N° d'ordre : 41589

### Thèse

Présentée à

### L'université de Lille I - Sciences et Technologies

par

### **Clément FALAISE**

en vue d'obtenir le grade de

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

# Polymères de coordination: utilisation de matrices poreuses de type MOF pour la capture des radionucléides et cristallochimie des carboxylates d'actinides légers (Th, U) tétravalents

Rapporteur	M. Jean-Claude Berthet	Chercheur Ingénieur - CEA-Saclay		
Rapporteur	M. Joël Patarin	Directeur de recherche -Université de Haute Alsace		
Examinateur	Mme. Nathalie Audebrand	Professeur des Universités - Université Rennes 1		
Examinateur	M. Christoph Hennig	Chercheur - Helmholtz Zentrum Dresden Rossendorf		
Co-encadrant	M. Christophe Volkringer	Maître de conférences-École Nationale Supérieure de Chimie de Lille		
Directeur de thèse	M. Thierry Loiseau	Directeur de recherche- Université de Lille 1		
Thèse soutenue le 28 novembre 2014				

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

### Remerciements

Mes premiers remerciements s'adressent à mon directeur de thèse, Thierry Loiseau, directeur de recherche et responsable de l'équipe de l'équipe « chimie du solide et matériaux pour le nucléaire ». Je tiens à le remercier pour la confiance qu'il m'a accordée en me proposant ce sujet de thèse, pour toutes les heures passées à valoriser nos résultats et bien évidement pour tous ses précieux conseils. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

En second lieu, je souhaite remercier mon encadrant de thèse, Christophe Volkringer, maitre de conférences à l'ENSCL. Jamais à court d'idées, ce jeune chercheur très brillant, m'a transmis son optimisme à toutes épreuves et sa soif du défi. Au cours de ces trois ans, il a toujours été très disponible. Je lui en suis très reconnaissant. Au-delà de l'aspect scientifique, j'ai particulièrement apprécié ses qualités humaines, il a su mettre du piment à mon quotidien. Un grand merci !

Ensuite, j'aimerai exprimer toute ma gratitude à Nathalie Audebrand, professeur à l'Université de Rennes 1. Je la remercie d'avoir présidé le jury de ma thèse et d'avoir allumé ma passion pour la cristallochimie lors de mon stage de master 2. J'espère la remercier avec ce manuscrit.

Je tiens à remercier Joël Patarin, directeur de recherche à l'Université de Haute Alsace, et Jean-Claude Berthet, chercheur au CEA-Saclay, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Leurs conseils me seront précieux.

Mes remerciements vont également à Christoph Hennig, chercheur à Helmholtz Zentrum Dresden Rossendor, pour avoir participé à mon jury de thèse. Je le remercie également pour les mesures XANES-EXAFS effectuées sur la ligne BM20 de l'ESRF.

Je souhaiterai ensuite remercier l'ensemble des collaborateurs qui m'ont permis de mener à bien ma thèse. J'exprime ma profonde gratitude à Natacha Henry pour son aide en diffraction des rayons X, à Pascal Roussel pour son aide dans la résolution de l'{U<sub>38</sub>}, à Frédérique Pourpoint et Till Bousquet pour les études RMN (solide & liquide), à Marc Visseaux pour son aide durant la synthèse de l'UCl<sub>4</sub>, à Marielle Huvé pour les images TEM, à Pierre Rabu pour les études magnétiques, et à Adel Mesbah pour la résolution structurale à partir des données « poudre ». Je remercie également tous les membres de l'axe CS du laboratoire pour leur accueil chaleureux et leur soutient dans la réalisation de ce travail. Un remerciement particulier à Laurence Burylo, Nora Djelal, Philipe Devaux (DJ Phil), Frédérique Capet et Maxence Vandewalle pour leur soutien technique.

Je suis très reconnaissant envers les différents étudiants que j'ai pu encadrer. Merci Raynald, Olaya, Nelly, Jacques, Ayallew, Jean-Sébastien, Jason...

