}_2(\mu\text{-}H)]^-$ dans le complexe **3·[Na*(THF)$_2$]**. 166
Figure 71 : Composé caractérisé par diffraction des rayons X présentant une liaison $Th^{IV}-N_3$. 167
Figure 72 : Composés caractérisés par diffraction des rayons X présentant une liaison $An-N_3-M$ (An = actinide ; M = alcalin). 168
Figure 73 : Composés caractérisés par diffraction des rayons X présentant une liaison $Th-(H)_x-Th$. 169
Figure 74 : Réactivité du thorocène vis-à-vis de NR_4CN. 170
Figure 75 : Vues ORTEP de l'anion $[Th(Cot)_2(CN)]^-$ et de sa structure polymérique dans **1·[NEt$_4$]**. 171
Figure 76 : Vues ORTEP de l'anion $[\{Th(Cot)_2\}_2(\mu\text{-}CN)]^-$ dans les complexes **4·[N^{n}Bu$_4$]** et **4·[Na*(py)$_2$]**·2pyridine 175
Figure 77 : Vues ORTEP de l'anion $[\{(Cot)_2Th(\mu\text{-}CN)\}_2Th(Cot)_2]^{2-}$ dans le complexe **5·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**·pyridine. 176
Figure 78 : Meilleure représentation du dianion dans **5·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**. 177
Figure 79 : Vue ORTEP de l'anion $[Th(Cot)_2(CN)_2]^{2-}$ dans le complexe **6·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**. 180
Figure 80 : Comparaison des réactivités de $[Th(Cot)_2]$ et $[U(Cot)_2]$ avec NR_4CN. 183

Liste des Tableaux

Introduction générale

Tableau 1 : Structure électronique des lanthanides et des actinides à l'état fondamental et au degré d'oxydation +3 33
Tableau 2 : Degrés d'oxydation pour les lanthanides et actinides 34
Tableau 3 : Configuration électronique des différents degrés d'oxydation de l'uranium. 35
Tableau 4 : Rayons ioniques des ions M^{3+} selon Shannon pour un nombre de coordination nc = 6. 36
Tableau 6 : Exemples de complexes cyanures homoleptiques mononucléaires. 39

Chapitre 1

Tableau 7 : Sélection de distances (en Å) et d'angles (en °) pour **2a·[K(18-C-6)]** et **2b·[K(18-C-6)]**. 75
Tableau 8 : Distances (en Å) et angles (en °) pour **1a·[K(18-C-6)]**·toluène et **1b·[K(18-C-6)]**·toluène. 77
Tableau 9 : Sélection de distances (en Å) et d'angles (en °) pour **1a·[NMe$_4$]** et **1b·[NMe$_4$]** pour chaque molécule indépendante. 79
Tableau 10 : Sélection de distances (en Å) et d'angles (en °) pour **3a·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**, **3a·[K(18-C-6)]$_2$**, **3b·[K(18-C-6)]$_2$**, **3a·[K(18-C-6)]$_2$**·2benzène et **3b·[K(18-C-6)]$_2$**·2benzène. 86
Tableau 11 : Distances moyennes calculées par DFT avec les fonctionnelles BP86, PW91et PBE, et distances moyennes dans les complexes **3a·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**, **3·[K(18-C-6)]$_2$** et **3·[K(18-C-6)]$_2$**·2benzène (en Å). 88
Tableau 12 : Résultats NPA et QTAIM calculés avec la fonctionnelle ZORA/BP86/TZP pour les complexes $[M_f(N^*)_3X_2]^{2-}$ (M_f = Ce, U; X = CN/NC). 90
Tableau 13 : Ordres de liaisons Nalewajski-Mrozek (NM) et Mayer calculés avec la fonctionnelle ZORA/BP86/TZP pour les complexes $[M_f(N^*)_3X_2]^{2-}$ (M_f = Ce, U; X = CN/NC). 91
Tableau 14 : Décomposition de l'énergie obtenue avec la fonctionnelle ZORA/BP86/TZP pour les complexes $[M_f(N^*)_3X_2]^{2-}$ (M_f = Ce, U; X = CN/NC). 95
Tableau 15 : Sélection de distances (en Å) et d'angles (en °) pour **4a·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**·0,5THF (deux molécules indépendantes) et **4b·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**·Et$_2$O. 98

Chapitre 2

Tableau 16 : Sélection de distances (en Å) et d'angles (en °) pour **5·[BPh$_4$]**·2THF, **6**, **7** et **8**. 124
Tableau 17 : Sélection de distances (en Å) et d'angles (en °) pour **9**, **10** et **11**. 128
Tableau 18 : Sélection de distances (en Å) et d'angles (en °) pour **12·[BPh$_4$]**·0,5Et$_2$O, **13·[K(THF)$_4$]** et **13·[K(18-C-6)]**. 133

Chapitre 3

Tableau 19 : Sélection de distances (en Å) et d'angles (en °) pour **1·[Na*]**, **2·[Na*]** et **3·[Na*(THF)$_2$]**. 162
Tableau 20 : Sélection de distances (en Å) et d'angles (en °) pour **4·[Na*(THF)$_2$]**·2pyridine et **4·[N^{n}Bu$_4$]**. 176
Tableau 21 : Sélection de distances (en Å) et d'angles (en °) pour **2·[NEt$_4$]**, **5·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**·pyridine et **6·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**. 178

Partie expérimentale

Tableau 22 : Données cristallographiques pour les composés décrits dans le chapitre 1. 268
Tableau 23 : Données cristallographiques pour les composés décrits dans le chapitre 1 (suite). 269
Tableau 24 : Données cristallographiques pour les composés décrits dans le chapitre 2. 270
Tableau 25 : Données cristallographiques pour les composés décrits dans le chapitre 2 (suite). 271
Tableau 26 : Données cristallographiques pour les composés décrits dans le chapitre 2 (suite). 272
Tableau 27 : Données cristallographiques pour les composés décrits dans le chapitre 3. 273
Tableau 28 : Données cristallographiques pour les composés décrits dans le chapitre 3 (suite). 274

Introduction générale

Le ligand cyanure CN^- : application aux métaux f

1. Le ligand cyanure 26

1.1 Structure électronique 26

1.2 Modes de liaisons du ligand cyanure 28

1.3 Caractérisation des complexes cyanures 29

1.4 Coordination M−CN *vs.* M−NC du ligand cyanure 31

2. Propriétés chimiques des éléments f 32

2.1 Configurations électroniques et degrés d'oxydation 32

2.2 Rayons ioniques 35

2.3 Concept de dureté/mollesse appliqué aux éléments f 37

3. Complexes cyanures des métaux d 38

4. Complexes cyanures des éléments f 41

5. Présentation du sujet 51

6. Références 53

L'ion cyanure a été caractérisé pour la première fois en 1782 par le chimiste suédois Carl Wilhelm Scheele avec la synthèse de l'acide cyanhydrique HCN par combustion du Bleu de Prusse, duquel il puise son nom allemand « Blausäure » (acide bleu). Le groupement cyanure est un anion simple et dissymétrique qui est très toxique pour l'homme. C'est une substance qui est très répandue dans la nature comme dans une variété d'organismes tels que les bactéries, les algues, les plantes (pépins de pommes, amandes, etc…) et les animaux (pour leur défense).[1] Son utilisation dans la métallurgie pour l'extraction de métaux tels que l'or, la galvanoplastie, l'impression ou même la teinture est principalement due à sa forte capacité à complexer divers types de métaux.

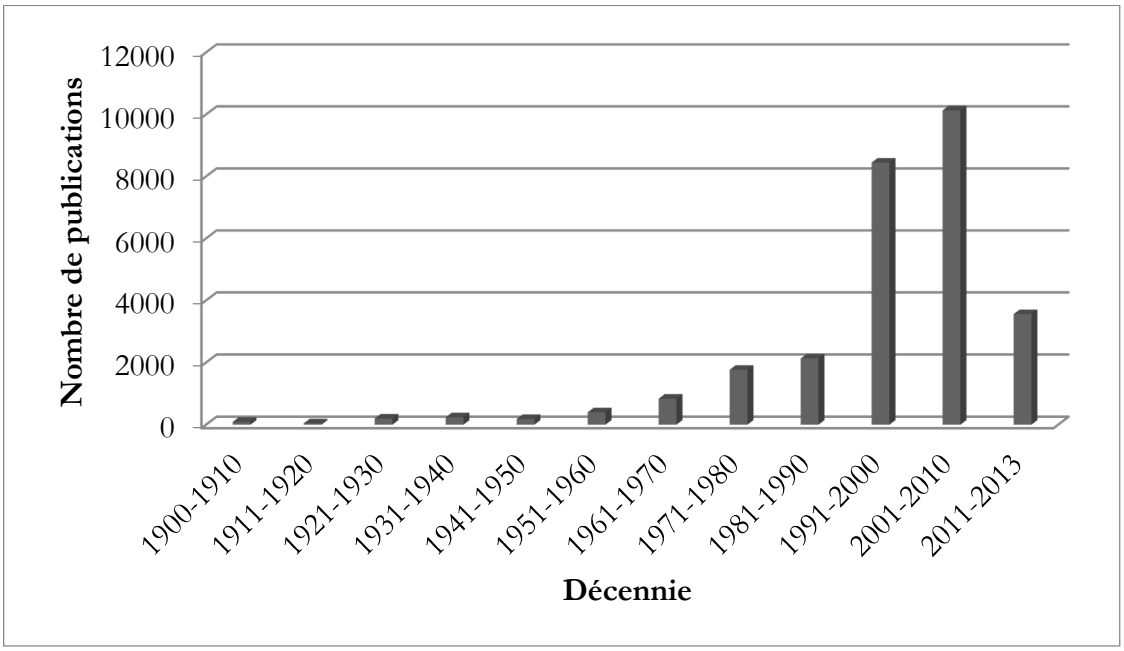


Figure 1 : Nombre de publications par décennie sur « Web of Science » pour les mots-clés « cyanide, cyano, metal, complex ».

Ces dernières décennies ont vu la croissance exponentielle, en nombre de publications, d'une chimie de coordination basée sur le ligand cyanure et sur sa capacité à ponter deux ions métalliques. La Figure 1 regroupe, par décennie, le nombre de publications associées aux mots clés anglais « cyanide, cyano, metal et complex ». Selon « Web of Science », les mots clés « cyanide » et « cyano » apparaissent, jusqu'à mars 2014, dans 49 222 publications dont 31 985 comprennent le mot « metal ». La première publication recensée avec les mots clés « cyanide, metal, complex » date de 1927 par un auteur inconnu et concerne le « Bleu de Prusse et les complexes métalliques de cyanure ».[2] Depuis les années 60, le nombre de publications faisant référence aux complexes cyanures est en perpétuelle augmentation du fait notamment de la découverte des propriétés magnétiques du Bleu de Prusse $Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3$ qui a suscité un véritable engouement scientifique sur les plans fondamental et appliqué.[3,4]

Le Bleu de Prusse a été découvert accidentellement par le peintre allemand Diesbach en 1704,[5] lorsque celui-ci voulut synthétiser un pigment rouge à base d'extrait de cochenille, de sulfate de fer et de potasse. N'ayant plus de potasse, il en emprunta à un de ses collègues peintres et lors de l'ajout, un pigment bleu précipita. En réalité, la potasse était contaminée par des hexacyanures de fer et il aura fallu quelques années pour comprendre que le bleu de Prusse résultait de l'addition de deux solutions incolores de $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ et de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ lors de laquelle le ligand cyanure déplace la molécule d'eau en se coordinant via l'atome d'azote pour former des ponts $Fe^{II}-CN-Fe^{III}$.[6] Le schéma se répète pour chaque centre Fe^{II} et le résultat global est la formation d'un solide qui précipite et dont la structure, résolue en 1977, montre un assemblage de réseaux tridimensionnels.[7]

Depuis les années 1990, la synthèse, la caractérisation et l'étude de complexes cyanures multidimensionnels à ponts « M−CN−M » se sont considérablement élargies à toute la série des métaux de transition et leurs propriétés ont été intensément étudiées[8]. Ainsi, l'association du ligand cyanure avec des métaux de transition d (M_d) a permis de synthétiser de nombreux composés polynucléaires du type « $M_d-CN-M'_d$» présentant des géométries structurales mono, bi- et tridimensionnelles très variées.[9–12] Ces composés moléculaires et ces matériaux exhibent souvent des propriétés physico-chimiques intéressantes, comme du magnétisme et/ou de la luminescence.[13–16] Une stratégie efficace pour préparer des systèmes polynucléaires consiste à assembler des précurseurs moléculaires bien définis.[16] Par exemple, deux complexes de métaux de transition, dont l'un possède un groupe cyanure terminal et l'autre un site de coordination vacant sont mis en contact pour former un complexe binucléaire final (Figure 2).

$$\text{M-CN} + \text{M}' \longrightarrow (\text{M-CN-M}') \qquad (1)$$

Figure 2 : Auto-assemblage de blocs moléculaires.

Cette réaction a notamment été généralisée pour l'obtention d'« analogues de Bleu de Prusse », synthétisés en solution aqueuse entre des blocs moléculaires de métaux de transition (incluant les métaux f) M' et des complexes hexacyanométallates $[M(CN)_6]^{q-}$. Ils sont définis comme des composés cyanures polymériques polynucléaires dont la composition générale est $M'_q[M(CN)_6]_p \cdot zH_2O$ et qui cristallisent dans un réseau cubique (Figure 3).

$$q[M'(H_2O)_6]^{p+} + p[M(CN)_6]^{q-} \xrightarrow{H_2O} M'_q[M(CN)_6]_p \cdot zH_2O \qquad (2)$$

Figure 3 : Principe général de la formation d'analogues de Bleu de Prusse.

Ces matériaux analogues du bleu de Prusse ont depuis été reconsidérés pour leurs propriétés et leurs utilisations prometteuses dans des domaines tels que l'électronique[17] et la catalyse.[18] La structure poreuse de ces solides a également suscité un certain intérêt pour des applications possibles comme les tamis moléculaires,[19,20] l'extraction de sels métalliques radioactifs (césium et thallium),[21–23] l'échange de cations,[24,25] l'électro-catalyse[26] et le stockage de gaz.[27]

Le design et la stratégie d'assemblage de complexes métalliques vers des systèmes multidimensionnels est un sujet en plein développement et n'est pas restreint à la seule obtention de systèmes magnétiques. Toutefois, du fait des relations étroites entre structures et propriétés, et l'intérêt majeur que constitue la préparation de matériaux hautement magnétiques,[16,28,29] différentes stratégies ont été conçues pour élaborer d'une part, des aimants moléculaires tridimensionnels de plus en plus performants et, d'autre part, pour réduire la taille des édifices jusqu'à l'obtention de molécules uniques se comportant comme des aimants (SMM : Single Molécule Magnets). Cependant, la synthèse de ces matériaux tridimensionnels demeure difficile car il est essentiel d'assurer un contrôle de leur taille et de leur forme afin de maîtriser leur organisation. La méthode pour diriger la synthèse vers un certain type d'architecture repose sur l'assemblage de complexes moléculaires. La nature de l'ion métallique, la préférence de celui-ci pour un environnement géométrique et la morphologie du ligand espaceur sont d'une importance cruciale. Le ligand cyanure, extrêmement coordinant, apte à stabiliser les hauts comme les bas degrés d'oxydation d'un métal, pouvant permettre une communication électronique entre deux centres métalliques par sa triple liaison, est un connecteur moléculaire particulièrement intéressant.

Si la chimie des complexes cyanures des métaux d a été et reste fortement étudiée, cette discipline se trouve cependant à l'état embryonnaire avec les métaux f, en particulier avec les actinides. En plus des défis synthétiques, la préparation d'assemblages homo- et hétéro-polynucléaires assurés par des ligands cyanures pontants et incluant des métaux 4f et 5f, ouvre des perspectives intéressantes dans le domaine du magnétisme moléculaire et/ou de la luminescence pour l'obtention, grâce aux propriétés mêmes de ces métaux et de leurs orbitales f, soit de SMMs aux performances étendues, soit de matériaux multifonctionnels, et offre également sur le plan fondamental des objets d'analyse attrayants propres à bouleverser certaines idées reçues.[30,31]

Le sujet de recherche de mon doctorat s'inscrit dans le prolongement de travaux effectués depuis une dizaine d'années dans le Laboratoire de Chimie de Coordination des Elément f (LCCEf), et concerne l'élaboration de précurseurs moléculaires mono- ou poly-cyanures des éléments f (lanthanides et actinides). Dans ce chapitre introductif, je présenterai quelques généralités sur l'ion

cyanure, les complexes cyanures de métaux d et leurs propriétés physico-chimiques. Je finirai ensuite par un panorama exhaustif de la chimie des complexes cyanures des métaux f (lanthanides et actinides) jusqu'au commencement de mes travaux.

1. Le ligand cyanure

L'ion cyanure est un des ligands les plus forts et les plus communs en chimie de coordination, et les complexes de cet ion sont souvent comparés aux métaux carbonyles car ces deux ligands sont des ligands σ-donneurs et π-accepteurs. L'ion cyanure est cependant beaucoup moins π accepteur que les molécules iso électroniques CO et NO^+,[32] et du fait de sa charge négative, peut former des liaisons σ extrêmement fortes avec les ions métalliques dans leurs hauts et bas degrés d'oxydation. Nombreux sont les articles et livres présentant les caractéristiques des complexes cyanures des métaux d mais très peu d'informations sont disponibles sur son association avec un métal f. [8,32–40]

1.1 Structure électronique

L'ion CN^- est la base conjuguée de l'acide cyanhydrique (gaz mortel) et est extrêmement toxique. Formé d'un atome de carbone lié par une liaison triple à un atome d'azote (une liaison σ et deux π), il possède deux doublets non liants, un sur chacun des ses deux atomes. Son diagramme des orbitales moléculaires de valences (OM) est représenté en Figure 4 et la configuration électronique de valence est $(1\sigma)^{2-}$ $(2\sigma)^{2-}$ $(1\pi)^{4-}$ $(3\sigma)^{2-}$ 2π.

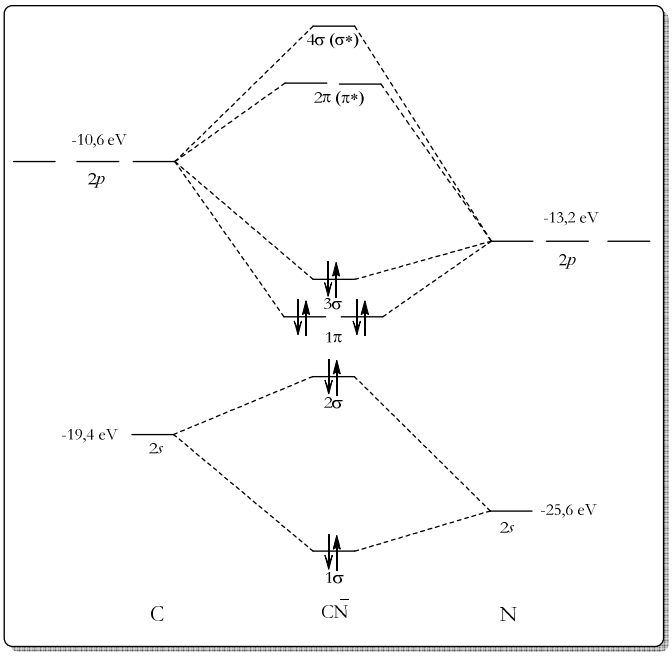


Figure 4 : Diagramme des orbitales moléculaires de l'ion cyanure.

On constate sur le diagramme que la triple liaison est le résultat du recouvrement des orbitales 1σ et 1π tandis que les orbitales 2σ et 3σ (cette dernière est la plus haute OM occupée, HOMO) correspondent aux doublets non liants localisés sur l'atome d'azote et sur l'atome de carbone, respectivement. Le fort pouvoir σ donneur du cyanure est relatif à sa charge négative et divers calculs théoriques ont montré que celle-ci est partagée presque équitablement entre les atomes de carbone et d'azote (Figure 5).[41–43]

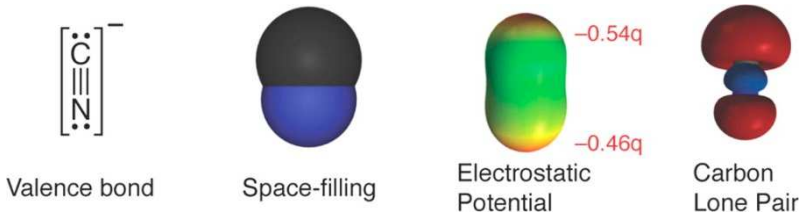


Figure 5 : Représentations de CN^- par le modèle de Lewis, par des sphères pleines, par le calcul des charges ESP (B3LYP/6-31+G(d,p)), et par le doublet non liant de l'atome de carbone. Reproduit à partir de la réf. [43].

Pour des considérations énergétiques, la paire électronique de l'orbitale 3σ (doublet du carbone) forme plus facilement des liaisons que la paire de l'orbitale 2σ. L'ion cyanure se lie donc préférentiellement aux éléments métalliques par l'atome de carbone, et ce mode de coordination est quasi général, sauf dans de très rares exemples où l'on trouve un mode de coordination isocyanure M−NC.[40] Enfin, les orbitales inoccupées 2π, qui sont deux orbitales antiliantes les plus basses en énergie (LUMO), peuvent accepter de la densité électronique depuis les orbitales d_{xz} et d_{yz} de l'ion métallique pour former des liaisons π* par rétro donation M→CN. La Figure 6 montre une représentation des deux types de liaisons possibles entre un métal et le ligand cyanure.

La liaison M−CN est une des liaisons métal−ligand les plus fortes et cette stabilité rend souvent le ligand cyanure résistant à des additions électrophiles.[40] Quelques ligands sont néanmoins parfois capables de déplacer le cyanure comme par exemple CO, NO^+ ou des ligands aromatiques azotés telle que la 2,2'-bipyridine.[40] Enfin, du fait de leur similarité avec les complexes halogénures, les complexes homoleptiques cyanures sont classés comme des espèces inorganiques.

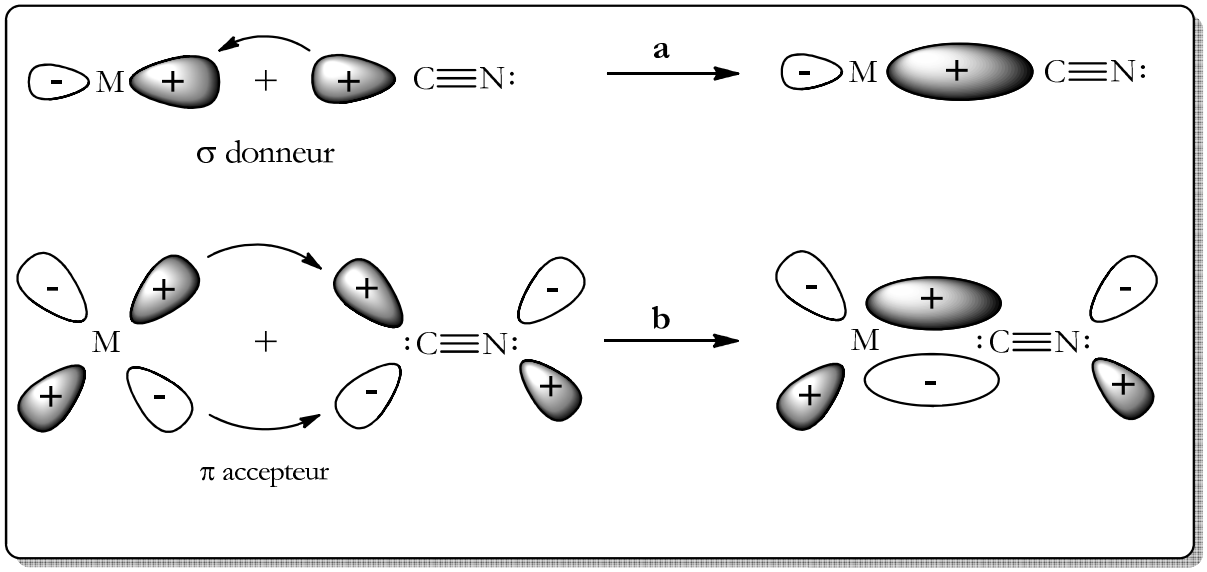


Figure 6 : Représentation du recouvrement orbitalaire avec a) Formation d'une liaison σ M−C par donation σ du doublet non liant sur le carbone (3σ HOMO) vers l'orbitale vacante du métal b) Formation d'une liaison π M−C par rétro donation π du métal vers l'orbitale antiliante 2π LUMO de CN.*

1.2 Modes de liaisons du ligand cyanure

Le ligand cyanure, fortement σ-donneur par l'atome de carbone, forme avec les ions métalliques des complexes cyanures terminaux. Cependant du fait de sa nucléophilie, l'atome d'azote peut également se coordiner à un autre centre métallique et établir ainsi des ponts intermétalliques. Théoriquement, comme résumé dans la Figure 7, plusieurs modes de ligation du cyanure peuvent être considérés qui peuvent conduire à des complexes bi- ou tri-métalliques, et aussi, selon le nombre de lacunes disponibles sur le centre métallique, à des complexes polymériques.

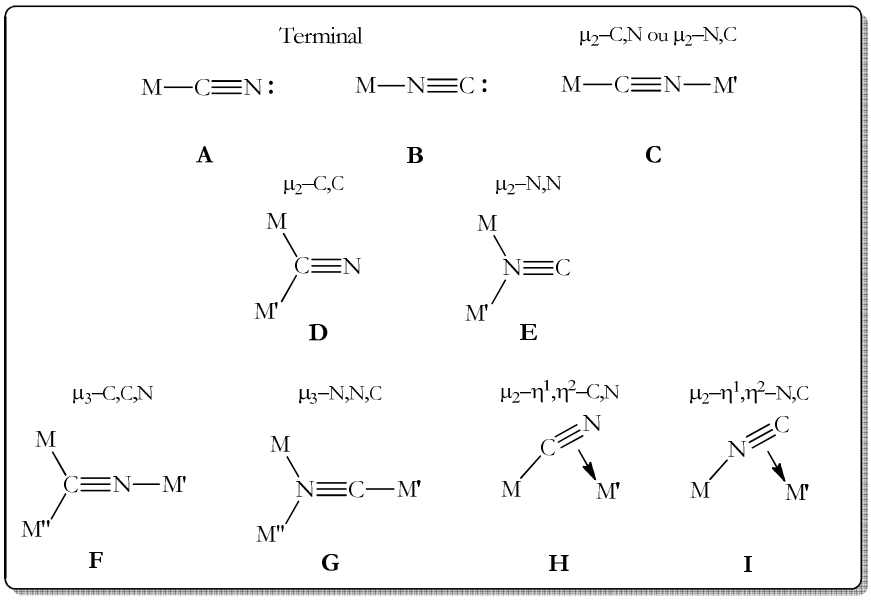


Figure 7 : Modes de coordination de l'ion cyanure.

Dans les complexes à cyanures terminaux, le ligand, comme déjà mentionné, se fixe presque exclusivement à l'ion métallique par l'atome de carbone (type **A**). Néanmoins, une recherche sur la base de données cristallographiques de Cambridge a permis l'identification de 21 structures de complexes de type **B** (isocyanure) avec des métaux de transition de la première ligne (Co^{3+}, Ni^{2+}, Cu^{+} et Zn^{2+}) ainsi que Ag^{+}, Au^{+} et Hg^{2+}.[44–48]

Le mode pontant bimétallique, type **C**, est couramment observé, en particulier dans les systèmes polynucléaires comme par exemple les composés dérivés du Bleu de Prusse. L'ion cyanure est théoriquement capable de se lier à deux ions métalliques par l'atome de carbone ou d'azote (type **D** et **E**). A ce jour, cependant, le mode de coordination de type **E** n'a jamais été mis en évidence, alors que 9 exemples de type **D** sont connus.[49–52] Toutefois, le mode de coordination tridentate du ligand cyanure existe avec seulement 20 exemples pour le type **F** (essentiellement avec Cu[53–57] et plus exceptionnellement avec Ag[58] et Zn[59]) et 14 exemples pour le type **G** qui concernent une plus grande variété de métaux (Cu, Co, Hg, Fe, Ag, Ru, Mn, Tl, Eu).[60–65] Enfin, les complexes de type **H** dans lesquels l'ion cyanure est capable de se comporter à la fois comme un ligand pontant σ et π sont rares à ce jour.[66–69] A l'heure actuelle, aucune publication ne fait référence à un complexe de type **I**.

Le mode de coordination polydente du cyanure, et notamment la formation aisée de ponts de type M−CN−M' dont les angles M−C−N et M'−N−C peuvent dévier significativement de la linéarité selon le degré de rétro-donation-π, est à l'origine de la richesse synthétique et structurale des complexes cyanures et joue fortement sur les propriétés physiques (magnétisme et/ou de luminescence).

1.3 Caractérisation des complexes cyanures

La force de la liaison métal−CN est directement corrélée à la nature de l'ion métallique, son degré d'oxydation, la richesse électronique du complexe (la charge et l'environnement de ligands), la capacité de rétro-donation électronique du complexe, etc… et peut être mesurée par différentes techniques spectroscopiques. L'outil principalement utilisé pour la caractérisation des complexes cyanures est la spectroscopie infrarouge car l'ion cyanure présente une bande d'absorption ν_{as}(C≡N) intense et fine dont la fréquence renseigne sur le mode de coordination (terminal ou pontant), sa richesse électronique et sa capacité de rétro-donation. La fréquence caractéristique de résonance du ligand cyanure se situe dans la région 2000−2250 cm^{-1} (2050 cm^{-1} pour l'ion cyanure libre dans NEt_4CN) et est souvent distincte des fréquences de vibrations des autres ligands.

En général, dans un complexe métallique, une forte interaction σ M←CN et l'augmentation du degré d'oxydation de l'ion métallique tendent à augmenter la valeur de la fréquence de résonance ν_{as}(C≡N) tandis que l'existence d'une rétro-donation π du métal vers les orbitales antiliantes 2π du cyanure, en affaiblissant la liaison C≡N, diminue la valeur ν_{as}(C≡N) (par exemple: $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$ 2135 cm^{-1} ; $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$ 2098 cm^{-1}).[38,70,71]

En ce qui concerne les composés bimétalliques, l'établissement d'un pont cyanure M−CN−M' provoque le déplacement de la fréquence ν_{as}(C≡N) vers les plus hautes énergies. L'augmentation de ν_{as}(C≡N) dans les complexes M−CN−M', en comparaison des espèces terminales M−CN, est bien documentée.[38,72,73] Typiquement, elle est expliquée comme la conséquence de la donation de la densité électronique σ de la paire non liante de l'atome d'azote. Le dépeuplement de cette orbitale non liante renforce le caractère de triple liaison C≡N induisant ainsi une augmentation ν_{as}(C≡N).

Un certain nombre d'autres facteurs peuvent également modifier l'énergie vibrationnelle du groupe cyanure comme la nature des ligands ancillaires et l'angle M−C−N selon qu'il est plus ou moins courbé.[38]

La spectroscopie Raman est bien connue pour sa spécificité dans l'analyse chimique et biologique et offre un certain nombre d'avantages sur les autres spectroscopies telles que l'IR et la luminescence. Elle est souvent utilisée de façon complémentaire à l'infrarouge mais est plus sensible et donne des raies plus fines.[74] L'information vibrationnelle fournie par le spectre est très spécifique à la liaison chimique et fournit une empreinte optique unique des liaisons de l'échantillon permettant ainsi, dans les complexes cyanures, d'évaluer la force la liaison M−CN.[75–78] Par exemple, les composés cyanures de métaux alcalins absorbent dans la région 2080-2070 cm^{-1} alors que le cyanure d'argent absorbe à 2178 cm^{-1}, dénotant ainsi une liaison métal−ligand plus covalente. De même, une analyse Raman de complexes tétracyano-métallates d'actinides $[M_f]_x[M_d(CN)_4]_y$ (M_f = actinide U, Th et M_d = Pt ou Ni) permet, en partie, de déterminer la coordinance des ions métalliques M_d associés au cyanure.[79]

D'autres techniques de caractérisation du ligand cyanure existent comme la spectroscopie RMN ^{13}C ou ^{14}N qui permet de visualiser le ligand cyanure à travers les déplacements chimiques respectifs de ses atomes de carbone et d'azote, et dont la position est sensible à l'environnement chimique du ou des centres métalliques. Alors qu'il est facile de détecter le groupe CN^- en RMN ^{13}C (dans la région 150−200 ppm) quand il est lié à des métaux diamagnétiques, le paramagnétisme de certains ions métalliques peut déplacer considérablement son signal. Ainsi, le

signal RMN ^{13}C du ligand cyanure sur un site actif d'hème (complexe de porphyrine de Fe^{II} paramagnétique) est à plus de −3826 ppm ![80]

La diffraction des rayons X (DRX) sur monocristal, qui est la technique de choix pour la caractérisation structurale des complexes métalliques à l'état solide, permet de déterminer l'environnement de l'ion métallique et de voir en particulier si le cyanure est terminal ou pontant. Dans la majorité des structures présentant des cyanures terminaux, la coordination se fait par l'atome de carbone. Dans le cas de structures de bonne qualité, il est possible de déterminer précisément lequel de ces atomes est lié au métal, bien qu'ils présentent des densités électroniques très proches. Cette différenciation se fait sur la base des paramètres de déplacement déterminés lors de l'affinement de la structure : la solution choisie est celle qui conduit à la progression la plus régulière de ces paramètres depuis le métal jusqu'à l'atome terminal, ou à des paramètres proches l'un de l'autre dans le cas de cyanures pontants. Dans certains cas, la meilleure solution correspond à un modèle désordonné, les pourcentages d'occupation pouvant alors être affinés. Cette différentiation n'a bien sûr plus de sens si les deux atomes de l'ion cyanure sont reliés par un élément de symétrie, puisqu'ils sont alors nécessairement désordonnés.

1.4 Coordination M−CN *vs.* M−NC du ligand cyanure

Dans la série spectroscopique, le cyanure est un ligand fort. La mollesse un peu plus grande de l'atome de carbone fait que le cyanure devrait se fixer par son atome de carbone aux ions métalliques relativement mous et par l'azote aux ions plus durs. Cela peut amener à un changement du mode de coordination (isomérisation) du cyanure lors du changement du degré d'oxydation du métal, lorsque la nature des ions est modifiée dans les systèmes hétérobimétalliques,[81–83] ou par addition d'acides de Lewis comme BR_3 (R = alkyle, aromatique, halogène) au complexe cyanure.[84] Un exemple concret est présenté par l'équipe de Jackson qui a ainsi mis en évidence la formation d'un complexe isocyanure du cobalt $[(H_3N)_5Co{-}NC]^{2+}$ qui se réarrange lentement à la température ambiante, dans l'eau ou le DMSO, en l'isomère $[(H_3N)_5Co{-}CN]^{2+}$.[85] Cette différence de mode de coordination du ligand cyanure est reflétée, en RMN ^1H, par une variation des déplacements chimiques des ligands NH_3 et, en UV visible, par une différence de longueur d'onde λ_{max} entre les deux isomères. De plus, l'équipe de Vahrenkamp a réussi à isoler deux isomères $[(OC)_5Cr(\mu\text{-}NC)Fe(dppe)Cp]$ stables.[86] En diffraction des rayons X, ces deux complexes sont isomorphes mais ils se différencient par une liaison Cr−N plus longue que la liaison Cr−C alors que le rayon ionique de l'atome d'azote est plus court que celui du carbone, signe d'une interaction plus forte du chrome avec l'atome de carbone via des liaisons de donation et rétro-donation. Cette isomérisation du ligand cyanure CN est particulièrement

importante dans l'élaboration de clusters ou de complexes organométalliques visés pour leurs propriétés magnétiques et/ou de luminescence, puisque sa réorientation peut affecter l'état de spin, la géométrie du métal et le transfert d'électrons à travers le cyanure.[87]

2. Propriétés chimiques des éléments f

La présence d'orbitales f confère aux éléments f des propriétés physico-chimiques distinctes de celles des éléments d. Les propriétés chimiques entre actinides et lanthanides sont très semblables mais des différences existent cependant, qui permettent par exemple leur différenciation lors du retraitement des déchets nucléaire.[88] Dans cette partie, nous rappellerons quelques données fondamentales sur les actinides et les lanthanides : leur configuration électronique, les divers degrés d'oxydation ainsi que leurs rayons ioniques.

2.1 Configurations électroniques et degrés d'oxydation

La série des lanthanides, allant du lanthane au lutétium, correspond au remplissage progressif des orbitales 4f et celle des actinides (actinium au fermium) au remplissage des orbitales 5f. Les structures électroniques des métaux et de leurs ions au degré d'oxydation +3 sont présentées dans le Tableau 1.

Contrairement aux métaux de transition d qui, pour atteindre la configuration du gaz rare correspondant doivent avoir au final 18 électrons de valence, 32 électrons (6p 5f 6d 7s) sont nécessaires pour atteindre cette configuration stable avec les ions des métaux f. Malgré la grande taille de leurs ions, cette règle « des 32 électrons » est difficilement atteignable pour des raisons stériques. Ainsi, la stabilité des complexes des métaux f ne respecte aucune règle électronique et est difficile à prévoir.[89,90]

Tableau 1 : Structure électronique des lanthanides et des actinides à l'état fondamental et au degré d'oxydation +3

Lanthanides							Actinides						
Z	Nom	Symbole	Atome (gazeux)			M^{3+}	Z	Nom	Symbole	Atome (gazeux)			M^{3+}
57	Lanthane	**La**		$5d^1$	$6s^2$	[Xe]	**89**	Actinium	**Ac**		$6d^1$	$7s^2$	[Rn]
58	Cérium	**Ce**	$4f^2$		$6s^2$	$4f^1$	**90**	Thorium	**Th**		$6d^2$	$7s^2$	$5f^1$
59	Praséodyme	**Pr**	$4f^3$		$6s^2$	$4f^2$	**91**	Protactinium	**Pa**	$5f^2$	$6d^1$	$7s^2$	$5f^2$
60	Néodyme	**Nd**	$4f^4$		$6s^2$	$4f^3$	**92**	Uranium	**U**	$5f^3$	$6d^1$	$7s^2$	$5f^3$
61	Prométhéum	**Pm**	$4f^5$		$6s^2$	$4f^4$	**93**	Neptunium	**Np**	$5f^5$		$7s^2$	$5f^4$
62	Samarium	**Sm**	$4f^6$		$6s^2$	$4f^5$	**94**	Plutonium	**Pu**	$5f^6$		$7s^2$	$5f^5$
63	Europium	**Eu**	$4f^7$		$6s^2$	$4f^6$	**95**	Américium	**Am**	$5f^7$		$7s^2$	$5f^6$
64	Gadolinium	**Gd**	$4f^8$	$5d^1$	$6s^2$	$4f^7$	**96**	Curium	**Cm**	$5f^7$	$6d^1$	$7s^2$	$5f^7$
65	Terbium	**Tb**	$4f^9$		$6s^2$	$4f^8$	**97**	Berkélium	**Bk**	$5f^8$	$6d^1$	$7s^2$	$5f^8$
66	Dysprosium	**Dy**	$4f^{10}$		$6s^2$	$4f^9$	**98**	Californium	**Cf**	$5f^{10}$		$7s^2$	$5f^9$
67	Holmium	**Ho**	$4f^{11}$		$6s^2$	$4f^{10}$	**99**	Einsteinium	**Es**	$5f^{11}$		$7s^2$	$5f^{10}$
68	Erbium	**Er**	$4f^{12}$		$6s^2$	$4f^{11}$	**100**	Fermium	**Fm**	$5f^{12}$		$7s^2$	$5f^{11}$
69	Thulium	**Tm**	$4f^{13}$		$6s^2$	$4f^{12}$	**101**	Mendélévium	**Md**	$5f^{13}$		$7s^2$	$5f^{12}$
70	Ytterbium	**Yb**	$4f^{14}$		$6s^2$	$4f^{13}$	**102**	Nobélium	**No**	$5f^{14}$		$7s^2$	$5f^{13}$
71	Lutécium	**Lu**	$4f^{15}$	$5d^1$	$6s^2$	$4f^{14}$	**103**	Lawrencium	**Lr**	$5f^{14}$	$6d^1$	$7s^2$	$5f^{14}$

Les orbitales 4f dans la série des lanthanides sont des orbitales de cœur et les électrons ne participent pas à la liaison chimique. Pour les premiers éléments de la série des actinides (Ac−Pu), les orbitales 5f sont spatialement plus étendues et donc plus accessibles pour des recouvrements avec les orbitales des ligands.[91] Les électrons 5f étant moins liés au noyau, ils sont plus sensibles à leur environnement chimique, ce qui confère aux actinides une chimie plus riche que celle des analogues 4f. Cependant, au-delà du plutonium, les orbitales 5f diminuant en énergie le long de la série, les actinides retrouvent un comportement de type lanthanidique, avec comme conséquence, le seul degré +3 comme état d'oxydation stable.

Le Tableau 2 présente les degrés d'oxydation possibles (entre parenthèses) et usuels (en gras) des métaux f. Le nombre de degrés d'oxydation stables pour un métal donné met en évidence la disponibilité relative de ses orbitales 4f et 5f. Le degré d'oxydation +3 est le plus stable en solution aqueuse pour les lanthanides même si le samarium, l'europium et l'ytterbium peuvent exister à l'état d'oxydation +2. Cependant, en conditions anhydres et anaérobiques, la chimie des lanthanides a vu ces dernières années l'émergence et la généralisation du degré d'oxydation +2 pour tous les éléments 4f (excepté le protactinium radioactif) avec l'utilisation de ligands anioniques cyclopentadiényles très encombrés.[92–95] On notera aussi la possibilité d'un état +4 dans

le cas du praséodyme et du terbium et plus particulièrement du cérium dont la chimie moléculaire s'est développée de façon substantielle lors de ces dernières décennies.[96]

*Tableau 2 : Degrés d'oxydation pour les lanthanides et actinides (stabilité relative : **III** > III > (III))*

Lanthanides														
La	**Ce**	**Pr**	**Nd**	**Pm**	**Sm**	**Eu**	**Gd**	**Tb**	**Dy**	**Ho**	**Er**	**Tm**	**Yb**	**Lu**
(II)	(II)	(II)	(II)		II	II	(II)	(II)	(II)	(II)	(II)	(II)	II	(II)
III	**III**	**III**	**III**	**III**	**III**	**III**	**III**	**III**	**III**	**III**	**III**	**III**	**III**	**III**
	IV	IV	(IV)					IV	(IV)					

Actinides														
Ac	**Th**	**Pa**	**U**	**Np**	**Pu**	**Am**	**Cm**	**Bk**	**Cf**	**Es**	**Fm**	**Md**	**No**	**Lr**
	(II)		(II)						(II)	(II)	(II)	II	**II**	
III	(III)	(III)	**III**	III	**III**	**III**	**III**	**III**	**III**	**III**	**III**	**III**	III	**III**
	IV	**IV**	**IV**	**IV**	**IV**	IV	IV	(IV)	(IV)					
		V	**V**	**V**	V	V	(V)	(IV)						
			VI	(VI)	VI	(VI)								
				(VII)	(VII)									

Pour les actinides, les degrés d'oxydation s'échelonnent de +3 à +7, mais le degré +3 est le plus stable à partir de l'américium. En effet, pour les premiers éléments qui ont des orbitales 5f de hautes énergies, de nombreux degrés d'oxydation peuvent être accessibles en fonction de leur nombre d'électrons f. L'évolution vers la droite dans la série s'accompagne d'une contraction des orbitales 5f qui tendent à devenir, au fur et à mesure, des orbitales de cœur. Les actinides retrouvent alors un comportement de lanthanide.

L'uranium est le métal le plus étudié parmi les actinides du fait de sa faible radioactivité et son abondance dans la croute terrestre. Il présente quatre degrés d'oxydation majeurs: +3, +4, +5 et +6. Les configurations électroniques des différents ions U^{q+} (q = 0, 3, 4, 5, 6) sont présentées dans le Tableau 3. Comme avec les lanthanides, la formation de complexes au degré d'oxydation +2 a été supputée à plusieurs reprises[97–106] mais ce n'est que récemment qu'un travail sur des complexe tris(cyclopentadiényliques) a montré clairement la possibilité de stabiliser ce degré d'oxydation.[107] Cette étude de l'équipe de W. J. Evans constitue une avancée majeure dans la compréhension des propriétés fondamentales de l'uranium et promet un avenir encore radieux à la chimie moléculaire des actinides.

Tableau 3 : Configuration électronique des différents degrés d'oxydation de l'uranium.

Do	Configuration électronique
U^0	$[Rn]5f^3 6d^1 7s^2$
U^{3+}	$[Rn]5f^3$
U^{4+}	$[Rn]5f^2$
U^{5+}	$[Rn]5f^1$
U^{6+}	$[Rn]5f^0$

Une propriété remarquable des actinides de début de série, par rapport aux lanthanides, est leur aptitude à former des entités cationiques trans dioxo $[AnO_2]^{q+}$ (q = 1, 2) ou « actinyles » de géométrie linéaire pour les éléments au degré d'oxydation +V ou +VI. Seuls l'uranium, le neptunium, le plutonium et l'américium peuvent former ces cations actinyles. A partir de l'américium, les électrons 5f sont plus localisés et le degré d'oxydation +3 redevient le plus stable.

2.2 Rayons ioniques

Les valeurs des rayons ioniques ajustées au nombre de coordination du centre métallique ont été déterminées par Shannon pour l'ensemble des métaux de la classification périodique.[108] Le Tableau 4 montre que les rayons ioniques des actinides trivalents sont proches de ceux des lanthanides Ln^{3+} et varient entre 0.8 Å et 1.2 Å (pour un nombre de coordination de 6). Ces rayons diminuent d'environ 20% le long de chaque série. Cette contraction de la taille des ions des métaux f, en relation avec l'augmentation de Z, résulte de l'accroissement de la charge positive sur le noyau qui est fortement perçue par les électrons occupant les orbitales f. Cet effet se traduit par une relative similarité des rayons pour les lanthanides et actinides iso électroniques. La diminution du rayon ionique dans une même série peut favoriser la séparation chimique intra-groupe mais pas la séparation actinide/lanthanide qui pose problème dans le retraitement des déchets nucléaires.

Tableau 4 : Rayons ioniques des ions M^{3+} selon Shannon pour un nombre de coordination nc = 6.

Lanthanides		Actinides	
Symbole	**R^{3+}(Á) nc = 6**	**Symbole**	**R^{3+}(Á) nc = 6**
La	1,032	**Ac**	1,12
Ce	1,01	**Th**	1,08
Pr	0,99	**Pa**	1,05
Nd	0,983	**U**	1,028
Pm	0,97	**Np**	1,011
Sm	0,958	**Pu**	0,995
Eu	0,947	**Am**	0,98
Gd	0,938	**Cm**	0,97
Tb	0,923	**Bk**	0,955
Dy	0,912	**Cf**	0,945
Ho	0,901	**Es**	0,934
Er	0,89	**Fm**	0,922
Tm	0,88	**Md**	0,912
Yb	0,868	**No**	0,902
Lu	0,861	**Lr**	0,896

Pendant des décennies, les ions Ln^{3+} ont été peu considérés sur le plan chimique, ceux-ci étant considérés comme les extensions tri cationiques des ions M^+ des métaux alcalins et M^{2+} des alcalino-terreux, plutôt que des analogues des métaux d. La réactivité des complexes des lanthanides, puisqu'elle n'est pas affectée par la configuration électronique $4f^n$, dépend donc uniquement des effets stériques imposés par les ligands mais également, pour un même environnement de ligands, de la taille de l'ion Ln^{3+} qui peut être modulée en jouant sur la nature du métal. Cette variation de réactivité basée sur le métal lui-même est spécifique aux ions lanthanides, et depuis quelques années, quelques groupes, en particulier celui de W. J. Evans à Irvine (Californie), ont montré leurs potentialités uniques en synthèse et en catalyse.[109–114]

On peut signaler que les nombres de coordination (nc) de ces éléments f sont très différents de ceux généralement rencontrés avec les métaux d. Comme ils dépendent de la charge, de l'encombrement stérique des ligands et de la taille des ions M_f^{3+} qui ne respectent pas « la règle des 18 électrons », il peuvent varier fortement, de 3 à 14.

2.3 Concept de dureté/mollesse appliqué aux éléments f

La capacité des ions à interagir ou à former des liaisons de coordination avec d'autres ions ou avec des ligands dépend de la disponibilité de leurs électrons de valence et des orbitales moléculaires vides. Cette caractéristique, plus importante que tout effet électrostatique, peut être décrite grâce aux paramètres de dureté/mollesse et aux paramètres d'acidité/basicité de Lewis des espèces.

Le concept de dureté chimique a été défini par Pearson[115] en 1963 en relation avec une étude de la réaction générale acide-base de Lewis :

$$A + : B \longrightarrow A{:}B$$

où A est un acide de Lewis, ou accepteur d'électrons, et B est une base, ou donneur d'électrons. Comme le produit de la réaction peut être soit organique, inorganique ou un complexe métallique, le champ d'application de cette théorie est très vaste.

Pearson a classé les acides et les bases en deux catégories selon leur polarisabilité :

- espèces dures : difficiles à oxyder (acides) ou à réduire (bases), faible polarisabilité, petite taille, degrés d'oxydation élevés (acides), densité de charge élevée des sites accepteurs (acides) ou donneurs (bases).

- espèces molles : faciles à oxyder (acides) ou à réduire (bases), forte polarisabilité, grande taille, faible densité de charge des sites accepteurs (acides) ou donneurs (bases).

Il postule sur la préférence qu'ont les acides de Lewis à former des liaisons avec des ligands de même nature, d'où le principe HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) : « *les acides durs interagissent plus fortement avec les bases dures, les acides mous avec les bases molles* ». Les interactions acide dur – base dure sont de nature principalement ionique (niveaux d'énergie éloignés) et les interactions acide mou − base molle sont de nature principalement covalente (niveaux d'énergie proches).

Les actinides et les lanthanides sont tous considérés comme des acides de Lewis durs du fait de leur densité de charge élevée ainsi que de leur forte capacité à accepter des électrons.[115] Cependant, les électrons 5f étant plus délocalisés que les électrons 4f, leur polarisabilité est plus élevée. Par conséquent, les actinides sont légèrement moins durs que les lanthanides et l'interaction avec des atomes donneurs plus mous tels que l'azote ou le soufre est favorisée aux bas degrés d'oxydation, tandis que les interactions avec les atomes donneurs dits durs tels que l'oxygène ou le fluor vont donc être privilégiées pour les plus hauts degrés d'oxydation. Cette différence de comportement des deux séries est à l'origine de leur discrimination dans les

méthodes de séparation Actinides(III)/Lanthanides(III) lors du retraitement des déchets nucléaires en phase liquide.

Dans ce cadre, différents complexes à base de lanthanides et d'actinides trivalents ont été synthétisés avec des ligands relativement mous selon la classification HSAB. Le laboratoire a notamment travaillé sur ces différenciations en étudiant la coordination de ligands bis ou tris-azotés avec des complexes de lanthanides (M = Ce, Nd) et d'actinide (M = U). Les données cristallographiques et RMN ^{1}H ont révélé d'une part, des distances M−N plus courtes dans le cas des complexes d'actinide, et d'autre part une sélectivité totale, dans certains cas, en faveur de l'uranium.[116,117] D'autres exemples de compétition de ligands dans des réactions de coordination avec un mélange de complexes du cérium(III) et de l'uranium(III) existent avec des carbènes N-hétérocycliques,[118] des ligands tri-azotés de type terpyridine[119] ou soufrés[120,121] et lors de l'utilisation du ligand cyclique $C_5H_4{}^tBu$ dans la synthèse des complexes $[M_f(C_5H_4{}^tBu)_nI_{3-n}]$ à partir de $[M_fI_3]$ (M_f = Ce, U et n = 2, 3).[122]

3. Complexes cyanures des métaux d

La synthèse de précurseurs moléculaires cyanures est d'une grande importance en chimie de coordination pour l'élaboration de systèmes plus complexes (clusters, polymères) doués de propriétés physico-chimiques spécifiques (magnétisme et/ou luminescence, etc…). Le contrôle de la dimensionnalité (1D, 2D, 3D) de ces derniers est important car le lien entre « dimensionnalité » et « propriétés » est généralement très fort.[13,14,16,37,123] La dimensionnalité du produit final est régie par la structure des précurseurs, par exemple leur géométrie, leur nombre de lacunes, ainsi que leur nombre de ligands cyanures, etc….

Des centaines de publications traitent de la préparation de complexes cyanures ainsi que de leurs utilisations et il n'est pas question de les présenter ici. Diverses revues peuvent néanmoins être citées.[11,12,14,34,37,39,40,123–132] En particulier, les complexes homoleptiques cyanures ou cyanométallates des métaux d $[M(CN)_x]^{q-}$ ont connu un essor considérable pendant ces dernières années à cause de l'intérêt de leurs propriétés physico-chimiques remarquables et de leur utilisation comme blocs moléculaires pour la préparation de systèmes homo- et hétéro-polymétalliques.[16,28] Les synthèses de ces composés sont souvent réalisées en milieu aqueux en traitant généralement un complexe métallique halogénure par un cyanure alcalin en quantité stœchiométrique ou en excès. Les complexes possédant un contre ion K^+, Na^+, Cs^+ ou même Bu_4N^+ sont souvent précipités par ajout de méthanol, d'éthanol ou d'acétonitrile à la solution aqueuse. Les anions cyanométallates forment généralement des complexes stables dans l'eau et à l'air.

Un grand nombre de complexes cyanures de formule $[M(CN)_x]^{q-}$ sont actuellement connus et sont autant de précurseurs pour l'élaboration de nouveaux composés moléculaires ou de matériaux. Ainsi, la géométrie des composés cyanures homoleptiques varie grandement selon le centre métallique considéré et le nombre de ligands cyanures. Cela va du complexe linéaire « bicoordiné » $[Au(CN)_2]^-$, utile pour la formation de systèmes 1D, aux complexes de coordinance 8, comme $[Mo(CN)_8]^{3-}$, intéressants pour la préparation de clusters moléculaires. Les degrés d'oxydation des centres métalliques dans ces complexes sont également très divers, allant de 0 à +5, grâce à la capacité de l'ion cyanure (σ donneur et faible π accepteur) à se fixer et à stabiliser les bas comme les hauts degrés d'oxydation. Il n'est pas rare de constater la formation de complexes stables d'un même métal à deux ou trois degrés d'oxydation consécutifs (par exemples : $[Mn(CN)_6]^{4-}$; $[Mn(CN)_6]^{3-}$; $[Mn(CN)_6]^{2-}$) et/ou avec des nombres de ligands cyanures différents pour un même ion métallique (par exemples : $[Mo(CN)_6]^{3-}$; $[Mo(CN)_7]^{4-}$; $[Mo(CN)_8]^{5-}$). Le Tableau 5 présente quelques exemples de complexes cyanures homoleptiques de métaux d.

Tableau 5 : Exemples de complexes cyanures homoleptiques mononucléaires.

Complexe	Contre-ion	Coordinance	Géométrie	Réf.	Complexe	Contre-ion	Coordinance	Géométrie	Réf.
$[Ti(CN)_6]^{3-}$	NEt_4	6	Octaèdre	133	**$[Ni(CN)_4]^{2-}$**	Ca et Ba	4	plan carré	148,149
$[V(CN)_6]^{4-}$	K	6	Octaèdre	134	**$[Ni(CN)_5]^{3-}$**	Cr(en) (en = éthylènediamine)	5	bipyramide triangulaire et pyramide à base carré	150
$[V(CN)_7]^{4-}$	K	7	Bipyramide pentagonale	135					
$[Cr(CN)_5]^{3-}$	NEt_4	5	Pyramide à base carrée	136	**$[Cu(CN)_2]^{2-}$**	Na	3	Triangulaire polymérique	151
$[Cr(CN)_6]^{4-}$	K / Na	6	Octaèdre	137,138	**$[Mo(CN)_6]^{3-}$**	Li	6	Octaèdre	152
$[Cr(CN)_6]^{3-}$	K	6	Octaèdre	139	**$[Mo(CN)_7]^{4-}$**	K	7	Bipyramide pentagonale	153
$[Mn(CN)_4]^{2-}$	PPN	4	Tétraèdre	140	**$[Mo(CN)_8]^{5-}$**	N^nBu_4	8	Dodécaèdre	154
$[Mn(CN)_6]^{4-}$	Na	6	Octaèdre	141	**$[Ru(CN)_6]^{3-}$**	Ph_4As	6	Octaèdre	155
$[Mn(CN)_6]^{3-}$	K	6	Octaèdre	142	**$[Nb(CN)_8]^{4-}$**	K	8	Dodécaèdre	156
$[Mn(CN)_6]^{2-}$	PPN	6	Octaèdre	143	**[Ag(CN)]**	-	2	Linéaire polymérique	157
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	Na	6	Octaèdre	141	**$[W(CN)_8]^{3-}$**	K	8	Antiprisme carré	158
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	NEt_4	6	Octaèdre	144	**$[Re(CN)_7]^{4-}$**	N^nBu_4	7	Bipyramide pentagonale	159
$[Co(CN)_4]^{2-}$	N^nBu_4 et PPN	4	Plan Carré	145,146	**$[Re(CN)_8]^{3-}$**	K	8	Antiprisme carré	159
$[Co(CN)_5]^{3-}$	$NEt_2(^iPr)_2$	5	Pyramide à base carrée	147	**$[Os(CN)_6]^{3-}$**	Ph_4P	6	Octaèdre	160

Afin d'éviter la formation d'édifices tridimensionnels, il est possible de limiter le nombre de ligands cyanures sur le site métallique en bloquant des sites de coordination par d'autres ligands L pour former des composés du type $[M(CN)_m(L)_n]^{q-}$. De nombreux complexes de ce type ont été synthétisés, en plusieurs étapes, avec un large éventail de ligands L.[127,130] Un grand nombre de ces complexes moléculaires qui sont des précurseurs potentiels ont été initialement préparés et étudiés dans un autre but que celui de l'étude de leur magnétisme.[131] Un exemple parmi les plus connus est le nitroprussiate de sodium dihydraté $Na_2[Fe(CN)_5(NO)]\cdot 2H_2O$ dérivant de la famille des pentacyanures de fer substitués $M'_x[Fe(CN)_y(L)]\cdot zH_2O$.[161] Il est préparé par oxydation de $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$ dans une solution d'acide nitrique. L'équipe de Brar a montré que la nature de L dans ces complexes $[Fe(CN)_5(L)]^{q-}$ (L = NO^-, NH_3, $N_2H_5^+$, NO^+) modifie considérablement la densité électronique dans les orbitales d de l'atome de fer(II), et l'effet donneur ou attracteur de L est facilement visualisé en spectroscopie infrarouge par l'évolution de la bande ν(C≡N) : NO^+ (2145 cm^{-1}) > NO_2^- (2065 cm^{-1}) > $N_2H_5^+$ (2050 cm^{-1}) > NH_3 (2040 cm^{-1}).[162] Le ligand L ainsi introduit n'est pas innocent et modifie les propriétés du complexe (chiralité, activité rédox, porosité…).[163]

La position relative des ligands cyanures autour du métal peut être modifiée en jouant sur la denticité et la stéréochimie du ligand L: *cis*- ou *trans*- avec deux cyanures, *mer*- ou *fac*- dans le cas de trois, etc. Ce contrôle de l'architecture permet d'accéder à des espèces moléculaires de tailles finies et donc sans dimensionnalité (monométalliques, bimétalliques…) ou former des enchainements polymériques 1D ou 2D. En plus de leur faible taille, les complexes de tailles finies ont particulièrement suscité l'attention des chercheurs pour comprendre parfaitement la relation entre structure et propriétés (magnétisme – SMM et SIM, photomagnétisme, optique) car leur comportement est celui de la molécule isolée à la différence des matériaux polymériques. Leur étude aide à mieux comprendre les propriétés des matériaux qui dérivent de celles-ci.

La préparation d'assemblages polynucléaires combinant des éléments f et des métaux d suscite un intérêt croissant pour l'élaboration de nouveaux matériaux magnétiques et/ou optiques grâce aux propriétés spécifiques des éléments f liées aux orbitales et électrons f, à leurs spins élevés et leurs grandes anisotropies.[132] L'interaction de lanthanides paramagnétiques et luminescents avec des cyanures de métaux d est déjà bien étudiée et a permis d'isoler de nombreux composés multidimensionnels allant des analogues du Bleu de Prusse (3D) aux chaînes 1D, dont les propriétés magnétiques et électroniques sont intéressantes.[132,164,165] Malheureusement, rares sont les complexes cyanures hétéro binucléaires $[M_d-CN-Ln]$ qui soient des molécules aimants isolées (*Single Molecule Magnet*, SMM).[125,166,167] Une des principales raisons évoquées concerne les

orbitales 4f, qui au contraire des orbitales 5f des actinides, sont plus basses en énergies et donc moins disponibles pour interagir avec les orbitales des ligands.

Seul actinide naturel léger avec le thorium, l'uranium est peu radioactif et ses orbitales 5f, plus diffuses que les orbitales 4f, forment souvent des interactions plus covalentes avec les ligands.[168] Cette spécificité, associée à un paramagnétisme fort, est essentielle pour un échange électronique efficace entre deux ions métalliques.[169] L'uranium apparait donc comme un élément particulièrement attractif dans l'élaboration de molécules aimants ou d'espèces douées de propriétés physico-chimiques nouvelles.[166,170–175] A ce jour, des complexes de l'uranium comportant de 1 à 5 ligands cyanures et aux degrés d'oxydation +3 à +6 sont connus. Solubles et parfaitement définis, ils peuvent être employés dans l'élaboration d'édifices plus complexes. Mais leur nombre est limité et il convient d'élargir la gamme de précurseurs cyanures pour réellement commencer à développer cette chimie et élaborer des espèces hétéro polynucléaires intéressantes.

4. Complexes cyanures des éléments f

La chimie organométallique des actinides, et plus généralement des éléments f, connaît un essor spectaculaire depuis une vingtaine d'années. Ce renouveau passe par la synthèse, la détermination structurale et la mise en évidence de la réactivité spécifique des complexes des éléments f. Dans la famille des actinides, l'uranium tient une place particulière pour diverses raisons. C'est un métal peu radioactif, présentant de nombreux degrés d'oxydation (+2 à +6), dont les orbitales 5f sont suffisamment accessibles pour participer à la liaison métal−ligand et qui présente un paramagnétisme particulièrement intéressant pour faciliter l'observation en spectroscopie RMN. Le renouveau de la chimie de l'uranium a été rendu possible par la découverte, au fil des décennies, de précurseurs facilement synthétisables (tels que $[UCl_4]$, $[U(BH_4)_4]$, $[U(OTf)_4]$, $[UI_3(THF)_4]$…), le développement de techniques sous atmosphère inerte et surtout, par le financement des programmes de recherche. Les études fondamentales sur l'uranium et les actinides visent à mieux connaître les propriétés physico-chimiques de ces ions, la nature de la liaison métal−ligand et à mieux comprendre les liens entre structure et propriétés. Du fait des propriétés particulières des ions des métaux 5f, leur association avec un panel de ligands très variés allant de l'ion cyclooctatetraényle ($C_8H_8^{2-}$) à l'ion hydrure (H^-), a conduit à une très grande diversité de complexes, présentant des structures (géométries et coordinances) uniques et inconnues avec les métaux de transition d. Alors que l'utilisation de l'ion cyanure avec les métaux de transition d a suscité très tôt un engouement considérable conduisant à des développements

importants sur les plans fondamental et appliqué, dans des domaines allant de la biologie aux matériaux, son association avec les lanthanides et les actinides a été étonnamment peu considérée.

La première mention en 1964, par l'équipe de Bagnall, concerne la tentative de formation d'un complexe cyanure par addition d'un excès de $Hg(CN)_2$ ou ICN aux précurseurs $[UX_4 \cdot DMA]$ (X = Cl, SCN ; DMA = diméthylacétamide) : *« The preparation of a uranium(IV) cyanide-DMA complex was attempted by reaction of the chloride or thiocyanate compounds with mercuric cyanide or iodine monocyanide in methyl cyanide solution »*[176]. Néanmoins, ce n'est que deux ans plus tard, en 1966, que le groupe de Rossmanith de l'Université de Vienne isole, par réaction de $[LnBr_3]$ (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu et Y) avec LiCN, les premiers composés cyanures des éléments 4f de formulation $[Ln(CN)_3] \cdot 2THF$. Les analyses sont médiocres et les résultats sont publiés dans le journal «*Monatshefte Für Chem. Verwandte Teile Anderer Wiss.* ».[177] En 1970, le groupe de Bagnall rapporte la synthèse sous atmosphère inerte du premier complexe cyanure de l'uranium $[UCl_3(CN) \cdot 4NH_3]$ en traitant $[UCl_4]$ par des cyanures alcalins MCN (M = K ou Na) dans l'ammoniac.[178] L'excès de réactif MCN ne permet pas de substituer l'ensemble des ions chlorures, mais la formation de $[UCl_4(CN)_2][NEt_4]_2$ ainsi que celle d'analogues du thorium(IV) par l'utilisation de sels plus solubles NR_4CN, a été suspectée. Ces méthodes ont été appliquées pour l'obtention d'une série de cyanures de lanthanides $[Ln(CN)_x]$ (x = 3 et Ln = Ce, Pr, Ho, Sm, Eu, Yb, ou x = 2 et Ln = Sm, Eu, Yb) en traitant des poudres métalliques (Ln^0) par NH_4CN (obtenu à partir d'ammoniac liquide et HCN ou $Hg(CN)_2$.[179] Dans ce cas, les complexes ont été caractérisés par des analyses élémentaires et par spectroscopie IR.

En 1974, les premiers complexes organométalliques cyclopentadiényliques $[M_f(Cp)_2(CN)]$ (M_f = Nd, Yb, U; Cp = η-C_5H_5) et $[U(Cp)_3(CN)]$ sont obtenus par protonolyse des précurseurs $[M_f(Cp)_3]$ et $[U(Cp)_4]$ avec le gaz toxique HCN dans le benzène.[180] Les complexes cyanures du cérium(IV) $[Ce(Cp)_3(CN)]$ et $[Ce(C_9H_7)_2(CN)_2]$ (C_9H_7 = indényl) sont synthétisés en 1972 à partir des précurseurs chlorés avec KCN dans le THF,[181] mais leur préparation est sujette à caution du fait de problèmes de reproductibilité. Les dérivés cyclopentadiényliques $[U(C_5H_4R)_3(CN)]$ ont été isolés de différentes façons, à partir de $[U(C_5H_4R)_3Cl]$ (R = H, Me) et NaCN en solution aqueuse,[182] mais aussi par oxydation des précurseurs trivalents $[U(C_5H_4R)_3]$ (R = H, ^{t}Bu) par des nitriles (RCN)[183] ou des isonitriles (RNC).[184,185] Enfin, l'addition de N^nBu_4CN sur le précurseur cationique $[U(C_5H_4SiMe_3)_3][BPh_4]$[184,185] permet d'isoler le cyanure correspondant avec libération de $[N^nBu_4][BPh_4]$, qui peut être éliminé lors de phases de lavage. Selon les auteurs, les complexes organométalliques du cérium(IV) seraient étonnamment solubles dans les solvants organiques, au contraire des analogues de l'uranium(III) et (IV), du niobium(III) et de l'ytterbium(III) connus pour être particulièrement insolubles.

Ces premiers complexes inorganiques et organométalliques ont été, pour la plupart, obtenus avec de faibles rendements, en utilisant des sources de cyanures très toxiques (HCN, $Hg(CN)_2$). La faible solubilité de ces complexes dans les solvants organiques coordinants, tels que la pyridine ou l'acétonitrile, ainsi que la valeur élevée de la fréquence de vibration ν(C≡N) en IR (entre 2090 et 2110 cm^{-1}) laissent supposer que ces composés adoptent une structure polymérique, $-M_f-CN-M_f-CN-$ présentant une alternance de ponts cyanures entre les ions métalliques. Aucune caractérisation structurale n'a pu être apportée du fait de la cristallisation difficile de ces matériaux peu solubles.

Il aura fallu attendre les années 1990 pour que soient caractérisés par diffraction des rayons X les premiers complexes cyanures des éléments f, $[Sm(Cp^*)_2(\mu\text{-}CN)(CNC_6H_{11})]_3$[186] et $[Sm(Cp^*)_2(\mu\text{-}CN)]_6$ ($Cp^* = \eta\text{-}C_5Me_5$).[187] Le premier fut préparé par oxydation de $[Sm(Cp^*)_2(THF)_2]$ avec le cyclohexylnitrile et présente une structure trinucléaire cyclique.[186] Le second composé a été isolé en traitant $[Sm(Cp^*)_2(CH\{SiMe_3\}_2)]$ par la *N*-benzylidène(triméthylsilyl)amine sous pression de H_2.[187] Ce dernier composé exhibe une structure hexanucléaire de conformation chaise où les cycles Cp* occupent toutes les positions équatoriales et axiales, les ligands cyanure formant les ponts entre les ions samarium (Figure 8).

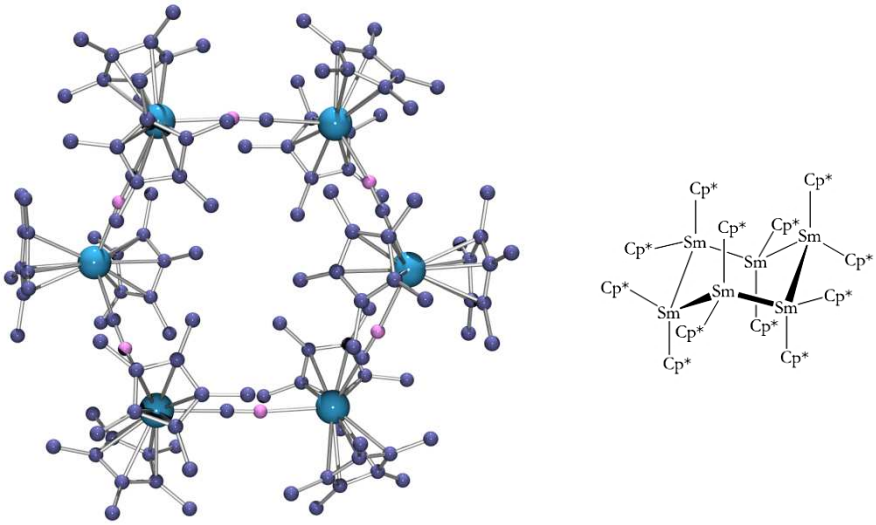


Figure 8 : Structure moléculaire et représentation du complexe $[Sm(Cp^*)_2(\mu\text{-}CN)]_6$. Les liaisons entre les atomes de Sm représentent les ponts cyanures.

Une série de complexes trinucléaires analogues $[M_f(Cp^*)_2(\mu\text{-}CN)(L)]_3$ (M_f = La ou Pr et L = Me_3SiCN;[188,189] M_f = Ce, Sm ou U et L = ^{t}BuNC;[189,190] M_f = Sm et L = ^{t}BuCN[191]) a ensuite été préparée selon diverses voies, (a) par oxydation de $[Sm(Cp^*)_2(THF)_2]$ avec ^{t}BuCN,[191] (b) à partir des composés stériquement saturés $[M_f(Cp^*)_3]$ (M_f = La, Pr, Sm, U) par réaction avec Me_3SiCN, ^{t}BuNC ou ^{t}BuCN (Figure 9),[188,189] mais également (c) par réaction de $[Ce(Cp^*)_2I]$ avec N^nBu_4CN

en présence de ^{t}BuNC.[190] La coupure d'une liaison R−CN ou R−NC est une réaction assez commune en chimie organométallique des métaux d.[192–195] Les rendements de cette réaction, avec les composés des éléments f, sont fortement dépendants des substrats de départ (nitrile ou isonitrile). Lors de la formation des complexes cyanures de l'uranium, les facteurs stériques auraient une plus grande influence que les facteurs électroniques sur la rupture de la liaison N−C(^{t}Bu).[189] D'un point de vue cristallographique, tous les complexes de la série ci-dessus présentent une géométrie triangulaire où le centre métallique est lié à deux cyanures pontants. L'angle moyen CN−M_f−CN est de l'ordre de 75°, et ceux de M−C≡N dévient légèrement de la linéarité tandis que la distance moyenne du cyanure pontant μ-CN est d'environ 1,15 Å et reflète un caractère de triple liaison.

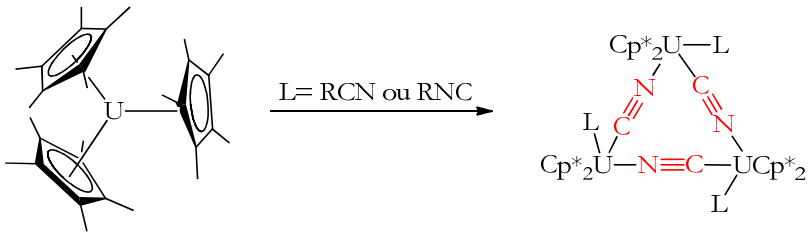


Figure 9 : Formation du trimère de l'uranium(IV) par réaction du complexe [U(Cp)$_3$] avec des nitriles et isonitriles.*

Depuis quelques années, les propriétés ferromagnétiques remarquables du Bleu de Prusse ont suscité un engouement considérable pour l'élaboration d'analogues cyanométallates à base d'éléments f de type $M_{fx}[M_d(CN)_6]_y$,[132,164,165,196–198] et de composés lanthanidiques uni- et bidimensionnels.[196] Au début des années 1990, l'équipe de Kulyako a montré que les ions $[Fe(CN)_6]^{3-}$ précipitaient sélectivement les actinides mineurs trivalents (Am^{III} et Cm^{III}) plutôt que les lanthanides trivalents en milieu acide.[199–205] Ces résultats ont été suivis de travaux dans les laboratoires de la Direction de l'Energie Nucléaire au CEA,[206–208] afin d'approfondir les potentialités des ions $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$ dans le cadre du retraitement du combustible nucléaire usé.

Le premier complexe d'un métal f possédant un ligand cyanure terminal à avoir été caractérisé par diffraction des rayons X est le composé de l'uranium(IV) $[U(C_5Me_4H)_3(CN)_{0.4}(Cl)_{0.6}]$, obtenu par hasard lors de l'oxydation du précurseur trivalent $[U(C_5Me_4H)_3]$ par ^{t}BuCN en milieu chloré.[209] Le désordre important dans le cristal empêche de préciser le mode de coordination du cyanure par l'atome de carbone ou d'azote mais la longueur de la liaison U−C/N(CN) a été déterminée (2,31(4) Å). En 2005, l'équipe d'Andersen a préparé le complexe bis(cyclopentadienylique) $[U(C_5{}^tBu_3H_2)_2(CN)(OSiMe_3)]$ en faisant réagir le groupement oxo du complexe $[U(C_5{}^tBu_3H_2)_2(=O)]$ avec un excès de Me_3SiCN.[210] La structure, parfaitement définie, montre la coordination du cyanure au métal par l'atome de carbone. La même réaction, faite avec l'analogue

du thorium, conduit au dérivé *iso*cyanure [Th($C_5{}^tBu_3H_2$)$_2$(NC)(OSiMe$_3$)].[211] Cette différence structurale surprenante n'a pas été commentée (Figure 10). Néanmoins, les deux complexes présentent des angles U−CN et Th−NC de 164,5(7)° et 158,2(4)°, respectivement, et une distance M_f−C/N(CN) de 2,415(6) Å et de 2,454(4) Å. La non linéarité des atomes UCN et ThCN serait liée à l'encombrement stérique imposé par les groupements OSiMe$_3$ et ^{t}Bu.

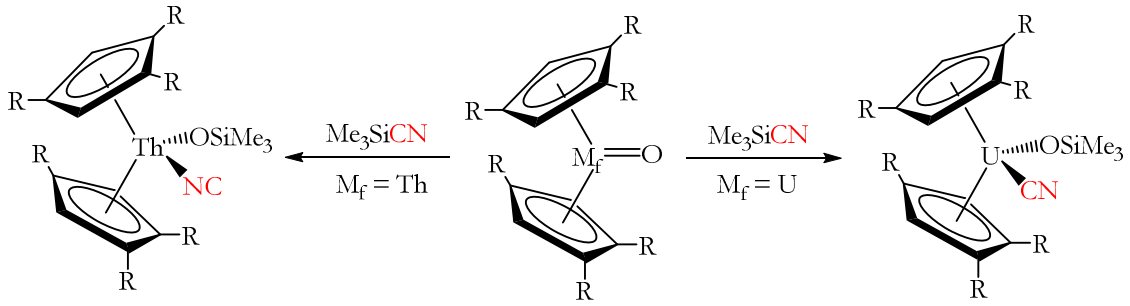


Figure 10 : Activation de la liaison An=O des complexes organométalliques du thorium(IV) et de l'uranium(IV) (R = CMe$_3$) par Me$_3$SiCN.

Le fort potentiel de la chimie des cyanures des métaux f et le manque de connaissances dans ce domaine ont incité le laboratoire à s'intéresser à cette thématique depuis une décennie et à développer cette classe de composés. D'un point de vue fondamental, il était envisagé que l'utilisation d'un petit ligand extrêmement coordinant, dissymétrique et bidente, avec les ions volumineux des métaux f qui ne respectent pas de règles électroniques, pouvait mener à des composés originaux présentant des géométries intéressantes. L'examen, par des méthodes spectroscopiques adéquates, de la coordination du ligand cyanure à divers métaux ayant des nombres d'électrons f distincts et des tailles différentes, apporterait des informations essentielles sur la nature de la liaison métal-ligand (M_f−CN ou M_f−NC ?). Comme nous l'avons vu, la solubilité des composés cyanures est souvent très faible en milieu organique du fait de la formation de complexes polymériques. Pour s'affranchir de ce problème, le laboratoire a débuté ses études sur les cyanures à partir de précurseurs organométalliques bien solubles dans ces milieux et ayant un nombre de sites de coordination restreint pour éviter la formation d'entités polycyanures et d'espèces polynucléaires peu solubles. Le choix des synthons organométalliques est également important pour l'observation par RMN ^{1}H et ^{13}C des espèces cyanures, le suivi de leur évolution ainsi que de leurs réactions. Dans le cas de complexes présentant un seul type de ligands ancillaires comme [M_f(Cp)$_3$], [M_f(Cp*)$_2$], [M_f(Cot)$_2$] (Cot = (η^8-C_8H_8)$^{2-}$) et les précurseurs amidures ([U(NEt$_2$)$_4$], [M_f(N(SiMe$_3$)$_2$)$_3$]), leur observation est facilitée par un signal unique en RMN ^{1}H souvent fortement déplacé par le paramagnétisme des ions des métaux f. Les études menées sur les séries modèles [M_f(Cp*)$_2$] et [U(Cot)$_2$] ont ainsi permis d'isoler et de caractériser

de nombreux complexes cyanures originaux, par leur structure et leur réactivité, dévoilant ainsi un peu plus la singularité de ces ions des métaux f et leur potentialité en chimie.

Les composés « sandwiches » dans lesquels le métal est lié à deux ligands aromatiques de type cyclopentadiényle ont toujours suscité l'intérêt à cause de leur structure, la nature de la liaison métal ligand et surtout leur réactivité et utilisations en catalyse. Les métaux de transition des séries d liés à deux ligands Cp peuvent adopter une configuration linéaire ou coudée selon la nature du centre métallique. Les complexes « sandwiches » métallocènes des éléments f se trouvaient uniquement sous la forme coudée[212] et l'obtention de complexes linéaires du type ferrocène semblait jusqu'à peu très improbable.[30] Ainsi, le traitement du complexe de l'uranium(IV) $[U(Cp^*)_2X_2]$ (X = I, OSO_2CF_3) avec 2 ou 3 équivalents de NR_4CN (R = Et, ^{n}Bu) donne successivement les composés neutre et anionique bis- et tris-cyanures $[U(Cp^*)_2(CN)_2]$ et $[U(Cp^*)_2(CN)_3][NR_4]$ de géométrie coudée.[185] Toutefois, le composé linéaire $[U(Cp^*)_2(CN)_5][NR_4]_3$ (R = Et, ^{n}Bu) a été obtenu en traitant les précurseurs $[U(Cp^*)_2X_2]$ (X = I, OSO_2CF_3) par 5 équivalents de NR_4CN (Figure 11).[185,213] La géométrie de ce complexe de l'uranium(IV) est identique à celle du dication $[U(Cp^*)_2(NCMe)_5][BPh_4]_2$ obtenu peu de temps auparavant au laboratoire,[30] et où les deux ligand Cp* sont parallèles et situés de part et d'autre du plan équatorial contenant le centre métallique coordiné par cinq ligands cyanures. Ces complexes forment, cinquante ans après la découverte du ferrocène, une nouvelle classe de métallocènes linéaires se distinguant des autres complexes $[M_d(Cp)_2]$ par la présence d'une couronne de ligands entre les deux cycles Cp*. Le complexe de l'uranium(V), $[U(Cp^*)_2(CN)_5][N^nBu_4]_2$, résultat d'une oxydation par des traces d'oxygène, a été caractérisé par diffraction des rayons X et présente également cette géométrie linéaire.[213]

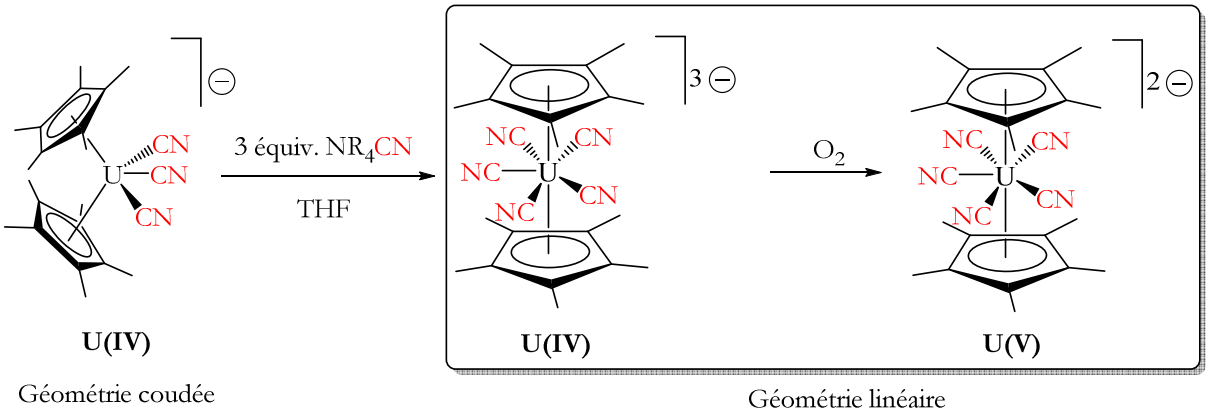


Figure 11 : Formation des premiers métallocènes linéaires des éléments f $[U(Cp^*)_2(CN)_5]^{3-}$ et $[U(Cp^*_2)(CN)_5]^{2-}$.

Ces résultats sur les composés aux degrés d'oxydation +4 et +5 ont incité d'autres études sur les ions M_f^{3+} pour voir si des dérivés linéaires pouvaient également être obtenus, mais leur formation n'a pas été observée. En effet, si les composés bis(cyclopentadiényliques) $[M_f(Cp^*)_2(CN)_3][N^nBu_4]_2$ (M_f = Ce, U) sont aisément préparés par addition de N^nBu_4CN aux précurseurs $[M_f(Cp^*)_2X]$ (X = I, OSO_2CF_3), l'addition ultérieure d'un excès d'ions cyanures ne mène à aucune évolution. L'ion U^{3+} étant plus gros que les ions U^{4+} et U^{5+}, l'impossibilité de former l'espèce linéaire $[U^{III}(Cp^*)_2(CN)_5]^{4-}$ n'est manifestement pas due à des facteurs stériques mais résulte des effets électroniques. La configuration $5f^3$ des ions U^{3+} joue donc un rôle majeur sur la stabilité du complexe linéaire. L'étude théorique associée à ces travaux a montré que la formation de ces complexes linéaires de l'uranium(III) est défavorisée parce que l'électron supplémentaire de l'ion U^{3+}se trouverait dans une orbitale antiliante.[213] De manière générale, la grande précision des structures des composés présentés ci-dessus a permis de déterminer, sans ambiguïté, le mode de liaison des ligands cyanure par l'atome de carbone.[13] La Figure 12 présente les structure moléculaires des complexes cyanure linéaire et coudé de l'uranium(IV).

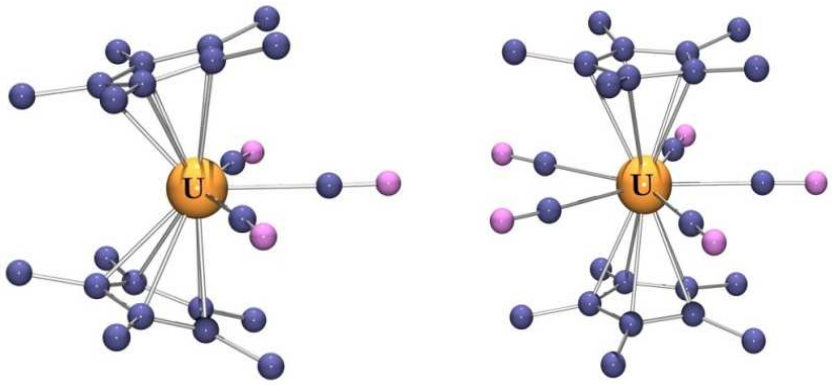


Figure 12: Structures moléculaires des métallocènes coudé $[U(Cp^*)_2(CN)_3]^-$ et linéaire $[U(Cp^*)_2(CN)_5]^{3-}$.

Après ces avancées dans le domaine des métallocènes du type « $U(Cp^*)_2$ », l'utilisation du cyanure avec les complexes $[An(Cot)_2]$ (An = U, Th ; Cot = $(\eta^8\text{-}C_8H_8)^{2-}$) a ouvert la voie à une chimie inattendue. L'uranocène $[U(Cot)_2]$, premier complexe « sandwich » linéaire des éléments f, découvert en 1968 par Streitwieser,[214] est connu pour sa grande inertie chimique. Celle-ci est expliquée par l'encombrement des deux cycles cyclooctatétraényles qui empêche l'accès à d'autres ligands au centre métallique. Durant quarante ans, les échecs répétés pour former les adduits $[An(Cot)_2(L)]^{q-}$ (q = 0, 1), quels que soient la charge, le degré d'oxydation et la nature de l'actinide, ont établi l'idée que les actinocènes n'avaient pas de chimie de coordination. En 2008, la première exception à cette règle a été révélée par notre laboratoire avec la formation du complexe anionique $[U(Cot)_2(CN)]^-$ de géométrie coudée (Figure 13).[31] Sa structure montre une coordination de l'ion cyanure par l'atome de carbone dans le plan équatorial du fragment $U(Cot)_2$

coudé. L'angle Cot−U−Cot de 153,3° est comparable à celui des composés coudés de type $[U(Cp^*)_2X_2]$ (X = halogène).[215] La distance U−C(CN) de 2,626(4) Å est identique à celle trouvée dans le complexe linéaire $[U(Cp^*)_2(CN)_5][NEt_4]_3$ avec une moyenne de 2,62(2) Å. La distance C−N de 1,158(4) Å confirme le caractère de triple liaison du cyanure et la bande vibrationnelle ν(CN) à 2073 cm^{-1} suggère l'absence de rétrodonation π de l'ion U^{4+} vers le cyanure. Des calculs théoriques mettent en avant le caractère covalent non négligeable de la liaison U−C et une délocalisation notable de la charge du ^-CN sur les orbitales 5f et 6d de l'uranium et du ligand Cot, favorisant ainsi la stabilisation du complexe.[216]

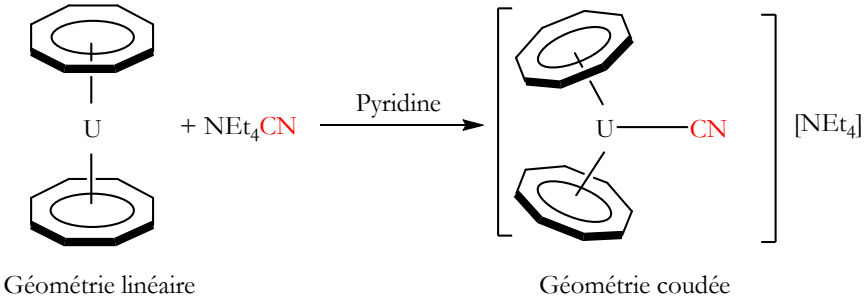


Figure 13 : Synthèse du premier actinocène coudé $[U(Cot)_2(CN)][NEt_4]$.

L'utilisation de ligands ancillaires autres que les cycles aromatiques $(C_nH_n)^{q-}$, tels que $^-NR_2$ ou ^-OR, permet un ajustement précis de la sphère de coordination de l'ion métallique et l'accès probable à des espèces mono- ou bis-cyanures solubles. Dans ce cadre, le ligand bis(triméthylsilyl)amidure (N* = $N(SiMe_3)_2$), utilisé depuis des décennies avec les métaux d et f,[217,218] a acquis une position dominante en chimie de coordination et un statut de ligand ancillaire incontournable au même titre que les ligands cyclopentadiènyles.[219] Son intérêt repose sur la solubilité de ses complexes dans les solvants apolaires, sur son encombrement stérique, sa capacité à stabiliser les ions métalliques à leurs hauts et bas degrés d'oxydation, permettant ainsi d'obtenir une grande diversité de structures et réactions.[219] Les complexes $[M_f(N^*)_3]$ sont connus pour pratiquement tous les métaux f (sauf les métaux très radioactifs) et un nombre remarquable de complexes de l'uranium(III) à (VI) ont été isolés avec ce type de ligand.[219] Des métallacycles anioniques cyanures de l'uranium(IV) et (V), c.-à-d. $[U(N^*)_2(N,C)(CN)][M]$ (**A**), $[U(N^*)(N,N)(CN)_2][NEt_4]$ (**B**) et $[U(N^*)(N,O)_2(CN)][M]$ (**C**) ont été synthétisés au laboratoire par addition de MCN (M = Na(15-C-5) ou NEt_4) à $[U(N^*)_2(N,C)]$ (avec N,C = $CH_2SiMe_2N(SiMe_3)$), $[U(N^*)(N,N)I]$ (avec N,N = $(Me_3Si)NSiMe_2CH_2CH_2SiMe_2N(SiMe_3)$) et $[Na\{U(N^*)(N,O)_2\}_2(\mu\text{-}I)]$ (avec N,O = $OC(=CH_2)SiMe_2N(SiMe_3)$), respectivement (Figure 14).[220]

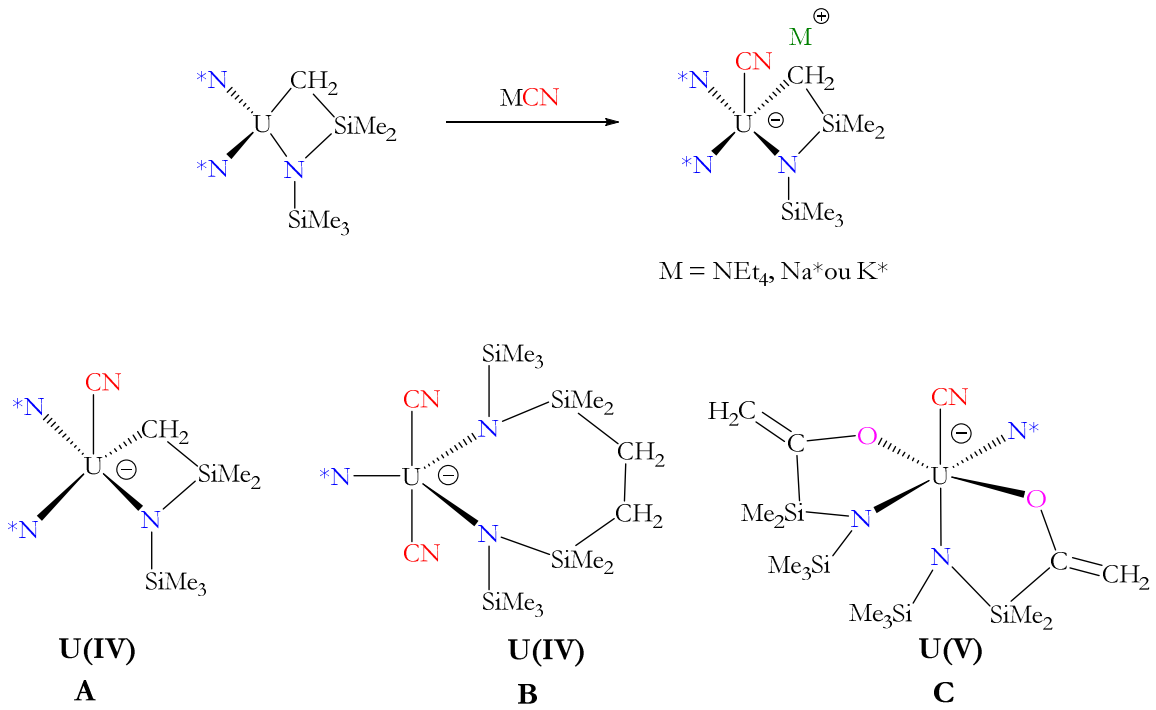


Figure 14 : Synthèse et représentation des premiers complexes amidures cyanures de l'uranium(IV) et (V).

Les complexes **A**, **B** et **C** présentent respectivement une géométrie de type pyramide à base carrée, bipyramide à base triangulaire et bipyramide à base carrée, où les ligands cyanures liés par l'atome de carbone sont en position axiale. Dans les complexes de l'uranium(IV) **A** et **B**, la distance moyenne U−C(CN) est égale à 2,50(4) Å tandis que dans le complexe de l'uranium(V) **C**, elle est de 2,573(7) Å. Cette différence reflète les variations des rayons ioniques entre les ions U^{4+} et U^{5+} ainsi que les nombres de coordination distincts.

Le degré d'oxydation +6 est le plus élevé pour l'uranium et la stabilité des complexes cyanures de l'ion uranyle(VI) ainsi que le mode de coordination préférentiel (CN^- ou NC^-) du ligand ont été le sujet de diverses études théoriques.[221,222,223] Par son omniprésence, cet ion *trans*-dioxo $[UO_2]^{2+}$ joue un rôle essentiel dans les différentes étapes du cycle du combustible nucléaire et connait depuis peu une véritable renaissance en chimie de coordination avec les études réalisées en milieu anhydre.[224] Une meilleure connaissance de la réactivité de cet ion est importante car elle ouvre aussi la voie à une connaissance plus fine des propriétés physico-chimiques des autres ions actinyles(V) et (VI) $[AnO_2]^+$ et $[AnO_2]^{2+}$, des éléments fortement radioactifs et difficiles à manipuler. A l'heure actuelle, il n'existe que deux complexes cyanures de l'uranium au degré d'oxydation +6 : le complexe pentacyanure $[UO_2(CN)_5][NEt_4]_3$ et le dérivé cyclopentadiénylique $[UO_2(Cp^*)(CN)_3][NEt_4]_2$, tous deux obtenus et caractérisés dans notre laboratoire. Le premier est préparé par traitement de $[UO_2(OSO_2CF_3)_2]$ avec un excès de NEt_4CN,[225] et le second, par oxydation contrôlée de $[U(Cp^*)_2(CN)_5][NEt_4]_3$ avec de l'oxyde de pyridine (Figure 15).[226]

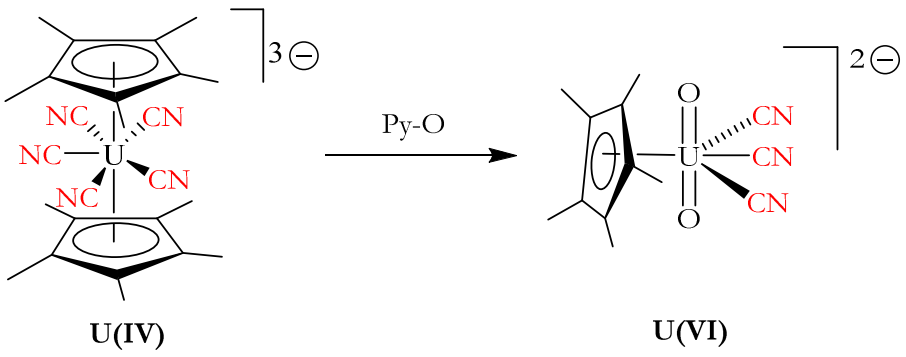


Figure 15 : Synthèse du premier complexe cyclopentadiénylique d'uranyle $[UO_2(Cp^*)(CN)_3][NEt_4]_2$.

Les structures moléculaires des complexes d'uranyles sont présentées sur la Figure 16. Celle du composé organométallique est remarquable car les contraintes stériques et les effets électroniques répulsifs induits par l'anion Cp*, parallèle au fragment UO_2, forcent l'angle O−U−O à dévier de la linéarité (168°). Les distances moyennes U−C(CN) des deux complexes sont similaires avec une valeur de 2,59(2) Å dans $[UO_2(Cp^*)(CN)_3][NEt_4]_2$ et 2,567(11)Å dans $[UO_2(CN)_5][NEt_4]_3$. Le spectre IR de ce dernier révèle des fréquences de résonances proches de 2190 cm^{-1} en accord avec l'absence de rétrodonation π de l'ion U^{6+} ($5f^0$) vers le cyanure.

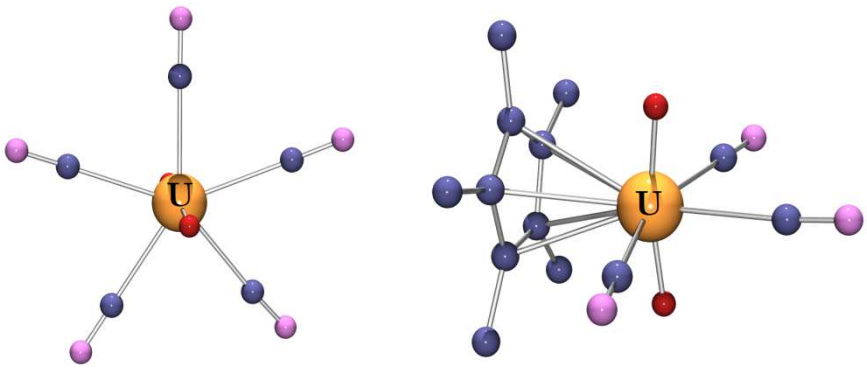


Figure 16 : Structures moléculaires de $[UO_2(CN)_5][NEt_4]_3$ et $[UO_2(Cp^*)(CN)_3][NEt_4]_2$.

Tous ces résultats mettent en avant une chimie riche et encore relativement inexplorée du couple cyanure- métal f, plus particulièrement avec les actinides. L'ion cyanure, qui se fixe sur les ions de basse et haute valence, est un ligand parfaitement adapté à l'uranium qui possède cinq degrés d'oxydation accessibles, et peut conduire à une chimie très riche du point de vue structural du fait de la grande taille des ions des métaux f qui ne suivent pas la règle des 18 électrons. Comme avec les métaux d, le caractère bidente du cyanure a permis d'isoler un certain nombre de complexes polynucléaires, démontrant son potentiel pour l'élaboration de clusters moléculaires et la formation de composés pouvant présenter des propriétés physico-chimiques intéressantes.

5. Présentation du sujet

Ce travail de thèse tend à poursuivre et valoriser les efforts menés ces dernières années dans notre laboratoire et à étendre les résultats originaux obtenus avec l'utilisation du ligand cyanure. Les méthodes de synthèses précédemment mises au point peuvent être généralisées pour l'obtention d'autres complexes possédant un métal f (lanthanide ou actinide) ainsi que d'autres ligands ancillaires. L'objectif de cette thèse est ainsi de former de nouveaux précurseurs mono- et poly-cyanures, solubles et observables en RMN. L'idée générale est d'utiliser ensuite ces précurseurs moléculaires dans des réactions d'assemblage pour former des clusters et des espèces homo- et hétéro-polymétalliques qui pourraient présenter des structures originales et des propriétés physico-chimiques remarquables (de luminescence et de magnétisme en particulier). Ces études offrent également la possibilité de mieux comprendre l'influence du degré d'oxydation de l'ion métallique et des ligands ancillaires sur le mode de coordination du ligand cyanure et de mettre en évidence le rôle des électrons 4f et 5f dans la liaison métal-ligand.

Le premier et le second chapitres seront consacrés à l'étude de l'influence de la nature de l'ion métallique (lanthanide *vs.* actinide) et du degré d'oxydation (U^{3+}, U^{4+} et U^{5+}) sur la coordination de l'ion cyanure à travers des complexes amidures du cérium et de l'uranium trivalents $[M_f(N^*)_3]$ (M_f = Ce et U ; N* = $N(Si(Me_3)_2)$ et tétravalents $[U(N^*)_2(N,C)]$ (avec $N,C = CH_2SiMe_2N(SiMe_3)$) et $[M_f(N^*)_3X]$. Ces derniers sont des précurseurs relativement courants en chimie de coordination, leur préparation est bien décrite et ils sont très solubles dans les milieux organiques. Nous présenterons ainsi les réactions des complexes $[M_f(N^*)_3]$ (M_f = Ce et U ; N* = $N(SiMe_3)_2$) avec l'ion CN^- qui permettent de former une série de composés mono- et poly-cyanures mononucléaires. Les études structurales mettront en évidence des coordinations différentes du ligand cyanure sur les ions Ce^{3+} et U^{3+} qui seront analysées de façon théorique, en collaboration avec le Pr. Abdou Boucekkine de l'Université de Rennes et le Pr. Lotfi Belkhiri de l'Université de Constantine (Algérie). Le développement de nouveaux précurseurs amidures de l'uranium(IV) stables et synthétisables en grande quantité, dont la préparation et les structures cristallines seront aussi détaillées, nous a permis d'isoler de nouveaux complexes cyanures de l'uranium(IV).

Le dernier chapitre concernera la réactivité des actinocènes $[M_f(Cot)_2]$ (M_f = U, Th) vis-à-vis de l'ion cyanure. L'utilisation de ce ligand nous a conduit à préparer le complexe $[U(Cot)_2(CN)]^-$ en 2008 et à démontrer ainsi l'existence possible d'une chimie basée sur les actinocènes. Par ailleurs, le rôle de l'ion métallique à travers sa configuration électronique s'est révélé crucial dans la préparation des composés linéaires et coudés en série bis(Cp*). Nous avons donc tout naturellement substitué l'ion U^{4+} de configuration $5f^2$ par l'ion Th^{4+} de configuration $5f^0$ afin de

mieux comprendre l'influence des orbitales 5f et du nombre d'électrons f sur la stabilité et la réactivité de ces composés. Ces deux métaux ont le même rayon ionique mais des acidités de Lewis différentes, et le thorocène $[Th(Cot)_2]$ est réputé plus ionique et plus réactif que l'uranocène. Nous avons donc considéré ce dernier comme sujet d'étude et comparé sa réactivité par rapport à celle de l'uranocène, vis-à-vis du cyanure CN^- et aussi des anions N_3^- et H^-. Je présenterai les résultats de cette étude et la formation de nouveaux composés $[Th(Cot)_2X]^-$ coudés. Le contrôle du rapport métal f : ion cyanure a permis d'obtenir un ensemble de complexes aux architectures variées qui pourront servir de fondations pour la construction de systèmes polynucléaires et de matériaux.

6. Références

(1) Symposium, C. F. *Cyanide Compounds in Biology*; John Wiley & Sons, 2008.
(2) Anonymous. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1927**, *451*, 75–108.
(3) Holden, A. N.; Matthias, B. T.; Anderson, P. W.; Lewis, H. W. *Phys. Rev.* **1956**, *102*, 1463–1463.
(4) Ferlay, S.; Mallah, T.; Ouahès, R.; Veillet, P.; Verdaguer, M. *Nature* **1995**, *378*, 701–703.
(5) Anon. *Miscellanea Berolinensia ad Incrementum Scientiarum*; Berlin, 1710.
(6) Robin, M. B. *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 337–342.
(7) Buser, H. J.; Schwarzenbach, D.; Petter, W.; Ludi, A. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2704–2710.
(8) Verdaguer, M.; Girolami, G. S. In *Magnetism: Molecules to Materials V*; Miller, J. S.; Rcillon, Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004; pp. 283–346.
(9) Černák, J.; Orendáč, M.; Potočňák, I.; Chomič, J.; Orendáčová, A.; Skoršepa, J.; Feher, A. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *224*, 51–66.
(10) Lescouëzec, R.; Toma, L. M.; Vaissermann, J.; Verdaguer, M.; Delgado, F. S.; Ruiz-Pérez, C.; Lloret, F.; Julve, M. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2691–2729.
(11) Wang, S.; Ding, X.-H.; Li, Y.-H.; Huang, W. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 439–464.
(12) Wang, S.; Ding, X.-H.; Zuo, J.-L.; You, X.-Z.; Huang, W. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1713–1732.
(13) Stasicka, Z.; Wasielewska, E. *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *159*, 271–294.
(14) Verdaguer, M.; Bleuzen, A.; Marvaud, V.; Vaissermann, J.; Seuleiman, M.; Desplanches, C.; Scuiller, A.; Train, C.; Garde, R.; Gelly, G.; Lomenech, C.; Rosenman, I.; Veillet, P.; Cartier, C.; Villain, F. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190–192*, 1023–1047.
(15) Klokishner, S. I.; Ostrovsky, S. M.; Palii, A. V.; Dunbar, K. *J. Mol. Struct.* **2007**, *838*, 144–150.
(16) Pedersen, K. S.; Bendix, J.; Clérac, R. *Chem. Commun.* **2014**.
(17) Sato, O.; Iyoda, T.; Fujishima, A.; Hashimoto, K. *Science* **1996**, *271*, 49–51.
(18) Darensbourg, D. J.; Phelps, A. L. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 1603–1607.
(19) Williams, D.; Kouvetakis, J.; O'Keeffe, M. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4617–4620.
(20) Shores, M. P.; Beauvais, L. G.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 775–779.
(21) Thompson, D. F.; Church, C. O. *Pharmacother. J. Hum. Pharmacol. Drug Ther.* **2001**, *21*, 1364–1367.
(22) Kamerbeek, H. H.; Rauws, A. G.; Ten Ham, M.; van Heijst, A. N. P. *Acta Med. Scand.* **1971**, *189*, 321–324.
(23) Faustino, P. J.; Yang, Y.; Progar, J. J.; Brownell, C. R.; Sadrieh, N.; May, J. C.; Leutzinger, E.; Place, D. A.; Duffy, E. P.; Houn, F.; Loewke, S. A.; Mecozzi, V. J.; Ellison, C. D.; Khan, M. A.; Hussain, A. S.; Lyon, R. C. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2008**, *47*, 114–125.
(24) Rosseinsky, D. R.; Glasser, L.; Jenkins, H. D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10472–10477.
(25) Li, J.-R.; Sculley, J.; Zhou, H.-C. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 869–932.
(26) Pintado, S.; Goberna-Ferrón, S.; Escudero-Adán, E. C.; Galán-Mascarós, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13270–13273.
(27) Kämper, M.; Wagner, M.; Weiß, A. *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 517–518.
(28) Pilkington, M.; Gross, M.; Franz, P.; Biner, M.; Decurtins, S.; Stoeckli-Evans, H.; Neels, A. *J. Solid State Chem.* **2001**, *159*, 262–267.
(29) Miller, J. S.; Manson, J. L. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 563–570.
(30) Maynadié, J.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1082–1083.
(31) Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Organometallics* **2008**, *27*, 1664–1666.

(32) Griffith, W. P. *Q. Rev. Chem. Soc.* **1962**, *16*, 188–207.
(33) Holub, A. M.; Köhler, H.; Skopenko, V. V. *Chemistry of pseudohalides*; Elsevier, 1986.
(34) Chadwick, B. M.; Sharpe, A. G. In *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*; H.J. Emeléus and A.G. Sharpe, Ed.; Academic Press, 1966; Vol. Volume 8, pp. 83–176.
(35) Dunbar, K. R.; Heintz, R. A. In *Progress in Inorganic Chemistry*; Karlin, K. D., Ed.; John Wiley & Sons, Inc., 1996; pp. 283–391.
(36) Shatruk, M.; Avendano, C.; Dunbar, K. R. In *Progress in Inorganic Chemistry*; Karlin, K. D., Ed.; John Wiley & Sons, Inc., 2009; pp. 155–334.
(37) Ludi, A.; Güdel, H. U. In *Inorganic Chemistry*; Springer, 1973; pp. 1–21.
(38) Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure: Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules*; Prentice-Hall Incorporated, 1966.
(39) Griffith, W. P. *Coord. Chem. Rev.* **1975**, *17*, 177–247.
(40) Fehlhammer, W. P.; Fritz, M. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1243–1280.
(41) Bonaccorsi, R.; Petrongolo, C.; Scrocco, E.; Tomasi, J. *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 1500–1508.
(42) Doggett, G.; McKendrick, A. *J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor.* **1970**, 825–827.
(43) Ramabhadran, R. O.; Hua, Y.; Flood, A. H.; Raghavachari, K. *J. Phys. Chem. A* **2014**.
(44) Tetilla, M. A.; Aragoni, M. C.; Arca, M.; Caltagirone, C.; Bazzicalupi, C.; Bencini, A.; Garau, A.; Isaia, F.; Laguna, A.; Lippolis, V.; Meli, V. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3805–3807.
(45) Pickardt, J.; Gong, G.-T. *Z Krist.* **1995**, *210*, 715–716.
(46) Solans, X.; Font-Altaba, M.; Briansö, J. L. *Z Krist.* **1983**, *162*, 305–312.
(47) Hayoun, R.; Zhong, D. K.; Rheingold, A. L.; Doerrer, L. H. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6120–6122.
(48) Bhaskaran, R.; Ramalingam, K.; Bocelli, G.; Cantoni, A.; Rizzoli, C. *J. Coord. Chem.* **2008**, *61*, 1710–1719.
(49) Lippolis, V.; Blake, A. J.; Cooke, P. A.; Isaia, F.; Li, W.-S.; Schröder, M. *Chem. – Eur. J.* **1999**, *5*, 1987–1991.
(50) Bear, J. L.; Li, Y.; Cui, J.; Han, B.; Van Caemelbecke, E.; Phan, T.; Kadish, K. M. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 857–861.
(51) S. Szalay, P.; R. Dunbar, K. *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, *3*, 49–51.
(52) Zhan, S.-Z.; Li, W.; Wang, J.-G.; Liang, A.-Q.; Deng, Y.-F. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3568–3573.
(53) Hartshorn, C. M.; Steel, P. J. *Aust. J. Chem.* **1997**, *50*, 1195–1198.
(54) Qin, Y.-L.; Hou, J.-J.; Lv, J.; Zhang, X.-M. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 3101–3108.
(55) Stocker, F. B.; Staeva, T. P.; Rienstra, C. M.; Britton, D. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 984–991.
(56) Chu, D.-Q.; Wang, L.-M.; Xu, J.-Q. *Mendeleev Commun.* **2004**, *14*, 25–26.
(57) Jian, W.-Y.; Li, W.; Lv, Q.-Y.; Min, X.; Liu, Y.-Y.; Zhan, S.-Z. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem.* **2012**, *42*, 1375–1380.
(58) Wang, Q.-M.; Guo, G.-C.; Mak, T. C. W. *Polyhedron* **2003**, *22*, 217–223.
(59) Cui, C.-P.; Lin, P.; Du, W.-X.; Wu, L.-M.; Fu, Z.-Y.; Dai, J.-C.; Hu, S.-M.; Wu, X.-T. *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, *4*, 444–446.
(60) Oswald, B.; Powell, A. K.; Rashwan, F.; Heinze, J.; Vahrenkamp, H. *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 243–250.
(61) Keene, T. D.; Komm, T.; Hauser, J.; Krämer, K. W. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *373*, 100–106.
(62) Qu, J.; Yi, Y.-L.; Hu, Y.-M.; Chen, W.-T.; Gao, H.-L.; Cui, J.-Z.; Zhai, B. *J. Coord. Chem.* **2012**, *65*, 3740–3751.
(63) Tikhonova, I. A.; Dolgushin, F. M.; Tugashov, K. I.; Ellert, O. G.; Novotortsev, V. M.; Furin, G. G.; Antipin, M. Y.; Shur, V. B. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 82–87.
(64) Braunstein, P.; Oswald, B.; Tiripicchio, A.; Ugozzoli, F. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 2195–2203.

