

# Les progrès de la chimie moléculaire de l'uranium

Michel Ephritikhine

## Résumé

La préparation de composés moléculaires de l'uranium ayant un degré d'oxydation ou une configuration non usuels, ou présentant une réactivité ou des propriétés physico-chimiques originales, fut possible grâce à l'utilisation de ligands jusqu'alors négligés dans la chimie des éléments f et à la mise au point de nouvelles réactions. La gamme et l'emploi des précurseurs ont été étendus, permettant la synthèse de dérivés métallo-organiques parmi lesquels les complexes amidures cationiques et thiolates sont particulièrement intéressants. Le développement de la chimie organométallique s'est accompli par le renforcement des familles classiques, en particulier avec l'introduction des ligands thiolate et hydrure, et par la création de nouvelles classes de composés, où les complexes « sandwichs » linéaires et coudés, « semi-sandwichs », « sandwichs mixtes » et « sandwichs inverses » occupent une place prépondérante. Les idées généralement acceptées sur la chimie des complexes de l'ion uranyle ont été révisées. L'exploration du magnétisme moléculaire des composés hétéropolynucléaires contenant un ion actinide a été inaugurée avec des complexes du type  $Cu_2U$  associés par des bases de Schiff. Les facteurs favorisant la différenciation des ions lanthanides et actinides trivalents ont été éclaircis. L'intérêt des complexes de l'uranium en synthèse organique et en catalyse a été confirmé.

## Mots-clés

**Uranium, lanthanides, actinides, organométalliques, metallocènes, uranyle, différenciation, catalyse, nucléaire.**

## Abstract

### Advances in molecular uranium chemistry

The synthesis of molecular compounds of uranium which have an unusual oxidation state or configuration, or exhibit specific reactivity or physico-chemical properties, was possible by using ligands which were so far neglected in f elements chemistry and the design of new reactions. The number and variety of precursors were extended, allowing the preparation of metallo-organic derivatives, with the cationic amide and thiolate compounds being of special interest. The development of organouranium chemistry involved an enlargement of the classical families, in particular with the introduction of the thiolate and hydride ligands, and the creation of novel classes of compounds, where the linear and bent "sandwich", "semi-sandwich", "mixed sandwich" and "inverse sandwich" compounds occupy a prominent position. Some of the generally accepted ideas on the chemistry of uranyl complexes have been modified. The molecular magnetism of heteropolynuclear compounds containing an actinide ion was first explored with Schiff base complexes of the  $Cu_2U$  type. The factors favouring the differentiation of trivalent lanthanide and actinide ions were brought to light. The potential of uranium compounds in organic synthesis and catalysis was confirmed.

## Keywords

**Uranium, lanthanides, actinides, organometallics, metallocenes, uranyl, differentiation, catalysis, nuclear.**

La chimie de l'uranium est le fruit d'une histoire originale, marquée par une série d'obstacles et d'avantages qui lui sont propres. Les projets industriels et militaires ont favorisé son développement dans des centres de recherche spécialisés bien équipés et bénéficiant d'un cadre pluridisciplinaire ; ce développement s'est toutefois accompli de façon inégale pour répondre aux problèmes les plus pressants. Les programmes principaux ont porté successivement sur la préparation de composés volatils pour la séparation isotopique de l'uranium, nécessaire à la fabrication du combustible nucléaire et de la bombe atomique, puis sur la séparation et l'élimination des déchets issus des centrales et de la destruction des armes. Ces recherches ont nourri les avancées de la chimie de l'uranium, mais en laissant dans l'ombre des pans entiers de cette discipline qui s'est trouvée, dans plusieurs de ses aspects, en retard par rapport à la chimie des autres métaux.

La chimie de l'uranium contribue largement, avec les catastrophes d'Hiroshima et de Tchernobyl, aux peurs et refus suscités par la chimie en général. Mais d'autres facteurs spécifiques agissent en sa défaveur. Les composés des éléments f et de l'uranium en particulier sont très oxophiles et se décomposent souvent rapidement en présence de traces d'eau et d'oxygène ; les expériences doivent être menées en atmosphère contrôlée avec des appareils (rampes à vide, boîtes à gants) et des procédés appropriés (purification des gaz et solvants, filtration, cristallisation) qui représentent un investissement important (*figure 1*). La manipulation de produits très faiblement radioactifs, ne demandant de ce fait aucune précaution particulière, ne peut se faire sans autorisations et contrôles qui apparaissent tatillons et fastidieux ; cette réglementation et ces contraintes, qui coûtent cher, ont entraîné la fermeture de plusieurs laboratoires en Europe. Si les recherches sont

assurées en grande partie par les programmes de l'énergie nucléaire, les autres sources de financement sont très limitées ; l'industrie chimique évitant d'utiliser des matériaux radioactifs, il est plus facile de produire et de vendre un catalyseur à base de terre rare que d'uranium !

Des signes clairs montrent cependant que, dès ses débuts, la chimie de l'uranium peut élargir et mieux exploiter son domaine, avec des perspectives variées. Cette situation est parfaitement illustrée par le développement de la chimie organométallique : le premier composé,  $Cp_3UCl$  ( $Cp =$  cyclopentadiényle,  $C_5H_5$ ), est synthétisé en 1956, peu de temps après le ferrocène [1] ; l'uranocène  $(Cot)_2U$  ( $Cot =$  dianion du cyclooctatétrène,  $C_8H_8$ ) est isolé en 1968 [2], tandis que la polymérisation stéréospécifique du butadiène catalysée par des complexes allyliques est décrite au début des années 70 (l'arrêt de l'exploitation industrielle de cette réaction pour des motifs écologiques porta sans doute un coup sévère à ces recherches) [3]. Ces découvertes révélèrent immédiatement le caractère unique des complexes de l'uranium, leur structure originale déterminée par la taille des ions et la participation des orbitales f dans la liaison métal-ligand, et leurs performances remarquables en catalyse. Pourtant, ce n'est que dans les années 80 qu'une attention plus soutenue et régulière est accordée à la chimie organométallique – et moléculaire en général – de l'uranium, conduisant à une évolution plus rapide et profonde. Les progrès en ce début de siècle sont spectaculaires, avec l'émergence de structures et de réactions qui étaient insoupçonnées ou réputées inaccessibles, soulevant des problèmes théoriques ardues [4].

Nous présentons ici les développements les plus récents de la chimie moléculaire de l'uranium, auxquels nous avons contribué depuis 1984 au sein du Service de Chimie moléculaire, dans le centre de Saclay du CEA.

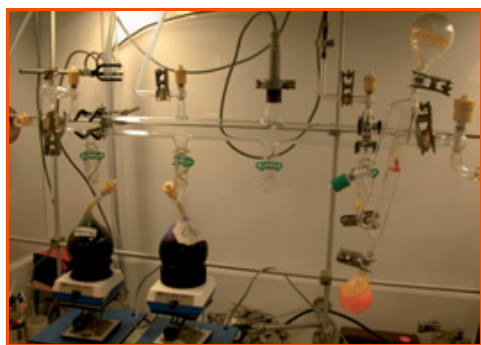


Figure 1 - Rampe à vide-argon et réacteur pour la manipulation des complexes très sensibles à l'air.

## Outils de synthèse, précurseurs et construction de la liaison métal-ligand

En ce début des années 80, le chlorure  $UCl_4$  était déjà le précurseur le plus accessible des composés de l'uranium au degré d'oxydation +4, qui sont obtenus par substitution des ions chlorure par des ligands anioniques. Ces réactions livrent parfois les produits de simple addition, sans élimination du chlorure conduisant à la métathèse ; cette formation de complexes anioniques de type « ate » est un problème récurrent dans la chimie des éléments f.

Les complexes amidure  $U(NEt_2)_4$  et borohydrure  $U(BH_4)_4$  ont été synthétisés à partir de  $UCl_4$  dans le cadre des études du projet Manhattan et de la recherche de composés volatils de l'uranium utiles à la séparation isotopique. La chimie des

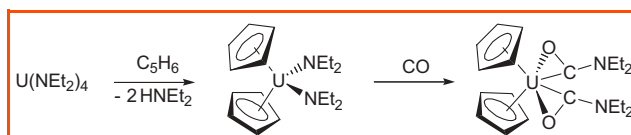


Figure 2 - Exemples de réactions de liaisons U–N : protonolyse et insertion de molécules insaturées.

complexes amidures avait déjà connu des succès grâce à l'utilisation de deux réactions : la protonolyse de la liaison U–N et l'insertion de petites molécules insaturées dans cette liaison, illustrées par la synthèse de dérivés cyclopentadiényles (figure 2) [5]. En revanche, les composés borohydrures étaient limités à quelques adduits avec des bases de Lewis, et la réactivité du ligand  $BH_4$  n'avait pas été étudiée. Nous avons rapidement trouvé que ce ligand pouvait être remplacé, comme le chlorure, par réaction de métathèse, et comme l'amidure, par protonolyse (figure 3). D'autre part, la coupure des liaisons  $U-NR_2$  et  $U-BH_4$  par le sel d'ammonium acide  $NHR_3BPh_4$  s'est avérée être une méthode efficace de préparation de complexes cationiques très réactifs, qui étaient rares dans la série des éléments f ; cette méthode a été étendue aux composés d'autres métaux de transition.

Il nous semblait intéressant d'utiliser comme produits de départ  $U_4$  et  $U(OTf)_4$  (triflate :  $OTf = OSO_2CF_3$ ) car les ligands iode et triflate sont de bons groupes partants. Le tétraiodure étant difficile à obtenir pur à cause de sa décomposition en  $UI_3$ , même à température ambiante, nous avons mis au point la synthèse de l'adduit  $UI_4(MeCN)_4$ , par réaction de  $UCl_4$  et  $Me_3SiI$  dans l'acétonitrile [6]. Le ligand triflate a été introduit dans la chimie de l'uranium avec une série de complexes organométalliques obtenus par protonolyse des amidures correspondants au moyen du triflate de pyridinium, ou à partir de  $U(OTf)_4$ , synthétisé par attaque de l'acide triflique sur l'hydruure  $UH_3$  ou l'uranium métallique à 180 °C [7].

La chimie de l'uranium trivalent avait du mal à se développer à cause de la grande sensibilité des complexes à l'air, de l'absence de méthode efficace de réduction des complexes de l'uranium(IV), et du manque de précurseurs pratiques au degré d'oxydation +3. Le mélange obtenu en traitant  $UCl_4$  par divers réducteurs est peu soluble dans les solvants organiques et de composition mal définie. L'existence de quelques adduits de  $U(BH_4)_3$  laissait penser que ce trisborohydrure pouvait être utile comme produit de départ, ce qui a été vérifié avec le composé arénique (mésitylène) $U(BH_4)_3$  préparé par thermolyse de  $U(BH_4)_4$  dans un solvant aromatique [8]. Le triflate d'uranium(III) a été synthétisé par réaction de l'acide triflique et de  $UH_3$  à 120 °C. Cependant, le précurseur de l'uranium(III), aujourd'hui le plus accessible et utilisé, est l'iode  $UI_3(thf)_3$ , dont la synthèse mise au point par les chercheurs du laboratoire de Los Alamos au début des années 90 consiste à traiter l'uranium par l'iode dans le tétrahydrofurane (thf) à 0 °C ; cet iode est

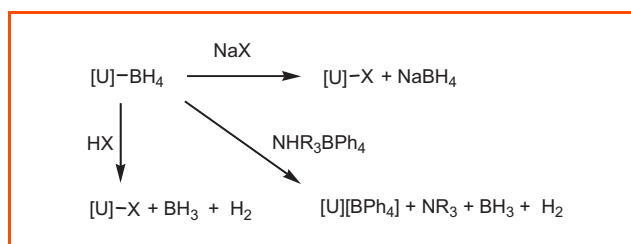


Figure 3 - Réactions de la liaison U–BH<sub>4</sub>.

transformé facilement en trisamidure  $U[N(\text{SiMe}_3)_2]_3$  qui est lui-même un bon produit de départ [9].

Les complexes de l'uranium(V) étaient très rares et réputés instables par suite de leur dismutation facile en dérivés aux degrés d'oxydation +4 et +6, tandis que les complexes de l'ion uranyle  $[\text{UO}_2]^{2+}$  représentaient pratiquement toute la chimie de l'uranium(VI) et se caractérisaient par leur inertie chimique.

## Une grande diversité de complexes

Les travaux sur la synthèse, la structure et la réactivité des complexes des éléments f, en particulier l'uranium, ont pour but de mieux maîtriser et faciliter la préparation de composés se trouvant à un degré d'oxydation non usuel ou dans une configuration inhabituelle, ou présentant une réactivité ou des propriétés physico-chimiques particulières, grâce à l'utilisation de ligands jusqu'alors négligés dans la chimie de ces métaux et la mise au point de nouvelles réactions. Ces recherches fondamentales visent ainsi à mieux connaître la nature de la liaison métal-ligand et à comprendre les liens entre structure et propriétés. Ce plaisir de la synthèse est l'élément unificateur de tous nos thèmes de recherche ; il est indispensable à leur développement et se nourrit de leur problématique.

### Complexes métallo-organiques, amidures et thiolates

Les précurseurs  $U(\text{NEt}_2)_4$  et  $U(\text{BH}_4)_4$  ont permis de synthétiser une série de dérivés métallo-organiques parmi lesquels les complexes amidures cationiques et les complexes thiolates sont les plus intéressants. Un exemple des premiers est fourni par le composé  $[U(\text{NEt}_2)_3][\text{BPh}_4]$ , résultant de la protonolyse d'une liaison U-N de  $U(\text{NEt}_2)_4$  par  $\text{NH}_4\text{Et}_3\text{BPh}_4$  [5] ; ses propriétés catalytiques sont présentées plus loin.

