

N° d'ordre : 40133

Thèse

Présentée à

L'Université des Sciences et Technologies de Lille – Lille I

par

Laurent JOUFFRET

en vue d'obtenir le grade de

Docteur de l'Université Lille 1 Sciences et Technologies
Filière : molécules et matière condensée

Titre de la thèse :

**Synthèse hydrothermale d'uranyle-vanadates et
d'uranyle-phosphates : influence des amines et
dimensionnalité des arrangements inorganiques**

Soutenue le 23 Novembre 2009 devant le jury d'examen :

<i>Rapporteur</i>	M. Vincent Maisonneuve	Professeur à l'Université du Mans
<i>Rapporteur</i>	M. Gilles Wallez	Professeur à L'université Pierre et Marie Curie à Paris
<i>Examineur</i>	M. Nicolas Dacheux	Professeur à l'Université de Montpellier II
<i>Examineur</i>	M. Saïd Obbade	Professeur à l'Université de Grenoble
<i>Examineur</i>	Mme. Murielle Rivenet	Maître de Conférences à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille
<i>Directeur de thèse</i>	M. Francis Abraham	Professeur à l'Université de Lille I

Thèse préparée au sein du laboratoire UCCS - UMR CNRS 8181
École doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS, UMR CNRS 8181) dans l'équipe Chimie du Solide, au sein du groupe Matériaux du Nucléaire, grâce à une allocation de recherche du Ministère de l'Éducation Nationale.

Je tiens d'abord à remercier Monsieur Francis ABRAHAM, professeur à l'USTL, de m'avoir toujours encouragé, depuis le jour où, il y a presque 5 ans, je suis arrivé au laboratoire, et jusqu'à aujourd'hui. Cela aura été une joie immense de travailler avec un directeur de thèse aussi impliqué et débordant d'idées d'expériences.

Je remercie tout particulièrement Madame Murielle RIVENET, Maître de Conférences à l'ENSCL, ma coencadrante, qui depuis 5 ans connaît et suis mon travail, pour le meilleur et parfois pour le pire. Je la remercie chaleureusement pour son accueil, ses nombreux conseils et explications, et sa grande disponibilité.

J'associe également à ces remerciements M. Vincent MAISONNEUVE, professeur à l'Université du Mans, et M. Gilles WALLEZ, professeur à l'Université Pierre et Marie Curie à Paris, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail.

Mes remerciements vont également aux membres du jury : M. Nicolas DACHEUX, professeur à l'Université de Montpellier II, et M. Saïd OBBADE, professeur à l'Université de Grenoble.

Je remercie M. Frédéric CAPET, ingénieur de recherche, pour toute sa patience dont il a fait preuve et pour avoir supporté le fait que je sois parfois un chat noir avec toute la malchance qui s'abat sur certaines machines quand je m'approche d'elles.

Je remercie les techniciennes et le technicien du laboratoire, Mesdames Laurence BURYLO et Nora DJELAL, M. Maxence VANDEWALLE, pour les analyses qu'ils ont réalisées pour moi durant mon stage, tant en diffraction X sur poudre qu'en analyses thermiques.

Je remercie également tous les permanents du laboratoire, ceux qui viennent d'arriver, ceux qui restent et ceux qui sont partis, sans lesquels une bonne ambiance de travail ainsi qu'une saine émulation n'aurait pu être possible.

Une pensée sincère va à tous mes camarades thésards M. Alexandre MER, M. Zhenmian SHAO, M. Nicolas PREUX, M. Rudy THOMAS, sans oublier M. « Benny NHUR », pour les précieux moments de rigolade, de détente, mais aussi d'entre-aide et d'enrichissement pendant toute cette thèse.

Enfin, je remercie tous les thésards et autres étudiants de Master 1 et 2, pour leur accueil chaleureux et leur sympathie à mon égard, et tout particulièrement M. Mathieu KAUFFMAN, Mme. Laurence GARELA DUVIEUBOURG, qui m'ont aidé à bien débiter mon travail de thèse.

À Mes Parents,
Mes Grands-Parents,
Ma Sœur, Mon Frère, et leur petites Familles
Ma Leticia et sa Famille,
Et Tous ceux qui me sont chers.

Table des matières

<i>Liste des illustrations</i>	1
<i>Liste des tableaux</i>	5
<i>Introduction Générale</i>	9
Chapitre I : Contexte de l'étude et généralités	17
I.1 L'uranium et ses oxydes	17
I.2 Les composés uranyle-oxoanions SO_4^{2-}, OH^-, CO_3^{2-}, SiO_4^{4-}	19
I.3 Les vanadates d'uranyle	26
I.4 Les uranyle-phosphates	34
I.4.1 Structures bidimensionnelles	35
I.4.2 Structures tridimensionnelles	36
I.4.2.a Rapport U/P=5/4	37
I.4.2.b rapport U/P=3/2.....	39
Conclusion	40
Chapitre II : Les uranyle-vanadates d'amine	45
II.1 Les uranyle-vanadates de rapport U/V = 1	45
II.1.1 Synthèse.....	45
II.1.2 Structures à feuillets de type carnotite.....	47
II.1.3 Structures des composés C_nUV , $n=5-10$	50
II.2 Les uranyle-vanadates de rapport U/V = 5/4	53
II.2.1 Composés obtenus avec les diamines linéaires $\text{C}_n\text{N}_2\text{H}_{2n+2}$ avec $n= 3-10$	53
II.2.1.a Mode opératoire	53
II.2.1.b La description des structures 3D à feuillet uranophane.....	53
II.2.1.c Positions des molécules d'amine et d'eau dans l'espace interfeuillet.....	56
II.2.1.d Stabilité thermique	58
II.2.1.e Stabilité en solution.....	60
II.2.2 Les composés obtenus avec la diméthylamine et la pyridine	61
II.3 Le rapport U/V = 4/3	63
II.3.1 Synthèses et détermination des structures.....	63
II.3.2 Description des structures.....	64
II.3.2.a Données cristallographiques.....	64
II.3.2.b Couche uranophane.....	65
II.3.2.c Architecture tridimensionnelle des composés DimeU4V3, IsoprU4V3 et TetraneU4V3.....	65
II.3.2.d Architecture tridimensionnelle du composé cyclohexU4V3.....	68
II.3.2.e Architecture tridimensionnelle du composé Tertio-butU4V3.....	70
II.3.3 Décomposition thermique	71
Conclusion	73
Chapitre III : Les différents isomères géométriques de la couche uranophane et leur classement	79
III.1 La couche uranophane naturelle et la classification existante	79
III.2 La classification matricielle	84
III.2.1 La philosophie de cette nouvelle classification	84
III.2.1 La classe (ud).....	89
III.2.2 La classe (ud)(du).....	90
III.2.3 Les classes (uudd), (uudd)(uddu) et (uudd)(dduu).....	91
III.2.4 Les classes plus complexes	96
III.2.4.a La classe (udd)(duu).....	96

III.2.4.b La classe (dudduu)(uududd)(dduudu).....	97
III.2.4.c La classe (ddduuu)(uddduu)(uudddu).....	99
III.3 Intérêt de la classification matricielle.....	100
Conclusion	103
<i>Chapitre IV : Les uranyle-phosphates d'amine</i>	<i>109</i>
IV.1 Méthodes de synthèse	109
IV.2 Structures tridimensionnelles.....	112
IV.3 Autunite d'ammonium	114
IV.4 Composé contenant U(IV).....	116
Conclusion	126
<i>Conclusion générale.....</i>	<i>131</i>
<i>ANNEXE I : Données cristallographiques et paramètres d'affinement structural.....</i>	<i>143</i>
<i>ANNEXE II : Données de synthèses.....</i>	<i>177</i>
<i>ANNEXE III : Spectres infrarouge.....</i>	<i>185</i>
<i>ANNEXE IV : Techniques de caractérisation.....</i>	<i>191</i>

Liste des illustrations

Figure 0.1 : Evolution du nombre de publications concernant des structures hybrides sur les quinze dernières années (source SciFinder Scholar).	13
Figure I.1: Cristal cubique d'Uraninite [SCH-2005] sur matrice jaune d'Uranophane (a) et structure fluorine de UO_2 (b) (en gris, les atomes d'uranium et en rouge, les atomes d'oxygène).17	17
Figure I.2: Environnement bipyramidal à base rectangulaire, pentagonale et hexagonale de l'atome d'uranium au degré +VI, avec les valences de liaison pour les atomes d'oxygène des ions uranyle (en bleu) et les atomes d'oxygène équatoriaux (en rouge) [BUR-2005].	18
Figure I.3: Représentation schématique de la paragenèse des composés uranyle oxoanion les plus importants, allant des minéraux (cadres noirs à fond blanc) les plus solubles en haut aux moins solubles en bas [GAR-1959].	19
Figure I.4: Zippeite sur uraninite (Jackpile Mine, Laguna District, Cibole City, Nouveau Mexique, USA) [SCH-2005].	20
Figure I.5: Vues de la structure de la zippeite dans les directions [100] (a) et [010] (b), polyèdres UO_7 en gris et SO_4 en jaune.	20
Figure I.6 : Becquerelite, Shinkolobwe mine (Kasolo mine), Kolwezi, Shaba (Katanga), Congo [SCH-2005].	21
Figure I.7: Vues de la structure de la Becquerelite dans les directions [010] (a) et [001] (b), polyèdres UO_7 en gris, atomes de calcium en noir et molécules d'eau en rouge.	21
Figure I.8 : Cristaux de liebigite, Mas d'Alery, Herault, France [SCH-2005].	22
Figure I.9: Vues de la structure de la liebigite dans les directions [010] (a) et [001] (b), polyèdres UO_7 en gris et CaO_8 en mauve.	22
Figure I.10 : Uranophane, Faraday Mine, Bancroft, Ontario, Canada [SCH-2005].	23
Figure I.11 : Environnement de l'uranium et du silicium dans l'uranophane.	24
Figure I.12: Feuillet de type uranophane vu dans le plan (100).	25
Figure I.13 : Carnotite naturelle, Anderson Mine, Yavapai County, USA [SCH-2005].	27
Figure I.14 : Topologie francevillite (a) et occupation des différents sites par les atomes U et V dans la carnotite (b).	27
Figure I.15 : Couches $[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8]^{2-}$ dans la carnotite anhydre $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8$	28
Figure I.16: (a) Couche P dans les structures contenant des cations monovalents et divalents. (b) Couche P' des composés 1,4-diméthylpiperazine et éthylène-diamine uranyle-vanadates.	28
Figure I.17 : Vue perpendiculaire aux couches des empilements dans les composés de type carnotite: cations monovalents (a), cations inorganiques divalents et 1,3-diaminopropane (b), 1,4-diméthylpiperazine (c) et éthylène-diamine (d).	29
Figure I.18 : Vues du composé UV_2O_8 dans les directions [010] (a) et [100] (b).	30
Figure I.19 : Environnement des atomes d'uranium et de vanadium dans $(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_7$	32
Figure I.20 : Structure des composés : (a)- $(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_7$ et (b)- $(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	32
Figure I.21 : Vues du composé $[(\text{UO}_2)\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_3][(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]_2$ dans les directions [010] (a) et [100] (b).	33
Figure I.22 : Vues des composés $[\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12}][(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]_2$ (a) et $[\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_6][(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]_2$ avec l'amine désordonnée (b) dans la direction [010].	34
Figure I.23 : Meta-autunite Daybreak Mine, Spokane County, Washington, U.S.A [SCH-2005].	34
Figure I.24 : Couches type autunite avec des contre-cations mono ou divalents (a) et trivalents (b).	35
Figure I.25: Vues du composé $((\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N})_2[(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_3\text{OH})_2(\text{PO}_4)]_2$ dans les directions [011] (a) et [100] (b).	36
Figure I.26 : Vue dans les directions [010] (a) et [201] (b) du composé $\text{Rb}_2[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})][(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ avec les piliers UO_7 représentés en bleu.	38

Figure I.27 : Vues du composé $Cs_2[UO_2(H_2O)][(UO_2)_4(PO_4)_4] \cdot H_2O$ dans les directions [100] (a) et [001] (b) avec les piliers UO_7 représentés en bleu.....	38
Figure I.28 : Vue dans la direction [010] du composé $[(C_2H_5)_2NH_2]_2[UO_2(H_2O)][(UO_2)_4(PO_4)_4]$ avec les piliers UO_7 représentés en bleu.	39
Figure I.29: Vues du composé $[UO_2(H_2O)_3][(UO_2)(PO_4)]_2 \cdot H_2O$ dans les directions [010] (a) et [001] (b) avec les piliers UO_7 représentés en bleu.....	39
Figure II.1 : Spectre infrarouge du composé C3UV.	46
Figure II.2 : Diffractogrammes de poudre des composés C_nUV de rapport $U/V=1$. De haut en bas : C10UV à C2UV.....	47
Figure II.3: Comparaison des diffractogrammes de C3UV et de carnotite de 1,3-diaminopropane (recalculé à partir de données monocristal, en rouge).....	47
Figure II.4: Diffractogrammes des composés C2UV, C3UV, C4UV, et C5UV.	48
Figure II.5 : Disposition de l'amine entre les couches dans C3UV.	49
Figure II.6: Diffractogrammes des composés à feuillets C_nUV , $n=5-10$	50
Figure II.7 : Disposition de l'amine entre les couches dans C_nUV , pour $n=5$ à 10.	52
Figure II.8 : Schéma de l'évolution de la distance interfeuille en fonction de la taille de l'amine.	52
Figure II.9: Figure couche uranophane.	54
Figure II.10 : Figure du squelette inorganique des composés $C_nU_5V_4$	55
Figure II.11 : Spectre IR du composé C6U5V4.....	56
Figure II.12 : Position des molécules dans l'espace interfeuille et distances N-O pour C3U5V4 (a), C4U5V4 (b), C5U5V4 (c) et C6U5V4 (d).....	57
Figure II.13 : ATD/ATG du composé C5U5V4.....	58
Figure II.14 Thermodiffractogramme du composé C5U5V4.	58
Figure II.15: Diffractogrammes des poudres de haut en bas : a) carnotite NH_4^+ , b) poudre après échange entre NH_4^+ et C4U5V4 à 85°C, c) poudre après échange dans l'eau à 85°C, d) poudre après échange entre NH_4^+ et C4U5V4 à température ambiante (20°C) avec pics de diffraction rouges de NH_4NO_3	60
Figure II.16: Figure du squelette inorganique de la PyriU5V4.	61
Figure II.17 : Couche uranophane des composés C5U5V4 (a) et PyriU5V4 (b).	62
Figure II.18 : Vue de l'espace interfeuille dans le composé PyriU5V4.....	62
Figure II.19: ATG/ATD du composé PyriU5V4.....	63
Figure II.20 : Couche uranophane du composé C5U5V4 (a) et du composé DimeU4V3 (b).....	66
Figure II.21 : Squelette inorganique de DimeU4V3.....	66
Figure II.22 : Vue du feuillet avec piliers et amine de a)TetrameU4V3, b) IsoprU4V3, c) DimeU4V3.....	67
Figure II.23 : Couche uranophane du composé CyclohexU4V3 avec des lignes de tétraèdres pointant vers le haut (en rouge), des lignes de tétraèdres pointant vers le bas (en vert), et des lignes où les tétraèdres pointent alternativement vers le haut ou vers le bas.	68
Figure II.24 : Squelette inorganique du composé CyclohexU4V3.....	69
Figure II.25 : Vue du feuillet avec piliers et amine du composé CyclohexU4V3.	69
Figure II.26 : Couche uranophane du composé TertiobutU4V3.	70
Figure II.27 : 2 Vues du squelette inorganique de TertiobutU4V3 dans le plan [101] montrant les deux types de piliers (a), et les canaux (b).....	71
Figure II.28 : ATD/ATG du composé TetrameU4V3.....	72
Figure III.1: La topologie du type couche uranophane.....	79
Figure III.2: Couche uranophane du minéral éponyme.	80
Figure III.3: Couches uranophane des composés alpha- (a) et bêta-uranophane (b).	80
Figure III.4: Position et notation des tétraèdres suivant leur orientation par rapport à la couche.	81

Figure III.5: Isomère géométrique de classe $du du$	81
Figure III.6: Isomère géométrique de classe $dd uu$	82
Figure III.7: Isomère géométrique de classe $aa aa$	82
Figure III.8: Isomère géométrique de classe $a_{uud}a_{udd} a_{uud}a_{udd}$	83
Figure III.9: Schéma des différences entre les composés $Cs_2(UO_2)[(UO_2)(XO_4)]_4 \cdot 2H_2O$ (X=P ou As) (a) et $Ca[(UO_2)(SiO_3OH)]_2 \cdot 5H_2O$ (b).....	84
Figure III.10 : $[UO_4(H_2O)_3]$ pilier lié à deux tétraèdres T2 (a), $[UO_5(H_2O)_2]$ pilier lié à trois tétraèdres T3 (b), $[UO_6(H_2O)]$ pilier lié à quatre tétraèdres T4 (c), $[UO_6]$ pilier octaédrique lié à quatre tétraèdres T4' (d).....	85
Figure III.11 : Notation des alpha- et béta uranophanes dans la classification matricielle.	86
Figure III.12 : Les différents isomères du feuillet uranophane avec leur table d'orientation et leur matrice d'orientation.....	87
Figure III.13 : Vue des composés α - $Ca[(UO_2)(SiO_3OH)]_2 \cdot 5H_2O$ (a) et $(C_4H_{12}N_2)[(UO_2)(VO_4)]_2 \cdot 0.8H_2O$ (b) suivant $[100]$	89
Figure III.14 : Schéma de passage de la classe (ud) (a) à la classe (ud)(du) (b).....	90
Figure III.15 : Positionnement des piliers T2 dans la classe (ud)(du).....	90
Figure III.16 : Vues du composé $[UO_2(H_2O)_3][(UO_2)(PO_4)]_2 \cdot H_2O$ selon $[010]$ (a), $[001]$ (b) et $[100]$ (c).....	91
Figure III.17 : Schéma de passage de la classe (uudd) (a) à la classe (uudd)(uddu) (b) et (uudd)(dduu) (c).....	92
Figure III.18 : Vues du composé $Tl_2[UO_2(H_2O)][(UO_2)(PO_4)]_4 \cdot H_2O$ selon $[010]$ (a) et $[001]$ (b).....	93
Figure III.19 : Vues du composé $\{NH(C_2H_5)_3\}[(UO_2)_2(PO_4)(PO_3OH)]$ selon $[010]$ (a) et $[110]$ (b).....	94
Figure III.20 : Vues des composés $[(C_2H_5)_2NH_2]_2(UO_2)[(UO_2)_4(PO_4)_4]$ selon $[010]$ (a) et $[100]$ (b) et $[(C_5H_5N)_2(UO_2)[(UO_2)_4(VO_4)]_4 \cdot 2H_2O$ selon $[111]$ (c) et $[100]$ (d).....	95
Figure III.21 : Vues des composés $Cs[UO_2(H_2O)][(UO_2)(XO_4)] \cdot H_2O$ selon $[100]$ (a) et $(C_5N_2H_{16})\{[(UO_2)(H_2O)][(UO_2)(VO_4)]_4\}$ selon $[100]$ (b).....	96
Figure III.22 : Vues de $(CH_3)_4N[(UO_2)(H_2O)_2][(UO_2)(VO_4)]_3 \cdot H_2O$ selon $[010]$ (a) et selon $[011]$ (b).....	97
Figure III.23 : Vues perpendiculaires aux couches des composés $((CH_3)_2CH)NH_3\{[(UO_2)(H_2O)_2][(UO_2)(VO_4)]_3\} \cdot H_2O$ (a) $((CH_3)_2NH)[(UO_2)(H_2O)_2][(UO_2)(VO_4)]_3 \cdot H_2O$ (b) $((CH_3)_4N)[(UO_2)(H_2O)_2][(UO_2)(VO_4)]_3 \cdot H_2O$ (c).....	97
Figure III.24 : Vue du composé $(C_4NH_{11})_2\{[(UO_2)(UO_2)(H_2O)_3][(UO_2)(VO_4)]_6\}$ selon $[010]$ (a) et selon $[001]$ (b).....	98
Figure III.25 : Vue du composé $((C_3H_7)_4N)_2[(UO_2)_3(PO_3OH)_2(PO_4)]_2$	99
Figure III.26 : Vue du composé $(C_6NH_{14})\{[(UO_2)(UO_2)(H_2O)_3][(UO_2)(VO_4)]_6\}$ selon $[03-8]$ (a) et selon $[100]$ (b).....	100
Figure III.27 : Le cation organique (ici la 1,5-diaminopentane) disposé entre deux faces triangulaires de tétraèdres (a), ou dans le berceau formé par deux faces triangulaires de tétraèdres séparées par un rectangle vide (b).....	102
Figure IV.1 : Architecture anionique des composés $C3U5P4$, $C4U5P4$ et $C5U5P4$	112
Figure IV.2 : Comparaison des volumes de maille entre les composés phosphates (rouge) et vanadates (bleu).....	113
Figure IV.3 : Diffractogramme de la poudre obtenue avec la 1,4-diaminobutane (en rose), et comparaison avec les diffractogrammes théoriques des composés $C4U5P4$ (noir), $(UO_2)[(UO_2)(PO_4)]_4 \cdot 5H_2O$ (vert) et α - U_3O_8 (bleu).....	114

Figure IV.4 : Diffractogrammes des poudres obtenues respectivement de bas en haut avec les 1,3-diaminopropane (UPC3), 1,4-diaminobutane (UPC4), 1,5-diaminopentane (UPC5) en milieu basique (a, b, c) puis neutre (d, e, f).....	114
Figure IV.5 : Diffractogrammes des poudres obtenues respectivement de bas en haut avec les amines 1,6 -diaminohexane (a), 1,7 - diaminoheptane (b), 1,8 - diaminooctane (c) en milieu basique puis avec les amines 1,6 - diaminohexane (d), 1,7 - diaminoheptane (e) en milieu neutre.	115
Figure IV.6 : Spectre infrarouge du composé obtenu avec l'amine 1.3-diaminopropane en milieu neutre.	115
Figure IV.7 : Polyèdres de l'uranium et du phosphore dans le composé C2U1P2 (a) et distances U-O et P-O (b).	116
Figure IV.8 : Vue de la couche inorganique suivant la direction [001] (a) et empilement des couches dans la direction [001] (b).	117
Figure IV.9 : Structure du composé C2U1P2 suivant les directions [010] (a), et [100] (b).	117
Figure IV.10 : Deux conformations possibles (en traits pleins rouges et en pointillés noirs) de la molécule d'amine entre les couches.	118
Figure IV.11 : Schéma des liaisons hydrogène entre les couches et la molécule d'éthylène diamine.	118
Figure IV.12 : Vue perpendiculaire à la couche du composé $U(O_3PC_6H_5)_2$ (a) et $\alpha-(PO_3OH)_2 \cdot H_2O$ (b).....	120
Figure IV.13 : Diffractogrammes du solide issu de la synthèse (noir), des monocristaux broyés (rouge) et les pics de diffraction de la poudre séparée (bleu).	120
Figure IV.14 : Courbe ATG (bleu) et ATD (rose) du composé C2U1P2.....	121
Figure IV.15 : Thermodiffractogramme du composé C2U1P2 (un diagramme tous les 25°C à partir 50°C)	122
Figure IV.16 : Diffractogramme du résidu d'ATG identifié comme UP_2O_7	123
Figure IV.17 : Courbe de DSC du composé C2U1P2 entre 20 et 250°C.	123
Figure IV.18 : Affinement de la phase monoclinique du composé C2U1P2.	124
Figure IV.19 : Relation entre les mailles tricliniques et monocliniques dans le composé C2U1P2.	125
Figure AIII.1 : Spectres infrarouges des composés $CnUV$	186
Figure AIII.2 : Spectres infrarouges des composés $CnU5V4$	187
Figure AIII.3 : Spectres infrarouge des composés uranyle-phosphates synthétisés en conditions basiques.....	188
Figure AIII.4 : Spectres infrarouge des composés uranyle-phosphates synthétisés en conditions neutres.....	189
Figure AIII.5 : Spectres infrarouge des composés uranyle-phosphates synthétisés en conditions acides.....	190
Figure AIV.1 : Cristal de C7UV dans de la graisse sur lamelle de verre	191
Figure AIV.2: Photos de spots de diffraction après traitement pour avoir la strate $hk0$	192
Figure AIV. 3 : Tête goniométrique de diffractomètre sur monocristal.	193
Figure AIV.4 : Schéma d'un diffractomètre BRUKER D8 ADVANCE à montage θ/θ	194
Figure AIV.5 : Enceinte de l'ATD-ATG contenant l'échantillon et le témoin ($\alpha-Al_2O_3$).....	195
Figure AIV.6 : Emissions détectées par le microscope électronique à balayage muni d'E.D.S. .	196

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Distances U-O et angles O-U-O dans l'uranophane [GIN-1988].....	24
Tableau I.2 : Distances Si-O dans l'uranophane [GIN-1988].....	25
Tableau I.3: Les minéraux naturels contenant de l'uranium et de vanadium.	26
Tableau I.4: Les uranyles vanadates naturels et synthétisés contenant le feuillet carnotite.....	31
Tableau I.5: Les uranyles phosphates tridimensionnels contenant le feuillet uranophane.	37
Tableau II.1: Amines utilisées pour les synthèses et quelques de ses propriétés.....	45
Tableau II.2: Paramètres de maille affinés pour C2UV, C3UV et C4UV, et calculé pour C5UV. 48	
Tableau II.3: Distance interfeuillet pour C3UV, C4UV, C5UV.....	49
Tableau II.4 : Attribution des bandes infrarouge des composés C _n UV, n=5-10. N.O. : Non Observée.	51
Tableau II.5 : Données des distances interfeuillet des composés C _n UV, n=5-10.	51
Tableau II.6 : Paramètres de maille déterminés sur monocristal des composés C _n U5V4.....	53
Tableau II.7: Coordonnées atomiques et valences de liaison des atomes d'oxygène Ow1 des molécules d'eau des piliers.	55
Tableau II.8 : Pertes de masse et formules des composés C _n U5V4, n=3-7.....	59
Tableau II.9: Amines et conditions de synthèse des composés de rapport U/V=4/3.....	63
Tableau II.10 : Paramètres de maille des composés synthétisés avec les différentes monoamines.	64
Tableau II.11: Distances N-O correspondant aux liaisons hydrogène.	67
Tableau II.12 : Distances N-O correspondant aux liaisons hydrogène.	69
Tableau II.13 : Pertes de masse et formules des composés obtenus avec des monoamines.	72
Tableau III.1: Composés classés en fonction de leur isomère géométrique.	83
Tableau III.2 : Présentation de tous les composés suivant les classifications.	88
Tableau IV.1: Quantités et rapports molaires des composés dans les synthèses acides.	109
Tableau IV.2 : Quantités et rapports molaires des composés dans les synthèses basiques.	110
Tableau IV.3: Quantités et rapports molaires des composés dans les synthèses neutres.	110
Tableau IV.4: Structures identifiées pour les différentes synthèses.	111
Tableau IV.5 : Comparaison des distances P-O et V-O.....	113
Tableau IV.6 : Paramètres de maille du composé C2U1P2.....	116
Tableau IV.7 : Distances (Å) N-O dans le composé C2U1P2.	118
Tableau IV.8 : Composés présentant le même type de structure que C2U1P2.....	119
Tableau IV.9 : Calcul des pertes de masse du composé C2U1P2.....	122
Tableau IV.10 : Paramètres de maille à 20°C et 260°C du composé C2U1P2.....	124
Tableau AI.1 : Paramètres de maille des composés carnotite d'amine.....	143
Tableau AI.2 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement structural des C _n U5V4	144
Tableau AI.3 : Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents (Å ²) du squelette inorganique des composés C _n U5V4.....	145
Tableau AI.4 : Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents (Å ²) des molécules d'amines des composés C _n U5V4.	148
Tableau AI.5 : coefficients d'agitation thermique anisotropes des atomes lourds (U,V) des composés C _n U5V4.....	149
Tableau AI.6 : Principales distances inter atomiques (Å) des composés C _n U5V4.....	150
Tableau AI.7 : Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents (Å ²) du composé DimeU5V4.....	151

Tableau AI.8 : coefficients d'agitation thermique anisotropes des atomes lourds (U,V) du composé DimeU5V4.....	151
Tableau AI.9 : Principales distances inter atomiques (Å) du composé DimeU5V4.....	152
Tableau AI.10 : Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents (Å ²) du composé PyriU5V4.....	153
Tableau AI.11 : coefficients d'agitation thermique anisotropes des atomes lourds (U,V) du composé PyriU5V4.....	154
Tableau AI.12 : Principales distances inter atomiques (Å) des composés CnU5V4 et du composé PyriU5V4.....	155
Tableau AI.13 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement structural des composés U4V3.....	156
Tableau AI.14 : Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents (Å ²) du squelette inorganique des composés IsoprU4V3 et DimeU4V3.....	157
Tableau AI.15 : Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents (Å ²) des molécules d'amines des composés IsoprU4V3 et DimeU4V3.....	159
Tableau AI.16 : coefficients d'agitation thermique anisotropes des atomes lourds (U,V) du composé IsoprU4V3.....	159
Tableau AI.17 : coefficients d'agitation thermique anisotropes des atomes lourds (U,V) du composé DimeU4V3.....	159
Tableau AI.18 : Principales distances inter atomiques (Å) du composé IsoprU4V3.....	160
Tableau AI.19 : Principales distances inter atomiques (Å) du composé DimeU4V3.....	161
Tableau AI.20 : Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents (Å ²) du composé TetraneU4V3.....	162
Tableau AI.21 : coefficients d'agitation thermique anisotropes des atomes lourds (U,V) du composé TetraneU4V3.....	163
Tableau AI.22 : Principales distances inter atomiques (Å) du composé TetraneU4V3.....	163
Tableau AI.23 : Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents (Å ²) du composé CyclohexU4V3.....	164
Tableau AI.24 : coefficients d'agitation thermique anisotropes des atomes lourds (U,V) du composé CyclohexU4V3.....	165
Tableau AI.25 : Principales distances inter atomiques (Å) du composé CyclohexU4V3.....	166
Tableau AI.26 : Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents (Å ²) du composé TertiobutU4V3.....	167
Tableau AI.27 : coefficients d'agitation thermique anisotropes des atomes lourds (U,V) du composé TertiobutU4V3.....	168
Tableau AI.28 : Principales distances inter atomiques (Å) des du composé TertiobutU4V3.....	169
Tableau AI.29 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement structural des CnU5P4.....	170
Tableau AI.30 : Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents (Å ²) du squelette inorganique des composés CnU5P4.....	171
Tableau AI.31 : Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents (Å ²) des molécules d'amines des composés CnU5P4.....	172
Tableau AI.32 : coefficients d'agitation thermique anisotropes des atomes lourds (U,V) des composés CnU5P4.....	173
Tableau AI.33 : Principales distances inter atomiques (Å) du composé C3U5P4.....	173
Tableau AI.34 : Principales distances inter atomiques (Å) du composé C4U5P4.....	174
Tableau AI.35 : Principales distances inter atomiques (Å) du composé C5U5P4.....	174
Tableau AI.36 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement structural des C2U1P2.....	175

Tableau AI.37 : Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents (\AA^2) du squelette inorganique du composé C2U1P2.....	175
Tableau AI.38 : Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents (\AA^2) des molécules d'amines du composé C2U1P2.	176
Tableau AI.39 : coefficients d'agitation thermique anisotropes du composé C2U1P2.	176
Tableau AI.40 : Principales distances inter atomiques (\AA) du composé C2U1P2.....	176
Tableau AI.41 : Valence de liaison des atomes dans le composé C2U1P2.....	176
Tableau AII.1 : mode opératoire des synthèses des carnotites dans le système uranyle-vanadates-amines de la littérature.....	177
Tableau AII.2: mode opératoire des synthèses basiques dans le système uranyle-vanadates-diamines linéaires.....	178
Tableau AII.3 : mode opératoire des synthèses acides dans le système uranyle-vanadates-diamines linéaires	179
Tableau AII. 4 : Mode opératoire des expériences de stabilité en solution de C4U5V4 avec NH_4^+ ou dans l'eau.	180
Tableau AII.5 : mode opératoire des synthèses acides dans le système uranyle-vanadates-monoamine	181
Tableau AII.6 : mode opératoire des synthèses acides dans le système uranyle-phosphates.....	182
Tableau AII.7 : mode opératoire des synthèses basiques dans le système uranyle-phosphates..	183
Tableau AII.8 : mode opératoire des synthèses neutres dans le système uranyle-phosphates....	184

Introduction Générale

Ce travail de thèse a été entrepris dans la continuité des études réalisées au sein de notre laboratoire et par quelques autres équipes dans le monde telles que celles de P. C. Burns à l'université de Notre Dame (IN, USA) et de D. O'Hare à l'université d'Oxford (UK). Bien qu'il soit essentiellement « académique » et motivé par des aspects cristallographiques, il nous paraît utile de rappeler dans un premier temps le rôle essentiel de l'uranium et de ses composés, dernier élément de la classification périodique existant encore à l'état naturel sur Terre, dans le contexte énergétique actuel et dans l'objectif d'un nucléaire durable.

Dans un paysage mondial de crise de l'énergie, où la fluctuation des prix des sources énergétiques s'accroît, certaines voies de développement semblent devoir être privilégiées en espérant des avancées technologiques majeures. Dans ce cadre, l'industrie électronucléaire a un rôle majeur à jouer, en s'imposant au moins comme un pis-aller dans la tempête énergétique globale.

L'inquiétude ressentie par le monde sur la raréfaction des sources d'approvisionnement en énergies fossiles et sur les dangers de ne dépendre que d'un type d'énergie qui est appelé à s'amenuiser rapidement, voire à être totalement épuisé dans le siècle en cours, impose une recherche accrue sur les diverses sources potentielles d'énergie.

Les chiffres avancés concernant la durée de vie des ressources fossiles varient grandement, mais il est considéré en moyenne qu'à un niveau de consommation stable correspondant à celui d'aujourd'hui en rapport aux ressources avérées à ce jour, il ne resterait environ que 40 ans pour le pétrole, 65 ans pour le gaz et 220 ans pour le charbon. Certes toutes les réserves n'ont peut-être pas été mises à jour, mais les conditions d'exploitation de ces futurs gisements probables seront telles que les prix deviendront prohibitifs. On estime aussi, par exemple, que le Moyen-Orient disposera de 75% des ressources pétrolières en 2020. A la même date, 70% de réserves de gaz seront concentrées en Russie et au Moyen-Orient. Ces données géopolitiques laisseront les pays sans ressources autres que les énergies fossiles en proie aux tarifs monopolistiques des pays producteurs. La France n'y faisant pas exception, elle s'est dotée d'une industrie électronucléaire de tout premier ordre mondial et peut, grâce à sa recherche, devenir un des acteurs majeurs de l'alterconsommation énergétique, en défendant cette indépendance.

L'énergie nucléaire contrôlée offre une source d'énergie quasi non polluante en fonctionnement, dont la puissance est un des atouts majeurs, même si son rendement reste limité à cause du cycle de Carnot. En effet, le potentiel énergétique d'une masse d'uranium naturel enrichi correspond à 10000 fois celui de la même masse en équivalent pétrole. Une source aussi

dense présente l'avantage d'avoir une vie plus longue et une capacité à délivrer de l'énergie pour plus longtemps.

En dehors des considérations économiques, l'utilisation de sources d'énergies, quelles qu'elles soient, pose un autre défi majeur, celui de l'impact écologique qu'elles ont. Si les recherches actuelles tendent à montrer que le réchauffement climatique est dû, tout au moins en partie, à la surconsommation d'énergie fossile de par le monde, la question des déchets nucléaires est aussi au centre du débat environnemental. En effet, si l'uranium est beaucoup plus énergétique que les sources fossiles, sa mise à disposition pour son utilisation en centrale est sujet à un approvisionnement de sources extérieures à la France, et est soumis à de nombreuses transformations chimiques ainsi qu'à des phases d'enrichissement, sources d'émission de gaz à effet de serre. A cela s'ajoute la problématique du traitement des déchets nucléaires.

La France a très tôt pris conscience de l'importance d'être un pays pionnier dans ce domaine incluant la gestion des déchets radioactifs provenant non seulement de l'industrie électronucléaire (65% des déchets) mais aussi des sources utilisées en médecine (radiographie, radiothérapie, imagerie médicale), du domaine de la recherche (médicale et industrielle), des industries non nucléaires (ionisations d'aliments), ainsi que d'activités liées au secteur de la défense. Ces déchets sont classés en différentes catégories :

- **les déchets de haute activité (HA) et les déchets de moyenne activité et à vie longue (MAVL) :** ces déchets sont issus du cœur des réacteurs nucléaires, ils sont hautement radioactifs pendant des centaines de milliers d'années.
- **les déchets de faible et moyenne activité à vie courte (FMA-VC) :** principalement issus de déchets technologiques (gants, combinaisons, outils, etc.) ayant été contaminés pendant leur utilisation et dont la nocivité radioactive ne dépasse pas 300 ans.
- **les déchets de très faible activité (TFA) :** Ces déchets sont peu radioactifs mais les plus nombreux et les plus volumineux car provenant du démantèlement de sites nucléaires : ferraille, gravats, béton...
- **les déchets de faible activité à vie longue (FA-VL) :** Ils sont en majorité les déchets radifères et les déchets graphites issus, d'une part, de l'industrie du radium et de ses dérivés et, d'autre part, de l'industrie d'extraction des terres rares.

Afin de gérer le devenir de ces déchets, la France s'est dotée d'une législation entourant l'évolution des recherches dans le domaine. La loi Bataille de 1991, revue en 2006, est le point

d'orgue de la capacité française à l'autogestion et à la promotion de grands plans de recherche sur les aspects nucléaires. Trois axes de recherches ont été suivis jusqu'à ce jour :

- **Axe 1 : séparation et transmutation**

Le CEA est chargé de mener les recherches sur la séparation poussée et la transmutation des éléments radioactifs à vie longue contenus dans les déchets.

- **Axe 2 : stockage en couche géologique**

L'Andra est chargée de mener les recherches sur le stockage des déchets radioactifs en couche géologique profonde. Dans le cadre des recherches sur l'axe 2, l'Andra réalise et exploite le laboratoire de recherche souterrain de Bure situé dans les départements Meuse/Haute-Marne.

- **Axe 3 : conditionnement et entreposage de longue durée**

Le CEA est chargé de mettre en œuvre des recherches sur le conditionnement et l'entreposage de longue durée des combustibles nucléaires usés et des déchets radioactifs HAVL et MAVL. Les installations de conditionnement et d'entreposage avec des durées de vie de l'ordre de 50 ans sont sur le Site de Marcoule (atelier de traitement des déchets solides, entreposage intermédiaire polyvalent par exemple) et sur l'Usine de retraitement de La Hague (ateliers de vitrification, de compactage des coques et embouts, entreposages EEV/SE et R7/T7).

A partir de 1997 et suite au rapport de la CNE (Commission Nationale d'Evaluation), les recherches sur l'axe 3 sont renforcées et le CEA produit un effort de structuration de ces recherches. Le CEA réalise des dossiers de conception pour des entreposages de durée de vie 300 ans, en surface ou subsurface. Différents concepts sont explorés puis étudiés. Dans le cadre de ces recherches, le CEA fonde la plate-forme technologique du Cecer (Centre d'expertise sur le conditionnement et l'entreposage des matières radioactives), basée à Marcoule. Dans cette optique de recherche sur le conditionnement à long terme, Galatée (GALerie Activités de Tests pour l'EntreposagE), un démonstrateur de galerie d'entreposage de déchets HA ou de combustibles usés localisé à Marcoule, a été réalisé pour représenter une voie possible de stockage et l'étudier. Une partie de la galerie abrite des maquettes de différents équipements d'un entreposage (hotte et engin porteur, bouchon de radioprotection) tandis qu'une autre partie est destinée à l'expérimentation du comportement du béton de revêtement sous l'effet d'une augmentation de la température (simulant la présence de déchets ou de combustibles usés exothermiques).

Des études récentes ont montré que l'évolution du combustible en milieu humide et oxydant menait à une prépondérance de phases contenant des ions uranyles, UO_2^{2+} , formés à la suite de l'oxydation de l'uranium au degré d'oxydation +IV dans le combustible, en U(VI) qui se lie aux oxygènes du milieu [BUR-1999a]. De ce fait, l'étude des phases formées par l'ion uranyle et les éléments qui sont contenus dans l'environnement est une donnée majeure pour comprendre et modéliser l'évolution des phases et leur propriétés en milieu géologique.

Ces recherches sont non seulement motivées par un enjeu environnemental, afin de cerner l'évolution de l'oxydation des dépôts d'uranium, de connaître les nouveaux composés susceptibles de se former, mais aussi d'accéder à une meilleure compréhension des propriétés de stabilité, de solubilité ou d'échange cationique des systèmes uranifères.

Au-delà de ces aspects, l'intérêt d'une étude en chimie du solide sur les systèmes à base d'uranyle repose sur la grande variété de structures que présente l'association d'ions uranyle et d'oxoanions $\text{X}_n\text{O}_m^{p-}$ avec $\text{X}=\text{Mo}, \text{As}, \text{Si}, \text{S}, \text{P}, \text{etc.}$ La majorité des composés naturels sont à structures bidimensionnelles, présentant des feuillets infinis formés par l'association de polyèdres d'uranium et des polyèdres d'oxoanions. Il existe néanmoins quelques cas de structures minérales tridimensionnelles dont la particularité est de posséder des tunnels. La propriété marquante de ces structures est d'offrir des possibilités d'échanges ou de mobilité cationique.

Dans cette optique de recherche de nombreux travaux ont été menés sur la synthèse et la caractérisation structurale de l'association des ions uranyle et d'oxoanions ces dernières années. Notre groupe de Chimie du Solide et Matériaux du Nucléaire (CSMN) au sein de l'UCCS a plus particulièrement étudié l'association de l'ion uranyle à des métaux de transition (molybdates, tungstates, vanadates...), menant à la caractérisation de nombreuses nouvelles phases reposant parfois sur des architectures inorganiques originales. Pour la plupart, ces études ont porté sur l'association d'ions uranyle et d'oxoanions conduisant à des édifices anioniques dont la charge est compensée par des cations alcalins.

Depuis une décennie, la recherche sur les matériaux hybrides organiques-inorganiques à base d'uranium s'est amplifiée, du fait de la capacité des cations organiques à jouer un effet template conduisant à des architectures inorganiques bidimensionnelles ou tridimensionnelles le plus souvent inédites (Figure 0.1).

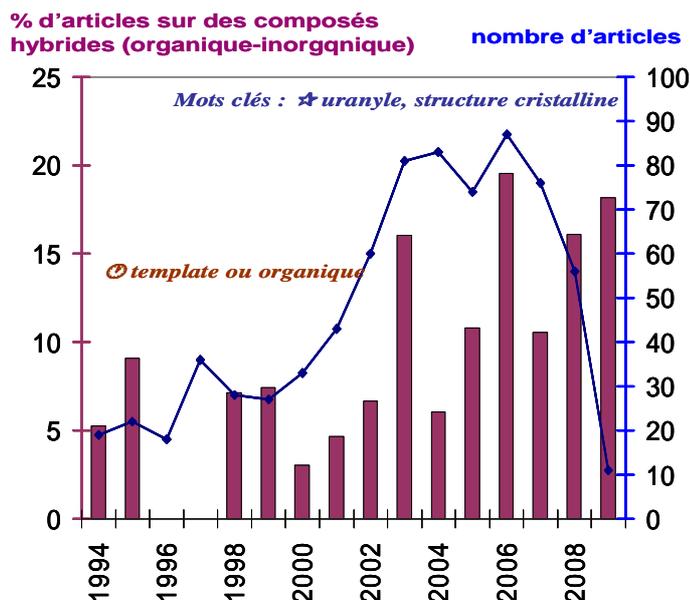


Figure 0.1 : Evolution du nombre de publications concernant des structures hybrides sur les quinze dernières années (source SciFinder Scholar).

Le travail de thèse qui m'a été confié consistait non seulement à synthétiser et à caractériser de nouvelles phases résultant de l'association de l'ion uranyle et d'un oxoanion, mais aussi à étudier l'effet de l'ajout de molécules d'amines jouant le rôle de contre-cation organique et éventuellement de template.

Les uranyle-vanadates étant les minéraux les plus stables, ils sont très nombreux et constituent une famille importante de minerais secondaires de l'uranium. Ils ont fait l'objet de nombreuses études au laboratoire ; c'est donc fort logiquement que nous nous sommes intéressés à cette famille de composés. Les uranyle-vanadates naturels sont pour la plupart des structures dérivées de la carnotite. Si l'utilisation d'amines permet d'obtenir des composés construits sur le feuillet carnotite, des nombreuses autres phases bi ou tridimensionnelles bâties sur un feuillet de type uranophane ont pu être obtenues par synthèse hydrothermale en milieu acide.

Après avoir rappelé dans un premier chapitre les structures des principaux minéraux contenant l'ion uranyle et un oxoanion inorganique, les résultats obtenus sur les uranyle-vanadates d'amine seront présentés dans le deuxième chapitre. Dans un troisième chapitre une analyse comparative des différents résultats ainsi qu'une approche sur la nomenclature des couches uranophane seront réalisées. Certaines charpentes tridimensionnelles décrites précédemment ayant déjà été reportées dans le cadre d'uranyle-phosphates, nous avons donc étendu nos études aux uranyle-phosphates d'amine qui seront rapportées dans le quatrième chapitre. Ce manuscrit se terminera par les conclusions sur l'ensemble des études menées.

« On peut comparer le monde à un bloc de cristal aux facettes innombrables. Selon sa structure et sa position, chacun de nous voit certaines facettes. Tout ce qui peut nous passionner, c'est de découvrir un nouveau tranchant, un nouvel espace. »

Alberto Giacometti (1901-1966)

Chapitre I : Contexte de l'étude et généralités

I.1 L'uranium et ses oxydes

Dans la nature se trouvent presque 200 espèces minérales dont un des constituants fondamentaux est l'uranium. Bien que ce dernier soit le 37^{ème} élément le plus abondant on ne le retrouve en moyenne que sous forme de trace dans l'écorce terrestre (2.7 ppm) hormis certains endroits, comme par exemple à Oklo au Gabon. On peut classer les espèces minérales suivant le degré d'oxydation de l'uranium qu'elles contiennent : soit réduites avec U(IV), soit oxydées avec U(VI), plus rarement intermédiaires avec U(V).

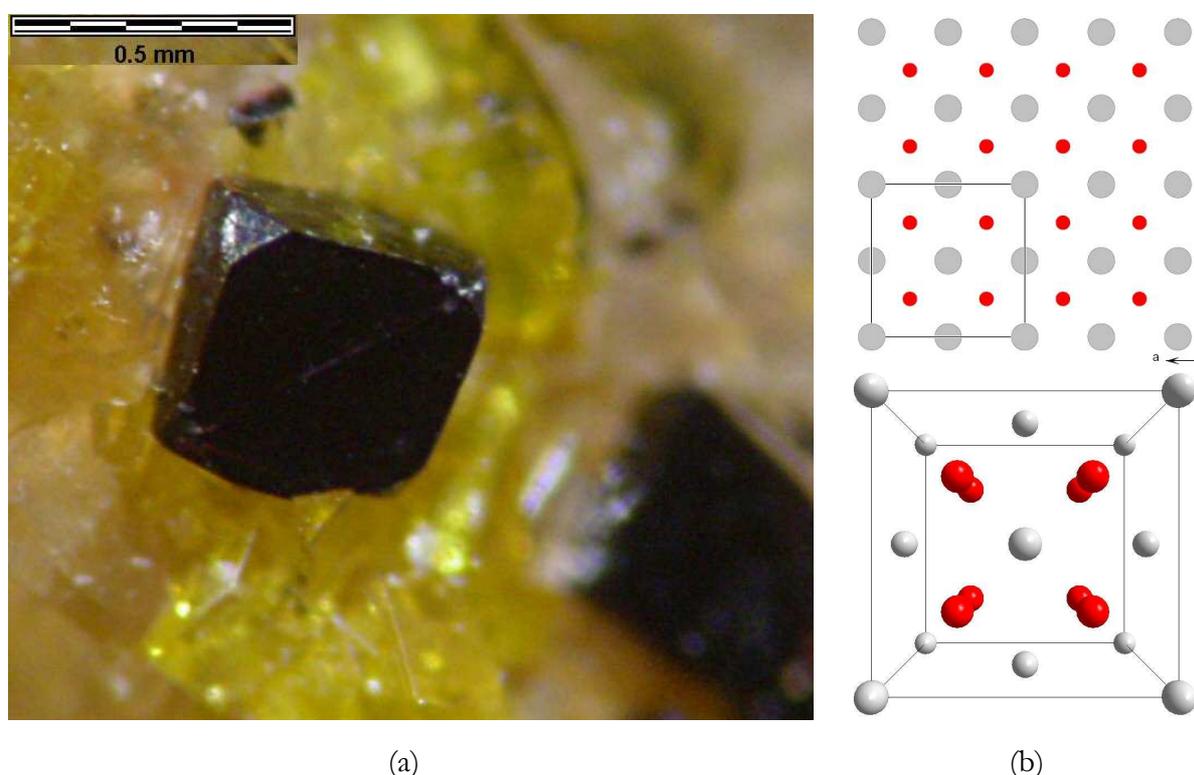


Figure I.1: Cristal cubique d'Uraninite [SCH-2005] sur matrice jaune d'Uranophane (a) et structure fluorine de UO_2 (b) (en gris, les atomes d'uranium et en rouge, les atomes d'oxygène).

Le degré d'oxydation +IV est relativement rare dans les oxydes, néanmoins c'est à ce degré d'oxydation que l'uranium existe dans UO_2 (uraninite) qui constitue le combustible des REP (réacteur à eau pressurisée). La structure de UO_2 est de type fluorine (Figure I.1), l'uranium y est présent en coordination cubique avec 8 atomes d'oxygène et des distances U-O de 2.43 Å [HUT-1987]. L'uranium existe rarement au degré d'oxydation +V. Seuls deux composés existent à l'état naturel, la wyartite $Ca[U^{5+}(UO_2)_2(CO_3)O_4(OH)] \cdot 7H_2O$ [BUR-1999b] et la wyartite déshydratée $Ca(CO_3)[U^{5+}(UO_2)_2O_4(OH)] \cdot 3H_2O$ [HAW-2006]. L'uranium y est présent en environnement octaédrique très déformé, les distances U-O n'indiquant pas cependant la présence de l'ion UO_2^+ . Il existe également dans quelques oxydes tels que les uranates MUO_3

(M=Na, K, Rb) de structure type pérovskite [VBE-2004] où son environnement est octaédrique avec des distances U-O comprises entre 1.9 et 2.2 Å.

Dans ce travail nous nous intéresserons plus particulièrement aux espèces oxydées contenant l'uranium (VI). L'uranium (VI) est parfois présent sous forme d'ion U^{6+} . Il adopte alors un environnement octaédrique, comme dans la phase δ - UO_3 , de structure type ReO_3 avec des distances U-O de 2.08 Å [WEL-1988] ou dans les uranates α - Li_6UO_6 [HAU-1973] ou α - Ca_3UO_6 [RIE-1966] avec des distances U-O de 2.07 Å.

Plus souvent, l'uranium (VI) est présent sous forme d'ion uranyle UO_2^{2+} . En effet, naturellement en milieu aqueux et oxydant, en l'absence de fluorures, l'uranium à son degré d'oxydation (VI) se lie fortement à deux atomes d'oxygène formant l'ion uranyle linéaire UO_2^{2+} . Les deux liaisons U-O de l'ion uranyle UO_2^{2+} ont un caractère covalent et sont considérées comme des liaisons doubles $U=O$, avec des distances de l'ordre de 1.8 Å [BUR-1998].

L'espèce chimique complétée par des oxygènes équatoriaux $(UO_2)O_x$ est prépondérante dans les solides et en solution dans les milieux où le pH est environ 5. En effet, l'uranium ne peut se suffire des deux atomes d'oxygène pour compléter sa valence. On va donc retrouver l'uranium avec des coordinations équatoriales $(UO_2)O_x$ avec $x=4, 5$ ou 6 atomes d'oxygène. Les polyèdres formés prendront la forme d'une bipyramide à base rectangulaire pour $x=4$ $(UO_2)O_4$, d'une bipyramide à base pentagonale pour $x=5$ $(UO_2)O_5$, et enfin d'une bipyramide à base hexagonale pour $x=6$ $(UO_2)O_6$ (Figure I.2).

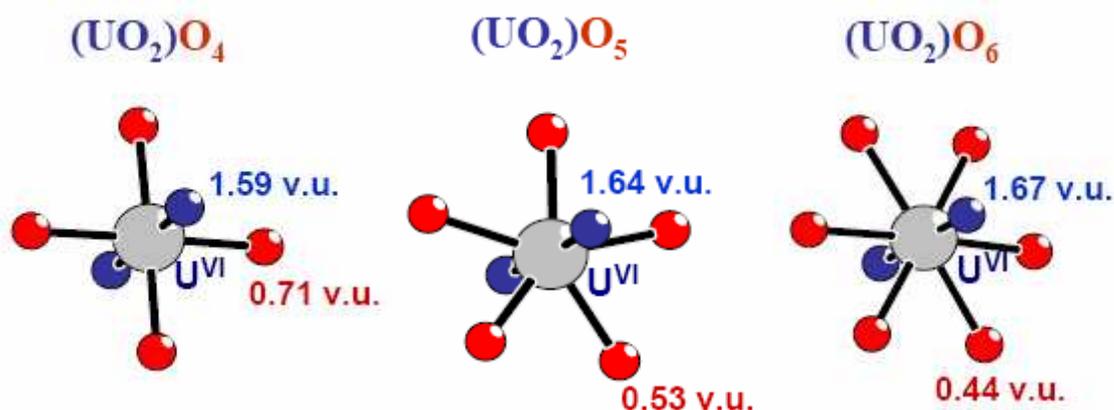


Figure I.2: Environnement bipyramidal à base rectangulaire, pentagonale et hexagonale de l'atome d'uranium au degré +VI, avec les valences de liaison pour les atomes d'oxygène des ions uranyle (en bleu) et les atomes d'oxygène équatoriaux (en rouge) [BUR-2005].

La formation des composés naturels contenant l'ion uranyle est fortement liée à la composition chimique des eaux souterraines et aux solubilités relatives des différents minéraux présents dans le milieu. L'association entre uranyle et oxoanion dépendant très fortement du

milieu, il en résulte une très forte disparité géographique due à la présence ou non de certains éléments dans ce milieu (Figure I.3).

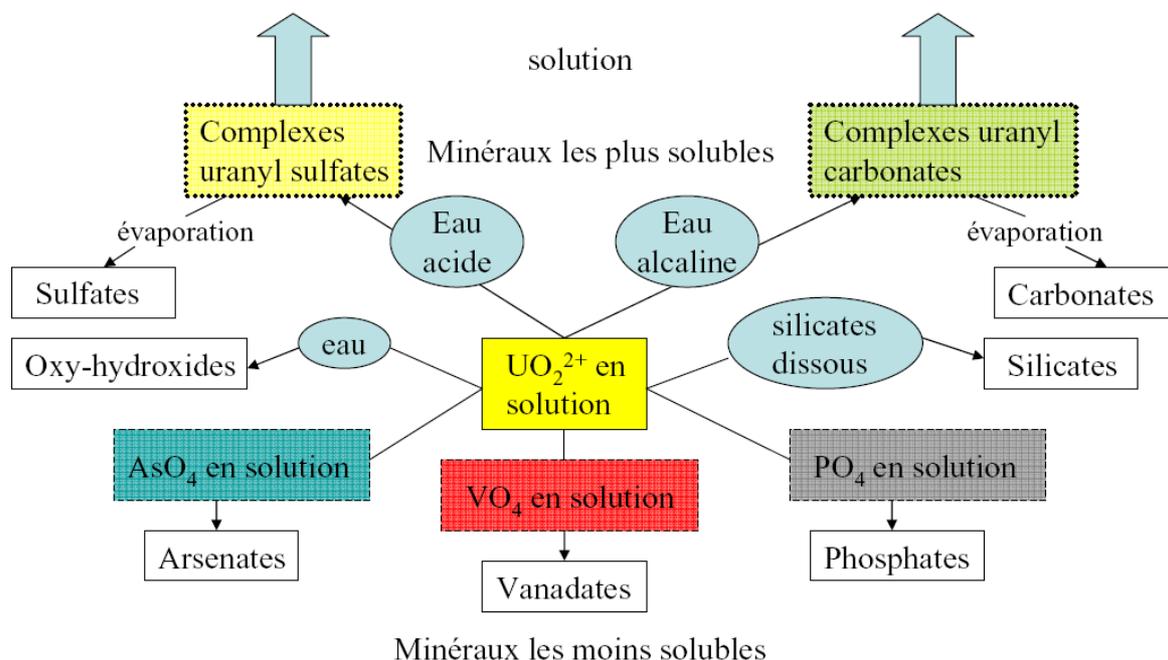


Figure I.3: Représentation schématique de la paragenèse des composés uranyle oxoanion les plus importants, allant des minéraux (cadres noirs à fond blanc) les plus solubles en haut aux moins solubles en bas [GAR-1959].

Nous allons à présent nous intéresser aux minéraux les plus nombreux dans la nature, soit les uranyl-sulfates, oxy-hydroxydes, carbonates, silicates, arsenates, phosphates et vanadates.

I.2 Les composés uranyle-oxoanions SO_4^{2-} , OH^- , CO_3^{2-} , SiO_4^{4-}

Les sulfates d'uranyle se trouvent uniquement là où des quantités importantes de sulfites sont oxydées, donnant de grandes concentrations de sulfates dans les eaux souterraines. Les eaux souterraines contenant des complexes uranyle-sulfate sont très peu acides ($\sim \text{pH}=6$) [OND-1997]. La complexation des ions uranyles avec les sulfates dissous se produit en solution. Par évaporation, on peut trouver les espèces minérales solides, bien que ces dernières se redissolvent rapidement après contact avec l'eau. Ces minéraux apparaissent principalement dans des milieux où les carbonates ne sont pas prépondérants, ceci étant dû à la non concomitance des domaines de pH de prépondérance de ces deux espèces en solution. On trouve 19 espèces différentes d'uranyle-sulfates dans la nature, avec des types particuliers de structure, de type zippeite $\text{K}_4(\text{UO}_2)_6(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Figures I.4 et I.5), uranopilite $(\text{UO}_2)_6(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, ou rabejacite $\text{Ca}(\text{UO}_2)_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

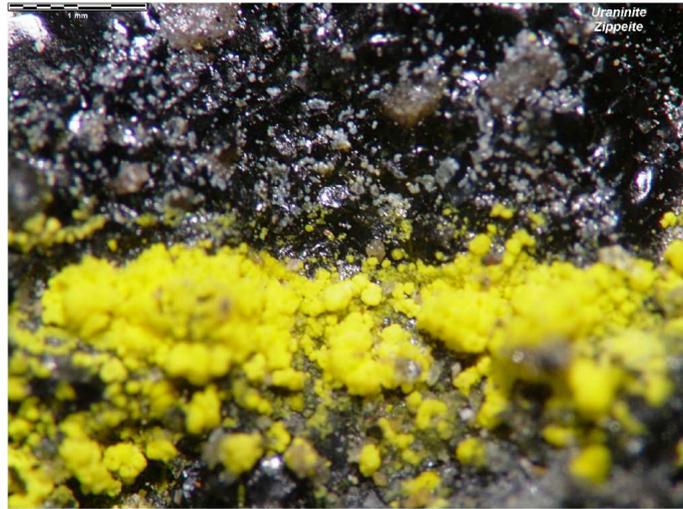


Figure I.4: Zippeite sur uraninite (Jackpile Mine, Laguna District, Cibole City, Nouveau Mexique, USA) [SCH-2005].

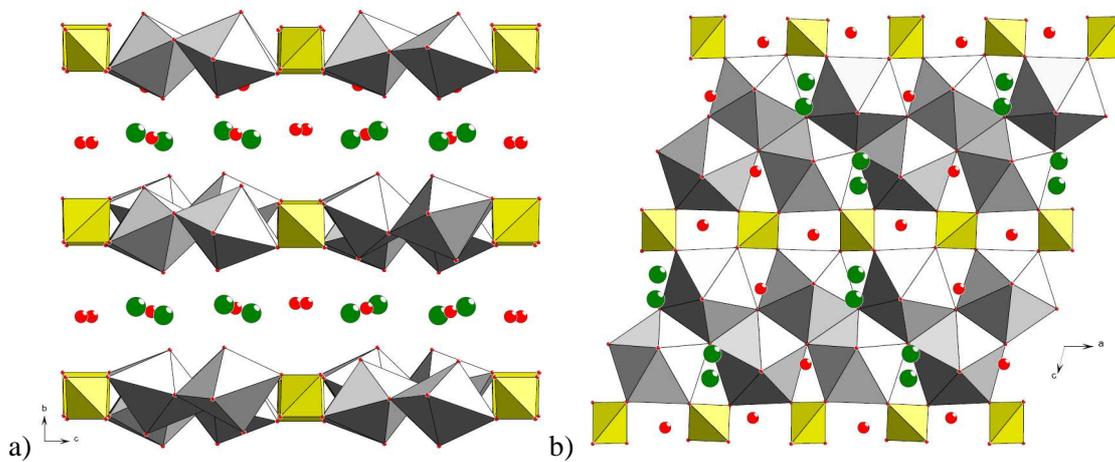


Figure I.5: Vues de la structure de la zippeite dans les directions [100] (a) et [010] (b), polyèdres UO_7 en gris et SO_4 en jaune.

Les uranyle-sulfates n'existent pas sous la forme simple $(UO_2)_x(SO_4)_y$, mais sont constamment associés à des ions hydroxyde voire d'autres oxoanions (dans les coconinoïtes ou schrökingérites). La formation de ces complexes sulfates se fait par abaissement progressif du pH de la solution sous peine de ne voir se former que des complexes uranyle-oxy-hydroxyde [BRI-1982]. Les oxy-hydroxydes d'uranyle peuvent s'écrire sous la forme $M_n[(UO_2)_xO_y(OH)_z] \cdot mH_2O$. M étant un cation divalent (Ca^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}), comme par exemple la becquerélite $Ca(UO_2)_6O_4(OH)_6 \cdot 8H_2O$, Figures I.6 et I.7).

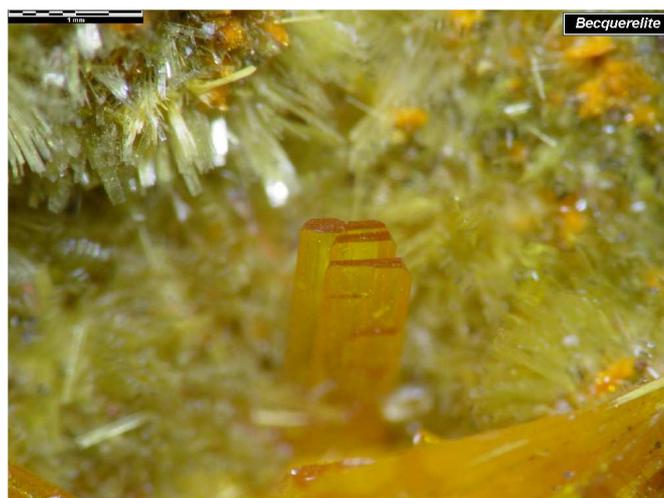


Figure I.6 : Becquerelite, Shinkolobwe mine (Kasolo mine), Kolwezi, Shaba (Katanga), Congo [SCH-2005].

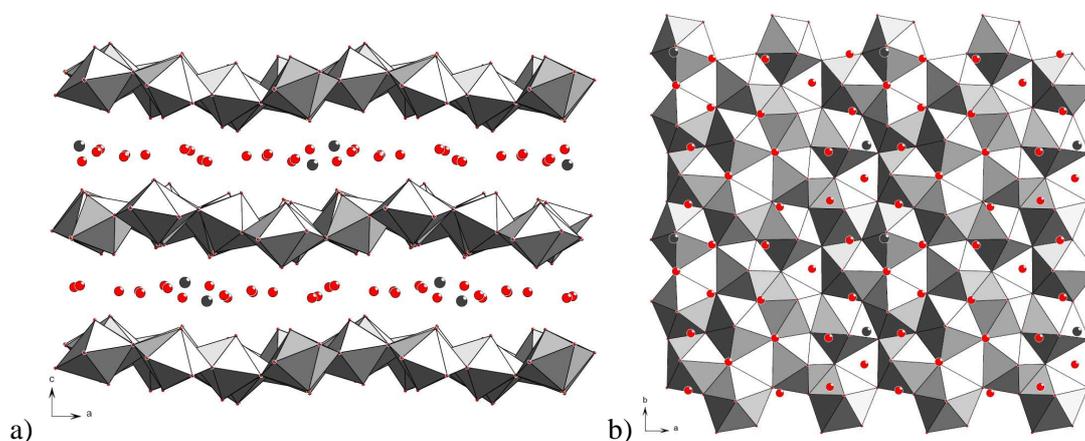


Figure I.7: Vues de la structure de la Becquerelite dans les directions $[010]$ (a) et $[001]$ (b), polyèdres UO_7 en gris, atomes de calcium en noir et molécules d'eau en rouge.

Les oxy-hydroxides d'uranyle se forment en solution dans les milieux riches en uranium, et plus particulièrement dans les zones géologiques de gisements en uraninite UO_2 . Lors de la dissolution des minerais d'uraninite ou de leur corrosion, on retrouve l'uranium en solution sous forme d'ions uranyle, mais c'est à la surface de ce minéral que se forment en général les complexes uranyle-oxy-hydroxyde. L'intérêt de ces minerais est de donner un aperçu du premier devenir des combustibles en stockage géologique.

Dans les milieux qui présentent de fortes concentrations en ions carbonate, les minéraux résultent de l'association des ions uranyle et des ions carbonate, à conditions que les conditions d'évaporation soient fortes et que la fugacité du CO_2 en solution soit plus élevée qu'en atmosphère [GAR-1959].

La majorité de ces minéraux se dissout très vite en milieu aqueux ; les complexes formés en solutions à pH presque neutre sont les plus stables et sont les principaux contributeurs de la migration de l'uranium dans les eaux souterraines [LAN-1978].

Les minéraux les plus communs de ce groupe sont la schroekingerite et la liebigite (Figures I.8 et I.9). Les deux sont des tricarbonates et ont pour formule : $\text{NaCa}_3(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3(\text{SO}_4)\text{F}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ca}_2(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ [GAI-1997].



Figure I.8 : Cristaux de liebigite, Mas d'Alery, Herault, France [SCH-2005].

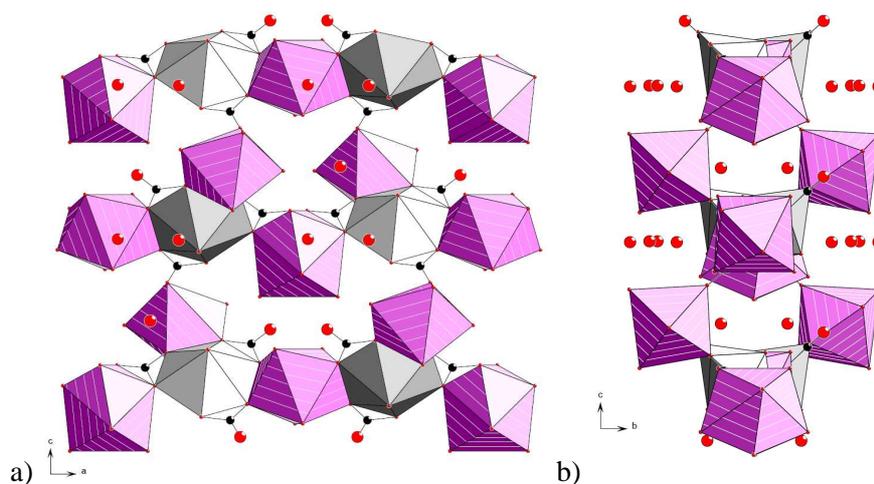


Figure I.9: Vues de la structure de la liebigite dans les directions [010] (a) et [001] (b), polyèdres UO_7 en gris et CaO_8 en mauve.

Un des minéraux très rare mais néanmoins notable parmi les carbonates d'uranyle est l'urancalcarite, $\text{Ca}_2(\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)(\text{OH})_6\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [DEL-1984], probablement produit par l'altération d'un uranyle-carbonate minéral majeur, la wyartite $\text{Ca}[\text{U}^{5+}(\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)\text{O}_4(\text{OH})]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [BUR-1999b], rare minéral à présenter l'uranium en degré d'oxydation +V. L'urancalcarite est notable par le fait qu'il se trouve dans les gisements de la mine de Shinkolobwe, Shaba, république démocratique du Congo, sur le minéral d'Uraninite UO_2 et y est associé aux minéraux tels que la wyartite, la masuyite (un uranyle-oxy-hydroxyde) et surtout à l'uranophane, un uranyle-silicate.

Les silicates d'uranyle constituent le groupe le plus important de minéraux uranyle-oxoanion. Ceci est dû à l'omniprésence de silicates dissous dans les eaux souterraines. Les minéraux primaires de ce groupe sont la coffinite, $U(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$, et l'uranothorite $(Th,U)SiO_4$. La coffinite est un important minerai source d'uranium fréquemment trouvé avec l'Uraninite, dont il est peu distinguable à l'œil nu. Ce minerai est très peu soluble dans un milieu réducteur. L'uranothorite est une variété de minéraux de thorium contenant jusqu'à 12% d'uranium, et ne se rencontre que dans des gneiss fracturés.

L'uranophane (Figure I.10), $Ca(UO_2)_2(SiO_3OH)_2 \cdot 5H_2O$ [GIN-1988], est le minéral secondaire le plus commun. Il est trouvé dans une grande variété d'environnements, mais principalement dans des pegmatites et des granits, sous forme de dépôts sur d'autres minéraux ou sous forme d'aiguilles fibreuses. Il est considéré comme étant probablement un des minéraux les plus abondants après l'uraninite.



Figure I.10 : Uranophane, Faraday Mine, Bancroft, Ontario, Canada [SCH-2005].

L'uranophane précipite à partir d'eaux riches en silicates et en calcium dont le pH est neutre ou alcalin. Il peut rester stable dans certains environnements plus d'une centaine de milliers d'années, d'où son intérêt pour le stockage de déchets [FIN-1996a]. Ce minéral, très intéressant du point de vue de sa stabilité, a donné son nom à une topologie de feuillet que nous retrouverons dans la suite de ce travail. Nous allons donc décrire précisément sa structure cristalline. L'uranophane possède une symétrie monoclinique, il cristallise dans le groupe d'espace $P2_1$ avec les paramètres de maille, $a=15.909(6)$ Å, $b=7.002(3)$ Å, $c=6.665(3)$ Å et $\beta=97.27(4)^\circ$. La maille de ce composé contient 2 sites uranium et 2 sites silicium totalement occupés.

Les atomes d'uranium U(1) et U(2) forment avec deux atomes d'oxygène des liaisons U-O courtes, 1.80(1) à 1.81(1) Å, avec un angle O-U-O de 180° caractéristique de la présence d'ions uranyle UO_2^{2+} . L'environnement des atomes d'uranium est complété par 5 atomes d'oxygène

équatoriaux dont les longueurs de liaisons U-O sont plus élevées que les précédentes, de 2.24(1) à 2.46(2) Å (tableau I.1). L'environnement heptacoordonné de l'uranium est sous forme de bipyramide à base pentagonale. Les atomes de silicium sont, quand à eux, dans un environnement classique tétraédrique (Figure I.11). Un atome d'hydrogène est lié à un atome d'oxygène conduisant au tétraèdre de formule SiO₃OH.

Tableau I.1 : Distances U-O et angles O-U-O dans l'uranophane [GIN-1988].

Polyèdres UO ₇			
U1—O1	1.81(1)	U2—O2	1.81(1)
U1—O3	1.80(1)	U2—O4	1.80(1)
O(1)-U(1)-O(3)	178.8(5)	O(2)-U(2)-O(4)	178.8(5)
U1—O7i	2.44(1)	U2—O10iv	2.24(1)
U1—O5i	2.46(2)	U2—O6	2.30(1)
U1—O7ii	2.30(1)	U2—O8v	2.44(1)
U1—O9iii	2.24(1)	U2—O6v	2.46(2)
U1—O5	2.30(1)	U2—O8vi	2.29(1)

Codes de symétrie: (i) -x, 0.5+y, -z; (ii) x, 1+y, z; (iii) -x, 0.5+y, 1-z; (iv) -1-x, -0.5+y, -1-z; (v) -1-x, -0.5+y, -z; (vi) x, -1+y, z.

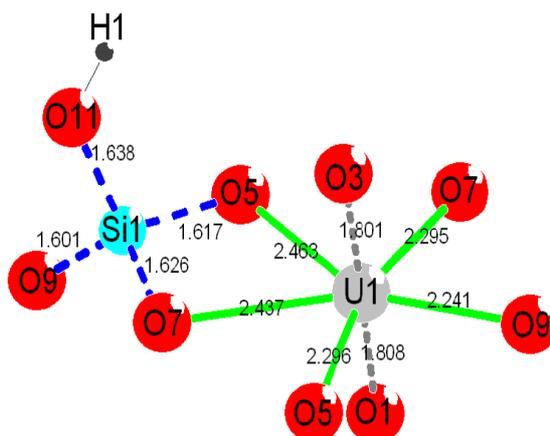


Figure I.11 : Environnement de l'uranium et du silicium dans l'uranophane.

Les bipyramides à base pentagonale UO₇ sont reliées entre elles par les arêtes O(5)-O(7) pour former des rubans unidimensionnels infinis $\infty^1(\text{UO}_5)$. Ces rubans sont reliés entre eux par les tétraèdres SiO₃OH. L'assemblage est bidimensionnel et forme la couche type uranophane de formule $\infty^2[(\text{UO}_2)(\text{SiO}_3\text{OH})]$, représentée sur la figure I.12.

La formule générale d'une couche de type uranophane s'écrira $\infty[(\text{UO}_2)(\text{XO}_4)]^m$, où X peut être Si, As, P, V, etc... et un des atomes d'oxygène du tétraèdre XO₄ peut être remplacé par un groupement OH. Nous retrouverons ce type de couches tout au long de la thèse.