Je souhaite également remercier l'Université Lille 1 et la région Nord-Pas de Calais pour le financement de ma thèse.

Enfin, je voudrai remercier chaleureusement mes collègues et amis qui m'ont accompagné durant ces trois années à Lille. Certains sont docteurs depuis (très) longtemps : Sylvain (the hunter), Olivier, Gregory, Fanny, Esperanza...; d'autres depuis peu: Sandra, Rénald (le casse-couille), Florent (le chauve), Almaz (le chinois), Guillaume (le corse), Nathalie, Ana, Anne-Lise, Vincent, Aline, Thomas, Giuliano...; et d'autres le seront bientôt : Jacob (le polonais), Guillaume (l'anonymous), Nacho (Averell Dalton), Tanguy (le rat géant), Marine, Florence, Xavier, Nicolas...

Enfin, je remercie ma famille pour son soutien sans faille : mes parents, ma sœur Clarisse, mon frère Erwan.

## TABLE DES MATIERES

\_\_\_\_\_1

Introduction générale	
-----------------------	--

<i>I</i> .	Etud	le bibliographique	6
	I.1.1	Les radionucléides dans l'environnement	6
	L1.2	Rejets liés aux usines de retraitement	6
	I 1 3	Rejets liés aux stockages des déchets nucléaires	0
	I.I.J I 1 A	Rejets liés aux stockages des déchets nucléanes	7
	1.1. <del>4</del> 1.1.5	Rejets lies aux essais liuciealles	/
	1.1.5	Rejets lies aux accidents nucleaires	8
	1.2.1	Les matériaux poreux	9
	1) I	Les charbons actifs	9
	2) 1	es zéolithes	10
	3) [	Les materiaux mésoporeux inorganiques hiérarchisés	II
	4)1	es Metal-Organic Framework (MOF)	II 12
	1.2.2	Un cas particulier : le piegeage de l'iode	13
	1)(	Luciques généralités	13
	2) F	Recyclage du combustible nucleaire	14
	3)1	nsertion d tode dans les MOF	15
	1.2.3	Le piegeage de l'ion uranyle	1/
	1) H	légeage de l'ion uranyle dans les zéolithes	19
	2) F	Piègeage de l'ion uranyle dans les matériaux mésoporeux hiérarchisés	19
	3) E	regeage de l'ion uranyle dans les MOF	19
	1.3.1	Generalite sur les actinides	20
	I.3.2	Interactions chimiques des actinides avec l'environnement	21
	1) I	2'hydrolyse et condensation	22
	2) I	Degré d'oxydation et comportement rédox	24
	3) A	Adsorption de cations actinides	25
	4) ( 5) I	Complexation	26
	1 (C	formation et migration de colloides des actinides tetravalents	26
	1 (0 T A 1		2/
	1.4.1		30
	1.4.2	Les assemblages polynucléaires à base de thorium(IV)	30
	1) I	Les unités dinucléaires de thorium(IV)	30
	2) [	2'unité trinucléaire de thorium(IV)	31
	3) [	2 unité tétranucléaire de thorium(IV)	32
	4) I	Les unites nexanucleaires de thorium(1V)	32
	5) I	unité décenuelégire de thorium(IV)	33
	1/2	Les essemblesses polymonológines à base d'unenium(IV)	33
	1.4.3	Les assemblages polynucleanes à base d'uranium(1v)	34
	1)1	Les unites dinucleaires d'uranium(IV)	34
	2) I 2) I	es unités tátropuslásires d'uropium(IV)	34
	3) I 4) I	'unité pentanucléaire d'uranium(IV)	33
	4) I 5) I	es unités hexanucléaires d'uranium(IV)	30
	6) I	es unités octanucléaires d'uranium(IV)	37
	7) I	es briques géantes d'uranium(IV)	30
	144	Les assemblages polynucléaires à base de nentunium(IV)	40
	I/5	Les assemblages polynucléaires à base de neutonium(IV)	40 _/1
	1.4.J 1\ I	unité dinucléaire de plutonium(IV)	41 41
	1) I 2) I	unic unicicale de plutonium(IV)	41 /2
	2) I 3) I	e composé {Pu} <sub>20</sub>	42 42
	2,1	r (	12