(65) Zhang, H.; Cai, J.; Feng, X.-L.; Ye, B.-H.; Li, X.-Y.; Ji, L.-N. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 1687–1688.
(66) S. Szalay, P.; R. Dunbar, K. *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, *3*, 49–51.
(67) Curtis, M. D.; Han, K. R.; Butler, W. M. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2096–2101.
(68) Aspinall, H. C.; Deeming, A. J.; Donovan-Mtunzi, S. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 2669–2671.
(69) Deraniyagala, S. P.; Grundy, K. R. *Inorganica Chim. Acta* **1984**, *84*, 205–211.
(70) Kettle, S. F. A.; Aschero, G. L.; Diana, E.; Rossetti, R.; Stanghellini, P. L. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4928–4937.
(71) Weidinger, D.; Sando, G. M.; Owrutsky, J. C. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *489*, 169–174.
(72) Kettle, S. F. A.; Diana, E.; Boccaleri, E.; Stanghellini, P. L. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2409–2416.
(73) Kettle, S. F. A.; Diana, E.; Marchese, E. M. C.; Boccaleri, E.; Croce, G.; Sheng, T.; Stanghellini, P. L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 3920–3929.
(74) Griffith, W. P.; Turner, G. T. *J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor.* **1970**, 858–862.
(75) McCreery, R. L. *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*; John Wiley & Sons, 2005.
(76) Smith, E.; Dent, G. *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*; John Wiley & Sons, 2005.
(77) Reddy, C. V. G.; Yan, F.; Zhang, Y.; Vo-Dinh, T. *Anal. Methods* **2010**, *2*, 458–460.
(78) Vo-Dinh, T. *TrAC Trends Anal. Chem.* **1998**, *17*, 557–582.
(79) Maynard, B. A.; Lynn, K. S.; Sykora, R. E.; Gorden, A. E. V. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 4880–4889.
(80) Nonaka, D.; Wariishi, H.; Fujii, H. *Biochemistry (Mosc.)* **2009**, *48*, 898–905.
(81) Frank, S. N.; Anson, F. C. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2938–2948.
(82) Gaswick, D.; Haim, A. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, *40*, 437–439.
(83) Fronczek, F. R.; Schaefer, W. P. *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 727–732.
(84) Shriver, D. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1405–1408.
(85) Jackson, W. G.; Rahman, A. F. M. M. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3247–3250.
(86) Zhu, N.; Vahrenkamp, H. *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1241–1252.
(87) Berseth, P. A.; Sokol, J. J.; Shores, M. P.; Heinrich, J. L.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9655–9662.
(88) Dam, H. H.; Reinhoudt, D. N.; Verboom, W. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 367–377.
(89) Pichon, A. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 690–690.
(90) Dognon, J.-P.; Clavaguéra, C.; Pyykkö, P. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2843–2848.
(91) Edelstein, N. M. *J. Alloys Compd.* **1995**, *223*, 197–203.
(92) Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Maron, L.; Protchenko, A. V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1488–1491.
(93) MacDonald, M. R.; Bates, J. E.; Ziller, J. W.; Furche, F.; Evans, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9857–9868.
(94) MacDonald, M. R.; Bates, J. E.; Fieser, M. E.; Ziller, J. W.; Furche, F.; Evans, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8420–8423.
(95) MacDonald, M. R.; Ziller, J. W.; Evans, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15914–15917.
(96) Piro, N. A.; Robinson, J. R.; Walsh, P. J.; Schelter, E. J. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *260*, 21–36.
(97) Eastman, E. D.; Brewer, L.; Bromley, L. A.; Gilles, P. W.; Lofgren, N. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4019–4023.
(98) McLaren, A. B.; Kanellakopulos, B.; Dornberger, E. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1980**, *16*, 223–225.
(99) Evans, W. J.; Kozimor, S. A.; Ziller, J. W.; Kaltsoyannis, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14533–14547.

(100) Mehdoui, T.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Salmon, L.; Rivière, E.; Ephritikhine, M. *Chem. – Eur. J.* **2005**, *11*, 6994–7006.
(101) Zi, G.; Jia, L.; Werkema, E. L.; Walter, M. D.; Gottfriedsen, J. P.; Andersen, R. A. *Organometallics* **2005**, *24*, 4251–4264.
(102) Diaconescu, P. L.; Arnold, P. L.; Baker, T. A.; Mindiola, D. J.; Cummins, C. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6108–6109.
(103) Mills, D. P.; Moro, F.; McMaster, J.; van Slageren, J.; Lewis, W.; Blake, A. J.; Liddle, S. T. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 454–460.
(104) Kraft, S. J.; Fanwick, P. E.; Bart, S. C. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1103–1110.
(105) Kraft, S. J.; Williams, U. J.; Daly, S. R.; J. Schelter, E.; Kozimor, S. A.; Boland, K. S.; Kikkawa, J. M.; Forrest, W. P.; Christensen, C. N.; Schwarz, D. E.; Fanwick, P. E.; Clark, D. L.; Conradson, S. D.; Bart, S. C. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9838–9848.
(106) Korobkov, I.; Gorelsky, S.; Gambarotta, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10406–10420.
(107) MacDonald, M. R.; Fieser, M. E.; Bates, J. E.; Ziller, J. W.; Furche, F.; Evans, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13310–13313.
(108) Shannon, R. D. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 751–767.
(109) Evans, W. J. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3435–3449.
(110) Schumann, H.; Meese-Marktscheffel, J. A.; Esser, L. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 865–986.
(111) Karraker, D. G. *J. Chem. Educ.* **1970**, *47*, 424.
(112) Zimmermann, M.; Anwander, R. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6194–6259.
(113) Nief, F. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*; Elsevier, 2010; Vol. Volume 40, pp. 241–300.
(114) Evans, W. J. *J. Alloys Compd.* **2009**, *488*, 493–510.
(115) Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
(116) Berthet, J. C.; Onno, J.-M.; Gupta, F.; Rivière, C.; Thuéry, P.; Nierlich, M.; Madic, C.; Ephritikhine, M. *Polyhedron* **2012**, *45*, 107–125.
(117) Mehdoui, T.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Salmon, L.; Rivière, E.; Ephritikhine, M. *Chem. – Eur. J.* **2005**, *11*, 6994–7006.
(118) Mehdoui, T.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Chem. Commun.* **2005**, 2860–2862.
(119) Berthet, J. C.; Nierlich, M.; Miquel, Y.; Madic, C.; Ephritikhine, M. *Dalton Trans.* **2005**, 369–379.
(120) Roger, M.; Barros, N.; Arliguie, T.; Thuéry, P.; Maron, L.; Ephritikhine, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8790–8802.
(121) Roger, M.; Belkhiri, L.; Arliguie, T.; Thuéry, P.; Boucekkine, A.; Ephritikhine, M. *Organometallics* **2008**, *27*, 33–42.
(122) Mehdoui, T.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Dalton Trans.* **2005**, 1263–1272.
(123) Ohba, M.; Ōkawa, H. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *198*, 313–328.
(124) Gengler, R. Y. N.; Toma, L. M.; Pardo, E.; Lloret, F.; Ke, X.; Van Tendeloo, G.; Gournis, D.; Rudolf, P. *Small* **2012**, *8*, 2532–2540.
(125) Sessoli, R.; Powell, A. K. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2328–2341.
(126) Funck, K. E.; Hilfiger, M. G.; Berlinguette, C. P.; Shatruk, M.; Wernsdorfer, W.; Dunbar, K. R. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3438–3452.
(127) Skoršepa, J.; Gyoryová, K. *Chem. Pap.* **1991**, *45*, 41–45.
(128) Przychodzen, P.; Korzeniak, T.; Podgajny, R.; Sieklucka, B. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2234–2260.
(129) Griffith, W. P. *Q. Rev. Chem. Soc.* **1962**, *16*, 188.
(130) Rigo, P.; Turco, A. *Coord. Chem. Rev.* **1974**, *13*, 133–172.
(131) Pombeiro, A. J. *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, *4*, 585–597.
(132) Tanase, S.; Reedijk, J. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2501–2510.
(133) Entley, W. R.; Treadway, C. R.; Wilson, S. R.; Girolami, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6251–6258.

(134) Jagner, S.; Németh, Á.; Klewe, B.; Granberg, M.; Karlsson, F.; Edlund, K.; Eliasen, M.; Herskind, C.; Laursen, T.; Pedersen, P. M. *Acta Chem. Scand.* **1975**, *29a*, 255–264.
(135) Levenson, R. A.; Towns, R. L. *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 105–109.
(136) Nelson, K. J.; Giles, I. D.; Shum, W. W.; Arif, A. M.; Miller, J. S. *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3189–3192.
(137) Ljungström, E.; Magniez, G.; Chaminade, J.-P.; Pouchard, M.; Hagenmuller, P.; Andresen, A. F. *Acta Chem. Scand.* **1977**, *31a*, 104–108.
(138) Eaton, J. P.; Nicholls, D. *Transit. Met. Chem.* **1981**, *6*, 203–206.
(139) Jagner, S.; Ljungström, E.; Vannerberg, N.-G.; Rundqvist, S.; Bjørseth, A.; Powell, D. L. *Acta Chem. Scand.* **1974**, *28a*, 623–630.
(140) Buschmann, W. E.; Arif, A. M.; Miller, J. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 781–783.
(141) Tullberg, A.; Vannerberg, N.-G.; Hazell, R. G.; Rundqvist, S.; Bjørseth, A.; Powell, D. L. *Acta Chem. Scand.* **1974**, *28a*, 551–562.
(142) Vannerberg, N.-G.; Stølevik, R.; Kvamme, E.; Ohlson, R.; Shimizu, A. *Acta Chem. Scand.* **1970**, *24*, 2335–2348.
(143) Buschmann, W.; Ward, M.; Jones, N.; Miller, J. *Chem. Commun.* **1997**, 409–410.
(144) Iijima, S.; Mizutani, F.; Watanabe, M.; Sato, M. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2003**, *255*, 503–508.
(145) Carter, S. J.; Foxman, B. M.; Stuhl, L. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4265–4266.
(146) Meier, I. K.; Pearlstein, R. M.; Ramprasad, D.; Pez, G. P. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1707–1714.
(147) Brown, L. D.; Raymond, K. N. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2590–2594.
(148) Holt, E. M.; Watson, K. J.; Rasmussen, S. E.; Smidsrød, O.; Lindberg, A. A.; Jansen, G.; Lamm, B.; Samuelsson, B. *Acta Chem. Scand.* **1969**, *23*, 14–28.
(149) Larsen, F. K.; Hazell, R. G.; Rasmussen, S. E.; Smidsrød, O.; Lindberg, A. A.; Jansen, G.; Lamm, B.; Samuelsson, B. *Acta Chem. Scand.* **1969**, *23*, 61–69.
(150) Raymond, K. N.; Corfield, P. W. R.; Ibers, J. A. *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1362–1372.
(151) Kappenstein, C.; Schubert, U. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 1116–1118.
(152) Beauvais, L. G.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2110–2111.
(153) Young, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 1402–1405.
(154) Corden, B. J.; Cunningham, J. A.; Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 356–362.
(155) Bendix, J.; Steenberg, P.; Søtofte, I. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4510–4512.
(156) Laing, M.; Gafner, G.; Griffith, W. P.; Kiernan, P. M. *Inorganica Chim. Acta* **1979**, *33*, L119.
(157) Hibble, S. J.; Cheyne, S. M.; Hannon, A. C.; Eversfield, S. G. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1042–1044.
(158) Bok, L. D. C.; Leipoldt, J. G.; Basson, S. S. *Acta Crystallogr. B* **1970**, *26*, 684–692.
(159) Bennett, M. V.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2394–2395.
(160) Albores, P.; Slep, L. D.; Baraldo, L. M.; Baggio, R.; Garland, M. T.; Rentschler, E. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2361–2363.
(161) Lux, H. In *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry (Second Edition)*; Brauer, G., Ed.; Academic Press, 1965; pp. 1490–1512.
(162) Brar, A. S.; Mazumdar, S. K. *Solid State Commun.* **1983**, *45*, 981–983.
(163) Nowicka, B.; Korzeniak, T.; Stefańczyk, O.; Pinkowicz, D.; Chorąży, S.; Podgajny, R.; Sieklucka, B. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 1946–1971.
(164) Zhang, Y.; Chen, L.; Ju, W.; Xu, Y. *Chem. Res. Chin. Univ.* **2014**, *30*, 194–199.
(165) Benelli, C.; Gatteschi, D. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2369–2388.
(166) Layfield, R. A. *Organometallics* **2014**, *33*, 1084–1099.
(167) Woodruff, D. N.; Winpenny, R. E. P.; Layfield, R. A. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5110–5148.
(168) Neidig, M. L.; Clark, D. L.; Martin, R. L. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 394–406.
(169) Magnani, N. *Int. J. Quantum Chem.* **2014**, *114*, 755–759.

(170) Rinehart, J. D.; Harris, T. D.; Kozimor, S. A.; Bartlett, B. M.; Long, J. R. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3382–3395.
(171) Mills, D. P.; Moro, F.; McMaster, J.; van Slageren, J.; Lewis, W.; Blake, A. J.; Liddle, S. T. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 454–460.
(172) Mougel, V.; Chatelain, L.; Pécaut, J.; Caciuffo, R.; Colineau, E.; Griveau, J.-C.; Mazzanti, M. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 1011–1017.
(173) Baldoví, J. J.; Cardona-Serra, S.; Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Gaita-Ariño, A. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 938–946.
(174) Moro, F.; Mills, D. P.; Liddle, S. T.; van Slageren, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3430–3433.
(175) Magnani, N. *Int. J. Quantum Chem.* **2014**.
(176) Bagnall, K. W.; Brown, D.; Colton, R. *J. Chem. Soc. Resumed* **1964**, 2527–2530.
(177) Rossmanith, K. *Monatshefte Für Chem. Verwandte Teile Anderer Wiss.* **1966**, *97*, 1698–1712.
(178) Bagnall, K. W.; Baptista, J. L. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32*, 2283–2285.
(179) McColm, I. J.; Thompson, S. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1972**, *34*, 3801–3807.
(180) Kanellakopulos, B.; Dornberger, E.; Billich, H. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *76*, C42–C44.
(181) Kalsotra, B. L.; Multani, R. K.; Jain, B. D. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1972**, *34*, 2265–2269.
(182) Bagnall, K. W.; Plews, M. J.; Brown, D.; Fischer, R. D.; Klähne, E.; Landgraf, G. W.; Sienel, G. R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 1999–2007.
(183) Adam, R.; Villiers, C.; Ephritikhine, M.; Lance, M.; Nierlich, M.; Vigner, J. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 99–106.
(184) Mehdoui, T. Thèse de Doctorat, Université Paris XI, 2005.
(185) Maynadié, J.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Organometallics* **2007**, *26*, 4585–4591.
(186) Evans, W. J.; Drummond, D. K. *Organometallics* **1988**, *7*, 797–802.
(187) Obora, Y.; Ohta, T.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3745–3755.
(188) Evans, W. J.; Forrestal, K. J.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9273–9282.
(189) Evans, W. J.; Mueller, T. J.; Ziller, J. W. *Chem. – Eur. J.* **2010**, *16*, 964–975.
(190) Maynadié, J.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Organometallics* **2007**, *26*, 2623–2629.
(191) Evans, W. J.; Montalvo, E.; Foster, S. E.; Harada, K. A.; Ziller, J. W. *Organometallics* **2007**, *26*, 2904–2910.
(192) Nakazawa, H.; Kawasaki, T.; Miyoshi, K.; Suresh, C. H.; Koga, N. *Organometallics* **2004**, *23*, 117–126.
(193) Garcia, J. J.; Brunkan, N. M.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9547–9555.
(194) García, J. J.; Arévalo, A.; Brunkan, N. M.; Jones, W. D. *Organometallics* **2004**, *23*, 3997–4002.
(195) Taw, F. L.; Mueller, A. H.; Bergman, R. G.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9808–9813.
(196) Tanase, S.; Reedijk, J. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2501–2510.
(197) Rocha, J.; Carlos, L. D.; Paz, F. A. A.; Ananias, D. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 926–940.
(198) Knoeppel, D. W.; Liu, J.; Meyers, E. A.; Shore, S. G. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4828–4837.
(199) Kulyako, Y. M.; Trofimov, T. I.; Malikov, D. A.; Lebedev, I. A.; Myasoedov, B. F. *Radiochem.* **1993**, *35*, 399.
(200) Kulyako, Y. M.; Trofimov, T. I.; Malikov, D. A.; Lebedev, I. A.; Myasoedov, B. F. *Radiochem.* **1993**, *35*, 549.
(201) Kulyako, Y. M.; Malikov, D. A.; Trofimov, T. I.; Lebedev, I. A.; Myasoedov, B. F. *Mendeleev Commun.* **1996**, 173.
(202) Bonhoure, I.; Auwer, C. D.; Moulin, C. C. dit; Moisy, P.; Berthet, J. C.; Madic, C. *Can. J. Chem.* **2000**, *78*, 1305–1317.

(203) Dupouy, G.; Bonhoure, I.; Conradson, S. D.; Dumas, T.; Hennig, C.; Le Naour, C.; Moisy, P.; Petit, S.; Scheinost, A. C.; Simoni, E.; Den Auwer, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 1560–1569.
(204) Dumas, T.; Charbonnel, M. C.; Charushnikova, I. A.; Conradson, S. D.; Fillaux, C.; Hennig, C.; Moisy, P.; Petit, S.; Scheinost, A. C.; Shuh, D. K.; Tyliszczak, T.; Auwer, C. D. *New J. Chem.* **2013**, *37*, 3003–3016.
(205) Fillaux, C.; Guillaumont, D.; Berthet, J.-C.; Copping, R.; Shuh, D. K.; Tyliszczak, T.; Auwer, C. D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 14253–14262.
(206) Bonhoure, I. *Structure moléculaire et électronique des hexacyanoferrates d'actinides*, Thèse, Université de Paris 11, Orsay, France, 2000.
(207) Fouchard, S. *Caractérisation structurale et étude du mécanisme de dissolution sélective de l'américium par les ions ferricyanures en milieu basique*, Thèse, Université de Paris 11, Orsay, France, 2000.
(208) Dumas, T. *Étude par spectroscopie d'absorption X de la liaison chimique dans les hexacyanoferrates d'actinides IV et de lanthanides III*, Thèse, CEA Saclay: Gif-sur-Yvette, 2012.
(209) Del Mar Conejo, M.; Parry, J. S.; Carmona, E.; Schultz, M.; Brennann, J. G.; Beshouri, S. M.; Andersen, R. A.; Rogers, R. D.; Coles, S.; Hursthouse, M. B. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3000–3009.
(210) Zi, G.; Jia, L.; Werkema, E. L.; Walter, M. D.; Gottfriedsen, J. P.; Andersen, R. A. *Organometallics* **2005**, *24*, 4251–4264.
(211) Ren, W.; Zi, G.; Fang, D.-C.; Walter, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13183–13196.
(212) Ephritikhine, M. *Organometallics* **2013**, *32*, 2464–2488.
(213) Maynadié, J.; Barros, N.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Maron, L.; Ephritikhine, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2010–2012.
(214) Streitwieser, A.; Mueller-Westerhoff, U. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 7364–7364.
(215) Manriquez, J. M.; Fagan, P. J.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3939–3941.
(216) Clavaguéra, C.; Dognon, J.-P. *Theor. Chem. Acc.* **2011**, *129*, 447–452.
(217) Kempe, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 468–493.
(218) Andersen, R. A. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1507–1509.
(219) Lappert, M. F.; Wiley InterScience. *Metal amide chemistry*; Wiley: Chichester, U.K., 2009.
(220) Bénaud, O.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12204–12214.
(221) Straka, M.; Patzschke, M.; Pyykkö, P. *Theor. Chem. Acc.* **2003**, *109*, 332–340.
(222) Sonnenberg, J. L.; Hay, P. J.; Martin, R. L.; Bursten, B. E. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2255–2262.
(223) Clavaguéra-Sarrio, C.; Hoyau, S.; Ismail, N.; Marsden, C. J. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4515–4525.
(224) Arnold, P. L.; Love, J. B.; Patel, D. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 1973–1978.
(225) Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Chem. Commun.* **2007**, 604–606.
(226) Maynadié, J.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Chem. Commun.* **2007**, 486–488.

Chapitre 1

Réactivité des complexes trivalents $[M_f(N^*)_3]$ (M_f = Ce, U) avec l'ion cyanure

1. Complexes mono-cyanures et homo-bimétalliques du cérium(III) et de l'uranium(III) $[M_f(N^*)_3(CN)][M']$ et $[\{M_f(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)][M']$ 71

1.1 Synthèse des complexes mono-cyanures $[M_f(N^*)_3(CN)][NEt_4]$ (**1a·[NEt$_4$]**) 71

1.2 Synthèse et analyse structurale des complexes homo-bimétalliques $[\{M_f(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)][M']$ (M' = NEt_4, **2·[NEt$_4$]**; K(18-C-6), **2·[K(18-C-6)]**) 72

1.3 Analyse structurale des complexes mono-cyanures $[M_f(N^*)_3(CN)][M']$ (M' = K(18-C-6), **1·[K(18-C-6)]**·toluène ; NMe_4, **1·[NMe$_4$]**) 76

1.4 Analyse infrarouge des complexes mono-cyanures $[M_f(N^*)_3(CN)][NEt_4]$ et bimétalliques $[\{M_f(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)][NEt_4]$ 80

2. Les complexes bis-cyanures $[M_f(N^*)_3(CN)_2][M']_2$ 81

1.5 Synthèse et caractérisation des complexes bis-cyanures $[M_f(N^*)_3(CN)_2][M']_2$ (M' = N^nBu_4, **3·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**; K(18-C-6), **3·[K(18-C-6)]$_2$**) 81

1.6 Etude structurale des complexes bis-cyanures $[M_f(N^*)_3(CN)_2][M']_2$ (M' = N^nBu_4, **3·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**; K(18-C-6), **3·[K(18-C-6)]$_2$**) 83

1.7 Etude par DFT 87

1.7.1 Optimisation de la géométrie des complexes bis-cyanures 87

1.7.2 Structures électroniques des complexes bis-cyanures 88

1.7.3 Analyse des orbitales moléculaires des complexes bis-cyanures 92

1.7.4 Analyse par décomposition de l'énergie. 94

3. Synthèse et caractérisation des complexes tris-cyanures $[M_f(N^*)_2(CN)_3][M']_2$ (M' = N^nBu_4, 4·[N^{n}Bu$_4$]$_2$) 96

4. Analyse infrarouge des complexes bis- et tris-cyanures $[M_f(N^*)_3(CN)_2][M']_2$ $[M_f(N^*)_2(CN)_3][M']_2$ 99

5. Formation du complexe hétérobimétallique Ln^{III}/An^{III} (4f/5f) $[(N^*)_3Ce^{III}\text{-}CN\text{-}U^{III}(N^*)_3][M']$ 99

6. Conclusion et perspectives 101

7. Références 104

La chimie organométallique, qui concerne les complexes contenant au moins une liaison métal-carbone, est une composante essentielle de la chimie de coordination. Les composés comportant le ligand cyclopentadiényle (η-$C_5H_5^-$) ou ses dérivés substitués forment depuis une soixantaine d'années une classe importante de produits avec l'ensemble des métaux de la classification périodique. Leur apport sur les plans fondamental et appliqué (catalyse…) a été considérable et n'a jamais été démenti, même si de nombreux ligands ont été développés pour se substituer à cette classe de ligands ubiquitaires. Les complexes amidures (métal−NR_2) constituent une autre série de composés qui ont marqué la chimie de coordination. L'origine de leur développement date de 1856 avec la première caractérisation de l'espèce [$Zn(NEt_2)_2$] par Frankland.[1] Cette chimie s'est ensuite considérablement développée sous l'égide de divers groupes particulièrement actifs. Ainsi, en 1935, le groupe de Dermer et Fernelius isolèrent [$Ti(NPh_2)_4$] à partir du tétrachlorure de titane et de quatre équivalents de diphénylamidure de potassium.[2] En suivant cette stratégie, le groupe de Gilman, à la recherche de composés d'actinides facilement vaporisables, essentiels au projet Manhattan pour le développement de la bombe atomique, caractérisa le premier complexe amidure volatil des éléments-f, *eg* [$U(NEt_2)_4$],[3] avec d'autres amidures d'actinides. A partir de 1959, les groupes de Bradley[4] puis de Lappert[5] élargirent ce domaine avec une grande variété de métaux et de métalloïdes.[5] La chimie des amidures offre désormais un large spectre d'intérêts allant de la théorie à la biochimie. Pour ce dernier domaine, d'importantes molécules comme la chlorophylle, les hèmes et le coenzyme de la vitamine B12 sont des complexes amidures. Au regard de la théorie, des questions pertinentes concernent la nature de la liaison métal-NR_2 et la capacité de certains ligands comme $^-N(SiMe_3)_2$ à stabiliser des métaux dans des degrés d'oxydation peu usuels et généralement instables.

Le ligand amidure N* (N* = $^-N(SiMe_3)_2$) a quant à lui été développé par le groupe de Burger et Wannagat entre 1963-1964, qui l'ont popularisé avec la préparation d'un nombre important de complexes métalliques homoleptiques tels que [M(N*)] (M = Li, Na, Cu), [$M(N^*)_2$] (M = Be, Mn, Co, Ni, Zn, Cd et Hg) et [$M(N^*)_3$] (M = Al, Ga, Cr et Fe).[6,7] Avec les travaux de Bradley, la variété de complexes à liaison M−N* s'est ensuite élargie aux éléments Sc,[8] Ti,[8,9] V[8,9] puis aux lanthanides,[10] et enfin aux actinides[11–17] avec les travaux d'Andersen et de Dormond dans les années 1980-90.

L'intérêt du ligand amidure $^-NR_2$ est multiple et repose, pour une bonne part, sur la nature du ou des groupements R. En effet, ceux-ci, en plus de favoriser l'observation par RMN ^1H lorsque R possède des atomes d'hydrogène, confèrent également une bonne solubilité dans les solvants organiques, et permettent de moduler à loisir les effets stériques et électroniques de ce ligand. Ces

effets sont importants sur la réactivité de la liaison métal-NR_2, mais également sur la capacité du ligand à stabiliser différents degrés d'oxydation du centre métallique. Les ligands amidures les plus courants sont $^-N(SiMe_3)_2$ et ceux comportant des fragments $^-NR_2$ (R = alkyle ou aryle), qui se distinguent notablement. Ainsi, au contraire des ligands NR_2 qui sont de bons donneurs σ et π, le ligand N* est un bon donneur σ mais un faible donneur π du fait d'interactions Nπ-Siπ qui drainent une partie de la densité électronique de l'atome d'azote sur l'atome de silicium, rendant ainsi celui-ci moins électrodonneur vis-à-vis du centre métallique (Figure 17).[4,18] Cependant, le ligand N* devient faiblement π accepteur car l'orbitale moléculaire anti-liante π NSi_2 vacante permet la rétrodonation depuis l'ion métallique. Le ligand N*, par ses effets stériques et électroniques, joue un rôle stabilisant et de tampon électronique, s'adaptant ainsi à la richesse du centre métallique, ce qui permet de stabiliser toute une variété d'ions aux hauts comme aux bas degrés d'oxydation.[5,19]

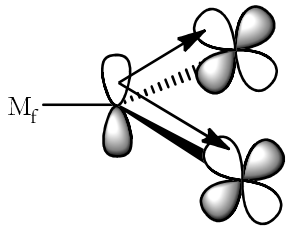


Figure 17 : Schéma orbitalaire simplifié du ligand $^-N(SiMe_3)_2$.

L'encombrement des substituants R a un effet considérable sur la structure des complexes. Avec des groupements encombrants tels que N^iPr_2 et $N(SiMe_3)_2$, des complexes ayant des petits nombres de coordination et généralement discrets peuvent être atteints, tandis qu'avec des petits groupes tels que Me ou Et,[5,19] des dérivés polymériques sont obtenus. Par exemple, $[U(NMe_2)_4]$[20] et $[U(NEt_2)_4]$[21] forment un trimère et un dimère, respectivement, alors que $[U(NPh_2)_4]$[22] et $[U(N^*)_4][K(THF)_6]$[23] sont des monomères à l'état solide.

La réactivité de la liaison métal-NR_2 est également étroitement corrélée à la nature de R. Avec les groupes alkyles, la liaison M-NR_2 est très sensible aux molécules insaturées (CO, CO_2, CS_2, etc.) et aux molécules à hydrogènes acides et certains composés sont utilisés en catalyse homogène.[5,19] Cette réactivité est plus faible avec des groupes attracteurs tels que $SiMe_3$. Ainsi, le ligand N* est bien connu pour servir de ligand ancillaire. Néanmoins, il possède une réactivité propre en subissant facilement une déprotonation γ-CH en milieu basique ou par chauffage, conduisant à la formation de complexes métallacycliques dont la chimie est particulièrement intéressante.[24,25]

Dans un souci de clarté, nous focaliserons l'introduction de ce chapitre sur le ligand N* et son utilisation avec les lanthanides et actinides trivalents. L'introduction du prochain chapitre concernera l'uranium(IV), et présentera les travaux antérieurs du laboratoire avec le précurseur amidure $[U(NEt_2)_4]$.

La synthèse des composés silylamidures des éléments f $[M_f(N^*)_3]$ a débuté en 1972 dans le groupe de Bradley avec la réaction de $[LnCl_3]$ et LiN* dans un mélange THF-pentane ou le DME.[10] Le premier complexe analogue des actinides, $[U(N^*)_3]$, a été obtenu par réduction de $[UCl_4]$ suivie de l'ajout de NaN*.[26] La préparation de nouveaux précurseurs trivalents tels que $[Ln(OTf)_3]$,[27,28] $[AnI_3(THF)_4]$ (An = U, Np et Pu)[29] ou $[UI_3(dioxane)_{1,5}]$,[30] a permis de mettre au point de nouvelles voies de synthèses plus aisées (Figure 18).[29,31] Tous ces complexes sont solubles dans les solvants organiques, aromatiques ou apolaires, formant des composés monomères en solution et à l'état solide.

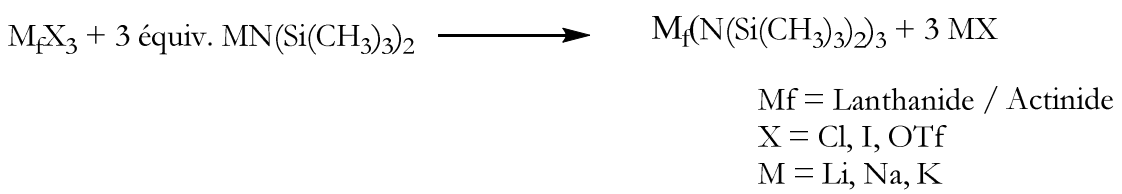


Figure 18 : Synthèses des précurseurs $[M_f(N^*)_3]$.

Les structures cristallines des espèces $[M_f(N^*)_3]$ ont été déterminées pour la grande majorité des lanthanides (Ce,[32] Nd,[33] Sm,[34] Eu,[35] Tb,[36] Dy,[37] Er[37], Yb[38] et Lu[39]) ainsi que pour deux actinides (U[17] et Pu[40]). A la différence des éléments de transition d qui présentent une géométrie plane triangulaire, celle des éléments f est principalement de type pyramidal, avec l'ion métallique déplacé approximativement de 0,3-0,5 Å du plan formé par les trois atomes d'azote (0,456(1) Å dans $[U(N^*)_3]$).[17] La distance de la liaison Ln−N dans les complexes $[Ln(N^*)_3]$ décroit de 0,129 Å du cérium (2,320(3) Å) à l'ytterbium (2,191(5) Å), suivant ainsi la diminution des rayons ioniques du fait de la contraction lanthanidique (Figure 19). Pour $[U(N^*)_3]$, la distance U−N est égale à 2,320(4) Å.[17] Cette géométrie particulière est expliquée par la grande taille des ions des métaux f et la présence d'interactions de type agostique entre les groupes CH_3 des ligands N* et l'ion métallique permettant de compenser l'insaturation stérique et la déficience électronique du centre métallique.

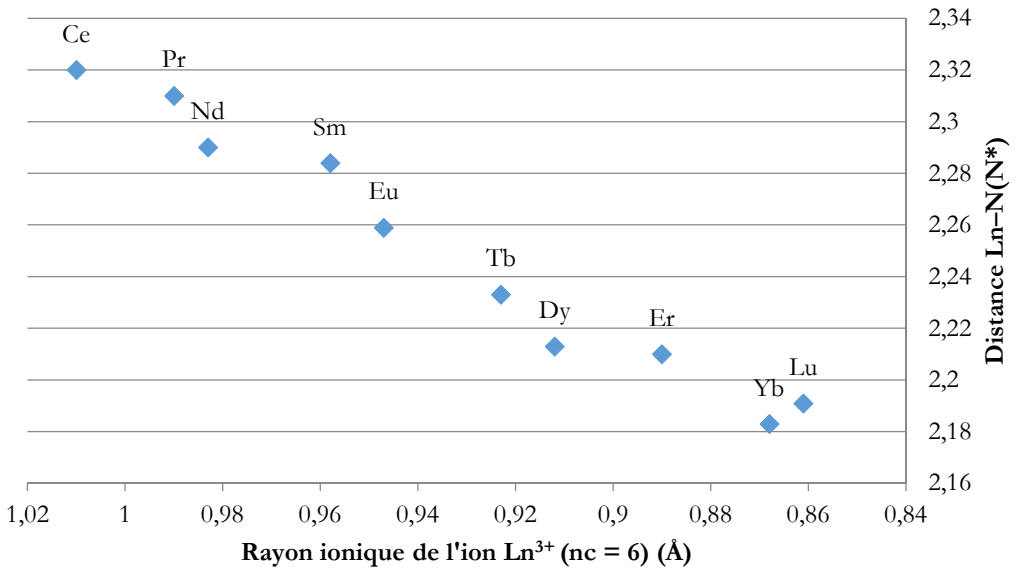


Figure 19 : Evolution des distances Ln−N en fonction du rayon ionique dans les complexes [Ln(N*)$_3$]. Pour Pr, la distance Ln−N* est issue d'une étude en phase gazeuse.*[41]

Les premiers travaux reportaient que les complexes [$M_f(N^*)_3$] et plus particulièrement le composé de l'uranium étaient peu réactifs et ne possédaient pas de chimie de coordination propre du fait de l'encombrement stérique imposée par les ligands N*. Ces dernières années, avec la recrudescence des études sur les précurseurs [$M_f(N^*)_3$], cette considération a été démentie et [$U(N^*)_3$] présente en fait une chimie extrêmement riche.[42]

La première utilisation des complexes [$M_f(N^*)_3$] repose sur la réactivité de la liaison M_f–N* vis-à-vis de molécules à hydrogènes acides (pK_a(HN*) = 25,8)[43] comme les alcools aromatiques, pour la formation de composés alcoolates [$M_f(OR)_3$], avec libération de HN*.[44,45] De plus, les complexes [$M_f(N^*)_3$], qui dans leur structure à l'état solide montrent des interactions agostiques, possèdent un ou deux sites de coordination accessibles et coordonnent des bases de Lewis pour donner les adduits [$M_f(N^*)_3(L)_n$] (n = 1, 2), plus ou moins stables, avec par exemple le THF,[46] la pyridine,[46] les cétones,[47,48] les oxydes de phosphine[46,49–51] ou les molécules d'isonitriles et de nitriles (Figure 20).[51,52] Le groupe de Edelstein a ainsi caractérisé la série d'adduits [$Ln(N^*)_3(L)_2$] (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Td, Dy, Ho, Tm et Yb) avec deux ligands cyclohexylisonitrile en position *trans* l'un de l'autre.[52] Seul le complexe de Nd^{3+} a été caractérisé par sa structure cristalline.[52] Le groupe de K. Meyer a quant à lui mis en évidence la formation d'un complexe carbénique [$U(N^*)_3(Me_4C_3N_2)$] ($Me_4C_3N_2$ = tétraméthylimidazole-2-ylidène), le carbène N-hétérocyclique étant un puissant ligand σ donneur et faible π accepteur qui se lie fortement au métal.[53]

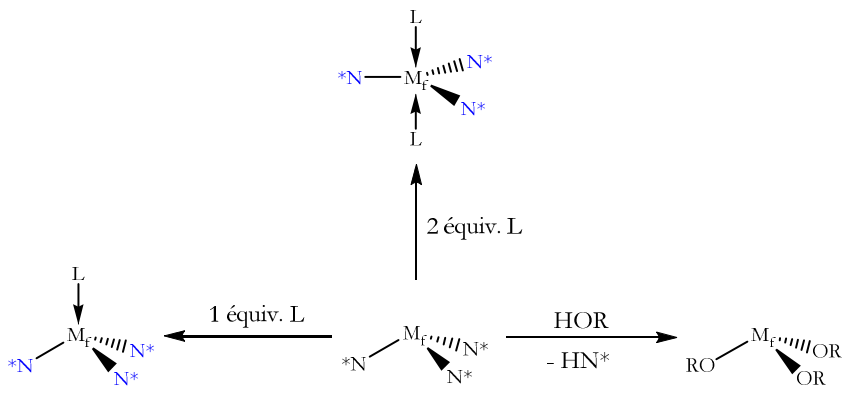


Figure 20 : Réactivité de [$M_f(N^*)_3$] avec les bases de Lewis (L) et les molécules acides.

Le caractère fortement réducteur de U^{3+} permet aux complexes tris(amidures) de l'uranium d'activer des petites molécules (N_2, N_3^-, CO et CO_2).[54,55] En 2011, le groupe de Arnold a montré que [$U(N^*)_3$], exposé au monoxyde de carbone CO, mène à la formation du complexe bimétallique de l'uranium(IV) [$(N^*)_3U{-}OC{\equiv}CO{-}U(N^*)_3$]. Celui-ci est thermiquement instable et, par activation d'une liaison C–H d'un groupe méthyle, évolue vers le complexe [$U(N^*)_3${OC-*cyclo*-{$CH_2SiMe_2N(SiMe_3)U(N^*)_2(OCH)$}}] (Figure 21).[56] La réactivité de [$U(N^*)_3$] avec CO_2 permet d'isoler un seul produit de l'uranium, dont l'analyse élémentaire est en accord avec l'alcoolate [$U(OSiMe_3)_4$] tandis que l'isocyanate TMS−N=C=O est un sous-produit organique (Figure 21). Dans ce complexe de l'uranium, on remarque la perte de l'intégrité des ligands N*.[57] L'activation des azotures organique et inorganique RN_3 et N_3^- par [$U(N^*)_3$] est intéressante. La première conduit à l'oxydation en uranium(V), *eg* [$U(N^*)_3(=NSiMe_3)$],[58] tandis qu'un rare exemple de nitrure moléculaire est obtenu dans la seconde avec le complexe cyclique bimétallique de l'uranium(IV) [$U(N^*)_2(\mu\text{-}N)(CH_2SiMe_2N)U(N^*)_2$][$Na(dme)_2(tmeda)$].[59] Cette voie d'oxydation à 2 électrons est très utilisée avec tous les métaux de transition d pour former des imidures terminaux.[60]

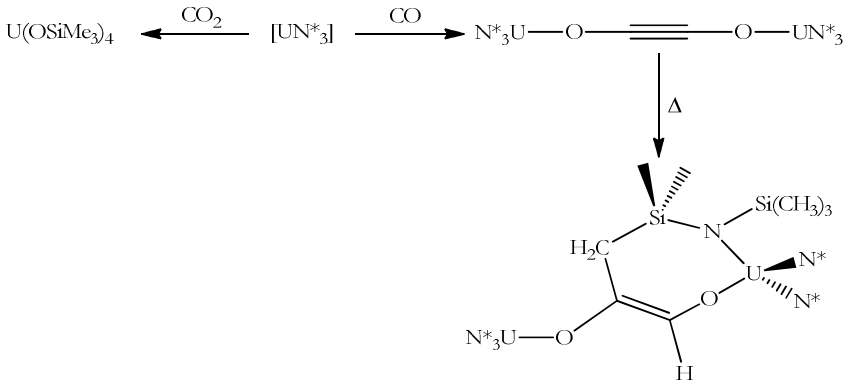


Figure 21 : Réactions de [$U(N^*)_3$] avec CO et CO_2.

Le groupe de W. J. Evans a utilisé le système réducteur $[Ln(N^*)_3]/K(18\text{-}C\text{-}6)$ pour la réduction de N_2 et a isolé les complexes bimétalliques $[\{Ln(N^*)_2(THF)_x\}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-}N_2)][M(18\text{-}C\text{-}6)_y(THF)_z]$ (Ln = La, Tb, Ho, Er, Tm et Lu ; M = Na, K) contenant l'anion $(N_2)^{2-}$ ou le radical anionique $(N_2)^{3-}$ (Figure 22).[61,62]

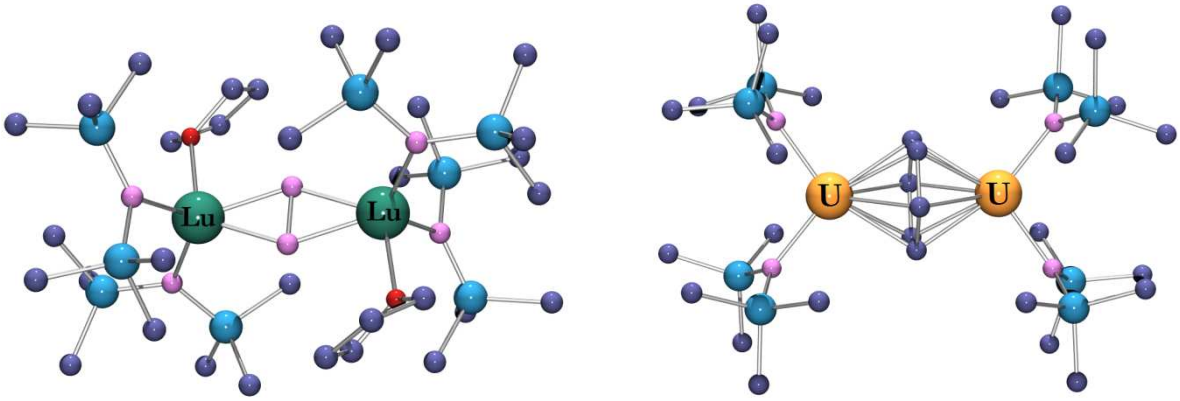


Figure 22 : Structures cristallines de l'anion $[\{Lu(N^*)_2(THF)_2\}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-}N_2)]^-$ (à gauche) et de $[\{U(N^*)_2\}_2(\mu\text{-}\eta^6,\eta^6\text{-}C_6H_6)]$ (à droite).

Les potentialités réductrices de $[U(N^*)_3]$ sont connues et il existe de nombreux exemples d'oxydation à 1 électron.[42] Le groupe de P. Arnold a montré en 2012 la possibilité de former des composés aréniques, comme lors du traitement thermique de $[U(N^*)_3]$ dans le benzène, conduisant au composé binucléaire $[\{U(N^*)_2\}_2(\mu\text{-}\eta^6,\eta^6\text{-}C_6H_6)]$ (Figure 22).[63–68] Dans ce complexe, l'uranium n'est pas divalent. Les deux centres métalliques sont des ions U^{3+} coordinés par un dianion aromatique, dont la caractérisation a été confirmée par les paramètres structuraux. La distance U−N(N*) (2,318(3) Å et 2,316(3) Å) est comparable à celle trouvée dans le produit de départ $[U(N^*)_3]$, tandis que la distance moyenne C−C du cycle benzénique (1,451 Å) est supérieure à celle du benzène libre (1,40 Å).

Le potentiel rédox du couple U^{III}/U^{IV} de $[U(N^*)_3]$ est suffisamment bas (−1.24 V *vs.* $Fc^{0/+}$)[69] pour que l'oxydation à un ou deux électrons de $[U(N^*)_3]$ soit relativement facile avec des oxydants classiques. Ainsi les groupes de Hayton, Schelter ou Kiplinger aux Etats-Unis, ont utilisé des oxydants inorganiques (CuX, CuX_2, AgX avec X = Cl, Br, F ; I_2, WCl_6, S_8, Se et Te)[69–72] et organiques (Ph_3CX avec X = N_3, Cl, PF_6, BF_4 ; Me_3NO et TEMPO),[73–76] pour synthétiser des complexes à hauts degrés d'oxydation (+IV, +V et +VI). La plupart de ces réactifs n'oxydent pas $[Ce(N^*)_3]$ en cérium(IV), seul lanthanide dont le degré d'oxydation +4 est accessible. Néanmoins, les composés trityle Ph_3CX (X = Cl, PF_6, BF_4) ont été récemment utilisés avec succès pour obtenir les complexes $[Ce(N^*)_3X]$ (X = Cl, F).[73,76] Peu de temps auparavant, des oxydants moins communs comme $TeCl_4$,[77,78] PBr_2Ph_3,[78] $PhICl_2$[79] et O_2[80] avaient été utilisés pour préparer les

complexes halogénures $[Ce(N^*)_3X]$ (X = Cl, Br) et des dérivés oxo $[\{Ce(N^*)_x\}_y(\mu\text{-}O)_z]$, mais avec des rendements plus faibles.

Les raisons du choix des précurseurs amidures trivalents $[M_f(N^*)_3]$ (et tétravalent $[U(N^*)_3X]$ dans le chapitre II) pour développer la chimie moléculaire des complexes cyanures des éléments f sont multiples :

- Il fait suite aux travaux antérieurs du laboratoire sur les métallacycles de l'uranium(IV) et (V),[25] et la formation des premiers cyanures solubles dans cette série (cf. introduction générale). Les complexes cyanures des éléments f trivalents sont rares, se limitant à des complexes polymétalliques cycliques ou polymériques à ponts cyanures,[81–89] souvent insolubles dans les solvants organiques. Seul les composés mononucléaires $[M_f(C_5Me_5)_2(CN)_3][N^nBu_4]_2$ (M_f = Ce, U) sont à ligands terminaux.[85]
- Les complexes trivalents $[M_f(N^*)_3]$ (et tétravalents $[U(N^*)_3X]$ et $[U(N^*)_2(N,C)]$) sont des précurseurs bien connus pour tous les lanthanides ainsi que les actinides (U, Pu), facilement synthétisables à l'échelle du gramme, à partir d'une amine commerciale peu coûteuse.
- Ces espèces $[M_f(N^*)_3]$ (de même que les dérivés de l'uranium(IV)-(VI) et du cérium(IV)) sont très solubles dans les solvants polaires et apolaires. La forte solubilité de cette série de composés doit conduire à la formation de dérivés cyanures neutres et/ou anioniques également bien solubles. La présence du ligand N* permettra l'observation facile des produits formés par RMN ^{1}H.
- Les complexes dérivés de $[M_f(N^*)_3]$ cristallisent généralement assez bien.
- Les composés $[M_f(N^*)_3]$ disposent de un ou deux sites de coordination disponibles, permettant un contrôle initial du nombre de coordination et évitant la formation d'espèces polycyanures.
- L'encombrement stérique des groupes N* devrait favoriser la formation de composés comportant des ligands cyanures terminaux qui seront des précurseurs pour l'élaboration de composés moléculaires à plus forte nucléarité (clusters, bimétalliques, polymères, etc.). L'association des composés $[M_f(N^*)_3(CN)]^-$ et $[M_f'(N^*)_3]$ ou $[M_d(N^*)_3]$ pourrait, par exemple, conduire à la formation de complexes homo- et hétéro- binucléaires. La combinaison de telles espèces dont les ions sont fortement paramagnétiques (uranium, lanthanides) et/ou luminescents (lanthanides) pourrait former des entités mixtes aux propriétés physiques intéressantes (magnétisme, luminescence). Par ailleurs, le groupe de

S. Liddle a récemment démontré que tous les complexes de l'uranium(III), quels que soient leur géométrie et le type de ligands ancillaires, et en particulier $[U(N^*)_3]$, possèdent un comportement d'aimant moléculaire.[90]

- Le fait de combiner des complexes ayant le même environnement de ligand «$M_f(N^*)_3$» devrait également permettre d'éviter les problèmes de redistribution des ligands, très souvent observés avec les complexes des éléments f.
- Enfin, le ligand N* et l'ion cyanure étant connus pour stabiliser les bas et les hauts degrés d'oxydation des ions métalliques, l'oxydation des anions $[M_f(N^*)_3(CN)_n]^{q-}$ de l'uranium(III) et du cérium(III) pourrait mener à des composés à des degrés d'oxydation plus élevés et étendre ainsi la chimie des cyanures dans cette série.

Dans ce chapitre, je présenterai la réactivité des composés $[M_f(N^*)_3]$ (M_f = Ce et U) avec l'ion cyanure. En fonction de la stœchiométrie, j'ai isolé et caractérisé des complexes mononucléaires du cérium(III) et de l'uranium(III) mono-, bis- et tris-cyanures ainsi que les complexes homo-bimétalliques à cyanure pontant (Figure 23). Je m'efforcerai en particulier de mettre en lumière les similarités ainsi que les différences entre les complexes de l'uranium et du cérium. Ainsi, l'examen des structures cristallines montre une différence notable du mode de coordination du ligand cyanure selon le métal 4f ou 5f considéré, qui a été analysée par une étude en DFT.

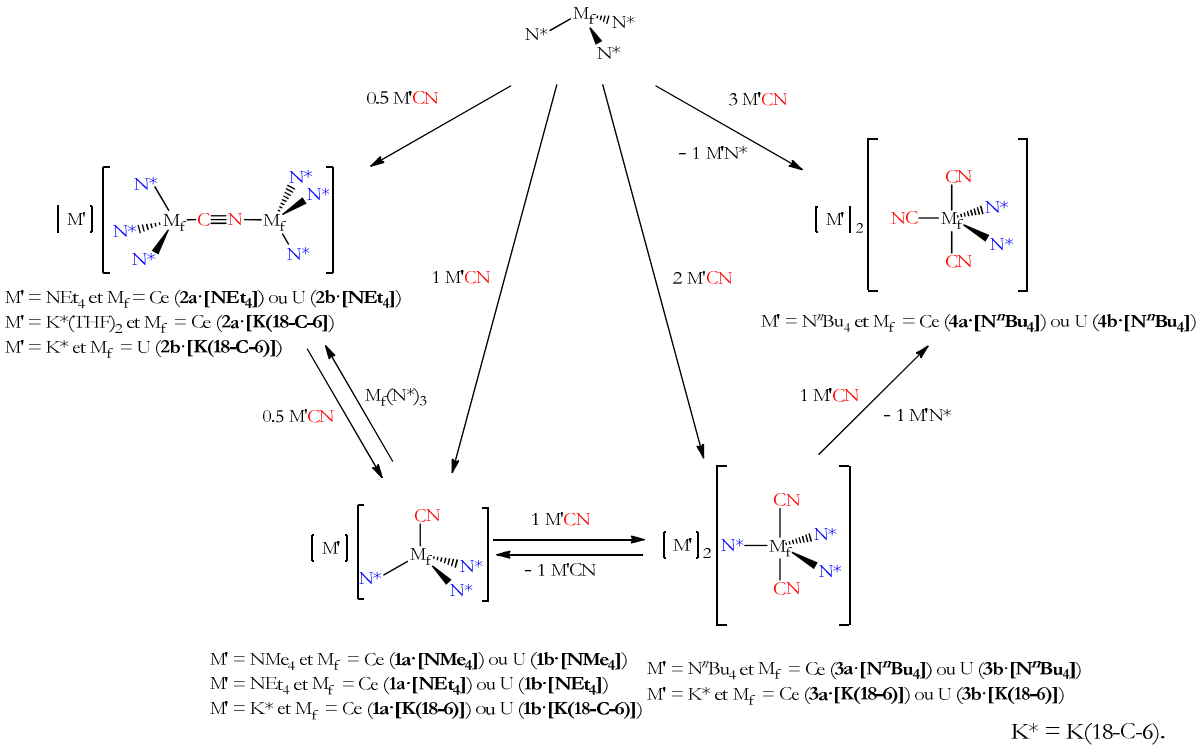


Figure 23 : Réactivité de $[M_f(N^*)_3]$ en fonction du nombre d'ions cyanures. Le vrai mode de coordination du ligand CN (par l'atome de C ou de N) et l'interaction de K avec CN ne sont pas représentés.*

1. Complexes mono-cyanures et homo-bimétalliques du cérium(III) et de l'uranium(III) $[M_f(N^*)_3(CN)][M']$ et $[\{M_f(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)][M']$

1.1 Synthèse des complexes mono-cyanures $[M_f(N^*)_3(CN)][NEt_4]$ (1a·$[NEt_4]$)

Alors que les premières publications signalaient l'absence de chimie de coordination de $[U(N^*)_3]$ du fait de la protection stérique des ligands N*,[26] les travaux récents ont fait voler en éclat cette affirmation. De simples bases de Lewis comme le THF ou la pyridine coordinent $[U(N^*)_3]$ comme le montrent les spectres de RMN ^{1}H forts différents de $[U(N^*)_3]$ dans ces solvants. Le singulet des ligands N* à $\delta = -11{,}4$ dans le benzène-d_6 se trouve à $\delta = -6{,}30$ et $-6{,}05$ dans le THF-d_8 et la pyridine-d_5, respectivement. Cette évolution, bien que moins flagrante, est aussi constatée avec $[Ce(N^*)_3]$ ($\delta = -3{,}45$ dans le benzène-d_6 et $-1{,}97$ dans le THF-d_8). Des complexes $[M(N^*)_3(L)_2]^{q-}$ peuvent aussi être obtenus. Ainsi, $[Y(N^*)_3]$ réagit en condition réductrice avec CO pour donner le bis adduit $[Y(N^*)_3(CO)_2][K(18\text{-}C\text{-}6)]$.[91] Il semblait ainsi manifeste que l'addition d'un petit ligand fortement coordinant tel que le cyanure pouvait donner une variété de dérivés.

La réaction d'un équivalent molaire de NR_4CN (R = Et, ^{n}Bu) avec $[Ce(N^*)_3]$ ou $[U(N^*)_3]$ se traduit par un changement de la couleur de la solution passant de jaune fluo à jaune avec des reflets bleus ou de violet à bleu foncé, respectivement. La formation des complexes $[Ce(N^*)_3(CN)][NR_4]$ et $[U(N^*)_3(CN)][NR_4]$ est complète en 5 min. avec N^nBu_4CN et en 6 h avec NEt_4CN. Pour des raisons de solubilité, seuls $[Ce(N^*)_3(CN)][NEt_4]$ (**1a·$[NEt_4]$**) et $[U(N^*)_3(CN)][NEt_4]$ (**1b·$[NEt_4]$**) ont pu être isolés lors des réactions de $[Ce(N^*)_3]$ ou $[U(N^*)_3]$ avec 1 équivalent molaire de NEt_4CN (Figure 24). (**Note** : Nous noterons « a » pour les complexes du cérium et « b » pour ceux de l'uranium tout au long des deux chapitres suivants). Ceux-ci sont obtenus avec de très bons rendements, 99% et 78%, respectivement. Le spectre de RMN ^{1}H dans le THF-d_8 à 21 °C de **1b·$[NEt_4]$** présente un singulet correspondant aux trois ligands N* à −5,71 ppm. La décoalescence de ce signal est observée à −60 °C et deux signaux d'intensités égales sont observables à −90 °C à $\delta = -25{,}9$ et +4,9. Ce dédoublement peut s'expliquer par l'absence de rotation des ligands N* autour de la liaison U−N induisant une distinction des fragments $SiMe_3$, selon qu'ils sont ou non orientés vers le ligand cyanure. Ces deux groupes de $SiMe_3$ se distinguent aussi en RMN ^{13}C (benzène-d_6, température ambiante) avec deux signaux correspondant aux groupes $SiMe_3$ à $\delta = -109{,}0$ et $-111{,}0$. Le complexe du cérium

1a·[NEt$_4$] présente, en RMN ^{1}H, un seul singulet pour les ligands N* à −0,66 ppm dans le THF-d_8 à 21 °C. La décoalescence a été observée à −85 °C mais le spectre limite n'a pas pu être atteint.

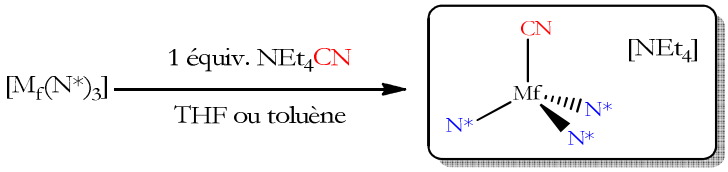


*Figure 24 : Synthèse des complexes mono-cyanures [$M_f(N^*)_3$(CN)][NEt$_4$] (**1·[NEt$_4$]**).*

Les deux complexes mono-cyanures **1a·[NEt$_4$]** et **1b·[NEt$_4$]** cristallisent très facilement à froid (−35 °C) dans l'éther diéthylique pour donner des cristaux cubiques jaunes et bleus, respectivement. Le faible nombre de taches de diffraction aux grands angles empêche leur caractérisation par diffraction des rayons X sur monocristal, même sur un appareil plus sensible comme l'APEX II. Plusieurs essais de cristallisation, en changeant de solvant ou de méthode de cristallisation, n'ont pas permis l'obtention de cristaux de bonne qualité.

Pour surmonter ces problèmes de cristallisation, nous avons cherché à préparer les adduits [$M_f(N^*)_3$(CN)(L)][NEt$_4$] pour essayer de caractériser ces composés mono-cyanures. L'addition d'un excès d'oxyde de triphénylphosphine OPPh$_3$ à [Ce(N*)$_3$] ou [U(N*)$_3$] conduit à la formation des adduits [$M_f(N^*)_3$(O=PPh$_3$)] (M_f = Ce ou U),[46,92] comme le montrent les spectres de RMN ^{1}H où les signaux des ligands N* se trouvent déblindés (δ = −0,80 et −5,65, respectivement) par rapport à ceux des précurseurs. Malheureusement, l'ajout d'un équivalent d'ion cyanure à ces derniers entraine le déplacement de l'oxyde de phosphine et la formation des espèces mono-cyanures **1a** et **1b**. Le changement du contre ion NEt$_4^+$ du réactif cyanure par K$^+$ a donc été considéré pour l'obtention de cristaux de qualité suffisante pour des analyses par diffraction des rayons X.

1.2 Synthèse et analyse structurale des complexes homo-bimétalliques [{$M_f(N^*)_3$}$_2$(μ-CN)][M'] (M' = NEt$_4$, 2·[NEt$_4$]; K(18-C-6), 2·[K(18-C-6)])

La diffusion de pentane sur un mélange équimolaire de [Ce(N*)$_3$], de cyanure de potassium KCN et d'éther couronne 18-C-6 ne permet pas l'obtention de cristaux de [Ce(N*)$_3$(CN)][K(18-C-6)] (**1a·[K(18-C-6)]**) mais des cristaux jaunes du complexe bimétallique [{Ce(N*)$_3$}$_2$(μ-CN)][K(18-C-6)] (**2a·[K(18-C-6)]**). Le suivi par RMN ^{1}H de la réaction de 5 équivalents molaires de KCN sur [Ce(N*)$_3$] dans le THF-d_8 révèle la formation successive des complexes [{Ce(N*)$_3$}$_2$(μ-

CN)][K(THF)$_x$] et de [Ce(N*)$_3$(CN)][K(THF)$_x$], caractérisés par les signaux des ligands N* à δ = −2,60 et −0,74, respectivement. La même réaction avec [U(N*)$_3$] dans le THF-d_8, donne des résultats similaires avec tout d'abord la formation du composé [{U(N*)$_3$}$_2$(μ-CN)][K(THF)$_x$], caractérisé par deux singulets correspondant aux ligands N* d'intensités égales à δ = −9,54 et −10,07. La formation intermédiaire de ces bimétalliques est certainement liée à la faible solubilité de KCN dans les solvants organiques. La cristallisation des complexes mono-cyanure ou des bimétalliques dépend en fait fortement du rapport molaire entre [M$_f$(N*)$_3$], KCN et 18-C-6 et du mode de cristallisation. Ainsi, le refroidissement à −35 °C, dans le toluène, d'un mélange de [M$_f$(N*)$_3$]/KCN/18-C-6 dans le rapport 1:3:1 mène à la formation de cristaux jaunes de [Ce(N*)$_3$(CN)][K(18-C-6)]·toluène (**1a·[K(18-C-6)]**·toluène) et de cristaux bleus de [U(N*)$_3$(CN)][K(18-C-6)]·toluène (**1b·[K(18-C-6)]**·toluène) tandis que les cristaux bleu foncé de [{U(N*)$_3$}$_2$(μ-CN)][K(18-C-6)] (**2b·[K(18-C-6)]**) ont été obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution dans le toluène de [U(N*)$_3$], KCN et 18-C-6 dans les proportions 1:4:1.

Les espèces bimétalliques sont obtenues plus efficacement par addition de 0,5 équivalent molaire de NEt$_4$CN sur [M$_f$(N*)$_3$] dans le THF ou dans le toluène (Figure 25) Après traitement, [{Ce(N*)$_3$}$_2$(μ-CN)][NEt$_4$] (**2a·[NEt$_4$]**) et [{U(N*)$_3$}$_2$(μ-CN)][NEt$_4$] (**2b·[NEt$_4$]**) sont isolés sous forme de poudres jaune pâle et bleu foncé avec des rendements respectifs de 38 et 86%. Le mélange dans le toluène des composés [M$_f$(N*)$_3$] et [M$_f$(N*)$_3$(CN)][NEt$_4$], conduit également aux complexes désirés **2a·[NEt$_4$]** et **2b·[NEt$_4$]** avec de bons rendements (55% et 79%).

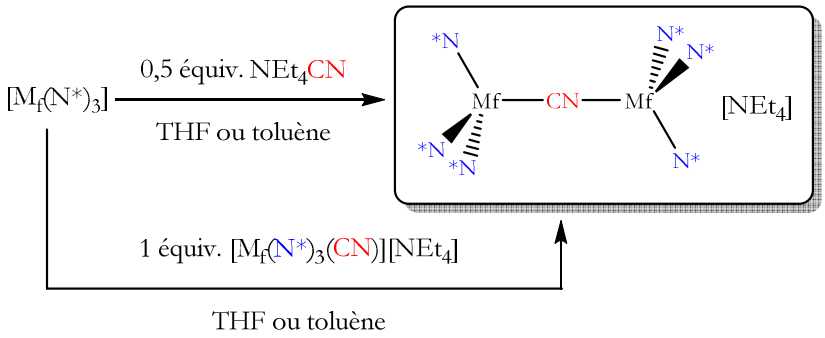
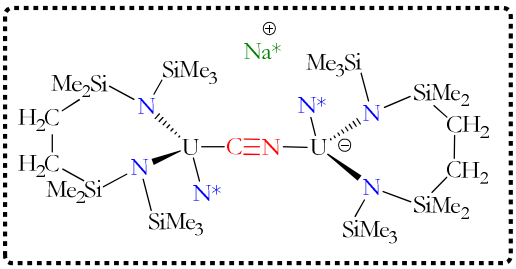


Figure 25 : Réactions de formation des complexes bimétalliques [{M$_f$(N)$_3$}$_2$(μ-CN)][NEt$_4$] (**2·[NEt$_4$]**).*

Comme mentionné dans le chapitre introductif, les complexes des éléments f comportant des cyanures pontants sont rares et limités à des espèces organométalliques bi-, tri- ou hexanucléaires.[82–89] Le laboratoire a récemment soumis à la base cristallographique de Cambridge la structure du complexe métallacyclique binucléaire de l'uranium(III) à cyanure pontant

$[\{U(N^*)(N,N)\}_2(\mu\text{-}CN)][Na(15\text{-}C\text{-}5)]$ ((N,N) = $(Me_3Si)NSiMe_2CH_2CH_2SiMe_2N(SiMe_3)$ (Figure 26), dont les caractéristiques structurales seront reprises dans la discussion des résultats.[93]



J. C. Berthet *et al.*
2013

Figure 26 : Composé binucléaire cyanure de l'uranium(III) caractérisé par cristallographie.

Les vues de l'anion discret $[\{Ce(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)]^-$ de **2a·[K(18-C-6)]**, et de $[\{U(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)]^-$ dans le polymère de coordination 1D $\{[\{U(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)][K(18\text{-}C\text{-}6)]\}_\infty$ de **2b·[K(18-C-6)]** sont présentées sur les Figures 27 avec une sélection de distances et d'angles dans le Tableau 7. Dans ces deux complexes, le ligand cyanure est nécessairement désordonné sur deux positions, les deux atomes étant reliés par un axe de rotation d'ordre 2 pour **2a·[K(18-C-6)]** ou un centre d'inversion pour **2b·[K(18-C-6)]**.

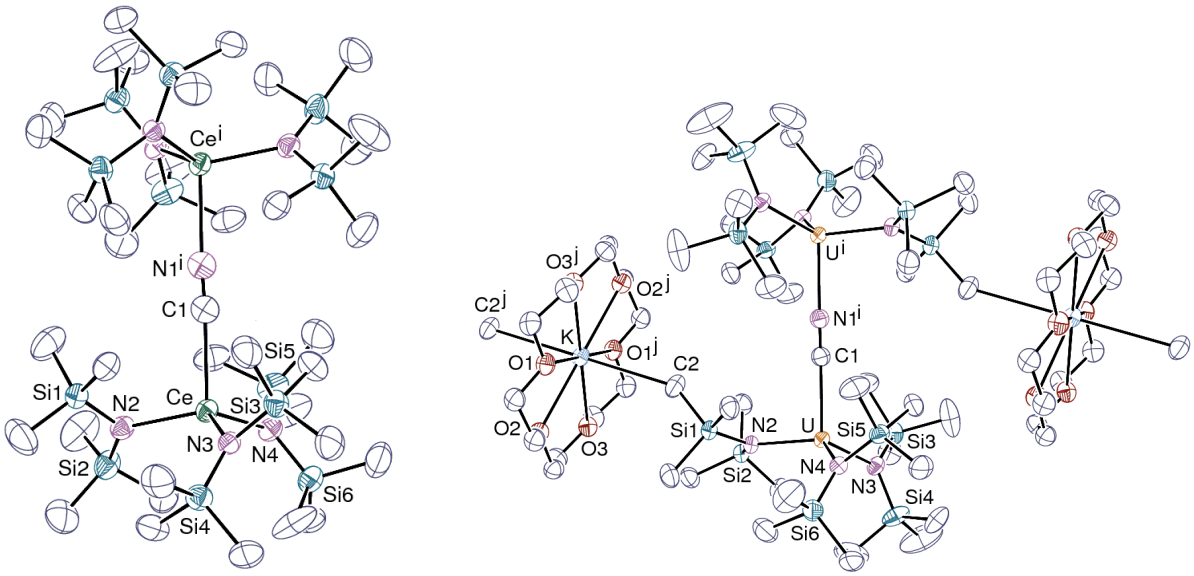


*Figure 27 : Vues ORTEP de l'anion $[\{M_f(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)]^-$ dans **2a·[K(18-C-6)]** (à gauche) et du complexe $\{[\{M_f(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)][K(18\text{-}C\text{-}6)]\}_\infty$ (**2b·[K(18-C-6)]** - à droite). La position des atomes de carbone et d'azote du ligand cyanure est arbitraire ; les atomes d'hydrogène et le contre ion de **2a·[K(18-C-6)]** ont été omis pour plus de clarté.*

Dans chaque fragment $\{M_f(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)$, l'ion métallique est dans un environnement tétraédrique déformé avec l'atome C ou N du cyanure sur un pseudo axe de rotation d'ordre 3. Les atomes Ce et U sont déplacés hors du plan formé par les trois atomes d'azote N2, N3 et N4

à une distance de 0,588(2) et 0,5861(10) Å, respectivement. Ces valeurs sont supérieures à celles trouvées dans les précurseurs [Ce(N*)$_3$] (0,31 Å)[32] et [U(N*)$_3$] (0,456(1) Å),[17] et reflètent l'augmentation du nombre de coordination et la présence d'une charge négative. Ces déplacements peuvent être comparés à ceux mesurés dans les complexes [{Ce(N*)$_3$}$_2$(μ-O)$_2$(K)$_2$] (0,37 Å) et [{U(N*)(*N*,*N*)}$_2$(μ-CN)][Na(15-C-5)] (0,443(4) Å) ; les plus petites valeurs de ces derniers sont dues aux interactions entre l'ion K^+ (ou Na^+) et les ligands N*, et à l'existence d'une gêne stérique moindre dans le métallacycle (*N*,*N*) qui adopte une conformation bateau. Les fragments dinucléaires anioniques de **2b·[K(18-C-6)]** sont pontés par la partie cationique K^+(18-C-6) du fait d'interactions K···CH_3 (K−H2A = 2,88 Å et K−H2B = 2,79 Å, K···C2 3,310(3) Å), conduisant à la formation d'une chaîne polymérique en zigzag le long de l'axe [1 1 0]. Alors que le rayon ionique de l'uranium(III) est supérieur de 0,015 Å par rapport à celui du cérium(III),[94] les distances Ce−N(N*) et U−N(N*) sont égales, avec une valeur moyenne de 2,367(10) Å, mais la distance U−C/N(CN) de 2,583(2) Å est plus courte de 0,07 Å que la distance Ce−C/N(CN).

*Tableau 7 : Sélection de distances (en Å) et d'angles (en °) pour **2a·[K(18-C-6)]** et **2b·[K(18-C-6)]**.*

	2a·[K(18-C-6)] (M_f = Ce)	**2b·[K(18-C-6)]** (M_f = U)
M−C1/N1	2,653(3)	2,583(2)
M−N2	2,354(2)	2,3772(17)
M−N3	2,371(2)	2,369(2)
M−N4	2,378(2)	2,3548(18)
C1−N1	1,159(6)	1,177(4)
K−C2		3,310(3)
C1/N1−M−N2	100,72(10)	95,63(6)
C1/N1−M−N3	107,81(9)	115,63(7)
C1/N1−M−N4	104,77(9)	102,71(6)

Un tel raccourcissement de longueur de la liaison U−X (X = C, N, S) a été également constaté dans plusieurs paires analogues de complexes de l'uranium(III) et du cérium(III),[95–106] et a été attribué au caractère plus covalent de la liaison uranium−ligand. Ces distances M−C/N(CN) peuvent être comparées à celles mesurées dans les complexes trivalents [M_f(Cp*)$_2$(CN)$_3$][N^{n}Bu$_4$]$_2$ (2,666(6) Å pour M_f = Ce ; 2,641(3) Å pour M_f = U),[85] [U(Cp*)$_2$(μ-CN)(CN^{t}Bu)]$_3$ (2,61(3) Å)[87], [Ce(Cp*)$_2$(μ-CN)(CN^{t}Bu)]$_3$ (2,64(5) Å),[85] et les complexes de l'uranium(IV) [U(Cp*)$_2$(DMF)$_3$(μ-CN)$_2$(AgI)$_2$]$_\infty$ (2,529(2) Å),[107] et [{U(Cp*)$_2$Cl$_2$(μ-CN)}$_2$Mg(THF)$_4$] (2,591(11) Å).[107]

Le fragment dinucléaire de **2b·[NEt$_4$]** est maintenu en solution comme l'atteste le spectre de RMN ^{1}H dans le THF-d_8 à 21 °C, qui montre deux signaux de même intensité pour les ligands N* à −9,54 et −10,07 ppm, correspondant aux deux fragments [U(N*)$_3$] distincts selon qu'ils sont liés par l'atome C ou N du cyanure. La résolution des signaux est fortement dépendante de

la température. Lorsque celle-ci augmente, les signaux se rejoignent progressivement en un pic large, reflétant l'échange intermoléculaire des fragments $[U(N^*)_3]$, et leur élargissement est observé lors du refroidissement de la solution jusqu'à −90 °C. La décoalescence n'étant pas atteinte à cette température, un spectre bien résolu représentant un environnement distinct des groupes $SiMe_3$ *endo* ou *exo* de chaque fragment $U(N^*)_3$ n'a pu être observé. Cependant, dans le THF-d_8 à température ambiante, les quatre signaux attendus pour les groupes $SiMe_3$ sont visibles en RMN ^{13}C à δ = −101,8, −102,5, −104,7 et −105,6. A 21 °C, le spectre de RMN ^1H de l'analogue du cérium **2a·[NEt$_4$]** dans le THF-d_8 exhibe, quant à lui, un seul signal pour les groupes $SiCH_3$ à δ = −2,60. Il se dédouble, à −20 °C, en deux pics de même intensité à δ = −3,27 et −3,38, mais le spectre limite n'a pu être atteint.

1.3 Analyse structurale des complexes mono-cyanures $[M_f(N^*)_3(CN)][M']$ (M' = K(18-C-6), 1·[K(18-C-6)]·toluène ; NMe$_4$, 1·[NMe$_4$])

Les cristaux des solvates **1a·[K(18-C-6)]**·toluène et **1b·[K(18-C-6)]**·toluène des complexes mono-cyanures sont isomorphes. Les vues de ces composés sont représentées sur la Figure 28 et une sélection de distances et d'angles est donnée dans le Tableau 8. Leurs structures consistent en un assemblage tétranucléaire centrosymétrique dans lequel l'ion K^+ de chaque unité monomérique $[M_f(N^*)_3(\mu\text{-}CN)K(18\text{-}C\text{-}6)]$ est coordonné à l'atome O6 du ligand 18-C-6 adjacent. Cet arrangement face-à-face des macrocycles 18-C-6 est relativement commun,[108–111] et la distance moyenne K−O de 2,83(2) Å dans **1a·[K(18-C-6)]**·toluène et **1b·[K(18-C-6)]**·toluène peut être comparée à celle de 3,0(1) Å dans la molécule organique $[K(18\text{-}C\text{-}6)OSiPh_3]_2$.[108]

Les atomes Ce et U sont plus proches du plan défini par les atomes N2, N3 et N4 que dans les complexes bimétalliques **2a·[K(18-C-6)]** et **2b·[K(18-C-6)]**, avec une distance de 0,3944(11) et 0,3702(12) Å, respectivement. Les distances moyennes M−N(N*) dans les complexes du cérium **1a·[K(18-C-6)]**·toluène (2,3772(11) Å) et de l'uranium **1b·[K(18-C-6)]**·toluène (2,367(3) Å) sont similaires, proches de celles trouvées dans les complexes **2·[K(18-C-6)]** et dans le complexe polynucléaire $[\{Ce(N^*_3)\}_2(\mu\text{-}O)_2(K)_2]$ (2,319(3)-2,344(3) Å).[80] Elles sont néanmoins relativement plus courtes que dans les complexes amidures anioniques $[Ce(N^*)_4][Na(THF)_4(Et_2O)]$ (2,434(6)-2,448(6) Å) et $[U(N^*)_4][K(THF)_6]$ (2,432(7) Å), où une gêne stérique importante induite par les quatre ligands N* peut être invoquée.[23]

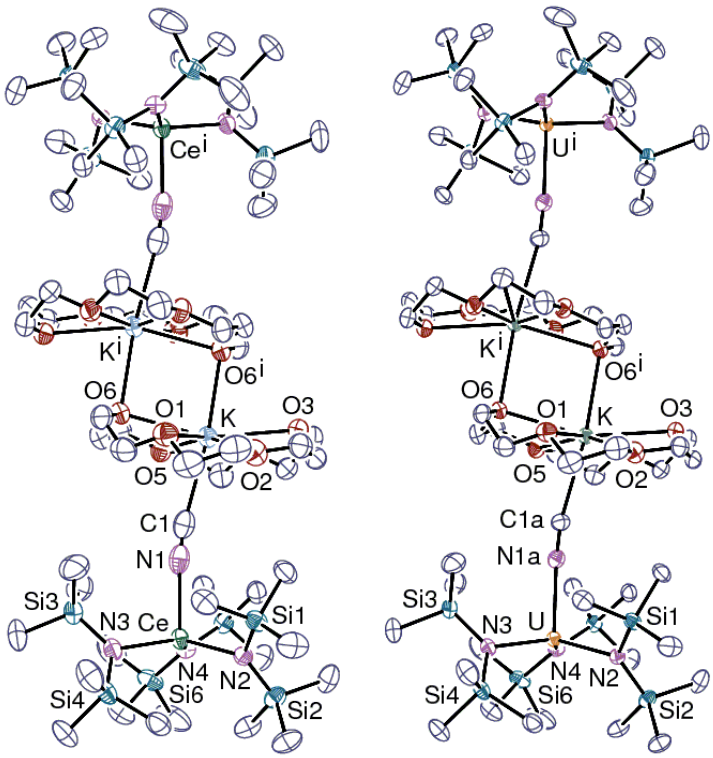


Figure 28 : Vues ORTEP des complexes [Ce(N)$_3$(NC)][K(18-C-6)]·toluène (**1a·[K(18-C-6)]**·toluène - à gauche) et [U(N*)$_3$(CN)][K(18-C-6)]·toluène (**1b·[K(18-C-6)]**·toluène - à droite). La position du cyanure dans **1b·[K(18-C-6)]**·toluène est désordonnée; les atomes d'hydrogène et les molécules de solvants ont été omis.*

*Tableau 8 : Distances (en Å) et angles (en °) pour **1a·[K(18-C-6)]**·toluène et **1b·[K(18-C-6)]**·toluène. La distance C(1)−N(1) de **1a·[K(18-C-6)]**·toluène a été imposée.*

	1a·[K(18-C-6)]·toluène (M_f = Ce)	**1b·[K(18-C-6)]**·toluène (M_f = U)
M−N1	2,503(3)	2,501(3)
M−N2	2,3787(17)	2,366(2)
M−N3	2,3767(18)	2,363(2)
M−N4	2,3762(17)	2,372(2)
C1−N1	1,1075(18)	1,159(4)
K−C1	2,861(3)	2,835(3)
K−O6	2,8555(17)	2,8536(18)
K−O6^i	2,8153(17)	2,822(2)
N1−M−N2	101,29(7)	100,09(8)
N1−M−N3	95,81(7)	96,33(8)
N1−M−N4	101,65(7)	100,64(8)
M−N1−C1	171,3(2)	175,0(2)
K−C1−N1	172,4(2)	169,6(2)

Code de symétrie pour **1a·[K(18-C-6)]**·toluène et **1b·[K(18-C-6)]**·toluène : i = 1 − *x*, 1 − *y*, 2 − *z*

L'excellente qualité du cristal de **1a·[K(18-C-6)]**·toluène a permis de déterminer sans ambiguïté le mode de liaison Ce−NC (isocyanure) du ligand CN, comme il est observé dans les complexes cyanométallates des lanthanides où l'ion Ln^{3+} est le site le plus dur du lien Ln−N≡C−M_d.[112] C'est le premier exemple de complexe *iso*cyanure des lanthanides et le deuxième exemple parmi l'ensemble des éléments f après le composé du thorium(IV) $[Th(C_5{}^tBu_3H_2)_2(NC)(OSiMe_3)]$, décrit en 2011 par le groupe de Walter.[113] La distance Ce−N1 de 2,503(3) Å et l'angle Ce−N1−C1 de 171,3(2)° peuvent être comparés à ceux de 2,579(2) Å et 163,0(2)° dans le complexe $[Ce(dmf)_4(H_2O)_3(\mu\text{-}NC)Co(CN)_5]\cdot H_2O$,[114] où l'ion Ce^{3+} octacoordiné est dans un environnement bien plus encombré. La distance K−C1 de 2,861(3) Å est légèrement plus grande que celle dans $[K(18\text{-}C\text{-}6)][Me_3SnCl(\mu\text{-}NC)]$[115] (2,75 Å) et KCN (2,8 Å).[116] Soulignons que dans le cas du complexe de l'uranium(III) **1b·[K(18-C-6)]**·toluène, aucune des deux possibilités d'orientation du ligand cyanure n'est satisfaisante, la qualité du cristal étant insuffisante pour permettre une discrimination.

Dans les complexes **1·[K(18-C-6)]**·toluène, le cyanure est bidente, pontant les ions M_f^{3+} et K^+. Ces résultats ainsi que d'autres observations antérieures montrent que les contre-ions métalliques (K^+, Mg^{2+}…) doivent être proscrits si l'on veut obtenir des espèces avec des ligands cyanures terminaux.[85,107] Par conséquent, KCN a été remplacé, une fois de plus, par le sel d'ammonium NMe_4CN, synthétisé au laboratoire, afin de caractériser un composé $[M_f(N^*)_3(CN)]^-$ avec un ligand CN terminal. Le cation $^+NMe_4$ est par ailleurs connu en cristallographie pour limiter les déplacements thermiques dans le cristal et augmenter la qualité des collectes par rapport à des chaines ammonium plus longues. Le refroidissement d'une solution concentrée de $[M_f(N^*)_3]$ et NMe_4CN dans le rapport 1:1 dans un mélange toluène/pentane ou pentane/éther diéthylique a permis la formation de cristaux incolores de $[Ce(N^*)_3(CN)][NMe_4]$ (**1a·[NMe$_4$]**) et de cristaux bleu foncé de $[U(N^*)_3(CN)][NMe_4]$ (**1b·[NMe$_4$]**). Une vue de chacun des anions $[M_f(N^*)_3(CN)]^-$ de ces complexes est représentée sur la Figure 29 avec une sélection de distances et d'angles de liaisons dans le Tableau 9.

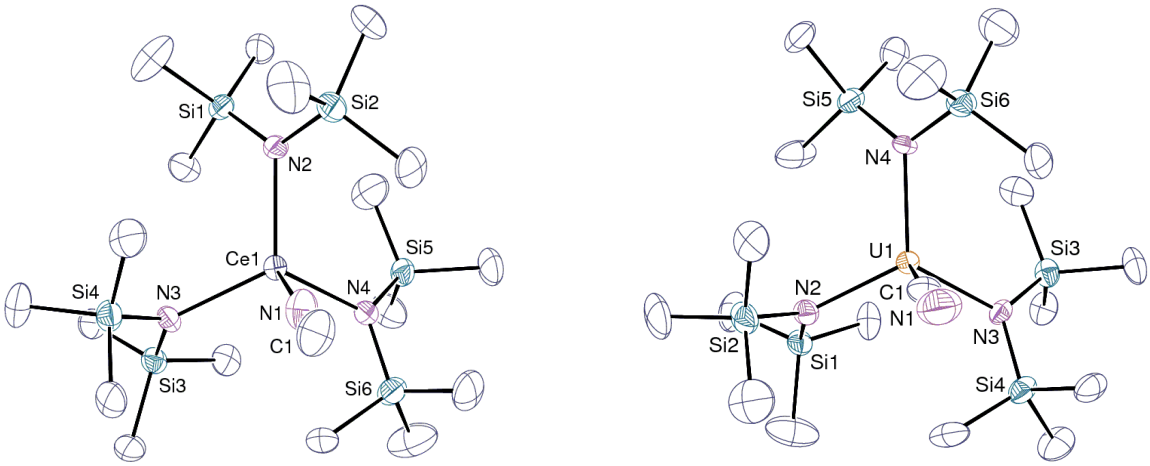


*Figure 29 : Vues ORTEP des anions $[M_f(N^*)_3(CN)]^-$ des complexes **1a·[NMe4]** et **1b·[NMe4]**. Une seule des deux molécules indépendantes est représentée pour chaque complexe. Les atomes d'hydrogène et les contre ions ont été omis.*

Les cristaux de **1a·[NMe$_4$]** et de **1b·[NMe$_4$]** sont isomorphes et chaque unité asymétrique contient deux molécules indépendantes. La résolution par diffraction des rayons X des structures de deux cristaux différents issus de deux expériences de cristallisation indépendantes ne permet cependant pas de trancher définitivement quant au mode de coordination du ligand cyanure dans les structures de **1·[NMe$_4$]**.

*Tableau 9 : Sélection de distances (en Å) et d'angles (en °) pour **1a·[NMe4]** et **1b·[NMe4]** pour chaque molécule indépendante.*

1a·[NMe$_4$] (M_f = Ce)		**1b·[NMe$_4$]** (M_f = U)			**1a·[NMe$_4$]** (M_f = Ce)	**1b·[NMe$_4$]** (M_f = U)
Ce1−N1	2,516(11)	**U1−C1**	2,455(15)	**M2−C20**	2,547(10)	2,604(14)
Ce1−N2	2,367(7)	**U1−N2**	2,354(10)	**M2−N6**	2,371(7)	2,343(9)
Ce1−N3	2,369(5)	**U1−N3**	2,344(7)	**M2−N7**	2,367(5)	2,348(7)
Ce1−N4	2,366(7)	**U1−N4**	2,343(8)	**M2−N8**	2,385(6)	2,357(9)
N1−C1	1,151(15)	**N1−C1**	1,17(2)	**N5−C20**	1,140(14)	1,161(18)
N1−Ce1−N2	104,3(3)	**C1−U1−N2**	102,8(4)	**C20−M2−N6**	102,9(3)	104,6(4)
N1−Ce1−N3	99,3(2)	**C1−U1−N3**	100,2(4)	**C20−M2−N7**	104,8(2)	102,9(3)
N1−Ce1−N4	100,3(3)	**C1−U1−N4**	100,4(4)	**C20−M2−N8**	97,7(3)	98,0(4)

Si les positions des atomes C et N du cyanure terminal ont été fixées de manière à donner les paramètres de déplacements thermiques les plus satisfaisants, à savoir Ce1−N1−C1 et Ce2−C20−N5 pour **1a·[NMe$_4$]**, U1−C1−N1 et U2−C20−N5 pour **1b·[NMe$_4$]**, leurs localisations précises restent ambigües du fait de la qualité médiocre des cristaux. Par conséquent, les valeurs des distances et angles associés aux ligands cyanures doivent être considérées avec prudence. Néanmoins, les paramètres géométriques de ces anions sont très similaires à ceux des complexes mononucléaires **1·[K(18-C-6)]**·toluène et binucléaires **2·[K(18-C-6)]**. Les distances moyennes M_f−N(N*) de chaque molécule indépendante sont égales à 2,367(12) et 2,374(7) Å

pour Ce−N(N*) dans **1a·[NMe$_4$]**, et à 2,347(5) et 2,349(5) Å pour U−N(N*) dans **1b·[NMe$_4$]**. La différence la plus notable concerne la distance du centre métallique au plan défini par les trois atomes d'azote des ligands N* (0,47 Å), qui se situe entre celles des composés **1a/b·[K(18-C-6)]** et **2a/b·[K(18-C-6)]**.

1.4 Analyse infrarouge des complexes mono-cyanures [$M_f(N^*)_3(CN)$][NEt$_4$] et bimétalliques [{$M_f(N^*)_3$}$_2$(μ-CN)][NEt$_4$]

Les spectres infrarouge de **1a·[NEt$_4$]** et **1b·[NEt$_4$]** montrent chacun une forte bande d'absorption ν(C≡N) à 2063 et 2057 cm^{-1}, alors que la vibration d'élongation correspondante de l'ion cyanure libre dans NEt$_4$CN est de 2050 cm^{-1}. Ces valeurs peuvent être comparées à celles des complexes trivalents [$M_f(Cp^*)_2(CN)_3$][N^{n}Bu$_4$]$_2$ (2086 et 2065 cm^{-1} pour M_f = Ce, 2091 et 2060 cm^{-1} pour M_f = U),[85] et à celles des composés mononucléaires de l'uranium(IV) [U(Cot)$_2$(CN)][NEt$_4$] (2073 cm^{-1}),[117] [U(Cp*)$_2$(CN)$_3$][NEt$_4$] (2053 et 2188 cm^{-1}),[107] [U(Cp*)$_2$(CN)$_5$][NR$_4$]$_3$ (2091 cm^{-1})[118] et [U(C$_5$^{t}Bu$_3$H$_2$)$_2$(CN)(OSiMe$_3$)] (2040 cm^{-1}).[119] Ces valeurs suggèrent l'absence ou la très faible rétrodonation π de l'ion M_f^{3+} vers le ligand cyanure. On peut toutefois remarquer que les fréquences ν(C≡N) des complexes du cérium sont très légèrement supérieures à celles de l'uranium. Les composés bimétalliques **2a·[NEt$_4$]** et **2b·[NEt$_4$]** présentent une forte bande d'absorption ν(C≡N) à 2108 et 2096 cm^{-1}, respectivement. Comme attendu avec des ligands cyanures pontants, les fréquences ν(C≡N) sont nettement plus élevées que celles des cyanures terminaux, et les valeurs ν(C≡N) des complexes **2·[NEt$_4$]** sont supérieures à celles de **1a·[NEt$_4$]** et **1b·[NEt$_4$]**.[120,121] Les fréquences des bimétalliques **2·[NEt$_4$]** sont proches des valeurs mesurées dans les complexes [U(Cp)$_2$(CN)] (2112 cm^{-1}),[81] [U(Cp)$_3$(CN)] (2110 cm^{-1} ou 2116 cm^{-1}),[81,122] [U(C$_5$H$_4$SiMe$_3$)$_3$(CN)] (2088 et 2078 cm^{-1}),[107] [U(C$_5$H$_4$^{t}Bu)$_3$(CN)] (2115 et 2108 cm^{-1}),[107] et [Ln(Cp)$_2$(CN)] (2187 et 2116 cm^{-1} pour Ln = Nd ; 2198 et 2136 cm^{-1} pour Ln = Yb),[81] qui vraisemblablement possèdent tous une structure polymérique avec des ponts cyanures.

2. Les complexes bis-cyanures $[M_f(N^*)_3(CN)_2][M']_2$

1.5 Synthèse et caractérisation des complexes bis-cyanures $[M_f(N^*)_3(CN)_2][M']_2$ (M' = N^nBu_4, 3·$[N^nBu_4]_2$; K(18-C-6), 3·$[K(18\text{-}C\text{-}6)]_2$)

Les complexes mono-cyanures **1a·[NEt$_4$]** et **1b·[NEt$_4$]**, sont inertes vis-à-vis d'un excès de KCN ou NEt_4CN dans le THF à 21 °C. Le remplacement de NEt_4CN par N^nBu_4CN, qui est beaucoup plus soluble dans les solvants organiques, conduit à la formation des complexes bis-cyanures $[M_f(N^*)_3(CN)_2][N^nBu_4]_2$ (M_f = Ce, **3a·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**; M_f = U, **3b·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**) (Figure 30). Les complexes blanc **3a·[N^{n}Bu$_4$]$_2$** et bleu turquoise **3b·[N^{n}Bu$_4$]$_2$** ont été isolés avec des rendements respectifs de 41 et 55%, par réaction de $[M_f(N^*)_3]$ et 2 équivalents molaires de N^nBu_4CN. Les analogues potassiques $[M_f(N^*)_3(CN)_2][K(18\text{-}C\text{-}6)]_2$ (M_f = Ce, **3a·[K(18-C-6)]$_2$**; M_f = U, **3b·[K(18-C-6)]$_2$**), préparés en traitant $[M_f(N^*)_3]$ par 2 ou 3 équivalents molaires de KCN en présence de 2 équivalents molaires de 18-C-6 dans le THF, sont isolés avec des rendements de 34 et 33%, respectivement.

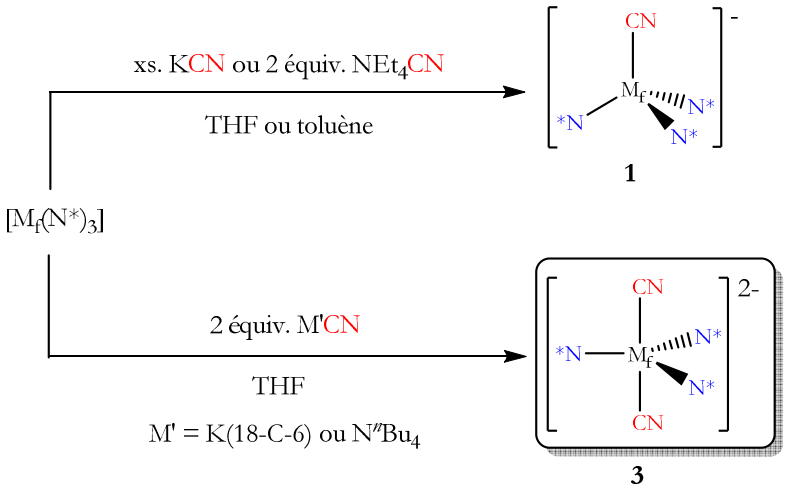


*Figure 30 : Importance de la nature des sels NR_4CN dans la formation des complexes bis-cyanures **3**.*

Les spectres de RMN ^{1}H montrent que les complexes bis-cyanures de l'uranium et du cérium **3** sont en équilibre avec les mono-cyanures **1** (Figure 31). Par exemple, le spectre d'une solution de $[U(N^*)_3(CN)_2][K(18\text{-}C\text{-}6)]_2$ (**3b·[K(18-C-6)]$_2$**) dans le THF-d_8 à 21 °C révèle un signal large correspondant aux ligands N* à δ = −5,63 qui, à 10 °C, se dédouble en deux pics d'intégrations différentes à δ = −3,75 et −5,90, relatifs aux groupes $SiMe_3$ des complexes **3b·[K(18-C-6)]$_2$** et **1b·[K(18-C-6)]**. A la température ambiante, cet équilibre est aussi visible dans le cas du complexe

$[U(N^*)_3(CN)_2][N^nBu_4]_2$ (**3b·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**) qui présente un signal de $SiCH_3$ très large à −4,48 ppm. L'addition d'un 3ième équivalent de N^nBu_4CN permet d'obtenir un signal deux fois moins large et plus blindé à δ = −4,29. Cette variation du déplacement chimique traduit un déplacement de l'équilibre mono-/bis-cyanure en faveur du composé bis-cyanures. Le déplacement du signal en RMN ^{1}H est aussi observé avec **3a·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**, mais de façon moins prononcée.

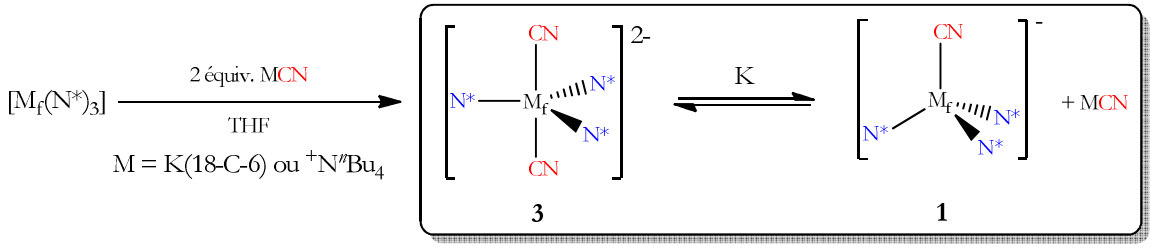


*Figure 31 : Equation d'équilibre entre les complexes bis-cyanures **3** et les complexes mono-cyanures **1**.*

Le suivi par RMN ^{1}H à basse température d'une solution de **3b·[K(18-C-6)]$_2$** dans le THF-d_8 a été réalisé (Figure 32) afin de déterminer la constante de formation K(**3b·[K(18-C-6)]$_2$**) à partir de **1b·[K(18-C-6)]** à 10 °C. A cette température, la valeur de la constante est 5(1) x 10^3. La relation Ln{K} = f(1/T) permet de remonter aux valeurs thermodynamiques : $-\Delta H$(**3b·[K(18-C-6)]$_2$**) = 104(2) kJ.mol^{-1} et $-\Delta S$(**3b·[K(18-C-6)]$_2$**) = 330(5) J.mol^{-1}.K^{-1} (voir partie expérimentale). Cependant, l'analyse de l'équilibre pour les complexes homologues de cérium a été affectée par le recouvrement des signaux des ligands N* de **3a·[K(18-C-6)]$_2$** et **1a·[K(18-C-6)]**.

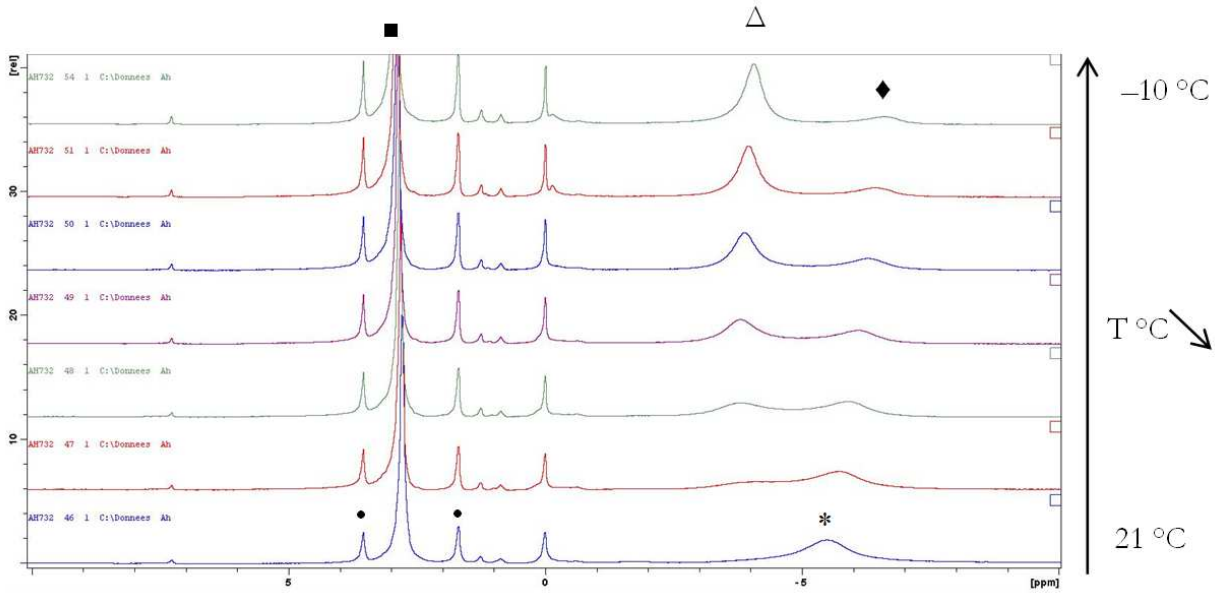


*Figure 32 : Influence de la température sur l'équilibre en solution du complexe **3b·[K(18-C-6)]$_2$** dans le THF-d_8 - spectres de bas en haut - T(°C) de 21 °C à −10 °C par pas de 5 °C. (*) indique le signal moyen N* à 21 °C, (♦) indique le signal de N* pour le complexe **1b·[K(18-C-6)]**, (Δ) indique le signal de N* pour **3b·[K(18-C-6)]$_2$** (■) indique le signal de (18-C-6)*

1.6 Etude structurale des complexes bis-cyanures $[M_f(N^*)_3(CN)_2][M']_2$ (M' = N^nBu_4, 3·$[N^nBu_4]_2$; K(18-C-6), 3·$[K(18-C-6)]_2$)

Des cristaux de **3a·[N^nBu_4]$_2$** de qualité suffisante pour une étude par diffraction des rayons X ont été obtenus par cristallisation à −35 °C dans un mélange THF−Et_2O. Des cristaux des complexes **3a·[K(18-C-6)]$_2$** et **3b·[K(18-C-6)]$_2$** ont été formés par diffusion de pentane dans une solution dans le THF d'un mélange de $[M_f(N^*)_3]$, KCN et 18-C-6 dans les proportions molaires 1:5:2. Les solvates **3a·[K(18-C-6)]$_2$**·2benzène et **3b·[K(18-C-6)]$_2$**·2benzène cristallisent, quant à eux, à température ambiante dans le benzène. Le motif dianionique $[M_f(N^*)_3(X)_2]^{2-}$ (X = CN ou NC) est présent dans toutes les structures cristallines décrites ci-dessous. La Figure 33 montre une vue du fragment dianionique $[Ce(N^*)_3(NC)_2]^{2-}$ de **3a·[N^nBu_4]$_2$**. Les représentations ORTEP des complexes $\{[Ce(N^*)_3(NC)_2][K(18\text{-}C\text{-}6)]_2\}_\infty$ (**3a·[K(18-C-6)]$_2$**) et $\{[U(N^*)_3(CN)_2][K(18\text{-}C\text{-}6)]_2\}_\infty$ (**3b·[K(18-C-6)]$_2$**) qui forment des enchainements polymériques 1D distincts sont en Figure 34, tandis que la Figure 35 rassemble les vues des composés tri-nucléaires $[M_f(N^*)_3(X)_2][K(18\text{-}C\text{-}6)(benzène)]_2$ (X = NC/CN) du cérium et de l'uranium (M_f = Ce, **3a·[K(18-C-6)]$_2$**·2benzène; M_f = U, **3b·[K(18-C-6)]$_2$**·2benzène). Une sélection de distances et d'angles des composés **3a** et **3b** est rassemblée dans le Tableau 10.

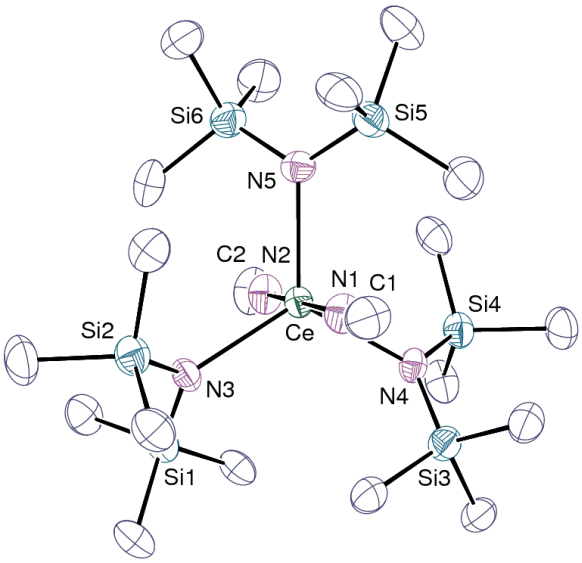


*Figure 33 : Vue ORTEP de l'anion $[Ce(N^*)_3(NC)_2]^{2-}$ de **3a·[N^nBu_4]$_2$**. Les atomes d'hydrogène et les contre-ions ont été omis.*

Les atomes de cérium ou d'uranium sont au centre d'un environnement de type bipyramidal à base triangulaire définie par les trois atomes d'azote des ligands N* avec les ligands cyanures qui occupent les positions apicales, en *trans* l'un de l'autre. Les structures cristallines des complexes $[M_f(N^*)_3(CN)_2]^{2-}$ montrent cependant une différence majeure quant au mode de coordination du

ligand cyanure avec les ions Ce^{3+} et U^{3+}. Dans les composés bis-cyanures du cérium(III) **3a·[N^{n}Bu$_4$]$_2$** et **3a·[K(18-C-6)]$_2$**·2benzène, le mode de coordination des deux ligands cyanures est Ce−NC (isocyanure), tandis qu'une seule liaison de ce type est bien définie dans **3a·[K(18-C-6)]$_2$** (pour le second CN, les deux possibilités Ce−NC et Ce−CN ne sont pas distinguables). Les cristaux des composés **3b·[K(18-C-6)]$_2$** et de **3b·[K(18-C-6)]$_2$**·2benzène sont isomorphes avec les analogues du cérium, mais pas isostructuraux puisque les cyanures sont cette fois-ci liés au métal par l'atome de carbone (sauf pour un des ligands CN de **3b·[K(18-C-6)]$_2$** où les deux cas sont possibles). Après **1a·[K(18-C-6)]**, ces composés sont de nouveaux exemples de complexes de lanthanides présentant un arrangement isocyanure Ln−NC (hors cyanométallates Ln−NC−M_d). Cependant, l'interaction U−CN dans les composés **3b** est classique puisque, jusqu'à présent, tous les complexes de l'uranium semblent présenter ce mode de liaison.[85,107,118]

Les distances Ce−N(NC) des cyanures terminaux de **3a·[N^{n}Bu$_4$]$_2$** et dans les motifs Ce−NC−K de **3a·[K(18-C-6)]$_2$**·2benzène varient de 2,569(6) à 2,673(3) Å, avec une valeur moyenne de 2,60(4) Å, tandis que les longueurs des liaisons Ce−N(N*) sont comprises entre 2,393(5) et 2,423(5) Å, avec une moyenne de 2,41(1) Å. Ces longueurs de liaisons Ce−N(NC) et Ce−N(N*) sont significativement plus longues de ~0,1 et ~0,03 Å que celles du composé mono-cyanure **1a·[K(18-C-6)]**. Cette différence est le reflet de l'augmentation du nombre de coordination de **1a·[K(18-C-6)]** à **3a·[K(18-C-6)]$_2$** mais le plus grand allongement de la liaison Ce−N(NC) suggère que le ligand isocyanure est moins fortement lié dans **3a·[K(18-C-6)]$_2$** que dans **1a·[K(18-C-6)]**. La distance moyenne U−C de 2,62(3) Å dans les deux complexes **3b** est identique à celle dans le complexe $[U(Cp^*)_2(CN)_3][N^nBu_4]_2$ (2,639(4) Å), unique composé poly-cyanure de l'uranium(III) caractérisé par sa structure cristalline,[85]et la distance moyenne U−N(N*) est de 2,398(12) Å, proche de la valeur trouvée dans les dérivés analogues du cérium.

Dans les complexes **3·[K(18-C-6)]$_2$** et **3·[K(18-C-6)]$_2$**·2benzène, le ligand cyanure est pontant entre les ions M_f^{3+} et K^+. La distance moyenne K−N est égale à 2,791(13) Å pour les complexes de l'uranium(III) et la distance moyenne K−C atteint 2,86(3) Å pour les complexes du cérium(III), cette dernière étant identique à celle trouvée dans **1a·[K(18-C-6)]**.