Les complexes thiolates de l'uranium  $U(\text{SR})_4$  (R = Et ou *n*-butyle,  $\text{Bu}^n$ ) ont été synthétisés en 1956, en même temps que les alcoxydes  $U(\text{OR})_4$  (R = Me, Et et tertio-butyle,  $\text{Bu}^t$ ), toujours dans le but d'obtenir des composés volatils, par réaction de  $U(\text{NEt}_2)_4$  avec les thiols et alcools correspondants. Ces thiolates, qui se présentent sous la forme de poudres insolubles et pyrophoriques, n'ont pas été étudiés, la liaison U-S entre un métal « dur » et un atome « mou » étant considérée instable. La famille de composés thiolates que nous avons isolés à partir de  $UX_4$  (X = Cl,  $\text{BH}_4$ ,  $\text{NEt}_2$ ), avec la diversité de leurs modes de synthèse et de leurs structures, montre que cette affirmation est fautive (figure 4) [10]. Les tétrathiolates  $U(\text{SR})_4$  (R = Et, isopropyle  $\text{Pr}^i$ ,  $\text{Bu}^n$  et  $\text{Bu}^t$ ) forment des adduits avec les bases de Lewis, tels que  $U(\text{SPr}^i)_4(\text{hmpa})_2$  [hmpa =  $\text{OP}(\text{NMe}_2)_3$ ]. Le composé  $U(\text{SBu}^t)_4(\text{py})_3$  se réarrange dans le toluène en le dérivé trinuécléaire  $U_3\text{S}(\text{SBu}^t)_{10}$ . La réaction de  $U(\text{NEt}_2)_4$  avec le thiophénol, plus acide que les thiols aliphatiques, donne le complexe hexathiolate  $[\text{NEt}_2\text{H}_2]_2[\text{U}(\text{SPh})_6]$ , dont la géométrie octaédrique se retrouve pratiquement inchangée dans les composés  $[(\text{thf})_3\text{Na}(\mu\text{-SR})_3]_2\text{U}$  résultant des réactions de  $\text{UCl}_4$  ou  $U(\text{BH}_4)_4$  avec  $\text{NaSR}$  (R =  $\text{Bu}^t$ , Ph). Évitant la formation de complexes « ate », le tétrathiolate  $U(\text{SPh})_4$  a été obtenu en traitant  $U(\text{BH}_4)_4$  par PhSH. Le thiol volumineux  $\text{Mes}^*\text{SH}$  ( $\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-Bu}^t_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) réagit avec  $U(\text{NEt}_2)_4$  pour donner le composé  $U(\text{SMes}^*)_3(\text{NEt}_2)$  qui est inerte vis-à-vis d'un excès de thiol ; le tétrathiolate  $U(\text{SMes}^*)_4$  a cependant été préparé par réaction de  $U(\text{BH}_4)_4$  avec  $\text{KSMes}^*$  [11].

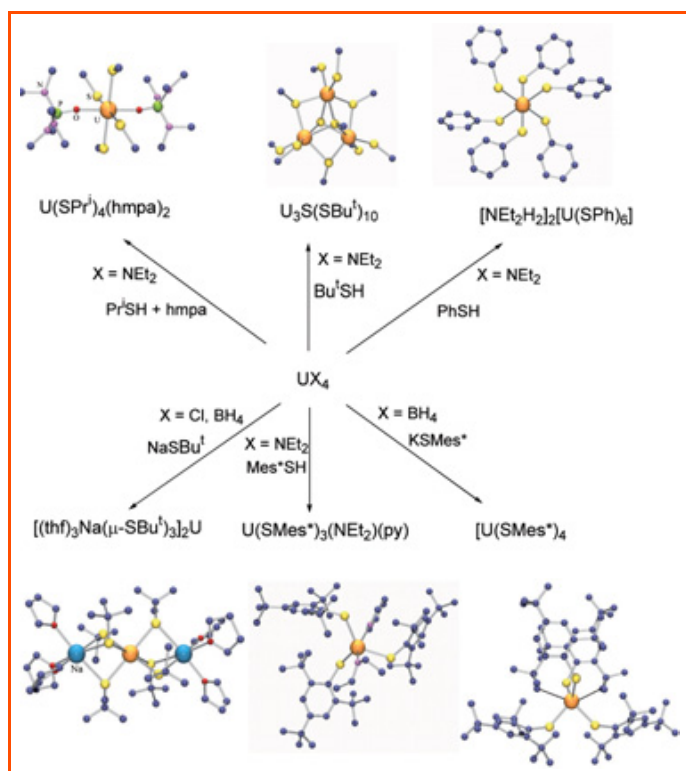


Figure 4 - Complexes thiolates obtenus par réaction de substitution de  $UX_4$ .

Les groupes méthyle des substituants  $\text{Pr}^i$  et  $\text{Bu}^t$  des composés  $U(\text{SPr}^i)_4(\text{hmpa})_2$  et  $U_3\text{S}(\text{SBu}^t)_{10}$  ont été supprimés.

Le thiolate homoleptique de l'uranium(III)  $U(\text{SMes}^*)_3$  a été obtenu par protonolyse du trisamidure  $U[N(\text{SiMe}_3)_2]_3$  avec  $\text{Mes}^*\text{SH}$ . Malgré son instabilité et sa transformation, en solution et dans l'état solide, en  $U(\text{SMes}^*)_4$  et d'autres produits non identifiés,  $U(\text{SMes}^*)_3$  a été caractérisé par sa structure cristalline (figure 5) qui révèle le nouveau mode de coordination trihapto du ligand arylthiolate [11].

### Complexes organométalliques

La chimie organométallique de l'uranium était initialement occupée par les deux familles principales des composés triscyclopentadiényliques et bis-pentaméthylcyclopentadiényliques, la plupart au degré d'oxydation +4 et de formule générale  $\text{Cp}_3\text{UX}$  et  $\text{Cp}^*_2\text{UX}_2$  ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ), avec de rares complexes trivalents tels que  $\text{Cp}_3\text{U}(\text{thf})$ ,  $(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_3\text{U}$  (R =  $\text{SiMe}_3$ ,  $\text{Bu}^t$ ) et  $\text{Cp}^*_2\text{UCl}$ . Le développement de cette discipline devait s'accomplir par le renforcement de ces familles et par la création de nouvelles classes de composés.

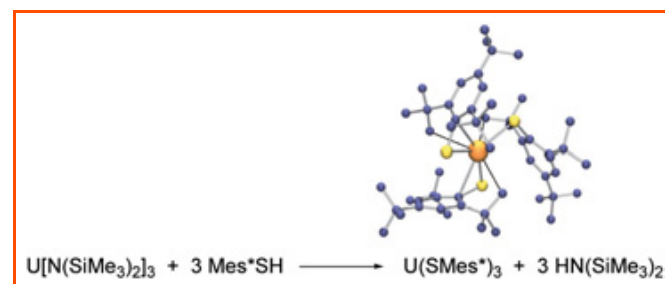


Figure 5 - Synthèse et structure du complexe thiolate homoleptique de l'uranium(III).

### De nouveaux membres dans de vieilles familles

Le premier composé organométallique que nous avons isolé est un rare exemple de dérivé monocyclopentadiényle,  $\text{CpU}(\text{BH}_4)_3$ , obtenu par réaction de  $\text{U}(\text{BH}_4)_4$  avec le cyclopentadiène ou l'anion cyclopentadiényle dans le toluène. Cette synthèse, en plus de révéler l'intérêt de  $\text{U}(\text{BH}_4)_4$  comme précurseur, livrait un produit inattendu. En effet, il était généralement admis que la stabilité des complexes de l'uranium et des éléments f en général était assurée par la saturation de leur sphère de coordination, en relation avec la nature essentiellement ionique de la liaison métal-ligand. Ainsi, le complexe  $\text{CpUCl}_3$  n'a-t-il jamais pu être isolé que sous forme d'adduits  $\text{CpUCl}_3\text{L}_2$  avec des bases de Lewis ( $\text{L} = \text{thf}, \text{OPPh}_3, \text{hmpa}$ ). Les ligands  $\text{BH}_4$  et  $\text{Cl}$  ayant la même taille, la stabilité de  $\text{CpU}(\text{BH}_4)_3$ , qui se sublime facilement sans se décomposer, était alors surprenante. De plus, les adduits  $\text{CpU}(\text{BH}_4)_3\text{L}_2$ , qui sont observés en solution à basse température, ne sont pas stables et se réarrangent en un mélange équimolaire de  $\text{Cp}_2\text{U}(\text{BH}_4)_2$  et  $\text{U}(\text{BH}_4)_4\text{L}_2$ . Le ligand  $\text{BH}_4$  étant plus électrodonneur que le ligand  $\text{Cl}$ , il apparaît que le complexe  $\text{CpU}(\text{BH}_4)_3$ , riche en électrons, ne supporte pas l'excès de charge apporté par les ligands supplémentaires [12]. Ces résultats montrent que les facteurs stériques ne doivent pas être seuls pris en compte pour expliquer et prévoir la stabilité des complexes des actinides, et que la densité électronique des complexes ne doit pas dépasser une valeur limite (figure 6). De telles observations pourront être faites sur de nombreux autres exemples.

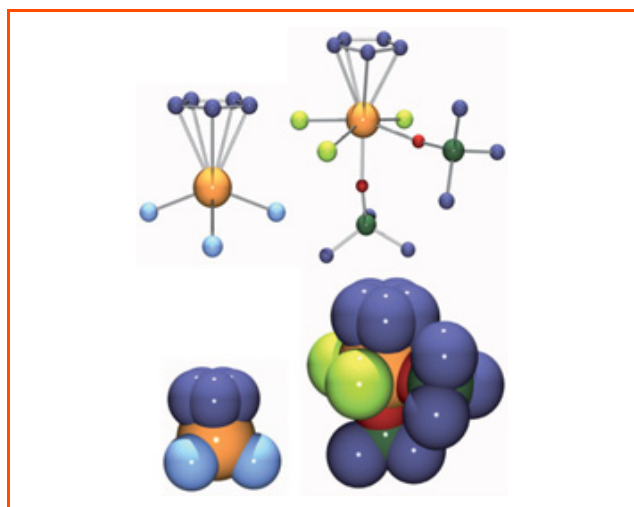


Figure 6 - Structures des composés  $\text{CpU}(\text{BH}_4)_3$  et  $\text{CpUCl}_3(\text{OPPh}_3)_2$  (seuls les atomes de carbone *ipso* des cycles aromatiques des ligands  $\text{OPPh}_3$  sont représentés). Les deux espèces  $\text{CpU}(\text{BH}_4)_3$  et  $\text{CpUCl}_3$  sont isostères, mais le complexe chlorure, moins riche en électrons, n'existe que sous forme d'adduit avec les bases de Lewis.

Les complexes amidures  $\text{Cp}^*\text{U}(\text{NEt}_2)_3$  et  $\text{Cp}^*\text{U}(\text{NR}_2)_2$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ), qui étaient déjà connus, ont été convertis en les dérivés cationiques  $[\text{Cp}^*\text{U}(\text{NEt}_2)_2(\text{thf})_2][\text{BPh}_4]$  et  $[\text{Cp}^*\text{U}(\text{NR}_2)(\text{thf})_3][\text{BPh}_4]$  qui sont très réactifs, comme le montre en particulier l'ouverture de deux molécules de  $\text{thf}$  induite par le même centre métallique électrophile (figure 7). Plus remarquable est l'oxydation de ces composés neutres de l'uranium(IV) en cations correspondants  $[\text{Cp}^*\text{U}(\text{NEt}_2)_3(\text{thf})][\text{BPh}_4]$  et  $[\text{Cp}^*\text{U}(\text{NEt}_2)_2][\text{BPh}_4]$ , révélant ainsi que le ligand amidure est capable de stabiliser le degré +5 de l'uranium [5].

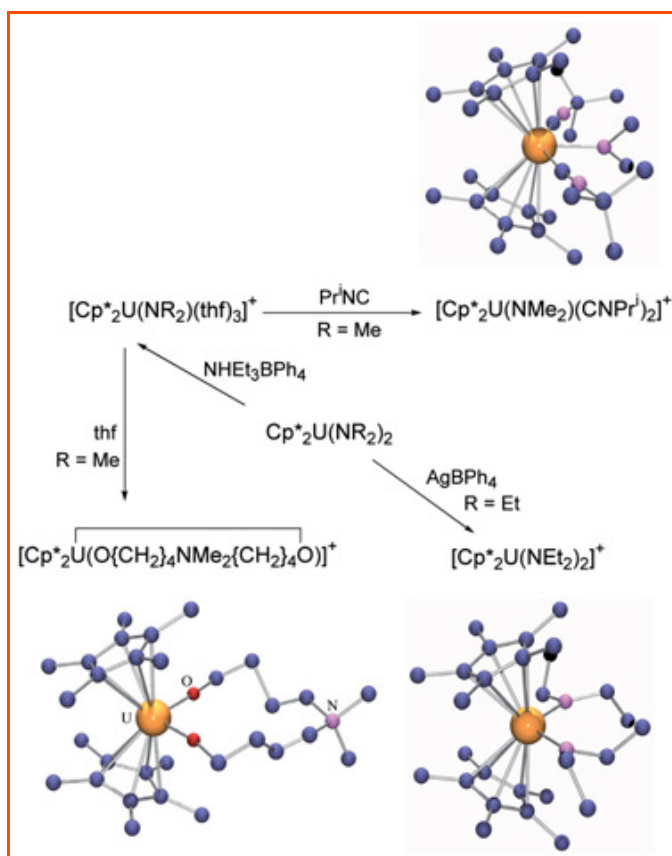


Figure 7 - Complexes cationiques de l'uranium(IV) et (V) obtenus à partir de  $\text{Cp}^*\text{U}(\text{NR}_2)_2$ .

Le ligand thiolate a été introduit dans la famille des complexes cyclopentadiényles avec les séries de composés  $\text{Cp}_3\text{U}(\text{SR})$  et  $\text{Cp}^*\text{U}(\text{SR})_2$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Pr}^i, \text{Bu}^t, \text{Ph}$ ). Ceux-ci peuvent être transformés en divers dérivés par substitution du ligand  $\text{SR}$  ou par insertion de molécules insaturées dans la liaison  $\text{U-S}$ . Leur réduction par l'amalgame de sodium fournit les anions correspondants de l'uranium(III) ; sauf pour  $\text{R} = \text{Ph}$ , les complexes  $[\text{Cp}^*\text{U}(\text{SR})_2]^-$  ne sont pas stables thermiquement et se décomposent en composés de l'uranium(IV), résultant de la coupure de liaisons  $\text{C-H}$  ou  $\text{C-S}$  du ligand thiolate (figure 8, page VI) [13].