### II. Piégeage de radionucléides dans les matrices poreuses de type Metal-Organic Framework \_\_\_\_\_\_

rganic F	Framework	52
II.1.1	Description des MOF choisis	53
II.1.2	Synthèse des MOF utilisés	55
IL 1.3	Activation des MOF utilisés	56
II 2 1	Etude cinétique de l'adsorption de la par les MOE	50 58
1) Pro	tocole expérimental utilisé pour la détermination des cinétiques d'adsorption	50 58
2) Le	s modèles de cinétiques d'adsorption	50 59
3) Inf	luence de la topologie	60
4) Inf	luence de la fonctionnalisation	63
5) Dé	termination des modèles de cinétique d'adsorption	65
II.2.2	Les isothermes d'adsorption	67
1) Pro	otocole expérimental utilisé pour la détermination des isothermes d'adsorption	67
2) Le	s modèles d'isotherme d'adsorption	67
3) Le	s isothermes d'adsorption de I <sub>2</sub> par les MOF	68
II.2.3	Etude du relargage de l'iode	69
II.2.4	Influence de l'hydratation du composé	70
II.2.5	Caractérisation des solides I <sub>2</sub> @MOF	71
1) Ob	servation visuelle	72
2) An	alyse par ICP-AES	72
3) An	alyse UV-visible des solides I <sub>2</sub> @MOF	73
II.2.6	Bilan du piégeage de l'I <sub>2</sub> par les MOF	74
II.3.1	Etude cinétique	75
1) Mo	ode opératoire	75
2) An	alyse des résultats	75
II.3.2	Détermination des isothermes d'adsorption	78
1) Iso	thermes d'adsorption à température ambiante	78
2) Inf	luence de la température sur les isothermes d'adsorption	81
11.3.3	Etude d'un mélange contenant à la fois plusieurs cations	82
II.3.4	Influence du pH sur l'adsorption de UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> par le MIL-100	82
II.3.5	Rétention des cations par le MIL-100	83
II.3.6	Caractérisation du solide An@MOF	83
1) Di	ffraction des rayons X par la poudre	84
2) Sp	ectroscopie infrarouge et UV-visible	84
3) Ad	sorption d'azote à 77K	86
4) Mi	croscopie électronique en transmission	87
II.3.7	Bilan de l'adsorption de cations par le MIL-100	88
II.4.1	Préparation des échantillons	90
II.4.2	L'irradiateur IRMA	90
II.4.3	Irradiation du MIL-53	91
1) Di	ffraction des rayons X	91
2) Ad	sorption d'azote à 77K	92
II.4.4	Irradiation du MIL-100	93
1) Di	ffraction des rayons X	93
2) Ad	sorption d'azote à 77K	93
II.4.5	Irradiation du MIL-53-NH <sub>2</sub>	94
1) Di	ffraction des rayons X	94
2) Ad	sorption d'azote à 77K	95
II.4.6	Irradiation du MIL-120	96
1) Di	ffraction des rayons X	96
2) Ad	sorption d'azote sur les MIL-120	96
11.4.7	Irradiation du HKUST-1	97
1) De	scription du HKUST-1	97
2) Di	Irraction des rayons X	98
3) A0		99