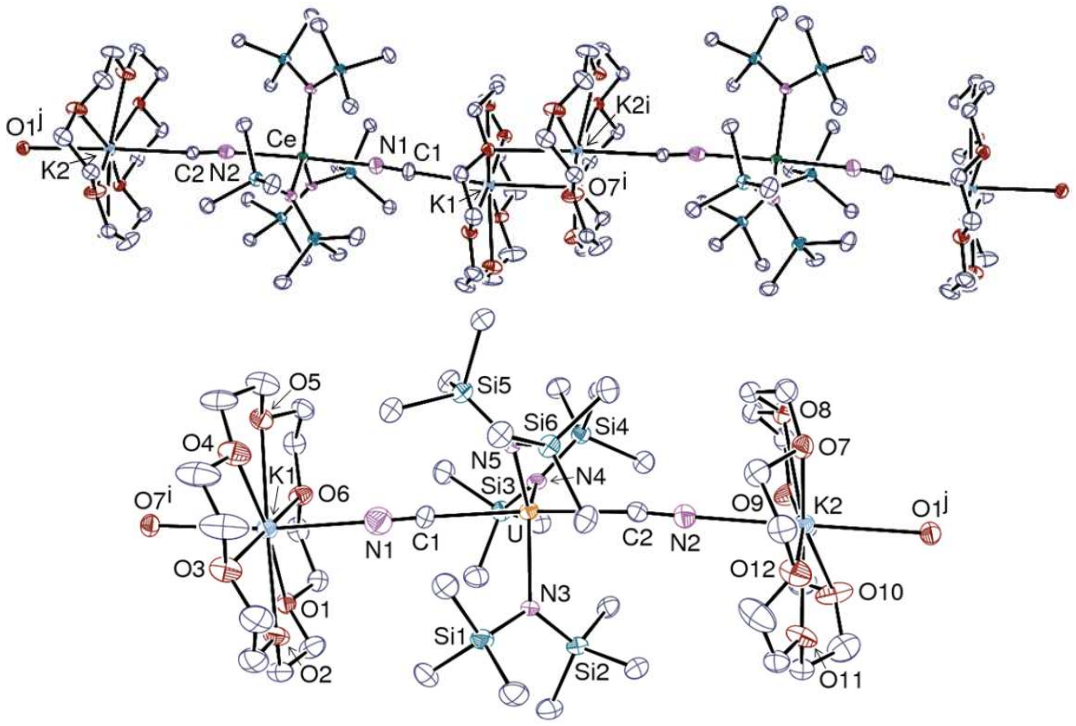


Figure 34 : Vues ORTEP des polymères 1D {[Ce(N)$_3$(NC)$_2$][K(18-C-6)]$_2$}∞ (**3a·[K(18-C-6)]$_2$**) et {[U(N*)$_3$(CN)$_2$][K(18-C-6)]$_2$}∞ (**3b·[K(18-C-6)]$_2$**). Les atomes d'hydrogène ont été omis.*

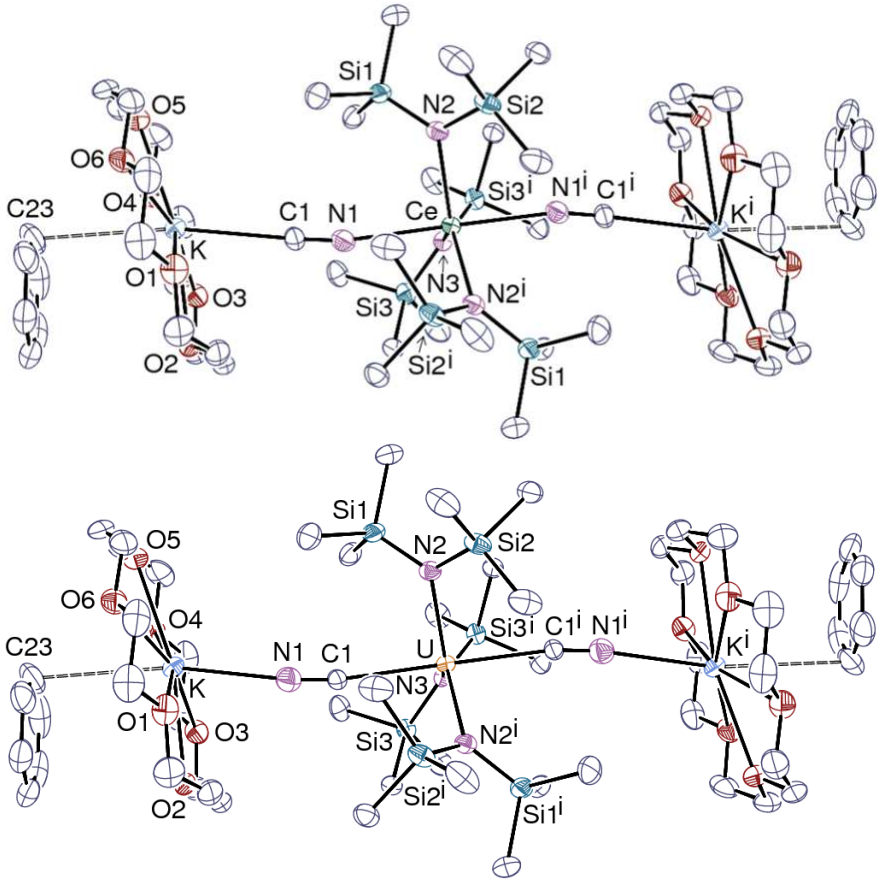


Figure 35 : Vues ORTEP des complexes [Ce(N)$_3$(NC)$_2$][K(18-C-6)(benzène)]$_2$ (**3a·[K(18-C-6)]$_2$**·2benzène) et [U(N*)$_3$(CN)$_2$][K(18-C-6)(benzène)]$_2$ (**3b·[K(18-C-6)]$_2$**·2benzène). Les atomes d'hydrogène ont été omis.*

*Tableau 10 : Sélection de distances (en Å) et d'angles (en °) pour **3a·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**, **3a·[K(18-C-6)]$_2$**, **3b·[K(18-C-6)]$_2$**, **3a·[K(18-C-6)]$_2$**·2benzène et **3b·[K(18-C-6)]$_2$**·2benzène.*

	3a·[N^{n}Bu$_4$]$_2$	**3a·[K(18-C-6)]$_2$** (M_f = Ce)	**3b·[K(18-C-6)]$_2$** (M_f = U)		**3a·[K(18-C-6)]$_2$**·2benzène (M_f = Ce)	**3b·[K(18-C-6)]$_2$**·2benzène (M_f = U)
Ce−N1	2,569(6)	2,579(3)		**Ce−N1**	2,596(2)	
U−C1			2,578(7)	**U−C1**		2,617(3)
Ce−N2	2,574(6)	2,673(3)		**M−N2**	2,4127(16)	2,3967(19)
U−C2			2,662(7)	**M−N3**	2,410(2)	2,390(3)
M−N3	2,412(5)	2,3984(18)	2,377(4)	**C1−N1**	1,161(3)	1,164(3)
M−N4	2,423(5)	2,408(2)	2,384(4)	**K−C1**	2,863(2)	
M−N5	2,393(5)	2,420(2)	2,397(4)	**K−N1**		2,805(3)
C1−N1	1,169(8)	1,156(3)	1,171(7)	**K−C23**	3,441(2)	3,459(2)
C2−N2	1,137(9)	1,163(3)	1,165(7)	**N1−Ce−N1^i**	175,38(9)	
K1−C1		2,819(3)		**C1−U−C1^i**		174,90(10)
K1−N1			2,778(7)	**N2−M−N2^i**	119,73(8)	120,03(9)
K2−C2		2,887(3)		**N2−M−N3**	120,13(4)	119,98(4)
K2−N2			2,858(6)			
K1−O7^i		3,0151(18)	3,032(4)			
K2−O1^j		2,9923(18)	3,005(4)			
N1−Ce−N2	177,33(19)	176,93(7)				
C1−U−C2			176,34(19)			
N3−M−N4	120,20(18)	116,71(7)	116,96(15)			
N3−M−N5	119,30(18)	124,04(7)	123,33(15)			
N4−M−N5	119,87(18)	119,11(7)	119,54(15)			

Code de symétrie pour **3a·[K(18-C-6)]$_2$** et **3b·[K(18-C-6)]$_2$** : i = x – 1, y, z – 1; j = x + 1, y, z + 1. Pour **3a·[K(18-C-6)]$_2$**·2benzène et **3b·[K(18-C-6)]$_2$**·2benzène : i = 1 – x, y, 1.5 – z

La structure polymérique des composés analogues **3·[K(18-C-6)]$_2$** de l'uranium et du cérium, qui sont isomorphes à celle du composé carbonylé [Y(N*)$_3$(CO)$_2$][K(18-C-6)]$_2$,[91] résulte de l'interaction entre deux fragments K(18-C-6) (K1−O7^i et K2−O1^i) adjacents, alors que dans les dérivés **3·[K(18-C-6)]$_2$**·2benzène, la formation du polymère est interrompue par des molécules de benzène interagissant avec les ions potassium. Dans ces derniers, la plus courte distance entre K^+ et l'atome de carbone C23 de la molécule C_6H_6 (3,441(2) Å pour Ce ; 3,459(2) Å pour U) est similaire à celle de 3,423(4) Å pour le toluène η^1-coordiné dans le complexe [Er(η^2-^{t}Bu$_2$pz)$_4$][K(18-C-6)(DME)(toluène)].[123]

Cette différence frappante entre les modes de coordination isocyanure et cyanure dans les complexes bis-cyanures du cérium et de l'uranium(III) **3** peut s'expliquer par la légère différence de dureté des ions U^{3+} et Ce^{3+} dans le cadre de la théorie HSAB. Selon la classification de Pearson, les ions trivalents des métaux f sont des acides durs. Cependant, les électrons 5f étant plus délocalisés que les 4f, la polarisabilité des actinides trivalents est plus élevée et donc l'ion U^{3+} est légèrement moins dur que l'ion Ce^{3+}. Cette différence minime entraine néanmoins une légère préférence de l'ion U^{3+} pour le carbone du cyanure, tandis que l'ion Ce^{3+} présente une affinité plus prononcée pour l'atome d'azote qui est l'atome le plus dur du ligand cyanure. Les natures différentes des interactions Ce−N et U−C dans les complexes **3a·[K(18-C-6)]$_2$** et **3b·[K(18-C-6)]$_2$** ont été analysées par des calculs DFT (*vide infra*) par le groupe du Pr. Lotfi Belkhiri de l'Université de Constantine (Algérie), et du Pr. Abdou Boucekkine de l'Université de Rennes.

1.7 Etude par DFT

1.7.1 Optimisation de la géométrie des complexes bis-cyanures

Des calculs DFT ont été effectués afin de mieux comprendre les raisons de la coordination de l'ion cyanure par l'atome C ou N (cyanure ou isocyanure) en fonction de la nature du centre métallique de l'entité [M$_f$(N*)$_3$]. Pour cela, les deux complexes isomères [M$_f$(N*)$_3$(NC)]$^{2-}$ et [M$_f$(N*)$_3$(CN)]$^{2-}$ (M$_f$ = Ce, U) ont été considérés. Les longueurs des liaisons M$_f$−CN/NC, M$_f$−N* et C−N calculées à partir des structures DFT optimisées sont reportées dans le Tableau 11, avec en parallèle les valeurs structurales expérimentales des complexes **3a** et **3b** pour une comparaison directe.

*Tableau 11 : Distances moyennes calculées par DFT avec les fonctionnelles BP86, PW91 et PBE, et distances moyennes dans les complexes **3a·[N^{n}Bu$_4$]$_2$, 3·[K(18-C-6)]$_2$ et 3·[K(18-C-6)]$_2$**·2benzène (en Å).*

Fonctionnelles BP86/PW91/PBE			
	U(CN)$_2$	**Ce(CN)$_2$**	**Δ(Å)[a]**
<M−C>	2,604/2,598/2,600	2,766/2,771/2,771	0,162
DRX	<2,62(6)> <2,617(3)>	-	
<C−N>	1,180/1,178/1,180	1,176/1,174/1,176	
DRX	<1,168(3)> <1,164(3)>	-	
<M−N*>	2,378/2,368/2,370	2,487/2,472/2,475	
DRX	< 2,386(8)> <2,393(3)>	-	
	U(NC)$_2$	**Ce(NC)$_2$**	**Δ(Å)[a]**
<M−N>	2,483/2,481/2,487	2,606/2,612/2,619	0,123
DRX	-	<2,571(3)> <2,62(6)> <2,596(2)>	
<N−C>	1,185/1,183/1,185	1,181/1,179/1,181	
DRX	-	<1,153(16)> <1,159(4)> <1,161(3)>	
<M−N*>	2,389/2,375/2,375	2,491/2,479/2,479	
DRX		<2,409(12)> <2,409(9)> <2,386(8)>	

[a]Δ(Å) = Ce(X)$_2$ – U(X)$_2$ pour BP86.

Premièrement, les trois fonctionnelles GGA utilisées (BP86, PW91 et PBE) donnent toutes des distances optimisées similaires. Cependant, comme observé précédemment,[124–129] les distances calculées avec la fonctionnelle ZORA/BP86/TZP donnent le meilleur accord avec les valeurs expérimentales dans les cas des coordination U−CN (U-cyanure) et Ce−NC (Ce-isocyanure). On peut remarquer également que la comparaison entre les deux complexes analogues du cérium(III) et de l'uranium(III) (Tableau 11) révèle un raccourcissement significatif des longueurs de liaison métal−ligand calculées quand on passe du cérium à l'uranium, quel que soit le mode de coordination. Avec BP86, dans les complexes M(CN)$_2$, la liaison M_f−CN est de 2,766 Å pour Ce et 2,604 Å pour U tandis que les distances correspondantes M_f−NC des composés M(NC)$_2$ sont 2,606 (M_f = Ce) et 2,483 Å (M_f = U). Ce raccourcissement de distance est aussi observé avec la liaison M_f−N* et pourrait s'expliquer par une différenciation Ln(III)/An(III). La différence Δ entre les distances Ce−CN/NC et U−CN/NC, obtenue avec ZORA/BP86/TZP, est prédite pour être plus grande pour le ligand cyanure que pour le ligand isocyanure (0,162 *vs.* 0,123). Cela suggère que le ligand cyanure forme des liaisons plus covalentes que l'isocyanure et explique en partie les coordinations distinctes des deux ligands vis-à-vis des ions Ce^{3+} et U^{3+}. L'analyse des structures électroniques donne une information plus précise sur ces points.

1.7.2 Structures électroniques des complexes bis-cyanures

Comme le montre la Figure 36, on s'attend à ce que les ligands cyanure et isocyanure soient des ligands fortement σ donneurs, soit par donation à partir de l'orbitale supérieure 2σ localisée sur l'atome C, soit par l'orbitale 1σ, de plus basse énergie, localisée sur l'atome N. En 2005 et 2010,

deux groupes ont étudié les deux modes de coordination du ligand CN^- sur l'ion uranyle UO_2^{2+}.[130,131] Les calculs ont montré un meilleur appariement sur le plan énergétique entre l'orbitale σ sur l'atome C du cyanure et les orbitales $5f^0$ de l'ion U^{6+}, car l'orbitale 2σ a une capacité donatrice plus grande que l'orbitale σ localisée sur l'atome N. Pour aller plus loin dans la compréhension de la liaison M_f−CN, des calculs QTAIM[132] et NPA[133] de structure électronique ont été réalisés en considérant les géométries optimisées des systèmes cyanure et isocyanure avec la fonctionnelle ZORA/BP86/TZP.

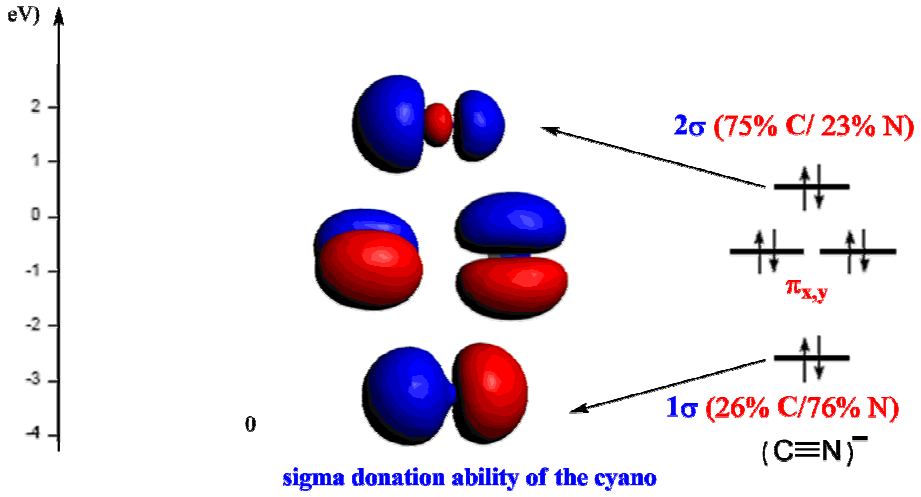


Figure 36 : Diagramme des orbitales moléculaires de l'ion cyanure.

Les approches NPA et QTAIM sont connues pour être plus fiables que l'analyse de population Mulliken (MPA),[134] particulièrement pour les complexes des éléments f.[135–137] En outre, la topologie QTAIM développée par Bader permet de sonder le degré de covalence dans les liaisons M_f-ligand, et donne des résultats généralement en accord avec les données expérimentales, en particulier en ce qui concerne la différenciation Ln^{III}/An^{III}.[137,138] Les résultats obtenus à la fois par NPA et QTAIM pour les complexes $[M_f(N^*)_3(CN)_2]^{2-}$ et $[M_f(N^*)_3(NC)_2]^{2-}$ sont reportés dans le Tableau 12, qui contient les valeurs des charges naturelles sur le métal, et les atomes C et N du ligand ainsi que la population de spin sur le métal ; q_M est calculé comme la différence entre les populations totales de spins électroniques α et β du centre métallique. Les résultats QTAIM, c.-à-d. les données de densité d'énergie (H_C) et d'électron (ρ_C), aux points critiques de la liaison métal-ligand M−CN(NC) sont aussi listés.

Tableau 12 : Résultats NPA et QTAIM calculés avec la fonctionnelle ZORA/BP86/TZP pour les complexes $[M_f(N^*)_3X_2]^{2-}$ (M_f = Ce, U; X = CN/NC).

M_f–(CN/NC)	Population Naturelle de Spin		NPA Charges Nettes		QTAIM M–C/N	
	ρ_M	q_M	C−N	N−C	ρ_c (e/Bohr³)	H_c
Ce(III) doublet	1,02/1,01	2,39/2,44	−0,54: −0,30	−0,44: −0,01	0,018/0,022	−0,013/−0,016
U(III) quadruplet	2,88/2,85	2,07/2,18	−0,11: −0,29	−0,40: −0,01	0,027/0,025	−0,026/−0,018

L'examen des résultats NPA indique des différences faibles mais significatives de la charge naturelle du métal entre les complexes M_f−CN et M_f−NC (2,07 *vs.* 2,18 pour U), qui sont en accord avec la donation σ plus forte du ligand cyanure. Cette différence devient plus prononcée lorsque l'on compare les deux systèmes Ce^{III}/U^{III}−CN (2,39 *vs.* 2,07), signe d'une possible différenciation Ce^{III}/U^{III} par le cyanure. La comparaison de la distribution de charge sur le ligand CN révèle une charge naturelle C(cyano) beaucoup plus faible avec les espèces de l'uranium(III) que du cérium(III) (−0,11 *vs.* −0,54), ce qui va dans le sens d'une σ donation bien plus forte pour les actinides. De même, pour le système du cérium, la donation N(isocyanure) est plus forte que C(cyanure), la charge naturelle étant significativement plus basse dans le premier cas (−0,44 pour N *vs.* −0,54 pour C); cette différence contribue au mode de coordination spécifique de ces espèces. Il est intéressant de noter que la charge totale du fragment CN dans le cas de la coordination M_f−CN est égale à −0,84 pour Ce^{3+} et −0,40 pour U^{3+} et indique une liaison plus ionique pour le complexe du cérium. Ainsi, il semble qu'un facteur covalent, certainement faible, lié aux capacités σ donatrices des groupes cyanure et/ou isocyanure et une meilleure cohérence énergétique entre les orbitales d/f du métal et du ligand soit en partie responsable de cette différenciation Ce−NC et U−CN.

Pour mieux apprécier ces facteurs, des données BP86/QTAIM pour les points critiques sur la liaison M_f−C/N ont été déterminées. Celles-ci montrent que les densités électroniques ρ_c et les densités énergétiques H_c sont faibles, égales pour le cérium et l'uranium, à 0,018 et 0,027 e/Bohr³ et −0,013 et −0,026 au, respectivement. Ces faibles valeurs indiquent une liaison métal−ligand de caractère ionique marqué. Cependant, dans le cas des paires U^{III}/Ce^{III}, les valeurs significativement plus élevées pour l'actinide en comparaison de celles du lanthanide, indiquent probablement un caractère covalent non négligeable pour la liaison U−ligand, comme cela avait été observé dans des études théoriques précédentes sur les complexes des éléments f.[135,136] Ces résultats vont de pair avec les analyses NPA et sont appuyés de surcroît par les calculs des indices

de liaisons de Mayer[139] et de Nalewajski-Mrozek (NM)[140,141] pour les liaisons M_f−NC et M_f−CN (Tableau 13). Comme attendu, pour ces complexes bis-cyanures, les deux indices donnent des ordres de liaison U−NC/CN supérieurs à ceux des complexes correspondants du cérium, en accord avec les données structurales et les résultats NPA et QTAIM. Encore plus intéressant, ces ordres de liaison indiquent une nette préférence de la coordination du ligand cyanure pour l'uranium que pour le cérium. Ce point est clairement mis en évidence par les descripteurs NM, qui montrent une légère différence des indices de liaison Ce−CN et Ce−NC (0,587 *vs.* 0,577) tandis que cette différence est plus prononcée dans le cas de l'uranium (0,814 *vs.* 0,778).

Tableau 13 : Ordres de liaisons Nalewajski-Mrozek (NM) et Mayer calculés avec la fonctionnelle ZORA/BP86/TZP pour les complexes $[M_f(N^*)_3X_2]^{2-}$ (M_f = Ce, U; X = CN/NC).

		Ordre de liaisons			
Indices		**Mayer**		**NM**	
M–(CN/NC)	**d(Å)**	**<M−C/N>**	**<C–N/N–C>**	**<M−C/N>**	**<C–N/N–C>**
Ce(III) doublet	2,766/2,606	0,449/0,307	2,858/2,676	0,587/0,577	3,209/3,136
U(III) quadruplet	2,604/2,483	0,614/0,439	2,814/2,602	0,814/0,778	3,095/3,034

En outre, les fréquences IR calculées des vibrations d'élongation ν(CN) des ligands dans les complexes isocyanure Ce−NC (2048, 2051 cm^{-1}) et cyanure U−CN (2021, 2034 cm^{-1}), qui ont été obtenus à partir de la fonctionnelle ZORA/BP86/TZP, sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. En effet, les fréquences ν(CN) théoriques dans le cas du complexe du cérium(III) sont légèrement plus grandes que celles de l'analogue de l'uranium (*vide infra*). Ces valeurs de fréquences se corrèlent bien avec les analyses électroniques obtenues par NPA et QTAIM et les indices de liaison calculés (indice de liaison C−N plus élevé pour les complexes du cérium(III) que pour ceux de l'uranium(III)) et vont, encore une fois, dans le sens d'une différenciation An^{III}/Ln^{III}.

La fixation NC^- ou CN^- aux ions métalliques Ce^{3+} ou U^{3+} a un effet faible mais significatif sur la fréquence d'élongation de ces ligands. De plus, comme souligné dans des travaux antérieurs sur la différence de coordination NC/CN à l'ion uranyle,[130,131] une corrélation entre une baisse des fréquences d'élongation (2048 cm^{-1} pour Ce−NC *vs.* 2021 cm^{-1} pour U−CN) et une augmentation du transfert de charge (2,44 Ce *vs.* 2,07 U, résultat NPA, Tableau 12) est observée en passant d'une liaison isocyanure Ce−NC à une liaison cyanure U−CN. Finalement, il est intéressant de constater que les fréquences d'élongation calculées des liaisons métal−ligand, ν(M_f−C/N), pour les systèmes cyanure et isocyanure, décroissent de l'uranium(III) au cérium(III). En effet, les fréquences de vibration symétrique et antisymétrique calculées pour les deux liaisons isocyanures Ce−NC s'étalent de 148 à 191 cm^{-1} et sont plus faibles que celles des

liaisons cyanures U−CN qui varient dans la fourchette 182-231 cm^{-1}. Ce résultat, qui est en bonne adéquation avec les indices de liaisons calculés pour les deux complexes trivalents (0,814 pour U−CN *vs.* 0,577 pour Ce−NC, Tableau 13), indique certainement des liaisons U−CN un peu plus fortes pour le complexe de l'uranium(III). Dans la même logique, la fréquence d'élongation symétrique métal−ligand est plus élevée dans la liaison cyanure U−C que dans la liaison isocyanure U−N du complexe isocyanure hypothétique (231 *vs.* 212 cm^{-1}).

1.7.3 Analyse des orbitales moléculaires des complexes bis-cyanures

Les diagrammes des orbitales moléculaires (OM) frontières des complexes trivalents $[M_f(N^*)_3(X)_2]^{2-}$ (M_f = Ce, U ; X = CN, NC) sont représentés sur la Figure 37. Par souci de simplicité, seuls les spins α des OMs sont présentés. Dans cette Figure, les pourcentages $\%(d/f/M(N^*)_3/X_2)$ représentent respectivement, les contributions des orbitales d et f, du fragment $M(N^*)_3$ et des ligands cyanure ou isocyanure aux OM frontières. Comme représenté dans ce diagramme, deux groupes différents d'OMs, mais néanmoins significatifs, apparaissent. Pour tous les complexes cyanures et isocyanures, le diagramme montre que les orbitales de spin α les plus hautes occupées, c.-à-d. SOMO, SOMO−1, et SOMO−2 dans les complexes de l'uranium(III) (f^3) et la SOMO dans les analogues du cérium(III) ($4f^1$), sont essentiellement métalliques avec une forte participation des orbitales f comme indiqué par la composition des pourcentages orbitalaires $\%(d/f/M(N^*)_3/X_2)$. Dans le cas des complexes de l'uranium(III), une faible contribution des ligands cyanure et isocyanure (environ 5%) est observée dans les orbitales SOMO et SOMO−1. Cependant, aucune contribution de rétrodonation π* du métal vers le ligand n'apparait dans ces OM frontières. Il convient de noter également qu'il n'y a pas d'interactions π entre les OMs du centre métallique et les ligands cyanure ou isocyanure car le poids de l'orbitale localisée sur l'atome C du cyanure ou sur l'atome N de l'isocyanure est de 0%. Ces observations confirment que ces ligands sont essentiellement σ donneurs.

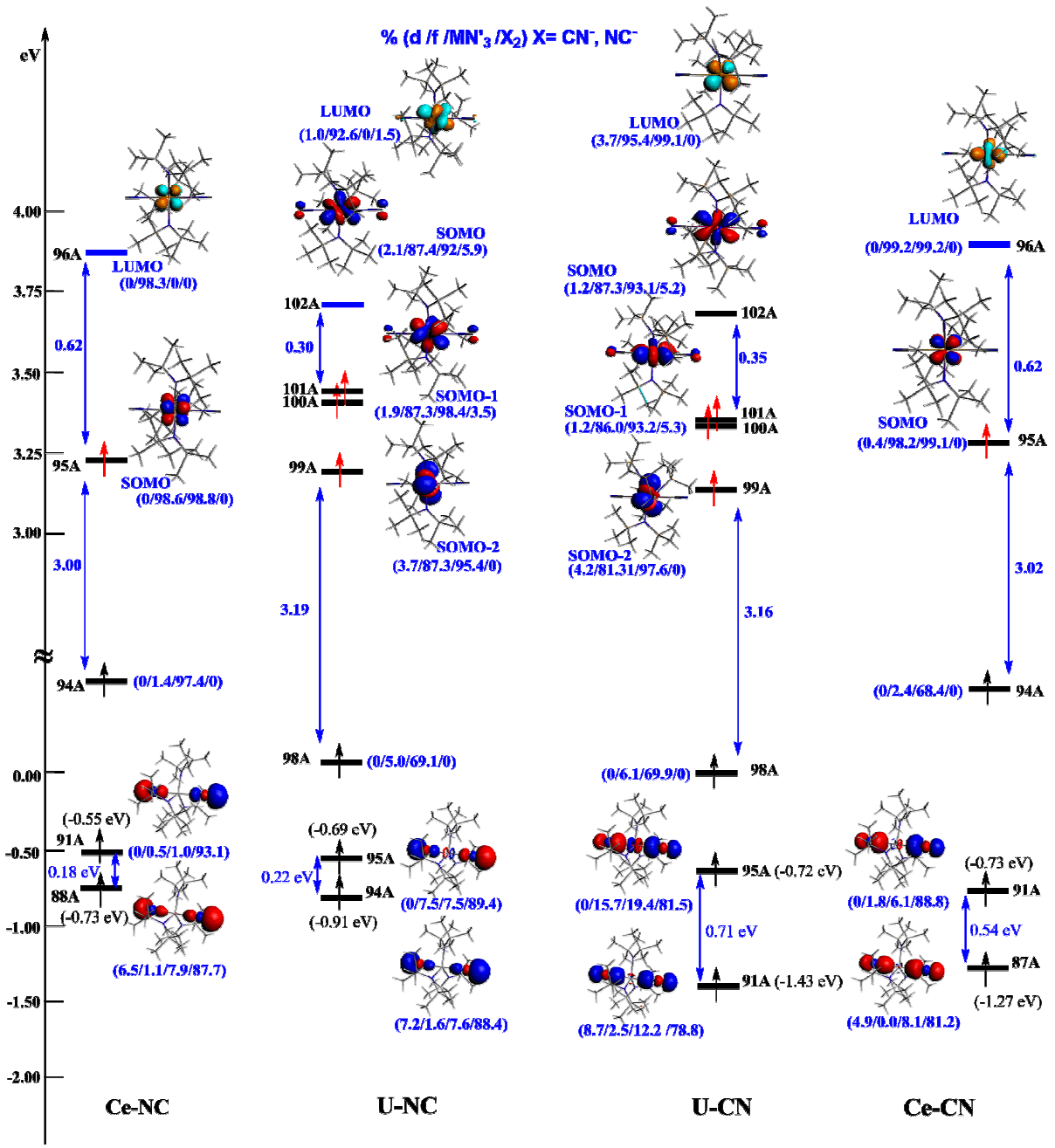


Figure 37 : Diagramme des Orbitales Moléculaires (OM) du spin α calculé avec la fonctionnelle ZORA/BP86/TZP pour les complexes $[M_f(N^*)_3X_2]^{2-}$ (M_f = Ce, U; X = CN/NC).

Les résultats les plus marquants révélés par le diagramme des OM sont liés au second groupe d'OMs présentant un caractère donneur σ et qui sont plus profondes en énergie. La comparaison des structures électroniques des cyanures U−CN et Ce−CN montre que le poids des orbitales du fragment $[M_f(N^*)_3]$ est un peu plus important pour l'uranium(III) que pour le cérium(III), comme on peut le constater dans les OMs #91A et #87A σ donatrices (12,2 *vs.* 8,1%, respectivement). Cependant, cette différence est plus faible quand on compare la paire U−NC et Ce−NC des OMs #94A et #88A (7,6 *vs.* 7,9%, respectivement). En outre, la comparaison entre les complexes

cyanures du cérium et de l'uranium montre un plus grand poids des orbitales 6d/5f dans l'interaction U−CN que des orbitales 5d/4f dans l'interaction Ce−CN (8,7/2,5% *vs.* 4,9/0,0%). Plus intéressant encore, le rôle des orbitales 5f est relativement plus fort que celui des 4f dans l'OM σ-donatrice de plus haute énergie, i.e., # 95A et 91A (15,7% *vs.* 1,8%). Ceci illustre une meilleure corrélation énergétique et un meilleur recouvrement des orbitales 6d/5f de l'actinide avec les orbitales σ donatrices de l'atome C du ligand CN. Concernant le système isocyanure, la contribution d/f est plus faible que dans les cas des cyanures, parce que les orbitales σ donatrices de l'isocyanure sont plus profondes en énergie et par conséquent n'interagissent pas efficacement avec celles du fragment métallique $[M_f(N^*)_3]$. Ceci est illustré par l'écart énergétique entre les niveaux des deux OMs σ donatrices, qui est significativement plus grand dans les complexes cyanure et isocyanure de l'uranium(III) (0,71 *vs.* 0,22 eV) que dans les composés du cérium(III) (0,54 *vs.* 0,18 eV). Cette différence est également notable quand on compare les systèmes cyanures Ce/U (0,71 *vs.* 0,54 eV).

Comme indiqué par les analyses des structures électroniques, les variations des paramètres structuraux des complexes considérés peuvent être expliquées par les capacités σ donatrices des ligands cyanure et isocyanure ainsi que par le caractère covalent plus marqué de la liaison M−CN. Cependant, quand bien même les paramètres structuraux et les facteurs électroniques peuvent rendre compte de ces effets, ils ne peuvent généralement renseigner sur une possible différenciation entre actinide(III) et lanthanide(III), en termes de stabilités relatives des espèces, particulièrement en ce qui concerne le mode de coordination préférentiel CN/NC comme observé expérimentalement.[142] Comme l'a noté le groupe d'Arratia-Pérez,[131] une controverse existe déjà sur la préférence CN ou NC du mode de coordination de l'ion cyanure sur l'ion uranyle. En guise de conclusion, les auteurs signalent que les complexes cyanures devraient être plus stables que leurs congénères isocyanures, même si la différence énergétique est très faible, de l'ordre de 3,3 kcal.mol^{-1}.

1.7.4 Analyse par décomposition de l'énergie.

Afin d'examiner les facteurs énergétiques qui favorisent la coordination U−CN ou Ce−NC dans les complexes trivalents $[M_f(N^*)_3(X)_2]^{2-}$ (M_f = Ce ou U, X = NC ou CN), les énergies de coordination des ligands cyanure et isocyanure ont été calculées pour la réaction :

$$[M_f(N^*)_3] + 2\,CN^- \longrightarrow [M_f(N^*)_3(CN)_2]^{2-}$$

L'énergie totale de liaison (TBE_{frag}) des fragments, qui est la somme des termes liés aux facteurs stériques ($E_{stéric}$) et orbitalaires (E_{orb}), a été calculée au niveau du spin non restreint ZORA/BP86/TZP, et est donnée pour chacune des configurations $M_f(CN)_2$ ou $M_f(NC)_2$ dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Décomposition de l'énergie obtenue avec la fonctionnelle ZORA/BP86/TZP pour les complexes $[M_f(N^*)_3X_2]^{2-}$ (M_f = Ce, U; X = CN/NC).

M_fX_2	$E_{stéric}$ (eV)	E_{orb} (eV)	TBE_{frag} (eV)	TBE_{frag} (kcal.mol^{-1})	stabilité relat. ΔE (kcal.mol^{-1})
Ce(CN)$_2$	−2,129	−3,075	−5,205	−120,0	7,0
Ce(NC)$_2$	−1,879	−3,630	−5,509	−127,0	
U(CN)$_2$	+0,349	−5,846	−5,497	−126,8	8,9
U(NC)$_2$	+0,517	−5,630	−5,112	−117,9	

Les résultats sont en accord avec les observations expérimentales. En effet, en considérant les structures réelles, la valeur de TBE_{frag} pour le complexe $Ce(NC)_2$ est supérieure, en valeur absolue, à celui de $Ce(CN)_2$ (−127,0 *vs.* −120,0 kcal.mol^{-1}) alors que le contraire est obtenu avec l'uranium, pour lequel l'espèce la plus stable est $U(CN)_2$ (−126,8 *vs.* −117,9 kcal.mol^{-1}). Cette stabilité relative, donnée par la différence ΔE (kcal.mol^{-1}), souligne clairement une différence dans le mode de coordination du ligand cyanure avec les ions Ce^{3+} et U^{3+}. Pour les termes énergétiques, il faut noter que (a) le terme stérique $E_{stéric}$ est, comme attendu, plus déstabilisant pour l'uranium que pour le cérium du fait de distances U−ligand plus courtes. (b) La composante stérique, qui est la somme de la répulsion de Pauli (répulsion entre paires d'électrons) et les interactions électrostatiques stabilisantes, révèle que le mode de coordination isocyanure est stériquement moins favorable que le mode de coordination cyanure. Cela est dû à une répulsion de Pauli plus grande résultant de longueurs de liaisons M−N plus courtes que M−C, tandis que le terme électrostatique ne varie pas significativement. (c) La composante orbitalaire E_{orb} (énergie stabilisante dûe au mélange des orbitales) est plus grande pour $U(CN)_2$ (−5,846 eV) que pour $U(NC)_2$ (−5,630 eV) alors que l'inverse est observé avec les complexes du cérium (−3,075 pour $Ce(CN)_2$ et −3,630 pour $Ce(NC)_2$). Cette stabilisation est principalement due à une meilleure adéquation des énergies des orbitales 6d/5f de l'ion U^{3+} et de l'OM σ-donatrice la plus haute du cyanure dans les systèmes de l'uranium(III). Comme le montre l'analyse des OM (Figure 37), l'interaction isocyanure M_f−NC semble être plus faible que l'interaction cyanure M_f−CN; cela est confirmé par les pourcentages métalliques qui sont plus importante dans ce dernier. Cela pourrait expliquer la différence de stabilité énergétique entre les systèmes cyanure et isocyanure et la différence dans les modes de coordination de l'ion cyanure aux ions Ce^{3+} et U^{3+}.

3. Synthèse et caractérisation des complexes tris-cyanures $[M_f(N^*)_2(CN)_3][M']_2$ (M' = N^nBu_4, 4·$[N^nBu_4]_2$)

Le comportement particulier en solution des complexes bis-cyanures **3·$[N^nBu_4]_2$** a été mis en évidence par des observations de RMN ^{1}H. En plus d'être en équilibre avec les complexes mono-cyanures **1·$[N^nBu_4]$**, les composés **3a·$[N^nBu_4]_2$** et **3b·$[N^nBu_4]_2$** évoluent en solution vers un nouveau complexe (voir Figure 38).

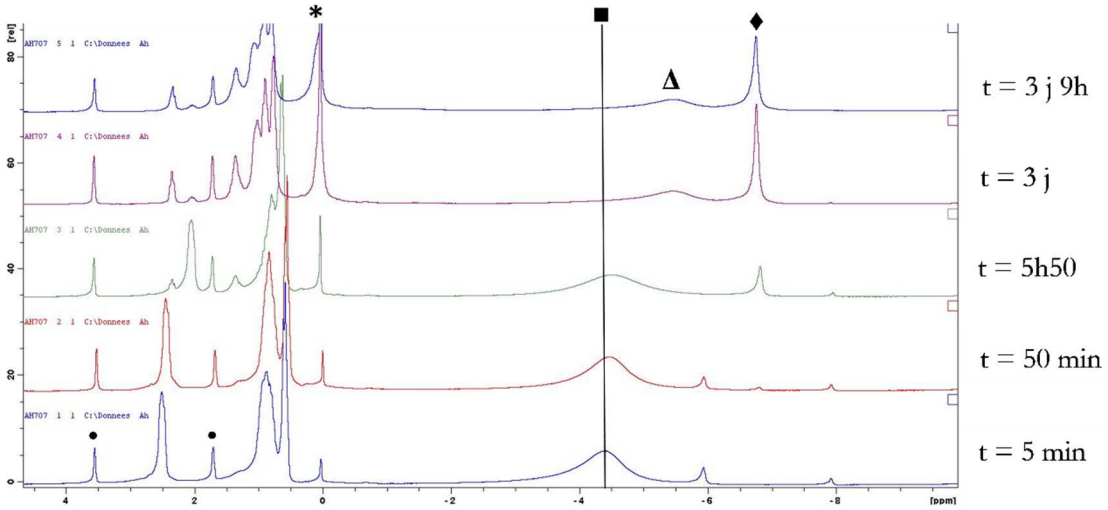


*Figure 38 : Suivi cinétique de la transformation de $[U(N^*)_3(CN)_2][N^nBu_4]_2$ (**3b·$[N^nBu_4]_2$**) dans le TDF à 21 °C. (*) indique le signal de N* pour « $N^nBu_4N^*$ », (■) signal N* de $[U(N^*)_3(CN)_2][N^nBu_4]_2$, (♦) signal N* de $[U(N^*)_2(CN)_3][N^nBu_4]_2$ et (⊿) signal N* de $[U(N^*)_3(CN)][N^nBu_4]$.*

Ainsi, après 15 h à 21 °C dans le THF, $[Ce(N^*)_3(CN)_2][N^nBu_4]_2$ est converti en un mélange équimolaire de « $[N^nBu_4]N^*$ » (supposé évoluer selon une élimination d'Hoffman), de mono-cyanure **1a·$[N^nBu_4]$** et du complexe tris-cyanure $[Ce(N^*)_2(CN)_3][N^nBu_4]_2$ (**4a·$[N^nBu_4]_2$**). Ce dernier présente un signal fin et unique correspondant aux ligands N* à $\delta = -4{,}10$. Le complexe analogue de l'uranium $[U(N^*)_2(CN)_3][N^nBu_4]_2$ (**4b·$[N^nBu_4]_2$**) est obtenu de façon similaire à partir de **3b·$[N^nBu_4]_2$** après 3 jours à 21 °C (Figure 39). Il est caractérisé en RMN ^{1}H dans le THF-d_8 par un seul signal des N* à −6,81 ppm.

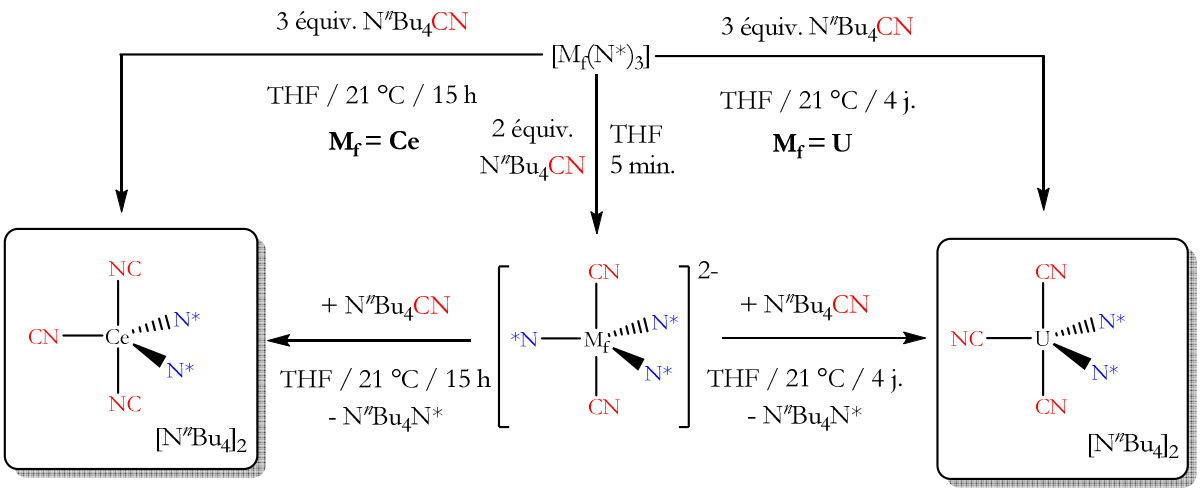


Figure 39 : Formation des complexes tris-cyanures [M$_f$(N)$_2$(CN)$_3$][N^{n}Bu$_4$]$_2$ (**4·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**).*

Les complexes **4a·[N^{n}Bu$_4$]$_2$** et **4b·[N^{n}Bu$_4$]$_2$** sont synthétisés à plus grande échelle en traitant [M$_f$(N*)$_3$] par 2 équivalents molaires de N^{n}Bu$_4$CN dans le THF. Précipités par addition d'éther diéthylique et purifiés par élimination des complexes **1a·[N^{n}Bu$_4$]** et **1b·[N^{n}Bu$_4$]** extraits dans le mélange THF−Et$_2$O, **4a·[N^{n}Bu$_4$]$_2$** et **4b·[N^{n}Bu$_4$]$_2$** sont obtenus sous forme de solide blanc et bleu foncé avec des rendements respectifs de 41 et 37%. La formation de ces complexes tris-cyanures résulte formellement de la substitution d'un ligand N* des complexes bis-cyanures par un ligand cyanure qui, lui-même, provient de l'équilibre entre les complexes **3** et **1**. Il convient de signaler que cette évolution n'est observée qu'avec les complexes **3·[N^{n}Bu$_4$]$_2$** possédant les contre-cations N^{n}Bu$_4^+$, qui favorisent la dissociation de N^{n}Bu$_4$CN soluble et la mise en solution complète de l'ion cyanure qui peut alors réagir, au contraire de KCN qui est insoluble.

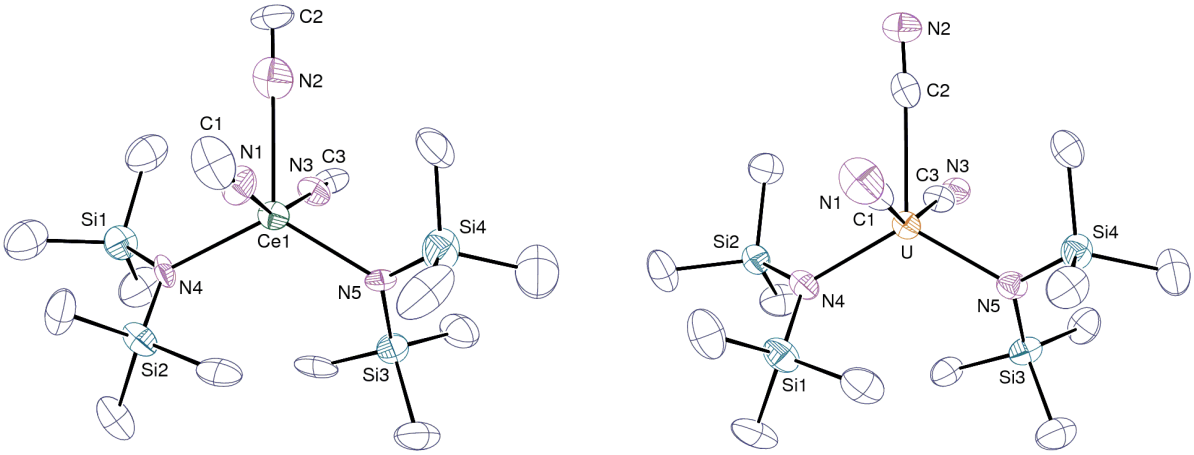


Figure 40 : Vues ORTEP des anions [M$_f$(N)$_2$(CN)$_3$]$^{2-}$ dans **4a·[N^{n}Bu$_4$]$_2$** (à gauche) et **4b·[N^{n}Bu$_4$]$_2$** (à droite). Les atomes d'hydrogène et les contre-ions ont été omis.*

Les complexes **4·[N^{n}Bu$_4$]$_2$** sont préparés de manière plus rationnelle en traitant [$M_f(N^*)_3$] par 3 équivalents molaires de N^{n}Bu$_4$CN, menant à des rendements de 63% (M_f = Ce) et 59% (M_f = U). Des cristaux incolores avec des reflets bleus de **4a·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**·0,5THF sont obtenus par refroidissement à −33 °C d'une solution de **4a·[N^{n}Bu$_4$]$_2$** dans le THF alors que des cristaux noirs de **4b·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**·Et$_2$O sont formés par recristallisation dans un mélange de THF et Et$_2$O. Le complexe **4a·[N^{n}Bu$_4$]$_2$** cristallise avec deux molécules indépendantes dans l'unité asymétrique. Des vues d'un des deux dianions de **4a·[N^{n}Bu$_4$]$_2$** et du dianion de **4b·[N^{n}Bu$_4$]$_2$** sont présentées Figure 40 avec une sélection de distances et d'angles dans le Tableau 15.

*Tableau 15 : Sélection de distances (en Å) et d'angles (en °) pour **4a·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**·0,5THF (deux molécules indépendantes) et **4b·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**·Et$_2$O.*

	4a·[N^{n}Bu$_4$]$_2$·0,5THF (M_f = Ce)			**4b·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**·Et$_2$O (M_f = U)	
Ce1−N1	2,550(13)	**Ce2−N6**	2,573(13)	**U−C1**	2,568(11)
Ce1−N2	2,627(14)	**Ce2−N7**	2,641(14)	**U−C2**	2,594(10)
Ce1−N3	2,564(14)	**Ce2−N8**	2,624(16)	**U−C3**	2,639(9)
Ce1−N4	2,385(10)	**Ce2−N9**	2,363(12)	**U−N4**	2,332(7)
Ce1−N5	2,395(12)	**Ce2−N10**	2,310(12)	**U−N5**	2,336(7)
N1−C1	1,243(18)	**N6−C16**	1,120(15)	**N1−C1**	1,099(13)
N2−C2	1,158(15)	**N7−C17**	1,152(14)	**N2−C2**	1,194(12)
N3−C3	1,093(17)	**N8−C18**	1,124(17)	**N3−C3**	1,143(11)
N1−Ce1−N3	156,3(4)	**N6−Ce2−N8**	157,4(3)	**C1−U−C3**	155,2(3)
N2−Ce1−N4	116,4(5)	**N7−Ce2−N9**	121,0(4)	**C2−U−N4**	119,6(3)
N4−Ce1−N5	122,3(3)	**N9−Ce2−N10**	120,0(4)	**C2−U−N5**	119,9(3)
N2−Ce1−N5	121,2(5)	**N7−Ce2−N10**	119,0(5)	**N4−U−N5**	120,4(3)

La structure cristalline du complexe de l'uranium **4b·[N^{n}Bu$_4$]$_2$** est de meilleure qualité que celle de **4a·[N^{n}Bu$_4$]$_2$** et montre que le mode de coordination le plus probable est U−CN. Pour **4a·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**, la résolution structurale nous indique que le mode de coordination des ligands cyanure par l'atome de N conduit à un meilleur affinement, mais l'inverse ne peut être exclu. Les ions métalliques des complexes **4a·[N^{n}Bu$_4$]$_2$** et **4b·[N^{n}Bu$_4$]$_2$** sont dans un environnement de bipyramide triangulaire, la base étant définie par les deux atomes d'azote des ligands N* et le ligand cyanure en position centrale, les deux autres CN occupant les positions apicales. Les structures, et les paramètres structuraux, sont similaires à ceux de **3a·[K(18-C-6)]$_2$** et **3b·[K(18-C-6)]$_2$**, exception faite du remplacement d'un ligand N* par un ligand cyanure. Au final, signalons que les distances moyennes C−N dans tous les complexes à cyanures terminaux (**1·[NMe$_4$]**, **3a·[N^{n}Bu$_4$]$_2$** et **4·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**) et pontants (**1·[K(18-C-6)]**·toluène, **2·[K(18-C-6)]**, **3·[K(18-C-6)]$_2$** et **3·[K(18-C-6)]$_2$**·2benzène) sont similaires et proches de la triple liaison mesurée dans KCN (1,169(3) Å).[116] Ces distances varient en effet dans l'intervalle 1,132(14)−1,17(2) Å dans les

composés monométalliques tandis qu'elles varient entre 1,159(4) et 1,17(4) Å dans les complexes bimétalliques M_f−CN−M' (M' = U, K).

4. Analyse infrarouge des complexes bis- et tris-cyanures $[M_f(N^*)_3(CN)_2][M']_2$ $[M_f(N^*)_2(CN)_3][M']_2$

Les spectres IR des complexes du cérium **3a·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**, **3a·[K(18-C-6)]$_2$** et **4a·[N^{n}Bu$_4$]$_2$** révèlent tous une bande d'absorption intense correspondant à la fréquence d'élongation ν(C≡N) à 2074 et 2173, 2078 et 2171, 2065 et 2175 cm^{-1}, respectivement. Ces bandes sont plus larges que celles des homologues de l'uranium **3b·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**, **3b·[K(18-C-6)]$_2$** et **4b·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**, situées à des valeurs plus faibles à 2058 et 2197, 2063 et 2091, et enfin 2059 et 2179 cm^{-1}. Ces fréquences sont similaires à celles des complexes organométalliques trivalents $[M_f(Cp^*)_2(CN)_3][N^nBu_4]_2$ (M_f = Ce : 2065 et 2086 cm^{-1}; M_f = U : 2060, et 2091 cm^{-1}).[85] Les bandes ν(C≡N) des complexes **3·[K(18-C-6)]$_2$** comportant l'enchainement M_f−CN−K sont comprises entre celles des composés à cyanures terminaux mais sont très inférieures à celles des complexes bimétalliques **2·[NEt$_4$]** présentant des ponts M_f−CN−M_f (Ce et U, 2108 et 2096 cm^{-1}, respectivement). Cette caractéristique, bien connue avec les métaux d, suggère que l'interaction homonucléaire M_f−CN−M_f est plus forte que l'interaction hétéronucléaire M_f−CN−K(18-C-6). Enfin, les données IR ne permettent pas de distinguer un complexe isocyanure d'un complexe cyanure. Cela avait été déjà noté entre les complexes tétravalents du thorium et de l'uranium(IV) $[Th(C_5{}^tBu_3H_2)_2(NC)(OSiMe_3)]$ (2039 cm^{-1})[113] et $[U(C_5{}^tBu_3H_2)_2(CN)(OSiMe_3)]$ (2040 cm^{-1}) qui présentent des fréquences ν(C≡N) identiques.[119]

5. Formation du complexe hétérobimétallique Ln^{III}/An^{III} (4f/5f) $[(N^*)_3Ce^{III}\text{-}CN\text{-}U^{III}(N^*)_3][M']$

L'intérêt de former des complexes moléculaires $[(L)_xM_f(CN)_n]^{q-}$ possédant un (ou plusieurs) cyanure(s) terminal(aux) est ensuite d'utiliser ces espèces comme métalloligands et de les placer en vis-à-vis d'autres ions métalliques pour former des espèces homo- ou hétéro-polynucléaires. Nous avons observé la formation facile des complexes homo-bimétalliques **2a** et **2b**. Il était intéressant de savoir si l'on pouvait former des espèces bimétalliques hétéro-nucléaires analogues $[(N^*)_3An-CN-Ln(N^*)_3]^-$. De tels composés associant un lanthanide (4f) et un actinide (5f) avec une molécule organique ou un atome espaceur sont assez rares.[143–156] Ils se rencontrent principalement avec l'ion uranyle $[UO_2]^{2+}$ avec des ligands polydentes de type carboxylates,[143,149,154]

phosphonates,[150,151] sulfonates[153] ou oxalates[146] ou à travers des interactions U=O···Ln.[154,155] La synthèse de ces composés est souvent réalisée en milieu anhydre. Si des exemples existent aussi avec l'uranium(IV),[145,148] aucun composé hétéro nucléaire n'est connu avec un ion U^{3+}.

Ainsi, plusieurs essais ont été effectués en tube RMN en utilisant les précurseurs métalliques et les complexes précédemment synthétisés comme briques moléculaires. Les réactions équimolaires suivantes, où l'on combine, dans le THF-*d8*

a) $[\{Ce(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)][NEt_4]$ (**2a·[NEt4]**) et son analogue de l'uranium **2b·[NEt4]**,

b) $[Ce(N^*)_3(CN)][NEt_4]$ (**1a·[NEt4]**) et $[U(N^*)_3]$,

c) $[U(N^*)_3(CN)][NEt_4]$ (**1b·[NEt4]**) et $[Ce(N^*)_3]$,

d) $[U(N^*)_3]$, $[Ce(N^*)_3]$ et NEt_4CN,

montrent toutes le même spectre de RMN ^1H qui présente quatre nouveaux signaux localisés entre ceux des bimétalliques **2a** et **2b**. Ils peuvent être attribués aux deux complexes bimétalliques mixtes Ce^{III}/U^{III}, $[\{Ce(N^*)_3\}(\mu\text{-}\mathbf{CN})\{U(N^*)_3\}][NEt_4]$ et $[\{Ce(N^*)_3\}(\mu\text{-}\mathbf{NC})\{U(N^*)_3\}][NEt_4]$. (Figure 41).

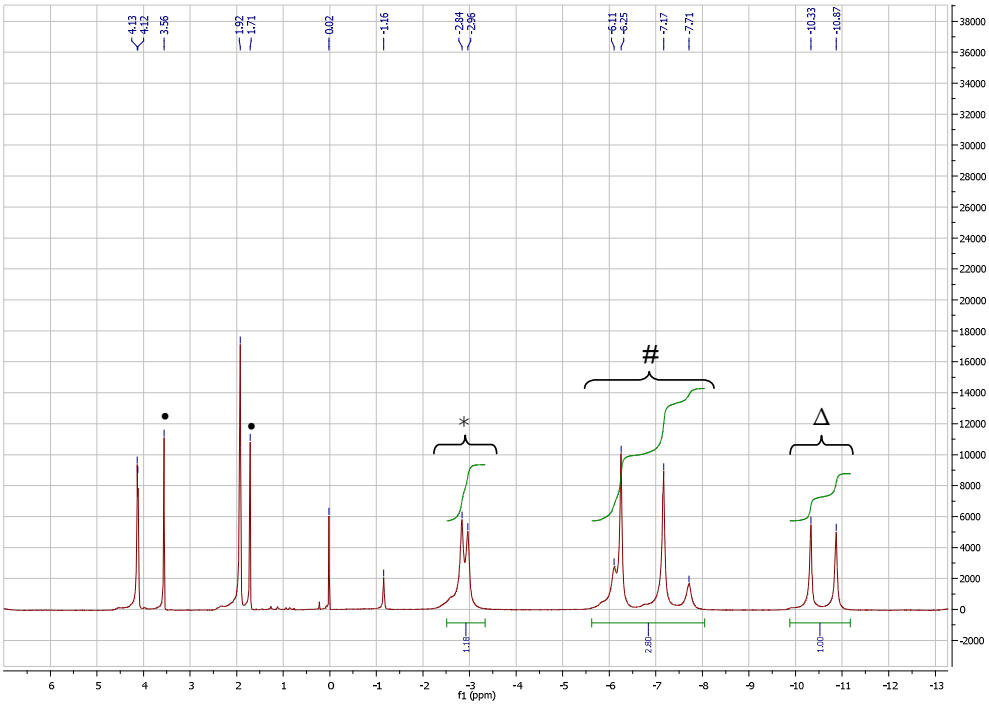


*Figure 41 : Spectre de RMN ^1H (500 MHz) du mélange brut de formation de $[\{Ce(N^*)_3\}(\mu\text{-}CN/NC)\{U(N^*)_3\}][NEt_4]$ (#) dans le THF-d8 (•). (*) indique $[\{Ce(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)][NEt_4]$ (**2a·[NEt4]**) et (⊥) $[\{U(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)][NEt_4]$ (**2b·[NEt4]**).*

Ces quatre signaux sont divisés en deux paires et les pics d'une même paire sont d'intensité égale. Ils correspondent aux différents fragments $[Ce(N^*)_3]$ et $[U(N^*)_3]$ des deux complexes hétéro-bimétalliques. Les deux signaux de chacune des paires sont dans un rapport d'intégration 1:4 et correspondent aux groupes $SiMe_3$ des fragments $[M_f(N^*)_3]$, reliés soit par l'atome de carbone ou soit par l'atome d'azote du cyanure pontant. Du fait de la meilleure affinité de l'uranium(III) par rapport au cérium(III) pour le mode de coordination M_f-CN, il est probable que le mode de ligation $(N^*)_3Ce-N\equiv C-U(N^*)_3$ soit préféré à $(N^*)_3Ce-C\equiv N-U(N^*)_3$ et qu'ainsi la paire de signaux de plus faible intensité soit attribuable à cette dernière espèce. L'intégration des différents signaux de RMN ^1H indique que **2a·[NEt$_4$]**, **2b·[NEt$_4$]** et les complexes hétéro-dinucléaires sont dans un rapport molaire d'environ 1:1:2, en accord avec une distribution statistique des fragments $M_f(N^*)_3$. Des expériences de transfert par saturation de spin ainsi que l'addition d'excès de **2a·[NEt$_4$]** ou de **2b·[NEt$_4$]** sur les mélanges ci-dessus montrent que les quatre complexes bimétalliques sont en équilibre lent en solution (voir partie expérimentale).

6. Conclusion et perspectives

Les réactions des complexes du cérium(III) et de l'uranium(III) $[M_f(N^*)_3]$ (M_f = Ce, U ; N* = $N(SiMe_3)_2$) et les sels NR_4CN (R = Me, Et et ^{n}Bu) ou KCN en présence de 18-C-6 conduisent à la formation successive des complexes bimétalliques $[\{M_f(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)][M']$ et des complexes mononucléaires mono-, bis- et tris-cyanures $[M_f(N^*)_3(CN)][M']$, $[M_f(N^*)_3(CN)_2][M']_2$ et $[M_f(N^*)_2(CN)_3][M']_2$ (M_f = Ce et U ; M' = NR_4, K(18-C-6)). L'obtention de ces rares exemples de complexes cyanures des actinides et lanthanides trivalents confirme la remarquable affinité de ce ligand pour les métaux f. Tant les complexes à cyanures terminaux que ceux présentant des liaisons M_f-CN-K pourront être utilisés comme métalloligands dans des réactions d'assemblages pour la préparation de clusters et de polymères de coordination homo- et/ou hétéro-métalliques.

Si l'espèce anionique mono-cyanure $[M_f(N^*)_3(CN)]^-$ forme facilement un complexe bimétallique en présence de $[M_f(N^*)_3]$, confirmant ainsi la capacité de cet anion à servir de brique moléculaire pour former des systèmes de nucléarité plus élevée, les tentatives pour synthétiser des composés hétéro-bimétalliques ont été décevantes. L'addition de $[M_f(N^*)_3(CN)]^-$ à $[M'_f(N^*)_3]$ ne mène pas au seul complexe $[M_f(N^*)_3(\mu\text{-}CN)M'_f(N^*)_3]^-$ mais à un mélange de complexes en équilibre, soulignant ainsi la limitation de cette stratégie d'assemblage avec cette famille de composés. Des études devraient néanmoins être poursuivies en particulier pour former des complexes mixtes M_f/M_d. En effet, lors d'une tentative d'oxydation du complexe $[U(N^*)_2(CN)_3][N^nBu_4]_2$ par CuI, des cristaux d'un composé hétéro-trinucléaire U−CN−Cu−CN−U (Figure 42) ont été obtenus.

Ce complexe n'a pas été préparé de façon rationnelle, faute de temps, mais sa formation ouvre des perspectives comme la préparation d'entités U/Fe^{n+} fortement paramagnétiques.

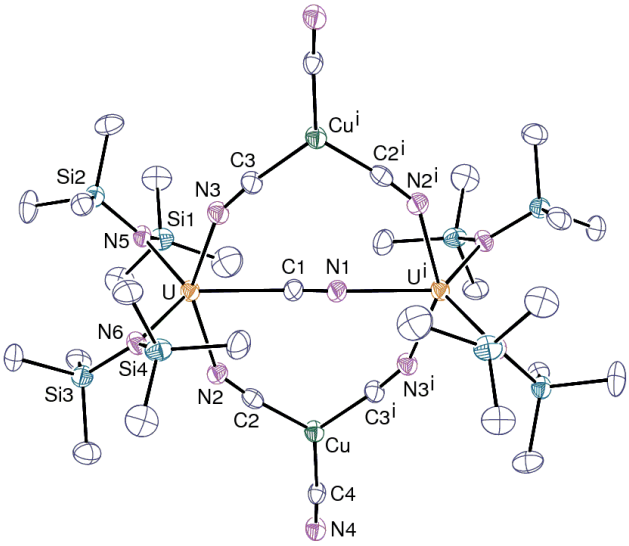


Figure 42 : Vue ORTEP de l'anion $[\{U(N^*)_2\}_2(\mu\text{-}CN)\{(\mu\text{-}CN)_2Cu(CN)\}_2]^{2-}$. Les atomes d'hydrogène et les contre-ions ont été omis. Seules les positions des atomes C1 et N1 sont désordonnées.

Le comportement en solution des complexes bis-cyanures $[M_f(N^*)_3(CN)_2]^{2-}$ est particulièrement intéressant. Ceux-ci se trouvent en équilibre avec les complexes mono-cyanure et évoluent lentement vers un mélange équimolaire des complexes mono- et tris-cyanures $[M_f(N^*)_3(CN)][M']$ et $[M_f(N^*)_2(CN)_3][M']_2$, avec l'élimination d'un ligand N*. Les cristaux du complexe bis-cyanure de l'uranium $[U(N^*)_3(CN)_2][K(18\text{-}C\text{-}6)]_2$ et du solvate au benzène sont isomorphes à ceux de leurs homologues du cérium mais ne sont pas iso-structuraux car l'étude des données cristallographiques révèle des modes de coordination distincts du ligand cyanure, qui se fixe par l'atome C avec U et par l'atome N avec Ce (Figure 43). Cette coordination préférentielle s'observe aussi dans les structures cristallines de $[Ce(N^*)_3(NC)_2][N^nBu_4]_2$ et entre les complexes tris-cyanures $[M_f(N^*)_2(CN)_3][N^nBu_4]_2$ (M_f = Ce , U). Cette coordination sélective du ligand cyanure par le carbone ou l'azote sur les complexes $[U(N^*)_3]$ et $[Ce(N^*)_3]$ est bien traduite par le calcul des énergies de liaison du groupe cyanure avec ces ions métalliques, mais aussi par la confrontation des données structurales et des géométries optimisées par DFT. L'analyse de la structure électronique montre que la plus grande σ-donation du ligand cyanure pour $[U(N^*)_3]$ par rapport à l'analogue $[Ce(N^*)_3]$, en relation avec une meilleure harmonisation énergétique des orbitales 6d/5f de l'uranium(III) et des orbitales du cyanure, joue un rôle important dans la préférence de la coordination métal-ligand.

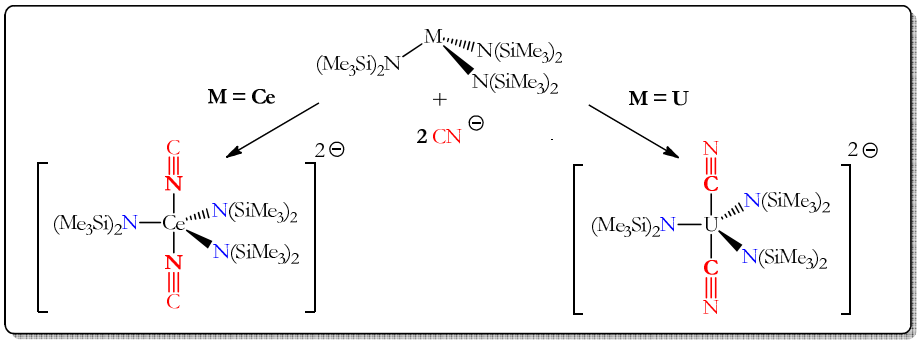


Figure 43 : Sélectivité de l'ion cyanure CN^- avec $[Ce(N^*)_3]$ et $[U(N^*)_3]$.

Les effets de la coordination de type cyanure et isocyanure sur les propriétés structurales des complexes, en particulier les fréquences de vibration, ont été rationalisés en considérant les indices électroniques comme les ordres de liaisons. De manière remarquable, la coordination distincte du ligand cyanure sur les espèces $[M_f(N^*)_3]$ (M_f = Ce, U) ne peut pas être considérée comme un trait général dans la différenciation Ln^{III}/An^{III} puisque le mode de liaison M−C du cyanure a été défini sans ambigüité dans les complexes bis(pentaméthylcyclopentadiénylique) $[M_f(Cp^*)_2(CN)_3][N^nBu_4]_2$ (M_f = Ce, U). Il est probable qu'en série bis(Cp*), du fait de l'effet fortement électro-donneur du cycle Cp* qui enrichit considérablement les centres métalliques, la coordination de l'ion cyanure par l'atome de carbone soit favorisée aussi bien pour l'ion U^{3+} que pour Ce^{3+}.

D'autres études, tant expérimentales que théoriques, sont nécessaires pour déterminer précisément les rôles du métal, des ligands ancillaires ainsi que la densité électronique autour de l'ion métallique, sur le mode de coordination du ligand cyanure. L'influence du changement du degré d'oxydation de +3 à +4, pour l'uranium et le cérium, a donc été étudiée dans cette famille de complexes tris(silylamidure) et fait l'objet du chapitre suivant.

7. Références

(1) Seyferth, D. *Organometallics* **2001**, *20*, 2940–2955.
(2) Dermer, O. C.; Fernelius, W. C. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1934**, *221*, 83–96.
(3) Jones, R. G.; Karmas, G.; Martin, G. A.; Gilman, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 4285–4286.
(4) Bradley, D. C.; Chisholm, M. H. *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 273–280.
(5) Lappert, M.; Protchenko, A.; Power, P.; Seeber, A. *Metal Amide Chemistry*; 1st edition; Wiley: Chichester, U.K, 2009.
(6) Bürger, H.; Wannagat, G. *Monatshefte Für Chem. Verwandte Teile Anderer Wiss.* **1963**, *94*, 1007.
(7) Bürger, H.; Forker, C.; Goubeau, J. *Monatshefte Für Chem. Verwandte Teile Anderer Wiss.* **1965**, *96*, 597.
(8) Alyea, E. C.; Bradley, D. C.; Copperthwaite, R. G. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 1580–1584.
(9) Bradley, D. C.; Copperthwaite, R. G. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 764–764.
(10) Bradley, D. C.; Ghotra, J. S.; Hart, F. A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 1021–1023.
(11) Andersen, R. A. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1507–1509.
(12) Turner, H. W.; Andersen, R. A.; Zalkin, A.; Templeton, D. H. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1221–1224.
(13) Simpson, S. J.; Turner, H. W.; Andersen, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7728–7729.
(14) McCullough, L. G.; Turner, H. W.; Andersen, R. A.; Zalkin, A.; Templeton, D. H. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2869–2871.
(15) Simpson, S. J.; Andersen, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4063–4066.
(16) Dormond, A.; Elbouadili, A.; Moise, C. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3747–3748.
(17) Stewart, J. L.; Andersen, R. A. *Polyhedron* **1998**, *17*, 953–958.
(18) Palacios, A. A.; Alemany, P.; Alvarez, S. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 707–715.
(19) Kempe, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 468–493.
(20) Boisson, C. *Complexes amidures de l'uranium, précurseurs d'espèces cationiques et de dérivés pentavalents*, Thèse, Université d'Orsay, Paris XI, 1996.
(21) Reynolds, J. G.; Zalkin, A.; Templeton, D. H.; Edelstein, N. M.; Templeton, L. K. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2498–2502.
(22) Reynolds, J. G.; Zalkin, A.; Templeton, D. H.; Edelstein, N. M. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1090–1096.
(23) Evans, W. J.; Lee, D. S.; Rego, D. B.; Perotti, J. M.; Kozimor, S. A.; Moore, E. K.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14574–14582.
(24) Bénaud, O.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8117–8130.
(25) Bénaud, O.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12204–12214.
(26) Andersen, R. A. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1507–1509.
(27) Schuetz, S. A.; Day, V. W.; Sommer, R. D.; Rheingold, A. L.; Belot, J. A. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5292–5295.
(28) Hitchcock, P. B.; Hulkes, A. G.; Lappert, M. F.; Li, Z. *Dalton Trans.* **2004**, 129–136.
(29) Avens, L. R.; Bott, S. G.; Clark, D. L.; Sattelberger, A. P.; Watkin, J. G.; Zwick, B. D. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2248–2256.
(30) Monreal, M. J.; Thomson, R. K.; Cantat, T.; Travia, N. E.; Scott, B. L.; Kiplinger, J. L. *Organometallics* **2011**, *30*, 2031–2038.
(31) Gaunt, A. J.; Reilly, S. D.; Enriquez, A. E.; Hayton, T. W.; Boncella, J. M.; Scott, B. L.; Neu, M. P. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8412–8419.
(32) William S. Rees, J.; Just, O.; Derveer, D. S. V. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 249–252.
(33) Andersen, R. A.; Templeton, D. H.; Zalkin, A. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2317–2319.
(34) Brady, E. D.; Clark, D. L.; Gordon, J. C.; Hay, P. J.; Keogh, D. W.; Poli, R.; Scott, B. L.; Watkin, J. G. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6682–6690.

(35) Ghotra, J. S.; Hursthouse, M. B.; Welch, A. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 669–670.
(36) Hitchcock, P. B.; Hulkes, A. G.; Lappert, M. F.; Li, Z. *Dalton Trans.* **2004**, 129–136.
(37) Herrmann, W. A.; Anwander, R.; Munck, F. C.; Scherer, W.; Dufaud, V.; Huber, N. W.; Artus, G. R. J. *Z. Für Naturforschung B* **1994**, *49b*, 1789–1797.
(38) Niemeyer, M. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 647–657.
(39) Scarel, G.; Wiemer, C.; Fanciulli, M.; Fedushkin, I. L.; Fukin, G. K.; Domrachev, G. A.; Lebedinskii, Y.; Zenkevich, A.; Pavia, G. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2097–2103.
(40) Gaunt, A. J.; Enriquez, A. E.; Reilly, S. D.; Scott, B. L.; Neu, M. P. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 26–28.
(41) Fjeldberg, T.; Andersen, R. A. *J. Mol. Struct.* **1985**, *129*, 93–105.
(42) Baker, R. J. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 2843–2871.
(43) Fraser, R. R.; Mansour, T. S. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3442–3443.
(44) Turova, N. Y. *The Chemistry of Metal Alkoxides*; Springer, 2002.
(45) Van der Sluys, W. G.; Sattelberger, A. P. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 1027–1040.
(46) Stewart, J. L. *Tris(bis(trimethylsilyl)amido)uranium: Compounds with Tri-, Tetra-, and Penta-Valent Uranium*, Thèse de l'Université de Californie Berkeley, 1988.
(47) Allen, M.; Aspinall, H. C.; Moore, S. R.; Hursthouse, M. B.; Karvalov, A. I. *Polyhedron* **1992**, *11*, 409–413.
(48) Crozier, A. R.; Törnroos, K. W.; Maichle-Mössmer, C.; Anwander, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 409–414.
(49) Bradley, D. C.; Ghotra, J. S.; Hart, F. A.; Hursthouse, M. B.; Raithby, P. R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1166–1172.
(50) Jank, S.; Reddmann, H.; Zhang, L.; Amberger, H.-D. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1159–1166.
(51) Jank, S.; Guttenberger, C.; Reddmann, H.; Hanss, J.; Amberger, H.-D. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 2429–2438.
(52) Jank, S.; Hanss, J.; Reddmann, H.; Amberger, H.-D.; Edelstein, N. M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1355–1365.
(53) Nakai, H.; Hu, X.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L.; Meyer, K. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 855–857.
(54) Gardner, B. M.; Liddle, S. T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 3753–3770.
(55) Arnold, P. L. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9005–9010.
(56) Arnold, P. L.; Turner, Z. R.; Bellabarba, R. M.; Tooze, R. P. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 77–79.
(57) Mansell, S. M.; Kaltsoyannis, N.; Arnold, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9036–9051.
(58) Zalkin, A.; Brennan, J. G.; Andersen, R. A. *Acta Crystallogr. Sect. C* **1988**, *44*, 1553–1554.
(59) Fortier, S.; Wu, G.; Hayton, T. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6888–6889.
(60) Cundari, T. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7879–7888.
(61) Fang, M.; Bates, J. E.; Lorenz, S. E.; Lee, D. S.; Rego, D. B.; Ziller, J. W.; Furche, F.; Evans, W. J. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 1459–1469.
(62) Rinehart, J. D.; Fang, M.; Evans, W. J.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14236–14239.
(63) Diaconescu, P. L.; Arnold, P. L.; Baker, T. A.; Mindiola, D. J.; Cummins, C. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6108–6109.
(64) Evans, W. J.; Kozimor, S. A.; Ziller, J. W.; Kaltsoyannis, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14533–14547.
(65) Arnold, P. L.; Mansell, S. M.; Maron, L.; McKay, D. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 668–674.
(66) Evans, W. J.; Traina, C. A.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17473–17481.
(67) Monreal, M. J.; Khan, S. I.; Kiplinger, J. L.; Diaconescu, P. L. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9119–9121.
(68) Patel, D.; Moro, F.; McMaster, J.; Lewis, W.; Blake, A. J.; Liddle, S. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10388–10392.

(69) Avens, L. R.; Barnhart, D. M.; Burns, C. J.; McKee, S. D.; Smith, W. H. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4245–4254.
(70) Thomson, R. K.; Graves, C. R.; Scott, B. L.; Kiplinger, J. L. *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14*, 1742–1744.
(71) Lewis, A. J.; Nakamaru-Ogiso, E.; Kikkawa, J. M.; Carroll, P. J.; Schelter, E. J. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4977–4979.
(72) Brown, J. L.; Wu, G.; Hayton, T. W. *Organometallics* **2013**, *32*, 1193–1198.
(73) Arnold, P. L.; Turner, Z. R.; Kaltsoyannis, N.; Pelekanaki, P.; Bellabarba, R. M.; Tooze, R. P. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9623–9629.
(74) Fortier, S.; Kaltsoyannis, N.; Wu, G.; Hayton, T. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14224–14227.
(75) Fortier, S.; Brown, J. L.; Kaltsoyannis, N.; Wu, G.; Hayton, T. W. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1625–1633.
(76) Williams, U. J.; Robinson, J. R.; Lewis, A. J.; Carroll, P. J.; Walsh, P. J.; Schelter, E. J. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 27–29.
(77) Eisenstein, O.; Hitchcock, P. B.; Hulkes, A. G.; Lappert, M. F.; Maron, L. *Chem. Commun.* **2001**, 1560–1561.
(78) Hitchcock, P. B.; Hulkes, A. G.; Lappert, M. F. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1031–1038.
(79) Dröse, P.; Crozier, A. R.; Lashkari, S.; Gottfriedsen, J.; Blaurock, S.; Hrib, C. G.; Maichle-Mössmer, C.; Schädle, C.; Anwander, R.; Edelmann, F. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14046–14047.
(80) Coles, M. P.; Hitchcock, P. B.; Khvostov, A. V.; Lappert, M. F.; Li, Z.; Protchenko, A. V. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 6780–6788.
(81) Kanellakopulos, B.; Dornberger, E.; Billich, H. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *76*, C42–C44.
(82) Evans, W. J.; Drummond, D. K. *Organometallics* **1988**, *7*, 797–802.
(83) Obora, Y.; Ohta, T.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3745–3755.
(84) Evans, W. J.; Forrestal, K. J.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9273–9282.
(85) Maynadié, J.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Organometallics* **2007**, *26*, 2623–2629.
(86) Evans, W. J.; Montalvo, E.; Foster, S. E.; Harada, K. A.; Ziller, J. W. *Organometallics* **2007**, *26*, 2904–2910.
(87) Evans, W. J.; Mueller, T. J.; Ziller, J. W. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 964–975.
(88) Gardiner, M. G.; James, A. N.; Jones, C.; Schulten, C. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 6864–6870.
(89) Evans, W. J.; Montalvo, E.; Champagne, T. M.; Ziller, J. W.; DiPasquale, A. G.; Rheingold, A. L. *Organometallics* **2009**, *28*, 2897–2903.
(90) Moro, F.; Mills, D. P.; Liddle, S. T.; van Slageren, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3430–3433.
(91) Fang, M.; Farnaby, J. H.; Ziller, J. W.; Bates, J. E.; Furche, F.; Evans, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6064–6067.
(92) Bradley, D. C.; Ci Gao, Y. *Polyhedron* **1982**, *1*, 307–310.
(93) Bénaud, O.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. Private communication to the Cambridge Structural Database, deposition number CCDC 958674, 2013.
(94) Shannon, R. D. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 751–767.
(95) Brennan, J. G.; Stults, S. D.; Andersen, R. A.; Zalkin, A. *Organometallics* **1988**, *7*, 1329–1334.
(96) Rivière, C.; Nierlich, M.; Ephritikhine, M.; Madic, C. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4428–4435.
(97) Berthet, J. C.; Miquel, Y.; Iveson, P. B.; Nierlich, M.; Thuéry, P.; Madic, C.; Ephritikhine, M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 3265–3272.
(98) Karmazin, L.; Mazzanti, M.; Pécaut, J. *Chem. Commun.* **2002**, 654–655.
(99) Cendrowski-Guillaume, S. M.; Le Gland, G.; Nierlich, M.; Ephritikhine, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 1388–1393.
(100) Mehdoui, T.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Dalton Trans.* **2004**, 579–590.

(101) Berthet, J. C.; Nierlich, M.; Miquel, Y.; Madic, C.; Ephritikhine, M. *Dalton Trans.* **2005**, 369–379.
(102) Mehdoui, T.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Chem. Commun.* **2005**, 2860–2862.
(103) Mehdoui, T.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Salmon, L.; Rivière, E.; Ephritikhine, M. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6994–7006.
(104) Roger, M.; Belkhiri, L.; Thuéry, P.; Arliguie, T.; Fourmigué, M.; Boucekkine, A.; Ephritikhine, M. *Organometallics* **2005**, *24*, 4940–4952.
(105) Roger, M.; Barros, N.; Arliguie, T.; Thuéry, P.; Maron, L.; Ephritikhine, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8790–8802.
(106) Roger, M.; Belkhiri, L.; Arliguie, T.; Thuéry, P.; Boucekkine, A.; Ephritikhine, M. *Organometallics* **2008**, *27*, 33–42.
(107) Maynadié, J.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Organometallics* **2007**, *26*, 4585–4591.
(108) McGeary, M. J.; Folting, K.; Streib, W. E.; Huffman, J. C.; Caulton, K. G. *Polyhedron* **1991**, *10*, 2699–2709.
(109) Yao, S.; Xiong, Y.; Vogt, M.; Grützmacher, H.; Herwig, C.; Limberg, C.; Driess, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8107–8110.
(110) Broomsgrove, A. E. J.; A. Addy, D.; Di Paolo, A.; Morgan, I. R.; Bresner, C.; Chislett, V.; Fallis, I. A.; Thompson, A. L.; Vidovic, D.; Aldridge, S. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 157–173.
(111) Ilyukhin, A.; Dobrokhotova, Z.; Petrosyants, S.; Novotortsev, V. *Polyhedron* **2011**, *30*, 2654–2660.
(112) Tanase, S.; Reedijk, J. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2501–2510.
(113) Ren, W.; Zi, G.; Fang, D.-C.; Walter, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13183–13196.
(114) Figuerola, A.; Diaz, C.; Ribas, J.; Tangoulis, V.; Granell, J.; Lloret, F.; Mahía, J.; Maestro, M. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 641–649.
(115) Johnson, S. E.; Knobler, C. B. *Organometallics* **1992**, *11*, 3684–3690.
(116) Van Vaals, J. J.; Leo Meerts, W.; Dymanus, A. *J. Mol. Spectrosc.* **1984**, *106*, 280–298.
(117) Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Organometallics* **2008**, *27*, 1664–1666.
(118) Maynadié, J.; Barros, N.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Maron, L.; Ephritikhine, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2010–2012.
(119) Zi, G.; Jia, L.; Werkema, E. L.; Walter, M. D.; Gottfriedsen, J. P.; Andersen, R. A. *Organometallics* **2005**, *24*, 4251–4264.
(120) Kettle, S. F. A.; Aschero, G. L.; Diana, E.; Rossetti, R.; Stanghellini, P. L. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4928–4937.
(121) Kettle, S. F. A.; Diana, E.; Boccaleri, E.; Stanghellini, P. L. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2409–2416.
(122) Adam, R.; Villiers, C.; Ephritikhine, M.; Lance, M.; Nierlich, M.; Vigner, J. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 99–106.
(123) Deacon, G. B.; Delbridge, E. E.; Forsyth, C. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1766–1767.
(124) Roger, M.; Belkhiri, L.; Arliguie, T.; Thuéry, P.; Boucekkine, A.; Ephritikhine, M. *Organometallics* **2008**, *27*, 33–42.
(125) Gaunt, A. J.; Reilly, S. D.; Enriquez, A. E.; Scott, B. L.; Ibers, J. A.; Sekar, P.; Ingram, K. I. M.; Kaltsoyannis, N.; Neu, M. P. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 29–41.
(126) Ingram, K. I. M.; Tassell, M. J.; Gaunt, A. J.; Kaltsoyannis, N. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7824–7833.
(127) Arliguie, T.; Belkhiri, L.; Bouaoud, S.-E.; Thuéry, P.; Villiers, C.; Boucekkine, A.; Ephritikhine, M. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 221–230.
(128) Meskaldji, S.; Belkhiri, L.; Arliguie, T.; Fourmigué, M.; Ephritikhine, M.; Boucekkine, A. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3192–3200.
(129) Meskaldji, S.; Zaiter, A.; Belkhiri, L.; Boucekkine, A. *Theor. Chem. Acc.* **2012**, *131*, 1–10.

(130) Sonnenberg, J. L.; Hay, P. J.; Martin, R. L.; Bursten, B. E. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2255–2262.
(131) Páez-Hernández, D.; Ramírez-Tagle, R.; Codorniu-Hernández, E.; Montero-Cabrera, L. A.; Arratia-Pérez, R. *Polyhedron* **2010**, *29*, 975–984.
(132) Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; Oxford University Press: Oxford England : New York, 1994.
(133) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.
(134) Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833–1840.
(135) Mountain, A. R. E.; Kaltsoyannis, N. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 13477–13486.
(136) Jones, M. B.; Gaunt, A. J.; Gordon, J. C.; Kaltsoyannis, N.; Neu, M. P.; Scott, B. L. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1189–1203.
(137) Schnaars, D. D.; Gaunt, A. J.; Hayton, T. W.; Jones, M. B.; Kirker, I.; Kaltsoyannis, N.; May, I.; Reilly, S. D.; Scott, B. L.; Wu, G. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8557–8566.
(138) Vlaisavljevich, B.; Miró, P.; Cramer, C. J.; Gagliardi, L.; Infante, I.; Liddle, S. T. *Chem. – Eur. J.* **2011**, *17*, 8424–8433.
(139) Mayer, I. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *97*, 270–274.
(140) Nalewajski, R. F.; Mrozek, J. *Int. J. Quantum Chem.* **1994**, *51*, 187–200.
(141) Nalewajski, R. F.; Mrozek, J.; Michalak, A. *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, *61*, 589–601.
(142) Neidig, M. L.; Clark, D. L.; Martin, R. L. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 394–406.
(143) Rojas, R. M.; Herrero, M. P.; Benetollo, F.; Bombieri, G. *J. Common Met.* **1990**, *162*, 105–116.
(144) Leverd, P. C.; Rinaldo, D.; Nierlich, M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 829–831.
(145) Schelter, E. J.; Veauthier, J. M.; Thompson, J. D.; Scott, B. L.; John, K. D.; Morris, D. E.; Kiplinger, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2198–2199.
(146) Thuéry, P. *Cryst Eng Comm* **2008**, *10*, 1126–1128.
(147) Thuéry, P. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 825–827.
(148) Schelter, E. J.; Wu, R.; Veauthier, J. M.; Bauer, E. D.; Booth, C. H.; Thomson, R. K.; Graves, C. R.; John, K. D.; Scott, B. L.; Thompson, J. D.; Morris, D. E.; Kiplinger, J. L. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1995–2007.
(149) Thuéry, P. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 2061–2063.
(150) Diwu, J.; Wang, S.; Good, J. J.; DiStefano, V. H.; Albrecht-Schmitt, T. E. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4842–4850.
(151) Knope, K. E.; de Lill, D. T.; Rowland, C. E.; Cantos, P. M.; de Bettencourt-Dias, A.; Cahill, C. L. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 201–206.
(152) Mihalcea, I.; Volkringer, C.; Henry, N.; Loiseau, T. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9610–9618.
(153) Thuéry, P. *Cryst Eng Comm* **2012**, *14*, 3363–3366.
(154) Volkringer, C.; Henry, N.; Grandjean, S.; Loiseau, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1275–1283.
(155) Arnold, P. L.; Hollis, E.; Nichol, G. S.; Love, J. B.; Griveau, J.-C.; Caciuffo, R.; Magnani, N.; Maron, L.; Castro, L.; Yahia, A.; Odoh, S. O.; Schreckenbach, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 3841–3854.
(156) Liu, S.-P.; Chen, M.-L.; Chang, B.-C.; Lii, K.-H. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3990–3994.

Chapitre 2

Etude de la complexation de l'ion cyanure sur l'uranium(IV) en série $(N^*)_3$

1. Nouveaux précurseurs de l'uranium(IV) par protonolyse du métallacycle $[U(N^*)_2(N,C)]$ et synthèse du complexe mono-cyanure $[U(N^*)_3(CN)]$ 115

1.1 Synthèse du complexe cationique $[U(N^*)_3][BPh_4]$ (**5·[BPh$_4$]**). Structure cristalline de l'adduit $[U(N^*)_3(THF)][BPh_4]$ 115

1.2 Synthèse des précurseurs $[U(N^*)_3Cl]$ (**6**) et $[U(N^*)_3(OTf)]$ (**7**) 120

1.3 Réactivité de $[U(N^*)_3][BPh_4]$ (**5·[BPh$_4$]**): synthèse de $[U(N^*)_3(CN)]$. Structures cristallines des complexes $[U(N^*)_3X]$ (X = Cl, OTf, CN) 121

1.4 Stabilité du complexe $[U(N^*)_3(OTf)]$ (**7**) : synthèse et caractérisation des produits d'évolution thermique. Structures cristallines de $[\{U(N^*)(\mu\text{-}N,C)(\mu\text{-}OTf)\}_2]$ (**9**) et $[\{U(N^*)(N,C)(THF)(\mu\text{-}OTf)\}_2]$ (**10**) 125

2. Synthèses des complexes bimétallique $[\{U^{IV}(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)][BPh_4]$ et bis-cyanures $[U(N^*)_3(CN)_2][M]$. Formation du complexe à valence mixte $[U^{IV}(N^*)_3(\mu\text{-}CN)U^{III}(N^*)_3]$ 129

3. Analyse infrarouge des complexes cyanures de l'uranium(IV) 135

4. Tentatives d'oxydation des complexes tris-amidures du cérium(III) 137

5. Tentatives de formation des complexes homoleptiques cyanures $[Ce(CN)_3]$, $[U(CN)_4]$ et $[U(CN)_8][M]_4$ 138

6. Conclusion et perspectives 141

7. Références 143

Les premiers complexes tris(bis-triméthylsilyl) amidures des éléments f ont été décrits environ 20 ans après la synthèse du complexe $[U(NEt_2)_4]$.[1] Le groupe de Bradley présente ainsi en 1974 la synthèse du composé du thorium(IV) $[Th(N^*)_3Cl]$,[2] et le groupe d'Andersen, en 1979, celles des composés tétravalents $[M_f(N^*)_3X]$ (M_f = U, Th ; X = H, Cl, Me et BH_4) ainsi que l'obtention du complexe amidure de l'uranyle(VI) $[UO_2(N^*)_2]$.[3–5] Parmi les actinides, la majorité des recherches sur la série tris(N*) utilise les métaux naturels (U, Th) et plus particulièrement l'uranium, dont l'abondance, la faible radioactivité et la variété de degrés d'oxydation offrent le plus d'attraits.[6] Au niveau des lanthanides, tous les composés $[Ln(N^*)_3]$[7–14] sont connus mais depuis peu, l'oxydation de $[Ce(N^*)_3]$ en dérivés du cérium(IV) suscite de nombreuses études.[15–21]

Contrairement aux composés (dialkyle)amidures neutres $[U(NR)_{4-x}Cl_x]$ (R = alkyle) dont la préparation repose uniquement sur un échange de ligands entre les précurseurs neutres $[U(NEt_2)_4]$ et $[UCl_4]$,[22] la synthèse des composés $[M_f(N^*)_{4-x}Cl_x]$ (x = 1 et 2) se fait directement en traitant $[M_fCl_4]$ par MN* (M' = Li, Na, K).[3,23] L'addition de quatre équivalents de MN* aux composés $[AnCl_4]$ conduit, dans le toluène ou le THF, aux complexes métallacycliques $[An(N^*)_2(N,C)]$ (An = U, Th et N,C = $CH_2SiMe_2N(SiMe_3)$), isolés en 1985.[24–26] L'obtention de ces derniers est due à l'acidité des atomes d'hydrogène des groupes méthyle des fragments $SiMe_3$ dans les composés $[An(N^*)_3Cl]$ et dont la déprotonation γ-CH est opérée par le quatrième ligand $(N^*)^-$, avec élimination de HN*. Le solvant joue un rôle important dans la formation de ces métallacycles. Ainsi, le laboratoire a montré que $[U(N^*)_2(N,C)]$ en présence de MN* et dans un solvant coordinant comme le THF, conduit à une seconde déprotonation γ-CH et la formation du premier complexe bis-métallacyclique de l'uranium $[U(N^*)(N,C)_2][M(THF)_x]$ (Figure 44).[27] Ces composés, pour la plupart solubles dans les solvants apolaires, cristallisent difficilement et actuellement seules les structures cristallines des complexes bis-métallacyclique et tris-amidure d'uranium(IV) $[U(N^*)_3(X)]$ (X = I, F) sont connues.[15,27,28]

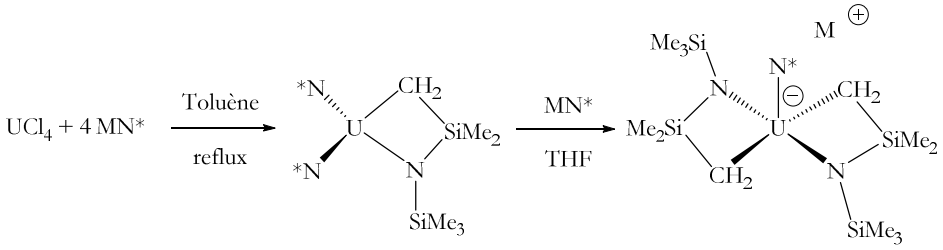


Figure 44 : Formation des métallacycles $[U(N^*)_2(N,C)]$ et $[U(N^*)(N,C)_2][M(THF)_x]$.

La liaison An−C des complexes métallacycliques présente une grande réactivité chimique au contraire des ligands N* qui sont très souvent spectateurs. Elle est en effet très sensible aux substrats à hydrogènes acides et insère facilement des petites molécules polaires insaturées. Par

exemple, les molécules CO_2 et CO,[26,27] ainsi que les cétones,[26,29,30] les nitriles[25] et les isonitriles[25] réagissent rapidement avec cette liaison pour former proprement des complexes cycliques à cinq ou six centres. Les substrats acides tels que les alcools HOR, les thiols HSR, et même certaines amines HNR_2 conduisent aux espèces tétravalentes $[M_f(N^*)_3X]$ (M_f = Th, U ; X = OR, SR, NR_2).[6] Le comportement chimique de cette liaison An−C est très similaire à celui de la liaison An−NR_2 (R = alkyle) des complexes homoleptiques $[U(NR_2)_4]$ (R = alkyle), dont la chimie a été très étudiée en 1956 par le groupe de Gilman, notamment pour préparer les complexes thiolates $[U(SR)_4]$ (R = Et, ^{n}Bu) et alcoxydes $[U(OR)_4]$ (R = Me, Et, ^{t}Bu).[1] Le laboratoire a également utilisé $[U(NEt_2)_4]$ et ses dérivés $[U(NR)_{4-x}Cl_x]$ pour préparer de nombreux complexes cationiques moléculaires par réaction avec le sel d'ammonium $[HNEt_3][BPh_4]$ qui comporte un contre-ion peu associant.[31,32] On peut citer par exemple la formation du premier complexe cationique amidure $[U(NEt_2)_3][BPh_4]$ à partir de $[U(NEt_2)_4]$.[22] Ce cation présente des propriétés catalytiques remarquables notamment pour la dimérisation des alcynes terminaux en 1,3-énynes et la polymérisation de l'ε-caprolactone et du L-lactide, molécules organiques utiles pour la synthèse de produits naturels et de polymères organiques conducteurs, biodégradables et biocompatibles.[33] Le caractère général de la rupture hétérolytique de la liaison U−NR_2 a été mis à profit pour préparer de nombreux complexes cationiques inorganiques et organométalliques de l'uranium(III), (IV) et (V).[32] Enfin, signalons qu'une sélectivité de la protonation entre les ligands amidures NEt_2 et $N(SiMe_3)_2$ a été remarquée dans les complexes de l'uranium(IV) $[U(\eta^8\text{-}C_8H_8)(NEt_2)(N^*)]$ et $[U(NEt_2)_2(N^*)_2]$.[34,35] En effet, en présence de $[HNEt_3][BPh_4]$, seuls les cations $[U(\eta^8\text{-}C_8H_8)(N^*)]^+$ et $[U(NEt_2)(N^*)_2]^+$ ont été isolés. La plus faible réactivité de la liaison An–$N(SiMe_3)_2$ par rapport à An−NR_2 (R = alkyle) est expliquée facilement par l'encombrement stérique des ligands $N(SiMe_3)_2$ mais surtout par l'effet électronique attracteur du silicium qui, en drainant la densité électronique de l'atome d'azote, rend le ligand amidure $N(SiMe_3)_2$ beaucoup moins basique et donc moins réactif.[36,37]

Les ligands amidures (NR_2 ou N*), ligands durs, stabilisent en général les complexes aux hauts degrés d'oxydation.[32,6,38–42] Le ligand N*, en particulier, est de loin l'amidure le plus intéressant et le plus utilisé en chimie. La faible réactivité de la liaison M−N* permet son utilisation comme ligand ancillaire spectateur, et celui-ci peut être vu, en quelque sorte, comme un substitut plus soluble de l'anion cyclopentadiényle. Son effet stérique stabilisant et ses propriétés électroniques uniques font de lui un ligand « tampon » permettant de réguler la richesse électronique du centre métallique, favorisant la stabilisation des métaux à leurs divers degrés d'oxydation.[6] Ainsi, nous avons vu dans le chapitre précédent la préparation des complexes trivalents $[M_f(N^*)_3]$, et ci-dessus celle des dérivés de l'uranium(IV) ; des composés comportant des liaisons U^V−N*, et

UO_2^{VI}−N* (uranyle) et U^{VI}−N* (non uranyle) sont également connus. Ces derniers ont été en général obtenus en oxydant des précurseurs tri- et tétravalents par des réactifs oxygénés ou azotés (azotures, oxydes d'amines…) via des processus rédox mettant en jeu un ou deux électrons.[39,40] Les complexes de l'uranyle, $[UO_2(N^*)_x]^{q-}$ (x = 2-4 et q = 0, 2), sont obtenus directement à partir de précurseurs halogénures de l'uranyle.[3–5,43–45] Inversement, quelques composés au degré d'oxydation élevé peuvent être réduits en dérivés de l'uranium(IV) et (III), mais les exemples sont rares. [46–48]

La coordination différente de l'ion cyanure sur les complexes trivalents $[M_f(N^*)_3]$ (M_f = Ce, U) des lanthanides et des actinides, nous a mené à examiner le mode de liaison préférentiel de ce ligand sur les complexes $[M_f(N^*)_3X]$ des ions Ce^{4+} et U^{4+}, et ceux aux degrés d'oxydation supérieurs pour l'uranium ($U^{5+/6+}$). Actuellement, les complexes « amidures » cyanure des éléments f sont rares et au nombre de trois : les métallacycles anioniques de l'uranium(IV) et (V), à savoir $[U^{IV}(N^*)_2(N,C)(CN)][M]$, $[U^{IV}(N^*)(N,N)(CN)_2][NEt_4]$ et $[U^{V}(N^*)(N,O)_2(CN)][M]$, déjà mentionnés dans l'introduction générale (Figure 45).[47] Tous ces composés, de même que les complexes cyanures organométalliques de l'uranium(III) à (VI),[49–55] présentent le mode de coordination U–CN, par l'atome de carbone. La seule exception est le complexe isocyanure de thorium $[Th(Cp'')_2(OSiMe_3)(\mathbf{NC})]$.[56]

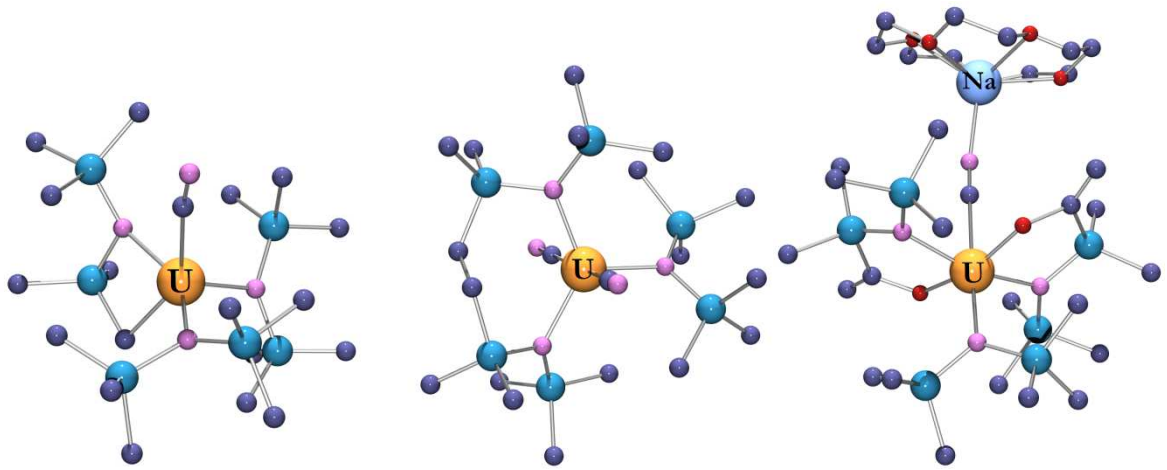


Figure 45 : Structure moléculaire des anions de l'uranium(IV) $[U(N^*)_2(N,C)(CN)]^-$ (à gauche) et $[U(N^*)(N,N)(CN)_2]^-$ (au centre) ainsi que du complexe de l'uranium(V) $[U(N^*)(N,O)_2(CN)][Na(15\text{-}C\text{-}5)]$ (à droite).

Dans ce chapitre, je présenterai mes travaux sur l'interaction de l'ion cyanure avec les complexes tris amidures des éléments f tétravalents. Pour cela, il a été nécessaire d'étendre la famille des complexes $[U(N^*)_3X]$, limitée au début de ce travail à $[U(N^*)_3Cl]$. Les composés chlorures pouvant parfois être limités en termes de réactivité et/ou conduisant parfois à la formation de complexes « ate » sans substitution du chlorure, j'ai préparé les nouveaux précurseurs triflate $[U(N^*)_3(OTf)]$ et cationique $[U(N^*)_3][BPh_4]$. En fonction du rapport molaire CN:U, les

complexes de l'uranium(IV) cationique $[\{U(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)][BPh_4]$, neutre $[U(N^*)_3(CN)]$ et anionique $[U(N^*)_3(CN)_2][M]$ (M = NEt_4, K) ont été isolés et caractérisés (Figure 46). L'absence de précurseurs $[Ce(N^*)_3X]$ au commencement de mes travaux, et le manque de temps ne m'ont pas permis de développer cette chimie avec le cérium(IV). Néanmoins, les tentatives d'oxydation des composés cyanures M_f(III) (Ce, U) en dérivés M_f(IV) ou des complexes de l'uranium(IV) en uranium(V) seront présentées.

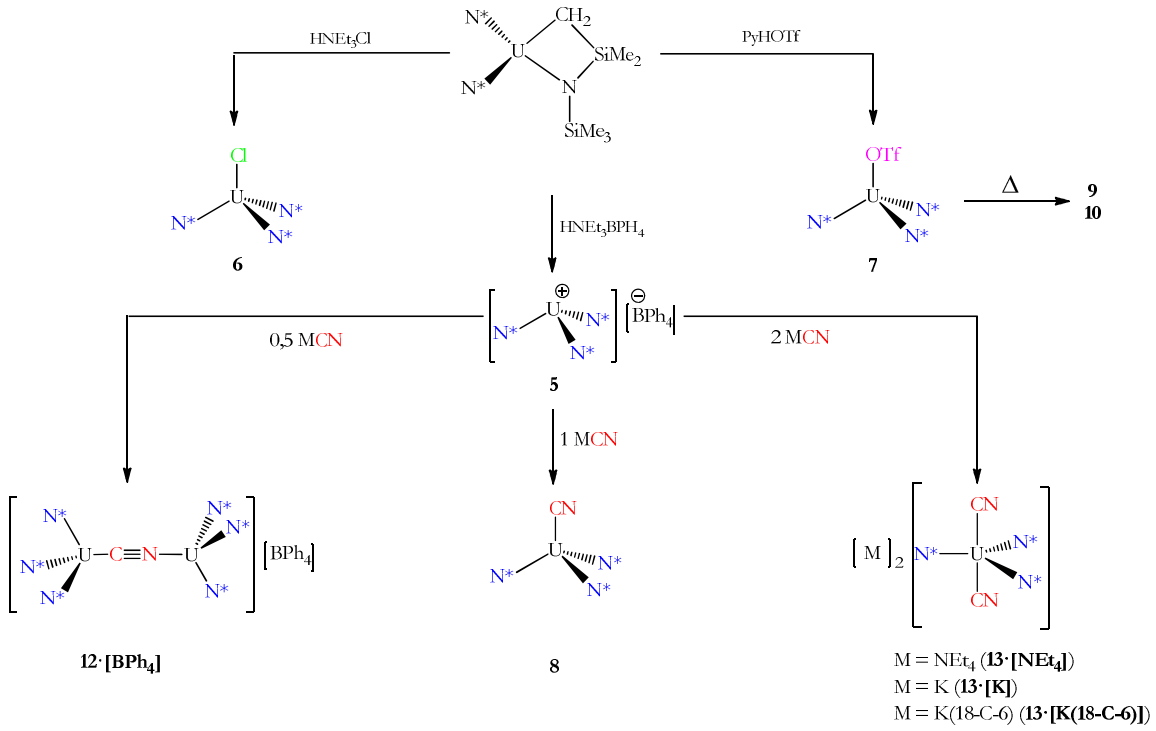


Figure 46 : Réactivité de $[U(N^*)_3]^+$ en fonction du nombre d'ions cyanures. Le vrai mode de coordination du ligand CN (par l'atome de C ou de N) et l'interaction de K avec CN ne sont pas représentés.*

1. Nouveaux précurseurs de l'uranium(IV) par protonolyse du métallacycle [U(N*)$_2$(*N,C*)] et synthèse du complexe mono-cyanure [U(N*)$_3$ (CN)]

1.1 Synthèse du complexe cationique [U(N*)$_3$][BPh$_4$] (5·[BPh$_4$]). Structure cristalline de l'adduit [U(N*)$_3$(THF)][BPh$_4$]

Par analogie avec la voie de préparation du complexe [U(N*)$_3$Cl] par oxydation du précurseur trivalent [U(N*)$_3$] avec le chlorure de cuivre CuCl,[57] nos premiers essais ont porté sur la synthèse du complexe mono-cyanure [U(N*)$_3$(CN)] en faisant réagir [U(N*)$_3$] avec CuCN dans le benzène-d_6. Néanmoins, le spectre de RMN ^{1}H ne montre que la formation du métallacycle [U(N*)$_2$(*N,C*)] ((*N,C*) = CH$_2$SiMe$_2$N(SiMe$_3$)) résultant probablement d'un processus multi étapes d'oxydation et déprotonation *γ*-CH d'un ligand N*. Un processus compliqué avait également été observé lors du traitement de [U^{III}(N*)$_3$] par NaN$_3$ conduisant au métallacycle nitrure [{U^{IV}(N*)$_2$}$_2$(μ-N)(μ-(*N,C*))][Na(dme)$_2$(tmeda)].[58] L'utilisation d'autres oxydants cyanures tels que AgCN et les nitriles RCN (R = Me, Ph et Me$_3$Si) ainsi que le traitement des complexes cyanures trivalents [U^{III}(N*)$_3$(CN)][M] (M = NEt$_4$ ou K(18-C-6)) par les oxydants précédents et la benzoquinone n'ont pas permis de caractériser le complexe attendu [U(N*)$_3$(CN)] mais ont donné des mélanges de produits non identifiés.

Ces essais infructueux nous ont amenés à considérer la préparation de [U(N*)$_3$(CN)] directement à partir de précurseurs [U(N*)$_3$X] par substitution de l'halogénure X$^-$ (ou du pseudo halogénure) par MCN. Cependant, au début de ce travail de doctorat, les précurseurs tris(bis-triméthylsilyle) amidures de l'uranium(IV) facilement synthétisables à l'échelle du gramme se limitaient aux complexes métallacyclique [U(N*)$_2$(*N,C*)][26] et chlorure [U(N*)$_3$Cl].[3] D'autre part, dans la chimie des éléments f, il est bien connu que l'utilisation d'anions A$^-$ sur des précurseurs halogénés [M$_f$X] conduit souvent, non pas à la substitution de l'atome d'halogénure, mais à la formation d'une espèce anionique « ate » [M$_f$X(A)]$^-$ résultant de la rétention du sel sur le métal. Un suivi par RMN ^{1}H dans le THF-d_8 de la réaction d'un équivalent molaire de MCN (M = K ou NR$_4$) sur [U(N*)$_3$Cl] conduit à l'observation d'un seul signal très large des ligands N* à δ = −3,16. La cristallisation de ce composé procure des cristaux roses, dont l'analyse par diffraction des rayons X, bien que de qualité médiocre, donne néanmoins un modèle structural confirmant la formation du complexe anionique [U(N*)$_3$(CN)Cl][NEt$_4$]. Ainsi, [U(N*)$_3$Cl] ne réagit pas comme les complexes [U(Cp*)$_2$X$_2$] (Cp* = η-C$_5$Me$_5$, X = I ou OSO$_2$CF$_3$) qui, en présence de KCN ou NEt$_4$CN, conduisent au dérivé neutre [U(Cp*)$_2$(CN)$_2$].[53] Afin d'éviter la formation de ces anions,

une voie simple consiste à additionner un réactif anionique à un complexe cationique comportant un anion peu ou pas coordinant tel que BPh_4^-, $B(C_6F_5)_4^-$ etc. La préparation de complexes cationiques de métaux f (U, Th, Ln) et des métaux du groupe IV par protonation de précurseurs (dialkyle)amidures a été très étudiée au laboratoire, dans les années 90. En particulier le composé amidure $[U(NEt)_3][BPh_4]$[22] s'est avéré un précurseur très intéressant en chimie de coordination et organométallique et également un excellent catalyseur.[33,59] Nous avons donc décidé de préparer l'analogue tris-amidure $[U(N^*)_3][BPh_4]$ qui n'était pas connu.[60]

Plusieurs voies sont envisageables pour la synthèse de composés cationiques à partir de complexes neutres.[61–64] Celles-ci sont résumées dans la Figure 47. La méthode principale consiste à protoner des complexes comportant des liaisons réactives M−H, M−C (alkyle) et M−NR par un acide de Brønsted, typiquement un sel d'ammonium $[HNR_3]^+[BAr_4]^-$ (R_3 = Me_3, Et_3, $^nBu_3$, $PhMe_2$; Ar = Ph, C_6F_5 etc.). L'abstraction d'un halogénure ou d'un groupe méthyle d'un complexe métallique par un acide de Lewis fort comme des boranes ou des alkyles aluminium $[ER_3]$ (E = B, Al; R = CH_2SiMe_3, Ph, C_6F_5) ou le cation trityl $[Ph_3C]^+$ est une seconde voie très utilisée. D'autres méthodes existent comme la réaction de substitution d'anion, par exemple le mélange d'un précurseur chloré et $[K][BPh_4]$ dans l'eau ou des solvants organiques polaires, ou encore l'oxydation contrôlée d'espèces aux bas degrés d'oxydation par des sels d'argent ou de thallium ($AgBAr_4$, $TlBAr_4$).

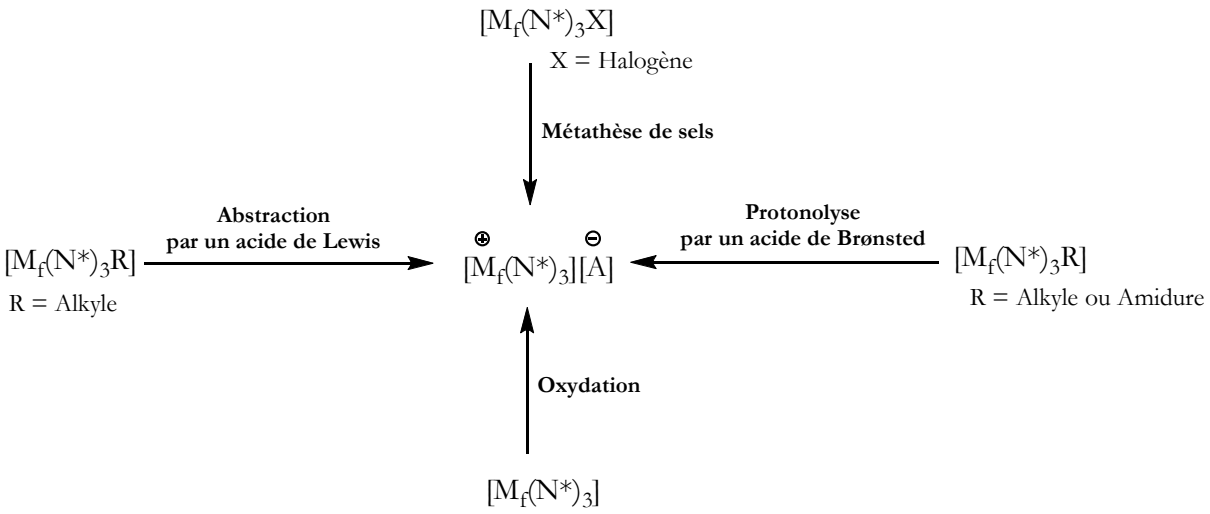


Figure 47 : Différentes voies possibles vers un complexe tris-amidure cationique.

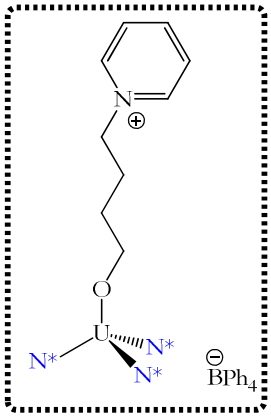
Du fait des groupements Me_3Si, la liaison amidure U−N* est bien moins réactive qu'une liaison U−NR_2 (R = alkyle).[36,37] C'est pourquoi le ligand amidure N* est souvent utilisé comme un ligand spectateur. Néanmoins, dans le complexe métallacyclique [U(N*)$_2$(*N*,*C*)], la liaison U−C présente une réactivité prononcée vis-à-vis des molécules à hydrogène acide et insère facilement les petites molécules polaires insaturées comme CO et CO_2.[26,27]

Aucune réaction n'est observable dans le toluène entre [U(N*)$_2$(*N*,*C*)] et un équivalent molaire de [$HNEt_3$][BPh_4]. Dans le THF, Schelter et ses collaborateurs ont souligné que toutes leurs tentatives pour synthétiser le cation ont échoué du fait de la polymérisation du THF.[60] Néanmoins, en traitant [U(N*)$_2$(*N*,*C*)] par [$HNEt_3$][BPh_4] dans le THF, aucune polymérisation n'est observée et le suivi cinétique de cette réaction par RMN ^{1}H (15 h à 20 °C) dans le THF-d_8 met en évidence la formation successive de deux composés, le complexe cationique [U(N*)$_3$][BPh_4] (**5·[BPh$_4$]**), qui apparaît rapidement, puis disparaît au profit d'une espèce non identifiée (*vide infra*) qui semble résulter de la dégradation de ce cation. Pour limiter la décomposition, la solution est maintenue pendant 30 min à la température ambiante et après une extraction dans le toluène, le cation [U(N*)$_3$][BPh_4] est isolé pur à l'échelle du gramme avec un excellent rendement (86%).