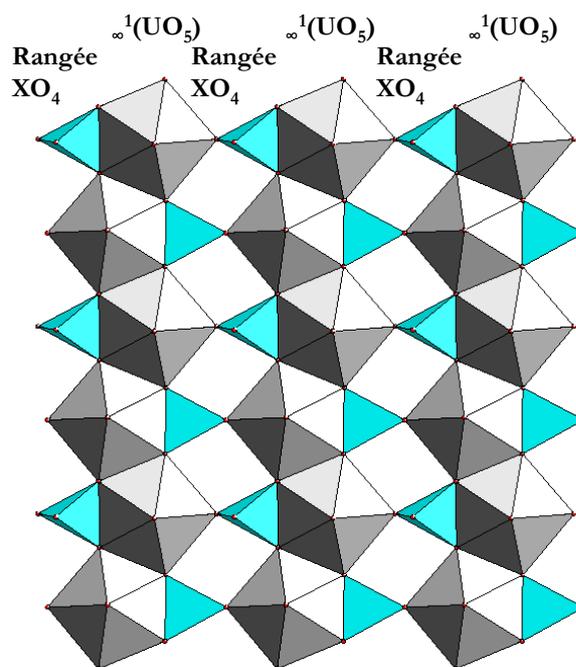


Figure I.12: Feuillet de type uranophane vu dans le plan (100).

Dans le cas particulier de la couche du minéral uranophane, les tétraèdres SiO_3OH ont leur groupement OH dans l'espace intercouche. La plus courte des liaisons Si-O 1.60(3) Å est celle qui lie le tétraèdre à une pointe de bipyramide UO_7 , tandis que la liaison Si-O 1.64(3) Å la plus longue est dirigée vers l'espace interfeuillet (Tableau I.2).

Tableau I.2 : Distances Si-O dans l'uranophane [GIN-1988].

Si - O tétraèdres silicates			
Si1—O7	1.63(2)	Si2—O12	1.64(3)
Si1—O11	1.64(3)	Si2—O8	1.63(2)
Si1—O9	1.60(3)	Si2—O6	1.62(1)
Si1—O5	1.62(1)	Si2—O10	1.60(3)
Codes de symétrie: (i) $-x, 0.5+y, -z$; (ii) $x, 1+y, z$; (iii) $-x, 0.5+y, 1-z$; (iv) $-1-x, -0.5+y, -1-z$; (v) $-1-x, -0.5+y, -z$; (vi) $x, -1+y, z$.			

Les cations Ca^{2+} et les molécules d'eau sont présents dans l'espace interfeuillet ; ils servent d'une part à compenser la charge négative du feuillet et d'autre part à assurer la cohésion entre les feuillets.

Ce composé est connu pour être très stable dans certains environnements jusqu'à 100000 ans [FIN-1996b]. D'autres minéraux sont également très stables : il s'agit des uranyle-vanadates qui constituent le cœur de cette thèse. La partie suivante est donc consacrée à la description de cette classe de composés.

I.3 Les vanadates d'uranyle

Les plus vieux minéraux contenant à la fois l'uranium et le vanadium sont estimés à 350000 ans [KAU-1989]. Ces minéraux constituent une famille particulièrement importante des minerais secondaires de l'uranium.

Dans la nature il existe 15 composés contenant de l'uranium et du vanadium, dont 13 font partie d'une même famille, la famille carnotite (tableau I.3).

Les espèces naturelles de type carnotite les plus répandues sont la carnotite $K_2(UO_2)_2V_2O_8 \cdot 3H_2O$ (Figure I.13), la tyuyamunite $Ca(UO_2)_2V_2O_8 \cdot 5-8 \cdot H_2O$ et la francevillite $(Ba, Pb)(UO_2)_2V_2O_8 \cdot 5 \cdot H_2O$, correspondant à un rapport U/V = 1 [BRA-1957, CES-1968, CES-1971, HIL-1924, MER-1986, ROG-1966, SHA-1975, VAE-1924]. Les uranyle-vanadates de type carnotite ont été signalés pour la première fois en 1830 par Berzelius [BER-1830], puis en 1887 par Carnot [CAR-1887] en synthétisant le composé d'ammonium analogue de la carnotite, de formule $(NH_4)_2(UO_2)_2V_2O_8 \cdot H_2O$.

Tableau I.3: Les minéraux naturels contenant de l'uranium et de vanadium.

%U	Nom	Formule Chimique	U/V
62.19% U	Ferghanite	$(UO_2)_3V_2O_8 \cdot 6H_2O$	3/2
55.10% U	Metatyuyamunite	$Ca(UO_2)_2V_2O_8 \cdot 3H_2O$	1
53.20% U	Vanuranylite	$(H_3O, Ba, Ca, K)_{1.6}(UO_2)_2V_2O_8 \cdot 4H_2O$	1
52.77% U	Carnotite	$K_2(UO_2)_2V_2O_8 \cdot 3H_2O$	1
51.85% U	Tyuyamunite	$Ca(UO_2)_2V_2O_8 \cdot 5-8H_2O$	1
51.52% U	Strelkinite	$Na_2(UO_2)_2V_2O_8 \cdot 6H_2O$	1
49.69% U	Metavanuralite	$Al(UO_2)_2(VO_4)_2(OH) \cdot 8H_2O$	1
48.84% U	Margaritasite	$(Cs, K, H_3O)_2(UO_2)_2V_2O_8 \cdot H_2O$	1
48.64% U	Francevillite	$(Ba, Pb)(UO_2)_2V_2O_8 \cdot 5H_2O$	1
47.65% U	Fritzscheite	$Mn(UO_2)_2[(V, P)O_4]_2 \cdot 4H_2O$	1
47.36% U	Sengierite	$Cu_2(UO_2)_2V_2O_8 \cdot 6H_2O$	1
47.04% U	Vanuralite	$Al(UO_2)_2V_2O_8(OH) \cdot 11H_2O$	1
44.61% U	Curienite	$Pb(UO_2)_2V_2O_8 \cdot 5H_2O$	1
34.30% U	Uvanite	$U_2V_6O_{21} \cdot 15H_2O$	2/3
26.07% U	Rauvite	$Ca(UO_2)_2V_{10}O_{28} \cdot 16H_2O$	2/5

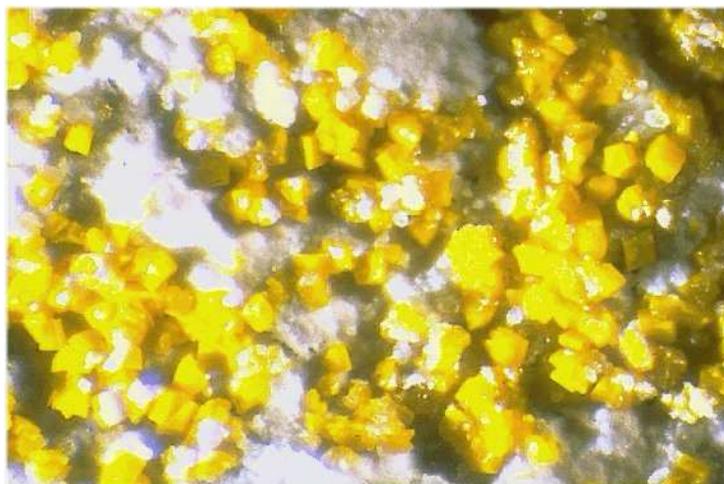


Figure I.13 : Carnotite naturelle, Anderson Mine, Yavapai County, USA [SCH-2005].

Plusieurs autres études sur les composés avec des cations monovalents $M_2(UO_2)_2V_2O_8$ ($M = Na, K, Rb, Cs, Ag, Tl...$) ou divalents $M(UO_2)_2V_2O_8$ ($M = Sr, Ca, Pb, Ni, Zn...$) ont suivi [ALE-1974, ALE-2004, APP-1957, APP-1965, BAL-1913, BAR-1958, BOR-1970, BOT-1976, BRA-1963, CAN-1924, CES-1968, CES-1970, DIC-1992, DIO-1973, DON-1955, LEW-1940, PIR-1980, SAA-2001, SUN-1949, WEN-1982], mais de nombreuses zones d'ombre persistaient du point de vue structural et chimique, surtout pour la coordination des atomes de vanadium et pour les taux d'hydratation des différents composés synthétisés. De ce fait, les vanadates d'uranyle de type carnotite ont été les premiers composés à base d'ion uranyle $(UO_2)^{2+}$ et d'oxoanions $X_mO_n^{p-}$ étudiés au laboratoire [ABR-1993, SAA-1994].

Tous ces composés ont une structure cristalline obtenue par empilement de couches infinies $\infty[(UO_2)_2V_2O_8]^{2-}$, ayant une topologie anionique de type francevillite [BUR-1996] (Figure I.14a). La topologie anionique est formée de traits qui relient les atomes d'oxygène pour former des polygones. Dans le cas de la topologie francevillite les polygones formés sont des pentagones, des carrés et des triangles. Dans la couche de type carnotite les pentagones sont occupés par les atomes d'uranium, les carrés par les atomes de vanadium et les triangles sont vides (Figure I.14b).

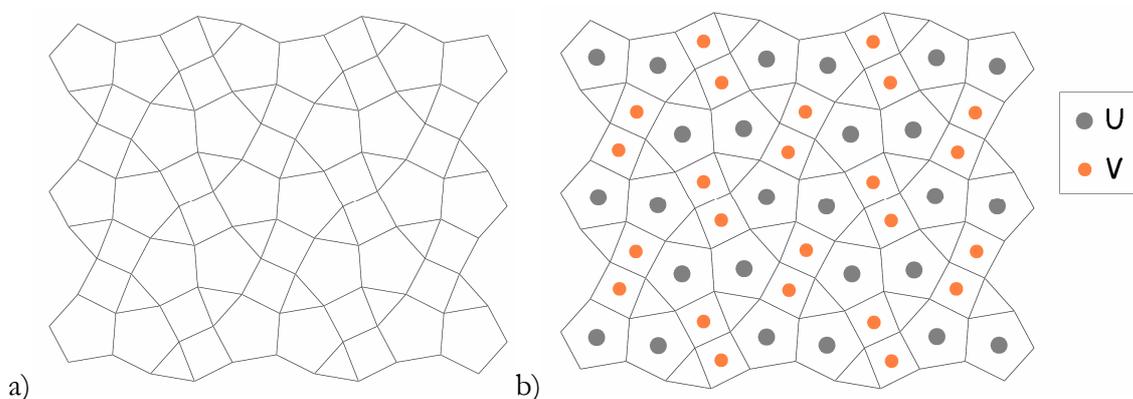


Figure I.14 : Topologie francevillite (a) et occupation des différents sites par les atomes U et V dans la carnotite (b).

La couche de type carnotite résulte de l'association d'ions uranyle sous forme de bipyramides à base pentagonale $(\text{UO}_2)_\text{O}_5$ et de divanadates V_2O_8 constitués de deux pyramides à base carrée VO_5 reliées par une arête. Les deux pyramides à base carrée VO_5 peuvent être déduites l'une de l'autre par un centre d'inversion localisé au milieu de l'arête commune. Les cations mono ou divalents sont localisés entre les couches. La structure de la carnotite anhydre $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8$ est donnée dans la figure I.15 à titre d'exemple. Dans ce cas, les ions potassium sont situés à l'aplomb des triangles et assurent la cohésion de la structure.

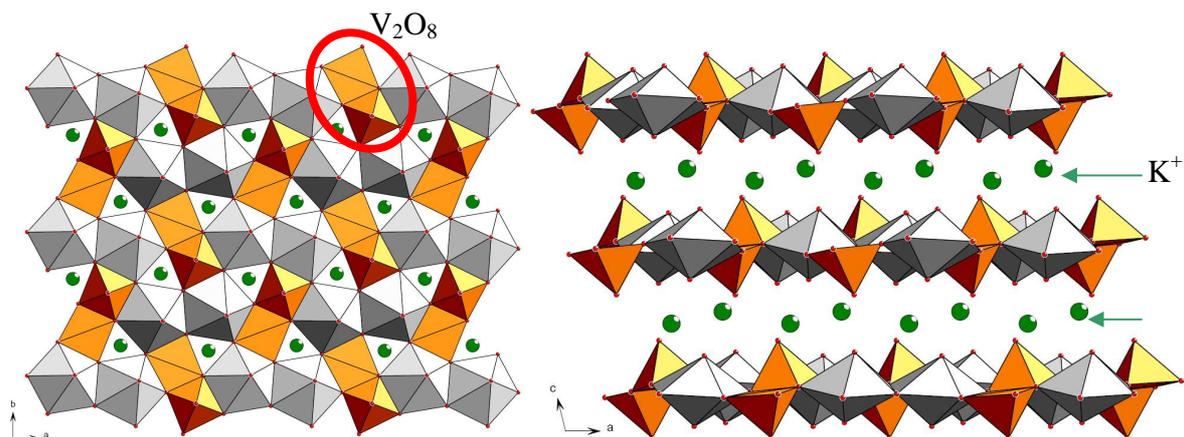


Figure I.15 : Couches $[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8]^{2-}$ dans la carnotite anhydre $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8$.

Les composés de type carnotite peuvent présenter plusieurs conformères de feuillet suivant l'orientation des divanadates V_2O_8 dans une couche. Ainsi l'orientation du sommet apical des polyèdres de vanadium peut conduire à deux types de couches notées P ou P' (Figure I.16) selon que les pyramides à base carrée VO_5 pointent vers le haut par rapport au plan (rouge) ou vers le bas (vert).

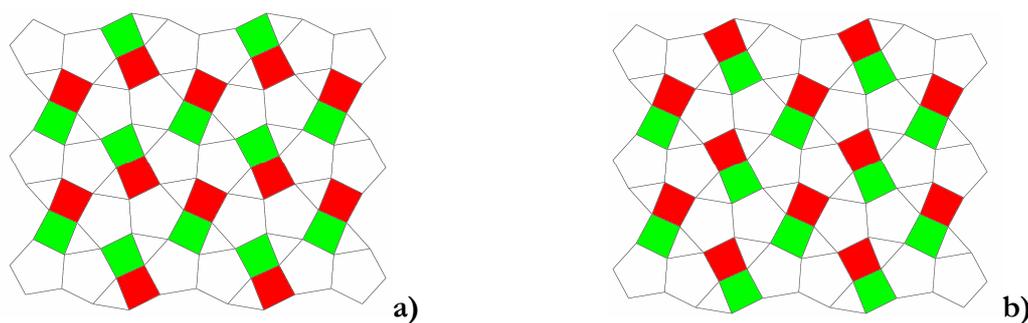


Figure I.16: (a) Couche P dans les structures contenant des cations monovalents et divalents. (b) Couche P' des composés 1,4-diméthylpiperazine et éthylène-diamine uranyle-vanadates.

Dans le cas des composés $\text{A}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ où A est un cation monovalent, la symétrie cristalline est monoclinique et l'empilement des couches parallèles au plan (100) est du type PPPP, (Figure I.17a). Pour la famille des carnotites $\text{A}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ où A est un cation inorganique divalent, le réseau cristallin est orthorhombique et l'empilement de couche est de

type P \bar{b} P \bar{b} , (Figure. I.17b) où la couche b est l'image de la couche P par un miroir m parallèle au plan (100).

Une première recherche de composés hybrides organique-inorganiques contenant des atomes d'uranium et de vanadium a conduit à la synthèse par voie hydrothermale d'une nouvelle famille de composés de type carnotite (Annexe I Tableau AI.1, Annexe II Tableau AII.1), contenant des amines dans l'espace intercouche [RIV-2007].

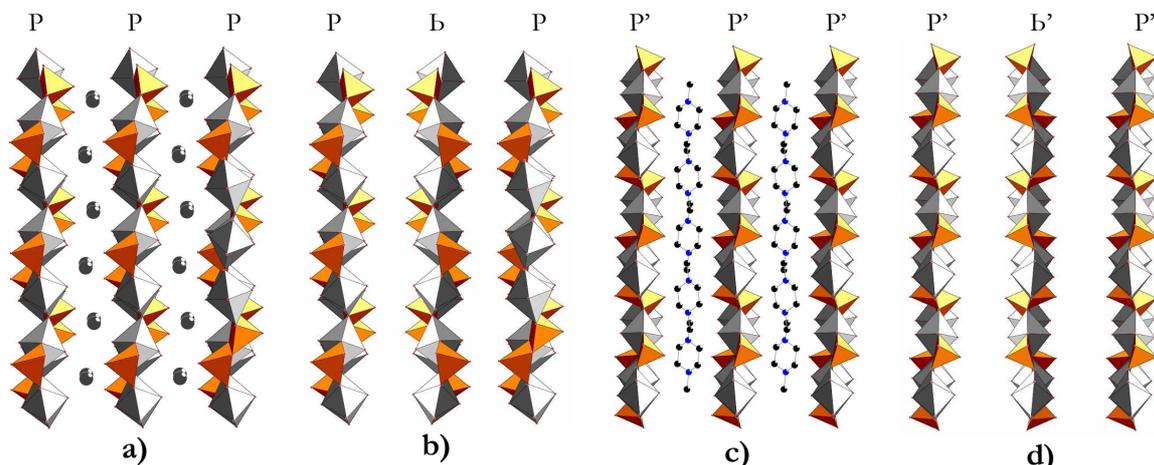


Figure I.17 : Vue perpendiculaire aux couches des empilements dans les composés de type carnotite: cations monovalents (a), cations inorganiques divalents et 1,3-diaminopropane (b), 1,4-diméthylpiperazine (c) et éthylène-diamine (d).

Le composé obtenu à partir de l'amine 1,3-diaminopropane (dap) possède des feuillets et un empilement des couches identiques à ceux des carnotites de cations inorganiques divalents (Figure I.17b). Avec les diamines 1,4-diméthylpiperazine (dmpip) et 1,2-éthylènediamine (en), l'empilement des couches est, respectivement, de type P'P'P' (Figure I.17c), et de type P'B'P' (Figure I.17d), où la couche b' est obtenue à partir de la couche P' par un axe de rotation d'ordre 2 autour de la direction [001].

L'ensemble des composés d'uranium et de vanadium de type carnotite naturels et synthétisés est répertorié dans le tableau I.4.

Des composés du système binaire UO_3 - V_2O_5 ont également été décrits, et ils peuvent être classés en deux catégories :

- ◆ Ceux où le vanadium et l'uranium sont aux degrés d'oxydation maximum : $(UO_2)_3(VO_4)_2 \cdot 5H_2O$ [SAA-2000] préparé par voie hydrothermale, $U_2V_2O_{11}$ [BOB-1964, BOT-1976, TAN-1995] et UV_2O_8 [BOB-1964, CHI-1995] obtenus par réaction à l'état solide sous air.
- ◆ Les oxydes partiellement réduits :
 - i. UVO_5 (U(V), V(V)) et UV_3O_{10} (U(VI), V(IV), V(V)) préparés par réaction entre U_3O_8 ou UO_3 et V_2O_5 à 650° sous vide ou par réduction sous vide de $U_2V_2O_{11}$ et UV_2O_8 , respectivement.

- ii. UV_2O_6 (U(IV), V(IV)) obtenu à partir d'un mélange $UO_2 - V_2O_5$ vers $1000^\circ C$ sous argon. Il faut noter aussi qu'une oxydation lente de UV_3O_{10} sous flux d'oxygène conduit à $U_2V_6O_{21}$, dont les paramètres de maille sont très proches de ceux de UV_3O_{10} [BOB-1964].

Le composé UV_2O_8 de maille orthorhombique et de groupe spatial $Pnma$, présente un arrangement tridimensionnel [CHI-1995, MAH-1970], basé sur l'association de deux chaînes infinies : la chaîne ${}^\infty[UO_6]$ formée par des pyramides à base pentagonale $(UO_2)O_5$ partageant deux sommets et la chaîne ${}^\infty[VO_3]$ obtenue à partir de tétraèdres VO_4 reliés par des sommets (Figure I.18a). Ces deux chaînes infinies partagent des sommets pour former une couche ${}^2[UVO_7]{}^3$ parallèle au plan (010) (Figure I.18a). Ces feuillettes sont reliés, à la fois par des sommets et par des chaînes vanadates ${}^\infty[VO_3]$ pour former un assemblage tridimensionnel, libérant des tunnels rectangulaires parallèles à la direction [100] (Figure I.18b).

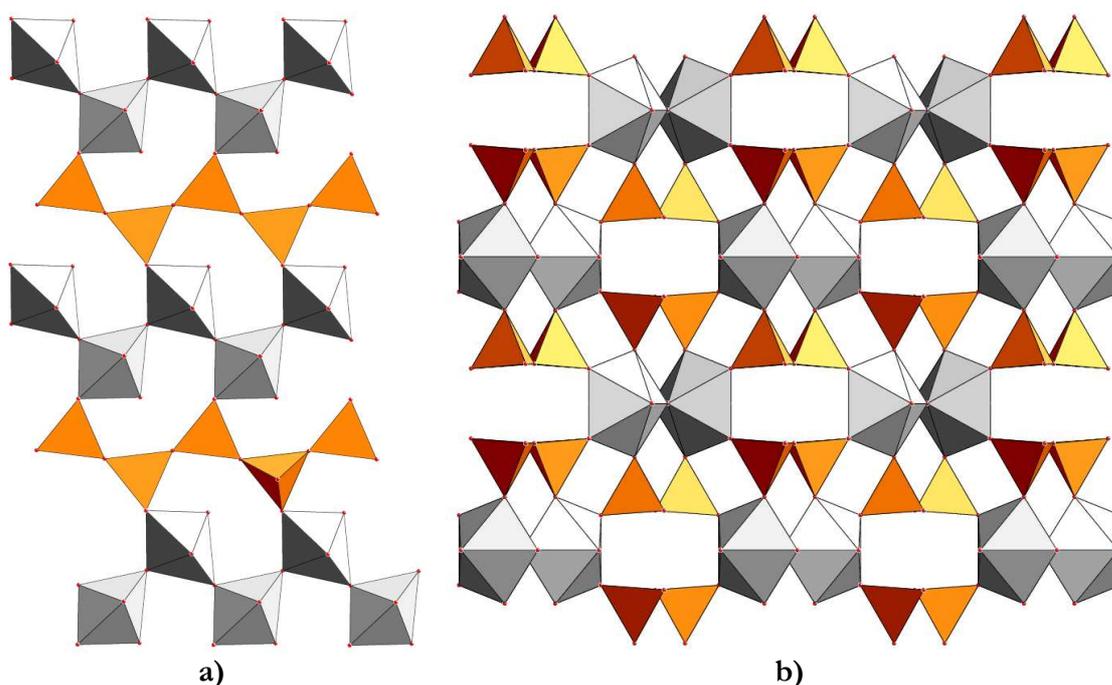


Figure I.18 : Vues du composé UV_2O_8 dans les directions [010] (a) et [100] (b).

La structure du composé $U_2V_2O_{11}$ ou $[(UO_2)_2V_2O_7]$ résulte de l'association de groupements divanadates V_2O_7 , formés de deux tétraèdres VO_4 reliés par un atome d'oxygène occupant un centre de symétrie, et d'ions uranyle en environnement bipyramidal à base pentagonale $(UO_2)O_5$ (Figure I.19).

Tableau I.4: Les uranyles vanadates naturels et synthétisés contenant le feuillet carnotite.

^a synth = matériau synthétique ^b Pour certains composés, la maille a été transformée afin que les paramètres correspondant à la couche soient toujours selon b et c **G.E. :Groupe d'Espace**

Nom ^a	Formule	G. E. ^b	a	b	c	α	β	γ	Réf.
Synth.	Na ₂ (UO ₂) ₂ V ₂ O ₈	P2 ₁ /c	5.993(2)	8.344(2)	10.417(2)	90	100.38(3)	90	BAR-1958, SAA-1994
Carnotite, synth	K ₂ (UO ₂) ₂ V ₂ O ₈	P2 ₁ /c	6.599(1)	8.403(2)	10.465(2)	90	104.01(2)	90	APP-1965, BAR-1958, CAR-1887, SAA-1994, SUN-1949, WEN-1982
Synth.	Rb ₂ (UO ₂) ₂ V ₂ O ₈	P2 ₁ /c	6.904(1)	8.406(1)	10.472(2)	90	105.45(1)	90	BAR-1958, SAA-1994
Margaritasite, Synth.	Cs ₂ (UO ₂) ₂ V ₂ O ₈	P2 ₁ /c	7.307(1)	8.449(1)	10.525(2)	90	106.04(1)	90	APP-1965, BAR-1958, DIC-1992, SAA-1994, WEN-1982
Synth.	Ag ₂ (UO ₂) ₂ V ₂ O ₈	P2 ₁ /c	5.900(1)	8.363(2)	10.425(2)	90	100.58(2)	90	SAA-1994, WEN-1982
Synth.	Tl ₂ (UO ₂) ₂ V ₂ O ₈	P2 ₁ /c	6.802(1)	8.399(2)	10.473(1)	90	105.47(1)	90	BAR-1958, SAA-1994, WEN-1982
Synth.	(NH ₄) ₂ (UO ₂) ₂ V ₂ O ₈	P2 ₁ /c	6.886(1)	8.375(1)	10.468(1)	90	106.07(1)	90	SAA-1994
Synth.	Li ₂ (UO ₂) ₂ V ₂ O ₈ ^c	Ortho. C	13.076(2)	7.652(1)	10.5365(2)	90	90	90	SAA-1994
Synth.	Li ₂ (UO ₂) ₂ V ₂ O ₈ •2H ₂ O ^c	Ortho. C	16.246(1)	3.837(1)	10.422(2)	90	90	90	SAA-1994
Synth.	(NH ₄) ₂ (UO ₂) ₂ V ₂ O ₈ •5H ₂ O	P2 ₁ /c	6.599(1)	8.403(2)	10.465(2)	90	104.3(2)	90	SAA-1994
Synth.	(NH ₄) ₂ (UO ₂) ₂ V ₂ O ₈ •2.5H ₂ O	P2 ₁ /c	6.90(2)	8.448(2)	10.43(2)	90	102.6(2)	90	BOT-1976
Carnotite	K ₂ (UO ₂) ₂ V ₂ O ₈ •3H ₂ O	P2 ₁ /c	6.91	8.41	10.47	90	103.67	90	BAR-1958, CAR-1887
Tyuyamunite	Ca(UO ₂) ₂ V ₂ O ₈ •8H ₂ O	Pncn	20.40	8.36	10.36	90	90	90	HIL-1924, VAE-1924
Metatyuyaminite	Ca(UO ₂) ₂ V ₂ O ₈ •3H ₂ O	Pmcn	17.34	8.49	10.54	90	90	90	CES-1968
Francevillite, synth	Pb _{0.96} Ba _{0.04} (UO ₂) ₂ V ₂ O ₈ •5H ₂ O	Pnca	16.730(2)	8.510(1)	10.419(1)	90	90	90	MER-1986
Francevillite, synth	Pb _{0.69} Ba _{0.31} (UO ₂) ₂ V ₂ O ₈ •5H ₂ O	Pnca	16.645(2)	8.450(1)	10.479(1)	90	90	90	MER-1986
Francevillite, synth	Ba(UO ₂) ₂ V ₂ O ₈ •5H ₂ O	Pnca	16.76(4)	8.51(3)	10.41(4)	90	90	90	CES-1968
Curienite, synth.	Pb(UO ₂) ₂ V ₂ O ₈ •5H ₂ O	Pnca	16.34(4)	8.47(3)	10.40(4)	90	90	90	CES-1968, CES-1971
Synth.	Sr(UO ₂) ₂ V ₂ O ₈ •5H ₂ O	Pnca	16.25(4)	8.52(3)	10.32(4)	90	90	90	CES-1968
Synth.	Mn(UO ₂) ₂ V ₂ O ₈ •4H ₂ O	Pmcn	15.54(4)	8.25(3)	10.59(4)	90	90	90	CES-1968
synth.	Co(UO ₂) ₂ V ₂ O ₈ •4H ₂ O	Pmcn	15.26(4)	8.23(3)	10.59(4)	90	90	90	BOR-1970, CES-1968
Synth.	Ni(UO ₂) ₂ V ₂ O ₈ •4H ₂ O	Pmcn	15.06(4)	8.23(3)	10.58(4)	90	90	90	CES-1968, SAA-2001, VAE-1924
Sengierite	Cu ₂ (UO ₂) ₂ V ₂ O ₈ (OH) ₂ •6H ₂ O	P2 ₁ /c	10.599(5)	8.093(4)	10.085(9)	90	103.42(6)	90	PIR-1980, VAE-1924
Vanuralite	Al(UO ₂) ₂ V ₂ O ₈ (OH)•11H ₂ O	A2 ₁ /c	24.52(5)	8.44(3)	10.55(3)	90	103.0(2)	90	BRA-1963, CES-1970
Métavanuralite	Al(UO ₂) ₂ V ₂ O ₈ (OH)•8H ₂ O	P ou P-1	10.46(3)	8.44(3)	10.43(3)	75.9(3)	102.9(3)	90.0(3)	CES-1970
Francevillite, synth	Ba(UO ₂) ₂ V ₂ O ₈	P2 ₁ /c	6.4992(6)	8.3803(8)	10.4235(9)	90	104.749(2)	90	ALE-2004
Synth.	Cu(UO ₂) ₂ V ₂ O ₈ •4H ₂ O	C2/c	16.0319(5)	8.2569(3)	10.5999(3)	90	103.312(3)	90	SAA-2001
Synth.	Cd(UO ₂) ₂ V ₂ O ₈ •4H ₂ O	Pmcn	16.8524(8)	8.2370(4)	10.5889(4)	90	90	90	DON-1955
Synth.	Zn(UO ₂) ₂ V ₂ O ₈ •4H ₂ O	Pmcn	16.2763(17)	8.2341(8)	10.5758(10)	90	90	90	DON-1955
Synth.	(H ₂ en)(UO ₂) ₂ V ₂ O ₈	P2 ₁ /a	13.9863(6)	8.619(3)	10.4298(3)	90	90	93.12(3)	RIV-2007
Synth.	(H ₂ dap)(UO ₂) ₂ V ₂ O ₈	Pmcn	14.7383(6)	8.640(3)	10.432(3)	90	90	90	RIV-2007
Synth.	(H ₂ dmpip)(UO ₂) ₂ V ₂ O ₈	P2 ₁ /c	9.315 (1)	8.6174(9)	10.525(1)	90	114.78(1)	90	RIV-2007

Dans cette structure [TAN-1995], les bipyramides d'atomes d'uranium mettent en commun deux arêtes opposées pour former des chaînes infinies $\infty(\text{UO}_2)_2$, qui sont reliées entre elles par des rangées de tétraèdres VO_4 pour constituer une couche infinie de type uranophane $\infty^2 [(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]$ parallèle au plan (201).

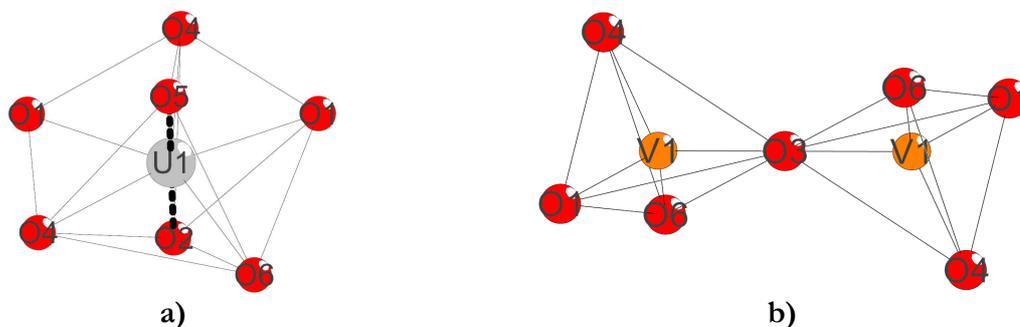


Figure I.19 : Environnement des atomes d'uranium et de vanadium dans $(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_7$.

Ces couches infinies ont également été observées dans l'orthovanadate d'uranyle pentahydraté $(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ obtenu par synthèse hydrothermale et dont la structure cristalline a été résolue au laboratoire à partir des données de diffraction X sur monocristal [SAA-2000]. Dans le composé $(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_7$, chaque couche infinie est directement reliée aux deux couches voisines par l'intermédiaire des groupements divanadates V_2O_7 . L'assemblage conduit à un empilement de couches légèrement ondulées et à une structure tridimensionnelle (Figure I.20a).

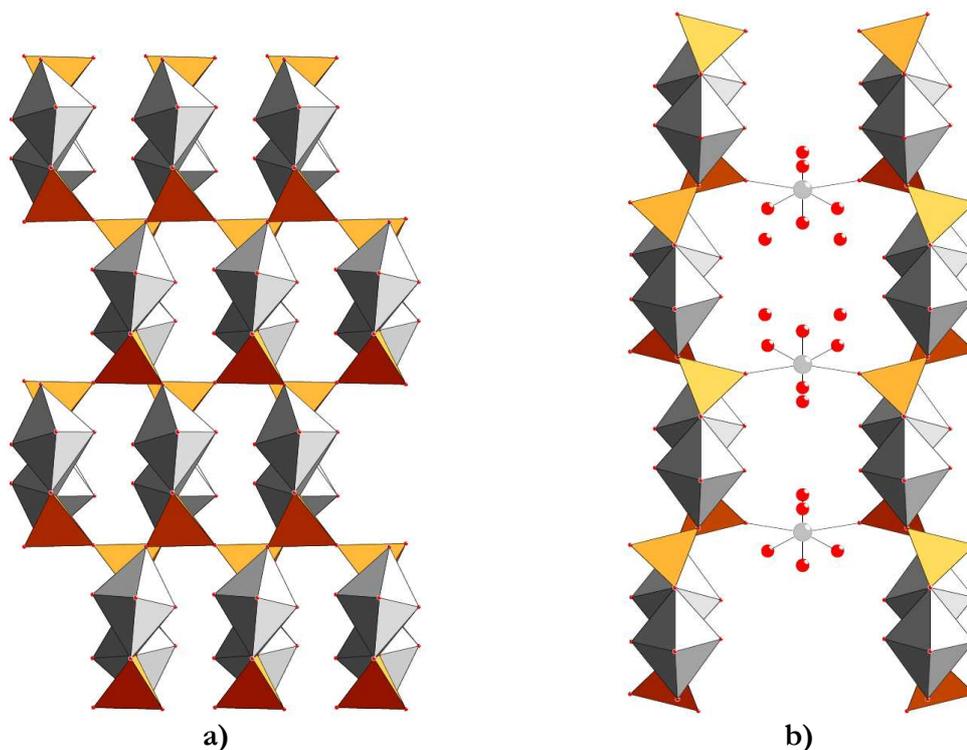


Figure I.20 : Structure des composés : (a)- $(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_7$ et (b)- $(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Dans l'orthovanadate d'uranyle pentahydraté $(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ la cohésion entre les feuillets est assurée par des ions $(\text{UO}_2)^{2+}$ et par des molécules d'eau désordonnées dans des sites partiellement occupés (Figure I.20b) On peut donc considérer qu'il s'agit d'un uranyle - vanadate d'uranyle : $(\text{UO}_2)[\text{UO}_2\text{VO}_4]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Cependant, l'environnement de l'ion uranyle interfeuillelet est complété dans le plan équatorial par deux atomes d'oxygène provenant de deux feuillets adjacents et de trois atomes d'oxygène de molécules d'eau. On peut donc considérer que les feuillets sont reliés par des piliers $[(\text{UO}_2)\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ pour former un assemblage tridimensionnel neutre $[(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})_3][(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Figure I.21).

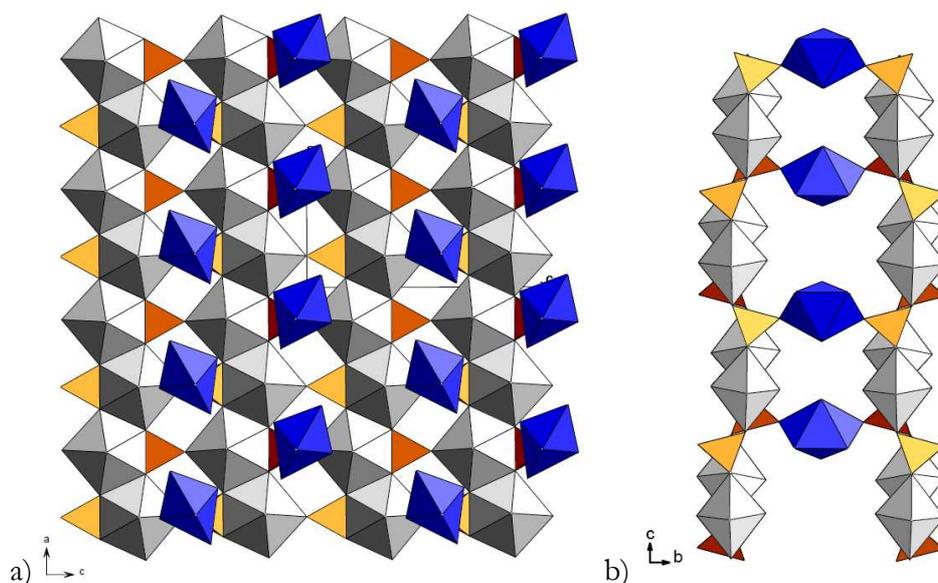


Figure I.21 : Vues du composé $[(\text{UO}_2)\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_3][(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]_2$ dans les directions $[010]$ (a) et $[100]$ (b).

L'étude de la stabilité thermique de $[(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})_3][(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, montre que la forme anhydre $(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2$ se forme vers 320°C et qu'elle est stable jusqu'à la fusion à 800°C . Cette forme anhydre se réhydrate spontanément à température ambiante pour reformer la phase hydratée. Tandis que la charpente structurale de l'orthovanadate est stable jusqu'à 800°C , le divanadate d'uranyle $(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_7$ se décompose, à partir de 750°C , en U_3O_8 et V_2O_5 .

Deux autres composés dont la structure minérale est à base de feuillet uranophane ont été récemment synthétisés au laboratoire [RIV-2007]. L'emploi des amines pipérazine et 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane comme agent structurant a conduit, en effet, à la synthèse de nouveaux uranyles-vanadates d'amine bidimensionnels à feuillet uranophane de formule $[\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12}][(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]_2$ et $[\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_6][(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]_2$ (Figure I.22). Le feuillet obtenu est semblable à celui de l'uranophane alpha, et les amines se disposent au dessus des tétraèdres VO_4 . La décomposition thermique de ces deux composés conduit à la formation de $(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_7$ à partir de 480°C . La décomposition s'effectue par le passage par une phase amorphe entre 290°C et 480°C .

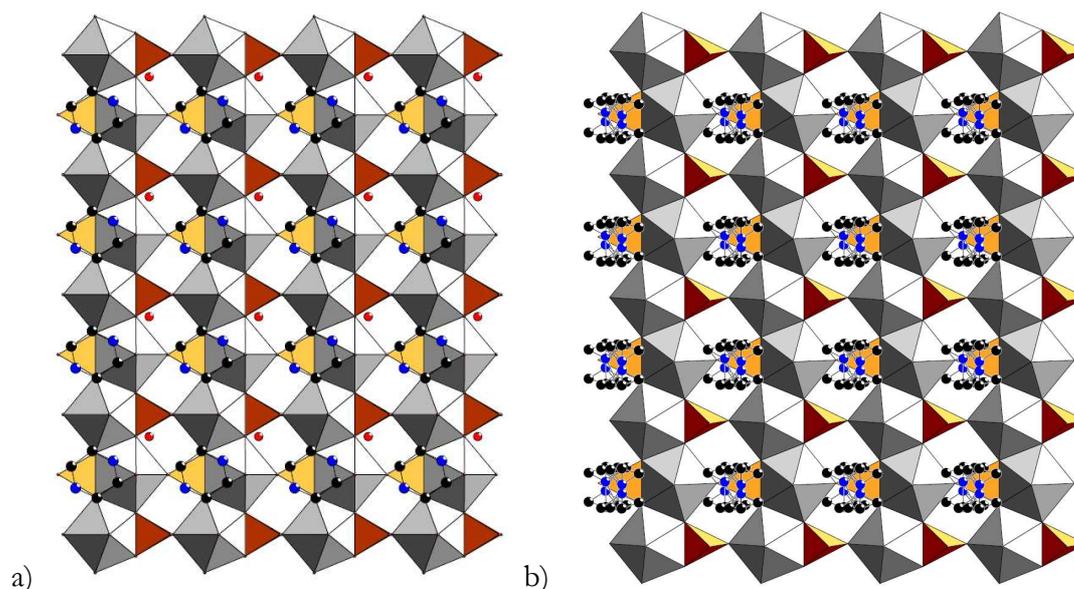


Figure I.22 : Vues des composés $[\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12}][(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)_2]$ (a) et $[\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_6][(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)_2]$ avec l'amine désordonnée (b) dans la direction $[010]$.

I.4 Les uranyle-phosphates

Les phosphates d'uranium ont suscité une attention particulière ces dernières années en raison de leur importance minéralogique et environnementale. Comme nous l'avons vu précédemment, les phosphates d'uranium sont insolubles et comptent parmi les espèces les plus abondantes des minerais d'actinides (Figure I.23). Ils jouent un rôle très important dans l'immobilisation des actinides et la non contamination des sols et des eaux souterraines [DAC-2004, EWI-2002, FIN-1999, MUR-1997]. Les premiers minéraux de ce groupe ont été découverts en 1958 par Frondel [FRO-1958]. L'inventaire de ces minéraux ainsi que leur description structurale a été effectué en 1997 par Gaines et al. [GAI-1997] et complété récemment (2007) par A. J. Locock [LOC-2007].



Figure I.23 : Meta-autunite Daybreak Mine, Spokane County, Washington, U.S.A [SCH-2005].

Les uranyle-phosphates présentent une large variété de structures cristallines dans lesquelles les polyèdres d'uranium sont directement associés avec des phosphates sous forme de tétraèdres (PO_4^{3-}) pour donner des orthophosphates d'uranyle. Les différentes possibilités de polymérisation et de connexion directe entre les polyèdres de coordination de l'uranium (bipyramidale à base carrée ou pentagonale) et de l'oxoanion tétraédrique, donnent des architectures structurales variées : structures en chaînes, en couches ou charpentes tridimensionnelles. Nous n'aborderons que les structures bi- ou tridimensionnelles.

I.4.1 Structures bidimensionnelles

Les orthophosphates d'uranyle synthétiques de rapport U/P=1 avec des cations inorganiques conduisent à des composés possédant des couches de type autunite et de formule générale $A^{n+}[(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)]_n \cdot m\text{H}_2\text{O}$ où A est principalement un cation mono, di ou trivalent. Cette famille est riche d'une cinquantaine de composés inorganiques hydratés [BUR-1996, LOC-2007, SMI-1984], dont la symétrie du réseau varie selon le degré d'hydratation et la nature du cation A^{n+} ($n = 1, 2$ ou 3). Dans tous ces composés de type autunite, la structure bidimensionnelle résulte d'un empilement de couches infinies ${}_2^2[(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)]$. Ce type de couche peut être décrit à partir des ions uranyle en coordination bipyramidale à base carrée $(\text{UO}_2)\text{O}_4$ partageant tous les sommets du plan équatorial avec des tétraèdres PO_4^{3-} , dont l'agencement peut varier suivant le type de cation (Figure I.24). Les molécules d'eau et les contre-cations mono, di, ou trivalents sont localisés entre les couches et contribuent à la cohésion des structures.

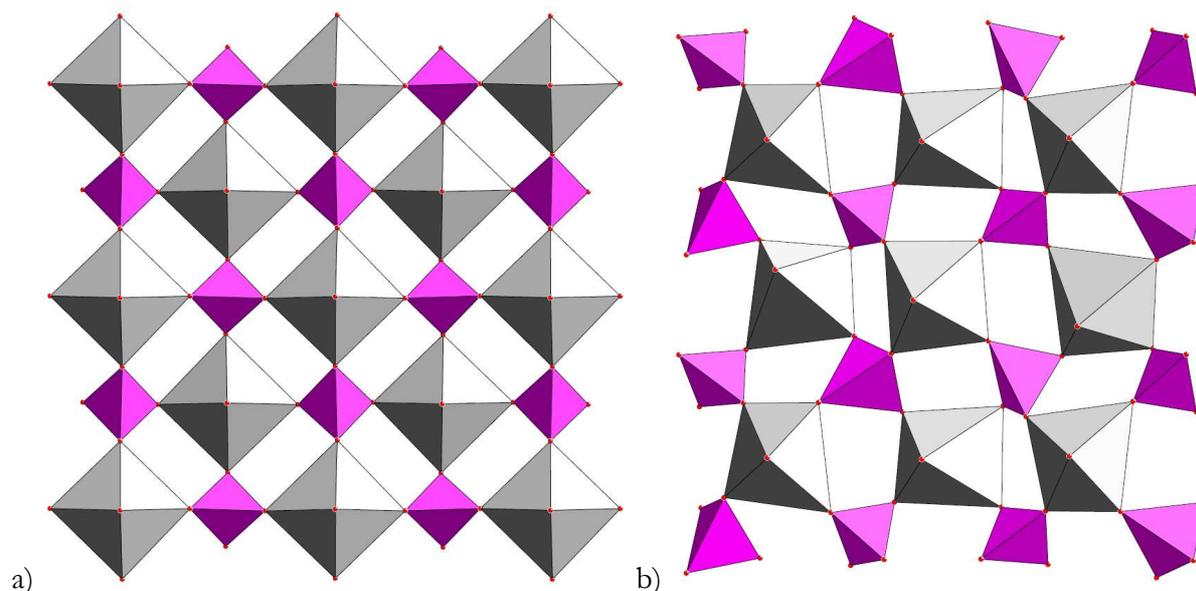


Figure I.24 : Couches type autunite avec des contre-cations mono ou divalents (a) et trivalents (b).

Certains composés présentant un rapport U/P=1 et une structure bidimensionnelle à feuillet de type autunite ont été obtenus à partir du précurseur $\text{HUO}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ par échange cationique des ions H_3O^+ par des molécules azotées protonées comme la pipéridine, l'hydrazine et la pyridine [**MOR-1987**] ou avec le n-butylammonium $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)[(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [**POZ-1986**]. Leur synthèse est faite par réaction entre le solide et la pyridine ou la pipéridine en phase vapeur, ou entre le solide et l'hydrazine ou le n-butylammonium en phase liquide. La taille de la molécule intercalée fait évoluer la distance intercouche.

Un autre type de couche, ne correspondant pas au feuillet autunite le plus stable obtenu à l'état naturel, existe dans certains composés uranyle-phosphates synthétiques : la couche uranophane. En utilisant les agents organiques tetrapropylammonium et le triéthylammonium deux composés présentent ce type de couche et ont pour formule $((\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N})_2[(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_3\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2]$ et $[\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3][(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)(\text{PO}_3\text{OH})]$ [**FRA-1998**]. Les couches de type uranophane de ces composés sont formées de tétraèdres PO_4^{3-} et $(\text{PO}_3\text{OH})^{2-}$, l'atome d'oxygène dirigé vers l'espace interfeuillet correspondant au groupement hydroxyle. La taille de l'amine qui surplombe plusieurs tétraèdres de phosphate ne permet pas une répartition des charges cationiques sur la couche, expliquant la présence des hydroxyles terminaux (Figure I.25).

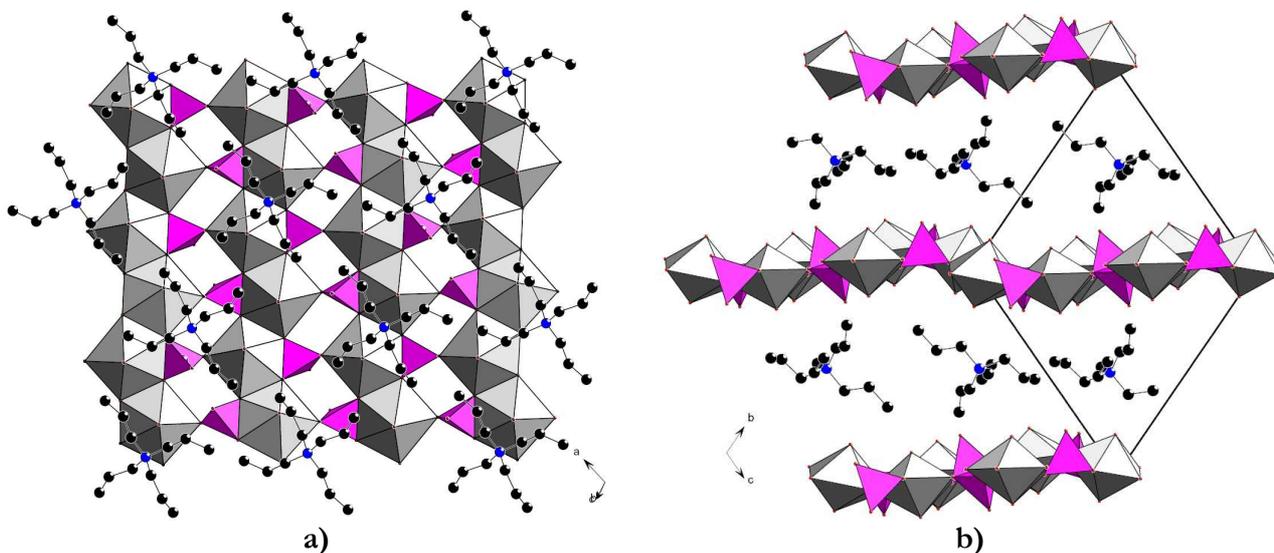


Figure I.25: Vues du composé $((\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N})_2[(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_3\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2]$ dans les directions [011] (a) et [100] (b).

I.4.2 Structures tridimensionnelles

Nous allons nous intéresser plus particulièrement aux structures tridimensionnelles présentant des couches de type uranophane en nous basant sur le rapport U/P (Tableau I.5). Dans ces composés, l'espace interfeuillet est occupé par des ions uranyle parallèles aux plans des feuillets, des molécules d'eau et des cations organiques ou inorganiques.

Tableau I.5: Les uranyles phosphates tridimensionnels contenant le feuillet uranophane.

Composé	G. E.	A (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	ref.
$[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_3][(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	P nma	7,063(1)	17,022(3)	13,172(3)	90	90	90	LOC-2002a
$\text{K}_2[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})][(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	F m	15,2566(8)	13,831(1)	13,0069(7)	91,7601(1)	90	90	LOC-2002b
$\text{Rb}_2[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})][(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	F m	15,72(2)	13,84(1)	13,05(1)	90,385(2)	90	90	LOC-2002b
$\text{Tl}_2[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})][(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	C m	12,9798(9)	15,164(1)	9,3384(6)	90	132,31(1)	90	LOC-2004
$(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_{12})[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})][(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	P n	9,3278(1)	15,5529(1)	9,6474(1)	90	93,27(1)	90	LOC-2000
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]_2[\text{UO}_2][(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_4]$	I 2/m	9,444(2)	15,449(3)	9,5719(17)	90	93,27(1)	90	DAN-2001
$\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})][(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_n \cdot \text{H}_2\text{O}]$	C mc ₂₁	14,854(1)	13,879(1)	12,9873(9)	90	90	90	LOC-2002b

L'architecture tridimensionnelle de ces composés est constituée de feuillets uranophane reliés entre eux par des piliers uranyle dont la coordination est complétée par des atomes d'oxygène provenant des sommets des tétraèdres de phosphate, soit par des molécules d'eau.

Il existe trois formes de piliers répertoriées dans la littérature :

- Dans la majorité des composés, à deux exception près, les atomes d'uranium de ces ions uranyle complètent leur coordination avec quatre atomes d'oxygène de tétraèdres de phosphate et une molécule d'eau, comprise dans l'espace interfeuille, pour former des bipyramides à base pentagonale $[(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})\text{O}_4]$.
- Dans un composé les piliers sont des bipyramides à base rectangle $[(\text{UO}_2)\text{O}_4]$. Aucune molécule d'eau ne vient compléter la coordination de l'atome d'uranium de l'intercouche.
- Enfin, dans un seul cas aussi, les piliers sont des bipyramides à base pentagonale, mais dont la coordination de l'uranium est complétée par trois molécules d'eau provenant de l'espace intercouche $[(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_2]$.

1.4.2.a Rapport U/P=5/4

Plusieurs composés présentant un rapport U/P=5/4 à base de cations métalliques monovalents :

$\text{Tl}_2[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})][(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ [**LOC-2004**],
 $\text{K}_2[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})][(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ [**LOC-2002b**], $\text{Rb}_2[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})][(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ [**LOC-2002b**], $\text{Cs}_2[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})][(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ [**LOC-2002b**] ou de cations organiques :
 $(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_{12})[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})][(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ [**LOC-2000**], $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]_2[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})][(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_4]$ [**DAN-2001**] sont décrits dans la littérature.

Dans les composés $A_2[UO_2(H_2O)][(UO_2)_4(PO_4)_4] \cdot H_2O$, avec $A = Tl^+, K^+, Rb^+$, ainsi que dans le composé $(N_2C_4H_{12})[UO_2(H_2O)][(UO_2)_4(PO_4)_4] \cdot H_2O$, l'ion uranyle interfeuillet complète sa coordination dans le plan équatorial par quatre atomes d'oxygène appartenant à quatre tétraèdres de deux couches adjacentes et par une molécule d'eau. Les polyèdres $(UO_2)_4O_4(H_2O)$ constituent les piliers qui relient les couches pour former un assemblage inorganique tridimensionnel de formule : $[UO_2(H_2O)][(UO_2)_4(PO_4)_4]^{2-}$ (Figure I.26a).

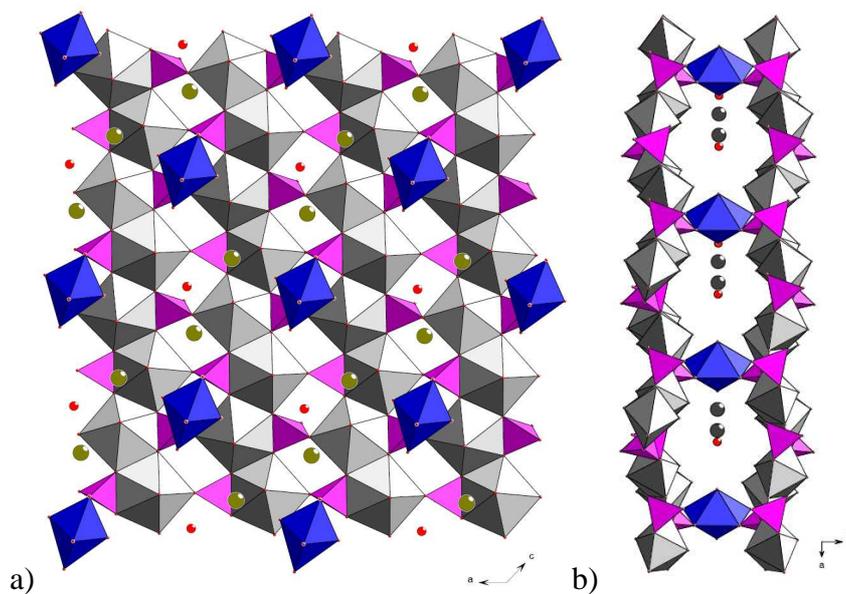


Figure I.26 : Vue dans les directions $[010]$ (a) et $[201]$ (b) du composé $Rb_2[UO_2(H_2O)][(UO_2)_4(PO_4)_4] \cdot H_2O$ avec les piliers UO_7 représentés en bleu.

Cet arrangement tridimensionnel libère des tunnels parallèles à la direction $[101]$ occupés par les ions A^+ ou $(N_2C_4H_{12})^{2+}$ et les molécules d'eau (Figure I.26b).

Dans le composé $Cs_2[UO_2(H_2O)][(UO_2)_4(PO_4)_4] \cdot H_2O$, les piliers sont les mêmes mais leur arrangement diffère, ce qui conduit à des tunnels de géométrie différente (Figure I.27).

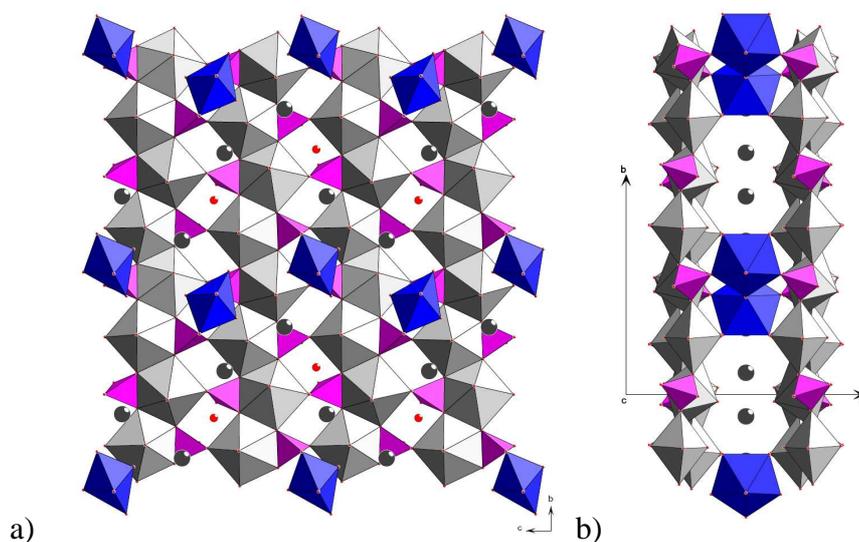


Figure I.27 : Vues du composé $Cs_2[UO_2(H_2O)][(UO_2)_4(PO_4)_4] \cdot H_2O$ dans les directions $[100]$ (a) et $[001]$ (b) avec les piliers UO_7 représentés en bleu

Le composé synthétisé à partir de $[(C_2H_5)_2NH_2]_2$ est le seul où les piliers sont des bipyramides à base rectangulaire $[(UO_2)_4O_4]$ (Figure I.28).

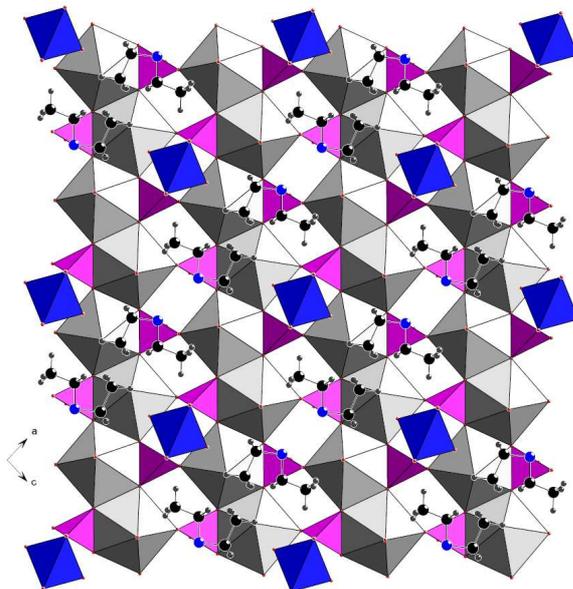


Figure I.28 : Vue dans la direction $[010]$ du composé $[(C_2H_5)_2NH_2]_2[UO_2(H_2O)][(UO_2)_4(PO_4)_4]$ avec les piliers UO_7 représentés en bleu.

I.4.2.b Rapport $U/P=3/2$

On ne trouve qu'un seul composé présentant le rapport $U/P=3/2$, l'orthophosphate d'uranyle $(UO_2)[(UO_2)(PO_4)]_2 \cdot 4H_2O$ [**LOC-2002a**] (Figure I.29) dont l'arrangement inorganique tridimensionnel a des caractéristiques similaires à l'orthovanadate d'uranyle $[UO_2(H_2O)_3][(UO_2)(VO_4)]_2 \cdot 2H_2O$. On peut le formuler : $[UO_2(H_2O)_3][(UO_2)(PO_4)]_2 \cdot H_2O$.

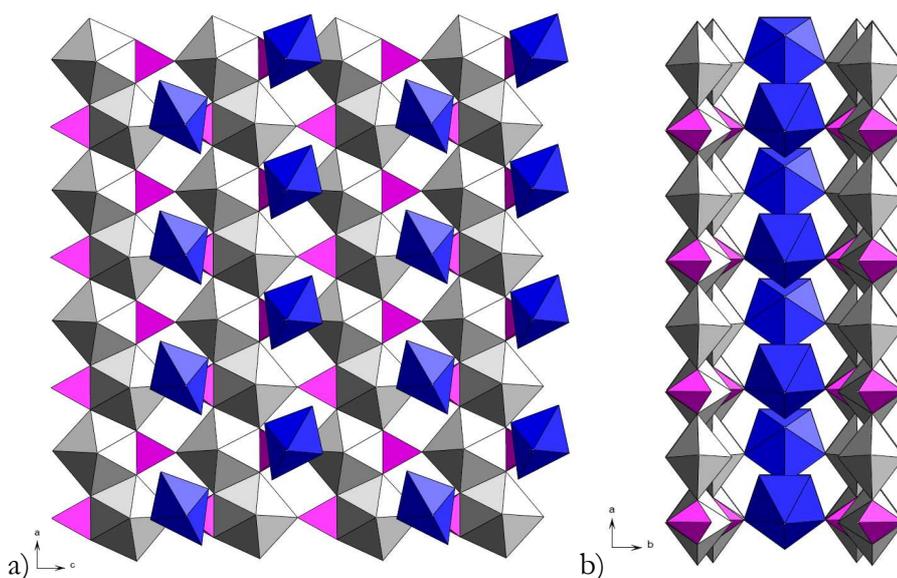


Figure I.29: Vues du composé $[UO_2(H_2O)_3][(UO_2)(PO_4)]_2 \cdot H_2O$ dans les directions $[010]$ (a) et $[001]$ (b) avec les piliers UO_7 représentés en bleu.

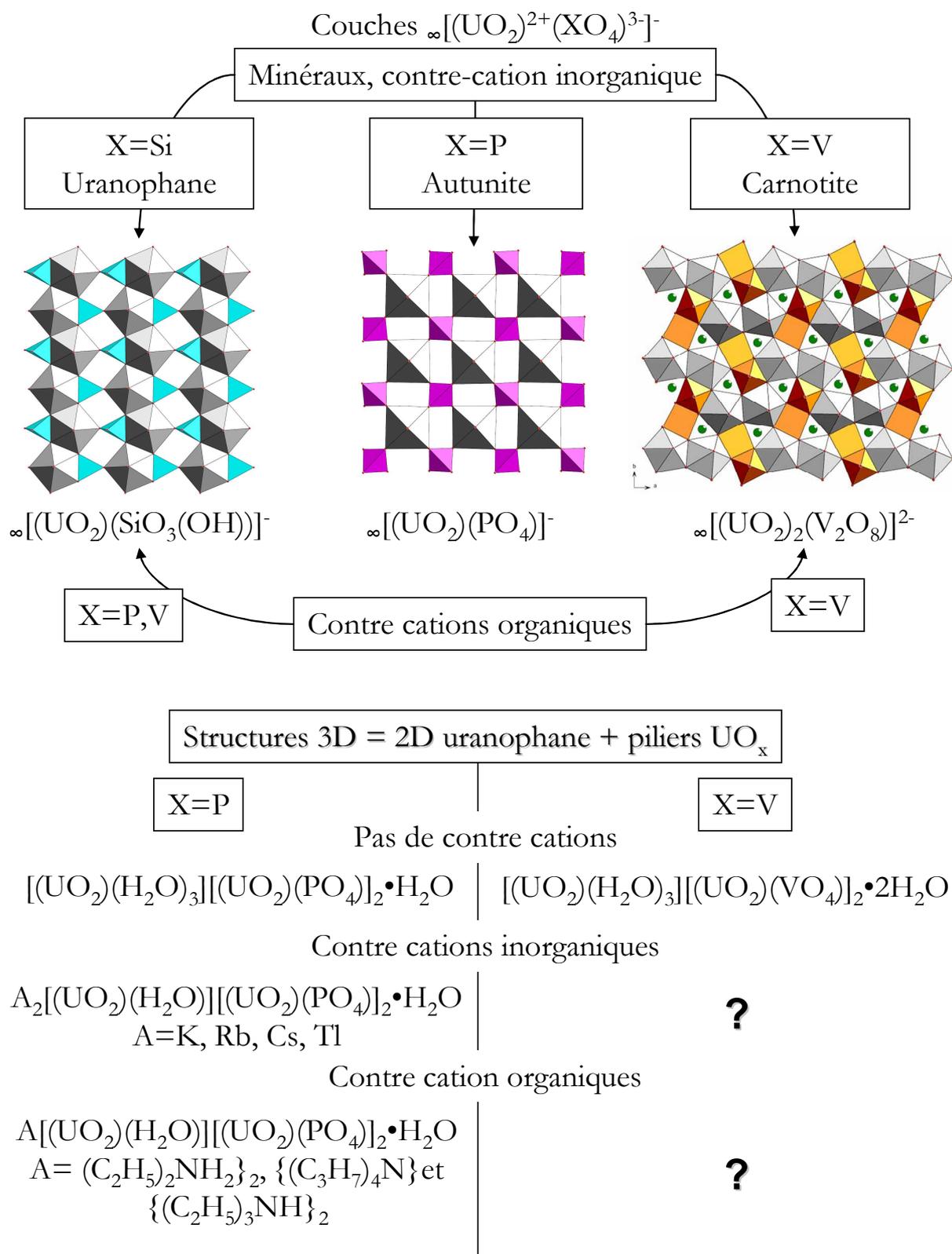
Conclusion

Dans la partie bibliographique de ce manuscrit, nous avons décrit les principaux assemblages à base d'uranium et d'oxoanions. En se limitant aux uranyle-vanadates et uranyle-phosphates qui feront l'objet de cette thèse, différents types d'architectures structurales ont été présentés :

- *Structures bidimensionnelles avec des couches de type autunite pour les uranyle-phosphates naturels.*
- *Structures bidimensionnelles avec des couches de type carnotite pour les uranyle-vanadates naturels.*
- *Structures bidimensionnelles avec des couches de type uranophane pour certains uranyle-vanadates et uranyle-phosphates synthétiques.*
- *Structures tridimensionnelles à feuillet uranophane présentant des tunnels occupés par les contre-cations dans certains uranyle-phosphates synthétisés.*

Les uranyle-vanadates de cations inorganiques essentiellement monovalents ont fait l'objet de nombreuses études au laboratoire. Une première étude utilisant des amines protonées comme espèce cationique a montré la possibilité de stabiliser des feuillets uranyle-vanadates de type carnotite ou uranophane. L'existence du composé tridimensionnel $(UO_2)_3(VO_4)_2 \cdot 5H_2O$ basé sur des couches uranophane assemblées par des piliers qui sont des bipyramides à base pentagonale UO_7 , nous a incités à élargir les investigations des systèmes ternaires organique-inorganique $UO_2^{2+}-XO_4^{3-}-A^{n+}$ ($X = P, V$ et A étant une amine) en jouant sur les méthodes de synthèse afin d'essayer de dégager les facteurs conduisant à un type structural donné.

Fiche résumé du chapitre I



42

42: The ultimate answer to the great question of life, the universe, and everything.

-The Hitch Hiker's Guide to the Galaxy –
Douglas N. Adams (1952-2001)

Chapitre II : Les uranyle-vanadates d'amine

Les uranyle-vanadates présentés dans ce chapitre ont été obtenus en faisant varier le pH, la nature des amines (monoamines ou diamines), leur taille, leur encombrement stérique et le degré de substitution de l'azote (amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire). L'étude a été réalisée dans l'objectif de dégager les paramètres expérimentaux qui sous-tendent l'obtention des différents produits de réaction. Les uranyle-vanadates obtenus ont été classés et sont présentés ici en fonction du rapport U/V dans le produit final : U/V= 1, 5/4 et 4/3. L'uranium et le vanadium ont systématiquement été introduits sous forme de nitrate d'uranyle $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et d'oxyde de vanadium V_2O_5 . Les conditions opératoires précises sont indiquées en tête de chaque paragraphe.

II.1 Les uranyle-vanadates de rapport U/V = 1

II.1.1 Synthèse

Les uranyle-vanadates de rapport U/V=1 ont été synthétisés à partir de diamines linéaires dont le nombre de carbones de la chaîne alkyl varie entre $2 \leq n \leq 10$. Les diamines utilisées sont répertoriées dans le tableau II.1.

Tableau II.1: Amines utilisées pour les synthèses et quelques de ses propriétés.

Nom	Formule	Caractéristiques	Masse molaire	Point de fusion	Point d'ébullition	Composé
1,2 - diaminoethane	$\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8$	ALFA AESAR solution 99%	60,10	11	117 - 118	C2UV
1,3 - diaminopropane	$\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_{10}$	ACROS solution 99% d=0,88	74,13	-12	140	C3UV
1,4 - diaminobutane	$\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12}$	Aldrich solution 99% d=0,877	88,15	27	158 - 160	C4UV
1,5 - diaminopentane	$\text{C}_5\text{N}_2\text{H}_{14}$	ACROS solution 98% d=0,87	102,18	9	178 - 180	C5UV
1,6 - diaminohexane	$\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{16}$	ACROS solide 99,5%	116,21	38 - 41	204 - 205	C6UV
1,7 - diaminoheptane	$\text{C}_7\text{N}_2\text{H}_{18}$	ACROS solide 98%	130,23	26 - 30	223 - 225	C7UV
1,8 - diaminooctane	$\text{C}_8\text{N}_2\text{H}_{20}$	ACROS solide 98%	144,26	50 - 54	225 - 226	C8UV
1,9 - diaminononane	$\text{C}_9\text{N}_2\text{H}_{22}$	ACROS solide 98%	158,29	35 - 38	258 - 259	C9UV
1,10 - diaminodecane	$\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_{24}$	ACROS solide 97%	172,31	62 - 63	140	C10UV

Le nitrate d'uranyle $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 100,4 mg, 0,2 mmol) et l'oxyde de vanadium (V_2O_5 , 18,1 mg, 0,1 mmol) sont pesés, mélangés et ensuite broyés finement dans un mortier en

agate jusqu'à obtention d'une poudre bien homogène. La poudre ainsi obtenue est mise dans le corps en téflon d'une bombe de digestion puis sont ajoutées la solution d'amine (solution préparée à 0,2 mol/L, 1 mmol) et l'eau déminéralisée (H_2O , 2,5 ml). Le mode opératoire des synthèses est donné en annexe II Tableau AII.2. Une fois la bombe de digestion refermée, cette dernière est placée en étuve programmable en température pour y subir le programme de chauffe suivant : montée en température à $180^{\circ}C$ en 1h, maintien de cette température pendant 48h, puis refroidissement contrôlé à $5^{\circ}C/h$. Le produit de réaction, poudre et solution, obtenu à l'ouverture de la bombe de digestion est versé dans un filtre. La poudre est rincée à l'eau déminéralisée, séché à l'air et conservée dans un pilulier plastique avant analyse. Les composés solides obtenus seront notés C_nUV . Il est à noter que les composés sont de moins en moins bien cristallisés en augmentant la taille de l'amine.

Des analyses infrarouges ont confirmé la présence des molécules d'amine dans tous les composés (Annexe III Figure AIII.1). La présence d'amine est confirmée par les bandes de vibration des liaisons N-H vers 1600 cm^{-1} . Les bandes de vibration d'élongation des liaisons C-N, C-H, et N-H se trouvent respectivement dans les régions $1020\text{--}1380$, $2800\text{--}3000$ and $3100\text{--}3570\text{ cm}^{-1}$. Les vibrations de déformations des liaisons C-H quant à elles sont observées vers 1500 cm^{-1} (Figure II.1).

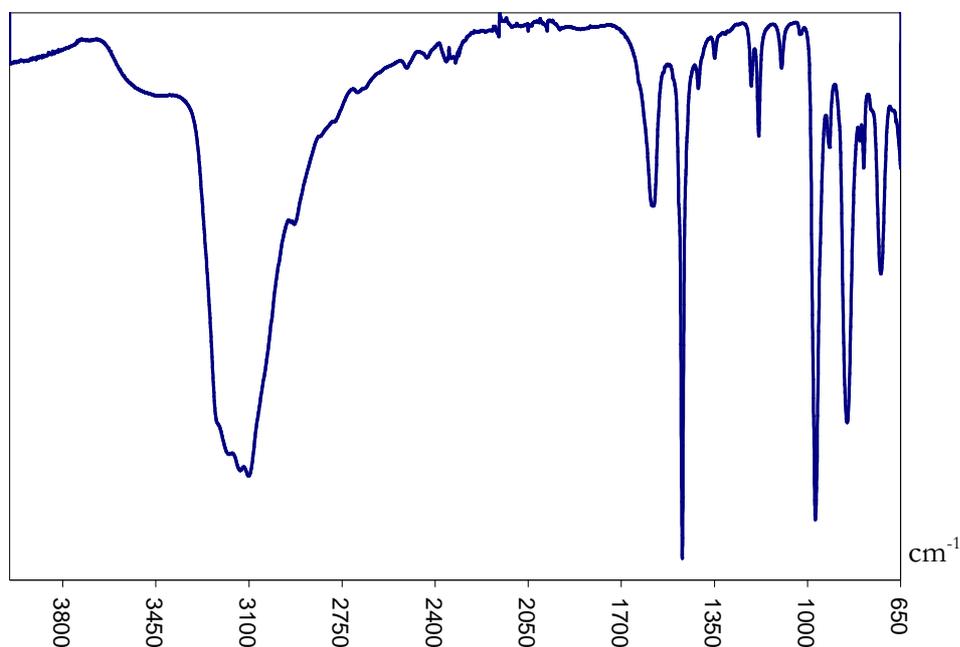


Figure II.1 : Spectre infrarouge du composé C3UV.

Les diagrammes de diffraction X permettent de définir 2 familles de composés C_nUV selon la taille de l'amine. La première série est obtenue pour $n=2$ à 4 et pour $n= 6$ à 10 pour la seconde. Pour $n=5$, les composés des deux séries coexistent (Figure II.2).