Les composés hydrures des éléments f n'ont pas reçu une attention aussi grande que ceux des métaux de transition des séries d. Le premier exemple d'un tel complexe moléculaire de l'uranium,  $[\text{Cp}^*\text{U}(\text{H})_2]$ , obtenu par hydrogénolyse de précurseurs alkyles, n'est stable que sous pression d'hydrogène, se décomposant sinon en l'hydruire de l'uranium(III)  $[\text{Cp}^*\text{U}(\text{H})_n]$  ; il a cependant pu être transformé en quelques composés  $\text{Cp}^*\text{U}(\text{H})(\text{OR})$  dont les ligands alcoxydes volumineux assurent la stabilité vis-à-vis de l'élimination d'hydrogène. Nous avons étendu la gamme de ces complexes hydrures avec la synthèse des dérivés triscyclopentadiényles  $(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_3\text{UH}$  ( $\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{Bu}^t$ ) par réaction des chlorures correspondants avec  $\text{KBHET}_3$ . Le traitement des chlorures  $(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_3\text{UCl}$  par  $\text{NaH}$  conduit aux hydrures anioniques de l'uranium(III)  $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_3\text{U}(\mu\text{-H})(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_3]^-$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{SiMe}_3$ ) ou  $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_3\text{UH}]^-$  ( $\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{Bu}^t$ ), qui peuvent être également préparés à partir des composés trivalents  $(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_3\text{U}(\text{thf})$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ) et  $(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_3\text{U}$  ( $\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{Bu}^t$ ). Si les ligands hydruire ne sont souvent pas détectés par diffraction des rayons X, ils sont facilement observés par spectroscopie RMN, avec des signaux dont les

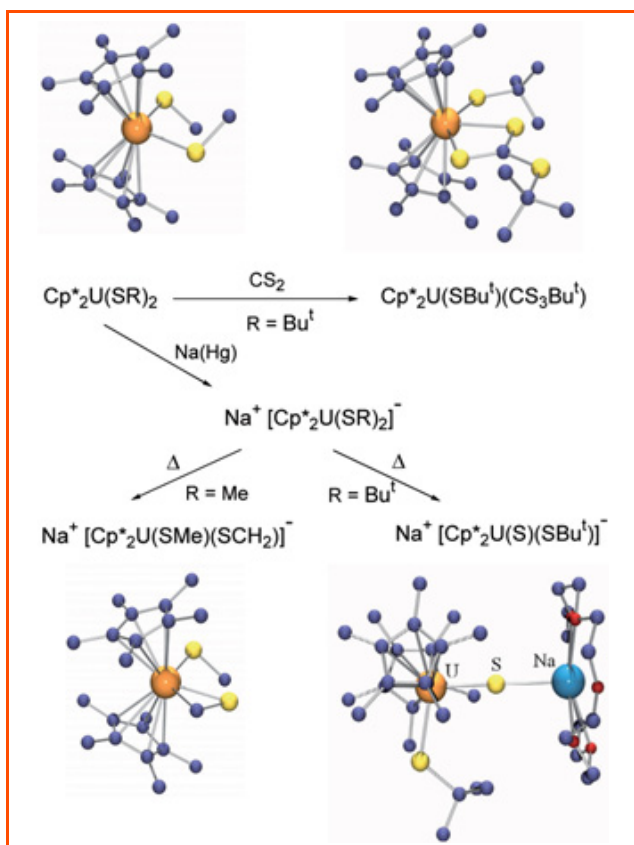


Figure 8 - Synthèse et structure de quelques dérivés de  $\text{Cp}^*_2\text{U}(\text{SR})_2$ .

déplacements chimiques atteignent plusieurs centaines de ppm (547 ppm pour  $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_3\text{UH}]$ ). L'énergie de la liaison U–H est de l'ordre de  $250 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , semblable à celle des liaisons M–H des hydrures des métaux de transition. Parmi les réactions de  $(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_3\text{UH}$ , qui sont typiques d'un hydrure, celle avec  $\text{CO}_2$  met pour la première fois en évidence la transformation  $2 [\text{M}]-\text{H} + \text{CO}_2 \rightarrow [\text{M}]-\text{OCH}_2\text{O}-[\text{M}]$ , étape clé dans la réduction catalytique du dioxyde de carbone [8].

#### De nouvelles classes de composés

Nous avons considéré divers ligands diényliques afin de comparer leurs complexes aux analogues cyclopentadiényliques. Une série de composés mono- et bispentadiényliques et cyclohexadiényliques de l'uranium(III) et (IV) a été construite à partir des précurseurs borohydrures (mésitylène) $\text{U}(\text{BH}_4)_3$  et  $\text{U}(\text{BH}_4)_4$  [8]. Contrairement à ce qui est observé avec les complexes du titane et du vanadium, le ligand 2,4-diméthylpentadiényle est beaucoup moins solidement lié à l'uranium que le cyclopentadiényle, comme le montrent les réactions de compétition entre les deux ligands et l'ion uranium(III), et les structures cristallines de  $(2,4\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)\text{U}(\text{BH}_4)_3$  et  $\text{CpU}(\text{BH}_4)_3$ .

Le ligand tétraméthylphospholyle ( $\text{tmp} = \text{C}_4\text{Me}_4\text{P}$ ) est particulièrement intéressant car il a la même taille mais est moins électrodonneur que le ligand  $\text{Cp}^*$ . La comparaison du comportement des complexes  $(\text{tmp})\text{UCl}_3(\text{thf})_2$  et  $(\text{tmp})\text{U}(\text{BH}_4)_3$  avec celui de leurs analogues  $\text{Cp}^*\text{UCl}_3(\text{thf})_2$  et  $\text{Cp}^*\text{U}(\text{BH}_4)_3$  montre clairement l'influence des facteurs électroniques sur la stabilité des complexes. Par exemple,  $(\text{tmp})\text{U}(\text{BH}_4)_3$ , comme  $\text{CpU}(\text{BH}_4)_3$ , donne avec les bases de Lewis des adduits qui se réarrangent par réaction d'échange intermolé-

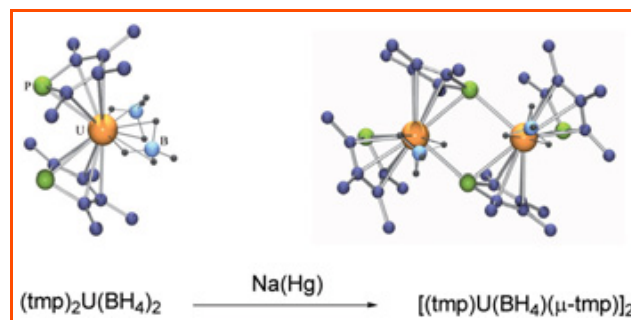


Figure 9 - Complexes phospholyliques de l'uranium(III) et (IV).

culaire de ligands, alors que  $\text{Cp}^*\text{U}(\text{BH}_4)_3$ , très riche en électrons, ne donne pas d'adduits et est stable dans les solvants coordinants [14]. Le composé de l'uranium(III)  $[(\text{tmp})\text{U}(\text{BH}_4)(\mu\text{-tmp})]_2$ , obtenu par réduction de  $(\text{tmp})_2\text{U}(\text{BH}_4)_2$ , représente un nouveau type de complexe dinucléaire ponté par des ligands phospholyle (figure 9) [15]. La synthèse aisée de  $(\text{tmp})_3\text{UCl}$  à partir de  $\text{UCl}_4$  et des dérivés  $(\text{tmp})_3\text{UX}$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{Me}, \text{OPr}^t$ ) invalida l'idée que les composés  $\text{Cp}^*_3\text{U}$  et  $\text{Cp}^*_3\text{UX}$  ne pouvaient exister à cause de leur encombrement stérique trop important [16]. Le complexe  $\text{Cp}^*_3\text{U}$ , très riche en électrons, fut en fait préparé peu de temps après par réaction de  $[\text{Cp}^*_2\text{U}][\text{BPh}_4]$  avec  $\text{KCp}^*$  ou de  $[\text{Cp}^*_2\text{UH}_2]_2$  avec le tétraméthylfulvalène [17].

La synthèse de l'uranocène  $(\text{Cot})_2\text{U}$  fut un évènement dans l'histoire de la chimie de l'uranium, mais la réactivité de ce complexe s'est révélée très limitée et il semblait plus intéressant d'examiner les composés du type  $(\text{Cot})\text{UX}_2$  [18]. L'étude de ces composés souffrait du manque de produits de départ faciles à préparer;  $(\text{Cot})\text{UCl}_2(\text{thf})_2$  n'avait pu être obtenu à partir de  $\text{UCl}_4$ , sa synthèse par réaction de  $\text{UCl}_3$  avec  $\text{C}_8\text{H}_8$  n'est guère pratique et seuls les dérivés  $(\text{Cot})\text{U}(\text{acac})_2(\text{thf})_2$  ( $\text{acac} = \text{acétylacétonate}, \text{MeCOCHCOMe}$ ) et  $(\text{Cot})\text{U}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  étaient connus. Nous avons ouvert les voies d'accès à plusieurs précurseurs  $(\text{Cot})\text{UX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}, \text{BH}_4, \text{NET}_2, \text{OTf}$ ) à partir de  $\text{UX}_4$  ou  $(\text{Cot})_2\text{U}$  (figure 10). La réaction

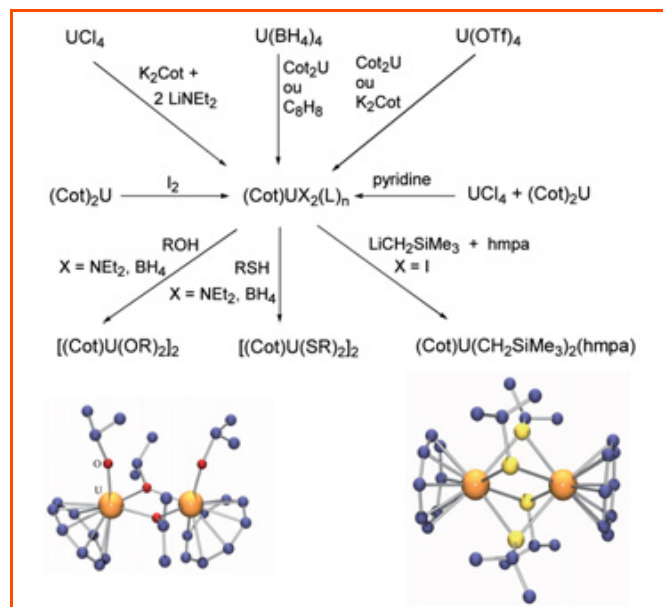


Figure 10 - Synthèse de complexes du type  $(\text{Cot})\text{UX}_2$  et structures cristallines des dérivés alcoxyde et thiolate.

Pour  $\text{X} = \text{NET}_2, \text{BH}_4, \text{OTf}, \text{I}$  et  $\text{Cl}$ ,  $(\text{L})_n = (\text{thf}), (\text{thf}), (\text{pyridine}), (\text{thf})_2$  et  $(\text{pyridine})_2$ , respectivement.

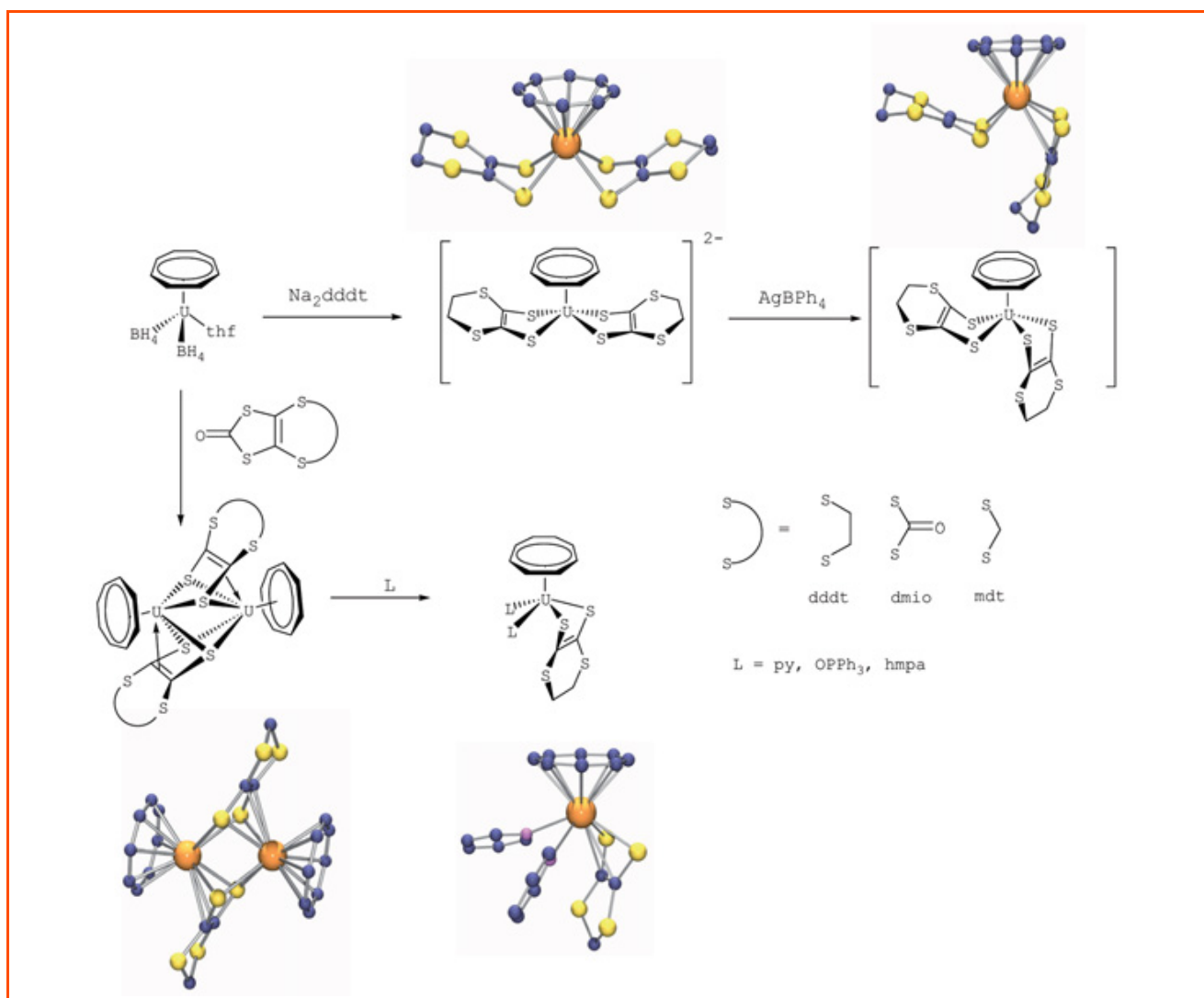


Figure 11 - Complexes dithiolènes de l'uranium(IV) et (V) en série monocyclooctatétraénylique.