Des plaquettes cristallines vert clair de l'adduit [U(N*)$_3$(THF)][BPh_4]·2THF (**5·[BPh$_4$]**·2THF) sont obtenues par diffusion d'éther diéthylique dans une solution concentrée de [U(N*)$_3$][BPh_4] dans le THF. La molécule de solvant coordinée est toutefois labile et se dissocie rapidement sous vide primaire comme le montrent les spectres de RMN ^{1}H et l'analyse élémentaire du produit isolé. Dans le benzène-d_6, les trois ligands N* apparaissent sous la forme d'un signal de RMN unique à δ = −5,77 tandis que l'anion BPh_4^- est caractérisé par trois signaux à δ = +2,91, +2,82 et +1,60, fortement blindés par rapport à ceux observés dans le THF-d_8 (δ(SiCH_3) = −3,52 et δ(Ph) = +[5,42−4,62]). Ces variations notables des valeurs de déplacement chimique des signaux du groupe BPh_4^- s'expliquent par l'interaction de l'uranium avec certains des noyaux phényles comme cela a déjà été constaté par RMN ^{1}H avec [U(NEt_2)$_3$][BPh_4],[22] avec des complexes de lanthanides[61,64] et dans la structure cristalline de [U(Cp*)$_2$(μ-Ph)$_2$$BPh_2$].[65] Cependant, aucune des tentatives de cristallisation du complexe non solvaté [U(N*)$_3$][BPh_4] n'a abouti.

Comme mentionné ci-dessus, le complexe cationique est instable dans les solvants organiques. Dans le toluène au reflux, il se dégrade rapidement en le métallacycle [U(N*)$_2$(*N*,*C*)] tandis que dans le THF il évolue, lentement à 20 °C (24 h) et rapidement (5 min) à 80 °C, en un produit non identifié. Plusieurs hypothèses peuvent être faites quant à la nature de ce produit. Il peut être le résultat d'une ouverture d'une ou plusieurs molécules de THF du fait de l'acidité de Lewis

prononcée des cations de l'uranium.[66] Par exemple, le complexe $[U(N^*)_3(OC_4H_8py)][BPh_4]\cdot THF$ (Figure 48) a été caractérisé par O. Bénaud à partir d'un mélange de $[U(N^*)_3]$, $Ph_3P{=}S$ et $[HNEt_3][BPh_4]$ dans le THF en présence de traces de pyridine.[67] Il peut également être la conséquence de la réactivité du contre-ion BPh_4^- avec un ou plusieurs ligands N*. En effet, l'anion BPh_4^- n'est pas innocent[64] car en plus de se coordiner par les groupes phényles à des acides de Lewis insaturés, il peut se comporter comme un réducteur à 1 ou 2 électrons[65,68,69] en perdant des groupes phényles et en libérant des espèces boranes (BPh_3, BPh_2^+etc.), elles-mêmes réactives.[70] Par exemple, le groupe de S. Liddle a montré en 2009 l'évolution du métallacycle $[U\{N(CH_2CH_2NSiMe_3)_2(\mu\text{-}CH_2CH_2NSiMe_2CH_2)\}]_2$ en $[U\{N(CH_2CH_2NSiMe_3)_2(CH_2CH_2NSiMe_2CHBPh_2)\}(THF)]$ en présence de $[HNEt_3][BPh_4]$,[70] et en 1998, Green et Prout ont isolé le complexe $[U(N^*)_2\{N(SiMe_3)(SiMe_2CH_2B(C_6F_5)_3)\}]$ en mélangeant $[U\{N(SiMe_3)_2\}_3H]$ et $B(C_6F_5)_3$.[71]



J. C. Berthet *et al.*
2013

Figure 48 : Composé cationique tris-amidure de l'uranium(IV) caractérisé par diffraction des rayons X au laboratoire.

La structure de **5·[BPh$_4$]**·2THF consiste en une paire cation-anion bien séparée. Une vue du cation $[U(N^*)_3(THF)]^+$ est représentée dans la Figure 49 avec une sélection de distances et d'angles dans le Tableau 16. L'atome d'uranium se trouve dans un environnement tétraédrique déformé. La présence d'une seule molécule de THF coordinée dans **5·[BPh$_4$]**·2THF alors que le cation $[U(NEt_2)_3(THF)_3][BPh_4]$ en possède trois reflète l'encombrement stérique nettement plus important des ligands N*.[22] Néanmoins, un site de coordination reste disponible dans le cation $[U(N^*)_3(THF)]^+$, qui est occupé par une liaison agostique entre un des groupes méthyle d'un ligand N* et l'atome d'uranium avec une distance moyenne U−C de 2,97(8) Å (2,892(3) et 3,050(3) Å dans les deux molécules cristallographiquement indépendantes). La structure cristalline de $[U(N^*)_2(N,C)]$ n'étant pas connue, l'interaction agostique U−C de **5·[BPh$_4$]**·2THF peut être comparée à la moyenne des liaisons U−C (2,51(2) Å) dans les structures cristallines du

précurseur bis-métallacyclique $[U^{IV}(N^*)(N,C)_2][M]$ (M = Na, K, Na(15-C-5) et K(18-C-6)).[27] Une telle liaison agostique est visible dans la structure cristalline de $[U^{III}(N^*)_3]$ avec une distance U–C de 3,107 Å.[42] L'atome d'uranium est situé en dehors du plan formé par les atomes N2, N3 et N4 avec une distance moyenne de 0,45(7) Å (0,3843(12) et 0,5250(12) Å pour les deux molécules indépendantes), qui est analogue à celle trouvée dans $[U^{III}(N^*)_3]$ (0,456(1) Å).[72] Les distances moyennes U−N(N*) des deux molécules indépendantes de **5·[BPh$_4$]**·2THF (2,227(9) et 2,220(7) Å) sont comparables à celle de $[U(NEt_2)_3(THF)_3][BPh_4]$ (2,18(2) Å),[22] mais elles sont nettement inférieures à celles des complexes $[U^{IV}(N^*)_4]$ (2,297(2) Å)[60] et $[U^{III}(N^*)_3]$ (2,320(4) Å).[72] Ces effets reflètent les différences de charge sur le métal, des nombres de coordination et des degrés d'oxydation du centre métallique (sachant que le rayon ionique de U^{4+} est plus petit d'environ 0,1 Å que celui de U^{3+}, pour un même nombre de coordination, et que l'augmentation de celui-ci d'une unité induit une augmentation du rayon ionique du métal d'environ 0,05 Å).[73] Les longueurs des liaisons U−O(THF) (2,3998(18) et 2,4310(18) Å) sont relativement courtes en comparaison de celles dans les complexes cationiques hexa-coordinés de l'uranium(IV) $[U(NEt_2)_3(THF)_3][BPh_4]$ (2,54(1), 2,562(9) et 2,560(9) Å)[22] ou $[U(Tren^{TMS})(THF)_2][BPh_4]$ (2,544(3) et 2,592(3) Å ; $Tren^{TMS} = N(CH_2CH_2NSiMe_3)_3$).[74] Cette différence est expliquée par la variation du nombre de coordination (4 *vs.* 6). Enfin, les paramètres structuraux du groupe BPh_4^- sont classiques.[22,74,75]

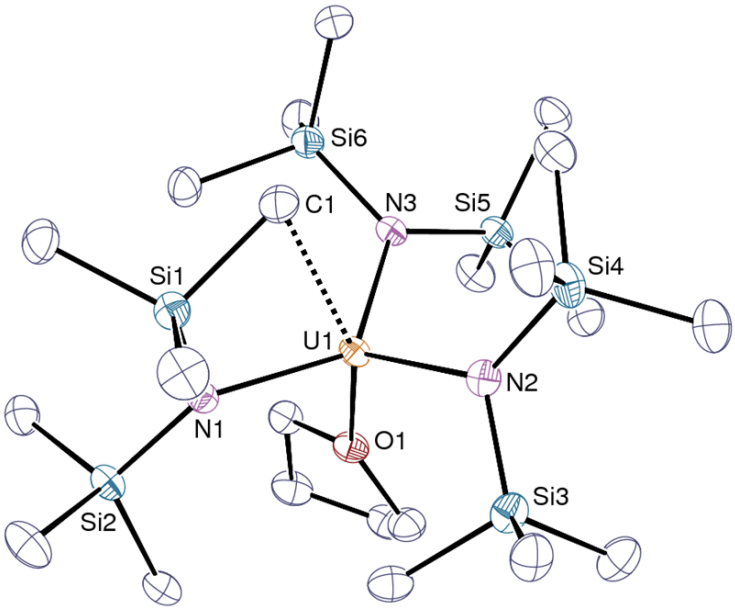


*Figure 49 : Vue ORTEP du cation $[U(N^*)_3(THF)]^+$ dans **5·[BPh$_4$]**·2THF. Une seule des deux molécules indépendantes est représentée. Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvant ont été omis pour plus de clarté.*

1.2 Synthèse des précurseurs $[U(N^*)_3Cl]$ (6) et $[U(N^*)_3(OTf)]$ (7)

Les synthèses des complexes $[An(N^*)_2(Cl)_2]$ et $[An(N^*)_3Cl]$ (An = U, Th) en substituant les ions chlorure des précurseurs $[AnCl_4]$ par des amidures alcalins MN* ont été décrites par l'équipe d'Andersen en 1979 et 1981.[3,23] Toutefois, dans ces réactions de substitution, les rôles du solvant, du contre ion (Li^+, Na^+) et la stœchiométrie des réactifs sont déterminants dans la formation de ces composés et, dans le THF, un excès de réactif conduit aux métallacycles $[U(N^*)_2(N,C)]$ et $[U(N^*)(N,C)_2][M]$.[26,27] Ainsi, la préparation des complexes $[U(N^*)_2(Cl)_2]$ et $[U(N^*)_3Cl]$ par cette méthode s'avère délicate car les produits sont souvent contaminés et difficiles à purifier, ce qui induit de faibles rendements.

La protonation de liaisons An−C et $An-NR_2$ de complexes d'actinides par le triflate de pyridinium [pyH][OTf] a déjà été considérée pour préparer les composés $[U^{IV}(OTf)_4]$[76] et $[U^{III}(OTf)_3(NC_5H_5)_4]$[77] à partir des complexes amidures $[U^{IV}(N^*)_2(N,C)]$ et $[U^{III}(N^*)_3]$. De même, la protonolyse des métallacycles $[An(N^*)_2(N,C)]$, par HCl dans le THF[26] ou par l'acide triflique,[78] conduit aux composés $[U(N^*)_3Cl]$ ou $[Th(N^*)_3(OTf)]$. Par analogie avec ces réactions, la protonolyse de la liaison U−C de $[U(N^*)_2(N,C)]$ a été généralisée avec succès pour la formation des complexes $[U(N^*)_3Cl]$ et $[U(N^*)_3(OTf)]$. Ainsi, $[U(N^*)_2(N,C)]$ réagit rapidement avec un équivalent molaire de $HNEt_3Cl$ ou de [pyH][OTf] pour donner quantitativement (expériences de RMN ^1H) les complexes $[U(N^*)_3X]$ (X = Cl, **6** et OTf, **7**). Le complexe **7** a été isolé avec un rendement de 86%. Les spectres de RMN ^1H dans le benzène-d_6 montrent un signal unique des ligands N* à $\delta = -2{,}33$[3] et $-1{,}34$ pour **6** et **7**, respectivement. Ces valeurs de déplacement chimique δ sont à comparer à celles des complexes iodure $[U(N^*)_3I]$ ($\delta = -0{,}98$)[28] et fluorure $[U(N^*)_3F]$ ($\delta = -4{,}63$)[42] et il semblerait que la valeur de δ diminue avec le pouvoir complexant du ligand X. Contrairement à la préparation de $[U(N^*)_3Cl]$ à partir de $[UCl_4]$,[3] la réaction de $[U(OTf)_4]$ avec 3 équivalents de KN* dans le benzène-d_6 ne conduit pas à $[U(N^*)_3(OTf)]$ mais au métallacycle $[U(N^*)_2(N,C)]$. Cependant, **7** peut aussi être obtenu quantitativement et immédiatement, par oxydation ménagée de $[U(N^*)_3]$ avec le triflate de trityle Ph_3COTf. Il est à noter que depuis quelques années, les réactifs trityles sont utilisés avec succès dans la formation de complexes halogénés d'éléments f (principalement uranium et cérium).[15,17,79,80] Par exemple, l'oxydation de $[M_f(N^*)_3]$ avec Ph_3CCl est connue pour donner le dérivé halogénure $[M_f(N^*)_3Cl]$ M_f = Ce, U),[17] et Ph_3COTf a été utilisé une seule fois comme agent d'abstraction d'un groupe méthyle pour la formation du complexe $[U(Cp^*)_2(OTf)(Me)]$ à partir de $[U(Cp^*)_2Me_2]$.[79] Néanmoins, cette voie de synthèse de **7** n'est pas judicieuse car le produit ne peut être purifié, pour des raisons de solubilité similaire du sous-produit de couplage du radical trityle $[Ph_3C]^\cdot$ qui

donne le dimère de Gomberg $Ph_3CCH(C_6H_4)CPh_2$.[81,82] La même réaction à partir du précurseur de cérium $[Ce(N^*)_3]$ provoque le changement de couleur de la solution du jaune fluorescent au marron foncé, et le spectre de RMN ^1H dans le benzène-d_6 présente un seul signal des ligands N* à $\delta = +0{,}31$ (en position diamagnétique), caractéristique d'une oxydation de l'ion Ce^{3+} en Ce^{4+}. Toutefois, aucun cristal n'a pu être obtenu corroborant la formation du complexe $[Ce^{IV}(N^*)_3(OTf)]$, et seul un produit de dégradation du cérium(III) a pu être caractérisé par diffraction des rayons X (*vide infra*).

Après **6** et les composés $[U(N^*)_3I]$[28] et $[U(N^*)_3F]$[15] caractérisés très récemment, le complexe pseudo-halogénure $[U(N^*)_3(OTf)]$ (**7**) est un autre membre de la famille des précurseurs $[U(N^*)_3X]$. Les structures cristallines de **6** et **7** n'étant pas connues, nous avons cherché à cristalliser ces espèces afin de pouvoir les comparer. Des cristaux marron de **6** ont été obtenus à −35 °C à partir d'une solution concentrée dans le pentane. Les cristaux rosâtres de **7** ont été obtenus à −35 °C dans un mélange de pentane et de THF. Les vues des complexes **6** et **7** sont représentées dans la Figure 50 et une sélection de distances et d'angles est donnée dans le Tableau 16.

1.3 Réactivité de $[U(N^*)_3][BPh_4]$ (5·$[BPh_4]$): synthèse de $[U(N^*)_3(CN)]$. Structures cristallines des complexes $[U(N^*)_3X]$ (X = Cl, OTf, CN)

La réactivité de **5·[BPh$_4$]** a été peu étudiée faute de temps. Nous avons noté sa faible stabilité thermique dans le toluène et le THF. Contrairement à $[U(NEt_2)_3(THF)_3][BPh_4]$, il est insensible à l'addition de $[HNEt_3][BPh_4]$ dans le THF-d_8, et ne donne pas le dication correspondant.[22] Récemment, le groupe de Schelter a rapporté la formation de $[U(N^*)_4]$ par oxydation ménagée du précurseur trivalent $[U(N^*)_4]K$.[60] Contrairement à ce qu'on pourrait attendre, $[U(N^*)_4]$ n'est pas obtenu par la réaction de **5·[BPh$_4$]** avec un équivalent molaire de KN* dans le THF-d_8 ou le benzène-d_6. Si l'on constate la précipitation d'un solide blanc de $[K][BPh_4]$, le spectre de RMN ^1H met en évidence la seule formation du métallacycle $[U(N^*)_2(N,C)]$. En présence d'oxyde de pyridine, le produit d'oxydation $[U(N^*)_3(=O)][BPh_4]$ n'est pas formé. Le spectre de RMN ^1H dans le THF-d_8 montre le déplacement du signal des ligands N* du cation de −3,54 ppm à −9,87 ppm, et la formation de l'adduit $[U(N^*)_3(O\text{-py})][BPh_4]$. Ce dernier est relativement stable thermiquement (15 h à 90 °C) mais se dégrade partiellement comme le montre l'apparition de HNTMS et d'un signal à $\delta = +0{,}2$ qui ne correspond pas à ceux des complexes $[U^{IV}(N^*)_3(O)][(K(18\text{-}C\text{-}6)]$,[80] $[\{U^{IV}(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}O)]$,[28] $[U^{V}(N^*)_3(O)]$[28] ou $[U^{VI}(O)(CH_2\text{-}SiMe_2NSiMe_3)(N^*_2)]$.[83] La position en zone diamagnétique de ce signal peut suggérer la formation

d'un dérivé amidure silylé d'uranyle (VI).[5,84,85] Enfin, l'ajout d'environ 1 équivalent molaire de NEt_4CN sur **5·[BPh$_4$]** conduit à la précipitation rapide d'un solide blanc de $[NEt_4][BPh_4]$ et à la formation quantitative de $[U(N^*)_3(CN)]$ (**8**) qui est purifié par extraction dans l'éther diéthylique. Le complexe mono-cyanure **8** est récupéré sous la forme d'une poudre rose pâle avec un rendement de 75%. Le signal de RMN ^{1}H des N* à $\delta = -2{,}88$ dans le benzène-d_6 est plus blindé que ceux des analogues $[U(N^*)_3I]$ (−0,98),[28] **7** (−1,34), **6** (−2,33)[17] mais moins que celui de $[U(N^*)_3F]$ (−4,63).[42] Le complexe **8** est peu soluble dans les solvants organiques classiques tels que THF, toluène, Et_2O, pentane etc. Des cristaux roses de **8** sont obtenus par recristallisation dans le THF à la température ambiante ou par diffusion lente de pentane dans une solution du produit dans le THF. Une vue du complexe **8** est représentée dans la Figure 51 et une sélection de distances et d'angles est donnée dans le Tableau 16.

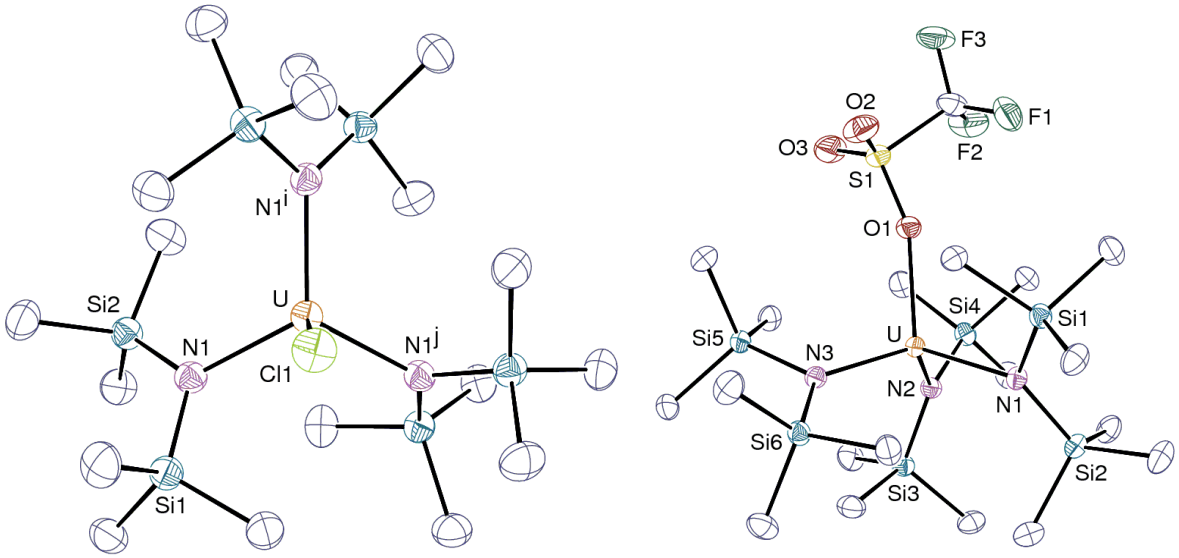


*Figure 50 : Vues ORTEP des complexes $[U(N^*)_3Cl]$ (**6**) et $[U(N^*)_3(OTf)]$ (**7**). Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.*

Les complexes $[U(N^*)_3X]$ (X = Cl, OTf) adoptent une structure pseudo tétraédrique à l'exception du composé cyanure $[U(N^*)_3(CN)]$ qui se trouve dans une configuration de pyramide à base triangulaire, les atomes U et N des trois ligands N* étant pratiquement coplanaires puisque la somme des angles N−U−N est égale à 358,5°. Les distances entre l'atome d'uranium et le plan formé par les trois atomes d'azote dans les complexes $[U(N^*)_3X]$ augmentent avec l'encombrement stérique et la diminution du pouvoir coordinant de X : F (0,1158(9) Å)[15] < CN (0,157(4) Å) < Cl (0,406(2) Å) < I (0,456 Å)[28] < OTf (0,6574(12) Å). Les cristaux de **6** sont isomorphes à ceux de $[U(N^*)_3I]$,[28] $[M_d(N^*)_3Cl]$ (M = Pb, Ti, Zr, Hf)[86] et $[Ce(N^*)_3X]$ (X = Cl, Br).[18]

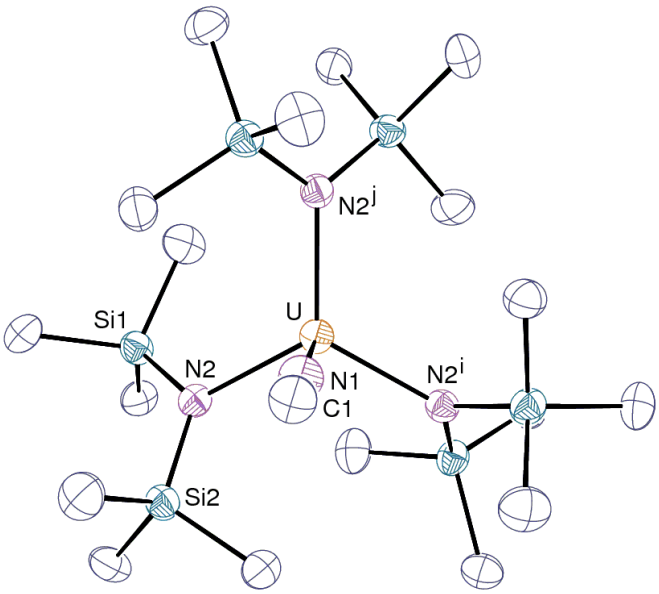


Figure 51 : Vue ORTEP du complexe [U(N)$_3$(CN)] (**8**). Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.*

Les distances U−N*, avec une valeur moyenne de 2,23(1) Å pour l'ensemble de ces complexes, sont identiques à celles dans [U(N*)$_3$I] (2,238(4) Å)[28] et [U(N*)$_3$F] (2,2520(16) Å),[15] et sont similaires à la distance moyenne Ce−N* dans les complexes [Ce(N*)$_3$X] (2,22(1) Å) (X = F, Cl, Br).[15,18] Elles sont plus petites que les distances U−N* dans les complexes trivalents [U(N*)$_3$(C{NMeCMe}$_2$)] (2,362(3) Å)[87] et [U(N*)$_3$(CN)][NMe$_4$] (2,350(6) Å), en accord avec les variations des rayons ioniques des centres métalliques. Cependant, le trait le plus marquant de la structure de **8** est la coordination du ligand cyanure à l'ion uranium par l'atome d'azote. Cette interaction U−NC du ligand cyanure est sans précèdent dans la chimie de l'uranium et est en contraste flagrant avec le mode de coordination U−CN observé dans l'analogue de l'uranium(III) [U(N*)$_3$(CN)][NMe$_4$] et dans les dérivés bis- et tris-cyanure [U(N*)$_3$(CN)$_2$][K(18-C-6)]$_2$ et [U(N*)$_2$(CN)$_3$][N^{n}Bu$_4$]$_2$. La liaison U^{IV}−N(NC) de 2,378(9) Å est très courte en comparaison de celles de l'analogue [U^{III}(N*)$_3$(CN)][NMe$_4$] (2,455(15) et 2,604(14) Å) et du complexe [U^{IV}(N*)$_2$(*N*,*C*)(CN)][NEt$_4$] (2,559(4) Å).[47] Cette différence dans les modes de coordination du cyanure dans cette famille de composés peut être expliquée, selon la classification HSAB, par la dureté plus importante de l'ion U^{4+} (par rapport à l'ion U^{3+}), qui donne à cet atome une affinité plus marquée pour l'atome d'azote du cyanure, plus dur que l'atome de carbone.

*Tableau 16 : Sélection de distances (Å) et d'angles (°) pour **5·[BPh₄]**·2THF, **6**, **7** et **8**.*

	5·[BPh$_4$]·2THF *(2 molécules indépendantes)*	**6**	**7**	**8**
U–X (X = Cl, O, CN)	2,3998(18) / 2,4310(18)	2,593(2)	2,3315(18)	U–N1 2,378(9)
	U–C1/C23 2,892(3) /3,050(3)			C1–N1 1,118(15)
U–N(N*)	U–N1/N4 2,2371(19) / 2,230(2) U–N2/N5 2,229(2)/ 2,213(2) U–N3/N6 2,2141(19) / 2,2159(19)	2,239(2)	U–N1 2,232(2) U–N2 2,218(2) U–N3 2,210(2)	U–N2 2,234(4)
N(N*)−U−N(N*)	N1/4–U–N2/5 111,17(7) / 109,49(7) N1/4–U–N3/6 129,70(7) / 109,39(7) N2/5–U–N3/6 110,14(7) / 124,60(8)	N1–U–N1^{i} 116,79(4)	N1–U–N2 102,14(8) N1–U–N3 114,10(7) N2–U–N3 118,28(8)	N2–U–N2^{i} 119,51(3)
X–U–N(N*)	O–U–N1/N4 98,41(7) / 126,49(7) O–U–N2/N5 118,39(7) / 85,00(7) O–U–N3/N6 86,00(7) / 101,68(7)	100,44(6)	O–U–N1 112,43(7) O–U–N2 102,65(7) O–U–N3 106,81(7)	N1–U–N2 94,02(10)
				U–N1–C1 180

Code de symétrie pour **6** : i = 1 – *y*, *x* – *y* +1, *z* ; pour **8** : i = 2 – *y*, *x* – *y* +1, *z*

1.4 Stabilité du complexe [U(N*)$_3$(OTf)] (7) : synthèse et caractérisation des produits d'évolution thermique. Structures cristallines de [{U(N*)(μ-*N,C*)(μ-OTf)}$_2$] (9) et [{U(N*)(*N,C*)(THF)(μ-OTf)}$_2$] (10)

A l'instar du cation **5·[BPh$_4$]**, le complexe triflate **7** n'est pas stable thermiquement en solution dans le THF. Après 2 jours au reflux dans le THF, celui-ci est totalement converti en le métallacycle [{U^{IV}(N*)(μ-*N,C*)(μ-OTf)}$_2$] (**9**), isolé sous forme de cristaux marron avec un rendement de 42% après cristallisation dans l'éther diéthylique. La formation de **9** peut être expliquée de deux façons : elle peut être catalysée par des traces résiduelles d'acide triflique qui protoneraient la liaison U–N* pour donner l'intermédiaire bis-triflate [U(N*)$_2$(OTf)$_2$] qui se dimériserait ensuite en **9** après déprotonation γ-CH d'un des ligands N* et régénération de HOTf, ou plus vraisemblablement, l'activation thermique favoriserait la déprotonation γ-CH intramoléculaire d'un ligand N* par un autre N* (qui jouerait le rôle de base) pour donner **9** après dimérisation et libération de l'amine HN* (Figure 52). Bien qu'aucune interaction agostique SiCH$_3$···U ne soit décelable dans la structure de **7**, au contraire du complexe cationique **5·[BPh$_4$]**·2THF, l'acidité de Lewis du triflate **7** doit certainement activer l'acidité des atomes H de ce groupe méthyle qui est facilement déprotoné par un des ligands amidures. Cette déprotonation γ-CH dans le THF par thermolyse est d'ailleurs bien documentée.[3,4,27,88]

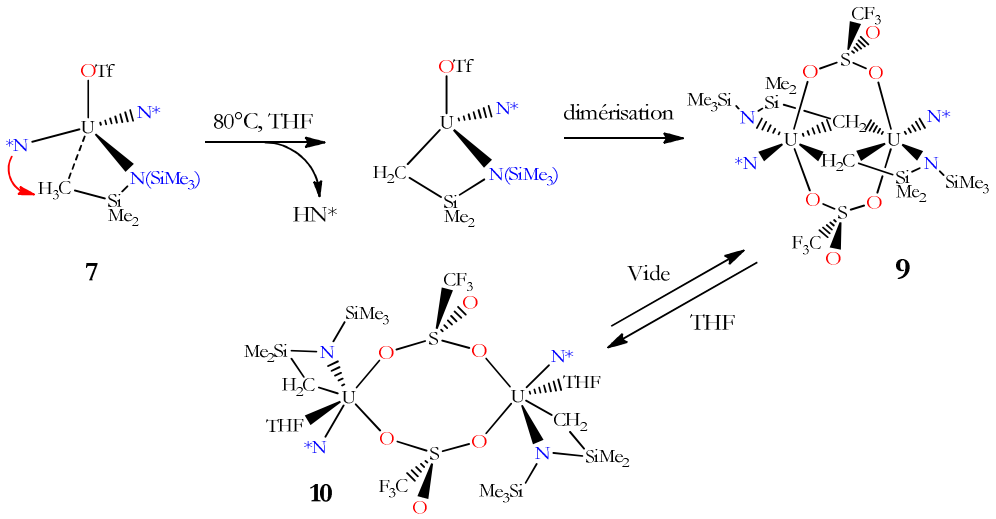


Figure 52 : Formation des complexes [{U(N)(μ-N,C)(μ-OTf)}$_2$] (**9**) et [{U(N*)(N,C)(THF)(μ-OTf)}$_2$] (**10**).*

Des cristaux jaunes de l'adduit THF $[\{U(N^*)(N,C)(THF)(\mu\text{-}OTf)\}_2]$ (**10**) et des cristaux incolores du complexe du cérium(III) $[\{Ce(N^*)_2(THF)(\mu\text{-}OTf)\}_2]$ (**11**) ont également été isolés dans le THF à −33 °C, mais cette fois-ci, à partir d'un mélange réactionnel brut de $[M_f(N^*)_3]$ et un équivalent molaire de Ph_3COTf. Ces composés peuvent être vus comme les produits résultant de la dégradation thermique des complexes triflates $[M_f^{IV}(N^*)_3(OTf)]$, qui dans les solvants polaires se dimériseraient comme détaillé ci dessus. Il est à noter que les complexes aux hauts degrés d'oxydation (Ce^{IV}, U^V et U^{VI}) se réduisent souvent spontanément dans les solvants polaires. En effet, les groupes de Lappert puis de Schelter mentionnent l'instabilité des composés $[Ce(N^*)_3X]$ (X = I, Cl, Br) dans le THF,[18,16] avec notamment $[Ce^{IV}(N^*)_3Cl]$ qui se dégrade après une semaine en l'analogue chloré de **11**, $[\{Ce^{III}(N^*)_2(THF)(\mu\text{-}Cl)\}_2]$.[18] Enfin, nous savons que les composés de l'uranium(V) tels que $[UCl_6]^-$ et $[U(O)Cl_5]^-$ se réduisent aussi très facilement.[89–91]

Les vues des complexes triflates de l'uranium **9** et **10** ainsi que du complexe triflate du cérium **11** sont représentées dans les Figure 53 et 54, et une sélection de distances et d'angles est donnée dans le Tableau 17. Les trois complexes sont centrosymétriques et les centres métalliques sont reliés par des triflates pontants qui sont bidentes. Les distances moyennes M_f−O(OTf) sont respectivement égales à 2,425(9) et 2,526(2) Å dans **9** et **10**, et 2,470(17) Å dans **11**. Ces longueurs de liaisons U−O(OTf) sont similaires à celles mesurées dans les seuls complexes binucléaires (non aquo) à triflates pontants $[\{U^{IV}(OTf)_2(py)_2(\mu_2\text{-}OTf)\}_2(\mu\text{-}O)]$ (2,394(4) Å),[77] $[\{U^{IV}(C_8H_8)(Cp^*)(\mu_2\text{-}OTf)\}_2]$ (2,50(1) Å),[92] $[\{U^{IV}(Cp^*)_2(Me)(\mu_2\text{-}OTf)\}_2]$ (2,525(16) Å)[79] et $[\{U^{IV}(Cp^*)(C_5Me_4H)(\mu_2\text{-}OTf)\}_2(\mu\text{-}O)]$ (2,51(2) Å).[93] La distance moyenne Ce−O(OTf) de **11** peut être comparée à celles des ligands triflates en pont dans les deux complexes $[\{Ce^{III}(C_8H_8)(\mu_2\text{-}OTf)(THF)_2\}_2]$ (2,47(1) Å)[94] et $[\{Ce^{III}(A)(\mu_2\text{-}OMe)(\mu_2\text{-}OTf)\}_2]$ (avec A = $CH(SiMe_3)\{SiMe(OMe)_2\}$) (2,61(5) Å).[95]

Les deux complexes **9** et **10** se distinguent par le mode de coordination du ligand $Me_3SiN(SiMeCH_2)$, qui est terminal dans **10** et pontant dans **9**, car le groupe CH_2 est lié aux deux centres métalliques. Une recherche dans la base cristallographique de Cambridge a donné cinq structures cristallines possédant un tel motif $U_2(\kappa^2\text{-}\mu\text{-}N,C)$.[70,88,96–98] Plus particulièrement, ce mode de liaison a déjà été rencontré dans des complexes polynucléaires résultant de la déprotonation de $[U(N^*)_2(Cl)_2]$,[88] et dans les composés binucléaires $[U\{N(CH_2CH_2NSiMe_3)(CH_2CH_2NSiMe_2CH_2)_2\}U\{N(CH_2CH_2N\text{-}SiMe_3)_3\}]$,[70] $[\{Y(N^*)(THF)(\mu\text{-}N,C)\}_2]$,[99] $[\{M(N^*)(NMe_2)(\mu\text{-}N,C)\}_2]$ (M = Zr, Hf),[100] $[\{V(N^*)(\mu\text{-}N,C)\}_2]$.[101] Les atomes U, C1, U^i et $C1^i$ sont coplanaires et forment un carré presque parfait, avec un angle C1−U−$C1^i$ de 87,15(10)°. Ce plan est quasiment perpendiculaire au plan formé par les quatre atomes d'oxygène des ligands triflate, faisant un angle dièdre de 86,96(9)°.

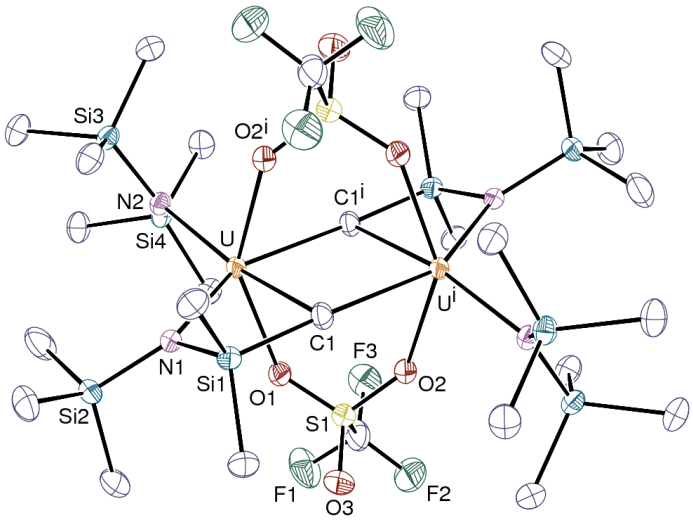


Figure 53 : Vue ORTEP du complexe [{U(N)(μ-N,C)(μ-OTf)}₂] (**9**). Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.*

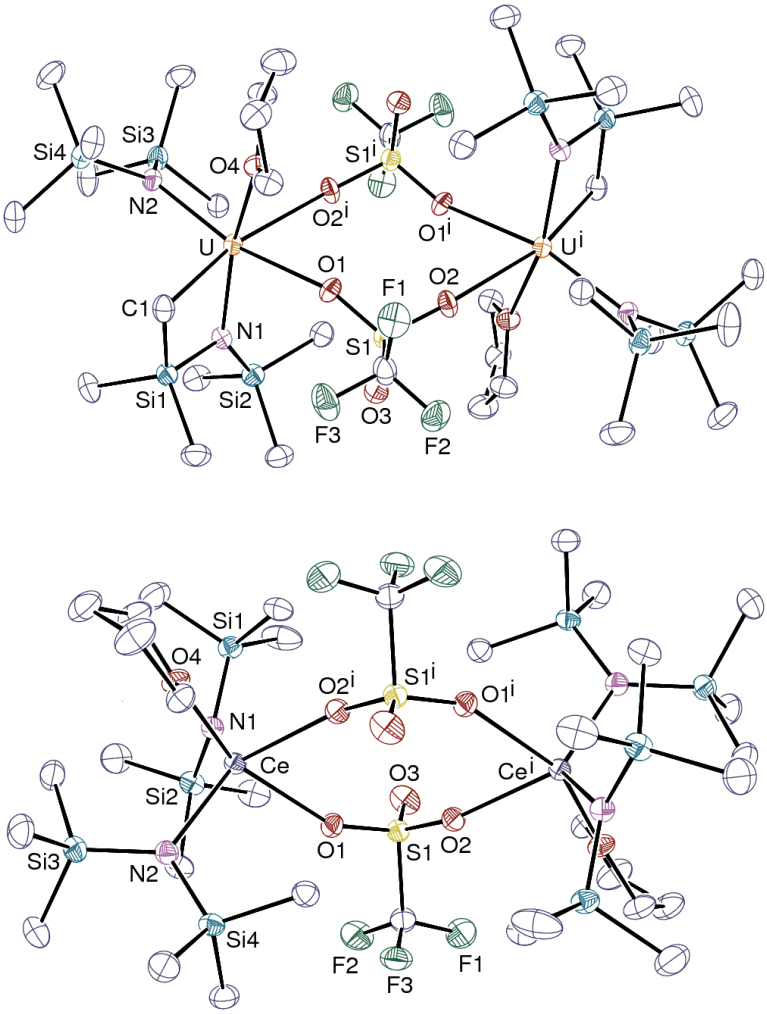


Figure 54 : Vues ORTEP des complexes [{U(N)(N,C)(THF)(μ-OTf)}₂] (**10**) et [{Ce(N*)₂(THF)(μ-OTf)}₂] (**11**). Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.*

*Tableau 17 : Sélection de distances (en Å) et d'angles (en °) pour **9**, **10** et **11**.*

	9	**10**	**11**
M_f–O4(THF)		2,468(5)	2,5289(16)
M_f–O1	2,418(3)	2,528(5)	2,4528(17)
M_f–O2^i	2,432(3)	2,525(5)	2,4868(17)
M_f–N1	2,190(3)	2,200(6)	2,3122(18)
M_f–N2	2,254(2)	2,256(6)	2,3259(18)
M_f–C1	2,604(3)	2,400(8)	
M_f–C1^i	2,661(3)		
N1–M_f–N2	106,97(9)	110,9(2)	120,74(7)
N1–M_f–C1/1^i	70,59(9) / 154,37(10)	73,2(3)	
N2–M_f–C1/1^i	161,53(12) / 98,16(9)	92,5(3)	
C1–M_f–C1^i	87,15(10)		
C1···C1^i	3,629(6)		
M_f···M_f	3,8146(3)	6,4491(7)	6,2299(5)
O1–M_f–N1	85,32(10)	88,2(2)	87,31(6)
O1–M_f–N2	117,50(9)	159,9(2)	103,47(6)
O1–M_f–O2^i	146,66(7)	72,71(18)	77,91(6)
O4–M_f–N1		155,1(2)	110,74(6)
O4–M_f–N2		87,3(2)	84,71(6)

Code de symétrie pour **9** : i = 1 – *x*, –*y*, 1 – *z* ; pour **10** : i = –*x*, 1 – *y*, 1 – *z* ; pour **11** : i = 2 – *x*, 1 – *y*, 1 – *z*.

Les distances U−C des groupes CH_2 pontants de **9**, avec une moyenne de 2,63(4) Å, sont plus grandes, comme attendu, que celle du métallacycle terminal U(*N*,*C*) de **10** (2,400(8) Å) qui est elle-même à la limite basse de la moyenne des longueurs de liaisons U–C de tels métallacycles (typiquement de l'ordre de 2,50 Å).[27] Cette caractéristique a un effet non négligeable sur les paramètres structuraux, en rapprochant les deux centres métalliques. Ainsi, la distance U···U^i dans **9** (3,8146(3) Å) est très inférieure à celle de **10** (6,4491(7) Å) mais est similaire à celles dans les complexes amidures de l'uranium(IV) pentacoordinés contenant le fragment $\{(amidure)_3U^{IV}(\mu\text{-}X)\}_2$ (X = halogène, alkyle, amidure…) qui varient de 3,371 à 4,784 Å.[88,102–106] Cependant, cette distance est trop longue pour considérer une interaction métal-métal.[98] Les différents modes de liaison du ligand (*N*,*C*) dans les complexes **9** et **10** sont parfaitement distingués par les spectres de RMN ^{1}H. Le signal du groupe CH_2 dans le métallacycle terminal U(κ^2-*N*,*C*) est à δ = −228,7 dans le THF-d_8 tandis que le signal du CH_2 pontant apparaît à δ = −520,1 dans le benzène-d_6. Ce déplacement chimique, dans le benzène-d_6, pour les hydrogènes d'un CH_2 relié à au moins un centre uranium est à notre connaissance un record, et ce même pour les complexes homoleptiques $[UR_{4+q}]^{q-}$ (par exemple $\delta(CH_2)$ = −229,3 dans le THF-d_8 pour $[U(O^tBu)_2(CH_2SiMe_3)_3][Li(DME)_3]$).[107] Enfin, la saturation de la sphère de coordination de

l'atome d'uranium et de cérium dans les complexes **10** et **11** est assurée par la fixation d'une molécule de THF sur chaque centre métallique. La distances moyenne U−O(THF) (2,468(5) Å) est classique tandis que la longueur de liaison Ce−O(THF) (2,5289(16) Å) est inférieure à celles dans le complexe $[Ce(Cot)(\mu_2\text{-}OTf)(THF)_2]_2$ (2,568(9) Å)[94] et dans l'analogue chloré $[\{Ce(N^*)_2(\mu\text{-}Cl)(THF)\}_2]$ (2,570(6) Å).[18] Cette différence pourrait s'expliquer par un effet stérique car la distance Ce···Ce (4,578 Å) dans ce dernier composé est nettement plus courte que dans **11** (6,2299(5) Å). Les distances M_f−N(N*) qui varient de 2,190(5) à 2,256(6) Å pour M_f = U et de 2,3122(18) à 2,3259(18) Å pour M_f = Ce, sont proches de celles mesurées dans les autres complexes amidures silylés de l'uranium(IV) ou du cérium(III).[15,18,28]

2. Synthèses des complexes bimétallique $[\{U^{IV}(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)][BPh_4]$ et bis-cyanures $[U(N^*)_3(CN)_2][M]$. Formation du complexe à valence mixte $[U^{IV}(N^*)_3(\mu\text{-}CN)U^{III}(N^*)_3]$

Disposant des précurseurs moléculaires nécessaires de l'uranium(III) et (IV), nous avons tenté de les assembler pour préparer les complexes bimétalliques à valence mixte $[U^{III}(N^*)_3(\mu\text{-}CN)U^{IV}(N^*)_3]$ et l'analogue de l'uranium(IV) $[U^{IV}(N^*)_3(\mu\text{-}CN)U^{IV}(N^*)_3][BPh_4]$ à la suite du complexe de l'uranium(III) $[U^{III}(N^*)_3(\mu\text{-}CN)U^{III}(N^*)_3]^-$ (cf. chapitre 1). L'intérêt des composés à valences mixtes réside principalement dans la possibilité d'une délocalisation électronique accrue entre les centres métalliques, pouvant induire des propriétés remarquables comme par exemple le magnétisme exceptionnel du bleu de Prusse.[108] Des espèces de ce type existent avec l'uranium notamment, dans les séries des composés azotures $[\{U(C_5H_4SiMe_3)_3\}_2(\mu\text{-}N_3)]^{q+/-}$ (q = 0, 1)[109] et nitrures $[\{U(N(^tBu)Ar)_3\}_2(\mu\text{-}N)]^{q+/-}$ (q = 0, 1, Ar = 3,5-$Me_2C_6H_3$).[110] Le mélange équimolaire de $[U(N^*)_3][BPh_4]$ et $[U(N^*)_3(CN)][NEt_4]$ dans le THF donne immédiatement une solution bleu-gris et un précipité blanc de $[NEt_4][BPh_4]$. Après évaporation, extraction et lavage par TMS_2O, un solide bleu supposé être le composé neutre $[\{U(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)]$ est isolé avec un rendement de 39%. Cette réaction n'a été réalisée qu'une seule fois et l'analyse élémentaire du produit n'a pas été faite. Le spectre infrarouge présente une seule fréquence de résonance à 2078 cm^{-1}. A partir de ce composé isolé, des cristaux bleus hexagonaux ont pu être obtenus par recristallisation dans le TMS_2O (seul solvant dans lequel le produit n'est pas soluble à 20 °C). Si leur qualité est insuffisante pour déterminer de façon précise la structure cristalline, le modèle obtenu montre néanmoins la formation de $[U^{III}(N^*)_3(\mu\text{-}CN)U^{IV}(N^*)_3]$. Cependant, le spectre de RMN ^1H suggère que le produit est en équilibre avec ses deux constituants en solution. En effet, on observe un signal très large dans le THF-d_8 à $\delta = -7{,}13$ ($w_{1/2}$ = 480 Hz) et deux signaux extrêmement larges

mais non équivalents dans le benzène-d_6. Quant au spectre infrarouge du résidu d'évaporation des solvants (THF ou benzène), il présente deux fréquences de résonance à 2078 et 2044 cm^{-1}. Cette dernière valeur correspond à celle du complexe $[U^{IV}(N^*)_3(CN)]$ tandis que la valeur à 2078 cm^{-1} correspondrait au bimétallique $[U^{III}(N^*)_3(\mu\text{-}CN)U^{IV}(N^*)_3]$.

Les complexes à cyanure pontant et le dérivé bis-cyanure de l'uranium(IV) ont été synthétisés comme $[U(N^*)_3(CN)]$, par addition de cyanure MCN, selon la stœchiométrie désirée, sur le cation $[U(N^*)_3][BPh_4]$ (**5·[BPh$_4$]**). Ainsi, le traitement de **5·[BPh$_4$]** par 0,45 équivalent molaire de NEt_4CN dans le THF donne, après extraction dans l'éther diéthylique et lavage au pentane, une poudre blanchâtre de $[\{U(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)][BPh_4]$ (**12·[BPh$_4$]**) avec un rendement de 65%. Ce composé cristallise sous forme de plaquettes jaunes du solvate **12·[BPh$_4$]**·0,5Et_2O par refroidissement à −33 °C d'une solution du produit dans l'éther diéthylique. Contrairement au dérivé $[\{U^{III}(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)][NEt_4]$ (**2a·[NEt$_4$]**), le composé **12·[BPh$_4$]** présente en RMN ^1H et ^{13}C un signal unique des ligands N* à $\delta_H = -6{,}95$ et $\delta_C = -9{,}2$. Les spectres aux basses températures n'ont pas pu être enregistrés à cause de problèmes techniques sur la sonde. L'addition de deux équivalents molaires de NR_4CN à **5·[BPh$_4$]** donne les composés bis-cyanures $[U(N^*)_3(CN)_2][NR_4]$ (R = ^{n}Bu ou Et). Pour des raisons de solubilité, seul le complexe rosâtre $[U(N^*)_3(CN)_2][NEt_4]$ (**13·[NEt$_4$]**) a été isolé avec un rendement de 58%. La même réaction avec un excès de KCN conduit à $[U(N^*)_3(CN)_2]K$ (**13·[K]**) isolé sous la forme d'une poudre verte avec un rendement de 63%. Des cristaux verts de $[U(N^*)_3(CN)_2][K(THF)_4]$ (**13·[K(THF)$_4$]**) et **13·[NEt$_4$]** ont été formés par refroidissement à −35 °C d'une solution dans le THF et par recristallisation à chaud dans un mélange de THF et de pentane, respectivement. Cependant, si la structure de **13·[K(THF)$_4$]** a pu être déterminée (*vide infra*), les cristaux de **13·[NEt$_4$]** sont de qualité insuffisante pour une analyse par diffraction des rayons X. L'anion $[U(N^*)_3(CN)_2]^-$ a aussi été obtenu par addition d'un équivalent d'ions CN^- sur le complexe mono-cyanure **8** et d'un excès sur le précurseur chloré **6**. Son spectre de RMN ^1H dans le THF-d_8 montre un signal unique et très large des ligands N* à $\delta = -0{,}47$ pour **13·[K]** et à $\delta = -1{,}40$ pour **13·[NEt$_4$]**. Dans le THF-d_8, l'échange rapide du ligand cyanure entre les complexes mono- et bis-cyanures est révélé par les spectres de RMN ^1H des mélanges de ces deux complexes qui montrent un signal moyen compris entre −3,07 et −1,49, ces deux valeurs étant celles correspondant aux ligands N* de **5·[BPh$_4$]** et $[U(N^*)_3(CN)_2][N^nBu_4]$, respectivement.

Comme pour les complexes mono-cyanures $[U^{III}(N^*)_3(CN)][M]$, l'oxydation du bimétallique $[\{U^{III}(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)][NEt_4]$ avec les réactifs CuCl, CuI, benzoquinone, et même l'air n'a pas permis l'obtention d'un produit pur. Néanmoins, le suivi par RMN ^1H de la réaction de $[U^{III}(N^*)_3(CN)_2][M]_2$ avec les sels métalliques AgI et $TlBPh_4$ et des oxydants organiques tels que la

benzoquinone et l'oxyde de pyridine mettent en évidence la formation du dérivé oxydé $[U^{IV}(N^*)_3(CN)_2]^-$, au contraire des réactions avec les oxydants I_2 et AgOTf qui conduisent à des espèces non identifiées. Lors de l'oxydation de $[U^{III}(N^*)_3(CN)_2][K(18\text{-}C\text{-}6)]_2$ par $TlBPh_4$ et pyO ou de la réaction de $[U^{III}(N^*)_3(CN)][K(18\text{-}C\text{-}6)]$ avec pyO, des cristaux roses de $[U^{IV}(N^*)_3(CN)_2][K(18\text{-}C\text{-}6)]$ (**13·[K(18-C-6)]**) ont été isolés et caractérisés par diffraction des rayons X. La structure résolue n'est cependant pas très précise. Notons que lors de ces oxydations avec l'oxyde de pyridine, le complexe d'uranyle $[UO_2(N^*)_3][K(18\text{-}C\text{-}6)]$ est un produit secondaire. Sa formation a été confirmée par l'obtention de cristaux dont la structure a été déterminée par diffraction des rayons X.

Les vues du cation $[\{U(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)]^+$ de **12·[BPh$_4$]**·0,5Et_2O et des complexes bis-cyanures **13·[K(THF)$_4$]** et **13·[K(18-C-6)]** sont présentées dans les Figures 55 et 56, et une sélection de distances et d'angles est donnée dans le Tableau 18. Compte tenu du désordre thermique important (portant sur les trois groupes N* et l'ion cyanure) et de la qualité moyenne de la structure du complexe **13·[K(18-C-6)]**, ses paramètres structuraux sont à prendre avec prudence et ne seront donc pas considérés dans la discussion ci-après. Ces structures ressemblent fortement à celles des fragments anioniques des analogues trivalents $[\{U^{III}(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)][K(18\text{-}C\text{-}6)]$ (**2a·[K(18-C-6)]**) et $[U^{III}(N^*)_3(CN)_2][K(18\text{-}C\text{-}6)]_2$ (**3a·[K(18-C-6)]$_2$**) qui présentent un enchaînement polymérique 1D du type U−NC−K−CN−U−. Le complexe **13·[K(THF)$_4$]** est structuralement similaire au complexe azoture $[U(N^*)_3(N_3)_2][Na(THF)_4]$, seul autre complexe anionique de l'uranium(IV) en série tris(N*).[111]

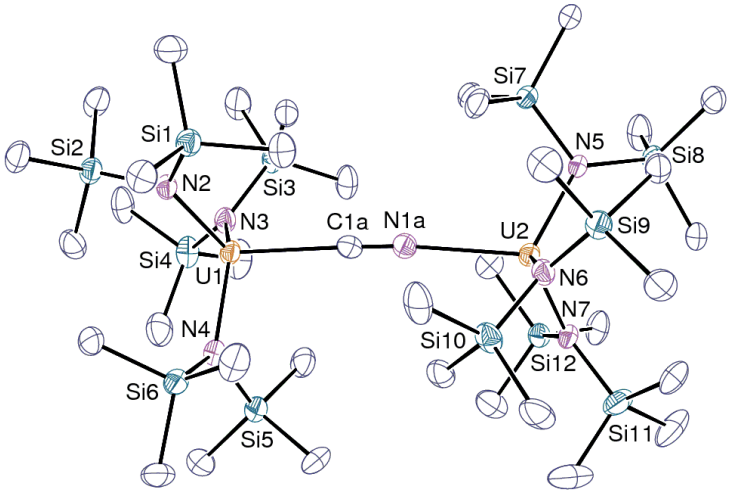


*Figure 55 : Vue ORTEP du cation $[\{U(N^*)_3\}_2(CN)]^+$ dans **12·[BPh4]·** 0,5Et_2O. La position des atomes de carbone et d'azote du ligand cyanure est arbitraire ; les atomes d'hydrogène et la molécule de solvant ont été omis pour plus de clarté.*

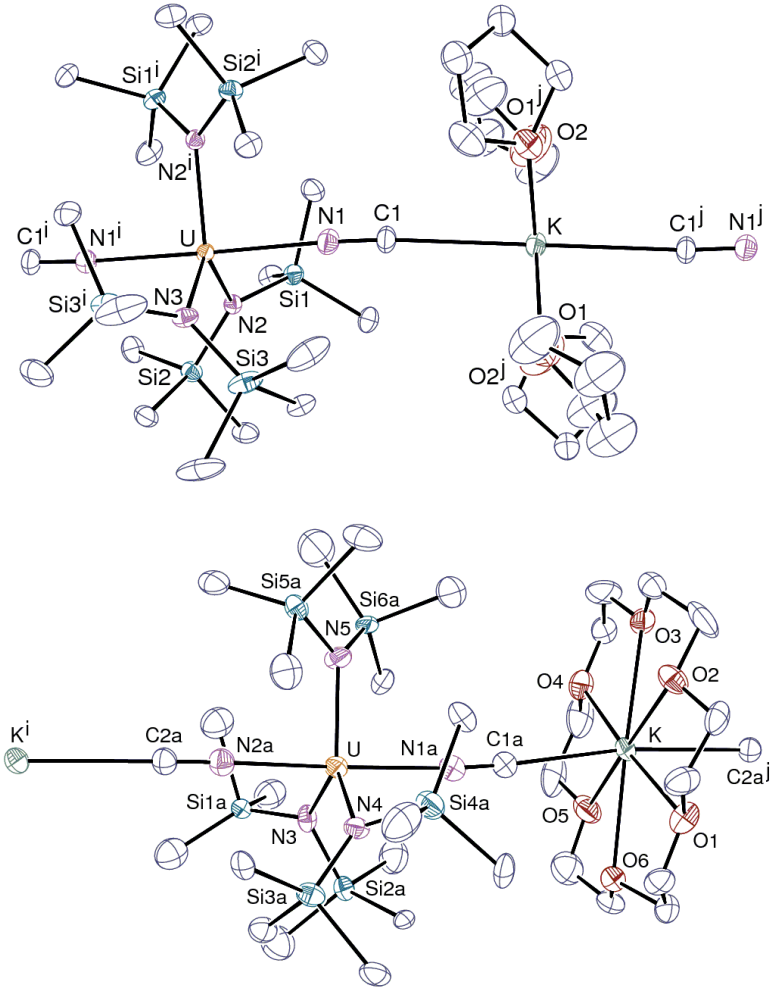


*Figure 56 : Vues ORTEP des complexes $[U(N^*)_3(CN)_2][K(THF)_4]$ (**13·[K(THF)4]** - en haut) et $U(N^*)_3(CN)_2][K(18\text{-}C\text{-}6)]$ (**13·[K(18-C-6)]**) - en bas). Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Une seule position des atomes désordonnés est représentée pour **13·[K(18-C-6)]**.*

*Tableau 18 : Sélection de distances (en Å) et d'angles (en °) pour **12·[BPh4]**·0,5Et2O, **13·[K(THF)4]** et **13·[K(18-C-6)]**.*

	12·[BPh4]·0,5Et2O	**13·[K(THF)4]**	**13·[K(18-C-6)]**
U–C/N	U1–C/N 2,549(8) U2–C/N 2,574(7)	U–N1 2,493(4)	U–N1A 2,466(9); U–N2A 2,471(9)
C–N	1,155(9)	1,154(7)	C1–N1 1,163(12); C2–N2 1,174(12)
U–N(N*)	U1–N2 2,210(6) U2–N5 2,197(5) U1–N3 2,219(6); U2–N6 2,205(6) U1–N4 2,193(6); U2–N7 2,206(6)	U–N2 2,254(3) U–N3 2,248(5)	U–N3 2,316(16) U–N4 2,201(14) U–N5 2,246(7)
K–O		K–O1 2,752(5) K–O2 2,746(8)	K–O1 2,780(15); K–O2 2,882(15) K–O3 2,789(7); K–O4 2,774(19) K–O5 2,78(2); K–O6 2,833(8)
K–C/N		2,930(5)	K–C1A 2,929(11); K–C2A 2,904(11)
U–C/N–C/N	U1–C/N–N/C 178,3(6) U2–C/N–N/C 175,0(6)	N1–C1–K 176,3(4)	C1A–N1A–U 174,6(7) C2A–N2A–U 176,4(12)
CN–U–CN		N1–U–N1^{i} 178,0(2)	N1A–U–N2A 170,3(5)
N/C–C/N–K		N1–C1–K 172,5(4)	N1A–C1A–K 172,4(6) N2A–C2A–K 175,3(11)
C/N–K–C/N		C(1)–K–C(1^{i}) 179,999(1)	C2A–K–C1A 168.8(4)
N(N*)–U–N(N*)	N2–U1–N3 107,9(2); N5–U2–N6 113,5(2) N2–U1–N4 107,0(2); N5–U2–N7 107,1(2) N3–U1–N4 126,7(2); N6–U2–N7 110,7(2)	N2–U–N2^{i} 122,89(18) N2–U–N3 118,55(9)	N3–U1–N4 118,2(3) N3–U1–N5 118,8(7) N4–U2–N5 122,9(7)
C/N–U–N(N*)	C/N–U1–N2 112,5(2); C/N–U2–N5 110,4(2) C/N–U1–N3 106,7(2); C/N–U2–N6 105,0(2) C/N–U1–N4 95,5(2); C/N–U2–N7 110,2(2)	N1–U–N2 89,91(13) N1–U–N3 90,99(10)	N1A–U–N3 95,7(4); N2A–U–N3 93.5(5) N1A–U–N4 88,5(5); N2A–U–N4 84.5(6) N1A–U–N5 89,8(3); N2A–U–N5 88.4(3)

Code de symétrie pour **13·[K(THF)4]** : i = 2 – *y*, *x* – *y* +1, *z* ; pour **13·[K(18-C-6)]** : i = *x*, *y*, *z* + 1 ; j = *x*, *y*, *z* – 1.

Les atomes U1 et U2 du cation $[\{U(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)]^+$ sont dans une configuration pseudo-tétraédrique, à une distance de 0,550(4) et 0,698(3) Å respectivement du plan formé par les trois atomes d'azote des ligands N*, tandis que l'atome U dans les complexes **13·[K(THF)$_4$]** et **13·[K(18-C-6)]** se trouve pratiquement dans ce plan, formant ainsi une structure bipyramidale quasi parfaite. Les distances moyennes U−N* dans les complexes **12·[BPh$_4$]**·0,5Et$_2$O (2,204(9) et 2,252(3)) et **13·[K(THF)$_4$]** (2,254(5) Å) sont plus courtes que celles dans les analogues de l'uranium(III) **2a·[K(18-C-6)]** (2,367(10) Å) et **3a·[K(18-C-6)]$_2$** (2,38(1) Å), en accord avec la variation des rayons ioniques des ions U^{4+} et U^{3+}. Elles sont comparables aux seuls autres complexes bimétalliques neutres $[\{U^{IV}(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}X)]$ (X = O, 2,28 Å ;[28] S, 2,24 Å ;[112] Se, 2,22 Å ;[112] Te, 2,24 Å ;[112] OCCO, 2,253 Å)[113] et au complexe anionique $[U^{IV}(N^*)_3(N_3)_2][Na(THF)_4]$ (2.273(1) Å).[111] La distance moyenne U−N* est plus courte de 0,05 Å dans le bimétallique cationique à cause de la charge positive et est proche de celle trouvée dans le cation **5·[BPh$_4$]**·2THF (2.219(7 Å).

Les distances U−C/N(CN) sont similaires dans les deux complexes $[\{U^{III}(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)]^-$ et $[\{U^{IV}(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)]^+$ avec une distance moyenne de 2,561(13) et 2,583(2) Å, respectivement. Alors que le rayon ionique de U^{3+} est environ 0,1 Å plus grand que celui de U^{4+}, et que les distances U−C/N(CN) dans les complexes $[U^{III}(N^*)_3(CN)][NMe_4]$ et $[U^{IV}(N^*)_3(CN)]$ sont de 2.604(14) et 2,378(9) Å, respectivement, il semblerait que le mode de coordination bidente du cyanure dans le bimétallique de l'uranium(IV) disperse la charge du ligand, induisant ainsi un étirement des deux liaisons U−cyanure.

Comme pour **8**, le mode de coordination du ligand cyanure dans $[U^{IV}(N^*)_3(CN)_2]^{2-}$ de **13·[K(THF)$_4$]** est inhabituel et est, sans équivoque, du type isocyanure U−NC. La distance U^{IV}−N(NC) de 2,493(4) Å dans le complexe bis-cyanure **13·[K(THF)$_4$]** est 0,11 Å plus longue que celle dans $[U^{IV}(N^*)_3(CN)]$ (**8**) et 0,085 Å plus courte que celle dans $[U^{III}(N^*)_3(CN)_2][K(18\text{-}C\text{-}6)]_2$ (**3a·[K(18-C-6)]$_2$**), reflétant ainsi la variation du nombre de coordination, la charge du complexe et le degré d'oxydation de l'ion métallique. Cependant, cette distance est similaire à celles mesurées dans les complexes anioniques de l'uranium(IV) $[U(N^*)_2(N,C)(CN)][M]$ comportant un cyanure pontant U−CN−M (M = Na(18-C-6), 2,514(8) Å et K(18-C-6), 2,457(17) Å) [47] ainsi qu'à celle dans le complexe bis-cyanures $[UN^*(N,N)(CN)_2][NEt_4]$ (2,502(17) Å).[47] Les distances C−N du ligand cyanure dans les complexes **8**, **12·[BPh$_4$]**·0,5Et$_2$O et **13·[K(THF)$_4$]** (1,118(15), 1,155(9) et 1,154(7) Å, respectivement) sont très semblables. Si les deux dernières ressemblent à celle trouvée dans KCN (1,169(3) Å),[114] la distance C−N dans le complexe **8** est légèrement plus courte et proche de celle mesurée dans l'ion libre NEt_4CN (3 molécules indépendantes : 1,068(3), 0,983(3) et 1,005(4) Å).[115]

Les tentatives d'oxydation de **8**, de **12·[BPh$_4$]** ou du bis-cyanure **13·[K(THF)$_4$]** avec des sels inorganiques et des oxydants organiques n'ont pas donné les complexes de l'uranium(V) correspondants. Le dianion **13** ne réagit pas en présence de benzoquinone contrairement aux complexes $[U^{III}(N^*)_3(CN)_2][M]_2$ (M = N^{n}Bu$_4$, K(18-C-6)) qui s'oxydent en $[U^{IV}(N^*)_3(CN)_2]^-$. L'action de sels d'argent sur les complexes cyanures de l'uranium(IV) génère le plus souvent des produits insolubles sans précipitation apparente de Ag^0, ce qui pourrait signifier la formation de complexes polymériques comprenant des chaînes U^{IV}−CN−Ag, comme dans la série bis(Cp)* avec la caractérisation de $[U(Cp^*)_2(dmf)_3(\mu\text{-}NC)_2(AgI)_2{\cdot}2dmf]_\infty$.[53] De même, la réaction d'un excès de AgCN ou de CuCN avec $[U(N^*)_3]$ dans le THF conduit à un précipité vert, vraisemblablement $[U^{IV}(N^*)_3(CN)(NCAg)]_\infty$, et au métallacycle $[U^{IV}(N^*)_2(N,C)]$, respectivement. Le ligand cyanure semble également labile lors de l'oxydation par des sels métalliques halogénures. Ainsi, à la suite de travaux récents du groupe de Schelter qui a caractérisé les complexes de l'uranium(V) $[U^V(N^*)_3(X)_2]$ par oxydation de $[U(N^*)_3]$ avec des sels de cuivre(II),[116] nous avons observé que la réaction du cyanure **13·[K]** avec $CuBr_2$ conduit à une solution rouge du complexe $[U^V(N^*)_3(Br)_2]$ caractérisé par RMN ^{1}H et par diffraction des rayons X.[116] Le traitement de **13·[K]** par $CuCl_2$ conduit à un précipité vert, insoluble dans la plupart des solvants organiques, qui n'a pas pu être caractérisé mais qui ne correspond pas à $[U^V(N^*)_3(Cl)_2]$ (ce dernier est soluble dans le benzène).[116] Enfin, signalons que le groupe de Schelter n'a pu synthétiser le complexe $[U^V(N^*)_3(CN)_2]$ par substitution des précurseurs halogénés $[U^V(N^*)_3(X)_2]$ (X = F, Cl, Br) avec les réactifs NR_4CN ou TMSCN.[117] Seulement trois complexes cyanures de l'uranium(V) ont été jusqu'à présent décrits dans la littérature, $[U(Cp^*)_2(CN)_5][N^nBu_4]_2$,[54] $[U(N^*)(N,O)_2(CN)][Na(15\text{-}C\text{-}5)]$ ((*N,O*) = $(OC(=CH_2)SiMe_2N(SiMe_3)))$[47] et très récemment $[U(N^*)_3(=O)(CN)][NEt_4]$.[117] Ce dernier a été synthétisé par réaction du précurseur mono-oxo $[U(N^*)_3(=O)]$ avec un équivalent molaire de NEt_4CN. Cependant, en cherchant à oxyder directement $[U^{III}(N^*)_3(CN)][K(18\text{-}C\text{-}6)]$ avec un équivalent molaire de pyO, seuls le complexe $[U^{IV}(N^*)_3(CN)_2][K(18\text{-}C\text{-}6)]$ et celui de l'uranyle $[UO_2^{VI}(N^*)_3][K(18\text{-}C\text{-}6)]$, formés vraisemblablement par suite d'une redistribution des ligands, ont été caractérisés.

3. Analyse infrarouge des complexes cyanures de l'uranium(IV)

L'analyse infrarouge des complexes cyanures montre que ceux-ci peuvent être répartis en deux catégories : 1) les complexes à cyanure(s) terminal(aux) avec des fréquences de résonance aux alentours de 2050 cm^{-1} (ion CN libre), comme le complexe mono-cyanure **8** (2044 cm^{-1}) et le bis-cyanures **13·[NEt$_4$]** (2058 cm^{-1}) et 2) les complexes à cyanure pontant dont les fréquences de

résonance sont plus élevées, comme dans le complexe homo-bimétallique $U^{IV}-CN-U^{IV}$ **12·[BPh$_4$]** (2115 cm^{-1}), et le composé bis-cyanures de l'uranium(IV) $(-CN-K)_2$ **13·[K]** (2078 cm^{-1}). L'augmentation des valeurs ν(C≡N) dans les complexes bimétalliques M−CN−M' par rapport aux liaisons terminales M−CN est bien documentée.[118] Cette évolution se retrouve dans les complexes bis-cyanures où la fréquence de résonance de **13·[K]** est plus élevée de 20 cm^{-1} que celle de **13·[NEt$_4$]**.

La bande ν(C≡N) de **8**, inférieure à celle de l'ion libre cyanure, pourrait suggérer une (très) faible rétrodonation π de l'ion U^{4+} vers le ligand cyanure car la coordination du cyanure à un centre métallique (en l'absence de rétrodonation du métal) se traduit en général par une augmentation de la fréquence ν(C≡N) par rapport à l'ion libre. Sa valeur est proche de celle du complexe $[U(C_5H_2{}^tBu_3)_2(OSiMe_3)(CN)]$ (2040 cm^{-1}) qui n'a pas été commentée.[119] Ces fréquences de résonance ν(C≡N) peuvent être comparées à celles d'autres composés de l'uranium(IV) tels que les métallacycles $[U(N^*)_2(N,C)(CN)][NEt_4]$, $[U(N^*)(N,N)(CN)_2][NEt_4]$ et $[U(N^*)(N,O)_2(CN)][NEt_4]$ qui sont comprises entre 2059 et 2063 cm^{-1},[47] et plus généralement à celles des complexes $[U(Cp^*)_2(CN)_3][NEt_4]$ (2053 et 2188 cm^{-1}),[53] $[U(Cp^*)_2(CN)_5][NR_4]_3$ (2091 cm^{-1})[54] et $[U(Cot)_2(CN)][NEt_4]$ (2073 cm^{-1}).[55]

Si l'on compare maintenant les valeurs de ν(C≡N) entre les complexes analogues de l'uranium(IV) et (III), nous observons deux phénomènes distincts. Pour les complexes à cyanure terminal mono- et bis-cyanures, on note que les fréquences de vibration des complexes de l'uranium(IV) sont inférieures ou égales à celles de l'uranium(III) ($[U^{IV}(N^*)_3(CN)]$ 2044 cm^{-1} *vs.* $[U^{III}(N^*)_3(CN)][NEt_4]$ 2057 cm^{-1} et $[U^{IV}(N^*)_3(CN)_2][NEt_4]_2$ 2058 cm^{-1} *vs.* $[U^{III}(N^*)_3(CN)_2][NBu_4]_2$ 2058 cm^{-1}) alors que l'on s'attendrait à ce que les bandes d'absorption soient moins élevées pour les complexes de l'uranium(III) où le phénomène de rétrodonation est plus propice. Ceci est en contradiction avec la tendance habituellement observée avec les métaux de transition d où l'augmentation du degré d'oxydation de l'ion métallique est accompagnée d'une élévation de la fréquence de résonance.[120,121] Peut-être est-ce là une mise en évidence directe des deux modes de coordination différents du ligand cyanure, à savoir U−CN pour U(III) et U−NC pour U(IV). Enfin, l'ordre d'évolution de la fréquence ν(C≡N) est le suivant pour les complexes homo bimétalliques $[U^{IV}-CN-U^{IV}]^+$ (2115 cm^{-1}), $[U^{III}-CN-U^{III}]^-$ (2096 cm^{-1}) et $[U^{IV}-CN-U^{III}]$ (2078 cm^{-1}) et hétéro-bimétalliques $[U^{IV}(N^*)_3(CN)_2][K]$ (2078 cm^{-1}) $[U^{III}(N^*)_3(CN)_2][K(18\text{-}C\text{-}6)]_2$ (2063 cm^{-1}). Ces dernières sont en accord avec l'augmentation du degré d'oxydation et du caractère σ donneur du ligand cyanure. Cependant, la valeur plus basse dans le composé bimétallique à valence mixte peut suggérer un transfert électronique entre les deux centres métalliques qui induit un affaiblissement de la triple liaison CN.

4. Tentatives d'oxydation des complexes tris-amidures du cérium(III)

Le composé tris-amidure $[Ce^{III}(N^*)_3]$ a récemment montré sa résistance face à de nombreux oxydants.[18] Il était néanmoins intéressant d'essayer de préparer les cyanures de cérium(IV) pour pouvoir les comparer (structuralement) à leurs analogues de l'uranium(IV), de définir le mode de coordination M_f^{IV}−C/N du cyanure et en déduire, en relation avec l'analyse théorique, des informations sur la nature de la liaison métal-CN. Cependant, les différents essais d'oxydation n'ont pas été probants. Ainsi, la mise en présence de $[Ce^{III}(N^*)_3]$ avec MCN (M = Ag, Cu) ou $M(CN)_2$ (M = Zn, Hg) et de $[Ce^{III}(N^*)_3(CN)][NEt_4]$ avec AgOTf, AgI, py-O, PhCN, AgCN, CuCl, KO_2 ou I_2 dans une variété de solvants organiques n'a pas conduit à un changement de couleur de la solution comme habituellement observé lors du passage d'un complexe du cérium(III) à (IV). Seule l'utilisation de AgOTf dans le pentane avec $[Ce^{III}(N^*)_3]$ ou $[Ce^{III}(N^*)_3(CN)][NEt_4]$ donne une solution rouge typique du cérium(IV). Un changement de couleur est également noté en traitant $[Ce^{III}(N^*)_3]$ par Ph_3COTf mais le produit de dégradation $[\{Ce^{III}(N^*)_2\}_2(\mu\text{-OTf})]$ est la seule espèce a avoir été cristallisée et caractérisée par diffraction des rayons X.

Nous avons également voulu préparer le cation $[Ce^{IV}(N^*)_3][BR_4]$ (R = C_6F_5 ou C_6H_5) et l'utiliser comme précurseur pour accéder aux complexes cyanures $[Ce^{IV}(N^*)_3(CN)_x]^{q-}$, comme cela a été fait avec **5·[BPh$_4$]**. Cependant, l'oxydation de $[Ce^{III}(N^*)_3]$ par $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ ou $TlBPh_4$ ainsi que la réaction entre $[Ce^{IV}(N^*)_3Cl]$ et $MBPh_4$ (M = Tl, K) n'ont pas donné les résultats escomptés.

Concernant l'oxydation directe des complexes cyanures du cérium(III), le suivi par RMN ^{1}H de la réaction dans le benzène-d_6 de $[Ce^{III}(N^*)_3(CN)][NEt_4]$ avec Ph_3CCl ou celle de $[Ce^{IV}(N^*)_3Cl]$ avec un équivalent molaire de NEt_4CN montre la présence de trois signaux fins à δ +0,16, −1,90 et −2,39 s'intégrant pour 54H, 8H et 12H, respectivement, et qui corrobore la formation du complexe stériquement saturé du cérium(IV) $[Ce^{IV}(N^*)_3(CN)(Cl)][NEt_4]$. Des cristaux marron, isomorphes à ceux de $[U^{IV}(N^*)_3(CN)(Cl)][NEt_4]$, ont été obtenus par recristallisation dans le toluène d'une solution concentrée de $[Ce^{IV}(N^*)_3(CN)(Cl)][NEt_4]$. Malheureusement, la qualité moyenne de la structure et le désordre trop important des atomes ne permettent pas de présenter un modèle structural fiable. Cependant, l'addition de deux équivalents molaires du sel très soluble N^nBu_4CN sur $[Ce^{IV}(N^*)_3Cl]$ dans le benzène-d_6 révèle un spectre de RMN ^{1}H comportant un seul signal diamagnétique des ligands N* à δ = +0,76, suggérant la formation du complexe $[Ce^{IV}(N^*)_3(CN)_2][N^nBu_4]$. Néanmoins, aucune des tentatives de cristallisation de ces produits

supposés être du cérium(IV) n'a été couronnée de succès. Ces résultats peuvent être reliés à ceux du groupe de Schelter qui a essayé en vain de former les complexes cyanures de l'uranium(V) à partir des précurseurs $[U^V(N^*)_3X_2]$ (X = Cl, Br F).[117] L'absence de réactivité de $[U^V(N^*)_3F_2]$ avec Me_3SiCN et la réduction des composés $[U^V(N^*)_3X_2]$ (X = Cl, Br) par N^nBu_4CN en dérivés $U^{IV}-X$ correspondants, montrent la difficulté de fixer le ligand cyanure sur ces espèces tris-amidures. Une thermodynamique défavorable a été proposée, alors que le complexe oxo $[U^V(N^*)_3(=O)(CN)][NEt_4]$ a quant à lui été isolé.[117] Des raisons similaires pourraient être invoquées pour les dérivés du cérium(IV).

5. Tentatives de formation des complexes homoleptiques cyanures $[Ce(CN)_3]$, $[U(CN)_4]$ et $[U(CN)_8][M]_4$

Les complexes homoleptiques cyanures ou cyanométallates $[M(CN)_x]^{q-}$ sont connus pour la majorité des métaux de transition des séries d. Leur utilité, en tant que bloc moléculaire pour la préparation de systèmes homo- et hétéro-polymétalliques, a été prouvée à de nombreuses reprises et leurs propriétés physico-chimiques, comme pour les dérivés du bleu de Prusse, peuvent s'avérer remarquables (cf. introduction générale). Pour les métaux f, les complexes neutres et anioniques de formule générale $[M_f(X)_y]^{q-}$ (q = 0-4) sont restreints aux halogénures (F, Cl, Br, I)[122–127] et aux pseudo-halogénures (OTf,[128] N_3,[129,130] NCS,[131–142] NCSe[143]). Les complexes $[U(X)_6]^{2-}$ (X = Cl, F, Br, I),[122–127] $[U_2F_{14}]^{6-}$,[144] $[U_2F_{13}]^{5-}$,[145] $[U_2F_{10}]^{2-}$,[146] $[U(N_3)_4(py)_4]$,[130] $[U(N_3)_8]^{4-}$,[129] $[U(NCS)_8]^{4-}$[131–142] et $[U(NCSe)_8]^{4-}$ont ainsi été caractérisés par leur structure cristalline.[143] Il existe peu de publications faisant référence aux complexes polycyanures homoleptiques des éléments f et elles sont relativement anciennes, datant des années 60-70.[49,147–149] La synthèse de ces composés fait intervenir le plus souvent des réactifs très toxiques (HCN, $Hg(CN)_2$, NH_4CN), les produits sont peu et mal caractérisés, et à ce jour, du fait de la forte insolubilité de ces matériaux, aucun complexe n'a été caractérisé par sa structure cristalline, à l'exception du complexe polycyanures de l'ion uranyle $[UO_2(CN)_5][NEt_4]_3$ qui n'est cependant pas homoleptique.[49]

Au début de mon travail de thèse, j'ai tout d'abord considéré comme précurseurs solubles potentiels les complexes amidures de l'uranium $[U(NEt_2)_2(THF)_3][BPh_4]_2$, $[U(NEt_2)_3][BPh_4]$, $[U(NEt_2)_4]$ et $[U(NEt_2)_5]^-$, composés isolés au laboratoire il y a quelques années.[22,31] Cependant, pour des raisons pratiques et afin d'obtenir plus rapidement des résultats, nous nous sommes tournés vers les complexes en série N* qui semblaient plus prometteurs pour les raisons exposées dans l'introduction du chapitre 1. Néanmoins, ces complexes dialkyle amidures dont la liaison $U-NEt_2$ est beaucoup plus réactive que la liaison U−N* sont des candidats particulièrement

intéressants pour obtenir des espèces polycyanures et/ou homoleptiques, notamment en exploitant les voies de protonation et de déplacement de ligands. Au cours de mes premiers travaux, des réactions non contrôlées, consistant à traiter $[U(NEt_2)_3][BPh_4]$ par deux et quatre équivalents molaires de NEt_4CN, ont donné des cristaux des complexes amidures tétra- et hexa-cyanure $[U^{IV}(CN)_4(py)(NEt_2)_2][NEt_4]_2$ et $[U^{IV}(CN)_6(NEt_2)][NEt_4]_3$, respectivement (Figure 57). Faute de temps, les synthèses rationnelles de ces composés n'ont pas été mises au point. Leur obtention fortuite laisse entrevoir la possibilité d'une chimie riche et variée avec la formation d'une grande diversité d'espèces polyamidure-polycyanures chimiquement intéressantes et observables en RMN, via les fragments éthyle du groupe amidure. La caractérisation de $[U^{IV}(CN)_4(py)(NEt_2)_2][NEt_4]_2$ et $[U^{IV}(CN)_6(NEt_2)][NEt_4]_3$ montre également qu'un accès vers des composés polycyanures neutres $[U^{IV}(CN)_n(L)_x]$ et anionique $[U^{IV}(CN)_{4+n}][NR_4]_n$ est envisageable. Par exemple, une voie plausible qui consisterait en la protonation des deux complexes $[U^{IV}(CN)_6(NEt_2)][NEt_4]_3$ et $[U^{IV}(CN)_4(py)(NEt_2)_2][NEt_4]_2$ par un et deux équivalents molaires de $[HNEt_3][BPh_4]$ pourrait à priori mener aux dérivés anionique $[U^{IV}(CN)_6][NR_4]_2$ et neutre $[U^{IV}(CN)_4(S)_n]$ (S = solvant), respectivement.

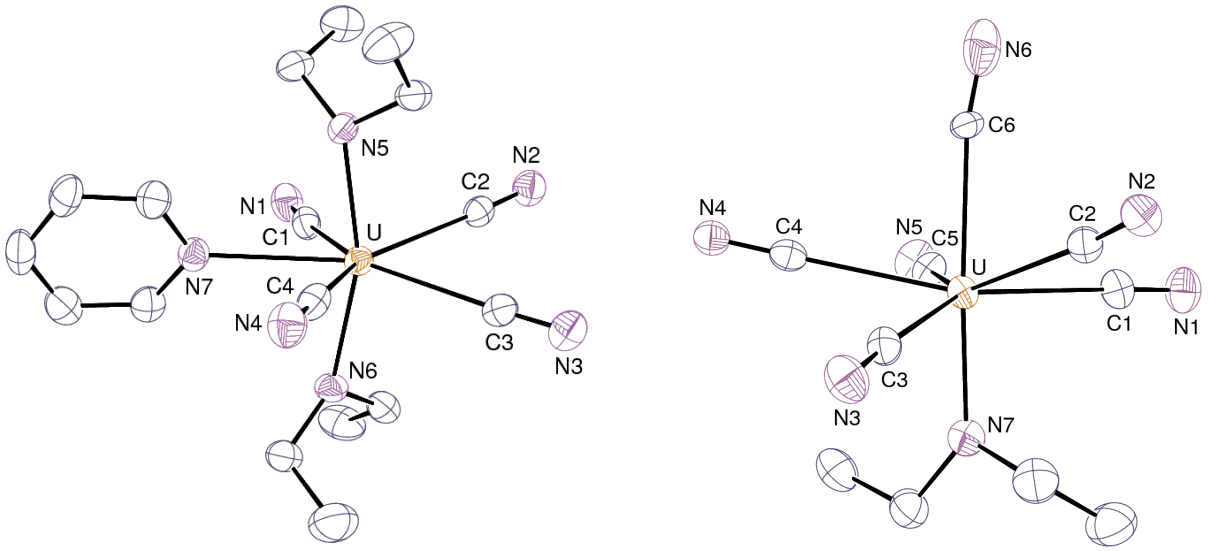


Figure 57 : Vues ORTEP des complexes $[U(CN)_4(py)(NEt_2)_2][NEt_4]_2$ (à gauche) et $[U(CN)_6(NEt_2)][NEt_4]_3$ (à droite). Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

Une deuxième voie d'accès vers les cyanures homoleptiques est la réaction plus classique de substitution des ions halogénures des précurseurs $[UX_4]$ et $[UX_6][NR_4]_2$ par réaction avec les cyanures MCN ($M^+ = K^+, Na^+, NR_4^+, PR_4^+$). La nature du cation M^+ sera déterminante pour obtenir des produits polycyanures purs et exempts de sels. Nous avons trouvé que l'addition de quatre équivalents molaires de KCN sur les précurseurs tétravalents $[UX_4]$ (X = Cl, OTf, I) donne, après quelques heures à la température ambiante, une poudre verdâtre insoluble dans les

solvants organiques. Cependant, la caractérisation des anions $[U(N_3)_8]^{4-}$ et $[U(NCS)_8]^{4-}$ laisse penser à la formation probable d'un complexe octa-cyanure. L'addition de huit équivalents molaires d'ions cyanure au triflate $[U(OTf)_4]$ dans le THF conduit à une suspension verte après 15 h à la température ambiante. Un lavage abondant par le THF du résidu d'évaporation permet d'extraire tout le sel NEt_4OTf du produit dont l'analyse élémentaire est en accord avec celle du complexe $[U(CN)_8][NEt_4]_4$. Celui-ci est partiellement soluble dans la pyridine et l'acétonitrile. Le spectre IR présente quatre fréquences de résonance à 2182, 2120, 2093 et 2062 cm^{-1} qui laissent supposer une structure polymérique en accord avec la faible solubilité de ce produit. De nombreuses tentatives de cristallisation des composés $[U(CN)_8][M]_4$ comportant les contre-ions (M = K(18-C-6) ou K(2,2,2-cryptand), N^nBu_4, PPh_4, $MePPh_3$, $(Ph_3P)_2N$) ont été réalisées et des cristaux jaunes de $[U(CN)_8][NEt_4]_4$ ont été obtenus par diffusion d'éther diéthylique dans une solution concentrée dans la pyridine ou l'acétonitrile. Bien que de qualité insuffisante pour une analyse complète par diffraction des rayons X (aussi bien sur Nonius Kappa-CCD que sur Bruker APEX II), la collecte des données cristallographiques a néanmoins permis d'établir un modèle structural qui confirme la présence de huit ligands cyanure coordinés à l'ion métallique ainsi que de quatre contre-ions NEt_4^+.

Ces résultats prometteurs offrent donc des pistes intéressantes pour une éventuelle poursuite de ce travail. La réactivité des complexes « $[U(CN)_4]$ » et $[U(CN)_8][NEt_4]_4$ serait également à considérer notamment pour former des complexes moléculaires solubles par addition d'anions (Cp^*, R_2N^-...) ou de bases de Lewis neutres (OPR_3, bases azotées …). Quelques résultats préliminaires semblent montrer la possibilité de solubiliser ces composés dans les solvants polaires (pyridine, THF), par addition d'acides de Lewis forts prompts à réagir avec les cyanures, tels que le borane $B(C_6F_5)_3$. Finalement, notons que l'addition de $[U(N^*)_3]$ à une suspension verte de $[U(CN)_8][NEt_4]_4$ dans le THF-d_8 permet de former le complexe bimétallique $[\{U^{III}(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)][NEt_4]$ (**2a·[NEt$_4$]**) qui résulte de la libération d'ions cyanure de l'espèce homoleptique.

6. Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre nous avons tout d'abord décrit la synthèse de nouveaux précurseurs $[U^{IV}(N^*)_3X]$ utiles à la synthèse d'une série de complexes cyanures de l'uranium(IV) analogues aux complexes tris(silylamidures) de l'uranium(III), obtenus dans le chapitre 1.

La protonolyse du métallacycle $[U(N^*)_2(N,C)]$ [(N,C) = $CH_2SiMe_2N(SiMe_3)$] par des substrats acides comme les sels d'ammonium $[HNEt_3][X]$ (X = Cl, BPh_4) et de pyridinium [pyH][OTf] est une technique de choix pour isoler de façon pratique et efficace de nouveaux précurseurs tris-amidures, tels que le complexe cationique $[U(N^*)_3][BPh_4]$ (**5·[BPh$_4$]**) et le composé triflate $[U(N^*)_3(OTf)]$ (**7**) avec de bons rendements. Le complexe chloré $[U(N^*)_3Cl]$ (**6**) déjà connu est également obtenu de façon propre. Les complexes **5·[BPh$_4$]** et **7** offrent, grâce à leurs réactivités distinctes, une alternative intéressante à l'utilisation des dérivés halogénés $[U(N^*)_3X]$ pour étudier plus avant la chimie des dérivés tris(N*) actuellement en plein essor. Ces complexes, dont l'acidité de Lewis est prononcée, s'avèrent néanmoins instables en solution dans le THF. Si **5·[BPh$_4$]** évolue rapidement en un produit qui n'a pu être caractérisé, le complexe **7** se transforme en un métallacycle dimérique $[\{U(N^*)(\mu\text{-}N,C)(\mu\text{-}OTf)\}_2(THF)_n]$ (n = 0, 1) vraisemblablement suite à une réaction acide-base entre deux ligands N*. Les structures cristallines des complexes dimériques issus de **7** montrent deux géométries différentes selon la nature du solvant de cristallisation.

A la différence du chlorure **6**, le complexe **5·[BPh$_4$]** réagit proprement avec 0,5, 1 ou 2 équivalents d'ions CN^- pour donner les complexes neutre $[U(N^*)_3(CN)]$ (**8**), cationique $[\{U(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)][BPh_4]$ (**12·[BPh$_4$]**) et anionique $[U(N^*)_3(CN)_2][M]$ (M = K, NEt_4) (**13**). Les structures cristallines des complexes **8** et **13** révèlent pour la première fois avec l'uranium(IV), un mode de coordination de type isocyanure U^{IV}−NC, inverse de celui observé dans les complexes cyanures analogues de l'uranium(III). Cette évolution U^{III}−CN → U^{IV}−NC dans cette série de complexes tris(N*) est sans précédent et peut être expliquée par la théorie HSAB de Pearson. L'ion cyanure, dans cette série bien spécifique, préfère se coordiner par l'atome d'azote (plus dur que l'atome de carbone) à l'ion U^{4+}, plus dur que l'ion U^{3+}. C'est la première fois que l'on observe un tel changement de coordination du cyanure entre complexes analogues dans lesquels le métal se trouve à des degrés d'oxydation différents. Seul le mode de coordination U−CN avait été observé dans les complexes cyanures de l'uranium(III), (IV) et (V) en série bis(Cp*). Ce résultat montre l'importance des effets électroniques des ligands ancillaires et pose des questions sur le rôle électronique particulier des ligands N* qui influent fortement sur la nature de la liaison U−CN. A l'heure actuelle, des calculs DFT sont menés par nos collègues de l'Université de

Rennes et de Constantine afin, comme pour les complexes de l'uranium(III) et du cérium(III), de rationaliser et d'expliquer théoriquement ces comportements.

Les complexes de l'uranium $[U^{IV}(N^*)_3][BPh_4]$ (**5·[BPh$_4$]**), $[U^{IV}(N^*)_3(CN)]$ (**8**) et $[U^{III}(N^*)_3]$ sont des briques moléculaires intéressantes dont les combinaisons permettent de former les composés $[U^{IV}(N^*)_3(\mu\text{-}CN)U^{IV}(N^*)_3][BPh_4]$ ainsi que le complexe à valence mixte $[U^{III}(N^*)_3(\mu\text{-}CN)U^{IV}(N^*)_3]$ qui est supposé être instable en solution.

Des essais ont été menés pour préparer les complexes cyanures du cérium(IV) analogues à ceux de l'uranium(IV) et pour monter également au degré d'oxydation +5 de l'uranium, en particulier par oxydation des précurseurs cyanures neutres et anioniques au degré d'oxydation +4. Ces essais n'ont pas été couronnés de succès, probablement parce que ces espèces tris(N*) cyanures du cérium(IV), comme les analogues de l'uranium(V), sont thermodynamiquement instables et ne se forment pas ou se réduisent spontanément dans les solvants polaires.

Enfin, nous avons tenté de former des complexes homoleptiques cyanures des éléments f neutres $[M_f(CN)_x]$ et anioniques $[M_f(CN)_x]^{q-}$ par réaction de complexes halogénure et triflate de l'uranium(IV) avec des anions cyanures. Ces composés cyanures homoleptiques présentent une forte insolubilité qui empêche leur purification et surtout leur caractérisation structurale. Cependant, le complexe $[U(CN)_8][NEt_4]_4$ peut être isolé en faisant réagir le complexe triflate $[U(OTf)_4]$ et NEt_4CN. Les choix judicieux du précurseur triflate et du sel de cyanure sont essentiels pour l'élimination des sels formés et la purification du produit. La préparation et la cristallisation de tels composés restent un véritable défi. Les essais doivent être généralisés aux lanthanides pour l'attrait de leurs propriétés magnétiques et optiques. L'obtention et l'utilisation de tels composés comme blocs moléculaires vers des entités homo- et hétéro-polymétalliques ouvriraient des perspectives intéressantes.

7. Références

(1) Jones, R. G.; Karmas, G.; Martin, G. A.; Gilman, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 4285–4286.
(2) Bradley, D. C.; Ghotra, J. S.; Hart, F. A. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1974**, *10*, 209–211.
(3) Turner, H. W.; Andersen, R. A.; Zalkin, A.; Templeton, D. H. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1221–1224.
(4) Turner, H. W.; Simpson, S. J.; Andersen, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2782–2782.
(5) Andersen, R. A. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 209–209.
(6) Lappert, M.; Protchenko, A.; Power, P.; Seeber, A. *Metal Amide Chemistry*; 1 edition.; Wiley: Chichester, U.K, 2009.
(7) William S. Rees, J.; Just, O.; Derveer, D. S. V. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 249–252.
(8) Andersen, R. A.; Templeton, D. H.; Zalkin, A. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2317–2319.
(9) Brady, E. D.; Clark, D. L.; Gordon, J. C.; Hay, P. J.; Keogh, D. W.; Poli, R.; Scott, B. L.; Watkin, J. G. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6682–6690.
(10) Ghotra, J. S.; Hursthouse, M. B.; Welch, A. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 669–670.
(11) Hitchcock, P. B.; Hulkes, A. G.; Lappert, M. F.; Li, Z. *Dalton Trans.* **2004**, 129–136.
(12) Herrmann, W. A.; Anwander, R.; Munck, F. C.; Scherer, W.; Dufaud, V.; Huber, N. W.; Artus, G. R. J. *Z. Naturforschung B* **1994**, *49b*, 1789–1797.
(13) Niemeyer, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 647–657.
(14) Scarel, G.; Wiemer, C.; Fanciulli, M.; Fedushkin, I. L.; Fukin, G. K.; Domrachev, G. A.; Lebedinskii, Y.; Zenkevich, A.; Pavia, G. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2097–2103.
(15) Williams, U. J.; Robinson, J. R.; Lewis, A. J.; Carroll, P. J.; Walsh, P. J.; Schelter, E. J. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 27–29.
(16) Williams, U. J.; Carroll, P. J.; Schelter, E. J. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 6338–6345.
(17) Arnold, P. L.; Turner, Z. R.; Kaltsoyannis, N.; Pelekanaki, P.; Bellabarba, R. M.; Tooze, R. P. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9623–9629.
(18) Hitchcock, P. B.; Hulkes, A. G.; Lappert, M. F. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1031–1038.
(19) Eisenstein, O.; Hitchcock, P. B.; Hulkes, A. G.; Lappert, M. F.; Maron, L. *Chem. Commun.* **2001**, 1560–1561.
(20) Dröse, P.; Crozier, A. R.; Lashkari, S.; Gottfriedsen, J.; Blaurock, S.; Hrib, C. G.; Maichle-Mössmer, C.; Schädle, C.; Anwander, R.; Edelmann, F. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14046–14047.
(21) Coles, M. P.; Hitchcock, P. B.; Khvostov, A. V.; Lappert, M. F.; Li, Z.; Protchenko, A. V. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 6780–6788.
(22) Berthet, J. C.; Boisson, C.; Lance, M.; Vigner, J.; Nierlich, M.; Ephritikhine, M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3019–3025.
(23) McCullough, L. G.; Turner, H. W.; Andersen, R. A.; Zalkin, A.; Templeton, D. H. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2869–2871.
(24) Simpson, S. J.; Turner, H. W.; Andersen, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7728–7729.
(25) Simpson, S. J.; Andersen, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4063–4066.
(26) Dormond, A.; El Bouadili, A.; Aaliti, A.; Moise, C. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *288*, C1–C5.
(27) Bénaud, O.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8117–8130.
(28) Fortier, S.; Brown, J. L.; Kaltsoyannis, N.; Wu, G.; Hayton, T. W. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1625–1633.
(29) Dormond, A.; El Bouadili, A. A.; Moise, C. *J. Common Met.* **1986**, *122*, 159–166.
(30) Dormond, A.; El Bouadili, A.; Moïse, C. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *369*, 171–185.
(31) Berthet, J. C.; Ephritikhine, M. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178–180, Part 1*, 83–116.
(32) Ephritikhine, M.; Berthet, J. C.; Boisson, C.; Lance, M.; Nierlich, M. *J. Alloys Compd.* **1998**, *271–273*, 144–149.
(33) Andrea, T.; Eisen, M. S. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 550–567.

(34) Boisson, C.; Berthet, J. C.; Ephritikhine, M.; Lance, M.; Nierlich, M. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *522*, 249–257.
(35) Boisson, C.; Berthet, J. C.; Ephritikhine, M.; Lance, M.; Nierlich, M. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *533*, 7–11.
(36) Bradley, D. C.; Chisholm, M. H. *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 273–280.
(37) Palacios, A. A.; Alemany, P.; Alvarez, S. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 707–715.
(38) Kempe, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 468–493.
(39) Baker, R. J. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 2843–2871.
(40) Gardner, B. M.; Liddle, S. T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 3753–3770.
(41) Sessler, J. L.; Melfi, P. J.; Pantos, G. D. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 816–843.
(42) Stewart, J. L. *Tris(bis(trimethylsilyl)amido)uranium: Compounds with Tri-, Tetra-, and Penta-Valent Uranium*, Thèse de l'Université de Californie Berkeley, 1988.
(43) Vaughn, A. E.; Barnes, C. L.; Duval, P. B. *J. Chem. Crystallogr.* **2007**, *37*, 779–782.
(44) Burns, C. J.; Clark, D. L.; Donohoe, R. J.; Duval, P. B.; Scott, B. L.; Tait, C. D. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5464–5468.
(45) Arnold, P. L.; Jones, G. M.; Odoh, S. O.; Schreckenbach, G.; Magnani, N.; Love, J. B. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 221–227.
(46) Brown, J. L.; Fortier, S.; Lewis, R. A.; Wu, G.; Hayton, T. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15468–15475.
(47) Bénaud, O.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12204–12214.
(48) Fortier, S.; Kaltsoyannis, N.; Wu, G.; Hayton, T. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14224–14227.
(49) Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Chem. Commun.* **2007**, 604–606.
(50) Maynadié, J.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Chem. Commun.* **2007**, 486–488.
(51) Maynadié, J.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1082–1083.
(52) Maynadié, J.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Organometallics* **2007**, *26*, 2623–2629.
(53) Maynadié, J.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Organometallics* **2007**, *26*, 4585–4591.
(54) Maynadié, J.; Barros, N.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Maron, L.; Ephritikhine, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2010–2012.
(55) Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Organometallics* **2008**, *27*, 1664–1666.
(56) Ren, W.; Zi, G.; Fang, D.-C.; Walter, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13183–13196.
(57) Thomson, R. K.; Graves, C. R.; Scott, B. L.; Kiplinger, J. L. *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14*, 1742–1744.
(58) Fortier, S.; Wu, G.; Hayton, T. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6888–6889.
(59) Berthet, J. C.; Ephritikhine, M. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178–180, Part 1*, 83–116.
(60) Lewis, A. J.; Williams, U. J.; Carroll, P. J.; Schelter, E. J. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7326–7328.
(61) Zeimentz, P. M.; Arndt, S.; Elvidge, B. R.; Okuda, J. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2404–2433.
(62) Beck, W.; Suenkel, K. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1405–1421.
(63) Strauss, S. H. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927–942.
(64) Deacon, G. B.; Evans, D. J.; Forsyth, C. M.; Junk, P. C. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1699–1706.
(65) Evans, W. J.; Nyce, G. W.; Forrestal, K. J.; Ziller, J. W. *Organometallics* **2002**, *21*, 1050–1055.
(66) Boisson, C.; Berthet, J. C.; Lance, M.; Nierlich, M.; Ephirtikhine, M. *Chem. Commun.* **1996**, 2129–2130.
(67) Bénaud, O.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. Private communication to the Cambridge Structural Database, deposition number CCDC 958674, 2013.
(68) Evans, W. J.; Miller, K. A.; Hillman, W. R.; Ziller, J. W. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3649–3654.
(69) Evans, W. J.; Kozimor, S. A.; Ziller, J. W. *Chem. Commun.* **2005**, 4681–4683.

(70) Gardner, B. M.; McMaster, J.; Lewis, W.; Blake, A. J.; Liddle, S. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10388–10389.
(71) Müller, M.; Williams, V. C.; Doerrer, L. H.; Leech, M. A.; Mason, S. A.; Green, M. L. H.; Prout, K. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1315–1323.
(72) Stewart, J. L.; Andersen, R. A. *Polyhedron* **1998**, *17*, 953–958.
(73) Shannon, R. D. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 751–767.
(74) Gardner, B. M.; Lewis, W.; Blake, A. J.; Liddle, S. T. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9631–9641.
(75) Berthet, J. C.; Boisson, C.; Lance, M.; Vigner, J.; Nierlich, M.; Ephritikhine, M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3027–3033.
(76) Berthet, J. C.; Nierlich, M.; Ephritikhine, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2002*, 850–858.
(77) Natrajan, L.; Mazzanti, M.; Bezombes, J.-P.; Pécaut, J. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6115–6121.
(78) Butcher, R. J.; Clark, D. L.; Grumbine, S. K.; Watkin, J. G. *Organometallics* **1995**, *14*, 2799–2805.
(79) Kiplinger, J. L.; John, K. D.; Morris, D. E.; Scott, B. L.; Burns, C. J. *Organometallics* **2002**, *21*, 4306–4308.
(80) Smiles, D. E.; Wu, G.; Hayton, T. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 96–99.
(81) Gomberg, M. *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* **1900**, *33*, 3150–3163.
(82) Lankamp, H.; Nauta, W. T.; MacLean, C. *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 249–254.
(83) Fortier, S.; Kaltsoyannis, N.; Wu, G.; Hayton, T. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14224–14227.
(84) Barnhart, D. M.; Burns, C. J.; Sauer, N. N.; Watkin, J. G. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4079–4084.
(85) Burns, C. J.; Clark, D. L.; Donohoe, R. J.; Duval, P. B.; Scott, B. L.; Tait, C. D. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5464–5468.
(86) Airoldi, C.; Bradley, D. C.; Chudzynska, H.; Hursthouse, M. B.; Malik, K. M. A.; Raithby, P. R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 2010–2015.
(87) Nakai, H.; Hu, X.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L.; Meyer, K. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 855–857.
(88) Korobkov, I.; Gambarotta, S. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3409–3418.
(89) Selbin, J.; Ortego, J. D.; Gritzner, G. *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 976–982.
(90) Beattie, W. H.; Maier II, W. B.; Holland, R. F. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, *40*, 1885–1887.
(91) Ryan, J. L. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1971**, *33*, 153–177.
(92) Evans, W. J.; Takase, M. K.; Ziller, J. W.; Rheingold, A. L. *Organometallics* **2009**, *28*, 5802–5808.
(93) Evans, W. J.; Walensky, J. R.; Furche, F.; Ziller, J. W.; DiPasquale, A. G.; Rheingold, A. L. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10169–10176.
(94) Reißmann, U.; Poremba, P.; Noltemeyer, M.; Schmidt, H.-G.; Edelmann, F. T. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *303*, 156–162.
(95) Hitchcock, P. B.; Huang, Q.; Lappert, M. F.; Zhou, M. *Dalton Trans.* **2005**, 2988–2993.
(96) Cramer, R. E.; Maynard, R. B.; Gilje, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5562–5564.
(97) Cramer, R. E.; Maynard, R. B.; Gilje, J. W. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2564–2569.
(98) Hayes, C. E.; Leznoff, D. B. *Organometallics* **2010**, *29*, 767–774.
(99) Niemeyer, M. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9085–9095.
(100) Yu, X.; Bi, S.; Guzei, I. A.; Lin, Z.; Xue, Z.-L. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7111–7119.
(101) Berno, P.; Minhas, R.; Hao, S.; Gambarotta, S. *Organometallics* **1994**, *13*, 1052–1054.
(102) Reynolds, J. G.; Zalkin, A.; Templeton, D. H.; Edelstein, N. M.; Templeton, L. K. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2498–2502.
(103) Reynolds, J. G.; Zalkin, A.; Templeton, D. H.; Edelstein, N. M. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1090–1096.
(104) Diaconescu, P. L.; Arnold, P. L.; Baker, T. A.; Mindiola, D. J.; Cummins, C. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6108–6109.

(105) Patel, D.; Moro, F.; McMaster, J.; Lewis, W.; Blake, A. J.; Liddle, S. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10388–10392.
(106) Diaconescu, P. L.; Cummins, C. C. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2902–2916.
(107) Seaman, L. A.; Walensky, J. R.; Wu, G.; Hayton, T. W. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3556–3564.
(108) Herrera, J. M.; Bachschmidt, A.; Villain, F.; Bleuzen, A.; Marvaud, V.; Wernsdorfer, W.; Verdaguer, M. *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **2008**, *366*, 127–138.
(109) Berthet, J. C.; Lance, M.; Nierlich, M.; Vigner, J.; Ephritikhine, M. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *420*, C9–C11.
(110) Fox, A. R.; Arnold, P. L.; Cummins, C. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3250–3251.
(111) Fortier, S.; Wu, G.; Hayton, T. W. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 352–354.
(112) Brown, J. L.; Wu, G.; Hayton, T. W. *Organometallics* **2013**, *32*, 1193–1198.
(113) Arnold, P. L.; Turner, Z. R.; Bellabarba, R. M.; Tooze, R. P. *Chem. Sci.* **2010**, *2*, 77–79.
(114) Van Vaals, J. J.; Leo Meerts, W.; Dymanus, A. *J. Mol. Spectrosc.* **1984**, *106*, 280–298.
(115) Erhardt, S.; Grushin, V. V.; Kilpatrick, A. H.; Macgregor, S. A.; Marshall, W. J.; Roe, D. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4828–4845.
(116) Lewis, A. J.; Nakamaru-Ogiso, E.; Kikkawa, J. M.; Carroll, P. J.; Schelter, E. J. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4977–4979.
(117) Lewis, A. J.; Mullane, K. C.; Nakamaru-Ogiso, E.; Carroll, P. J.; Schelter, E. J. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 6944–6953.
(118) Kettle, S. F. A.; Diana, E.; Boccaleri, E.; Stanghellini, P. L. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2409–2416.
(119) Zi, G.; Jia, L.; Werkema, E. L.; Walter, M. D.; Gottfriedsen, J. P.; Andersen, R. A. *Organometallics* **2005**, *24*, 4251–4264.
(120) Kettle, S. F. A.; Aschero, G. L.; Diana, E.; Rossetti, R.; Stanghellini, P. L. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4928–4937.
(121) Buschmann, W. E.; Vazquez, C.; Ward, M. D.; Jones, N. C.; Miller, J. S. *Chem. Commun.* **1997**, 409–410.
(122) Staritzky, E.; Singer, J. *Acta Crystallogr.* **1952**, *5*, 536–540.
(123) Ryan, J. L. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1971**, *33*, 153–177.
(124) Monreal, M. J.; Thomson, R. K.; Cantat, T.; Travia, N. E.; Scott, B. L.; Kiplinger, J. L. *Organometallics* **2011**, *30*, 2031–2038.
(125) Minasian, S. G.; Boland, K. S.; Feller, R. K.; Gaunt, A. J.; Kozimor, S. A.; May, I.; Reilly, S. D.; Scott, B. L.; Shuh, D. K. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5728–5736.
(126) Pellens, M.; Thijs, B.; Van Hecke, K.; Van Meervelt, L.; Binnemans, K.; Nockemann, P. *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online* **2008**, *64*, m945–m945.
(127) Bohrer, R.; Conradi, E.; Müller, U. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *558*, 119–127.
(128) Berthet, J. C.; Lance, M.; Nierlich, M.; Ephritikhine, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1999*, 2005–2007.
(129) Crawford, M.-J.; Ellern, A.; Mayer, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7874–7878.
(130) Nocton, G.; Pécaut, J.; Mazzanti, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3040–3042.
(131) Bagnall, K. W.; Brown, D.; Colton, R. *J. Chem. Soc. Resumed* **1964**, 2527.
(132) Grey, I. E.; Smith, P. W. *Aust. J. Chem.* **1969**, *22*, 311–315.
(133) Countryman, R.; McDonald, W. S. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1971**, *33*, 2213–2220.
(134) Gans, P.; Marriage, J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 1738.
(135) Al-Kazzaz, Z. M. S.; Bagnall, K. W.; Brown, D. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, *35*, 1501–1507.
(136) Bombieri, G.; Moseley, P. T.; Brown, D. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 1520–1523.
(137) Bombieri, G.; De Paoli, G.; Forsellini, E.; Brown, D. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1979**, *41*, 1315–1320.
(138) Matsumura, N.; Takeuchi, T.; Ouchi, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 620–622.
(139) Karbowiak, M.; Hanuza, J.; Janczak, J.; Drożdżyński, J. *J. Alloys Compd.* **1995**, *225*, 338–343.

(140) Mullica, D. F.; Bonilla, B. M.; David, M. C.; Farmer, J. M.; Kautz, J. A. *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *292*, 137–143.
(141) Budantseva, N. A.; Andreev, G. B.; Fedoseev, A. M.; Antipin, M. Y. *Radiochem.* **2003**, *45*, 335–338.
(142) Rowland, C. E.; Kanatzidis, M. G.; Soderholm, L. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11798–11804.
(143) Crawford, M.-J.; Karaghiosoff, K.; Mayer, P. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1903–1906.
(144) Lai, Y.-L.; Chiang, R.-K.; Lii, K.-H.; Wang, S.-L. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 523–530.
(145) Francis, R. J.; Halasyamani, P. S.; Bee, J. S.; O'Hare, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1609–1610.
(146) Francis, R. J.; Halasyamani, P. S.; O'Hare, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2214–2217.
(147) Rossmanith, K. *Monatshefte Für Chem. Verwandte Teile Anderer Wiss.* **1966**, *97*, 1698–1712.
(148) Bagnall, K. W.; Baptista, J. L. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32*, 2283–2285.
(149) McColm, I. J.; Thompson, S. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1972**, *34*, 3801–3807.