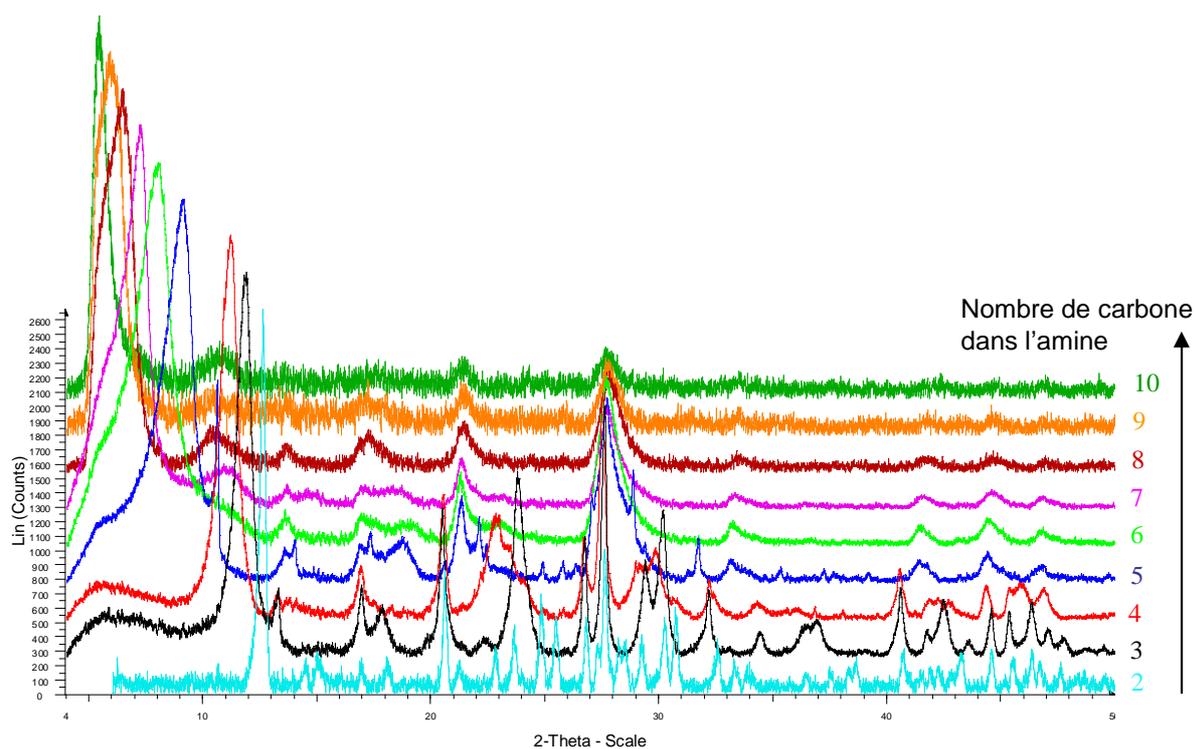


Figure II.2 : Diffractogrammes de poudre des composés C_nUV de rapport $U/V=1$. De haut en bas : $C_{10}UV$ à $C_{2}UV$.

II.1.2 Structures des composés C_nUV ($n=2-5$)

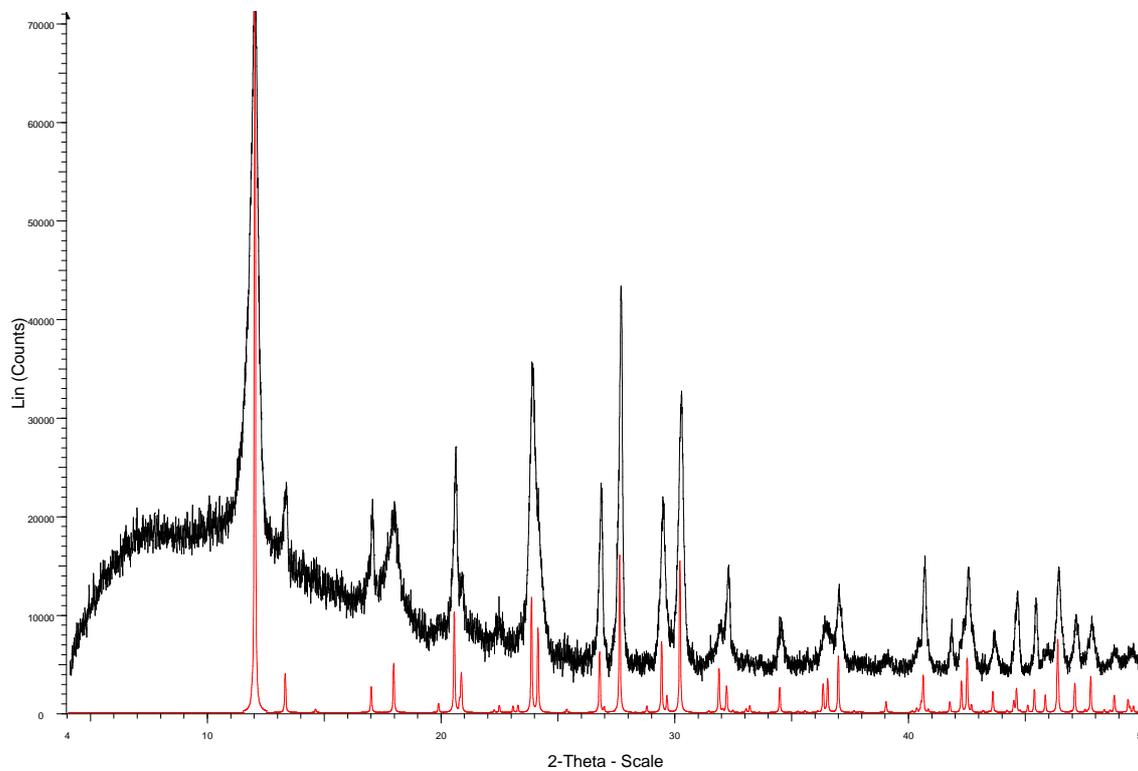


Figure II.3: Comparaison des diffractogrammes de $C_{3}UV$ et de carnotite de 1,3-diaminopropane (recalculé à partir de données monocristal, en rouge).

Les diffractogrammes de C2UV et de C3UV sont identiques à ceux des composés préalablement obtenus dans d'autres conditions de synthèse en milieu acide avec l'éthylène diamine et la 1,3-diaminopropane [RIV-2007] et qui sont de structure type carnotite (Figure II.3). Ces deux amines conduisent systématiquement à la préparation de composés à couches de type carnotite et ce, indépendamment du pH de la solution, à quantité d'uranium et de vanadium équivalentes en solution. En effet, que ce soit à pH acide pour les composés publiés ou en milieu basique dans notre cas, le produit final est le même.

Le diagramme de diffraction X de C4UV (Figure II.4) montre que celui-ci présente également une structure en feuillets de type carnotite. La même série de pics de diffraction se retrouve, en partie, dans le diffractogramme du composé C5UV.

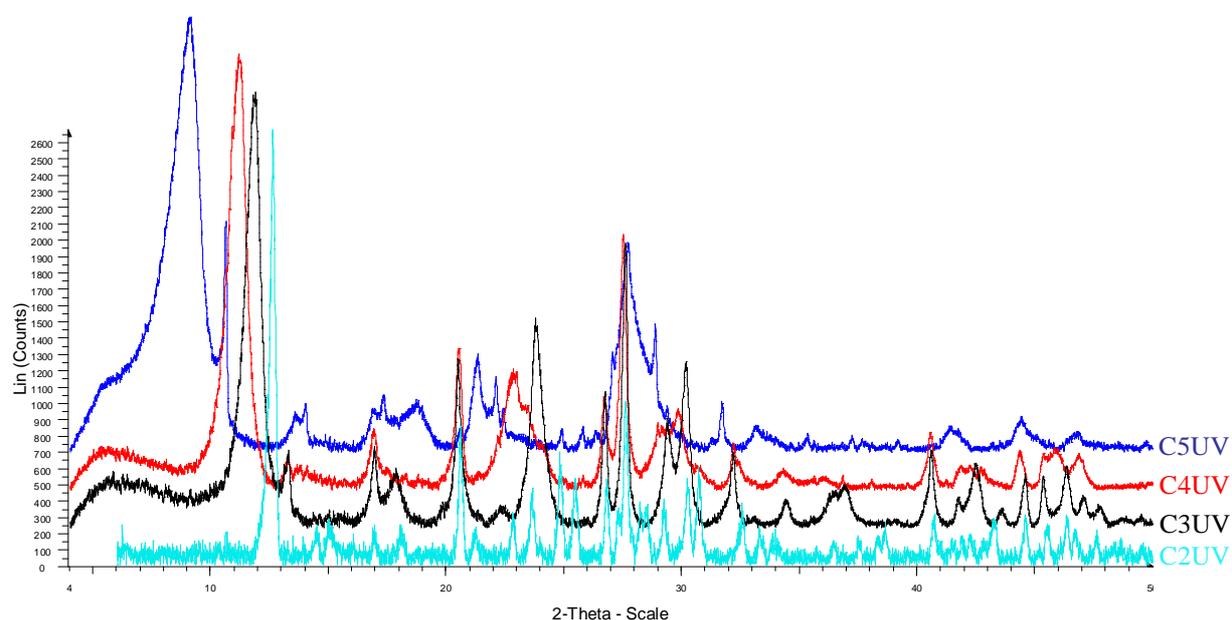


Figure II.4: Diffractogrammes des composés C2UV, C3UV, C4UV, et C5UV.

La superposition des diagrammes fait apparaître une évolution de la position de certaines raies de diffraction. Les paramètres de la maille monoclinique de C2UV et de la maille orthorhombique de C3UV et C4UV ont été affinés. Pour le composé C5UV, seul le paramètre a a pu être calculé. Les paramètres a , b et c sont donnés à titre de comparaison dans le tableau II.2.

Tableau II.2: Paramètres de maille affinés pour C2UV, C3UV et C4UV, et calculé pour C5UV.

composé	a (Å)	b (Å)	c (Å)
C2UV	13.986(6)	8.619(3)	10.429(3)
C3UV	14.860(1)	8.596(1)	10.398(1)
C4UV	15.716(1)	8.609(1)	10.426(1)
C5UV	16.568(1)	-	-

Les valeurs de b et c , caractéristiques du feuillet carnotite, sont inchangées et indiquent que les composés gardent le même feuillet carnotite. Dans les composés orthorhombiques, C3UV à C5UV, le paramètre a correspond au double de la distance interfeuillet et peut être calculée à partir de la première raie de diffraction observée qui correspond à la réflexion (200). La valeur de ce paramètre permet de suivre l'évolution de l'empilement des feuillets dans la direction [100] de la maille orthorhombique. Pour le composé monoclinique C2UV, le paramètre a et l'angle β de 93.12° , sont nécessaires au calcul du paramètre. Les résultats sont donnés dans le tableau II.3.

Tableau II.3: Distance interfeuillet pour C3UV, C4UV, C5UV.

composé	2θ premier pic	Distance (\AA)	Différence (\AA)
C2UV	12,61	6,982	0,447
C3UV	11,90	7,430	0,428
C4UV	11,25	7,858	0,426
C5UV	10,67	8,284	0,426

On remarque que la distance interfeuillet évolue de 0.43 \AA entre les différents composés. En moyenne, l'ajout d'un groupement $-\text{CH}_2-$ augmente la taille de l'amine de 1.27 \AA . Le rapport entre l'évolution de la distance interfeuillet et la taille d'un groupement $-\text{CH}_2-$ indique que l'amine est inclinée de 21.3° par rapport au feuillet carnotite (Figure II.5).

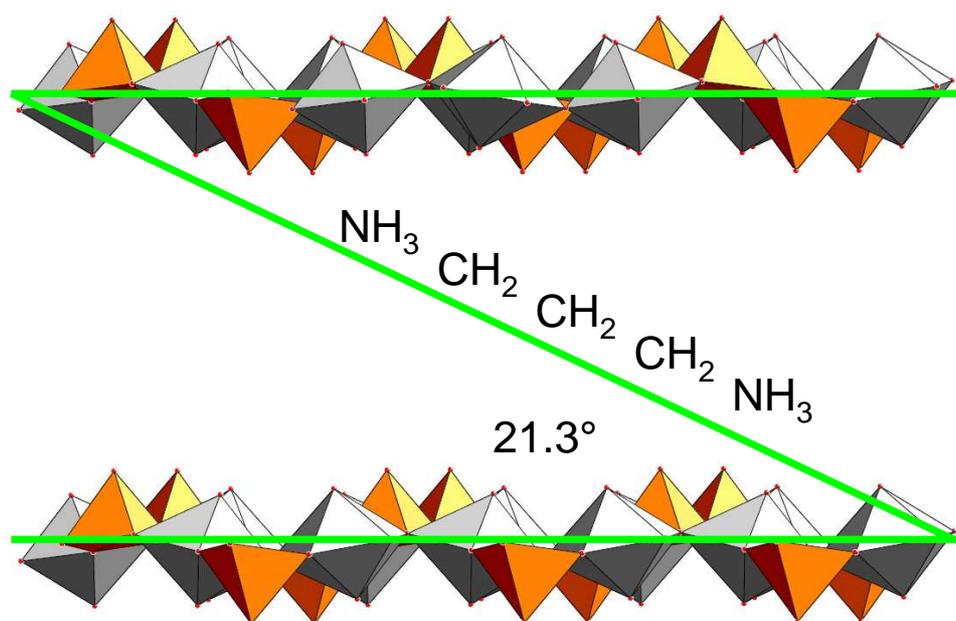


Figure II.5 : Disposition de l'amine entre les couches dans C3UV.

II.1.3 Structures des composés C_nUV, n=5-10

Les diffractogrammes (Figure II.6) montrent des phases de moins en moins bien cristallisées lorsque la longueur de l'amine augmente.

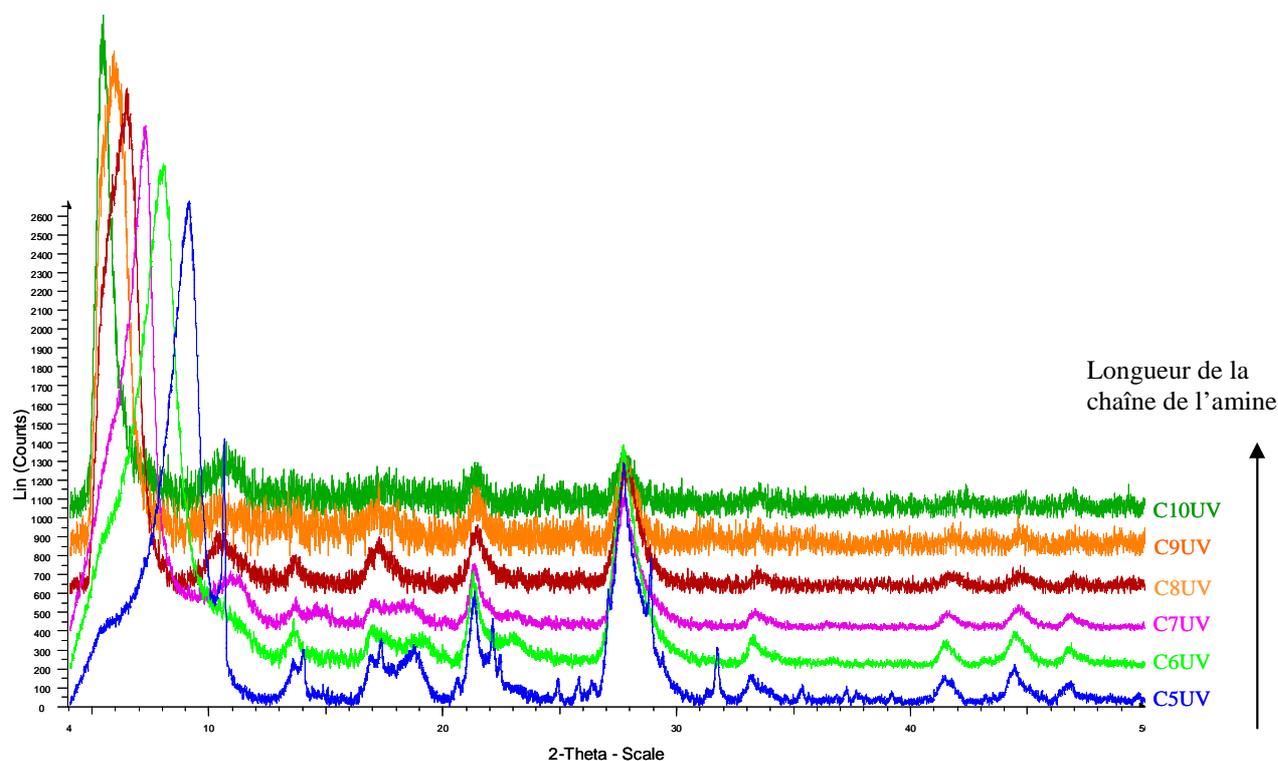


Figure II.6: Diffractogrammes des composés à feuillets C_nUV, n=5-10.

Des analyses par micro-sonde de Castaing, réalisées avec la carnotite pour référence, indiquent un rapport U/V égal à 1 pour les composés obtenus. La présence d'amine est confirmée par spectroscopie infrarouge. L'examen des spectres infrarouges dans la zone 1000-200 cm^{-1} révèlent, par ailleurs, que le squelette inorganique est identique pour les composés de la série. En nous basant sur les travaux de Čejka [CEJ-1999] portant sur l'étude IR des composés carnotite naturels tels que la Curiénite et la Vanuralite, nous avons pu attribuer les bandes IR des spectres (Tableau II.4). Les couches obtenues pour ces composés sont de même type que les précédentes. Les longueurs d'onde des bandes permettent grâce à l'équation $R_{\text{U-O}} = 81.2 \nu_3^{-2/3} + 0.895 \text{ \AA}$, affinée par Hoekstra [HOE-1982], de calculer les distances U=O dans les ions uranyles présents dans les structures. La valeur calculée pour les composés est égale à 1.771 Å .

Tableau II.4 : Attribution des bandes infrarouge des composés CnUV, n=5-10. N.O. : Non Observée.

CnUV	Curiénite	Vanuralite	Identification
980	979	979	ν1 symmetric stretching (VO ₃)
945	N.O.	N.O.	
891	889	889	ν3 (UO ₂ ²⁺)
862	N.O.	N.O.	ν1 antisymmetric stretching (VO ₃)
812	N.O.	810	
799	804	N.O.	ν1 (UO ₂ ²⁺)
740	743	742	ν1 antisymmetric stretching (VO ₃)
631	N.O.	N.O.	ν (V ₂ O ₂)
580	582	582	ν1 (UO _{equatorial})
553	N.O.	N.O.	
471	473	473	
407	406	N.O.	δ (VO ₃)
353	N.O.	N.O.	δ (V ₂ O ₂)
314	N.O.	N.O.	δ (UO ₂ ²⁺)

On peut donc en conclure que les composés CnUV, n=5-10 sont de structure type carnotite. Comme vu précédemment, la première raie de diffraction X est caractéristique de la distance interfeuille. L'évolution de l'angle 2θ de ce pic dénote un accroissement de la distance intercouche entre les composés (Tableau II.5).

Tableau II.5 : Données des distances interfeuille des composés CnUV, n=5-10.

composé	2θ premier pic	Distance (Å)	Différence (Å)
C5UV	9,13	9,67	1,267
C6UV	8,07	10,937	1,212
C7UV	7,27	12,149	1,292
C8UV	6,57	13,442	1,324
C9UV	5,98	14,766	1,287
C10UV	5,5	16,05	

Dans ce cas, l'augmentation de la distance interfeuille, en moyenne de 1,276 Å avec (Tableau II.5), correspond à l'ajout d'un groupement -CH₂- et indique que l'ammine est perpendiculaire aux feuillets (Figure II.7).

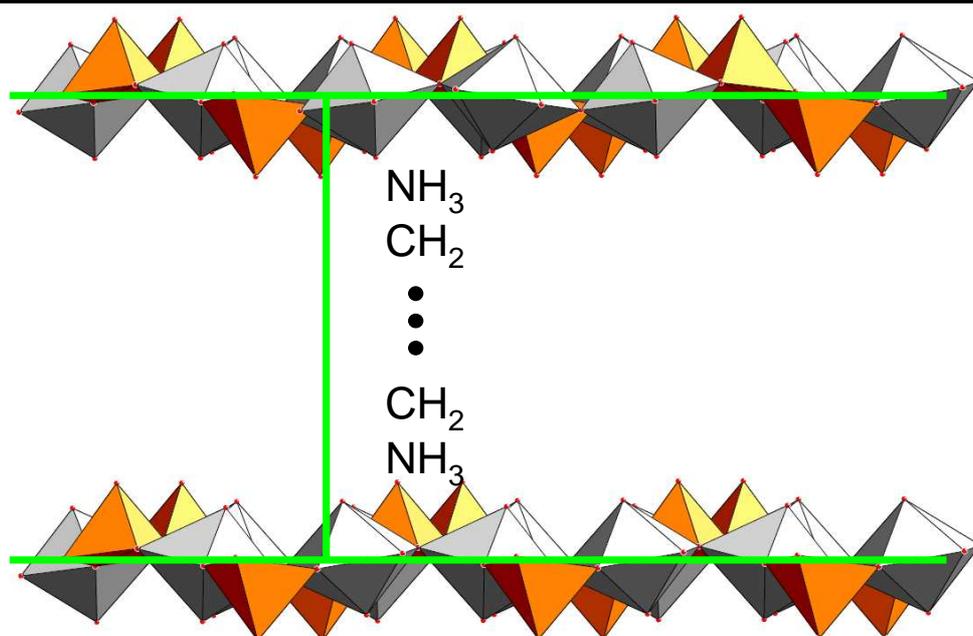


Figure II.7 : Disposition de l'amine entre les couches dans C_nUV , pour $n=5$ à 10 .

En résumé, dans les conditions expérimentales utilisées, des uranyle-vanadates bidimensionnels de type carnotite sont obtenus. Pour les amines $C_nN_2H_{2n+2}$ avec $n=3$ et 4 , l'amine est inclinée de 21.3° par rapport aux feuillets de type carnotite. Par contre, pour $n=6-10$, l'amine est perpendiculaire aux feuillets. Pour $n=5$, les deux types de composés coexistent. L'évolution de la distance interfeuillelet en fonction de la taille l'amine entre les couches peut donc se schématiser comme sur la figure II.8.

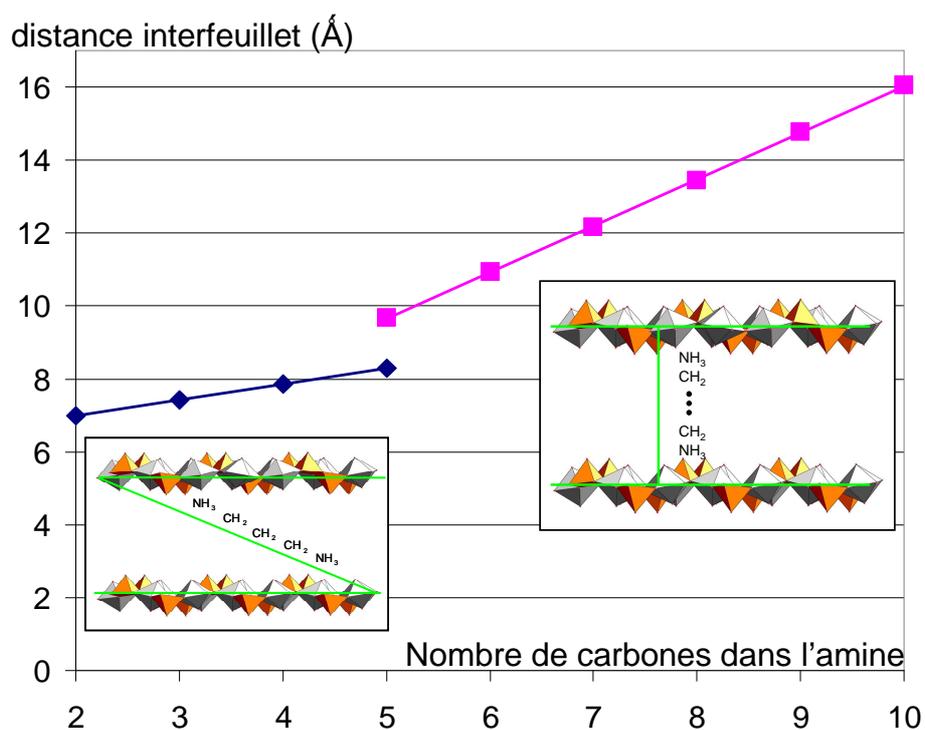


Figure II.8 : Schéma de l'évolution de la distance interfeuillelet en fonction de la taille de l'amine.

II.2 Les uranyle-vanadates de rapport U/V = 5/4

II.2.1 Composés obtenus avec les diamines linéaires $C_nN_2H_{2n+2}$ avec $n= 3-10$

II.2.1.a Mode opératoire

Le mode opératoire mis en œuvre correspond à celui indiqué précédemment pour les carnotites d'amine. La différence réside dans le milieu qui est rendu acide par l'ajout de HCl. Deux séries de synthèses ont été effectuées en utilisant les rapports molaires U/V= 1 et U/V=1/2. Différents essais ont été réalisés en vue d'optimiser la cristallisation des produits formés. La voie de synthèse optimale s'est révélée être celle utilisant les produits de départ et leurs quantités indiqués ci-après :

- $UO_2(NO_3) \cdot 6H_2O$, 100,4 mg, 0,2 mmol.
- V_2O_5 , 18,1 mg ou 36,3 mg, 0,1 mmol ou 0,2 mmol, respectivement.
- Amines, solutions préparées à 0,2 mol/L
- HCl, solution préparée à 0,4 mol/L

Les composés obtenus sont notés $C_nU_5V_4$, n indiquant le nombre de carbones de l'amine linéaire. Avec les amines $n=3-7$, des poudres accompagnées de cristaux ont été obtenues tandis que les synthèses avec les amines $n=8-10$ n'ont pas donné de cristaux mais une poudre d'une phase non identifiable. Avec un rapport U/V=1 et l'éthylène diamine ou la 1,3-diaminopropane, le composé est la carnotite contenant l'amine comme présenté dans la partie précédente.

II.2.1.b La description des structures 3D à feuillet uranophane

Les structures des composés $C_3U_5V_4$ à $C_7U_5V_4$ ont été déterminées par diffraction X sur monocristal. Ils cristallisent dans le groupe d'espace $Cmc2_1$ avec des paramètres de maille très proches (Tableau II.6). Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement et les coordonnées atomiques en fin d'affinement sont données en annexe I Tableaux AI.2 à AI.6.

Tableau II.6 : Paramètres de maille déterminés sur monocristal des composés $C_nU_5V_4$.

Paramètres de maille	$C_3U_5V_4$	$C_4U_5V_4$	$C_5U_5V_4$	$C_6U_5V_4$	$C_7U_5V_4$
a (Å)	15.2754(2)	15.558(1)	15.7246(7)	15.6926(5)	15.9505(6)
b (Å)	14.1374(2)	14.1876(9)	14.1208(5)	14.2108(3)	14.1889(6)
c (Å)	13.6609(2)	13.6903(9)	13.5697(5)	13.7003(3)	13.7168(5)
Volume (Å ³)	2950.13(7)	3022.0(3)	3013.1(2)	3055.2(1)	3104.4(2)

Dans chaque composé, tous les atomes d'uranium sont fortement liés à deux atomes d'oxygène. Des ions uranyle $(O=U=O)^{2+}$ sont formés, avec des distances U-O comprises entre 1,84(3) et 1,74(2) Å, et un angle O-U-O proche de 180° , entre $176,1(9)$ et $179,9(5)^\circ$. La coordination de l'uranium est complétée par 5 atomes d'oxygène équatoriaux à plus longue distance, entre 2,280(2) et 2,680(3) Å, pour former des bipyramides à base pentagonale (UO_7). La valeur moyenne des distances U-O équatoriales, 2,388(9) Å, est en accord avec la valeur rapportée dans la littérature par P. C. Burns *et al* [BUR-1997].

Les atomes de vanadium occupent deux sites cristallographiques et sont en environnement tétraédrique. Les tétraèdres VO_4 sont légèrement déformés, avec des distances V-O comprises entre 1,640(2) et 1,764(2) Å pour les oxygènes partagés avec les UO_7 des couches, et des distances plus courtes, entre 1,646(1) et 1,697(9) Å, pour les oxygènes présents dans l'espace interfeuillet.

Les polyèdres $U(1)O_7$ et $U(2)O_7$ forment avec les tétraèdres VO_4 une couche de type uranophane (Figure II.9). La couche est remarquable par les séries de tétraèdres pointant vers le haut formant des séries de trois tétraèdres de long en zigzag.

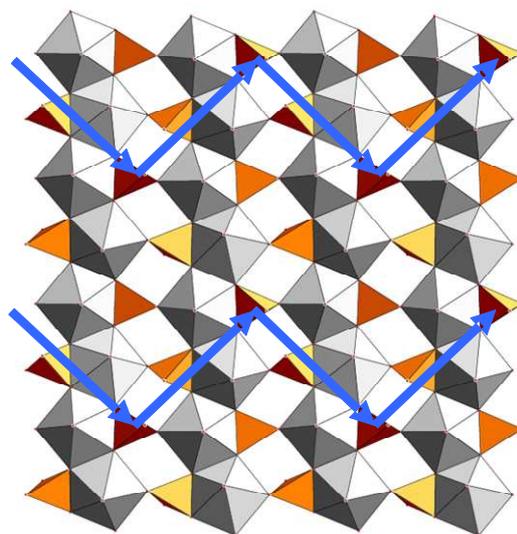


Figure II.9: Figure couche uranophane.

Les ions uranyles $U(3)O_2^{2+}$ sont parallèles aux couches, ils complètent leur coordination en utilisant deux atomes d'oxygène des tétraèdres VO_4 qui pointent vers le haut de la couche et deux atomes d'oxygène des tétraèdres VO_4 qui pointent vers le bas de la couche suivante. Un cinquième atome d'oxygène conduit à la formation d'une bipyramide à base pentagonale. La valence de liaison U-O impliquant cet atome d'oxygène indique qu'il appartient à une molécule d'eau (Tableau II.7). Le polyèdre $(UO_2)O_4(H_2O)$ joue donc le rôle de pilier entre les couches. Ces

polyèdres sont ainsi au nombre de 1 pour 4 tétraèdres VO_4 et la formule générale du squelette inorganique peut donc s'écrire $\{(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})[(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2]_4\}^{2-}$ (Figure II.10).

Tableau II.7: Coordonnées atomiques et valences de liaison des atomes d'oxygène Ow1 des molécules d'eau des piliers.

Composé	Wyck.	x	y	z	$U_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$	Valence de liaison
C3U5V4	4a	0.5000	0.4460(8)	0.1227(7)	0.018(2)	0,40(2)
C4U5V4	4a	0.5000	0.4439(8)	0.1293(8)	0.019(3)	0,361(8)
C5U5V4	4a	0.5000	0.441(2)	0.145(2)	0.045(6)	0,32(2)
C6U5V4	4a	0.5000	0.455(2)	0.115(2)	0.024(8)	0,30(2)
C7U5V4	4a	0.5000	0.451(1)	0.123(1)	0.031(4)	0,36(2)

Cette structure est isotype de la structure à feuillet uranophane à squelette tridimensionnel de symétrie orthorhombique identifié dans le composé uranyle-phosphate de césium obtenu par Locock et Burns [**LOC2002b**] et décrite dans le chapitre bibliographique de ce manuscrit. L'agencement des piliers permet de former des tunnels en zigzag dans lesquels peuvent se loger le contre-cation césium dans le cas de l'uranyle-phosphate décrit dans la littérature et les molécules organiques dans notre cas.

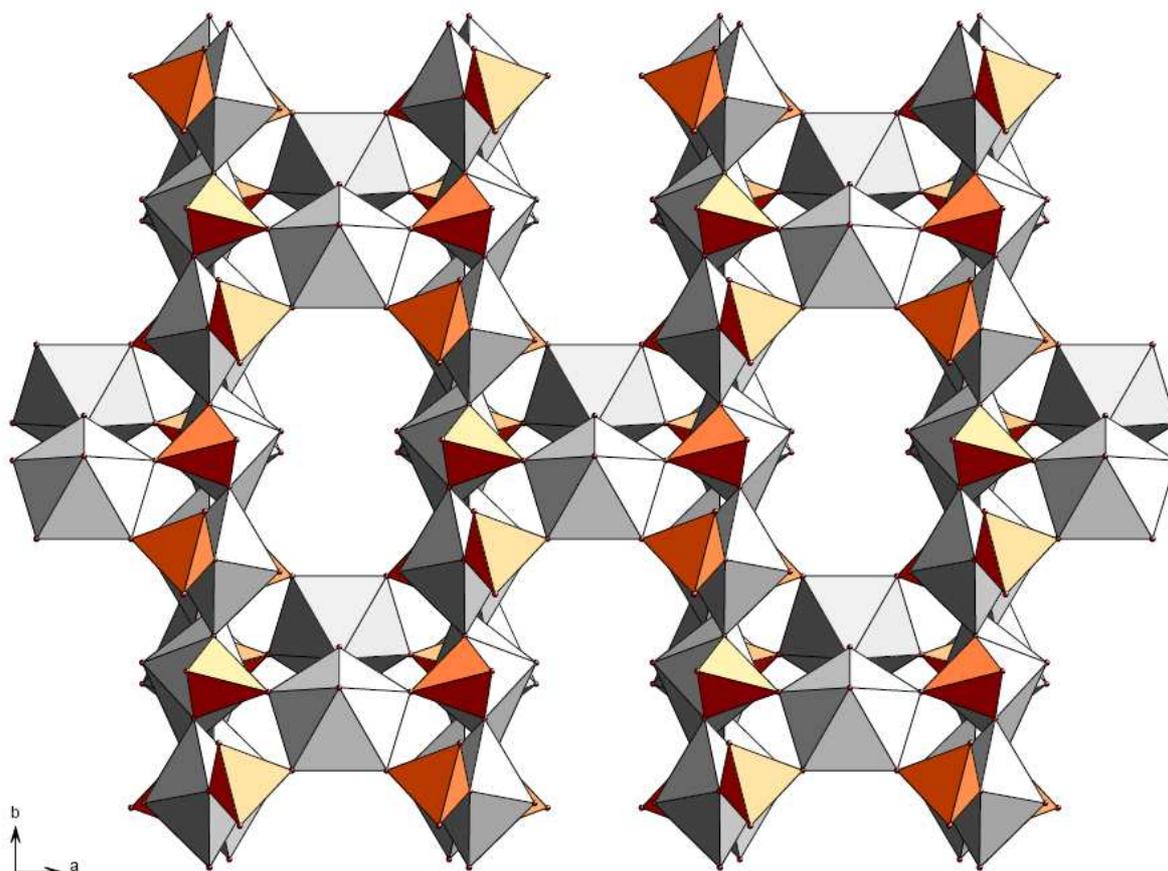


Figure II.10 : Figure du squelette inorganique des composés CnU_5V_4 .

II.2.1.c Positions des molécules d'amine et d'eau dans l'espace interfeuillelet

L'étude des structures par diffraction des rayons X sur monocristal permet de localiser sans ambiguïté les amines diprotonées pour les composés C3U5V4, C4U5V4, C5U5V4, et C6U5V4. Par contre, pour C7U5V4, seule la position d'un azote a pu être déterminée. Une analyse comparative des spectres IR de l'ensemble des composés a été menée (Annexe III Figure AIII.2).

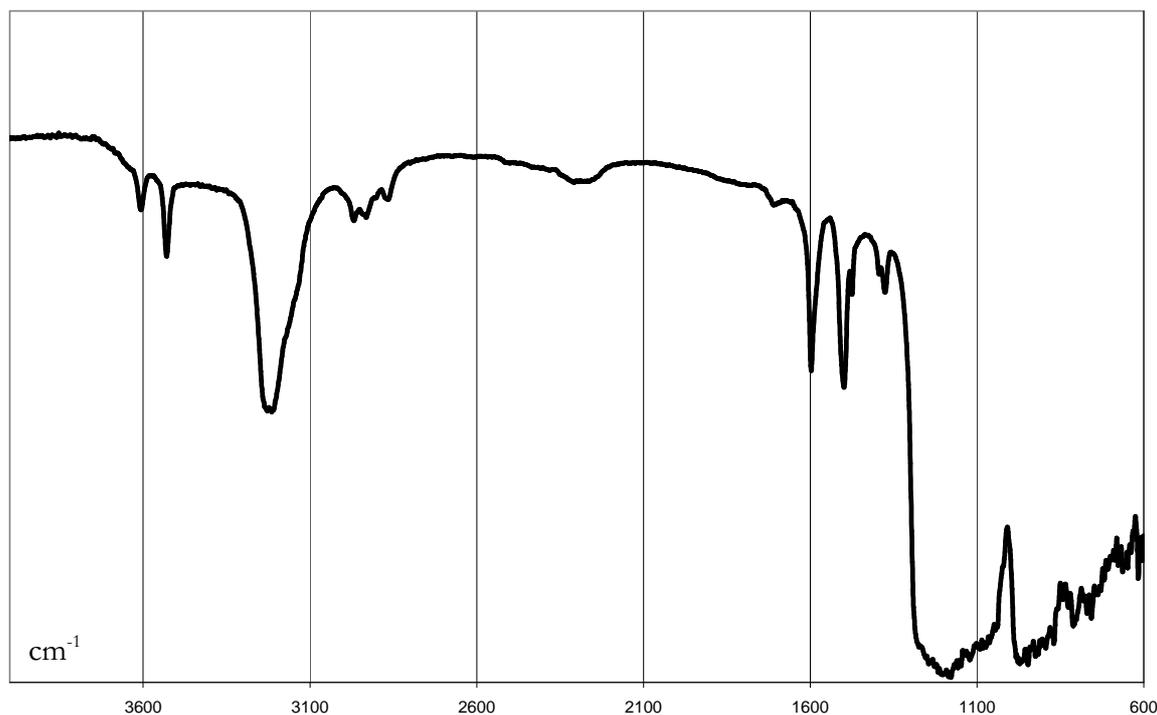


Figure II.11 : Spectre IR du composé C6U5V4.

Les spectres sont bien définis : les bandes de vibrations de torsion de C-H et de N-H sont observées vers 1500 et 1600 cm^{-1} , les bandes de vibration des allongements des C-N, C-H et N-H sont trouvées respectivement vers 1020-1380, 2850-3000 et 3100-3570 cm^{-1} (Figure II.11). Le spectre IR du composé C7U5V4 présente la même signature que les autres composés de la série confirmant la présence de l'amine dans ce composé.

Dans les composés où l'amine a été entièrement localisée, on retrouve des positions équivalentes pour certains atomes de carbone et l'azote N1. Cet azote N1, commun pour tous les composés, est lié aux atomes d'oxygène O5 et O6 du pilier par une liaison hydrogène de type N-H \cdots O de distance moyenne N-O=2,78(4) Å. Suivant la longueur de la molécule d'amine, l'azote N2 est aussi lié par liaison hydrogène soit avec les atomes d'oxygène O5 ou O6 des piliers, soit avec des molécules d'eau libres situées dans les tunnels (Figure II.12).

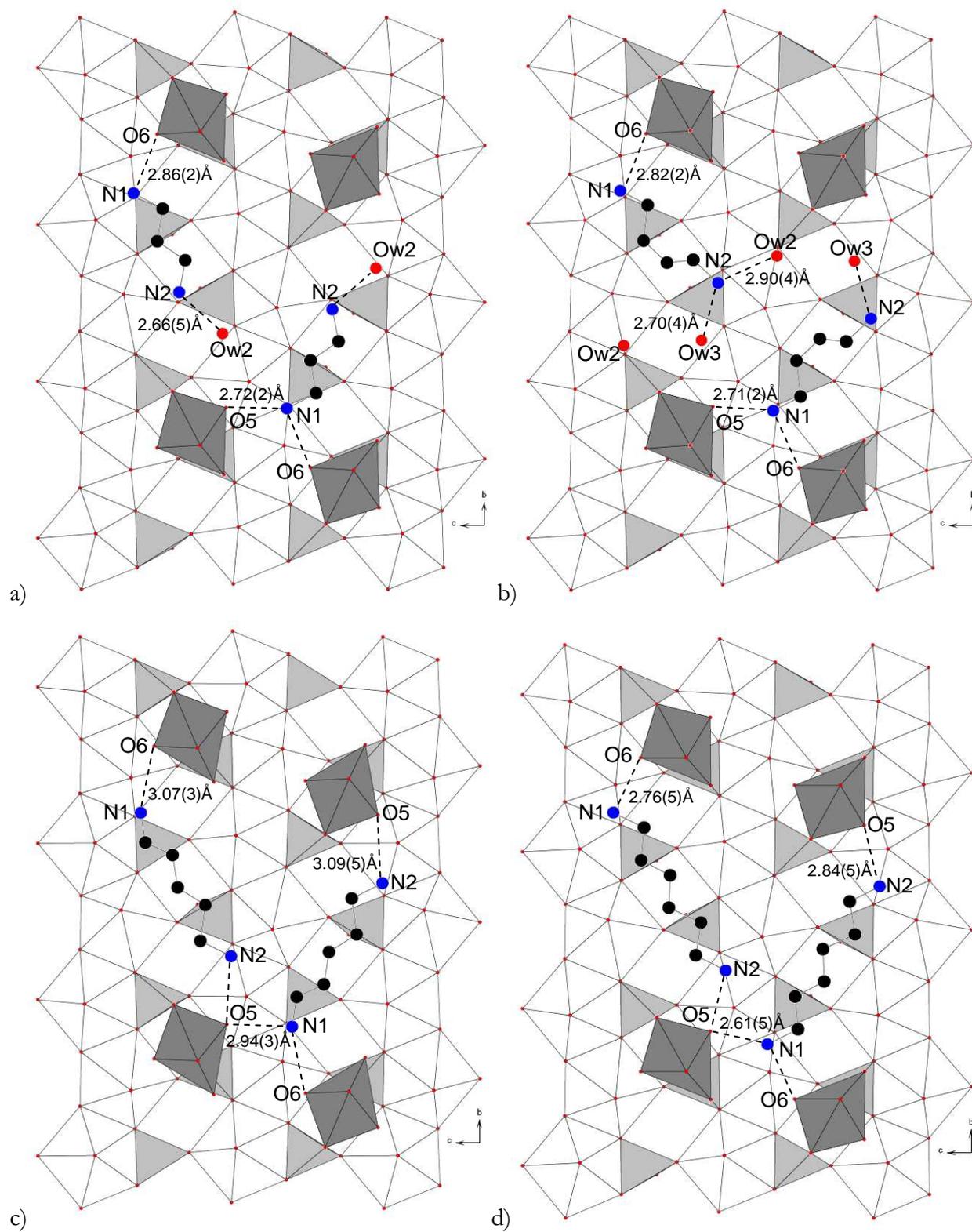


Figure II.12 : Position des molécules dans l'espace interfeuille et distances N-O pour C3U5V4 (a), C4U5V4 (b), C5U5V4 (c) et C6U5V4 (d).

II.2.1.d Stabilité thermique

Les courbes d'analyses thermiques des composés présentent des allures similaires. Celle du composé C5U5V4 est donnée à titre d'exemple (Figure II.13). Les analyses thermogravimétriques ont été complétées par des analyses par diffraction X en température (Figure II.14).

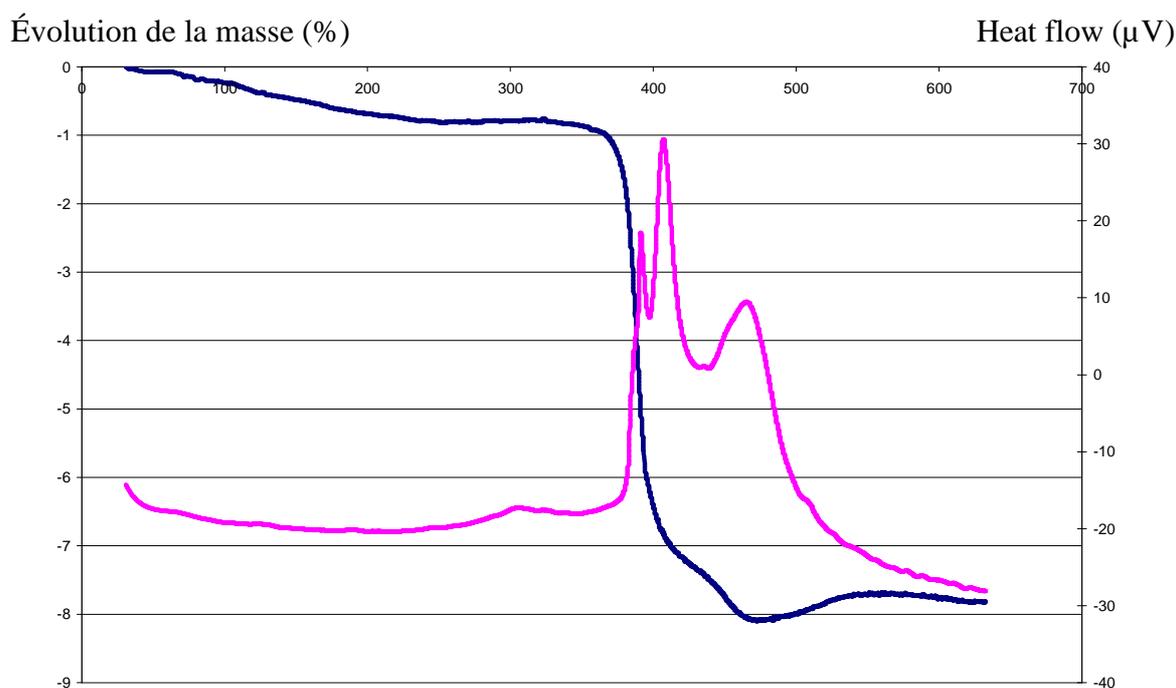


Figure II.13 : ATD/ATG du composé C5U5V4.

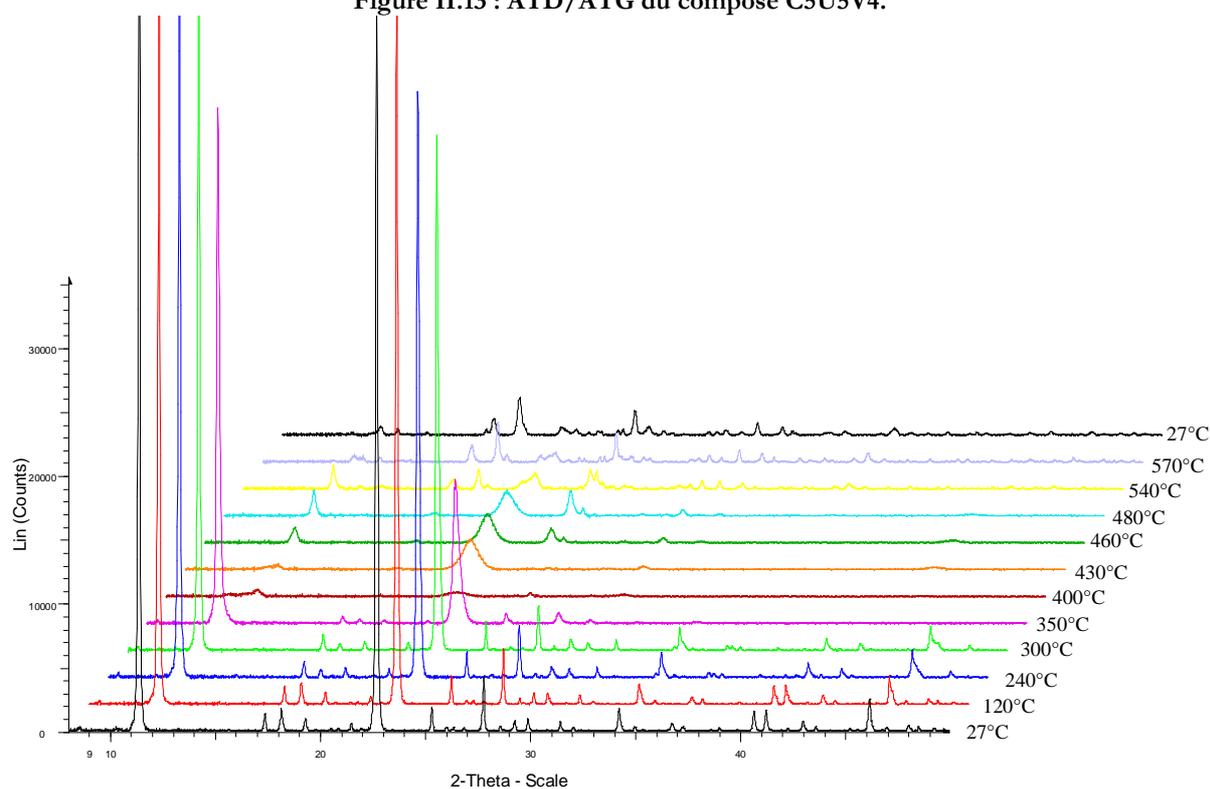


Figure II.14 Thermodiffractogramme du composé C5U5V4.

- Pour certains composés, une faible perte de masse est observée entre 20°C et 100°C. Elle est attribuée à de l'eau adsorbée. Le départ de celle-ci ne se traduit par aucune modification du thermodiffractionogramme.
 - Pour les composés C3U5V4, C4U5V4 et C7U5V4, une perte de masse se produit entre 100°C et 300°C. Elle s'accompagne d'une légère modification diagramme X et correspond au départ des molécules d'eau des tunnels, localisés par diffraction X pour C3U5V4 et C4U5V4. Ces pertes correspondent à une molécule d'eau pour C3U5V4 et C7U5V4, et à deux molécules d'eau pour C4U5V4.
 - Pour tous les composés, une perte de masse importante se produit entre 300°C et 450°C. Elle correspond au départ de l'amine et de l'eau des piliers (Tableau II.8). Elle se traduit par une « amorphisation » du produit correspondant vraisemblablement à la destruction du squelette inorganique.
 - Toutes les courbes d'analyses thermiques montrent une reprise en masse des produits de réaction suite à la perte d'amine vers 450-500°C. Une interprétation possible peut être l'adsorption des gaz émis lors de la décomposition de l'amine en surface des produits. Ceux-ci se désorbent ensuite à plus haute température conduisant à la nouvelle perte de masse observée pour certains échantillons. Les phénomènes observés dans ce domaine de température ne sont cependant pas très faciles à interpréter car intervient également la réduction de l'uranium conduisant à U₃O₈.
 - Dans tous les cas, le résidu est un mélange des espèces suivantes : U₂V₂O₁₁, UV₂O₈ et U₃O₈.
- Les pertes de masses expérimentales et théoriques sont comparées dans le tableau II.8 :

Tableau II.8 : Pertes de masse et formules des composés C_nU₅V₄, n=3-7.

Composé	Formule	Perte totale	
		Théorique	Expérimentale
C3U5V4	C ₃ N ₂ H ₁₂ {(UO ₂)(H ₂ O)[(UO ₂)(VO ₄) ₄]}•1H ₂ O	5,8%	5,9%
C4U5V4	C ₄ N ₂ H ₁₄ {(UO ₂)(H ₂ O)[(UO ₂)(VO ₄) ₄]}•2H ₂ O	8,2%	8,5%
C5U5V4	C ₅ N ₂ H ₁₆ {(UO ₂)(H ₂ O)[(UO ₂)(VO ₄) ₄]}	7,15%	7,8%
C6U5V4	C ₆ N ₂ H ₁₈ {(UO ₂)(H ₂ O)[(UO ₂)(VO ₄) ₄]}	7,8%	7,8%
C7U5V4	C ₇ N ₂ H ₂₀ {(UO ₂)(H ₂ O)[(UO ₂)(VO ₄) ₄]}•1H ₂ O	9,3%	9,7%

II.2.1.e Stabilité en solution

Les expériences ont été réalisées sur C4U5V4. 200 mg de composé sont introduits dans 100 ml d'eau distillée chauffée à 85°C pendant 48h. La solution devient légèrement jaune alors que la poudre évolue de vert foncé à jaune vif. Le diagramme de diffraction X (Figure II.15) de la poudre recueillie indique une phase de type carnotite. Par un processus de dissolution-reprécipitation, la phase tridimensionnelle C4U5V4 se transforme donc en carnotite.

Les expériences menées dans 100 ml d'une solution de nitrate d'ammonium, à température ambiante ou chauffée à 85°C pendant deux jours, conduisent au même résultat.

Les diagrammes de diffraction X (Figure II.15) correspondent tous trois à la carnotite d'ammonium. Dans le premier cas, les ions ammonium pourraient résulter d'une dissolution de l'ammine diprotonée en solution en ions NH_4^+ .

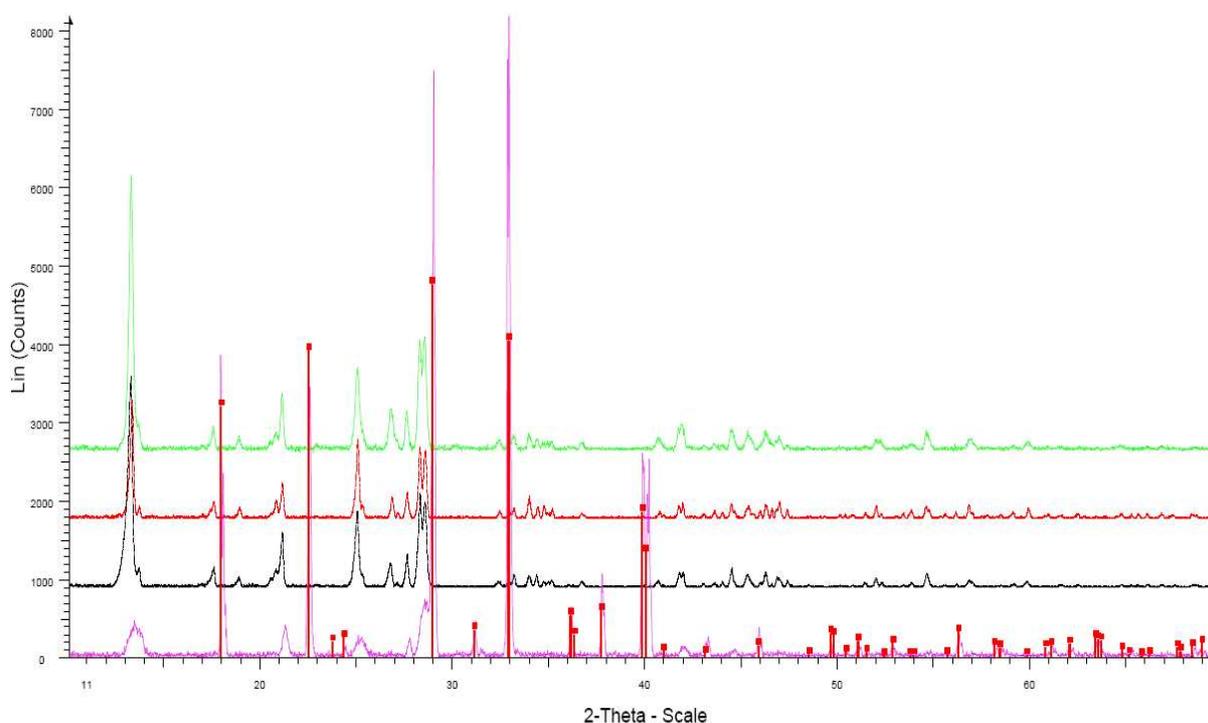


Figure II.15: Diffractogrammes des poudres de haut en bas : a) carnotite NH_4^+ , b) poudre après échange entre NH_4^+ et C4U5V4 à 85°C, c) poudre après échange dans l'eau à 85°C, d) poudre après échange entre NH_4^+ et C4U5V4 à température ambiante (20°C) avec pics de diffraction rouges de NH_4NO_3 .

Les résultats montrent que les phases tridimensionnelles à feuillet uranophane ne sont pas stables. L'étude de la décomposition de l'ammine dans ces conditions ne fait pas l'objet de ce travail, mais correspond à la tendance entrevue dans la synthèse de la carnotite d'ammonium à partir d'éthylène diamine dans la littérature [RIV-2007].

II.2.2 Les composés obtenus avec la diméthylamine et la pyridine

L'utilisation de diméthylamine et de pyridine dans les mêmes conditions expérimentales que celles décrites précédemment en milieu acide conduit également à des composés à charpente inorganique tridimensionnelle de rapport U/V=5/4.

Avec la diméthylamine deux types de cristaux sont obtenus. L'une des phases cristallise dans le groupe spatial $Cmc2_1$ et possède une charpente inorganique tridimensionnelle isotype de celle décrite précédemment. Les données cristallographiques et les coordonnées atomiques pour ce composé sont données en annexe I Tableaux AI.7 à AI.9. La composition de la phase déduite de l'étude structurale est : $(C_2NH_9)_2\{(UO_2)(H_2O)[(UO_2)(VO_4)]_4\} \cdot H_2O$. Aucune analyse thermique n'a pu être menée car ces cristaux sont toujours accompagnés d'une autre phase qui cristallise dans le système monoclinique. Celle-ci correspond à un rapport U/V=4/3 et sera décrite dans la prochaine partie du manuscrit.

Avec la pyridine C_5H_5NH (ACROS solution 99 %) un seul type de monocristaux est obtenu. Le composé, nommé PyriU5V4, cristallise dans le groupe spatial P1 avec les paramètres de maille donnés en annexe I. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation isotropiques des atomes d'uranium, de vanadium et d'oxygène de ce composé sont donnés en annexe I Tableaux AI.10 à AI.12. La formule générale du squelette inorganique pour ce composé est identique à celle des composés $CnU5V4$ et peut s'écrire : $\{(UO_2)(H_2O)[(UO_2)_2(VO_4)_2]_4\}^{2-}$ (Figure II.16).

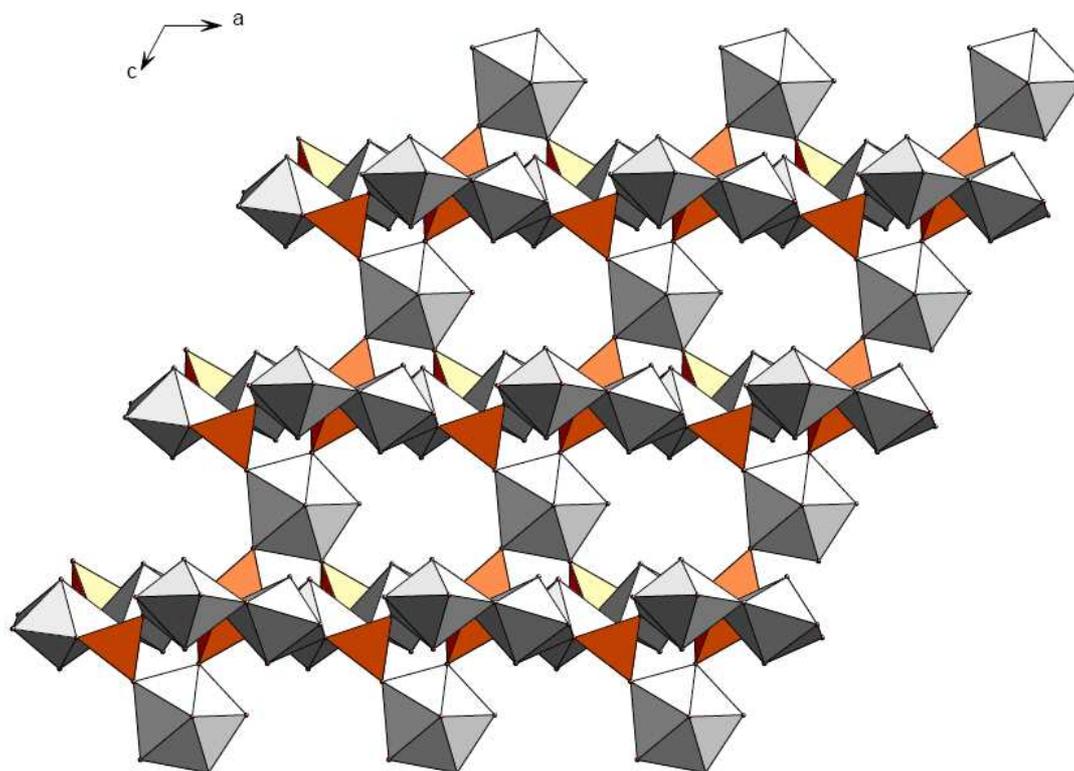


Figure II.16: Figure du squelette inorganique de la PyriU5V4.

L'arrangement des tétraèdres de la couche uranophane de PyriU5V4 diffère de celui des composés CnU5V4. Les séries de tétraèdres pointant vers le haut, qui sont les points d'accroche des piliers, permettent de former des canaux rectilignes entre les piliers et non plus de canaux en zigzag comme dans les composés CnU5V4 (Figure II.17).

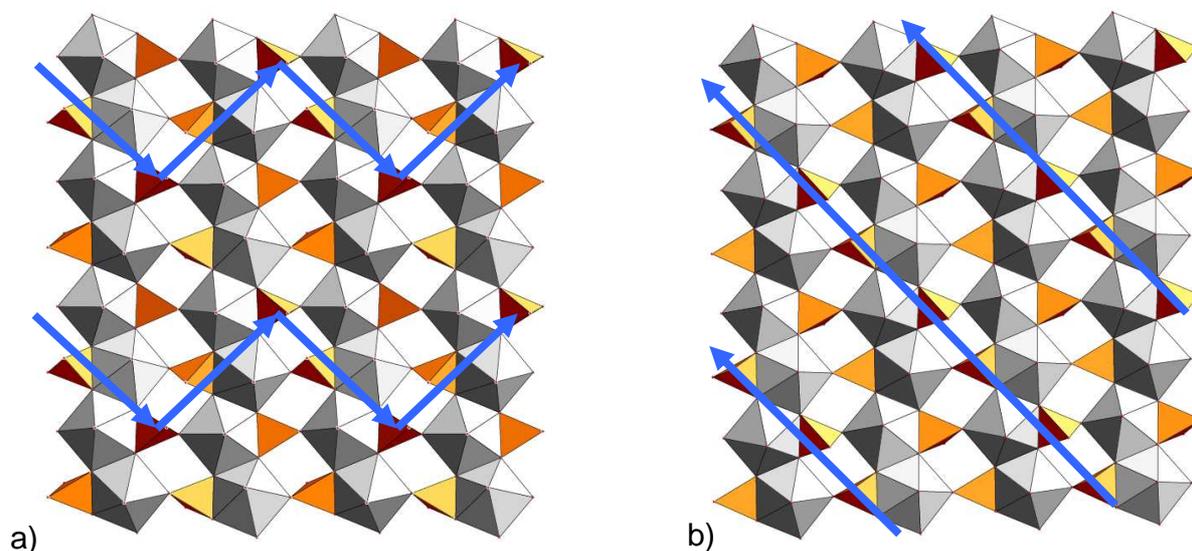


Figure II.17 : Couche uranophane des composés C5U5V4 (a) et PyriU5V4 (b).

Deux molécules d'ammine sont localisées lors de l'étude structurale. Les atomes d'azote sont reliés aux atomes d'oxygène par l'intermédiaire de liaisons hydrogène (Figure II.18).

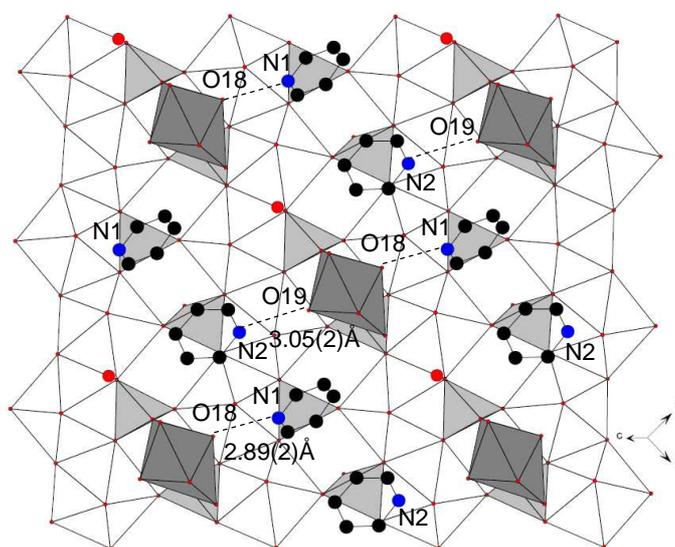


Figure II.18 : Vue de l'espace interfeuillet dans le composé PyriU5V4.

L'analyse de la décomposition thermique du composé (Figure II.19) révèle une première perte de masse jusqu'à 110°C qui correspond à la perte de la molécule d'eau adsorbées. (expérimental : 2,7 % ; théorique : 2,6 %). La deuxième perte de masse après 300 °C est due à la perte des molécules d'eau des tunnels, à la décomposition des molécules d'ammine et à la

destruction du squelette inorganique (expérimental : 10.8 % ; théorique : 10,3 %). La formule du composé est donc : $(\text{NC}_5\text{H}_6)_2\{(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})[(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]_4\} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

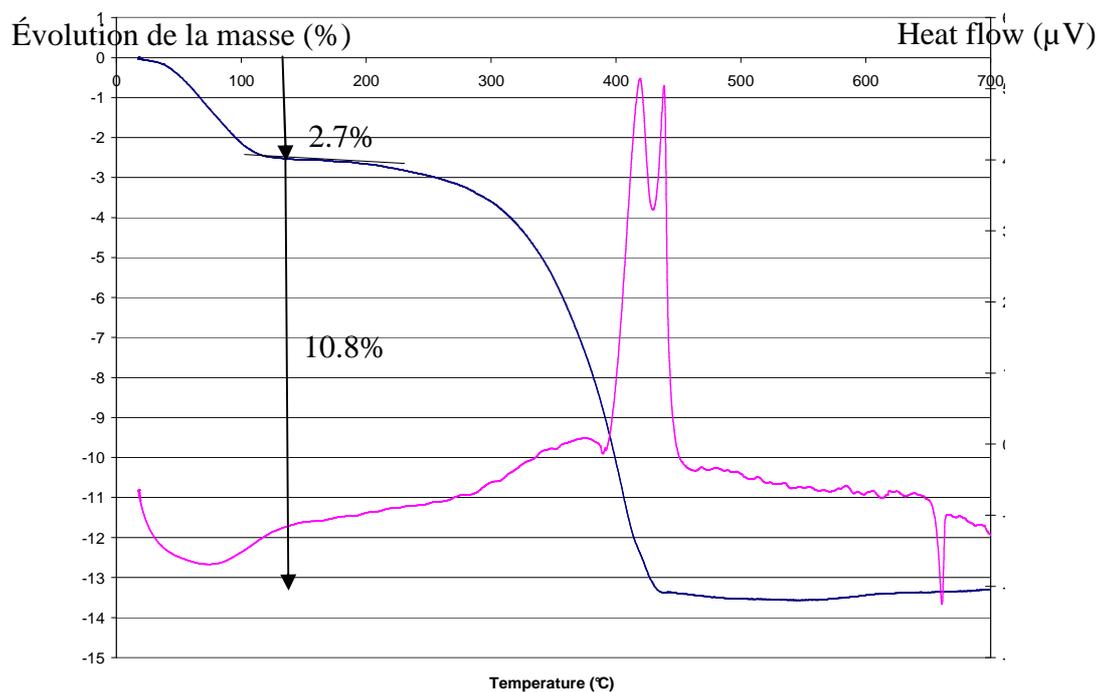


Figure II.19: ATG/ATD du composé PyriU5V4.

II.3 Le rapport U/V = 4/3

II.3.1 Synthèses et détermination des structures

Les amines utilisées pour les synthèses donnant des composés de rapport U/V=4/3 ainsi que les conditions de température et de temps des synthèses sont indiquées dans le tableau II.9. Toutes les synthèses ont été réalisées par voie hydrothermale dans des bombes de digestion PARR de 23ml. Le mode opératoire des synthèses est donné en annexe II Tableau AII.5.

Tableau II.9: Amines et conditions de synthèse des composés de rapport U/V=4/3.

Monoamines		Composés et conditions de synthèse		
Diméthylamine (CH ₃) ₂ NH		DimeU4V3	180 °C	48h
Isopropylamine (CH ₃) ₂ CH-NH ₂		IsoprU4V3	180 °C	72h
Tétraméthylammonium hydroxide (CH ₃) ₄ N ⁺ OH ⁻		TetrameU4V3	220 °C	48h
Cyclohexylamine (C ₆ H ₁₁)NH ₂		CyclohexU4V3	180 °C	48h
Tertiobutylamine (CH ₃) ₃ C-NH ₂		TertiobutU4V3	180 °C	48h

Les conditions de synthèse sont équivalentes à celle du chapitre précédent. Il faut noter que pour l'acide chlorhydrique et pour les amines, des solutions respectivement à 0,4 et 0,2 mol/L ont été préparées au préalable.

Dans ces synthèses, les quantités de réactif amine ont été multipliées par 2, soit 5 ml, afin d'avoir un rapport U/N équivalent aux synthèses réalisées avec les diamines. Le cycle de chauffage et la température ont été optimisés afin d'obtenir des monocristaux de qualité suffisante : montée en température en 1h jusqu'à 180 °C (ou 220 °C pour le composé TetraneU4V3), puis maintien de cette température pendant 48h (ou 72h pour le composé IsoprU4V3), et enfin refroidissement contrôlé à 5°C/h, jusqu'à 20 °C. Le produit de synthèse, constitué d'un mélange de poudre, cristaux et solution, est filtré puis rincé à l'eau distillée. Après séchage complet du solide, les monocristaux sont isolés pour la détermination de la structure par diffraction X. La comparaison des diffractogrammes de la poudre et des monocristaux montre qu'il s'agit des mêmes phases.

II.3.2 Description des structures

II.3.2.a Données cristallographiques

Les paramètres de maille des composés synthétisés avec les différentes monoamines sont regroupés dans le tableau II.10, et permettent de remarquer la grande variété de systèmes dans laquelle la cristallisation s'effectue. Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement et les coordonnées atomiques en fin d'affinement sont données en annexe I Tableaux AI.13 à AI.28.

Tableau II.10 : Paramètres de maille des composés synthétisés avec les différentes monoamines.

	DimeU5V4	PyriU5V4	DimeU4V3	IsoprU4V3	TetraneU4V3	CyclohexU4V3	TertiobutU4V3
	Orthorhombique	Triclinique	Monoclinique	Monoclinique	Orthorhombique	Triclinique	Monoclinique
	<i>Cmc21</i>	<i>P1</i>	<i>P21/n</i>	<i>P21/n</i>	<i>Pbca</i>	<i>P-1</i>	<i>P21/m</i>
<i>a</i> (Å)	15,725(2)	9,6981(3)	10,2312(4)	10,3507(1)	17,1819(2)	9,8273(6)	9,7736(4)
<i>b</i> (Å)	14,1400(1)	9,9966(2)	13,5661(7)	13,6500(2)	13,6931(1)	11,0294(7)	17,3568(8)
<i>c</i> (Å)	13,6112(2)	10,5523(2)	17,5291(7)	17,3035(2)	21,4826(2)	12,7506(8)	15,4470(6)
<i>a</i> (°)		117,194(1)				98,461(3)	
<i>β</i> (°)		113,551(1)	96,966(2)	97,551(1)		96,437(3)	106,164(2)
<i>γ</i> (°)		92,216(1)				105,955(3)	
Volume (Å ³)	3026,53(6)	802,85(4)	2415,0(2)	2423,56(5)	5054,29(8)	1297,3(1)	2516,8(2)

II.3.2.b Couche uranophane

Tous les composés présentent le même type de couche de type uranophane de formule : $\infty^2[(\text{UO}_2)_n(\text{VO}_4)_n]^{n-}$. Les uranyles présentent des distances moyennes U-O allant de 1.68(1) à 1.81(1) Å et des angles moyens O-U-O allant de 176,6(4) à 179,4(2)°. Les uranyles présents dans les couches complètent leur environnement par 5 atomes d'oxygène équatoriaux dont la valeur moyenne de distance U-O est de 2,238 Å, soit une valeur correspondant bien à la valeur moyenne donnée dans la littérature [BUR-1997]. L'enchaînement par des arêtes de ces bipyramides à base pentagonale UO_7 forme des rubans infinis reliés par les tétraèdres VO_4 .

La comparaison avec les composés de la littérature permet de remarquer que la tétraméthylamine a déjà été utilisée avec différents oxoanions que sont les sélénates [KRI-2005] et les silicates [WAN-2002]. Dans ces deux systèmes, les composés ont à chaque fois des structures unidimensionnelles présentant soit des chaînes $\infty^1[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)(\text{NO}_3)]$, soit des chaînes de bipyramides à base pentagonale UO_7 . La tertio-butylamine a aussi été utilisée comme agent template dans le système uranyl-sélénate-amine. Le composé obtenu a une structure bidimensionnelle sous forme de chaînes $\infty^1[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)(\text{NO}_3)]$ reliées par les amines. Il n'existe pas, jusqu'à présent, de système dans lesquels ces monoamines conduisent à des structures tridimensionnelles.

II.3.2.c Architecture tridimensionnelle des composés *DimeU4V3*, *IsoprU4V3* et *TetrameU4V3*

La nouveauté architecturale de ces composés réside dans le changement de l'arrangement des tétraèdres VO_4 par rapport aux couches précédemment décrites. L'arrangement des tétraèdres pointant vers le haut ou vers le bas forment des chevrons comme dans les structures CnU5V4 (Figure II.20), mais la longueur du chevron passe de trois à quatre tétraèdres. La différence d'arrangement modifie les possibilités de liaison avec des piliers et donc leur positionnement et leur nombre.