entre  $(\text{Cot})_2\text{U}$  et  $\text{UCl}_4$  ne se produit pas dans le thf, ce qui constitua longtemps un obstacle au développement de la chimie des complexes  $(\text{Cot})\text{UX}_2$ ; ironiquement, nous avons trouvé en dernier que cette réaction se déroule facilement dans la pyridine pour donner  $(\text{Cot})\text{UX}_2(\text{py})_2$  [7]. Les structures cristallines des dérivés alcoxydes et thiolates  $[(\text{Cot})\text{U}(\text{ER})_2]_2$  ( $\text{E} = \text{O}, \text{S}$ ;  $\text{R} = \text{Et}, \text{Bu}^n, \text{Pr}^i, \text{Bu}^t$ ), résultant de la protonolyse du précurseur borohydrure, montrent que ces complexes dinucléaires sont pontés respectivement par deux groupes OR et quatre groupes SR, alors que le ligand alcoxyde est moins volumineux que le thiolate; cette différence s'explique ici encore par les effets électroniques, OR étant plus électrodonneur que SR [19]. Les composés  $(\text{Cot})\text{U}(\text{OR})_2$  ainsi que les dérivés alkyles  $(\text{Cot})\text{UR}_2$  avaient été jugés inaccessibles à cause de leur insaturation stérique; ils ont été isolés sous forme de dimères ou d'adduits tels que  $(\text{Cot})\text{U}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{hmpa})$ .

Alors que les complexes dithiolènes des métaux de transition font l'objet de nombreuses études du fait de leurs structures et propriétés physico-chimiques remarquables, de tels composés des éléments f n'avaient reçu aucune attention. La réaction de  $(\text{Cot})\text{U}(\text{BH}_4)_2(\text{thf})$  avec  $\text{Na}_2\text{dddt}$  conduit au complexe dianionique  $[(\text{Cot})\text{U}(\text{dddt})_2]^{2-}$  qui, par oxydation, donne le monoanion correspondant (dddt = 5,6-dihydro-1,4-dithiine-2,3-dithiolate); dans ces composés de

l'uranium(IV) et (V), les ligands dithiolène adoptent respectivement une conformation *exo-exo* et *exo-endo* (figure 11). Les calculs théoriques montrent que cette différence est liée à la présence, dans le complexe de l'uranium(V), d'une forte interaction entre les orbitales 5f du métal et la double liaison C=C du ligand dithiolène [20]. L'élaboration d'une méthode originale de synthèse des complexes dithiolènes, par réduction des thiocarbonates correspondants, a permis d'isoler les composés neutres dinucléaires  $[(\text{Cot})\text{U}(\text{dddt})_2]$  qui ont été transformés en complexes  $(\text{Cot})\text{U}(\text{dddt})_2\text{L}_2$  en présence de bases de Lewis ( $L = \text{py}, \text{OPh}_3, \text{hmpa}$ ).

Les précurseurs  $(\text{Cot})\text{U}(\text{BH}_4)_2$  et  $(\text{Cot})\text{U}(\text{NET}_2)_2$  ont été convertis en une série de complexes cationiques aux degrés d'oxydation +3, +4 et +5, incluant  $[(\text{Cot})\text{U}(\text{hmpa})_3]^{n+}$  ( $n = 1, 2$ ),  $[(\text{Cot})\text{U}(\text{NET}_2)(\text{thf})_3]^+$  et  $[(\text{Cot})\text{U}(\text{NET}_2)_2(\text{thf})]^+$  (figure 12) [21-22]. Le composé amidure de l'uranium(IV) possède une réactivité très riche, avec des réactions d'addition, de substitution du ligand  $\text{NET}_2$  et d'insertion dans la liaison U-N. Le composé neutre de l'uranium(V)  $(\text{Cot})\text{U}(\text{NET}_2)_3$  a été synthétisé par oxydation de l'anion correspondant, lui-même obtenu par addition de  $\text{LiNET}_2$  sur  $(\text{Cot})\text{U}(\text{NET}_2)_2$ . Les spectres de RPE des composés 5f<sup>1</sup>  $(\text{Cot})\text{UX}_3$  ( $X = \text{NET}_2, \text{OPr}^i$ ) montrent que la structure électronique des composés de l'uranium(V) est fortement

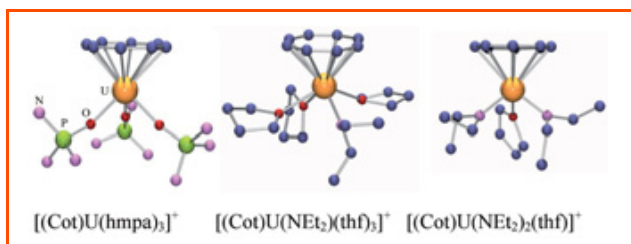


Figure 12 - Complexes cationiques de l'uranium en série monocyclooctatétraénylique aux degrés d'oxydation +3, +4 et +5 (les groupes méthyle ont été omis).

influencée par la nature des ligands ; les orbitales 5f sont non liantes dans le complexe amidure alors qu'elles contribuent à la liaison entre l'uranium et les ligands alcoxydes dont le caractère covalent est affirmé [23].

Les composés « sandwichs » dans lesquels le métal est lié à deux ligands aromatiques  $C_nH_n$  ont toujours suscité beaucoup d'intérêt à cause de leurs structures, réactions et propriétés physiques ainsi que pour la nature de leurs liaisons métal-ligand. Nous avons vu comment le composé « sandwich »  $(Cot)_2U$  a pu être transformé en dérivés « semi-sandwichs » du type  $(Cot)UX_2$  et  $[(Cot)UX]^+$  ; ceux-ci ont à leur tour été convertis en complexes « sandwichs mixtes » de formule générale  $(Cot)(C_5R_5)UX$  ( $R = H, Me$  ;  $X = I, BH_4, NEt_2$ ) [22].

Les complexes « sandwichs »  $(C_nH_n)_2M$  étaient connus pour  $n = 5, 6$  et  $8$ , mais aucun n'avait été identifié pour  $n = 7$ . Le composé anionique  $[(C_7H_7)_2U]^-$  a été préparé par réaction de  $UCl_4$  ou  $U(BH_4)_4$  avec  $KC_7H_9$ . Ce complexe de l'uranium(V) est un analogue  $5f^1$  de l'uranocène  $(Cot)_2U$  ; ses spectres de RPE et ENDOR ont permis de déterminer l'ordre des niveaux f à partir de l'état fondamental qui est constitué principalement des orbitales  $5f_\pi$  et  $5f_\sigma$  [24]. Le ligand cycloheptatriényle peut également se trouver dans des composés du type « sandwich inverse » comme le montrent les complexes  $[X_3U(\mu-C_7H_7)UX_3]^-$  ( $X = NEt_2, BH_4$ ) (figure 13) [25].

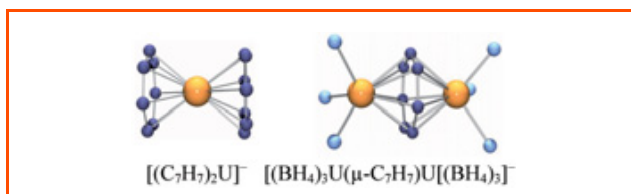


Figure 13 - Complexes « sandwich » et « sandwich inverse » de l'uranium avec le ligand cycloheptatriényle.

Alors que les complexes « sandwichs » métalloènes des métaux de transition des séries d peuvent adopter une configuration linéaire ou coudée, selon que leurs deux ligands cyclopentadiényle sont parallèles ou non, ceux des éléments f se trouvaient sans exception dans la forme coudée. Les composés  $[Cp^*_2U(NCMe)_5][X]_2$  ( $X = I, OTf$ ) et  $[Cp^*_2U(CN)_5][NR_4]_3$  ( $R = Et, Bu^t$ ), obtenus en dissolvant  $Cp^*_2UX_2$  dans l'acétonitrile et en traitant  $Cp^*_2U$  par les ions cyanure, forment, cinquante ans après la découverte du ferrocène, une nouvelle classe de métalloènes linéaires dans lesquels le fragment uranium bis(cyclopentadiényle) est complexé par des ligands auxiliaires (figure 14). De tels composés des lanthanides et de l'uranium au degré d'oxydation +3 n'ont pu être synthétisés, seuls ont été obtenus les complexes coudés  $Cp^*_2UX(NCMe)_2$  et

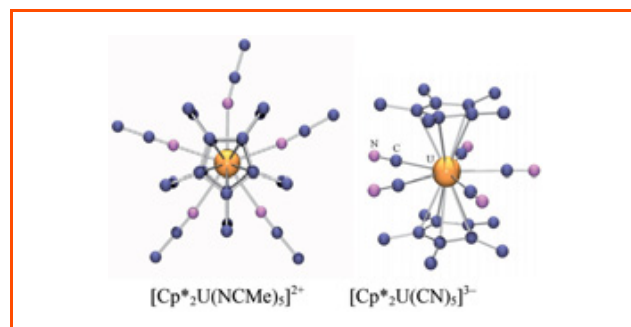


Figure 14 - Structures cristallines des composés métalloènes linéaires.

$[Cp^*_2U(CN)_3][NR_4]$ . Que le nombre des électrons f joue un rôle primordial dans la stabilité relative des métalloènes linéaires et coudés a été confirmé par les calculs théoriques ; les complexes de l'uranium(III), dans leur configuration linéaire, sont déstabilisés parce que l'un des trois électrons non appariés se trouve dans une orbitale antiliante, alors que les complexes de l'uranium(IV), coudés et linéaires, sont tous les deux stables [26-27].

### Le pouvoir réducteur des complexes trivalents

La synthèse de nouveaux complexes de l'uranium(III) a favorisé l'étude de leur réactivité qui s'est révélée impressionnante, en particulier du fait de leur fort pouvoir réducteur [28]. Nos travaux sur les composés trivalents ont surtout porté sur leur utilisation en synthèse organique, pour le couplage réducteur des cétones, et leur comparaison avec les composés analogues des lanthanides(III) (*vide infra*). Nos collègues anglais et américains ont mis en valeur les performances de ces complexes dans l'activation des petites molécules. Ainsi, les cyclotri- et tétramérisation du monoxyde de carbone en les ions deltate et squarate  $C_3O_3^{2-}$  et  $C_4O_4^{2-}$  ont-elles été réalisées grâce aux composés  $(C_5Me_4R)(C_8H_6(SiPr^t_3)_2)U(thf)$  ( $R = H, Me$ ) [29-30] ; la molécule  $N_2$  est activée et réduite en l'anion  $N_2^{2-}$  par les complexes  $Cp^*(C_8H_4(SiPr^t_3)_2)U$  et  $U(N(CH_2CH_2NSiBu^tMe_2)_3)$  [31-32] (figure 15). Le complexe cationique  $[Cp^*_2U][BPh_4]$  réagit avec l'azoture de sodium pour donner un composé macrocyclique dans lequel huit atomes d'uranium sont liés alternativement par des ponts nitrure et azoture (figure 16) ; ce composé peut être considéré comme un modèle moléculaire de matériau nitrure [33].

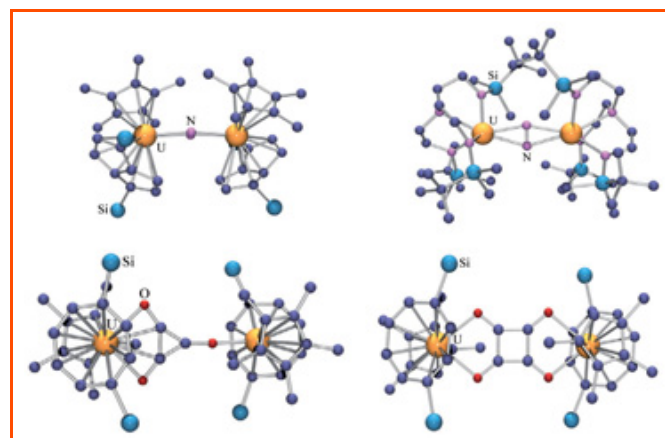


Figure 15 - Structures cristallines des composés résultant de la réduction de  $N_2$  et  $CO$  en les anions  $N_2^{2-}$ ,  $C_3O_3^{2-}$  et  $C_4O_4^{2-}$  par les complexes trivalents correspondants.

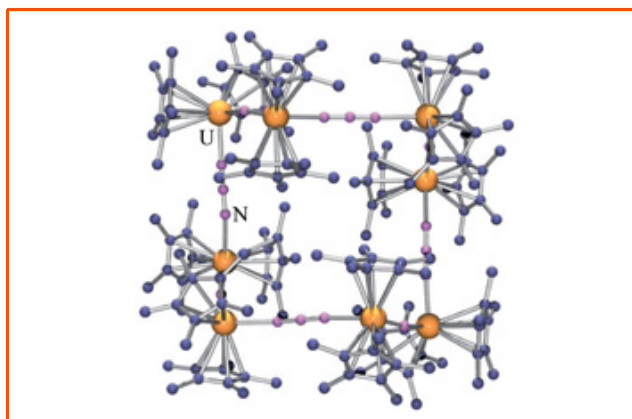


Figure 16 - Complexe résultant de la réduction de  $\text{NaN}_3$  par un complexe de l'uranium(III).