Chapitre 3

Nouvelles réactivités des actinocènes [An(Cot)$_2$] (An = Th, U) avec les anions CN^-, N_3^- et H^-

1. Réactions des actinocènes [An(Cot)$_2$] (An = Th, U) avec les sels de sodium NaX (X = CN, N$_3$, H) 159

1.1 Complexation de Na(18-C-6)CN sur les actinocènes [An(Cot)$_2$] : synthèse du complexe mono-cyanure [Th(Cot)$_2$(CN)][Na*] (Na* = Na(18-C-6) ; **1·[Na*]**) 160

1.2 Réactivité des actinocènes [An(Cot)$_2$] avec les ions azoture et hydrure : synthèse du complexe azoture et bimétallique hydrure [Th(Cot)$_2$(N$_3$)][Na*] (Na* = Na(18-C-6) ; **2·[Na*]**) et [{Th(Cot)$_2$}$_2$(μ-H)][Na*(THF)] (**3·[Na*(THF)]**) 164

2. Réactivité des actinocènes avec les sels de cyanure N^{n}R$_4$CN 170

2.1 Synthèse des complexes mono-cyanures [Th(Cot)$_2$(CN)][NR$_4$] (**1·[NR$_4$]**) (R = Et, ^{n}Bu) et structure cristalline de 1·[NEt$_4$] 170

2.2 Synthèse du complexe binucléaire [{Th(Cot)$_2$}$_2$(μ-CN)][N^{n}Bu$_4$] (**4·[N^{n}Bu$_4$]**) et tentatives de formation du complexe hétéro bimétallique Th-CN-U 173

2.3 Structures cristallines des complexes binucléaires **4·[N^{n}Bu$_4$]** et **4.[Na*(py)$_2$]**·2pyridine et du complexe trinucléaire [{(Cot)$_2$Th(μ-CN)}$_2$Th(Cot)$_2$][N^{n}Bu$_4$]$_2$ (**5·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**·pyridine). 174

2.4 Synthèse et structure du complexe bis-cyanure [Th(Cot)$_2$(CN)$_2$][N^{n}Bu$_4$]$_2$ (**6·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**) 179

2.5 Analyse des données infrarouges ν(C≡N) dans les complexes **1·[Na*]**, **1·[N^{n}Bu$_4$]**, **1·[NEt$_4$]**, **3·[N^{n}Bu$_4$]** et **6·[N^{n}Bu$_4$]$_2$** 181

2.6 Tentatives de réduction des actinocènes 182

3. Conclusion et perspectives 183

4. Références 1877

Le début de la chimie organométallique moderne date de la préparation[1] et la caractérisation structurale[2] du ferrocène [Fe(η^5-C_5H_5)$_2$] en 1951 et 1952, premier complexe cyclopentadiénylique dans lequel les ligands sont pentacoordinés au centre métallique. La concurrence entre les groupes de Fisher et de Wilkinson a conduit à des avancées très rapides dans ce domaine, avec la préparation de nombreux complexes cyclopentadiényliques des métaux de transition des séries d, rapidement suivie par la caractérisation des premiers complexes tris(cyclopentadiényliques) de lanthanides[3] et d'actinides en 1954 puis en 1956,[4] et des composés [An(Cp)$_4$] (An = U, Th) en 1962.[5,6] L'obtention de ces composés présentant trois ou quatre ligands (η^5-C_5H_5) est spécifique aux métaux f, du fait de leur grande taille et de l'absence de règle électronique, qui permettent d'atteindre des nombres de coordination élevés. Pour leurs travaux précurseurs sur le développement de la chimie organométallique, Fisher et Wilkinson obtiennent le Prix Nobel de chimie en 1973. Depuis, l'utilisation intensive du ligand $C_5H_5^-$ et de ses dérivés alkylés, capables de stabiliser un large éventail d'ions métalliques à divers degrés d'oxydation, a grandement favorisé l'émergence d'une discipline étroitement liée à la catalyse.[7,8] L'intérêt pour ce type de ligand s'est ensuite étendu à la préparation d'homologues aromatiques cycliques comportant 7, 8, 9… atomes de carbone. En particulier, la découverte par Katz, en 1960, du dianion cyclooctatétraénylique $C_8H_8^{2-}$ sous la forme du sel de potassium K_2Cot (Cot = $C_8H_8^{2-}$), obtenu par réduction du cyclooctatétraène par des grains de potassium métallique, a ouvert de nouvelles perspectives dans le domaine de la chimie des métaux f.[9]

En 1963, R. D. Fischer publie une étude théorique dans le journal « *Theor. Chim. Acta.* » sur les liaisons métal-ligand dans les complexes contenant des ligands aromatiques.[10] Dans la dernière partie de son travail, concernant le ligand Cot, il suggère la possibilité de former le complexe stable [U(Cot)$_2$]. Les chimistes expérimentateurs n'ayant pas l'habitude de consulter une telle revue, ce travail est passé relativement inaperçu. Ce n'est que lors d'un séminaire sur le ferrocène à Berkeley en 1968 que Streitwieser eut l'idée d'étudier la réactivité du dianion Cot avec les sels d'éléments f. Avec l'aide de Müller-Westerhoff, ils isolèrent rapidement l'uranocène [U(Cot)$_2$] à partir du tétrachlorure d'uranium[11] [UCl_4], puis d'autres halogénures [UX_4][12,13] et enfin de l'uranium métallique (Figure 58).[14,15]

La structure cristalline de [U(Cot)$_2$], résolue par diffraction des rayons X en 1969 et en 1973, par K. N. Raymond,[16,17] est représentée sur la Figure 59. Le complexe possède une parfaite symétrie D_{8h} où les deux ligands cyclooctatétraényles sont parallèles, éclipsés et coordinés au métal selon un mode η^8. L'uranocène [U(Cot)$_2$] est considéré clairement comme un analogue du ferrocène et représente le premier complexe sandwich linéaire des éléments f.

$$UCl_4 + 2\,K_2(C_8H_8) \longrightarrow U(Cot)_2 + 4\,KCl$$

$$U^0(\text{métal}) + 2\,C_8H_{10} \xrightarrow{\text{Hg (cat.)}} U(Cot)_2 + 2\,H_2$$

$$UF_4 + 2\,Mg(C_8H_8) \longrightarrow U(Cot)_2 + 2\,MgF_2$$

Figure 58 : Voies de synthèse de l'uranocène $[U(Cot)_2]$.

La grande stabilité de l'uranocène, relativement stable dans l'eau désaérée alors que le dianion $C_8H_8^{2-}$ est explosif en présence de traces d'eau et d'oxygène, a rapidement suscité l'intérêt des chimistes théoriciens et expérimentateurs car elle suggère plus qu'une simple interaction purement ionique entre le métal et le ligand. Le caractère partiellement covalent de la liaison métal-ligand, lié à la participation des orbitales 5f et 6d, a tout de suite été évoqué.

La découverte de l'uranocène est à l'origine du développement spectaculaire de la chimie organométallique des éléments f. Le retentissement provoqué par sa structure unique et sa stabilité chimique inattendue fut tel qu'il initia un renouveau de cette discipline, entraînant de nombreux débats sur la nature de la liaison actinide–ligand et le rôle des orbitales 5f dans cette liaison,[18] tout en désignant la chimie de coordination des éléments f comme un nouveau domaine à explorer.

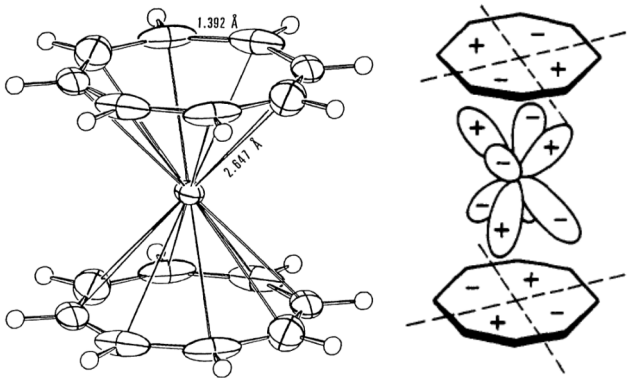


Figure 59 : Structure cristalline (1969) et modèle orbitalaire simplifié de $[U(Cot)_2]$.

Entre 1969 et 1974, la famille des actinocènes s'élargit très rapidement avec la préparation du thorocène $[Th(Cot)_2]$,[19,14] puis du protactinocène $[Pa(Cot)_2]$,[13] du neptunocène $[Np(Cot)_2]$[20] et finalement du plutonocène $[Pu(Cot)_2]$.[20] Les complexes de lanthanides trivalents $[Ln(Cot)_2]K$ (Ln = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tm) sont également obtenus selon des méthodes de synthèse similaires à partir des halogénures correspondants.[21,22] Plus récemment, des complexes « multi-deckers», formés par la superposition et l'alternance de plusieurs ligands Cot et d'ions métalliques, ont été obtenus seulement avec les lanthanides, offrant ainsi des perspectives nouvelles avec leurs

propriétés physico-chimiques originales.[23] Enfin, les ligands dianioniques se sont aussi diversifiés avec la préparation d'un large éventail de dérivés alkylés $(\eta^8\text{-}C_8H_{8-n}R_n)^{2-}$. Les effets stériques et électroniques des substituants R permettent de modifier très nettement le comportement chimique des complexes $[M_f(\eta^8\text{-}C_8H_{8-n}R_n)_2]$, en particulier leur solubilité.[24,25] Le ligand $(\eta^8\text{-}C_8H_8)^{2-}$ est spécifique aux métaux f et, à ce jour, [Zr(Cot)(Cp*)] (Cp* = η^5-C_5Me_5) et $[Li(THF)_2\{\mu\text{-}(\eta^4\text{:}\ \eta^4\text{-Cot})\}Sc(\eta^8\text{-Cot})]$ sont les seuls complexes d'un métal d avec un ligand cyclooctatétraényle coordiné au métal selon un mode η^8.[26,27] La chimie des complexes cyclooctatétraényliques octacoordinés est donc un domaine riche et bien spécifique aux éléments f. Cependant, les études de réactivité montrent un comportement très distinct de l'uranocène par rapport au thorocène et surtout aux lanthanidocènes trivalents $[Ln(Cot)_2][M']$ (M' = métal alcalin). Pour ces derniers (Ln^{3+} et Th^{4+}), la nature de la liaison semble essentiellement électrostatique/ionique,[22] au contraire de l'uranocène, et les composés sont très sensibles aux moindres traces d'eau ou d'air.

La chimie de ces espèces neutres ou anioniques est relativement restreinte. L'encombrement stérique des deux ligands Cot en position parallèle semble empêcher toute chimie de coordination, car le métal ainsi protégé s'avère totalement inaccessible. De ce fait, très peu d'exemples de réactivité sont rapportés pour les éléments trivalents et l'essentiel des études menées durant ces 50 dernières années a été focalisé sur l'uranocène, dont la stabilité particulière est toujours source d'intérêt pour essayer de mieux comprendre et de quantifier la nature de la liaison U−Cot.[28] Cependant, la réactivité de l'uranocène et celle de ses dérivés substitués est finalement très pauvre et décevante, comme le souligne Streitwieser dès 1973 : « the chemistry of uranocene itself is limited ».[12]

Malgré cela, diverses réactions de l'uranocène sont apparues dans la littérature. Elles résultent principalement de la rupture d'une liaison uranium−Cot sans changement du degré d'oxydation du métal, avec ou sans transferts d'électrons. Les réactions les plus intéressantes sont celles mettant en jeu le déplacement d'un ligand Cot pour donner des complexes mono-Cot (ou $[U(Cot)X_2]$; X = halogène ou pseudo-halogène) beaucoup moins saturés stériquement et offrant des potentialités intéressantes en synthèse.

Le premier composé mono-Cot de l'uranium $[U(Cot)Cl_2]$ a été synthétisé en 1988 par réaction rédox entre le trichlorure d'uranium(III) $[UCl_3]$ et C_8H_8,[29] puis en 1990 à partir d'une solution équimolaire de $[U(Cot)_2]$ et de HCl dans le THF.[30] La préparation de $[U(Cot)(BH_4)_2]$,[31] par redistribution de ligands entre $[U(Cot)_2]$ et $[U(BH_4)_4]$ (Figure 60) a montré pour la première fois la possibilité de déplacer un ligand Cot de l'uranocène, alors qu'une telle réaction de redistribution de ligands entre le thorocène et $[ThCl_4]$ a été effectuée 10 ans plus tôt.[32,33] Le traitement de $[U(Cot)_2]$ par l'iode moléculaire I_2 pour donner $[(Cot)UI_2(THF)_2]$,[34] est une réaction différente

mettant en jeu l'oxydation du ligand Cot qui est libéré sous forme de cyclooctatétraène. Notre laboratoire a montré que les anions BH_4^-, $acac^-$, Et_2N^-et $^iPrO^-$ peuvent substituer un ou deux ligand Cot,[35,36] et que le complexe diamidure $[U(Cot)(NEt_2)_2(THF)]$ est accessible par réaction de redistribution des ligands entre $[U(Cot)_2]$ et $[U(NEt_2)_4]$.[37] Les complexes neutres et anioniques $[U(Cot)X_n(L)_m]^{q-}$ (n = 2 et q = 0 ; n = 3 et q = 1), dont certains ont été oxydés en composés de l'uranium(V) ou réduits en dérivés de l'uranium(III), ont permis une expansion considérable de la chimie organométallique des éléments f au cours de ces vingt dernières années.[38–41]

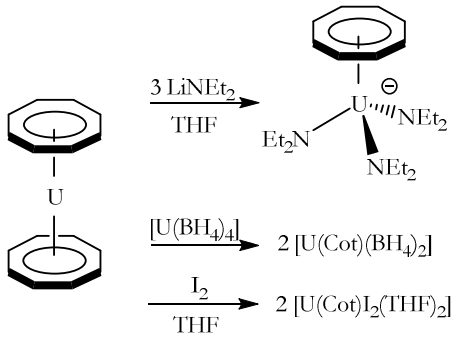


Figure 60 : Formation des complexes mono-Cot $[U(Cot)(NEt_2)_3]^-$, $[U(Cot)(BH_4)_2]$ et $[U(Cot)I_2(THF)_2]$ à partir de $[U(Cot)_2]$.

L'uranocène peut transférer les quatre électrons de ses deux ligands Cot, sans changement rédox au niveau du métal, comme le montre la transformation de nitrites organiques RNO_2 (R = alkyl) en hydrazines, avec libération de UO_2 (Figure 61).[42]

$$U(C_8H_7R^1)_2 + 2\,R^2NO_2 \longrightarrow R^2N{=}NR^2 + 4\,C_8H_7R^1 + 2\,UO_2$$

$$R^1 = {}^t\!Bu\,,\ R^2 = Ph$$

Figure 61 : Formation de nitrites organiques à partir de $[U(Cot)_2]$.

Il en est de même dans la réaction originale de «fusion» de l'ion uranyle UO_2^{2+} et de l'ion U^{4+} de l'uranocène qui mène à la formation du cluster oxo hexanucléaire $[U_6O_8X_8(py)_y]$ (X = I et y = 10 ou X = OTf et y = 8) et de ses homologues $[U_6O_8(Cot)(OTf)_6(py)_x]$ (x = 6 ; 8).[43] Dans cette transformation, les quatre électrons transférés par chaque complexe $[U(Cot)_2]$ permettent la réduction des ions uranyle(VI) $[UO_2X_2]$ (X = I ou OTf) en uranium(IV), sans perte d'atome d'oxygène (Figure 62). Cette réaction entre ces deux composés, réputés les moins réactifs de la chimie de l'uranium, est tout à fait unique et constitue une voie originale vers la formation d'assemblages oxydes homo- ou hétéro-polynucléaires.

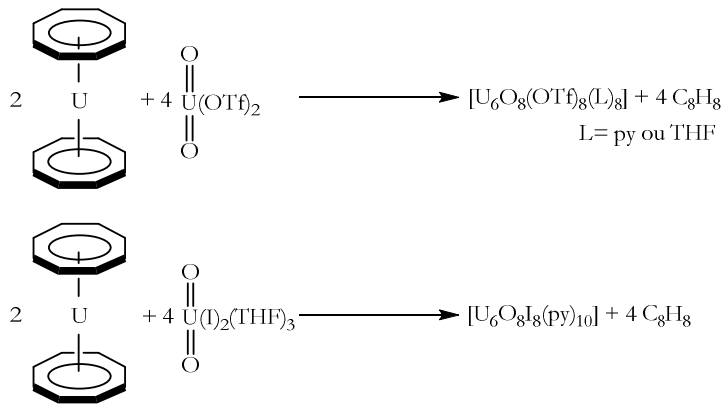


Figure 62 : Formation des clusters oxo $[U_6O_8X_8(py)_z]$ (X = I et z = 10 ou X = OTf et z = 8) à partir de $[U(Cot)_2]$ et l'uranyle.

L'uranocène peut également être réduit pour donner le dérivé de l'uranium(III) $[U(Cot)_2]^-$. Initialement présentée en 1981 par l'équipe française de Saito,[44] la synthèse de ce composé est décrite pour la première fois en 1990 et procède par réduction de l'uranocène avec du naphtalénure de potassium à température ambiante dans le THF.[45] Le changement de degré d'oxydation est observé par la variation de couleur du vert-émeraude au marron. Des cristaux rouge marron d'uranate $[U^{III}(Cot)_2][K(diglyme)]$ ont été isolés mais leur mauvaise qualité n'a pas permis de déterminer leur structure.[45] Plus récemment, les deux dérivés d'actinide(III) $[An^{III}(C_8H_6\{Si^tBuMe_2\}_2)_2][K(DME)_2]$ (An = U, Th) et $[U^{III}(MeC_8H_7)_2][K(diglyme)]$ comportant des ligands Cot substitués ont pu être caractérisés par leur structure cristalline.[46,47]

Ainsi, bien que peu réactif, l'uranocène n'est pas inerte ! S'il est relativement stable vis-à-vis de l'hydrolyse dans l'eau désaérée, il se décompose néanmoins au cours du temps avec la libération de cyclooctatétraène. Cette dégradation, associée aux réactions de déplacement du ligand Cot de l'uranocène par des ligands durs (acac, R_2N^- ou RO^-), suggère le passage par des intermédiaires de type $[U(Cot)_2(H_2O)]$ ou $[U(Cot)_2X]^-$, dans lesquels le ligand serait coordiné au centre métallique entre les deux ligands Cot. Cette hypothèse a été vérifiée par l'utilisation d'un ligand anionique peu encombrant et très coordinant comme l'ion cyanure. En 2007, l'addition d'un excès d'ion cyanure a permis, en premier lieu, de synthétiser un nouveau genre de métallocène linéaire d'un élément f $[U(Cp^*)_2(CN)_5][NR_4]_3$ (R = Et, ^{n}Bu) résultant de la saturation stérique du plan équatorial du précurseur $[U(Cp^*)_2(CN)_3][NR_4]$,[48] et en 2008, d'isoler et de caractériser le complexe $[U(Cot)_2(CN)][NR_4]$ (R = Et, ^{n}Bu), premier complexe possédant un fragment $M(\eta^8\text{-}C_8H_8)_2$ de type coudé et coordiné par un ligand (Figure 63).[49] En 2011, le groupe d'Evans a décrit deux autres complexes coudés du cérium(III) et de l'uranium (III) pour lesquels la perte de linéarité du fragment bis(Cot) est dans ce cas due à la présence d'un cycle substitué par des groupements très encombrants, le 1,4-bis(triphenylsilyl)cyclooctatetraényl (nommé Cot^{BIG} - Figure 63).[25] Cependant, les angles Cg···M···Cg (Cg = centroïde du cycle C_8) de ces composés,

respectivement de 167,2° et de 168,7°, sont encore très loin du record de 153,3° mesuré dans le complexe anionique $[U(Cot)_2(CN)][NEt_4]$ de coordinance 11. Ces derniers résultats mettent fin à l'idée généralement acceptée, depuis 50 ans, de la géométrie linéaire inaltérable des complexes $[M_f(Cot)_2]$. Cependant, l'addition d'autres ligands forts, anioniques ou neutres, n'a pas permis de couder l'uranocène et on observe soit l'absence de réaction, soit un déplacement des ligands Cot.

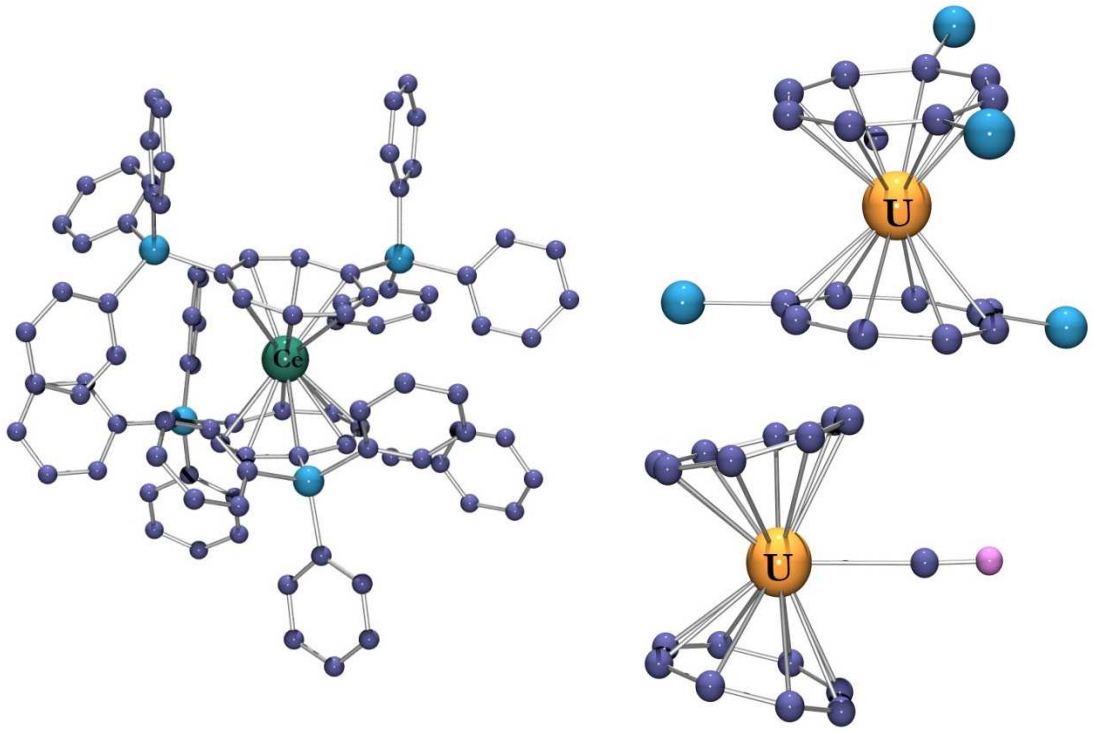


Figure 63 : Structures moléculaires de $[Ce(Cot^{BIG})_2][Li(DME)_2]$ (à gauche), $[U(Cot)_2(CN)][NEt_4]$ (en bas à droite) et de $[U(Cot^{BIG})_2]$ (en haut à droite, les groupes Ph ont été supprimés).

Pour aller plus loin dans cette chimie des actinocènes, l'idée de changer la nature du métal s'est progressivement imposée au laboratoire. Le choix du thorium, en remplacement de l'uranium, présente plusieurs intérêts. Tout d'abord, Th est le seul autre actinide naturel facilement manipulable avec l'uranium. Ensuite, l'ion Th^{4+} possède un rayon ionique très similaire à celui de U^{4+} ($r(Th^{4+} - U^{4+}) \approx 0{,}005$ Å) mais surtout ces deux ions sont extrêmement distincts par leur configuration électronique. L'ion Th^{4+} ne possède pas d'électron 5f ($5f^0$) à la différence de l'ion U^{4+} dont la configuration électronique est $5f^2$, et l'acidité de Lewis de l'ion Th^{4+} est plus forte que celle de l'ion U^{4+}. Enfin, même si ces deux actinocènes sont isomorphes à l'état cristallin, le thorocène a été beaucoup moins étudié que l'uranocène et les travaux relativement anciens sur sa réactivité dénotent un comportement chimique qui se distingue de celui de l'uranocène.

L'équipe de Streitwieser a très tôt été surprise par ses propriétés physico-chimiques différentes au point de signaler leur perplexité quant au fait que le thorocène puisse posséder la même structure sandwich que l'uranocène (« *that initially there was question as to whether these complexes have the same π-*

sandwich structure »).[50] Contrairement à [U(Cot)$_2$], le complexe [Th(Cot)$_2$] et ses dérivés substitués sont très facilement hydrolysables et sensibles à la nature du solvant.[50,51] [Th(Cot)$_2$] est insoluble dans les solvants organiques courants ($CHCl_3$, CCl_4, THF, benzène, acétone…) Cependant, lors de son isolement en 1969, Streitwieser mentionne la possibilité de former un adduit avec une base de Lewis comme le DMSO.[19] Cette affirmation est ensuite réfutée par ce même groupe en 1981.[51]

Entre autres différences chimiques, le traitement de [$ThCl_4$] par un équivalent de K_2Cot dans le THF et la redistribution de ligands entre [Th(Cot)$_2$] et [$ThCl_4$] conduisent à la formation quantitative du complexe mono-sandwich [Th(Cot)Cl_2(THF)$_2$] alors que [U(Cot)Cl_2(THF)$_2$] ne peut être obtenu dans les même conditions (Figure 64).[33,52–54]

$$[ThCl_4] + K_2Cot \longrightarrow [Th(Cot)Cl_2] \dashrightarrow [Th(Cot)_2]$$

$$[UCl_4] + K_2Cot \longrightarrow 0{,}5\ [U(Cot)_2] + 0{,}5\ [UCl_4]$$

Figure 64 : Etude de la formation de [An(Cot)$_2$] (An = Th, U).

Par ailleurs, le mélange équimolaire de [Th(^{n}BuCot)$_2$] et [UCl_4] dans le THF évolue lentement vers la seule formation du complexe [U(^{n}BuCot)$_2$], soulignant ainsi la plus forte liaison U−Cot (Figure 65).[51]

$$[Th(^nBuCot)_2] + [UCl_4] \xrightarrow{\text{lent}} [U(^nBuCot)_2] + [ThCl_4]$$

Figure 65 : Réaction croisée entre un dérivé du thorocène et le tétrachlorure d'uranium.

Toutes ces observations expérimentales montrent clairement les différences importantes de réactivité de ces deux actinocènes et suggèrent fortement, avec l'apport de calculs théoriques, que la liaison Th−Cot est notablement plus ionique et moins covalente que la liaison U−Cot.[55]

Enfin, il est à signaler que le thorium est un élément à part dans la famille des actinides puisque sa chimie est largement basée au degré d'oxydation +4. Les composés du thorium(III) sont néanmoins accessibles, bien que très rares[56–60,47] car le potentiel de réduction Th(IV)/Th(III) est extrêmement bas.[61] Un des exemples marquants dans cette série est la préparation, en 1999, du seul thorocène trivalent [Th{Cot(^{t}BS)$_2$}$_2$][K(DME)$_2$] préparé par réduction de [Th{Cot(^{t}BS)$_2$}$_2$] (Cot(^{t}BS)$_2$ = η^8-C_8H_6(^{t}BuMe$_2$-Si)$_2$-1,4) par du potassium métal, et dont la structure et la synthèse sont comparées à celles de son homologue de l'uranium (III) [U{Cot(^{t}BS)$_2$}$_2$][K(DME)$_2$] (Figure 66).[47]

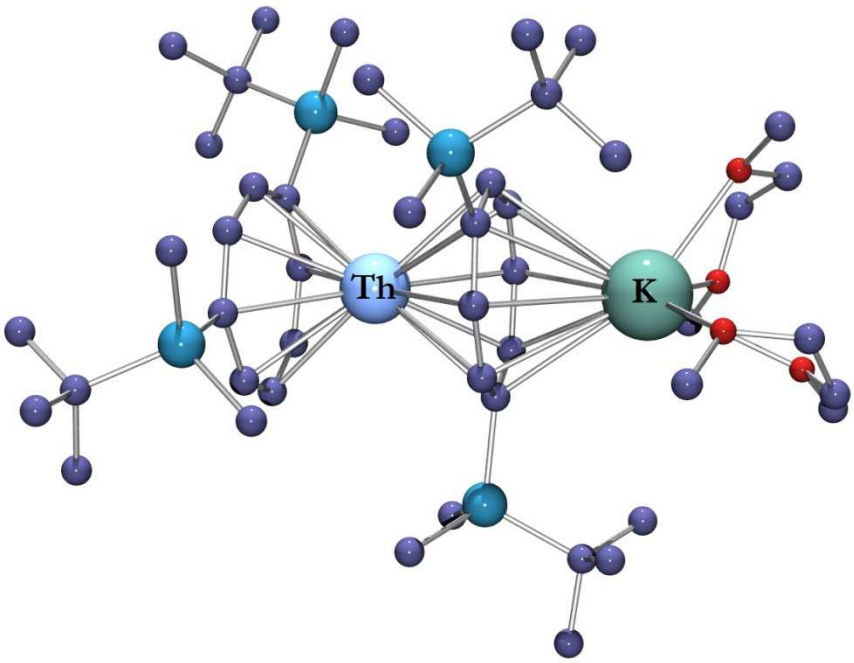


Figure 66 : Structure moléculaire de [Th{Cot(TBS)$_2$}$_2$][K(DME)$_2$].

Pour terminer cette introduction sur les complexes actinocènes [An(R_nCot)$_2$] (An = U, Th), il est nécessaire de rappeler les réactions des composés analogues bis(cyclopentadiényliques) mono-oxo du thorium et de l'uranium [An(Cp")$_2$(=O)] (An = Th, U ; Cp" = C_5H_3 ^{t}Bu$_3$H$_2$) avec Me_3SiCN qui conduisent à deux complexes isostructuraux différents de type cyanure [U(Cp")$_2$(OSiMe$_3$)(**CN**)] dans le cas de l'uranium[62] et de type isocyanure [Th(Cp")$_2$(OSiMe$_3$)(**NC**)] avec le thorium.[63] Des coordinations différentes de l'ion cyanure, par l'atome de carbone ou celui d'azote, ont déjà été observées dans les précédents chapitres entre le cérium(III) et l'uranium(III), et aussi entre l'uranium(III) et l'uranium(IV) (voir introduction générale).

A l'examen de la réactivité très différente des espèces [An(Cot)$_2$] (An = U, Th) et sachant que l'addition d'ions cyanure sur l'uranocène ne conduit qu'au seul complexe monométallique [U(Cot)$_2$(CN)][NEt$_4$], il était intéressant d'étudier la réactivité du thorocène vis-à-vis de l'ion cyanure afin de voir si une chimie plus riche et plus variée pouvait être accessible, avec l'obtention soit d'espèces présentant une géométrie coudée, soit de composés polycyanures résultant du déplacement du ligand Cot, et enfin d'observer si un des modes de coordination du ligand CN sur l'ion thorium est privilégié.

Le travail présenté dans ce chapitre a été développé à la suite de la découverte par J.-C. Berthet du comportement particulier du thorocène qui, au contraire de l'uranocène, réagit avec des bases de Lewis neutres L monodentes et bidentes (L = pyridine, 4,4'-bipyridine, ^{t}BuNC, 1,10-phénanthroline, Me$_4$phénanthroline, bipyridine) pour former facilement les adduits [Th(Cot)$_2$(L)]

à la géométrie coudée.[64] Ces résultats seront intégrés tout au long du chapitre afin de comparer les différents systèmes entre eux. Je présenterai donc mon travail concernant les réactions du thorocène [U(Cot)$_2$] avec les sels MX (X = N_3, CN et M = Na, NR_4 avec R = alkyl). Je m'efforcerai de mettre en lumière les différences entre l'uranium et le thorium, tant en termes de réactivité que de stabilité, et de les corréler au nombre différent d'électrons 5f ainsi qu'à leur acidité de Lewis distincte.

1. Réactions des actinocènes [An(Cot)$_2$] (An = Th, U) avec les sels de sodium NaX (X = CN, N_3, H)

Le thorocène [Th(Cot)$_2$] est un complexe insoluble dans les solvants organiques tels que $CHCl_3$, CCl_4, benzène et acétone mais partiellement soluble dans le THF et relativement bien soluble dans la pyridine. Cette différence de solubilité a été récemment mise en évidence au laboratoire par le changement notable de couleur, de jaune à orange, lorsque [Th(Cot)$_2$] est solubilisé dans la pyridine, et elle a été à l'origine de la découverte des complexes neutres [Th(Cot)$_2$(L)]. Cependant, l'adduit [Th(Cot)$_2$(py)] est relativement peu stable et le séchage sous vide primaire régénère [Th(Cot)$_2$], reflétant la faible interaction de la pyridine avec le centre métallique. Ces récents résultats nous ont incité à étudier la réactivité du thorocène, et également de l'uranocène, avec les ions X^- = CN^-, N_3^-, H^- sous la forme de sels de sodium NaX en présence de 18-C-6 (pour la solubilité) afin d'établir une comparaison de leur réactivité (Figure 67).

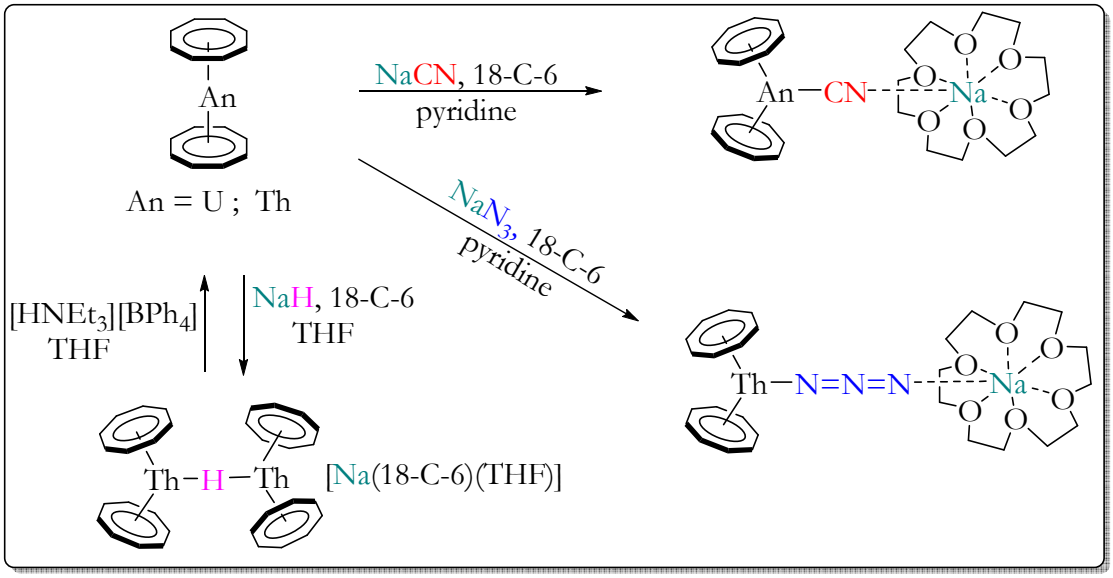


Figure 67 : Réactions de [An(Cot)$_2$] (An = U, Th) avec les sels de sodium NaX (X = CN^-, N_3^-, H^-) en présence de 18-C-6.

1.1 Complexation de Na(18-C-6)CN sur les actinocènes [An(Cot)$_2$] : synthèse du complexe mono-cyanure [Th(Cot)$_2$(CN)][Na*] (Na* = Na(18-C-6) ; 1·[Na*])

L'addition d'un excès de NaCN à une solution équimolaire de 18-C-6 et [Th(Cot)$_2$] dans la pyridine conduit rapidement à une solution orange. La formation unique et quantitative du complexe [Th(Cot)$_2$(CN)][Na*] (Na* = Na(18-C-6) ; **1·[Na*]**) est observée par RMN ^{1}H après 3 h de sonication dans un bain à ultrasons et après 20 h d'agitation magnétique. Après évaporation du solvant et extraction au THF, le complexe mono-cyanure **1·[Na*]** est isolé avec un rendement de 82%. Le spectre de RMN ^{1}H dans la pyridine-d_5 montre un singulet dans la zone diamagnétique relatif au ligand Cot qui se trouve à δ = +6,60, déblindé par rapport à celui du précurseur [Th(Cot)$_2$] à δ = +6,28. La même réaction avec [U(Cot)$_2$] dans la pyridine requiert des conditions expérimentales plus dures, notamment du fait de sa très faible solubilité. Après 48 h à 90 °C, des cristaux verts de [U(Cot)$_2$] sont encore présents dans la solution marron après refroidissement à température ambiante. Cependant, le spectre de RMN ^{1}H dans la pyridine-d_5 confirme la formation du complexe anionique monocyanure [U(Cot)$_2$(CN)][Na*] (singulet à δ(Cot) = −32,44) ainsi que la présence résiduelle de [U(Cot)$_2$] (δ(Cot) = −37,7). Ce signal est très proche de celui rapporté pour le dérivé [U(Cot)$_2$(CN)][NEt$_4$] (δ(Cot) = −32,18).[49]

Le spectre IR de **1·[Na*]** montre une forte bande de vibration ν(C≡N) à 2108 cm^{-1}, différente de celle située à 2073 cm^{-1} pour l'espèce [U(Cot)$_2$(CN)][NEt$_4$] à cyanure terminal.[49] Cette grande variation de fréquence est typiquement observée, dans la littérature et dans les chapitres précédents, entre composés à cyanures terminaux et pontants, ainsi que lors du changement de la nature du cation associé à des espèces métalliques anioniques.[65,66]

Cette observation, suggérant que **1·[Na*]** n'a pas de cyanure terminal, a pu être confortée par l'obtention de cristaux de [Th(Cot)$_2$(CN)][Na*] par recristallisation dans le THF à chaud, et dont la structure est présentée sur la Figure 68. Le complexe est coudé comme son analogue de l'uranium [U(Cot)$_2$(CN)][NEt$_4$], mais se distingue de celui-ci par le caractère bidente du ligand cyanure, lié à la fois à l'ion Th^{4+} (par l'atome de carbone) et à l'atome de sodium (par l'atome d'azote), qui est encagé dans l'éther couronne 18-C-6.

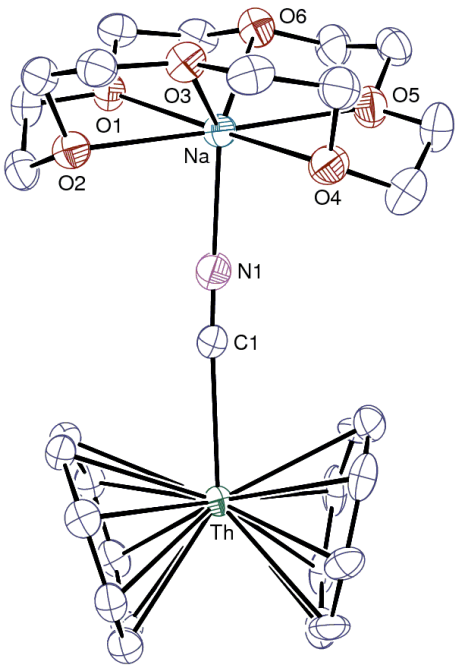


*Figure 68 : Vue ORTEP du complexe [Th(Cot)$_2$(CN)][Na(18-C-6)] (**1·[Na*]**). Les atomes d'hydrogène ont été omis.*

Une sélection de distances et d'angles du complexe **1·[Na*]** est donnée dans le Tableau 19. Les atomes de carbone des cycles aromatiques cyclooctatétraényliques sont coplanaires avec une déviation maximale (moindres carrés) de 0,05 Å. Seulement trois complexes métalliques avec le fragment $M_f(Cot)_2$ coudé étaient connus, c.-à-d. [Ce(Cot^{BIG})$_2$][Li(DME)$_2$], [U(Cot^{BIG})$_2$] et [U(Cot)$_2$(CN)]$^-$, avec des angles respectifs Cg···Th···Cg (Cg = centroïde du cycle aromatique) de 167,2°, 168,7° et 153,3°. Cet angle est plus petit dans le complexe [Th(Cot)$_2$(CN)][Na*] (150,2°), et est similaire à ceux trouvés récemment par J.-C. Berthet dans les complexes neutres [Th(Cot)$_2$(py)] (153,9°), [Th(Cot)$_2$(4,4'-bipy)] (153,1°) et [Th(Cot)$_2$(CN^{t}Bu)] (154,4°) dans lesquels le métal a un nombre de coordination (nc) de 12.[64]

La distance moyenne Th−C(Cot) de 2,78(2) Å dans **1·[Na*]**, qui possède un nombre de coordination de 11, est plus grande que celle de 2,701(4) Å dans le complexe linéaire [Th(Cot)$_2$] avec un nc de 10.[50] Cette différence dans les distances reflète à la fois la différence de charge et de nombre de coordination. Toutefois, cette distance Th−C(Cot) est similaire à celles trouvées dans certains complexes mono-Cot, comme dans [Th(Cot)Cl$_2$(THF)$_2$] (2,72(2) Å)[54] ou [Th(Cot)(N{SiMe$_3$}$_2$)$_2$] (2,75(2) Å),[67] et peut être comparée à la distance moyenne de la liaison U−C(Cot) dans le complexe [U(Cot)$_2$(CN)]$^-$ (2,73(2) Å).[49]

*Tableau 19 : Sélection de distances (en Å) et d'angles (en °) pour **1·[Na*]**, **2·[Na*]** et **3·[Na*(THF)$_2$]**.*

	1·[Na*]	**2·[Na*]**	**3·[Na*(THF)$_2$]**
<Th−C(Cot)>	2,78(2)	2,78(2)	2,77(3)
Th···Cg	2,09; 2,10	2,10	2,09; 2,10
Th−C(1)/N(1)/H(1)	2,648(4)	2,518(4)	2,323(7)
X	C1−N1 1,157(6)	N1−N2 1,179(5); N2−N3 1,159(5)	
Na−X (X = N, O)	Na−N1 2,365(4) Na−O(1) 2,527(5); Na−O(2) 2,527(4) Na−O(3) 2,656(5); Na−O(4) 2,584(5); Na−O(5) 2,539(4); Na−O(6) 2,818(6)	Na−N3 2,484(4) Na−O1 2,463(4); Na−O2 2,477(4) Na−O3 2,551(4); Na−O4 2,577(4) Na−O5 2,470(4); Na−O6 2,484(4)	
Th···Th			4,5861(2)
Cg$_1$···Th···Cg$_2$	150.2	149,2	148,9; 148,7
	Th−C1−N1 176,4(3)	N1−N2−N3 178,3(5)	Th−H–Th 170,7
Cg···Th···X	105,9; 103,9	106,0; 104,8	109,4; 102,0; 105,6; 105,5

Cg : centroïde du cycle C_8. Code de symétrie pour l'hydrure **3·[Na*(THF)$_2$]** : i = 1 – *x*, –*y*, *z*.

L'affinement de la structure cristalline suggère une liaison Th−C plutôt que Th−N, en accord avec la majorité des cyanures d'actinides, et à l'exception du seul *iso*cyanure de thorium caractérisé récemment, [Th(^{t}Bu$_3$C$_5$H$_2$)$_2$(OSiMe)$_3$(NC)],[63] et des complexes du Ce(III) et de l'U(IV) décrits dans les chapitres précédents. La distance Th−C(CN) de 2,648(4) Å est similaire à celle de 2,626(4) Å dans le complexe [U(Cot)$_2$(CN)]$^-$,[49] malgré la différence de rayon ionique de ces ions actinides, reflétant ainsi une plus grande covalence de la liaison U−CN. Elle est très différente de la distance Th−C dans le complexe isonitrile [Th(Cot)$_2$(CN^{t}Bu)] (2,713(4) Å),[64] à cause notamment du caractère anionique de **1·[Na*]**. La distance C1−N1 de 1,157(6) Å est significativement plus grande que celle dans l'ion libre NEt$_4$CN (1,068(3), 0,983(3), 1,005(4) Å pour 3 molécules indépendantes)[68] mais est similaire à celle mesurée dans KCN[69] (1,169(3) Å) ou dans la configuration linéaire de HCN[70] (1,156 Å). Ceci indique une interaction Th−CN ionique et suggère un caractère de triple liaison pour le ligand cyanure. La longueur de la liaison Na−N1(CN), 2,365(4) Å, peut être comparée à d'autres distances Na−N(CN) comme par exemple celles dans le complexe polymérique de l'uranium [{U(Cp*)$_2$}$_2$(μ-CN){(μ-CN)$_2$Na(thf)}$_2$]$_\infty$, où l'atome de sodium est coordiné par deux THF, et qui sont comprises dans l'intervalle 2,335−2,380 Å,[71] ou celles dans les complexes amidures de l'uranium(IV) et (V) dans lesquels l'atome de sodium est entouré d'une molécule d'éther couronne 15-C-5, [U(N*)$_2$(*N,C*)(CN)][Na(15-C-5)] (2,338(9) Å)[72] et [UN*(*N,O*)$_2$(CN)][Na(15-C-5)] (2,348(7) Å).[72] Enfin, l'angle Th−C−N est proche de la linéarité (176,4(3)°) et est similaire à l'angle U−C−N de 177,7(3)° rapporté pour l'anion [U(Cot)$_2$(CN)]$^-$.[73] L'angle C−N−Na de **1·[Na*]** est quant à lui de 169,2(4)°, et suggère une légère gêne stérique entre les cycles Cot et la molécule d'éther couronne.

Des conditions expérimentales plus drastiques sont nécessaires pour obtenir [U(Cot)$_2$(CN)][Na*], dont la formation n'est pas quantitative. Cette différence suggère une réactivité plus marquée de [Th(Cot)$_2$] par rapport à [U(Cot)$_2$], due à la plus grande acidité de Lewis de Th^{4+} et à un accès plus facile de l'anion au centre métallique du fait d'une plus grande mobilité des ligands Cot sur le thorium. De plus, la stabilité de [Th(Cot)$_2$(CN)]$^-$ est nettement plus grande que celle de [U(Cot)$_2$(CN)]$^-$ car ce dernier libère facilement le ligand CN$^-$ dans des solvants organiques tels que l'acétonitrile, le dichlorométhane ou le toluène. Malgré de nombreux essais, [U(Cot)$_2$(CN)][Na*] n'a pu être cristallisé et sa structure n'est pas connue. Néanmoins, nous pouvons supposer que la géométrie de ces deux espèces homologues sont similaires car il existe dans la littérature[72] et dans les chapitres précédents des systèmes U−CN−M* (M* = Na ou K avec des éthers couronnes). Au vu de l'ensemble des complexes organométalliques cyanures de l'uranium obtenus jusqu'à présent, qui présentent une coordination U−C(CN), et surtout étant donné le mode de liaison U−CN dans le complexe [U(Cot)$_2$(CN)][NR$_4$], il est raisonnable de

considérer que le mode de coordination par l'atome de carbone U−CN dans **1·[Na*]** est le plus probable.

1.2 Réactivité des actinocènes [An(Cot)$_2$] avec les ions azoture et hydrure : synthèse du complexe azoture et bimétallique hydrure [Th(Cot)$_2$(N$_3$)][Na*] (Na* = Na(18-C-6) ; 2·[Na*]) et [{Th(Cot)$_2$}$_2$(μ-H)][Na*(THF)$_2$] (3·[Na*(THF)])

L'ion cyanure est l'un des ligands les plus coordinants, et au vu de sa fixation aisée au thorocène, il était intéressant d'examiner la coordination d'autres anions (autres que les halogénures) moins réactifs. Les anion N_3^- et H^- possèdent respectivement un pouvoir coordinant moyen et faible et leur taille semble appropriée pour qu'ils puissent venir se loger entre les deux ligands Cot des actinocènes [An(Cot)$_2$] (An = Th, U). De plus, l'utilisation d'azoture dans les complexes des éléments f est un thème d'actualité dû à la potentialité de ces composés à se transformer en nitrures. De telles espèces sont intéressantes sur le plan fondamental pour étudier les liaisons multiples An−ligand et, dans le domaine du nucléaire, les nitrures d'actinides sont considérés comme matériaux possibles dans les réacteurs de génération IV.[74–76] J'ai synthétisé les complexes azoture [Th(Cot)$_2$(N$_3$)]$^-$ et hydrure [{Th(Cot)$_2$}$_2$(μ-H)]$^-$ avec J. C. Berthet et N. Garin.

L'uranocène ne réagit pas en présence d'un excès de Na*N$_3$ ou de Na*H dans le THF ou la pyridine, et seuls des cristaux verts de [U(Cot)$_2$] sont récupérés dans les milieux réactionnels. Néanmoins, avec Na*H, le spectre de RMN ^{1}H dans la pyridine-d_5 montre un signal correspondant au ligand Cot à δ = −35,8, différent de celui de [U(Cot)$_2$] (δ = −37,7) et de [U(Cot)$_2$]K (δ(Cot) ~−32 ppm). Cependant, aucun signal correspondant à un hydrure « U−H » n'a pu être détecté dans la zone [+360 ; −60 ppm], laissant ainsi supposer un équilibre rapide entre [U(Cot)$_2$] et son analogue réduit de l'U(III).

Au contraire, la réaction de [Th(Cot)$_2$] avec Na*X (X = N_3^- et H^-) suit un autre chemin et conduit à la formation de complexes anioniques de type [Th(Cot)$_2$X]$^-$ qui mettent encore en évidence la supériorité du thorocène dans la fixation des bases de Lewis. Le complexe azoture [Th(Cot)$_2$(N$_3$)][Na*] (**2·[Na*]**) est préparé par reflux d'une solution de [Th(Cot)$_2$] et NaN$_3$ dans la pyridine en présence d'un équivalent de 18-C-6. Après 24 h à 25 °C, la suspension orange est filtrée et après l'évaporation du solvant, **2·[Na*]** est obtenu pur avec un rendement de 62%. Le spectre de RMN ^{1}H dans la pyridine-d_5 révèle un signal Cot à δ = +6,56, distinct de celui du thorocène, témoignant de la coordination de l'azoture. La présence du groupe N$_3$ est confirmée

par le spectre IR qui montre une bande intense et caractéristique $\nu_{asym}(N_3)$ à 2075 cm^{-1}. Aucun complexe azoture du thorium n'est connu à ce jour, mais cette fréquence de vibration peut être comparée à celles de complexes de l'uranium possédant une liaison $U-N_3-M$ (M = métal alcalin). Cette valeur est légèrement inférieure à celle trouvée avec les complexes amidures de l'uranium(IV) ou (V) à azoture pontant, aux alentours de 2100 cm^{-1}: 2114 cm^{-1} pour $[U(N^*)_2(N,C)(N_3)]Na$, 2104 cm^{-1} pour $[U(N^*)(N,N)(N_3)_2]Na$ et 2119 cm^{-1} pour $[U(N^*)(N,O)_2(N_3)]Na$.[77]

Le traitement de $[Th(Cot)_2]$ par NaH et un équivalent de 18-C-6 dans le THF a été réalisé dans le but de préparer soit le composé hydrure $[Th(Cot)_2(H)]^-$ soit le complexe du Th(III) $[Th(Cot)_2]^-$. Après 24 h à la température ambiante, la couleur de la suspension initialement jaune a viré au vert. Après filtration, le produit est extrait au THF par Soxhlet et après l'évaporation du solvant, celui-ci est isolé sous la forme d'une poudre verte. Le spectre de RMN ^1H dans le THF-d_8 révèle la présence de deux signaux à δ = +6,30 et +13,4, attribuables respectivement aux ligands Cot et hydrure, et qui s'intègrent dans un rapport de 32 : 1 suggérant, non pas la formation de $[Th(Cot)_2(H)]^-$, mais d'un complexe hydrure binucléaire de type $[\{Th(Cot)_2\}(\mu\text{-}H)]^-$, dont l'existence sera confirmée par diffraction des rayons X. La résonance du ligand hydrure est plus blindée que dans le complexe dimérique du thorium à hydrures pontants $[Th(C_5Me_5)_2H(\mu\text{-}H)]_2$ (δ(H) = +19,2),[78] mais similaire à celles des complexes tris(cyclopentadiényliques) à hydrure terminal $[Th(R_nC_5H_{5-n})_3H]$ (δ(H) = +12,81-15,4).[79–81] La présence de l'hydrure dans le produit isolé est mise en évidence expérimentalement par le fort dégagement gazeux de H_2 et la formation du produit de départ $[Th(Cot)_2]$ lors du traitement par $[HNEt_3][BPh_4]$ dans le THF. Ni l'addition d'un large excès de Na*H, ni l'augmentation du temps de réaction ne conduisent à une évolution du spectre de RMN ^1H, démontrant la stabilité du produit. Cependant, celui-ci n'est pas stable dans la pyridine, dans laquelle on constate la formation d'un mélange 1:1 de $[Th(Cot)_2]$ et d'un produit non identifié.

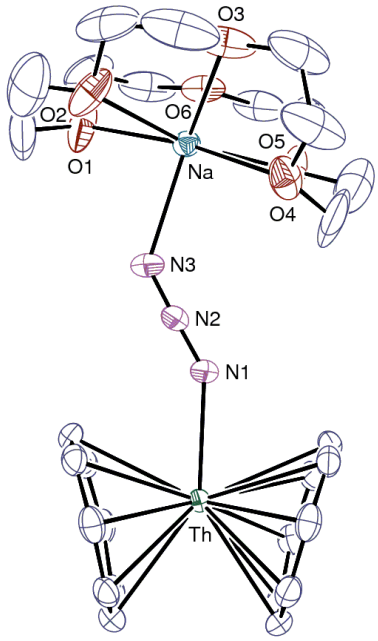


*Figure 69 : Vue ORTEP du complexe [Th(Cot)$_2$(N$_3$)][Na(18-C-6)] (**2·[Na*]**). Les atomes d'hydrogène ont été omis.*

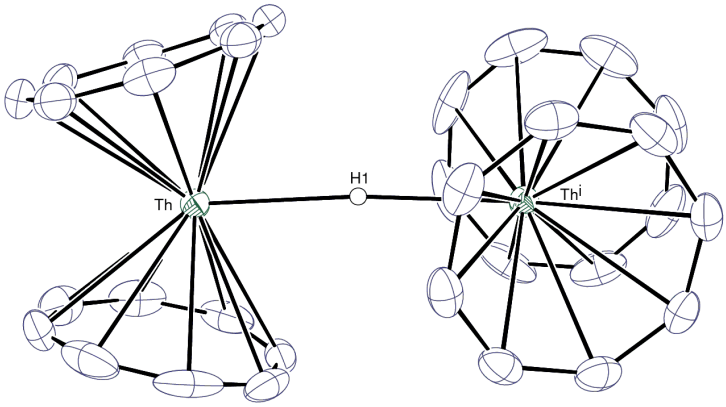
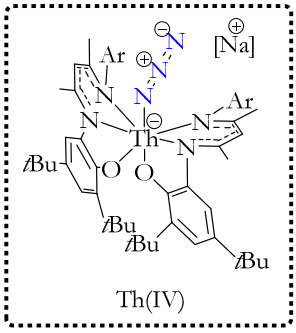


*Figure 70 : Vue ORTEP de l'anion [{Th(Cot)$_2$}$_2$(μ-H)]$^-$ dans le complexe **3·[Na*(THF)$_2$]**. Les atomes d'hydrogène (sauf pour l'hydrure) et le contre-ion ont été omis.*

La diffusion lente d'éther diéthylique dans une solution de **2·[Na*]** dans la pyridine permet d'obtenir des cristaux jaunes de qualité suffisante pour la diffraction des rayons X. Des cristaux jaune vert de [{Th(Cot)$_2$}$_2$(μ-H)][Na(18-C-6)(THF)$_2$] (**3·[Na*(THF)$_2$]**) sont obtenus après refroidissement lent d'une solution à reflux du produit dans le THF. Les anions [Th(Cot)$_2$(N$_3$)]$^-$ dans **2·[Na*]** et [{Th(Cot)$_2$}$_2$(μ-H)]$^-$ dans **3·[Na*(THF)$_2$]** sont représentés sur les Figures 69 et 70 et une sélection d'angles et distances est présentée dans le Tableau 19. Le complexe **2·[Na*]** est, avec le composé [Th(^{t}BuNNO)$_2$(N$_3$)][Na*] (^{t}BuNNO = ligand N-aryloxy-β-diketiminate)[82] isolé par la suite au laboratoire par F. Dulong lors de sa thèse de doctorat et représenté sur la Figure 71, le premier complexe azoture de thorium tétravalent caractérisé par sa structure cristalline. La structure de l'anion [Th(Cot)$_2$(N$_3$)]$^-$ ressemble à celle de l'analogue cyanure, le ligand N$_3$ étant lié par l'atome d'azote N3 au cation sodium entouré par l'éther couronne. La

structure de l'anion $[\{Th(Cot)_2\}_2(\mu\text{-}H)]^-$ peut être comparée à celle de $[Th(Cp^*)_2H(\mu\text{-}H)]_2$.[78] L'ion hydrure est sur un centre de roto-inversion et ponte deux fragments coudés $Th(Cot)_2$ qui sont imbriqués perpendiculairement l'un à l'autre et forment un angle dièdre de 83,7° entre les plans Cg···Th···Cg et Cg^i···Th^i···Cg^i, afin de minimiser la gêne stérique.



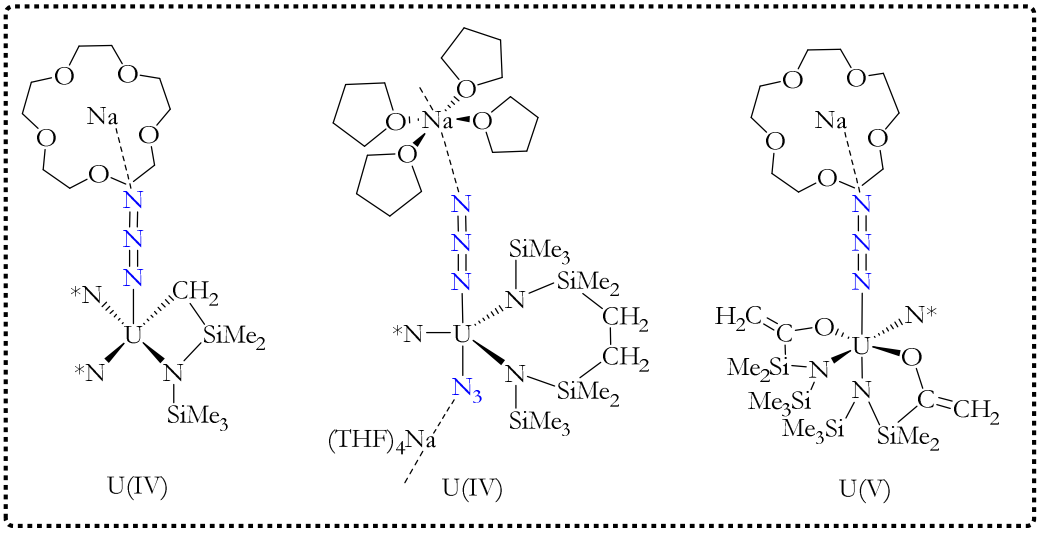
T. Cantat *et al.*
2013

Figure 71 : Composé caractérisé par diffraction des rayons X présentant une liaison Th^{IV}−N_3.

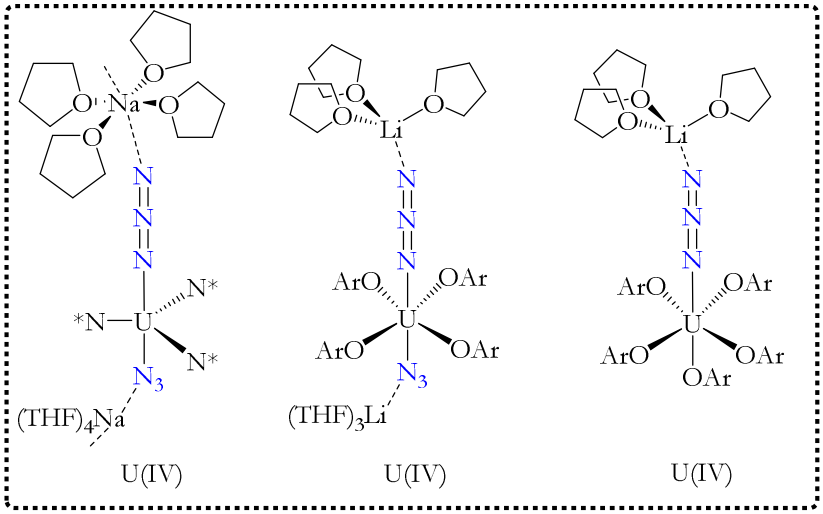
Les atomes de carbone des cycles cyclooctatétraényliques sont coplanaires avec une déviation maximale de 0,050 Å. L'angle Cg···Th···Cg dans le complexe **2·[Na*]** (149°) est très proche de celui de 150,2° dans $[Th(Cot)_2(CN)][Na^*]$. Malgré la petite taille de l'hydrure, les angles Cg···Th···Cg, compris entre 148 et 149°, sont similaires à ceux trouvés dans **2·[Na*]** ou **1·[Na*]**, ce qui montre que le mode d'imbrication perpendiculaire des deux fragments $Th(Cot)_2$ dans le complexe hydrure minimise considérablement la répulsion stérique, puisque la distance Th···Th^i n'est que de 4,5861(2) Å seulement. Les distances moyennes Th−C(Cot) de 2,78(2) Å et 2,77(3) Å, respectivement, dans les complexes **2·[Na*]** et **3·[Na*(THF)$_2$]** sont identiques et égales à celles dans **1·[Na*]**, et les distances Th···Cg dans les complexes **1·[Na*]**, **2·[Na*]** et **3·[Na*(THF)$_2$]** sont dans l'intervalle 2,09−2,12 Å.

Une recherche dans la banque de données cristallographiques de Cambridge (CCDC) a permis l'identification de 30 structures de type An−$(N_3)_x$ (An = actinide et x = 1, 2) dont seulement six présentent un enchaînement U−N_3−M (M = métal alcalin) (Figure 72).[72,83] La distance Th−$N_{azoture}$ de 2,518(4) Å dans **2·[Na*]** peut cependant être comparée à la distance Th−$N_{azoture}$ de 2,460(4) Å dans le complexe $[Th(^tBuNNO)_2(N_3)][Na^*]$; les variations de ces distances reflètent principalement les nombres de coordination distincts de l'ion métallique (12 contre 7) et les richesses électroniques différentes. Néanmoins, cette distance est comprise dans l'intervalle 2,219(6)−2,564(12) Å des distances U−$N_{azoture}$.[72,83] Les distances caractéristiques N=N de l'azoture sont quasi égales (N1−N2 1,179(5) et N2−N3 1,159(5) Å), et similaires à celles reportées pour

l'ion N_3^- libre (1,168 Å) dans [PPh$_4$][N$_3$],[84] suggérant une interaction de type électrostatique avec le cation Th^{4+}.



J.C. Berthet *et al.*
2011

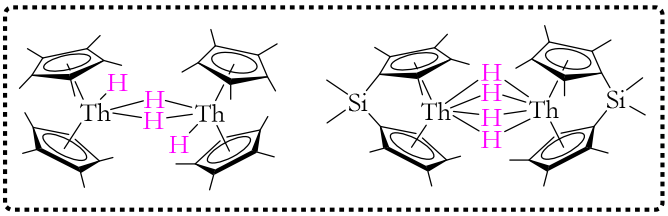


T. Hayton *et al.*
2009

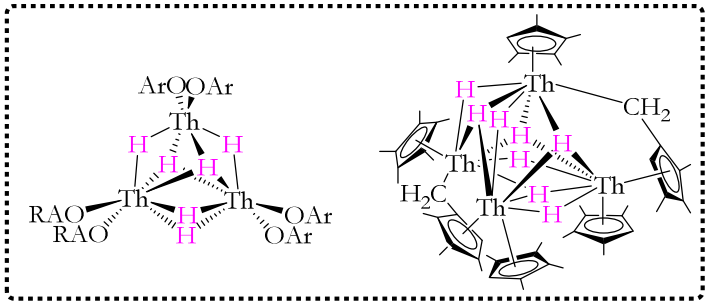
Figure 72 : Composés caractérisés par diffraction des rayons X présentant une liaison An−N$_3$−M (An = actinide ; M = alcalin).

A ce jour, il n'existe pas de complexe ayant un seul hydrure pontant deux atomes de Th^{4+} mais une recherche dans la base CCDC a permis l'identification de 4 structures de type Th−(μ-H)$_x$−Th (x = 2 à 8).[78,85–87] Elles sont représentées en Figure 73. La distance Th−H$_1$ (2,323(7) Å) dans **3·[Na*(THF)$_2$]** peut être comparée aux valeurs connues, qui varient dans un très large intervalle, 1,99(5)−2,6(1) Å, selon que l'hydrure est terminal ou pontant. Elle est proche de celle du complexe à hydrure terminal [Th(Cp*)$_3$H] (2,33(13) Å)[80] dont la distance est longue du fait de l'encombrement stérique et de la richesse électronique du composé. Cette valeur est comparable

aux distances Th−H (pontant) dans les composés organométalliques $[Th(Cp^*)_2H(\mu\text{-}H)]_2$ (2,03(1) (terminal); 2,29(3) (pontant) Å)[78] ou $[(C_5Me_4H)_4[\mu\text{-}\eta^5\text{-}C_5Me_3H(CH_2)\text{-}\kappa C]_2Th_4(\mu\text{-}H)_4\text{-}(\mu_3\text{-}H)_4]$ (2,11(5) − 2,52(5) Å)[87].



T. J. Marks *et al.*
1979 1988



D. L. Clark *et al.* 1996 W.J. Evans *et al.* 2013

Figure 73 : Composés caractérisés par diffraction des rayons X présentant une liaison Th−(H)$_x$−Th.

Enfin, la comparaison de la réactivité des actinocènes $[An(Cot)_2]$ (An = Th, U) vis-à-vis de sels de sodium Na*X (X = CN, N_3, H) conforte les résultats précédents avec les bases de Lewis neutres. Les précurseurs $[An(Cot)_2]$ coordinent l'ion cyanure mais seul le thorocène réagit avec des ligands moins coordinants comme N_3^- et H^-. Les complexes monométalliques $[Th(Cot)_2(X)]^-$ sont obtenus avec $X^- = CN^-$ et N_3^- alors qu'un complexe bimétallique est obtenu avec $X^- = H^-$. Ces premiers résultats montrent clairement la différence de comportement chimique entre le thorocène et l'uranocène. Celle-ci est certainement liée à l'acidité de Lewis plus forte de l'ion Th^{4+} (configuration $5f^0$ alors que U^{4+} est $5f^2$) et semble profiter d'une mobilité plus grande des ligands Cot autour de l'ion Th^{4+} du fait d'une interaction Th−Cot moins covalente.[28] L'obtention d'un complexe bimétallique du thorium montre la possibilité qu'un ligand bidentate comme le cyanure puisse ponter deux fragments thorocène.

2. Réactivité des actinocènes avec les sels de cyanure N^nR_4CN

Après ce travail préliminaire sur le comportement des actinocènes avec les sels Na*X, nous avons considéré la complexation des sels de cyanure NR_4CN, plus solubles dans les solvants organiques. L'utilisation de ces derniers a déjà permis d'isoler des espèces polycyanures particulières en série Bis(Cp*)[48] et amidure (chapitres 1 et 2) qui ne pouvaient être obtenues avec les sels KCN ou NaCN. Nous verrons que la variation du rapport molaire [Th(Cot)$_2$] : N^nR_4CN (R = éthyle, butyle) permet d'isoler une série de complexes cyanure mono-, poly- ou bimétalliques, au contraire de ce qui a déja été observé avec l'uranocène (Figure 74).

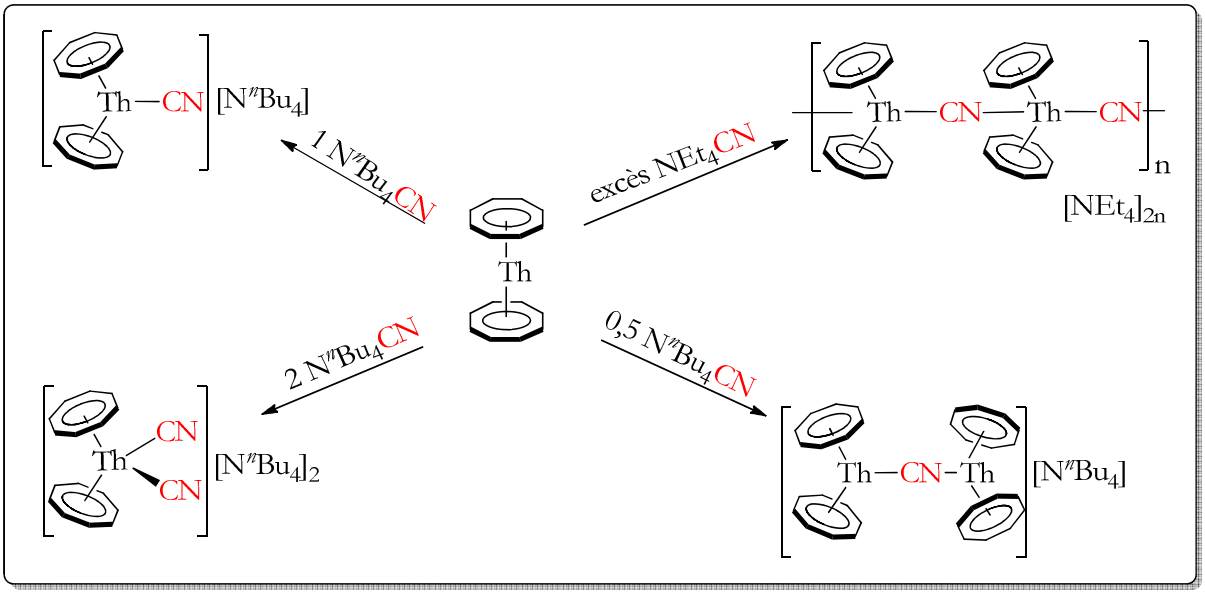


Figure 74 : Réactivité du thorocène vis-à-vis de NR_4CN.

2.1 Synthèse des complexes mono-cyanures [Th(Cot)$_2$(CN)][NR$_4$] (1·[NR$_4$]) (R = Et, ^{n}Bu) et structure cristalline de 1·[NEt$_4$].

Nous avons vu précédemment que l'addition d'un excès de NaCN à une solution équimolaire de 18-C-6 et de [Th(Cot)$_2$] dans la pyridine permettait d'isoler le complexe [Th(Cot)$_2$(CN)][Na*] (**1·[Na*]**). De manière similaire à la synthèse de [U(Cot)$_2$(CN)][NEt$_4$], [Th(Cot)$_2$] réagit avec un équivalent de NEt_4CN, pendant 15 h à reflux dans la pyridine, pour donner un précipité jaune, insoluble dans tous les solvants organiques classiques à la température ambiante. Cette insolubilité ne permet pas la caractérisation du produit par RMN. Néanmoins, des plaquettes cristallines ont pu être obtenues par refroidissement lent, jusqu'à la température ambiante, d'une solution concentrée de [Th(Cot)$_2$] et de 4 équivalents molaires de NEt_4CN à reflux. Celles-ci se

révèlent être effectivement le complexe [Th(Cot)$_2$(CN)][NEt$_4$] (**1·[NEt$_4$]**). La structure de ce composé est intéressante car elle montre, avec celle de **1·[Na*]**, l'influence manifeste des contre-ions NR_4^+ et Na^{*+} dans l'organisation de l'anion **1**$^-$ à l'état solide et permet une comparaison directe avec l'analogue de l'uranium [U(Cot)$_2$(CN)][NEt$_4$].

Ainsi, au contraire de [U(Cot)$_2$(CN)][NEt$_4$] et de [Th(Cot)$_2$(CN)][Na*] qui présentent des structures monomériques à l'état solide, la structure de **1·[NEt$_4$]** forme une chaîne unidimensionnelle infinie où chaque motif anionique [Th(Cot)$_2$(CN)]$^-$ est relié à une autre unité dans un arrangement en zigzag. Chaque fragment [Th(Cot)$_2$] est coordinné dans son plan équatorial par deux ligands cyanures. Les vues de l'environnement de l'anion et de la structure polymérique sont présentées sur la Figure 75 et une sélection de distances et d'angles dans le Tableau 21. Le complexe **1·[NEt$_4$]** est, après les complexes neutres [Th(Cot)$_2$(L)] où L est un ligand bidentate (2,2′-bipy, phen, Me$_4$phen), un rare exemple de composés [An(Cot)$_2$] contenant deux atomes donneurs dans son plan équatorial, et le premier à être anionique.

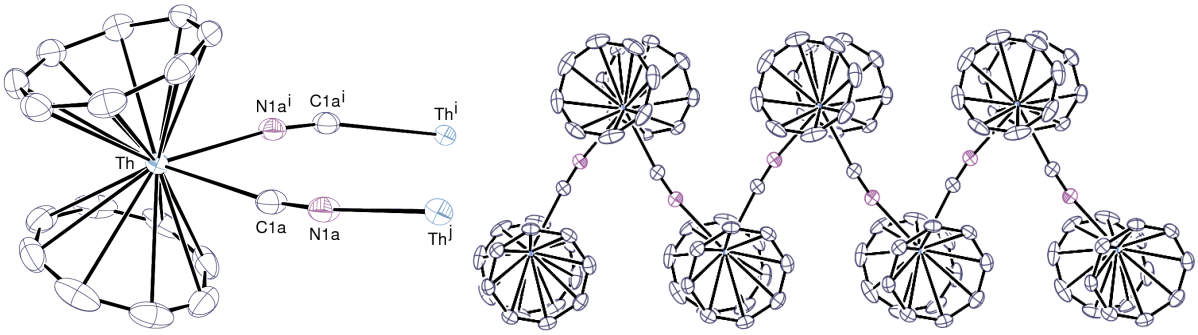


*Figure 75 : Vues ORTEP de l'anion [Th(Cot)$_2$(CN)]$^-$ et de sa structure polymérique dans **1·[NEt$_4$]**. La position des atomes de carbone et d'azote du ligand cyanure est arbitraire, les atomes d'hydrogène et les contre-ions ont été omis.*

Sa structure cristalline met en évidence, pour la première fois, que des espèces anioniques de coordinance 12 du type [Th(Cot)$_2$(L)$_2$] où L est un ligand monodentate, sont accessibles. Des tests préliminaires pour l'obtention de complexes [Th(Cot)$_2$(L)$_2$] par addition d'un excès d'isonitrile ^{t}BuNC sur [Th(Cot)$_2$(CN^{t}Bu)] ou d'un excès de NaCN et de 18-C-6 sur [Th(Cot)$_2$(CN)][Na*] ont été infructueux.[64] Les deux groupes cyanure sur l'ion Th^{4+} ne sont pas coplanaires et les atomes C1a^i et N1a sont de part et d'autre du plan défini par les atomes de Th, C1a et N1a^i. L'angle Cg···Th···Cg de 140,1°, l'une des valeurs les plus faibles de cette série de composés, est égal à celui trouvé dans l'anion [Th(Cot)$_2$(bipy)]$^-$ (140°), et comparable à celui mesuré dans les complexes à la coordinance de 12 comme [Th(Cot)$_2$(bipy)] (143,7° et 142,9° pour les deux molécules indépendantes) et [Th(Cot)$_2$(Me$_4$phen)] (144,2°).[64,88] Pour rappel, les angles dans les complexes Bis(Cot) coudés sont situés dans l'intervalle 140,0−154,3°, et les plus faibles valeurs sont celles des complexes stériquement les plus encombrés ayant un nombre de

coordination de 12. La distance Th−C(Cot) de 2,84(7) Å est plus grande de 0,04 Å que celle du complexe **1·[Na*]** et dépasse de 0,14 Å celle du thorocène linéaire [Th(Cot)$_2$][50]. Ces valeurs sont en accord avec l'augmentation de la distance métal-ligand de ~0,05 Å lors de l'augmentation respectif d'une et deux unités du nombre de coordination. Cette différence dans les distances M−C(Cot) peut être comparée à celle dans les complexes coudés [U(Cot)$_2$(CN)]$^-$ et linéaire [U(Cot)$_2$] où la distance U−C(Cot) de [U(Cot)$_2$] s'avère être plus courte de ~ 0,082 Å.[49] Celle-ci est aussi similaire à celles rapportées dans les complexes [Th(Cot)$_2$(L$_2$)] neutre [L$_2$ (ligand bidente) = bipy (2,82(4) Å) ; Me$_4$phen (2,81(4) et 2,82(4) Å pour les deux molécules indépendantes)] et anionique [Th(Cot)$_2$(bipy)]$^-$ (2,86(4) Å).[64,88] Pour les raisons évoquées dans l'introduction générale (éléments de symétrie), il n'est pas possible de déterminer la position relative des atomes de carbone et d'azote dans les cyanures pontants. Néanmoins, les deux distances Th−C/N(CN) de 2,625(3) et 2,635(3) Å sont similaires, ainsi que celle de C−N 1,175(4) Å, et sont proches de celles mesurées dans le complexe monocyanure **1·[Na*]** (Th−C 2,648(4) Å ; C1−N1 1,157(6) Å).

Dans le but de contourner le problème relatif à l'insolubilité de **1·[NEt$_4$]**, et d'obtenir des complexes cyanures solubles et détectables par RMN, le contre ion Et$_4$N$^+$ a été remplacé par son dérivé plus soluble ^{n}Bu$_4$N$^+$. La réaction de [Th(Cot)$_2$] avec un équivalent de N^{n}Bu$_4$CN dans la pyridine permet d'isoler, après lavage au toluène, le complexe jaune [Th(Cot)$_2$(CN)][N^{n}Bu$_4$] (**1·[N^{n}Bu$_4$]**) avec un rendement de 87%. Un très léger décalage des signaux RMN des ligands Cot est observable entre **1·[Na*]** et **1·[N^{n}Bu$_4$]** passant de δ = +6,60 à +6,57. Ces signaux sont relativement déblindés par rapport à la résonance δ = +6,28 pour le complexe neutre [Th(Cot)$_2$(py)].[64]

Toutes les tentatives de cristallisation de **1·[N^{n}Bu$_4$]** ont été vaines. Toutefois, des plaquettes cristallines jaunes d'un complexe trinucléaire [{Th(Cot)$_2$(μ-CN)}$_2$Th(Cot)$_2$][N^{n}Bu$_4$]$_2$·pyridine (**5·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**·pyridine), d'un dérivé binucléaire [{Th(Cot)$_2$}$_2$(μ-CN)][N^{n}Bu$_4$] (**4·[N^{n}Bu$_4$]**) et d'un complexe monométallique bis-cyanure [Th(Cot)$_2$(CN)$_2$][N^{n}Bu$_4$]$_2$ (**6·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**) ont été obtenues, de façon reproductible, à partir d'un mélange équimolaire de [Th(Cot)$_2$] et N^{n}Bu$_4$CN dans la pyridine. La formation de ces oligomères à partir de **1·[N^{n}Bu$_4$]**, alors que **1·[NEt$_4$]** est un polymère 1D, montre le rôle très important du contre ion NR$_4^+$ dans la cristallisation des complexes du type [Th(Cot)$_2$(CN)][NR$_4$], vraisemblablement pour des raisons de solubilité. Ces anions bi et trinucléaires peuvent être vus comme des intermédiaires dans la formation du dérivé polymérique. Les spectres de RMN ^{1}H montrent un seul singulet correspondant au ligand Cot du complexe **1·[N^{n}Bu$_4$]** et qui serait le signal moyen de plusieurs espèces polynucléaires présentes en solution. Les spectres IR de **1·[NEt$_4$]** et **1·[N^{n}Bu$_4$]** montrent une seule bande d'absorption

ν(C≡N) à 2099 et 2106 cm^{-1}, respectivement, suggérant la formation après évaporation du solvant, d'un seul et unique produit polymérique à l'état solide (voir section 2.5).

2.2 Synthèse du complexe binucléaire [{Th(Cot)$_2$}$_2$(μ-CN)][N^{n}Bu$_4$] (4·[N^{n}Bu$_4$]) et tentatives de formation du complexe hétéro-bimétallique Th-CN-U

Plusieurs essais de formation des complexes [{Th(Cot)$_2$}$_2$(μ-CN)][N^{n}Bu$_4$] (**4·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**) et [{Th(Cot)$_2$(μ-CN)}$_2$Th(Cot)$_2$][N^{n}Bu$_4$]$_2$ (**5·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**) ont été tentés en mélangeant [Th(Cot)$_2$] et N^{n}Bu$_4$CN dans les rapports molaire respectifs de 2:1 et 3:2. Le spectre de RMN ^{1}H dans la pyridine-d_5 du mélange 3:2 révèle trois signaux de Cot superposés entre δ = +6,57 et +6,55, suggérant soit la présence de plusieurs espèces en équilibre lent, soit la formation du produit souhaité. Plusieurs tentatives ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales à l'échelle préparative, conduisant toutes à la formation en grande quantité de cristaux du complexe bimétallique **4·[N^{n}Bu$_4$]** et le trimétallique **5·[N^{n}Bu$_4$]$_2$** n'a jamais pu être isolé.

En présence d'une quantité inférieure à 0,5 équiv. molaire de N^{n}Bu$_4$CN, [Th(Cot)$_2$] est transformé dans la pyridine, et après lavage au THF, en un solide jaune. Les analyses élémentaires (%N et %H) ainsi que le spectre de RMN ^{1}H dans la pyridine-d_5 confortent l'hypothèse de la formation du complexe binucléaire [{Th(Cot)$_2$}$_2$(μ-CN)][N^{n}Bu$_4$] (**4·[N^{n}Bu$_4$]**). Celui-ci présente un signal du ligand Cot à δ = +6,57, déblindé par rapport à celui du complexe [Th(Cot)$_2$(py)] (δ = +6,28), et qui s'intègre pour 32H par rapport aux 36H du contre-ion N^{n}Bu$_4^+$. Le complexe **4·[N^{n}Bu$_4$]** est isolé avec un rendement de 79%. Il est partiellement soluble dans le THF et très faiblement soluble dans le toluène. Sa structure a été résolue par diffraction des rayons X et est présentée dans la section suivante. Au contraire, l'uranocène ne réagit pas avec 0,5 équivalent de N^{n}Bu$_4$CN dans la pyridine-d_5 pour donner le complexe analogue [{U(Cot)$_2$}$_2$(μ-CN)][N^{n}Bu$_4$], qui n'a jamais été détecté par RMN ^{1}H. Le spectre montre exclusivement la formation du mono-cyanure [U(Cot)$_2$(CN)][N^{n}Bu$_4$] en mélange avec l'uranocène, dont une bonne partie cristallise sous la forme de gros cristaux verts.

La formation aisée de **4·[N^{n}Bu$_4$]**, nous a incité à étudier la formation d'un complexe du type Th−(CN)−U. Différentes voies de synthèses ont été mises en jeu avec le sel N^{n}Bu$_4$CN qui confère la plus grands solubilité aux espèces finales. Ainsi, un mélange équimolaire de [Th(Cot)$_2$], [U(Cot)$_2$] et N^{n}Bu$_4$CN, ou le traitement de [U(Cot)$_2$(CN)][NEt$_4$] avec [Th(Cot)$_2$], et inversement, la réaction de [Th(Cot)$_2$(CN)][N^{n}Bu$_4$] avec [U(Cot)$_2$] ont été effectués, tous dans la pyridine. Les

spectres de RMN ^{1}H de ces suspensions vert foncé révèlent plusieurs signaux intenses entre δ = +6,48 et +6,45 ainsi que des signaux larges et de faible intensité entre −34,39 et −35,25. Ces différentes résonances sont attribuables respectivement à des espèces cyanures non identifiées du thorocène (diamagnétiques) et de l'uranocène (paramagnétiques). Dans tous les cas, la diffusion d'éther diéthylique ou de pentane dans les diverses solutions a conduit à la formation de cristaux de l'uranocène et des complexes cyanure bi- ou trinucléaires **4·[N^{n}Bu$_4$]** et **5·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**. Ce résultat suggère que dans la série des actinocènes, l'ion cyanure se coordine de préférence à l'ion Th^{4+} plutôt que U^{4+}, et que le complexe hétéro bimétallique [(Cot)$_2$Th(μ-CN)U(Cot)$_2$][N^{n}R$_4$]$_2$ est inaccessible.

2.3 Structures cristallines des complexes binucléaires 4·[N^{n}Bu$_4$] et 4.[Na*(py)$_2$]·2pyridine et du complexe trinucléaire [{(Cot)$_2$Th(μ-CN)}$_2$Th(Cot)$_2$][N^{n}Bu$_4$]$_2$ (5·[N^{n}Bu$_4$]$_2$·pyridine).

Comme mentionné précédemment, de larges plaquettes cristallines jaunes de **4·[N^{n}Bu$_4$]** et **4·[Na*(py)$_2$]**·2pyridine ont été obtenues respectivement par diffusion lente d'éther diéthylique dans une solution concentrée dans la pyridine et par diffusion lente de pentane dans un mélange 0,5:1 de 18-C-6 et de [Th(Cot)$_2$] en présence d'un excès de NaCN dans la pyridine. Deux vues des anions [{Th(Cot)$_2$}$_2$(μ-CN)]$^-$ dans les complexes **4·[N^{n}Bu$_4$]** et **4·[Na*(py)$_2$]**·2pyridine ainsi qu'une sélection de distances et d'angles sont présentées sur la Figure 76 et dans le Tableau 20. Comme dans tous les complexes polymétalliques comportant un ligand cyanure pontant et possédant un élément de symétrie, le ligand cyanure est nécessairement désordonné dans les complexes **4·[N^{n}Bu$_4$]** et **4·[Na*(py)$_2$]**·2pyridine.

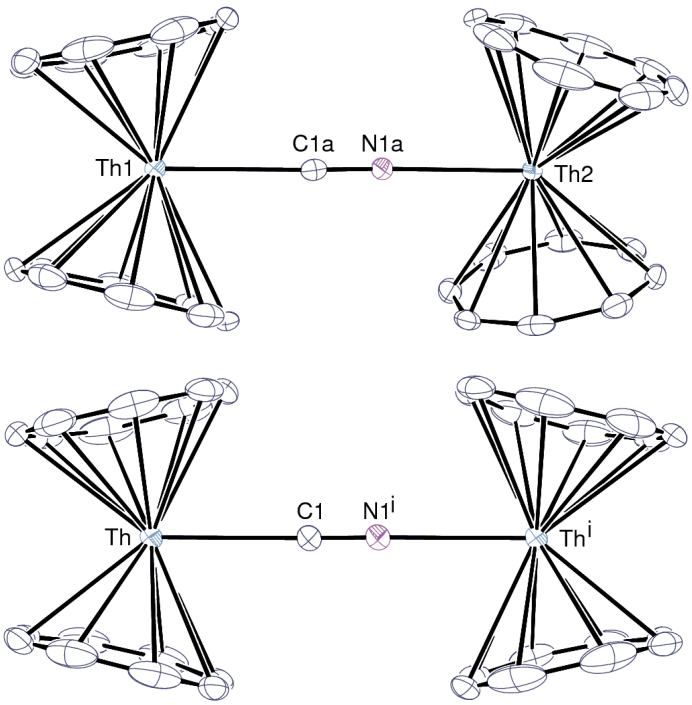


*Figure 76 : Vues ORTEP de l'anion [{Th(Cot)$_2$}$_2$(μ-CN)]$^-$ dans les complexes **4·[N^{n}Bu$_4$]** (en haut) et **4·[Na*(py)$_2$]**·2pyridine (en bas). Les positions des atomes C et N du cyanure sont arbitraires. Les atomes d'hydrogène ainsi que les contre-ions ont été omis.*

L'anion [{Th(Cot)$_2$}$_2$(μ-CN)]$^-$ dans **4·[Na*(py)$_2$]**·2pyridine est centrosymétrique, alors que les plans définis par (Cg$_1$, Th, Cg$_2$) et (Cg$_1^i$, Th^i, Cg$_2^i$) des deux fragments [Th(Cot)$_2$] coudés dans **4·[N^{n}Bu$_4$]** forment un angle dièdre de 17,9°. Cette géométrie est très différente de celle de l'hydrure [{Th(Cot)$_2$}$_2$(μ-H)]$^-$ où les deux fragments [Th(Cot)$_2$] sont forcés à être perpendiculaires pour des raisons stériques. Dans les cas présents, la distance moyenne Th···Th de 6,4 Å dans les anions de **4**$^-$ est suffisamment grande pour supprimer toute contrainte stérique entre les deux fragments thorocène, qui adoptent ainsi un arrangement presque face-à-face. Les angles Th−N−C dans les deux anions **4**$^-$ varient entre 178,4(3)° et 178,9(4)°. Ils dévient moins de la linéarité que l'angle correspondant dans **1·[NEt$_4$]** (168,2(3)°) ou dans le complexe monométallique isocyanure [Th(^{t}Bu$_3$C$_5$H$_2$)$_2$(OSiMe)$_3$(NC)] (164,5(7)°).[63] Les atomes de carbone des cycles cyclooctatétraényliques sont coplanaires avec une déviation maximale de 0,04 Å. Les angles Cg···Th···Cg, dans un intervalle compris entre 149,9° et 151,9°, sont plus grands de 11° que celui de **1·[NEt$_4$]**, mais sont semblables à ceux mesurés dans [{Th(Cot)$_2$}$_2$(μ-H)]$^-$ (~150°) ou dans [Th(Cot)$_2$(N$_3$)]$^-$ (149°), et peuvent être comparés à celui du complexe [U(Cot)$_2$(CN)]$^-$ (153°).[49]

La distance moyenne Th−C(Cot) de 2,76 Å est proche de la valeur 2,78(2) Å trouvée dans les thorocènes [Th(Cot)$_2$(X)]$^-$ de coordinance 11. Les distances Th−C/N$_{(cyanure)}$ (2,609(3)−2,641(3) Å) sont comparables à celles des complexes bimétallique **1·[Na*]** (2,648(4) Å) et polymétallique

1·[NEt$_4$] (2,625(3); 2,635(3) Å) et similaires à celle du complexe [U(Cot)$_2$(CN)]$^-$ (2,626(4) Å), qui présentent une différence de rayon ionique.[49] Toutefois, les distances Th−C/N$_{(cyanure)}$ dans les anions **3**$^-$ sont significativement différentes de la longueur de la liaison Th−NC dans le complexe [Th(^{t}Bu$_3$C$_5$H$_2$)$_2$(OSiMe)(NC)] (2,454(4) Å).[63] Enfin, les distances C−N de 1,148(6) et 1,162(4) du ligand cyanure dans **4·[Na*(py)$_2$]**·2pyridine et **4·[N^{n}Bu$_4$]** sont identiques à celle trouvée dans **1·[Na*].**

*Tableau 20 : Sélection de distances (Å) et d'angles (°) pour **4·[Na*(THF)$_2$]**·2pyridine et **4·[N^{n}Bu$_4$]**.*

	4·[Na*(py)$_2$]·2pyridine	**4·[N^{n}Bu$_4$]**
<Th−C(Cot)>	2,76(2)	2,76(2); 2,76(3)
Th···Cg^a	2,09; 2,10	2,09; 2,09; 2,08; 2,09
Th−C(1)/N(1)	2,638(3)	2,641(3); 2,609(3)
C−N	1,148(6)	1,162(4)
Na−X (X = N, O)	Na−N2 2,457(4); Na−O1 2,745(2) Na−O2 2,772(3); Na−O3 2,724(3)	
Th···Th	6,4242(4)	6,4113(3)
Cg$_1$···Th···Cg$_2$	151,3	151,9; 149,9
Th−C−N	178,9(4)	178,6(3); 178,4(3)
Cg···Th−X	104,0; 104,6	104,3; 103,8; 104,8; 105,2

Cg : centroïde du cycle C$_8$. Code de symétrie pour **4·[Na*(py)$_2$]·2py**: i = 2 – *x*, 1 – *y*, 1 – *z*

Dans le complexe trimétallique [{Th(Cot)$_2$(μ-CN)}$_2$Th(Cot)$_2$][N^{n}Bu$_4$]$_2$ (**5·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**·pyridine), les atomes C et N des ligands cyanure pontants ont été placés de manière à donner le jeu le plus satisfaisant de paramètres de déplacement. Une vue de l'anion [{Th(Cot)$_2$(μ-CN)}$_2$Th(Cot)$_2$]$^{2-}$ de **5·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**·pyridine est présentée sur la Figure 77 et une sélection de distances et d'angles dans le Tableau 21.

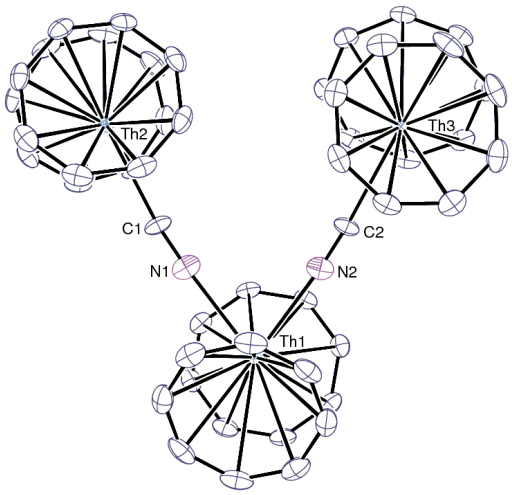


*Figure 77 : Vue ORTEP de l'anion [{(Cot)$_2$Th(μ-CN)}$_2$Th(Cot)$_2$]$^{2-}$ dans le complexe **5·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**·pyridine. Les atomes d'hydrogène et les contre-ions ont été omis.*

Comme pour les complexes **1·[NEt$_4$]** et **3·[N^{n}Bu$_4$]**, les fragments thorocènes [Th(1)]/[Th(2)] et [Th(1)]/[Th(3)] du complexe trimétallique sont décalés le long d'un axe Th−CN−Th et forment des angles dièdres de 19,6° et 9,6°, respectivement. La variation de ces angles de 0° dans **4·[Na*(py)$_2$]**·2pyridine jusqu'à 28,8° dans **1·[NEt$_4$]** démontre la grande flexibilité des ligands cyclooctatétraényliques. Là encore, les atomes de carbone du cycle Cot sont coplanaires avec une déviation maximale de 0,038 Å et les angles Cg···Th···Cg dévient notablement de la linéarité avec une valeur de 152° pour les fragments Th2 et Th3 avec une coordinance de 11 et de 142,2° pour le fragment Th1 dont le nombre de coordination est 12. Les deux groupes thorocènes distincts révèlent des distances Th−ligand similaires, avec une valeur moyenne Th−C(Cot) de 2,77(3) Å et Th−C(CN) de 2,608(3) et 2,610(3) Å. Les caractéristiques structurales des fragments Th(2) et Th(3) sont proches de celles dans les complexes **1·[Na*]** et **2·[Na*]**. La distance moyenne Th(1)···Cg (2,17 Å) est différente des distances moyennes Th(2)···Cg (2,09 Å) et Th(3)···Cg (2,09 Å) mais similaires à celles rencontrées dans **1·[NEt$_4$]**. L'angle moyen Cg···Th(1)···Cg (142,2°) est typique des complexes [Th(Cot)$_2$(L)$_2$] et [Th(Cot)$_2$(L)$_2$]$^-$ dont les angles sont compris dans l'intervalle 140,1−144,2°. Les angles Cg···Th(2/3)···Cg sont plus grands (151,7° et 152,1°) mais similaires à ceux des complexes [Th(Cot)$_2$(X)]$^-$ (X = CN, 150,2° ; X = N$_3$, 149,2° et X = H, 147,6°).

Les paramètres structuraux des deux fragments terminaux Th2 et Th3 sont identiques, et étant donné les conditions expérimentales utilisées (rapport molaire [Th(Cot)$_2$] : N^{n}Bu$_4$CN = 3:2), il semblerait que la formation de **5·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**·pyridine soit le résultat de la coordination de deux anions [Th(Cot)$_2$(CN)]$^-$ sur le thorocène [Th(Cot)$_2$] (Figure 78).

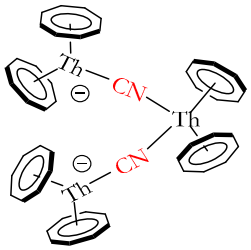


*Figure 78 : Meilleure représentation du dianion dans **5·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**.*

Enfin, la caractérisation récente de composés neutres [Th(Cot)$_2$(L)$_2$] à la coordinance de 12 et la caractérisation des anions [Th(Cot)$_2$(CN)$_2$]$^-$ dans les structures de **1·[NEt$_4$]** et **5·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**·pyridine suggèrent fortement qu'un complexe bis-cyanure du type [Th(Cot)$_2$(CN)$_2$]$^{2-}$ (**6^{2-}**) puisse être obtenu.

*Tableau 21 : Sélection de distances (Å) et d'angles (°) pour **2·[NEt$_4$]**, **5·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**·pyridine et **6·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**.*

	1·[NEt$_4$]	**5·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**·pyridine	**6·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**
<Th−C(Cot)>	2,84(7)	<Th1−C> 2,83(5) <Th2−C> 2,77(3) <Th3−C> 2,77(2)	2,84(6)
Th···Cg	2,17; 2,19	Th1···Cg 2,17; 2,17 Th2···Cg 2,09; 2,08 Th3···Cg 2,09; 2,09	Th···Cg$_1$ 2,20 Th···Cg$_2$ 2,18
Th−C(1)/N(1)	2,625(3); 2,635(3)	Th1−N1 2,601(3); Th1−N2 2,612(3) Th2−C1 2,608(3); Th3−C2 2,610(3)	Th−C1 2,675(5) Th−C2 2,685(4)
Th···Th	6,3335(2)	Th1−Th2 6,3493(3) Th1−Th3 6,3691(3)	
C−N	1,175(4)	C1−N1 1,160(4); C2−N2 1,160(4)	C1−N1 1,152(5) C2−N2 1,138(5)
Cg$_1$···Th···Cg$_2$	140,1	Cg$_1$···Th1···Cg$_2$ 142,2 Cg$_3$···Th2···Cg$_4$ 151,7 Cg$_5$···Th3···Cg$_6$ 152,1	139,0
Th−C−N	168,2(3)	C1−N1−Th1 176,3(3) C2−N2−Th1 175,4(3) N1−C1−Th2 173,7(3) N2−C2−Th3 175,9(3)	Th−C1−N1 176,0(4) Th−C2−N2 175,5(3)
Cg···Th−X	106,6; 105,8; 106,7; 105,1	Cg$_1$/Cg$_2$···Th1−N1 104,6/105,7 Cg$_1$/Cg$_2$···Th1−N2 106,1/104,4 Cg$_3$/Cg$_4$···Th2−C1 105,0/103,4 Cg$_5$/Cg$_6$···Th3−C2 103,1/104,8	Cg$_1$···Th−C1/C2 104,6/106,0 Cg$_2$···Th−C1/C2 106,8/106,2

Cg : centroïde du cycle C$_8$. Code de symétrie pour **1.[NEt$_4$]**: i = $x + 1/2, 3/2 - y, -z$; j = $x - 1/2, 3/2 - y, -z$.

2.4 Synthèse et structure du complexe bis-cyanure $[Th(Cot)_2(CN)_2][N^nBu_4]_2$ (**6·$[N^nBu_4]_2$**)

Comme lors de la préparation des complexes cyclopentadiényliques[48,71,89] $[M_f(Cp^*)_2(CN)_3]^{2-}$ (M_f = U, Ce), $[U(Cp^*)_2(CN)_3]^-$, $[U(Cp^*)_2(CN)_5]^{3-}$ et des composés décrits dans les précédents chapitres, la faible solubilité des cyanures alcalins MCN (M = Na, K) nous a obligé à utiliser des sels d'ammonium NR_4CN (R = Et, ^{n}Bu) dans le but de favoriser la formation d'espèces poly-anioniques cyanures. Toutefois, le composé polymérique insoluble **1·[NEt_4]** est obtenu par précipitation à partir de $[Th(Cot)_2]$ et d'un excès de NEt_4CN. Etant donné la plus grande solubilité des sels N^nBu_4X et sachant que l'ajout d'un excès d'ions cyanure permet de rompre les ponts dans les complexes $M_f{-}CN{-}M_f$,[48,71,89] l'utilisation du sel N^nBu_4CN pour accéder à des espèces polycyanures $[Th(Cot)_2(CN)_x]^{y-}$ nous a semblé judicieuse. Ainsi, le traitement de $[Th(Cot)_2]$ avec 2 équivalents molaires ou un excès de N^nBu_4CN permet de former le complexe bis-cyanure $[Th(Cot)_2(CN)_2][N^nBu_4]_2$ (**6·$[N^nBu_4]_2$**) qui a pu être isolé et caractérisé par diffraction des rayons X.

L'addition d'une quantité inférieure à 2 équivalents de N^nBu_4CN à une suspension de $[Th(Cot)_2]$ dans la pyridine donne rapidement une solution vert pâle par chauffage à 70 °C. Après des lavages répétés au toluène chaud, une poudre jaune de **6·$[N^nBu_4]_2$** est obtenue de façon quantitative. Le spectre de RMN ^{1}H dans la pyridine-d_5 montre un singulet attribuable aux ligands Cot à δ = +6,57, valeur similaire à celle observée pour le dérivé monoanionique, mais l'intégration des signaux indique la présence de deux cycles Cot pour deux chaînes $N^nBu_4^+$, confirmant ainsi la formation du complexe **6·$[N^nBu_4]_2$**. Celui-ci cristallise sous forme de larges plaquettes jaunes par diffusion d'éther diéthylique dans une solution de pyridine ou par refroidissement lent jusqu'à la température ambiante d'une solution concentrée dans le THF au reflux.

Parallèlement, les réactions de $[U(Cot)_2]$ avec 2 équivalents molaires ou un excès de NR_4CN (R = Et, ^{n}Bu) dans la pyridine (20 h à 90 °C) conduisent à la formation d'une espèce présentant un signal Cot en RMN ^{1}H déplacé d'environ 1 ppm par rapport à celui de $[U(Cot)_2(CN)][NR_4]$.[49] Si la formation du complexe $[U(Cot)_2(CN)_2][NR_4]_2$ peut être suspectée en solution, celle-ci n'a jamais pu être confirmée car toutes les tentatives de cristallisation ont échoué.

Le complexe **6·[N^{n}Bu$_4$]$_2$** est le premier actinocène coudé dianionique. Une vue du dianion [Th(Cot)$_2$(CN)$_2$]$^{2-}$ est présentée sur la Figure 79 avec une sélection de distances et d'angles dans le Tableau 21. Le complexe est mononucléaire ; les deux ligands cyanure terminaux sont situés dans le plan équatorial du fragment Th(Cot)$_2$ coudé, et sont liés au métal, sans ambiguïté, par leur atome de carbone.

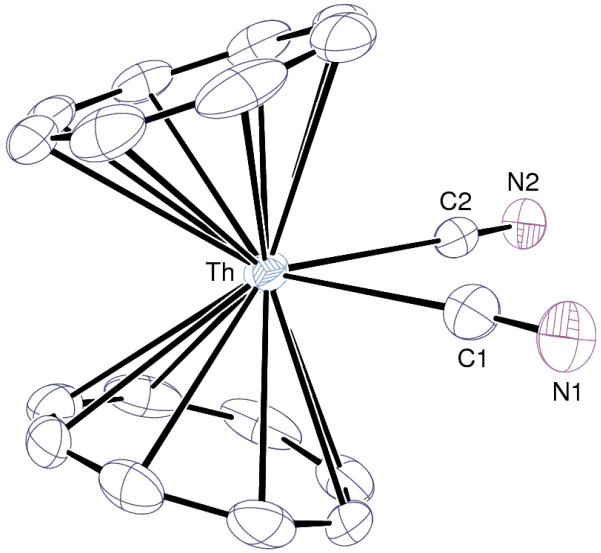


*Figure 79 : Vue ORTEP de l'anion [Th(Cot)$_2$(CN)$_2$]$^{2-}$ dans le complexe **6·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**. Les atomes d'hydrogène et les contre-ions ont été omis.*

Comme pour les autres complexes thorocènes coudés, les cycles Cot sont plans avec une déviation maximale de 0,04 Å. L'angle Cg···Th···Cg de 139,0° est le plus petit jamais rapporté pour des actinocènes coudés, mais est très proche des angles mesurés dans les espèces présentant le motif [(Cot)$_2$Th(L)$_2$]$^-$, comme **1·[NEt$_4$]** (140,1°) et le fragment central Th1 du complexe trinucléaire **5·[N^{n}Bu$_4$]$_2$** (142,2°). La faible valeur de cet angle est vraisemblablement liée aux répulsions stérique et électronique imposées par la charge dianionique et la présence de deux ligands équatoriaux.

La moyenne des distances Th−C(Cot) (2,84(6) Å) est identique à celle trouvée dans l'anion [Th(Cot)$_2$(CN)(NC)]$^-$ de **1·[NEt$_4$]** qui possède le même nombre de coordination de 12. Toutefois, les distances des liaisons Th−C(CN) (2,675(5) et 2,685(4) Å) dans **6·[N^{n}Bu$_4$]$_2$** sont légèrement plus grandes (~0,05 Å), que celles mesurées dans **1·[NEt$_4$]** (2,625(3) et 2,635(3) Å) et significativement différentes de celles dans le fragment central du complexe trinucléaire **5·[N^{n}Bu$_4$]$_2$** (2,601(3) et 2,612(3) Å). Les distances C−N, dans tous les complexes **1−6**, varient dans l'intervalle 1,138(5)−1,175(4) Å, la plus courte liaison étant mesurée dans les ligands cyanures terminaux du complexe **6·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**, ce qui peut suggérer une force de liaison plus faible avec l'ion Th^{4+}.

2.5 Analyse des données infrarouges ν(C≡N) dans les complexes 1·[Na*], 1·[N^{n}Bu$_4$], 1·[NEt$_4$], 3·[N^{n}Bu$_4$] et 6·[N^{n}Bu$_4$]$_2$

Les spectres IR des complexes **1·[Na*]**, **1·[N^{n}Bu$_4$]**, **1·[NEt$_4$]**, **4·[N^{n}Bu$_4$]** et **6·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**, réalisés dans le Nujol entre des plaques de KBr, présentent tous une bande vibrationnelle intense ν(C≡N) à 2108, 2106, 2099, 2098 et 2084 cm^{-1}, respectivement, associée à d'autres bandes d'intensité moyenne situées entre 600 et 1850 cm^{-1} et attribuables au ligand aromatique Cot.[90–92] La fréquence ν(C≡N) la plus faible est trouvée pour les cyanures terminaux du complexe **6·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**. Elle est à comparer à celle dans le complexe mono-anionique analogue de l'uranium [U(Cot)$_2$(CN)][NEt$_4$] située à 2073 cm^{-1}.[49] Cette différence indique une plus faible interaction U−CN comparée à Th−CN, puisque la fréquence ν(C≡N) décroît avec l'affaiblissement de l'interaction métal−CN,[65] et ceci est en accord avec l'observation expérimentale. Les autres complexes thorocènes ayant tous des ligands cyanures pontants, leur fréquence de résonance est supérieure en énergie. Une telle augmentation de la fréquence ν(C≡N) pour des complexes de type M−CN−M' comparés à des composés comportant un cyanure terminal M−CN est bien documentée avec les métaux d.[66] La plus grande valeur de ν(C≡N) est celle du complexe hétéro-binucléaire **1·[Na*]**. Celle-ci est environ 10 cm^{-1} plus grande que celle mesurée dans **4·[N^{n}Bu$_4$]**, et suggère que la liaison Th−CN−Na est légèrement plus forte que l'interaction homonucléaire Th−CN−Th. Ce point est important car il souligne la nécessité d'éviter l'utilisation de sels alcalins (Na^+, K^+) ou d'autres cations métalliques (Mg^{2+}ou Cu^+) lorsque l'on veut préparer des complexes cyanures des éléments f avec des cyanures terminaux ou des espèces de type M$_f$-CN-M$_f$'.[71]

Les fréquences de résonance ν(C≡N) des complexes **1**, **4** et **6** sont largement déplacées par rapport à celle de l'ion cyanure libre dans NEt$_4$CN (2050 cm^{-1}). Cette grande différence s'explique par le fait que le ligand cyanure est fortement σ-donneur et faiblement π accepteur et que la rétrodonation π* depuis l'ion métallique diamagnétique 5f^0 Th^{4+} n'est pas possible. Ces fréquences IR peuvent être comparées à celles d'autres complexes des éléments f contenant un cyanure pontant tels que [Ce(Cp*)$_2$(μ-CN)(CNtBu)]$_3$ (2102 cm^{-1}),[71] [M$_f$(Cp*)$_2$(μ-CN)(CNtSiMe$_3$)]$_3$ (M$_f$ = La, 2104 cm^{-1} ; Pr, 2108 cm^{-1} ; U, 2088 cm^{-1}),[93] [U(Cp*)$_2$(μ-CN)]$_n$ (2082 cm^{-1}),[71] ou même à certains complexes de l'uranium à cyanures terminaux tels que [U(Cot)$_2$(CN)][NEt$_4$] (2073 cm^{-1}),[73] [U(Cp*)$_2$(CN)$_5$][NEt$_4$]$_3$ (2091 cm^{-1}),[94,89] [UO$_2$(Cp*)(CN)$_3$][NEt$_4$]$_2$ (2090, 2069 cm^{-1}),[95] ou dans les métallacycles [U(N*)$_2$(*N,C*)(CN)][NEt$_4$], [U(N*)(*N,N*)(CN)$_2$][NEt$_4$] et [UN*(*N,O*)$_2$(CN)][NEt$_4$] qui sont comprises entre 2059 et 2063 cm^{-1}.[77] Néanmoins, le grand

intervalle de fréquences de résonance ν(C≡N) démontre que cette vibration ν(C≡N) est fortement dépendante de la nature des ligands ancillaires de l'ion métallique.

2.6 Tentatives de réduction des actinocènes

Le degré d'oxydation (III) est commun pour l'uranium mais très rare pour le thorium. Comme mentionné dans l'introduction, il n'existe que très peu de complexes de Th^{3+}. On peut citer un unique dérivé du thorocène [Th{COT(TBS)$_2$}$_2$][K(DME)$_2$] (COT(TBS)$_2$)= η^8-C_8H_6(^{t}BuMe$_2$-Si)$_2$-1,4) comprenant des substituants volumineux sur le cycle C_8 qui augmentent la solubilité de ces espèces. Celui-ci a été préparé par réduction de [Th{COT(TBS)$_2$}$_2$] avec du potassium métal dans le DME. En ce qui concerne les complexes bis(Cot) de l'uranium(III), plusieurs voies de préparation ont été établies[44–47] pour obtenir les deux complexes [U{COT(TBS)$_2$}$_2$][K(DME)],[47] et [U(C_8H_7Me)$_2$][K(diglyme)] qui ont été caractérisés par leur structure cristalline en 1999 et en 1991, respectivement.[46] Celles-ci consistent en la réduction de leurs précurseurs tétravalents avec différents réducteurs (Li ou K en présence ou non de naphtalène) dans des solvants oxygénés (THF, DME, diglyme) connus pour coordiner l'ion alcalin.