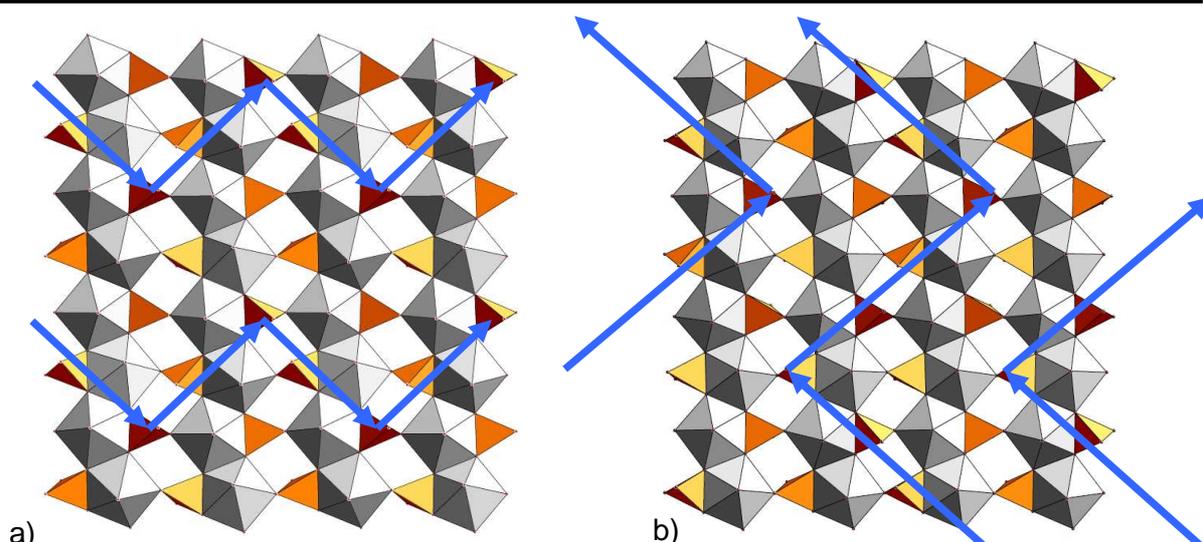


Figure II.20 : Couche uranophane du composé C5U5V4 (a) et du composé DimeU4V3 (b).

Les piliers sont associés aux feuillets par trois atomes d'oxygène des couches, deux atomes d'oxygène d'une couche et un seul oxygène de l'autre couche complètent la coordination de l'uranyle $U(3)O_2^{2+}$. Les deux atomes d'oxygène restants qui complètent la coordination des piliers autour de l'uranyle $U(3)O_2^{2+}$ appartiennent à des molécules d'eau donnant des piliers de formule $[U(3)O_2(H_2O)_2O_3]$. Les piliers entre les couches sont donc au nombre de 1 pour 3 tétraèdres VO_4 et la formule générale du squelette inorganique peut donc s'écrire $[(UO_2)(H_2O)_2][(UO_2)(VO_4)]_3^-$ avec un rapport $U/V=4/3$ (Figure II.21)

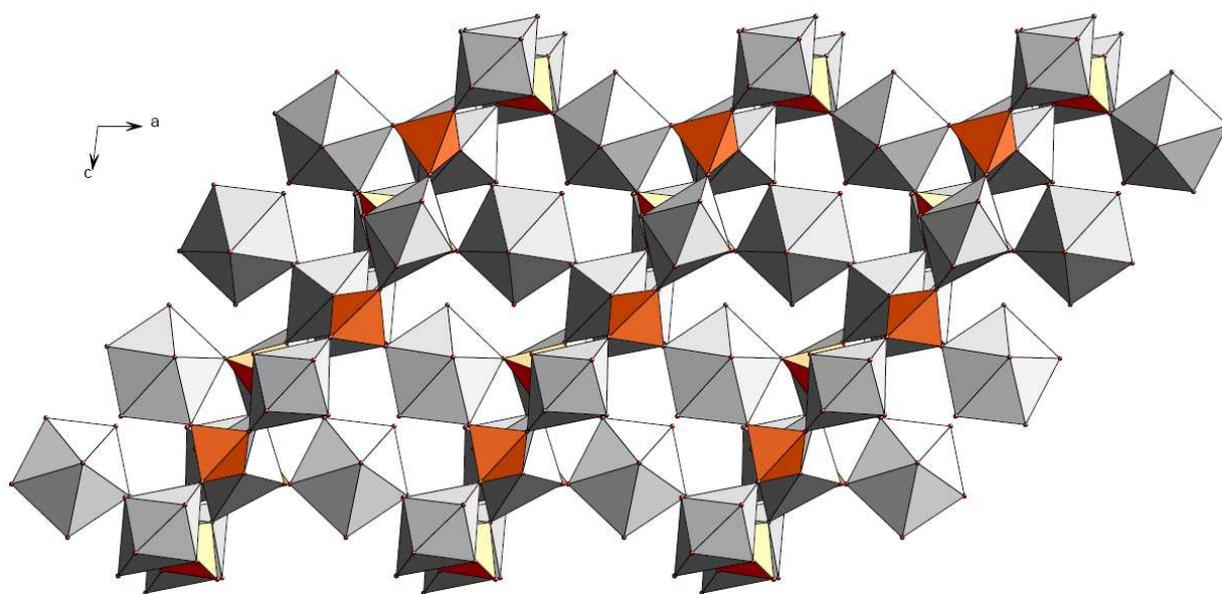


Figure II.21 : Squelette inorganique de DimeU4V3.

La charge négative du squelette inorganique est compensée par la présence de l'ammine protonée ou de l'ion tetraméthylammonium. Pour chaque composé, une molécule d'eau est également localisée dans les cavités lors de l'étude structurale. Les valeurs des liaisons C-C et C-N dans la molécule d'ammine correspondent aux valeurs moyennes de la littérature (Annexe I Tableau AI.19) [ALL-1987]. Dans les composés DimeU4V3 et IsoprU4V3, l'azote de la molécule d'ammine est liée aux piliers par l'intermédiaire d'une liaison hydrogène (Figure II.22). Les distances N-O (Tableau II.11) correspondent aux valeurs moyennes trouvées dans la littérature [JEF-1997].

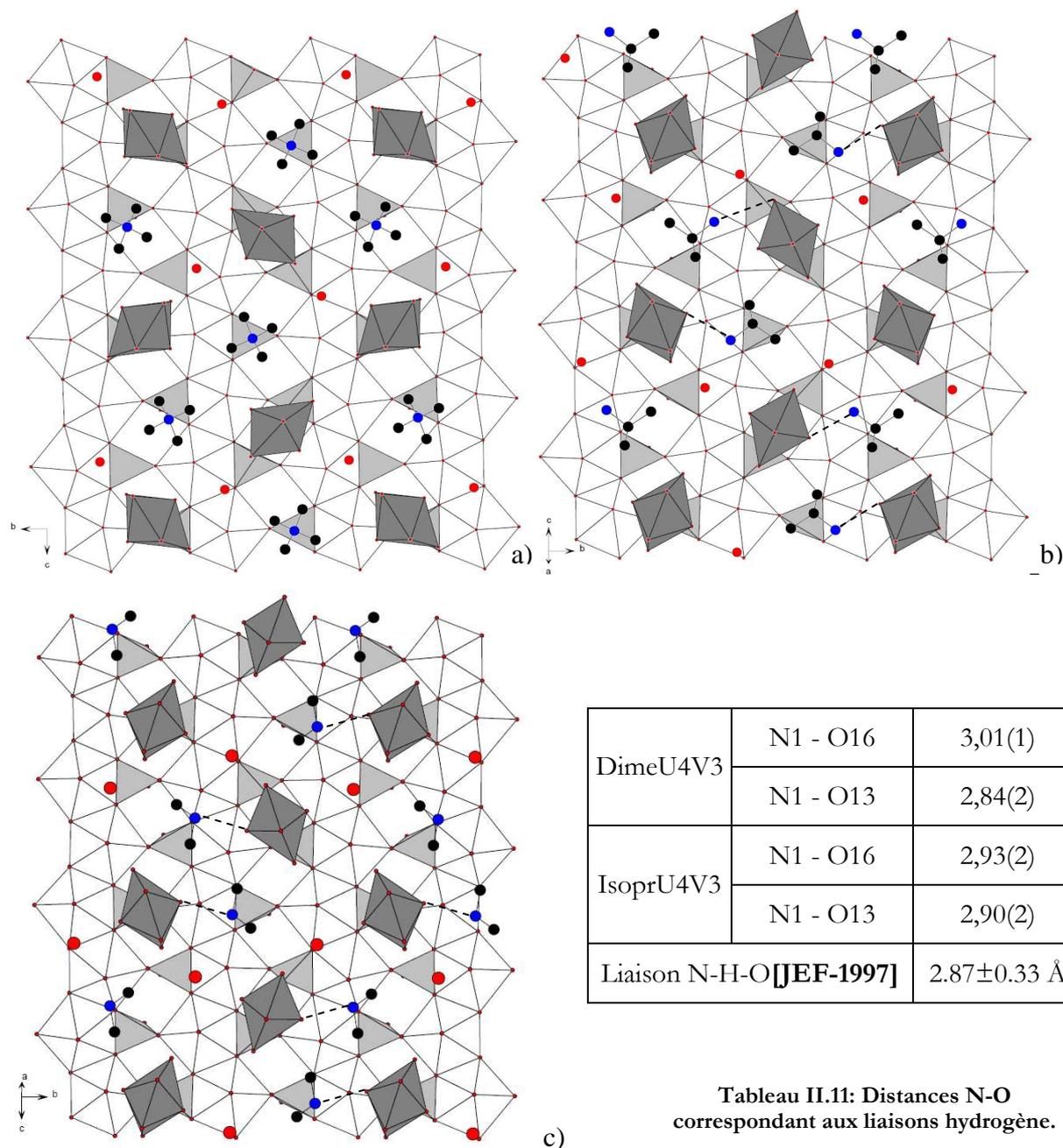


Figure II.22 : Vue du feuillet avec piliers et ammine de a)TetrameU4V3, b) IsoprU4V3, c) DimeU4V3.

II.3.2.d Architecture tridimensionnelle du composé cyclohexU4V3

Les feuillets de la structure du composé CyclohexU4V3 (Figure II.23) sont de type uranophane. Ils présentent une formule $\infty[(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_3]^{3-}$ équivalente aux composés précédents.

L'arrangement des tétraèdres de la couche uranophane de ce composé en séries de triplets de tétraèdres pointant de la même manière dans l'espace interfeuillelet crée 3 types de « lignes » de tétraèdres : des « lignes » de tétraèdres pointant vers le haut, des « lignes » de tétraèdres pointant vers le bas, et des « lignes » où les tétraèdres pointent alternativement vers le haut ou vers le bas.

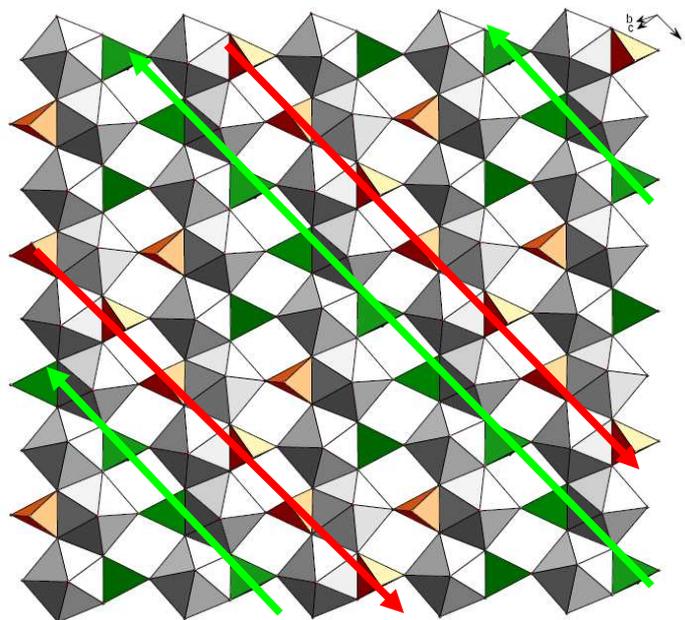


Figure II.23 : Couche uranophane du composé CyclohexU4V3 avec des lignes de tétraèdres pointant vers le haut (en rouge), des lignes de tétraèdres pointant vers le bas (en vert), et des lignes où les tétraèdres pointent alternativement vers le haut ou vers le bas.

De la même manière que pour les trois composés précédents, l'uranyle UO_2^{2+} intercouche est coordonné par deux atomes d'oxygène d'une couche et un de la couche suivante. La coordination est complétée par deux atomes d'oxygène provenant de molécules d'eau de l'espace interfeuillelet pour donner des piliers $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_3]$.

Les piliers sont au nombre de 1 pour 3 tétraèdres VO_4 et la formule du squelette inorganique est $[(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})_2][(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)_3]^{-}$ avec un rapport U/V=4/3 (Figure II.24).

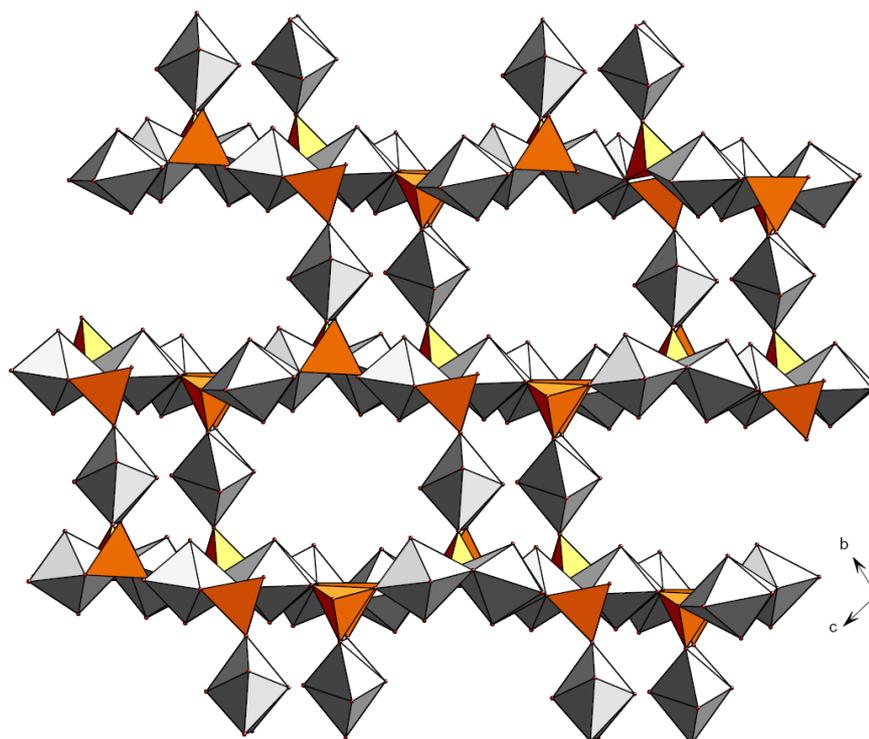
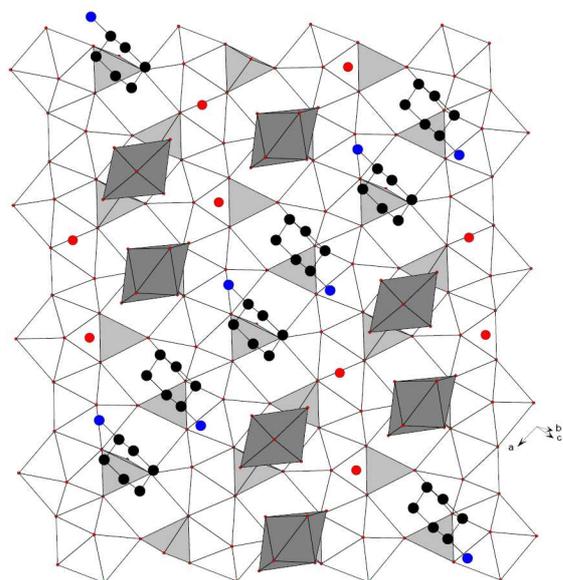


Figure II.24 : Squelette inorganique du composé CyclohexU4V3.

La disposition particulièrement rapprochée des piliers crée de vastes canaux dans l'espace interfeuillelet dirigés suivant [100]. C'est dans ces canaux que l'on va trouver les molécules d'amine (Figure II.25).



N1 - O12	2,978(8)
N1 - O13	2,934(8)
N1 - O17	2,272(8)
Liaison N-H-O [JEF-1997]	$2.87 \pm 0.33 \text{ \AA}$

Tableau II.12 : Distances N-O correspondant aux liaisons hydrogène.

Figure II.25 : Vue du feuillet avec piliers et amine du composé CyclohexU4V3.

Les positions de l'ion cyclohexylammonium et des molécules d'eau dans l'espace interfeuillelet ont été déterminées par diffraction des rayons X. L'azote des molécules de cyclohexylammonium est à une distance correspondant à une liaison hydrogène avec un oxygène des piliers qui maintient la position de l'amine (Tableau II.12).

II.3.2.e Architecture tridimensionnelle du composé TertiobutU4V3

La singularité de ce composé ne réside pas dans l'arrangement des tétraèdres VO_4 . En effet on remarque que cet arrangement est le même que pour le CyclohexU4V3 : l'arrangement des tétraèdres en 3 types de « lignes »: des « lignes » de tétraèdres pointant vers le haut, des « lignes » de tétraèdres pointant vers le bas, et des « lignes » où les tétraèdres pointent alternativement vers le haut ou vers le bas (Figure II.26).

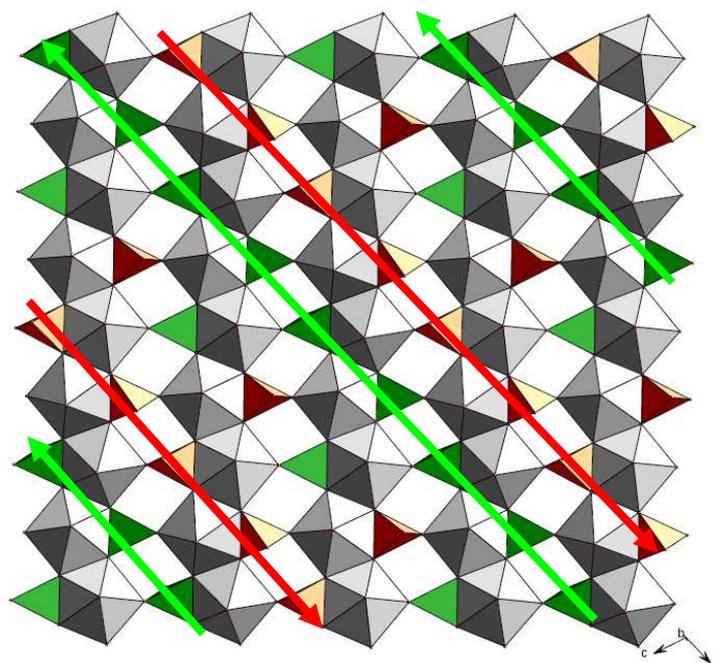


Figure II.26 : Couche uranophane du composé TertiobutU4V3.

Le changement de structure intervient ici dans l'arrangement tridimensionnel du squelette inorganique. En effet, il existe deux sites cristallographiquement distincts pour l'uranium situé entre les couches. $\text{U}(4)\text{O}_2^{2+}$ complète sa coordination par cinq atomes d'oxygène, dont deux proviennent des sommets des tétraèdres VO_4 de deux couches consécutives. Les trois autres atomes d'oxygène équatoriaux appartiennent à des molécules d'eau. Le pilier ainsi formé n'est lié aux feuillettes que par deux sommets équatoriaux. Ce type de pilier a déjà été mis en évidence dans les composés Uranyle Orthovanadate Pentahydraté [SAA-2000], Triuranyle Orthophosphate Tetrahydraté [LOC-2002], et Triuranyle Orthoarsenate Tetrahydraté [LOC-2003]. $\text{U}(5)\text{O}_2^{2+}$ est quant à lui hexacoordonné : les quatre atomes d'oxygène complétant le plan équatorial proviennent de sommets de tétraèdres VO_4 . Le pilier ainsi formé est une bipyramide à base rectangle UO_6 . Ce type de pilier n'a été mis en évidence que dans un composé des systèmes uranyle-oxoanion-template à feuillet de type uranophane, l'uranyle-phosphate de diéthanolamine [LIM-1990].

Ce double type de pilier introduit des canaux orientés suivant la direction [001] et des cavités renfermant l'amine. La formule du squelette inorganique (Figure II.27), en prenant en compte les piliers différents, peut s'écrire : $[(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})_3][(\text{UO}_2)][(\text{UO}_2)_6(\text{VO}_4)_6]$. Étant donné le désordre au niveau du pilier UO_6 , il s'avère difficile de conclure par la seule diffraction des rayons X quant à l'occupation de l'espace interfeuillelet.

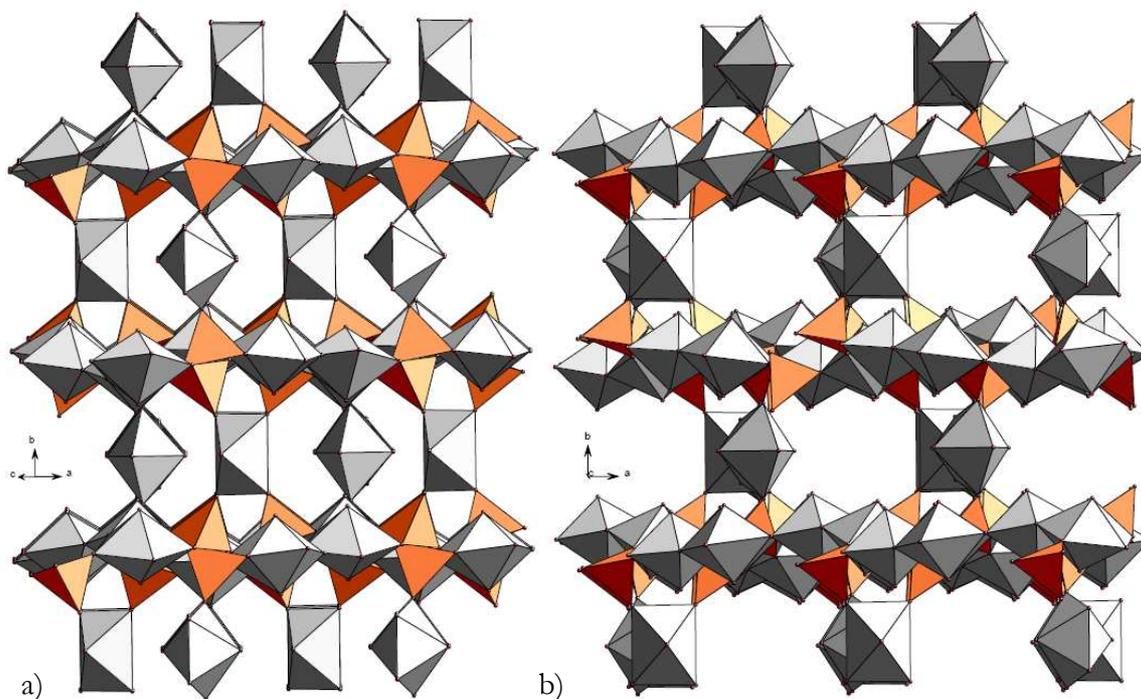


Figure II.27 : 2 Vues du squelette inorganique de Tertio-butU4V3 dans le plan [101] montrant les deux types de piliers (a), et les canaux (b).

Tous les atomes d'une molécule d'amine ont pu être localisés par diffraction X, tandis que pour la deuxième molécule seule la position d'un atome d'azote a pu être déterminée.

II.3.3 Décomposition thermique

Aucune analyse thermique n'a été entreprise sur le composé DimeU4V3 du fait de l'impossibilité de séparer les monocristaux des phases monoclinique et orthorhombique obtenus avec cette amine. La formule proposée pour le composé DimeU4V3 provient donc de la diffraction des rayons X, soit : $(\text{NC}_2\text{H}_7)\{(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})_2[(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]_3\} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Les courbes d'analyses thermiques des autres composés présentent des allures similaires. Celle du composé TetrimeU4V3 est donnée à titre d'exemple (Figure II.28). L'interprétation des courbes effectuée sur la même base que celle décrite précédemment conduit aux formules des composés répertoriées dans le tableau II.13.

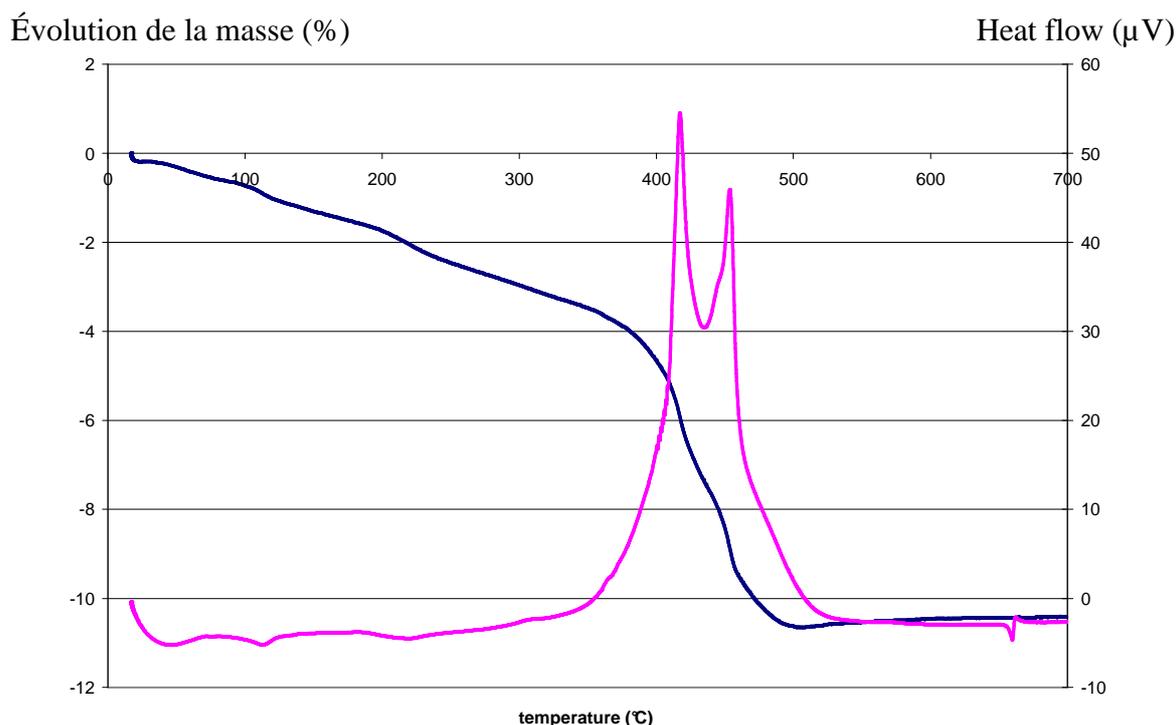


Figure II.28 : ATD/ATG du composé TetraneU4V3.

- La perte de masse observée entre 20°C et 300°C est attribuée à de l'eau. Une première étape entre 20°C et 100°C est attribuée à de l'eau adsorbée. La quantité d'eau adsorbée varie fortement d'un composé à l'autre. Une deuxième perte de masse entre 100°C et 300°C est attribuée au départ des molécules d'eau des tunnels.
- Pour tous les composés, une perte de masse importante se produit entre 300°C et 450°C, elle correspond au départ de l'ammine et de l'eau des piliers. Dans le cas du Tertio-butylU4V3, l'analyse thermique confirme la présence des deux molécules d'ammine dans la structure.
- Toutes les courbes d'analyses thermiques montrent une stabilisation en masse au-delà de 500°C. Dans tous les cas, le résidu est un mélange de $U_2V_2O_{11}$, UV_2O_8 et U_3O_8 .

Les résultats sont synthétisés dans le tableau II.13 :

Tableau II.13 : Pertes de masse et formules des composés obtenus avec des monoamines.

Composé	Formule	Perte totale	
		Théorique	Expérimentale
IsoprU4V3	$(NC_3H_{10})(H_2O)\{(UO_2)(H_2O)_2[(UO_2)(VO_4)]_3\} \cdot H_2O$	11,6%	13,4%
TetraneU4V3	$(NC_4H_{12})(H_2O)\{(UO_2)(H_2O)_2[(UO_2)(VO_4)]_3\}$	10,4%	10,4%
CyclohexU4V3	$(NC_6H_{14})(H_2O)\{(UO_2)(H_2O)_2[(UO_2)(VO_4)]_3\}$	12,0%	11,9%
Tertio-butylU4V3	$(C_4H_{11}N)_4(UO_2)(H_2O)_3(UO_2)[(UO_2)_6(VO_4)_6] \cdot H_2O$	13,1%	13,2%

Conclusion

L'exploration des systèmes uranyle-vanadates d'amine permet en variant la nature de l'amine et les conditions expérimentales, d'obtenir par synthèse hydrothermale différents types d'architectures structurales :

- *Des structures bidimensionnelles avec des couches de type carnotite correspondant à un rapport $U/V=1$.*
- *Des structures tridimensionnelles à feuillets uranophane reliés par des piliers UO_6 ou UO_7 et présentant des tunnels occupés par les contre-cations organiques.*

Les composés à couche obtenus en milieu basique sont peu cristallisés. Leurs structures dépendent de la longueur de l'amine utilisée comme template et cette dernière se positionne différemment suivant sa longueur.

En milieu acide, des composés bidimensionnels à couche uranophane ont été préalablement rapportés [RIV-2007] ainsi que le composé tridimensionnel $[(UO_2)O_2(H_2O)_3][(UO_2)(VO_4)]_2 \cdot H_2O$ bâti sur des couches uranophane, relié par des piliers $(UO_2)O_2(H_2O)_3$ [SAA-2000].

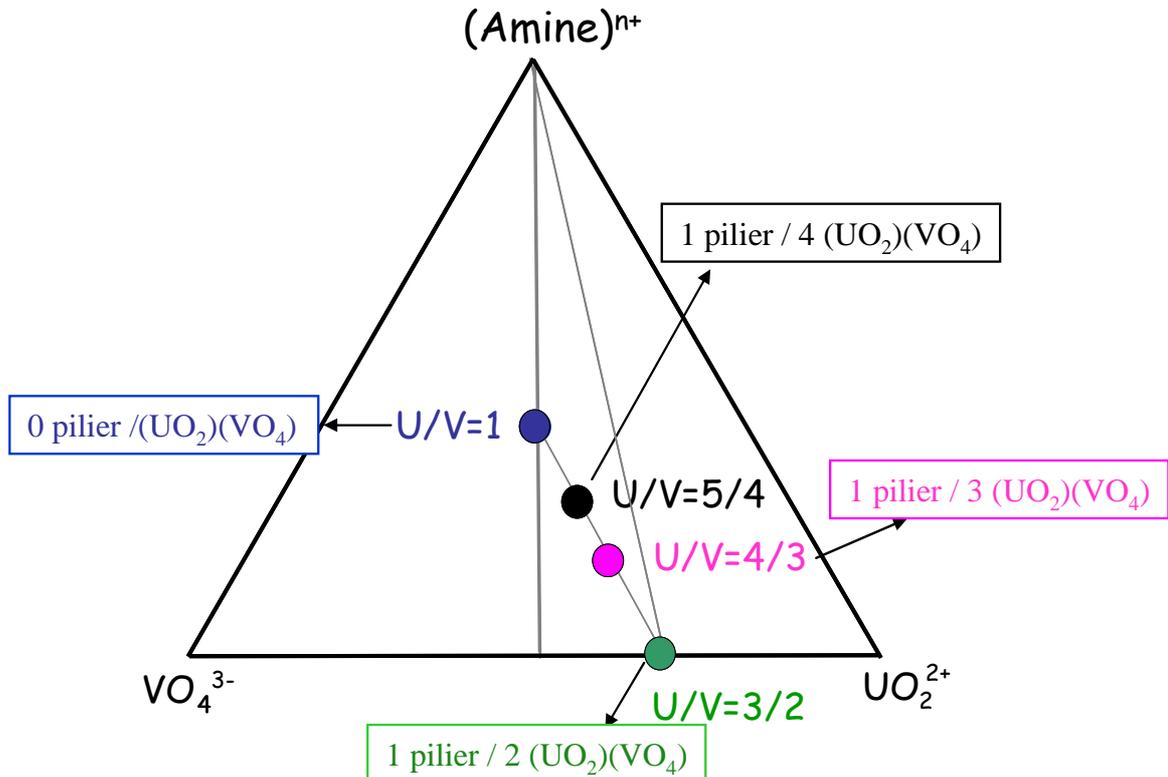
De plus dans ce travail, nous avons mis en évidence l'existence d'assemblages inorganiques tridimensionnels bâtis sur des couches uranophane reliées par un nombre plus faible de piliers, correspondant à des rapports U/V de $5/4$ et $4/3$. La couche uranophane, qui n'existe pas à l'état naturel dans le système uranyle-vanadate, est donc « stabilisée » par l'introduction dans le milieu réactionnel et dans les composés obtenus, d'amines protonées.

A ce stade de l'étude, nous pouvons en conclure que, selon la nature et les dimensions de l'amine, le milieu réactionnel, ... les feuillets uranophane peuvent être soit « isolés », soit reliés par des piliers $(UO_2)O_2(H_2O)_3$ ou $(UO_2)O_3(H_2O)_2$ ou $(UO_2)O_4(H_2O)$ ou $(UO_2)O_4$ pour conduire à des arrangements inorganiques tridimensionnels avec un nombre de piliers par unité $[(UO_2)(VO_4)]$ de feuillet uranophane égal à $1/2$, $1/3$ ou $1/4$.

Afin d'essayer de comprendre le rôle de l'effet directionnel de l'espèce organique sur le type d'arrangement inorganique obtenu, il est important de créer des outils de comparaison, et d'établir une comparaison stricte des feuillets uranophane et des connexions via les piliers.

Fiche résumé du chapitre II

Milieu basique	
Structures 2D carnotite	
<div style="border: 1px solid black; display: inline-block; padding: 2px;">U/V=1</div> $[(\text{Amine})^{2+}][(\text{UO}_2)_2(\text{V}_2\text{O}_8)] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Diamines linéaires et cycliques
Milieu acide	
Structures 3D = 2D uranophane + piliers UO_x	
<div style="border: 1px solid black; display: inline-block; padding: 2px;">U/V=4/3</div> $[(\text{Amine})^+][(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})][(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Monoamines
<div style="border: 1px solid black; display: inline-block; padding: 2px;">U/V=5/4</div> $[(\text{Amine})^{2+}][(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})][(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Diamines linéaires
<div style="border: 1px solid black; display: inline-block; padding: 2px;">U/V=3/2</div> $[(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})_3][(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sans cation
<div style="border: 1px solid black; display: inline-block; padding: 2px;">U/V=1</div> $[(\text{Amine})^{2+}][(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Diamines cycliques



“The reasonable man adapts himself to the world; the unreasonable one persists in trying to adapt the world to himself. Therefore, all progress depends on the unreasonable man.”

George Bernard Shaw (1856 - 1950)

Chapitre III : Les différents isomères géométriques de la couche uranophane et leur classement

Comme nous l'avons rappelé dans le chapitre I, des nombreux composés naturels formés de l'ion uranyle associé à un oxoanion tel que phosphate, arsenate, silicate ou vanadate, adoptent des structures en couches avec un rapport $U/oxoanion=1$. Cependant les couches sont différentes : de type autunite pour les phosphates (et arsenates), de type carnotite pour les vanadates et de type uranophane pour certains silicates.

Néanmoins, l'utilisation de cations organiques permet d'obtenir des uranyle-phosphates et des uranyle-vanadates présentant des structures en couches de type uranophane. De plus, dans certains cas, les couches uranophane peuvent être reliées par des polyèdres d'uranyles pour former des arrangements inorganiques tridimensionnels. Le nombre de piliers et leur formule varient selon les composés.

Quelles sont les raisons qui permettent d'obtenir des structures bi ou tridimensionnelles, quels sont les facteurs qui gouvernent le nombre de piliers et donc la composition de l'arrangement tridimensionnel,... ? Une analyse détaillée de l'ensemble des structures à couche uranophane va nous permettre dans ce chapitre de dégager les facteurs géométriques influençant la structure obtenue et de proposer une classification des différents isomères géométriques des couches uranophane.

III.1 La couche uranophane naturelle et la classification existante

La topologie anionique de type uranophane [BUR-1996, BUR-2005] est basée sur un assemblage de rubans de pentagones partageant des arêtes séparés par des files où se succèdent triangles et carrés (Figure III.1).

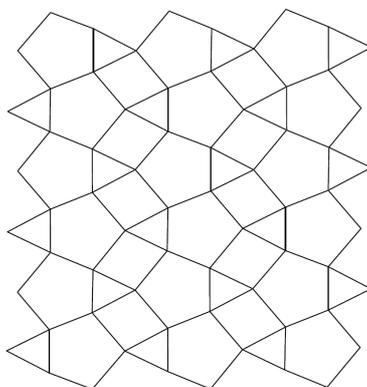


Figure III.1: La topologie du type couche uranophane.

Le minéral uranophane est un uranyle silicate $\text{Ca}[(\text{UO}_2)(\text{SiO}_3\text{OH})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [GIN-1988], dont la couche est formée à partir de la topologie précédente en insérant dans les pentagones des atomes d'uranium, dans les triangles des atomes de silicium, et en laissant les carrés vides. L'uranium (VI) est en réalité présent sous la forme d'ions UO_2^{2+} dont la coordination est complétée dans le plan équatorial par 5 atomes d'oxygène formant au final des bipyramides à base pentagonale $(\text{UO}_2)\text{O}_5$, ce qui conduit à des rubans infinis ${}^1[\text{UO}_5]$. L'atome de silicium, quant à lui, complète sa coordination par un quatrième atome d'oxygène pour former un tétraèdre SiO_4H , l'atome d'oxygène ne participant pas à la couche étant un groupement hydroxyle. Les tétraèdres de silicate sont les liens entre les rubans ${}^1[\text{UO}_5]$ pour former des couches infinies de formule $[(\text{UO}_2)(\text{SiO}_3\text{OH})]^-$ (Figure III.2).

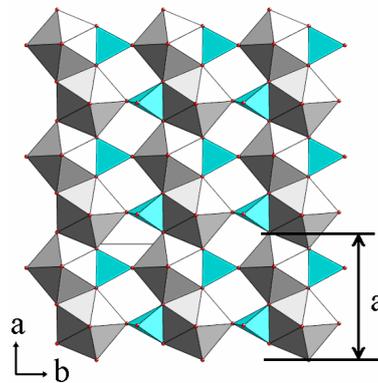


Figure III.2: Couche uranophane du minéral éponyme.

Le minéral uranophane existe sous 2 formes cristallines. Ces deux isomères sont notés alpha pour la forme naturelle et bêta pour la forme synthétique du minéral [RYA-1977]. Ces deux isomères présentent une couche qui répond aux critères de la topologie uranophane et dont l'occupation topologique est similaire. Néanmoins, il subsiste des différences dont la seule classification en topologie et couche uranophane ne peut rendre compte. Les tétraèdres de silicates ne sont pas orientés d'une manière équivalente pour les deux composés (Figure III.3).

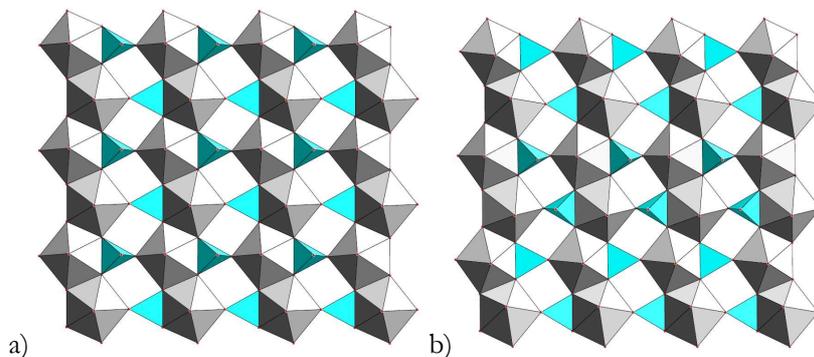


Figure III.3: Couches uranophane des composés alpha- (a) et bêta-uranophane (b).

La classification de Locock et Burns [LOC-2003b] des couches uranophane se base sur le constat suivant : les tétraèdres des oxoanions ont un atome d'oxygène qui se situe vers l'espace intercouche, mais suivant l'orientation du tétraèdre par rapport à la couche, ce dernier peut pointer soit vers le haut, soit vers le bas (Figure III.4). Les tétraèdres sont notés respectivement u (pour up, vers le haut par rapport au plan de la couche, en rouge) et d (pour down, vers le bas par rapport au plan de la couche, en vert).

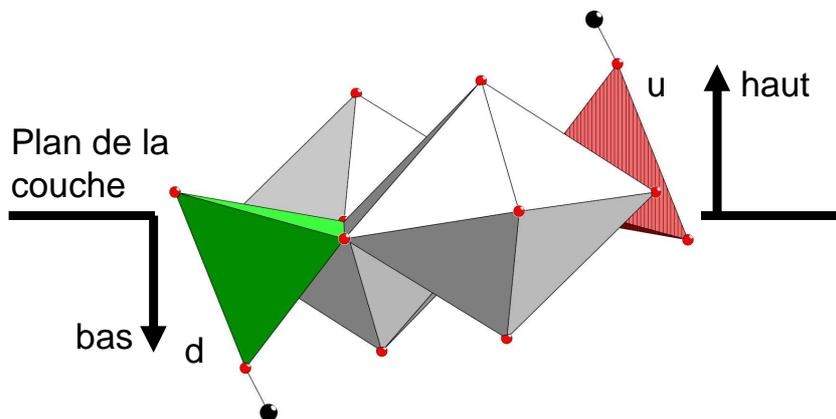


Figure III.4: Position et notation des tétraèdres suivant leur orientation par rapport à la couche.

La classification proposée par Burns prend en compte les séries d'orientations de tétraèdres consécutifs le long et de chaque côté de deux rubans $\infty^1[\text{UO}_5]$. Explicitons graphiquement les 4 différents isomères répertoriés par Locock et Burns [LOC-2003b] et leur notation :

- Commençons par le cas le plus simple : **du|du**. Le long du premier ruban $\infty^1[\text{UO}_5]$ et d'un même côté, les orientations des tétraèdres sont toutes vers le bas (d) tandis que les tétraèdres pointent vers le haut de l'autre côté du ruban (Figure III.5). Il en est de même pour le ruban suivant. C'est le cas des couches de α -uranophane.

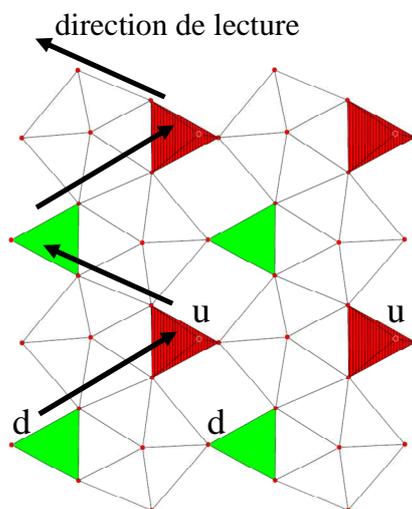


Figure III.5: Isomère géométrique de classe **du|du**.

- La classe **dd|uu**: Le long d'un ruban $\infty^1[\text{UO}_5]$ les tétraèdres sont tous orientés de la même manière et l'orientation change entre rubans consécutifs (Figure III.6).

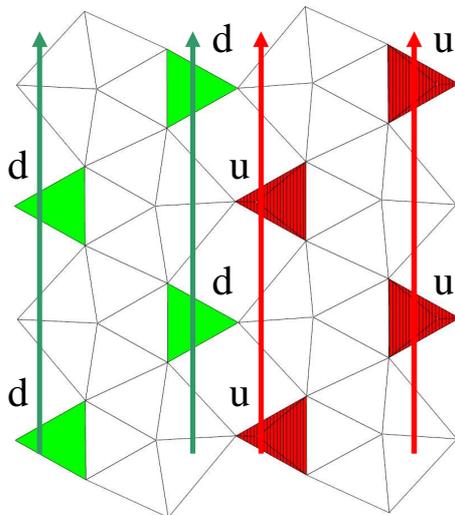


Figure III.6: Isomère géométrique de classe **dd|uu**.

- La classe **aa|aa** se complique : la couche est composée de tétraèdres alternées d, puis u, le long du ruban $\infty^1[\text{UO}_5]$ et ce pour chaque côté du ruban (Figure III.7) et pour chaque ruban, d'où la notation **aa|aa**. C'est le cas de β -uranophane.

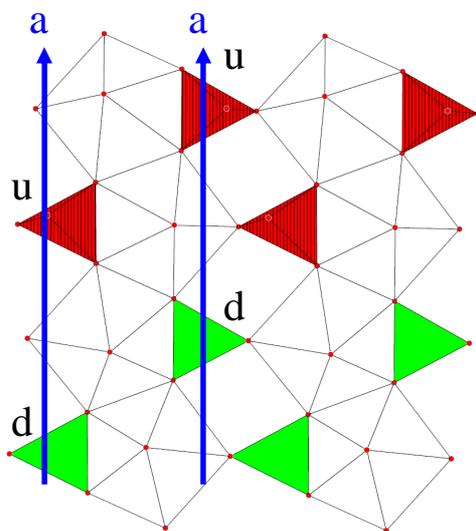


Figure III.7: Isomère géométrique de classe **aa|aa**.

- Le dernier type d'isomère géométrique **a_{uud}a_{udd}|a_{uud}a_{udd}** est plus compliqué. Il ne concerne qu'un seul composé dans la classification de Locock et Burns. En effet, dans ce cas on retrouve la notation **a** pour l'alternance des orientations de tétraèdres, mais avec un ajout pour signifier le type d'alternance à trois tétraèdres et non plus deux comme précédemment. On ne note plus avec deux rubans consécutifs et adjacents mais décalés pour obtenir une notation équivalente entre les rubans. (Figure III.8).

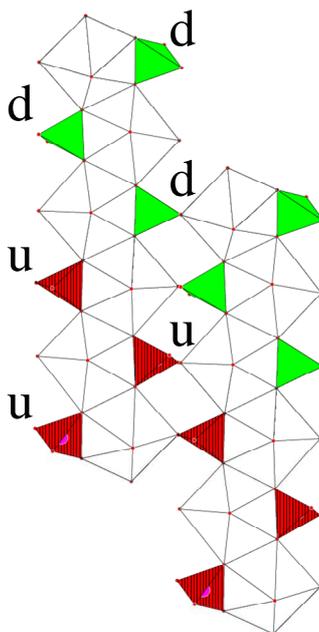


Figure III.8: Isomère géométrique de classe $a_{uud}a_{udd}|a_{uud}a_{udd}$.

Les deux isomères de l'uranophane ainsi que d'autres composés peuvent alors être différenciés et regroupés en quatre classes d'isomères géométriques (Tableau III.1).

Tableau III.1: Composés classés en fonction de leur isomère géométrique.

composé	isomère géométrique
α -Ca[(UO ₂)(SiO ₃ OH)] ₂ •5H ₂ O	du du
K ₂ [(UO ₂)(SiO ₃ OH)] ₂ •3H ₂ O	du du
Cs ₂ [(UO ₂)(SiO ₃ OH)] ₂	du du
Mg[(UO ₂)(SiO ₃ OH)] ₂ •6H ₂ O	du du
Cu[(UO ₂)(SiO ₃ OH)] ₂ •6H ₂ O	du du
Pb[(UO ₂)(SiO ₄)] ₂ •H ₂ O	du du
Mg[(UO ₂)(AsO ₄)] ₂ •4H ₂ O	du du
β -Ca[(UO ₂)(SiO ₃ OH)] ₂ •5H ₂ O	aa aa
K ₂ (UO ₂)[(UO ₂)(PO ₄)] ₄ •2H ₂ O	aa aa
Rb ₂ (UO ₂)[(UO ₂)(XO ₄)] ₄ •2H ₂ O ; X=P ou As	aa aa
Cs ₂ (UO ₂)[(UO ₂)(XO ₄)] ₄ •2H ₂ O ; X=P ou As	aa aa
{(C ₂ H ₅) ₃ NH} ₂ [(UO ₂) ₂ (PO ₃ OH)(PO ₄)]	aa aa
{(C ₂ H ₅) ₂ NH ₂ } ₂ (UO ₂)[(UO ₂)(PO ₄)] ₄	aa aa
{(C ₃ H ₇) ₄ N}[(UO ₂) ₃ (PO ₃ OH) ₂ (PO ₄)]	$a_{uud}a_{udd} a_{uud}a_{udd}$
(UO ₂)[(UO ₂)(VO ₄)] ₂ •5H ₂ O	dd uu
(UO ₂)[(UO ₂)(PO ₄)] ₂ •4H ₂ O	dd uu
(UO ₂)[(UO ₂)(AsO ₄)] ₂ •4H ₂ O	dd uu
(UO ₂)[(UO ₂)(AsO ₄)] ₂ •5H ₂ O	dd uu

Tous les composés à couche de type uranophane semblent pouvoir être rangés dans les quatre classes, mais en fait il existe des différences à plus grand ordre qu'il est nécessaire de prendre en compte pour définir totalement l'orientation de tétraèdres. En effet, entre les composés $Cs_2(UO_2)[(UO_2)(XO_4)]_4 \cdot 2H_2O$ (X=P ou As) et $\beta-Ca[(UO_2)(SiO_3OH)]_2 \cdot 5H_2O$, qui sont pourtant rangés dans la même classe aa|aa, il existe une différence importante montrée figure III.9.

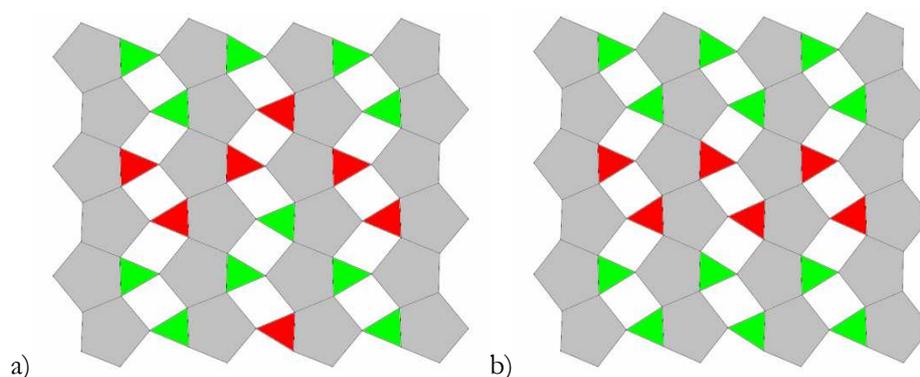


Figure III.9: Schéma des différences entre les composés $Cs_2(UO_2)[(UO_2)(XO_4)]_4 \cdot 2H_2O$ (X=P ou As) (a) et $\beta-Ca[(UO_2)(SiO_3OH)]_2 \cdot 5H_2O$ (b).

La première colonne de tétraèdres entre deux rubans $\infty^1(UO_5)$ est la même pour les deux composés, mais la seconde se trouve translatée d'un tétraèdre. Cette différence ne peut apparaître dans la classification de Locock et Burns qui se limite à une suite de deux tétraèdres dans le cas de la même classe aa|aa. Il est donc nécessaire de créer une classification plus étendue qui rende compte des différentes orientations des tétraèdres et donc des possibilités des structures.

III.2 La classification matricielle

III.2.1 La philosophie de cette nouvelle classification

Les structures obtenues dans le système uranyle-vanadate et présentées dans le chapitre précédent nous ont amené à concevoir une classification étendue afin de pouvoir rendre compte des différences entre architectures minérales. En effet, outre des sous-classes de l'isomère géométrique aa|aa de Locock et Burns, les structures obtenues avec un rapport U/V=4/3 grâce à l'effet template de monoamines sortent complètement de la classification précédente et ne peuvent être décrites simplement.

Une autre lacune de cette précédente classification est l'absence totale de repère pour la localisation et la compréhension de la formation des piliers intercouches qui donnent aux structures leur caractère tridimensionnel. Dans le cas présent, les piliers sont basés sur des ions

uranyle UO_2^{2+} parallèles aux feuillets uranophane dont l'atome d'uranium complète sa coordination avec des atomes d'oxygène qui proviennent des atomes situés aux sommets des tétraèdres d'oxoanions situés vers l'intercouche, mais aussi parfois d'atomes d'oxygène des molécules d'eau présentes entre les feuillets.

Il existe dans ces systèmes à feuillets uranophane quatre types de piliers distincts (Figure III.10). Tout d'abord le pilier basé sur un ion uranyle complétant sa coordination par 2 atomes d'oxygène provenant des deux couches adjacentes et 3 provenant de molécules d'eau, pour former une bipyramide à base pentagonale. Ce pilier que l'on peut formuler $(\text{UO}_2)\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_3$, sera noté T2, en référence à sa liaison à la couche par 2 tétraèdres (Figure III.10a). Le deuxième type de pilier est lié par trois tétraèdres et complète sa coordination par 2 molécules d'eau, formant aussi une bipyramide à base pentagonale de formule $(\text{UO}_2)\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_2$, il sera noté T3 (Figure III.10b). Enfin, les deux derniers types de piliers sont très proches. Chacun est lié à 4 tétraèdres de deux couches adjacentes, mais l'un complète sa coordination par une molécule d'eau pour former une bipyramide à base pentagonale, de formule $(\text{UO}_2)\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})$, tandis que l'autre non pour former une bipyramide à base rectangle, de formule $(\text{UO}_2)\text{O}_4$. Ils seront notés respectivement T4 (Figure III.10c) et T4' (Figure III.10d). Dans la suite du manuscrit les piliers seront dessinés en bleu foncé dans les figures.

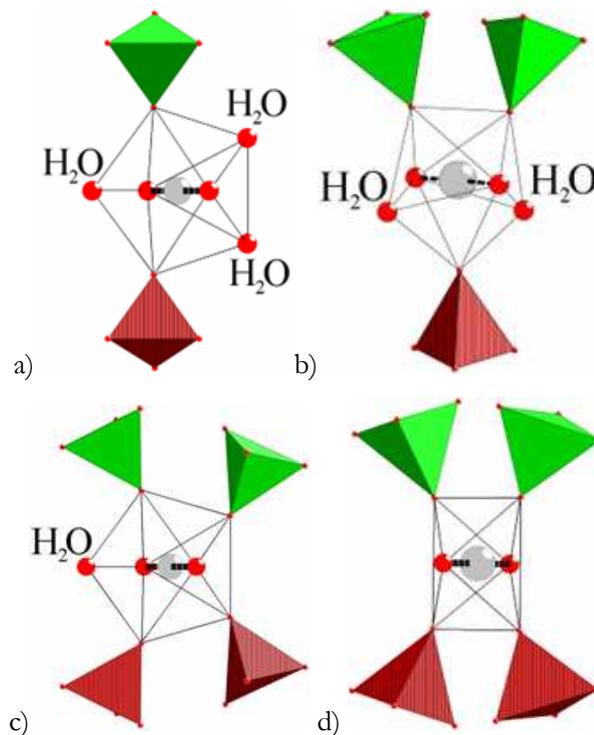


Figure III.10 : $[\text{UO}_4(\text{H}_2\text{O})_3]$ pilier lié à deux tétraèdres T2 (a), $[\text{UO}_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ pilier lié à trois tétraèdres T3 (b), $[\text{UO}_6(\text{H}_2\text{O})]$ pilier lié à quatre tétraèdres T4 (c), $[\text{UO}_6]$ pilier octaédrique lié à quatre tétraèdres T4' (d).

Afin de définir une nouvelle classification, nous nous sommes basés sur la notation u et d des tétraèdres de Locock et Burns pour garder une continuité de compréhension, mais en y ajoutant une représentation en matrice d'orientation introduite par Krivovichev [KRI-2006] pour décrire les uranyle-sélénates. La matrice d'orientation prend en compte dans ses colonnes les suites de tétraèdres consécutifs entre deux rubans, et non plus alternativement d'un côté à l'autre du ruban, et les lignes représentent cette fois-ci les tétraèdres espacés par un polyèdre $(\text{UO}_2)_5$.

La matrice d'orientation pour un isomère donné est la « maille » élémentaire avec laquelle on peut décrire l'ensemble de la couche en la translatant simplement. Prenons l'exemple des deux isomères de l'uranophane, alpha et bêta, pour illustrer cette nouvelle classification (Figure III.11).

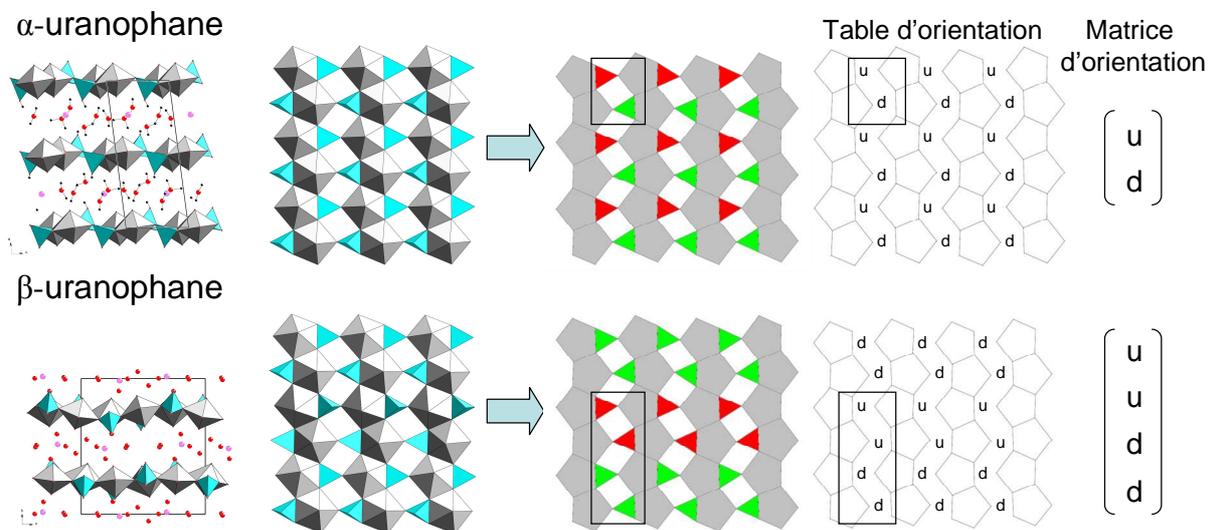


Figure III.11 : Notation des alpha- et bêta uranophanes dans la classification matricielle.

La phase alpha est le plus simple des isomères où seule une série de deux tétraèdres suffit à décrire la totalité de la phase ; la phase bêta par contre nécessite une matrice (1x4) avec une série de quatre tétraèdres pour définir l'unité de base de la couche.

On peut donc à présent décrire les différentes structures en montrant l'intérêt de la classification matricielle des couches. Les huit isomères connus à ce jour sont regroupés dans la figure III.12 et les différents composés rangés par classe sont reportés dans le tableau III.2. Remarque : dans une écriture en ligne, une colonne de la représentation matricielle est notée entre parenthèses.

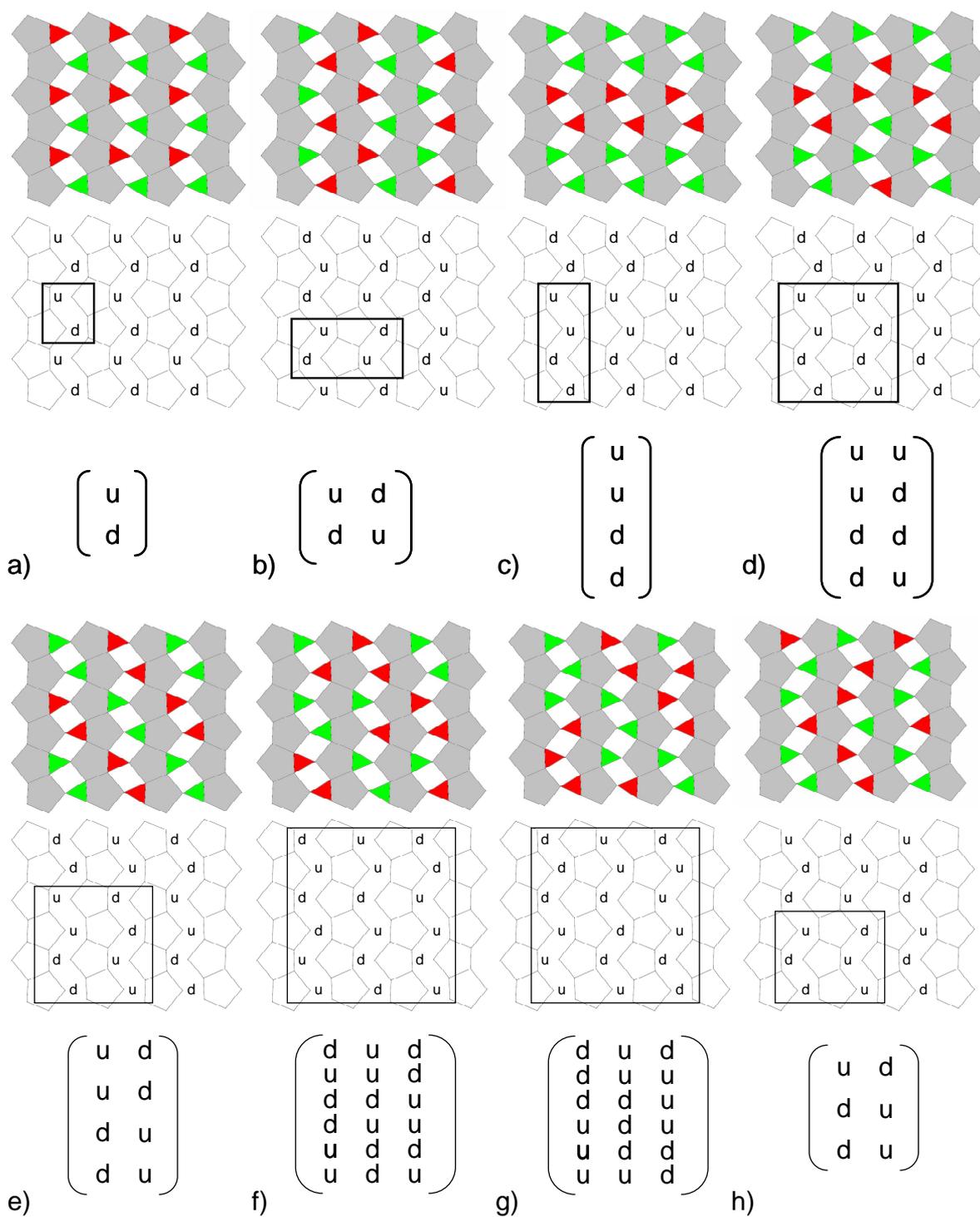


Figure III.12 : Les différents isomères du feuillet uranophane avec leur table d'orientation et leur matrice d'orientation.

Tableau III.2 : Présentation de tous les composés suivant les classifications.

composé	dimensionnalité	Classe
Ca[(UO ₂)(SiO ₃ OH)] ₂ •5H ₂ O	2D	$\begin{pmatrix} u \\ d \end{pmatrix}$
K ₂ [(UO ₂)(SiO ₃ OH)] ₂ •3H ₂ O		
Mg[(UO ₂)(SiO ₃ OH)] ₂ •6H ₂ O		
Cs ₂ [(UO ₂)(SiO ₃ OH)] ₂		
Cu[(UO ₂)(SiO ₃ OH)] ₂ •6H ₂ O		
Pb[(UO ₂)(SiO ₄)]•H ₂ O		
Mg[(UO ₂)(AsO ₄)] ₂ •4H ₂ O		
(C ₄ H ₁₂ N ₂)[(UO ₂)(VO ₄)] ₂ •0.8H ₂ O		
(C ₆ H ₁₄ N ₂)[(UO ₂)(VO ₄)] ₂ •0.3H ₂ O		
[UO ₂ (H ₂ O) ₃][(UO ₂)(VO ₄) ₂]•2H ₂ O		
[UO ₂ (H ₂ O) ₃][(UO ₂)(PO ₄) ₂]•H ₂ O		
[UO ₂ (H ₂ O) ₃][(UO ₂)(AsO ₄) ₂]•H ₂ O		
Ca[(UO ₂)(SiO ₃ OH)] ₂ •5H ₂ O	2D	$\begin{pmatrix} u \\ u \\ d \\ d \end{pmatrix}$
(C ₂ H ₆ N ₂) ₂ [UO ₂ (H ₂ O)][(UO ₂)(VO ₄)]•nH ₂ O	3D	$\begin{pmatrix} u & u \\ u & d \\ d & d \\ d & u \end{pmatrix}$
Cs[UO ₂ (H ₂ O)][(UO ₂)(PO ₄)]•nH ₂ O		
(C _x H _{2x+6} N ₂) ₂ [UO ₂ (H ₂ O)][(UO ₂)(PO ₄)]•mH ₂ O x=3-7		
K ₂ [UO ₂ (H ₂ O)][(UO ₂)(PO ₄)] ₄ •H ₂ O		$\begin{pmatrix} u & d \\ u & d \\ d & u \\ d & u \end{pmatrix}$
Rb ₂ [UO ₂ (H ₂ O)][(UO ₂)(PO ₄)] ₄ •H ₂ O		
Tl ₂ [UO ₂ (H ₂ O)][(UO ₂)(PO ₄)] ₄ •H ₂ O		
Rb ₂ [UO ₂ (H ₂ O)][(UO ₂)(AsO ₄)] ₄ •H ₂ O		
(N ₂ C ₄ H ₁₂) ₂ [UO ₂ (H ₂ O)][(UO ₂)(PO ₄)] ₄ •H ₂ O		
(NC ₃ H ₆) ₂ [UO ₂ (H ₂ O)][(UO ₂)(VO ₄)] ₄ •H ₂ O		
[(C ₂ H ₅) ₂ NH ₂] ₂ [UO ₂][(UO ₂) ₄ (PO ₄) ₄]		
{NH(C ₂ H ₅) ₃ }[UO ₂] ₂ (PO ₄)(PO ₃ OH)]		
{NH(C ₂ H ₅) ₃ }[UO ₂] ₂ (AsO ₄)(AsO ₃ OH)]		
((C ₃ H ₇) ₄ N)[(UO ₂) ₃ (PO ₃ OH) ₂ (PO ₄) ₂]	2D	$\begin{pmatrix} d & u & d \\ u & u & d \\ d & d & u \\ d & u & u \\ u & d & d \\ u & d & u \end{pmatrix}$
(C ₄ H ₁₁ N)[(UO ₂)(H ₂ O) ₃][(UO ₂)(VO ₄) ₃]	3D	
(C ₆ H ₁₁ NH ₃)[(UO ₂)(H ₂ O) ₂][(UO ₂)(VO ₄) ₃]•H ₂ O	3D	$\begin{pmatrix} d & u & d \\ d & u & u \\ d & d & u \\ u & d & u \\ u & d & d \\ u & u & d \end{pmatrix}$
((CH ₃) ₂ NH)[(UO ₂)(H ₂ O) ₂][(UO ₂)(VO ₄) ₃]•H ₂ O	3D	$\begin{pmatrix} u & d \\ d & u \\ d & u \end{pmatrix}$
{((CH ₃) ₂ CH)NH ₃ }[UO ₂] ₂ (H ₂ O) ₂ [(UO ₂)(VO ₄) ₃]•H ₂ O		
((CH ₃) ₄ N)[(UO ₂)(H ₂ O) ₂][(UO ₂)(VO ₄) ₃]•H ₂ O		

III.2.1 La classe (ud)

La classe (ud) regroupe uniquement des composés bidimensionnels, qui sont pour la plupart des minéraux naturels du système uranyle silicate ayant pour formule générale $M^{n+}[(UO_2)(SiO_3OH)]_x \cdot nH_2O$ ($M = Ca$, (1) [GIN-1988, VIS-1986], K (2) [BUR-1998], Mg (3) [BUR-1999c], Cs (4) [RYA-1977], Cu (5) [ROS-1975] et $Pb[(UO_2)(SiO_4)] \cdot H_2O$ (6) [ROS-1977]. Le dernier composé naturel de cette classe est un minéral du système uranyle-arsénate $Mg[(UO_2)(AsO_4)]_2 \cdot 4H_2O$ (7) [BAC-1991].

Deux uranyle-vanadates bidimensionnels de la classe (ud) ont aussi été obtenus par synthèse avec des amines cycliques comme agent directeur de structure, deux: $(C_4H_{12}N_2)[(UO_2)(VO_4)]_2 \cdot 0.8H_2O$ (8) et $(C_6H_{14}N_2)[(UO_2)(VO_4)]_2 \cdot 0.3H_2O$ (9) [RIV-2007].

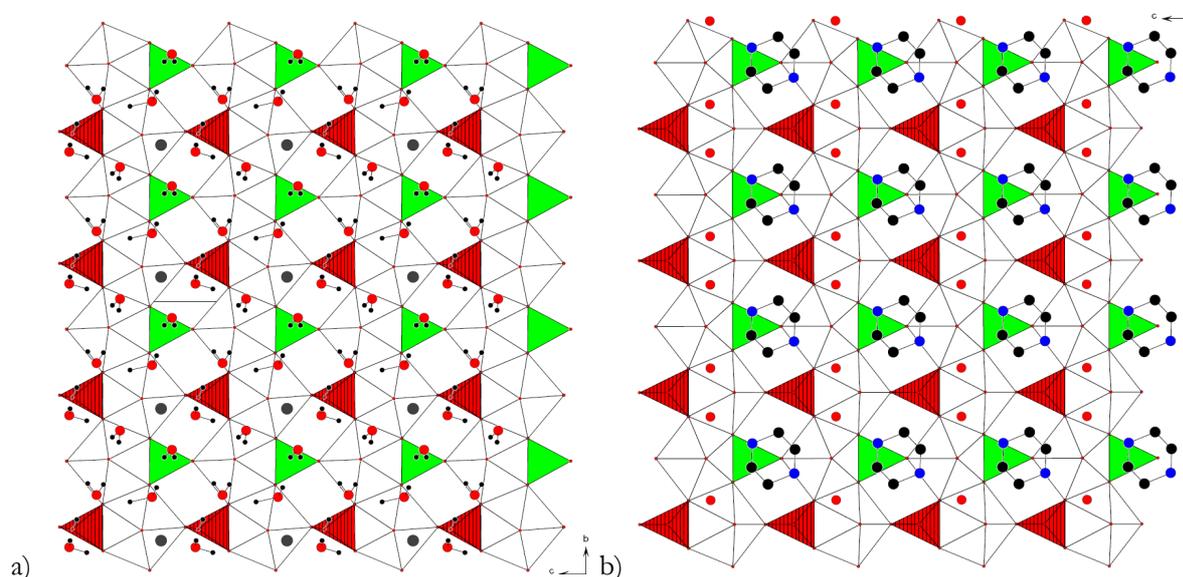


Figure III.13 : Vue des composés α - $Ca[(UO_2)(SiO_3OH)]_2 \cdot 5H_2O$ (a) et $(C_4H_{12}N_2)[(UO_2)(VO_4)]_2 \cdot 0.8H_2O$ (b) suivant [100].

Dans les composés 1 à 5, la bidimensionnalité des structures s'explique par la présence de groupements hydroxyle terminant les tétraèdres dans l'espace interfeuille. Toute possibilité de liaison par pilier est alors proscrite car l'oxygène du groupement hydroxyle voit sa valence complétée par l'atome d'hydrogène (Figure III.13a). Les composés 6 à 9, par contre, ne présentent pas cette interdiction de liaison due à des groupements hydroxyle. Néanmoins la taille de l'amine ou des contre-cations étend la densité électronique suffisamment pour occuper l'espace mais aussi suffire à neutraliser la charge négative portée par la couche. Dans tous les cas la position moyenne du contre-cation ou de l'amine est bien définie au dessus d'un tétraèdre pointant vers le bas (Figure III.13b).

III.2.2 La classe (ud)(du)

La classe (ud)(du) se déduit de la classe (ud) en tradant la deuxième colonne (ud) d'un tétraèdre (Figure III.14).

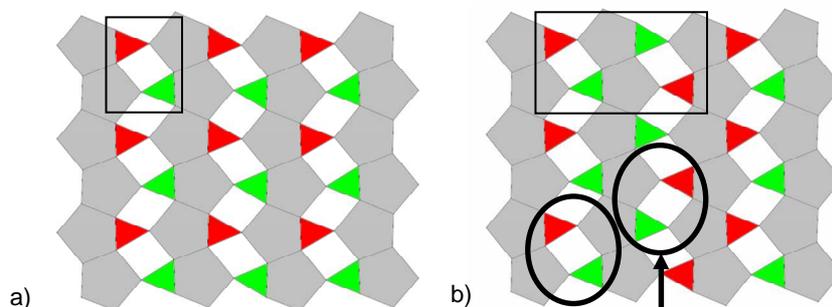


Figure III.14 : Schéma de passage de la classe (ud) (a) à la classe (ud)(du) (b).

Trois composés se trouvent dans la classe (ud)(du). Il s'agit des composés tridimensionnels de formule $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_3][(\text{UO}_2)(\text{XO}_4)]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{V}$, $n=2$ (10) [SAA-2000], $\text{X}=\text{P}$, $n=1$, (11) [LOC-2002a], $\text{X}=\text{As}$, $n=1$ (12) [LOC-2003b]).

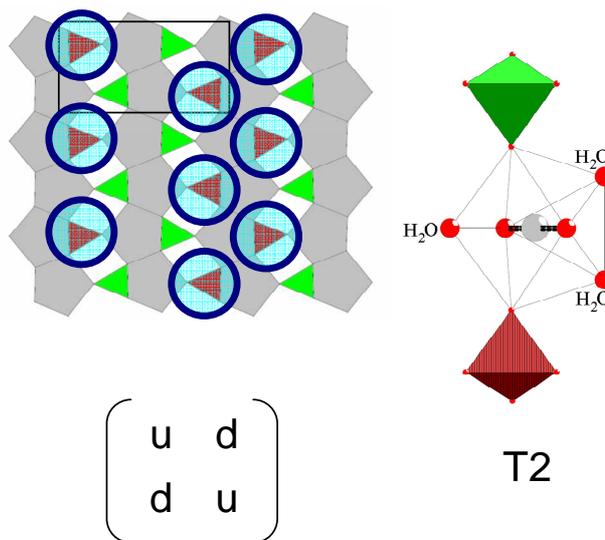


Figure III.15 : Positionnement des piliers T2 dans la classe (ud)(du).