Malgré son encombrement stérique, le complexe  $\text{Cp}^*_3\text{U}$  donne des adduits avec  $\text{CO}$  et  $\text{N}_2$ , montrant que la molécule d'azote peut se coordonner à un élément f [34].

Ce composé a également permis de découvrir un nouveau type de réactions, appelées réductions induites stériquement, fondées sur le fait que les ligands cyclopentadiényle peuvent réagir en tant que réducteurs, mettant en jeu le couple redox  $\text{Cp}^{*+}/\text{Cp}^*$ . En combinant les transferts électroniques basés sur les ligands et sur le métal, le complexe  $\text{Cp}^*_3\text{U}$  a un fort pouvoir réducteur, comme le montrent ses réactions de couplage réducteur du diphenylacétylène et de rupture de l'azobenzène en groupes imido [28, 35], qui sont respectivement des réductions à 2 et à 4 électrons, 1 électron provenant du ligand et les autres du métal (figure 17).

Des espèces très réactives ont été obtenues par réduction de complexes de l'uranium(IV) et de l'uranium(III), et dans certains cas, les produits isolés ont l'apparence de composés ayant un degré d'oxydation formel moins élevé qu'ils n'ont en réalité, à cause d'un fort transfert électronique du métal vers le ligand. Ainsi,  $\text{Cp}^*_3\text{U}$  réagit avec le potassium graphite dans le benzène pour donner le composé  $[\text{Cp}^*_2\text{U}]_2(\mu\text{-C}_6\text{H}_6)$  dans lequel on pourrait voir une molécule de benzène prise en sandwich entre deux ions uranium(II) mais qui contient en vérité un ligand  $\text{C}_6\text{H}_6^{2-}$  entre deux ions uranium(III). Ce complexe présente la réactivité qu'aurait  $\text{Cp}^*_2\text{U}$ , comme le montre sa réaction avec l'azobenzène dans laquelle il fonctionne comme un réducteur à 8 électrons [28, 35] (figure 17).

Pour illustrer les progrès accomplis en chimie des complexes aux bas degrés d'oxydation, nous avons choisi des réactions de composés cyclopentadiényliques ; d'autres composés métallo-organiques, en particulier ceux ayant des ligands azotés, montrent aussi une réactivité remarquable [4, 28, 36-38] et élargissent de façon considérable la chimie réductrice de l'uranium.

### Renaissance de la chimie de l'ion uranyle

La présence des espèces actinyle  $[\text{AnO}_2]^{n+}$  ( $\text{An} = \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}, \text{Am}$ ) dans l'industrie nucléaire et l'environnement naturel nous incite fortement à étudier, afin de les contrôler, leurs propriétés physico-chimiques et leur comportement chimique. Les études en milieu organique anhydre ont permis de dévoiler des aspects inédits de la structure, la stabilité et la réactivité des complexes de l'ion  $[\text{UO}_2]^{2+}$ . Ces découvertes ont aussi été rendues possibles grâce à la synthèse et

l'utilisation de nouveaux précurseurs anhydres (figure 18). Le triflate d'uranyle  $\text{UO}_2(\text{OTf})_2$  a été obtenu en traitant  $\text{UO}_3$  par l'anhydride triflique [39], et ses réactions avec les ions  $\text{CN}^-$  et l'iodosilane  $\text{Me}_3\text{SiI}$  ont donné respectivement le cyanure  $[\text{NEt}_4]_3[\text{UO}_2(\text{CN})_5]$  [40] et l'iodure  $\text{UO}_2\text{I}_2$  [41]. Cette synthèse souligne l'importance des conditions expérimentales puisque, depuis un siècle, tous les essais de préparation de  $\text{UO}_2\text{I}_2$  en milieu aqueux s'étaient soldés par des échecs. L'instabilité de ce composé était attribuée à la faiblesse de la liaison  $\text{U-I}$  ; en réalité,  $\text{UO}_2\text{I}_2$  est thermiquement stable jusqu'à  $150^\circ\text{C}$ , mais se décompose rapidement en présence de traces d'eau.

Les complexes de l'uranyle se trouvaient sans exception dans une configuration de bipyramide polygonale, les ligands étant situés dans le plan équatorial bissecteur du fragment linéaire  $\text{UO}_2$ . La complexation de  $\text{UO}_2(\text{OTf})_2$  par des ligands polydentés fournit des composés présentant une autre géométrie de coordination de l'ion  $[\text{UO}_2]^{2+}$ . Ainsi, dans le complexe  $[\text{UO}_2(\text{phénanthroline})_3][\text{OTf}]_2$ , les six atomes d'azote ne sont pas coplanaires mais sont répartis en deux triangles équilatéraux parallèles et décalés, séparés de  $1,2 \text{ \AA}$ , et l'atome d'uranium se trouve dans un environnement rhomboédrique [42].

Les ions actinyles au degré d'oxydation +5  $[\text{AnO}_2]^+$  jouent un rôle important dans l'environnement, mais  $[\text{UO}_2]^+$

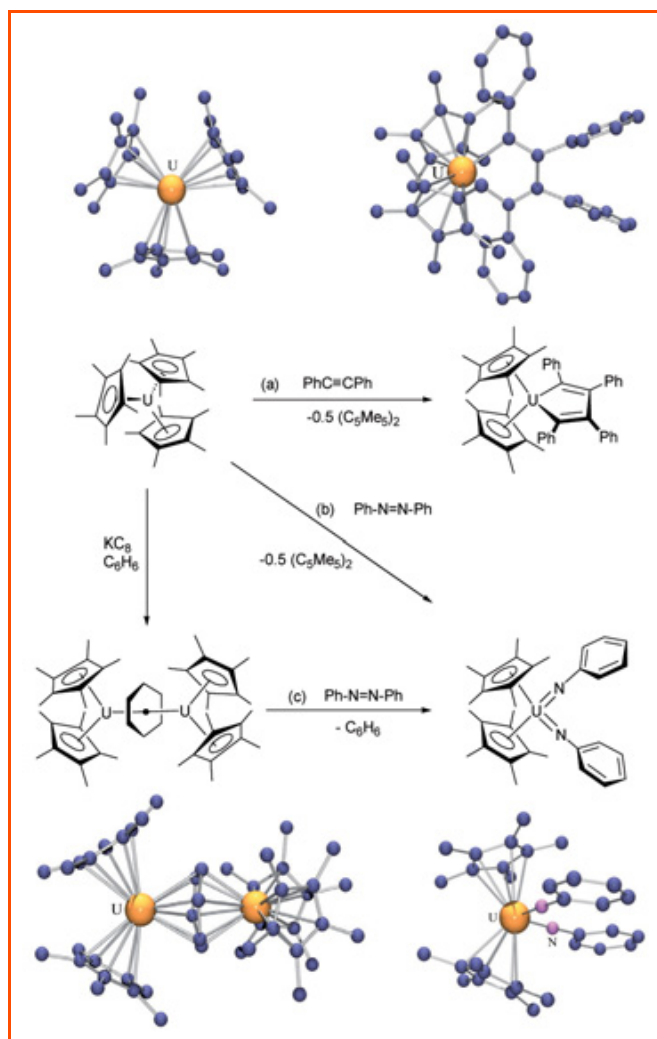


Figure 17 - Réactions de réduction à 2, 4 et 8 électrons (a, b, c respectivement). 1 électron (a) ou 3 électrons (b et c) sont fournis par les couples  $\text{U}^{3+}/\text{U}^{4+}$  et  $\text{U}^{3+}/\text{U}^{6+}$ , les autres électrons par les systèmes  $\text{Cp}^{*+}/\text{Cp}^*$  ou  $\text{C}_6\text{H}_6^{2-}/\text{C}_6\text{H}_6$ .



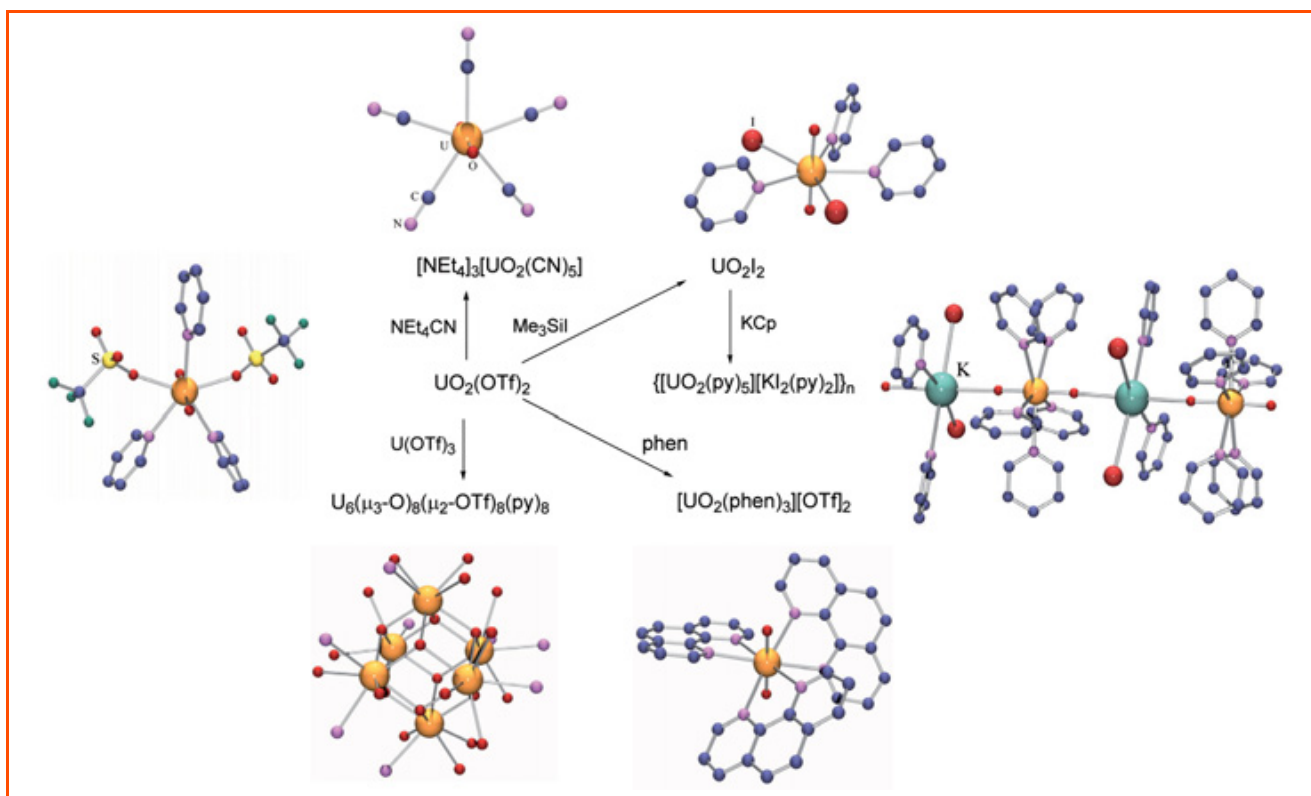


Figure 18 - Le triflate d'uranyle et ses dérivés.

est réputé très instable, à cause de sa dismutation rapide en dérivés des ions  $U^{4+}$  et  $[UO_2]^{2+}$ . Les réactions de  $UO_2(OTf)_2$  ou  $UO_2I_2$  avec KCp ou TICp dans le thf constituent des voies faciles et efficaces vers les complexes  $[UO_2(OTf)(thf)_n]$  et  $[UO_2(thf)_n]$ ; le traitement de  $UO_2I_2$  avec KCp ou  $KCp^*$  dans la pyridine conduit à la formation de  $\{[UO_2(py)_5][Kl_2(py)_2]\}_n$  qui forme des chaînes infinies dans l'état solide. Tous ces complexes sont thermiquement stables, en solution et dans l'état solide, et sont des précurseurs pratiques de dérivés de l'ion uranyle pentavalent [43].

Ces réactions de  $UO_2X_2$  ( $X = OTf, I$ ) avec les anions  $Cp^-$  et  $Cp^{*-}$  avaient en fait pour but d'introduire le ligand cyclopentadiényle dans la chimie de l'ion uranyle et d'isoler un complexe du type  $Cp^*UO_2X$ . Un tel composé,  $[Cp^*UO_2(CN)_3][NEt_4]_2$ , a été obtenu par chance en laissant le métallocène linéaire  $[Cp^*_2U(CN)_5][NEt_4]_3$  en présence de traces d'air, et a été préparé de façon contrôlée par oxydation de ce complexe au moyen de l'oxyde de pyridine [44]. La structure de ce complexe de l'uranyle est remarquable (figure 19), les atomes de carbone du cycle aromatique étant très éloignés du plan équatorial. Notons ici que les composés  $[Cp^*_2U(CN)_3][NEt_4]$ ,  $[Cp^*_2U(CN)_5][NEt_4]_3$ ,

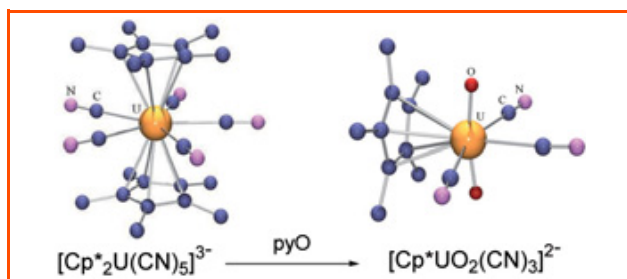


Figure 19 - Synthèse et structure d'un composé cyclopentadiénylique de l'uranyle.

$[UO_2(CN)_5][NEt_4]_3$  et  $[Cp^*UO_2(CN)_3][NEt_4]_2$  aux degrés d'oxydation +3, +4 et +6, sont des exemples uniques de complexes polycyanures des éléments f.