Suivant cette méthode, la réduction des composés [An(Cot)$_2$(CN)][K(18-C-6)] (An = Th, U), formés *in situ* à partir de [An(Cot)$_2$] et d'un excès de K(18-C-6)CN, en présence d'un équivalent de KC_8 dans la pyridine-*d*$_5$, se manifeste par un changement brutal de la couleur de la solution, du jaune ou vert foncé au marron, avec la formation concomitante d'un dépôt marron-noir attribuable en partie au carbone graphite. Dans le cas du Th^{4+}, le spectre de RMN ^{1}H montre la conversion partielle du produit de départ ainsi que la formation de [Th(Cot)$_2$(py)] et d'une espèce non identifiée (δ(Cot) = +6,37). La réduction du monocyanure de l'uranocène se manifeste par l'apparition d'un signal large déplacé de moins de 1 ppm par rapport à celui du produit de départ et dont le déplacement chimique est différent de celui de l'uranocène réduit [U(Cot)$_2$][K]. Malheureusement, les essais de cristallisation ont été infructueux et le produit n'a pu être caractérisé. De même, les tentatives de réduction des espèces anioniques [Th(Cot)$_2$(CN)$_x$][N^{n}R$_4$]$_x$ (x = 1, 2) et du bimétallique [{Th(Cot)$_2$}$_2$(μ-CN)][N^{n}R$_4$] avec KC_8 ou K dans la pyridine ou le DME, conduisent aussi à un changement de couleur du jaune au marron avec la formation dans tous les cas d'un dépôt marron-noir, et seuls des cristaux marrons de K_2Cot(py)$_2$ ont pu être caractérisés. L'obtention de l'anion K_2Cot(py)$_2$ témoignerait de l'instabilité des espèces trivalentes Th^{3+} en série Cot, et de la dégradation des complexes cyanures de thorium lors de la réduction, avec la perte d'un ligand Cot. Il en est de même avec [Th(Cot)$_2$] qui, en contact avec KC_8 dans la pyridine et après chauffage, conduit à la formation d'un précipité marron-noir dans une solution

marron. La diffusion de pentane dans ce mélange fournit des cristaux marron de $K_2Cot(py)_2$ ainsi que des cristaux noirs, de qualité médiocre, dont le modèle cristallographique correspond au complexe $[Th(Cot)_2(bipy)][K(py)_2]$, obtenu récemment à partir de $[Th(Cot)_2(bipy)]$ et de KC_8.[88] De même, le traitement de $[Th(Cot)_2]$ par KC_8 dans le THF en présence de 18-C-6 conduit, de façon reproductible, à la formation unique de cristaux verts du complexe bimétallique hydrure $[\{Th(Cot)_2\}_2(\mu\text{-}H)]^-$.[88] Ainsi la stabilité des composés actinocènes du thorium(III) semblerait être fortement liée aux effets des substituants des ligands Cot qui tendent à stabiliser le centre métallique par des effets stériques et/ou électroniques, et leur dégradation pourrait être étroitement dépendante de la nature des réactifs et des solvants.

3. Conclusion et perspectives

Ce travail sur la réactivité du thorocène avec l'ion cyanure s'inscrit dans la continuité du travail de 2008 sur l'uranocène et l'obtention de $[U(Cot)_2(CN)]^-$, premier complexe comportant un fragment $M_f(Cot)_2$ coudé. Dans ce chapitre, le comportement de $[Th(Cot)_2]$ vis-à-vis des anions N_3^-, H^- et surtout de l'anion cyanure CN^-, a été étudié et comparé à celui de l'uranocène $[U(Cot)_2]$. La réactivité de ces composés $[U(Cot)_2]$ et $[Th(Cot)_2]$ est très différente et le thorocène montre clairement une plus grande réactivité avec une forte capacité à interagir avec des bases de Lewis neutres et anioniques. Ainsi, si les actinocènes $[An(Cot)_2]$ (An = U, Th) coordinent Na*CN, seul le thorocène réagit avec les anions moins coordinants N_3^- , H^- pour former les espèces mono et bimétalliques $[Th(Cot)_2(N_3)]^-$ et $[\{Th(Cot)_2\}_2(\mu\text{-}H)]^-$.

En ce qui concerne la réactivité des actinocènes $[An(Cot)_2]$ (An = U, Th) avec l'ion cyanure, le thorocène conduit à une chimie bien plus riche avec la formation de plusieurs composés (Figure 80). En fonction du rapport Th : CN, différentes espèces ont pu être isolées comme le complexe bimétallique $[\{Th(Cot)_2\}_2(\mu\text{-}CN)]^-$, et les composés mono- et bis-cyanures $[Th(Cot)_2(CN)_n]^{q-}$ (n et q = 1 ; n et q = 2). Les structures cristallines de ces complexes dépendent étroitement de la nature du cation métallique M^+ du réactif MCN. En effet, lorsque M^+ est un cation métallique tel que Na^+, celui-ci est facilement piégé par $[Th(Cot)_2(CN)]^-$ pour former un complexe hétéro-binucléaire comportant une liaison [Th]−CN−[Na] comme observé dans **1·[Na*]**.

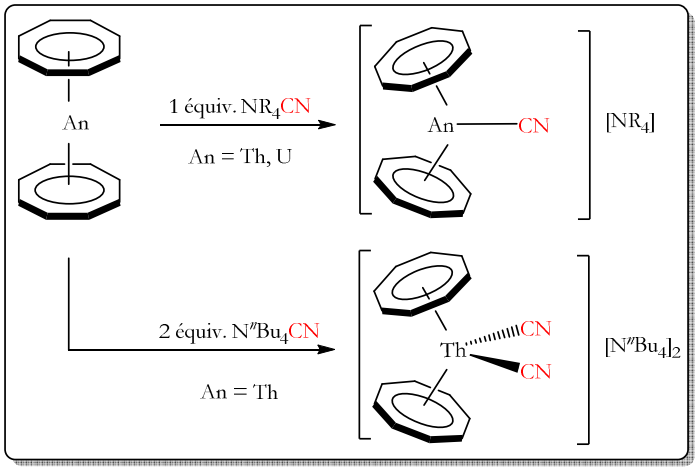


Figure 80 : Comparaison des réactivités de [Th(Cot)$_2$] et [U(Cot)$_2$] avec NR_4CN.

Alors que [U(Cot)$_2$(CN)]$^-$ ne réagit pas avec [U(Cot)$_2$], [Th(Cot)$_2$(CN)]$^-$ forme quant à lui facilement le composé bimétallique [{Th(Cot)$_2$}$_2$(μ-CN)]$^-$. Les structures des composés homo bimétallique, trimétallique et polymérique **4·[Na*(py)$_2$]**·2pyridine, **4·[N^{n}Bu$_4$]**, **5·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**·pyridine et **1·[NEt$_4$]** montrent qu'en l'absence de cation alcalin, [Th(Cot)$_2$(CN)]$^-$ interagit facilement avec [Th(Cot)$_2$] mais aussi avec [Th(Cot)$_2$(CN)]$^-$ pour former des composés anioniques à pont cyanure Th−C≡N−Th. Ces résultats indiquent la possibilité pour [Th(Cot)$_2$(CN)]$^-$ de servir de métalloligand pour l'élaboration de complexes hétéro polynucléaires mixtes Th−C≡N−M et de clusters hétérométalliques. Dans ce dernier cas, cependant, le complexe [(Cot)$_2$Th(μ-CN)U(Cot)$_2$]$^-$ n'a pu être caractérisé.

Au-delà des propriétés coordinantes de l'anion [Th(Cot)$_2$(CN)]$^-$, la formation facile de ponts Th−C≡N−Th suggère deux remarques :

- le thorocène est un acide de Lewis plus fort que l'uranocène en accord avec la configuration électronique $5f^0$ de Th^{4+} et $5f^2$ de U^{4+},

- l'interaction Th−Cot est moins covalente que la liaison U−Cot et le ligand Cot est plus mobile sur le centre métallique Th^{4+}, rendant ainsi plus facile le coudage du fragment Th(Cot)$_2$ lors de l'approche et de l'interaction avec un ligand.

L'arrangement polymérique du complexe monocyanure **1·[NEt$_4$]** ({[Th(Cot)$_2$(CN)][NR$_4$]}$_\infty$), révèle l'existence non pas d'un mais de deux sites de coordination possibles dans le plan équatorial du fragment Th(Cot)$_2$ coudé, comme cela avait été vu précédemment avec les complexes neutres [Th(Cot)$_2$(4,4'-bipyridine)] et [Th(Cot)$_2$(1,10-R$_4$phénanthroline)] (R = H, Me). Toutefois, dans ces composés, le ligand est bidentate. L'obtention du complexe bis-cyanure dianionique [Th(Cot)$_2$(CN)$_2$]$^{2-}$ (**6·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**) montre pour la première fois la possibilité de former

des composés de type $[Th(Cot)_2(L)_2]$ (L = ligand monodentate). Cette formulation se retrouve également dans l'observation des structures des complexes trinucléaire **5·[N^{n}Bu$_4$]$_2$** et polymérique **1·[NEt$_4$]**.

Ces résultats ont mis en évidence la réactivité surprenante du thorocène, jusqu'alors considéré comme peu réactif et dépourvu de chimie de coordination, avec l'obtention de complexes présentant un fragment $M_f(Cot)_2$ coudé.

Plusieurs axes de recherches seront considérés. La continuité des études sur le thorocène est évidente, mais des efforts seraient nécessaires pour étudier le comportement chimique d'autres métaux f tétravalents, comme le cérium(IV),[96,97] et surtout les transuraniens radioactifs dont la manipulation est difficile et nécessite des conditions de sécurité drastiques dans des laboratoires dédiés comme Atalante dans le centre CEA de Marcoule. De telles études comparatives sur les actinides permettraient, avec des systèmes simples comme les actinocènes et en couplage avec la théorie, de sonder la nature de la liaison An-Cot et An-ligand et de voir ainsi l'influence respective des orbitales 5f dans la réactivité chimique de ces ions.

Des études sur les complexes trivalents $[M_f(Cot)_2]^{q-}$ des lanthanides et actinides (M_f = Th, U et lanthanides) semblent également intéressantes afin de bien mettre au jour le rôle des orbitales f dans la réactivité de ces ions. Les orbitales 4f sont en effet des orbitales de cœur qui a priori ne participent pas à la liaison chimique et les électrons 4f ne devraient pas ainsi occasionner de répulsion électronique aussi forte que les électrons 5f de l'uranium. Les lanthanidocènes sont d'autre part connus pour être plus ioniques que le thorocène et l'uranocène. Mais la réactivité des espèces $[Ln(Cot)]^{q-}$ vis-à-vis de molécules coordinantes mérite d'être explorée. Il en est de même de l'uranocène trivalent $[U(Cot)_2]^-$ dont la réactivité n'a quasiment pas été étudiée. Le nombre d'électrons f ($5f^3$) devrait défavoriser la coordination de bases de Lewis mais la rétrodonation métal → ligand vers des ligands fortement accepteurs comme CO ou PR_3 pourrait renverser la situation et favoriser la formation d'espèces coudées $[U(Cot)_2(L)]^-$ stables, d'autant que le rayon ionique de l'ion U^{3+}, plus volumineux que celui de U^{4+}, est en faveur d'une approche plus facile des ligands vers le centre métallique.

L'uranium(III) étant un ion bas-valent extrêmement réducteur, on pourrait également envisager des réactions d'oxydation en présence de réactifs particuliers (RN_3, CO_2, oxydes d'amines…) conduisant à la formation de dérivés oxo, amidure et nitrure de l'uranium(V) et (VI), comme par exemple $[U^V(Cot)_2(=E)]^-$. Les ligands E (=O, =NR, ≡N), en général très réactifs et conduisant à des espèces polymétalliques, se trouveraient alors protégés par l'environnement spécifique des deux ligands Cot.

Ainsi, ces nouvelles recherches dans le domaine des actinocènes et lanthanidocènes pourraient repousser les limites actuelles de la réactivité de ces espèces $[M_f(Cot)_2]^{q-}$ fortement encombrées, comme cela a été le cas avec les complexes $[M_f(Cp^*)_3]$.[98,99]

4. Références

(1) Kealy, T. J.; Pauson, P. L. *Nature* **1951**, *168*, 1039–1040.
(2) Wilkinson, G.; Rosenblum, M.; Whiting, M. C.; Woodward, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2125–2126.
(3) Wilkinson, G.; Birmingham, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6210–6210.
(4) Reynolds, L. T.; Wilkinson, G. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, *2*, 246–253.
(5) Fischer, E. O.; Hristidu, Y. *Z. Für Naturforschung B 17*, 275.
(6) Fischer, E. O.; Treiber, A. *Z. Für Naturforschung B 17*, 276.
(7) Molander, G. A.; Romero, J. A. C. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2161–2186.
(8) Ephritikhine, M. *Organometallics* **2013**, *32*, 2464–2488.
(9) Katz, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3784–3785.
(10) Fischer, R. D. *Theor. Chim. Acta* **1963**, *1*, 418–431.
(11) Streitwieser, A.; Mueller-Westerhoff, U. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 7364–7364.
(12) Streitwieser, A.; Muller-Westerhoff, U.; Sonnichsen, G.; Mares, F.; Morrell, D. G.; Hodgson, K. O.; Harmon, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8644–8649.
(13) Starks, D. F.; Parsons, T. C.; Streitwieser, A.; Edelstein, N. *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1307–1308.
(14) Starks, D. F.; Streitwieser, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3423–3424.
(15) Chang, C. C.; Sung-Yu, N. K.; Hseu, C. S.; Chang, C. T. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 885–886.
(16) Zalkin, A.; Raymond, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5667–5668.
(17) Avdeef, A.; Raymond, K. N.; Hodgson, K. O.; Zalkin, A. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1083–1088.
(18) Dognon, J.-P. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *266–267*, 110–122.
(19) Streitwieser, A.; Yoshida, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7528–7528.
(20) Karraker, D. G.; Stone, J. A.; Jones, E. R.; Edelstein, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4841–4845.
(21) Mares, F.; Hodgson, K.; Streitwieser Jr., A. *J. Organomet. Chem.* **1970**, *24*, C68–C70.
(22) Hodgson, K. O.; Mares, F.; Starks, D. F.; Streitwieser, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8650–8658.
(23) Edelmann, F. T. *New J. Chem.* **2011**, *35*, 517–528.
(24) Roesky, P. W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2001*, 1653–1660.
(25) Lorenz, V.; Schmiege, B. M.; Hrib, C. G.; Ziller, J. W.; Edelmann, A.; Blaurock, S.; Evans, W. J.; Edelmann, F. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1257–1259.
(26) Rogers, R. D.; Teuben, J. H. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *359*, 41–47.
(27) Rabe, G. W.; Zhang-Preße, M.; Yap, G. P. A. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *348*, 245–248.
(28) Dognon, J.-P. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *266–267*, 110–122.
(29) Gilbert, T. M.; Ryan, R. R.; Sattelberger, A. P. *Organometallics* **1988**, *7*, 2514–2518.
(30) Boussie, T. R.; Moore, R. M.; Streitwieser, A.; Zalkin, A.; Brennan, J.; Smith, K. A. *Organometallics* **1990**, *9*, 2010–2016.
(31) Baudry, D.; Bulot, E.; Ephritikhine, M.; Nierlich, M.; Lance, M.; Vigner, J. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *388*, 279–287.
(32) Solar, J.; Streitweiser, A.; Edelstein, N. M. In *Lanthanide and Actinide Chemistry and Spectroscopy*; ACS Symposium Series; American Chemical Society, 1980; Vol. 131, pp. 81–91.
(33) Le Vanda, C.; Solar, J. P.; Streitwieser, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2128–2129.
(34) Berthet, J. C.; Le Maréchal, J.-F.; Ephritikhine, M. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *393*, C47–C48.

(35) Boisson, C.; Berthet, J. C.; Lance, M.; Vigner, J.; Nierlich, M.; Ephritikhine, M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 947–953.
(36) Berthet, J. C.; Ephritikhine, M. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178–180, Part 1*, 83–116.
(37) Boisson, C.; Berthet, J. C.; Lance, M.; Vigner, J.; Nierlich, M.; Ephritikhine, M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 947–953.
(38) Berthet, J. C.; Le Maréchal, J.-F.; Ephritikhine, M. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *480*, 155–161.
(39) Boisson, C.; Berthet, J. C.; Ephritikhine, M.; Lance, M.; Nierlich, M. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *522*, 249–257.
(40) Boisson, C.; Berthet, J. C.; Lance, M.; Vigner, J.; Nierlich, M.; Ephritikhine, M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 947–953.
(41) Evans, W. J.; Kozimor, S. A.; Ziller, J. W. *Polyhedron* **2006**, *25*, 484–492.
(42) Grant, C. B.; Streitwieser, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2433–2440.
(43) Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8173–8177.
(44) Billiau, F.; Folcher, G.; Marquet-Ellis, H.; Rigny, P.; Saito, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5603–5604.
(45) Eisenberg, D. C.; Streitwieser, A.; Kot, W. K. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 10–14.
(46) Boussie, T. R.; Eisenberg, D. C.; Rigsbee, J.; Streitwieser, A.; Zalkin, A. *Organometallics* **1991**, *10*, 1922–1928.
(47) Parry, J. S.; Cloke; Coles, S. J.; Hursthouse, M. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6867–6871.
(48) Maynadié,, J.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Organometallics* **2007**, *26*, 4585–4591.
(49) Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Organometallics* **2008**, *27*, 1664–1666.
(50) Avdeef, A.; Raymond, K. N.; Hodgson, K. O.; Zalkin, A. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1083–1088.
(51) Levanda, C.; Streitwieser, A. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 656–659.
(52) Zalkin, A.; Templeton, D. H.; Le Vanda, C.; Streitwieser, A. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2560–2563.
(53) Boussie, T. R.; Moore, R. M.; Streitwieser, A.; Zalkin, A.; Brennan, J.; Smith, K. A. *Organometallics* **1990**, *9*, 2010–2016.
(54) Zalkin, A.; Templeton, D. H.; Le Vanda, C.; Streitwieser, A. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2560–2563.
(55) Katz, J. J.; Seaborg, G. T. In *The chemistry of the actinide elements*; Chapman and Hall: London, 1986; Vol. 22.
(56) Kanellakopulos, B.; Dornberger, E.; Baumgärtner, F. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1974**, *10*, 155–160.
(57) Blake, P. C.; Lappert, M. F.; Atwood, J. L.; Zhang, H. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1148–1149.
(58) Kot, W. K.; Shalimoff, G. V.; Edelstein, N. M.; Edelman, M. A.; Lappert, M. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 986–987.
(59) Walensky, J. R.; Martin, R. L.; Ziller, J. W.; Evans, W. J. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10007–10012.
(60) Korobkov, I.; Vidjayacoumar, B.; Gorelsky, S. I.; Billone, P.; Gambarotta, S. *Organometallics* **2010**, *29*, 692–702.
(61) Nugent, L. J.; Baybarz, R. D.; Burnett, J. L.; Ryan, J. L. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1971**, *33*, 2503–2530.
(62) Zi, G.; Jia, L.; Werkema, E. L.; Walter, M. D.; Gottfriedsen, J. P.; Andersen, R. A. *Organometallics* **2005**, *24*, 4251–4264.
(63) Ren, W.; Zi, G.; Fang, D.-C.; Walter, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13183–13196.
(64) Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Garin, N.; Dognon, J.-P.; Cantat, T.; Ephritikhine, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10003–10006.

(65) Kettle, S. F. A.; Aschero, G. L.; Diana, E.; Rossetti, R.; Stanghellini, P. L. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4928–4937.
(66) Kettle, S. F. A.; Diana, E.; Boccaleri, E.; Stanghellini, P. L. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2409–2416.
(67) Gilbert, T. M.; Ryan, R. R.; Sattelberger, A. P. *Organometallics* **1988**, *7*, 2514–2518.
(68) Erhardt, S.; Grushin, V. V.; Kilpatrick, A. H.; Macgregor, S. A.; Marshall, W. J.; Roe, D. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4828–4845.
(69) Van Vaals, J. J.; Leo Meerts, W.; Dymanus, A. *J. Mol. Spectrosc.* **1984**, *106*, 280–298.
(70) Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure: Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules*; Prentice-Hall Incorporated, 1966.
(71) Maynadié, J.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Organometallics* **2007**, *26*, 2623–2629.
(72) Bénaud, O.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12204–12214.
(73) Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Organometallics* **2008**, *27*, 1664–1666.
(74) Streit, M.; Ingold, F. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2005**, *25*, 2687–2692.
(75) Silva, G. W. C.; Yeamans, C. B.; Ma, L.; Cerefice, G. S.; Czerwinski, K. R.; Sattelberger, A. P. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3076–3084.
(76) Thomson, R. K.; Cantat, T.; Scott, B. L.; Morris, D. E.; Batista, E. R.; Kiplinger, J. L. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 723–729.
(77) Bénaud, O.; Berthet, J.-C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12204–12214.
(78) Broach, R. W.; Schultz, A. J.; Williams, J. M.; Brown, G. M.; Manriquez, J. M.; Fagan, P. J.; Marks, T. J. *Science* **1979**, *203*, 172–174.
(79) Weydert, M.; Brennan, J. G.; Andersen, R. A.; Bergman, R. G. *Organometallics* **1995**, *14*, 3942–3951.
(80) Evans, W. J.; Nyce, G. W.; Ziller, J. W. *Organometallics* **2001**, *20*, 5489–5491.
(81) Ren, W.; Zhao, N.; Chen, L.; Song, H.; Zi, G. *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14*, 1838–1841.
(82) Dulong, F. *Nouveaux ligands β-diiminates fonctionnalisés et éléments f*, Université Paris Sud - Paris XI, 2013.
(83) *Dalton Trans.* **2011**, *39*, 352.
(84) Schulz, A.; Villinger, A. *Chem. – Eur. J.* **2012**, *18*, 2902–2911.
(85) Fendrick, C. M.; Schertz, L. D.; Day, V. W.; Marks, T. J. *Organometallics* **1988**, *7*, 1828–1838.
(86) Clark, D. L.; Grumbine, S. K.; Scott, B. L.; Watkin, J. G. *Organometallics* **1996**, *15*, 949–957.
(87) Siladke, N. A.; Webster, C. L.; Walensky, J. R.; Takase, M. K.; Ziller, J. W.; Grant, D. J.; Gagliardi, L.; Evans, W. J. *Organometallics* **2013**, *32*, 6522–6531.
(88) Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Comptes Rendus Chim.* **2014**.
(89) Maynadié, J.; Barros, N.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Maron, L.; Ephritikhine, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2010–2012.
(90) Hager, J. S.; Zahardis, J.; Pagni, R. M.; Compton, R. N.; Li, J. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 2708–2718.
(91) Aleksanyan, V. T.; Garbusova, I. A.; Chernyshova, T. M.; Todres, Z. V.; Leonov, M. R.; Gramateeva, N. I. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *217*, 169–177.
(92) Hodgson, K. O.; Mares, F.; Starks, D. F.; Streitwieser, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8650–8658.
(93) Evans, W. J.; Mueller, T. J.; Ziller, J. W. *Chem. – Eur. J.* **2010**, *16*, 964–975.
(94) Maynadié, J.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Organometallics* **2007**, *26*, 4585–4591.
(95) Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Chem. Commun.* **2007**, 604–606.

(96) Streitwieser, A.; Kinsley, S. A.; Jenson, C. H.; Rigsbee, J. T. *Organometallics* **2004**, *23*, 5169–5175.
(97) Walter, M. D.; Booth, C. H.; Lukens, W. W.; Andersen, R. A. *Organometallics* **2009**, *28*, 698–707.
(98) Evans, W. J.; Forrestal, K. J.; Ziller, J. W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 774–776.
(99) Evans, W. J.; Davis, B. L. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2119–2136.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était de développer la chimie moléculaire des complexes cyanures des éléments f et en particulier de préparer de nouveaux composés mono-, bis- et poly-cyanures qui seraient solubles en solution organique et observables par RMN et serviraient ensuite de précurseurs vers des espèces de plus grande nucléarité telles que des clusters et des composés homo- et hétéro-polymétalliques. En utilisant les ligands ancillaires N* (N* = $N(SiMe_3)_2$) et Cot (Cot = η^8-$C_8H_8^{2-}$) associés aux ions U^{3+}, Ce^{3+}, U^{4+} et Th^{4+} dans les séries des complexes tris(silylamidure) $[M_f^{III}(N^*)_3]$, $[M_f^{IV}(N^*)_3]^{q+}$ et bis(cyclooctatétraénylique) $[An^{IV}(Cot)_2]$, nous avons effectivement synthétisé des briques moléculaires intéressantes, et surtout approfondi et changé nos connaissances sur la liaison M_f-cyanure et le comportement chimique des complexes actinocènes, considérés jusqu'alors comme relativement inertes.

Dans le premier chapitre, nous avons étudié la coordination de l'ion cyanure aux composés trivalents $[M_f(N^*)_3]$ (M_f = U, Ce). Des complexes mono- et bis-cyanures ont été isolés et caractérisés et leur stabilité a été étudiée. Plusieurs points importants sont à noter :

(a) Si les composés $[M_f(N^*)_3(CN)]^-$ sont stables, les dérivés bis-cyanures $[M_f(N^*)_3(CN)_2]^{2-}$ se forment mais sont en équilibre rapide avec les précurseurs mono-cyanures.

(b) Les complexes $[M_f(N^*)_3(CN)_2]^{2-}$ ne sont pas stables et évoluent en quelques heures (Ce) ou quelques jours (U) vers les dérivés tris-cyanures $[M_f(N^*)_2(CN)_3]^{2-}$ qui ont été isolés et caractérisés par leur structure cristalline.

(c) Le fragment « $M_f(N^*)_3$ » s'est révélé particulièrement intéressant par rapport au fragment organométallique « $M_f(Cp^*)_2$ » en conduisant à des complexes dans lesquels le ligand ^-CN présente une sélectivité dans son mode de coordination selon la nature de l'ion métallique. Avec U^{3+}, on observe un mode de coordination $U^{III}-CN$ tandis qu'avec Ce^{3+}, un arrangement $Ce^{III}-NC$ est favorisé. Des calculs orbitalaires et énergétiques basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été réalisés sur les complexes bis-cyanures pour expliquer ces différences expérimentales qui peuvent être rationalisées en considérant la théorie HSAB de Pearson. Ainsi, dans le ligand cyanure, l'atome d'azote qui est un centre plus dur que l'atome de carbone, préfère interagir avec l'ion métallique le plus dur Ce^{3+} tandis que cette interaction est moins favorable pour U^{3+}, qui préfère le mode de liaison $U^{III}-CN$ du fait d'un meilleur recouvrement entre les orbitales 6d et 5f de l'uranium et la paire non liante σ donatrice basée sur l'atome de carbone du cyanure.

Le deuxième chapitre est le prolongement logique du premier avec la préparation de complexes cyanure de l'uranium(IV) en série « $M_f(N^*)_3$ ». En augmentant l'acidité de Lewis (donc la dureté) de l'atome d'uranium, allait-on observer une coordination U^{IV}−CN ou U^{IV}−NC du cyanure alors que, jusqu'à présent, toutes les structures cristallines des complexes cyanures de l'uranium montraient un mode de coordination U−CN, quelque soit le degré d'oxydation du métal (+3 à +6) ? Là encore des complexes mono- et bis-cyanures $[U(N^*)_3(CN)]$ et $[U(N^*)_3(CN)_2]^-$ ont été isolés et caractérisés, et à la différence de son analogue de l'uranium(III), $[U^{IV}(N^*)_3(CN)_2]^-$ s'avère stable en solution. Les structures cristallines des complexes cyanures de l'uranium(IV) sont éloquentes et montrent cette fois une nette préférence pour l'arrangement U^{IV}−NC.

A la suite de travaux très récents du laboratoire montrant les potentialités réactionnelles uniques du thorocène qui peut complexer des bases de Lewis neutres pour former des complexes de géométrie coudée, nous avons voulu étudier et comparer la réactivité des actinocènes $[An(Cot)_2]$ (An = U, Th) vis-à-vis de certains ions, en particulier CN^-, N_3^- (azoture) et l'hydrure H^-. Nous avons trouvé que le thorocène $[Th(Cot)_2]$ présente une chimie bien plus riche que l'uranocène. Ainsi, en présence de H^-, le complexes hydrure bimétallique $[\{Th(Cot)_2\}_2(\mu\text{-}H)]^-$ est obtenu alors qu'aucune réaction n'est observée avec l'uranocène. Il en est de même du traitement des actinocènes $[An(Cot)_2]$ par NaN_3 en présence de 18-C-6 qui conduit uniquement au dérivé $[Th(Cot)_2(N_3)][Na^*]$. Alors que le complexe mono-cyanure $[U(Cot)_2(CN)]^-$ est la seule espèce a avoir été caractérisée en 2008, les réactions du thorocène avec les cyanures MCN (M = NEt_4, N^nBu_4, Na*) s'avèrent beaucoup plus variées et plusieurs complexes tels que les mono- et bis-cyanures $[Th(Cot)_2(CN)]^-$ et $[Th(Cot)_2(CN)_2]^{2-}$ ainsi que le bimétallique $[\{Th(Cot)_2\}_2(\mu\text{-}CN)]^-$ ont été isolés. Toutefois, l'effet du cation M^+ est déterminant, et pour des raisons de solubilité et d'interaction avec le cyanure, le complexe bis-cyanure $[Th(Cot)_2(CN)_2]^{2-}$ ne peut être obtenu qu'avec le réactif N^nBu_4CN. Ce composé est le premier exemple d'actinocène avec deux ligands coordinés au fragment « $An(Cot)_2$ » et est le seul complexe dianionique dans cette famille.

Les structures de ces complexes, ainsi que celle du composé trimétallique $[Th(Cot)_2(\mu\text{-}CN)_2\{Th(Cot)_2\}_2]^{2-}$ sont particulièrement intéressantes :

(a) Elles montrent un arrangement Th−CN, prouvant une fois de plus le rôle des ligands ancillaires sur la coordination par l'atome C ou N du ligand cyanure.

(b) Contrairement à $[U(Cot)_2(CN)][NEt_4]$, qui est un monomère, l'analogue $[Th(Cot)_2(CN)][NEt_4]$ présente à l'état solide une structure polymérique assurée par des cyanures pontants. Ce complexe est un autre et rare exemple de composé de type « $[An(Cot)_2(L)_2]$ » avec $[Th(Cot)_2(CN)_2]^{2-}$ et le trinucléaire $[Th(Cot)_2(\mu\text{-}CN)_2\{Th(Cot)_2\}]^{2-}$.

(c) Lorsque le contre-cation est un sel métallique, comme par exemple dans $[Th(Cot)_2(CN)][Na^*]$, le cyanure forme un pont $Th-CN-M^+$. La nature du cation M^+ est donc importante si l'on veut ou non former des ponts M_f-CN-M_f.

Les raisons d'une telle différence de réactivité chimique entre les actinocènes $[An(Cot)_2]$ (An= U, Th) sont multiples. Bien que l'ion Th^{4+} ait un rayon ionique un peu plus gros que U^{4+}, la propension de cet ion à former une liaison Th−ligand moins covalente que U^{4+} et son acidité de Lewis supérieure du fait d'une configuration electronique $5f^0$ ($5f^2$ pour U^{4+}) seraient à l'origine de cette réactivité unique. Après les travaux sur les complexes cyanures en série « $An(Cp^*)_2$ », ce travail sur les actinocènes met une nouvelle fois en exergue les potentialités surprenantes du ligand cyanure dans la chimie des métaux f. La coordination de l'ion cyanure offre bien des surprises, notamment celle d'obtenir des espèces jugées jusqu'alors improbables ou invraisemblables, permettant ainsi de briser des idées reçues. Les résultats présentés dans ce mémoire ouvrent plusieurs perspectives.

(a) L'étude de la coordination de l'ion cyanure sur les actinocènes trivalents $[An(Cot)_2]^-$ et les lanthanidocènes $[Ln(Cot)_2]^-$ doit être réalisée afin de comprendre l'influence du rôle des orbitales f et du nombre d'électrons f sur la réactivité de ces espèces. Pour les actinides, augmenter la taille du rayon ionique du centre métallique en passant à An^{3+} devrait favoriser l'approche du ligand à condition que les répulsions électroniques ne soient pas trop importantes. Quant aux lanthanidocènes, leur réactivité pourrait nous apporter des informations sur la nature de la liaison $M_f^{III}-Cot$ et le rôle éventuel des orbitales f dans cette liaison.

(b) De même, les études devraient être poursuivies en combinant les ligands N* et CN, car l'anion N* est un rare exemple de ligand permettant de stabiliser les ions de l'uranium aux degrés d'oxydation +3 à +6, et les ions lanthanides aux degrés d'oxydation +2 à +4 (Ln^{4+} pour le cérium uniquement). Il offre donc toute une palette de composés stables relativement uniques dans la chimie des métaux f. Des études sur ces composés devraient dévoiler de nouvelles réactivités et permettre de mieux comprendre la liaison M_f-CN notamment en couplant expérience et théorie.

(c) Les complexes à cyanures terminaux ainsi que ceux présentant des liaisons M_f-CN-M (M = alcalin) pourront être utilisés comme métalloligands dans des réactions d'assemblages pour la préparation de clusters et des polymères de coordination homo- et/ou hétéro-métalliques. Les premiers essais de synthèse des composés hétéro-bimétalliques 4f-5f ou 5f-5f ont été décevants. Faute de temps, nous n'avons pu tester la formation de complexes mixtes métal-f—métal-d de type $(N^*)_xM_d$-CN-$M_f(N^*)_3$; ces

derniers, en choisissant les centres métalliques appropriés, pourraient conduire à des composés ayant des propriétés intéressantes d'aimants moléculaires (SMM) et/ou de luminescence.

(d) Les complexes organométalliques polycyanures et des composés cyanures homoleptiques neutres ou anioniques tels que $[U(CN)_n]$, $[Ln(CN)_n]$ ou $[M_f(CN)_x]^{q-}$ doivent être isolés et caractérisés. La détermination de leur structure cristalline est délicate et reste encore un défi à relever. Cependant, nos travaux ont montré que leur synthèse pouvait être réussie en choisissant les bons réactifs de départ. Par analogie aux analogues de bleus de Prusse $[M(CN)_6]^{q-}$, l'obtention des composés $[M_f(CN)_x]^{q-}$ offrirait des opportunités dans le domaine des matériaux mais également en chimie de coordination avec l'accès à de nouvelles espèces moléculaires.

Partie Expérimentale

1. Général 199

1.1 Matériel 199

1.2 Solvants 199

1.3 Réactifs 200

1.3.1 Commerciaux et dérivés 200

1.3.2 Précurseurs d'actinides 200

1.4 Techniques de caractérisation 201

1.4.1 Spectroscopie RMN 201

1.4.2 Spectroscopie infrarouge 201

1.4.3 Analyses élémentaires 202

2. Caractérisation des sels d'ammoniums cyanure NR_4CN 203

2.1 NEt_4CN 203

2.2 N^nBu_4CN 203

3. Chapitre 1 204

3.1 Synthèse des précurseurs $[M_f(N^*)_3]$ 204

3.1.1 Synthèse de $[Ce(N^*)_3]$ 204

3.1.2 Synthèse de $[U(N^*)_3]$ 204

3.2 Synthèse des complexes mono-cyanures $[M_f(N^*)_3(CN)][M']$ (M' = K, NEt_4) 205

3.2.1 Suivi cinétique de la formation de $[Ce(N^*)_3(CN)][K(THF)_x]$ 205

3.2.2 Suivi cinétique de la formation de $[U(N^*)_3(CN)][K(THF)_x]$ 205

3.2.3 Tentative de synthèse $[U(N^*)_3(CN)][K(THF)_x]$ 205

*3.2.4 Synthèse de $[Ce(N^*)_3(CN)][NEt_4]$ (**1a·[NEt4]**) 206*

*3.2.5 Synthèse de $[U(N^*)_3(CN)][NEt_4]$ (**1b·[NEt4]**) 207*

3.2.6 Tentative de formation de $[M_f(N^*)_3(CN)(OPPh_3)]$ et $[M_f(N^*)_3(CN)(X)]^{2-}$ (X = Cl, I) 208

3.2.6.1 Tentative de formation de $[Ce(N^*)_3(CN)(OPPh_3)][NEt_4]$ 208

3.2.6.2 Tentative de formation de $[U(N^*)_3(CN)(OPPh_3)][NEt_4]$ 208

3.2.6.3 Tentative de formation de $[U(N^*)_3(CN)I]^{2-}$ 209

3.2.6.4 Tentative de formation de $[U(N^*)_3(CN)Cl]^{2-}$ 209

3.3 Synthèse des complexes homo bimétalliques $[\{M_f(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)][NEt_4]$ 210

*3.3.1 Synthèse de $[\{Ce(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)][NEt_4]$ (**2a·[NEt4]**) 210*

3.3.1.1 A partir de $[Ce(N^*)_3]$ et NEt_4CN 210

3.3.1.2 A partir de $[Ce(N^*)_3]$ et $[Ce(N^*)_3(CN)][NEt_4]$ 210

*3.3.2 Synthèse de $[\{U(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)][NEt_4]$ (**2b·[NEt4]**) 211*

3.3.2.1 A partir de $[U(N^*)_3]$ et NEt_4CN 211

3.3.2.2 A partir de $[U(N^*)_3]$ et $[U(N^*)_3(CN)][NEt_4]$ 212

3.4 Synthèse des complexes bis-cyanures $[M_f(N^*)_3(CN)_2][M']_2$ (M' = K(18-C-6) et N^nBu_4) 213
3.4.1 Synthèse du complexe bis-cyanure $[Ce(N^*)_3(CN)_2][M']_2$ 213
3.4.1.1 Essais d'obtention du complexe bis-cyanure de cérium(III) 213
3.4.1.2 Synthèse de $[Ce(N^*)_3(CN)_2][N^nBu_4]_2$ (**3a·$[N^nBu_4]_2$**) 213
3.4.1.3 Synthèse de $[Ce(N^*)_3(CN)_2][K(18\text{-}C\text{-}6)]_2$ (**3a·$[K(18\text{-}C\text{-}6)]_2$**) 214
3.4.2 Synthèse du complexe bis-cyanure : $[U(N^*)_3(CN)_2][M']_2$ 215
3.4.2.1 Tentatives de formation du bis-cyanure de l'uranium(III) 215
3.4.2.2 Synthèse de $[U(N^*)_3(CN)_2][N^nBu_4]_2$ (**3b·$[N^nBu_4]_2$**) 216
3.4.2.3 Synthèse de $[U(N^*)_3(CN)_2][K(18\text{-}C\text{-}6)]_2$ (**3b·$[K(18\text{-}C\text{-}6)]_2$**) 217
3.4.3 Etude de l'équilibre entre $[M_f(N^*)_3(CN)_2]^{2-}$ et $[M_f(N^*)_3(CN)]^-$ en solution 218
3.4.3.1 Influence de l'ajout d'ions CN^- 218
3.4.3.2 Influence de la température 218
3.4.3.3 Détermination des grandeurs thermodynamiques ΔH, ΔS et K pour l'équilibre en solution du complexe $[U(N^*)_3(CN)_2][K(18\text{-}C\text{-}6)]_2$ 219
3.5 Synthèse des complexes tris-cyanures : $[M_f(N^*)_2(CN)_3][N^nBu_4]_2$ 221
*3.5.1 Synthèse de $[Ce(N^*)_2(CN)_3][N^nBu_4]_2$ (**4a·$[N^nBu_4]_2$**) 221*
3.5.1.1 Suivi cinétique de la formation de $[Ce(N^*)_2(CN)_3][N^nBu_4]_2$ 221
3.5.1.2 A partir de $[Ce(N^*)_3]$ et ~2 équiv. de N^nBu_4CN 221
3.5.1.3 A partir de $[Ce(N^*)_3]$ et 3 équiv. de N^nBu_4CN 221
*3.5.2 Synthèse de $[U(N^*)_2(CN)_3][N^nBu_4]_2$ (**4a·$[N^nBu_4]_2$**) 222*
3.5.2.1 Suivi cinétique de la formation de $[U(N^*)_2(CN)_3][N^nBu_4]_2$ 222
3.5.2.2 A partir de $[U(N^*)_3]$ et 2 équiv. de N^nBu_4CN 223
3.5.2.3 A partir de $[U(N^*)_3]$ et ~3 équiv. de N^nBu_4CN 223
3.6 Formation du complexe hétéro bimétallique $[(N^*)_3Ce\text{-}CN\text{-}U(N^*)_3]^-$ 224
3.7 Divers 224

4. Chapitre 2 226

4.1 Synthèse des précurseurs $[U(N^*)_3][BPh_4]$, $[U(N^*)_3X]$ (X = Cl, OTf) et $[\{(UN^*(N,C))(\mu\text{-}OTf)\}_2]$ 226
*4.1.1 Synthèse de $[U(N^*)_3][BPh_4]$ (**5·$[BPh_4]$**) par protonation de $[U(N^*)_2(N,C)]$ avec $[HNEt_3][BPh_4]$ 226*
4.1.2 Réactivité du cation $[U(N^*)_3][BPh_4]$ 227
*4.1.3 Synthèse de $[U(N^*)_3Cl]$ (**6**) par protonation de $[U(N^*)_2(N,C)]$ avec $[HNEt_3][Cl]$ et NH_4Cl 228*
*4.1.4 Synthèse de $[U(N^*)_3(OTf)]$ (**7**) par protonation de $[U(N^*)_2(N,C)]$ avec [PyH][OTf] et par oxydation de $[U(N^*)_3]$ avec Ph_3COTf. Essai de synthèse de $[Ce(N^*)_3(OTf)]$ 228*
*4.1.5 Synthèse et structure du métallacycle $[\{U(N^*)(N,C)(\mu\text{-}OTf)\}_2]$ (**9**) et structures de $[\{U(N^*)(N,C)(THF)(\mu\text{-}OTf)_2\}_2]$ (**10**) et $[\{Ce(N^*)_2(THF)(\mu\text{-}OTf)\}_2]$ (**11**). 230*
4.2 Synthèses et tentatives de synthèse du complexe mono-cyanure $[U(N^*)_3(CN)]$ (**8**) 230
4.2.1 Réactions de $[U(N^*)_3][BPh_4]$ avec N^nBu_4CN, NEt_4CN et KCN 230
4.2.2 Réactions de $[U(N^*)_3Cl]$ avec NR_4CN : formation de $[U(N^*)_3(Cl)(CN)][NR_4]$ (R = Et, ^nBu) 231
4.2.3 Réaction de redistribution de ligands entre $[U(N^*)_3][BPh_4]$ et $[U(N^*)_3(CN)_2][K]$ 232
4.2.4 Oxydation de $[U(N_3)^*]$ par CuCN, AgCN et les nitriles PhCN, MeCN et TMSCN 233
4.2.5 Protonation du métallacycle $[U(N^*)_2(N,C)(CN)][NEt_4]$ avec $[HNEt_3][X]$ (X = Cl, BPh_4) et protonation de $[U(N^*)_2(N,C)]$ en présence de $[N^nBu_4CN]$ 234
4.2.6 Réaction de $[U(N^*)_3(CN)]$ avec $B(C_6F_5)_3$ 234

4.3 Synthèses du complexe bimétallique cyanure [{U(N*)$_3$}$_2$(μ-CN)][BPh$_4$] (**12·[BPh$_4$]**) par réaction de [U(N*)$_3$][BPh$_4$] avec N^{n}Bu$_4$CN ou NEt$_4$CN 235
4.4 Tentative de formation du complexe bimétallique cyanure à valence mixte U^{III}/U^{IV} [{U(N*)$_3$}$_2$(μ-CN)] ..236
4.5 Synthèses des complexes bis-cyanures [U(N*)$_3$(CN)$_2$][M'] (**13·[M']**) à partir de [U(N*)$_3$], [U(N*)$_3$Cl] et [U(N*)$_3$][BPh$_4$] avec M'CN (M' = K, NEt$_4$, N^{n}Bu$_4$) 237
4.5.1 Synthèses de [U(N)$_3$(CN)$_2$][K] (13·[K])* *237*
4.5.2 Synthèses de [U(N)$_3$(CN)$_2$][NR$_4$] (NR$_4$ = NEt$_4$, **13·[NEt$_4$]** et N^{n}Bu$_4$)* *238*
4.6 Essais d'oxydation de complexes de l'uranium en dérivés cyanures aux degrés d'oxydation +4, +5 et +6.240
4.6.1 A partir des complexes de l'uranium(III) *240*
4.6.1.1 Réactions de [U(N*)$_3$] avec x équiv. de AgCN (x = 2, 3) 240
4.6.1.2 Réactions de [U(N*)$_3$(CN)][NEt$_4$] avec la benzoquinone, CuCl 240
4.6.1.3 Réactions de [U(N*)$_3$(CN)][K(18-C-6)] avec Me$_3$NO et Py-O 241
4.6.1.4 Réactions de [{U(N*)$_3$}$_2$(μ-CN)][NEt$_4$] avec la benzoquinone, CuX (X = I, Cl) et l'air (O$_2$, H$_2$O…) 241
4.6.1.5 Réactions de [U(N*)$_3$(CN)$_2$][M]$_2$ (M = N^{n}Bu$_4$, K(18-C-6)) avec I$_2$, la benzoquinone, TlBPh$_4$, AgX (X = I, OTf) et pyO 242
4.6.2 A partir des complexes cyanures de l'uranium(IV) *244*
4.6.2.1 Réactions de [U(N*)$_3$(CN)] avec PyO, NOBF$_4$, [Ph$_3$C][B(C$_6$F$_5$)$_4$] et AgCN 244
4.6.2.2 Réactions de [U(N*)$_3$(CN)$_2$][M'] (M' = K, NEt$_4$) avec AgX (X = I, OTf), CuX$_2$ (X = Cl, Br), I$_2$, la benzoquinone et Me$_3$NO 245
4.7 Tentatives de formation de complexes du cérium(IV) 247
4.7.1 Essais d'oxydation de [Ce^{III}(N)$_3$]* *247*
4.7.2 Essais d'oxydation de [Ce^{III}(N)$_3$(CN)][M'] (M' = K(18-C-6), NEt$_4$)* *247*
4.7.3 Essais d'oxydation de [{Ce^{III}(N)$_3$}$_2$(μ-CN)][NEt$_4$]* *249*
4.7.4 Essais d'oxydation de [Ce^{III}(N)$_3$(CN)$_2$][M']$_2$ (M' = K(18-C-6) et N^{n}Bu$_4$)* *250*
4.7.5 Essais d'obtention du complexe cationique [Ce^{IV}(N)$_3$]$^+$* *251*
4.7.5.1 Par oxydation de [Ce^{III}(N*)$_3$] avec [Ph$_3$C][B(C$_6$F$_5$)$_4$] 251
4.7.5.2 Par échange de sels entre [Ce^{IV}(N*)$_3$Cl] et [M][BPh$_4$] (M = Tl, K) 251
4.7.6 Essais d'obtention de [Ce^{IV}(N)$_3$(CN)]* *252*
4.7.7 Caractérisation de [Ce^{IV}(N)$_3$(CN)$_2$][N^{n}Bu$_4$]* *253*
4.8 Formation de complexes homoleptiques cyanures des éléments f 253
4.8.1 Tentatives de formation de [U(CN)$_4$] et de cristallisation de l'adduit [U(CN)$_4$(S)$_n$] *253*
4.8.2 Synthèse de [U(CN)$_8$][NEt$_4$]$_4$ *254*
4.8.3 Réactivité des complexes poly-cyanures de l'uranium(IV) [U(CN)$_4$] et [U(CN)$_8$]$^{4-}$ *255*
4.8.4 Cristallisation des complexes poly-cyanures amidures [U^{IV}(CN)$_4$(py)(NEt$_2$)$_2$][NEt$_4$]$_2$ et [U^{IV}(CN)$_6$(NEt$_2$)][NEt$_4$]$_3$ 255

5. Chapitre 3 256

5.1 Réactions des actinocènes [An(Cot)$_2$] (An = Th, U) avec les sels de sodium NaX (X = CN, N$_3$, H) 256
*5.1.1 Synthèse de [Th(Cot)$_2$(CN)][Na(18-C-6)] (**1·[Na*]**)* *256*
*5.1.2 Synthèse de [Th(Cot)$_2$(N$_3$)][Na(18-C-6)] (**2·[Na*]**)* *257*
*5.1.3 Synthèse de [{Th(Cot)$_2$}$_2$(μ-H)][Na(18-C-6)(THF)] (**3·[Na*(THF)]**)* *257*
5.1.4 Réactions de [U(Cot)$_2$] avec NaCN, NaN$_3$ ou NaH en présence d'éther couronne 18-C-6 ....*258*
5.2 Réactivité des actinocènes avec les sels de cyanure NR$_4$CN 259

*5.2.1 Synthèse de [Th(Cot)$_2$(CN)][NEt$_4$] (**1·[NEt$_4$]**)* *259*
*5.2.2 Synthèse de [Th(Cot)$_2$(CN)][N^{n}Bu$_4$] (**1·[N^{n}Bu$_4$]**)* *259*
*5.2.3 Synthèse de [{Th(Cot)$_2$}$_2$(μ-CN)][N^{n}Bu$_4$] (**4·[N^{n}Bu$_4$]**)* *260*
*5.2.4 Essais de synthèse de [{Th(Cot)$_2$(μ-CN)}$_2$Th(Cot)$_2$][N^{n}Bu$_4$]$_2$ (**5·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**)* *261*
*5.2.5 Synthèse de [Th(Cot)$_2$(CN)$_2$][N^{n}Bu$_4$]$_2$ (**6·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**)* *262*
5.2.6 Réactions de [U(Cot)$_2$] avec x équivalents de N^{n}R$_4$CN (x = 0,5, 1, 2 et excès) *262*
5.3 Essais de réduction de [An(Cot)$_2$] et [An(Cot)$_2$(CN)$_x$][M']$_y$ (An = U, Th ; M' = K(18-C-6), NR$_4$; x = 0,5, 1 et 2) 263
5.4 Tentatives de formation du complexe mixte U−CN−Th 266

6. Diffraction des rayons X 267

7. Références 275

8. Liste des produits 277

1. Général

1.1 Matériel

Toutes les manipulations et les expériences ont été réalisées sous argon (Airgaz, qualité U) ou sous pression réduite, en utilisant la boîte à gants ou des montages en verre connectés directement à une rampe à vide-argon. Les connexions à la rampe sont assurées par des rodages en verre, enduits de graisse à vide (Apiezon H ou Dow Corning, high vacuum grease), et en métal, afin de minimiser les risques d'entrées d'air. L'étanchéité du montage réactionnel est garantie par des joints Solvseals (9 mm Solvseals joint Andrews Glass) possédant un corps en téflon et des joints en caoutchouc butyle. Ce système évite également toute contamination des produits par de la graisse à vide comme cela peut être le cas avec la technique des tubes de Schlenk. Les boîtes à gants (mBraun LabMaster DP) contiennent une atmosphère d'argon recyclée et purifiée en permanence par passage sur une charge (tamis + BTS) absorbant les traces d'eau et d'oxygène (< 1 ppm d'O_2). Les tubes de RMN (J. Young) sont équipés d'un bouchon étanche en téflon (Ø = 5 mm). Lors des réactions en tube de RMN, l'agitation de la solution est assurée en plongeant l'extrémité du tube dans une cuve à ultrasons (Ney) de puissance 80 watts et de fréquence 40 kHz, ou par rotation du tube autour d'un axe au moyen d'un moteur électrique (3 tours par min). Toute verrerie chimique est préalablement dûment lavée et séchée dans une étuve à 120 °C pendant au moins une nuit. Les matériels en plastique et en téflon (bouchons, joints, barreaux aimantés) sont séchés dans une étuve à 65 °C pendant une nuit avant utilisation.

1.2 Solvants

Les solvants (Sigma-Aldrich et Fluka, Riedel-de Haën, Merck, Janssen, Carlo Erba ou Acros) anhydres sont stockés sous pression réduite sur les réactifs adéquats afin d'éliminer toute trace d'eau et de dioxygène. Le THF, Et_2O, DME, TMS_2O, TMEDA, le *n*-pentane, l'hexane et le toluène sont conservés sur un mélange sodium (ou potassium)-benzophénone (la benzophénone réduite joue le rôle d'indicateur coloré et permet de contrôler l'absence d'eau); la pyridine sur sodium; l'acétonitrile sur KH. Ils sont distillés avant toute utilisation.

Les solvants deutérés (Eurisotop) sont également séchés et distillés pour éliminer toute trace d'eau. Le THF, le benzène et le toluène sont séchés plusieurs jours sur sodium-benzophénone; la pyridine sur potassium. Les solvants distillés sont conservés dans des fioles sous argon en boîte à gants.

Le tamis moléculaire 4 Å (Aldrich) est séché à 250 °C sous vide primaire pendant 48 h puis stocké sous argon.

1.3 Réactifs

1.3.1 Commerciaux et dérivés

Attention ! Les composés contenant du cyanure sont extrêmement toxiques et peuvent dégager en milieu acide de l'acide cyanhydrique HCN, mortel. Leur dégradation doit impérativement se faire sous sorbonne dans une solution d'eau de Javel. [1]

Les composés benzophénone, sodium, potassium, graphite, Célite®, KH (stabilisé dans une huile hydrocarbonée), $CeCl_3$, $Ce(OTf)_3$, éther couronne 18-C-6, cryptand [2,2,2], $OPPh_3$, Ph_3CCl, $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$, $B(C_6F_5)_3$, oxyde de pyridine pyO, Me_3NO, KO_2, benzoquinone, I_2, $TlBPh_4$, AgOTf, AgI, CuCl, CuI, $CuCl_2$, $CuBr_2$, graphite, $HNTMS_2$, $HNEt_3Cl$, NH_4Cl, [pyH][OTf], NMe_4BF_4, PhCN, TMSCN, AgCN, CuCN, $Zn(CN)_2$, $Hg(CN)_2$, KCN (98%), NEt_4CN (94%) et N^nBu_4CN (95%) sont commerciaux (Sigma-Aldrich, VWR, Fluka, Merck). Les réactifs liquides sont dégazés, éventuellement distillés et stockés sous argon sur tamis moléculaire, tandis que les solides sont séchés sous vide primaire pendant 12 h avant stockage sous argon, sauf indications contraires. L'oxyde de pyridine est purifié par sublimation avant stockage sous argon. Le KH est séparé de l'huile par lavages successifs au toluène, puis filtré, séché et finalement conservé en boîte à gants sous argon. KC_8 (solide de couleur cuivrée) est obtenu par insertion du potassium dans le graphite par chauffage au décapeur thermique du mélange de solides. NMe_4CN et $[HNEt_3][BPh_4]$ sont synthétisés par échange de sels entre NMe_4BF_4 et NEt_4CN dans l'acétonitrile, et entre $[HNEt_3][Cl]$ et $[Na][BPh_4]$ dans l'eau distillée, respectivement. Le solide blanc de NMe_4CN est récupéré pur après trois lavages consécutifs à l'acétonitrile, séchage sous vide primaire pendant 5 h, puis extraction au méthanol. $KNTMS_2$[2] et Ph_3COTf[3] ont été préparés selon la littérature.

1.3.2 Précurseurs d'actinides

Attention ! Le thorium naturel (isotope principal ^{232}Th) est un élément émetteur de particules α (4.012 MeV) avec un temps de demi-vie de 1.41×10^{10} ans et l'uranium appauvri (isotope principal ^{238}U) est un élément faiblement émetteur de particules α (4.197 MeV) avec un temps de demi-vie de 10^9 ans; leur manipulation nécessite l'emploi de matériels adaptés (sorbonnes ventilées, boîtes à gants sous atmosphère inerte).

Les tournures d'uranium métallique sont fournies par le Commissariat à l'Energie Atomique de Saclay. Elles sont préalablement activées par de l'acide nitrique concentré (70%, d = 1,42) avant toute utilisation. $[UCl_4]$,[4,5] $[U(OTf)_4]$,[6] $[UI_4(1,4\text{-dioxane})_2]$,[7] $[UI_3(1,4\text{-dioxane})_{1,5}]$,[7] $[ThCl_4(DME)_2]$,[8] $[Th(Cot)_2]$,[9,10] $[U(Cot)_2]$,[11] $[U(N^*)_2(N,C)]$,[7,12] $[U(N^*)_2(N,C)(CN)][NEt_4]$,[13] $[U(N^*)_3Cl]$[14] et $[U(N^*)_3]$[7,15] sont synthétisés selon la littérature.

1.4 Techniques de caractérisation

1.4.1 Spectroscopie RMN

Les spectres de RMN ^1H et ^{13}C ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker DPX 200 à 21 °C dans le tétrahydrofurane deutéré (THF-d_8), le benzène deutéré (benzène-d_6), le toluène deutéré (toluène-d_8) ou la pyridine deutérée (pyridine-d_5). Les déplacements chimiques δ sont donnés en ppm et référencés par rapport aux déplacements des protons résiduels ou des carbones des solvants deutérés, eux-mêmes référencés par rapport au TMS. En RMN ^1H, la pyridine-d_5 est référencée à δ_H 8,57, 7,41 et 7,0 ; le THF-d_8 à δ_H 3,56 et 1,71 ; le benzène-d_6 à δ_H 7,16 et le toluène-d_8 à δ_H 7,09, 7,01, 6,97 et 2,08. En RMN ^{13}C, la pyridine-d_5 est référencée à δ_C 150,4, 135,9, 123,9 ; le THF-d_8 à δ_C 67,4 et 25,3 et le benzène-d_6 à δ_C 128,06. Les constantes de couplages J et les largeurs à mi-hauteur $w_{1/2}$ sont données en Hertz. Les abréviations suivantes sont utilisées pour décrire les spectres de RMN : br s (large singulet), s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), quint (quintuplet), m (multiplet), dd (doublet de doublet)…

1.4.2 Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un spectromètre FT-IR Bruker optics Vertex 70. Les échantillons solides sensibles à l'air sont dispersés, en boîte à gants, dans une goutte de Nujol sec (conservé sous argon) entre deux cellules rondes de KBr (Aldrich). Le Nujol (Sigma-Aldrich) a été désaéré sous un courant d'argon pendant 15 min, séché sous vide pendant 48 h à 80 °C, et conservé sur tamis moléculaire sous argon. L'échantillon est préparé et conservé sous argon jusqu'au moment des mesures. Les abréviations suivantes sont utilisées pour décrire les intensités relatives des bandes infrarouges: w (« weak » - faible), m (médium), s (« strong » - intense).

1.4.3 Analyses élémentaires

Les microanalyses des composés sensibles aux traces d'eau et oxygène ont été effectuées par Analytische Laboratorien GmbH (D-51789 Lindlar, Allemagne) et/ou par Medac Ltd. (Alpha 319 – Chobham business centre – Chertsey road – Chobham, Surrey – Royaume Uni).

Note : Certaines analyses élémentaires ont été refaites plusieurs fois à partir de synthèses différentes. Souvent, les valeurs dépassent l'écart de variation communément admis (0.4%) malgré une pureté des complexes confirmée par spectroscopie RMN (^{1}H et ^{13}C). Ceci peut s'expliquer par la formation de composés ayant un point de combustion assez haut comme les carbures ou les oxydes, et est assez couramment observé avec des complexes riches en silicium.[16–21]

2. Caractérisation des sels d'ammoniums cyanure NR_4CN

2.1 NEt_4CN

RMN ^{1}H (pyridine-d_5, 21 °C): δ 3,27 (q, J = 7,30 Hz, 8H, NCH_2CH_3), 1,05 (t, J = 7,30 Hz, 12H, NCH_2CH_3). **RMN ^{13}C{^{1}H}** (pyridine-d_5, 21 °C): δ 168,1 (*C*≡N), 53,0 (NCH_2CH_3), 8,0 (NCH_2CH_3).

IR (KBr/Nujol): ν(C≡N) = 2050 (s) cm^{-1}.

2.2 N^nBu_4CN

RMN ^{1}H (THF-d_8, 21 °C): δ 3,59 (m, 8H, $NCH_2CH_2CH_2CH_3$), 1,90 (m, 8H, $NCH_2CH_2CH_2CH_3$) 1,47 (m, 8H, $NCH_2CH_2CH_2CH_3$), 1,04 (t, J = 7.2 Hz, 12H, $NCH_2CH_2CH_2CH_3$). **RMN ^{1}H** (pyridine-d_5, 21 °C): δ 3,44 (m, 8H, $NCH_2CH_2CH_2CH_3$), 1,67 (m, 8H, $NCH_2CH_2CH_2CH_3$) 1,24 (m, 8H, $NCH_2CH_2CH_2CH_3$), 0,75 (t, J = 7,1 Hz, 12H, $NCH_2CH_2CH_2CH_3$). **RMN ^{13}C{^{1}H}** (THF-d_8, 21 °C): δ 166,8 (*C*≡N), 59,1 (NCH_2CH_2), 24,9 (NCH_2CH_2) 20,49 (CH_2CH_3), 14,0 (CH_2CH_3). **RMN ^{13}C{^{1}H}** (pyridine-d_5, 21 °C): δ 168,1 (*C*≡N), 59,4 (NCH_2CH_2), 24,8 (NCH_2CH_2), 20,6 (CH_2CH_3), 14,3 (CH_2CH_3).

IR (KBr/Nujol): ν(C≡N) = 2050 (s) cm^{-1}.

3. Chapitre 1

3.1 Synthèse des précurseurs [$M_f(N^*)_3$]

3.1.1 Synthèse de [$Ce(N^*)_3$]

[$Ce(N^*)_3$] est synthétisé à partir de procédures modifiées de la littérature.[22,23]

Dans un ballon de 100 mL, $CeCl_3$ (2 g, 8,11 mmol) et $KNTMS_2$ (3 équiv., 4,85 g, 24,34 mmol) sont pesés en BAG puis 45 mL de THF sont condensés sous vide à −78 °C. La suspension blanche, sous argon, est agitée pendant 48 h à 60 °C. La solution vire progressivement au jaune vert avec formation d'un dépôt de sel blanc. Après évaporation sous vide du solvant, le résidu jaune fluorescent (contenant du solide blanc) est séché pendant 3 h à la température ambiante. Le produit est alors extrait au pentane (2 x 45 mL), séché sous vide primaire pendant 15 h à 23 °C puis re-extrait de nouveau au pentane (2 x 45 mL) pour s'assurer de l'élimination complète de KCl. L'évaporation du solvant et le séchage du produit pendant 30 h à 23 °C permettent de récupérer [$Ce(N^*)_3$] sous la forme d'une poudre jaune fluorescente (96%, 4,85 g). Le produit peut être obtenu très pur par sublimation (100 °C) sous vide, mais les rendements chutent modérément.

[$Ce(N^*)_3$] est soluble dans la majorité des solvants organiques classiques.

RMN ^{1}H (benzène-d_6, 21 °C): δ −3,45 (s, 54H, SiCH_3). **RMN ^{1}H** (THF-d_8, 21 °C): δ −1,97 (s, 54H, SiCH_3). **RMN ^{13}C{^{1}H}** (benzène-d_6, 21 °C): δ 2,5 (SiCH_3).

3.1.2 Synthèse de [$U(N^*)_3$]

[$U(N^*)_3$] est synthétisé selon la procédure décrite dans la littérature à partir de [UI_3(1,4-dioxane)$_{1,5}$].[7]

<u>Note :</u> Il est nécessaire de filtrer plusieurs fois sur fritté de porosité 4 et de bien sécher sous vide entre deux extractions au pentane afin d'éliminer complètement le sel blanc (KI) et d'éviter la formation de [$U(N^*)_4$][$K(THF)_x$].[24] Le produit cristallise très bien dans un minimum de pentane à −35 °C mais il faut enlever le surnageant rapidement car le produit se redissout très vite à température ambiante.

[$U(N^*)_3$] est soluble dans tous les solvants organiques (Et_2O, pentane, toluène, THF…).

RMN ^{1}H (benzène-d_6, 21 °C): δ −11,4 (s, 54H, SiCH_3). **RMN ^{1}H** (THF-d_8, 21 °C): δ −6,30 (s, 54H, SiCH_3) **RMN ^{1}H** (pyridine-d_5, 21 °C): δ −6,05 (s, 54H, SiCH_3). **RMN ^{13}C{^{1}H}** (THF-d_8, 21 °C): δ −89,3 (SiCH$_3$).

3.2 Synthèse des complexes mono-cyanures [M$_f$(N*)$_3$(CN)][M'] (M' = K, NEt$_4$)

3.2.1 Suivi cinétique de la formation de [Ce(N*)$_3$(CN)][K(THF)$_x$]

Dans un tube de RMN, [Ce(N*)$_3$] (10,0 mg, 0,016 mmol) et KCN (5 équiv., 5,2 mg, 0,080 mmol) sont pesés en BAG, puis 0,7 mL de THF-d_8 est ajouté. Après 30 min à 20 °C, le spectre de RMN ^{1}H montre un singulet large δ(SiCH_3) = −2,60 ($w_{1/2}$ = 71 Hz) attribuable à l'espèce bimétallique [{Ce(N*)$_3$}$_2$(μ-CN)][K(THF)$_x$]. Après 20 h à 20 °C, la solution jaune vif vire au jaune clair avec des reflets bleus sous une lumière incidente. Le spectre de RMN ^{1}H montre, en plus du bimétallique, la présence d'un autre signal des ligands N* à δ = −0,74 ($w_{1/2}$ = 52 Hz) caractéristique du complexe [Ce(N*)$_3$(CN)][K(THF)$_x$]. (Le complexe [Ce(N*)$_3$(CN)][K(18-C-6)] n'a pas été isolé mais sa caractérisation est détaillée section 3.4.1.3).

3.2.2 Suivi cinétique de la formation de [U(N*)$_3$(CN)][K(THF)$_x$]

Dans un tube de RMN, [U(N*)$_3$] (10,0 mg, 0,014 mmol) et KCN (5 équiv., 4,55 mg, 0,070 mmol) sont pesés en BAG puis 0,7 mL de THF-d_8 est ajouté. Après 30 min à 20 °C, le spectre de RMN ^{1}H de la solution violette montre la présence de deux signaux fins intensités égales à δ(SiCH_3) = −9,40 et −9,93 ($w_{1/2}$= 17 Hz) attribuables à l'espèce bimétallique [{U(N*)$_3$}$_2$(μ-CN)][K(THF)$_x$]. Après 5 h à 20 °C, la solution a viré au bleu-violet. Le spectre de RMN ^{1}H montre un seul singulet pour les ligands N* à δ = −5,44 ($w_{1/2}$ = 13 Hz) caractéristique de l'espèce [U(N*)$_3$(CN)][K(THF)$_x$].

3.2.3 Tentative de synthèse [U(N*)$_3$(CN)][K(THF)$_x$]

Dans un ballon de 100 mL, [U(N*)$_3$] (590 mg, 0,82 mmol) et KCN (5 équiv., 268,5 mg, 4,12 mmol) sont pesés en BAG, puis 30 mL de THF sont condensés sous vide à −78 °C à la rampe vide-argon. La réaction est agitée pendant 48 h à 23 °C et la suspension violette vire progressivement au bleu foncé. Le volume de solvant est réduit à 2 mL et 20 mL d'Et$_2$O sont condensés à −78 °C sur la solution qui est ensuite filtrée sur fritté en BAG. Après évaporation du solvant, le résidu solide bleu, visqueux, est séché sous vide primaire pendant 15 h à 23 °C. La condensation de 40 mL de pentane donne une solution, non pas bleu foncé, mais violette et laisse un dépôt solide blanc (KCN) au fond du ballon. Le spectre de RMN ^{1}H dans le benzène-d_6

confirme la présence du produit de départ [U(N*)$_3$]. L'ajout d'un équiv. de 18-C-6 permet de former et stabiliser le complexe cyanure [U(N*)$_3$(CN)][K(18-C-6)] (il n'a pas été isolé mais sa caractérisation est détaillée ci-dessous).

RMN ^{1}H (benzène-d_6, 21 °C): δ 2,12 (s, 24H, 18-C-6), −5,00 (s, 54H, SiCH_3). **RMN ^{1}H** (THF-d_8, 21 °C): δ 4,37 (s, 24H, 18-C-6), −5,75 (s, 54H, SiCH_3).

3.2.4 Synthèse de [Ce(N*)$_3$(CN)][NEt$_4$] (1a·[NEt$_4$])

Dans un ballon de 50 mL, [Ce(N*)$_3$] (500 mg, 0,80 mmol) et NEt$_4$CN (0,95 équiv., 125 mg, 0,76 mmol) sont pesés en BAG puis 20 mL de toluène sont condensés sous vide, à −78 °C, à la rampe vide-argon. La solution, agitée pendant 6 h à 20 °C, vire progressivement du jaune au jaunâtre (avec des reflets bleus sous une lumière incidente). Elle est ensuite filtrée et le solvant est évaporé sous vide. Le produit est alors lavé au pentane (25 mL) jusqu'à ce que les extraits soient incolores. Le produit est séché sous vide primaire pendant 15 h à 23 °C. **[Ce(N*)$_3$(CN)][NEt$_4$]** est récupéré sous forme d'une poudre jaunâtre (590 mg, quant. par rapport à NEt$_4$CN).

1a·[NEt$_4$] est soluble dans la pyridine, THF, toluène et Et$_2$O mais insoluble dans le pentane. **[Ce(N*)$_3$(CN)][N^{n}Bu$_4$]** est soluble dans Et$_2$O et le pentane.

AE pour $C_{27}H_{74}N_5Si_6Ce$ (776,59) Théorique : C, 41,71; H, 9,59; N, 9,01. Trouvée: C, 40,34; H, 9,27; N, 8,98.

RMN ^{1}H (benzène-d_6, 21 °C): δ −0,26 (s, $w_{1/2}$ = 16 Hz, 54H, SiCH_3), −0,79 (s, 8H, NCH_2CH$_3$), −1,77 (s, 12H, NCH$_2$CH_3). **RMN ^{1}H** (THF-d_8, 21 °C): δ 1,22 (s, 8H, NCH_2CH$_3$), −0,34 (s, 12H, NCH$_2$CH_3), −0,66 (s, $w_{1/2}$ = 23 Hz, 54H, SiCH_3) *La décoalescence du signal de SiCH$_3$ est observée à −85 °C.* **RMN ^{13}C{^{1}H}** (benzène-d_6, 21 °C): δ 49,3 (N*C*H$_2$CH$_3$), 4,80 (Si*C*H$_3$), 4,77 (NCH$_2$*C*H$_3$). **RMN ^{13}C{^{1}H}** (THF-d_8, 21 °C): δ 50,7 (N*C*H$_2$CH$_3$), 5,7 (NCH$_2$*C*H$_3$), 4,6 (Si*C*H$_3$).

IR (KBr/Nujol): ν(C≡N) = 2063 (s) cm^{-1}.

Des cristaux cubiques jaunes, de qualité trop faible pour une étude en diffraction des rayons X (CCD et APEX II), sont obtenus par diffusion de pentane sur une solution concentrée de **1a·[NEt$_4$]** dans le toluène ainsi que par refroidissement à −35 °C d'une solution concentrée d'Et$_2$O pendant 15 h. La diffusion de pentane dans une solution concentrée de **1a·[NEt$_4$]** dans le THF ne permet pas d'obtenir de cristaux.

Des cristaux jaunes fluorescents de **[Ce(N*)$_3$(CN)][K(18-C-6)]**·toluène, de forme cubique, sont obtenus par refroidissement à −35 °C pendant 15 h d'une solution concentrée de [Ce(N*)$_3$] (10,0 mg, 0,016 mmol), KCN (3 équiv., 3,14 mg, 0,048 mmol) et 18-C-6 (1 équiv., 4,25 mg, 0,016

mmol) dans le toluène. Le mélange a tout d'abord été agité dans le bac à ultrasons pendant 1 h avant d'être placé au congélateur.

Des cristaux incolores à reflets bleus de forme cubique de **[Ce(N*)$_3$(CN)][NMe$_4$]** sont obtenus en chauffant une solution concentrée de [Ce(N*)$_3$] (10,0 mg, 0,016 mmol) et NMe$_4$CN (3 équiv., 4,83 mg) dans le toluène pendant 1 h à 90 °C, puis en laissant refroidir lentement la solution dans un mélange toluène/pentane (1/5) de 90 °C à 20 °C.

3.2.5 Synthèse de [U(N*)$_3$(CN)][NEt$_4$] (1b·[NEt$_4$])

Dans un ballon de 50 mL, [U(N*)$_3$] (500 mg, 0,70 mmol) et NEt$_4$CN (0,95 équiv, 110 mg, 0,66 mmol) sont pesés en BAG, puis 20 mL de THF sont condensés sous vide, à −78 °C, à la rampe vide-argon. La solution, agitée pendant 8 h à 20 °C, vire progressivement du violet foncé au violet-bleu foncé. Après filtration sur fritté, le volume du solvant est réduit à 2 mL puis 40 mL de pentane sont alors condensés sur la solution. Le produit précipite sous la forme d'un solide bleu foncé qui est lavé une seconde fois avec un mélange THF/pentane (1/10 – 20 mL). Après évaporation des solvants et séchage sous vide primaire pendant 15 h à 23 °C, **[U(N*)$_3$(CN)][NEt$_4$]** est récupéré sous forme d'un solide bleu foncé (450 mg, 78% par rapport à NEt$_4$CN).

1b·[NEt$_4$] est soluble dans la pyridine, le THF, le toluène et Et$_2$O mais insoluble dans le pentane.

AE pour C$_{27}$H$_{74}$N$_5$Si$_6$U (870,6): Théorique : C, 37,04 ; H, 8,52; N, 8,00. Trouvée: C, 36,71; H, 8,34; N, 8,30.

RMN ^{1}H (benzène-d_6, 21 °C): δ −2,83 (s, 8H, NCH_2CH$_3$), −3,41 (s, 12H, NCH$_2$CH_3), −5,28 (s, $w_{1/2}$ = 30 Hz, 54H, SiCH_3). **RMN ^{1}H** (pyridine-d_5, 21 °C): δ 1,89 (m, 8H, NCH_2CH$_3$), 0,11 (m, 12H, NCH$_2$CH_3), −5,25 (s, $w_{1/2}$ = 16 Hz, 54H, SiCH_3). **RMN ^{1}H** (THF-d_8, 21 °C): δ 0,45 (m, 8H, NCH_2CH$_3$), −0,94 (m, 12H, NCH$_2$CH_3), −5,71 (s, $w_{1/2}$ = 20 Hz, 54H, SiCH_3). *La décoalescence du signal des SiCH$_3$ est observée à −60 °C.* **RMN ^{1}H** (THF-d_8, −90 °C): δ 4,9 (br s, $w_{1/2}$ = 395 Hz, 27H, SiCH_3), −3,19 (s, 8H, NCH_2CH$_3$), −3,70 (s, 12H, NCH$_2$CH_3), −25,9 (br s, $w_{1/2}$ = 395 Hz, 27H, SiCH_3). **RMN ^{13}C{^{1}H}** (benzène-d_6, 21 °C): δ 46,7 (NCH$_2$CH$_3$), 2,2 (NCH$_2$$CH_3$), −109,0 et −111,0 (Si$CH_3$). **RMN ^{13}C{^{1}H}** (pyridine-d_5, 21 °C): δ 51,3 (NCH$_2$CH$_3$), 6,3 (NCH$_2$$CH_3$), −111,7 et −112,4 (Si$CH_3$). **RMN ^{13}C{^{1}H}** (THF-d_8, 21 °C): δ 50,1 (NCH$_2$CH$_3$), 5,0 (NCH$_2$$CH_3$), −115,0 et −116,0 (Si$CH_3$).

IR (KBr/Nujol): ν(C≡N) = 2057 (s) cm^{-1}.

Des cristaux cubiques bleu foncé, de qualité trop faible pour une étude en diffraction des rayons X (sur Nonius Kappa-CCD et Bruker APEX II), sont obtenus par diffusion de pentane sur une solution concentrée de **1b·[NEt$_4$]** dans le toluène, ainsi qu'en maintenant une solution concentrée dans Et_2O à −35 °C pendant 15 h. La diffusion de pentane dans une solution concentrée de **1b·[NEt$_4$]** dans le THF ne donne pas de cristaux.

Des cristaux bleus foncés cubiques de **[U(N*)$_3$(CN)][K(18-C-6)]**·toluène sont obtenus, en 2 jours, en refroidissant à −35 °C une solution concentrée de [U(N*)$_3$] (17,0 mg, 0,024 mmol), KCN (3 équiv., 4,2 mg, 0,072 mmol) et 18-C-6 (1 équiv., 6,3 mg, 0,024 mmol) dans le toluène.

Un tube de RMN contenant [U(N*)$_3$] (10,0 mg, 0,014 mmol) et NMe_4CN (1 équiv., 1,40 mg, 0,014 mmol) en solution dans le THF est soumis aux ultrasons pendant 2 h. Après évaporation du solvant et solubilisation du résidu dans un mélange Et_2O/pentane (5/1 − 0,5 mL), le tube est placé à −35 °C pendant 2 jours et des cristaux hexagonaux bleu foncé de **[U(N*)$_3$(CN)][NMe$_4$]** sont obtenus. Ceux-ci peuvent également être formés en 2 semaines, par diffusion lente de pentane dans une solution concentrée de [U(N*)$_3$] (10,0 mg, 0,014 mmol) et de NMe_4CN (1 équiv., 1,40 mg, 0,014 mmol) dans le THF.

3.2.6 Tentative de formation de [M$_f$(N*)$_3$(CN)(OPPh$_3$)] et [M$_f$(N*)$_3$(CN)(X)]$^{2-}$ (X = Cl, I)

3.2.6.1 Tentative de formation de [Ce(N)$_3$(CN)(OPPh$_3$)][NEt$_4$]*

Dans un tube de RMN, [Ce(N*)$_3$] (10,0 mg, 0,016 mmol) et $OPPh_3$ (1 équiv., 4,45 mg, 0,016 mmol) sont pesés en BAG puis 0,7 mL de benzène-d_6 est ajouté. Le spectre de RMN ^{1}H montre immédiatement la seule formation du produit [Ce(N*)$_3$(OPPh$_3$)] qui a été caractérisé uniquement par RMN ^{1}H.

RMN ^{1}H (benzène-d_6, 21 °C): δ 6,41 (m, 12H, OP*Ph$_3$*), 4,58 (m, 3H, OP*Ph$_3$*), −0,80 (s, 54H, Si*CH$_3$*).

Après 1 h à 20 °C, 1 équiv. de NEt_4CN (2,63 mg, 0,016 mmol) est ajouté. Le tube est soumis aux ultrasons pendant 1 h. Le spectre de RMN ^{1}H montre la formation du complexe **1a·[NEt$_4$]** et la présence de $OPPh_3$ libre en solution.

3.2.6.2 Tentative de formation de [U(N)$_3$(CN)(OPPh$_3$)][NEt$_4$]*

Dans un tube de RMN, [U(N*)$_3$] (10,0 mg, 0,014 mmol) et $OPPh_3$ (1 équiv., 3,89 mg, 0,014 mmol) sont pesés puis 0,7 mL de benzène-d_6 est ajouté en BAG. Après 1 h à 20 °C, aucun changement de couleur (violet foncé) n'est observé. Le spectre de RMN ^{1}H montre la formation quantitative de [U(N*)$_3$(OPPh$_3$)].

RMN ^{1}H (benzène-d_6, 21 °C): δ 5,95 (s, 3H, $OPPh_3$), 5,06 (s, 6H, $OPPh_3$), 4,54 (s, 6H, $OPPh_3$), −5,65 (s, 54H, SiCH_3).

L'ajout de NEt_4CN (1 équiv., 2,30 mg) conduit à un virage de couleur progressif au bleu foncé et après 1 h de sonication, le spectre de RMN ^{1}H montre la formation complète de $[U(N^*)_3(CN)][NEt_4]$ (δ(SiCH_3) = −5,31) et la libération de $OPPh_3$ dans le milieu.

3.2.6.3 Tentative de formation de $[U(N^*)_3(CN)I]^{2-}$

Dans un tube de RMN, $[U(N^*)_3]$ (12,0 mg, 0,017 mmol) et NEt_4I (1 équiv., 4,30 mg, 0,017 mmol) sont pesés en BAG puis 0,7 mL de benzène-d_6 est ajouté. Après plusieurs heures aux ultrasons, aucun changement de couleur ou d'aspect de la solution n'est observé. Le spectre de RMN ^{1}H montre cependant la formation quantitative de $[U(N^*)_3I][NEt_4]$.

RMN ^{1}H (benzène-d_6, 21 °C): δ −4,54 (s, $w_{1/2}$ = 33 Hz, 54H, SiCH_3), −5,95 (s, 20H, NCH_2CH_3).

Le solvant est évaporé, puis KCN (1 équiv., 1,09 mg) et 18-C-6 (1 équiv., 4,43 mg) sont ajoutés dans 0,7 mL de THF-d_8 et la suspension est placée dans le bac à ultrasons pendant 1 h. Le spectre de RMN ^{1}H montre la formation quantitative de $[U(N^*)_3(CN)][K^*]$ (δ(SiCH_3) = −5,76, s) sans présence de chaine alkyle de l'ammonium Et_4N^+ car NEt_4I est totalement insoluble dans le toluène et le THF.

<u>Note :</u> L'introduction d'air dans la solution de $[U(N^*)_3I][NEt_4]$ dans le benzène-d_6, par ouverture du bouchon du tube de RMN pendant quelques secondes, mène à un virage de couleur progressif, de violet foncé au marron clair. Après 3 h de sonication, le spectre de RMN ^{1}H montre la formation majoritaire de $[U(N^*)_3I]$ (δ(SiCH_3)= −0,98, s, $w_{1/2}$ = 23 Hz)[25] ainsi que du métallacycle $[U(N^*)_2(N,C)]$ dans un rapport 3 : 1.[12]

3.2.6.4 Tentative de formation de $[U(N^*)_3(CN)Cl]^{2-}$

Dans un tube de RMN, $[U(N^*)_3]$ (20,0 mg, 0,028 mmol), KCl (1 équiv., 2,06 mg, 0,028 mmol) et 18-C-6 (0,95 équiv., 7,0 mg) sont pesés en BAG puis 0,7 mL de toluène-d_8 est ajouté. Après 3 h aux ultrasons, aucun changement de couleur ou d'aspect de la solution n'est observé. Néanmoins, le spectre de RMN ^{1}H montre la formation quantitative d'un seul produit à δ(SiCH_3) = −7,52 (br s, $w_{1/2}$ = 71 Hz). Celui–ci n'a pas été identifié mais pourrait être l'espèce $[\{U(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}Cl)]^-$. Après 2 jours à 20 °C, la solution est quasiment noire (violet rouge très foncé sous une lumière incidente). Le spectre de RMN ^{1}H montre la formation d'un nouveau et unique produit présentant un singulet à δ(SiCH_3) = −5,08 (s, $w_{1/2}$ = 19 Hz), vraisemblablement attribuable à l'espèce $[U(N^*)_3Cl][K^*]$. L'addition ultérieure de KCN (0,95 équiv., 1,72 mg) et de 18-C-6 (0,95

équiv., 7,0 mg), suivie de 2 h d'agitation aux ultrasons, provoque un faible déplacement du signal RMN ^{1}H (δ(SiC*H₃*) = −5,13, s, $w_{1/2}$ = 26 Hz). Cette valeur est plus proche de celle correspondant à [U(N*)$_3$Cl][K*] qu'à [U(N*)$_3$(CN)][K*].

3.3 Synthèse des complexes homo bimétalliques [{M$_f$(N*)$_3$}$_2$(μ-CN)][NEt$_4$]

3.3.1 Synthèse de [{Ce(N*)$_3$}$_2$(μ-CN)][NEt$_4$] (2a·[NEt$_4$])

3.3.1.1 A partir de [Ce(N)$_3$] et NEt$_4$CN*

Dans un ballon de 50 mL, [Ce(N*)$_3$] (206 mg, 0,33 mmol) et NEt$_4$CN (0,5 équiv., 27,2 mg, 0,17 mmol) sont pesés en BAG puis 15 mL de THF sont condensés sous vide, à −78 °C. La solution, agitée pendant 15 h à 20 °C, vire progressivement du jaune au jaune-vert (bleu sous une lumière incidente). La solution est ensuite filtrée puis le volume du solvant est réduit à 1 mL. L'addition de 25 mL de pentane conduit à la précipitation d'un solide jaune. Le surnageant est prélevé à la pipette pasteur puis le solide est lavé une seconde fois avec un mélange THF/pentane (1/5 mL). Après séchage sous vide primaire pendant 15 h à 23 °C, **[{Ce(N*)$_3$}$_2$(μ-CN)][NEt$_4$]** est récupéré sous forme d'une poudre jaune pâle (175 mg, 40%).

3.3.1.2 A partir de [Ce(N)$_3$] et [Ce(N*)$_3$(CN)][NEt$_4$]*

Dans un ballon de 100 mL, [Ce(N*)$_3$] (262 mg, 0,42 mmol) et [Ce(N*)$_3$(CN)][NEt$_4$] (0,98 équiv., 320 mg, 0,41 mmol) sont pesés puis 20 mL de toluène sont condensés sous vide à −78 °C à la rampe vide-argon. La solution, agitée pendant 6 h à 20 °C, vire progressivement du jaune au jaunâtre avec l'apparition d'un solide jaune. L'addition de 5 mL de pentane provoque la précipitation du produit restant en solution et le surnageant est éliminé par filtration. Le solide est lavé une seconde fois par un mélange toluène/pentane (5/1 – 10 mL) puis est séché sous vide primaire pendant 15 h à 23 °C. Le produit est ensuite recristallisé rapidement dans le toluène. Séparation du surnageant, lavage au toluène et séchage sous vide primaire pendant 15 h à 23 °C permettent d'obtenir **[{Ce(N*)$_3$}$_2$(μ-CN)][NEt$_4$]** sous forme d'une poudre microcristalline jaunâtre (328 mg, 55 % par rapport à [Ce(N*)$_3$(CN)][NEt$_4$]).

2a·[NEt$_4$] est soluble dans la pyridine, le THF, le toluène bouillant et Et$_2$O mais très peu soluble dans le toluène à 20 °C et insoluble dans le pentane. Lorsque le produit est chauffé longtemps et/ou à haute température (supérieure à 80°C), il se dissocie avec l'apparition de [Ce(N*)$_3$] (soluble dans le toluène et de couleur jaune vif).

AE pour $C_{45}H_{128}Ce_2N_8Si_{12}$ (1397,86) Théorique : C, 38,64; H, 9,22; N, 8,01. Trouvée: C, 38,00; H, 8,75; N, 7,3.

RMN ^{1}H (benzène-d_6, 21 °C): δ 1,82 (s, 8H, NCH_2CH_3), 0,49 (s, 12H, NCH_2CH_3), −2,11 (br s, $w_{1/2}$ = 105 Hz, 108H, $SiCH_3$). **RMN ^{1}H** (THF-d_8, 21 °C): δ 3,19 (q, J = 7,0 Hz, 8H, NCH_2CH_3), 1,22 (t, J = 7,0 Hz, 12H, NCH_2CH_3), −2,60 (br s, $w_{1/2}$ = 46 Hz, 108H, $SiCH_3$). *Le signal à δ($SiCH_3$) = −2,60 est séparé en deux pics d'intensités égales à δ($SiCH_3$) = −3,27 et −3,38 à −20 °C. L'élargissement de ces pics est observé à très basse température mais la décoalescence n'est jamais atteinte.* **RMN ^{13}C{^{1}H}** (benzène-d_6, 21 °C): δ 51,7 (NCH_2CH_3), 6,7 (NCH_2CH_3), 4,0 ($SiCH_3$). **RMN ^{13}C{^{1}H}** (THF-d_8, 21 °C): δ 52,8 (NCH_2CH_3), 7,3 (NCH_2CH_3), 3,9 ($SiCH_3$).

IR (KBr/Nujol): ν(C≡N) = 2108 (m) cm^{-1}.

Des cristaux cubiques jaunes, de qualité trop médiocre pour une analyse par diffraction des rayons X, sont obtenus par refroidissement lent de 100 °C à 20 °C d'une solution concentrée de **2a·[NEt$_4$]** dans le toluène ou par diffusion lente de pentane dans une solution concentrée dans le THF.

Des cristaux jaunes de **[{Ce(N*)$_3$}$_2$(μ-CN)][K(THF)$_2$(18-C-6)]** sont obtenus, en 1 semaine, par diffusion de pentane dans une solution concentrée de [Ce(N*)$_3$] (20,0 mg, 0,032 mmol), KCN (1 équiv., 2,1 mg, 0,032 mmol) et 18-C-6 (1 équiv., 4,2 mg, 0,032 mmol) dans le THF (0,7 mL). Pour cette cristallisation, [{Ce(N*)$_3$}$_2$(μ-CN)][K(THF)$_2$(18-C-6)] a été préalablement préparé dans le toluène pendant 15 h d'agitation (solution jaune et huile orange). La diffusion de pentane dans un mélange de [Ce(N*)$_3$] (20,0 mg, 32,2 mmol), KCN (1 équiv., 2,1 mg, 0,032 mmol) et 18-C-6 (1 équiv., 4,2 mg, 0,032 mmol) dans le toluène ou le refroidissement à −33 °C dans le toluène ou Et_2O ne donnent pas de cristaux.

3.3.2 Synthèse de [{U(N*)$_3$}$_2$(μ-CN)][NEt$_4$] (2b·[NEt$_4$])

3.3.2.1 A partir de [U(N)$_3$] et NEt$_4$CN*

Dans un ballon de 50 mL contenant [U(N*)$_3$] (250 mg, 0,35 mmol) et NEt_4CN (0,5 équiv., 28,8 mg, 0,175 mmol), 25 mL de toluène sont condensés sous vide à −78 °C à la rampe vide-argon. La suspension, agitée pendant 48 h à 20 °C, vire progressivement du violet foncé au bleu noir. Le solvant est évaporé et le produit est extrait par 30 mL d'Et_2O. Le volume du solvant est réduit à 2 mL et 30 mL de pentane sont condensés sur la solution conduisant à la précipitation d'un solide bleu foncé. Le surnageant est éliminé par filtration et le résidu est lavé une seconde fois au

pentane (30 mL) puis séché sous vide primaire pendant 15 h à 23 °C. **[{U(N*)$_3$}$_2$(μ-CN)][NEt$_4$]** est récupéré sous forme d'un solide bleu-noir (bleu-gris à la lumière) (240 mg, 86%).

3.3.2.2 A partir de [U(N)$_3$] et [U(N*)$_3$(CN)][NEt$_4$]*

Dans un ballon de 50 mL, une solution de [U(N*)$_3$(CN)][NEt$_4$] (0,98 équiv., 119,28 mg, 0,137 mmol) dans le toluène (5 mL) est ajoutée goutte-à-goutte en BAG sur une solution de [U(N*)$_3$] (100 mg, 0,14 mmol) dans le toluène (5 mL). La solution limpide bleu foncé vire progressivement à une suspension bleu noir. Après 36 h d'agitation à 20 °C, le volume du solvant est réduit à 3 mL et 25 mL de pentane sont condensés sur la suspension conduisant à la précipitation du reste du produit. Le surnageant est éliminé par filtration et le résidu est lavé à trois reprises par 25 mL de pentane avant d'être séché sous vide primaire pendant 15 h à 23 °C. **[{U(N*)$_3$}$_2$(μ-CN)][NEt$_4$]** est récupéré sous forme d'un solide bleu-noir (bleu-gris à la lumière) (175 mg, 80% par rapport à [U(N*)$_3$(CN)][NEt$_4$]).

2b·[NEt$_4$] est soluble dans la pyridine, le THF, Et$_2$O et dans le toluène bouillant dans lequel il se dégrade rapidement en métallacycle [U(N*)$_2$(*N*,*C*)]. Il est très peu soluble dans le toluène à 20 °C et insoluble dans le pentane.

AE pour $C_{45}H_{128}U_2N_8Si_{12}$ (1585,88) : Théorique : C, 33,89; H, 8,09; N, 7,03. Trouvée: C, 29,67; H, 7,91; N, 6,55.

RMN ^{1}H (benzène-d_6, 21 °C): δ 3,13 (s, 8H, NCH_2CH$_3$), 1,40 (s, 12H, NCH$_2$CH_3), −9,00 et −9,52 (s, 2 x 54H, SiCH_3). *[{UN*$_3$}$_2$(μ-CN)][NEt$_4$] est très peu soluble dans le benzène-d_6 à 21 °C.* **RMN ^{1}H** (benzène-d_6, 40 °C): δ 0,09 (s, 8H, NCH_2CH$_3$), −1,12 (s, 12H, NCH$_2$CH_3), −8,20 et −8,68 (s, 2 x 54H, SiCH_3)..**RMN ^{1}H** (THF-d_8, −70 °C): δ 3,54 (s, 8H, NCH_2CH$_3$), 1,36 (s, 12H, NCH$_2$CH_3), −15,6 (br s, $w_{1/2}$ = 174 Hz, 108H, SiCH_3). *La décoalescence du signal des SiCH$_3$ n'est pas observée à très basse température.*. **RMN ^{1}H** (THF-d_8, 21 °C): δ 3,75 (s, 8H, NCH_2CH$_3$), 1,46 (s, 12H, NCH$_2$CH_3), −9,57 et −10,10 (s, 2 x 54H, SiCH_3).. **RMN ^{1}H** (THF-d_8, 60 °C): δ 3,03 (s, 8H, NCH_2CH$_3$), 1,04 (s, 12H, NCH$_2$CH_3), −7,77 et −8,18 (s, 2 x 54H, SiCH_3).. **RMN ^{1}H** (pyridine-d_7, 21 °C): δ 3,22 (s, 8H, NCH_2CH$_3$), 1,03 (s, 12H, NCH$_2$CH_3), −9,37 (br s, $w_{1/2}$ = 179 Hz, 108H, SiCH_3).. **RMN ^{13}C{^{1}H}** (THF-d_8, 21 °C): δ 52,6 (N*C*H$_2$CH$_3$), 7,1 (NCH$_2$*C*H$_3$), −101,8 et −102,5 (Si*C*H$_3$), −104,7 et −105,6 (Si*C*H$_3$).

IR (KBr/Nujol): ν(C≡N) = 2096 (m) cm^{-1}.

Des cristaux bleu foncé, de qualité trop médiocre pour une analyse par diffraction des rayons X, sont obtenus par refroidissement lent de 100 °C à 20 °C d'une solution concentrée de **2b·[NEt$_4$]** dans le toluène.

Des cristaux cubiques bleu-noir de **{[{U(N*)$_3$}$_2$(μ-CN)][K(18-C-6)]}$_\infty$** sont obtenus en 7 jours, par diffusion de pentane dans une solution concentrée de [U(N*)$_3$] (10,0 mg, 0,014 mmol), KCN (5 équiv., 4,6 mg, 0,070 mmol) et de 18-C-6 (1 équiv., 4,2 mg, 0,014 mmol) dans le toluène.

3.4 Synthèse des complexes bis-cyanures [M$_f$(N*)$_3$(CN)$_2$][M']$_2$ (M' = K(18-C-6) et N^{n}Bu$_4$)

3.4.1 Synthèse du complexe bis-cyanure [Ce(N*)$_3$(CN)$_2$][M']$_2$

3.4.1.1 Essais d'obtention du complexe bis-cyanure de cérium(III)

1) Dans deux tubes de RMN distincts, [Ce(N*)$_3$] (10,0 mg, 0,016 mmol) et KCN (5 équiv., 5,20 mg, 0,080 mmol) ou NEt$_4$CN (5 équiv., 13,17 mg, 0,080 mmol) sont pesés en BAG puis 0,5 mL de THF-d$_8$ est ajouté. Après 48 h aux ultrasons, les spectres de RMN ^{1}H montrent a) la formation partielle de [{Ce(N*)$_3$}$_2$(μ-CN)][K(THF)$_x$] et [Ce(N*)$_3$(CN)][K(THF)$_x$] et b) la formation totale de [Ce(N*)$_3$(CN)][NEt$_4$], respectivement.

2) Dans un tube de RMN, [Ce(N*)$_3$(CN)][NEt$_4$] (10,0 mg, 0,016 mmol) et NEt$_4$CN (5 équiv., 13,17 mg, 0,080 mmol) sont pesés en BAG puis 0,5 mL de THF-d$_8$ est ajouté. Après 24 h aux ultrasons, le spectre de RMN ^{1}H révèle la présence des seuls produits de départ.

3.4.1.2 Synthèse de [Ce(N)$_3$(CN)$_2$][N^{n}Bu$_4$]$_2$ (3a·[N^{n}Bu$_4$]$_2$)*

Dans un ballon de 50 mL, [Ce(N*)$_3$] (200 mg, 0,32 mmol) et N^{n}Bu$_4$CN (2,1 équiv., 198 mg, 0,68 mmol) sont pesés puis 10 mL de THF sont ajoutés rapidement sur les poudres en BAG. La solution jaune qui vire instantanément à l'incolore (reflets bleus sous une lumière incidente) est agitée pendant 5 min à la température ambiante. La solution est filtrée rapidement et le solvant est évaporé laissant un résidu blanc qui est séché pendant 2 h à 20 °C sous vide primaire. En BAG, le produit est extrait sur fritté avec 25 mL d'Et$_2$O et le solvant est évaporé. Le produit, lavé avec 20 mL de pentane pour éliminer le complexe résiduel [Ce(N*)$_3$(CN)][N^{n}Bu$_4$], est alors séché sous vide primaire pendant 15 h à 23 °C. **[Ce(N*)$_3$(CN)$_2$][N^{n}Bu$_4$]$_2$** est récupéré sous forme d'un solide blanc cassé (152 mg, 41 % par rapport à [Ce(N*)$_3$]).

3a·[N^{n}Bu$_4$]$_2$ est soluble dans la pyridine, THF, toluène et Et$_2$O. Il est insoluble dans le pentane. Dans le THF-*d$_8$*, les spectres de RMN (cf. ci-dessous) à diverses températures montrent que [Ce(N*)$_3$(CN)$_2$][N^{n}Bu$_4$]$_2$ est en équilibre avec [Ce(N*)$_3$(CN)][N^{n}Bu$_4$]. Cet équilibre est rapide à la température ambiante et lent à plus basse température (T ≤ 0 °C) puisqu'on peut distinguer les

signaux de ces deux espèces. De plus, **3a·[N^{n}Bu$_4$]$_2$** évolue rapidement dans le THF ou le benzène vers [Ce(N*)$_2$(CN)$_3$][N^{n}Bu$_4$]$_2$.

AE pour $C_{52}H_{126}CeN_7Si_6$ (1158,23) Théorique : C, 53,92; H, 10,97; N, 8,47. Trouvée: C, 53,69; H, 11,19; N, 8,74.

RMN ^{1}H (benzène-d_6, 21 °C): δ 1,49 (m, 16H, NC*H*$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$), 0,75 (m, 16H, NCH$_2$C*H*$_2$CH$_2$CH$_3$), 0,44 (m, 24H, NCH$_2$CH$_2$CH$_2$C*H*$_3$), 0,15 (m, 16H, NCH$_2$CH$_2$C*H*$_2$CH$_3$), −0,06 (s, 54H, SiC*H*$_3$). **RMN ^{1}H** (THF-d_8, 21 °C): δ 2,74 (m, 16H, NC*H*$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$), 1,17 (m, 16H, NCH$_2$C*H*$_2$CH$_2$CH$_3$), 1,03 (m, 16H, NCH$_2$CH$_2$C*H*$_2$CH$_3$), 0,73 (m, 24H, NCH$_2$CH$_2$CH$_2$C*H*$_3$), −0,50 (s, 54H, SiC*H*$_3$). **RMN ^{1}H** (THF-d_8, 0 °C): δ 2,09 (m, 16H, NC*H*$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$), 0,67 (m, 2 x 16H, NCH$_2$C*H*$_2$C*H*$_2$CH$_3$), 0,54 (m, 24H, NCH$_2$CH$_2$CH$_2$C*H*$_3$), –0,52 (br s, SiC*H*$_3$ de **3a·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**), –0,73 (br s, SiC*H*$_3$ de **1a·[N^{n}Bu$_4$]**). **RMN ^{1}H** (THF-d_8, −30 °C): δ 2,14 (m, 16H, NC*H*$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$), 0,67 (m, 2 x 16H, NCH$_2$C*H*$_2$C*H*$_2$CH$_3$), 0,55 (m, 24H, NCH$_2$CH$_2$CH$_2$C*H*$_3$), –0,68 (br s, SiC*H*$_3$ de **3a·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**), –0,90 (br s, SiC*H*$_3$ de **1a·[N^{n}Bu$_4$]**). **RMN ^{13}C{^{1}H}** (benzène-d_6, 21 °C): δ 57,3 (N*C*H$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$), 23,0 (NCH$_2$*C*H$_2$CH$_2$CH$_3$), 19,1 (NCH$_2$CH$_2$*C*H$_2$CH$_3$), 13,4 (NCH$_2$CH$_2$CH$_2$*C*H$_3$), 4,8 (Si*C*H$_3$). **RMN ^{13}C{^{1}H}** (THF-d_8, 21 °C): δ 58,7 (N*C*H$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$), 24,3 (NCH$_2$*C*H$_2$CH$_2$CH$_3$), 20,2 (NCH$_2$CH$_2$*C*H$_2$CH$_3$), 13,8 (NCH$_2$CH$_2$CH$_2$*C*H$_3$), 4,4 (Si*C*H$_3$).

IR (KBr/Nujol): ν(C≡N) = 2173 (w), 2074 (m) cm^{-1}.

Des cristaux jaunâtres sont obtenus à −33 °C d'une solution concentrée de **3a·[N^{n}Bu$_4$]$_2$** dans un mélange Et$_2$O avec un minimum de THF pour dissoudre le solide. La cristallisation à −33 °C de **3a·[N^{n}Bu$_4$]$_2$** directement dans Et$_2$O ou le THF ne permet pas d'obtenir de cristaux.

3.4.1.3 Synthèse de [Ce(N)$_3$(CN)$_2$][K(18-C-6)]$_2$ (3a·[K(18-C-6)]$_2$)*

Dans un ballon de 50 mL, [Ce(N*)$_3$] (200 mg, 0,32 mmol), KCN (3 équiv., 62,9 mg, 0,96 mmol) et 18-C-6 (2 équiv, 170,0 mg, 0,64 mmol) sont pesés puis 15 mL de THF sont condensés sous vide, à −78 °C, à la rampe vide-argon. La solution vire instantanément du jaune au jaune pâle (avec reflets bleus) puis est agitée pendant 15 h à 25 °C. Le produit est extrait trois fois au THF froid (15 mL). Le volume de solvant est alors réduit à 2 mL et 25 mL de pentane sont condensés sur cette solution, entrainant la précipitation d'un solide jaunâtre. Après filtration, le solide est lavé une seconde fois avec un mélange THF/pentane (1/10, 20 mL) pour éliminer la faible quantité de [Ce(N*)$_3$(CN)][K(18-C-6)]. **[Ce(N*)$_3$(CN)$_2$][K(18-C-6)]$_2$** est alors séché sous vide primaire pendant 15 h à 23 °C et est récupéré sous forme d'un solide blanc cassé (140 mg, 34 %).

3a·[K(18-C-6)]$_2$ est soluble dans la pyridine, THF, partiellement dans le toluène et insoluble dans le pentane et Et_2O. **3a·[K(18-C-6)]$_2$** n'évolue pas vers le complexe tris-cyanure après 15 h dans le THF ou le toluène.

AE pour $C_{44}H_{102}CeK_2N_5O_{12}Si_6$ (1280,13): Théorique : C, 41,28; H, 8,03; N, 5,47. Trouvée: C, 38,32; H, 7,65; N, 5,20.

RMN ^{1}H (benzène-d_6, 21 °C): δ 2,21 (s, 48H, 18-C-6), −0,08 (s, 54H, SiCH_3). **RMN ^{1}H** (THF-d_8, 21 °C): δ 3,14 (s, 48H, 18-C-6), −0,56 (s, 54H, SiCH_3). **RMN ^{13}C{^{1}H}** (benzène-d_6, 21 °C): δ 69,2 (CH_2O, 18-C-6), 4,7 (SiCH_3) **RMN ^{13}C{^{1}H}** (THF-d_8, 21 °C): δ 70,8 (CH_2O, 18-C-6), 4,6 (SiCH_3).

IR (KBr/Nujol): ν(C≡N) = 2171 (w), 2078 (m) cm^{-1}.

Des cristaux jaunâtres (bleus à la lumière incidente) de **{[Ce(N*)$_3$(CN)$_2$][K(18-C-6)]$_2$}$_\infty$** sont obtenus, en 6 jours, par diffusion de pentane dans une solution de [Ce(N*)$_3$] (10,0 mg, 0,016 mmol), KCN (5 équiv., 5,24 mg, 0,080 mmol) et de 18-C-6 (3 équiv., 12,75 mg, 0,048 mmol) dans le THF (0,5 mL). A partir d'une solution concentrée du produit dans benzène-d_6, des cristaux bleutés de **[Ce(N*)$_3$(CN)$_2$][K(18-C-6)]$_2$**·2C_6D_6 se déposent après 15 h à 25 °C.

Note : Lors du lavage au THF/pentane de **3a·[K(18-C-6)]$_2$**, on récupère une solution de couleur bleue. L'évaporation du solvant puis la cristallisation à −33 °C dans le toluène permettent d'obtenir des cristaux cubiques jaunes (bleus sous une lumière incidente qui après séchage deviennent verts) de **[Ce(N*)$_3$(CN)][K(18-C-6)].** La nature de ce produit a été confirmée par diffraction des rayons X. Ces cristaux sont solubles dans le toluène et le pentane.

AE pour $C_{31}H_{78}CeKN_4O_6Si_6$ (950,7) : Théorique : C, 39,16; H, 8,27; N, 5,89. Trouvée: C, 38,32 ; H, 8,60; N, 5,45.

RMN ^{1}H (THF-d_8, 21 °C): δ 2,65 (s, 24H, 18-C-6), −0,65 (s, 54H, SiCH_3). **RMN ^{13}C{^{1}H}** (THF-d_8, 21 °C): δ 70,1 (CH_2O, 18-C-6), 4,8 (SiCH_3).

3.4.2 Synthèse du complexe bis-cyanure : [U(N*)$_3$(CN)$_2$][M']$_2$

3.4.2.1 Tentatives de formation du bis-cyanure de l'uranium(III)

1) Dans un tube de RMN, contenant [U(N*)$_3$] (10,0 mg, 0,014 mmol) et 5 mol équiv. de KCN (4,55 mg, 0,070 mmol), 0,5 mL de THF-d_8 est ajouté. La suspension violette est mise aux ultrasons pendant 48 h à 25 °C et la solution vire au bleu foncé. Le spectre de RMN ^{1}H montre la présence d'un seul signal large des ligands N* à δ = −5,40 correspondant au complexe [U(N*)$_3$(CN)][K(THF)$_x$].

2) [U(N*)$_3$] (10,0 mg, 0,014 mmol) et 2 équiv. de NEt$_4$CN (4,61 mg, 0,028 mmol) sont pesés dans un tube de RMN, puis 0,5 mL de THF-d_8 est ajouté. Après 2 h aux ultrasons, la suspension est bleu foncé. Le spectre de RMN ^{1}H montre un seul signal des ligands N* à δ = −5,67, caractéristique de l'espèce [U(N*)$_3$(CN)][NEt$_4$].

3.4.2.2 Synthèse de [U(N)$_3$(CN)$_2$][N^{n}Bu$_4$]$_2$ (3b·[N^{n}Bu$_4$]$_2$)*

Dans un ballon de 50 mL, [U(N*)$_3$] (200 mg, 0,28 mmol) et N^{n}Bu$_4$CN (2 équiv., 164 mg, 0,56 mmol) sont pesés puis 20 mL de THF sont condensés à −78 °C à la rampe vide-argon. La solution, agitée pendant 2 h à 25 °C, vire progressivement du violet foncé au bleu turquoise. La solution est filtrée puis le volume du solvant est réduit à 2 mL et 40 mL de pentane sont ajoutés conduisant à la précipitation d'un solide bleu turquoise. Le surnageant est éliminé par filtration. Le résidu est alors dissout dans 5 mL de toluène et 25 mL de pentane sont ajoutés provoquant le dépôt d'une huile bleue qui est triturée aux ultrasons jusqu'à la formation d'un solide turquoise. Le solide est séparé du surnageant par filtration puis séché sous vide primaire pendant 15 h à 23 °C. **[U(N*)$_3$(CN)$_2$][N^{n}Bu$_4$]$_2$** est récupéré sous forme d'un solide turquoise foncé (196 mg, 55 %).

3b·[N^{n}Bu$_4$]$_2$ est soluble dans la pyridine, THF, peu soluble dans Et$_2$O (forme un solide turquoise à −33 °C), se dépose en huile dans le toluène et est insoluble dans le pentane. En solution, **3b·[N^{n}Bu$_4$]$_2$** est en équilibre avec [U(N*)$_3$(CN)][N^{n}Bu$_4$] et évolue lentement dans le THF ou le benzène vers le dérivé tris-cyanure [U(N*)$_2$(CN)$_3$][N^{n}Bu$_4$]$_2$.

AE pour C$_{52}$H$_{126}$N$_7$Si$_6$U (1272,86): Théorique : C, 49,72 ; H, 10,11; N, 7,81. Trouvée C, 46,64; H, 10,66; N, 7,80.

RMN ^{1}H (benzène-d_6, 21 °C): δ 0,74 (m, 16H, NC*H$_2$*CH$_2$CH$_2$CH$_3$), 0,17 (m, 32H, NCH$_2$C*H$_2$C*H$_2$CH$_3$), –0,44 (m, 24H, NCH$_2$CH$_2$CH$_2$C*H$_3$*), −4,89 (br s, $w_{1/2}$ = 80 Hz, 54H, SiC*H$_3$*). **RMN ^{1}H** (toluène-d_8, −15 °C): δ −3,56 (br s, $w_{1/2}$ = 339 Hz, 27H, SiC*H$_3$* de **3b·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**) et −6,11 (br s, $w_{1/2}$ = 209 Hz, 27H, SiC*H$_3$* de **1b·[N^{n}Bu$_4$]**). *[U(N*)$_3$(CN)$_2$][N^{n}Bu$_4$] est très peu soluble dans le toluène-d_8 à plus basse température.* **RMN ^{1}H** (THF-d_8, 21 °C): δ 2,45 (m, 16H, NC*H$_2$*CH$_2$CH$_2$CH$_3$), 1,75 (m, 32H, NCH$_2$C*H$_2$C*H$_2$CH$_3$), 1,15 (m, 24H, NCH$_2$CH$_2$CH$_2$C*H$_3$*), −4,5 (br s, $w_{1/2}$ = 180 Hz, 54H, SiC*H$_3$*). **RMN ^{13}C{^{1}H}** (benzène-d_6, 21 °C): δ 56,1 (NCH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$), 22,1 (NCH$_2$*C*H$_2$CH$_2$CH$_3$), 18,4 (NCH$_2$CH$_2$*C*H$_2$CH$_3$), 12,7 (NCH$_2$CH$_2$CH$_2$*C*H$_3$), −109,1 (Si*C*H$_3$). **RMN ^{13}C{^{1}H}** (THF-d_8, 21 °C): δ 56,8 (NCH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$), 23,1 (NCH$_2$*C*H$_2$CH$_2$CH$_3$), 19,0 (NCH$_2$CH$_2$*C*H$_2$CH$_3$), 13,1 (NCH$_2$CH$_2$CH$_2$*C*H$_3$), −96,2 (Si*C*H$_3$).

IR (KBr/Nujol): ν(C≡N) = 2197 (w), 2058 (m), cm^{-1}.

Des cristaux bleu foncé avec des reflets turquoise, de qualité insuffisante pour une analyse cristallographique, ont été obtenus par diffusion de pentane dans une solution concentrée de **3b·[N^{n}Bu$_4$]$_2$** dans le toluène. Le refroidissement à −33 °C d'une solution du produit dans un minimum de THF ou de toluène ne permet pas l'obtention de cristaux.