	II.4.8 Irradiation du UiO-66	99
	1) Description du UiO-66	99
	2) Diffraction des rayons X	100
	3) Adsorption d'azote à 77K	101
	II.4.9 Irradiation du ZIF-8	102
	1) Description du ZIF-8	102
	2) Observation visuelle	102
	3) Diffraction des rayons X	103
	4) Adsorption d'azote à 77K	104
	5) Analyse RMN du ZIF-8	105
	6) Analyse par infrarouge	108
	II.4.10 Bilan de l'étude du comportement des MOF sous irradiation gamma	109
Ш	. Polymères de coordination à base d'actinides tétravalents	118
	III.1.1 Diagramme de composition du système UCl <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> -iso/DMF/H <sub>2</sub> O	120
	III.1.2 Le composé U(iso) <sub>2</sub> (DMF)	122
	1) Synthèse du composé U(iso) <sub>2</sub> (DMF)	122
	2) Description structurale du composé U(iso) <sub>2</sub> (DMF)	122
	3) Caractérisations spectroscopiques du composé U(iso) <sub>2</sub> (DMF)	125
	4) Comportement thermique du composé U(iso) <sub>2</sub> (DMF)	126
	III.1.3 Le composé $U(iso)_2$	127
	1) Obtention du composé $U(iso)_2$	127
	2) Description structurale du composé U(iso) <sub>2</sub>	128
	3) Caractérisations spectroscopiques du composé U(iso) <sub>2</sub>	130
	III.1.4 Bilan de désolvatation du composé U(iso) <sub>2</sub> (DMF)	131
	III.2.1 Diagramme de composition du système $UCl_4/H_2$ -bdc/DMF/H <sub>2</sub> O	132
	$III 2.2 I = \text{ Les polymorphes } U_{2}(DME)_{4}$	133
	1) Synthèse des polymorphes U <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (bdc) <sub>2</sub> (DMF) <sub>4</sub>	133
	2) Description structurale des polymorphes <i>M</i> - et <i>T</i> -U <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (bdc) <sub>2</sub> (DME) <sub>4</sub>	133
	III 2.3 I e composé $U_2(bdc)_2(DME)_4$	137
	1) Synthèse du composé U <sub>2</sub> (bdc).(DMF).	137
	2) Description structurale du composé U <sub>2</sub> (bdc) <sub>4</sub> (DMF) <sub>4</sub>	137
	3) Analyses spectroscopiques du composé $U_2(bdc)_4(DMF)_4$	140
	III 2.4 Le composé [U <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (hdc) <sub>2</sub> ]	142
	1) Synthèse du composé $[U_iO_i(OH)_i(H_2O)_i(bdc)_i]$	142
	2) Description structurale du composé $[U_{0}O_{4}(OH)_{4}(H_{2}O)_{6}(bdc)_{6}]$	143
	3) Ouel est le contenu des cavités du composé $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]$ ?	145
	4) Décomposition thermique du composé $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]$	146
	5) Le composé $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]$ : un composé purement à base d'U <sup>IV</sup> ?	147
	III.2.5 Les composés U <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (bdc) <sub>2</sub> (DMF) et U <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (bdc) <sub>2</sub> (DEF)	148
	1) Synthèse des composés $U_2O_2(bdc)_2(DMF)$ et $U_2O_2(bdc)_2(DEF)$	148
	2) Détermination du modèle structural de la phase $U_2O_2(bdc)_2(DMF)$	150
	3) Description du modèle structural des phases $U_2O_2(bdc)_2(DEF)$	150
	4) Qu'est-ce qui complète la coordinance des atomes d'uranium?	152
	5) Décomposition thermique des composés U <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (bdc) <sub>2</sub> (DMF) et U <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (bdc) <sub>2</sub> (DEF)	155
	III.2.6 Bilan du système UCl <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> -bdc/DMF/H <sub>2</sub> O	155
	III.3.1 Diagramme de phase du système Th/H <sub>2</sub> -bdc/DMF/H <sub>2</sub> O	158
	III 3.2 Le composé Th(bdc) <sub>2</sub>	159
	1) Synthèse du composé Th(bdc) <sub>2</sub>	159
	2) Description structurale du composé Th(bdc) <sub>2</sub>	160
	3) Comportement thermique du composé Th(bdc) <sub>2</sub>	162
	III.3.3 Le composé $Th_2(bdc)_4(DMF)_2$	163
	1) Synthèse du composé Th <sub>2</sub> (bdc) <sub>4</sub> (DMF) <sub>2</sub>	163
	2) Description structurale du composé $Th_2(Ddc)_4(DMF)_4$ .	164
	3) Caractérisation par spectroscopie infrarouge du composé $Th_2(bdc)_4(DMF)_4$	164
	4) Décomposition thermique du composé Th <sub>2</sub> (bdc) <sub>4</sub> (DMF) <sub>4</sub>	165
	III.3.4 Le composé $[Th_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]$	166