Les liaisons  $U=O$  de l'ion uranyle  $[UO_2]^{2+}$  sont si fortes qu'elles sont souvent considérées chimiquement inertes. L'activation de ces liaisons et la formation de nouveaux composés de l'uranium, en particulier des agrégats polyoxo homo- et hétéropolynucléaires, constituent un véritable défi synthétique. Nous avons trouvé que de tels complexes pouvaient être obtenus par réaction de l'ion uranyle avec des composés métalliques à de bas degrés d'oxydation. Ainsi, le mélange de  $UO_2(OTf)_2$  et  $U(OTf)_3$  dans le rapport molaire 1 : 2 est transformé en le complexe  $[U_6(\mu_3-O)_8(\mu_2-OTf)_8(py)_8]$ , un exemple rare d'oxyde métallique comportant un cœur  $M_6(\mu_3-O)_8$  (figure 18) [45].

### Complexes polynucléaires

Les complexes polynucléaires des actinides ont été peu étudiés, laissant un domaine d'investigation de structures, réactions et propriétés physico-chimiques qui peut réserver des surprises. Nous nous sommes intéressés aux complexes homopolynucléaires avec les calixarènes et aux composés homo- et hétéropolynucléaires avec les bases de Schiff. Contrairement aux complexes des métaux des séries d et des éléments 4f avec les calixarènes et les bases de Schiff, de tels composés des actinides étaient peu nombreux, excepté ceux de l'uranyle qui ont fait l'objet de nombreuses études, en particulier pour les procédés d'extraction.

Parmi la série des composés de l'uranium(IV) que nous avons isolés avec les calixarènes, ceux obtenus à partir de  $UCl_4$  et les calix[n]arènes non substitués ( $n = 4, 5, 6, 8$ ) dans la pyridine (figure 20) montrent une diversité de structures qui augmente encore lorsque varie la nature du solvant ou du complexe de l'uranium  $UX_4$  ( $X = acac, OTf$ ). Dans le complexe

trinuéculaire avec le calix[8]arène, le ligand macrocyclique adopte une conformation différente de celles jusqu'alors observées ; le complexe avec le calix[5]arène montre que ce ligand est capable d'associer deux centres métalliques [46-47]. Les bases de Schiff se sont également révélées des ligands assembleurs efficaces, comme le montrent en particulier les composés tri-, tétra- et hexanucléaires obtenus à partir de  $UCl_4$  et  $U(acac)_4$  (figure 21). La formation de ces complexes, dont la structure est déterminée par de faibles variations dans la composition de la chaîne diimine de la base de Schiff, est imprévisible et difficile à expliquer, mais parfaitement reproductible [48-49].

La découverte, en 1985, de l'interaction ferromagnétique au sein d'un complexe  $Cu(II)$ - $Gd(III)$  a marqué le début de nombreux travaux consacrés aux composés moléculaires associant un élément 4f et un métal de transition 3d, afin de comprendre le mécanisme de l'interaction d'échange et de découvrir de nouveaux matériaux magnétiques. Inaugurant l'exploration du magnétisme moléculaire des complexes hétérotrimétalliques contenant un ion actinide, les composés  $\{[ML(py)_x]_2U\}$  ( $M = Cu, Zn$ ) ont été synthétisés grâce à l'utilisation des bases de Schiff bicompartimentales hexadentes  $H_4L$  comme ligands assembleurs. Les structures cristallines (figure 22) montrent que l'ion uranium(IV) adopte la même configuration dodécaédrique dans tous les complexes, alors que l'environnement et la distance  $Cu \cdots U$  varient selon la longueur de la chaîne diimine de la base de Schiff. Ces paramètres géométriques ont une forte influence sur les propriétés magnétiques des complexes. En l'absence de modèle théorique pour décrire la nature de l'interaction  $U-Cu$ , celle-ci a été déterminée par la méthode empirique de Kahn, qui consiste à soustraire des données magnétiques du composé  $Cu_2U$  la contribution de l'ion  $U(IV)$  seul, mesurée dans le

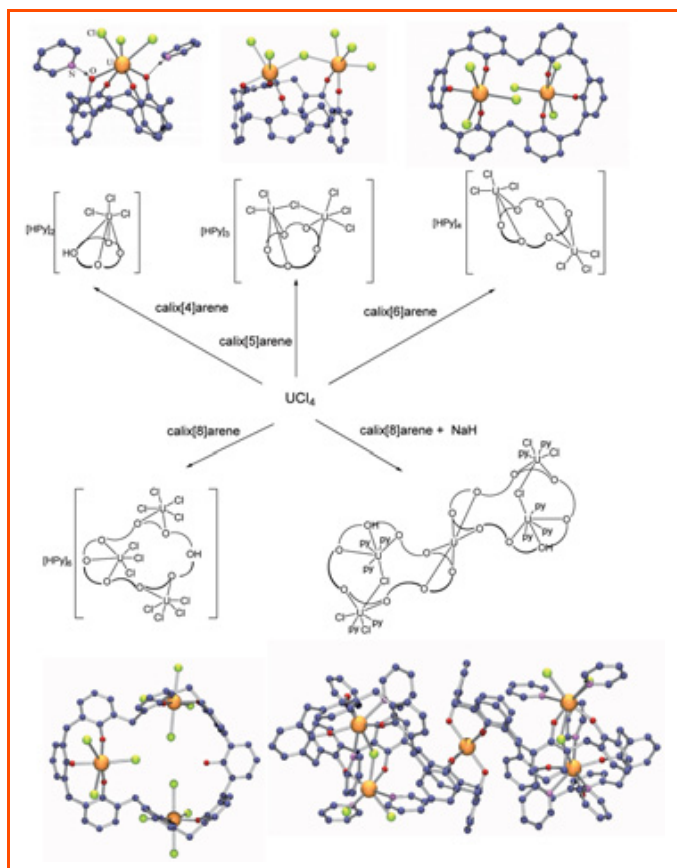


Figure 20 - Complexes de l'uranium(IV) avec les calix[n]arènes.

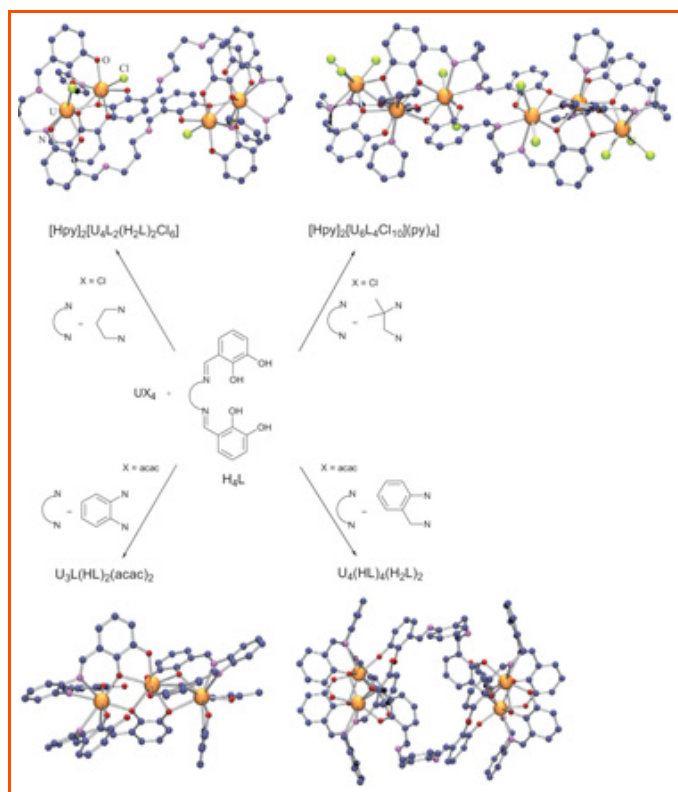


Figure 21 - Complexes de l'uranium(IV) avec les bases de Schiff.

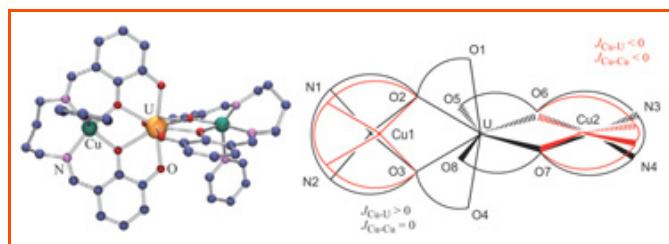


Figure 22 - Interactions magnétiques au sein des complexes  $Cu_2U$ .

complexe analogue du zinc. Les mesures de susceptibilité magnétique montrent que pour les plus petites distances  $Cu \cdots U$  (chaînes diimines à deux atomes de carbone), le couplage  $Cu-U$  est antiferromagnétique et de faibles interactions antiferromagnétiques sont présentes entre les ions  $Cu(II)$ , tandis que pour les distances  $Cu \cdots U$  les plus grandes (chaînes diimines à trois et quatre atomes de carbone), le couplage  $Cu-U$  est ferromagnétique et aucune interaction n'est observée entre les ions  $Cu(II)$  [50]. Cette situation est équivalente à celle rencontrée avec les composés 3d-4f pour lesquels le signe et la force du couplage sont très sensibles à de faibles modifications des ligands et de la structure électronique des complexes, ouvrant ainsi des perspectives attrayantes pour la modulation et le contrôle des propriétés magnétiques.

## Différenciation des ions lanthanides et actinides trivalents

L'extraction des actinides mineurs (américium et curium) des effluents des centrales nucléaires permettra la réduction du volume et le meilleur contrôle des colis de déchets, voire l'élimination de ces éléments hautement radioactifs par transmutation. Cet objectif ne peut être atteint sans la séparation des ions lanthanides ( $Ln$ ) et actinides ( $An$ ) trivalents, qui représente un problème délicat car ces ions

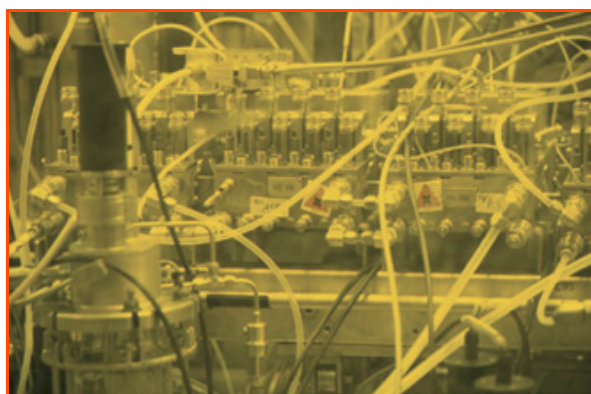


Figure 23 - Batterie de mélangeurs décanteurs pour les cycles d'extraction dans la chaîne blindée installée en 2004 dans le laboratoire Atalante (CEA Marcoule) pour démontrer la faisabilité technique de la séparation poussée des actinides (photo : P. Stroppa/CEA).

ont des propriétés chimiques très semblables (figure 23). L'une des solutions envisagées est la complexation sélective des ions actinides par des molécules organiques contenant des sites mous, tels que les atomes d'azote ou de soufre, profitant du fait que les ions actinides sont relativement moins durs que les ions lanthanides par suite de la plus grande expansion des orbitales 5f par rapport aux 4f, et que la contribution de covalence est plus marquée dans la liaison actinide-ligand. Cette différence avait été mise en évidence par la comparaison de la stabilité et de la structure des complexes  $(C_5H_4Me)_3M(PMe_3)$  ( $M = Ce, U$ ) [51] et a été confirmée par nos travaux sur une série de composés isostructuraux de l'uranium et des lanthanides avec les ligands cyclopentadiényle, iodure, thiolate, carbène et azine, qui montrent que les complexes de l'actinide ont une stabilité plus grande et des liaisons métal-ligand plus courtes (compte tenu des différences des rayons ioniques) que les analogues des éléments 4f.

Dans les complexes  $[MX_2(OPPh_3)_4][X]$  ( $X = I, OTf$ ;  $M = Nd, Ce, La, U$ ), les différences entre les distances U-O et Ln-O sont en accord avec la variation des rayons des ions  $Ln^{3+}$  et  $U^{3+}$ , tandis que les liaisons U-I sont plus courtes que celles prévues par un modèle de liaison purement ionique. Ces résultats indiquent que l'ion uranium(III) interagit plus fortement que les ions lanthanide(III) avec le ligand iodure mou, et que la nature du contre-ion peut avoir une influence sur la discrimination entre les ions trivalents [52].

Nous avons porté une attention particulière à la complexation des ions trivalents par les molécules aromatiques azotées polydentées telles que la 2,2':6',2''-terpyridine (terpy) et les 2,6-bis(5,6-dialkyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridines (Rbtp). Ces dernières sont particulièrement efficaces dans l'extraction sélective des actinides mineurs, avec des facteurs de séparation des ions américium(III) et europium(III) pouvant atteindre 150 dans des solutions aqueuses d'acide nitrique, mais elles doivent être modifiées afin d'augmenter leur stabilité dans les conditions expérimentales et d'accroître la solubilité des composés formés. Cependant, aucun complexe entre un actinide et les ligands terpy et Rbtp n'avait été isolé et caractérisé. Dans nos études, l'uranium est pris comme modèle des actinides mineurs, sachant que son caractère mou est plus prononcé, et la complexation des ions s'effectue en milieu organique anhydre, afin de s'affranchir de la solvatation par les molécules d'eau. Des expériences de compétition ont confirmé que les molécules de Rbtp présentent, par rapport à la terpyridine, une bien plus grande affinité pour les ions lanthanides(III) et

uranium(III), avec une sélectivité très forte en faveur de l'ion  $5f^3$ . Ainsi, en présence de 3 équivalents de Mebtp dans la pyridine ou l'acétonitrile, le cation  $[Ce(terpy)_3]^{3+}$  est totalement transformé en  $[Ce(Mebtp)_3]^{3+}$ . La compétition entre les ions U(III) et Ce(III) est encore plus spectaculaire : l'ajout de 3 équivalents de Mebtp à un mélange équimolaire de  $Uf_3$  et  $Cel_3$  dans la pyridine fournit uniquement le complexe de l'uranium  $[U(Mebtp)_3]f_3$ . Le comportement différent des molécules de Rbtp et terpy vis-à-vis des ions lanthanides(III) et uranium(III) se reflète parfaitement dans les structures cristallines des cations  $[M(terpy)_3]^{3+}$  et  $[M(Rbtp)_3]^{3+}$  ( $M = Sm, Nd, Ce, U, La$ ) (figure 24). Quel que soit l'ion métallique, les distances métal-azote des complexes  $[M(Rbtp)_3]^{3+}$  sont plus courtes que celles des complexes  $[M(terpy)_3]^{3+}$ . Pour un ligand donné, les liaisons lanthanide-azote varient en fonction du rayon ionique de l'élément alors que les liaisons uranium-azote sont nettement plus courtes que celles prévues par cette variation. D'autre part, le raccourcissement de la liaison uranium-azote est beaucoup plus prononcé avec le ligand Rbtp [53]. Ces différences s'expliquent par la présence d'un transfert électronique plus fort de l'ion actinide vers le ligand  $\pi$ -accepteur.