L'empilement des feuillets est tel qu'il conduit les tétraèdres pointant vers le haut à être en opposition avec les tétraèdres du feuillet suivant pointant vers le même espace intercouche. Les atomes d'oxygène ne participant pas au feuillet entrent alors dans la coordination de l'atome d'uranium de l'ion uranyle intercouche pour former des piliers T2 (Figure III.15). Un pilier $[(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_2]$ est formé pour deux tétraèdres conduisant à une formule $[(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})_3][(\text{UO}_2)(\text{XO}_4)]_2$. Cet arrangement inorganique tridimensionnel est neutre. Les petites cavités créées entre les piliers sont occupées par les molécules d'eau qui se situent toujours au dessus de tétraèdres pointant vers le bas (Figure III.16).

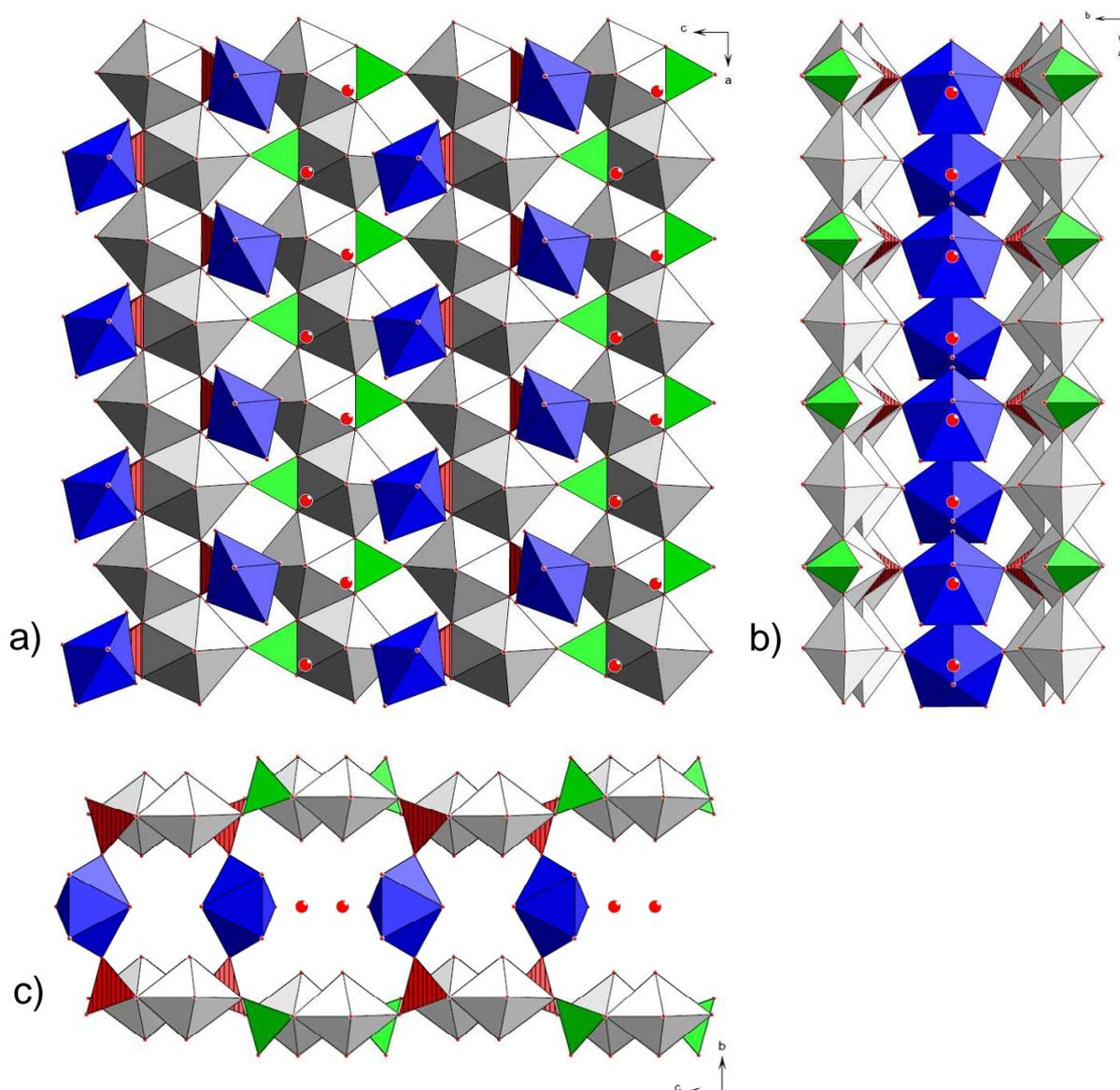


Figure III.16 : Vues du composé $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_3][(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ selon $[010]$ (a), $[001]$ (b) et $[100]$ (c).

III.2.3 Les classes (uudd), (uudd)(uddu) et (uudd)(dduu)

La classe (uudd) est basée sur une file de tétraèdres où les tétraèdres pointant vers le haut ou le bas sont groupés par paires. Les paires (uu) mettent en opposition deux paires d'atomes d'oxygène qui pourraient appartenir à la base équatoriale d'un uranyle intercouche amenant la formation de pilier T4 ou T4' entre les couches.

Seul le composé bêta-uranophane présente cette isomérisation, mais dans les entités (uu), tous les atomes d'oxygène font partie de groupements hydroxyle, empêchant toute liaison par pilier entre couche et menant donc à une structure bidimensionnelle.

Si l'on translate la colonne adjacente d'un ou deux tétraèdres, on peut créer deux nouveaux arrangements et donc deux nouveaux isomères (Figure III.17). Ces deux nouveaux isomères géométriques permettent la formation d'un pilier pour quatre tétraèdres, d'où une formule du squelette tridimensionnel $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})][(\text{UO}_2)(\text{XO}_4)]_4^{2-}$, de rapport $\text{U}/\text{X}=5/4$.

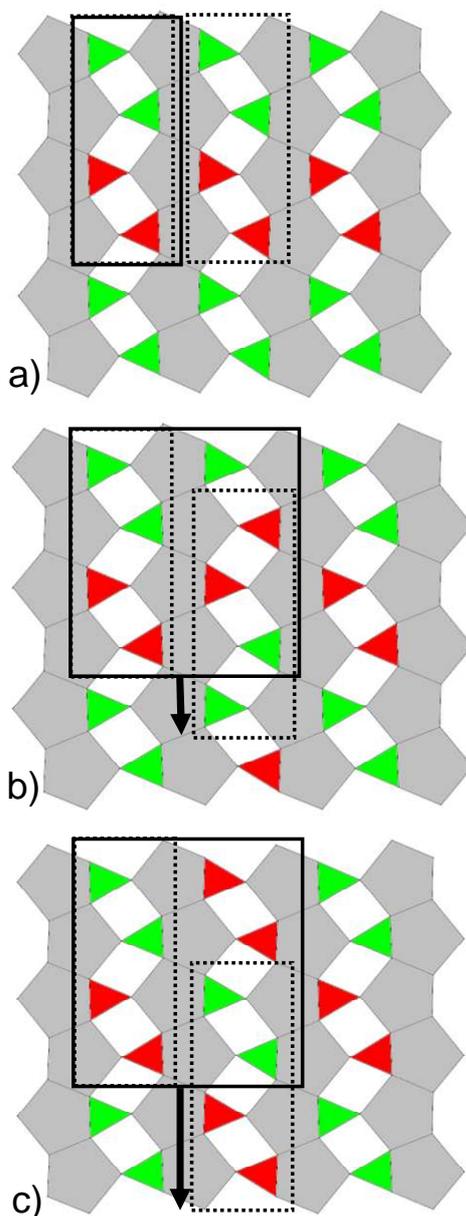


Figure III.17 : Schéma de passage de la classe (uudd) (a) à la classe (uudd)(uddu) (b) et (uudd)(dduu) (c).

Le premier isomère (uudd)(dduu) a été obtenu dans des systèmes aussi variés que les uranyle-phosphates, uranyle-arsénates et les uranyle-vanadates. Principalement ces structures sont synthétisées avec des métaux alcalins (K (15) [LOC-2002b], Rb (16, 18) [LOC-2002b, LOC-2003a] or Tl (17) [LOC-2004]) qui agissent comme compensateurs de charge de la structure mais aussi comme agent de construction de la structure en se positionnant dans les cavités avec

des molécules d'eau. L'isomère (uudd)(dduu) crée des tunnels monodimensionnels dans la direction des tétraèdres qui pointent vers le bas entre les piliers T4 de formule $[(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})\text{O}_4]$, qui se forment sur les assemblages (uu) qui se font face d'une couche à l'autre. La neutralité des structures est obtenue par la présence d'un cation qui se positionne au dessus des tétraèdres qui pointent vers le bas (Figure III.18).

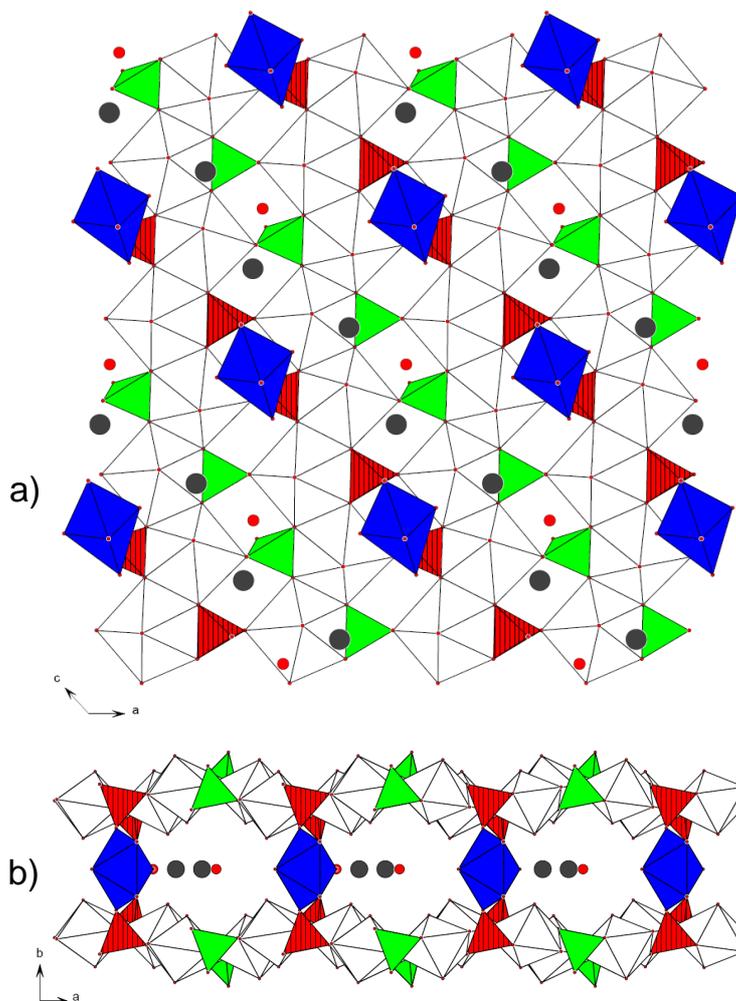


Figure III.18 : Vues du composé $\text{Tl}_2[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})][(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)]_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ selon $[010]$ (a) et $[001]$ (b).

L'utilisation d'amine comme agent directeur de structure a aussi permis d'obtenir cet isomère dans plusieurs cas, mais il est nécessaire de commencer par les exceptions : un uranyle-arsénate $\{\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}[(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)(\text{AsO}_3\text{OH})]$ (13) [LOC-2000], un uranyle-phosphate $\{\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}[(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)(\text{PO}_3\text{OH})]$ (14) [FRA-1998], proposent en effet des couches avec cette isométrie mais ces composés présentent des amines de taille conséquente, et dans ces cas, la moitié des atomes d'oxygène des tétraèdres dans l'intercouche sont des groupements hydroxyle. Les groupements hydroxyle ajoutés à la taille des cations triéthylammonium conduisent à une structure bidimensionnelle (Figure III.19).

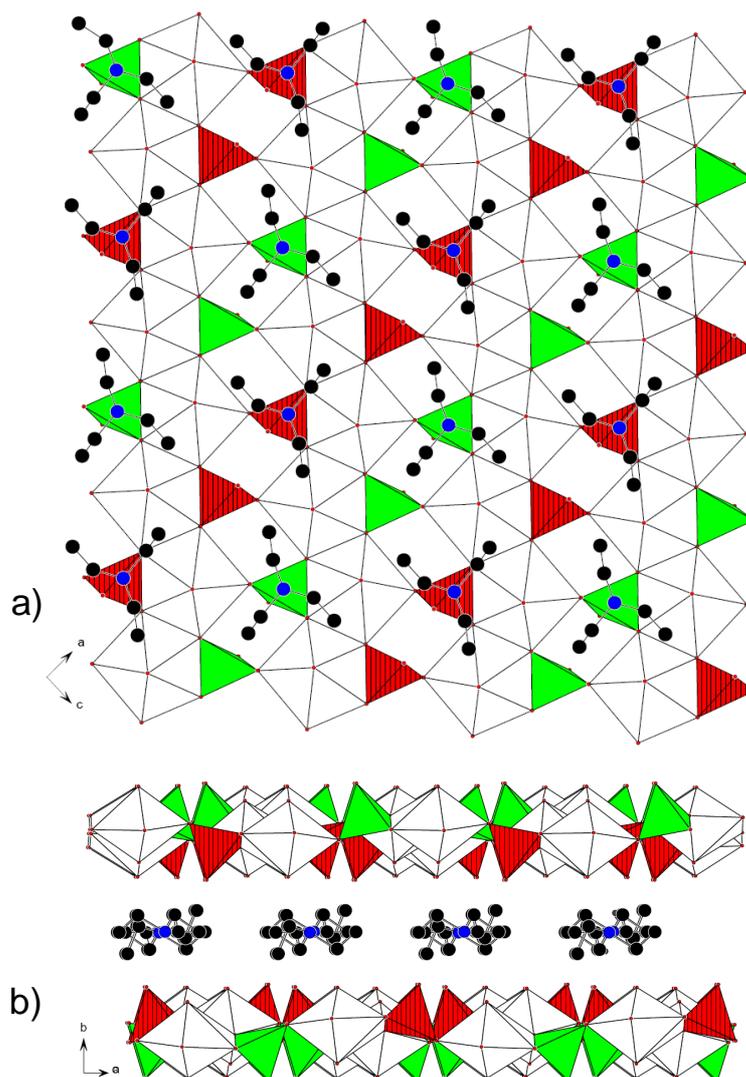


Figure III.19 : Vues du composé $\{NH(C_2H_5)_3\}[(UO_2)_2(PO_4)(PO_3OH)]$ selon [010] (a) et [110] (b).

Le cas des composés tridimensionnels des systèmes uranyle-phosphate et uranyle-vanadate synthétisés avec des amines, $(N_2C_4H_{12})[UO_2(H_2O)][(UO_2)(PO_4)]_4 \cdot H_2O$ (**19**) [LOC-2000] et $[(C_2H_5)_2NH_2]_2(UO_2)[(UO_2)_4(PO_4)_4]$ (**20**) [DAN-2001], $[(C_5H_5N)_2(UO_2)[(UO_2)_4(VO_4)]_4 \cdot 2H_2O$ (**21**) [JOU-2009a], est très intéressant. Un de ces trois cas offre une particularité, en effet, si les composés **19** et **21** ont une structure minérale isotype à celles obtenues avec les métaux alcalins, le composé **20** propose une différence marquante dans ces piliers. En effet, les atomes d'oxygène des tétraèdres placés dans l'intercouche sont plus éloignés que dans les autres structures ($dist(O-O) = 3.025(20)$ Å dans le composé **20**, et $2.791(10)$ dans le composé **21** par exemple), et ne correspondent plus aux valeurs des distances entre atomes d'oxygène équatoriaux des bipyramides à base pentagonale mais correspondent à celles des bipyramides à base rectangulaire ; on a donc des piliers T4', de formule $[(UO_2)O_4]$ (Figure III.20).

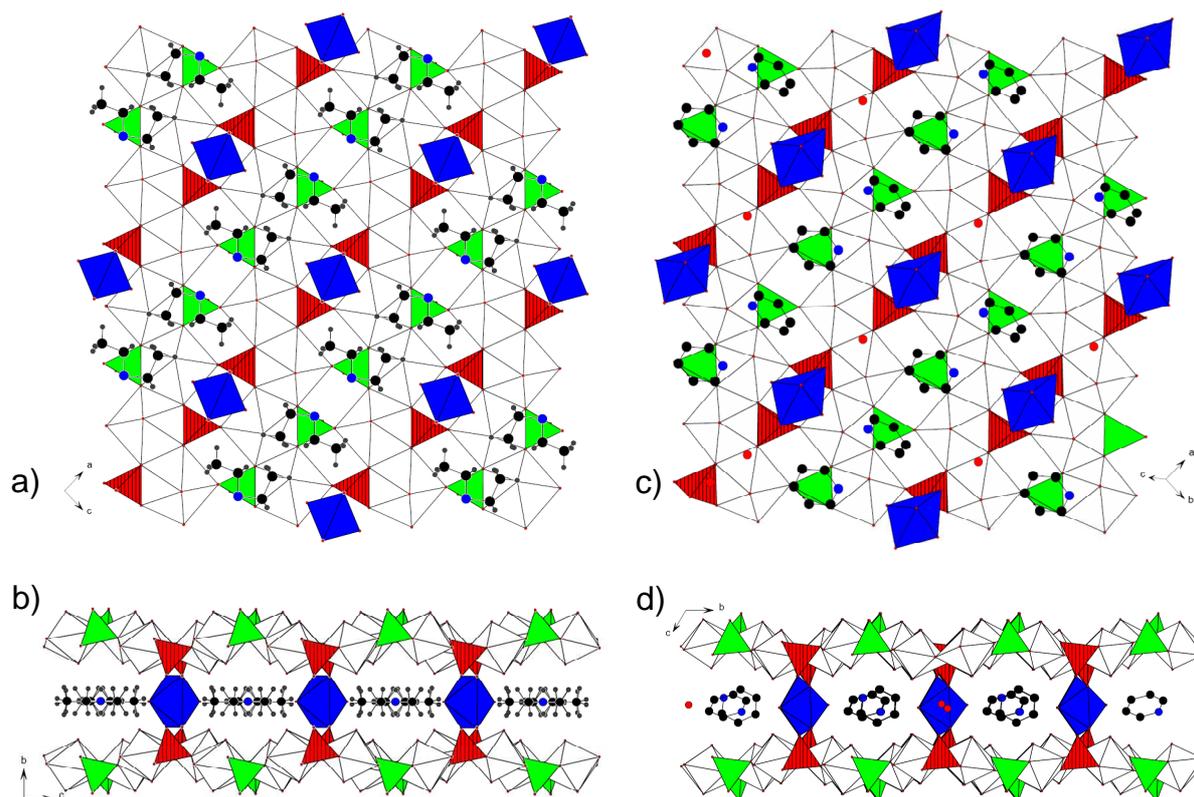


Figure III.20 : Vues des composés $[(C_2H_5)_2NH_2]_2(UO_2)[(UO_2)_4(PO_4)_4]$ selon $[010]$ (a) et $[100]$ (b) et $[(C_5H_5N)_2(UO_2)[(UO_2)_4(VO_4)_4] \cdot 2H_2O$ selon $[111]$ (c) et $[100]$ (d).

Le deuxième isomère à colonne translattée est (uudd)(uddu). Les suites (uu) sont toujours présentes dans cet isomère, et une fois de plus, des piliers T4 de formule $[(UO_2)(H_2O)O_4]$, se forment sur les associations (uu) qui se font face d'une couche à l'autre. L'assemblage de ces piliers en lignes zigzag crée des canaux qui sont issus de cavités placées au dessus des tétraèdres qui pointent vers le bas. Un atome de césium dans les composés $Cs[UO_2(H_2O)][(UO_2)(XO_4)] \cdot nH_2O$ (X= P (22) [LOC-2002b], As (23) [LOC-2003a]) ou une amine monoprotinée dans le composé $(C_2H_6N)_2[UO_2(H_2O)][(UO_2)(VO_4)] \cdot H_2O$ (24) [JOU-2009a] se retrouve au-dessus d'un tétraèdre pointant vers le bas. Dans la série des alkyl-amines présentée dans ce manuscrit $(C_nN_2H_{2n+6})\{[(UO_2)(H_2O)][(UO_2)(VO_4)]_4\} \cdot xH_2O$ (25) [JOU-2009b], la plus grande dimension des molécules d'amines diprotonnées est parallèle à l'axe du berceau formé par les deux tétraèdres pointant vers le bas. Les diamines s'étendent le long de ces tétraèdres au-dessus du rectangle vide de la topologie uranophane. Elles sont liées par liaison hydrogène impliquant un atome d'azote de la terminaison amine qui occupe toujours la même position, quelque soit la taille de l'amine, et une atome d'oxygène du pilier $[(UO_2)(H_2O)O_4]$ (Figure III.21).

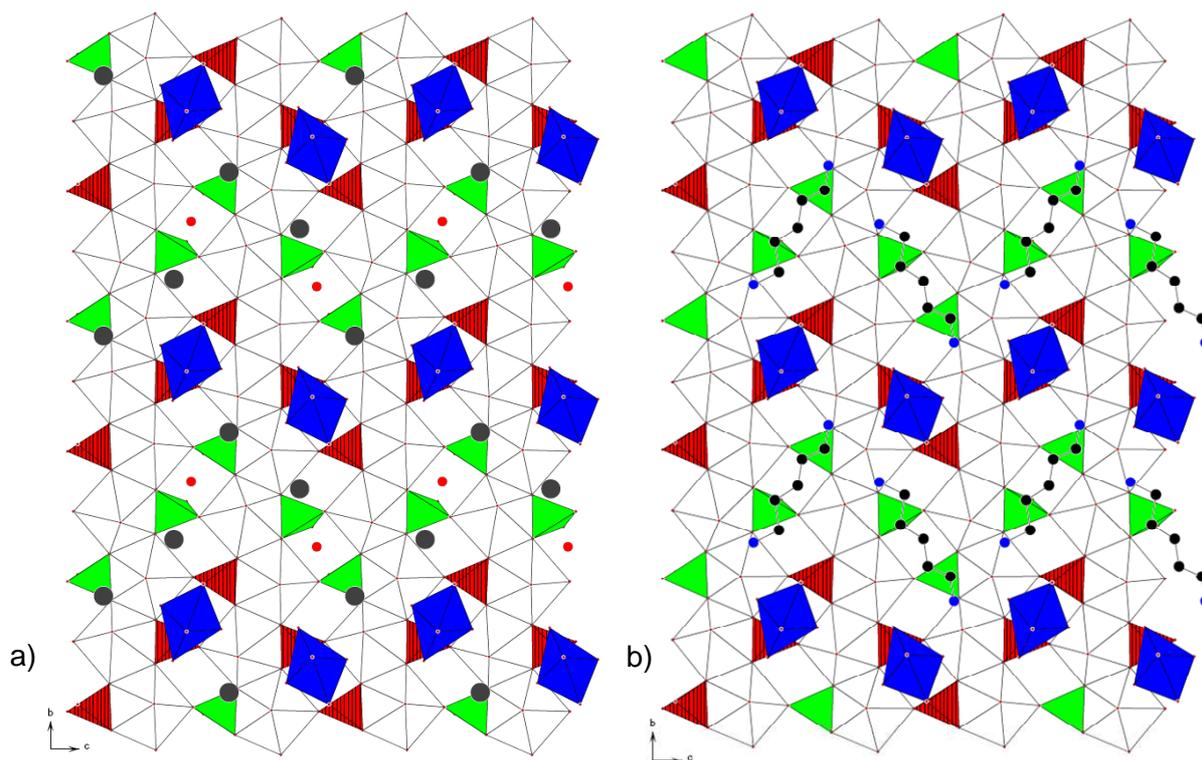


Figure III.21 : Vues des composés $\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})][(\text{UO}_2)(\text{XO}_4)]\cdot\text{H}_2\text{O}$ selon $[100]$ (a) et $(\text{C}_5\text{N}_2\text{H}_{16})\{[(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})][(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]_4\}$ selon $[100]$ (b).

III.2.4 Les classes plus complexes

La synthèse dans le système uranyle-vanadate de nouveaux composés avec des monoamines comme agent directeur révèle 3 nouveaux types d'isomères uranophane et un rapport $\text{U}/\text{V}=4/3$ sans précédent dans la littérature.

III.2.4.a La classe $(udd)(duu)$

Trois composés dont la formule générale est la suivante $A^+\{[(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})_2][(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]_3\}\cdot\text{H}_2\text{O}$ avec A^+ équivalent à $((\text{CH}_3)_2\text{NH})^+$ (26), $((\text{CH}_3)_2\text{CH})\text{NH}_3^+$ (27) ou $((\text{CH}_3)_4\text{N})^+$ (28) [JOU-2009a], ont en commun un nouvel isomère géométrique de la couche uranophane de symbole $(udd)(duu)$. Comme indiqué par ce symbole, deux tétraèdres consécutifs pointent vers le haut et donnent deux atomes d'oxygène à l'espace intercouche qui pourront être pris dans la base équatoriale d'un pilier T4 comme précédemment si les tétraèdres se font face d'une couche à l'autre. Néanmoins les couches adjacentes sont inversées, ce qui implique un inversement des tétraèdres d'une couche à l'autre, et donc face à deux tétraèdres pointant vers le haut, seul un pointera vers le même espace intercouche dans le feuillet suivant (Figure III.22). Le pilier qui peut s'ancrer de telle sorte est le pilier T3, de formule

$[(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_3]$, donnant une formule générale de la structure anionique : $\{[(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})_2][(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]_3\}^{2-}$.

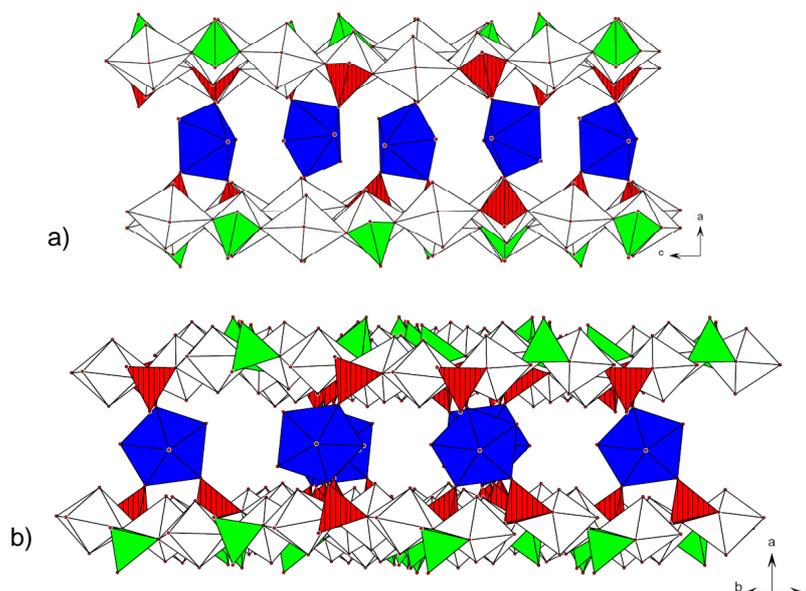


Figure III.22 : Vues de $(\text{CH}_3)_4\text{N}[(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})_2][(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ selon $[010]$ (a) et selon $[011]$ (b).

L'arrangement des piliers et des tétraèdres pointant vers le bas donne naissance à des cavités orientées en zig-zag au-dessus de quatre tétraèdres. Les cations organiques se localisent au dessus de trois tétraèdres pointant vers le bas, tandis qu'une molécule d'eau liée au squelette par une liaison hydrogène surplombe le quatrième. (Figure III.23).

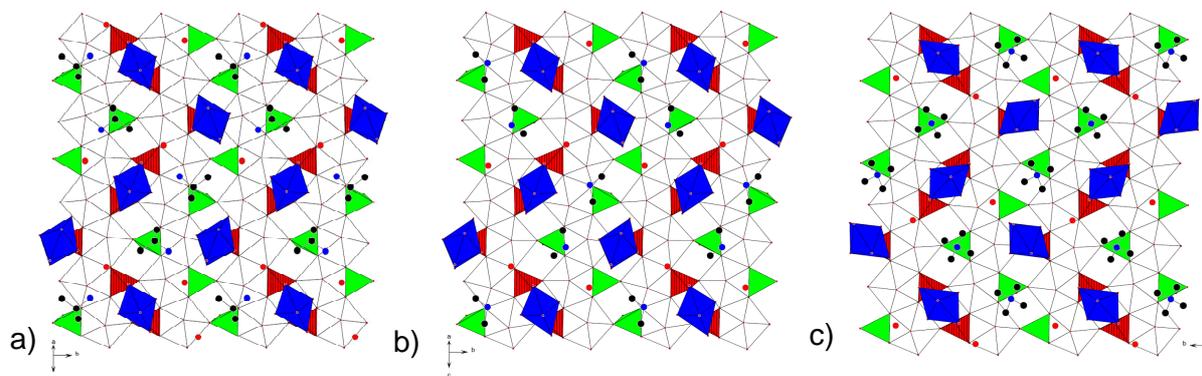


Figure III.23 : Vues perpendiculaires aux couches des composés $((\text{CH}_3)_2\text{CH})\text{NH}_3\{[(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})_2][(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]_3\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (a) $((\text{CH}_3)_2\text{NH})[(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})_2][(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (b) $((\text{CH}_3)_4\text{N})[(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})_2][(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (c).

III.2.4. b La classe $(\text{dudduu})(\text{uudddd})(\text{dduudd})$

Le symbole de cet isomère de la couche uranophane pour le composé $(\text{C}_4\text{NH}_{11})_2\{[(\text{UO}_2)(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})_3][(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]_6\}$ (**29**) [**JOU-2009a**] obtenu avec la tertibutylamine comme agent directeur, est basé sur des colonnes (dudduu) , deux colonnes consécutives étant translattées de deux tétraèdres. Comme indiqué par ce symbole pour les tétraèdres placés entre

deux rubans $\infty^1[\text{UO}_5]$, des séries de deux tétraèdres consécutifs pointant vers le haut (uu) et d'un tétraèdre isolé (u) permettraient la formation des piliers T4 et T2 respectivement. Or l'absence de molécule d'eau dans la coordination de l'atome d'uranium du pilier T4 crée un pilier T4'. La structure anionique tridimensionnelle de ce composé peut donc s'écrire $\{[(\text{UO}_2)(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})_3][(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]_6\}^{2-}$ (Figure III.24). Les cations organiques occupent deux positions : soit au-dessus du berceau formé par deux tétraèdres pointant vers le bas séparés par un rectangle vide, les molécules étant alors alignées comme montré sur la figure III.24, soit au dessus du tétraèdre isolé qui pointe vers le bas.

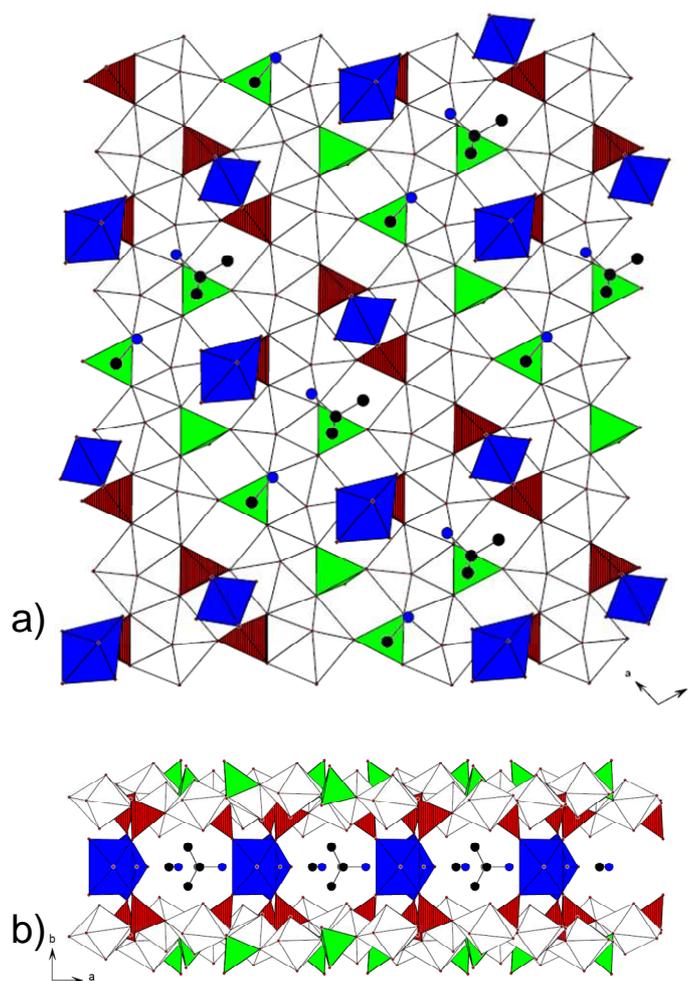


Figure III.24 : Vue du composé $(\text{C}_4\text{NH}_{11})_2\{[(\text{UO}_2)(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})_3][(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]_6\}$ selon $[010]$ (a) et selon $[001]$ (b).

Le même isomère est retrouvé dans un composé bidimensionnel, le tetrapropylammonium uranyle-phosphate, $((\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N})_2[(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_3\text{OH})_2(\text{PO}_4)]_2$ (**30**). La taille de l'amine, qui se situe au-dessus de plusieurs tétraèdres pointant vers le haut et vers le bas, empêche la connexion dans la direction perpendiculaire aux feuillets. La neutralité de ce composé est assurée par la présence de groupement hydroxyle sur deux sommets sur trois des tétraèdres de phosphate (Figure III.25).

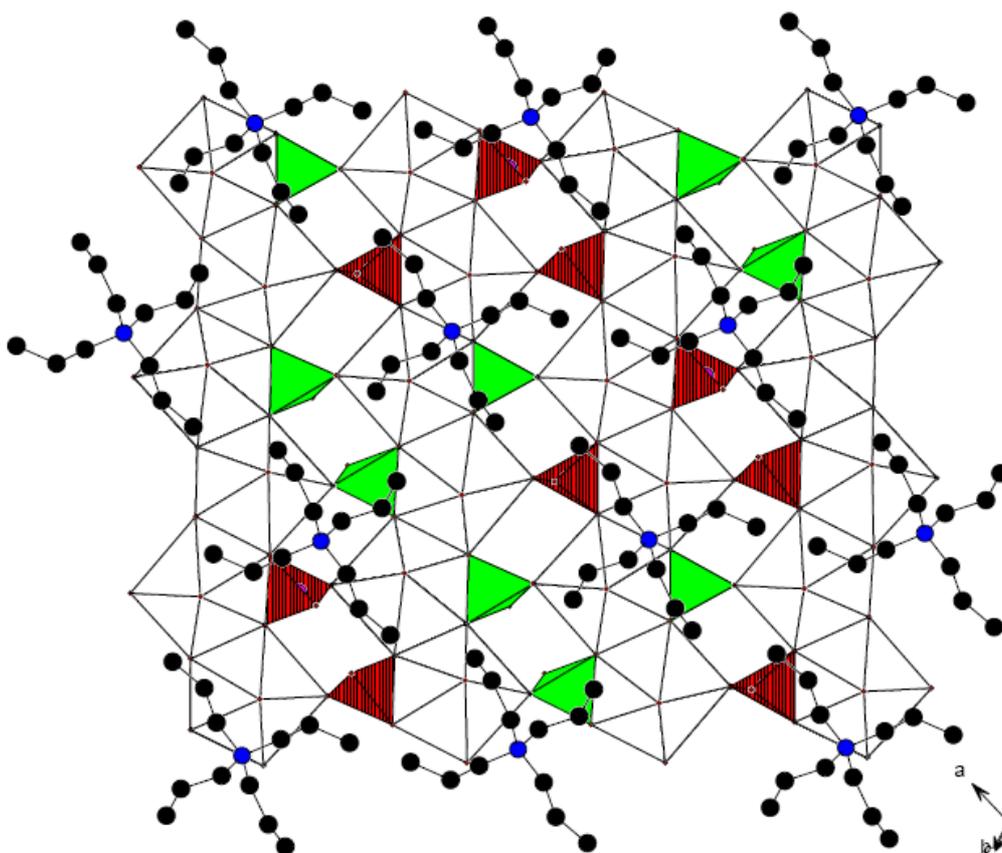


Figure III.25 : Vue du composé $((\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N})_2[(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_3\text{OH})_2(\text{PO}_4)]_2$.

III.2.4.c La classe $(ddd\text{uuu})(u\text{ddd}\text{uu})(u\text{udd}\text{du})$

Le dernier isomère que nous allons décrire a été obtenu par synthèse dans le système uranyle-vanadate avec la cyclohexylamine, $(\text{C}_6\text{NH}_{14})\{[(\text{UO}_2)(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})_3][(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]_6\}$ (31) [JOU-2009a]. Ce composé présente une architecture radicalement nouvelle de symbole $(ddd\text{uuu})(u\text{ddd}\text{uu})(u\text{udd}\text{du})$; en effet, la présence de triplet de tétraèdre (uuu) restait à ce jour inconnue dans la littérature.

Cette suite de trois tétraèdres (uuu) pointant vers le haut donne plusieurs possibilités de liaison des couches par l'intermédiaire de piliers. Jusqu'à présent, il a été montré qu'avec un doublet (uu) et un (u) isolé, $((\text{uu})+(\text{u}))$, la tendance est de disposer d'un pilier T4 ou T4' sur (uu) et d'un pilier T2 sur (u) comme liaison dans l'espace intercouche. Néanmoins, deux écueils apparaissent à l'encontre de cette tendance :

- d'une part, les distances interfeuillelet entre des couches séparées par des piliers T4 ou par des piliers T2 sont différentes et imposent une déformation importante de la couche s'ils étaient côte à côte.

- d'autre part, même si la couche était déformée, la proximité de ces tétraèdres ne permet pas la disposition longitudinale de ces piliers sans gêne entre les atomes d'oxygène du pilier T2 et l'oxygène de la molécule d'eau de la pointe d'une bipyramide à base pentagonale d'un pilier T4.

La seule possibilité de liaison interfeuillet se fait donc par le biais de piliers de type T3 liés à deux tétraèdres sur un feuillet et un tétraèdre sur l'autre. En comparaison avec le dernier isomère, les amines sont cette fois toutes positionnées au-dessus des tétraèdres qui pointent vers le bas et alignées le long d'un canal formé entre les deux rangés de piliers dans la direction [100] (Figure III.26).

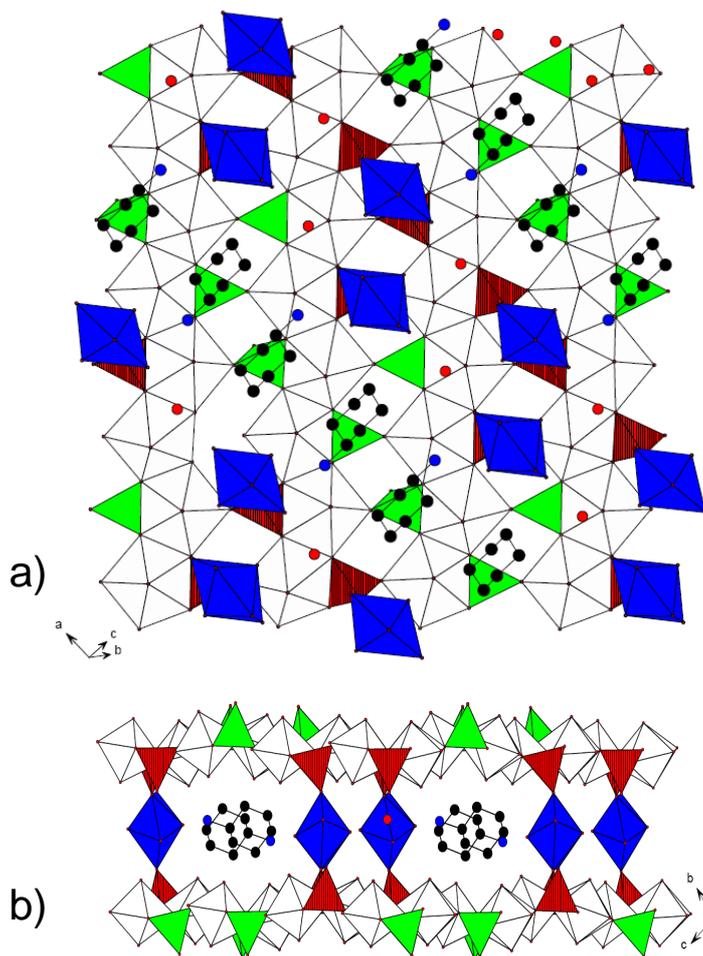


Figure III.26 : Vue du composé $(C_6NH_{14})\{[(UO_2)(UO_2)(H_2O)_3][(UO_2)(VO_4)_6]\}$ selon [03-8] (a) et selon [100] (b).

III.3 Intérêt de la classification matricielle

La dimensionnalité des architectures inorganiques dépend de l'isomère géométrique de la couche uranophane mais aussi de la nature de ses tétraèdres, à savoir s'ils sont terminés par des

groupements hydroxyle ou non. La formation de piliers $[(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})_x\text{O}_y]$ liant les feuillets de type uranophane en un assemblage tridimensionnel dépend de la présence d'au moins deux atomes d'oxygène provenant de tétraèdres pointant dans l'espace intercouche et se faisant face.

L'intérêt de cette classification est tout d'abord de proposer une écriture simple des nombreux isomères, en mettant en avant les séries de tétraèdres situés entre les rubans $\infty^1[\text{UO}_5]$. C'est en effet par la connaissance de ces séries que l'on peut entrevoir les possibilités de liaison par piliers intercouches et même d'appréhender plus rapidement le type de pilier possible.

La notation matricielle des isomères ainsi proposée présente donc les avantages suivants :

- une description complète de tous les isomères géométriques et une « prévision » de nouveaux isomères.
- une description simple de la formation des piliers.
- une identification rapide de la position des espèces présentes dans l'intercouche.
- une simplification permettant de détailler tout futur nouvel isomère.
- une base de comparaison rapide entre les caractéristiques des isomères.

Même s'il est difficile, voire hasardeux, de vouloir établir une corrélation entre la composition et l'isomère géométrique des différents composés obtenus, en fonction de la nature et de la taille du cation, ou de vouloir statuer sur le rôle précis que joue la molécule organique ou le cation métallique, et *a fortiori* de prévoir les structures qui seront obtenues, nous pouvons énoncer, à défaut de règles, des tendances :

- Tout d'abord aucun composé synthétisé avec des cations inorganiques monovalents dans le système uranyle-vanadate ne présente un feuillet de type uranophane. En effet, la couche naturelle du système uranyle-vanadate, la carnotite, est extrêmement stable et se forme naturellement en présence de cations métalliques.
- Quel que soit le système uranyle-oxoanion, si le tétraèdre oxoanion présente un atome d'oxygène dirigé vers l'espace intercouche sous forme de groupement hydroxyle, les structures obtenues seront invariablement bidimensionnelles.
- Dans les systèmes où des couches uranophane peuvent se former en présence de cations métalliques, ces derniers joueront toujours principalement le rôle de compensateur de charge ; leur rôle dans la formation d'un isomère particulier de couche uranophane pourrait être imputé à leur différence de taille.
- Les amines protonées sont, quant à elles, des agents directeurs de structures ou agents template, qui orientent les tétraèdres afin qu'une face triangulaire soit approximativement parallèle à l'amine avec son sommet pointant dans l'espace intercouche opposé.

- Quel que soit l'isomère uranophane rencontré, le cation organique (et parfois le cation inorganique) peut se disposer, suivant sa taille, entre deux faces triangulaires de tétraèdres (Figure III.27a), ou dans le berceau formé par deux faces triangulaires de tétraèdres séparées par un rectangle vide (Figure III.27b).

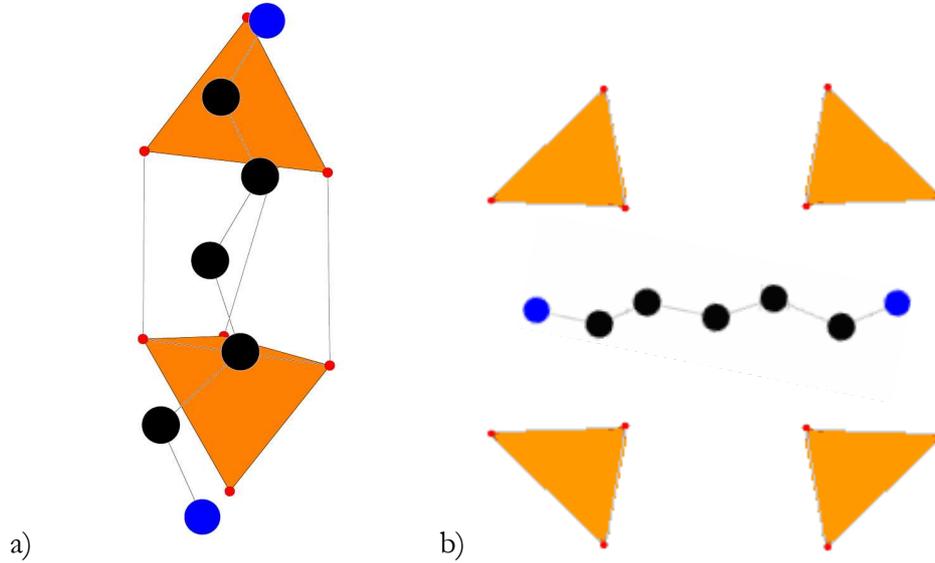
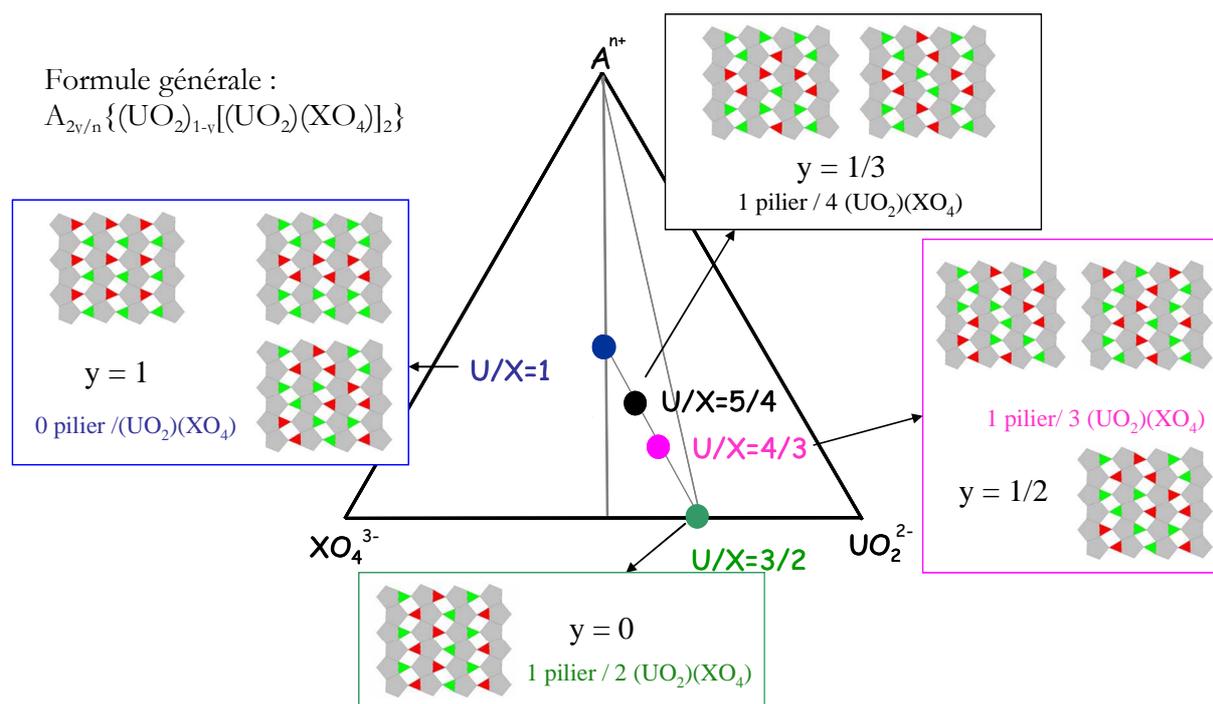


Figure III.27 : Le cation organique (ici la 1,5-diaminopentane) disposé entre deux faces triangulaires de tétraèdres (a), ou dans le berceau formé par deux faces triangulaires de tétraèdres séparées par un rectangle vide (b).

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les différentes structures résultant de l'utilisation de cations organiques ou inorganiques permettant d'obtenir des uranyle-phosphates et des uranyle-vanadates présentant des structures en couches de type uranophane. Dans certains cas, les couches uranophane peuvent être reliées par des polyèdres d'uranyles pour former des arrangements inorganiques tridimensionnels. Le nombre de piliers et leur formule varient selon les composés comme cela peut être représenté dans le diagramme ternaire suivant.



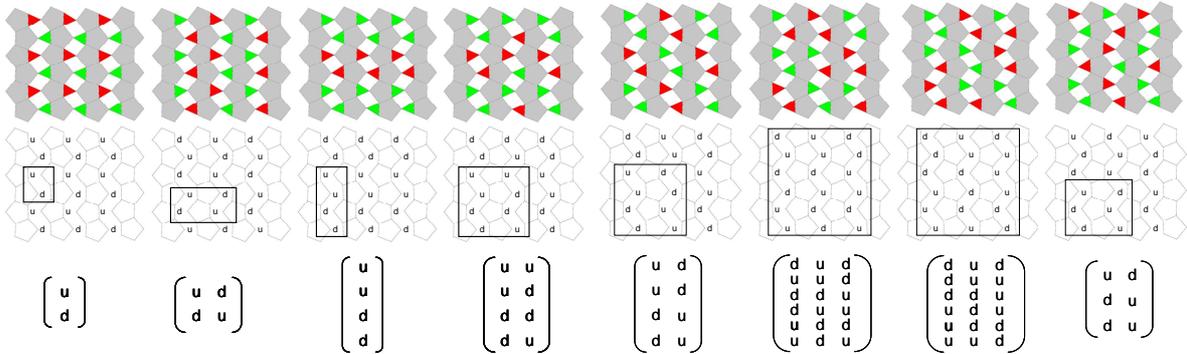
Une analyse de l'ensemble des structures à couche uranophane permet de dégager les facteurs géométriques influençant la structure obtenue. Cette approche détaillée permet de proposer une classification matricielle des différents isomères géométriques des couches uranophane. Huit types de couches apparaissent et permettent d'appréhender les possibilités d'obtention de structures tridimensionnelles soutenues par des piliers.

Cette analyse et cette classification éclaircissent les raisons qui permettent d'obtenir des structures bi ou tridimensionnelles, ainsi que de dégager les facteurs qui gouvernent le nombre de piliers et donc la composition de l'arrangement tridimensionnel.

Fiche résumé du chapitre III

Classification matricielle des couches uranophane

Classement selon les arrangements de tétraèdres : 8 familles distinctes

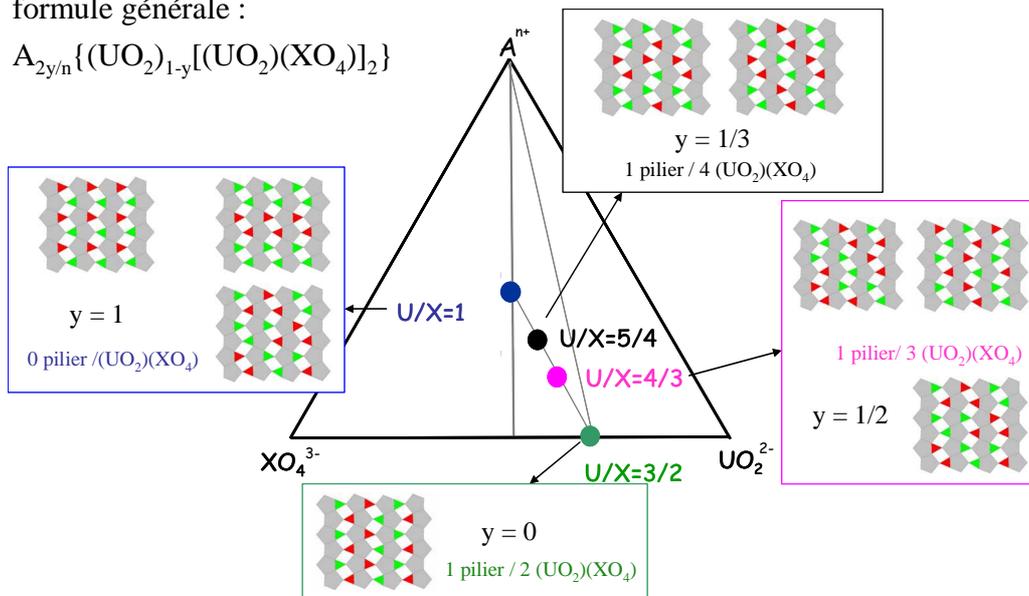
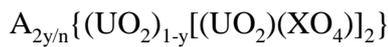


Intérêt de la classification matricielle :

- description complète de tous les isomères géométriques et une « prévision » de nouveaux isomères.
- description simple de la formation des piliers.
- identification rapide de la position des espèces présentes dans l'intercouche.
- simplification permettant de détailler tout futur nouvel isomère.
- base de comparaison rapide entre les caractéristiques des isomères.

Composés à couches uranophane dans les systèmes $A^{n+}-UO_2^{2+}-XO_4^{3-}$ ($X=V, P, As$)

formule générale :



“God does not play dice with the universe; He plays an ineffable game of his own devising, which might be compared, from the perspective of any of the other players, to being involved in an obscure and complex version of poker in a pitch dark room, with blank cards, for infinite stakes, with a dealer who won't tell you the rules, and who smiles all the time.”

Good Omens,
Terry Pratchett & Neil Gaiman,

Chapitre IV : Les uranyle-phosphates d'amine

Dans la littérature, nous avons vu les différentes structures existantes dans le système uranyle-phosphate : des structures bidimensionnelles à feuillet autunite qui existent dans la nature, aux assemblages tridimensionnels à feuillet uranophane. L'utilisation d'amines dans les synthèses permet d'obtenir une grande variété de structures.

Dans ce chapitre, nous allons aborder les différentes structures obtenues en variant les conditions de synthèse notamment en variant le pH des solutions.

IV.1 Méthodes de synthèse

La voie de synthèse est proche de celle employée pour les uranyle-vanadates.

- Le précurseur de l'uranium en solution est sous forme solide avec les mêmes quantités que pour les précédentes synthèses : $\text{UO}_2(\text{NO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 100,4 mg, 0,2 mmol.
- Le précurseur des phosphates en solution n'est pas ajouté sous forme solide comme pour l'oxyde de vanadium, mais sous forme de solution d'acide phosphorique avec la quantité suivante : H_3PO_4 , 5ml d'une solution à 1 mol/L, soit 5mmol.
- L'acidification complémentaire des solutions est réalisée en ajoutant de l'acide nitrique : HNO_3 , 5ml d'une solution à 1 mol/L, soit 5mmol.

La variation de la quantité d'amine ajoutée, qui fait varier le pH de la solution, permet d'avoir des effets divers sur la structure obtenue. Les variations de pH pour les différentes synthèses sont obtenues en ajustant la quantité d'amine au pH désiré.

- Pour obtenir un milieu acide, les solutions d'amine sont préparées à 0.2mol/L et 5ml (1mmol) sont ajoutés (Tableau IV.1).

Tableau IV.1: Quantités et rapports molaires des composés dans les synthèses acides.

Amine qté (ml)	sol° (mol/L)	qté (10^{-3} mol)	U/amine (mol/mol)	acide/amine (mol/mol)	pH	taux remplissage bombe (%)
5	0,2	1,0	0,20	5,00	0,3	65,22

- Pour obtenir un milieu basique les amines sont utilisées telles quelles. Le pH désiré pour la solution est obtenu en variant la quantité de solution d'amine commerciale ajoutée (Tableau IV.2). Les amines 1.9-diaminononane et 1.10 diaminodecane réagissent immédiatement avec les acides en solution pour se décomposer en NH_4^+ , ce qui ne permet pas de garder un pH basique dans ces deux cas.

Tableau IV.2 : Quantités et rapports molaires des composés dans les synthèses basiques.

amine				U/amine	acide/amine	pH	taux remplissage bombe (%)
nom	qté (ml)	sol° (mol/L)	qté (10^{-3} mol)	(mol/mol)	(mol/mol)		
C2	2	14,5	2,9	0,01	0,17	10,4	52,17
C3	2	11,8	2,3	0,01	0,21	10,9	52,17
C4	2	11,65	2,3	0,01	0,21	11,0	52,17
C5	2	8,55	1,7	0,01	0,29	10,6	52,17
C6	2	8,835	1,7	0,01	0,28	11,2	52,17
C7	2	7,865	1,6	0,01	0,32	11,0	52,17
C8	2	8,25	1,7	0,01	0,30	10,9	52,17
C9	2	7,11	1,4	0,01	0,35	6,6	52,17
C10	2	2,91	5,8	0,03	0,86	2,0	52,17

- Pour obtenir un milieu neutre, le pH désiré pour la solution est obtenu en variant la quantité de solution d'amine commerciale ajoutée (Tableau IV.3). Les synthèses ont présenté les mêmes résultats que pour les synthèses en conditions basique, nous n'avons donc pas fait les synthèses pour toutes les amines.

Tableau IV.3: Quantités et rapports molaires des composés dans les synthèses neutres.

amine				U/amine	acide/amine	pH	taux remplissage bombe (%)
nom	qté (ml)	sol° (mol/L)	qté (10^{-3} mol)	(mol/mol)	(mol/mol)		
C2	0,59	14,5	8,6	0,02	0,58	7,07	46,04
C3	0,56	11,8	6,6	0,03	0,76	6,91	45,91
C4	0,679	g	7,7	0,03	0,65	7,02	46,43
C5	0,77	8,55	6,6	0,03	0,76	6,91	46,83

Le nitrate d'uranyle est pesé et broyé finement dans un mortier en agate jusqu'à obtention d'une poudre bien homogène en taille de grains. La poudre obtenue est mise dans le seau en téflon puis sont ajoutés les solutions d'acide phosphorique, acide nitrique et enfin d'amine.

Une fois la bombe de digestion refermée, cette dernière est mise en étuve programmée en température. La montée en température à 190°C est assez rapide (1h), puis cette température est gardée constante pendant 48h. Une première descente en température est programmée jusqu'à 50°C en 20h, puis ensuite une descente jusqu'à 20°C en 24h. La température est remontée en 1h à 190°C puis gardée constante pendant 96h. Enfin un dernier refroidissement contrôlé est mis en place pendant 165h jusqu'à 25°C, soit 1°C par heure.

Ce programme de chauffage avec un refroidissement intermédiaire peut paraître assez compliqué. En effet sans refroidissement intermédiaire, il n'y a pas de poudre après synthèse, mais seulement une solution. Lors d'essais de synthèse, une coupure de courant a généré un refroidissement plus un second chauffage et des poudres accompagnées de monocristaux ont été obtenus. Les résultats nous ont incités à adopter le mode opératoire décrit précédemment.

Des cristaux exploitables pour une étude structurale ont été trouvés pour les synthèses en milieu acide avec les amines 1,3-diaminopropane, 1,4-diaminobutane, et 1,5-diaminopentane, et pour les synthèses en milieu basique et neutre avec l'éthylène diamine. Les structures des différents composés ont pu être identifiées par diffraction des rayons X soit sur poudre, soit sur monocristal (Tableau IV.4).

Tableau IV.4: Structures identifiées pour les différentes synthèses.

amine	pH acide	pH neutre	pH basique
C2	-	Autunite	C2U1P2
C3	C3U5P4	NH ₄ ⁺ Autunite	NH ₄ ⁺ Autunite
C4	C4U5P4	NH ₄ ⁺ Autunite	NH ₄ ⁺ Autunite
C5	C5U5P4	NH ₄ ⁺ Autunite	NH ₄ ⁺ Autunite
C6	NH ₄ ⁺ Autunite	-	NH ₄ ⁺ Autunite + Phase X
C7	NH ₄ ⁺ Autunite	-	NH ₄ ⁺ Autunite + Phase X
C8	NH ₄ ⁺ Autunite	-	NH ₄ ⁺ Autunite + Phase X
C9	-	-	NH ₄ ⁺ Autunite + Phase X
C10	NH ₄ ⁺ Autunite	-	NH ₄ ⁺ Autunite + Phase X

Des différentes synthèses, trois types de structures apparaissent :

- Des structures tridimensionnelles à feuillet de type uranophane, qui seront notées C_nU5P4 pour n=3,4,5.
- L'autunite d'ammonium (notée NH₄⁺ Autunite) obtenue pure en milieu acide pour n=6 à 10 et en milieu neutre et basique pour n=3 à 5 et accompagnée d'une phase non identifiée pour n=6 à 10 en milieu basique.
- Une structure bidimensionnelle obtenue en milieu basique et neutre avec l'éthylène diamine, qui sera nommée C2U1P2.

Nous allons commencer par la description des structures tridimensionnelles à feuillet uranophane.

IV.2 Structures tridimensionnelles

Trois composés ont été isolés avec une structure inorganique tridimensionnelle. Ces composés sont issus des synthèses en milieu acide avec les amines 1,3-diaminopropane, 1,4-diaminobutane, 1,5-diaminopentane et seront nommés dans la suite du manuscrit respectivement C3U5P4, C4U5P4 et C5U5P4. La structure de ces composés a été résolue à partir de la diffraction X sur monocristal, dans les mêmes conditions que leurs homologues vanadates.

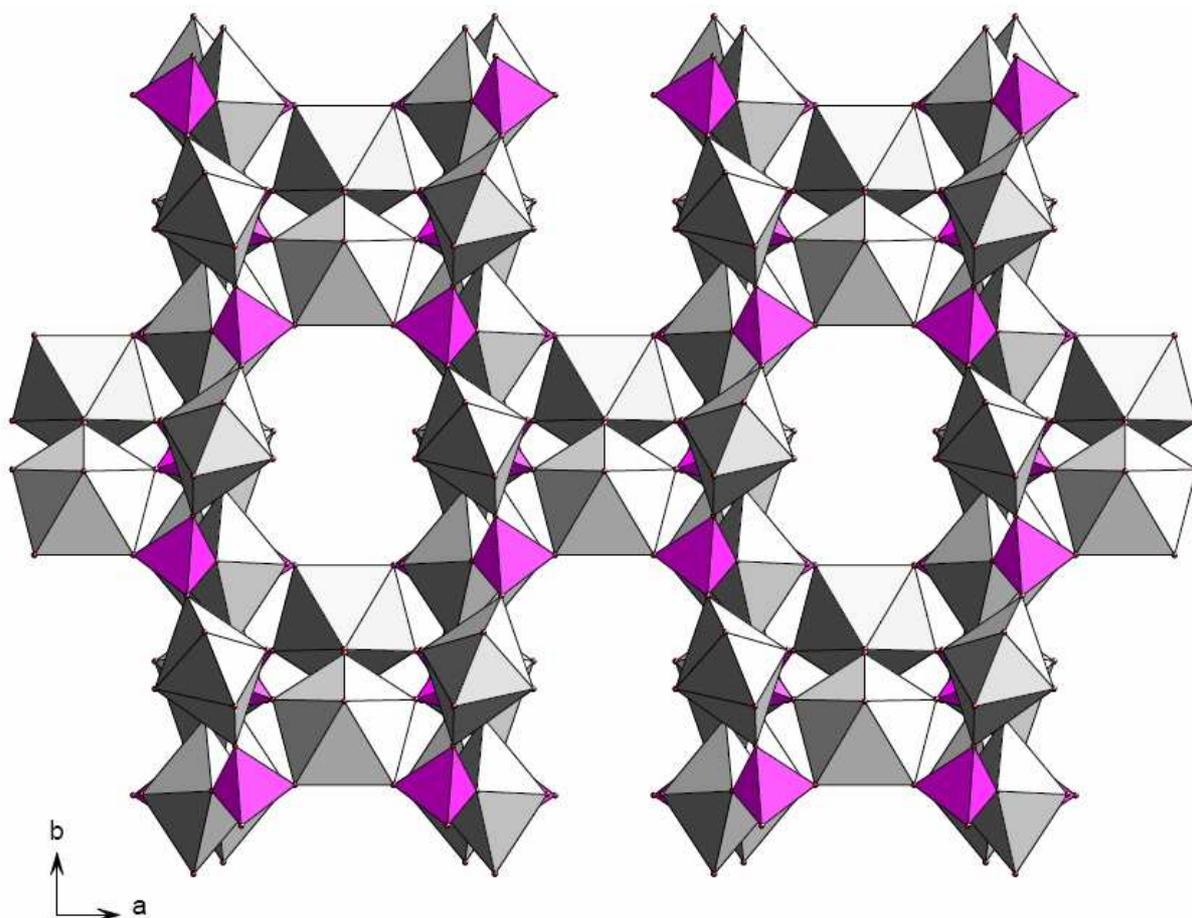


Figure IV.1 : Architecture anionique des composés C3U5P4, C4U5P4 et C5U5P4.

Ces composés présentent une même charpente minérale tridimensionnelle (Figure IV.1), isotype de celle des composés uranyle-vanadates avec les diamines linéaires. Ils cristallisent dans le même groupe d'espace $Cmc2_1$, permettant une comparaison rapide entre les différentes espèces. Les résultats d'affinement structural et les données des structures sont donnés en annexe 1, tableaux AI.29 à AI.35. Les amines sont difficilement localisables par diffraction X, mais la localisation de certains atomes confirme leur présence ainsi que leur conformation équivalente à celles des structures uranyle-vanadates.

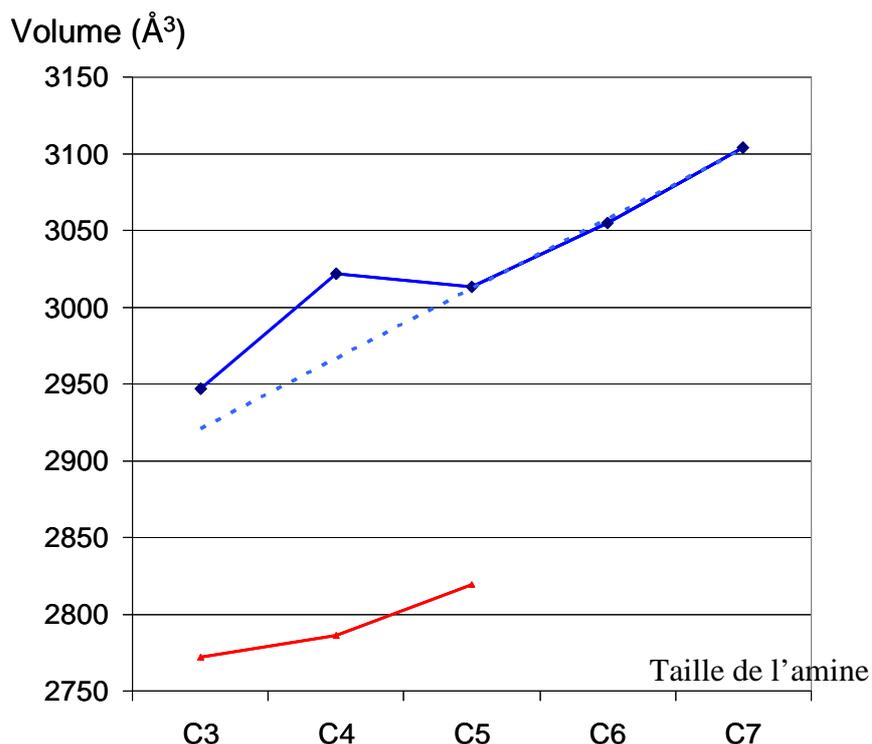


Figure IV.2 : Comparaison des volumes de maille entre les composés phosphates (rouge) et vanadates (bleu).

Les composés uranyle-phosphates présentent un volume de maille plus faible que celui des composés uranyles-vanadates (Figure IV.2). Cette différence peut en partie s'expliquer par la plus faible taille des oxoanions phosphates par rapport aux vanadates, illustrée par les distances P-O plus faibles (Tableau IV.5) contribuant à la contraction de la maille.

Tableau IV.5 : Comparaison des distances P-O et V-O.

	C3U5X4		C4U5X4		C5U5X4	
	X=V	X=P	X=V	X=P	X=V	X=P
X1—O8	1.728(7)	1.54(2)	1.752(8)	1.57(1)	1.73(1)	1.55(1)
X1—O9	1.730(7)	1.56(2)	1.751(8)	1.55(1)	1.73(1)	1.55(1)
X1—O11	1.692(7)	1.52(2)	1.696(8)	1.50(1)	1.68(1)	1.51(1)
X1—O14	1.661(8)	1.49(2)	1.659(8)	1.49(1)	1.66(1)	1.50(1)
X2—O7	1.752(7)	1.53(2)	1.752(7)	1.55(1)	1.71(1)	1.55(1)
X2—O10	1.764(7)	1.55(2)	1.737(9)	1.55(1)	1.74(1)	1.55(1)
X2—O12	1.684(8)	1.57(2)	1.703(9)	1.56(1)	1.68(1)	1.55(1)
X2—O13	1.671(8)	1.47(2)	1.663(9)	1.51(1)	1.69(1)	1.52(1)

Malgré une optimisation des conditions de synthèse, les poudres n'ont jamais pu être obtenues pures. Les monocristaux de C3U5P4, C4U5P4 et C5U5P4 sont toujours accompagnés de cristaux d'uranyle-phosphate tétrahydraté $(\text{UO}_2)[(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et de poudre de la phase $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ (Figure IV.3).

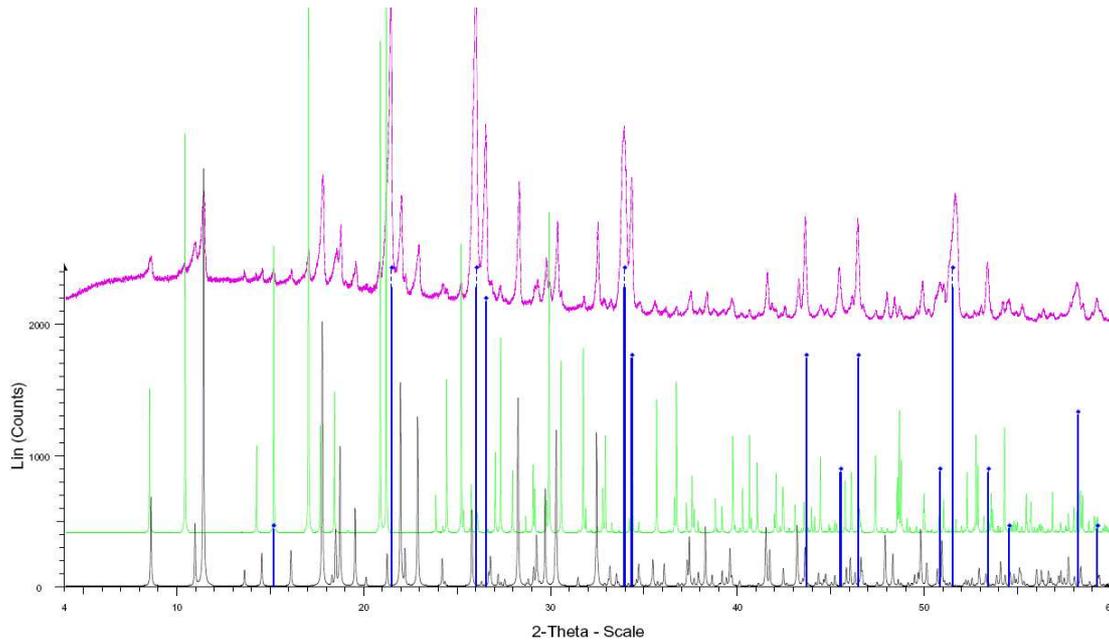


Figure IV.3 : Diffractogramme de la poudre obtenue avec la 1,4-diaminobutane (en rose), et comparaison avec les diffractogrammes théoriques des composés $C_4U_5P_4$ (noir), $(UO_2)[(UO_2)(PO_4)_4] \cdot 5H_2O$ (vert) et $\alpha-U_3O_8$ (bleu).

IV.3 Autunite d'ammonium

En milieu neutre et basique, l'autunite d'ammonium pure est obtenue avec les diamines 1,3-diaminopropane, 1,4-diaminobutane, 1,5-diaminopentane (Figure IV.4).

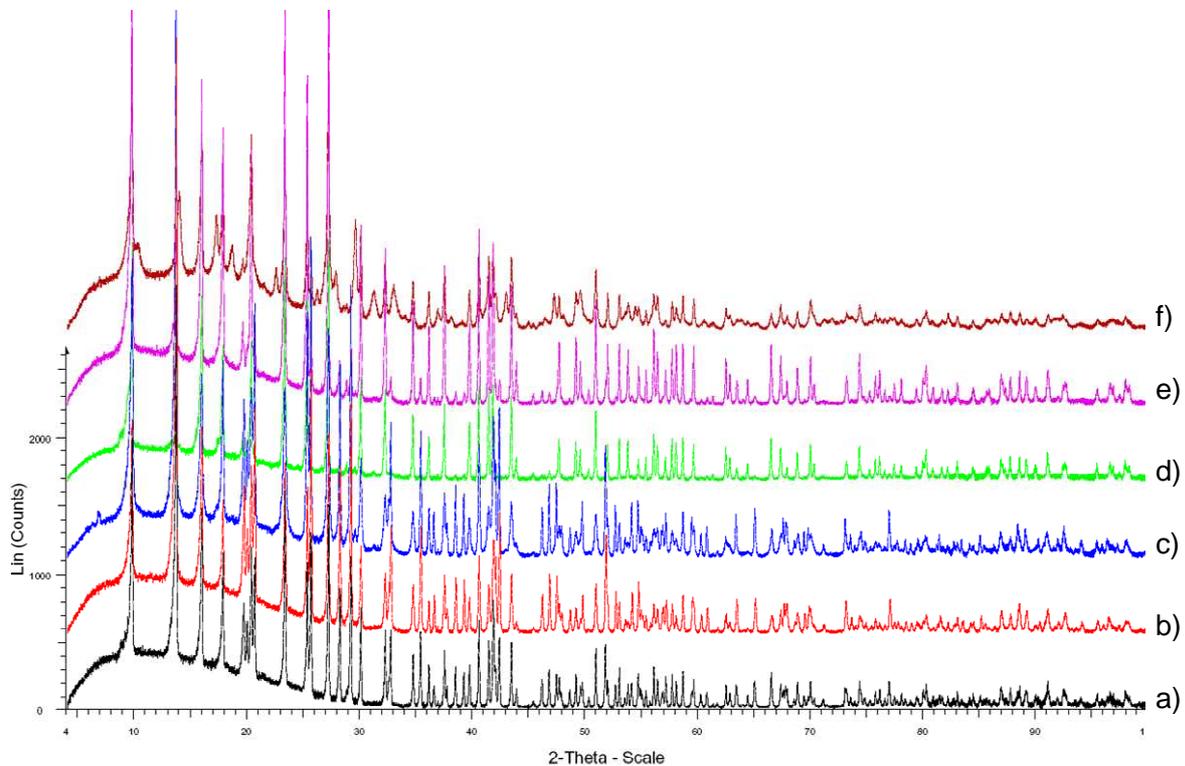


Figure IV.4 : Diffractogrammes des poudres obtenues respectivement de bas en haut avec les 1,3-diaminopropane (UPC3), 1,4-diaminobutane (UPC4), 1,5-diaminopentane (UPC5) en milieu basique (a, b, c) puis neutre (d, e, f).