3.4.2.3 Synthèse de [U(N)$_3$(CN)$_2$][K(18-C-6)]$_2$ (3b·[K(18-C-6)]$_2$)*

Dans un ballon de 50 mL, [U(N*)$_3$] (200 mg, 0,28 mmol), KCN (3 équiv., 54,6 mg, 0,84 mmol) et 18-C-6 (2 équiv., 147,7 mg, 0,56 mmol) sont pesés puis 20 mL de THF sont condensés sous vide, à −78 °C, à la rampe vide-argon. La solution, agitée pendant 15 h à 23 °C, vire progressivement du violet foncé au bleu foncé. Le volume du solvant est réduit à 5 mL et l'addition de 25 mL d'hexane provoque la précipitation d'un solide bleu turquoise. Après filtration du surnageant, le solide est lavé deux fois par 25 mL d'un mélange THF/hexane (1/5) pour éliminer [U(N*)$_3$(CN)][K(18-C-6)], puis est séché sous vide primaire pendant 15 h à 23 °C. **[U(N*)$_3$(CN)$_2$][K(18-C-6)]$_2$** est récupéré sous forme d'une poudre bleu turquoise (126,7 mg, 33 % par rapport à [U(N*)$_3$]).

3b·[K(18-C-6)]$_2$ est soluble dans la pyridine, THF, partiellement soluble dans le toluène, benzène et insoluble dans le pentane et Et_2O. **3b·[K(18-C-6)]$_2$** est en équilibre avec [U(N*)$_3$(CN)][K(18-C-6)] mais ne se dégrade pas en composé tris-cyanure après 24 h dans le THF ou le toluène.

AE pour $C_{44}H_{102}K_2N_5O_{12}Si_6U$ (1373,76) : Théorique : C, 38,35 ; H, 7,46; N, 5,08. Trouvée: C, 33,95; H, 6,44; N, 5,61.

RMN ^{1}H (toluène-d_8, 21 °C): δ 1,51 (s, 48H, 18-C-6), −2,54 (br s, $w_{1/2}$ = 160 Hz, 22H, SiCH_3 de **3b·[K(18-C-6)]$_2$**), −4,99 (br s, $w_{1/2}$ = 140 Hz, 32H, SiCH_3 de **1b·[K(18-C-6)]**). **RMN ^{1}H** (toluène-d_8, 30 °C): δ 1,60 (s, 48H, 18-C-6), −4,41 (br s, $w_{1/2}$ = 271 Hz, 54H, SiCH_3). **RMN ^{1}H** (THF-d_8, 0 °C): δ 2,90 (s, 48H, 18-C-6), −3,86 (br s, $w_{1/2}$ = 107 Hz, 39H, SiCH_3 de **3b·[K(18-C-6)]$_2$**), −6,26 (br s, $w_{1/2}$ = 175 Hz, 15H, SiCH_3 de **1b·[K(18-C-6)]**). **RMN ^{1}H** (THF-d_8, 10 °C): δ 2,86 (s, 48H, 18-C-6), −3,75 (br s, $w_{1/2}$ = 180 Hz, 27H, SiCH_3 de **3b·[K(18-C-6)]$_2$**), −5,90 (br s, $w_{1/2}$ = 150 Hz, 27H, SiCH_3 de **1b·[K(18-C-6)]**). **RMN ^{1}H** (THF-d_8, 21 °C): δ 2,73 (s, 48H, 18-C-6), −5,63 (br s, $w_{1/2}$ = 200 Hz, 54H, SiCH_3) **RMN ^{13}C{^{1}H}** (THF-d_8, 21 °C): δ 66,9 (CH_2O, 18-C-6), −113.5 (SiCH_3).

IR (KBr/Nujol): ν(C≡N) = 2091 (w), 2063 (m) cm^{-1}.

Des cristaux bleu turquoise de **{[U(N*)$_3$(CN)$_2$][K(18-C-6)]$_2$}$_\infty$**, en forme d'épines, sont obtenus, en 6 jours, par diffusion lente de pentane dans une solution concentrée de [U(N*)$_3$] (10,0 mg, 0,014 mmol), KCN (5 équiv., 4,55 mg, 0,07 mmol) et 18-C-6 (2 équiv., 7,38 mg, 0,028 mmol) dans le toluène et par refroidissement à −33 °C d'une solution concentrée de **3b·[K(18-C-6)]$_2$** dans le THF pendant 15 h. Des cristaux bleu foncé de **[U(N*)$_3$(CN)$_2$][K(C$_6$D$_6$)(18-C-6)]$_2$** se forment à partir d'une solution concentrée dans le benzène-*d$_6$*, après 15 h à 25 °C.

3.4.3 Etude de l'équilibre entre [M$_f$(N*)$_3$(CN)$_2$]$^{2-}$ et [M$_f$(N*)$_3$(CN)]$^-$ en solution

3.4.3.1 Influence de l'ajout d'ions CN$^-$

1) Dans deux tubes de RMN distincts, [U(N*)$_3$] (10,0 mg, 0,014 mmol) et 2 équiv. (8,19 mg, 0,028 mmol) ou 3 équiv. de N^{n}Bu$_4$CN (12,29 mg, 0,042 mmol) sont pesés en BAG puis 0,5 mL de THF-*d$_8$* est ajouté. Après 5 min aux ultrasons, les spectres de RMN ^{1}H montrent un équilibre rapide avec un seul signal à δ(SiC*H$_3$*) = −4,48 ($w_{1/2}$ = 188 Hz) pour le premier tube et un signal à −4,29 ($w_{1/2}$ = 90 Hz) pour le second tube. Cette légère variation de déplacement chimique ainsi que la diminution de la largeur du pic lors de l'ajout d'excès de CN$^-$ sont caractéristiques d'un déplacement d'équilibre en faveur de **[U(N*)$_3$(CN)$_2$][N^{n}Bu$_4$]$_2$**.

De même avec [Ce(N*)$_3$], on observe un décalage du signal des ligands N* de 0,03 ppm avec 3 équiv. de N^{n}Bu$_4$CN, comparé à celui correspondant à 2 équiv. de N^{n}Bu$_4$CN.

2) Dans deux tubes RMN distincts, on pèse en BAG, a) **3b·[K(18-C-6)]$_2$** (10,0 mg, 0,007 mmol) et 2 équiv. de K(18-C-6)CN b) **3b·[K(18-C-6)]$_2$** (10,0 mg, 0,007 mmol) en présence d'un large excès de K(18-C-6)CN, puis 0,5 mL de THF-*d$_8$* est ajouté dans chacun des tubes. Après 5 min aux ultrasons, les spectres de RMN ^{1}H à 0 °C montrent pour (a) deux signaux à δ(SiC*H$_3$*) = −3,87 et −6,26 correspondant aux deux espèces [U(N*)$_3$(CN)$_2$]$^{2-}$ et [U(N*)$_3$(CN)]$^-$ et pour (b) un seul signal à δ(SiC*H$_3$*) = −3,70 attribuable à [U(N*)$_3$(CN)$_2$]$^{2-}$ reflétant le déplacement d'équilibre en faveur de **3b·[K(18-C-6)]$_2$** lors de l'ajout d'excès d'ions CN$^-$, amplifié à basse température.

3.4.3.2 Influence de la température

1) Dans un tube de RMN, **3b·[N^{n}Bu$_4$]$_2$** (10,0 mg, 0,008 mmol) est pesé en BAG puis 0,5 mL de toluène-*d$_8$* est ajouté. Les spectres RMN ^{1}H sont enregistrés tous les 5 °C de 20 °C à −60 °C. On observe la division du signal δ(SiC*H$_3$*) = −4,96 ($w_{1/2}$ = 57 Hz) à 20 °C, en deux signaux distincts, par exemple à −15 °C δ(SiC*H$_3$*) = −3,56 (**3b·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**, $w_{1/2}$ = 339 Hz) et −6,11 (**1b·[N^{n}Bu$_4$]**, $w_{1/2}$ = 209 Hz), sans changement significatif de l'intégration globale à mesure de la descente en température.

2) Dans un tube de RMN, **3b·[K(18-C-6)]$_2$** (10,0 mg, 0,007 mmol) est pesé en BAG puis 0,5 mL de THF-d_8 est ajouté. Les spectres de RMN ^{1}H sont enregistrés tous les 5 °C de 20 °C à −90 °C. Le signal δ(SiCH_3) = −5,45 ($w_{1/2}$ = 219 Hz) à 20 °C, se divise en deux signaux distincts, par exemple à −10 °C δ(SiCH_3) = −4,05 ($w_{1/2}$ = 85 Hz) et −6,57 ($w_{1/2}$ = 154 Hz). Le dernier signal correspondant à **1b·[K(18-C-6)]** perd en intensité en faveur de **3b·[K(18-C-6)]$_2$** à mesure de la descente en température. La décoalescence du signal des SiCH_3 de **3b·[K(18-C-6)]$_2$** est observée à −85 °C.

3) Dans un tube de RMN, **[U(N*)$_3$(CN)$_2$][K(18-C-6)]$_2$** (10,0 mg, 0,007 mmol) est pesé en BAG puis 0,5 mL de toluène-d_8 est ajouté. Un spectre de RMN ^{1}H est effectué tous les 5 °C de −15 °C à 30 °C. Le regroupement progressif des deux signaux à −15 °C à δ(SiCH_3) = −2,77 ($w_{1/2}$ = 58 Hz) et −5,73 ($w_{1/2}$ = 48 Hz), correspondant aux espèces $[U(N^*)_3(CN)_2]^{2-}$ et $[U(N^*)_3(CN)]^-$ respectivement, en un seul signal moyen à 30 °C, δ(SiCH_3) = −4,10 ($w_{1/2}$ = 365 Hz), est caractéristique d'un échange rapide en solution à 20 °C et à température élevée.

3.4.3.3 Détermination des grandeurs thermodynamiques ΔH, ΔS et K pour l'équilibre en solution du complexe [U(N)$_3$(CN)$_2$][K(18-C-6)]$_2$*

A une température donnée, la formation d'un complexe peut être caractérisée par son enthalpie et son entropie de formation, qui sont reliées à l'énergie libre $\Delta G°$ par la loi de Van't Hoff :

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \qquad (1)$$

L'enthalpie libre de la réaction s'écrit :

$$\Delta G = \Delta G° + RT \ln K_T \qquad (2)$$

avec K_T la constante d'équilibre de la réaction pour une température donnée.

A l'équilibre :

$$\Delta G = \Delta G° + RT \ln K_T = 0 \qquad (3)$$

D'après les équations (1) et (3) on peut donc écrire :

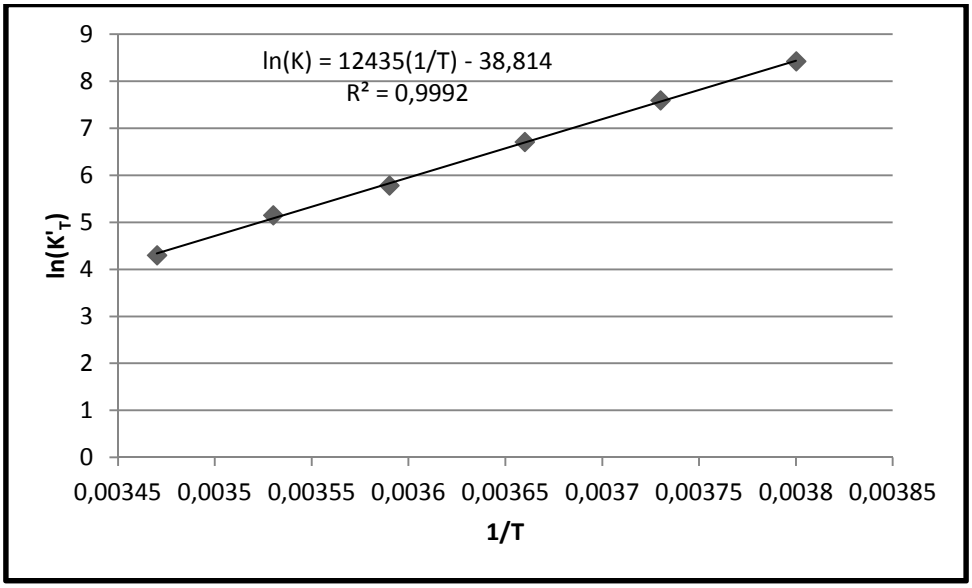
$$\ln K_T = -(\Delta H°/R)1/T + \Delta S°/R \qquad (4)$$

Dans un tube de RMN, **3b·[K(18-C-6)]$_2$** (8,0 mg, 0,006 mmol) est dissout dans 0,7 mL de THF-d_8 (concentration initiale C_0 = 11,42 g.L^{-1}). Les constantes d'équilibre K_T ont été déterminées à diverses températures entre 15 °C et −10 °C où l'on peut mesurer les intégrations des signaux relatifs aux complexes en équilibre lent $[U(N^*)_3(CN)_2][K(18\text{-}C\text{-}6)]_2$ et $[U(N^*)_3(CN)][K(18\text{-}C\text{-}6)]$.

Les intégrations permettent de remonter aux concentrations respectives des composés aux différentes températures de mesures. Le tracé de la droite $\ln K'_T = f(1/T)$ (avec $K'_T = 1/K_T$) permet de déterminer les enthalpies et entropies correspondantes:

$\Delta H° = -104$ kJ.mol^{-1} et $\Delta S° = -322{,}7$ J.mol^{-1}.K^{-1}.

***T*(°C)**	***T*(K)**	**1/T**	***K*=1/*K'***	**ln*K'T***
15	288,18	0,00347	1,4E-02	4,3
10	283,29	0,00353	5,8E-03	5,15
5	278,55	0,00359	3,1E-03	5,78
0	273,22	0,00366	1,2E-03	6,71
−5	268,10	0,00373	5,1E-04	7,59
−10	263,16	0,0038	2,2E-04	8,42



3.5 Synthèse des complexes tris-cyanures : $[M_f(N^*)_2(CN)_3][N^nBu_4]_2$

3.5.1 Synthèse de $[Ce(N^*)_2(CN)_3][N^nBu_4]_2$ (4a·$[N^nBu_4]_2$)

3.5.1.1 Suivi cinétique de la formation de $[Ce(N^*)_2(CN)_3][N^nBu_4]_2$

1) Dans un tube de RMN, **3a·$[N^nBu_4]_2$** (10,0 mg, 8,63 mmol) est dissout dans 0,5 mL de THF-d_8. Le suivi cinétique de la réaction montre l'évolution progressive et totale du complexe en un mélange équimolaire de $[Ce(N^*)_3(CN)][N^nBu_4]$ (δ(SiCH_3) = −0,68), $[Ce(N^*)_2(CN)_3][N^nBu_4]_2$ (δ(SiCH_3) = −4,10) et « $N^nBu_4N^*$ » (δ(SiCH_3) = 0) qui vraisemblablement subit une évolution d'Hoffman aidant au déplacement de la réaction vers le tris-cyanure. Aucune évolution de la réaction n'est observée après 3 jours à 20 °C.

2) Dans un tube de RMN, **3a·$[N^nBu_4]_2$** (10,0 mg, 8,63 mmol) et N^nBu_4CN (2 équiv., 5,05 mg, 17,26 mmol) sont pesés puis 0,5 mL de THF-d_8 est ajouté en BAG. Un suivi cinétique de la réaction montre la transformation progressive de $[Ce(N^*)_3(CN)_2][N^nBu_4]_2$ en $[Ce(N^*)_3(CN)][N^nBu_4]$ et $[Ce(N^*)_2(CN)_3][N^nBu_4]_2$. Après 3 jours à 20 °C, le spectre de RMN RMN montre la présence unique du complexe $[Ce(N^*)_2(CN)_3][N^nBu_4]_2$. La réaction faite dans les même conditions avec **3a·[K(18-C-6)]$_2$**, KCN (excès) et 18-C-6 (2 équiv.) ne permet pas l'isolement du complexe tris-cyanure $[Ce(N^*)_2(CN)_3][K(18\text{-}C\text{-}6)]_2$.

3.5.1.2 A partir de $[Ce(N^*)_3]$ et ~2 équiv. de N^nBu_4CN

Dans un ballon de 50 mL, $[Ce(N^*)_3]$ (200 mg, 0,32 mmol) et N^nBu_4CN (1,95 équiv., 183 mg, 0,63 mmol) sont pesés puis 15 mL de THF sont condensés sous vide, à −78 °C, à la rampe vide-argon. La solution vire instantanément du jaune au jaune pâle (avec des reflets bleus sous une lumière incidente) puis est agitée pendant 15 h à 25 °C. La solution est filtrée, concentrée à 2 mL puis 20 mL d'Et_2O sont alors condensés sur la solution provoquant la précipitation d'un solide blanc. Après filtration, le solide est lavé avec 20 mL d'un mélange THF/Et_2O (1/10) permettant d'éliminer $[Ce(N^*)_3(CN)][N^nBu_4]$. **$[Ce(N^*)_2(CN)_3][N^nBu_4]_2$** est récupéré sous forme d'une poudre blanche (134 mg, 41% par rapport à N^nBu_4CN) après séchage sous vide primaire pendant 15 h à 23 °C.

3.5.1.3 A partir de $[Ce(N^*)_3]$ et 3 équiv. de N^nBu_4CN

Dans un ballon de 50 mL, $[Ce(N^*)_3]$ (200 mg, 0,32 mmol) et N^nBu_4CN (3 équiv., 183 mg, 0,96 mmol) sont pesés puis 30 mL de THF sont condensés sous vide, à −78 °C, à la rampe vide-argon. La solution, agitée pendant 15 h à 20 °C, vire du jaune vif au jaune pâle. Après filtration sur fritté, le volume de la solution est réduit à 2 mL. L'ajout de 20 mL d'Et_2O induit la

précipitation d'un solide blanc. Après filtration, celui-ci est lavé par 20 mL d'un mélange THF/Et_2O (1/10) puis par 2 x 15 mL de toluène pour éliminer $[Ce(N^*)_3(CN)][N^nBu_4]$ et N^nBu_4CN. **$[Ce(N^*)_2(CN)_3][N^nBu_4]_2$** est récupéré sous forme d'une poudre blanche (207 mg, 63% par rapport à $[Ce(N^*)_3]$) après séchage sous vide primaire pendant 15 h à 23 °C.

4a·$[N^nBu_4]_2$ est soluble dans la pyridine, THF, partiellement soluble dans le toluène et insoluble dans le pentane et Et_2O.

AE pour $C_{47}H_{108}CeN_7Si_4$ (1023,87) : Théorique : C, 55,13; H, 10,63; N, 9,58. Trouvée: C, 53,83; H, 9,84; N, 9,76.

RMN ^{1}H (benzène-d_6, 21 °C): δ −3,52 (br s, 36H, SiCH_3). *Le produit est très peu soluble dans le benzène-d_6 à 21 °C.* **RMN ^{1}H** (THF-d_8, 21 °C): δ 2,74 (m, 16H, $NCH_2CH_2CH_2CH_3$), 1,89 (m, 16H, $NCH_2CH_2CH_2CH_3$), 1,31 (m, 24H + 16H, $NCH_2CH_2CH_2CH_3$), −4,10 (br s, $w_{1/2}$ = 40 Hz, 36H, SiCH_3). **RMN ^{13}C{^{1}H}** (THF-d_8, 21 °C): δ 58,7 ($NCH_2CH_2CH_2CH_3$), 24,6 ($NCH_2CH_2CH_2CH_3$), 20,9 ($NCH_2CH_2CH_2CH_3$), 14,5 ($NCH_2CH_2CH_2CH_3$), 0,7 ($SiCH_3$).

IR (KBr/Nujol): ν(C≡N) = 2175 (w), 2065 (s) cm^{-1}.

Des cristaux incolores à reflets bleus de **$[Ce(N^*)_2(CN)_3][N^nBu_4]_2$**·0,5THF sont obtenus en 3 jours par refroidissement à −33 °C d'une solution concentrée de **4a·$[N^nBu_4]_2$** dans le THF.

3.5.2 Synthèse de $[U(N^*)_2(CN)_3][N^nBu_4]_2$ (4a·$[N^nBu_4]_2$)

3.5.2.1 Suivi cinétique de la formation de $[U(N^*)_2(CN)_3][N^nBu_4]_2$

1) Dans un tube de RMN, **3b·$[N^nBu_4]_2$** (10,0 mg, 0,009 mmol) est dissout dans 0,5 mL de THF-d_8. L'évolution du milieu, agité aux ultrasons, est suivie régulièrement par RMN ^{1}H. Après 5 jours, on observe la disparition de $[U(N^*)_3(CN)_2][N^nBu_4]_2$ (δ(SiCH_3) = −4,42) et la formation d'un mélange équimolaire de $[U(N^*)_3(CN)][N^nBu_4]$ (δ(SiCH_3) = −5,48, $w_{1/2}$ = 193 Hz), $[U(N^*)_2(CN)_3][N^nBu_4]_2$ (δ(SiCH_3) = −6,75, $w_{1/2}$ = 19 Hz) et « $N^nBu_4N^*$ » (δ(SiCH_3) = 0).

2) Dans un tube de RMN, **3b·$[N^nBu_4]_2$** (10,0 mg, 0,008 mmol) et N^nBu_4CN (2 équiv. , 4,60 mg, 0,016 mmol) sont dissous dans 0,5 mL de THF-d_8. Un suivi cinétique de la réaction montre la disparition progressive de $[U(N^*)_3(CN)_2][N^nBu_4]_2$ puis de $[U(N^*)_3(CN)][N^nBu_4]$ et leur transformation en $[U(N^*)_2(CN)_3][N^nBu_4]_2$. Après 7 jours à 20 °C, le spectre de RMN révèle la seule présence de $[U(N^*)_2(CN)_3][N^nBu_4]_2$. Dans les même conditions, le mélange **3b·[K(18-C-6)]$_2$**, KCN (excès) et 18-C-6 (2 équiv.) ne permet pas d'obtenir le complexe analogue tris-cyanure.

3.5.2.2 A partir de [U(N)$_3$] et 2 équiv. de N^{n}Bu$_4$CN*

Dans un ballon de 50 mL, [U(N*)$_3$] (300 mg, 0,42 mmol) et N^{n}Bu$_4$CN (2 équiv., 246 mg, 0,84 mmol) sont pesés puis 30 mL de THF sont condensés à −78 °C à la rampe vide-argon. La solution, agitée pendant 4 jours, vire progressivement du violet foncé au noir. La solution est filtrée, le volume du solvant est réduit à 2 mL. L'ajout de 25 mL d'Et$_2$O provoque la précipitation d'un solide noir. Après élimination du surnageant par filtration, le produit est lavé plusieurs fois par Et$_2$O jusqu'à l'absence de coloration, ce qui permet l'élimination totale de [U(N*)$_3$(CN)][N^{n}Bu$_4$] (soluble dans Et$_2$O et de couleur bleu foncé). **[U(N*)$_2$(CN)$_3$][N^{n}Bu$_4$]$_2$** est séché sous vide primaire pendant 15 h à 23 °C et est récupéré sous forme d'un solide noir (174 mg, 37 %).

3.5.2.3 A partir de [U(N)$_3$] et ~3 équiv. de N^{n}Bu$_4$CN*

Dans un ballon de 50 mL, [U(N*)$_3$] (335 mg, 0,42 mmol) et N^{n}Bu$_4$CN (3,5 équiv., 411 mg, 1,47 mmol) sont pesés en BAG puis 30 mL de THF sont condensés à −78 °C à la rampe vide-argon. La solution, agitée pendant 4 jours, vire progressivement du violet foncé au noir. La solution est filtrée et le solvant évaporé, laissant un résidu noir. Celui-ci est lavé plusieurs fois par 25 mL d'Et$_2$O, jusqu'à ce que la solution de lavage soit incolore afin d'être sûr d'avoir éliminé tout le complexe [U(N*)$_3$(CN)][N^{n}Bu$_4$]. Le solvant est évaporé puis le produit est encore lavé au toluène (2 x 15 mL − N^{n}Bu$_4$CN est soluble dans le toluène). **[U(N*)$_2$(CN)$_3$][N^{n}Bu$_4$]$_2$** est séché sous vide primaire pendant 15 h à 23 °C et est récupéré sous forme d'un solide noir (307 mg, 59 % par rapport à [U(N*)$_3$]).

4b·[N^{n}Bu$_4$]$_2$ est soluble dans la pyridine, THF et insoluble dans le pentane, Et$_2$O et le toluène.

AE pour C$_{47}$H$_{108}$N$_7$Si$_4$U (1121,78): Théorique : C, 50,32; H, 9,70; N, 8,74. Trouvée: C, 46,38; H, 8,99; N, 8,34.

RMN ^{1}H (THF-*d$_8$*, 21 °C): δ 1,05 (m, 16H, NCH$_2$CH$_2$C*H$_2$*CH$_3$), 0,92 (m, 24H, NCH$_2$CH$_2$CH$_2$C*H$_3$*), 0,41 (m, 16H, NCH$_2$C*H$_2$*CH$_2$CH$_3$), −0,31 (m, 16H, NC*H$_2$*CH$_2$CH$_2$CH$_3$), −6,81 (s, 36H, SiC*H$_3$*). **RMN ^{13}C{^{1}H}** (THF-*d$_8$*, 21 °C): δ 54,7 (N*C*H$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$), 22,1 (NCH$_2$*C*H$_2$CH$_2$CH$_3$), 18,3 (NCH$_2$CH$_2$*C*H$_2$CH$_3$), 12,9 (NCH$_2$CH$_2$CH$_2$*C*H$_3$), −95,9 (Si*C*H$_3$).

IR (KBr/Nujol): ν(C≡N) = 2180 (w), 2089 (m) et 2059 (s) cm^{-1}.

Des cristaux noirs de **[U(N*)$_2$(CN)$_3$][N^{n}Bu$_4$]$_2$**·Et$_2$O sont obtenus par refroidissement lent de 100 °C à 20 °C d'une solution concentrée de **4b·[N^{n}Bu$_4$]$_2$** dans 0,5 mL d'un mélange 1:1 de Et$_2$O/THF.

3.6 Formation du complexe hétéro bimétallique $[(N^*)_3Ce\text{-}CN\text{-}U(N^*)_3]^-$

Dans un tube de RMN contenant 0,7 mL de THF-d_8 sont pesés :

- **1a·[NEt$_4$]** (12,4 mg, 15,9 μmol) et $[U(N^*)_3]$ (11,4 mg, 15,9 μmol), ou
- **1b·[NEt$_4$]** (8,5 mg, 9,8 μmol) et $[Ce(N^*)_3]$ (6,1 mg, 9,8 μmol), ou
- **2a·[NEt$_4$]** (4,4 mg, 3,1 μmol) et **2b·[NEt$_4$]** (5,0 mg, 3,1 μmol), ou
- $[Ce(N^*)_3]$ (10,0 mg, 16,1 μmol), $[U(N^*)_3]$ (11,5 mg, 16,1 μmol) et NEt_4CN (2,7 mg, 16,1 μmol).

Après 1 h à 20 °C, les spectres de RMN ^{1}H des solutions bleues montrent tous les signaux caractéristiques des complexes **2a·[NEt$_4$]** et **2b·[NEt$_4$]** ainsi que 4 nouveaux signaux attribuables aux complexes hétérobimétalliques **[(Ce(N*)$_3$)(*μ-CN/NC*)(U(N*)$_3$)][NEt$_4$]**.

RMN ^{1}H (THF-d_8, 500 MHz, 21 °C): δ 4,12 (s, 8H, NCH_2CH_3), 1,92 (s, 12H, NCH_2CH_3), −2,84 et −2,96 (*deux singulets d'intensités égales*, 27H, $SiCH_3$ de **2a·[NEt$_4$]**), −6,11 et −6,25 (*deux singulets dans le rapport d'intégration 1:4 et d'intensité 27H pour chacun des motifs* $N^*_3Ce{-}CN{-}UN^*_3$ et $N^*_3Ce{-}NC{-}UN^*_3$), −7,17 et −7,71 (*deux singulets dans le rapport d'intégration 1:4 et d'intensité 27H pour chacun des motifs* $N^*_3Ce{-}NC{-}UN^*_3$ et $N^*_3Ce{-}CN{-}UN^*_3$), −10,33 et −10,87 (*deux singulets d'intensités égales*, 27H, $SiCH_3$ de **2b·[NEt$_4$]**).

Des expériences d'irradiation en RMN ^{1}H ont été effectuées sur ces mélanges. L'irradiation des signaux correspondant aux fragments $SiMe_3$ de **2a·[NEt$_4$]** ou **2b·[NEt$_4$]** provoque une diminution de l'intensité des signaux respectifs de $[Ce(N^*)_3]$ et $[U(N^*)_3]$ des complexes $[Ce(N^*)_3(\mu\text{-}CN/NC)U(N^*)_3][NEt_4]$.

3.7 Divers

1) Dans un tube de RMN, $[Ce(N^*)_3]$ (10,0 mg, 0.016 mmol) et $[HNEt_3][BPh_4]$ (1 équiv. , 6,74 mg, 0,016 mmol) sont solubilisés dans 0,5 mL de THF-d_8. Immédiatement, on observe une suspension blanche et un spectre de RMN ^{1}H est enregistré après 20 min aux ultrasons. Celui-ci révèle la présence d'une seule espèce caractérisée par un signal de N* à δ = −2,03 (br s, $w_{1/2}$ = 47 Hz) et accompagnée d'une augmentation forte du signal de $HNTMS_2$ à δ = +0,05. $[Ce(N^*)_3]$ et $[HNEt_3][BPh_4]$ étant solubles dans le THF, le dépôt blanc est donc attribuable à la formation de $[Ce(N^*)_2(THF)_x][BPh_4]$ ou d'un produit de dégradation de ce dernier. Le chauffage de la solution à 90 °C pendant 3 h ne permet pas de solubiliser le produit blanc et aucune dégradation du

produit n'est observée. Pour rappel [Ce(N*)$_3$] dans le THF-d_8 : δ(SiCH_3) = −1,97 (s, $w_{1/2}$ = 38 Hz).

2) Des cristaux jaunes de **[Ce(N*)$_2$(*N,C*)][K(18-C-6)]** sont obtenus par refroidissement lent de 90 °C à 20 °C d'une suspension jaune de [Ce(N*)$_3$] (20,0 mg, 0,032 mmol), KCN (0,5 équiv., 1 mg, 0,016 mmol) et 18-C-6 (0,5 équiv., 4,2 mg, 0,016 mmol) dans le pentane (0,7 mL). La réaction a été préalablement faite dans le toluène pendant 1 h à 20 °C.

4. Chapitre 2

4.1 Synthèse des précurseurs [U(N*)$_3$][BPh$_4$], [U(N*)$_3$X] (X = Cl, OTf) et [{(UN*(*N,C*))(μ-OTf)}$_2$]

4.1.1 Synthèse de [U(N*)$_3$][BPh$_4$] (5·[BPh$_4$]) par protonation de [U(N*)$_2$(*N,C*)] avec [HNEt$_3$][BPh$_4$]

1) [U(N*)$_2$(*N*,*C*)] (12,0 mg, 0,017 mmol) et [HNEt$_3$][BPh$_4$] (1 équiv., 7,08 mg, 0,17 mmol) sont pesés dans un tube de RMN puis 0,5 mL de benzène-d_6 est ajouté. Après 48 h aux ultrasons, aucun changement d'aspect ou de couleur de la solution n'est observé. Le spectre de RMN ^{1}H montre la seule présence du produit de départ [U(N*)$_2$(*N*,*C*)].[12]

2) Dans un ballon de 50 mL, [U(N*)$_2$(*N*,*C*)] (1,00 g, 1,4 mmol) et [HNEt$_3$][BPh$_4$] (0,98 équiv., 578 mg, 1,37 mmol) sont pesés en BAG puis 20 mL de THF sont condensés sous vide à −78 °C. La solution, agitée pendant un maximum de 30 min, vire progressivement du marron foncé au marron clair. L'évaporation du solvant laisse un solide marron clair qui est extrait au toluène (20 mL) puis lavé 2 fois au pentane (15 mL) avant d'être séché sous vide primaire pendant 30 h à 23 °C. **[U(N*)$_3$][BPh$_4$]** est récupéré sous forme d'un solide beige (1,30 g, 91% par rapport à [HNEt$_3$][BPh$_4$]).

5·[BPh$_4$] est soluble dans la pyridine, le THF, le toluène mais insoluble dans le pentane et l'éther diéthylique. **5·[BPh$_4$]** se dégrade lentement à la température ambiante (>48 h) et rapidement (5 min) à 80 °C dans le THF en un produit majoritaire non identifié. **5·[BPh$_4$]** se dégrade aussi très lentement dans la pyridine en un (des) produit(s) inconnu(s) (δ = +38,6, +15,8, +5,8 (BPh$_4$), +0,16, −2.95 (N*)). [U(N*)$_3$][BPh$_4$] évolue rapidement (10 min) dans le benzène-d_6 à 90 °C en [U(N*)$_2$(*N*,*C*)],[12] obtenu de façon quantitative. Toutes les tentatives de cristallisation de ce complexe ont été vaines.

AE pour C$_{42}$H$_{74}$BN$_3$Si$_6$U (1038,41): Théorique : C, 48,58; H, 7,18; N, 4,05. Trouvée: C, 48,94; H, 7,03; N, 3,65.

RMN ^{1}H (THF-d_8, 21 °C): δ 5,49 (t, J = 7,1 Hz, 4H, BPh$_{4\text{-para}}$), 5,20 (t, J = 7,1 Hz, 8H, BPh$_{4\text{-méta}}$), 4,80 (m, 8H, BPh$_{4\text{-ortho}}$), −3,54 (s, 54H, SiC*H*$_3$). **RMN ^{1}H** (pyridine-d_5, 21 °C): δ 7,44 (m, 8H, B*Ph*$_4$), 6,78 (m, 13H, B*Ph*$_4$), −3,98 (s, 54H, SiC*H*$_3$). **RMN ^{1}H** (benzène-d_6, 21 °C): δ 2,91 (m, 4H, B*Ph*$_4$), 2,82 (m, 8H, BPh$_4$), 1,60 (m, 8H, B*Ph*$_4$), −6,33 (s, 54H, SiC*H*$_3$). **RMN ^{13}C{^{1}H}** (THF-d_8, 21 °C): δ 162,9 (q, $J_{C\text{-}B}$ = 49,4 Hz, BPh$_{4\text{-ipso}}$), 133,8 (BPh$_4$), 124,1 (q, $J_{C\text{-}B}$ = 2,7 Hz, BPh$_{4\text{-ortho}}$), 119,4 (BPh$_4$), −4,7 (Si*C*H$_3$). **RMN ^{13}C{^{1}H}** (pyridine-d_5, 21 °C): δ 126,7 (q, $J_{C\text{-}B}$ = 2,7 Hz, BPh$_{4\text{-ortho}}$),

122,9 (BPh_4), −7,1 ($SiCH_3$). *Les signaux des carbones $BPh_{4\text{-}ipso}$ et $BPh_{4\text{-}meta\ ou\ para}$ ne sont pas visibles.* **RMN $^{13}C\{^1H\}$** (benzène-d_6, 21 °C): δ 130,5 (BPh_4), 120,4 (BPh_4), 116,7 (BPh_4), −6,1 ($SiCH_3$). *Les signaux des carbones $BPh_{4\text{-}ipso}$ ne sont pas visibles.*

Des plaquettes cristallines vert clair de l'adduit **$[U(N^*)_3(THF)][BPh_4]$**·2THF sont obtenues par diffusion d'Et_2O dans une solution concentrée de **5·$[BPh_4]$** dans le THF. Les tentatives pour obtenir des cristaux du complexe non solvaté **$[U(N^*)_3][BPh_4]$** sont restées vaines.

Des plaquettes cristallines translucides vert clair sont obtenues à partir d'une solution concentrée de **5·$[BPh_4]$** dans le DME à −35 °C, ou par diffusion de pentane dans une solution concentrée dans le DME. La qualité médiocre de ces cristaux n'a pas permis une analyse par diffraction des rayons X, mais le modèle obtenu confirme la formation du complexe $[U(N^*)_3(DME)][BPh_4]$.

4.1.2 Réactivité du cation $[U(N^*)_3][BPh_4]$

1) $[U(N^*)_3][BPh_4]$ (12,0 mg, 0,017 mmol) et $[HNEt_3][BPh_4]$ (1 équiv., 7,08 mg, 0,017 mmol) sont pesés dans un tube de RMN puis 0,5 mL de THF-d_8 est ajouté. Après 48 h aux ultrasons, aucun changement d'aspect ou de couleur de la solution n'est observé. Le spectre de RMN ^1H montre la présence du produit de départ $[U(N^*)_3][BPh_4]$ ainsi qu'une légère dégradation en produits non identifiés (cf. section 1.1.4 (2)).

2) $[U(N^*)_3][BPh_4]$ (10,0 mg, 0,010 mmol) et KN* (1 équiv., 1,92 mg, 0,010 mmol) sont pesés dans un tube de RMN puis 0,5 mL de THF-d_8 ou de benzène-d_6 est ajouté. Après 30 min aux ultrasons, la solution jaune a viré à l'orange pâle et on note la formation d'un important précipité blanc ($[K][BPh_4]$?). Dans les deux cas, le spectre de RMN ^1H montre la conversion totale du cation en $[U(N^*)_2(N,C)]$[12] avec la présence de $HNTMS_2$. Aucun signal correspondant à $[U(N^*)_4]$ n'est détecté.[24]

3) $[U(N^*)_3][BPh_4]$ (10,0 mg, 0,010 mmol) et l'oxyde de pyridine pyO (1 équiv., 0,91 mg, 0,010 mmol) sont pesés dans un tube de RMN puis 0,5 mL de benzène-d_6 est ajouté. La couleur de la solution vire immédiatement du jaune au marron clair. Le spectre de RMN ^1H montre un singulet fin et intense correspondant à N* à δ = −9,87 (54H), la présence de signaux aromatiques (anion BPh_4) à δ = +7,84 (t, J = 6,9 Hz, 8H), +8,15 (t, J = 6,8 Hz, 8H) et +8,86 (m, 4H), et enfin la présence d'un noyau pyridinique coordiné à l'uranium (δ = +18,74 (t, J = 7,6 Hz, 1H), +19,93 (m, 2H) et +46,71 (m, 2H)) laissant supposer la formation de l'adduit $[U(N^*)_3(O\text{-}py)][BPh_4]$. Tous les essais de cristallisation ont été vains. La solution, chauffée pendant 15 h à 90 °C, vire à l'orange et aucun précipité n'est observé. Le spectre de RMN ^1H montre la dégradation partielle du produit avec un singulet à δ = +0,02 ($HNTMS_2$) et un autre singulet fin et intense à δ = +0,2

en plus des signaux du contre-ion $^{-}BPh_4$ dans la zone aromatique. Le métallacycle [U(N*)$_2$(*N*,*C*)] n'est pas observé.[12] Ce signal de N* à +0,2 ppm ne correspond pas à ceux des complexes [U^{IV}(N*)$_3$(=O)][K(18-C-6)],[26] [{U^{IV}(N*)$_3$}$_2$(μ-O)],[25] [U^{V}(N*)$_3$(=O)][25] ou [U^{VI}(=O)(CH$_2$-SiMe$_2$NSiMe$_3$)(N*$_2$)].[27] Etant peu paramagnétique, il pourrait être attribué à un dérivé amidure de l'ion uranyle.[28–30]

4.1.3 Synthèse de [U(N*)$_3$Cl] (6) par protonation de [U(N*)$_2$(*N*,*C*)] avec [HNEt$_3$][Cl] et NH$_4$Cl

1) [U(N*)$_2$(*N*,*C*)] (20,0 mg, 0,028 mmol) et [HNEt$_3$][Cl] (1 équiv., 3,99 mg, 0,028 mmol) sont pesés dans un tube RMN, puis 0,5 mL de THF-*d$_8$* est ajouté. Après 24 h à 20 °C aucun changement de couleur n'est observé mais le spectre de RMN ^{1}H montre la conversion totale du métallacycle en le seul produit [U(N*)$_3$Cl] qui présente un singulet fin à δ = −2,48.[14] L'évaporation du solvant puis l'ajout de pentane (0,5 mL) et enfin le refroidissement à −35 °C pendant 1 semaine permettent d'obtenir des cristaux marron bronze de [U(N*)$_3$Cl]. La structure de ce dernier a été déterminée par diffraction des rayons X.

2) [U(N*)$_2$(*N*,*C*)] (20,0 mg, 0,028 mmol) et 1,5 équiv. de NH$_4$Cl (2,24 mg, 0,042 mmol) sont pesés dans un tube RMN puis 0,5 mL de benzène-*d$_6$* est ajouté. Après 24 h à 20 °C aucun changement de couleur de la solution n'est observé. Le spectre de RMN ^{1}H montre la seule présence des produits de départ. Après 24 h à 100 °C, à côté des signaux du métallacycle, un nouveau signal fin et peu intense est observé à δ = −2,44 et est attribuable à [U(N*)$_3$Cl] (6 % de conversion).[14]

4.1.4 Synthèse de [U(N*)$_3$(OTf)] (7) par protonation de [U(N*)$_2$(*N*,*C*)] avec [PyH][OTf] et par oxydation de [U(N*)$_3$] avec Ph$_3$COTf. Essai de synthèse de [Ce(N*)$_3$(OTf)]

1) Dans un ballon de 50 mL, [U(N*)$_2$(*N*,*C*)] (310 mg, 0,44 mmol) et [PyH][OTf] (100,7 mg, 0,44 mmol) sont pesés en BAG puis 20 mL de THF sont condensés sous vide à −78 °C à la rampe vide-argon. La solution, agitée pendant 2 h à 20 °C, vire progressivement du marron foncé au marron clair. L'évaporation du solvant donne un solide marron clair qui est séché pendant 2 h à température ambiante. Après extraction au pentane (20 mL) puis à Et$_2$O (20 mL), le solvant est évaporé et **[U(N*)$_3$(OTf)]** est récupéré sous forme d'un solide marron clair après séchage sous vide primaire pendant 15 h à 20 °C (321 mg, 84%).

7 est soluble dans la pyridine, le THF, le toluène, le pentane et Et$_2$O.

AE pour C$_{19}$H$_{54}$F$_3$N$_3$O$_3$SSi$_6$U (868,25) : Théorique : C, 26,28; H, 6,27; N, 4,84. Trouvée: C, 26,66; H, 5,93; N, 4,76.

RMN ^{1}H (THF-d_8, 21 °C): δ −1,45 (s, 54 H, Si*C*H_3). **RMN ^{1}H** (benzène-d_6, 21 °C): δ −1,34 (s, 54 H, Si*C*H_3). **RMN ^{13}C{^{1}H}** (THF-d_8, 21 °C): δ −5,0 (Si*C*H_3). **RMN ^{13}C{^{1}H}** (benzène-d_6, 21 °C): δ −4,9 (Si*C*H_3).

IR (KBr/Nujol): ν(CF_3) = 1196, ν(SO_3) = 1162, ν_{sym}(SO_3) = 992 cm^{-1}.

Des cristaux rosâtres de **[U(N*)$_3$(OTf)]** sont obtenus à −35 °C à partir d'une solution concentrée de **7** dans un mélange pentane/THF (5/1) après 1 semaine.

Note : [U(OTf)$_4$] (10,0 mg, 0,014 mmol) et 3 équiv. de KN* (8,37 mg, 0,042 mmol) sont pesés dans un tube de RMN puis 0,5 mL de benzène-d_6 ou de THF-d_8 est ajouté. Après 15 h à 20 °C, la solution rouge translucide a viré à l'orange et un dépôt d'un solide gris et de microcristaux incolores est observé. Le spectre de RMN ^{1}H montre la présence unique de [U(N*)$_2$(*N*,*C*)].[12]

2) [U(N*)$_3$] (10,0 mg, 0,014 mmol) et 1 équiv. de Ph_3COTf (5,48 mg, 0,014 mmol) sont pesés dans un tube de RMN, puis 0,5 mL de benzène-d_6 est ajouté. La couleur de la solution vire immédiatement du violet à l'orange. Le spectre de RMN ^{1}H montre la présence des signaux caractéristiques du dimère de Gomberg (produit de couplage $Ph_3CCH(C_6H_4)CPh_2$)[31,32] ainsi qu'un singulet fin des ligands N* de l'espèce paramagnétique [U(N*)$_3$(OTf)] à δ = −1,32. Il n'a pas été possible de séparer ces deux espèces à cause de leur solubilité similaire.

3) Essai de synthèse de [Ce(N*)$_3$(OTf)] :

Dans les même conditions que ci-dessus, la réaction de [Ce(N*)$_3$] (10,0 mg, 0,014 mmol) et 1 équiv. de Ph_3COTf (5,48 mg, 0,014 mmol) conduit à une solution marron foncé. Le spectre de RMN ^{1}H montre les signaux caractéristiques du dimère de Gomberg[31,32] ainsi qu'un signal fin, d'une espèce majoritaire attribuable à [Ce^{IV}(N*)$_3$(OTf)] (δ = +0,31) (autres signaux peu intenses à +0,40, +0,20). Plusieurs essais de cristallisation par diffusion lente d'un solvant dans une solution du produit, par évaporation lente du solvant ou par refroidissement à −33 °C d'une solution du produit dans différents solvants organiques purs ou en mélange (pyridine, THF, Et_2O, TMS_2O, pentane, hexane, cyclohexane, isooctane, CH_2Cl_2, MeCN, toluène, benzène) en présence ou non de molécules organiques comme $OPPh_3$ ou certains nitriles comme PhCN et TMSCN (pour aider à la cristallisation) n'ont pas donné lieu à la formation de cristaux.

4.1.5 Synthèse et structure du métallacycle [{U(N*)(*N,C*)(μ-OTf)}$_2$] (9) et structures de [{U(N*)(*N,C*)(THF)(μ-OTf)$_2$}$_2$] (10) et [{Ce(N*)$_2$(THF)(μ-OTf)}$_2$] (11).

Dans un ballon de 50 mL, [U(N*)$_3$(OTf)] (124,5 mg, 0,14 mmol) est pesé en BAG puis 10 mL de THF sont condensés sous vide à −78 °C. La solution, agitée pendant 2 jours à 70 °C, vire progressivement du marron clair au marron foncé. Le solvant est évaporé et le solide est séché pendant 2 h à 23 °C Le produit est solubilisé dans 5 mL d'Et_2O puis cristallisé en maintenant la solution à −33 °C pendant deux jours. Les cristaux marron de **[{U(N*)(*N,C*)(μ-OTf)}$_2$]** sont séparés du surnageant puis séchés sous vide primaire pendant 15 h à 23 °C. (42,5 mg, 45%).

9 est soluble dans la pyridine, le THF, le toluène, le pentane et Et_2O.

AE pour $C_{26}H_{70}F_6N_4O_6S_2Si_6U_2$ (1357,55): Théorique : C, 23,00; H, 5,20; N, 4,13. Trouvée: C, 22,25; H, 4,87; N, 4,01.

RMN ^{1}H (THF-d_8, 21 °C): δ 35,02 (s, 18H, SiCH_3), 15,75 (s, 12H, SiCH_3), −0,74 (s, 36H, SiCH_3), −228,72 (s, 4H, CH_2). **RMN ^{1}H** (benzène-d_6, 21 °C): δ 34,34 (s, 12H, SiCH_3), 17,30 (s, 18H, SiCH_3), −18,03 (s, 36 H, SiCH_3), −520,11 (s, 4H, μ-CH_2).

Des filaments cristallins marron clair de **[{U(N*)(μ-*N,C*)(μ-OTf)}$_2$]** sont obtenus à −33 °C à partir d'une solution concentrée de **9** dans Et_2O après 15 h.

Des plaquettes jaunes de **[{U(N*)(*N,C*)(THF)(μ-OTf)$_2$}$_2$]** sont obtenues à −33 °C à partir d'une solution concentrée de [U(N*)$_3$] (10,0 mg, 0,014 mmol) et Ph_3COTf (1 équiv., 5,48 mg, 0,014 mmol) dans un mélange pentane/THF (5/1) au bout de 2 semaines.

Des plaquettes incolores de **[{Ce(N*)$_2$(THF)(μ-OTf)}$_2$]**·toluène, de qualité suffisante pour une étude par diffraction des rayons X, sont obtenues à −33 °C dans un mélange Et_2O/THF (5/1) au bout de 2 semaines, à partir d'une solution concentrée de [Ce(N*)$_3$] (10,0 mg, 0,016 mmol) et Ph_3COTf (1 équiv., 6,31 mg, 0,016 mmol) dans le toluène.

4.2 Synthèses et tentatives de synthèse du complexe mono-cyanure [U(N*)$_3$(CN)] (8)

4.2.1 Réactions de [U(N*)$_3$][BPh$_4$] avec N^{n}Bu$_4$CN, NEt$_4$CN et KCN

1) Dans un ballon de 50 mL, [U(N*)$_3$][BPh$_4$] (300 mg, 0,29 mmol) et NEt$_4$CN (0,90 équiv., 42,8 mg, 0,26 mmol) sont pesés en BAG puis 20 mL de THF sont condensés à −78 °C à la rampe vide-argon. La solution, agitée pendant 15 h à 20 °C, vire progressivement du marron clair au jaune avec précipitation du sel [NEt$_4$][BPh$_4$]. Le solvant est évaporé et le résidu est séché pendant

2 h à 60 °C. Le produit est ensuite extrait par soxhlet dans l'éther diéthylique pendant une nuit puis est séché sous vide primaire pendant 15 h à 23 °C. **[U(N*)$_3$(CN)]** est récupéré sous forme d'un solide rosâtre (145 mg, 75 % par rapport à NEt$_4$CN).

8 est partiellement soluble dans le THF, Et$_2$O, le pentane et le toluène.

AE pour $C_{19}H_{54}N_4Si_6U$ (741,28) Théorique : C, 30,62 ; H, 7,30; N, 7,51. Trouvée: C, 30,66; H, 7,27; N, 7,50.

RMN ^{1}H (THF-d_8, 21 °C): δ −3,07 (br s, $w_{1/2}$ = 49 Hz, 54H, Si*C*H$_3$). **RMN ^{1}H** (benzène-d_6, 21 °C): δ −2,79 (br s, $w_{1/2}$ = 83 Hz, 54H, Si*C*H$_3$). **RMN ^{13}C{^{1}H}** (THF-d_8, 21 °C): δ −13,6 (Si*C*H$_3$). **RMN ^{13}C{^{1}H}** (benzène-d_6, 21 °C): δ −14,5 (Si*C*H$_3$).

IR (KBr/Nujol): ν(C≡N) = 2044 (s) cm^{-1}.

Des cristaux roses de **[U(N*)$_3$(NC)]** sont obtenus à −35 °C à partir d'une solution concentrée de **8** dans le pentane/THF (1/5) pendant 2 jours. Le produit cristallise également facilement dans le THF à 20 °C après 15 h.

2) [U(N*)$_3$][BPh$_4$] (21,7 mg, 0,021 mmol) et 1 équiv. de N^{n}Bu$_4$CN (6,17 mg, 0,021 mmol) sont pesés dans un tube de RMN, puis 0,5 mL de THF-d_8 est ajouté. La solution marron vire immédiatement au jaune et le spectre de RMN ^{1}H montre un signal majoritaire de N* à δ = −2,22 ($w_{1/2}$ = 65 Hz) attribué à [U(N*)$_3$(CN)]. Après 7 h à 20 °C, le signal s'est légèrement décalé à δ = −2,66 ($w_{1/2}$ = 66 Hz).

3) [U(N*)$_3$][BPh$_4$] (40,0 mg, 0,038 mmol) et 1 équiv. de KCN (2,50 mg, 0,038 mmol) sont pesés dans un tube de RMN puis 0,5 mL de benzène-d_6 est ajouté. Après 10 min aux ultrasons, la solution marron est devenue une suspension marron et après 15 h, un précipité blanc abondant de [K][BPh$_4$] s'est déposé. Le solvant est évaporé, le résidu est séché sous vide primaire pendant 2 h à 20 °C, et Et$_2$O (1 mL) est ajouté pour bien précipiter [K][BPh$_4$]. La solution jaune est pipetée et transférée dans un autre tube de RMN. Le spectre de RMN ^{1}H montre un signal majoritaire de N* à δ = −3,34 ($w_{1/2}$ = 67 Hz) attribué à [U(N*)$_3$(CN)], ainsi que la présence d'un signal fin à δ = −3,08 attribuable au produit de dégradation de [U(N*)$_3$][BPh$_4$].

4.2.2 Réactions de [U(N*)$_3$Cl] avec NR$_4$CN : formation de [U(N*)$_3$(Cl)(CN)][NR$_4$] (R = Et, ^{n}Bu)

1) [U(N*)$_3$Cl] (20,0 mg, 0,027 mmol) et 1 équiv. de NEt$_4$CN (13,46 mg, 0,053 mmol) sont pesés dans un tube de RMN puis 0,5 mL de benzène-d_6 est ajouté. Après 24 h aux ultrasons, la solution est marron clair et on note un précipité marron abondant ([U(N*)$_3$(CN)] est soluble et

$[U(N^*)_3(Cl)(CN)][NEt_4]$ insoluble ?). Le spectre de RMN ^1H de la solution montre uniquement la présence du produit de départ. Le solvant est évaporé puis 0,5 mL de THF-d_8 est ajouté : le spectre de RMN ^1H montre la présence d'un signal très large à $\delta(SiCH_3) = -3{,}16$ ($w_{1/2} \sim 700$ Hz) et difficilement intégrable par rapport à la chaine NEt_4 présente. Ce signal est attribuable à $[U(N^*)_3(Cl)(CN)][NEt_4]$ puisque la même réaction faite directement dans le THF-d_8 donne un spectre de RMN ^1H identique. Des plaquettes cristallines rose pâle ont été obtenues par refroidissement lent d'une solution au reflux dans le benzène ou après 3 jours à 20 °C dans le THF. Cependant, du fait de leur médiocre qualité, la structure cristalline n'a pu être déterminée avec précision et seul un modèle peut être proposé qui confirme la formation de **$[U(N^*)_3(Cl)(CN)][NEt_4]$**. (Les cristaux sont isomorphes à ceux de l'analogue du cérium, voir section 4.7.7)

2) $[U(N^*)_3Cl]$ (10,0 mg, 0,013 mmol) et 1 équiv. de N^nBu_4CN (3,90 mg, 0,013 mmol) sont pesés dans un tube de RMN puis 0,5 mL de benzène-d_6 est ajouté. Immédiatement, la solution marron vire au jaune pâle et après 3 h aux ultrasons, le spectre de RMN ^1H montre la présence d'un signal unique très large de N* à $\delta = -1{,}83$ ($w_{1/2} = 840$ Hz), et qui est déplacé à $\delta = -3{,}16$ ($w_{1/2} = 546$ Hz) dans le THF-d_8. Ce signal est attribué au complexe $[U(N^*)_3(Cl)(CN)][N^nBu_4]$. L'addition d'un second équiv. de N^nBu_4CN (3,90 mg, 0,013 mmol) n'apporte aucun changement après 3 h aux ultrasons. La solution est chauffée à 90 °C pendant 15 h et le spectre de RMN montre alors la conversion partielle de $[U(N^*)_3(Cl)(CN)][N^nBu_4]$ en le dérivé $[U(N^*)_3(CN)_2][N^nBu_4]$ ($\delta = -1{,}48$, $w_{1/2} = 191$ Hz, cf. section 1.5).

3) $[U(N^*)_3Cl]$ (20,0 mg, 0,027 mmol) est pesé dans un tube de RMN puis 0,5 mL de benzène-d_6 est ajouté. Deux équiv. de TMSCN (16,8 µL, 0,053 mmol) sont ajoutés. Après 24 h aux ultrasons, la solution est jaune et un dépôt marron est observé. Le spectre de RMN ^1H de la solution montre la présence unique de TMSCN à $\delta(SiCH_3) = +0{,}11$. La solution est ensuite chauffée à 100 °C pendant 2 h et le dépôt marron se solubilise. Le spectre de RMN ^1H montre la présence d'un signal large à $\delta = -0{,}97$ ($w_{1/2} = 45$ Hz) ainsi que du TMSCN.

4.2.3 Réaction de redistribution de ligands entre $[U(N^*)_3][BPh_4]$ et $[U(N^*)_3(CN)_2][K]$

$[U(N^*)_3][BPh_4]$ (10,0 mg, 0,010 mmol) et 1 équiv. de $[U(N^*)_3(CN)_2][K]$ (7,76 mg, 0,010 mmol) sont pesés dans un tube de RMN, puis 0,5 mL de THF-d_8 est ajouté. Après 30 min aux ultrasons, la solution est jaune et un dépôt blanc rosâtre est formé (mélange de $[K][BPh_4]$ et $[U(N^*)_3(CN)]$). Le spectre de RMN ^1H montre un signal unique de N* à $\delta = -2{,}22$ ($w_{1/2} = 128$ Hz) attribuable à $[U(N^*)_3(CN)]$. Après 7 h à 20 °C, le signal s'est légèrement décalé à $\delta = -2{,}65$ ($w_{1/2} = 66$ Hz).

4.2.4 Oxydation de [U(N$_3$)*] par CuCN, AgCN et les nitriles PhCN, MeCN et TMSCN

1) [U(N*)$_3$] (10,0 mg, 0,014 mmol) et 1 équiv. de CuCN (1,25 mg, 0,014 mmol) sont pesés dans un tube de RMN puis 0,5 mL de benzène-d_6 est ajouté. Après 24 h à 20 °C, la solution initialement violette est devenue légèrement bleutée. Le spectre de RMN ^{1}H montre la présence du métallacycle [U(N*)$_2$(*N*,*C*)],[12] de [U(N*)$_4$] (δ = −3,20)[24] et du produit de départ [U(N*)$_3$] à δ = −11,16 ($w_{1/2}$ = 62 Hz). La solution, chauffée pendant 4 h à 90 °C, vire au marron. Le spectre de RMN ^{1}H montre la transformation complète en [U(N*)$_2$(*N*,*C*)].[12]

2) [U(N*)$_3$] (10,0 mg, 0,014 mmol) et 5 équiv. de CuCN (6,25 mg, 0,07 mmol) sont pesés dans un tube de RMN puis 0,5 mL de benzène-d_6 est ajouté. Après 48 h à 20 °C, la couleur de la solution a viré du violet au marron. Le spectre de RMN ^{1}H montre la seule présence de [U(N*)$_2$(*N*,*C*)].[12]

3) [U(N*)$_3$] (10,0 mg, 0,014 mmol) et 3 équiv. de CuCN (3,76 mg, 0,042 mmol) sont pesés dans un tube de RMN puis 0,5 mL de THF-d_8 est ajouté. Après 1 h 30 à 20 °C, la solution violette est devenue marron ; le spectre de RMN ^{1}H montre la présence d'un grand nombre de signaux non identifiables.

(4) La réaction de [U(N*)$_3$] avec 1 équiv. de AgCN n'est pas reproductible et semble être fortement dépendante de la pureté du réactif de départ[24,25,33] (présence ou non de [U(N*)$_4$][K] et de KI résiduels) et surtout du solvant. Lorsque la réaction est effectuée dans le benzène, le pentane ou l'éther diéthylique, la couleur de la solution passe au bleu turquoise puis au marron, signe d'une oxydation de l'uranium(III) en uranium(IV) ; dans le THF, la solution violette passe également au marron. Dans tous les cas, on observe la formation d'une quantité variable de [U(N*)$_4$] (δ = −3,20)[24] et la présence d'un dépôt noir de Ag^0.

5) [U(N*)$_3$] (20,0 mg, 0,028 mmol) est pesé dans un tube de RMN puis 0,5 mL de benzène-d_6 ou de THF-d_8 est ajouté. Un équiv. de PhCN (2,9 µL, 0,028 mmol) ou de MeCN (1,4 µL, 0,028 mmol) est ajouté à la solution dont la couleur vire immédiatement du violet au marron, signe d'une oxydation en uranium(IV). Dans les deux cas, le spectre de RMN ^{1}H montre la présence de nombreux signaux (une quinzaine) non identifiables.

6) [U(N*)$_3$] (10,0 mg, 0,014 mmol) est pesé dans un tube de RMN puis 0,5 mL de benzène-d_6 est ajouté. Deux équiv. de TMSCN (8,9 µL, 0,028 mmol) sont ajoutés et la couleur de la solution vire instantanément du violet foncé au bleu-vert foncé, signe de la complexation de TMSCN au précurseur [U(N*)$_3$]. Après 10 min à 20 °C, le spectre de RMN ^{1}H montre la présence de deux signaux fins à δ(SiC*H*$_3$) = −1,98 et −3,19. Aucun changement n'est observé après 48 h à 20 °C. La solution chauffée pendant 15 h à 90 °C devient marron, signe d'une oxydation. Le spectre de

RMN ^{1}H montre la présence d'un signal large des ligands N* à δ(SiC*H*$_3$) = −1,51 ($w_{1/2}$ = 25 Hz) (produit non identifié qui pourrait être [U(N*)$_3$(CN)(TMSCN)]) ainsi que deux pics fins superposés à δ(SiC*H*$_3$) = +0,10 (TMSCN) et +0,24.

4.2.5 Protonation du métallacycle [U(N*)$_2$(*N,C*)(CN)][NEt$_4$] avec [HNEt$_3$][X] (X = Cl, BPh$_4$) et protonation de [U(N*)$_2$(*N,C*)] en présence de [N^{n}Bu$_4$CN]

1) [U(N*)$_2$(*N*,*C*)(CN)][NEt$_4$] (20,0 mg, 0,023 mmol) et 1 équiv. de [HNEt$_3$][BPh$_4$] (9,60 mg, 0,023 mmol) sont pesés dans un tube de RMN puis 0,5 mL de THF-d_8 est ajouté. Le contrôle cinétique de la réaction par RMN ^{1}H met en évidence un déplacement du signal des ligands N*, de δ(SiC*H*$_3$) = −0,62 pour t = 5 min, à δ(SiC*H*$_3$) = −2,13 pour t = 5 h 30. La dernière valeur peut correspondre à [U(N*)$_3$(CN)]. Après 90 min de réaction, on observe une suspension marron et dans l'éther diéthylique, une solution marron avec un dépôt beige ([NEt$_4$][BPh$_4$] ?). Plusieurs essais de synthèses à plus grande échelle n'ont pas été concluants.

2) [U(N*)$_2$(*N*,*C*)(CN)][NEt$_4$] (20,0 mg, 0,023 mmol) et 1 équiv. de [HNEt$_3$][Cl] (3,28 mg, 0,023 mmol) sont pesés dans un tube de RMN puis 0,5 mL de THF-d_8 est ajouté. Après 48 h à 20 °C, on observe une solution marron et un léger précipité blanc (NEt$_4$Cl ?). Le spectre de RMN ^{1}H montre la présence d'un signal très large majoritaire à δ(SiC*H*$_3$) = −3,10 ($w_{1/2}$ ~550 Hz), attribuable à [U(N*)$_3$(Cl)(CN)][NEt$_4$] du fait de la très grande largeur du signal (voir ci-dessous). Le produit n'est soluble ni dans le toluène ni le pentane.

3) Dans un ballon de 25 mL, [U(N*)$_2$(*N*,*C*)] (150 mg, 0,21 mmol), 1 équiv. de [HNEt$_3$][BPh$_4$] (88,5 mg, 0,21 mmol) et 1 équiv. de N^{n}Bu$_4$CN (61,5 mg, 0,21 mmol) sont pesés puis 20 mL de THF sont ajoutés. Après 15 h à 20 °C, la solution initialement marron foncé est devenue marron clair. Le solvant est évaporé et le solide séché pendant 2 h à 20 °C sous vide primaire. L'ajout de 20 mL d'éther diéthylique permet d'obtenir une solution marron clair avec un précipité blanc ([N^{n}Bu$_4$][BPh$_4$] ?). Le produit est extrait 3 fois à l'éther (15 mL) puis le solvant est évaporé et le résidu séché 15 h à 20 °C sous vide primaire. Le spectre de RMN ^{1}H montre la présence d'un pic large majoritaire non identifié (δ(SiC*H*$_3$) = −1,77 ; $w_{1/2}$ = 107 Hz), sans signaux correspondants à une chaine $^+$N^{n}Bu$_4$, pouvant être ainsi attribuable à [U(N*)$_3$(CN)]. Toutes les tentatives de cristallisation par refroidissement à −33 °C ont été vaines.

4.2.6 Réaction de [U(N*)$_3$(CN)] avec B(C$_6$F$_5$)$_3$

Dans un tube de RMN, [U(N*)$_3$(CN)] (10,0 mg, 0,038 mmol) et 1 équiv. de B(C$_6$F$_5$)$_3$ (6,91 mg, 0,038 mmol) sont pesés puis 0,5 ml de THF-d_8 est ajouté. Après 6 h à 20 °C, la solution est jaune et le spectre de RMN ^{1}H montre un seul signal large à δ(SiC*H*$_3$) = −2,28 ($w_{1/2}$ = 34 Hz),

attribuable à l'adduit $[U(N^*)_3(CN)B(C_6F_5)_3]$ ou $[U(N^*)_3(NC)B(C_6F_5)_3]$. Les essais de cristallisation ont été vains.

4.3 Synthèses du complexe bimétallique cyanure $[\{U(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)][BPh_4]$ (12·[BPh4]) par réaction de $[U(N^*)_3][BPh_4]$ avec N^nBu_4CN ou NEt_4CN

1) $[U(N^*)_3][BPh_4]$ (20,0 mg, 0,019 mmol) et 0,5 équiv. de N^nBu_4CN (2,82 mg, 0,010 mmol) sont pesés dans un tube de RMN, puis 0,5 mL de benzène-d_6 est ajouté. La solution marron vire immédiatement au jaune. Le spectre de RMN ^{1}H montre un produit majoritaire à δ(Si*C*H_3) = −5,56 (s, $w_{1/2}$ = 78 Hz) ainsi que plusieurs signaux aromatiques, attribuables à l'espèce $[\{U(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)][BPh_4]$. Après 15 h à 20 °C, le spectre de RMN ^{1}H montre l'évolution du signal à δ(Si*C*H_3) = −6,37 ($w_{1/2}$ = 66 Hz). Après 3 jours à 20 °C, on note une dégradation partielle du produit en $[U(N^*)_2(N,C)]$[12] et $[U(N^*)_3(CN)]$.

2) Dans un ballon de 50 mL, $[U(N^*)_3][BPh_4]$ (150 mg, 0,14 mmol) et NEt_4CN (0,45 équiv., 10,70 mg, 0,065 mmol) sont pesés en BAG puis 15 mL de THF sont condensés sous vide à −78 °C. La solution, agitée pendant 15 h, vire progressivement du jaune-marron à jaune clair. La solution est ensuite filtrée puis le solvant est évaporé laissant un solide jaune qui s'expanse. Le produit est extrait par 15 mL d'éther diéthylique, lavé 2 fois au pentane (2 x 20 mL) puis est séché sous vide primaire pendant 15 h à 23 °C. **$[\{U(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)][BPh_4]$** est récupéré sous forme d'un solide blanc cassé (74 mg, 65% par rapport à NEt_4CN).

12·[BPh4] est soluble dans le THF et Et_2O, insoluble dans le pentane et le toluène.

AE pour $C_{61}H_{128}BN_7Si_{12}U_2$ (1753,69) Théorique : C, 41,08; H, 7,23; N, 5,49. Trouvée: C, 39,00; H, 6,50; N, 4,72.

RMN ^{1}H (THF-d_8, 21 °C): δ 6,89, 6,65 et 6,62 (m, 20H, BPh_4), −6,75 (br s, $w_{1/2}$ = 74 Hz, 108H, Si*C*H_3). **RMN ^{13}C{^{1}H}** (THF-d_8, 21 °C): δ 165,0 (q, $J_{C\text{-}B}$ = 50,2 Hz, $BPh_{4\text{-ipso}}$), 137,0 ($BPh_{4\text{-ortho}}$), 125,5 ($BPh_{4\text{-méta}}$), 121,6 ($BPh_{4\text{-para}}$), −9,2 (Si*C*H_3).

IR (KBr/Nujol): ν(C≡N) = 2115 (m) cm^{-1}.

Des plaquettes cristallines jaunes de **$[\{U(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)][BPh_4]$**·0,5$Et_2O$ sont obtenues à partir d'une solution concentrée de **12·[BPh4]** dans Et_2O placée à −33 °C pendant 48 h.

<u>Note :</u> **12·[BPh4]** (10,0 mg, 0,006 mmol) et 2 équiv. de KC_8 (1,5 mg, 0,012 mmol) sont pesés dans un tube de RMN, puis 0,5 mL de THF-d_8 est ajouté. La solution jaune devient noire immédiatement avec l'apparition d'un précipité noir (graphite) et d'une poudre microcristalline

incolore ([K][BPh$_4$]). Le spectre de RMN ^{1}H montre la formation quantitative de [{U(N*)$_3$}$_2$(μ-CN)]K (**2b·[K]** - cf. chapitre 1 section 3.3).

4.4 Tentative de formation du complexe bimétallique cyanure à valence mixte U^{III}/U^{IV} [{U(N*)$_3$}$_2$(μ-CN)]

1) [U(N*)$_3$][BPh$_4$] (10,0 mg, 0,010 mmol) et 1 équiv. de [U(N*)$_3$(CN)][NEt$_4$] (11,9 mg, 0,010 mmol) sont pesés dans un tube de RMN, puis 0,5 mL de THF-d_8 est ajouté. Immédiatement, la solution devient bleu-gris et il se forme un important précipité beige ([NEt$_4$][BPh$_4$] ?). Le spectre de RMN ^{1}H montre un signal très large de N* à δ = −7,00 (s, $w_{1/2}$ = 595 Hz) attribué à [{U(N*)$_3$}$_2$(μ-CN)].

2) Dans un ballon de 20 mL, [U(N*)$_3$][BPh$_4$] (197,5 mg, 0,19 mmol) et [U(N*)$_3$(CN)][NEt$_4$] (1 équiv., 165,2 mg, 0,19 mmol) sont pesés en BAG, puis 15 mL de THF sont condensés sous vide à −78 °C à la rampe vide-argon. La couleur de la solution, agitée pendant 15 h à 20 °C, vire progressivement du violet au bleu-gris avec la formation concomitante d'un abondant dépôt blanc de [NEt$_4$][BPh$_4$]. Le solvant est évaporé et le résidu est séché pendant 2 h à 20 °C. Le produit est ensuite extrait avec 20 mL de pentane puis 20 mL d'éther diéthylique et est finalement lavé avec TMS$_2$O jusqu'à ce que la solution de lavage soit incolore. Après évaporation des solvants puis séchage sous vide primaire pendant 15 h à 23°C, **[{U(N*)$_3$}$_2$(μ-CN)]** est récupéré sous forme d'un solide bleu-gris (108 mg, 39 %).

[{U(N*)$_3$}$_2$(μ-CN)] est soluble dans le toluène, le pentane, le THF et Et$_2$O mais est insoluble dans TMS$_2$O. Aucune analyse élémentaire n'a été effectuée sur le complexe [{U(N*)$_3$}$_2$(μ-CN)].

RMN ^{1}H (THF-d_8, 21 °C, 200 MHz): −7,13 (br s, $w_{1/2}$ = 480 Hz, 108H, SiCH_3). **RMN ^{1}H** (benzène-d_6, 21 °C, 200 MHz): −5,57 et −7,92 (br s, $w_{1/2}$ = 905 Hz, 108H, SiCH_3).

IR (KBr/Nujol): ν(C≡N) = 2077 (m) cm^{-1}.

Des cristaux bleus hexagonaux, de qualité insuffisante pour une étude par diffraction des rayons X (CCD et APEX II), sont obtenus par refroidissement lent de 90 °C à 21 °C d'une suspension de **[{U(N*)$_3$}$_2$(μ-CN)]** dans le TMS$_2$O. Cependant, du fait de leur médiocre qualité, la structure cristalline n'a pu être déterminée avec précision et seul un modèle peut être proposé qui confirme la formation de **[{U(N*)$_3$}$_2$(μ-CN)].** Diverses tentatives de cristallisation, par diffusion ou refroidissement à −33 °C dans de nombreux solvants organiques purs ou en mélange (pyridine, acétonitrile, THF, Et$_2$O, pentane, toluène, benzène) n'ont pas donné de cristal de bonne qualité.

4.5 Synthèses des complexes bis-cyanures $[U(N^*)_3(CN)_2][M']$ (13·[M']) à partir de $[U(N^*)_3]$, $[U(N^*)_3Cl]$ et $[U(N^*)_3][BPh_4]$ avec M'CN (M' = K, NEt_4, N^nBu_4)

4.5.1 Synthèses de $[U(N^*)_3(CN)_2][K]$ (13·[K])

1) Dans un ballon de 50 mL, $[U(N^*)_3][BPh_4]$ (500 mg, 0,48 mmol) et KCN (10 équiv., 313,6 mg, 4,8 mmol) sont pesés en BAG puis 15 mL de THF sont condensés à −78 °C à la rampe vide-argon. La suspension jaune clair, agitée pendant 15 h, vire progressivement vers une suspension jaune-verdâtre très dense. La solution est filtrée pour éliminer $[K][BPh_4]$, peu soluble dans le THF, et l'excès de KCN puis le solvant est évaporé, laissant un solide vert pâle (solide beige sous une lumière incidente). Le produit est ensuite extrait 3 fois par un mélange THF/Et_2O (2/5 - 15 mL). Les solvants sont évaporés puis 5 mL de THF sont condensés. Après 48 h à −33 °C, des cristaux verdâtres très pâles (rosâtres à la lumière) de **$[U(N^*)_3(CN)_2][K]$**, de qualité suffisante pour une analyse en diffraction des rayons X, sont récupérés et séchés sous vide primaire pendant 15 h à 23 °C (243 mg, 62%).

13·[K] est soluble dans le THF, la pyridine mais insoluble dans le pentane, le toluène et Et_2O.

AE pour $C_{36}H_{82}KN_5O_4Si_6U$ $[U(N^*)_3(CN)_2][K(THF)_4]$ (1094,71). Théorique : C, 39,50; H, 7,55 ; N, 6,40. **AE pour $C_{28}H_{68}KN_5O_2Si_6U$** $[U(N^*)_3(CN)_2][K(THF)_2]$ (952,51). Théorique : C, 35,31; H, 7,20 ; N, 7,35. **AE pour $C_{24}H_{61}KN_5OSi_6U$** $[U(N^*)_3(CN)_2][K(THF)]$ (881,40). Théorique : C, 32,70; H, 6,98 ; N, 7,95. **AE pour $C_{20}H_{54}KN_5Si_6U$** $[U(N^*)_3(CN)_2][K]$ (810,32). Théorique : C, 29,64; H, 6,72; N, 8,64. Trouvée: C, 30,91 ; H, 6,88 ; N, 7,67.

RMN ^{1}H (THF-d_8, 21 °C): δ −0,47 (br s, $w_{1/2}$ = 186 Hz, 54H, $SiCH_3$). **RMN ^{1}H** (pyridine-d_5, 21 °C): δ +0,32 (br s, $w_{1/2}$ = 184 Hz, 54H, $SiCH_3$); *le spectre de RMN ^{1}H ne présente pas de signaux de THF.* **RMN ^{13}C{^{1}H}** (THF-d_8, 21 °C, 200 MHz): *aucun signal de $SiCH_3$ n'a été observé jusqu'à −150 ppm.*

IR (KBr/Nujol): ν(C≡N) = 2078 (s) cm^{-1}.

$[U(N^*)_3][BPh_4]$ (20,0 mg, 0,019 mmol), NaCN (5 équiv., 4,17 mg, 0,096 mmol) et 18-C-6 (2 équiv., 10,04 mg, 0,038 mmol) sont pesés puis 0,2 mL de THF est ajouté. Après 1 semaine à −33 °C, la solution est jaune et un dépôt blanc est formé. La lente évaporation en BAG permet la formation de cristaux roses de qualité médiocre pour une analyse complète en diffraction des rayons X ; le modèle de la structure montre cependant un enchainement de type $[(N^*)_3(CN)U{-}CN{-}Na(18\text{-}C\text{-}6)]$.

2) [U(N*)$_3$Cl] (10,0 mg, 0,013 mmol) et 10 équiv. de KCN (8,67 mg, 0,13 mmol) sont pesés dans un tube de RMN puis 0,5 mL de THF-d_8 est ajouté. Après 48 h aux ultrasons, le spectre de RMN ^{1}H de la suspension jaune montre un unique signal de N* à δ = −0,32 ($w_{1/2}$ ~ 200 Hz), attribué à [U(N*)$_3$(CN)$_2$][K(THF)$_x$].

4.5.2 Synthèses de [U(N*)$_3$(CN)$_2$][NR$_4$] (NR$_4$ = NEt$_4$, 13·[NEt$_4$] et N^{n}Bu$_4$)

1) Dans un ballon de 50 mL, [U(N*)$_3$][BPh$_4$] (307 mg, 0,30 mmol) et NEt$_4$CN (2 équiv., 97,4 mg, 0,59 mmol) sont pesés en BAG puis 15 mL de THF sont condensés sous vide à la rampe vide-argon. La couleur de la solution, agitée pendant 3 h, vire progressivement du jaune clair au rosâtre et un dépôt blanc de [NEt$_4$][BPh$_4$] apparait. La solution est ensuite filtrée et le solvant est évaporé laissant un solide rose très pâle. Celui-ci est séché sous vide primaire pendant 3 h à 23 °C puis le produit est extrait (et séparé du sel résiduel) par un mélange THF/Et$_2$O (1:5 - 15 mL). Le solvant est évaporé puis le produit est séché sous vide primaire pendant 15 h à 23 °C. **[U(N*)$_3$(CN)$_2$][NEt$_4$]** est récupéré sous forme d'un solide rosâtre (156 mg, 58%).

13·[NEt$_4$] est soluble dans le THF, la pyridine, Et$_2$O mais insoluble dans le pentane et le toluène.

AE pour C$_{28}$H$_{74}$N$_6$Si$_6$U (901,40) Théorique : C, 37,31; H, 8,27 ; N, 9,32. Trouvée: C, 37,02 ; H, 8,21 ; N, 9,63.

RMN ^{1}H (THF-d_8, 21 °C): δ 1,56 (s, 8H, NC*H*$_2$CH$_3$), −0,16 (s, 12H, NCH$_2$C*H*$_3$), −1,39 (br s, $w_{1/2}$ = 193 Hz, 54H, SiC*H*$_3$). **RMN ^{1}H** (pyridine-d_5, 21 °C): δ 2.07 (q, J = 7,2 Hz, 8H, NC*H*$_2$CH$_3$), 0,21 (t, J = 7,2 Hz, 12H, NCH$_2$C*H*$_3$), −0,39 (br s, $w_{1/2}$ ~ 200 Hz, 54H, SiC*H*$_3$). **RMN ^{13}C{^{1}H}** (THF-d_8, 21 °C): δ 50,7 (s, N*C*H$_2$CH$_3$), 5,6 (s, NCH$_2$*C*H$_3$), −17,7 (s, Si*C*H$_3$).

IR (KBr/Nujol): ν(C≡N) = 2058 (s) cm^{-1}.

Des cristaux roses sont obtenus par recristallisation à chaud d'une solution concentrée de **13·[NEt$_4$]** dans un mélange de THF/pentane (1/10). Malheureusement, la faible diffraction aux grands angles empêche une bonne détermination structurale.

2) Dans une solution de [U(N*)$_3$][BPh$_4$] dans le THF-d_8, formé in situ à partir de [U(N*)$_2$(*N*,*C*)] (10,0 mg, 0,014 mmol) et [HNEt$_3$][BPh$_4$] (5,90 mg, 0,014 mmol) pendant 30 min à 20 °C, sont ajoutés 2 équiv. de N^{n}Bu$_4$CN (8,20 mg, 0,028 mmol). La couleur de la solution vire immédiatement du marron foncé au marron clair. Après 30 min aux ultrasons, le spectre de RMN ^{1}H montre la conversion totale en [U(N*)$_3$(CN)$_2$][N^{n}Bu$_4$] présentant un signal de N* à δ = −1,49 (br s, $w_{1/2}$ = 210 Hz). Ce composé n'est pas soluble dans l'éther diéthylique ni dans le pentane et aucune évolution n'est observée après 48 h à 23°C. La même réaction dans la pyridine-d_5 montre

un changement de couleur du marron foncé au marron clair. Le spectre de RMN ^{1}H montre la formation unique de $[U(N^*)_3(CN)_2][N^nBu_4]$ ($\delta = -0{,}38$, $w_{1/2}$ ~132 Hz)

3) $[U(N^*)_3(CN)]$ (20,0 mg, 0,027 mmol) est pesé dans un tube de RMN puis 0,5 mL de THF-d_8 est ajouté. x équiv. de N^nBu_4CN sont ajoutés, la solution est agitée pendant 5 min, puis le spectre de RMN du signal des N* est enregistré :

- $x = 0$: $\delta = -3{,}09$ ($w_{1/2} = 60{,}7$ Hz)
- $x = 0{,}2$: $\delta = -2{,}42$ ($w_{1/2} = 37{,}2$ Hz)
- $x = 0{,}31$: $\delta = -2{,}11$ ($w_{1/2} = 32{,}5$ Hz)
- $x = 0{,}56$: $\delta = -1{,}64$ ($w_{1/2} = 37{,}8$ Hz)
- $x = 0{,}73$: $\delta = -1{,}58$ ($w_{1/2} = 153{,}0$ Hz)
- $x = 0{,}96$: $\delta = -1{,}42$ ($w_{1/2} = 150{,}9$ Hz)
- $x = 1{,}23$: $\delta = -1{,}47$ ($w_{1/2} = 148{,}8$ Hz)
- $x = 1{,}73$: $\delta = -1{,}53$ ($w_{1/2} = 152{,}2$ Hz)
- $x = 2{,}13$: $\delta = -1{,}52$ ($w_{1/2} = 145{,}9$ Hz)
- $x = 3{,}13$: $\delta = -1{,}54$ ($w_{1/2} = 145{,}7$ Hz)
- $x = 4{,}13$: $\delta = -1{,}53$ ($w_{1/2} = 137{,}2$ Hz)

4) $[U(N^*)_3]$ (10,0 mg, 0,014 mmol) et 2 équiv. de NEt_4CN (4,60 mg, 0,028 mmol) sont pesés dans un tube de RMN puis 0,5 mL de pyridine-d_5 (ou de pyridine non deutérée) est ajouté. Après 30 min, le spectre de RMN ^{1}H de la solution violette montre un signal unique de ligands N* à $\delta = -4{,}53$ (s, $w_{1/2} = 87$ Hz), déplacé de 0,7 ppm par rapport à celui de $[U(N^*)_3(CN)][NEt_4]$. Après 24 h à 20 °C, la solution est marron et le spectre de RMN ^{1}H montre un déplacement du signal à δ ~$-0{,}2$ ($w_{1/2}$ ~ 300 Hz) correspondant à $[U(N^*)_3(CN)_2][NEt_4]$.

5) La diffusion de pentane dans une solution de $[U(N^*)_3]$ (10,0 mg, 0,014 mmol), 5 équiv. de KCN (4,55 mg, 0,07 mmol) et 18-C-6 (3,69 mg, 0,014 mmol) dans 0,5 mL de pyridine conduit à la formation d'un dépôt marron ainsi que quelques cristaux roses, de qualité insuffisante pour une bonne résolution de la structure, mais dont le modèle déterminé est celui de $[U(N^*)_3(CN)_2][K(18\text{-}C\text{-}6)]$.

4.6 Essais d'oxydation de complexes de l'uranium en dérivés cyanures aux degrés d'oxydation +4, +5 et +6

Pour une meilleure compréhension, quelques rappels :

- $[U(N^*)_3(CN)]$: **RMN ^{1}H** (THF-d_8, 21 °C): δ −3,07 (br s, $w_{1/2}$ = 49,0 Hz, 54H, SiCH_3) / **RMN ^{1}H** (benzène-d_6, 21 °C): δ −2,81 (s, $w_{1/2}$ = 83,52 Hz, 54H, SiCH_3)
- $[U(N^*)_3(CN)_2][K]$: **RMN ^{1}H** (THF-d_8, 21 °C): δ −0,47 (br s, $w_{1/2}$ = 186 Hz, 54H, SiCH_3) / insoluble dans le benzène.
- $[U(N^*)_3(CN)_2][NEt_4]$: **RMN ^{1}H** (THF-d_8, 21 °C): δ −1,40 (br s, $w_{1/2}$ = 193 Hz, 54H, SiCH_3) / insoluble dans le benzène.
- $[U(N^*)_3(CN)_2][N^nBu_4]$: **RMN ^{1}H** (THF-d_8, 21 °C): δ −1,49 (br s, $w_{1/2}$ = 210 Hz, 54H, SiCH_3)

4.6.1 A partir des complexes de l'uranium(III)

4.6.1.1 Réactions de $[U(N^*)_3]$ avec x équiv. de AgCN (x = 2, 3)

$[U(N^*)_3]$ (10,0 mg, 0,014 mmol) et 3 équiv. de AgCN (5,61mg, 0,042 mmol) sont pesés dans un tube de RMN puis 0,5 mL de THF-d_8, de pentane ou Et_2O est ajouté. Après 3 h aux ultrasons, on observe la formation d'un abondant précipité marron et la solution est jaune pâle. Le spectre de RMN ^{1}H montre la disparition de $[U(N^*)_3]$ mais aucun autre signal n'est visible, pouvant suggérer la formation de l'espèce polymérique $[U^{IV}(N^*)_3(CN)(NCAg)]_\infty$. Les essais de solubilisation du précipité marron dans de nombreux solvants organiques (pyridine, MeCN, THF, toluène, Et_2O, pentane) ont été vains.

4.6.1.2 Réactions de $[U(N^*)_3(CN)][NEt_4]$ avec la benzoquinone, CuCl

1) Dans un tube de RMN, 0,5 équiv. de benzoquinone (1,2 mg, 0,011 mmol) est ajouté à une solution de $[U^{III}(N^*)_3(CN)][NEt_4]$ (20,0 mg, 0,023 mmol) dans 0,5 mL de benzène-d_6. La couleur de la solution vire immédiatement au marron et la formation d'un abondant précipité marron foncé est observée. Le spectre de RMN ^{1}H montre seulement la présence d'une faible quantité de $HNTMS_2$ et suggère la formation d'une espèce autre que $[U^{IV}(N^*)_3(CN)]$, qui pourrait être $[\{U^{IV}(N^*)_3(CN)][\}_2(\mu\text{-}OC_6H_4O)][NEt_4]_2$.[34]

2) Dans un tube de RMN, 1,0 équiv. de CuCl (1,1 mg, 0,011 mmol) est ajouté à une solution de $[U^{III}(N^*)_3(CN)][NEt_4]$ (10,0 mg, 0,011 mmol) dans 0,5 mL de benzène-d_6. La couleur de la solution vire immédiatement au marron et la formation d'un abondant précipité marron foncé est observée. Le spectre de RMN montre la présence de produits paramagnétiques non identifiés.

4.6.1.3 Réactions de [U(N)$_3$(CN)][K(18-C-6)] avec Me$_3$NO et Py-O*

1) [U(N*)$_3$] (20,0 mg, 0,028 mmol), KCN (5 équiv., 9,40 mg, 0,14 mmol) et 18-C-6 (1 équiv., 7,39 mg, 0,028 mmol) sont pesés dans un tube de RMN, puis 0,5 mL d'Et$_2$O est ajouté. Après 6 h à 20 °C aux ultrasons, la solution initialement violette est devenue bleu foncé ([U^{III}(N*)$_3$(CN)][K(18-C-6)]). L'addition d'un équiv. d'oxyde de triméthylamine Me$_3$NO (2,10 mg, 0,028 mmol) conduit immédiatement à une solution marron avec un dépôt solide marron et des microcristaux incolores. Les essais de cristallisation de la phase solide par diffusion d'Et$_2$O dans une solution dans le THF donnent, après 1 semaine, des cristaux roses de mauvaise qualité ([U^{IV}(N*)$_3$(CN)$_2$]K ou [U^{IV}(N*)$_3$(CN)]).

2) Une réaction analogue à celle ci-dessus est réalisée avec un équiv. d'oxyde de pyridine pyO (2,66 mg, 0,028 mmol). La couleur de la solution vire immédiatement au marron puis, après 1 h, au rouge et la formation d'un dépôt marron et des microcristaux incolores est observée. Le surnageant est pipeté dans un autre tube de RMN et le solvant est évaporé. Les essais de cristallisation du résidu de la solution dans un mélange THF-pentane conduit, après 1 semaine à 20 °C, à la formation de cristaux jaune-orangé, analysés par diffraction des rayons X, et dont le modèle est [U^{VI}O$_2$(N*)$_3$][K(18-C-6)].[30,35] La cristallisation du dépôt marron dans un mélange de THF et Et$_2$O fournit, après 1 semaine à 20 °C, des cristaux roses de [U^{IV}(N*)$_3$(CN)$_2$][K(18-C-6)], analysés par diffraction des rayons X.

4.6.1.4 Réactions de [{U(N)$_3$}$_2$(μ-CN)][NEt$_4$] avec la benzoquinone, CuX (X = I, Cl) et l'air (O$_2$, H$_2$O…)*

1) [{U^{III}(N*)$_3$}$_2$(μ-CN)][NEt$_4$] (20,0 mg, 0,012 mmol) et 0,5 équiv. de benzoquinone (0,7 mg, 0,006 mmol) sont pesés dans un tube de RMN puis 0,5 mL de THF-d_8 est ajouté. La couleur de la solution vire du noir au marron et la formation d'un précipité marron est observée. Après 30 min, le spectre de RMN ^{1}H montre la présence d'un seul signal large de N* à $\delta = -1{,}26$ (br s, $w_{1/2}$ = 224 Hz), sans autres signaux de protons aromatiques ou d'une chaine $^+$NEt$_4$. Dans les mêmes conditions, la réaction effectuée dans le benzène-d_6 conduit uniquement à un solide marron insoluble.

2) [{U^{III}(N*)$_3$}$_2$(μ-CN)][NEt$_4$] (10,0 mg, 0,006 mmol) et 3 équiv. de CuI (3,60 mg, 0,019 mmol) sont pesés dans un tube de RMN, puis 0,5 mL de benzène-d_6 est ajouté. Après 2 h à 20 °C dans un bain à ultrasons, la solution initialement noire est devenue incolore et un précipité marron s'est formé. Après 10 min à 90 °C, la solution est jaune un précipité marron apparaît ; le spectre de RMN ^{1}H montre la présence du produit majoritaire [U^{IV}(N*)$_3$I] présentant un singulet fin à

δ(N*) = −0,98,[25] ainsi que la présence minoritaire de $[U^{IV}(N^*)_2(N,C)]$[12] et $[U^{IV}(N)^*(N,C)_2][NEt_4]$.[36]

3) $[\{U^{III}(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)][NEt_4]$ (10,0 mg, 0,006 mmol) et 2 équiv. de CuCl (2,28 mg, 0,012 mmol) sont pesés dans un tube de RMN puis 0,5 mL de benzène-d_6 ou de THF-d_8 est ajouté. Dans ces deux solvants, aucun changement de couleur n'est observé après 24 h à 20 °C et les spectres de RMN ^{1}H montrent la seule présence du produit de départ.

4) $[\{U^{III}(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)][NEt_4]$ (10,0 mg, 0,006 mmol) est pesé dans un tube de RMN puis 0,5 mL de toluène est ajouté. Le tube est ensuite mis sous vide et ouvert à l'air ambiant pendant quelques secondes. La solution change immédiatement de couleur, virant du bleu foncé au marron puis, en quelques minutes, un solide marron précipite. La suspension est ensuite chauffée à 90 °C pendant quelques minutes puis refroidie lentement jusqu'à 20 °C, conduisant à la formation de fines aiguilles orange-marron de $[U^{VI}O_2(N^*)_3][NEt_4]$ (dont le modèle est confirmé par diffraction des rayons X).[30,35]

4.6.1.5 Réactions de $[U(N^*)_3(CN)_2][M]_2$ (M = N^nBu_4, K(18-C-6)) avec I_2, la benzoquinone, $TlBPh_4$, AgX (X = I, OTf) et pyO

1) A une solution bleu turquoise de $[U^{III}(N^*)_3(CN)_2][N^nBu_4]_2$ (10,0 mg, 0,008 mmol) dans 0,5 mL de THF-d_8 dans un tube de RMN, sont ajoutés 2 équiv. de I_2 (4,06 mg, 0,016 mmol). Une solution marron translucide, sans aucun précipité, est obtenue en quelques minutes. Le spectre de RMN ^{1}H montre la présence d'un signal très large de ligands N* à δ ~ +1,5 (br s, $w_{1/2}$ ~ 715 Hz), superposé à certains signaux du cation $^+N^nBu_4$. La diffusion d'éther diéthylique dans la solution permet d'obtenir des cristaux cubiques jaunes de N^nBu_4I (confirmation par diffraction des rayons X). Cette même réaction effectuée dans le benzène-d_6 conduit seulement à des produits insolubles. Le changement de couleur traduit une oxydation en un composé vraisemblablement anionique car tous les complexes neutres de l'uranium(IV) et (V) dans cette série sont solubles dans le benzène.[37] Nous obtenons des résultats similaires, dans le THF, en partant du complexe de l'uranium(IV) $[U^{IV}(N^*)_3(CN)_2][K]$. Le refroidissement de cette solution à −33 °C pendant 2 semaines dans le THF ou le pentane ne permet pas d'obtenir de cristaux.

2) $[U^{III}(N^*)_3(CN)_2][N^nBu_4]_2$ (12,0 mg, 0,09 mmol) et 1 équiv. de AgI (2,21 mg, 0,09 mmol) sont pesés dans un tube de RMN puis 0,5 mL de THF-d_8 est ajouté. En quelques minutes, la couleur de la solution vire du bleu turquoise au jaune et un précipité marron noir est observé. Le spectre de RMN ^{1}H montre la présence d'un signal de N* à δ = −1,68 (br s, $w_{1/2}$ = 165 Hz) et des signaux relatifs aux cations $^+N^nBu_4$, suggérant la formation de $[U^{IV}(N^*)_3(CN)_2][N^nBu_4]$. Le refroidissement pendant 15 h à −33 °C permet d'obtenir majoritairement des cristaux incolores

(N^nBu_4I ?) ainsi que quelques cristaux roses, de qualité insuffisante pour une analyse en diffraction des rayons X. La diffusion de pentane dans cette même solution permet d'obtenir après 7 jours à 20 °C une huile rose ainsi que des cristaux roses de qualité médiocre pour une analyse par diffraction des rayons X.

3) $[U^{III}(N^*)_3(CN)_2][K(18\text{-}C\text{-}6)]_2$ (10,0 mg, 0,007 mmol) et 1 équiv. de AgI (1,71 mg, 0,007 mmol) sont pesés dans un tube de RMN puis 0,5 mL de THF-d_8 est ajouté. Après 10 min aux ultrasons, la solution turquoise est devenue marron clair et un dépôt de sel est observé. Le spectre de RMN ^{1}H montre la formation de $[U^{IV}(N^*)_3(CN)_2][K(18\text{-}C\text{-}6)]$ ($\delta(N^*) = -1{,}29$ (br s, $w_{1/2}$ = 197 Hz) et $\delta(18\text{-}C\text{-}6) = +3{,}44$). L'ajout d'un second équivalent de AgI (1,71 mg, 0,007 mmol) donne, après 2 h à 20 °C, une solution jaune-vert dont le spectre de RMN ^{1}H montre la présence d'un nouveau produit caractérisé par un signal N* large dans la zone diamagnétique à $\delta = +0{,}24$ ($w_{1/2}$ = 248 Hz) et un signal de 18-C-6 à $\delta(18\text{-}C\text{-}6) = +3{,}30$. On peut supposer la formation de $[U^{V}(N^*)_3(CN)_2]$ ou $[U^{V}(N^*)_3(I)_2]$. La même réaction de $[U^{III}(N^*)_3(CN)_2][K(18\text{-}C\text{-}6)]_2$ avec 1 équiv. de AgOTf dans le THF-d_8 produit immédiatement une solution marron-orangé et un précipité noir. Le spectre de RMN ^{1}H montre les signaux de $[U^{IV}(N^*)_4]$ à $\delta = -3{,}20$,[24] et d'un produit non identifié à $\delta(N^*) = -1{,}13$.

4) $[U^{III}(N^*)_3(CN)_2][N^nBu_4]_2$ (16,0 mg, 0,013 mmol) et 1 équiv. de benzoquinone (1,35 mg, 0,013 mmol) sont pesés dans un tube de RMN puis 0,5 mL de benzène-d_6 est ajouté. La couleur de la solution bleu turquoise vire immédiatement au marron avec la formation concomitante d'un dépôt huileux marron foncé. Le spectre de RMN ^{1}H montre uniquement la présence du cation $^+N^nBu_4$. Le solvant est évaporé et 0,5 mL de THF-d_8 est ajouté pour donner un précipité marron dans une solution marron. Le spectre de RMN ^{1}H montre un unique signal correspondant aux ligands N* du complexe $[U^{IV}(N^*)_3(CN)_2][N^nBu_4]$ ($\delta = -1{,}38$ (br s, $w_{1/2}$ = 183 Hz)) et les signaux correspondant au cation $^+N^nBu_4$ (absence de signaux de la benzoquinone).

5) La même réaction avec $[U^{III}(N^*)_3(CN)_2][K(18\text{-}C\text{-}6)]_2$ (10,0 mg, 0,007 mmol) et 1 équiv. de benzoquinone (0,79 mg, 0,007 mmol) dans le benzène-d_6 conduit à une solution marron et un précipité marron. Le spectre de RMN ^{1}H montre la seule présence de 18-C-6 libre en solution à $\delta(18\text{-}C\text{-}6) = +3{,}62$. Dans le THF-$d_8$, le spectre de RMN ^{1}H de la suspension marron montre les signaux des ligands N* et de l'éther couronne du composé $[U^{IV}(N^*)_3(CN)_2][K(18\text{-}C\text{-}6)]$ à $\delta(SiCH_3) = -1{,}68$ ($w_{1/2}$ = 204 Hz) et à $\delta(18\text{-}C\text{-}6) = +3{,}47$, ainsi que l'absence de signaux de la benzoquinone. La solution est chauffée à 100 °C pendant 4 jours, conduisant à une légère dégradation (libération de $HNTMS_2$), sans formation du métallacycle $[U^{IV}(N^*)_2(N,C)]$.[12]

6) $[U^{III}(N^*)_3(CN)_2][K(18\text{-}C\text{-}6)]_2$ (15,0 mg, 0,011 mmol) et 1 équiv. de $TlBPh_4$ (5,71 mg, 0,011 mmol) sont pesés dans un tube de RMN, puis 0,5 mL de THF-d_8 est ajouté. Après sonication pendant plusieurs heures, la couleur de la solution a viré de turquoise au marron clair et la précipitation d'un dépôt beige est observée. Le spectre de RMN ^{1}H montre la formation de $[U^{IV}(N^*)_3(CN)_2][K(18\text{-}C\text{-}6)]$ avec δ(SiCH_3) = −1,67 (br s, $w_{1/2}$ = 231 Hz) et δ(18-C-6) = +3,14. Un second équivalent de $TlBPh_4$ (5,71 mg, 0,011 mmol) est ajouté et après 2 jours à 20 °C, le spectre de RMN ^{1}H ne montre aucun changement. La diffusion d'hexane dans la solution permet d'obtenir après 7 jours des cristaux roses de $[U^{IV}(N^*)_3(CN)_2][K(18\text{-}C\text{-}6)]$ (modèle obtenu par diffraction des rayons X).

7) $[U(N^*)_3]$ (10,0 mg, 0,014 mmol), KCN (5 équiv., 4,7 mg, 0,07 mmol) et 18-C-6 (2 équiv., 7,39 mg, 0,028 mmol) sont pesés dans un tube de RMN puis 0,5 mL de THF-d_8 est ajouté. La couleur de la solution vire du violet au bleu turquoise après 6 h aux ultrasons et la formation de $[U^{III}(N^*)_3(CN)_2][K(18\text{-}C\text{-}6)]_2$ est observée. L'addition d'un équiv. d'oxyde de pyridine pyO (1,33 mg, 0,014 mmol) donne immédiatement une solution marron dont le spectre de RMN ^{1}H montre deux signaux de même intensité à δ(SiCH_3) = +0,23 (non identifié) et δ(SiCH_3)= −1,69 (br s, $w_{1/2}$ = 200 Hz) pour $[U^{IV}(N^*)_3(CN)_2][K(18\text{-}C\text{-}6)]$. La même réaction effectuée dans le benzène-d_8 produit un important précipité jaune-marron. Cependant, le spectre de RMN ^{1}H montre la présence d'un seul produit inconnu à δ(SiCH_3) = +0,92, qui pourrait être le complexe d'uranyle $[U^{VI}O_2(N^*)_3][K(18\text{-}C\text{-}6)]$, analogue à $[U^{VI}O_2(N^*)_3][K(THF)_x]$ (δ(SiCH_3) = +0,85).[30] Dans les deux cas, la diffusion de Et_2O dans les solutions de THF permet d'obtenir, après deux semaines, des cristaux roses de **$[U(N^*)_3(CN)_2][K(18\text{-}C\text{-}6)]$** (caractérisés par diffraction des rayons X).

4.6.2 A partir des complexes cyanures de l'uranium(IV)

4.6.2.1 Réactions de $[U(N^*)_3(CN)]$ avec PyO, $NOBF_4$, $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ et AgCN

1) A une solution de $[U^{IV}(N^*)_3(CN)]$ dans 0,5 mL de THF-d_8, formé in-situ à partir de $[U^{IV}(N^*)_3][BPh_4]$ (20,0 mg, 0,019 mmol) et NMe_4CN (1 équiv., 1,83 mg, 0,019 mmol), est ajouté l'oxyde de pyridine pyO (1 équiv., 1,83 mg, 0,019 mmol). La couleur de la solution vire immédiatement du jaune au marron clair. Le spectre de RMN ^{1}H ne montre pas la formation du complexe $[U^{VI}(N^*)_3(=O)(CN)]$ mais celle, majoritaire (12 % de conversion), de l'adduit $[U^{IV}(N^*)_3(Opy)][BPh_4]$ (δ(SiCH_3) = −9,67, caractérisé précédemment) et dévoile la présence d'un pic fin et intense à δ(SiCH_3) = +0,22 (amidure d'uranyle). (voir section 4.1.2.(3) et paragraphe précédent). Note : une évolution différente est observée à partir du complexe isolé $[U(N^*)_3(CN)]$ et 1 équiv. de pyO. Cette fois, le spectre de RMN ^{1}H montre une importante dégradation, avec l'apparition de $HNTMS_2$ et d'un signal à δ(SiCH_3) = +0,22.

2) 1 équiv. de $NOBF_4$ (1,63 mg, 0,14 mmol) est ajouté à une solution de $[U^{IV}(N^*)_3(CN)]$ (10,0 mg, 0,14 mmol) dans le THF-d_8 (0,5 mL). On observe un dégagement gazeux immédiat (NO ?) et le changement de couleur de la solution du jaune au marron-orange. Après 10 min, le spectre de RMN ^{1}H montre la formation d'un signal large des ligands N* à $\delta = -1{,}69$. Le produit séché est soluble dans l'éther diéthylique et le pentane. La couleur orange-marron peut laisser supposer une oxydation en $[U^{V}(N^*)_3(CN)(F)]$ ou $[U^{V}(N^*)_3(F)_2]$ ($\delta(SiCH_3) = -1{,}53$ dans le benzène-d_6)[37] mais toutes les tentatives de cristallisation ont été sans succès.

3) 1 équiv. de $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ (9,22 mg, 0,010 mmol) est ajouté à une solution de $[U^{IV}(N^*)_3(CN)]$ (formé in-situ à partir de $[U^{IV}(N^*)_3][BPh_4]$ (10,0 mg, 0,010 mmol) et N^nBu_4CN (1 équiv., 1,68 mg, 0,010 mmol) dans le THF-d_8 (0,5 mL). Après 2 h 30, la solution est jaune fluo et un précipité blanc est visible. Le spectre de RMN ^{1}H montre la formation d'un unique produit paramagnétique à $\delta(SiCH_3) = -4{,}50$ (br s, $w_{1/2}$ = 384 Hz), qui pourrait être $[U^{V}(N^*)_3(CN)][B(C_6F_5)_4]$. Dans les mêmes conditions, aucune réaction n'est observée avec $TlBPh_4$.

4) $[U^{IV}(N^*)_3(CN)]$ (10,0 mg, 0,038 mmol) et 3 équiv. de AgCN (2,50 mg, 0,038 mmol) sont pesés dans un tube de RMN, puis 0,5 mL de THF-d_8 est ajouté. Après 2 h aux ultrasons, la solution est jaunâtre et contient un important précipité vert. Le spectre de RMN ^{1}H ne montre que les signaux résiduels du solvant. La couleur verte, plutôt caractéristique d'un composé de l'uranium(IV), et l'absence de Ag^0 pourraient signifier la coordination de AgCN et la formation de l'espèce polymérique $[U^{IV}(N^*)_3(CN)(NCAg)]_\infty$ qui est insoluble dans les solvants organiques classiques (pyridine, THF, toluène, MeCN)

4.6.2.2 Réactions de $[U(N^*)_3(CN)_2][M']$ (M' = K, NEt_4) avec AgX (X = I, OTf), CuX_2 (X = Cl, Br), I_2, la benzoquinone et Me_3NO

1) $[U^{IV}(N^*)_3(CN)_2][K]$ (10,0 mg, 0,012 mmol) et AgI (1 équiv., 2,91 mg, 0,012 mmol) sont pesés dans un tube de RMN puis 0,5 mL de THF-d_8 est ajouté. Après 10 min, on observe la formation d'un abondant précipité vert et d'une solution jaunâtre. Après 1 h, le spectre de RMN ^{1}H montre la consommation de tout le réactif. Plusieurs essais de solubilisation du précipité vert ont été vains. L'absence de Ag^0 pourrait signifier la formation de KI et de l'espèce polymérique $[U^{IV}(N^*)_3(CN)(NCAg)]_\infty$.

2) Dans un tube de RMN, $[U^{IV}(N^*)_3(CN)_2][K]$ (10,0 mg, 0,012 mmol) et AgOTf (1 équiv., 3,08 mg, 0,012 mmol) sont pesés puis 0,5 mL de THF-d_8, de diéthyl éther ou de pentane, est ajouté. Dans tous les cas, après 1 h à 20 °C, on observe une solution jaunâtre et un solide marron insoluble dans la plupart des solvants organiques classiques.

3) $[U^{IV}(N^*)_3(CN)_2][K]$ (10,0 mg, 0,012 mmol) et $CuCl_2$ (1 équiv., 1,50 mg, 0,012 mmol) sont pesés dans un tube de RMN, puis 0,5 mL de THF-d_8 est ajouté. Après 15 h aux ultrasons, on observe la formation d'un abondant précipité vert et la solution est incolore. Les essais de solubilisation du précipité vert ont été infructueux. *Note : $[U^V(N^*)_3(Cl)_2]$ est soluble dans le benzène.*[37]

4) A une suspension de $[U^{IV}(N^*)_3(CN)_2][K]$ (10,0 mg, 0,012 mmol) dans 0,5 mL de THF-d_8 est ajouté 1,3 équiv. de $CuBr_2$ (3,60 mg, 0,016 mmol). La couleur de la solution vire immédiatement au jaune, puis au rouge après 30 min et un dépôt jaune marron est formé. Le spectre de RMN montre 3 signaux larges des ligands N* à δ = +1,55, −1,08 et −4,39, attribués au composé $[U^V(N^*)_3(Br)_2]$.[37] En effet, le refroidissement de la solution à −33 °C pendant 15 h permet d'obtenir des cristaux rouges du complexe $[U^V(N^*)_3(Br)_2]$, dont la structure a été confirmée par diffraction des rayons X.[37]

5) L'addition d'un large excès (> 5 équiv.) de $CuBr_2$ sur le complexe $[U^{III}(N^*)_2(CN)_3][N^nBu_4]_2$ conduit à une solution limpide verte. La diffusion de pentane dans cette solution permet d'obtenir de gros cristaux cubiques verts de $[U^{IV}Br_6][N^nBu_4]_2$, dont la structure a été confirmée par diffraction des rayons X.[38]

6) $[U^{IV}(N^*)_3(CN)_2][K]$ (10,0 mg, 0,025 mmol) et 0,5 équiv. de benzoquinone (1,5 équiv., 9,44 mg, 0,012 mmol) sont pesés dans un tube de RMN, puis 0,5 mL d'Et_2O est ajouté. Après deux jours aux ultrasons, aucun changement de couleur n'est observé et le spectre de RMN ^1H dans le THF-d_8, révèle la seule présence des produits de départ.

7) A une suspension de $[U^{IV}(N^*)_3(CN)_2][K]$ (30,0 mg, 0,036 mmol) dans 0,5 mL de THF-d_8 est ajouté 1,0 équiv. de Me_3NO (2,05 mg, 0,036 mmol). Aucun changement de couleur n'est observé immédiatement, mais après 1 h aux ultrasons, la solution est devenue jaune-vert et un solide marron a déposé. Le spectre de RMN montre un signal très large à $\delta(SiCH_3)$ = −0,22 ($w_{1/2}$ ~ 200 Hz) attribué au complexe $[U^V(N^*)_3(=O)]$ (−0,23 ppm dans le benzène-d_6).[25]

8) La même réaction effectuée avec $[U^{IV}(N^*)_3(CN)_2][NEt_4]$ donne, après 1 h aux ultrasons, une solution jaune-vert et un dépôt marron clair. Le spectre de RMN ^1H montre un signal très large des ligands N* à δ = −1,22 (s, $w_{1/2}$ ~ 230 Hz) avec les signaux de la chaine $^+NEt_4$ blindés à δ = −0,41 et +1,30. La variation $\Delta\delta$ des déplacements chimiques des signaux des groupes N* est de 0,18 ppm par rapport à $[U^{IV}(N^*)_3(CN)_2][NEt_4]$ mais le changement net de couleur conduit à penser que le signal peut être attribué à $[U^V(N^*)_3(=O)(CN)][NEt_4]$.[39]

4.7 Tentatives de formation de complexes du cérium(IV)

Pour rappel, le spectre de RMN ^{1}H de [$Ce^{IV}(N^*)_3Cl$] dans le benzène-d_6 : δ(SiCH_3) = + 0,31 et dans le THF-d_8 : δ(SiCH_3) = + 0,37. [$Ce^{IV}(N^*)_3Cl$] est soluble dans les solvants polaires et apolaires dans lesquels il présente une coloration violette.[40] Notons que, sauf mention contraire, toutes les tentatives de cristallisation des produits supposés du cérium(IV) ont été vaines.