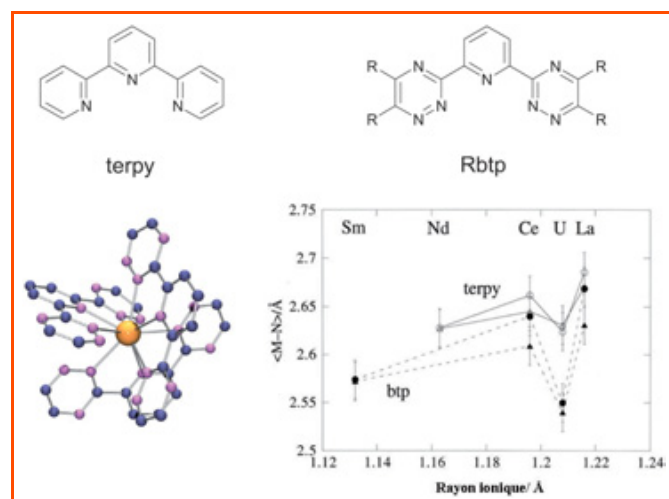


Figure 24 - Structure cristalline de  $[U(Pr^n btp)_3]^{3+}$  (les groupes  $Pr^n$  ont été omis) et variation des longueurs moyennes des liaisons entre le métal et les atomes d'azote latéraux (triangles) et central (cercles) des ligands terdentates dans les composés  $[M(terpy)_3]^{3+}$  et  $[M(Rbtp)_3]^{3+}$  en fonction des rayons des ions  $M^{3+}$ .

L'étude thermodynamique des réactions entre les complexes  $(C_5H_4R)_3M$  ( $R = Bu^t, SiMe_3$ ;  $M = Ce, U$ ) et une série de molécules d'azine qui sont les unités de base des molécules azotées polydentées utilisées dans le retraitement des déchets nucléaires montre que les enthalpies de formation des adduits  $(C_5H_4R)_3M(azine)$  sont plus grandes pour l'uranium que pour le cérium. D'autre part, la sélectivité de la complexation en faveur de l'uranium(III), représentée par le rapport  $S_{U/Ce}$  des concentrations des complexes analogues de l'uranium et du cérium obtenus dans les réactions de compétition, augmente avec la densité électronique autour du métal et est proportionnelle au pouvoir  $\pi$ -accepteur de la molécule d'azine, mesuré par son potentiel de réduction (figure 25). La sélectivité est donc déterminée ici par le transfert des électrons du métal vers le ligand, qui est plus fort dans le complexe de l'actinide [54]. Ce transfert électronique peut conduire, dans les cas limites, à l'oxydation de l'uranium, comme cela est observé lors des réactions de  $(C_5H_4R)_3M$  avec la pyrazine (figure 26), qui

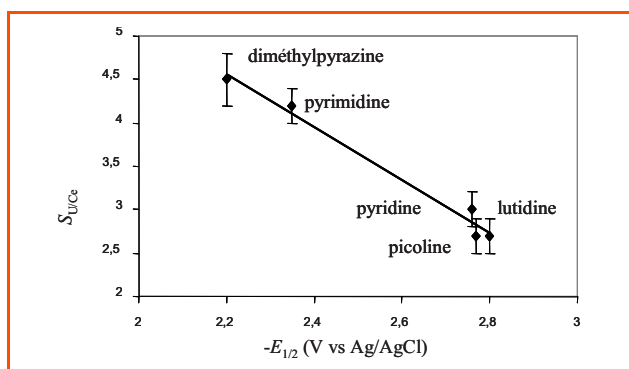


Figure 25 - Variation de la sélectivité en faveur du complexe de l'uranium(III) dans les réactions de complexation de  $(C_5H_4Bu)_3M$  ( $M = Ce, U$ ) par les molécules d'azine en fonction du potentiel de réduction de ces molécules.

conduisent à la formation de l'adduit  $(C_5H_4R)_3Ce(pyrazine)$  et du composé dinucléaire de l'uranium(IV)  $[(C_5H_4R)_3U]_2$  ( $\mu$ -pyrazine); pour  $R = Bu^t$ , les constantes de formation des complexes du cérium(III) et de l'uranium(IV) sont respectivement  $0,28(6)$  et  $8(1) \cdot 10^3$  [55].

Ce phénomène de rétrodonation se manifeste également au niveau de la structure et de la réactivité des composés  $[Cp^*_2M(terpy)]^+$  ( $M = Ce, U$ ). La différence de  $0,2 \text{ \AA}$  entre les distances U-N et Ce-N est la plus grande observée dans des composés analogues de l'uranium(III) et du cérium(III) avec des bases aromatiques azotées. En fait, le complexe de l'uranium est mieux décrit par la forme mésomère  $[Cp^*_2U^{IV}(terpy^{\bullet-})]^+$ , comme l'indique également sa réaction avec  $Ph_3SnH$  qui donne le dérivé de l'uranium(IV)  $[Cp^*_2U\{NC_5H_4(py)_2\}]^+$ , résultant de l'addition de  $H^{\bullet}$  sur le radical anion  $terpy^{\bullet-}$  (figure 27) [56].

Le transfert électronique du métal vers le ligand ne peut apparaître que lorsque le métal est suffisamment riche en électrons, c'est-à-dire après qu'il ait été complexé par un certain nombre de ligands donneurs. Cet effet coopératif des ligands, qui peut jouer un rôle important dans la différenciation des ions trivalents, a été mis en évidence lors des réactions de compétition de  $UCl_3$  et  $LnCl_3$  avec le ligand cyclopentadiényle  $(C_5H_4Bu)^-$  conduisant aux composés  $(C_5H_4Bu)_nMl_{3-n}$ ; la plus grande affinité de ce ligand pour l'uranium(III) ne se manifeste que pour  $n \geq 2$  [57].

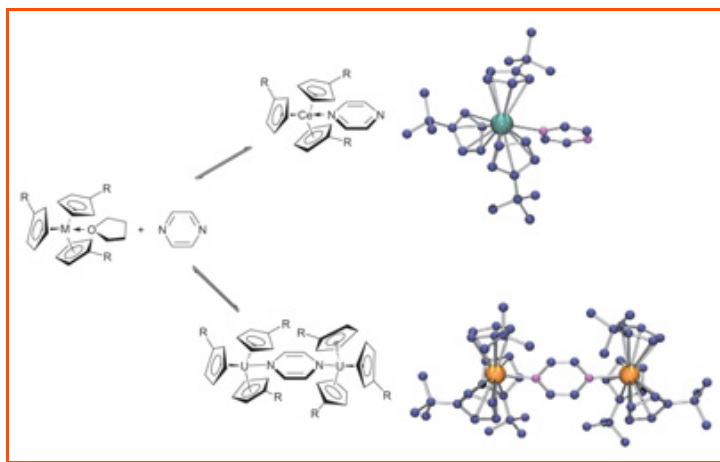


Figure 26 - Différenciation des composés  $(C_5H_4R)_3M$  ( $M = Ce, U$ ) par la pyrazine.

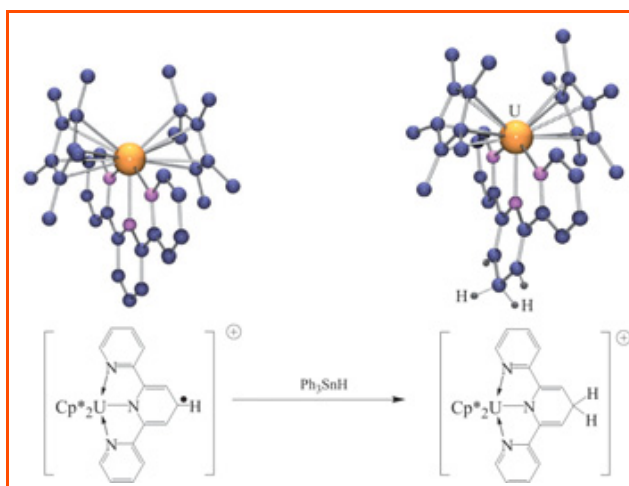


Figure 27 - Addition de  $H^{\bullet}$  sur le ligand terpy de  $[Cp^*_2U(terpy)]^+$ . Cette réaction indique le poids important de la forme mésomère  $[Cp^*_2U^{IV}(terpy^{\bullet-})]^+$ . Aucune réaction n'est observée avec le complexe analogue du cérium(III) dans lequel le ligand terpy se trouve sous la forme neutre.

## Utilisation des complexes de l'uranium en catalyse et en synthèse organique

Si les complexes des terres rares et des métaux du groupe 4, en particulier le titane, sont des auxiliaires précieux dans de nombreuses réactions de synthèse organique, les composés de l'uranium sont très rarement utilisés. Ces complexes présentent cependant plusieurs avantages : ils sont souvent plus efficaces et ils permettent d'observer, voire d'isoler, les intermédiaires et de mieux comprendre les mécanismes réactionnels. En effet, grâce à leur paramagnétisme, il est plus facile de suivre par RMN leur évolution au cours de la réaction. Nous avons étudié plus spécialement le mécanisme de la réaction de McMurry et les performances du complexe cationique  $[U(NEt_2)_3][BPh_4]$  en catalyse.

### Un nouveau regard sur la réaction de McMurry

Le caractère oxophile et réducteur des complexes de l'uranium(III) a été exploité dans les réactions de couplage réducteur des cétones en pinacols et oléfines. Cette réaction, qui est très utile en synthèse organique, est généralement réalisée grâce à des composés du titane aux bas degrés d'oxydation (réaction de McMurry). Il était admis que son mécanisme faisait intervenir des radicaux cétyles (figure 28, voie a), puis des métallapinacols formés par dimérisation (voie b), le pinacol étant ensuite obtenu par hydrolyse (voie c) et l'oléfine de couplage provenant de la désoxygénation du métallapinacol (voie d), étape lente de la réaction.

De tels intermédiaires métallapinacولات ont été isolés lors des réactions de couplage de la benzophénone et de l'acétone au moyen du système  $UCl_4-Li(Hg)$ , et caractérisés par leur structure cristalline. Le couplage peut être dissymétrique dans le cas des cétones aromatiques encombrées (voie b'). Cependant, l'étude du couplage des cétones aliphatiques homologues fit apparaître des faits inédits. En particulier, si la réaction de la diisopropylcétone  $Pr^i_2C=O$  fournit l'oléfine de couplage, le tétraisopropyléthylène, la formation du pinacol correspondant n'a jamais été observée,

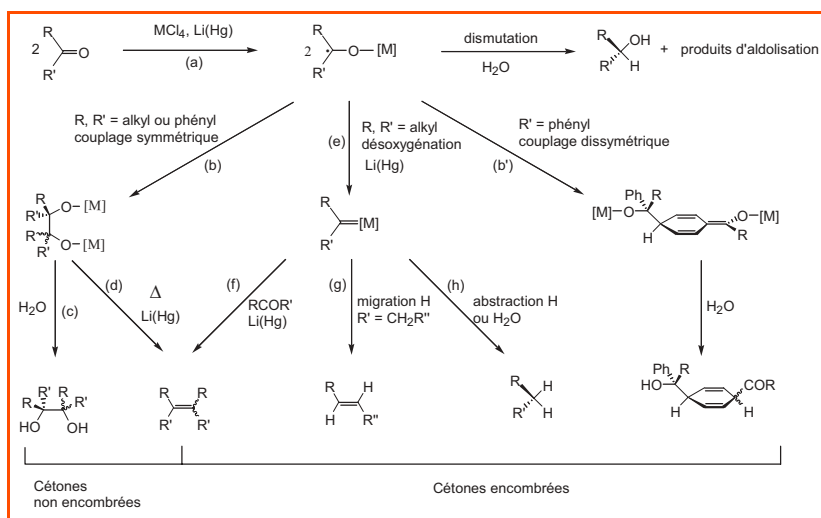


Figure 28 - Diverses voies suivies par la réaction de McMurry.

tandis que celle du diméthyl-2,4-pentène-2, résultant de la désoxygénation de la cétone, était jusqu'alors passée inaperçue. Ces observations indiquent que la réaction de la cétone encombrée ne passe pas par l'intermédiaire de métallapinacols et révèle l'intervention probable d'une espèce carbénique résultant de la désoxygénation du radical cétyle (voie e). Sa réaction avec une seconde molécule de cétone livre le tétraisopropyléthylène, vraisemblablement par l'intermédiaire d'un métallaoxétane (voie f), et son réarrangement par migration d'un atome d'hydrogène fournit le diméthyl-2,4-pentène-2 (voie g). Enfin, l'étude de la réaction de la ditertio-butylcétone a permis de mettre en évidence les espèces carbéniques  $\{M\}=C\text{Bu}^t_2$  qui sont relativement stables dans le milieu réactionnel et qui sont transformées en l'alcane  $\text{CH}_2\text{Bu}^t_2$  par abstraction d'atomes d'hydrogène du solvant ou par hydrolyse (voie h).