	1) Syntl	nèse du composé [Th <sub>6</sub> O <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> (bdc) <sub>6</sub> ]	_ 166
	2) Déter	rmination structurale	_ 167
	3) Que	contiennent les pores du composé [Th <sub>6</sub> O <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> (bdc) <sub>6</sub> ] ?	_ 168
	4) Déco	mposition thermique du composé $[Th_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]$	_ 169
	5) Adso	rption de l'azote sur le composé $[Th_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]$	_ 170
	III.3.5	Bilan du système Th/H <sub>2</sub> -bdc/DMF/H <sub>2</sub> O	_172
	III.4.1	Synthèse des composés $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(OOC-R-COO)_6]$	_174
	III.4.2	Résolution structurale des composés $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(OOC-R-COO)_6]$	175
	1) Réso	lution structurale des composés $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bpdc)_6]$ et $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(ndc)_6]$	175
	2) Réso	lution structurale du composé $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(fum)_6]$	175
	III.4.3	Description structurale des composés $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(OOC-R-COO)_6]$	177
	III 4 4	Analyse du contenu des cavités des $[U_{\ell}O_{\ell}(OH)_{\ell}(H_{2}O)_{\ell}(OOC-R-COO)_{\ell}]$	179
		Décomposition thermique des $[U_0, (OH), (H_0), (OOC B, COO), ]$	181
	111.4.3	A desemble de l'exets sur les $[U \cap (OI) (U \cap) (OOC \cap (OOC))]$	101
	III.4.0	Adsorption de l'azote sur les $[U_6U_4(UH)_4(H_2U)_6(UUC-K-CUU)_6]$	102
	III.J.I	Le compose $[U_4U_2(bdc)_3(form)_7](Hdma)$	_183
	1) Syntl	here du composé $[U_4O_2(bdc)_3(form)_7](Hdma)$	_ 183
	2) Desc	ription structurale du compose $[U_4 O_2(bdc)_3(form)_7](Hdma)$	184
	3) Anal 4) Dáca	yses spectroscopiques au compose $[U_4U_2(bac)_3(form)_7](Hdma)$	_ 18/ 199
	4) Decc	$[U_4 O_2(\text{bdc})_3(\text{lorm})_7](\text{Hdma})_{$	100
	111.5.2	Le compose $[U_6O_4(OH)_4(Ium)_5(Iorm)_2(H_2O)_2]$	189
	1) Synti	hese du compose $[U_6O_4(OH)_4(fum)_5(form)_2(H_2O)_2]$	189
	2) Desc 2) Oue	$[U_6 O_4 (OH)_4 (IuII)_5 (IOIII)_2 (H_2 O)_2]_{$	190
	5) Que 4) Dáco	control line in the cavites du composé $[U \cap (OH)_4(1011)_5(10111)_2(H_2O)_2]$ ?	195
	4) Decc	Sunthàsa du composé U(nuro)(DME).	106
	111.0.1	Description structure have a structure (U(norm))(DME)	107
	111.6.2	Description structurale du compose U(pyro)(DMF) <sub>2</sub>	_ 19/
	III.6.3	Analyses spectroscopiques du composé U(pyro)(DMF) <sub>2</sub>	_199
	III.6.4	Décomposition thermique du composé U(pyro)(DMF) <sub>2</sub>	_200
	III.7.1	Recristallisation de carboxylates d'uranyle	_202
	1) Syntl	nèse des composés (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> (OOC-R-COO)·4(Hdma)	_ 202
	2) Desc	ription structurale des composés (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> (OOC-R-COO)·4(Hdma)	_ 203
	3) Anal	yse infrarouge des composés (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> (COO-R-COO)·4(Hdma)	_ 205
IV.	Vers	des assemblages polynucléaires géants ?	214
	IV.1.1	Synthèse du cluster poly-oxo $\{U_{38}\}$	215
	1) Mod	e de synthèse du cluster poly-oxo $\{U_{29}\}$	215
	2) Influ	ence du rapport H <sub>2</sub> O/U	215
	3) Influ	ence de la quantité et de la nature de l'acide carboxylique	217
	4) Influ	ence de la température	218
	5) Stabi	lité sous air	_ 218
	IV.1.2	Description structurale du cluster poly-oxo $\{U_{38}\}$	_219
	1) Déte	rmination structurale du cluster poly-oxo $\{U_{38}\}_{a}$	_ 219
	2) Desc	ription structurale du cluster poly-oxo {U <sub>38</sub> }	_ 221
	3) Com	paraison des clusters poly-oxo {U <sub>38</sub> } et {Pu <sub>38</sub> }	_ 225
	4) Déter	rmination du nombre de THF par cluster {U <sub>38</sub> }	_ 225
	5) Com	portement thermique du cluster poly-oxo {U <sub>38</sub> }	_ 226
	IV.1.3	Le cluster poly-oxo $\{U_{38}\}$ : un exemple d'assemblage polynucléaire mixte	
	$U^{IV}/U^{V}?$	226	
	1) Calcu	ıl de bond valence	_ 227
	2) Spec	troscopie infrarouge	_ 228
	3) L'an	alyse EDS	_ 229
	4) XPS	et spectrometrie UV-visible	_ 229
	5) Etud	e magnenque	_ 230
	IV.1.4		_232
	IV.2.1	Mode opératoire	_234
	IV.2.2	Caractérisation du solide	234