Avec les diamines plus longues 1,6 – diaminohexane, à 1,10 – diaminodécane, les monocristaux d'autunite d'ammonium sont systématiquement accompagnés de poudre d'une autre phase très mal cristallisée et non identifiée (Figure IV.5).

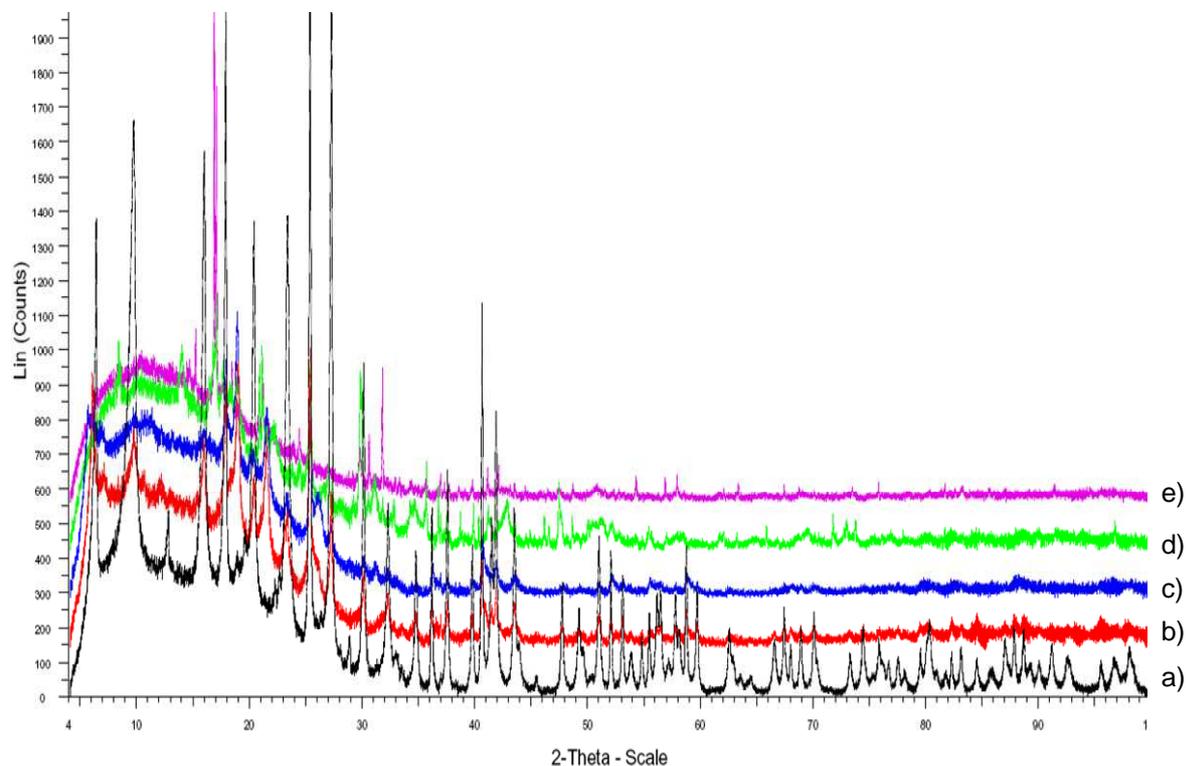


Figure IV.5 : Diffractogrammes des poudres obtenus respectivement de bas en haut avec les amines 1,6 – diaminohexane (a), 1,7 – diaminoheptane (b), 1,8 – diaminooctane (c) en milieu basique puis avec les amines 1,6 – diaminohexane (d), 1,7 – diaminoheptane (e) en milieu neutre.

L'absence des amines dans les composés après synthèse est vérifiée par analyse infrarouge des poudres (absence des vibrations d'élongation des liaisons C-N, C-H dans les régions 1020–1380, 2800–3000 cm^{-1}). Les spectres ne montrent que les bandes de vibration des liaisons N-H vers 1600 cm^{-1} et les vibrations d'élongation des liaisons N-H qui se trouvent vers 3100–3570 cm^{-1} (Figure IV.6).

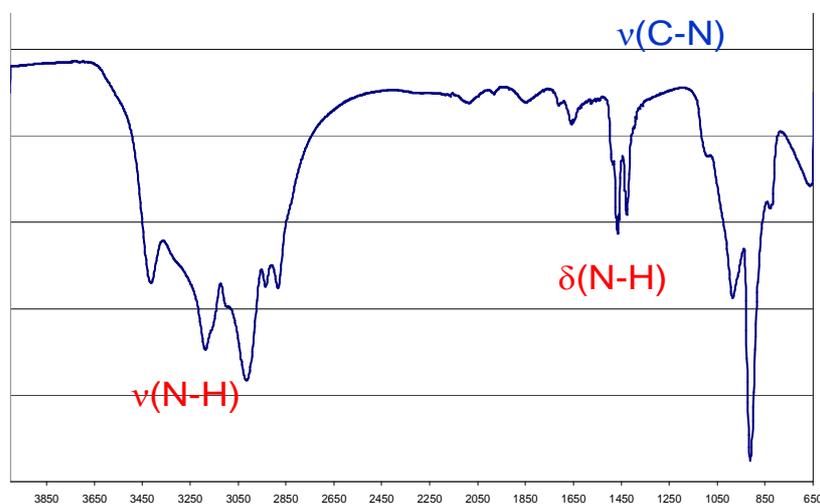


Figure IV.6 : Spectre infrarouge du composé obtenu avec l'amine 1,3-diaminopropane en milieu neutre.

IV.4 Composé contenant U(IV)

La structure du composé C2U1P2 obtenu avec l'éthylène diamine en milieu basique ou neutre a été résolue à partir des intensités diffractées par un monocristal. Les monocristaux sont des plaquettes de couleur rose et mesurent en moyenne 50 μ m x 50 μ m x 5 μ m. Ce composé cristallise dans le système triclinique (groupe spatial $P\bar{1}$) avec les paramètres de maille du tableau IV.6. Les paramètres d'affinement sont portés en annexe I, tableau AI.36.

Tableau IV.6 : Paramètres de maille du composé C2U1P2.

C2U1P2	
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	$P\bar{1}$
$a(\text{\AA})$	5.5737(1)
$b(\text{\AA})$	5.6420(1)
$c(\text{\AA})$	9.6856(1)
$\alpha(^{\circ})$	76.850(1)
$\beta(^{\circ})$	60.940(1)
$\gamma(^{\circ})$	75.484(1)
Volume (\AA^3)	255.718(7)

Les positions atomiques et les paramètres de déplacements anisotropes sont reportés en annexe I, tableaux AI.37, AI.38 et AI.39. Les atomes d'uranium ont un environnement octaédrique constitué de 6 atomes d'oxygène, avec quatre distances U-O courtes 2.226(2) (2x) et 2.210(3) (2x) \AA et deux distances plus longues 2.279(1) (2x) \AA . Les atomes de phosphore ont un environnement tétraédrique constitué de 4 atomes d'oxygène à des distances comprises entre 1.520(2) et 1.543(2) \AA (Figure IV.7).

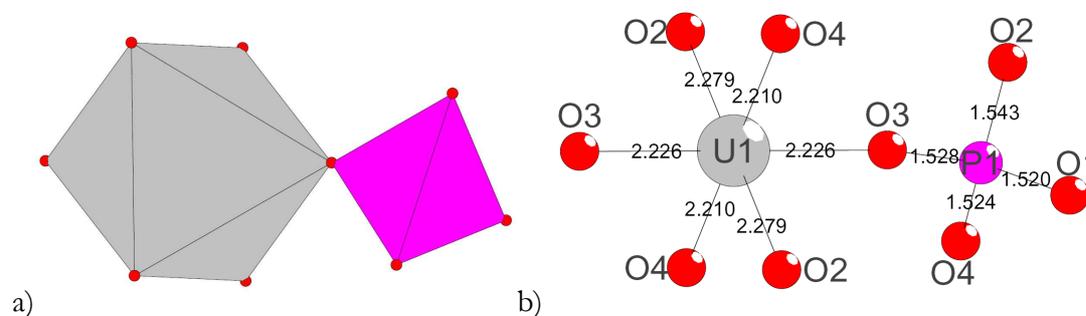


Figure IV.7 : Polyèdres de l'uranium et du phosphore dans le composé C2U1P2 (a) et distances U-O et P-O (b).

Les polyèdres $U(1)O_6$ sont liés avec les tétraèdres $P(1)O_4$ par des sommets. Chaque octaèdre $U(1)O_6$ est lié à 6 tétraèdres PO_4 pour former les couches pseudo-hexagonales de formule $U(PO_4)_2$ (Figure IV.8).

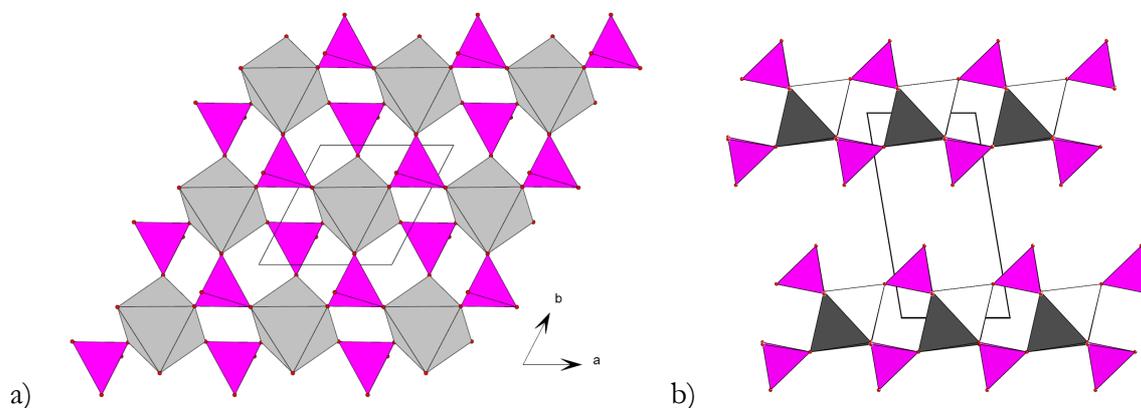


Figure IV.8 : Vue de la couche inorganique suivant la direction $[001]$ (a) et empilement des couches dans la direction $[001]$ (b).

Entre ces couches sont disposées les molécules d'éthylène diamine. Les atomes d'hydrogène ont pu être localisés lors de l'étude de la structure par diffraction X. Ils indiquent de façon sûre que la molécule de diamine est diprotonée $[C_2H_{10}N_2]^{2+}$ (Figure IV.9).

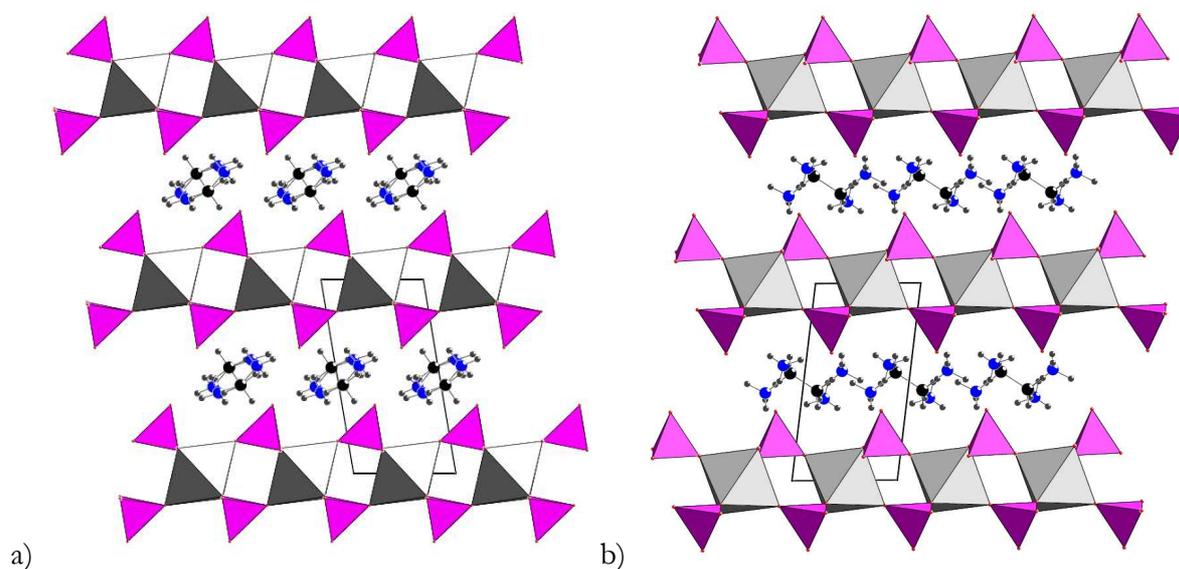


Figure IV.9 : Structure du composé $C_2U_1P_2$ suivant les directions $[010]$ (a), et $[100]$ (b).

La molécule d'amine occupe de façon désordonnée deux positions dans ce composé. Les atomes de carbone sont communs aux deux positions ; par contre les atomes d'azote occupent deux positions différentes conduisant à des valeurs de longueur correcte pour une liaison C-N : $C(1)-N(1)=1,467(5)$ Å et $C(1)-N(2)=1,509(5)$ Å (Figure IV.10).

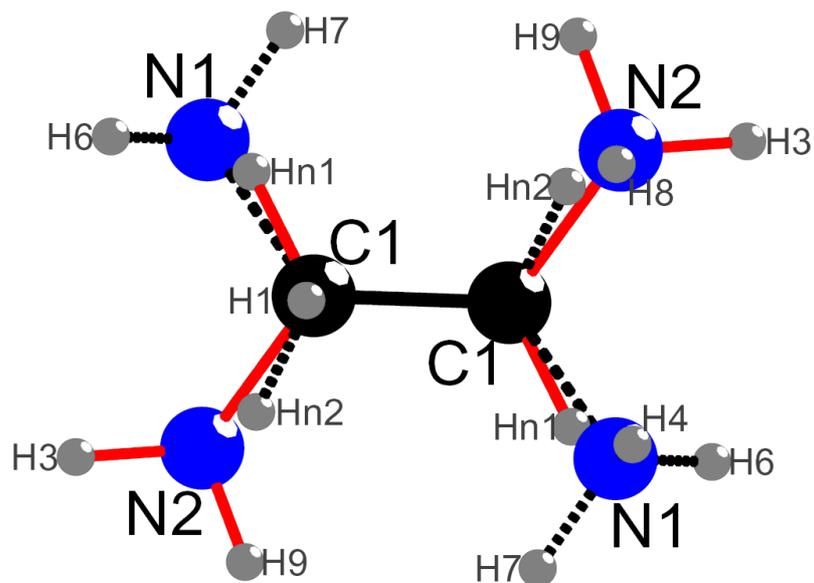
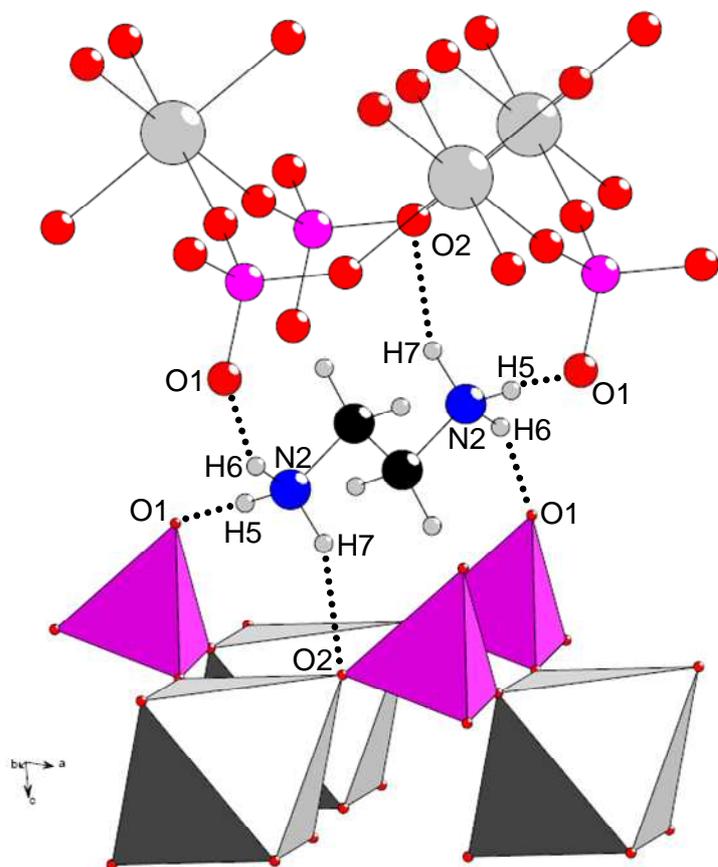


Figure IV.10 : Deux conformations possibles (en traits pleins rouges et en pointillés noirs) de la molécule d'ammine entre les couches.

Les amines participent à la liaison des couches par le biais de liaisons hydrogène entre les azotes et les atomes O(1) et O(2) de la couche (Figure IV.11 et tableau IV.7).

Tableau IV.7 : Distances (Å) N-O dans le composé C2U1P2.



N2(-H5) ... O1	2,774(6)
N2(-H6) ... O1	2,618(5)
N2(-H7) ... O2	2,986(6)
N1(-H4) ... O1	2,598(6)
N1(-H3) ... O1	2,704(4)
N1(-H2) ... O2	2,965(5)

Figure IV.11 : Schéma des liaisons hydrogène entre les couches et la molécule d'éthylène diamine.

La formule de ce composé est donc : $(C_2H_{10}N_2)U(PO_4)_2$. Les couches uranium-phosphate sont donc anioniques $U(PO_4)_2^{2-}$, ce qui indique la présence d'uranium au degré (IV). Ce degré d'oxydation est confirmé d'une part par la moyenne des distances U-O (2.238 Å) proche de la somme des rayons ioniques de U(IV) en coordination octaédrique ($r = 0.89$ Å) et de l'ion O^{2-} en coordination 2 ($r = 1.35$ Å) [SHA-1976] et d'autre part par un calcul de la somme des valences des liaisons U-O qui conduit à une valence de +IV, calculée en utilisant les valeurs des paramètres de Burns [BUR-1998]. Cette distance U-O moyenne est également proche de celle observée par exemple dans $BaUO_3$ de structure pérovskite (U-O = 2.204 Å) [BAR-1982]. De façon inattendue, l'utilisation de l'éthylène diamine conduit, dans les conditions expérimentales utilisées, à une réduction de l'uranium du degré (VI) au degré (IV).

La structure de ce composé est construite sur des couches $[U(PO_4)_2]^{2-}$. Des couches semblables de formule $[M^{IV}(PO_3X)_2]$ ont été mises en évidence dans les composés correspondant à $X = OH$, $M^{IV}(PO_3OH)_2$, avec $M = Zr, Hf, Si, Ge, Sn$ et dans les composés avec $X = C_6H_5$ de formule $M^{IV}(PO_3C_6H_5)_2$. Tous ces composés cristallisent dans une maille monoclinique (Tableau IV.8). Les paramètres de couche sont très proches. Dans ces composés les couches sont neutres et les espaces intercouches sont soit vides (composés $M^{IV}(PO_3C_6H_5)_2$), soit occupés par des molécules d'eau (composés $M^{IV}(PO_3OH)_2 \cdot H_2O$). (Figure IV.12)

Tableau IV.8 : Composés présentant le même type de structure que C2U1P2.

composé	Symétrie	groupe d'espace	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$\beta(^{\circ})$	référence
$Ge(PO_3OH)_2 \cdot H_2O$	monoclinique	P21/c	8.230(3)	4.784(1)	16.502(5)	110.2(4)	ROM-2004
$Zr(PO_3OH)_2 \cdot H_2O$	monoclinique	P21/c	9.076(3)	5.298(6)	16.22(2)	111.5(1)	CLE-1969
$Ti(PO_3OH)_2 \cdot H_2O$	monoclinique	P21/n	8.6403(2)	5.0093(1)	15.5097(4)	101.324(2)	BRU-1995
$Sn(PO_3OH)_2 \cdot H_2O$	monoclinique	C2/c	8.6115(3)	4.9643(5)	15.8605(16)	100.03(1)	BRU-1995
$Pb(PO_3OH)_2 \cdot H_2O$	monoclinique	P21/n	8.6238(4)	4.9870(2)	16.1250(6)	100.615(3)	BRU-1995
$Hf(PO_3OH)_2 \cdot H_2O$	monoclinique	P21/n	9.0142(1)	5.25665(5)	15.4768(2)	101.636(1)	NIK-1990
$U(PO_3C_6H_5)_2$	monoclinique	C2/m	9.4559(7)	5.6769(5)	15.9687(12)	96.539(5)	CAB-1996
$Zr(PO_3C_6H_5)_2$	monoclinique	C2/c	9.0985(5)	5.4154 (3)	30.235(2)	101.333(5)	POO-1993

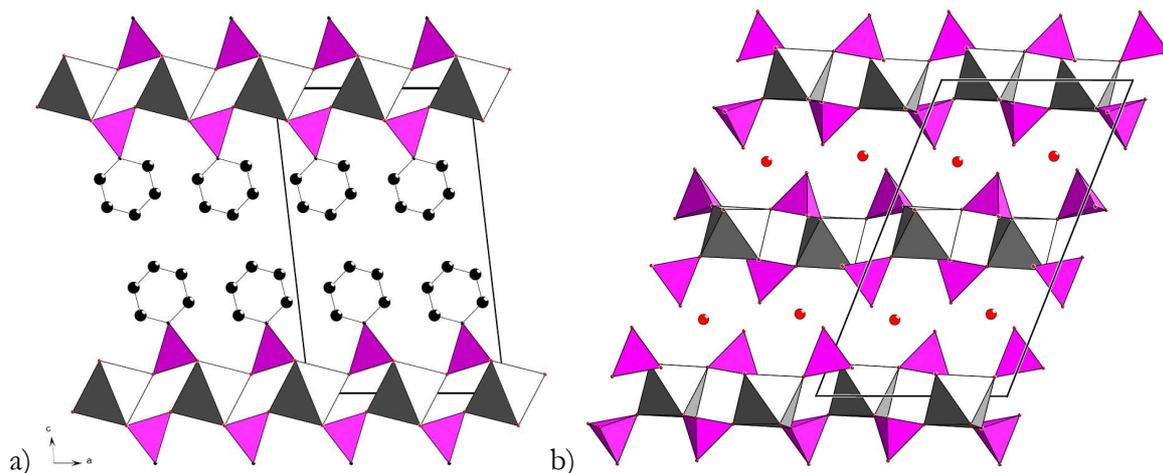


Figure IV.12 : Vue perpendiculaire à la couche du composé $U(O_3PC_6H_5)_2$ (a) et $\alpha\text{-Zr}(\text{PO}_3\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (b)

Lors des synthèses, des monocristaux roses de $(C_2H_{10}N_2)U(\text{PO}_4)_2$ sont accompagnés d'une poudre jaune. Afin de séparer les phases, les monocristaux roses de $(C_2H_{10}N_2)U(\text{PO}_4)_2$ et la poudre jaune sont soumis aux ultrasons dans l'eau pour une durée de quelques minutes, jusqu'à ce que la poudre jaune fine se dépose au fond du béccher alors que les monocristaux roses restent en suspension.

La séparation de phases est très efficace (Figure IV.13). La poudre jaune est identifiée comme $H_3OUO_2PO_4 \cdot 3H_2O$, l'uranyle oxonium phosphate hydraté. [PHA-1985].

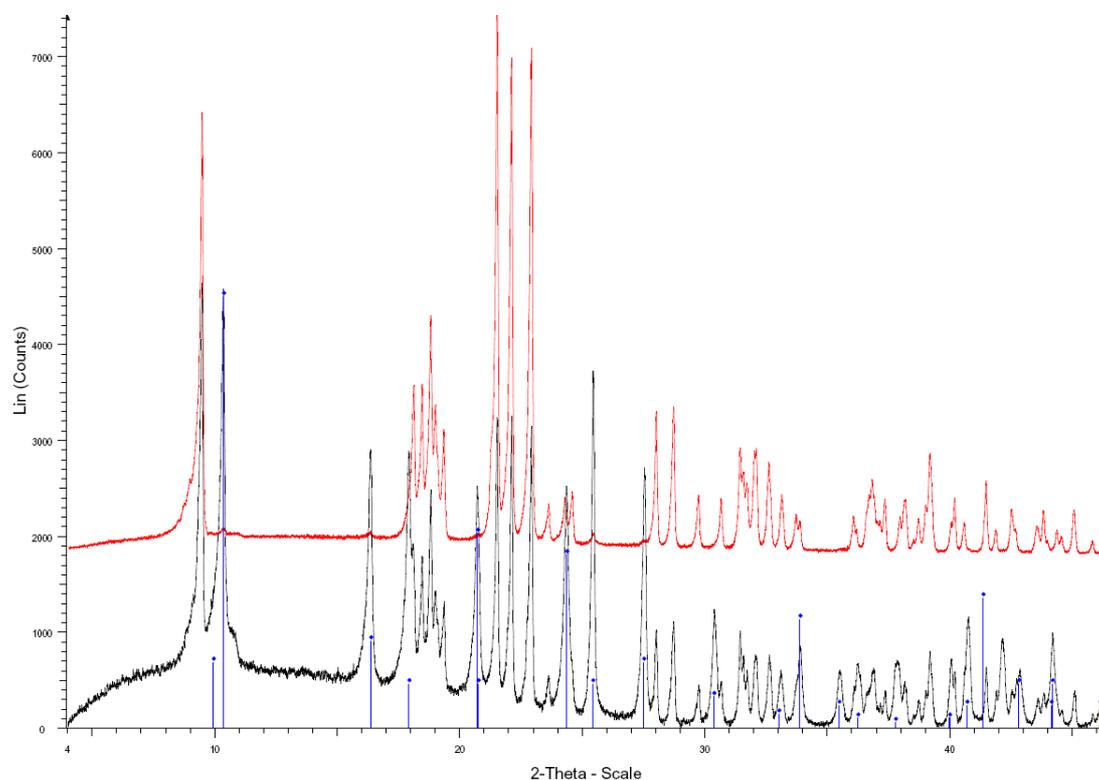


Figure IV.13 : Diffractogrammes du solide issu de la synthèse (noir), des monocristaux broyés (rouge) et les pics de diffraction de la poudre séparée (bleu).

Les monocristaux du composé C₂U₁P₂ sont broyés pour réaliser une analyse thermogravimétrique (ATG) et une analyse thermique différentielle (ATD) (Figure IV.14).

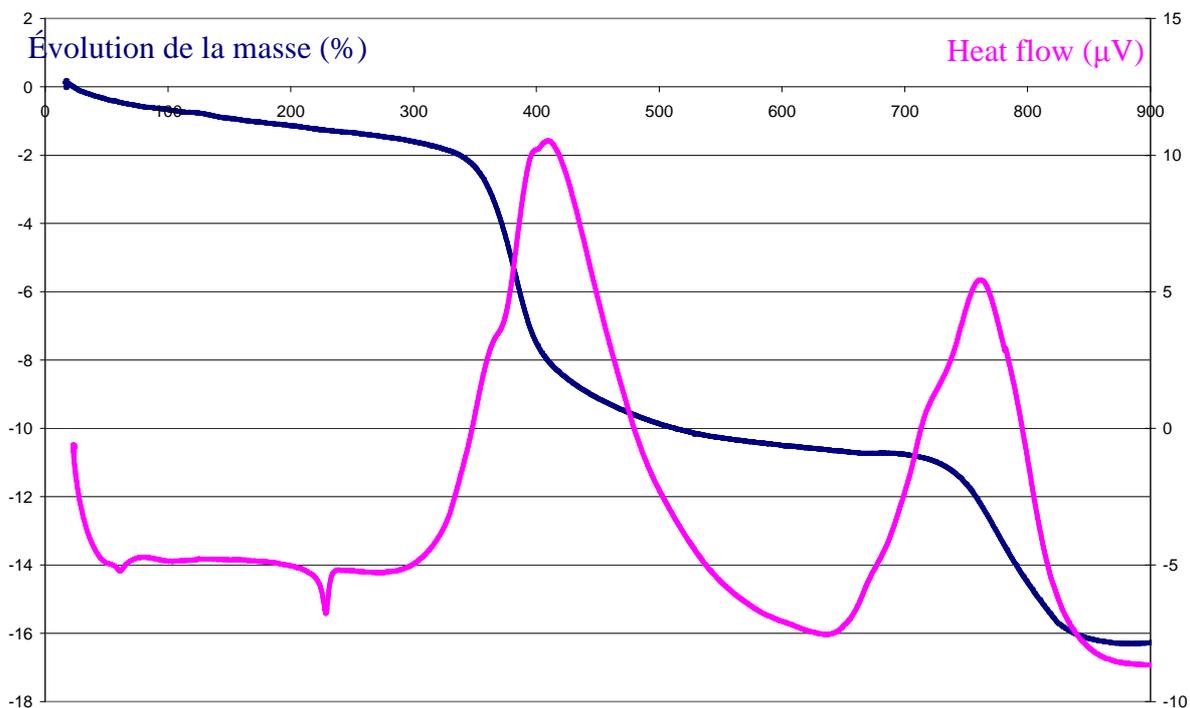
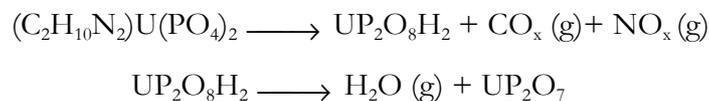


Figure IV.14 : Courbe ATG (bleu) et ATD (rose) du composé C₂U₁P₂.

Les pertes de masse correspondent à la perte d'amine et à la destruction des couches (Tableau IV.9). De la température ambiante à 300°C environ, la perte de masse correspond à la perte d'eau d'hydratation. La perte de masse vers 340°C correspond à la perte des molécules d'amine. La phase présente dans le domaine de température entre 500°C et 700°C peut s'écrire UP₂O₈H₂. La dernière perte de masse correspondant à une molécule d'eau.

On peut proposer le schéma de décomposition sous air suivant :



Le composé intermédiaire pourrait être l'hydrogenophosphate d'uranium (IV), U^{IV}(PO₃OH)₂. Des études complémentaires sont en cours pour caractériser cette phase intermédiaire, car le thermodiffractogramme montre une phase intermédiaire amorphe (Figure IV.15).

Tableau IV.9 : Calcul des pertes de masse du composé C2U1P2.

Formule	Molécule perdue	Perte de masse	
		Théorique	Expérimentale
	Eau d'hydratation	0,00%	1,87%
$(C_2H_{10}N_2)U(PO_4)_2$	Amine	12,26%	10,80%
$UP_2O_8H_2$	Eau	3,67%	3,70%
UP_2O_7	PRODUIT FINAL	15,93%	16,37%

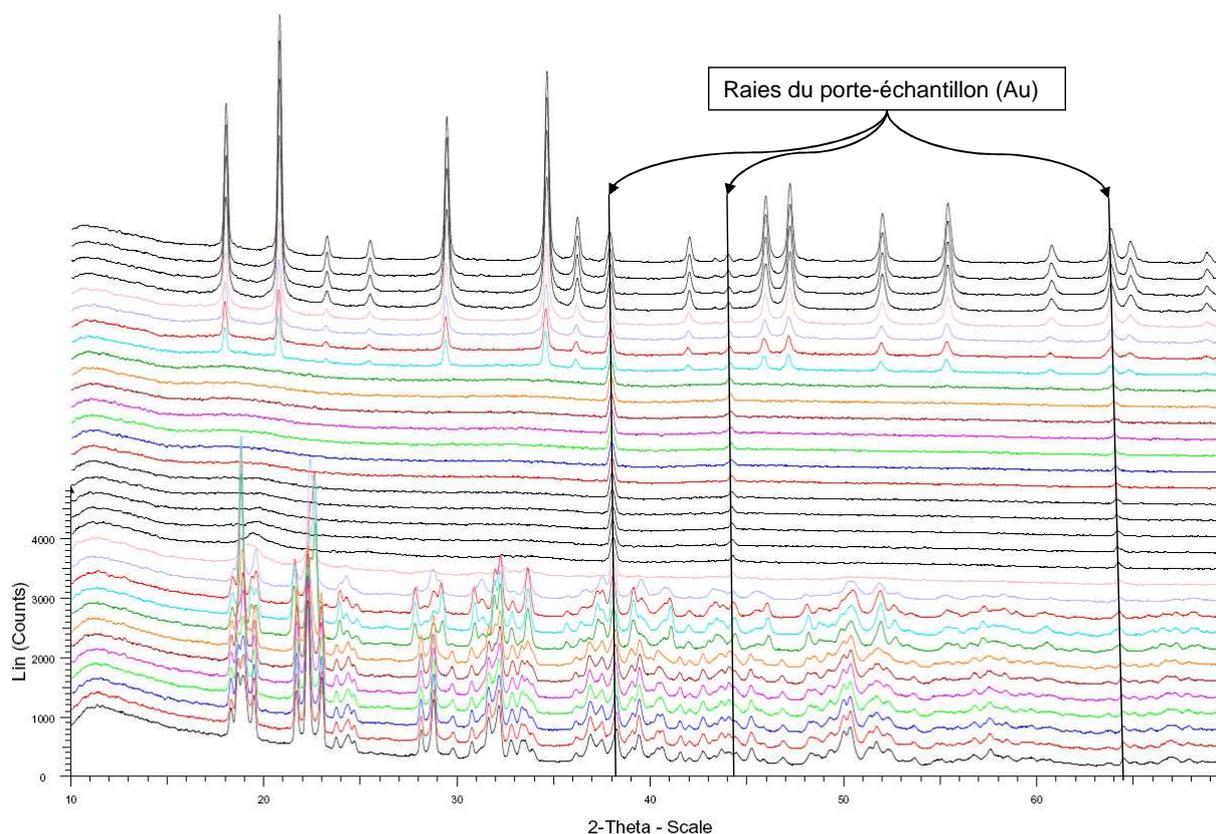


Figure IV.15 : Thermodiffractogramme du composé C2U1P2 (un diagramme tous les 25°C à partir 50°C)

Le diagramme de diffraction X sur poudre du résidu indique qu'il s'agit du diphosphate d'uranium (IV) UP_2O_7 (Figure IV.15). L'identification est conforme à la fiche PDF 16-233, ce qui implique une conservation du degré d'oxydation (IV) de l'uranium. Un tel comportement avait été observé lors de la décomposition thermique de $U(PO_3C_6H_5)_2$ qui conduit vers 450°C au diphosphate d'uranium IV UP_2O_7 . La structure de ce dernier a été déterminée par diffraction X sur poudre [CAB-1996]. Dans ce diphosphate, l'uranium IV est en environnement octaédrique avec six distances U-O égales à 2.243(7) Å. La structure résulte d'un assemblage tridimensionnel d'octaèdres UO_6 et d'entités diphosphate $P_2O_7^{4-}$.

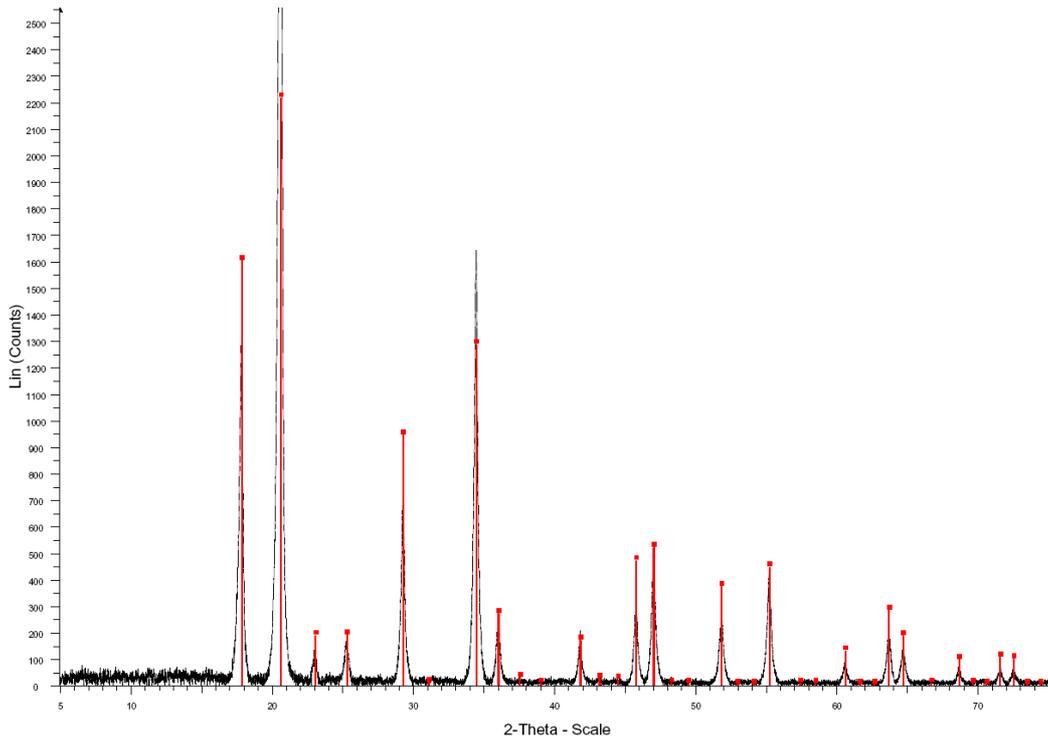


Figure IV.16 : Diffractogramme du résidu d'ATG identifié comme UP_2O_7 .

Les pertes de masses sont confirmées par ATD, cependant un faible pic endothermique apparaît vers 230° . Ce pic qui n'est pas accompagné de perte de masse indique un changement de phase cristallographique, qui est confirmée par le thermodiffractogramme. Le changement de phase est réversible comme le montre une étude par DSC (Figure IV.16) malgré une légère perte de cristallinité au refroidissement.

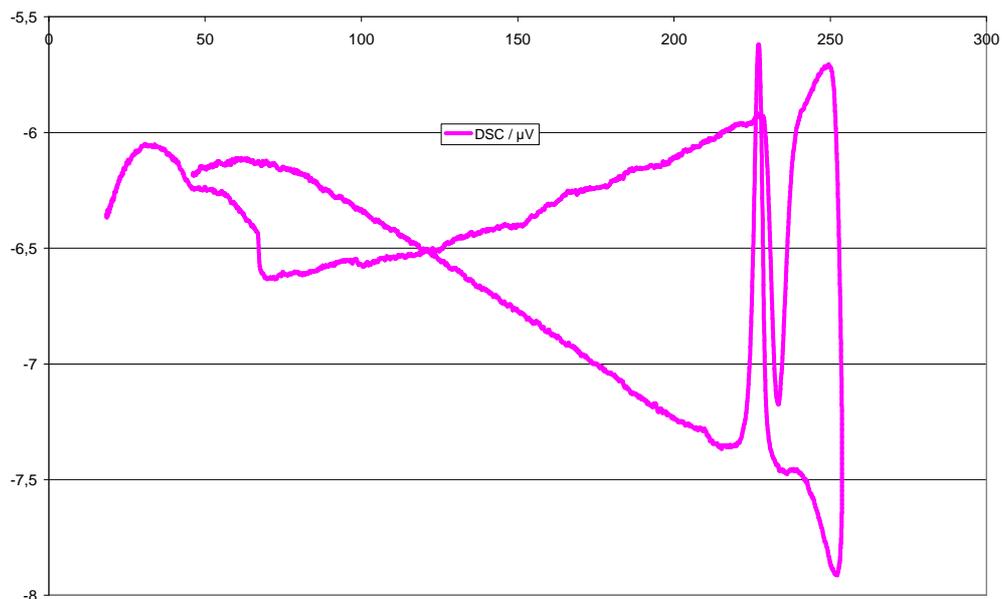


Figure IV.17 : Courbe de DSC du composé $C_2U_1P_2$ entre 20 et $250^\circ C$.

L'identification de la maille du composé à 260°C s'est faite par recherche de maille sur monocristal. Le monocristal est collé sur une tige de verre à l'aide d'une colle haute température et ce dernier est porté à 260°C par l'utilisation d'un flux d'air chaud. La maille est monoclinique à base C centrée. Les paramètres de la maille ont été affinés à partir d'un cliché de diffraction X sur poudre enregistré à 260°C (Figure IV.17).

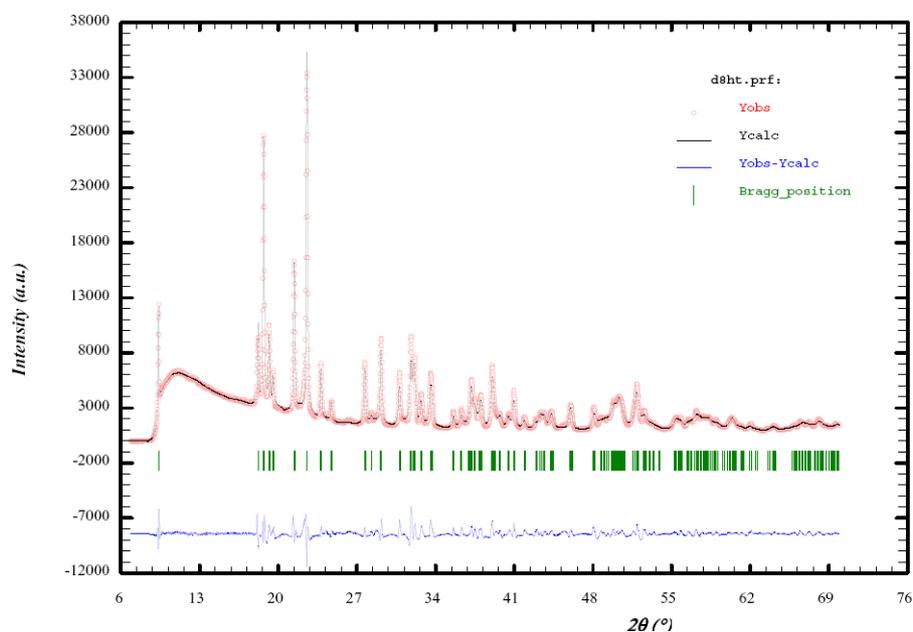


Figure IV.18 : Affinement de la phase monoclinique du composé C2U1P2.

Les paramètres de maille dans le système monoclinique C sont comparés aux paramètres à température ambiante dans le tableau IV.10.

Tableau IV.10 : Paramètres de maille à 20°C et 260°C du composé C2U1P2.

	20°C	260°C
Système cristallin	Triclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	$P\bar{1}$	$C2/m$
$a(\text{Å})$	5.5737(1)	9.799(4)
$b(\text{Å})$	5.6420(1)	5.568(3)
$c(\text{Å})$	9.6856(1)	11.184(9)
$\alpha(^{\circ})$	76.850(1)	90
$\beta(^{\circ})$	60.940(1)	122.21(5)
$\gamma(^{\circ})$	75.484(1)	90
Volume (Å^3)	255.718(7)	516.27(5)

On remarque immédiatement que la phase monoclinique a un volume de maille double de la maille triclinique (Figure IV.18). Les paramètres de mailles a et b qui correspondent au plan de

la couche sont similaires à ceux des structures présentes dans la littérature et correspondent à la maille rectangle centrée déduite d'une base hexagonale ($a/b \approx \sqrt{3}$).

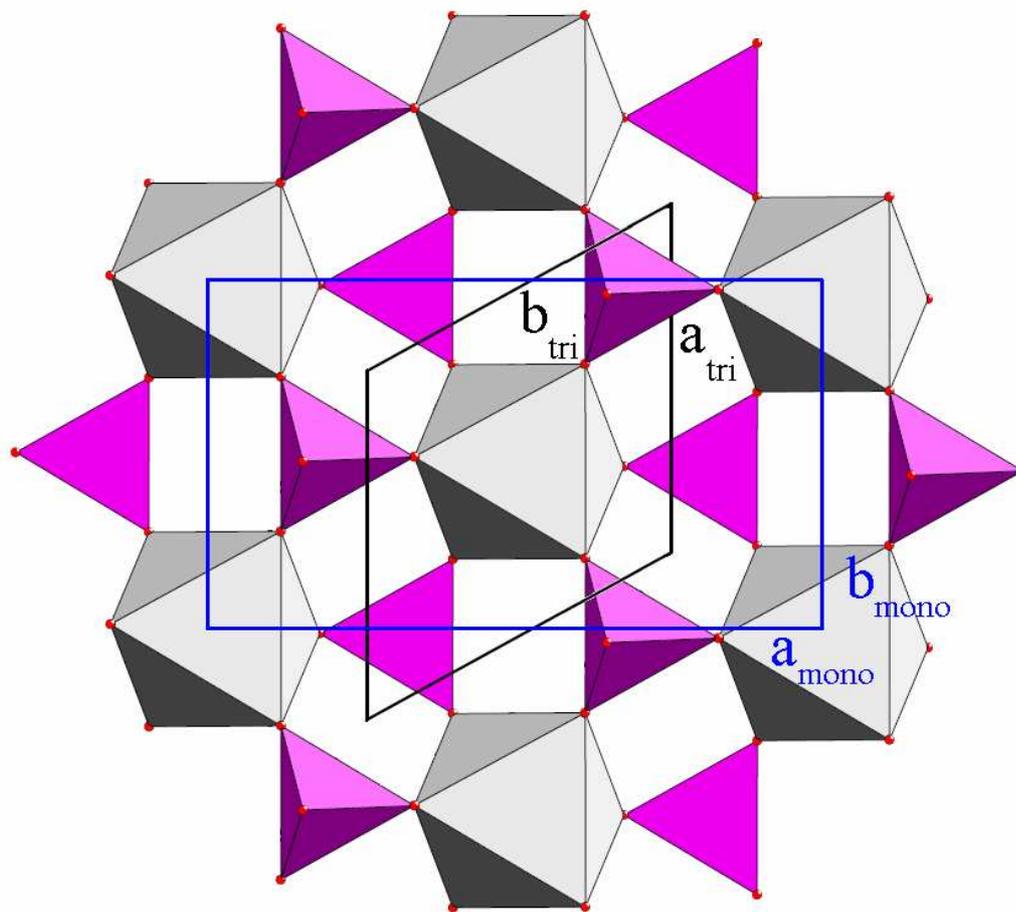


Figure IV.19 : Relation entre les mailles tricliniques et monocliniques dans le composé C₂U₁P₂.

Conclusion

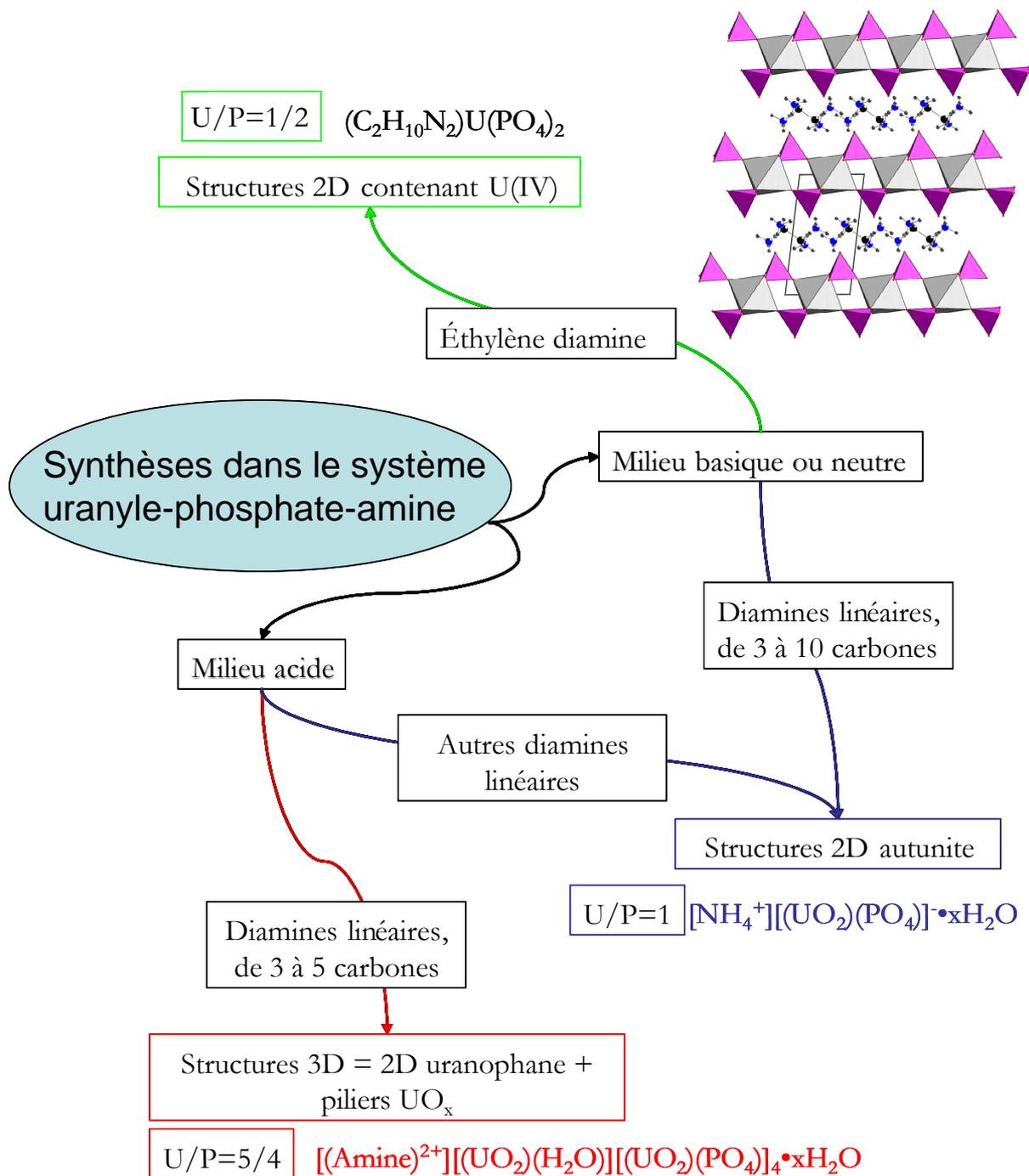
Nous avons mis en évidence divers assemblages à base d'uranium(VI) et de phosphates, qui ont pour architectures structurales :

- *Soit l'autunite d'ammonium de rapport U/P=1 en milieu neutre ou basique. Dans chacune de ces synthèses, l'amine s'est donc décomposée en cations NH_4^+ .*
- *Soit des structures tridimensionnelles de rapport U/P=5/4 à feuillet uranophane « pontés » par des piliers $[(\text{UO}_2)\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})]$ présentant des tunnels occupés par les amines. Ces structures sont isotopes de celles du système uranyle-vanadate et de l'uranyle-phosphate de césium. Seules trois amines, 1,3-diaminopropane, 1,4-diaminobutane et 1,5-diaminopentane, ont permis en milieu acide d'obtenir ces structures.*

Le résultat le plus surprenant est sans doute l'obtention d'une structure bidimensionnelle contenant U(IV), synthétisée avec l'éthylène diamine. La couche inorganique $[\text{U}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_2]^{2-}$ est très semblable à celle des structures $\text{X}(\text{PO}_3\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, avec $\text{X} = \text{Zr}, \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Sn}$ ou Pb . Ces couches sont basées sur des octaèdres UO_6 reliés entre eux par des tétraèdres PO_4 . L'éthylène diamine utilisée permet de réduire l'uranium(VI) en uranium(IV). La cohésion de ces couches est assurée par des liaisons hydrogène par le biais de l'amine diprotonée dans l'espace intercouche. Ces couches sont stables jusqu'à 300°C avec un changement de symétrie cristalline de la phase vers 260°C.

La majorité des synthèses reviennent à former la couche la plus stable naturellement. Seulement dans des milieux très précis : très acidifiés ou en milieu éthylène diamine, d'autres structures inattendues peuvent être formées dans le système uranyle-phosphate.

Fiche résumé du chapitre IV



“The Librarian of Unseen University had unilaterally decided to aid comprehension by producing an Orang-utan/Human Dictionary. He'd been working on it for three months. It wasn't easy. He'd got as far as "Oook".”

Terry Pratchett

Conclusion générale

Ce travail de thèse nous a permis de dégager des tendances cristalochimiques nettes pour les systèmes uranyle-vanadates-amine et uranyle-phosphates-amine, qui s'inscrivent dans la continuité des travaux d'autres équipes telles que celles de P. C. Burns à l'université de Notre Dame (IN, USA) et de D. O'Hare à l'université d'Oxford (UK).

Dans la partie bibliographique de ce manuscrit, nous avons décrit les principaux assemblages à base d'uranium et d'oxoanions. En se limitant aux uranyle-vanadates et uranyle-phosphates, différents types d'architectures structurales ont été présentés : des structures bidimensionnelles avec des couches, de type autunite pour les uranyle-phosphates naturels, de type carnotite pour les uranyle-vanadates naturels, de type uranophane pour certains uranyle-vanadates et uranyle-phosphates synthétiques et enfin des structures tridimensionnelles à feuillets uranophane présentant des tunnels occupés par les contre-cations ou des molécules d'eau dans un uranyle-vanadate et dans quelques uranyle-phosphates synthétisés.

Nombre de ces structures ont fait l'objet d'études au sein du laboratoire, en particulier les uranyle-vanadates de cations inorganiques. Les investigations des systèmes ternaires organique-inorganique $\text{UO}_2^{2+}\text{-XO}_4^{3-}\text{-A}^{n+}$ ($\text{X} = \text{P}, \text{V}$ et A étant une amine) se placent dans la continuité d'une première étude utilisant des amines protonées comme espèce cationique, montrant la possibilité de stabiliser des feuillets uranyle-vanadates de type carnotite ou uranophane. L'existence du composé tridimensionnel $(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ basé sur des couches uranophane assemblées par des piliers qui sont des bipyramides à base pentagonale UO_7 , nous a incité à élargir l'étude en jouant sur les méthodes de synthèse afin d'essayer de dégager les facteurs conduisant à un type structural donné. L'exploration des systèmes uranyle-vanadates d'amine et uranyle-phosphates d'amine permet en variant la nature de l'amine et les conditions expérimentales, d'obtenir par synthèse hydrothermale différents types d'architectures structurales.

Certaines de ces structures présentent les caractéristiques des systèmes naturels telles des structures bidimensionnelles avec des couches de type carnotite entre lesquelles sont localisées les amines et correspondant à un rapport $\text{U}/\text{V}=1$ pour le système uranyle-vanadate d'amine. Pour le système uranyle-phosphate d'amine, en milieu neutre ou basique, l'amine se décompose en cations NH_4^+ conduisant à l'autunite d'ammonium de rapport $\text{U}/\text{P}=1$.

Dans ce travail, des composés à structures inédites ont aussi été synthétisés. Tout d'abord des structures tridimensionnelles à feuillets uranophane reliés par des piliers UO_6 ou UO_7 et présentant des tunnels occupés par les contre-cations organiques. Nous avons mis en évidence l'existence d'assemblages inorganiques tridimensionnels correspondant à des rapports U/P de

5/4 et U/V de 5/4 et 4/3. La couche uranophane, qui n'existe pas à l'état naturel dans les systèmes uranyle-vanadates et uranyle-phosphate, est donc « stabilisée » par l'introduction dans le milieu réactionnel (et dans les composés obtenus), d'amines protonées.

Cependant, selon différents facteurs : nature de l'amine, dimensions de l'amine, milieu réactionnel, ... ces feuillets uranophane sont soit « isolés », soit reliés par des piliers $(\text{UO}_2)\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_3$ ou $(\text{UO}_2)\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ou $(\text{UO}_2)\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})$ ou $(\text{UO}_2)\text{O}_4$ pour conduire à des arrangements inorganiques tridimensionnels avec un nombre de piliers par unité $[(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]$ du feuillet uranophane égal à 1/2, 1/3 ou 1/4.

Afin d'essayer de comprendre le rôle de l'effet directionnel de l'espèce organique sur le type d'arrangement inorganique obtenu, il a été important de créer un outil de comparaison et d'établir une comparaison stricte des feuillets uranophane et des connexions via les piliers. Une analyse de l'ensemble des structures à couche uranophane nous a permis de dégager les facteurs géométriques influençant la structure obtenue. Cette approche détaillée permet de proposer une classification matricielle des différents isomères géométriques des couches uranophane. Huit sous-types de couches uranophane apparaissent et permettent d'appréhender les possibilités d'obtention de structures tridimensionnelles soutenues par des piliers. Cette analyse et cette classification éclairent les raisons qui permettent d'obtenir des structures bi ou tridimensionnelles, ainsi que de dégager les facteurs qui gouvernent le nombre de piliers et donc la composition de l'arrangement tridimensionnel.

Enfin, le résultat le plus surprenant est sans doute l'obtention d'une structure bidimensionnelle contenant U(IV), synthétisée avec l'éthylène diamine. La couche inorganique $[\text{U}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_2]^{2-}$ est très semblable à celle des structures $\text{X}(\text{PO}_3\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, avec $\text{X} = \text{Zr}, \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Sn}$ ou Pb . Ces couches sont basées sur des octaèdres UO_6 reliés entre eux par des tétraèdres PO_4 . L'éthylène diamine utilisée permet de réduire l'uranium(VI) en uranium(IV). La cohésion de ces couches est assurée par des liaisons hydrogène par le biais de l'amine diprotonée dans l'espace intercouche.

Si le développement continu de la classification matricielle des couches uranophane peut se dérouler naturellement en découlant de nouvelles structures, une ouverture à d'autres systèmes et à d'autres types de couches devra être envisagée dans l'optique d'une simplification des modes de comparaisons existants ou de la création d'outils de comparaison efficaces. La synthèse du dernier composé à base d'uranium (IV) permet d'envisager de nombreuses suites à ce travail. La compréhension de la formation de ce dernier composé avec le mécanisme de réduction de l'uranium par l'éthylène diamine semblent des ajouts majeurs pour réussir à prévoir les formations d'architectures inédites, ainsi que la compréhension du rôle template des amines.

“There is a theory which states that if ever anybody discovers exactly what the Universe is for and why it is here, it will instantly disappear and be replaced by something even more bizarre and inexplicable. There is another theory which states that this has already happened.”

-The Hitch Hiker’s Guide to the Galaxy –
Douglas N. Adams (1952-2001)

Bibliographie

- ABR-1993** - F. Abraham, C. Dion, M. Saadi, *J. Mater. Chem.* **3(5)** (1993) 459
- ALE-1974** - M.A. Alekseeva, A. Achernikov, D. Pshachkin, E.A. Kon'kova, I.N. Gavrilova, *Zap. Vses. Obshch.*, **103(5)** (1974) 576
- ALE-2004** - E.V. Alekseev, E.V. Suleimanov, E.V. Chuprunov, G.K. Fukin, *Z. Strukturnoi Khimii* **45** (2004) 544
- ALL-1987** - F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, L. Brammer, A.G. Orpen. Tables of bond Lengths determined by X-Ray and Neutron Diffraction. Part 1. Bond Lengths in Organic Compounds. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* (1987) S1-S19
- ALT-1994** - A. Altomare, G. Cascaro, G. Giacovazzo, A. Guargliardi, M.C. Burla, G. Polidori, M. Gamalli, *J. Appl. Crystallogr.* **27** (1994) 135
- APP-1957** - D.E. Appleman, H.T. Evans, *Acta Cryst.* **10** (1957) 765
- APP-1965** - D.E. Appleman, H.T. Evans, *Am. Mineral* **50** (1965) 825-842
- BAC-1991** - B. Bachet, C. Brassy, A. Cousson, *Acta Cryst.* **C47 A1991** (1991) 2013
- BAR-1958** - P.B. Barton, *Am. Mineral.* **43** (1958) 799
- BAR-1982** - S.A. Barrett, A.J. Jacobson, B.C. Tofield, B.E.F. Fender, *Acta Cryst.* **B38** (1982) 2775
- BER-1830** - J. Berzelius, *J. Pogg. Ann.* **22** (1830) 10
- BLA-1913** - A.A. Blair, *Proc. Am. Phil. Soc.* **52** (1913) 201
- BOB-1964** - J.C. Bobo, *Rev. Chim. Minér.* **1** (1964) 3
- BOR-1970** - J. Borene, F. Cesbron, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **93** (1970) 426
- BOT-1976** - I.L. Botto, E.J. Baran, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **426(3)** (1976) 321
- BRA-1957** - G. Branche, M.E. Ropert, F. Chautret, F. Moricnat, R. Pouget, *C.R. Acad. Sci. Fr.* **245** (1957) 89
- BRA-1963** - G. Branche, P. Bariand, F. Chantret, R. Pouget, A. Rimsky, *C. R. Acad. Sci.* **256(25)** (1963) 5374
- BRE-1991** - N.E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Cryst.* **B47** (1991) 192
- BRI-1982** - G.W. Brindley, M. Bastanov, *Clays Clay Mat.* **30** (1982) 135
- BRU-1995** - S. Bruque, M.A.G. Aranda, E.R. Losilla, P. Olivera-Pastor, P. Maireles-Torres, *Inorg. Chem.* **34** (1995) 893
- BUR-1996** - P.C. Burns, M.L. Miller, R.C. Ewing, F. Hawthorne, *Can. Mineral.* **34** (1996) 845
- BUR-1997** - P.C. Burns, R.C. Ewing, F. Hawthorne, *Can. Mineral.* **35** (1997) 1551
- BUR-1998** - P.C. Burns, *Can. Mineral.* **36** (1998) 1069

-
- BUR-1999a** - P.C. Burns, R.J. Finch Eds., Uranium: mineralogy, geochemistry and the environment, Reviews in mineralogy, Mineralogical society of America, Washington DC **38** (1999) 521
- BUR-1999b** - P.C. Burns, R.J. Finch, *Am. Mineral.* **84** (1999) 1456
- BUR-1999c** - P.C. Burns, *J. Nucl. Mater.* **265** (1999) 218
- BUR-2005** - P.C. Burns, *Can. Mineral.* **43(6)** (2005) 1839
- CAB-1996** - A. Cabeza, M.A.G. Aranda, F.M. Cantero, D. Lozano, M. Martinez-Lara, S. Bruque, *J. Solid State Chem.* **121** (1996) 181
- CAN-1924** - G. Canneri, V. Pestelli, *Gazz. Chim. Italiana* **54** (1924) 641
- CAR-1887** - M.A. Carnot, *C.R. Acad. Sci. Paris* **104** (1887) 1850
- CEJ-1999** - J.Čejka, IR spectroscopy and thermal analysis of uranyl minerals in P.C. Burns, R. Finch Eds., Uranium: mineralogy, geochemistry and the environment, Reviews in mineralogy, Mineralogical society of America, Washington DC **38** (1999) 521
- CES-1968** - F. Cesbron, N. Morin, *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.* **91(5)** (1968) 453
- CES-1970** - F. Cesbron, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **93** (1970) 176
- CES-1971** - F. Cesbron, J. Borène, *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.* **94(1)** (1971) 8
- CHI-1995** - A.M. Chippinade, P.G. Dickens, G.J. Flynn, G.P. Stuttard, *J. Mater. Chem.* **5(1)** (1995) 141
- CLE-1969** - A. Clearfield, D. Smith, *Inorg. Chem.* **8** (1969) 431
- COS-1999** - COSMO Bruker program V1.56 copyright 1999-2006, Bruker AXS inc
- DAC-2004** - N. Dacheux, N. Clavier, A.-C. Robisson, O. Terra, F. Audubert, J.-E. Lartigue, C. Guy, *C. R. Chim.* **7(12)** (2004) 1141
- DAC-2007** - N. Dacheux, N. Clavier, G. Wallez, M. Quarton, *Solid State Sci.* **9** (2007) 619
- DAN-2001** - J.A. Danis, W. H. Runde, B. Scott, J. Fettinger, B. Eichhorn, *Chem. Commun.* **22** (2001) 2378
- DEL-1984** - M. Deliens, P. Piret, *Bull. Minéral.* **107** (1984) 21
- DIC-1992** - P.G. Dickens, G.P. Stuttard, R.G.J. Ball, A.V. Powell, S. Hull, S. Patat, *J. Mater. Chem.* **2(2)** (1992) 161
- DIO-1973** - C. Dion, *Thèse de Doctorat d'Etat Lille* (1973)
- DON-1955** - G. Donnay, J.D.H. Donnay, *U.S. Geol. Survey* **42** (1955) 507
- EWI-2002** - R.C. Ewing, L.M. Wang, *Rev. Mineral.* **48** (2002) 673.
- FIN-1996a** - R.J. Finch, J. Suksi, K. Rasilainen, R.C. Ewing, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **353** (1996) 647

-
- FIN-1996b** - R.J.Finch, J.Suksi, K.Rasilainen, R.C.Ewing, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **412** (1996) 823-830
- FIN-1999** - R. Finch, T. Murakami, *Rev. Mineral.* **38** (1999) 91.
- FRA-1998** - R.J. Francis, M.J. Drewitt, M.S. Halasyamani, C. Ranganathachar, D. O'Hare, W. Clegg, S.J. Teat, *Chem. Comm.* **2** (1998) 279
- FRO-1958** - C. Frondel, *U. S. Geol. Surv. Bull.* **1064** (1958) 400.
- GAI-1997** - R.V. Gaines, H.C. Skinner, E.E., B. Foord, A. Rosenzweig, Dana's New Mineralogy (8th ed.), John Wiley & Sons, New York, (1997)
- GAR-1959** - R.M. Garrels, C.L. Christ, *US Geol. Surv. Prof. Paper* **320** (1959) 81
- GIN-1988** - D. Ginderow, *Acta Cryst.* **C44** (1988) 421
- HAU-1973** - J.Z. Hauck, *Anorg. Chem. Org. Chem.* **28** (1973) 215
- HAW-2006** - F.C. Hawthorne, R.J. Finch, R.C. Ewing, *Can. Mineral.* **44** (2006) 1379
- HIL-1924** - W.F. Hillebrand, *Am. Jour. Sci. 5th Ser.* **8** (1924) 201
- HOE-1982** - H.R. Hoekstra, Vibrational spectra in Gmelin handbook of inorganic chemistry Uranium Supplementum, Springer Verlag, Berlin **15** (1982) 211
- HUT-1987** - M.T. Hutchings, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* **83(2)** (1987) 1083
- JEF-1997** - G.A. Jeffrey. An Introduction to Hydrogen Bonding, Oxford University Press, New York (1997) 191
- JOU-2009a** - L. Jouffret, Z. Shao, M. Rivenet, F. Abraham, *J. Solid State Chem.* Submitted for publication (2009)
- JOU-2009b** - L. Jouffret, M. Rivenet, F. Abraham, *J. Solid State Chem.* Submitted for publication (2009)
- KAU-1989** - A. Kaufman, T.L. Ku, *Geochim. Cosmochim. Acta* **53** (1989) 2675-2681
- KRI-2005** - S.V. Krivovichev, V. Kahlenberg, *Zeitschrift. Anorg. Allg. Chem.* **631** (2005) 2352
- KRI-2006** - S.V. Krivovichev, I.G. Tananaev, B.F. Myasoedov, *Radiochem.* **48** (2006) 552
- LAN-1978** - D. Langmuir, *Geochem. Cosmochem. Acta* **42** (1978) 547
- LEW-1940** - D.T. Lewis, *The Analyst* **65** (1940) 560
- LIM-1990** - J. Lima-de-Faria, E. Hellner, F. Liebau, E. Makovicky, E. Parthé, *Acta Cryst.* **A 46** (1990) 1-11
- LOC-2000** - A.J. Locock, P.C. Burns, *J. Solid State Chem.* **177** (2000) 2675
- LOC-2002a** - A.J. Locock, P.C. Burns, *J. Solid State Chem.* **163** (2002) 275
- LOC-2002b** - A.J. Locock, P.C. Burns, *J. Solid State Chem.* **167** (2002) 226
- LOC-2003a** - A.J. Locock, P.C. Burns, *J. Solid State Chem.* **175** (2003) 372
- LOC-2003b** - A.J. Locock, P.C. Burns, *J. Solid State Chem.* **176** (2003) 18

-
- LOC-2004** - A.J. Locock, P.C. Burns, *Z. Kristallogr.* **219** (2004) 259
- LOC-2007** - A.J. Locock, Crystal chemistry of actinide phosphates and arsenates, in S.V. Krivovichev, P.C. Burns, I.G. Tannanaev Eds., *Structural Chemistry of Inorganic Actinide compounds*, Elsevier B.V., Oxford (UK) (2007) 217
- MAH-1970** - P. Mahe-Pailleret, *Rev. chim. Minér.* **7** (1970) 807
- MER-1986** - K. Mereiter, *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie, Monatshefte* **12** (1986) 552
- MOR-1987** - L. Moreno Real, R. Pozas Tormo, M. Martinez Lara, S. Bruque *Mat. Res. Bull.* **22 1** (1987) 19
- MUR-1997** - T. Murakami, T. Ohnuki, H. Isobe, Hiroshi, T. Sato, *Am. Mineral.* **82(9-10)** (1997) 888
- NIK-1990** - I. Nikai, K. Imai, T. Kawashima, K. Oshumi, F. Izumi, I. Tomita, *Anal. Sci.* **6** (1990) 689
- OND-1997** - P. Ondrus, F. Veselovsky, J. Hlousek, *J. Czech. Geol. Soc.* **42** (1997) 109
- PET-2005** - V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, JANA2000, Institute of Physics, Praha, Czech Republic, 2005
- PHA-1985** - M. Pham-Thi, Ph. Colomban, *J. Less Common Met.*, **108** (1985) 189-216
- PIR-1980** - P. Piret, J.P. Declercq, D. Wauters-Stoop, *Bull. Mineral.* **103** (1980) 176
- POO-1993** - M.D. Poojary, H.L. Hu, F.L. Campbell III, A. Clearfield, *Acta. Cryst.* **B49** (1993) 996
- POZ-1986** - R. Pozas-Tormo, L. Moreno-Real, M. Martinez-Lara, S. Bruque-Gamez, *Can. J. Chem.* **64** (1986) 30
- RIE-1966** - H.M. Rietveld, *Acta. Cryst.* **20** (1966) 508
- RIV-2007** - M. Rivenet, N. Vigier, P. Roussel, F. Abraham, *J. Solid State Chem.* **180** (2007) 713
- ROG-1966** - V.P. Rogova, G.A. Sidorenko, N.N. Kusnetsova, *Zap. Vser. Mineral. Obsbchest. SSSR* **95(4)** (1966) 448
- ROM-2004** - R. Romano, A.I. Ruiz, O.L. Alves, *J. Solid State Chem.* **177** (2004) 1520
- ROS-1975** - A. Rosenzweig, R.R. Ryan, *Am. Mineral.* **60** (1975) 448
- ROS-1977** - A. Rosenzweig, R.R. Ryan, *Cryst. Struct. Commun.* **6** (1977) 617
- RYA-1977** - R.R. Ryan, A. Rosenzweig, *Cryst. Struct. Commun.* **6** (1977) 611
- SAA-1994** - M. Saadi, Thèse de Doctorat, Lille (1994)
- SAA-2000** - M. Saadi, C. Dion, F. Abraham, *J. Solid State Chem.* **150** (2000) 72
- SAA-2001** - M. Saadi, Thèse d'Etat, El Jadida (2001)
- SAI-2001** - SAINT Plus Version 6.22, Bruker Analytical X-ray Systems, Madison, WI, 2001
- SCH-2005** - © P. M. Schumacher (2003, 2004, 2005), site internet:
<http://www.uraniumminerals.com>

-
- SHA-1975** - D.P. Shashkin, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **220(6)** (1975) 1410
- SHA-1976** - R.D. Shannon, *Acta Cryst.* **A32** (1976) 751.
- SHE-2001a** - G.M. Sheldrick, SHELXTL NT, Program suite for solution and refinement of crystal structure, version 5.1, Bruker Analytical X-ray Systems, Madison, WI, 2001
- SHE-2001b** - G. M. Sheldrick, SADABS Version 2.03: Bruker Analytical X-ray Systems, Madison, WI, 2001
- SMI-1984** - D.K. Smith, Uranium mineralogy, **In** B. De Vivo, F. Ippolito, G. Capaldi, P. R. Simpson Eds., Uranium Geochemistry, Mineralogy, Geology, Exploration and Resources, Institute of Mining and Metallurgy, London (UK) (1984) 43.
- SUN-1949** - I. Sundberg, I.G. Sillen, *Arkiv for Kemi.* **1** (1949) 337
- TAN-1995** - N. Tancret, S. Obbade, F. Abraham, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **32** (1995) 195
- VAE-1924** - J.F. Vaes, P.F. Kerr, *Am. Mineral.* **34** (1924) 109
- VBE-2004** - S. Van der Berghe, A. Leener, C. Ritter, *J. Solid State Chem.* **177** (2004) 2231
- VIS-1986** - K. Viswanathan, O. Harneit, *Am. Mineral.* **71** (1986) 1489
- WAN-2002** - X. Wang, J. Huang, and A.J. Jacobson, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 15190
- WEL-1988** - M.T. Weller P.G. Dicknes, D. J. Penny, *Polyhedron* **7** (1988) 244
- WEN-1982** - K.J. Wenrich, P.J. Modreski, R.A. Zielinski, J.L. Seeley, *Am. Mineral.* **67(11-12)** (1982) 1273

« Definition of : Libraries, nature of.