Le mécanisme de la réaction de McMurry n'est donc pas limité aux étapes a-d, comme il était généralement admis. Cette réaction ne constitue pas une méthode générale de synthèse de pinacols et, en suivant les voies e-f, elle présente de fortes analogies avec les réactions de Wittig et de Clemmensen [58].

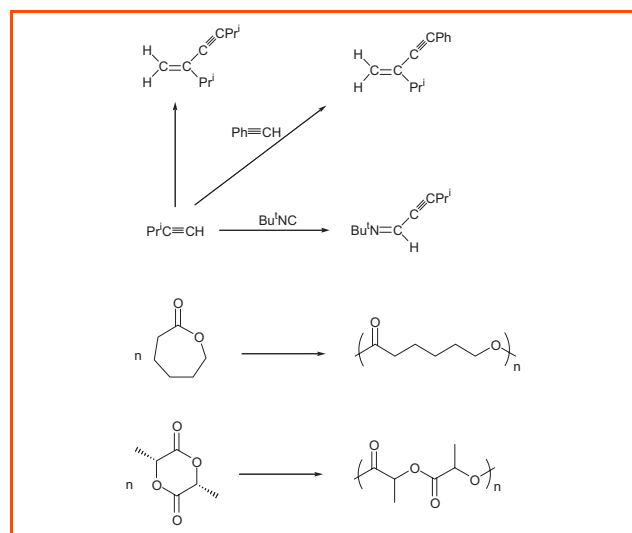
### Propriétés catalytiques du complexe cationique $[U(\text{NEt}_2)_3][\text{BPh}_4]$

Les complexes organométalliques des actinides ont attiré l'attention pour leurs performances dans une variété de réactions catalytiques, montrant une efficacité et une sélectivité remarquables. Le complexe amidure cationique  $[U(\text{NEt}_2)_3][\text{BPh}_4]$  est un catalyseur particulièrement efficace pour la dimérisation des alcynes terminaux en 1,3-énynes qui sont utiles pour la synthèse de produits naturels et de polymères organiques conducteurs. Ainsi, en présence de 2 % de catalyseur,  $\text{Pr}^i\text{C}\equiv\text{CH}$  est transformé de façon quantitative dans le benzène en le dimère *gem*  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Pr}^i)\text{CCPr}^i$  (figure 29). La sélectivité peut être modifiée par la présence d'adjuvants tels que les amines ; l'ajout de  $\text{Bu}^t\text{NH}_2$  dans le milieu réactionnel provoque ainsi la formation de l'isomère *cis*  $\text{Pr}^i\text{CH}=\text{C}(\text{H})\text{C}\equiv\text{CPr}^i$  [59]. Le complexe  $[U(\text{NEt}_2)_3][\text{BPh}_4]$  catalyse également la dimérisation croisée des alcynes terminaux ; les réactions entre un alcyne aliphatique et un alcyne aromatique sont les plus sélectives, comme le montre la transformation du

mélange de  $\text{Pr}^i\text{C}\equiv\text{CH}$  et  $\text{PhC}\equiv\text{CH}$  en  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Pr}^i)\text{C}\equiv\text{CPh}$ .

Les molécules de 1-aza-1,3-énynes sont intéressantes en synthèse organique car elles contiennent trois sites réactifs pour la construction de composés polyfonctionnels. De telles molécules  $\text{Bu}^t\text{N}=\text{C}(\text{H})\text{C}\equiv\text{CR}$  ( $\text{R} = \text{Pr}^i, \text{SiMe}_3, \text{Ph}$ ) sont obtenues par le couplage des alcynes terminaux  $\text{RC}\equiv\text{CH}$  et de l'isonitrile  $\text{Bu}^t\text{NC}$  catalysé par le complexe  $[U(\text{NEt}_2)_3][\text{BPh}_4]$  [60] ; des rendements de 80-90 % sont atteints avec 1 % de catalyseur.

Le complexe cationique  $[U(\text{NEt}_2)_3][\text{BPh}_4]$  est aussi un excellent catalyseur de la polymérisation de la  $\epsilon$ -caprolactone et du *L*-lactide ; ces réactions suscitent beaucoup d'intérêt car elles permettent de synthétiser des polymères biodégradables et biocompatibles. L'activité du complexe de l'uranium dans ce type de réaction peut paraître surprenante car, en considérant la forte oxophilie de ce métal, on s'attendrait en effet à ce qu'un tel catalyseur soit désactivé par des substrats oxygénés. Pourtant, l'activité du complexe est exceptionnelle, proche de celle des meilleurs catalyseurs des métaux de transition, conduisant à un polymère de haut poids moléculaire et de faible dispersité ; la polymérisation s'effectue de manière vivante [61].

Figure 29 - Réactions catalysées par le complexe cationique  $[U(\text{NEt}_2)_3][\text{BPh}_4]$ .

### Remarques finales

Les progrès récents de la chimie moléculaire de l'uranium, auxquels notre laboratoire a bien contribué, renforcent la position et la visibilité de cette discipline, en élargissant les connaissances fondamentales sur la structure, la stabilité et la réactivité des complexes. L'intervention des orbitales 5f dans la liaison chimique conduit à des complexes uniques, surprenant par leurs propriétés inconnues chez les composés des autres métaux. Ces progrès montrent clairement, si nécessaire, que les composés des actinides sont intéressants pour autre chose que leur étrangeté ou leur implication limitée au domaine du nucléaire et ouvrent des perspectives attrayantes.

De nombreuses études restent à approfondir, en particulier pour l'activation des petites molécules, la formation des complexes de l'uranyle, la construction d'édifices polynucléaires et supramoléculaires présentant des propriétés originales. Dans ce contexte, la chimie des complexes de l'uranium ne peut être étrangère à l'essor remarquable que connaît aussi la science des matériaux comportant des ions actinides, dont le comportement présente souvent des similitudes avec celui des systèmes moléculaires. L'une des voies envisagées pour limiter les risques de contamination provoqués par les complexes de l'uranium – condition indispensable à leur utilisation courante – est de les fixer sur ou les inclure dans des supports solides, par greffage sur des surfaces ou introduction dans les nœuds d'un polymère de coordination. De tels matériaux dont les propriétés en catalyse, optique ou magnétisme seront également déterminées par l'architecture des édifices, ne seront pas plus radioactifs et dangereux à manipuler que les objets en verre d'uranyle que nous pouvons trouver sur les brocantes ou sur e-bay.

La chimie de l'uranium doit aussi être stimulée par les analyses théoriques qui fournissent des descriptions de plus en plus précises des modes de liaison, mettant en valeur le rôle des électrons f, et prévoient l'existence de nouveaux composés. Cette interdisciplinarité est un atout majeur pour le maintien de la croissance de cette discipline qui, nous l'espérons, pourra résister à ses handicaps spécifiques, toujours présents.

## Remerciements

L'auteur remercie Jean-Claude Berthet et Pierre Thuéry pour les discussions fructueuses et l'aide apportée à la préparation des figures de cet article.

## Références

- Reynolds L.T., Wilkinson G., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1956**, 2, p. 246.
- Streitwieser A., Müller-Westerhoff U., *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, p. 7364.
- Lugli G., Mazzei A., Poggio S., *Makromol. Chem-Makromol. Chem. Phys.*, **1974**, 175, p. 2021.
- Ephritikhine M., *Dalton Trans.*, **2006**, p. 2501.
- Berthet J.C., Ephritikhine M., *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 178-180, p. 83.
- Berthet J.C., Thuéry P., Ephritikhine M., *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, p. 1142.
- Berthet J.C., Nierlich M., Ephritikhine M., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, p. 850.
- Ephritikhine M., *Chem. Rev.*, **1997**, 97, p. 2193.
- Avens L.R., Burns C.J., Clark D.L., Sattelberger A.P., Watkin J.G., Zwick B.D., *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, p. 2248.
- Leverd P.C., Lance M., Nierlich M., Vigner J., Ephritikhine M., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1995**, p. 237.
- Roger M., Barros N., Arliguie T., Thuéry P., Maron L., Ephritikhine M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, p. 8790.
- Baudin C., Baudry D., Ephritikhine M., Lance M., Navaza A., Nierlich M., Vigner J., *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 415, p. 59.
- Arliguie T., Lescop C., Ventelon L., Leverd P.C., Thuéry P., Nierlich M., Ephritikhine M., *Organometallics*, **2001**, 20, p. 3698.
- Gradoz P., Baudry D., Ephritikhine M., Lance M., Nierlich M., Vigner J., *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 466, p. 107.
- Gradoz P., Ephritikhine M., Lance M., Vigner J., Nierlich M., *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 481, p. 69.
- Gradoz P., Boisson C., Baudry D., Lance M., Nierlich M., Vigner J., Ephritikhine M., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1992**, p. 1720.
- Evans W.J., Nyce G.W., Forrester K.J., Ziller J.W., *Organometallics*, **2002**, 21, p. 1050.
- Seyferth D., *Organometallics*, **2004**, 23, p. 3562.
- Leverd P.C., Arliguie T., Lance M., Nierlich M., Vigner J., Ephritikhine M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, p. 501.
- Belkhir L., Arliguie T., Thuéry P., Fourmigué M., Boucekkine A., Ephritikhine M., *Organometallics*, **2006**, 25, p. 2782.
- Cendrowski-Guillaume S.M., Nierlich M., Ephritikhine M., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, p. 1495.
- Boisson C., Berthet J.C., Lance M., Vigner J., Nierlich M., Ephritikhine M., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1996**, p. 947.
- Gourier D., Caurant D., Berthet J.C., Boisson C., Ephritikhine M., *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, p. 5931.
- Gourier D., Caurant D., Arliguie T., Ephritikhine M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, p. 6084.
- Arliguie T., Lance M., Nierlich M., Ephritikhine M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, p. 2501.
- Maynadié J., Berthet J.C., Thuéry P., Ephritikhine M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, p. 1082.
- Maynadié J., Barros N., Berthet J.C., Thuéry P., Maron L., Ephritikhine M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, p. 2010.
- Evans W.J., Kozimor S.A., *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, p. 911.
- Summerscales O.T., Cloke F.G.N., Hitchcock P.B., *Science*, **2006**, 311, p. 829.
- Summerscales O.T., Cloke F.G.N., Hitchcock P.B., **2006**, 128, p. 9602.
- Cloke F.G.N., Hitchcock P.B., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, p. 9352.
- Roussel P., Errington W., Kaltsoyannis N., Scott P., *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 635, p. 69.
- Evans W.J., Kozimor S.A., Ziller J.W., *Science*, **2005**, 309, p. 1835.
- Evans W.J., Kozimor S.A., Ziller J.W., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, p. 14264.
- Evans W.J., Kozimor S.A., Ziller J.W., *Chem. Commun.*, **2005**, p. 4681.
- Castro-Rodriguez I., Meyer K., *Chem. Commun.*, **2006**, p. 1353.
- Korobkov I., Gambarotta S., Yap G.P.A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, p. 3433.
- Diaconescu P.L., Arnold P.L., Baker T.A., Mindiola D.J., Cummins C.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, p. 6108.
- Berthet J.C., Lance M., Nierlich M., Ephritikhine M., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, p. 1969.
- Berthet J.C., Thuéry P., Ephritikhine M., *Chem. Commun.*, **2007**, p. 604.
- Berthet J.C., Nierlich M., Ephritikhine M., *Chem. Commun.*, **2004**, p. 869.
- Berthet J.C., Nierlich M., Ephritikhine M., *Dalton Trans.*, **2004**, p. 2814.
- Berthet J.C., Siffredi G., Thuéry P., Ephritikhine M., *Chem. Commun.*, **2006**, p. 3184.
- Maynadié J., Berthet J.C., Thuéry P., Ephritikhine M., *Chem. Commun.*, **2007**, p. 486.
- Berthet J.C., Thuéry P., Ephritikhine M., *Chem. Commun.*, **2005**, p. 3415.
- Salmon L., Thuéry P., Ephritikhine M., *Dalton Trans.*, **2006**, p. 3629.
- Salmon L., Thuéry P., Ephritikhine M., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 21, p. 4289.
- Salmon L., Thuéry P., Ephritikhine M., *Dalton Trans.*, **2004**, p. 1635.
- Salmon L., Thuéry P., Ephritikhine M., *Dalton Trans.*, **2004**, p. 4139.
- Salmon L., Thuéry P., Rivière E., Ephritikhine M., *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, p. 83.
- Brennan J.G., Stults S.D., Andersen R.A., Zalkin A., *Organometallics*, **1988**, 7, p. 1329.
- Berthet J.C., Nierlich M., Ephritikhine M., *Polyhedron*, **2003**, 22, p. 3475.
- Berthet J.C., Miquel Y., Iveson P.B., Nierlich M., Thuéry P., Madic C., Ephritikhine M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, p. 3265.
- Mehdoui T., Berthet J.C., Thuéry P., Ephritikhine M., *Dalton Trans.*, **2004**, p. 579.
- Mehdoui T., Berthet J.C., Thuéry P., Ephritikhine M., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, p. 1996.
- Mehdoui T., Berthet J.C., Thuéry P., Salmon L., Rivière E., Ephritikhine M., *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, p. 6994.
- Mehdoui T., Berthet J.C., Thuéry P., Ephritikhine M., *Dalton Trans.*, **2005**, p. 1263.
- Villiers C., Ephritikhine M., *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, p. 3043.
- Wang J., Dash A.K., Kapon M., Berthet J.C., Ephritikhine M., Eisen M.S., *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, p. 5384.
- Barnea E., Andrea T., Kapon M., Berthet J.C., Ephritikhine M., Eisen M.S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, p. 10860.
- Barnea E., Moradove D., Berthet J.C., Ephritikhine M., Eisen M.S., *Organometallics*, **2006**, 25, p. 320.



**Michel Ephritikhine**

est directeur de recherche au CNRS\*.

\* Laboratoire Claude Fréjacques (CNRS URA 331), Service de Chimie moléculaire, DSM, IRAMIS, CEA/Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette.  
Courriel : michel.ephritikhine@cea.fr