1) Analyse par diffraction des rayons sur le solide pulvérulent	234		
2) Analyse par microscopie électronique à balayage			
3) Analyse par spectroscopie infrarouge			
4) Bilan des caractérisations sur le solide	239		
IV.2.3 Caractérisation de la solution	240		
1) Analyse par spectroscopie UV-visible	240		
2) Analyse par spectroscopie EXAFS et XANES	241		
3) Analyse par spectroscopie RMN	244		
4) Bilan des caractérisations sur le surnageant	247		
IV.2.4 Cristallisation d'un nouveau cluster poly-oxo $\{U_{12}\}$	247		
1) Détermination structurale du cluster poly-oxo {U <sub>12</sub> }	248		
2) Description structurale du cluster poly-oxo {U <sub>12</sub> }	248		
IV.2.5 Essais de recristallisation <i>via</i> un co-solvant	251		
1) Recristallisation avec du DMF	251		
2) Description structurale des phases [UCl(DMF) <sub>7</sub> ] <sub>2</sub> [UO <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> et [U(DMF) <sub>9</sub> ][UO <sub>2</sub> Cl	4](Hdma) <sub>2</sub> 252		
IV.2.6 Bilan de l'étude <i>ex-situ</i> de la formation du cluster poly-oxo {U	<sup>[38]</sup> 254		
IV.3.1 Synthèse des polytypes Th(Bz) <sub>4</sub>	255		
IV.3.2 Description structurale des polytypes Th(Bz) <sub>4</sub>	257		
IV.3.3 Caractérisations complémentaires	260		
IV.3.4 Bilan	262		
Conclusion générale et perspectives	265		

## **Introduction générale**

C'est en 1789 qu'Antoine Lavoisier publia le *Traité élémentaire de chimie*, ce texte est aujourd'hui considéré comme fondateur de la chimie moderne. La même année, outre-Rhin, le minéralogiste Martin Heinrich Klaproth découvrit en étudiant la pechblende, l'élément naturel le plus lourd du tableau périodique, l'uranium. Cette découverte précéda d'un siècle celle de la radioactivité par Henry Becquerel. Depuis, l'énergie produite lors de la désintégration des éléments radioactifs représente environ 10% de la production mondiale d'électricité.