4.7.1 Essais d'oxydation de [$Ce^{III}(N^*)_3$]

1) Mode opératoire : [$Ce^{III}(N^*)_3$] (10,0 mg, 0,013 mmol) et *x* équiv. de l'oxydant sont pesés dans un tube de RMN puis 0,5 mL de solvant est ajouté. Les oxydants et solvants utilisés sont : AgCN (1 équiv., benzène-d_6 ; 3 équiv., pentane, Et_2O, toluène, THF, CH_2Cl_2, MeCN), CuCN (1 ou 5 équiv. , benzène-d_6 ; 3 ou 5 équiv., THF-d_8 ; 3 équiv., pentane ou Et_2O), $Zn(CN)_2$ (3 équiv., pentane), $Hg(CN)_2$ (3 équiv., pentane, THF ou toluène). Dans tous les cas, aucun changement de couleur attendu pour le passage d'un complexe du cérium(III) à (IV) n'est visible. Les spectres de RMN ^{1}H montrent les signaux des produits de départ et/ou des signaux paramagnétiques non identifiés.

2) [$Ce^{III}(N^*)_3$] (10,0 mg, 0,013 mmol) et AgOTf (3 équiv., 10,02 mg, 0,039 mmol) sont pesés dans un tube de RMN puis 0,5 mL de pentane est ajouté. Après 2 h, la couleur de la solution a viré du jaune au marron-rouge et on note la présence d'un précipité noir de Ag^0 laissant supposer une oxydation (formation de [$Ce^{IV}(N^*)_3(OTf)$]). La réaction n'est observée que dans le pentane et toutes les tentatives de cristallisation ont été infructueuses.

4.7.2 Essais d'oxydation de [$Ce^{III}(N^*)_3(CN)$][M'] (M' = K(18-C-6), NEt_4)

1) Mode opératoire : [$Ce^{III}(N^*)_3(CN)$][NEt_4] (10,0 mg, 0,013 mmol) et *x* équiv. de l'oxydant sont pesés dans un tube de RMN puis 0,5 mL de solvant est ajouté. Les oxydants et solvants utilisés sont : AgOTf (1,5 équiv., toluène ou Et_2O), AgI (1 équiv., toluène ou pentane) py-O (1 équiv., THF-d_8), AgCN (1 équiv., benzène-d_6), PhCN (1 équiv., benzène-d_6), I_2 (0,5 équiv., pentane), benzoquinone (1 équiv., benzène-d_6), CuCl (1 équiv., benzène-d_6), KO_2 (1 équiv., benzène-d_6). Dans tous les cas, aucun changement notable de couleur attendu pour le passage d'un complexe du cérium(III) à (IV) n'est visible. Les spectres de RMN ^{1}H montrent les signaux des produits de départ et/ou des signaux paramagnétiques non identifiés.

2) [$Ce^{III}(N^*)_3(CN)$][NEt_4] (10,0 mg, 0,013 mmol) et $CuBr_2$ (5,0 équiv., 14,5 mg, 0.065 mmol) sont pesés dans un tube de RMN puis 0,5 ml de THF-d_8 est ajouté. La couleur vire immédiatement du jaune au rouge foncé (caractéristique du Ce^{IV}) puis au bleu après 30 min Le spectre de RMN ^{1}H montre deux signaux de groupes N* fins de même intensité à δ = +0,32 (27H) et +0,18 (27H) et

un groupe NEt_4 à δ = +1.36 (C*H*$_3$, 12H) et +3.38 (C*H*$_2$, 8H). Le solvant est évaporé et le résidu est insoluble dans le benzène-*d*$_6$. Comme les complexes neutres [Ce(N*)$_3$X] sont solubles dans les solvants aromatiques,[40–43] ce comportement semblerait suggérer la formation d'espèces anioniques telles que [Ce^{IV}(N*)$_3$(CN)(Br)][NEt_4] ou [Ce^{IV}(N*)$_3$(Br)$_2$][NEt_4]. Pour rappel, [Ce^{IV}(N*)$_3$Br] est rouge, soluble dans le benzène et son signal en RMN ^{1}H est à δ(SiC*H*$_3$) = +0,43.[41]

3) [Ce^{III}(N*)$_3$(CN)][NEt_4] (10,0 mg, 0,013 mmol) et Ph_3CCl (1,0 équiv., 4,66 mg, 0,013 mmol) sont pesés dans un tube de RMN puis 0,5 mL de benzène-*d*$_6$ est ajouté. La couleur de la solution vire immédiatement du jaune au rouge foncé, couleur caractéristique des complexes du cérium(IV) dans cette série. Après 3 h à 20 °C, la solution est rouge-orangé et le spectre de RMN ^{1}H montre la formation du dimère de Gomberg[31,32] et la présence de trois signaux fins à δ +0,16, −1,90 et −2,39, s'intégrant pour 54H, 8H et 12H, respectivement, en accord avec la formation de [Ce^{IV}(N*)$_3$(CN)(Cl)][NEt_4] qui, au contraire de l'analogue bromure précédent, serait soluble dans le benzène. Toutes les tentatives de cristallisation ont été vaines. Inversement, l'ajout de 1 équiv. de NEt_4CN à une solution de [Ce^{IV}(N*)$_3$Cl] dans 0,5 mL de benzène-*d*$_6$ (formé *in situ* à partir de [Ce(N*)$_3$] et Ph_3CCl)[40] permet d'obtenir, après 1 h aux ultrasons, une solution rouge-orangé dont le spectre de RMN ^{1}H correspond à celui décrit ci-dessus.

4) A une solution de [Ce^{III}(N*)$_3$(CN)][K(18-C-6)] (15,0 mg, 0,016 mmol) dans 0,5 mL de THF-*d*$_8$, est ajouté 1 équiv. de Ph_3CCl (4,53 mg, 0,016 mmol). La solution jaune vire immédiatement au rouge (caractéristique du Ce^{IV}). Le spectre de RMN ^{1}H montre les signaux caractéristiques du dimère de Gomberg[31,32] et la présence d'un signal de N*, fin, à δ = + 0,31 ainsi que de l'éther couronne à δ(18-C-6) = +3,51. L'évaporation du solvant laisse un solide rouge bordeaux insoluble dans le pentane ou le toluène. Plusieurs tentatives de cristallisation par diffusion ou refroidissement à −33 °C dans tous les solvants organiques classiques n'ont pas permis la formation de cristaux.

5) [Ce^{III}(N*)$_3$(CN)][NEt_4] (10,0 mg, 0,013 mmol) et 1,5 équiv. de AgOTf (5,48 mg, 0,019 mmol) sont pesés dans un tube RMN, puis 1 mL de pentane est ajouté. Les deux produits sont insolubles mais après 5 h aux ultrasons, la solution est devenue rouge foncé et contient un important précipité noir de Ag^0. Le surnageant est transféré dans un autre tube de RMN et le solvant est évaporé. Le spectre de RMN ^{1}H dans le benzène-*d*$_6$ montre un signal majoritaire, fin, de ligands N* à δ = +0,41 attribuable à [Ce^{IV}(N*)$_3$(CN)] ou [Ce^{IV}(N*)$_3$(OTf)]. Plusieurs tentatives de cristallisation par diffusion ou refroidissement à −33 °C dans de nombreux solvants organiques (pyridine, THF, toluène, pentane, Et_2O, TMS_2O, CH_2Cl_2 et isooctane) ainsi que dans

des mélanges de solvants dans des proportions diverses, avec l'aide ou non de molécules organiques aidant à la cristallisation comme $OPPh_3$ n'ont pas conduit à la formation de cristaux.

6) Dans une solution de $[Ce^{III}(N^*)_3(CN)][NEt_4]$ (200 mg, 0,026 mmol) dans 10 mL de toluène, une solution contenant 0,5 équiv. de I_2 (60,4 mg, 0,013 mmol) dans 5 mL de toluène est ajoutée goutte à goutte. On observe la formation immédiate d'une suspension marron. Après 4 h à 20 °C, le solvant est évaporé et le résidu est séché sous vide primaire pendant 2 h à 20 °C pour s'assurer de l'élimination de l'excès de I_2. Le résidu se solubilise dans 20 mL d'Et_2O et donne une solution marron avec un abondant dépôt beige (NEt_4I). Après pipetage de la solution, le solvant est évaporé, le résidu séché pendant 2 h et 20 mL de pentane sont condensés sur le produit, conduisant à une solution orange avec un dépôt marron-orange abondant. Le surnageant est transféré dans un autre ballon, le solvant est évaporé et le spectre de RMN ^1H dans le THF-d_8 montre la formation d'un produit inconnu présentant un seul signal $\delta(SiCH_3) = -2{,}03$ (s, $w_{1/2} =$ 42 Hz), sans chaine $^+NEt_4$. Le spectre de RMN ^1H du solide marron (produit majoritaire) dans le THF-d_8 montre un signal large de ligands N* à $\delta = -2{,}60$ (s, $w_{1/2} = 68$ Hz) caractéristique du complexe $[\{Ce^{III}(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)][NEt_4]$.

4.7.3 Essais d'oxydation de $[\{Ce^{III}(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)][NEt_4]$

1) $[\{Ce^{III}(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)][NEt_4]$ (10,0 mg, 0,007 mmol) et 1,5 équiv. de $TlBPh_4$ (5,50 mg, 0,011 mmol) sont pesés dans un tube de RMN puis 0,5 mL de THF-d_8 est ajouté. Après 24 h aux ultrasons puis 2 h à 90 °C, le spectre de RMN ^1H ne montre aucune évolution du produit de départ.

2) $[\{Ce^{III}(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)][NEt_4]$ (10,0 mg, 0,007 mmol) et 3 équiv. de AgI (4,92 mg, 0,021 mmol) sont pesés dans un tube de RMN, puis 0,5 mL de THF-d_8 est ajouté. Après 15 min aux ultrasons, la solution jaune devient presque incolore et il n'y a pas de dépôt d'argent métallique. Le spectre de RMN ^1H montre la présence de $[Ce^{III}(N^*)_3(CN)][NEt_4]$ à $\delta = -0{,}95$ et un signal paramagnétique $Ce^{III}-N^*$ à $\delta = -1{,}40$ (inconnu). Les deux signaux larges se chevauchent et ne peuvent être intégrés.

3) $[\{Ce^{III}(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)][NEt_4]$ (10,0 mg, 0,007 mmol) et 1,5 équiv. de Ph_3CCl (3,01 mg, 0,011 mmol) sont pesés dans un tube de RMN, puis 0,5 mL de THF-d_8 est ajouté. La solution jaune vire instantanément au rouge bordeaux et aucun précipité n'est formé. Le spectre de RMN ^1H montre la formation de $[Ce^{III}(N^*)_3(CN)][NEt_4]$ avec les signaux des ligands N* à $\delta = -0{,}95$ et de la chaine cationique $^+N(Et_2)_4$ ($\delta = -0{,}54$, t, $J = 6{,}1$ Hz , CH_2 ; $\delta = +0{,}90$, q, $J = 6{,}3$ Hz CH_3) et

une faible quantité de $[Ce^{IV}(N^*)_3Cl]$.[40] Après 24 h aux ultrasons puis 2 h à 90 °C, aucune évolution de la réaction n'est observée par RMN ^{1}H.

4.7.4 Essais d'oxydation de $[Ce^{III}(N^*)_3(CN)_2][M']_2$ (M' = K(18-C-6) et N^nBu_4)

1) A une solution de $[Ce^{III}(N^*)_3(CN)_2][K(18\text{-}C\text{-}6)]_2$ (15,0 mg, 0,012 mmol) dans 0,5 mL de THF-d_8 sont ajoutés 3 équiv. de Ph_3CCl (9,8 mg, 0,035 mmol). Aucun changement de couleur de la solution n'est immédiatement observable. Le spectre de RMN ^{1}H montre exclusivement les signaux des produits de départ. Après 3 h aux ultrasons, la solution limpide jaune a viré au rouge foncé et le spectre de RMN ^{1}H montre la conversion partielle en un produit présentant un signal de ligands N* à δ = +0,32 avec la présence d'éther couronne à δ(18-C-6) = +3,59. Aucun changement du spectre de RMN ^{1}H n'est observé après 24 h à 20 °C. L'évaporation du solvant et l'ajout de 1 mL de pentane ou de toluène conduit à la précipitation d'un solide rouge bordeaux et à une solution jaune. Plusieurs essais de cristallisation par diffusion ont été infructueux.

2) La même réaction effectuée dans le benzène-d_6 conduit à la formation d'un dépôt abondant rouge bordeaux après 3 h à 20 °C. Le spectre de RMN ^{1}H de la solution montre seulement la présence du dimère de Gomberg[31,32] et de l'éther couronne 18-C-6. Une tentative de recristallisation à 90 °C dans le toluène provoque un changement de couleur du solide de rouge à jaune, signe d'une dégradation en complexes du cérium(III). Cependant, $[Ce^{III}(N^*)_3(CN)_2][N^nBu_4]_2$ est inerte en présence d'un équiv. de Ph_3CCl dans le THF-d_8 et le spectre de RMN ^{1}H montre la seule présence des produits de départs après 1 h à 20 °C.

3) $[Ce^{III}(N^*)_3(CN)_2][K(18\text{-}C\text{-}6)]_2$ (10,0 mg, 0,010 mmol) et 3 équiv. de AgOTf (8,17 mg, 0,029 mmol) sont pesés dans un tube de RMN et 0,5 mL de pentane, d'Et_2O ou de THF est ajouté. Aucun changement de couleur de la suspension (pentane, Et_2O) et de la solution (THF) n'est observé après 3 h à 20 °C.

4) Dans une solution de $[Ce^{III}(N^*)_2(CN)_3][N^nBu_4]_2$ (10,0 mg, 0,010 mmol) dans 0,5 mL de THF-d_8 sont ajoutés 3 équiv. de Ph_3CCl (8,17 mg, 0,029 mmol). Aucun changement de couleur de la solution n'est observé même après 1 h à 20 °C et le spectre de RMN ^{1}H montre exclusivement les signaux des produits de départ.

4.7.5 Essais d'obtention du complexe cationique $[Ce^{IV}(N^*)_3]^+$

4.7.5.1 Par oxydation de $[Ce^{III}(N^*)_3]$ avec $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$

1) $[Ce(N^*)_3]$ (10,0 mg, 0,016 mmol) et 1 équiv. de $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ (14,85 mg, 0,016 mmol) sont pesés dans un tube de RMN, puis 0,5 mL de benzène-d_6 est ajouté. On observe la formation immédiate d'une huile rouge qui se dépose au fond du tube. Le spectre de RMN ^{1}H de la solution montre uniquement le produit de départ $[Ce(N^*)_3]$ sans présence du dimère de Gomberg. Dans le THF-d_8, il se forme un gel en quelques minutes. Aucune réaction n'est observée dans la pyridine-d_5 après 48 h à 20 °C.

2) La même réaction effectuée dans MeCN-d_3 provoque immédiatement un changement de couleur de jaune au rouge bordeaux. Le spectre de RMN ^{1}H montre un signal large ($w_{1/2}$ = 38 Hz) de N* à δ = +0,44, accompagné des signaux du dimère de Gomberg[31,32] et de $HNTMS_2$. Le refroidissement de la solution à −33 °C pendant 1 semaine conduit à la formation de cristaux marron foncé du complexe **$[Ce^{IV}(N^*)_3(OTMS)]$** caractérisé par diffraction des rayons X. Ce composé résulte probablement de la réaction avec des traces d'eau suite à une entrée fortuite d'air.

3) Dans un tube de RMN, $[Ce(N^*)_3]$ (10,0 mg, 0,016 mmol) et 1 équiv. de $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ (9 mg, 0,016 mmol) sont pesés puis 0,5 mL de MeCN est ajouté. La couleur de la solution vire immédiatement du jaune au rouge foncé. Après 2 h à 20 °C, le solvant est évaporé et le spectre de RMN ^{1}H dans le THF-d_8 montre deux signaux fins de ligands N* à δ(SiCH_3) = +0,87 ($w_{1/2}$ = 10 Hz) et −0,89 ($w_{1/2}$ = 38 Hz). Aucun changement de couleur n'est observé dans le toluène, le THF et le CH_2Cl_2 et on retrouve le signal caractéristique du produit de départ $[Ce(N^*)_3]$ en RMN ^{1}H.

4) $[Ce^{IV}(N^*)_3Cl]$ (10,0 mg, 0,015 mmol) est pesé dans un tube de RMN, puis 0,5 mL de MeCN est ajouté. La couleur de la solution vire immédiatement du violet au marron et on observe la formation d'un léger dépôt marron. La solution est chauffée à 90 °C pendant 1 h. le refroidissement lent jusqu'à 20 °C n'induit pas la formation de cristaux. La solution est ensuite refroidie à −35 °C, et après 1 semaine, des plaquettes cristallines marron sont obtenues. L'étude par diffraction des rayons X révèle la formation du composé bimétallique amidinate **$[\{Ce^{III}(N^*)((SiMe_3)NC(Me)N(SiMe_3))(MeCN)\}_2(\mu\text{-}Cl)_2]$**.

4.7.5.2 Par échange de sels entre $[Ce^{IV}(N^*)_3Cl]$ et $[M][BPh_4]$ (M = Tl, K)

1) $[Ce^{IV}(N^*)_3Cl]$ (10,0 mg, 0,015 mmol) et 1 équiv. de $TlBPh_4$ (7,85 mg, 0,015 mmol) sont pesés dans un tube de RMN, puis 0,5 mL de benzène-d_6 ou de THF-d_8 est ajouté. Après 24 h aux

ultrasons, aucune évolution de la solution n'est observée par RMN ^{1}H, mise à part une légère réduction de [$Ce^{IV}(N^*)_3Cl$] en [$Ce^{III}(N^*)_3$].

A partir de [$Ce(N^*)_3$] et 1 équiv. de $TlBPh_4$, aucune réaction n'est observée.

2) [$Ce^{IV}(N^*)_3Cl$] (10,0 mg, 0,015 mmol) et 1 équiv. de [K][BPh_4] (5,37 mg, 0,015 mmol) sont pesés dans un tube de RMN puis 0,5 mL de THF-d_8 est ajouté. Après 15 h aux ultrasons, la solution est restée violette et le spectre de RMN ^{1}H montre une conversion partielle en un produit paramagnétique inconnu du cérium(III) avec un signal à δ(SiCH_3) = −1,29 ($w_{1/2}$ = 65 Hz). Un deuxième équivalent de [K][BPh_4] (5,37 mg, 0,015 mmol) est ajouté. Après 4 h à 20 °C, un léger dépôt blanc est observé et le spectre de RMN ^{1}H montre un nouveau signal majoritaire, large, d'une espèce paramagnétique non identifiée à δ(SiCH_3) = −1,09 avec toujours la présence du signal précédent à δ(SiCH_3) = −1,29. Le mélange est chauffé pendant 10 min à 90 °C, et la solution devenue jaune contient un dépôt blanc abondant. Le spectre de RMN ^{1}H montre une fois de plus deux signaux larges à δ(SiCH_3) = −0,80 ($w_{1/2}$ = 40 Hz) et −1,29 ($w_{1/2}$ ~ 120 Hz) dans un rapport 1 : 0,6. Dans les mêmes conditions, aucune réaction n'est observée dans le benzène-d_6. Les réactions de [$Ce(N^*)_3Cl$] avec [K][BPh_4] ne conduisent pas au complexe cationique de Ce^{IV} mais à des espèces de Ce^{III}.

4.7.6 Essais d'obtention de [$Ce^{IV}(N^*)_3(CN)$]

1) Dans une solution violette de [$Ce^{IV}(N^*)_3Cl$] dans le benzène-d_6, formé in situ à partir de [$Ce(N^*)_3$] (12,7 mg, 0,020 mmol) et Ph_3CCl (1 équiv., 5,69 mg, 0,020 mmol),[40] est ajouté 1 équiv. de NEt_4CN (3,17 mg, 0,020 mmol). Après 48 h aux ultrasons, la solution est encore violette et le spectre de RMN ^{1}H montre la conversion totale en un produit présentant trois signaux à δ = +0,38, −1,42 et −1,96, intégrant pour 54H (N*), 8H (CH_2, NEt_4) et 12H (CH_3, NEt_4), respectivement, suggérant la formation de [$Ce^{IV}(N^*)_3(CN)(Cl)$][NEt_4]. Plusieurs tentatives de cristallisation par refroidissement à −33 °C des solutions dans Et_2O ou THF n'ont pas donné de cristaux.

2) Des cristaux marron sont obtenus par refroidissement lent de 100 °C à 23 °C d'une solution concentrée de [$Ce^{IV}(N^*)_3(CN)(Cl)$][NEt_4] dans le toluène. Malheureusement le désordre trop important sur les ligands et les contre-ions ainsi qu'un « mélange chlorure/cyanure » sur la même position empêchent d'obtenir une structure fiable par diffraction des rayons X. Cependant, les cristaux sont isomorphes à [$U^{IV}(N^*)_3(CN)(Cl)$][NEt_4] et un modèle a pu être fait, confirmant notre hypothèse.

3) Dans une solution violette de $[Ce^{IV}(N^*)_3Cl]$ dans le THF-d_8, formé in situ à partir de $[Ce(N^*)_3]$ (12,7 mg, 0,020 mmol) et Ph_3CCl (1 équiv., 5,69 mg, 0,020 mmol) dans le pentane, sont ajoutés 5 équiv. de KCN (3,17 mg, 0,020 mmol). Après 2 h aux ultrasons, la solution est violette et le spectre de RMN ^{1}H montre uniquement le signal du produit de départ à δ(SiCH_3) = +0,40. Après 15 h à 20 °C, le spectre de RMN ^{1}H révèle une légère dégradation en $[Ce(N^*)_3]$ (δ = −3,48). Dans un autre essai effectué dans les mêmes conditions, un suivi cinétique de la réaction par RMN ^{1}H montre l'augmentation progressive d'un signal de N* à δ = −0,40 correspondant au produit $[Ce^{III}(N^*)_3(CN)][K(THF)]_x$. Bien que la réaction ne soit pas reproductible au vu de ces deux essais, elle montre néanmoins la réduction du précurseur de Ce^{IV} en Ce^{III} et la sensibilité des complexes de Ce^{IV} qui se réduisent facilement dans les solvants polaires. Ce comportement a déjà été observé avec les complexes de l'uranium(IV).

4.7.7 Caractérisation de $[Ce^{IV}(N^*)_3(CN)_2][N^nBu_4]$

1) $[Ce^{III}(N^*)_3(CN)_2][N^nBu_4]_2$ (14,0 mg, 0,012 mmol) et 3 équiv. de CuI (6,90 mg, 0,036 mmol) sont pesés dans un tube de RMN puis 0,5 mL de benzène-d_6 est ajouté. Aucun changement de couleur de la solution n'est observé immédiatement, mais après 2 h aux ultrasons, la solution violette est devenue marron-orange. Le spectre de RMN ^{1}H montre la conversion totale du produit de départ en un nouveau produit ayant un signal des ligands N* à δ = +0,72 associé à d'autres signaux diamagnétiques localisés dans l'intervalle δ = 0,11−1,24. Après 24 h, la solution est marron foncé, et on note la présence de cristaux incolores de N^nBu_4I en grande quantité (confirmé par diffraction des rayons X) et d'un dépôt noir (Cu^0), laissant supposer la formation du composé $[Ce^{IV}(N^*)_3(CN)_2][N^nBu_4]$.

2) Dans une solution violette de $[Ce^{IV}(N^*)_3Cl]$ (10,0 mg, 0,015 mmol) dans le benzène-d_6 sont ajoutés 2 équiv. de N^nBu_4CN (8,91 mg, 0,030 mmol). Après 45 min aux ultrasons, la couleur de la solution a viré au marron et le spectre de RMN ^{1}H montre la conversion totale en un seul produit ayant un signal des ligands N* à δ = +0,76, associé à quatre autres signaux diamagnétiques à δ = +0,81, +0,91, +1,23 et +2,89. Le spectre suggère la formation du produit $[Ce^{IV}(N^*)_3(CN)_2][N^nBu_4]$. Toutes les tentatives de cristallisation ont été vaines.

4.8 Formation de complexes homoleptiques cyanures des éléments f

4.8.1 Tentatives de formation de $[U(CN)_4]$ et de cristallisation de l'adduit $[U(CN)_4(S)_n]$

Les réactions de $[UI_4(S)_y]$ ($(S)_y$ = $(dioxane)_2$ ou $(MeCN)_4$) et $[UX_4]$ (X = Cl, OTf , BH_4) avec 4 équiv. d'ions CN^- (KCN avec ou sans 18-C-6 ou 2,2,2-cryptand, NR_4CN avec R = Me, Et et ^{n}Bu, TMSCN et AgCN) conduisent à un solide vert insoluble dans les solvants organiques (pyridine,

MeCN, THF, toluène, dioxane, DME, MeOH, EtOH, acétone, CH_2Cl_2 et benzonitrile). Toutes les tentatives d'obtention de cristaux des complexes $[U(CN)_4(Solvant)_n]$ ont été infructueuses, même avec l'addition de $OPPh_3$ pour essayer de couper les ponts cyanures et former des complexes $[U(CN)_4(OPPh_3)_n]$. Dans beaucoup de cas, nous obtenons des cristaux de sels d'halogénures, qui suggèrent la coordination de l'ion cyanure sur le centre métallique.

La réaction de $[UI_3(S)_y]$ ($(S)_y$ = $(dioxane)_{1,5}$, $(py)_4$, $(dme)_2$) avec 4 équiv. de MCN (M = Ag et K) dans la pyridine ou MeCN conduit à la formation d'un produit insoluble marron au bout de 2 h à 20 °C. De même, en partant de $[Ce(OTf)_3]$ et 3 équiv. de MCN (M = Ag et K), un précipité jaune est observé.

4.8.2 Synthèse de $[U(CN)_8][NEt_4]_4$

Dans un ballon de 50 mL, $[U(OTf)_4]$ (200 mg, 0,24 mmol) et NEt_4CN (8,1 équiv., 320 mg, 1,94 mmol) sont pesés en BAG puis 20 mL de MeCN sont condensés sous vide à –78 °C. La solution bleu pâle, agitée pendant 15 h, se transforme rapidement en une suspension verdâtre (jaune à la lumière). L'évaporation du solvant permet d'obtenir une huile jaune-vert sur laquelle 25 mL de THF sont condensés pour former un précipité. Celui-ci est lavé par soxhlet au THF pendant 24 h, puis est séché sous vide primaire pendant 15 h à 23 °C. $[U(CN)_8][NEt_4]_4$ est récupéré sous forme d'un solide jaune (212 mg, 91% par rapport à $[U(OTf)_4]$).

$[U(CN)_8][NEt_4]_4$ est soluble dans la pyridine et MeCN mais insoluble dans le THF au contraire de $[U(CN)_8][N^nBu_4]_4$.

AE pour $C_{40}H_{80}N_{12}U$ (967,17) : Théorique : C, 49,67; H, 8,34; N, 17,38. Trouvée : C, 49,02; H, 8,65; N, 16,93.

IR (KBr/Nujol): ν(C≡N) = 2182 (m), 2120 (m), 2093 (m) et 2062 (m) cm^{-1}.

Des cristaux jaunes, de qualité médiocre pour une analyse par diffraction des rayons X aussi bien sur Nonius Kappa-CCD que sur Bruker APEX II, sont obtenus après deux semaines par diffusion de Et_2O dans une solution concentrée de $[U(CN)_8][NEt_4]_4$ dans la pyridine ou MeCN. Le modèle structural obtenu confirme cependant la présence de 8 ligands cyanure et de quatre contre-ions $^+NEt_4$. Toutes les tentatives d'obtention de cristaux des complexes $[U(CN)_8][M]_4$ (M = K avec 18-C-6 ou 2,2,2-cryptand, N^nBu_4, PPh_4, $MePPh_3$, $(Ph_3P)_2N$) ou de $[U(CN)_xL][M]_y$ (L = phénantroline, 2,2'-bipyridine et 4,4'-bipyridine) ont été vaines. Dans de nombreux cas, des cristaux de sels MX sont obtenus, montrant ainsi la substitution des ligands X^- par le cyanure. Dans CH_2Cl_2, on observe le déplacement des ligands cyanure par le chlorure avec la formation de cristaux contenant l'anion $[UCl_6]^{2-}$.

Lors du traitement de $[UI_3(dioxane)_{1,5}]$ ou $[Ce(OTf)_3]$ par 8 équiv. d'ion CN^- dans la pyridine ou MeCN pendant 15 h à 20 °C, la solution bleu noir (U) ou incolore (Ce) dépose respectivement un précipité marron ou jaune-orange abondant.

4.8.3 Réactivité des complexes poly-cyanures de l'uranium(IV) $[U(CN)_4]$ et $[U(CN)_8]^{4-}$

Dans une solution marron-rouge de N^nBu_4CN (4 équiv., 14,51 mg, 0,051 mmol) et $B(C_6F_5)_3$ (4 équiv., 26,11 mg, 0,051 mmol) dans le THF est ajouté 1 équiv. de $[UI_4(dioxane)_2]$ (10,0 mg, 0,013 mmol). La couleur de la solution vire immédiatement au vert, couleur caractéristique du déplacement des ligands iodure. Aucune réaction n'est observée dans MeCN et la pyridine. Aucun cristal n'a pu être obtenu par diffusion de pentane ou d'éther diéthylique dans la solution ou par refroidissement de celle-ci à –35°C.

De même, l'addition de 8 équiv. de NEt_4CN et $B(C_6F_5)_3$ sur 1 équiv. de $[UI_4(dioxane)_2]$ dans le THF donne immédiatement une solution jaune dans laquelle un dépôt blanc précipite (NEt_4I n'est pas soluble dans le THF).

$[U(CN)_8][NEt_4]_4$ (5,0 mg, 0,006 mmol) et 8 équiv. de $[U(N^*)_3]$ (31,0 mg, 0,046 mmol) sont pesés dans un tube de RMN puis 0,5 mL de THF-d_8 est ajouté. La couleur de la solution vire immédiatement du violet au bleu foncé. Le spectre de RMN ^1H montre la formation en solution du seul complexe bimétallique $[\{U^{III}(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)][NEt_4]$.

4.8.4 Cristallisation des complexes poly-cyanures amidures $[U^{IV}(CN)_4(py)(NEt_2)_2][NEt_4]_2$ et $[U^{IV}(CN)_6(NEt_2)][NEt_4]_3$

$[U(NEt_2)_3][BPh_4]$ (10,0 mg, 0,013 mmol) et 2 équiv. de NEt_4CN (4,24 mg, 0,026 mmol) sont dissous dans le THF. Après 30 min, le solvant est évaporé et le résidu est repris par 0.5 mL de pyridine. La diffusion lente de Et_2O dans cette solution permet d'obtenir des plaquettes vertes de **$[U(CN)_4(py)(NEt_2)_2][NEt_4]_2$**.

Des plaquettes vertes de **$[U(CN)_6(NEt_2)][NEt_4]_3$** sont obtenues par diffusion de Et_2O dans une solution de $[U(NEt_2)_2][BPh_4]_2$ (10,0 mg, 0,010 mmol) et 4 équiv. de NEt_4CN (6,43 mg, 0,039 mmol) dans la pyridine.

5. Chapitre 3

5.1 Réactions des actinocènes [An(Cot)$_2$] (An = Th, U) avec les sels de sodium NaX (X = CN, N$_3$, H)

5.1.1 Synthèse de [Th(Cot)$_2$(CN)][Na(18-C-6)] (1·[Na*])

Dans un ballon de 50 mL, [Th(Cot)$_2$] (100 mg, 0,23 mmol), NaCN (35,0 mg, 0,71 mmol) et 18-C-6 (60,0 mg, 0,23 mmol) sont pesés en BAG puis 15 mL de pyridine sont condensés sous vide à −78 °C. La suspension orange est maintenue sous agitation magnétique pendant 20 h à température ambiante, et on obtient une solution orangée. Après évaporation du solvant, le résidu solide orangé est extrait par soxhlet au THF pendant 15 h. La solution jaune est alors évaporée sous vide et le solide lavé 2 fois au toluène chaud (15 mL) avant d'être séché sous vide primaire pendant 15 h à 21 °C. **[Th(Cot)$_2$(CN)][Na(18-C-6)]** est récupéré pur sous forme d'une poudre jaune (140 mg, 82%).

1·[Na*] est soluble dans la pyridine, partiellement dans le THF, insoluble dans le toluène et l'éther diéthylique.

AE pour $C_{29}H_{40}NNaO_6Th$ (753,66) : Théorique: C, 46,22 ; H, 5,35 ; N, 1,86; Na, 3,05. Trouvée : C, 41,40; H, 4,97; N, 2,03; Na, 2,65.

RMN ^{1}H (pyridine-d_5, 21°C): δ 6,60 (s, 16H, Cot), 3,22 (s, 24H, OCH_2). **RMN ^{1}H** (THF-d_8, 21°C): δ 6,07 (s, 16H, Cot), 3,57 (s, 24H, OCH_2). **RMN ^{13}C{^{1}H}** (pyridine-d_5, 21°C): δ 175,5 (*C*N), 103,0 (Cot), 70,4 (*C*H$_2$O). **RMN ^{13}C{^{1}H}** (THF-d_8, 21°C): δ 102,5 (Cot), 70,8 (O*C*H$_2$). (*Le déplacement chimique de δ(C≡N) n'est pas visible, à cause de la faible solubilité de [Th(Cot)$_2$(CN)][Na(18-C-6)] dans le THF).*

IR (KBr/Nujol): ν(C≡N) = 2108 (s) cm^{-1}.

Des cristaux jaunes de [Th(Cot)$_2$(CN)][Na(18-C-6)] sont obtenus après 15 jours de diffusion lente d'une solution d'éther diéthylique dans une solution concentrée contenant [Th(Cot)$_2$] (10,0 mg), NaCN (excès, 5 mg) et 18-C-6 (1 équiv.) dans la pyridine, ou par refroidissement lent (90 °C à température ambiante) d'une solution concentrée de **1·[Na*]** dans le THF.

5.1.2 Synthèse de [Th(Cot)$_2$(N$_3$)][Na(18-C-6)] (2·[Na*])

Dans un ballon de 50 mL contenant [Th(Cot)$_2$] (100 mg, 0,23 mmol), NaN_3 (39,0 mg, 0,60 mmol) et 18-C-6 (59,0 mg, 0,23 mmol), 15 mL de pyridine sont condensés sous vide à −78 °C. La suspension est agitée pendant 24 h à 85 °C et la couleur vire progressivement de l'orange au marron-orangé. Après évaporation du solvant, le solide brut est séché pendant 3 h à 20 °C puis est extrait au THF (20 mL) pour enlever l'excès de NaN_3. L'évaporation du THF livre **[Th(Cot)$_2$(N$_3$)][Na(18-C-6)]**, qui après séchage sous vide primaire pendant 24 h à 21 °C, est récupéré pur sous forme de solide orange (123,0 mg, 62%).

AE pour $C_{28}H_{40}N_3NaO_6Th$ (769,66). Théorique: C 43,70; H 5,24; N 5,46. Trouvée : C, 42,17; H, 5,48; N 5,80.

RMN ^{1}H (pyridine-*d*$_5$, 21 °C): δ 6,56 (s, 16H, Cot), 3,26 (s, 24H, C*H*$_2$O). **RMN ^{1}H** (THF-*d*$_8$, 21°C): δ 6,00 (s, 16H, Cot), 3,46 (s, 24H, C*H*$_2$O). **RMN ^{13}C{^{1}H}** (pyridine-*d*$_5$, 21°C): δ 101,9 (Cot), 70,2 (*C*H$_2$O). **RMN ^{13}C{^{1}H}** (THF-*d*$_8$, 21°C): δ 102,2 (Cot), 71,0 (*C*H$_2$O).

IR (KBr/Nujol): $\nu_{antisym}(N_3)$ = 2075 cm^{-1} / $\nu_{sym}(N_3)$ = 1299 cm^{-1}.

De larges plaquettes cristallines jaunes de **[Th(Cot)$_2$(N$_3$)][Na(18-C-6)]** sont obtenues par diffusion de pentane dans une solution concentrée de **2·[Na*]** dans le THF.

5.1.3 Synthèse de [{Th(Cot)$_2$}$_2$(μ-H)][Na(18-C-6)(THF)] (3·[Na*(THF)])

Dans un ballon de 50 mL, [Th(Cot)$_2$] (100 mg, 0,23 mmol), NaH (3,0 mg, 1,25 mmol) et 18-C-6 (30,0 mg, 0,11 mmol) sont pesés en BAG puis 20 mL de THF sont condensés sous vide à –78 °C à la rampe vide-argon. La suspension jaune est placée dans le bain à ultrasons pendant 4 h puis agitée pendant 24 h à 20 °C, donnant une solution bleu pâle avec un dépôt vert-jaune. Le produit est extrait pendant 3 h par soxhlet au THF puis est lavé avec un mélange THF/Et$_2$O (5 mL/10 mL). Le solvant est évaporé et le produit est séché sous vide primaire pendant 4 h à 23 °C. **[(Cot)$_2$Th(μ-H)][Na(18-C-6)(THF)]** est récupéré sous forme d'un solide vert (113 mg, 80%).

3·[Na*(THF)] est partiellement soluble dans le toluène, insoluble dans Et$_2$O et se dégrade dans la pyridine.

AE pour $C_{48}H_{65}NaO_7Th_2$ (1241,09): Théorique: C, 46,45; H, 5,28. Trouvée : C, 45,31; H, 5,58.

RMN ^{1}H (THF-*d*$_8$, 21 °C): δ 13,47 (s, 1H, Th−*H*), 6,30 (s, 32H, Cot), 3,37 (s, 24H, C*H*$_2$O). **RMN ^{13}C{^{1}H}** (THF-*d*$_8$, 21 °C): δ 104,4 (Cot), 70,9 (*C*H$_2$O).

IR (KBr/Nujol): *ν(Th−H) non détectée ou masquée par le Nujol.*

De fines plaquettes jaune-vert de **[{(Cot)$_2$Th}$_2$(μ-H)][Na(18-C-6)(THF)$_2$]** sont obtenues par refroidissement lent de 90 °C à 20 °C d'une solution concentrée de [Th(Cot)$_2$] (10,0 mg, 0,022 mmol), NaH (3,0 mg, 0,125 mmol) et 18-C-6 (3,0 mg, 0,011 mmol) dans le THF.

Réaction de [{(Cot)$_2$Th}$_2$(μ-H)][Na(18-C-6)(THF)] avec [HNEt$_3$][BPh$_4$] :

Dans un tube NMR contenant une solution verte de **3·[Na*(THF)]** (10,0 mg, 0,008 mmol) dans 0,5 mL de THF est ajouté 1 équiv. de [HNEt$_3$][BPh$_4$] (3,4 mg, 0,008 mmol). Un dégagement gazeux de H_2 est immédiatement observé avec la formation d'un dépôt jaune. Après évaporation du solvant et séchage sous vide primaire pendant 6 h, du THF-*d*$_8$ (0,5 mL) est ajouté. Le spectre de RMN ^{1}H montre la présence de [Th(Cot)$_2$] et de [Na(18-C-6)][BPh$_4$] ainsi que des traces de Na$_2$Cot à δ +5,6.

5.1.4 Réactions de [U(Cot)$_2$] avec NaCN, NaN$_3$ ou NaH en présence d'éther couronne 18-C-6

[U(Cot)$_2$] avec NaCN: Dans un tube de RMN contenant [U(Cot)$_2$] (10,0 mg, 0,023 mmol), NaCN (5,0 mg, 0,1 mmol) et 18-C-6 (5,9 mg, 0,023 mmol), on ajoute 0,5 mL de pyridine-*d*$_5$. La suspension verte est chauffée à 90 °C pendant 48 h conduisant à une solution vert foncé avec la présence de gros cristaux vert-noir de [U(Cot)$_2$]. Comme pour [U(Cot)$_2$(CN)][NR$_4$], la couleur de la solution varie du vert foncé au rouge selon les conditions d'éclairage. Le spectre de RMN ^{1}H montre la formation de [U(Cot)$_2$(CN)][Na(18-C-6)] et la présence d'uranocène résiduel à δ −37,5. Dans des conditions similaires, aucune réaction n'est observée dans le THF. **RMN ^{1}H** (pyridine-*d*$_5$, 21 °C): δ 3,31 (s, 24H, C*H*$_2$O), −32,44 (s, 32H, Cot). **RMN ^{13}C{^{1}H}** (pyridine-*d*$_5$, 21°C) 133,0 (Cot), 70,49 (*C*H$_2$O).

[U(Cot)$_2$] avec NaH: Dans un tube de RMN contenant [U(Cot)$_2$] (10,0 mg, 0,023 mmol), NaH (3,0 mg, 0,12 mmol) et 18-C-6 (5,9 mg, 0,023 mmol), on ajoute 0,5 mL de THF-*d*$_8$. Le spectre de RMN ^{1}H à 21 °C montre deux signaux à δ 3,48 (s, CH$_2$O) et −37,85 (br s, Cot). La suspension verte est chauffée à 90 °C pendant 60 h conduisant à une solution vert foncé avec la présence de gros cristaux de [U(Cot)$_2$], analysés par diffraction des rayons X. Le spectre de RMN ^{1}H montre un léger déplacement du signal de Cot à −35,8 ppm. Aucun signal d'un éventuel hydrure d'uranium n'a été détecté dans l'intervalle +360 à −60 ppm. Pour rappel, le spectre de RMN ^{1}H de l'uranocène trivalent [U(Cot)$_2$]K (obtenu par réduction de [U(Cot)$_2$] par KC$_8$ dans le THF) montre un signal à δ ~−32 (br s); le déplacement du signal de Cot peut être le signe d'un équilibre rapide entre complexes uranocènes de l'uranium(III) et (IV).

[U(Cot)$_2$] avec NaN$_3$: Dans deux tubes de RMN contenant [U(Cot)$_2$] (10,0 mg, 0,023 mmol), NaN$_3$ (7,0 mg, 0,10 mmol) et 18-C-6 (5,9 mg, 0,023 mmol), on ajoute dans l'un 0,5 mL de THF-*d$_8$* et dans l'autre 0.5 mL de pyridine-*d$_5$*. Les suspensions vertes sont chauffées à 90 °C pendant 24 h conduisant à des solutions vert foncé et au dépôt de gros cristaux de [U(Cot)$_2$] (vérification par diffraction des rayons X). Dans les deux cas, le spectre de RMN ^{1}H à 21 °C montre la seule présence des produits de départ.

5.2 Réactivité des actinocènes avec les sels de cyanure NR$_4$CN

5.2.1 Synthèse de [Th(Cot)$_2$(CN)][NEt$_4$] (1·[NEt$_4$])

Dans un ballon de 50 mL contenant [Th(Cot)$_2$] (80 mg, 0,18 mmol) et NEt$_4$CN (0,9 équiv., 26,9 mg, 0,16 mmol), on condense 5 mL de pyridine sous vide à −78 °C. La couleur de la suspension qui est agitée pendant 15 h à reflux vire progressivement du jaune-orangé au jaune. L'évaporation du solvant permet d'obtenir un résidu solide jaune qui est lavé 2 fois au toluène chaud (15 mL) puis séché sous vide primaire pendant 15 h à 21 °C. **1·[NEt$_4$]** est récupéré sous forme d'un solide jaune d'or (96 mg, quantitatif par rapport à NEt$_4$CN).

AE pour C$_{25}$H$_{36}$N$_2$Th (595,65). Théorique : C, 50,33; H, 6,08; N, 4,69. Trouvée: C, 48,28; H, 5,81; N, 5,53.

*Aucune donnée RMN n'est disponible du fait de l'insolubilité de **1·[NEt$_4$]** dans les solvants organiques classiques à température ambiante.*

IR (KBr/Nujol): ν(C≡N) = 2099 (m) cm^{-1}.

De fines plaquettes cristallines jaunes de **1·[NEt$_4$]**, dont la structure cristalline montre qu'il s'agit du complexe polymérique **{[Th(Cot)$_2$(CN)][NEt$_4$]}$_\infty$**, sont obtenues par chauffage à 110 °C d'une solution concentré de [Th(Cot)$_2$] (8,0 mg) et de NEt$_4$CN (4 équiv., 12,0 mg) dans la pyridine (0,5 mL) pendant 15 h.

5.2.2 Synthèse de [Th(Cot)$_2$(CN)][N^{n}Bu$_4$] (1·[N^{n}Bu$_4$])

Dans un ballon de 50 mL, [Th(Cot)$_2$] (150 mg, 0,34 mmol) et N^{n}Bu$_4$CN (96,2 mg, 0,34 mmol) sont pesés en BAG puis 20 mL de pyridine sont condensés sous vide à −78 °C. La couleur de la solution jaune-orangé, agitée pendant 15 h à 20 °C, vire progressivement au jaune. L'évaporation du solvant permet d'obtenir un solide jaune qui est lavé 2 fois au toluène (15 mL) puis séché sous vide primaire pendant 15 h à 21 °C. **[Th(Cot)$_2$(CN)][N^{n}Bu$_4$]** est récupéré sous forme d'un solide jaune canari (209 mg, 87%).

1·[N^{n}Bu$_4$] est soluble dans la pyridine, partiellement soluble dans le THF mais insoluble dans le toluène et le pentane.

AE pour $C_{33}H_{52}N_2Th$ (708,82). Théorique : C, 55,92; H, 7,39; N, 3,95. Trouvée: C, 48,40; H, 7,17; N, 4,06.

RMN ^{1}H (pyridine-d_5, 21 °C) δ 6,57 (s, 16H, Cot), 3,02 (t, 8H, J = 8,1 Hz, CH_2), 1,44 (s, 8H, J = 6,8 Hz, CH_2), 1.14 (sext, 8H, J = 7,2 Hz, CH_2), 0.73 (t, 12H, J = 7,2 Hz, CH_3). **RMN ^{1}H** (THF-d_8, 21°C) δ 6,06 (s, 16H, Cot), 2,94 (m, 8H, CH_2), [1,57-1,20] (m, 16H, CH_2), 1,01 (t, 12H, J = 6,9 Hz, CH_3). **RMN ^{1}H** (THF-d_8, 53 °C) δ 6,08 (s, 16H, Cot), 3,06 (t, 8H, J = 7,20 Hz, CH_2), [1,60-1,25] (m, 16H, CH_2), 1,01 (t, 12H, J = 7,1 Hz, CH_3). **RMN ^{13}C{^{1}H}** (pyridine-d_5, 21 °C) δ 175,6 (*C*N), 102,9 (Cot), 59,0 (*C*H_2), 24,4 (*C*H_2), 20,5 (*C*H_2), 14,2 (*C*H_3). **RMN ^{13}C{^{1}H}** (THF-d_8, 21 °C) δ 101,8 (Cot), 58,6 (*C*H_2), 24,3 (*C*H_2), 20,3 (*C*H_2), 13,8 (*C*H_3). *(Le déplacement chimique de C≡N n'est pas visible, à cause de la faible solubilité de [Th(Cot)$_2$(CN)][NBu$_4$] dans le THF à température ambiante).* **RMN ^{13}C{^{1}H}** (THF-d_8, 53 °C) δ 102,3 (Cot), 59,4 (*C*H_2), 25,3 (*C*H_2), 20,6 (*C*H_2), 14,0 (*C*H_3).

IR (KBr/Nujol): ν(C≡N) = 2106 (s) cm^{-1}

Différents essais de cristallisation de **1·[N^{n}Bu$_4$]** conduisent à la formation de cristaux des complexes bimétallique **[{Th(Cot)$_2$}$_2$(μ-CN)][N^{n}Bu$_4$]** (**4·[N^{n}Bu$_4$]**), trimétallique **[{Th(Cot)$_2$(μ-CN)}$_2$Th(Cot)$_2$][N^{n}Bu$_4$]$_2$** (**5·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**·pyridine) et bis-cyanure **[Th(Cot)$_2$(CN)$_2$][N^{n}Bu$_4$]$_2$** (**6·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**).

De gros cristaux jaunes de [{Th(Cot)$_2$(μ-CN)}$_2$Th(Cot)$_2$][N^{n}Bu$_4$]$_2$ (**5·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**) sont ainsi obtenus au bout de 15 jours, par diffusion lente d'éther diéthylique dans une solution concentrée de [Th(Cot)$_2$(CN)][N^{n}Bu$_4$] (15,0 mg) dans la pyridine. Dans les mêmes conditions expérimentales, des cristaux de [Th(Cot)$_2$(CN)$_2$][N^{n}Bu$_4$]$_2$ (**6·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**) ont été isolés au bout de 7 jours. De fines plaquettes jaunes de **6·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**, sont également obtenues par diffusion lente d'éther diéthylique dans une solution dans la pyridine de [Th(Cot)$_2$] (10,0 mg, 0,022 mmol) et 1 équiv. de N^{n}Bu$_4$CN (6,0 mg, 0,021 mmol) préalablement chauffée à 100 °C pendant 15 min Dans les mêmes conditions expérimentales, des cristaux de [{Th(Cot)$_2$}$_2$(μ-CN)][N^{n}Bu$_4$] (**4·[N^{n}Bu$_4$]**) ont aussi été isolés.

5.2.3 Synthèse de [{Th(Cot)$_2$}$_2$(μ-CN)][N^{n}Bu$_4$] (4·[N^{n}Bu$_4$])

Dans un ballon de 50 mL, [Th(Cot)$_2$] (100 mg, 0,23 mmol) et N^{n}Bu$_4$CN (0,48 équiv., 33,2 mg, 0,12 mmol) sont pesés en BAG puis 15 mL de pyridine sont condensés sous vide à –78 °C. La couleur de la suspension qui est agitée pendant 15 h à 20 °C, vire progressivement de l'orange au jaune. Après évaporation du solvant, le solide jaune est lavé 2 fois au THF (15 mL) puis séché

sous vide primaire pendant 15 h à 21°C. **[{Th(Cot)$_2$}$_2$(μ-CN)][N^{n}Bu$_4$]** est récupéré sous forme d'un solide jaune canari (71 mg, 55% par rapport à N^{n}Bu$_4$CN).

4·[N^{n}Bu$_4$] est partiellement soluble dans la pyridine, le THF et insoluble dans le toluène.

AE pour C$_{49}$H$_{68}$N$_2$Th$_2$ (1148,45) : Théorique: C, 51,21; H, 5,96; N, 2,44. Trouvée: C, 49,53; H, 5,77; N, 2,71.

RMN ^{1}H (pyridine-*d*$_5$, 21 °C) δ 6,57 (s, 32H, Cot), 3,00 (t, 8H, *J* = 7,8 Hz, C*H*$_2$), 1,43 (m, 8H, C*H*$_2$), 1,15 (sext, 8H, *J* = 6,9 Hz, C*H*$_2$), 0,72 (t, 12H, *J* = 6,9 Hz, C*H*$_3$). **RMN ^{13}C{^{1}H}** (pyridine-*d*$_5$, 21°C) δ 103,1 (Cot), 58,8 (*C*H$_2$), 24,0 (*C*H$_2$), 20,1 (*C*H$_2$), 13,9 (*C*H$_3$). *(Même avec de grandes acquisition et concentration, le déplacement chimique δ(CN) n'est pas visible à cause de la faible solubilité de [{(Cot)$_2$Th}$_2$(μ-CN)][N^{n}Bu$_4$] dans la pyridine).*

IR (KBr/Nujol): ν(C≡N) = 2098 (m) cm^{-1}

Des plaquettes cristallines jaunes de **[{Th(Cot)$_2$}$_2$(μ-CN)][N^{n}Bu$_4$]** sont obtenues par chauffage à 90 °C d'une solution concentrée de **4·[N^{n}Bu$_4$]** dans la pyridine pendant 3 jours.

Des plaquettes cristallines jaune pâle de **[{Th(Cot)$_2$}$_2$(μ-CN)][Na(18-C-6)(py)$_2$]**·2pyridine sont obtenues par diffusion de pentane dans une solution concentrée de [Th(Cot)$_2$] (11,4 mg. 0,026 mmol), NaCN (5,0 mg, 0,103 mmol) et 18-C-6 (3,4 mg, 0,013 mmol) dans la pyridine (0,5 mL) et préalablement chauffée à 100 °C pendant 24 h.

5.2.4 Essais de synthèse de [{Th(Cot)$_2$(μ-CN)}$_2$Th(Cot)$_2$][N^{n}Bu$_4$]$_2$ (5·[N^{n}Bu$_4$]$_2$)

Dans un tube de RMN, [Th(Cot)$_2$] (10,0 mg, 0,022 mmol) et 2/3 équiv. de N^{n}Bu$_4$CN (4,3 mg, 0,015 mmol) sont pesés en BAG puis 0,5 mL de pyridine-*d*$_5$ est ajouté. Après 15 h à 90 °C, sans agitation dans un bac de sable thermostaté, des cristaux jaunes de **4·[N^{n}Bu$_4$]** se sont déposés au fond du tube. Le spectre de RMN ^{1}H de la solution jaune montre la présence de trois signaux de Cot superposés à δ 6,57, 6,56 et 6,55 ppm.

Dans un ballon de 25 mL contenant [Th(Cot)$_2$] (80 mg, 0,18 mmol) et 2/3 équiv. de N^{n}Bu$_4$CN (35,1 mg, 0,12 mmol), 5 mL de pyridine sont condensés sous vide à −78 °C. La suspension orange est agitée pendant 15 h à 90 °C. Après refroidissement lent jusqu'à la température ambiante, seules sont obtenues de fines plaquettes cristallines jaunes du bimétallique **4·[N^{n}Bu$_4$]**, [{Th(Cot)$_2$}$_2$(μ-CN)][N^{n}Bu$_4$], (vérifiées par diffraction des rayons X), qui tombent abondamment dans la solution orange pâle.

5.2.5 Synthèse de $[Th(Cot)_2(CN)_2][N^nBu_4]_2$ ($6\cdot[N^nBu_4]_2$)

$[Th(Cot)_2]$ (80,0 mg, 0,18 mmol) et N^nBu_4CN (106,4 mg, 0,36 mmol) sont pesés dans un ballon de 50 mL puis 20 mL de pyridine sont condensés sous vide à −78 °C. La suspension jaune-orangé portée à reflux pendant 2 h puis agitée 15 h à température ambiante donne une solution bleu pâle. Après évaporation du solvant, le solide jaune est lavé 2 fois au toluène chaud (10 mL) puis séché sous vide primaire pendant 15 h à 21 °C. Le complexe **$[Th(Cot)_2(CN)_2][N^nBu_4]_2$** est récupéré sous forme d'un solide jaune canari (178 mg, quant.).

$6\cdot[N^nBu_4]_2$ est soluble dans la pyridine, partiellement soluble dans le THF à 20 °C et insoluble dans le toluène et le pentane.

AE pour $C_{50}H_{88}N_4Th$ (997,91) : Théorique: C, 61,45; H, 9,08; N, 5,73. Trouvée: C, 60,39; H, 9,41; N, 6,12.

RMN ^{1}H (pyridine-d_5, 21°C) δ 6,57 (s, 16H, Cot), 3,16 (t, 16H, J = 8,2 Hz, CH_2), 1,52 (m, 16H, CH_2), 1,19 (m, 16H, CH_2), 0,74 (t, 24H, J = 7,2 Hz , CH_3). **RMN ^{13}C{^{1}H}** (pyridine-d_5, 21 °C) δ 172,8 (*C*N), 102,0 (Cot), 59,1 (*C*H$_2$), 24,5 (*C*H$_2$), 20,5 (*C*H$_2$), 14,3 (*C*H$_3$).

IR (KBr/Nujol): ν(C≡N) = 2084 (s) cm^{-1}

De fines plaquettes cristallines jaunes de **$6\cdot[N^nBu_4]_2$** sont obtenues par refroidissement lent (de 110 °C à température ambiante) d'une solution concentrée de $[Th(Cot)_2]$ (5,0 mg) et de N^nBu_4CN (2 équiv., 6,7 mg) dans le THF.

Des plaquettes cristallines de **$6\cdot[N^nBu_4]_2$**, de qualité insuffisante pour une analyse par diffraction des rayons X, sont également obtenues par diffusion lente d'éther diéthylique dans une solution concentrée de **$6\cdot[N^nBu_4]_2$** dans la pyridine.

5.2.6 Réactions de $[U(Cot)_2]$ avec *x* équivalents de N^nR_4CN (x = 0,5, 1, 2 et excès)

1) Dans un tube de RMN contenant $[U(Cot)_2]$ (15,0 mg, 0,033 mmol) et 0,5 équiv. de N^nBu_4CN (4,8 mg, 0,016 mmol), 0,5 mL de pyridine-d_5 est ajouté. La suspension verte est chauffée pendant 48 h à 90 °C donnant une solution verte et de gros cristaux verts de $[U(Cot)_2]$ comme confirmé par diffraction des rayons X. Le spectre de RMN ^{1}H de la solution montre la présence d'un seul signal de Cot à δ –31,7 correspondant au complexe $[U(Cot)_2(CN)][N^nBu_4]$.

2) Dans un tube de RMN, $[U(Cot)_2(CN)][NEt_4]$ (8,4 mg, 0,014 mmol) et 1 équiv. de $[U(Cot)_2]$ (6,3 mg, 0,014 mmol) sont pesés en BAG puis la pyridine-d_5 (0,5 mL) est ajoutée. La suspension verte est chauffée pendant 24 h à 90 °C donnant une solution vert-marron et de gros cristaux

verts de $[U(Cot)_2]$. Le spectre de RMN ^1H de la solution montre la présence de trois signaux à δ 4,45, 1,93 et −32,15 dans le rapport d'intensité 8/12/16 correspondant au produit de départ $[U(Cot)_2(CN)][NEt_4]$.

3) Dans un tube de RMN sont pesés $[U(Cot)_2]$ (10,0 mg, 0,022 mmol) et 1 équiv. de N^nBu_4CN (6,3 mg, 0,022 mmol) puis la pyridine-d_5 (0,5 mL) est ajoutée. Après 30 min à 90 °C, le spectre de RMN ^1H montre la formation quantitative de $[U(Cot)_2(CN)][N^nBu_4]$ (δ(Cot) = −31,7). La même réaction dans le THF donne également $[U(Cot)_2(CN)][N^nBu_4]$ mais celui-ci redonne $[U(Cot)_2]$ et du cyanure libre dans le dichlorométhane, le toluène et l'acétonitrile. Le spectre de RMN ^1H d'un mélange de $[U(Cot)_2(CN)][N^nBu_4]$ et d'un équiv. de N^nBu_4CN dans la pyridine-d_5 montre un signal Cot à δ −31.3 ; cependant les essais de cristallisation par diffusion d'éther diéthylique conduisent à la formation d'une huile marron.

4) Dans un tube de RMN, $[U(Cot)_2]$ (10,4 mg, 0,023 mmol) et 2 équiv. de NEt_4CN (7,7 mg, 0,046 mmol) sont pesés puis la pyridine-d_5 (0,5 mL) est ajoutée. Après 20 h à 90 °C, le spectre de RMN ^1H de la solution marron montre un seul signal de Cot à δ −31,4, déplacé d'environ 1 ppm par rapport à $[U(Cot)_2(CN)][NEt_4]$. Malheureusement, la diffusion d'éther diéthylique dans la solution conduit uniquement à des cristaux de $[U(Cot)_2(CN)][NEt_4]$.

5) Dans un tube de RMN, $[U(Cot)_2]$ (10,0 mg, 0,022 mmol) et 5 équiv. de N^nBu_4CN (32 mg, 0,11 mmol) sont pesés en BAG puis la pyridine-d_5 (0,5 mL) est ajoutée. Après 30 min à 90 °C, le spectre de RMN ^1H montre la formation d'un unique produit avec un signal Cot à δ −30,96. Après 24 h à 90 °C, ce signal est déplacé de ~0,87 ppm à δ −30,87. Cependant, la diffusion d'éther diéthylique ou de pentane dans la solution du produit dans la pyridine ne permet pas d'obtenir des cristaux mais conduit à la formation d'une huile marron.

6) Les divers essais d'oxydation de $[U(Cot)_2(CN)][NR_4]$ avec AgI sont infructueux et ne donnent qu'une solution vert foncé avec la présence d'uranocène.

5.3 Essais de réduction de $[An(Cot)_2]$ et $[An(Cot)_2(CN)_x][M']_y$ (An = U, Th ; M' = K(18-C-6), NR_4 ; x = 0,5, 1 et 2)

1) Dans un tube de RMN sont pesés $[Th(Cot)_2]$ (10,0 mg, 0,022 mmol), KCN (5 équiv., 7,4 mg, 0,11 mmol) et 18-C-6 (5,81 mg, 0,022 mmol) puis 0,5 mL de pyridine-d_5 est ajouté. Après chauffage à 90 °C pendant 48 h, le spectre de RMN ^1H de la solution jaune montre la présence d'un seul produit avec un signal Cot à δ 6,58 et de 18-C-6 à δ 3,28. L'addition d'un équiv. de KC_8 (3,00 mg, 0,022 mmol) et de 1 équiv. de 18-C-6 (5,81 mg, 0,022 mmol) mène à une solution

marron avec un dépôt marron-noir. Le spectre de RMN ^{1}H montre la présence de trois signaux Cot à δ 6,58 ([Th(Cot)$_2$(CN)][K(18-C-6)]), 6,27 ([Th(Cot)$_2$(py)] ?) et un produit non identifié à δ 6,37 (les deux derniers ont une intensité égale) et un signal de 18-C-6 à δ 3,31 ppm.

Note : le spectre de RMN ^{1}H dans la pyridine-d_5 de ***[{Th(Cot)$_2$}$_2$(μ-H)][Na(18-C-6)(THF)]*** *obtenu à partir de [Th(Cot)$_2$] et NaH montre deux signaux de Cot à δ 6,53 et 6,30 ; le signal du ligand Cot de* ***[Th(Cot)$_2$(py)]*** *est à δ 6,28;[44] le signal de* ***K$_2$C$_8$H$_8$*** *est à δ 6,67 et celui de* ***C$_8$H$_8$*** *à δ 5,64.*

2) Dans un tube de RMN sont pesés [U(Cot)$_2$] (10,0 mg, 0,022 mmol), KCN (5 équiv., 7,4 mg, 0,11 mmol) et 18-C-6 (1 équiv., 5,81 mg, 0,022 mmol) puis 0,5 mL de pyridine- d_5 est ajouté. Après chauffage à 90 °C pendant 48 h, la solution est de couleur jaune-marron. Le spectre de RMN ^{1}H montre la présence d'un seul produit caractérisé par un signal Cot et de 18-C-6 à δ −31,75 et δ 3,40, respectivement. L'addition d'un équiv. de KC$_8$ (3,00 mg, 0,022 mmol) et de 18-C-6 (5,81 mg, 0,022 mmol) mène à une solution marron et un dépôt marron-noir. Le spectre de RMN ^{1}H montre un unique signal large de Cot (produit non identifié) à δ –30,91 (br s, $w_{1/2}$ = 224 Hz) ainsi qu'un signal de 18-C-6 à δ 3,55.

Note : Le spectre de RMN ^{1}H de [U(Cot)$_2$]K obtenu par réduction de [U(Cot)$_2$] par KC$_8$ dans la pyridine-d_5 montre un signal large de Cot à δ −32,4.

3) Dans un tube de RMN contenant [Th(Cot)$_2$(CN)][N^{n}Bu$_4$] (10,0 mg, 0,014 mmol), KC$_8$ (2 équiv., 3,8 mg, 0,028 mmol) et 1 équiv. de 18-C-6 (3,7 mg, 0,014 mmol), 0,5 mL de pyridine-d_5 est ajouté. Après agitation aux ultrasons pendant 15 h à 20 °C, la couleur de la solution initialement jaune vire au marron-vert. Le spectre de RMN ^{1}H montre un signal Cot à δ 6,58 ainsi que quatre autres signaux Cot à δ 6,35, 6,30, 6,24 ([Th(Cot)$_2$(py)] ?) et 6,20 et un signal de 18-C-6 à δ 3,35. La diffusion d'éther diéthylique ou de pentane dans cette solution dans la pyridine ou dans le THF ne donne que des cristaux marron de CotK$_2$(py)$_2$.

4) Dans un tube de RMN, 0,5 mL de pyridine-d_5 est ajouté à un mélange de [Th(Cot)$_2$(CN)$_2$][N^{n}Bu$_4$]$_2$ (10,0 mg, 0,010 mmol), KC$_8$ (2 équiv., 2,70 mg, 0,020 mmol) et 18-C-6 (1 équiv, 2,64 mg , 0,010 mmol). Après 15 min à 20 °C, le spectre de RMN ^{1}H montre la présence d'un signal Cot à δ 6,58 ainsi qu'un ensemble de quatre signaux de Cot à δ 6,37, 6,31, 6,25 et 6,21. Après sonication pendant 1 h à 20 °C, la solution passe d'une couleur jaune à marron-vert. Le spectre de RMN montre principalement la présence d'un signal de Cot à δ 6,58 ([Th(Cot)$_2$(CN)$_2$][N^{n}Bu$_4$]$_2$?) ainsi que deux signaux de Cot à δ 6,38 et 6,26 ([Th(Cot)$_2$(py)] ?) et de 18-C-6 à δ 3,39. La diffusion d'éther diéthylique dans la solution permet d'obtenir uniquement de la poudre marron-noir

5) Dans un tube de RMN, 0,5 mL de pyridine est ajouté à un mélange de [Th(Cot)$_2$] (10,7 mg, 0,024 mmol) et N^{n}Bu$_4$CN (0,5 équiv, 3,5 mg, 0,012 mmol). La suspension est chauffée à 90 °C pendant 48 h, et lors du refroidissement lent de la solution jaune, de gros cristaux jaunes du bimétallique [{ThCot)$_2$}$_2$(μ-CN)][N^{n}Bu$_4$] (**4·[N^{n}Bu$_4$]**) tombent au fond du tube. L'ajout d'un équiv. de KC$_8$ (3,24 mg, 0,024 mmol) conduit à une solution rouge-marron avec un dépôt marron-noir. La diffusion de pentane dans la solution permet l'obtention de cristaux marron de CotK$_2$(py)$_2$.

6) Dans un tube de RMN, 0,5 mL de DME est ajouté au mélange de [Th(Cot)$_2$] (10,0 mg, 0,022 mmol) et de KCN (3 équiv., 4,29 mg, 0,066 mmol). La suspension jaune est chauffée à 90 °C pendant 15 h et des cristaux jaunes de [{Th(Cot)$_2$}$_2$(μ-CN)][K(DME)] sont formés. L'addition d'un équiv. de KC$_8$ (3,0 mg, 0,022 mmol) (ou de K métallique) donne une solution marron avec un dépôt marron-noir. La diffusion d'hexane dans la solution permet la formation de cristaux jaunes du bimétallique [{Th(Cot)$_2$}$_2$(μ-CN)][K(DME)] caractérisé par son modèle cristallographique.

7) Dans un tube de RMN, 0,5 mL de DME est ajouté à un mélange de [U(Cot)$_2$] (10,0 mg, 0,022 mmol) et de KCN (3 équiv, 4,29 mg, 0,066 mmol). La suspension verte est chauffée pendant 15 h à 90 °C et des cristaux verts d'uranocène se sont formés. L'ajout d'un équiv. de KC$_8$ (3,0 mg, 0,022 mmol) ou un morceau de potassium métallique provoque l'évolution vers une solution marron avec dépôt d'un solide marron-noir. La diffusion lente de pentane ou d'éther diéthylique dans cette suspension conduit à la formation de cristaux marron multiples dont le modèle, partiellement résolu sur un diffractomètre APEX II, semblerait être [(DME)K(Cot)U(Cot)K(Cot)U(Cot)K(DME)]. Plusieurs tentatives de cristallisation par diffusion lente d'éther diéthylique ou de pentane dans une solution du mélange dans la pyridine, le THF ou le DME avec la présence ou non de 15-C-5, 18-C-6 ou de 2.2-cryptant n'ont pas permis la formation de cristaux de taille et qualité convenables pour une analyse cristallographique.

8) Dans un tube de RMN, 0,5 mL de pyridine est ajouté à un mélange de [Th(Cot)$_2$] (10,0 mg, 0,022 mmol) et de KC$_8$ (3,0 mg, 0,022 mmol). Après chauffage à 90 °C pendant 10 min, la solution est marron clair et on note la formation d'un dépôt marron-noir. Après 15 h à 25 °C, la solution est marron-rouge. La diffusion de pentane dans cette solution permet la formation de cristaux orange de CotK$_2$(py)$_2$ ainsi que des cristaux noirs, de qualité médiocre, dont le modèle semble être [Th(Cot)$_2$(bipy)][K(py)$_2$].[45]

5.4 Tentatives de formation du complexe mixte U−CN−Th

1) Dans un tube de RMN, 0,5 mL de pyridine-d_5 est ajouté à un mélange de $[U(Cot)_2(CN)][NEt_4]$ (10,0 mg, 0,016 mmol) et $[Th(Cot)_2]$ (7,3 mg, 0,016 mmol). Après 15 h à 90 °C, la solution verte contient des cristaux vert foncé de $[U(Cot)_2]$ ainsi que de **1·[NEt$_4$]**.

2) Dans un tube de RMN, 0,5 mL de pyridine-d_5 est ajouté à un mélange de $[Th(Cot)_2]$ (9,9 mg, 0,023 mmol) et N^nBu_4CN (6,4 mg, 0,023 mmol). Après 1 h à 90 °C, le spectre de RMN ^{1}H de la solution jaune montre la formation quantitative de $[Th(Cot)_2(CN)][N^nBu_4]$ (δ 6,57). $[U(Cot)_2]$ (10,0 mg, 0,023 mmol) est ensuite ajouté, et après 1 h à 90 °C, on note la formation de cristaux de $[U(Cot)_2]$ (vérifié par diffraction des rayons X) dans la solution vert foncé. Le spectre de RMN ^{1}H de la solution montre la présence de signaux d'espèces inconnues dont au moins deux signaux superposés de composés Cot−Th à δ 6,48 ainsi qu'un faible et large signal d'un composé paramagnétique Cot−U à δ −35,25; la chaine $^nBu_4N^+$ est légèrement déplacée (3,17 (m), 1,57 (m), 1,24 (m) et 0,78(t)) comparée au produit de départ $[Th(Cot)_2(CN)][N^nBu_4]$.

3) Dans un tube de RMN, 0,5 mL de pyridine-d_5 est ajouté à un mélange de $[U(Cot)_2]$ (8,0 mg, 0,018 mmol), $[Th(Cot)_2]$ (8,0 mg, 0,018 mmol) et N^nBu_4CN (5,3 mg, 0,018 mmol). Après 10 min ou 3 h à 21 °C, la solution verte contient un grand nombre de cristaux de $[U(Cot)_2]$ (vérifié par diffraction des rayons X). Le spectre de RMN ^{1}H de la solution montre la présence de signaux non attribués, dont un signal Cot−Th à δ 6,48 et un signal faible et large Cot−U à δ −34,9. Le système n'évolue pas après 3 h au reflux et des cristaux de $[U(Cot)_2]$ (majoritaire) et du trimétallique **5·[N^{n}Bu$_4$]$_2$** (minoritaire) se sont formés après 15 h à 25 °C.

4) Dans un tube de RMN, 0,5 mL de THF-d_8 est ajouté à un mélange de $[Th(Cot)_2(CN)][N^nBu_4]$ (15,0 mg, 0,014 mmol) et $[U(Cot)_2]$ (6,29 mg, 0,014 mmol). Après 15 min à 20 °C, le spectre de RMN ^{1}H de la suspension verte montre des signaux d'espèces inconnues, dont un signal de Cot−Th à δ 5,88 (comparé à $[Th(Cot)_2(CN)][N^nBu_4]$ δ 6,06) et un signal Cot−U large mais faible à δ −33,44. La diffusion d'éther diéthylique dans la solution dans la pyridine permet la formation de cristaux verts de $[U(Cot)_2]$ ainsi que des cristaux jaunes du trimétallique **5·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**.

6. Diffraction des rayons X

Les structures cristallines ont été résolues par le Dr. P. Thuéry (Laboratoire de Cristallographie du NIMBE/LCMCE - ex LCCEf). Les données ont été enregistrées sur un diffractomètre Nonius Kappa-CCD muni d'un détecteur bidimensionnel et utilisant une source monochromatique (raie Kα du molybdène, λ = 0,71073 Å). Les cristaux ont été enrobés dans une couche protectrice d'huile Paratone (Hampton Research), introduits dans des capillaires en verre et refroidis à la température de 150(2) K au moyen d'un cryostat à flux d'azote Oxford Cryosystems. Les paramètres de maille ont été déterminés à partir de dix images (balayage en φ, pas de 2°) et affinés ensuite sur l'ensemble des réflexions. Durant la collecte des données, une combinaison de balayages en φ et ω a été effectuée.[46] Les données ont été traitées et corrigées des effets de Lorentz-polarisation au moyen du programme HKL2000.[47] Les effets d'absorption ont été corrigés empiriquement au moyen du programme SCALEPACK.[47] Les structures ont été résolues par méthodes directes ou par interprétation de la fonction de Patterson avec SHELXS-97, complétées par synthèse de Fourier différence et affinées par moindres carrés sur F^2 avec SHELXL-97.[48] Tous les atomes ont été affinés avec des paramètres de déplacement anisotropes à l'exception des atomes d'hydrogène qui ont été introduits en positions idéales et contraints à suivre les atomes auxquels ils sont liés, avec un paramètre de déplacement isotrope égal à 1,2 (CH, CH_2) ou 1,5 (CH_3) fois celui de l'atome de carbone correspondant. Des contraintes sur les longueurs et angles de liaisons ou sur les paramètres de déplacement ont été introduites lorsque cela était nécessaire du fait d'instabilités dans l'affinement, principalement associées à la présence de désordre. Les dessins ont été réalisés au moyen du programme ORTEP-3. [49]

Les principaux paramètres structuraux et les résultats des affinements (incluant ceux des structures non encore publiées et déposées auprès de la banque de données cristallographiques de Cambridge) sont donnés dans les Tableaux ci-dessous.

Tableau 22 : Données cristallographiques pour les composés décrits dans le chapitre 1.

	1a·[NMe$_4$]	**1b·[NMe$_4$]**	**1a·[K(18-C-6)]**·toluène	**1b·[K(18-C-6)]**·toluène	**2a·[K(18-C-6)]**·2THF	**2b·[K(18-C-6)]**	**3a·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**
Formule chimique	$C_{23}H_{66}CeN_5Si_6$	$C_{23}H_{66}N_5Si_6U$	$C_{76}H_{172}Ce_2K_2N_8O_{12}Si_{12}$	$C_{76}H_{172}K_2N_8O_{12}Si_{12}U_2$	$C_{57}H_{148}Ce_2KN_7O_8Si_{12}$	$C_{49}H_{132}KN_7O_6Si_{12}U_2$	$C_{52}H_{126}CeN_7Si_6$
M (g mol^{-1})	721,47	819,38	2085,74	2281,56	1716,24	1767,86	1158,26
Système cristallin	orthorhombique	orthorhombique	monoclinique	monoclinique	monoclinique	triclinique	orthorhombique
Groupe d'espace	*Pna*2$_1$	*Pna*2$_1$	*P*2$_1$/*n*	*P*2$_1$/*n*	*C*2/*c*	*P*1	*Pbca*
a (Å)	18,8938(6)	18,8915(6)	15,2749(5)	15,2713(4)	34,250(2)	12,0596(5)	19,4222(13)
b (Å)	23,1641(12)	23,1576(13)	21,3372(5)	21,3931(7)	17,7252(14)	13,2544(5)	19,5146(14)
c (Å)	18,6838(10)	18,6384(11)	17,6492(6)	17,6644(5)	15,8540(11)	15,2109(3)	37,947(3)
α (°)	90	90	90	90	90	108,812(2)	90
β (°)	90	90	99,897(2)	99,916(2)	103,845(4)	103,255(2)	90
γ (°)	90	90	90	90	90	104,341(2)	90
V (Å^3)	8177,1(7)	8154,0(7)	5666,7(3)	5684,8(3)	9345,1(11)	2099,24(14)	14382,5(18)
Z	8	8	2	2	4	1	8
D$_{calc}$ (g cm^{-3})	1,172	1,335	1,222	1,333	1,220	1,398	1,070
μ(Mo Kα) (mm^{-1})	1,307	4,176	1,043	3,094	1,203	4,113	0,766
F(000)	3048	3320	2204	2340	3624	894	5032
Nombre de réflexions mesurées	170276	174718	177756	409421	139149	127475	341949
Nombre de réflexions indépendantes	15059	15016	17282	17334	12016	12821	13624
Nombre de réflexions "observées" [I > 2σ(I)]	11155	10847	11000	12191	6498	10838	7047
R$_{int}$	0,058	0,064	0,043	0,033	0,080	0,043	0,065
Nombre de paramètres affinés	674	674	524	525	412	366	733
R1^a	0,054	0,054	0,039	0,031	0,044	0,025	0,075
wR2^b	0,096	0,077	0,090	0,074	0,081	0,053	0,238
S	1,055	1,041	0,985	0,986	0,910	0,992	1,057
Δρ min (e Å^{-3})	–0,66	–1,15	–0,93	–0,55	–0,64	–0,92	–0,90
Δρ max (e Å^{-3})	0,51	0,94	0,89	1,00	0,42	0,65	1,67

^{a} R1 = $\Sigma||F_o| - |F_c||/|F_o|$ (réflexions "observées"); ^{b} wR2 = $[\Sigma w(|F_o^2| - |F_c^2|)^2/\Sigma w|F_o^2|^2]^{1/2}$ (toutes réflexions).

Tableau 23 : Données cristallographiques pour les composés décrits dans le chapitre 1 (suite).

	3a·[K(18-C-6)]$_2$	**3b·[K(18-C-6)]$_2$**	**3a·[K(18-C-6)]$_2$**·2benzène	**3b·[K(18-C-6)]$_2$**·2benzène	**4a·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**·0.5THF	**4b·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**·Et$_2$O	**[{U(N*)$_2$}$_2$(μ-CN){(μ-CN)$_2$Cu(CN)}$_2$]$^{2-}$**
Formule chimique	$C_{44}H_{102}CeK_2N_5O_{12}Si_6$	$C_{44}H_{102}K_2N_5O_{12}Si_6U$	$C_{56}H_{114}CeK_2N_5O_{12}Si_6$	$C_{56}H_{114}K_2N_5O_{12}Si_6U$	$C_{49}H_{112}CeN_7O_{0.5}Si_4$	$C_{51}H_{118}N_7OSi_4U$	$C_{79}H_{180}Cu_2N_{14}Si_8U_2$
M (g mol^{-1})	1280,17	1378,08	1436,38	1534,29	1059,94	1195,91	2154,23
Système cristallin	monoclinique	monoclinique	orthorhombique	orthorhombique	monoclinique	orthorhombique	monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$Pbcn$	$Pbcn$	$P2_1$	$P2_12_12_1$	$C2/c$
a (Å)	12,7847(8)	12,7839(9)	16,0382(7)	16,0629(3)	13,6516(11)	13,3981(3)	31,4289(12)
b (Å)	38,9616(13)	38,907(3)	19,8665(8)	19,8765(6)	35,807(2)	13,6398(6)	16,3949(9)
c (Å)	13,8920(8)	13,9099(5)	24,6850(6)	24,6155(8)	13,7407(12)	36,6421(15)	26,6194(15)
α (°)	90	90	90	90	90	90	90
β (°)	103,759(3)	103,920(4)	90	90	90,064(5)	90	117,681(4)
γ (°)	90	90	90	90	90	90	90
V (Å^3)	6721,2(6)	6715,4(8)	7865,2(5)	7859,1(4)	6716,8(9)	6696,3(4)	12146,4(12)
Z	4	4	4	4	4	4	4
D_{calc} (g cm^{-3})	1,265	1,363	1,213	1,297	1,048	1,186	1,178
μ(Mo Kα) (mm^{-1})	0,959	2,699	0,827	2,314	0,782	2,531	3,120
F(000)	2708	2844	3044	3180	2292	2516	4424
Nombre de réflexions mesurées	162141	91984	170967	173731	77439	116698	242756
Nombre de réflexions	20495	12703	11997	11980	22180	12705	11517
Nombre de réflexions "observées"	12233	7421	7520	7216	12248	10672	7887
R_{int}	0,093	0,092	0,039	0,036	0,094	0,032	0,044
Nombre de paramètres affinés	649	649	368	368	1154	600	562
R1[a]	0,044	0,051	0,039	0,032	0,075	0,054	0,092
wR2[b]	0,093	0,095	0,099	0,075	0,185	0,157	0,259
S	0,910	0,940	1,019	0,982	0,956	1,024	1,076
Δϱ min (e Å^{-3})	−1,73	−0,99	−0,41	−0,77	−1,19	−1,02	−2,03
Δϱ max (e Å−3)	0,81	1,43	0,45	0,49	1,05	3,53	3,60

Tableau 24 : Données cristallographiques pour les composés décrits dans le chapitre 2.

	5·[BPh$_4$]·2THF	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**
Formule chimique	$C_{50}H_{90}BN_3O_2Si_6U$	$C_{18}H_{54}ClN_3Si_6U$	$C_{19}H_{54}F_3N_3O_3SSi_6U$	$C_{19}H_{54}N_4Si_6U$	$C_{26}H_{70}F_6N_4O_6S_2Si_8U_2$	$C_{34}H_{86}F_6N_4O_8S_2Si_8U_2$	$C_{41}H_{96}Ce_2F_6N_4O_8S_2Si_8$
M (g mol^{-1})	1182,63	754,66	868,28	745,23	1413,76	1557,97	1456,30
Système cristallin	triclinique	rhomboédrique	triclinique	rhomboédrique	triclinique	triclinique	triclinique
Groupe d'espace	*P*1	*R*3*c*	*P*1	*R*3*c*	*P*1	*P*1	*P*1
a (Å)	16,9269(7)	18,4359(3)	11,9323(5)	18,4684(6)	11,2771(6)	11,8587(10)	10,8780(4)
b (Å)	18,7867(6)	18,4359(3)	12,1577(8)	18,4684(6)	11,4316(5)	11,9910(10)	11,9641(7)
c (Å)	19,4285(7)	16,9152(4)	12,7144(8)	16,9719(10)	11,6871(7)	12,5171(9)	15,7788(11)
α (°)	107,7551(18)	90	87,839(3)	90	80,495(3)	92,187(5)	71,736(3)
β (°)	93,7460(18)	90	87,957(4)	90	88,841(2)	104,462(5)	73,660(4)
γ (°)	91,4929(19)	120	89,746(4)	120	62,631(3)	114,001(4)	62,959(3)
V (Å^3)	5864,5(4)	4978,9(2)	1841,98(18)	5013,3(5)	1316,96(13)	1554,7(2)	1713,34(18)
Z	4	6	2	6	1	1	1
D_{calc} (g cm^{-3})	1,339	1,510	1,566	1,481	1,783	1,664	1,411
μ(Mo Kα) (mm^{-1})	2,928	5,198	4,697	5,085	6,460	5,482	1,571
F(000)	2432	2256	864	2232	684	764	748
Nombre de réflexions mesurées	348431	40042	102157	42748	69151	85800	94344
Nombre de réflexions indépendantes	35783	3370	11241	3391	8033	5913	10453
Nombre de réflexions "observées" [I > 2σ(I)]	24518	2885	9896	2255	6809	5280	8219
R_{int}	0,049	0,018	0,038	0,047	0,064	0,045	0,046
Nombre de paramètres affinés	1169	95	342	98	255	300	352
R1[a]	0,034	0,028	0,027	0,038	0,031	0,048	0,034
wR2[b]	0,072	0,074	0,066	0,079	0,067	0,128	0,074
S	0,947	1,064	0,993	0,936	0,984	1,089	1,011
Δρ min (e Å^{-3})	−1,15	−0,86	−1,30	−1,24	−1,46	−1,49	−0,75
Δρ max (e Å^{-3})	0,65	0,45	0,88	2,05	1,50	3,10	0,52

Tableau 25 : Données cristallographiques pour les composés décrits dans le chapitre 2 (Suite).

	12·[BPh$_4$]·0,5Et$_2$O	**13·[K(THF)$_4$]**	**13·[K(18-C-6)]**
Formule chimique	$C_{63}H_{133}BN_7O_{0,5}Si_{12}U_2$	$C_{36}H_{86}KN_5O_4Si_6U$	$C_{32}H_{78}KN_5O_6Si_6U$
M (g mol^{-1})	1820,71	1098,77	1074,66
Système cristallin	triclinique	monoclinique	monoclinique
Groupe d'espace	*P*1	*C*2/*c*	*P*2$_1$
a (Å)	15,5570(10)	19,4829(10)	11,4734(9)
b (Å)	16,0199(10)	11,9358(7)	18,469(2)
c (Å)	19,1374(17)	24,8150(9)	13,0501(14)
α (°)	81,057(5)	90	90
β (°)	89,273(5)	108,710(3)	110,476(7)
γ (°)	67,531(4)	90	90
V (Å^3)	4348,1(5)	5465,6(5)	2590,6(5)
Z	2	4	2
D$_{calc}$ (g cm^{-3})	1,391	1,335	1,378
μ(Mo Kα) (mm^{-1})	3,923	3,213	3,391
F(000)	1842	2256	1096
Nombre de réflexions mesurées	191955	101389	109242
Nombre de réflexions indépendantes	16485	8338	9801
Nombre de réflexions "observées" [I > 2σ(I)]	11815	6050	8022
R$_{int}$	0,060	0,042	0,057
Nombre de paramètres affinés	827	251	571
R1^a	0,051	0,044	0,058
wR2^b	0,114	0,107	0,142
S	1,027	1,007	1,048
Δρ min (e Å^{-3})	–2,07	–1,07	–1,53
Δρ max (e Å^{-3})	1,75	1,17	1,48

Tableau 26 : Données cristallographiques pour les composés décrits dans le chapitre 2 (suite).

	$[U(CN)_4(py)(NEt_2)_2][NEt_4]_2$	$[U(CN)_6(NEt_2)][NEt_4]_3$	$[\{Ce^{III}(N^*)((SiMe_3)NC(Me)N(SiMe_3))(MeCN)\}_2(\mu\text{-}Cl)_2]_2$	$[Ce^{IV}(N^*)_3(OTMS)]$
Formule chimique	$C_{38}H_{70}N_{10}U$	$C_{39}H_{75}N_{11}U$	$C_{32}H_{84}Ce_2Cl_2N_8Si_8$	$C_{21}H_{63}CeN_3OSi_7$
M (g mol^{-1})	905,07	936,13	1156,93	710,49
Système cristallin	monoclinique	orthorhombique	triclinique	rhomboédrique
Groupe d'espace	$P2_1/n$	$Pbca$	$P1$	$R3c$
a (Å)	18,4618(9)	11,75050(10)	10,8275(4)	17,4790(5)
b (Å)	13,4657(4)	23,0706(2)	11,7061(5)	17,4790(5)
c (Å)	19,1589(8)	34,2554(5)	13,3788(6)	21,5926(7)
α (°)	90	90	67,049(2)	90
β (°)	113,373(2)	90	72,352(3)	90
γ (°)	90	90	85,669(3)	120
V (Å^3)	4372,1(3)	9286,33(18)	1486,25(11)	5713,1(4)
Z	4	8	1	6
D_{calc} (g cm^{-3})	1,375	1,339	1,293	1,239
μ(Mo Kα) (mm^{-1})	3,749	3,533	1,791	1,433
F(000)	1840	3824	594	2244
Nombre de réflexions mesurées	155669	137393	87065	48895
Nombre de réflexions indépendantes	13348	14146	9058	3856
Nombre de réflexions "observées" [I > 2σ(I)]	8396	8972	7924	3041
R_{int}	0,076	0,031	0,030	0,027
Nombre de paramètres affinés	454	492	249	108
R1[a]	0,036	0,038	0,025	0,027
wR2[b]	0,055	0,100	0,061	0,058
S	0,887	1,053	1,035	0,994
Δρ min (e Å^{-3})	–0,96	–1,25	–0,85	–0,57
Δρ max (e Å^{-3})	0,80	1,97	0,43	0,28

Tableau 27 : Données cristallographiques pour les composés décrits dans le chapitre 3.

	1·[Na*]	**2·[Na*]**	**3·[Na*(THF)$_2$]**·2THF
Formule chimique	$C_{29}H_{40}NNaO_6Th$	$C_{28}H_{40}N_3NaO_6Th$	$C_{52}H_{73}NaO_8Th_2$
M (g mol^{-1})	753,65	769,66	1313,17
Système cristallin	orthorhombique	monoclinique	quadratique
Groupe d'espace	*Pna*2$_1$	*P*2$_1$/*c*	*P*42$_1$*c*
a (Å)	16,9230(6)	12,7844(4)	15,2646(3)
b (Å)	12,8262(4)	19,3693(6)	15,2646(3)
c (Å)	13,4858(4)	13,0254(4)	22,1864(8)
α (°)	90	90	90
β (°)	90	115,214(2)	90
γ (°)	90	90	90
V (Å^3)	2927,20(16)	2918,11(16)	5169,6(3)
Z	4	4	4
D_{calc} (g cm^{-3})	1,710	1,752	1,687
μ(Mo Kα) (mm^{-1})	5,150	5,170	5,805
F(000)	1480	1512	2560
Nombre de réflexions mesurées	68974	123806	123984
Nombre de réflexions indépendantes	8618	8909	7863
Nombre de réflexions "observées" [I > 2σ(I)]	7235	7211	6326
R_{int}	0,022	0,034	0,037
Nombre de paramètres affinés	344	352	287
R1[a]	0,027	0,035	0,031
wR2[b]	0,064	0,091	0,061
S	1,055	1,157	1,003
Δρ min (e Å^{-3})	–1,07	–1,43	–1,62
Δρ max (e Å^{-3})	0,9	2,70	0,50

Tableau 28 : Données cristallographiques pour les composés décrits dans le chapitre 3 (suite).

	1·[NEt$_4$]	**4·[N^{n}Bu$_4$]**	**4·[Na*(py)$_2$]**·2pyridine	**5·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**·pyridine	**6·[N^{n}Bu$_4$]$_2$**
Formule chimique	$C_{25}H_{36}N_2Th$	$C_{49}H_{68}N_2Th_2$	$C_{65}H_{76}N_5NaO_6Th_2$	$C_{87}H_{125}N_5Th_3$	$C_{50}H_{88}N_4Th$
M (g mol^{-1})	596,60	1149,13	1510,38	1937,04	977,28
Système cristallin	orthorhombique	monoclinique	triclinique	triclinique	orthorhombique
Groupe d'espace	$P2_12_12_1$	$P2_1/n$	$P1$	$P1$	$Pbcn$
a (Å)	7,1855(2)	12,5929(5)	7,4945(3)	12,2097(4)	19,8674(12)
b (Å)	13,2215(4)	23,6561(6)	12,4291(7)	12,4122(5)	24,7578(15)
c (Å)	23,3882(8)	14,5519(5)	15,9469(10)	26,7910(12)	20,4621(7)
α (°)	90	90	93,543(3)	97,045(2)	90
β (°)	90	90,321(2)	92,615(4)	92,420(3)	90
γ (°)	90	90	91,250(3)	96,205(2)	90
V (Å^3)	2221,95(12)	4334,9(3)	1480,62(14)	3999,6(3)	10064,8(9)
Z	4	4	1	2	8
D_{calc} (g cm^{-3})	1,783	1,761	1,694	1,608	1,290
μ(Mo Kα) (mm^{-1})	6,724	6,888	5,079	5,609	2,997
F(000)	1160	2224	740	1904	4048
Nombre de réflexions mesurées	62140	156540	82680	223527	196718
Nombre de réflexions indépendantes	6777	13211	9032	24440	15339
Nombre de réflexions "observées" [I > 2σ(I)]	6514	10050	7916	18464	7125
R_{int}	0,021	0,042	0,053	0,039	0,078
Nombre de paramètres affinés	252	482	358	864	538
R1[a]	0,022	0,028	0,029	0,029	0,046
wR2[b]	0,052	0,057	0,069	0,059	0,086
S	1,025	0,987	1,063	0,957	0,906
Δρ min (e Å^{-3})	−1,33	−1,24	−1,01	−1,73	−1,48
Δρ max (e Å^{-3})	0,86	1,10	1,00	1,21	0,95

7. Références

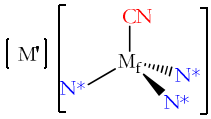
(1) Lunn, G.; Sansone, E. B. *Destruction of Hazardous Chemicals in the Laboratory*; John Wiley & Sons, 2012.
(2) Åhman, J.; Somfai, P. *Synth. Commun.* **1995**, *25*, 2301–2303.
(3) Straus, D. A.; Zhang, C.; Tilley, T. D. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *369*, C13–C17.
(4) Hermann, J. A.; Suttle, J. F.; Hoekstra, H. R. In *Inorganic Syntheses*; Moeller, T., Ed.; John Wiley & Sons, Inc., 1957; pp. 143–145.
(5) Kiplinger, J. L.; Morris, D. E.; Scott, B. L.; Burns, C. J. *Organometallics* **2002**, *21*, 5978–5982.
(6) Claude Berthet, J.; Lance, M.; Nierlich, M.; Ephritikhine, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1999*, 2005–2007.
(7) Monreal, M. J.; Thomson, R. K.; Cantat, T.; Travia, N. E.; Scott, B. L.; Kiplinger, J. L. *Organometallics* **2011**, *30*, 2031–2038.
(8) Cantat, T.; Scott, B. L.; Kiplinger, J. L. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 919–921.
(9) Streitwieser, A.; Yoshida, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7528–7528.
(10) Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Garin, N.; Dognon, J.-P.; Cantat, T.; Ephritikhine, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10003–10006.
(11) Streitwieser, A.; Mueller-Westerhoff, U. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 7364–7364.
(12) Dormond, A.; El Bouadili, A.; Aaliti, A.; Moise, C. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *288*, C1–C5.
(13) Bénaud, O.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12204–12214.
(14) Turner, H. W.; Andersen, R. A.; Zalkin, A.; Templeton, D. H. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1221–1224.
(15) Andersen, R. A. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1507–1509.
(16) King, D. M.; Tuna, F.; McMaster, J.; Lewis, W.; Blake, A. J.; McInnes, E. J. L.; Liddle, S. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4921–4924.
(17) Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Maron, L.; Protchenko, A. V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1488–1491.
(18) Tardif, O.; Hou, Z.; Nishiura, M.; Koizumi, T.; Wakatsuki, Y. *Organometallics* **2001**, *20*, 4565–4573.
(19) Nishiura, M.; Hou, Z.; Wakatsuki, Y. *Organometallics* **2004**, *23*, 1359–1368.
(20) Levanda, C.; Streitwieser, A. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 656–659.
(21) Daniel, S. D.; Lehn, J.-S. M.; Korp, J. D.; Hoffman, D. M. *Polyhedron* **2006**, *25*, 205–210.
(22) Bradley, D. C.; Ghotra, J. S.; Hart, F. A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 1021–1023.
(23) William S. Rees, J.; Just, O.; Derveer, D. S. V. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 249–252.
(24) Lewis, A. J.; Williams, U. J.; Carroll, P. J.; Schelter, E. J. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7326–7328.
(25) Fortier, S.; Brown, J. L.; Kaltsoyannis, N.; Wu, G.; Hayton, T. W. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1625–1633.
(26) Smiles, D. E.; Wu, G.; Hayton, T. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 96–99.
(27) Fortier, S.; Kaltsoyannis, N.; Wu, G.; Hayton, T. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14224–14227.
(28) Andersen, R. A. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 209–209.
(29) Barnhart, D. M.; Burns, C. J.; Sauer, N. N.; Watkin, J. G. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4079–4084.
(30) Burns, C. J.; Clark, D. L.; Donohoe, R. J.; Duval, P. B.; Scott, B. L.; Tait, C. D. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5464–5468.
(31) Gomberg, M. *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* **1900**, *33*, 3150–3163.
(32) Lankamp, H.; Nauta, W. T.; MacLean, C. *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 249–254.
(33) Brown, J. L.; Wu, G.; Hayton, T. W. *Organometallics* **2013**, *32*, 1193–1198.
(34) Lewis, A. J.; Carroll, P. J.; Schelter, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 511–518.
(35) Brown, J. L.; Fortier, S.; Wu, G.; Kaltsoyannis, N.; Hayton, T. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5352–5355.

(36) Bénaud, O.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8117–8130.
(37) Lewis, A. J.; Nakamaru-Ogiso, E.; Kikkawa, J. M.; Carroll, P. J.; Schelter, E. J. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4977–4979.
(38) Bohrer, R.; Conradi, E.; Müller, U. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *558*, 119–127.
(39) Lewis, A. J.; Mullane, K. C.; Nakamaru-Ogiso, E.; Carroll, P. J.; Schelter, E. J. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 6944–6953.
(40) Arnold, P. L.; Turner, Z. R.; Kaltsoyannis, N.; Pelekanaki, P.; Bellabarba, R. M.; Tooze, R. P. *Chem. – Eur. J.* **2010**, *16*, 9623–9629.
(41) Hitchcock, P. B.; Hulkes, A. G.; Lappert, M. F. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1031–1038.
(42) Williams, U. J.; Robinson, J. R.; Lewis, A. J.; Carroll, P. J.; Walsh, P. J.; Schelter, E. J. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 27–29.
(43) Williams, U. J.; Carroll, P. J.; Schelter, E. J. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 6338–6345.
(44) Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Garin, N.; Dognon, J.-P.; Cantat, T.; Ephritikhine, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10003–10006.
(45) Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Comptes Rendus Chim.* **2014**, *17*, 526–533.
(46) Hooft, R. W. W. *COLLECT. Nonius BV, Delft* **1998**.
(47) Otwinowski, Z.; Minor, W. In *Methods in Enzymology*; Charles W. Carter, J., Ed.; Macromolecular Crystallography Part A; Academic Press, 1997; Vol. Volume 276, pp. 307–326.
(48) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr. A* **2008**, *64*, 112–122.
(49) Farrugia, L. J. *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565–565.

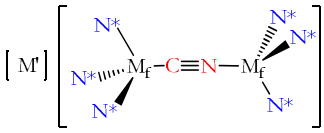
8. Liste des produits

Chapitre 1

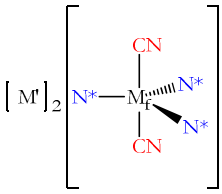
M' = NMe_4 et M_f = Ce (**1a·[NMe_4]**) ou U (**1b·[NMe_4]**)
M' = NEt_4 et M_f = Ce (**1a·[NEt_4]**) ou U (**1b·[NEt_4]**)
M' = K* et M_f = Ce (**1a·[K(18-C-6)]**) ou U (**1b·[K(18-C-6)]**)



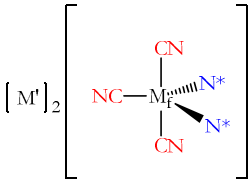
M' = NEt_4 et M_f = Ce (**2a·[NEt_4]**) ou U (**2b·[NEt_4]**)
M' = K*$(THF)_2$ et M_f = Ce (**2a·[K(18-C-6]**)
M' = K* et M_f = U (**2b·[K(18-C-6)]**)



M' = N^nBu_4 et M_f = Ce (**3a·[N^nBu_4]**) ou U (**3b·[N^nBu_4]**)
M' = K* et M_f = Ce (**3a·[K(18-6)]**) ou U (**3b·[K(18-6)]**)

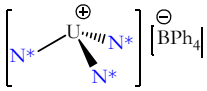


M' = N^nBu_4 et M_f = Ce (**4a·[N^nBu_4]**) ou U (**4b·[N^nBu_4]**)

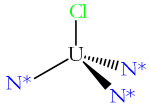


Chapitre 2

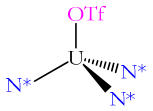
5



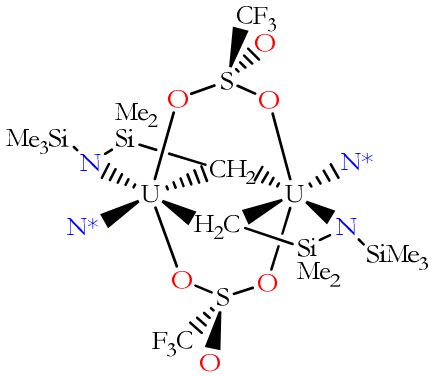
6



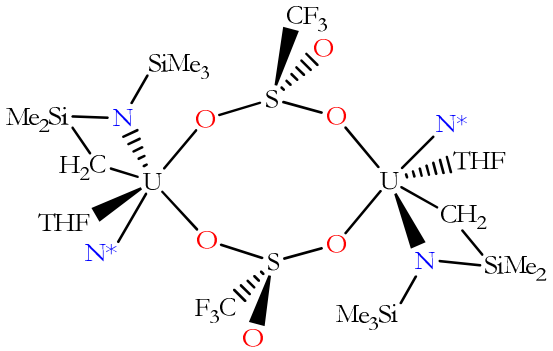
7



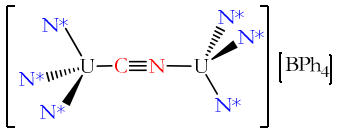
9



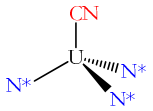
10



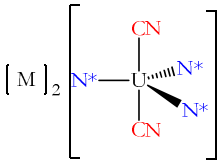
12·[BPh$_4$]



8

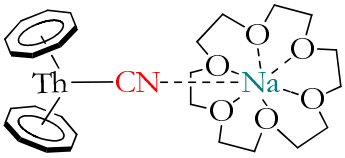


M = NEt_4 (**13·[NEt_4]**)
M = K (**13·[K]**)
M = K(18-C-6) (**13·[K(18-C-6)]**)

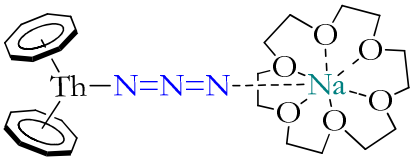


Chapitre 3

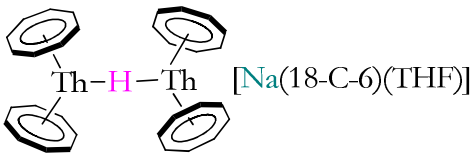
1·[Na*]



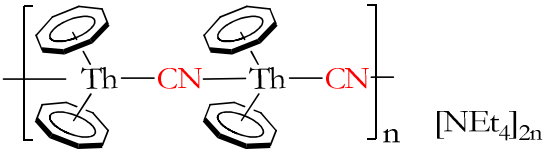
2·[Na*]



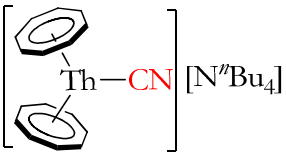
3·[Na*(THF)]



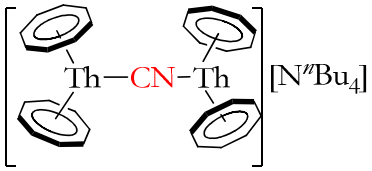
1·[NEt_4]



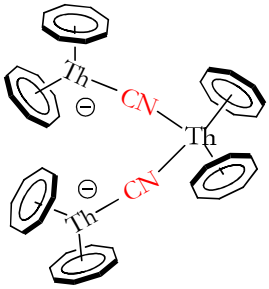
1·[N^nBu_4]



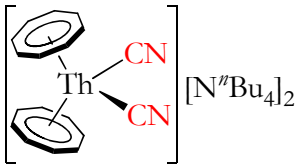
4·[N^{n}Bu$_4$]



5·[N^{n}Bu$_4$]$_2$



6·[N^{n}Bu$_4$]$_2$



AUTEUR : Alexandre HERVE.
TITRE : Chimie organométallique des éléments f : vers de nouveaux développements.
DIRECTEUR DE THESE : Jean-Claude BERTHET.
LABORATOIRE : Laboratoire de Chimie de Coordination des Eléments f
CEA Saclay, DSM/IRAMIS/NIMBE, CNRS UMR 3299, 91191 Gif-sur-Yvette, France.

Résumé

Si la chimie des complexes cyanures des métaux d est une discipline fortement étudiée depuis de nombreuses années, celle-ci est cependant peu développée avec les métaux f et en particulier avec les actinides. L'ion cyanure, qui est un ligand extrêmement coordinant, bidente et apte à stabiliser les hauts comme les bas degrés d'oxydation des centres métalliques semble particulièrement adapté à l'uranium. Son utilisation avec les éléments f offre, outre des perspectives synthétiques attrayantes qui ont déjà bouleversé certaines idées communément admises, un intérêt certain pour l'obtention de composés doués de propriétés physico-chimiques intéressantes. Ce doctorat concerne le développement de la chimie des complexes cyanures des éléments f (Ce, U, Th) dans les deux séries de précurseurs $[M_f(N^*)_3]^{q+}$ (q = 0, 1) et $[An(Cot)_2]$ ($N^* = {}^-N(SiMe_3)_2$; Cot = $C_8H_8^{2-}$). Le premier chapitre traite de la réactivité des complexes trivalents $[M_f(N^*)_3]$ (M_f = Ce, U) avec l'ion cyanure. Les synthèses et les structures cristallines des complexes mono- et polycyanures $[M_f(N^*)_3(CN)][M]$, $[M_f(N^*)_3(CN)_2][M]_2$ et $[M_f(N^*)_2(CN)_3][M]_2$ et des complexes bimétalliques $[\{M_f(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)][M]$ (M = NR_4, K(18-C-6)) y sont présentées. Selon l'ion considéré, Ce^{3+} ou U^{3+}, les caractérisations structurales montrent un mode de coordination différent du ligand cyanure. Par exemple, les complexes bis-cyanures dévoilent une coordination du cérium par l'atome d'azote (Ce−NC) et de l'uranium par l'atome de carbone (U−CN). Le mode de coordination isocyanure est extrêmement rare avec les métaux de transition d et f. Des complexes cyanures d'U(IV) présentés dans le chapitre 2 ont également été obtenus à partir du nouveau précurseur tris-amidure $[U(N^*)_3][BPh_4]$. L'espèce bimétallique $[\{U(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)][BPh_4]$ et surtout les dérivés à cyanures terminaux neutre $[U(N^*)_3(CN)]$ et anionique $[U(N^*)_3(CN)_2][M]$ (M = NEt_4, K) ont été isolés. Ces espèces monométalliques présentent le mode de ligation isocyanure U−NC, au contraire des autres complexes cyanures de l'uranium déjà connus. Des études théoriques de DFT expliquent l'origine de ces différents modes coordinations du ligand cyanure vis-à-vis des ions Ce^{3+}et U^{3+} par l'implication des orbitales 5f et les duretés distinctes (selon Pearson) des centres métalliques. Ces calculs sont en accord avec l'expérience et mettent en avant la stabilité énergétique légèrement plus grande des composés à liaison Ce^{III}−NC , U^{III}−CN et U^{IV}−NC. L'apport du cyanure dans la chimie des actinocènes $[An(Cot)_2]$ (An = U, Th), composés sandwiches mythiques considérés jusqu'à peu comme des espèces sans aucune chimie de coordination, est manifeste avec la préparation d'une nouvelle classe de composés de géométries coudées. Alors que le complexe mono-cyanure $[U(Cot)_2(CN)][NEt_4]$ est le seul composé coudé caractérisé avec l'uranium, $[Th(Cot)_2]$ présente une chimie beaucoup plus variée qui fait l'objet du troisième chapitre. Le thorocène réagit ainsi avec les ions CN^-, N_3^- et H^- pour donner les complexes anioniques $[Th(Cot)_2(X)][M]$ (X = CN^-, N_3^- et M = Na(18-C-6) et N^nBu_4), dianionique $[Th(Cot)_2(CN)_2][N^nBu_4]_2$ et les bimétalliques $[\{Th(Cot)_2\}_2(\mu\text{-}X)][M]$ (X = CN^-, H^- et M = Na(18-C-6) et N^nBu_4]. Les structures des analogues $[An(Cot)_2(CN)][NR_4]_2$ sont notablement différentes (monomère pour U et polymère pour Th). Les complexes à cyanures terminaux sont des briques moléculaires intéressantes pour l'élaboration de systèmes polynucléaires et de matériaux qui, du fait des propriétés physico-chimiques particulières des éléments f, sont particulièrement attractifs pour des applications dans le domaine du magnétisme moléculaire et/ou de la luminescence.
Mots-Clés: uranium, cérium, thorium, cyanure, isocyanure, amidure, cation, uranocène, thorocène, actinocène, cyclooctatétraényle.

Abstract

The cyanide ligand is one of the most widely used ligands in coordination chemistry of d-transition metals. The low number of cyanide complexes of lanthanides and actinides incited us to develop this field for reactivity and theoretical aspects, and also for their potentially interesting physicochemical properties. In this Ph.D., we investigated the reactivity of $[An(Cot)_2]$ (An = Th, U ; Cot = $C_8H_8^{2-}$) and $[M_f(N^*)_3]^{q+}$ (q = 0, 1; M_f = Ce, U ; $N^* = {}^-N(SiMe_3)_2$) precursors toward the cyanide ion. The first chapter is dedicated to the synthesis and characterization of trivalent f-elements cyanide complexes $[M_f(N^*)_3(CN)][M]$, $[M_f(N^*)_3(CN)_2][M]_2$, $[M_f(N^*)_2(CN)_3][M]_2$ and the cyanido-bridged binuclear compounds $[\{M_f(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)][M]$ (M = NR_4, K(18-C-6)). Crystals of the bis(cyanido) uranium and cerium complexes are not isostructural since the data revealed distinct coordination modes of the CN group, through the C or N atom to the U^{III} or Ce^{III} metal center, respectively. In chapter 2, the novel silylamide uranium(IV) precursor $[U(N^*)_3][BPh_4]$ has been isolated, and proved to be useful for the synthesis of the cationic species $[\{U(N^*)_3\}_2(\mu\text{-}CN)][BPh_4]$ and the neutral monocyanide $[M_f(N^*)_3(CN)]$ and anionic bis(cyanide) $[M_f(N^*)_3(CN)_2][M]$ derivatives. Here again, the X-ray data reveal the uncommon N coordination mode of the CN group to the U^{IV} center. This global differentiation has been analyzed using density functional theory calculations. The observed preferential coordination of the cyanide ion in Ce^{III}−NC, U^{III}−CN and U^{IV}−NC is corroborated by energetic considerations and by the comparison of DFT optimized geometries with the true crystal structures. Finally, the recent discovery of the first bent "uranocene" species, *eg* $[U(Cot)_2(CN)]^-$, led us to compare the reactivity of the actinocenes $[An(Cot)_2]$ (Th, U) in order to understand the effect of the metal electron configuration (respectively $5f^2$ for U^{4+} and $5f^0$ for Th^{4+}). $[Th(Cot)_2]$ reacted with the cyanide, azide and hydride anion and distinct products, eg anionic, dianionic and binuclear complexes $[Th(Cot)_2(X)][M]$ (X = CN^-, N_3^- et M = Na(18-C-6), N^nBu_4), $[Th(Cot)_2(CN)_2][N^nBu_4]_2$ and $[\{Th(Cot)_2\}_2(\mu\text{-}X)][M]$ (X = CN^-, H^- et M = Na(18-C-6), N^nBu_4] were isolated depending on the nature of counter ion (Na^+ *vs.* R_4N^+). This study which is presented in chapter 3 clearly illustrates the distinct chemical behavior of thorocene versus uranocene. All these mononuclear mono and polycyanides compounds of the f-elements might serve as valuable building blocks for the synthesis of novel clusters and coordination polymers with interesting magnetism and/or luminescence properties.
Key-Word: uranium, cerium, thorium, cyanide, cyano, isocyanide, isocyano, amide, cation, uranocene, thorocene, actinocene, cyclooctatetraene.