Even big collections of ordinary books distort space and time, as can readily be proved by anyone who has been around a really old-fashioned second-hand bookshop, one of those that has more staircases than storeys and those rows of shelves that end in little doors that are surely too small for a full sized human to enter.

The relevant equation is Knowledge = Power = Energy = Matter = Mass; a good bookshop is just a genteel Black Hole that knows how to read. Mass distorts space into polyfractal L-space, in which Everywhere is also Everywhere Else.

All libraries are connected in L-space by the bookwormholes created by the strong space-time distortions found in any large collection of books. Only a very few librarians learn the secret, and there are inflexible rules about making use of the fact - because it amounts to time travel.

The three rules of the Librarians of Time and Space are: (1) Silence; (2) Books must be returned no later than the last date shown, and (3) the nature of causality must not be interfered with. »

Discworld Companion
Terry Pratchett

ANNEXE I : Données cristallographiques et paramètres d'affinement structural**Tableau AI.1 : Paramètres de maille des composés carnotite d'amine**

Molécule organique présente dans le composé	groupe d'espace	paramètres de maille				
		a	b	c	β	γ
NH_4^+	P2 ₁ /c	6.894(2)	8.384(3)	10.473(4)	106.066(5)	90
1,2-ethylenediamine	P2 ₁ /a	13.9816(6)	8.6165(3)	10.4237(3)	90	93.125(3)
1,3-diaminopropane	Pmcn	14.7363(8)	8.6379(4)	10.4385(4)	90	90
1,4-dimethylpiperazine	P2 ₁ /b	9.315(2)	8.617(2)	10.5246(2)	90	114.776(2)

Tableau AI.2 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement structural des CnU5V4

	C3U5V4	C4U5V4	C5U5V4	C6U5V4	C7U5V4	DimeU5V4	PyriUV
Données cristallographiques							
Système cristallin	orthorhombique						triclinique
Groupe d'espace	$Cmc2_1$						$P1$
Paramètres de maille (Å)							
a	15.2754(2)	15.558(1)	15.7246(7)	15.6926(5)	15.9505(6)	15,6276(4)	9,6981(3)
b	14.1374(2)	14.1876(9)	14.1208(5)	14.2108(3)	14.1889(6)	14,1341(4)	9,9966(2)
c	13.6609(2)	13.6903(9)	13.5697(5)	13.7003(3)	13.7168(5)	13,6040(4)	10,5523(2)
α							117,194(1)
β							113,551(1)
γ							92,216(1)
Volume (Å ³)	2950.13(7)	3022.0(3)	3013.1(2)	3055.23(2)	3104.4(2)	3004.9(1)	802,85(4)
Z	4	4	4	4	4	4	2
$F(000)$	3231	3287	3247	3271	3099	3231	850
Collectes d'intensités							
domaine angulaire θ (°)	1.96 – 31.05	2.45 – 29.05	1.94 – 28.51	1.93 – 24.62	1.92 – 32.19	1.94 – 26.46	2.38 – 33.81
Espace réciproque exploré	$-21 \leq h \leq 22$	$-20 \leq h \leq 21$	$-20 \leq h \leq 21$	$-18 \leq h \leq 17$	$-23 \leq h \leq 20$	$-21 \leq h \leq 21$	$-15 \leq h \leq 15$
	$-20 \leq k \leq 19$	$-18 \leq k \leq 19$	$-18 \leq k \leq 18$	$-16 \leq k \leq 16$	$-19 \leq k \leq 18$	$-15 \leq k \leq 19$	$-16 \leq k \leq 15$
	$-18 \leq l \leq 19$	$-18 \leq l \leq 18$	$-18 \leq l \leq 13$	$-16 \leq l \leq 16$	$-20 \leq l \leq 20$	$-16 \leq l \leq 18$	$-16 \leq l \leq 16$
No. de réflexions mesurées	27953	12699	15711	13005	15105	23217	33622
No. de réflexions indépendantes	4556	3852	3269	2618	5194	4107	12300
Redondance	6.137	3.297	4.808	4.969	2.908	5.653	2.733
No. de réflexions uniques	3806	3461	2714	2112	3438	3420	3806
Absorption μ (MoK α) (mm ⁻¹)	28.649	27.974	28.049	27.664	27.227	28.129	28.64
$R(F^2)_{\text{int}}$	0.0891	0.0536	0.0662	0.0803	0.0740	0.0596	0.0476
Affinement							
No. de paramètres	117	126	120	123	102	118	374
$R(F)$ obs/all	0.0358/0.0469	0.0340/0.0401	0.0488/0.0615	0.0533/0.0677	0.0465/0.0882	0.0474/0.0606	0.0300/0.0400
w $R(F)$ obs/all	0.0337/0.0351	0.0385/0.0401	0.0471/0.0483	0.0563/0.0578	0.0497/0.0537	0.0501/0.0509	0.0259/0.0271
Max, min $\Delta\rho$ (e. Å ⁻³)	4.04/-4.64	1.84/-1.81	2.89/-2.74	1.68/-1.54	4.69/-3.37	2.51/-2.66	1.15/-1.19

Tableau AI.3 : Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents (\AA^2) du squelette inorganique des composés CnU5V4 .

Atome	Compound	Wyck.	x	y	z	Uiso
U1	C3U5V4	<i>8b</i>	0.22183(2)	0.49207(2)	0.4373	0.00694(9)
	C4U5V4	<i>8b</i>	0.22448(2)	0.49199(3)	0.4373	0.0086(1)
	C5U5V4	<i>8b</i>	0.23362(4)	0.49281(4)	0.43733	0.0106(1)
	C6U5V4	<i>8b</i>	0.22869(8)	0.49290(8)	0.43733	0.0076(4)
	C7U5V4	<i>8b</i>	0.22923(5)	0.49184(4)	0.43733	0.0139(2)
U2	C3U5V4	<i>8b</i>	0.27336(2)	0.74046(3)	0.55971(4)	0.00701(9)
	C4U5V4	<i>8b</i>	0.27007(3)	0.74013(3)	0.55944(4)	0.0091(1)
	C5U5V4	<i>8b</i>	0.27805(4)	0.74032(4)	0.56121(7)	0.0093(1)
	C6U5V4	<i>8b</i>	0.27310(7)	0.74032(8)	0.55976(11)	0.0073(4)
	C7U5V4	<i>8b</i>	0.27020(4)	0.74017(4)	0.56012(5)	0.0125(2)
U3	C3U5V4	<i>4a</i>	0.5000	0.59591(4)	0.22832(5)	0.0083(1)
	C4U5V4	<i>4a</i>	0.5000	0.59595(4)	0.23270(6)	0.0092(1)
	C5U5V4	<i>4a</i>	0.5000	0.60891(7)	0.23007(9)	0.0142(2)
	C6U5V4	<i>4a</i>	0.5000	0.60559(11)	0.23221(16)	0.0093(5)
	C7U5V4	<i>4a</i>	0.5000	0.59844(6)	0.23175(8)	0.0179(3)
V1	C3U5V4	<i>8b</i>	0.2552(1)	0.5129(1)	0.1699(1)	0.0071(5)
	C4U5V4	<i>8b</i>	0.2603(1)	0.5134(1)	0.1698(1)	0.0082(5)
	C5U5V4	<i>8b</i>	0.2671(2)	0.5151(2)	0.1669(2)	0.0117(7)
	C6U5V4	<i>8b</i>	0.2653(4)	0.5144(4)	0.1684(4)	0.016(2)
	C7U5V4	<i>8b</i>	0.2666(2)	0.5147(2)	0.16812(17)	0.0147(8)
V2	C3U5V4	<i>8b</i>	0.3065(1)	0.7376(1)	0.3265(1)	0.0076(4)
	C4U5V4	<i>8b</i>	0.3065(1)	0.7362(1)	0.3277(1)	0.0091(5)
	C5U5V4	<i>8b</i>	0.3092(2)	0.7419(2)	0.3208(2)	0.0094(6)
	C6U5V4	<i>8b</i>	0.3071(4)	0.7390(4)	0.3256(4)	0.012(2)
	C7U5V4	<i>8b</i>	0.3082(2)	0.73587(19)	0.32853(18)	0.0133(8)
O1	C3U5V4	<i>8b</i>	0.3332(4)	0.4611(5)	0.4262(5)	0.012(1)
	C4U5V4	<i>8b</i>	0.3340(5)	0.4609(5)	0.4260(6)	0.014(2)
	C5U5V4	<i>8b</i>	0.3393(8)	0.4539(8)	0.4180(9)	0.018(3)
	C6U5V4	<i>8b</i>	0.3393(12)	0.4578(13)	0.4244(15)	0.014(5)
	C7U5V4	<i>8b</i>	0.3353(7)	0.4602(7)	0.4287(8)	0.016(2)
O2	C3U5V4	<i>8b</i>	0.1113(4)	0.5217(5)	0.4498(5)	0.015(2)
	C4U5V4	<i>8b</i>	0.1144(5)	0.5230(5)	0.4532(6)	0.016(2)
	C5U5V4	<i>8b</i>	0.1267(8)	0.5311(8)	0.4508(9)	0.019(3)
	C6U5V4	<i>8b</i>	0.1203(12)	0.5265(13)	0.4481(16)	0.015(5)
	C7U5V4	<i>8b</i>	0.1213(7)	0.5215(7)	0.4506(8)	0.018(2)
O3	C3U5V4	<i>8b</i>	0.1605(4)	0.7579(5)	0.5405(4)	0.009(1)
	C4U5V4	<i>8b</i>	0.1599(5)	0.7564(5)	0.5413(6)	0.014(2)
	C5U5V4	<i>8b</i>	0.1662(9)	0.7457(9)	0.537(1)	0.027(4)
	C6U5V4	<i>8b</i>	0.1591(13)	0.7530(14)	0.5402(15)	0.022(6)
	C7U5V4	<i>8b</i>	0.1601(7)	0.7520(7)	0.5400(7)	0.019(3)
O4	C3U5V4	<i>8b</i>	0.3868(4)	0.7209(5)	0.5754(5)	0.012(1)
	C4U5V4	<i>8b</i>	0.3828(5)	0.7194(5)	0.5739(6)	0.016(2)
	C5U5V4	<i>8b</i>	0.3891(7)	0.7302(8)	0.5715(9)	0.014(3)
	C6U5V4	<i>8b</i>	0.3838(12)	0.7233(12)	0.5713(15)	0.011(5)
	C7U5V4	<i>8b</i>	0.3797(7)	0.7246(7)	0.5761(8)	0.017(2)
O5	C3U5V4	<i>4a</i>	0.5000	0.6594(8)	0.1158(7)	0.016(2)

	C4U5V4	4a	0.5000	0.6636(8)	0.1239(8)	0.012(2)
	C5U5V4	4a	0.5000	0.6648(13)	0.1026(14)	0.021(4)
	C6U5V4	4a	0.5000	0.673(2)	0.118(2)	0.025(9)
	C7U5V4	4a	0.5000	0.6675(13)	0.1247(12)	0.031(4)
O6	C3U5V4	4a	0.5000	0.5314(7)	0.3403(7)	0.012(2)
	C4U5V4	4a	0.5000	0.5311(7)	0.3421(8)	0.014(2)
	C5U5V4	4a	0.5000	0.5551(12)	0.3417(13)	0.016(4)
	C6U5V4	4a	0.5000	0.5438(19)	0.343(2)	0.014(7)
	C7U5V4	4a	0.5000	0.5280(11)	0.3378(11)	0.020(4)
O7	C3U5V4	8b	0.3068(4)	0.8305(5)	0.4114(4)	0.010(1)
	C4U5V4	8b	0.3053(5)	0.8296(5)	0.4112(5)	0.012(2)
	C5U5V4	8b	0.3038(7)	0.8313(8)	0.4053(8)	0.010(3)
	C6U5V4	8b	0.3041(12)	0.8307(13)	0.4085(12)	0.009(5)
	C7U5V4	8b	0.3049(7)	0.8305(7)	0.4086(6)	0.013(2)
O8	C3U5V4	8b	0.2117(4)	0.5967(5)	0.0919(5)	0.011(1)
	C4U5V4	8b	0.2153(5)	0.5979(5)	0.0917(6)	0.012(2)
	C5U5V4	8b	0.2213(8)	0.5958(8)	0.0865(8)	0.013(3)
	C6U5V4	8b	0.2217(11)	0.5971(13)	0.0889(12)	0.003(4)
	C7U5V4	8b	0.2217(6)	0.5977(7)	0.0896(6)	0.008(2)
O9	C3U5V4	8b	0.2525(5)	0.4204(5)	0.0871(5)	0.011(1)
	C4U5V4	8b	0.2542(5)	0.4196(5)	0.0870(6)	0.014(2)
	C5U5V4	8b	0.2726(8)	0.4230(8)	0.0827(8)	0.015(3)
	C6U5V4	8b	0.2631(13)	0.4226(14)	0.0863(14)	0.020(6)
	C7U5V4	8b	0.2602(7)	0.4219(8)	0.0884(7)	0.018(3)
O10	C3U5V4	8b	0.2652(4)	0.6496(5)	0.4055(5)	0.009(1)
	C4U5V4	8b	0.2636(5)	0.6508(6)	0.4045(6)	0.013(2)
	C5U5V4	8b	0.2790(8)	0.6501(9)	0.3983(9)	0.014(3)
	C6U5V4	8b	0.2699(13)	0.6526(15)	0.4056(14)	0.017(5)
	C7U5V4	8b	0.2664(7)	0.6500(8)	0.4069(7)	0.016(2)
O11	C3U5V4	8b	0.1945(5)	0.4956(5)	0.2719(5)	0.011(1)
	C4U5V4	8b	0.2010(5)	0.4957(6)	0.2722(6)	0.015(2)
	C5U5V4	8b	0.2066(9)	0.4919(9)	0.2657(10)	0.022(3)
	C6U5V4	8b	0.2105(13)	0.4955(13)	0.2679(14)	0.010(5)
	C7U5V4	8b	0.2126(7)	0.4973(8)	0.2703(8)	0.016(2)
O12	C3U5V4	8b	0.2411(4)	0.7565(4)	0.2292(6)	0.011(1)
	C4U5V4	8b	0.2444(5)	0.7547(5)	0.2271(7)	0.011(2)
	C5U5V4	8b	0.2415(8)	0.7558(7)	0.2258(10)	0.014(3)
	C6U5V4	8b	0.2459(12)	0.7560(12)	0.2259(15)	0.010(5)
	C7U5V4	8b	0.2495(7)	0.7546(7)	0.2272(9)	0.017(2)
O13	C3U5V4	8b	0.4083(5)	0.7118(5)	0.2905(5)	0.013(2)
	C4U5V4	8b	0.4074(6)	0.7097(6)	0.2983(5)	0.017(2)
	C5U5V4	8b	0.4090(9)	0.7283(9)	0.2769(10)	0.019(3)
	C6U5V4	8b	0.4079(14)	0.7162(14)	0.2907(13)	0.013(5)
	C7U5V4	8b	0.4070(8)	0.7120(9)	0.2991(7)	0.020(3)
O14	C3U5V4	8b	0.3577(5)	0.5399(5)	0.1995(5)	0.016(2)
	C4U5V4	8b	0.3611(5)	0.5407(5)	0.1977(6)	0.014(2)
	C5U5V4	8b	0.3643(8)	0.5490(9)	0.1983(9)	0.022(3)
	C6U5V4	8b	0.3644(13)	0.5437(14)	0.1943(14)	0.022(6)
	C7U5V4	8b	0.3642(8)	0.5409(8)	0.1938(8)	0.022(3)

Ow1	C3U5V4	<i>4a</i>	0.5000	0.4460(8)	0.1227(7)	0.018(2)
	C4U5V4	<i>4a</i>	0.5000	0.4439(8)	0.1293(8)	0.019(3)
	C5U5V4	<i>4a</i>	0.5000	0.4409(17)	0.1448(17)	0.045(6)
	C6U5V4	<i>4a</i>	0.5000	0.455(2)	0.115(2)	0.024(8)
	C7U5V4	<i>4a</i>	0.5000	0.4505(13)	0.1229(12)	0.031(4)

Tableau AI.4 : Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents (Å²) des molécules d'amines des composés C_nU5V4.

Atom	Compound	Occ.	Wyck.	x	y	z	U
N1	C3U5V4		4a	0.5000	0.6569(9)	-0.0829(8)	0.016(3)
	C4U5V4		4a	0.5000	0.650(1)	-0.074(1)	0.018(3)
	C5U5V4		4a	0.5000	0.658(2)	-0.114(2)	0.042(7)
	C6U5V4		4a	0.5000	0.631(3)	-0.071(3)	0.040(12)
	C7U5V4		4a	0.5000	0.655(3)	-0.082(3)	0.119(15)
C1	C3U5V4		4a	0.5000	0.706(1)	-0.178(1)	0.033(4)
	C4U5V4		4a	0.5000	0.809(2)	-0.150(2)	0.045(6)
	C5U5V4		4a	0.5000	0.753(4)	-0.129(6)	0.12(2)
	C6U5V4		4a	0.5000	0.679(5)	0.830(5)	0.06(2)
C2	C3U5V4		4a	0.5000	0.810(1)	0.839(1)	0.031(4)
	C4U5V4	0.5	4a	0.520(2)	0.870(3)	0.688(3)	0.05(1)
	C5U5V4		4a	0.5000	0.793(4)	0.781(4)	0.079(14)
	C6U5V4		4a	0.5000	0.784(3)	0.840(3)	0.023(12)
C3	C3U5V4		4a	0.5000	0.871(1)	0.748(1)	0.037(4)
	C4U5V4	0.5	4a	0.528(2)	0.696(2)	-0.163(2)	0.040(8)
	C5U5V4		4a	0.5000	0.897(3)	0.764(3)	0.053(11)
	C6U5V4		4a	0.5000	0.833(4)	0.751(5)	0.059(19)
C4	C4U5V4	0.5	4a	0.532(3)	0.879(3)	0.774(3)	0.06(1)
	C5U5V4		4a	0.5000	-0.047(4)	0.673(4)	0.090(16)
	C6U5V4		4a	0.5000	-0.066(3)	0.751(4)	0.028(14)
C5	C5U5V4		4a	0.5000	0.068(3)	0.689(4)	0.081(15)
	C6U5V4		4a	0.5000	0.018(4)	0.148(3)	0.031(14)
C6	C6U5V4		4a	0.5000	0.912(5)	0.162(4)	0.06(2)
N2	C3U5V4		4a	0.5000	-0.027(1)	0.768(1)	0.028(3)
	C4U5V4		4a	0.5000	0.943(2)	0.607(2)	0.096(9)
	C5U5V4		4a	0.5000	0.117(3)	0.588(3)	0.087(13)
	C6U5V4		4a	0.5000	0.868(3)	0.067(3)	0.040(12)
Ow2	C3U5V4		4a	0.5000	0.104(2)	0.627(1)	0.086(6)
	C4U5V4		4a	0.5000	0.858(1)	0.415(1)	0.071(6)
Ow3	C4U5V4		4a	0.5000	0.874(2)	0.161(2)	0.14(1)

**Tableau AI.5 : coefficients d'agitation thermique anisotropes des atomes lourds (U,V)
des composés CnU5V4.**

Atome		U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
U1	C3U5V4	0.01169(16)	0.00406(17)	0.00513(14)	-0.00014(13)	-0.00028(14)	0.00016(13)
	C4U5V4	0.00908(18)	0.0102(2)	0.00626(19)	-0.00025(15)	0.00014(16)	-0.00041(16)
	C5U5V4	0.0220(3)	0.0046(3)	0.0050(3)	-0.0003(3)	0.0001(3)	0.0001(2)
	C6U5V4	0.0135(6)	0.0062(7)	0.0045(5)	-0.0017(6)	0.0004(7)	0.0008(5)
	C7U5V4	0.0301(3)	0.0082(3)	0.0035(2)	-0.0015(3)	-0.0005(3)	0.0000(2)
U2	C3U5V4	0.01175(16)	0.00406(17)	0.00519(14)	-0.00006(13)	0.00056(13)	0.00032(13)
	C4U5V4	0.01030(17)	0.0108(2)	0.00618(19)	0.00294(15)	0.00050(16)	0.00017(17)
	C5U5V4	0.0191(3)	0.0037(3)	0.0052(3)	0.0004(3)	0.0003(3)	0.0000(2)
	C6U5V4	0.0127(6)	0.0060(7)	0.0037(5)	0.0000(6)	0.0013(7)	0.0001(6)
	C7U5V4	0.0258(3)	0.0077(3)	0.0040(2)	0.0016(3)	0.0002(3)	-0.0004(2)
U3	C3U5V4	0.0099(2)	0.0078(2)	0.00714(19)	0.00000	0.00000	-0.0007(2)
	C4U5V4	0.0077(2)	0.0096(3)	0.0102(2)	0.00000	0.00000	-0.0006(2)
	C5U5V4	0.0181(6)	0.0125(5)	0.0122(4)	0.00000	0.00000	-0.0026(4)
	C6U5V4	0.0115(10)	0.0105(9)	0.0067(7)	0.00000	0.00000	-0.0017(8)
	C7U5V4	0.0223(5)	0.0205(5)	0.0112(3)	0.00000	0.00000	-0.0050(3)
V1	C3U5V4	0.0113(8)	0.0047(8)	0.0055(8)	0.0000(6)	-0.0002(5)	0.0000(6)
	C4U5V4	0.0089(8)	0.0109(10)	0.0049(10)	-0.0011(7)	-0.0005(6)	0.0007(7)
	C5U5V4	0.0237(17)	0.0091(17)	0.0057(17)	0.0010(14)	0.0012(12)	-0.0027(10)
	C6U5V4	0.017(3)	0.014(4)	0.014(4)	0.000(3)	0.001(3)	-0.002(3)
	C7U5V4	0.0293(16)	0.0103(15)	0.0038(12)	-0.0035(13)	-0.0011(11)	-0.0002(9)
V2	C3U5V4	0.0126(8)	0.0045(8)	0.0057(7)	-0.0008(6)	0.0005(7)	0.0003(6)
	C4U5V4	0.0117(10)	0.0093(9)	0.0063(8)	0.0013(7)	0.0007(8)	-0.0005(7)
	C5U5V4	0.0209(19)	0.0068(15)	0.0040(13)	0.0026(14)	0.0011(12)	0.0003(10)
	C6U5V4	0.022(4)	0.009(3)	0.005(3)	0.002(3)	-0.002(3)	0.000(2)
	C7U5V4	0.0282(18)	0.0081(13)	0.0038(10)	0.0031(12)	0.0001(11)	0.0006(9)

Tableau AI.6 : Principales distances inter atomiques (Å) des composés CnU5V4.

	C3U5V4	C4U5V4	C5U5V4	C6U5V4	C7U5V4
U1—O1	1.763(6)	1.767(8)	1.770(12)	1.815(19)	1.754(11)
U1—O2	1.750(8)	1.780(8)	1.776(12)	1.773(19)	1.782(11)
U1—O7	2.353(7)	2.376(7)	2.395(11)	2.395(18)	2.386(10)
U1—O8	2.460(7)	2.474(8)	2.388(11)	2.441(17)	2.448(9)
U1—O9	2.436(7)	2.447(8)	2.383(11)	2.429(19)	2.457(10)
U1—O10	2.364(7)	2.377(8)	2.392(13)	2.400(21)	2.359(11)
U1—O11	2.297(7)	2.292(8)	2.367(14)	2.339(19)	2.308(11)
U2—O3	1.761(6)	1.747(8)	1.791(14)	1.818(20)	1.786(11)
U2—O4	1.768(6)	1.791(8)	1.758(11)	1.761(19)	1.774(11)
U2—O7	2.446(6)	2.456(7)	2.508(11)	2.486(17)	2.504(9)
U2—O8	2.355(7)	2.351(7)	2.339(11)	2.346(18)	2.339(10)
U2—O9	2.327(7)	2.311(7)	2.326(11)	2.349(20)	2.338(11)
U2—O10	2.470(7)	2.473(8)	2.552(12)	2.453(20)	2.462(10)
U2—O12	2.327(8)	2.307(10)	2.255(14)	2.296(21)	2.314(12)
U3—O5	1.778(10)	1.771(11)	1.901(19)	1.835(28)	1.765(17)
U3—O6	1.781(10)	1.757(11)	1.695(18)	1.754(27)	1.765(15)
U3—O13	2.317(7)	2.342(9)	2.301(13)	2.281(21)	2.377(12)
U3—O13i	2.317(7)	2.342(9)	2.301(13)	2.281(21)	2.377(12)
U3—O14	2.347(8)	2.349(8)	2.336(13)	2.36(2)	2.373(13)
U3—O14i	2.347(8)	2.349(8)	2.336(13)	2.36(2)	2.373(13)
U3—Ow1	2.563(11)	2.581(11)	2.640(24)	2.675(28)	2.576(18)
V1—O8	1.728(7)	1.752(8)	1.734(12)	1.742(18)	1.749(10)
V1—O9	1.730(7)	1.751(8)	1.733(11)	1.723(20)	1.715(11)
V1—O11	1.692(7)	1.696(8)	1.676(14)	1.634(20)	1.663(11)
V1—O14	1.661(8)	1.659(8)	1.657(13)	1.649(21)	1.639(13)
V2—O7	1.752(7)	1.752(7)	1.708(11)	1.729(18)	1.735(10)
V2—O10	1.764(7)	1.737(9)	1.735(13)	1.746(21)	1.755(11)
V2—O12	1.684(8)	1.703(9)	1.683(13)	1.687(21)	1.697(12)
V2—O13	1.671(8)	1.663(9)	1.690(14)	1.684(22)	1.662(13)

Code de symétrie :

(i) 1-x, y, z;

Tableau AI.7 : Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents (\AA^2) du composé DimeU5V4.

Atome	Wyck.	occ.	x	y	z	U
U1	8b		0.22595(4)	0.49463(4)	0.43733	
U2	8b		0.27661(4)	0.74191(4)	0.56171(7)	
U3	4a		0.5	0.60026(7)	0.2270(1)	
V1	8b		0.2613(2)	0.5131(2)	0.1726(2)	
V2	8b		0.3094(2)	0.7394(2)	0.3290(2)	
O1	8b		0.3350(7)	0.4582(8)	0.429(1)	0.012(3)
O2	8b		0.1174(8)	0.5306(8)	0.453(1)	0.018(3)
O3	8b		0.1651(8)	0.7568(9)	0.546(1)	0.022(3)
O4	8b		0.3881(8)	0.7257(8)	0.581(1)	0.014(3)
O5	4a		0.5	0.657(1)	0.117(1)	0.023(5)
O6	4a		0.5	0.539(1)	0.345(1)	0.024(5)
O7	8b		0.3079(8)	0.8317(8)	0.4145(9)	0.013(3)
O8	8b		0.2135(7)	0.5950(8)	0.0936(9)	0.011(3)
O9	8b		0.2601(8)	0.4197(8)	0.091(1)	0.017(3)
O10	8b		0.2721(8)	0.6511(9)	0.4102(8)	0.014(3)
O11	8b		0.2015(8)	0.4937(8)	0.2726(9)	0.012(3)
O12	8b		0.2424(8)	0.7555(7)	0.231(1)	0.016(3)
O13	8b		0.4083(9)	0.7181(9)	0.292(1)	0.019(3)
O14	8b		0.3607(9)	0.5442(9)	0.202(1)	0.024(3)
Ow1	4a		0.5	0.441(2)	0.138(2)	0.048(7)
Ow2	4a		0.5	0.873(3)	0.440(4)	0.13(1)
N1	4a		0.5	0.673(2)	-0.100(2)	0.054(9)
C1	8b	0.5	0.578(3)	0.714(3)	-0.154(4)	0.03(1)
N2	4a		0.0	0.501(4)	0.123(5)	0.16(3)
C2	4a		0.0	0.403(3)	0.156(2)	0.036(8)
C3	4a		0.0	0.573(3)	0.203(4)	0.07(1)

Tableau AI.8 : coefficients d'agitation thermique anisotropes des atomes lourds (U,V) du composé DimeU5V4.

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
U1	0.0196(3)	0.0045(3)	0.0037(3)	-0.0012(3)	-0.0006(3)	0.0003(3)
U2	0.0171(3)	0.0034(3)	0.0049(3)	0.0001(3)	0.0025(4)	-0.0001(3)
U3	0.0113(5)	0.0171(5)	0.0149(5)	0.00000	0.00000	-0.0076(4)
V1	0.014(2)	0.009(1)	0.006(2)	0.001(1)	0.001(1)	-0.003(1)
V2	0.019(2)	0.008(1)	0.006(1)	-0.001(1)	-0.002(1)	0.001(1)

Tableau AI.9 : Principales distances inter atomiques (Å) du composé DimeU5V4.

U1—O1	1.784(11)	V1—O8	1.747(12)
U1—O2	1.784(12)	V1—O9	1.725(13)
U1—O7i	2.383(11)	V1—O11	1.673(13)
U1—O8ii	2.482(12)	V1—O14	1.663(14)
U1—O9ii	2.474(13)	V2—O7	1.748(12)
U1—O10	2.355(13)	V2—O10	1.766(12)
U1—O11	2.273(12)	V2—O12	1.710(13)
U2—O3	1.768(13)	V2—O13	1.653(14)
U2—O4	1.777(13)	O5—N1	2.961(30)
U2—O7	2.421(12)	O14—Ow1	2.761(22)
U2—O8iii	2.351(11)	N1—C1	1.537(51)
U2—O9ii	2.333(11)	N1—C1iv	1.537(51)
U2—O10	2.429(11)	C1—C1iv	2.438(66)
U2—O12iii	2.322(14)	N2—C2	1.456(71)
U3—O5	1.698(14)	N2—C3	1.49(8)
U3—O6	1.824(14)	C2—C3	2.486(60)
U3—O13	2.368(13)		
U3—O13iv	2.368(13)		
U3—O14	2.341(14)		
U3—O14iv	2.341(14)		
U3—Ow1	2.556(28)		

Codes de symétrie:

(i) 0.5-x, -0.5+y, z; (ii) x, 1-y, 0.5+z; (iii) 0.5-x, 1.5-y, 0.5+z; (iv) 1-x, y, z; (v) -0.5+x, -0.5+y, z; (vi) x, -1+y, z;

Tableau AI.10 : Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents (\AA^2) du composé PyriU5V4.

Atome	Wyck.	x	y	z	Uiso
U1	1a	0.43675	0.31164	0.19607	0.0091(1)
U2	1a	0.55176(4)	-0.07263(4)	0.17937(5)	0.0091(1)
U3	1a	0.96777(4)	-0.15974(5)	0.25438(5)	0.0096(1)
U4	1a	0.78619(5)	-0.10432(5)	0.72342(5)	0.0119(1)
U5	1a	1.09721(4)	0.47716(4)	0.27386(5)	0.0094(1)
V1	1a	0.7623(1)	0.1207(1)	0.1116(2)	0.0092(1)
V2	1a	1.3769(1)	0.7403(2)	0.3534(2)	0.0095(1)
V3	1a	0.7301(1)	0.6299(2)	1.2798(2)	0.0101(6)
V4	1a	0.1704(1)	0.0708(2)	0.1557(2)	0.0094(5)
O1	1a	0.5674(7)	0.3860(7)	0.4020(7)	0.020(1)
O2	1a	0.3019(6)	0.2316(6)	-0.0115(7)	0.018(1)
O3	1a	0.5980(6)	0.1434(6)	0.1351(6)	0.011(1)
O4	1a	0.5955(6)	0.4556(6)	1.1629(7)	0.017(1)
O5	1a	1.3468(6)	0.5388(6)	0.2779(6)	0.012(1)
O6	1a	0.2184(6)	0.2755(6)	0.2431(7)	0.015(1)
O7	1a	0.3416(6)	0.0448(6)	0.1439(6)	0.013(1)
O8	1a	0.6517(6)	0.0651(7)	0.3908(7)	0.019(1)
O9	1a	0.4548(6)	-0.2050(6)	-0.0323(7)	0.018(1)
O10	1a	1.4112(6)	0.7864(6)	0.2312(7)	0.015(1)
O11	1a	0.7031(6)	0.7534(6)	1.2028(7)	0.014(1)
O12	1a	0.7988(6)	-0.0160(6)	0.1713(7)	0.015(1)
O13	1a	1.0146(6)	-0.0291(6)	0.4590(7)	0.018(1)
O14	1a	0.9192(6)	-0.2940(7)	0.0497(7)	0.019(1)
O15	1a	0.9149(6)	0.6214(6)	1.2953(7)	0.013(1)
O16	1a	1.1916(6)	0.7482(6)	0.3374(6)	0.013(1)
O17	1a	0.1431(6)	0.0142(6)	0.2749(7)	0.017(1)
O18	1a	0.8263(6)	0.0615(7)	0.7110(7)	0.021(1)
O19	1a	0.7440(7)	-0.2720(7)	0.7350(7)	0.024(1)
O20	1a	1.0043(7)	0.4034(7)	0.0621(7)	0.021(1)
O21	1a	1.1903(7)	0.5542(7)	0.4846(7)	0.022(1)
O22	1a	0.9084(6)	0.2873(6)	0.2295(7)	0.015(1)
O23	1a	0.7397(7)	0.7207(7)	1.4611(8)	0.027(1)
O24	1a	1.5157(6)	0.8453(6)	0.5451(6)	0.017(1)
O25	1a	0.7111(6)	0.0424(6)	-0.0850(7)	0.020(1)
O26	1a	0.0128(6)	-0.0109(7)	-0.0246(7)	0.022(1)
Ow1	1a	1.0399(7)	-0.1296(7)	0.7022(8)	0.032(1)
Ow2	1a	1.337(1)	0.934(1)	0.743(1)	0.073(3)

N1	1a	0.942(1)	0.283(1)	0.650(1)	0.038(2)
N2	1a	0.616(1)	-0.529(1)	-0.229(1)	0.071(3)
C1	1a	1.075(1)	0.339(1)	0.787(1)	0.041(3)
C2	1a	1.164(1)	0.494(1)	0.864(2)	0.055(3)
C3	1a	1.108(2)	0.584(2)	0.792(2)	0.058(4)
C4	1a	0.979(1)	0.519(1)	0.649(1)	0.036(2)
C5	1a	0.894(1)	0.369(1)	0.577(1)	0.037(2)
C6	1a	0.470(1)	-0.545(1)	-0.326(2)	0.050(3)
C7	1a	0.352(1)	-0.664(1)	-0.377(1)	0.046(3)
C8	1a	0.380(1)	-0.779(1)	-0.334(2)	0.048(3)
C9	1a	0.534(1)	-0.765(1)	-0.234(2)	0.053(3)
C10	1a	0.652(2)	-0.638(2)	-0.184(2)	0.064(4)

Tableau AI.11 : coefficients d'agitation thermique anisotropes des atomes lourds (U,V) du composé PyriU5V4.

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
U1	0.0079(1)	0.0085(1)	0.0140(1)	0.0034(1)	0.0063(1)	0.0070(1)
U2	0.0075(1)	0.0090(1)	0.0135(1)	0.0028(1)	0.0052(1)	0.0073(1)
U3	0.0079(1)	0.0097(1)	0.0153(1)	0.0035(1)	0.0063(1)	0.0086(1)
U4	0.0104(2)	0.0131(1)	0.0121(1)	0.0018(1)	0.0049(1)	0.0068(1)
U5	0.0081(1)	0.0085(1)	0.0145(1)	0.0034(1)	0.0063(1)	0.0070(1)
V1	0.0084(6)	0.0099(6)	0.0151(7)	0.0044(4)	0.0079(5)	0.0086(5)
V2	0.0074(5)	0.0096(6)	0.0139(7)	0.0027(4)	0.0052(5)	0.0073(5)
V3	0.0090(6)	0.0095(6)	0.0161(7)	0.0036(5)	0.0080(5)	0.0079(5)
V4	0.0060(5)	0.0087(6)	0.0144(7)	0.0010(4)	0.0042(5)	0.0069(5)

Tableau AI.12 : Principales distances inter atomiques (Å) des composés CnU5V4 et du composé PyriU5V4.

U1—O1	1.769(6)	V1—O3	1.716(7)	C1—C4	2.769(17)
U1—O2	1.782(6)	V1—O12	1.742(8)	C1—C5	2.371(14)
U1—O3	2.389(6)	V1—O22	1.686(5)	C2—C3	1.419(29)
U1—O4i	2.299(8)	V1—O25	1.681(7)	C2—C4	2.393(19)
U1—O5iii	2.372(6)	V2—O5	1.755(6)	C2—C5	2.746(14)
U1—O6	2.409(7)	V2—O10	1.691(9)	C3—C4	1.340(16)
U1—O7	2.516(6)	V2—O16	1.745(6)	C3—C5	2.347(15)
U2—O3	2.469(7)	V2—O24	1.667(5)	C4—C5	1.367(13)
U2—O7	2.377(6)	V3—O4	1.684(5)	C6—C7	1.353(15)
U2—O8	1.782(6)	V3—O11	1.739(8)	C6—C8	2.417(22)
U2—O9	1.774(6)	V3—O15	1.742(6)	C6—C9	2.782(23)
U2—O10iii	2.301(8)	V3—O23	1.660(8)	C6—C10	2.348(25)
U2—O11iv	2.354(6)	V4—O6	1.764(6)	C7—C8	1.416(20)
U2—O12	2.484(7)	V4—O7	1.735(6)	C7—C9	2.411(18)
U3—O11iv	2.433(6)	V4—O17	1.696(9)	C7—C10	2.721(19)
U3—O12	2.388(7)	V4—O26	1.668(5)	C8—C9	1.398(14)
U3—O13	1.780(6)	O8—N1	2.842(9)	C8—C10	2.406(19)
U3—O14	1.782(6)	O8—C5	2.986(11)	C9—C10	1.412(23)
U3—O15iv	2.488(8)	O18—Ow1	2.872(10)		
U3—O16v	2.387(6)	O18—N1	2.875(15)		
U3—O17vi	2.257(7)	O23—Ow1ix	2.730(8)		
U4—O18	1.762(8)	O26—Ow1xii	2.700(11)		
U4—O19	1.779(8)	Ow1—Ow2v	2.740(13)		
U4—O23iv	2.333(7)	N1—C1	1.335(11)		
U4—O24iii	2.401(5)	N1—C2	2.365(11)		
U4—O25vii	2.306(7)	N1—C3	2.733(20)		
U4—O26viii	2.382(6)	N1—C4	2.378(16)		
U4—Ow1	2.570(8)	N1—C5	1.378(17)		
U5—O5	2.453(7)	N2—C6	1.324(13)		
U5—O6vi	2.333(6)	N2—C7	2.329(12)		
U5—O15i	2.340(6)	N2—C8	2.777(15)		
U5—O16	2.507(6)	N2—C9	2.431(19)		
U5—O20	1.784(7)	N2—C10	1.380(26)		
U5—O21	1.769(7)	C1—C2	1.411(13)		
U5—O22	2.326(7)	C1—C3	2.431(25)		

Codes de symétrie:

(i) x, y, -1+z; (ii) -1+x, y, z; (iii) -1+x, -1+y, z; (iv) x, -1+y, -1+z; (v) x, -1+y, z; (vi) 1+x, y, z; (vii) x, y, 1+z; (viii) 1+x, y, 1+z; (ix) x, 1+y, 1+z;.

Tableau AI.13 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement structural des composés U4V3

	DimeU4V3	IsoprU4V3	TetraMeU4V3	CyclohexU4V3	TertiobutU4V3	
Crystallographic data						
Formula weight (g.mol ⁻¹)	1524	1539.1	1553.1	3158.3	1600.1	
Crystal system	monoclinic	monoclinic	orthorhombic	Triclinic	monoclinic	
Space group	<i>P21/n</i>	<i>P21/n</i>	<i>Pbca</i>	<i>P-1</i>	<i>P21/m</i>	
Unit-cell dimensions (Å)	<i>a</i>	10,2312(4)	10,3507(1)	17.1819(2)	9,8273(6)	9,7736(4)
	<i>b</i>	13,5661(7)	13,6500(2)	13.6931(1)	11,0294(7)	17,3568(8)
	<i>c</i>	17,5291(7)	17,3035(2)	21.4826(2)	12,7506(8)	15,4470(6)
	α				98,461(3)	
	β	96,966(2)	97,551(1)	96,437(3)	106,164(2)	
	γ			105,955(3)		
Cell volume (Å ³)	2415.0(2)	2423.56(5)	5054.29(8)	1297,3(1)	2516,8(2)	
Z	4	4	8	1	4	
Density, calculated (g.cm ⁻³)	4.1903	4.21674	4.08976	4.0413	4.2215	
<i>F</i> (000)	2559	2583	5215	1328	2523	
Intensity collection						
Wavelength (Å)						
θ range (deg)	1.90 – 33.96	1.91 – 30.44	1.90 – 32.03	1.64 – 38.33	1.37 – 30.28	
Data collected	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -21 ≤ <i>k</i> ≤ 7 -27 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 23 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -31 ≤ <i>l</i> ≤ 32	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -24 ≤ <i>k</i> ≤ 24 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	
No. of reflections measured	29217	25329	29857	51100	67269	
No. of independent reflections	9185	6572	6695	12083	7682	
Redundancy	3.181	3.854	4.46	4.229	8.757	
No. of unique reflections (<i>I</i> > 3 σ (<i>I</i>))	6638	4175	4086	9191	4982	
μ (MoK α) (mm ⁻¹)	27.925	27.829	26.69	26.00	26.815	
<i>R</i> (<i>F</i> ²) _{int}	0.0493	0.0727	0.0719	0.0604	0.0966	
Refinement						
No. of parameters	168	172	176	184	174	
Weighting scheme	1/ σ^2	1/ σ^2	1/ σ^2	1/ σ^2	1/ σ^2	
<i>R</i> (<i>F</i>) obs/all	0.0346/0.0589	0.0475/0.0927	0.0394/0.0815	0.0342/0.0533	0.0688/0.1093	
w <i>R</i> (<i>F</i>) obs/all	0.0316/0.0343	0.0420/0.0460	0.0330/0.0375	0.0355/0.0381	0.0688/0.0716	
Max, min $\Delta\rho$ (e. Å ⁻³)	3.51/-2.14	7.70/-3.74	2.53/-3.07	2.16/-2.85	14.42/-10.32	

Tableau AI.14 : Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents (\AA^2) du squelette inorganique des composés IsoprU4V3 et DimeU4V3.

Atome	Wyck.	x	y	z	U
U1 IsoprU4V3	4e	0.09620(5)	-0.06017(3)	0.41965(3)	0.0057(1)
U1 DimeU4V3	4e	0.10217(2)	-0.05881(2)	0.42268(1)	0.00564(6)
U2	4e	-0.29745(5)	-0.06811(3)	0.73345(3)	0.0042(1)
U2	4e	-0.29992(2)	-0.06861(2)	0.73264(1)	0.00523(6)
U3	4e	-0.45515(5)	0.06008(3)	0.90304(3)	0.0049(2)
U3	4e	-0.45532(3)	0.05892(2)	0.90326(1)	0.00570(6)
U4	4e	-0.36217(6)	-0.23459(3)	0.38924(3)	0.0100(2)
U4	4e	-0.35766(3)	-0.24111(2)	0.38674(1)	0.00958(7)
V1	4e	0.0000(2)	0.6739(1)	0.3935(1)	0.0070(8)
V1	4e	0.0068(1)	0.67555(7)	0.39576(6)	0.0060(3)
V2	4e	0.1925(2)	0.3297(1)	0.2250(1)	0.0045(7)
V2	4e	0.1888(1)	0.32898(7)	0.22412(6)	0.0051(3)
V3	4e	0.1142(2)	0.1745(1)	0.4305(1)	0.0087(8)
V3	4e	0.1162(1)	0.17772(7)	0.43213(6)	0.0055(3)
O1	4e	-0.0453(9)	-0.0556(6)	0.3522(6)	0.013(2)
O1	4e	-0.0436(5)	-0.0543(3)	0.3564(3)	0.013(1)
O2	4e	0.2433(9)	-0.0609(6)	0.4837(6)	0.015(2)
O2	4e	0.2508(5)	-0.0599(3)	0.4868(2)	0.0117(9)
O3	4e	0.0225(9)	0.0915(6)	0.4779(6)	0.010(2)
O3	4e	0.0260(5)	0.0928(3)	0.4783(2)	0.0090(9)
O4	4e	0.1611(9)	0.0926(6)	0.3635(5)	0.006(2)
O4	4e	0.1738(5)	0.0960(3)	0.3686(2)	0.0079(9)
O5	4e	0.2879(9)	0.4164(6)	0.1839(5)	0.008(2)
O5	4e	0.2771(5)	0.4165(3)	0.1795(2)	0.0085(9)
O6	4e	0.0967(9)	0.7726(6)	0.4141(5)	0.008(2)
O6	4e	0.1070(5)	0.7732(3)	0.4178(2)	0.0092(9)
O7	4e	-0.4319(9)	-0.0703(6)	0.6576(6)	0.013(2)
O7	4e	-0.4420(5)	-0.0750(3)	0.6638(2)	0.0100(9)
O8	4e	-0.1641(9)	-0.0642(6)	0.8065(6)	0.010(2)
O8	4e	-0.1567(5)	-0.0599(3)	0.8012(3)	0.014(1)
O9	4e	0.2811(8)	0.2377(6)	0.2720(5)	0.006(2)
O9	4e	0.2834(5)	0.2397(3)	0.2697(2)	0.0092(9)
O10	4e	0.1217(9)	0.4123(6)	0.2830(6)	0.009(2)
O10	4e	0.1191(5)	0.4121(3)	0.2831(2)	0.0077(9)
O11	4e	0.0584(8)	0.5950(5)	0.3259(5)	0.003(2)
O11	4e	0.0683(5)	0.5950(3)	0.3316(2)	0.0088(9)
O12	4e	-0.2902(9)	0.0602(6)	0.9425(6)	0.015(2)
O12	4e	-0.2884(5)	0.0571(3)	0.9402(2)	0.012(1)

O13	4e	-0.6237(9)	0.0570(6)	0.8621(5)	0.010(2)
O13	4e	-0.6250(5)	0.0551(3)	0.8661(2)	0.0109(9)
O14	4e	0.0114(9)	0.5926(6)	0.4727(6)	0.008(2)
O14	4e	0.0078(5)	0.5938(3)	0.4721(2)	0.0089(9)
O15	4e	0.0259(9)	0.2699(6)	0.3880(5)	0.008(2)
O15	4e	0.0258(4)	0.2719(3)	0.3881(2)	0.0060(8)
O16	4e	-0.3998(9)	-0.3565(6)	0.4179(6)	0.007(2)
O16	4e	-0.3907(5)	-0.3649(3)	0.4104(2)	0.013(1)
O17	4e	-0.326(1)	-0.1155(7)	0.3575(6)	0.020(2)
O17	4e	-0.3255(5)	-0.1190(3)	0.3623(3)	0.015(1)
O18	4e	-0.1530(9)	0.7085(6)	0.3664(6)	0.011(2)
O18	4e	-0.1442(5)	0.7130(3)	0.3650(3)	0.015(1)
O19	4e	0.239(1)	0.2168(7)	0.4904(6)	0.018(2)
O19	4e	0.2383(5)	0.2236(3)	0.4927(3)	0.017(1)
O20	4e	0.0791(9)	0.2839(6)	0.1578(5)	0.010(2)
O20	4e	0.0740(5)	0.2778(3)	0.1606(2)	0.013(1)
O21	4e	-0.381(1)	-0.2926(6)	0.2544(6)	0.015(2)
O21	4e	-0.3694(5)	-0.2863(3)	0.2505(3)	0.016(1)
Ow1	4e	-0.490(1)	-0.1537(6)	0.4897(6)	0.017(2)
Ow1	4e	-0.4929(5)	-0.1682(4)	0.4893(3)	0.021(1)
Ow2	4e	-0.221(1)	-0.4326(7)	0.2159(6)	0.022(2)
Ow2	4e	-0.2301(8)	-0.4270(6)	0.1971(4)	0.065(2)

Tableau AI.15 : Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents (\AA^2) des molécules d'amines des composés IsoprU4V3 et DimeU4V3.

Atome	Wyck.	x	y	z	U
N1 IsoPrU4V3	4e	0.097(1)	0.0355(9)	0.8242(8)	0.028(3)
N1 DimeU4V3	4e	-0.902(1)	0.0775(7)	0.8604(6)	0.068(3)
C1	4e	0.108(2)	0.215(1)	0.8325(9)	0.021(4)
	4e	-0.914(1)	0.1530(8)	0.8066(6)	0.056(3)
C2	4e	0.113(2)	0.110(1)	0.953(1)	0.031(4)
	4e	-0.952(1)	0.0966(9)	0.9368(7)	0.068(4)
C3	4e	0.051(2)	0.123(1)	0.867(1)	0.024(4)

Tableau AI.16 : coefficients d'agitation thermique anisotropes des atomes lourds (U,V) du composé IsoprU4V3.

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
U1	0.0095(3)	0.0019(2)	0.0074(3)	0.0000(2)	0.0071(2)	0.0001(2)
U2	0.0071(3)	0.0018(2)	0.0046(3)	0.0002(2)	0.0042(2)	0.0000(2)
U3	0.0098(3)	0.0018(2)	0.0045(3)	0.0000(2)	0.0055(2)	0.0001(2)
U4	0.0108(3)	0.0074(2)	0.0118(3)	0.0002(2)	0.0005(2)	-0.0001(2)
V1	0.011(1)	0.0043(9)	0.007(2)	-0.0011(9)	0.003(1)	-0.0005(8)
V2	0.008(1)	0.0018(8)	0.004(1)	0.0019(9)	0.003(1)	0.0015(8)
V3	0.015(1)	0.0033(9)	0.009(2)	0.0023(9)	0.007(1)	0.0019(9)

Tableau AI.17 : coefficients d'agitation thermique anisotropes des atomes lourds (U,V) du composé DimeU4V3.

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
U1	0.0082(1)	0.00319(9)	0.0066(1)	0.00034(8)	0.00495(9)	0.00021(8)
U2	0.0080(1)	0.00305(9)	0.0053(1)	0.00046(8)	0.00375(9)	0.00025(8)
U3	0.0096(1)	0.00314(9)	0.0051(1)	-0.00002(8)	0.00372(9)	-0.00011(8)
U4	0.0092(1)	0.0076(1)	0.0114(1)	0.00017(9)	-0.00087(9)	0.00085(9)
V1	0.0102(6)	0.0026(4)	0.0059(5)	0.0009(4)	0.0045(4)	0.0001(4)
V2	0.0071(6)	0.0030(4)	0.0058(5)	0.0000(4)	0.0030(4)	0.0003(4)
V3	0.0086(6)	0.0031(4)	0.0055(5)	0.0007(4)	0.0029(4)	0.0003(4)

Tableau AI.18 : Principales distances inter atomiques (Å) du composé IsoprU4V3.

U1—O1	1.750(9)	V1—O6	1.688(9)
U1—O2	1.762(9)	V1—O11	1.756(9)
U1—O3	2.467(9)	V1—O14	1.76(1)
U1—O3i	2.32(1)	V1—O18	1.660(9)
U1—O4	2.432(9)	V2—O5	1.750(9)
U1—O5ii	2.306(9)	V2—O9	1.699(8)
U1—O6iii	2.285(8)	V2—O10	1.74(1)
U2—O4i	2.35(1)	V2—O20	1.662(9)
U2—O5iv	2.450(9)	V3—O3	1.75(1)
U2—O7	1.783(9)	V3—O4	1.726(9)
U2—O8	1.746(9)	V3—O15	1.702(9)
U2—O9i	2.324(8)	V3—O19	1.65(1)
U2—O10iv	2.479(9)	O13—N1viii	2.90(2)
U2—O11iv	2.355(9)	O16—N1xi	2.93(2)
U3—O10iv	2.35(1)	O17—Ow2x	2.87(1)
U3—O11iv	2.516(7)	O19—Ow1i	2.72(1)
U3—O12	1.754(9)	O20—Ow1x	2.73(1)
U3—O13	1.795(9)	O21—Ow2	2.67(1)
U3—O14v	2.34(1)	N1—C1	2.46(2)
U3—O14iv	2.455(9)	N1—C2	2.44(2)
U3—O15iv	2.341(8)	N1—C3	1.52(2)
U4—O16	1.794(9)	C1—C2	2.52(2)
U4—O17	1.77(1)	C1—C3	1.54(2)
U4—O18iii	2.38(1)	C2—C3	1.54(2)
U4—O19i	2.31(1)		
U4—O20vi	2.299(9)		
U4—O21	2.45(1)		
U4—Ow1	2.57(1)		

Codes de symétrie:

(i) -x, -y, 1-z; (ii) 0.5-x, -0.5+y, 0.5-z; (iii) x, -1+y, z; (iv) -0.5+x, 0.5-y, 0.5+z;
(v) -0.5-x, -0.5+y, 1.5-z; (vi) -0.5-x, -0.5+y, 0.5-z; (vii) 0.5+x, 0.5-y, -0.5+z; (viii) -1+x, y, z;
(ix) -x, 1-y, 1-z; (x) -0.5-x, 0.5+y, 0.5-z; (xi) -0.5+x, -0.5-y, -0.5+z; (xii) x, 1+y, z;
(xiii) 0.5-x, 0.5+y, 0.5-z; (xiv) -0.5-x, 0.5+y, 1.5-z; (xv) 1+x, y, z; (xvi) 0.5+x, -0.5-y, 0.5+z.

Tableau AI.19 : Principales distances inter atomiques (Å) du composé DimeU4V3.

U1—O1	1.777(5)	V1—O6	1.691(5)
U1—O2	1.778(5)	V1—O11	1.740(4)
U1—O3	2.444(4)	V1—O14	1.737(4)
U1—O3i	2.345(5)	V1—O18	1.653(5)
U1—O4	2.453(4)	V2—O5	1.735(5)
U1—O5ii	2.320(5)	V2—O9	1.690(4)
U1—O6iii	2.281(4)	V2—O10	1.740(4)
U2—O4i	2.347(5)	V2—O20	1.669(5)
U2—O5iv	2.434(4)	V3—O3	1.736(5)
U2—O7	1.775(5)	V3—O4	1.725(4)
U2—O8	1.783(5)	V3—O15	1.706(4)
U2—O9i	2.328(4)	V3—O19	1.659(5)
U2—O10iv	2.481(4)	O13—N1	2.840(11)
U2—O11iv	2.350(5)	O17—Ow2vii	2.887(9)
U3—O10iv	2.358(4)	O19—Ow1i	2.693(7)
U3—O11iv	2.464(4)	O20—Ow1vii	2.757(6)
U3—O12	1.752(5)	O21—Ow2	2.622(10)
U3—O13	1.779(5)	N1—C1	1.388(15)
U3—O14v	2.360(4)	N1—C2	1.513(17)
U3—O14iv	2.450(4)	C1—C2	2.482(16)
U3—O15iv	2.316(4)		
U4—O16	1.772(4)		
U4—O17	1.752(4)		
U4—O18iii	2.346(5)		
U4—O19i	2.321(5)		
U4—O20vi	2.282(5)		
U4—O21	2.454(5)		
U4—Ow1	2.594(6)		

Codes de symétrie:

(i) $-x, -y, 1-z$; (ii) $0.5-x, -0.5+y, 0.5-z$; (iii) $x, -1+y, z$; (iv) $-0.5+x, 0.5-y, 0.5+z$; (v) $-0.5-x, -0.5+y, 1.5-z$;
 (vi) $-0.5-x, -0.5+y, 0.5-z$; (vii) $-0.5-x, 0.5+y, 0.5-z$; (viii) $0.5+x, 0.5-y, -0.5+z$; (ix) $-x, 1-y, 1-z$; (x) $x, 1+y, z$;
 (xi) $0.5-x, 0.5+y, 0.5-z$; (xii) $-0.5-x, 0.5+y, 1.5-z$.

Tableau AI.20 : Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents (\AA^2) du composé TetraneU4V3.

Atome	Wyck.	x	y	z	U
U1	8c	0.22233(2)	0.93555(3)	0.89038(2)	0.0032(1)
U2	8c	0.26019(2)	0.55799(3)	0.72467(2)	0.0037(1)
U3	8c	0.26413(2)	0.93984(3)	0.55727(2)	0.0034(1)
U4	8c	0.01179(2)	0.74104(3)	0.63314(2)	0.0052(1)
V1	8c	0.70950(9)	0.1716(1)	0.61009(8)	0.0039(5)
V2	8c	0.2822(1)	0.1724(1)	0.56240(8)	0.0038(6)
V3	8c	0.8035(1)	0.1687(1)	0.28259(8)	0.0043(6)
O1	8c	0.1191(4)	0.9389(5)	0.8961(3)	0.006(1)
O2	8c	0.3263(4)	0.9371(5)	0.8835(3)	0.008(2)
O3	8c	0.7245(4)	0.0878(5)	0.6688(3)	0.008(2)
O4	8c	0.7219(4)	0.0880(5)	0.5495(3)	0.007(2)
O5	8c	0.2770(4)	0.0940(5)	0.4980(3)	0.006(2)
O6	8c	0.7731(4)	0.2674(5)	0.6107(3)	0.005(1)
O7	8c	0.3625(4)	0.5700(5)	0.7162(3)	0.007(2)
O8	8c	0.1594(4)	0.5395(5)	0.7353(3)	0.008(2)
O9	8c	0.7929(4)	0.0934(6)	0.2172(3)	0.011(2)
O10	8c	0.7576(4)	0.2761(6)	0.2756(3)	0.006(2)
O11	8c	0.2498(4)	0.0891(5)	0.6173(3)	0.005(2)
O12	8c	0.7605(4)	0.0913(5)	0.3363(3)	0.009(2)
O13	8c	0.1622(4)	0.9360(6)	0.5434(3)	0.010(2)
O14	8c	0.3672(4)	0.9502(6)	0.5686(3)	0.008(2)
O15	8c	0.2252(4)	0.2726(6)	0.5556(3)	0.009(2)
O16	8c	0.0045(4)	0.8385(5)	0.5791(3)	0.010(2)
O17	8c	0.0158(4)	0.6462(5)	0.6875(3)	0.011(2)
O18	8c	0.8968(4)	0.1837(5)	0.3017(3)	0.009(2)
O20	8c	0.6179(4)	0.2098(5)	0.6113(3)	0.009(2)
O21	8c	0.3728(4)	0.2031(6)	0.5800(3)	0.009(2)
Ow1	8c	0.0662(4)	0.1579(6)	0.2976(3)	0.010(2)
Ow2	8c	0.5019(4)	0.0910(6)	0.5593(3)	0.018(2)
Ow3	8c	0.4965(5)	0.0531(6)	0.2869(4)	0.026(2)
N1	8c	-0.0045(5)	0.1694(7)	0.6043(4)	0.014(2)
C1	8c	-0.0512(9)	0.136(1)	0.6601(8)	0.053(5)
C2	8c	0.0445(9)	0.085(1)	0.5800(7)	0.045(4)
C3	8c	-0.0615(9)	0.207(1)	0.5565(7)	0.040(4)
C4	8c	0.552(1)	0.252(2)	0.3695(9)	0.081(6)

Tableau AI.21 : coefficients d'agitation thermique anisotropes des atomes lourds (U,V) du composé TetrameU4V3.

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
U1	0.0048(2)	0.0019(2)	0.0029(2)	0.0001(1)	-0.0003(1)	-0.0002(2)
U2	0.0060(2)	0.0021(2)	0.0029(2)	0.0000(2)	-0.0004(1)	0.0001(2)
U3	0.0055(2)	0.0018(2)	0.0029(2)	-0.0003(2)	0.0004(1)	-0.0001(2)
U4	0.0045(2)	0.0046(2)	0.0067(2)	-0.0004(1)	-0.0006(1)	-0.0007(2)
V1	0.0051(9)	0.004(1)	0.0024(8)	-0.0010(6)	0.0013(7)	0.0012(8)
V2	0.007(1)	0.001(1)	0.0028(8)	0.0005(7)	-0.0008(7)	0.0002(8)
V3	0.007(1)	0.001(1)	0.0039(8)	0.0000(7)	-0.0002(7)	0.0014(8)

Tableau AI.22 : Principales distances inter atomiques (Å) du composé TetrameU4V3.

U1—O1	1.779(7)	V1—O3	1.724(7)
U1—O2	1.793(7)	V1—O4	1.746(7)
U1—O3i	2.442(7)	V1—O6	1.707(7)
U1—O4i	2.455(7)	V1—O20	1.659(7)
U1—O5ii	2.347(6)	V2—O5	1.753(7)
U1—O6iii	2.304(7)	V2—O11	1.733(7)
U1—O9iv	2.359(7)	V2—O15	1.692(8)
U2—O3iii	2.339(6)	V2—O21	1.656(7)
U2—O7	1.775(7)	V3—O9	1.752(7)
U2—O8	1.765(7)	V3—O10	1.675(8)
U2—O9v	2.484(8)	V3—O12	1.732(7)
U2—O10iv	2.292(8)	V3—O18	1.668(7)
U2—O11vi	2.352(6)	O2—Ow1ii	2.92(1)
U2—O12v	2.428(7)	O13—C2vii	2.98(2)
U3—O4iv	2.338(6)	O16—Ow1viii	2.914(9)
U3—O5vii	2.475(7)	O17—Ow2vi	2.872(9)
U3—O11vii	2.429(7)	O17—Ow3v	2.80(1)
U3—O12iv	2.364(6)	O18—Ow1ix	2.93(1)
U3—O13	1.777(7)	O20—Ow1xii	2.81(1)
U3—O14	1.793(7)	O20—Ow2	2.81(1)
U3—O15vi	2.298(8)	O21—Ow2	2.73(1)
U4—O16	1.773(7)	Ow1—Ow3xvi	2.61(1)
U4—O17	1.748(7)	N1—C1	1.51(2)
U4—O18iv	2.343(7)	N1—C2	1.52(2)
U4—O20vi	2.317(7)	N1—C3	1.51(2)
U4—O21vi	2.346(7)	N1—C4v	1.56(3)
U4—Ow1viii	2.434(7)	C1—C2	2.48(2)
U4—Ow2vi	2.606(8)	C1—C3	2.44(2)
		C1—C4v	2.43(3)
		C2—C3	2.52(2)
		C2—C4v	2.49(3)
		C3—C4v	2.58(3)

Codes de symétrie:

(i) $-0.5+x, 1+y, 1.5-z$; (ii) $0.5-x, 1-y, 0.5+z$; (iii) $1-x, 0.5+y, 1.5-z$; (iv) $1-x, 1-y, 1-z$; (v) $-0.5+x, 0.5-y, 1-z$; (vi) $0.5-x, 0.5+y, z$; (vii) $x, 1+y, z$; (viii) $-x, 1-y, 1-z$; (ix) $(xv) 1+x, y, z$;

Tableau AI.23 : Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents (\AA^2) du composé CyclohexU4V3.

Atome	Wyck.	x	y	z	U
U1	2i	-0.04674(2)	0.28304(2)	-0.20587(1)	0.00518(5)
U2	2i	0.37317(2)	0.37934(2)	-0.12594(1)	0.00571(5)
U3	2i	0.29387(2)	0.97497(2)	0.44801(1)	0.00531(5)
U4	2i	0.73220(2)	0.12618(2)	0.14855(1)	0.00770(5)
V1	2i	0.11211(9)	0.09214(7)	-0.32050(6)	0.0059(2)
V2	2i	0.77224(9)	0.42457(7)	0.00209(6)	0.0054(2)
V3	2i	0.46986(9)	-0.12673(7)	0.27305(6)	0.0055(2)
O1	2i	-0.0429(4)	0.1890(3)	-0.1030(3)	0.0093(7)
O2	2i	-0.0502(4)	0.3709(3)	-0.3112(3)	0.0100(7)
O3	2i	-0.0685(4)	0.0840(3)	-0.3385(3)	0.0085(6)
O4	2i	0.2855(4)	-0.1550(3)	0.2681(3)	0.0081(6)
O5	2i	0.8533(4)	0.4181(3)	-0.1069(3)	0.0102(7)
O6	2i	0.8460(4)	0.5616(3)	0.1013(3)	0.0100(7)
O7	2i	0.1753(4)	0.2512(3)	-0.2513(3)	0.0080(6)
O8	2i	0.3308(4)	0.2651(3)	-0.0412(3)	0.0118(7)
O9	2i	0.4149(4)	0.4982(3)	-0.2073(3)	0.0124(7)
O10	2i	0.6033(4)	0.4472(3)	-0.0248(3)	0.0102(7)
O11	2i	0.5168(4)	-0.2591(3)	0.2319(3)	0.0117(7)
O12	2i	0.2462(4)	0.8330(3)	0.5029(3)	0.0107(7)
O13	2i	0.3437(4)	1.1176(3)	0.3905(3)	0.0096(7)
O14	2i	0.5161(4)	-0.0697(3)	0.4118(3)	0.0096(7)
O15	2i	0.1776(4)	0.0704(3)	-0.4361(3)	0.0111(7)
O16	2i	0.6821(4)	0.0178(3)	0.0240(3)	0.0133(7)
O17	2i	0.7850(4)	0.2387(3)	0.2714(3)	0.0138(7)
O18	2i	0.1505(4)	-0.0030(3)	-0.2390(3)	0.0139(7)
O19	2i	0.5423(4)	-0.0090(3)	0.2102(3)	0.0143(7)
O20	2i	0.7608(4)	0.2922(3)	0.0523(3)	0.0146(7)
Ow1	2i	0.9800(4)	0.1791(4)	0.1105(3)	0.0179(8)
Ow2	2i	0.5112(4)	0.2031(3)	0.1365(3)	0.0155(8)
Ow3	2i	1.2129(4)	0.0948(4)	0.1670(3)	0.0186(8)
N1	2i	0.3965(6)	0.6741(5)	0.6120(4)	0.030(1)
C1	2i	0.3418(7)	0.5476(5)	0.5332(4)	0.020(1)
C2	2i	0.1907(7)	0.4818(6)	0.5544(5)	0.023(1)
C3	2i	0.3402(7)	0.5662(6)	0.4175(5)	0.025(1)
C4	2i	0.1337(7)	0.3480(6)	0.4807(5)	0.024(1)
C5	2i	0.1326(7)	0.3583(6)	0.3618(5)	0.024(1)
C6	2i	0.2839(8)	0.4334(6)	0.3410(5)	0.030(1)

**Tableau AI.24 : coefficients d'agitation thermique anisotropes des atomes lourds (U,V)
du composé CyclohexU4V3.**

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
U1	0.00395(8)	0.00593(7)	0.00454(7)	0.00087(6)	0.00010(6)	-0.00097(5)
U2	0.00417(9)	0.00570(7)	0.00597(7)	0.00138(6)	-0.00050(6)	-0.00181(5)
U3	0.00417(9)	0.00623(7)	0.00450(7)	0.00123(6)	-0.00001(6)	-0.00112(5)
U4	0.00819(9)	0.00781(8)	0.00681(7)	0.00165(7)	0.00081(6)	0.00207(5)
V1	0.0052(4)	0.0069(3)	0.0048(3)	0.0019(3)	0.0004(3)	-0.0008(2)
V2	0.0050(4)	0.0049(3)	0.0059(3)	0.0014(3)	0.0007(3)	-0.0004(2)
V3	0.0041(4)	0.0063(3)	0.0055(3)	0.0018(3)	0.0003(3)	-0.0008(2)

Tableau AI.25 : Principales distances inter atomiques (Å) du composé CyclohexU4V3.

U1—O1	1.791(5)	V3—O4	1.744(4)
U1—O2	1.771(4)	V3—O11	1.679(4)
U1—O3	2.509(6)	V3—O14	1.751(4)
U1—O4i	2.358(6)	V3—O19	1.662(5)
U1—O5ii	2.303(5)	O8—Ow2	2.994(7)
U1—O6iii	2.342(7)	O12—N1	2.978(8)
U1—O7	2.422(5)	O13—Ow3x	2.937(7)
U2—O6iii	2.455(5)	O13—N1xi	2.935(8)
U2—O7	2.337(7)	O16—Ow1	2.964(8)
U2—O8	1.772(5)	O16—Ow2iv	2.975(9)
U2—O9	1.778(5)	O16—Ow3xiii	2.986(7)
U2—O10	2.339(6)	O17—Ow2	2.922(7)
U2—O10iii	2.446(6)	O17—N1vii	2.726(8)
U2—O11iv	2.311(5)	O18—Ow1iv	2.853(7)
U3—O3v	2.351(6)	O19—Ow2	2.725(6)
U3—O4vi	2.500(5)	O20—Ow1	2.853(7)
U3—O12	1.776(4)	O20—Ow2	2.777(7)
U3—O13	1.802(4)	Ow1—Ow3	2.760(7)
U3—O14vi	2.445(5)	Ow2—Ow3ii	2.939(6)
U3—O14vii	2.325(6)	N1—C1	1.516(7)
U3—O15viii	2.276(5)	N1—C2	2.445(9)
U4—O16	1.771(5)	N1—C3	2.517(9)
U4—O17	1.776(5)	C1—C2	1.536(9)
U4—O18iv	2.351(5)	C1—C3	1.518(8)
U4—O19	2.338(6)	C1—C4	2.502(9)
U4—O20	2.322(5)	C1—C5	2.94(1)
U4—Ow1	2.464(5)	C1—C6	2.510(9)
U4—Ow2	2.537(5)	C2—C3	2.53(1)
V1—O3	1.740(4)	C2—C4	1.547(9)
V1—O7	1.751(5)	C2—C5	2.547(9)
V1—O15	1.685(4)	C2—C6	2.99(1)
V1—O18	1.666(5)	C3—C4	2.97(1)
V2—O5	1.680(5)	C3—C5	2.56(1)
V2—O6	1.743(5)	C3—C6	1.554(9)
V2—O10	1.750(4)	C4—C5	1.536(9)
V2—O20	1.660(4)	C4—C6	2.56(1)
		C5—C6	1.56(1)

Codes de symétrie:

(i) -x, -y, -z; (ii) -1+x, y, z; (iii) 1-x, 1-y, -z; (iv) 1-x, -y, -z; (v) -x, 1-y, -z; (vi) x, 1+y, z; (vii) 1-x, 1-y, 1-z;
(viii) x, 1+y, 1+z; (ix) 2-x, 1-y, -z; (x) -1+x, 1+y, z; (xi) 1-x, 2-y, 1-z; (xii) 1-x, -y, 1-z; (xiii) 2-x, -y, -z;
(xiv) x, -1+y, z; (xv) 1+x, y, z; (xvi) x, -1+y, -1+z; (xvii) 1+x, -1+y, z.

Tableau AI.26 : Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents (\AA^2) du composé Tertio-butU4V3.

Atome	Wyck.	x	y	z	U
U1	4f	-0.20870(7)	-0.01881(4)	-0.04130(4)	0.0098(2)
U2	4f	-0.45555(8)	-0.03433(4)	-0.28919(4)	0.0105(2)
U3	4f	0.12555(7)	-0.00815(4)	-0.37487(4)	0.0118(2)
U4	2e	-0.2586(1)	0.5	-0.39039(7)	0.0218(4)
U5	2e	-0.8204(2)	-0.25	-0.14983(7)	0.0376(5)
V1	4f	-0.2807(3)	0.0349(2)	-0.4684(2)	0.012(1)
V2	4f	-0.0377(4)	-0.0577(3)	-0.1862(2)	0.032(1)
V3	4f	-0.6206(4)	-0.0561(2)	-0.1367(2)	0.029(1)
O1	4f	-0.175(2)	-0.1146(8)	-0.011(1)	0.034(4)
O2	4f	-0.236(2)	0.0735(9)	-0.075(1)	0.045(4)
O3	4f	-0.440(1)	-0.0499(6)	-0.1277(8)	0.015(3)
O4	4f	-0.220(1)	-0.0555(6)	-0.1982(8)	0.014(3)
O5	4f	0.016(2)	-0.0148(8)	-0.081(1)	0.033(4)
O6	4f	-0.681(2)	0.0022(8)	-0.068(1)	0.036(4)
O7	4f	-0.480(1)	-0.1373(7)	-0.3066(8)	0.020(3)
O8	4f	-0.433(2)	0.0641(9)	-0.268(1)	0.041(4)
O9	4f	-0.350(1)	-0.0235(6)	-0.4024(8)	0.013(3)
O10	4f	-0.350(1)	0.0191(6)	-0.5832(8)	0.013(3)
O11	4f	-0.679(2)	-0.0260(7)	-0.2496(9)	0.026(3)
O12	4f	0.102(2)	-0.1081(7)	-0.3854(9)	0.029(3)
O13	4f	0.147(2)	0.0925(8)	-0.364(1)	0.042(4)
O14	4f	-0.108(1)	0.0090(7)	-0.4630(8)	0.019(3)
O15	4f	0.012(2)	-0.0041(8)	-0.265(1)	0.038(4)
O16	2e	-0.440(2)	0.5	-0.380(1)	0.025(5)
O17	2e	-0.079(2)	0.5	-0.395(2)	0.042(6)
O18	4f	-0.294(1)	0.1258(7)	-0.4408(9)	0.025(3)
O20	2e	-0.834(2)	-0.25	-0.266(1)	0.037(5)
O21	2e	-0.799(2)	-0.25	-0.031(1)	0.032(5)
O22	4f	-0.670(2)	-0.1483(9)	-0.127(1)	0.046(4)
O23	4f	0.030(2)	-0.146(1)	-0.178(1)	0.064(5)
Ow1	2e	-0.363(2)	0.5	-0.562(1)	0.030(5)
Ow2	4f	-0.189(2)	0.332(1)	-0.257(1)	0.067(6)
N1	2e	-0.043(3)	-0.25	-0.455(2)	0.037(7)
C1	2e	-0.208(3)	-0.25	-0.447(2)	0.028(7)
C2	4f	-0.281(3)	-0.177(1)	-0.497(2)	0.037(6)
C3	2e	-0.199(5)	-0.25	-0.345(3)	0.07(1)
N2	2e	0.407(5)	0.5	0.854(3)	0.11(2)

**Tableau AI.27 : coefficients d'agitation thermique anisotropes des atomes lourds (U,V)
du composé TertiobutU4V3.**

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
U1	0.0029(3)	0.0230(4)	0.0039(3)	-0.0018(3)	0.0016(2)	-0.0021(2)
U2	0.0030(3)	0.0257(4)	0.0034(3)	-0.0020(3)	0.0018(2)	-0.0010(3)
U3	0.0026(3)	0.0292(4)	0.0044(3)	0.0034(3)	0.0021(2)	0.0030(3)
U4	0.0268(7)	0.0211(5)	0.0189(5)	0.00000	0.0086(5)	0.00000
U5	0.072(1)	0.0262(6)	0.0094(5)	0.00000	0.0026(6)	0.00000
V1	0.008(2)	0.022(2)	0.008(1)	0.000(1)	0.004(1)	0.003(1)
V2	0.005(2)	0.086(3)	0.005(1)	0.001(2)	0.001(1)	-0.007(2)
V3	0.008(2)	0.076(3)	0.006(1)	-0.010(2)	0.003(1)	-0.007(2)

**Tableau AI.28 : Principales distances inter atomiques (Å) des du composé
TertiobutU4V3.**

U1—O1	1.73(1)	V1—O9	1.71(1)
U1—O2	1.68(2)	V1—O10	1.74(1)
U1—O3	2.346(9)	V1—O14	1.73(1)
U1—O4	2.48(1)	V1—O18	1.65(1)
U1—O5	2.44(2)	V2—O4	1.74(1)
U1—O5i	2.34(2)	V2—O5	1.73(2)
U1—O6ii	2.26(2)	V2—O15	1.71(2)
U2—O3	2.47(1)	V2—O23	1.66(2)
U2—O4	2.368(9)	V3—O3	1.74(1)
U2—O7	1.81(1)	V3—O6	1.69(2)
U2—O8	1.74(2)	V3—O11	1.76(1)
U2—O9	2.27(1)	V3—O22	1.69(2)
U2—O10iii	2.34(1)	O7—Ow1iii	2.93(2)
U2—O11	2.43(2)	O8—Ow2vi	2.96(3)
U3—O10iv	2.46(1)	O12—N1	2.90(2)
U3—O11v	2.33(2)	O17—Ow2	3.00(3)
U3—O12	1.75(1)	O17—Ow2vi	3.00(3)
U3—O13	1.76(1)	O17—N1iv	2.89(5)
U3—O14	2.329(9)	O18—Ow1	2.81(2)
U3—O14iv	2.46(1)	O18—Ow2vi	2.83(2)
U3—O15	2.27(2)	Ow2—Ow2vi	2.85(3)
U4—O16	1.82(2)	N1—C1	1.65(4)
U4—O17	1.78(2)	N1—C2	2.57(4)
U4—O18	2.29(1)	N1—C2vii	2.57(4)
U4—O18vi	2.29(1)	N1—C3	2.58(6)
U4—Ow1	2.56(2)	C1—C2	1.55(3)
U4—Ow2	2.44(2)	C1—C2vii	1.55(6)
U4—Ow2vi	2.44(2)	C1—C3	1.55(3)
U5—O20	1.76(2)	C2—C2vii	2.53(3)
U5—O21	1.79(2)	C2—C3	2.59(5)
U5—O22	2.26(2)		
U5—O22vii	2.26(2)		
U5—O23viii	2.29(2)		
U5—O23ix	2.29(2)		

Codes de symétrie:

(i) $-x, -y, -z$; (ii) $-1-x, -y, -z$; (iii) $-1-x, -y, -1-z$; (iv) $-x, -y, -1-z$; (v) $1+x, y, z$; (vi) $x, 0.5-y, z$; (vii) $x, -0.5-y, z$; (viii) $-1+x, y, z$; (ix) $-1+x, -0.5-y, z$; (x) $-1-x, 0.5+y, -1-z$.

Tableau AI.29 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement structural des CnU5P4			
	C3U5P4	C4U5P4	C5U5P4
Données cristallographiques			
Système cristallin		orthorhombique	
Groupe d'espace		<i>Cmc2₁</i>	
Paramètres de maille (Å)			
<i>a</i>	15.3434(5)	15.5120(6)	15.520(2)
<i>b</i>	14.8875(4)	13.7953(5)	13.890(2)
<i>c</i>	13.0103(4)	13.0199(4)	13.0769(19)
α			
β			
γ			
Volume (Å ³)	2772.25(15)	2786.16(17)	2819.1(7)
Z	4	4	4
<i>F</i> (000)	3079	3095	3093
Collectes d'intensités			
domaine angulaire θ (°)	1.98 – 24.85	1.98 – 27.35	1.97 – 25.91
Espace réciproque exploré	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19
	-16 ≤ <i>k</i> ≤ 16	-17 ≤ <i>k</i> ≤ 16	-17 ≤ <i>k</i> ≤ 17
	-15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
No. de réflexions mesurées	22996	11287	37024
No. de réflexions indépendantes	2501	3243	2838
Redondance	9.195	3.480	13.046
No. de réflexions uniques	2246	2699	2556
Absorption μ (MoK α) (mm ⁻¹)	29.444	29.299	28.958
$R(F^2)_{\text{int}}$	0.0718	0.0648	0.0963
Affinement			
No. de paramètres	117	118	121
$R(F)$ obs/all	0.0519/0.0574	0.0434/0.0553	0.0322/0.0380
w $R(F)$ obs/all	0.0502/0.0505	0.0457/0.0473	0.0323/0.0328
Max, min $\Delta\rho$ (e. Å ⁻³)	7.12/-2.78	2.44/-1.24	1.98/-1.70

Tableau AI.30 : Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents (\AA^2) du squelette inorganique des composés CnU5P4 .

Atome	Wyck.	x	y	z	U
U1 C3U5P4	8b	0.23545(7)	0.48974(7)	0.43733	0.0150(3)
U1 C4U5P4	8b	0.24455(4)	0.49013(4)	0.43733	0.0123(2)
<i>U1 C5U5P4</i>	<i>8b</i>	<i>0.23869(3)</i>	<i>0.48960(4)</i>	<i>0.43733</i>	<i>0.0116(2)</i>
U2	8b	0.27422(8)	0.73764(6)	0.5847(1)	0.0156(3)
U2	8b	0.27693(5)	0.73857(4)	0.58582(7)	0.0111(2)
<i>U2</i>	<i>8b</i>	<i>0.27438(4)</i>	<i>0.73748(3)</i>	<i>0.58522(5)</i>	<i>0.0113(2)</i>
U3	4a	0.5	0.60564(9)	0.2484(1)	0.0126(5)
U3	4a	0.5	0.61610(7)	0.2440(1)	0.0146(3)
<i>U3</i>	<i>4a</i>	<i>0.5</i>	<i>0.61001(6)</i>	<i>0.24725(8)</i>	<i>0.0141(2)</i>
P1	8b	0.2711(6)	0.5177(5)	0.1765(6)	0.019(2)
P1	8b	0.2775(3)	0.5182(3)	0.1749(4)	0.014(2)
<i>P1</i>	<i>8b</i>	<i>0.2759(2)</i>	<i>0.5185(3)</i>	<i>0.1766(3)</i>	<i>0.011(1)</i>
P2	8b	0.3129(7)	0.7377(5)	0.3457(5)	0.019(3)
P2	8b	0.3131(4)	0.7420(3)	0.3435(4)	0.013(2)
<i>P2</i>	<i>8b</i>	<i>0.3126(3)</i>	<i>0.7390(3)</i>	<i>0.3469(3)</i>	<i>0.015(1)</i>
O1	8b	0.341(1)	0.446(1)	0.423(1)	0.018(4)
O1	8b	0.3509(8)	0.4452(8)	0.4232(9)	0.021(3)
<i>O1</i>	<i>8b</i>	<i>0.3451(6)</i>	<i>0.4478(6)</i>	<i>0.4251(7)</i>	<i>0.019(2)</i>
O2	8b	0.127(1)	0.528(1)	0.455(1)	0.022(5)
O2	8b	0.1367(8)	0.5299(8)	0.453(1)	0.024(3)
<i>O2</i>	<i>8b</i>	<i>0.1322(6)</i>	<i>0.5290(7)</i>	<i>0.4551(8)</i>	<i>0.023(2)</i>
O3	8b	0.168(1)	0.741(1)	0.561(1)	0.029(5)
O3	8b	0.1655(8)	0.7327(8)	0.5583(9)	0.018(3)
<i>O3</i>	<i>8b</i>	<i>0.1610(7)</i>	<i>0.7348(7)</i>	<i>0.5621(8)</i>	<i>0.026(3)</i>
O4	8b	0.385(1)	0.733(1)	0.605(1)	0.020(4)
O4	8b	0.3889(8)	0.7409(7)	0.6058(9)	0.015(3)
<i>O4</i>	<i>8b</i>	<i>0.3865(6)</i>	<i>0.7345(7)</i>	<i>0.6059(8)</i>	<i>0.021(2)</i>
O5	4a	0.5	0.658(2)	0.124(2)	0.017(6)
O5	4a	0.5	0.677(1)	0.121(1)	0.030(5)
<i>O5</i>	<i>4a</i>	<i>0.5</i>	<i>0.673(1)</i>	<i>0.131(1)</i>	<i>0.034(4)</i>
O6	4a	0.5	0.553(2)	0.369(2)	0.015(6)
O6	4a	0.5	0.556(1)	0.365(1)	0.031(5)
<i>O6</i>	<i>4a</i>	<i>0.5</i>	<i>0.549(1)</i>	<i>0.367(1)</i>	<i>0.026(4)</i>
O7	8b	0.307(1)	0.824(1)	0.419(1)	0.019(4)
O7	8b	0.3022(7)	0.8277(8)	0.4199(9)	0.017(3)
<i>O7</i>	<i>8b</i>	<i>0.3050(6)</i>	<i>0.8252(6)</i>	<i>0.4215(7)</i>	<i>0.016(2)</i>
O8	8b	0.228(1)	0.592(1)	0.105(1)	0.017(4)
O8	8b	0.2324(7)	0.5931(8)	0.1013(9)	0.014(3)
<i>O8</i>	<i>8b</i>	<i>0.2328(6)</i>	<i>0.5935(6)</i>	<i>0.1049(7)</i>	<i>0.012(2)</i>
O9	8b	0.276(1)	0.431(1)	0.101(1)	0.020(4)
O9	8b	0.2893(8)	0.4322(8)	0.100(1)	0.022(3)
<i>O9</i>	<i>8b</i>	<i>0.2807(6)</i>	<i>0.4317(6)</i>	<i>0.1028(8)</i>	<i>0.017(2)</i>
O10	8b	0.282(1)	0.653(1)	0.414(1)	0.017(4)
O10	8b	0.2906(8)	0.6539(9)	0.4124(9)	0.017(3)
<i>O10</i>	<i>8b</i>	<i>0.2846(6)</i>	<i>0.6538(7)</i>	<i>0.4156(7)</i>	<i>0.013(2)</i>

O11	8b	0.208(1)	0.496(1)	0.263(1)	0.027(5)
O11	8b	0.2190(8)	0.493(1)	0.263(1)	0.022(3)
<i>O11</i>	<i>8b</i>	<i>0.2174(7)</i>	<i>0.4962(8)</i>	<i>0.2659(9)</i>	<i>0.021(3)</i>
O12	8b	0.249(1)	0.755(1)	0.253(1)	0.015(4)
O12	8b	0.2457(8)	0.7519(9)	0.255(1)	0.019(4)
<i>O12</i>	<i>8b</i>	<i>0.2497(6)</i>	<i>0.7531(7)</i>	<i>0.2563(8)</i>	<i>0.017(3)</i>
O13	8b	0.403(1)	0.727(1)	0.308(1)	0.021(4)
O13	8b	0.4048(8)	0.7386(8)	0.304(1)	0.016(3)
<i>O13</i>	<i>8b</i>	<i>0.4046(7)</i>	<i>0.7274(7)</i>	<i>0.3099(8)</i>	<i>0.021(2)</i>
O14	8b	0.359(1)	0.548(1)	0.213(1)	0.018(5)
O14	8b	0.3627(8)	0.5532(9)	0.2121(9)	0.024(3)
<i>O14</i>	<i>8b</i>	<i>0.3635(7)</i>	<i>0.5498(7)</i>	<i>0.2107(7)</i>	<i>0.024(3)</i>
Ow1	4a	0.5	0.438(3)	0.167(2)	0.06(1)
Ow1	4a	0.5	0.452(2)	0.133(2)	0.060(7)
<i>Ow1</i>	<i>4a</i>	<i>0.5</i>	<i>0.447(2)</i>	<i>0.153(2)</i>	<i>0.071(7)</i>

Tableau AI.31 : Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents (\AA^2) des molécules d'amines des composés CnU5P4.

Atome	Wyck.	Occ.	x	y	z	U
N1	4a		0.5	0.673(2)	-0.090(2)	0.021(8)
N1	4a		0.500(3)	1.073(2)	0.772(3)	0.12(1)
<i>N1</i>	<i>4a</i>		<i>0</i>	<i>0.836(2)</i>	<i>0.417(2)</i>	<i>0.045(6)</i>
C1	4a	0.5	0.5	0.823(5)	-0.186(5)	0.01(2)
C1	4a	0.5	0.5	1.008(3)	0.725(4)	0.03(2)
<i>C1</i>	<i>4a</i>	<i>0.5</i>	<i>0.02(2)</i>	<i>0.741(6)</i>	<i>0.374(7)</i>	<i>0.21(5)</i>
C2	8b	0.5	0.47928	0.912(2)	0.723(3)	0.03(1)
<i>C2</i>	<i>4a</i>		<i>0</i>	<i>0.681(4)</i>	<i>0.308(4)</i>	<i>0.10(2)</i>
C3	4a	0.5	0.5	0.892(4)	0.748(5)	-0.01(1)
C3	4a	0.5	0.5	0.747(3)	-0.180(3)	0.02(1)
<i>C3</i>	<i>4a</i>		<i>0</i>	<i>0.582(4)</i>	<i>0.270(5)</i>	<i>0.15(2)</i>
C4	4a		0.5	0.851(4)	-0.173(4)	0.07(1)
<i>C4</i>	<i>4a</i>	<i>0.5</i>	<i>0</i>	<i>0.546(6)</i>	<i>0.172(6)</i>	<i>0.07(2)</i>
<i>C5</i>	<i>4a</i>		<i>0</i>	<i>0.453(4)</i>	<i>0.161(3)</i>	<i>0.09(1)</i>
N2	4a	0.5	0.5	-0.024(6)	0.772(7)	0.07(3)
N2	4a		0.5	0.691(4)	-0.098(5)	0.07(1)
<i>N2</i>	<i>4a</i>	<i>0.5</i>	<i>0</i>	<i>0.371(4)</i>	<i>0.172(5)</i>	<i>0.07(2)</i>
Ow2	4a		0.5	0.122(3)	0.635(3)	0.08(1)
<i>Ow2</i>	<i>4a</i>	<i>0.5</i>	<i>0</i>	<i>0.377(4)</i>	<i>0.429(4)</i>	<i>0.09(2)</i>

Tableau AI.32 : coefficients d'agitation thermique anisotropes des atomes lourds (U,V) des composés CnU5P4.

Atome	U11	U22	U33	U12	U13	U23
U1	0.0239(7)	0.0021(5)	0.0190(5)	-0.0001(5)	-0.0001(8)	-0.0004(5)
U1	0.0203(4)	0.0098(3)	0.0068(3)	-0.0011(3)	-0.0011(3)	0.0004(4)
<i>U1</i>	<i>0.0175(3)</i>	<i>0.0087(3)</i>	<i>0.0086(3)</i>	<i>-0.0010(2)</i>	<i>-0.0007(3)</i>	<i>0.0004(3)</i>
U2	0.0247(6)	0.0006(5)	0.0217(6)	0.0010(5)	0.0036(6)	-0.0001(5)
U2	0.0175(3)	0.0090(3)	0.0071(3)	0.0011(3)	0.0005(3)	0.0002(4)
<i>U2</i>	<i>0.0175(3)</i>	<i>0.0073(3)</i>	<i>0.0091(3)</i>	<i>0.0012(2)</i>	<i>0.0010(3)</i>	<i>0.0000(3)</i>
U3	0.022(1)	0.0027(7)	0.0131(6)	0.00000	0.00000	-0.0031(7)
U3	0.0154(5)	0.0149(5)	0.0135(5)	0.00000	0.00000	-0.0024(4)
<i>U3</i>	<i>0.0132(5)</i>	<i>0.0150(4)</i>	<i>0.0141(4)</i>	<i>0.00000</i>	<i>0.00000</i>	<i>-0.0019(4)</i>
P1	0.025(4)	0.009(4)	0.022(4)	-0.002(4)	0.002(4)	-0.004(3)
P1	0.019(3)	0.013(3)	0.009(3)	0.000(2)	0.000(2)	0.000(2)
<i>P1</i>	<i>0.014(2)</i>	<i>0.010(2)</i>	<i>0.009(2)</i>	<i>-0.001(2)</i>	<i>0.000(2)</i>	<i>-0.002(2)</i>
P2	0.030(6)	0.006(4)	0.020(4)	0.001(4)	-0.006(3)	0.001(3)
P2	0.018(3)	0.008(2)	0.013(3)	-0.002(2)	0.001(2)	0.000(2)
<i>P2</i>	<i>0.024(3)</i>	<i>0.010(2)</i>	<i>0.010(2)</i>	<i>0.001(2)</i>	<i>0.001(2)</i>	<i>0.000(2)</i>

Tableau AI.33 : Principales distances inter atomiques (Å) du composé C3U5P4.

U1—O1	1.740(15)	P1—O8	1.539(16)
U1—O2	1.762(15)	P1—O9	1.556(15)
U1—O7	2.404(14)	P1—O11	1.515(16)
U1—O8	2.462(13)	P1—O14	1.490(17)
U1—O9	2.476(13)	P2—O7	1.534(15)
U1—O10	2.396(14)	P2—O10	1.549(16)
U1—O11	2.308(13)	P2—O12	1.573(16)
U2—O3	1.659(15)	P2—O13	1.474(18)
U2—O4	1.721(15)	O1—N1v	2.952(22)
U2—O7	2.518(13)	O5—N1	2.792(37)
U2—O8	2.381(14)	O14—Ow1	2.715(28)
U2—O9	2.352(14)	N1—C1	2.429(74)
U2—O10	2.516(13)	C1—C3	1.287(90)
U2—O12	2.221(13)	C1—N2	2.194(109)
U3—O5	1.774(26)	C3—N2	1.208(101)
U3—O6	1.731(26)	N2—Ow2	2.700(96)
U3—O13	2.378(14)		
U3—O13	2.378(14)		
U3—O14	2.352(15)		
U3—O14	2.352(15)		
U3—Ow1	2.558(39)		

Tableau AI.34 : Principales distances inter atomiques (Å) du composé C4U5P4.

U1—O1	1.772(12)	P1—O8	1.573(12)
U1—O2	1.772(12)	P1—O9	1.547(13)
U1—O7	2.366(11)	P1—O11	1.503(14)
U1—O8	2.431(12)	P1—O14	1.488(13)
U1—O9	2.473(13)	P2—O7	1.554(12)
U1—O10	2.392(12)	P2—O10	1.550(13)
U1—O11	2.304(13)	P2—O12	1.562(14)
U2—O3	1.767(12)	P2—O13	1.513(14)
U2—O4	1.757(12)	O1—N2v	2.993(37)
U2—O7	2.516(12)	O5—N2	2.858(66)
U2—O8	2.335(11)	O14—Ow1	2.747(21)
U2—O9	2.371(11)	N1—C1	1.086(55)
U2—O10	2.551(12)	C2—C1	1.363(48)
U2—O12	2.234(13)	C2—C3	2.623(51)
U3—O5	1.808(13)	C4—C3	1.438(69)
U3—O6	1.780(13)	N2—C4	2.414(79)
U3—O13	2.376(12)		
U3—O13	2.376(12)		
U3—O14	2.337(12)		
U3—O14	2.337(12)		
U3—Ow1	2.686(27)		

Tableau AI.35 : Principales distances inter atomiques (Å) du composé C5U5P4.

U1—O1	1.758(9)	P2—O7	1.549(10)
U1—O2	1.756(9)	P2—O10	1.548(10)
U1—O7	2.391(8)	P2—O12	1.548(11)
U1—O8	2.478(9)	P2—O13	1.516(12)
U1—O9	2.51(1)	O1—N1	2.864(18)
U1—O10	2.406(10)	O5—N1	2.801(29)
U1—O11	2.268(12)	O5—N2	2.802(58)
U2—O3	1.786(11)	O13—Ow2	2.989(48)
U2—O4	1.761(9)	O14—Ow1	2.664(20)
U2—O7	2.509(9)	N1—C1	1.468(109)
U2—O8	2.364(8)	N1—C1	1.468(109)
U2—O9	2.363(8)	N1—C2	2.582(61)
U2—O10	2.509(9)	C1—C1	0.621(439)
U2—O12	2.272(10)	C1—C2	1.239(126)
U3—O5	1.754(13)	C1—C3	2.612(109)
U3—O6	1.781(13)	C2—C3	1.462(79)
U3—O13	2.35(1)	C2—C4	2.584(97)
U3—O13	2.35(1)	C3—C4	1.376(102)
U3—O14	2.327(11)	C3—C5	2.290(78)
U3—O14	2.327(11)	C4—C5	1.3(1)
U3—Ow1	2.578(27)	C4—N2	2.431(100)
P1—O8	1.553(10)	C5—N2	1.148(79)
P1—O9	1.546(10)		
P1—O11	1.511(12)		
P1—O14	1.495(11)		

Tableau AI.36 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement structural des C2U1P2

		C2U1P2
Données cristallographiques		
Système cristallin	Triclinique	
Groupe d'espace	P_{-1}	
Paramètres de maille (Å)		
a	5.5737(1)	
b	5.6420(1)	
c	9.6856(1)	
α	76.850(1)	
β	60.940(1)	
γ	75.484(1)	
Volume (Å ³)	255.718(7)	
Z	1	
$F(000)$	222	
Collectes d'intensités		
domaine angulaire θ (°)	2.19 – 32.27	
Espace réciproque exploré	$-8 \leq h \leq 8$	
	$-8 \leq k \leq 8$	
	$-14 \leq l \leq 14$	
No. de réflexions mesurées	19548	
No. de réflexions indépendantes	1820	
Redondance	10.741	
No. de réflexions uniques	1820	
Absorption μ (MoK α) (mm ⁻¹)	16.209	
$R(F^2)_{\text{int}}$	0.0475	
Affinement		
No. de paramètres	105	
$R(F)$ obs/all	0.0140/0.0140	
w $R(F)$ obs/all	0.0139/0.0139	
Max, min $\Delta\rho$ (e. Å ⁻³)	0.65/-1.42	

Tableau AI.37 : Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents (Å²) du squelette inorganique du composé C2U1P2.

Atome	Wyck.	Occ.	x	y	z	U
U1	1e		0.5	0.5		0,00375(4)
P1	2i		0.7818(1)	-0.2102(1)	0.19094(7)	0,0056(2)
O1	2i		0.6772(3)	-0.2316(4)	0.3519(2)	0,0137(7)
O2	2i		1.1028(3)	-0.3557(3)	0.1654(2)	0,0094(6)
O3	2i		0.6765(4)	0.0910(4)	0.1291(2)	0,0288(8)
O4	2i		0.3207(4)	0.3490(5)	-0.1183(3)	0,031(1)

Tableau AI.38 : Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents (\AA^2) des molécules d'amines du composé C2U1P2.

Atome	Wyck.	Occ.	x	y	z	U
C1	2i		0.9577(5)	0.1377(5)	0.4549(3)	0,0115(9)
H1	2i		0.875(6)	0.161(6)	0.372(4)	0.015(7)
Hn1	2i	0.5	1.134(9)	0.167(9)	0.414(5)	0.02(1)
Hn2	2i	0.5	0.80(1)	0.27(1)	0.511(7)	0.00(1)
N1	2i	0.5	1.1869(9)	0.212(1)	0.4148(5)	0.0080(8)
N2	2i	0.5	0.7689(8)	0.3520(9)	0.5540(5)	0.0092(7)
H2	2i	0.5	1.14(1)	0.35(2)	0.367(8)	0.03(2)
H3	2i	0.5	1.36(1)	0.06(1)	0.387(7)	0.02(2)
H4	2i	0.5	1.23(1)	0.23(1)	0.495(8)	0.02(2)
H5	2i	0.5	0.60(1)	0.35(1)	0.588(7)	0.02(2)
H6	2i	0.5	0.70(1)	0.53(1)	0.507(8)	0.03(2)
H7	2i	0.5	0.86(1)	0.33(1)	0.633(7)	0.01(1)

Tableau AI.39 : coefficients d'agitation thermique anisotropes du composé C2U1P2.

Atome	U11	U22	U33	U12	U13	U23
U1	0.00387(5)	0.00342(5)	0.00381(6)	-0.00154(4)	-0.00085(4)	-0.00021(4)
P1	0.0052(2)	0.0065(3)	0.0053(3)	-0.0026(2)	-0.0011(2)	-0.0008(2)
O1	0.0096(7)	0.0192(9)	0.0046(8)	-0.0023(7)	0.0007(6)	0.0004(7)
O2	0.0069(7)	0.0114(8)	0.0078(8)	-0.0026(6)	-0.0009(6)	-0.0014(7)
O3	0.0189(9)	0.0105(9)	0.027(1)	0.0040(8)	0.0101(9)	0.0120(8)
O4	0.0175(9)	0.062(2)	0.034(1)	-0.025(1)	0.0092(9)	-0.037(1)
C1	0.009(1)	0.010(1)	0.014(1)	-0.0039(9)	-0.0026(9)	0.0011(9)

Tableau AI.40 : Principales distances inter atomiques (\AA) du composé C2U1P2.

U1—O2i	2.279(1)	C1—C1vii	1.509(3)
U1—O2ii	2.279(1)	C1—N1	1.468(7)
U1—O3	2.226(2)	C1—N2	1.509(5)
U1—O3iii	2.226(2)		
U1—O4	2.210(3)		
U1—O4iii	2.210(3)		
P1—O1	1.521(2)		
P1—O2	1.543(2)		
P1—O3	1.528(2)		
P1—O4iv	1.524(3)		

Tableau AI.41 : Valence de liaison des atomes dans le composé C2U1P2

atome	valence de liaison
U	4,28(1)
P	5,08(2)
O1	1,298(6)
O2	1,859(6)
O3	2,007(8)
O4	2,05(1)

ANNEXE II : Données de synthèses
Tableau AII.1 : mode opératoire des synthèses des carnotites dans le système uranyle-vanadates-amines de la littérature

amine			uranyle	V ₂ O ₅	U/V	H ₂ O	U/amine	acide/amine	pH	
nom	qté (mg)	qté (mmol)	qté (mg)	qté (mg)	(mol/mol)	qté (ml)	(mol/mol)	(mol/mol)	debut	Temps
C2	90,2	1,5	301,3	54,6	1	15,1	2/5	0	2	30 jours
C2	90,2	1,5	301,3	54,6	1	15,1	2/5	2	2	48 heures
C3	111,2	1,5	301,3	54,6	1	15,1	2/5	2	2	48 heures
1,4-dimethylpiperazine	150,3	1,5	301,3	54,6	1	15,1	2/5	2	2	48 heures

Tableau AII.2: mode opératoire des synthèses basiques dans le système uranyle-vanadates-diamines linéaires

amine				uranyle	V ₂ O ₅	U/V	H ₂ O	U/amine	taux remplissage bombe (%)
nom	qté (ml)	sol° (mol/L)	qté (mol)	qté (mg)	qté (mg)	(mol/mol)	qté (ml)	(mol/mol)	
C2	2,5	0,2	0,001	100,4	18,1	1	2,5	0,2	21,74
C3	2,5	0,2	0,001	100,4	18,1	1	2,5	0,2	21,74
C4	2,5	0,2	0,001	100,4	18,1	1	2,5	0,2	21,74
C5	2,5	0,2	0,001	100,4	18,1	1	2,5	0,2	21,74
C6	2,5	0,2	0,001	100,4	18,1	1	2,5	0,2	21,74
C7	2,5	0,2	0,001	100,3	18,1	1	2,5	0,2	21,74
C8	2,5	0,2	0,001	100,5	18,1	1	2,5	0,2	21,74
C9	2,5	0,2	0,001	100,5	18,1	1	2,5	0,2	21,74
C10	2,5	0,2	0,001	100,5	18,1	1	2,5	0,2	21,74

Tableau AII.3 : mode opératoire des synthèses acides dans le système uranyle-vanadates-diamines linéaires

amine				uranyle	V ₂ O ₅	U/V	acide HCl			U/amine	acide/amine	pH	taux remplissage bombe (%)
nom	qté (ml)	sol° (mol/L)	qté (mol)	qté (mg)	qté (mg)	(mol/mol)	sol° (mol/L)	qté (ml)	qté (mol)	(mol/mol)	(mol/mol)	debut	
C2	2,5	0,2	0,001	100,4	36,4	1	0,4	2,5	0,001	0,2	5	1	21,74
C3	2,5	0,2	0,001	100,4	36,4	1	0,4	2,5	0,001	0,2	5	2	21,74
C4	2,5	0,2	0,001	100,4	36,4	1	0,4	2,5	0,001	0,2	5	2	21,74
C5	2,5	0,2	0,001	100,4	36,4	1	0,4	2,5	0,001	0,2	5	2	21,74
C6	2,5	0,2	0,001	100,4	36,4	1	0,4	2,5	0,001	0,2	5	2	21,74
C7	2,5	0,2	0,001	100,3	36,4	1	0,4	2,5	0,001	0,2	5	2	21,74
C8	2,5	0,2	0,001	100,5	36,4	1	0,4	2,5	0,001	0,2	5	2	21,74
C9	2,5	0,2	0,001	100,5	36,4	1	0,4	2,5	0,001	0,2	5	2	21,74
C10	2,5	0,2	0,001	100,5	36,4	1	0,4	2,5	0,001	0,2	5	1	21,74

Tableau AII. 4 : Mode opératoire des expériences de stabilité en solution de C4U5V4 avec NH_4^+ ou dans l'eau.

verrerie	bécher 100ml	bécher 100ml	ballon à fond plat
solution d'échange			
ion échangé	NH_4^+	H_2O	NH_4^+
concentration (mol/L)	2		2
nombre de mol d'ion échangé	0,2		0,5
volume sol° versé (ml)	100	100	250
expérience			
poudre échangée	C4U5V4		
masse C4U5V4 (mg)	200	200	200
nombre de mol réactif	0,000102	0,000102	0,000102
Ion échangé (mol)/Réactif(mol)	1961	0	4902
couleur solution départ	vert foncé	vert foncé	vert foncé
couleur solution pendant l'expérience	vert jaune	jaune	jaune
température (°C)	Ambiante (20°C)	85	85
temps (jours)	2	2	4
agitation	oui	oui	oui
produit final	carnotite NH_4^+	carnotite NH_4^+	carnotite NH_4^+

Tableau AII.5 : mode opératoire des synthèses acides dans le système uranyle-vanadates-monoamine

amine			uranyle	V ₂ O ₅	U/V	acide HCl			U/amine	acide/amine	pH	taux remplissage bombe (%)	
nom	qté (ml)	sol° (mol/L)	qté (mol)	qté (mg)	qté (mg)	(mol/mol)	sol° (mol/L)	qté (ml)	qté (mol)	(mol/mol)	(mol/mol)	debut	
Diméthylamine	5	0,2	0,001	100,4	18,1	1	0,4	2,5	0,001	0,2	5	1,4	43,48
Pyridine	5	0,2	0,001	100,4	18,1	1	0,4	2,5	0,001	0,2	5	3	43,48
Cyclohexylamine	5	0,2	0,001	100,4	18,1	1	0,4	2,5	0,001	0,2	5	3	43,48
Tertiobutylamine	5	0,2	0,001	100,4	18,1	1	0,4	2,5	0,001	0,2	5	3	43,48
Tetraméthylamine	5	0,2	0,001	100,4	18,1	1	0,4	2,5	0,001	0,2	5	1,6	43,48
Isopropylamine	5	0,2	0,001	100,3	18,1	1	0,4	2,5	0,001	0,2	5	3	43,48

Tableau AII.6 : mode opératoire des synthèses acides dans le système uranyle-phosphates

amine				uranyle	acide H ₃ PO ₄			acide HNO ₃			U/amine	acide/amine	pH	taux remplissage bombe (%)
nom	qté (ml)	sol°(mol/L)	qté (mol)	qté (mg)	sol°(mol/L)	qté (ml)	U/P	sol°(mol/L)	qté (ml)	qté (mol)	(mol/mol)	(mol/mol)	debut	
C2	5	0,2	0,0010000	100,4	1	5	0,04	1	5	0,005	0,20	5,00	1	65,22
C3	5	0,2	0,0010000	100,4	1	5	0,04	1	5	0,005	0,20	5,00	1	65,22
C4	5	0,2	0,0010000	100,4	1	5	0,04	1	5	0,005	0,20	5,00	1	65,22
C5	5	0,2	0,0010000	100,4	1	5	0,04	1	5	0,005	0,20	5,00	1	65,22
C6	5	0,2	0,0010000	100,4	1	5	0,04	1	5	0,005	0,20	5,00	1	65,22
C7	5	0,2	0,0010000	100,3	1	5	0,04	1	5	0,005	0,20	5,00	1	65,22
C8	5	0,2	0,0010000	100,5	1	5	0,04	1	5	0,005	0,20	5,00	1	65,22
C9	5	0,2	0,0010000	100,5	1	5	0,04	1	5	0,005	0,20	5,00	1	65,22
C10	5	0,2	0,0010000	100,5	1	5	0,04	1	5	0,005	0,20	5,00	1	65,22

Tableau AII.7 : mode opératoire des synthèses basiques dans le système uranyle-phosphates

amine				uranyle	acide H ₃ PO ₄			acide HNO ₃			U/amine	acide/amine	pH	taux remplissage bombe (%)
nom	qté (ml)	sol°(mol/L)	qté (mol)	qté (mg)	sol°(mol/L)	qté (ml)	U/P	sol°(mol/L)	qté (ml)	qté (mol)	(mol/mol)	(mol/mol)	debut	
C2	2	14,5	0,0290	100,3	1	5	0,04	1	5	0,005	0,01	0,17	10,46	52,17
C3	2	11,8	0,0236	100,2	1	5	0,04	1	5	0,005	0,01	0,21	10,93	52,17
C4	2	11,65	0,0233	100,2	1	5	0,04	1	5	0,005	0,01	0,21	11	52,17
C5	2	8,55	0,0171	100,2	1	5	0,04	1	5	0,005	0,01	0,29	10,63	52,17
C6	2	8,835	0,0176	100,4	1	5	0,04	1	5	0,005	0,01	0,28	11,16	52,17
C7	2	7,865	0,0157	100,4	1	5	0,04	1	5	0,005	0,01	0,32	10,99	52,17
C8	2	8,25	0,0165	100,5	1	5	0,04	1	5	0,005	0,01	0,30	10,93	52,17
C9	2	7,11	0,0142	100,5	1	5	0,04	1	5	0,005	0,01	0,35	6,62	52,17
C10	2	2,91	0,0058	100,4	1	5	0,04	1	5	0,005	0,03	0,86	2	52,17

Tableau AII.8 : mode opératoire des synthèses neutres dans le système uranyle-phosphates

amine				uranyle	acide H ₃ PO ₄			acide HNO ₃			U/amine	acide/amine	pH	taux remplissage bombe (%)
nom	qté (ml)	sol°(mol/L)	qté (mol)	qté (mg)	sol°(mol/L)	qté (ml)	U/P	sol°(mol/L)	qté (ml)	qté (mol)	(mol/mol)	(mol/mol)	debut	
C2	0,59	14,5	0,0085	100,3	1	5	0,04	1	5	0,005	0,02	0,58	7,07	46,04
C3	0,56	11,8	0,0066	100,6	1	5	0,04	1	5	0,005	0,03	0,76	6,91	45,91
C4	0,679	g	0,0077	100,3	1	5	0,04	1	5	0,005	0,03	0,65	7,02	46,43
C5	0,77	8,55	0,0065	100,4	1	5	0,04	1	5	0,005	0,03	0,76	6,91	46,83

ANNEXE III : Spectres infrarouge

Le système utilisé est un spectromètre IRTF (spectrométrie Infra-Rouge par Transformée de Fourier) de marque Thermo Nicolet, magna 860. Ce système travaillant dans la gamme du moyen infra-rouge est équipé d'une source Everglo et de deux détecteurs : un détecteur DTGS (Deuterated TriGlycine Sulfate) et un détecteur MCT (Mercure Cadmium Tellure), celui utilisé ici est le MCT qui coupe la longueur d'onde à 600 cm^{-1} .

La technique utilisée emploie un cristal ATR (Attenuated Total Reflexion), matériau fortement réfracteur qui facilite la transmission IR. Le principe de fonctionnement est le suivant : le cristal étant en contact direct avec l'échantillon, la radiation IR qui pénètre le cristal ATR, si l'angle du faisceau incident est inférieur ou égal à l'angle d'admission, se réfléchit alors au moins une fois à l'intérieur de ce cristal avant d'en sortir : c'est la réflexion interne totale. Ceci crée une onde évanescente à la surface du cristal, qui pénètre dans l'échantillon (d'une profondeur variable suivant le matériau du cristal et l'angle d'incidence). Ceci donne alors naissance à un spectre d'absorption IR.

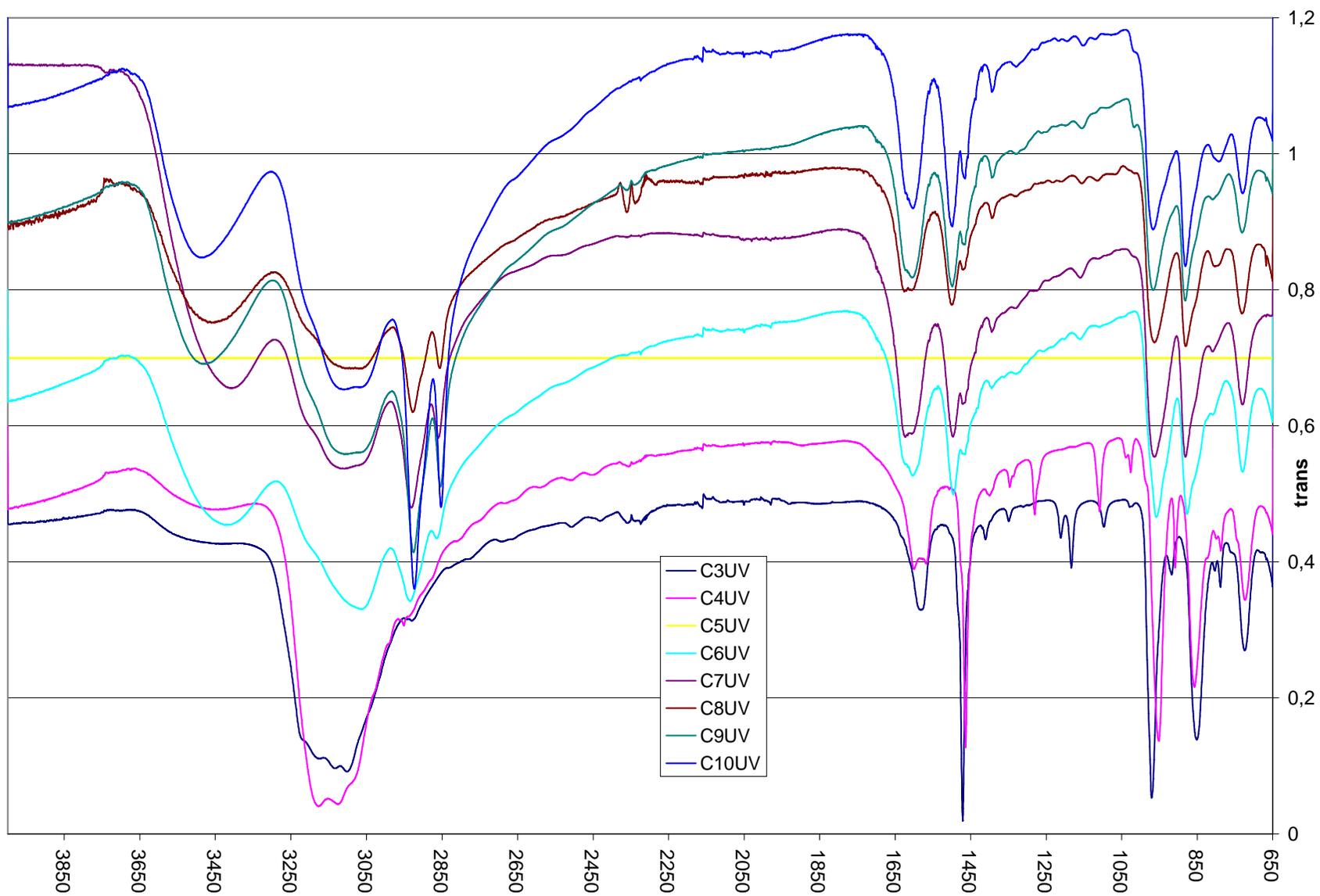


Figure AIII.1 : Spectres infrarouges des composés CnUV

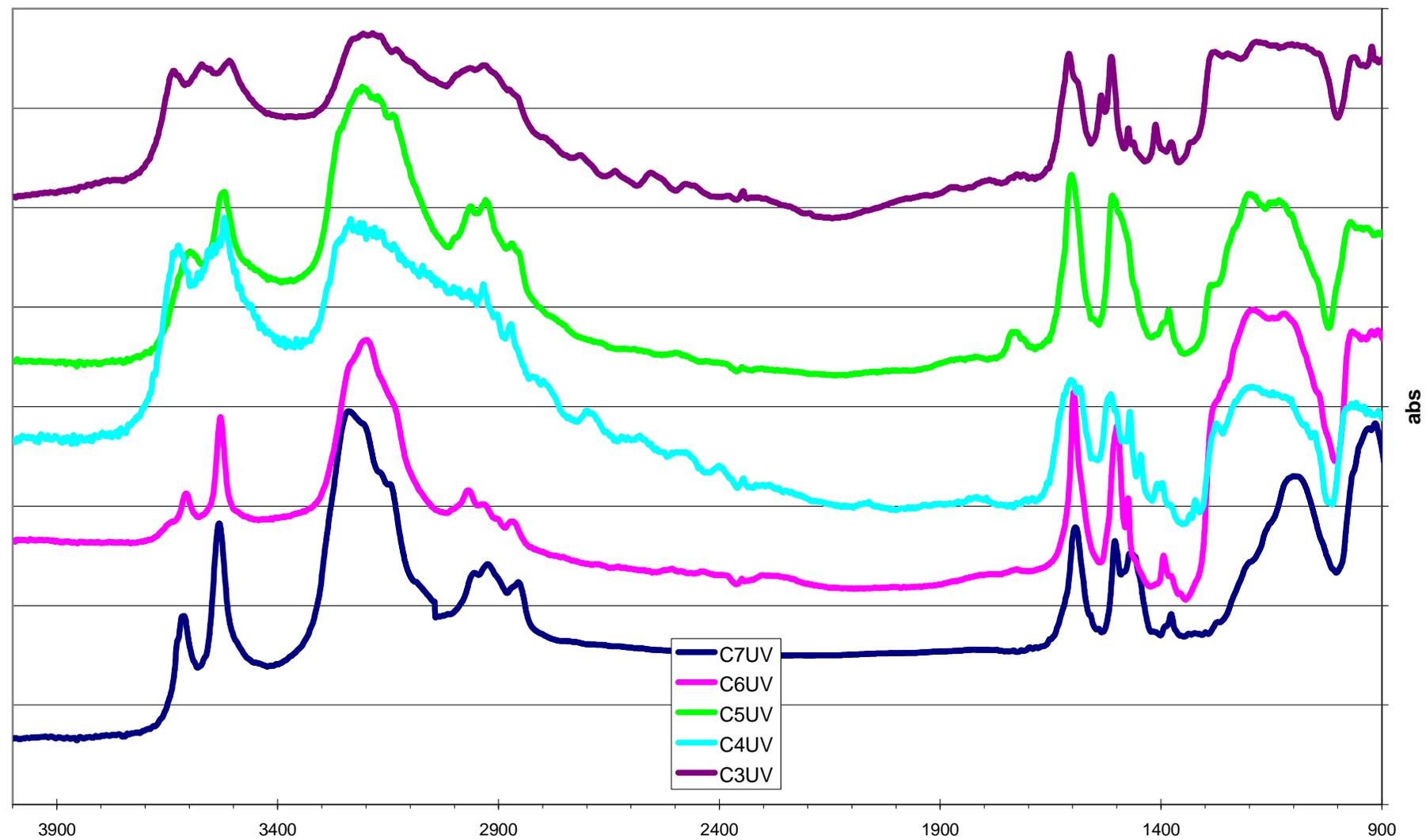


Figure AIII.2 : Spectres infrarouges des composés CnU5V4

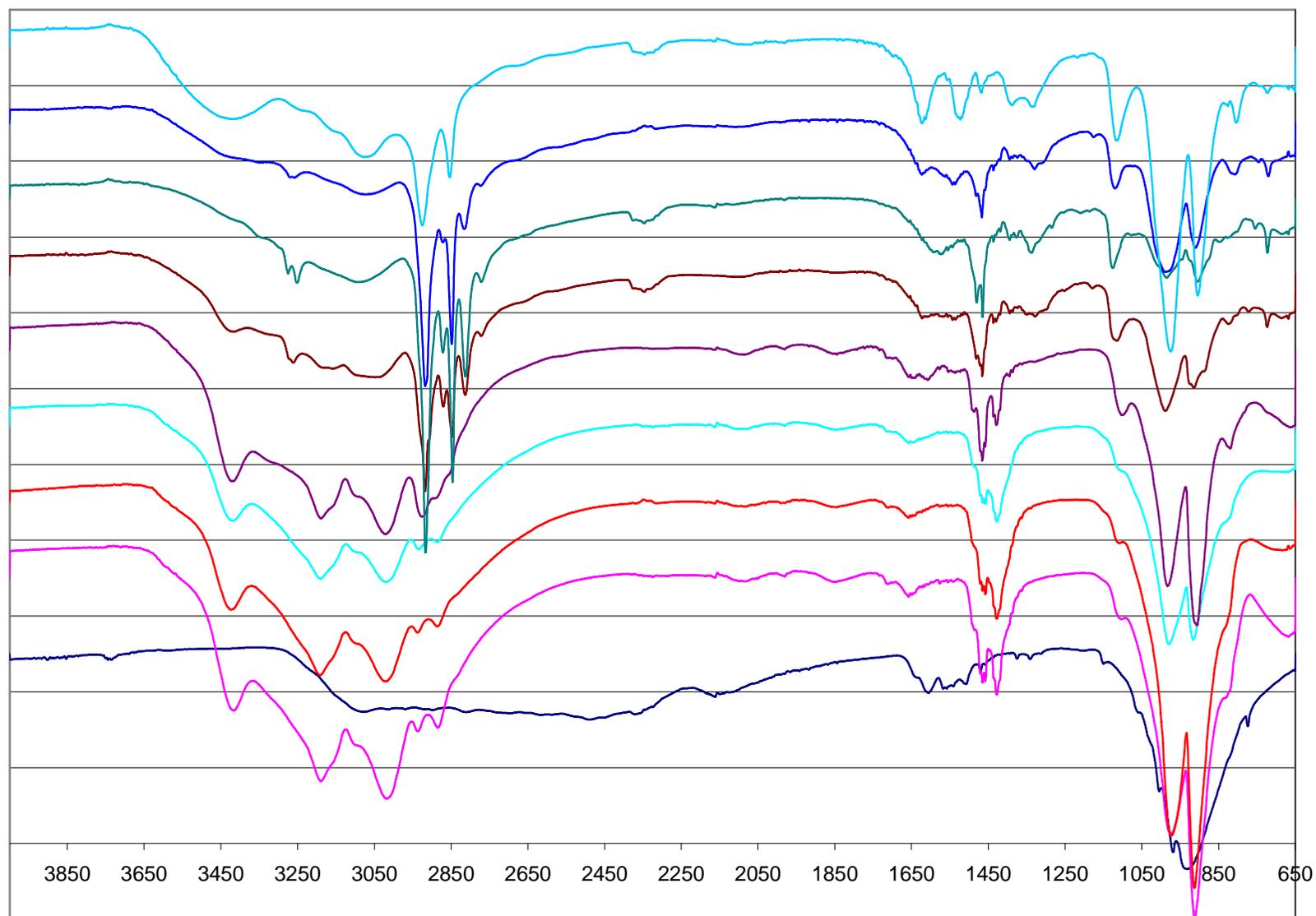


Figure AIII.3 : Spectres infrarouge des composés uranyle-phosphates synthétisés en conditions basiques

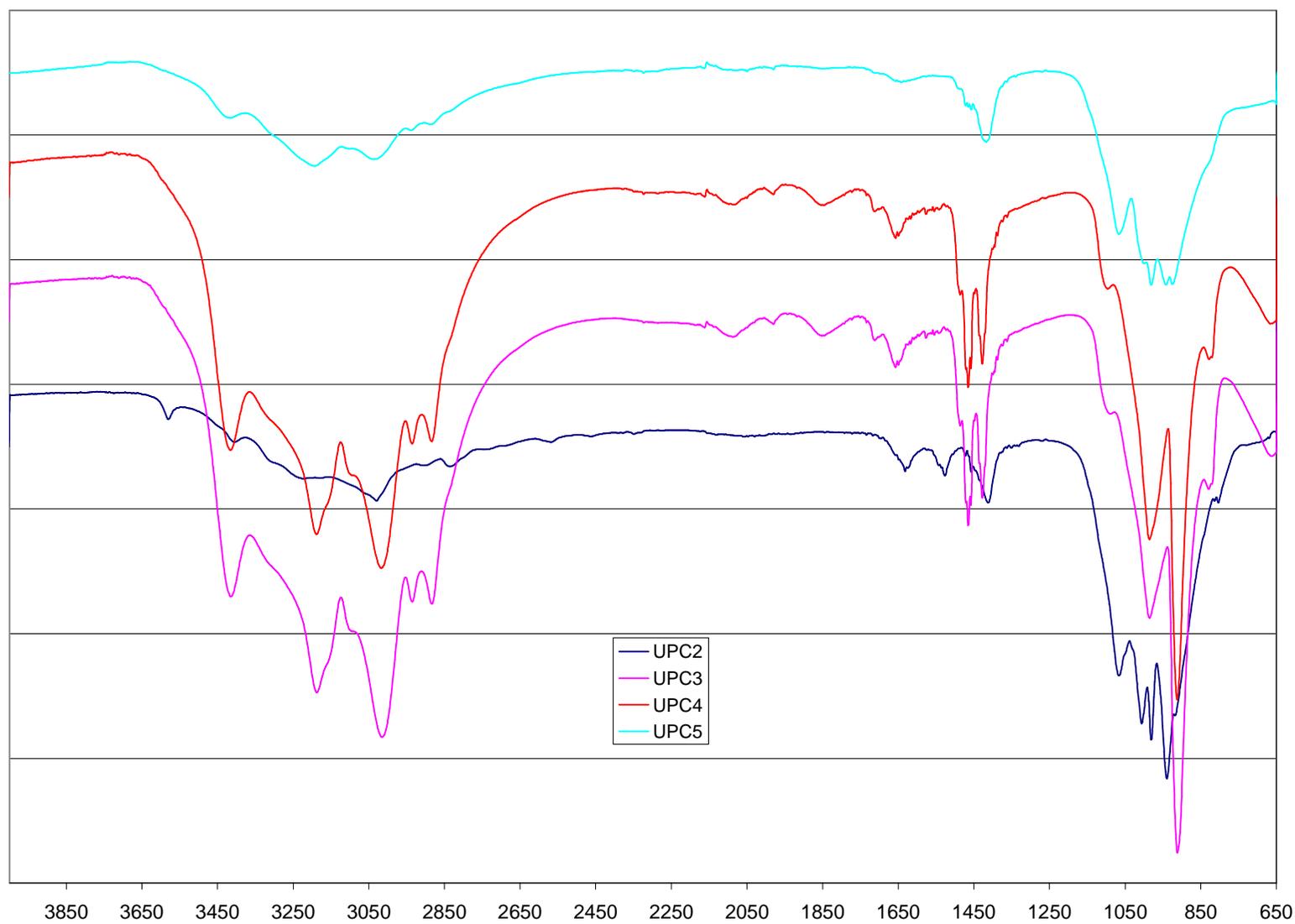


Figure AIII.4 : Spectres infrarouge des composés uranyle-phosphates synthétisés en conditions neutres

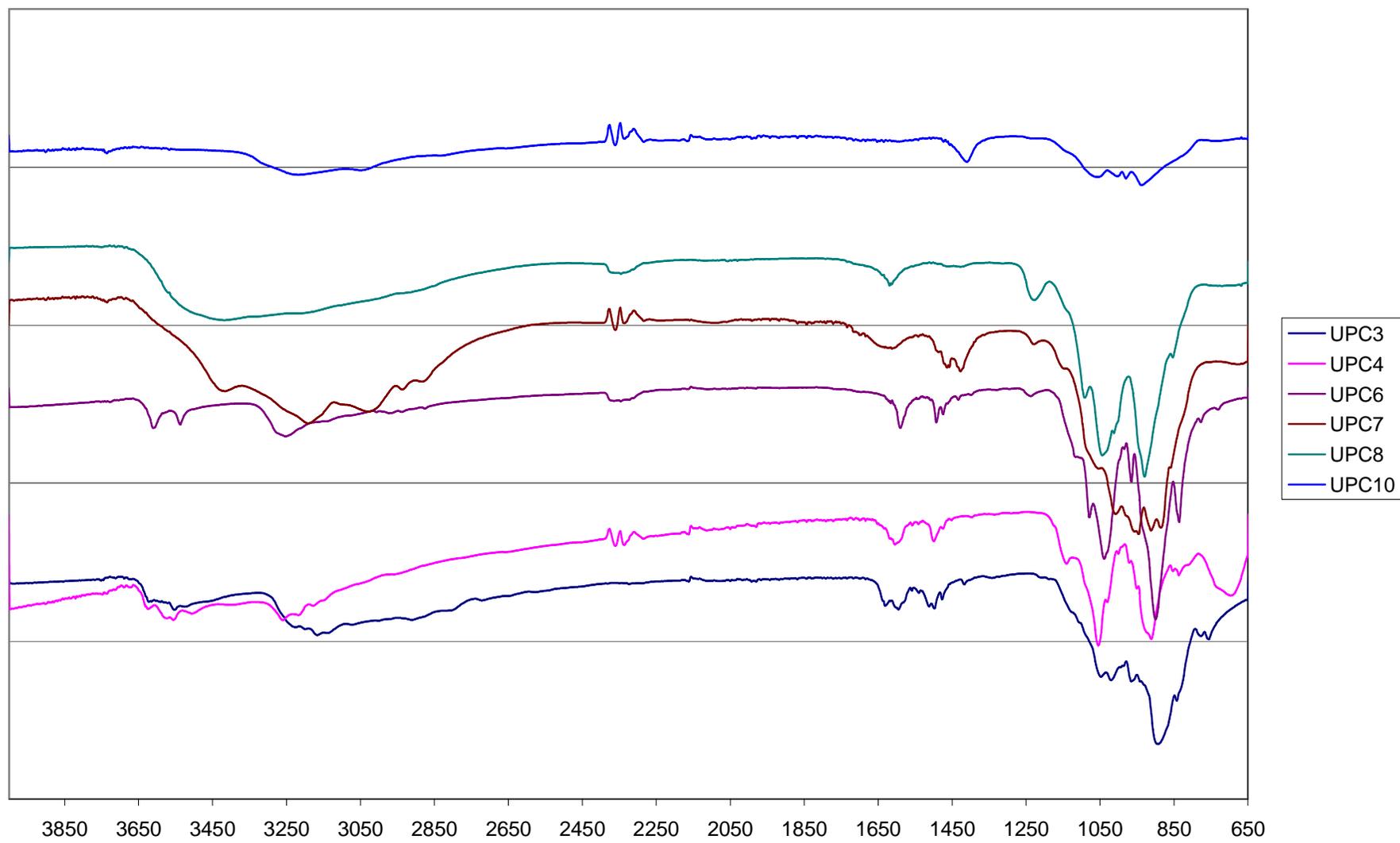


Figure AIII.5 : Spectres infrarouge des composés uranyle-phosphates synthétisés en conditions acides

ANNEXE IV : Techniques de caractérisation

Les déterminations structurales ont été réalisées en utilisant les résultats de la diffraction des rayons X sur monocristal. Ensuite, certaines phases pures ont pu être caractérisées par les méthodes thermiques, ATD-ATG, par spectroscopie infrarouge et par microscopie électronique à balayage.

Diffraction des rayons X sur monocristal

Les structures des composés ont été déterminées par diffraction X sur monocristal, en utilisant des cristaux de formes géométriques simples et de taille suffisante. Ces cristaux sont au préalable triés grâce à un microscope optique et testé pour vérifier leur cristallinité et l'absence de macle. Une taille suffisante est nécessaire pour obtenir de bonnes intensités de diffraction et leur forme géométrique simple (plaquettes) permet d'indexer leurs faces et obtenir une bonne correction d'absorption.



Figure AIV.1 : Cristal de C7UV dans de la graisse sur lamelle de verre

Pour les composés C3UV et C5UV, les données de diffraction ont été collectées au moyen d'un diffractomètre 3 cercles BRUKER équipé d'un détecteur bidimensionnel de type BRUKER SMART APEX II, et la collecte a été optimisée avec une stratégie en Φ and Ω -scan du programme COSMO [COS-1999]. Le temps de pose par photo a été fixé à 20s. Les monocristaux de C4U5V4, C6U5V4, C7U5V4, et les structures obtenues avec les monoamines ont été collectées sur un diffractomètre Bruker SMART CCD 1K, et la collecte a été optimisée avec une stratégie en Ω -scan. La rotation en Ω et le temps d'acquisition des images ont été fixé respectivement à $0,31^\circ$ et 20s. La température de collecte a été fixée à 100K grâce à un jet d'azote

pulsé OXFORD Cryosystems CRYOSTREAM 700. Les intensités de diffraction ont été collectées en utilisant la radiation $\text{MoK}\alpha$ du molybdène ($\lambda_{\text{K}\alpha}=0,71073\text{\AA}$) sélectionnée par un monochromateur graphite.

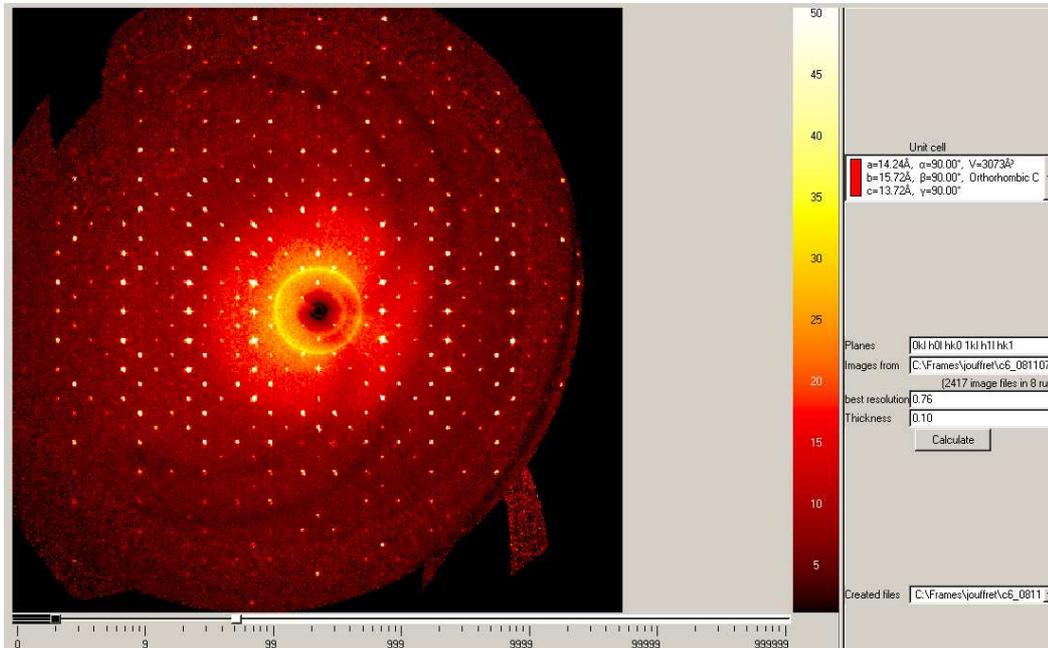


Figure AIV.2: Photos de spots de diffraction après traitement pour avoir la strate $hk0$

La collecte est définie après une première détermination de la maille des monocristaux à partir de 30 images de diffraction avec un balayage en Ω de $0,3^\circ$ et un temps de pose de 20s. Une fois la collecte effectuée, un affinement de ces paramètres est effectué. La collecte est un balayage de la sphère réciproque, pour obtenir les intensités $I \geq 3\sigma(I)$ nécessaires à la résolution de la structure.

Plusieurs corrections sont effectuées par la suite : la correction de Lorentz, de polarisation et du bruit de fond, grâce au programme SAINT [SAI-2001]. Les corrections d'absorption basées sur la morphologie et sur l'indexation des faces ont été réalisées grâce au programme XPREP de la suite SHELXTL [SHE-2001a], suivies d'une correction empirique réalisée avec le programme SADABS [SHE-2001b].

Les structures des composés synthétisés avec les diamines et la diméthylamine ont été déterminées dans le groupe d'espace orthorhombique non-centrosymétrique $Cmc2/1$, tandis que la structure du composé obtenu avec la pyridine a été déterminée dans le groupe d'espace triclinique $P1$. Les positions des atomes lourds (U,V) ont été établies par méthode directe avec le programme SIR97 [ALT-1994].

Les atomes d'oxygène, d'azote et de carbone sont localisés à partir d'une succession d'affinements suivis de synthèses des cartes de Fourier différence. Les derniers cycles d'affinements incluait les positions atomiques et les paramètres de déplacement anisotropiques des atomes, sauf pour les atomes dont le site n'est que partiellement occupé. Enfin, la structure a été affinée par « moindres carrés » en incluant les positions atomiques et les paramètres d'agitation thermique anisotropiques pour les atomes les plus lourds et en se basant sur l'accord entre les facteurs de structure calculés et observés. Les affinements par méthode des « moindres carrés » ont été menés avec le programme JANA2000 [PET-2005]. Les données cristallographiques, les conditions de mesures des intensités et les résultats de l'affinement structural sont donnés dans le tableau suivant pour les différents composés.



Figure AIV. 3 : Tête goniométrique de diffractomètre sur monocristal.

Diffraction des rayons X sur poudre

Les phases sont identifiées à l'aide d'un diffractomètre Huber. Cet appareil permet d'obtenir un diffractogramme par transmission très rapidement, de l'ordre d'une quinzaine de minutes. La longueur d'onde est celle du cuivre $\text{CuK}_{\alpha 1} = 1.54056 \text{ \AA}$.

Afin d'obtenir un diagramme mieux résolu, dans le but d'affiner les paramètres de maille et dans certains cas la structure cristalline, nous avons utilisé un diffractomètre Bruker D8 ADVANCE avec un montage θ/θ (Figure AIV.4), muni d'un détecteur à dispersion d'énergie. Dans cette configuration le porte échantillon est fixe alors que le tube des RX et le détecteur sont mobiles, chacun se déplaçant d'un angle θ autour de l'échantillon. L'avantage de ce montage est que le porte échantillon reste horizontal, ce qui empêche la poudre de s'écouler et facilite le montage d'autres dispositifs expérimentaux autour du porte échantillon, comme un four ou une chambre à atmosphère contrôlée.

L'ensemble de logiciels DIFFRAC^{plus} contient le programme EVA qui permet l'identification des phases présentes dans l'échantillon. Le diagramme mesuré sur le produit

inconnu est comparé de manière informatique à toutes les fiches d'une base de données. La base de données la plus complète à l'heure actuelle (2007) est la *Powder diffraction file* (PDF) de l'ICDD. L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet de distinguer les différentes formes allotropiques d'un même composé et de mettre en évidence les différentes phases présentes dans d'une préparation.

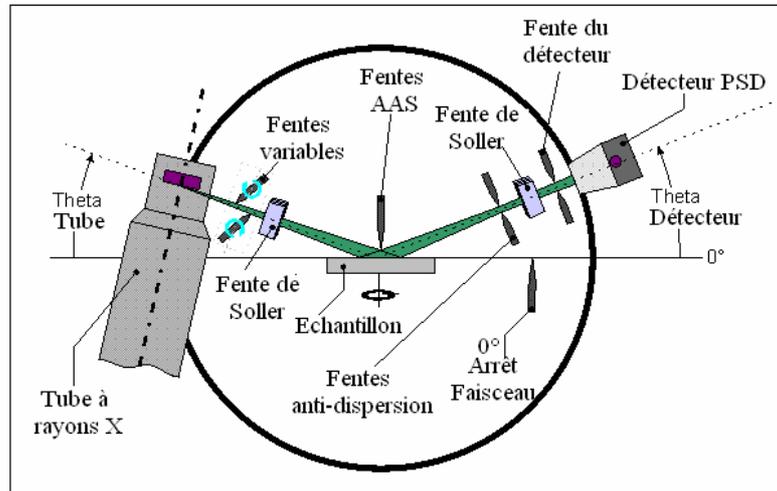


Figure AIV.4 : Schéma d'un diffractomètre BRUKER D8 ADVANCE à montage θ/θ .

Diffraction des rayons X Haute Température sur poudre

L'analyse par diffraction haute température peut être réalisée jusqu'à une température de 1100°C sur un diffractomètre Bruker D8 ADVANCE muni d'un détecteur P.S.D. (Position Sensitive Detector) de type Vântec 1. Cette méthode est complémentaire des méthodes d'analyse thermique. Elle permet de visualiser les changements de phases et consiste à balayer une gamme de température en enregistrant successivement les diffractogrammes correspondants.

ATD-ATG : (Analyse Thermique Différentielle- Analyse thermo gravimétrique)

Afin d'étudier les transformations et décompositions des phases étudiées, nous avons utilisé un analyseur thermique différentiel couplé à une thermogravimétrie Setaram TGA.

L'appareillage permet de travailler jusqu'à 1400 °C sous mélange gazeux et débit ajustable. Nous avons utilisé l'air reconstitué ici à un débit de 5L/h.

L'analyse thermique différentielle (ATD) est utilisée pour déterminer les températures correspondantes aux modifications du matériau en fonction du traitement thermique. Elle consiste à mesurer la différence de température entre un échantillon (T_e) et une référence (T_r)

(matériau inerte thermiquement) en fonction du temps ou de la température, lorsqu'ils sont soumis à une variation programmée de température, sous atmosphère contrôlée (figure 65). D'une manière générale, les transitions de phase et la déshydratation se traduisent par des pics endothermiques. Par contre, la cristallisation, l'oxydation et certaines réactions de décomposition se caractérisent par des pics exothermiques.

L'ATD est associée à une analyse thermogravimétrique (ATG) qui permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Cette variation de masse peut être une perte de masse (telle que la perte de molécules d'eau) ou un gain de masse lors de la fixation de gaz comme un apport d'oxygène au cours d'une oxydation.

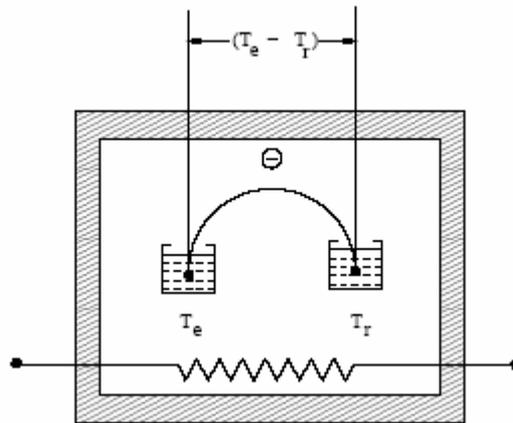


Figure AIV.5 : Enceinte de l'ATD-ATG contenant l'échantillon et le témoin ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Spectrométrie de masse

L'équipement dont dispose le laboratoire est un appareillage mobile Pfeiffer type OMNISTAR™. Dans notre cas cette technique est couplée à l'ATD-ATG. La spectrométrie de masse nous permet d'identifier et de suivre les espèces formées durant la décomposition thermique. Le composé introduit est ionisé par un bombardement électronique, l'ion ainsi obtenu permet la détermination de la masse molaire du composé. Il peut y avoir des ruptures des liaisons chimiques au sein de l'ion, formant ainsi des ions fragments caractéristiques puisque cette dissociation éventuelle se fait selon des mécanismes bien déterminés.

Ces ions fragments sont ensuite séparés en fonction de leur rapport masse/charge par l'application d'un champ magnétique et/ou électrique, puis collectés par un détecteur.

Les Rayons X (ou photons X)

L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons, de revenir à l'état fondamental. Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune. La différence d'énergies entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X.

Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis. Ces photons sont recueillis et classés suivant leurs énergies (EDS) ou leurs longueurs d'onde (WDS) pour donner des informations sur la composition de l'échantillon. Ils sont très pénétrants et sont émis d'une poire d'interaction de l'ordre du micron cube.

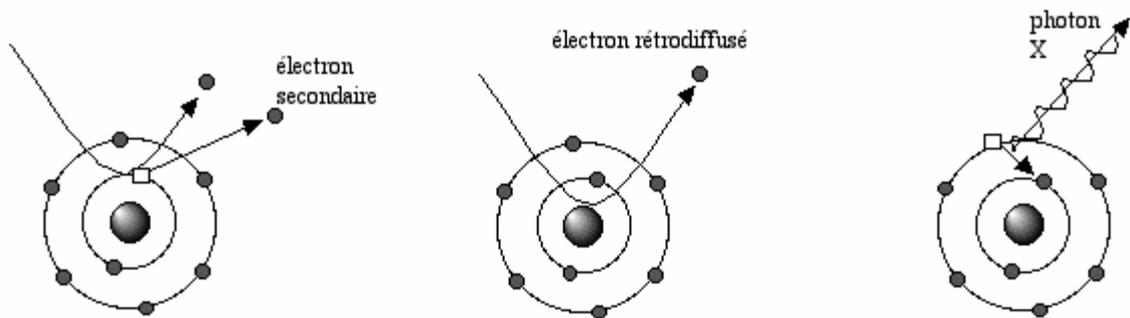


Figure AIV.6 : Emissions détectées par le microscope électronique à balayage muni d'E.D.S.

Calcul des valences de liaisons

Le calcul des valences de liaisons est basé sur les travaux de Brese [BRE-1991].

Si l'on considère i un cation et j un anion, la somme des valences de liaison pour un atome i est égale à :

$$V_i = \sum_j v_{ij}$$

Pour chaque liaison, la valence est calculée à partir de la formule suivante :

$$v_{ij} = \exp\left[\frac{R_{ij} - d_{ij}}{b}\right]$$

Où d_{ij} correspond à la distance entre l'atome i et l'atome j . R_{ij} et b sont des constantes issues des tables.

De manière générale, b vaut $0,37 \text{ \AA}$. Par contre, Burns [BUR-1997] a démontré que dans le cas de l'uranium sous forme uranyle (UO_2^{2+}) avec un degré d'oxydation U^{6+} , $R_{ij} = 2,051 \text{ \AA}$ et $b = 0,519 \text{ \AA}$.

RESUMÉ DE LA THÈSE EN FRANÇAIS

La chimie du solide des composés hybrides organiques inorganiques contenant l'uranium a été récemment enrichie par une multiplication de publications concernant des matériaux bi ou tri dimensionnels. Ce travail porte sur la synthèse hydrothermale de composés des systèmes uranyle-vanadate-amines et uranyle-phosphate-amines. La résolution des structures de ces composés s'est faite par diffraction des rayons X sur monocristal. Leur stabilité thermique a aussi été étudiée. Suivant le pH de la solution, et l'amine utilisée, différentes familles de composés apparaissent. A pH basique, les composés obtenus sont bidimensionnels avec des couches correspondant à celles des phases naturelles, à savoir couches de type carnotite pour les uranyle-vanadates ou de type autunite pour les uranyle-phosphates. A pH acide, des composés à charpente tridimensionnelle sont stabilisés par la présence des amines. Les arrangements résultent de couches uranyle-vanadate ou uranyle-phosphate de type uranophane reliées par des piliers uranyle. Ces arrangements présentent différents rapports U/V ou U/P selon l'isométrie géométrique de la couche uranophane. L'identification de nouveaux isomères géométriques a généré une classification de ces isomères qui permet une comparaison simple et la compréhension de leur formation. Enfin, l'utilisation de l'éthylène diamine dans le système uranyle-phosphate permet la réduction *in situ* de l'uranium (VI) en uranium (IV) et la formation d'un phosphate d'uranium (IV) où les couches uranium-phosphate alternent avec des couches d'éthylène diamine diprotonnée.

ENGLISH SUMMARY OF THE THESIS

Solid state chemistry of hybrid organic-inorganic compounds containing uranium has been enriched recently by a multiplication of papers dealing with two and three dimensional inorganic materials. This work deals with hydrothermal synthesis of compounds in the uranyl-phosphate-amine and uranyl-vanadate-amine systems. Determination of their structure was done by X-ray diffraction on single crystals. Their thermal stability was also studied. According to the pH of the initial solutions, and nature of the amine used, different families of compounds appear. With a basic pH, the obtained compounds are two dimensional with the layers corresponding to those found in naturally occurring phases, such as carnotite type layer for the uranyl-vanadate system and autunite for the uranyl-phosphate system. With an acidic pH, compounds with three dimensional frameworks are stabilized by the presence of the amines. The frameworks result from uranophane type uranyl-vanadate or uranyl-phosphate layers connected by uranyl pillars. They display different U/V or U/P ratios depending on the geometric isomer of the uranophane layer. Identification of new geometric isomers has led to a simple classification of the isomers which helps to their comparison and to the understanding of their formation. Finally, using ethylene diamine in the uranyl-phosphate system reduces *in situ* uranium (VI) into uranium (IV) and forms a uranium (IV) phosphate in which the uranium-phosphate layers alternate with diprotonated ethylene diamine layers.