L'utilisation de l'énergie nucléaire comme source de chaleur pour la production d'électricité pose évidemment la question de la prise en compte des radionucléides. Il convient alors de comprendre et de connaitre les conditions de mobilité de ces radioéléments dans la géosphère afin d'appréhender et limiter les risques sanitaires. Il est nécessaire de maîtriser la chimie des radionucléides, notamment leurs réactivités avec les constituants majoritaires de l'environnement (l'eau, les acides humiques, la matière minérale etc.), et de développer des procédés pour éviter la dispersion des éléments radioactifs.

Parmi les radionucléides, l'uranium est l'élément qui suscite le plus grand intérêt de la part de la communauté scientifique. Cette attention toute particulière est liée à la présence de cet élément tout au long du cycle du combustible nucléaire dans les centrales actuelles. Ainsi, la réactivité de l'uranium hexavalent avec les principaux complexants présents dans l'environnement (carboxylate, phosphate, carbonate, vanadate etc.) est particulièrement étudiée. Cependant, la chimie des autres degrés d'oxydation de l'uranium (III, IV et V) reste beaucoup moins explorée. Ce constat est assez surprenant puisque, dans certaines conditions (eau souterraine, bioréduction etc.), l'uranium tétravalent peut être stabilisé et précipite. A l'état tétravalent, les actinides ont la capacité de s'hydrolyser, puis de se condenser pour former des particules nanométriques ou des espèces polynucléaires dans l'environnement. Les récentes avancées menées par les équipes de Christoph Hennig, de Lynda Soderholm et de Marinella Mazzanti ont permis l'identification d'un grand nombre d'espèces moléculaires polynucléaires d'actinides, même si leurs mécanismes de formation ne sont pas toujours bien maîtrisés. Pour différentes raisons liées au devenir des actinides dans l'environnement, la compréhension de la formation des espèces polynucléaires en présence de groupements

complexants présents dans l'environnement (carboxylates, phosphates etc.) est un véritable défi pour les chimistes du domaine du nucléaire.

Outre la compréhension du comportement chimique des radionucléides lorsqu'ils sont dispersés dans l'environnement, la capture des radioéléments est une autre facette de la problématique. Le récent accident nucléaire de la centrale de Fukushima-Daiichi (Japon; mars 2011) nous a rappelé ce besoin. Parmi les solutions envisagées, l'utilisation des solides poreux pourrait être une réponse crédible.

Historiquement, les solides poreux étaient divisés en deux classes : les solides inorganiques (les zéolithes) et les solides carbonés (les charbons actifs). Depuis la fin des années 1990, une nouvelle classe de matériaux poreux hybrides (organique-inorganique) est apparue. Ces matériaux sont communément appelés polymères de coordination poreux ou *Metal-Organic Framework* (MOF). Ils sont construits à partir d'une unité de construction inorganique (monomère, dimère, etc.) et d'un ligand organique (généralement acide polycarboxylique). Ces solides souvent microporeux, sont promis à de nombreuses applications en catalyse ou dans le domaine du stockage et de la séparation des gaz. En 2011, le groupe de Tina Nenoff (Sandia National Laboratories ; Albuquerque) montra la possibilité d'utiliser les matériaux MOF comme matrice de piégeage des radionucléides (iode gazeux).

La recherche menée par l'équipe « Chimie du Solide et Matériaux du Nucléaire » du laboratoire Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS) de l'université Lille 1 est dédiée à la chimie des actinides légers (Uranium et Thorium) en relation avec le cycle du combustible nucléaire (traitement des concentrés uranifères, oxalates d'actinides etc.). Le champ d'expertise scientifique de l'équipe est également orienté vers la cristallochimie des carboxylates d'uranyle et des mixtes uranyle/lanthanide (thèse du docteur Ionut Mihalcea ; déc. 2012 – Université Lille1). A la rentrée universitaire 2011, soucieux de répondre à certaines problématiques environnementales soulevées par l'accident de la centrale nucléaire de Fukushima (mars 2011), Thierry Loiseau me confia un sujet de thèse englobant à la fois la capture des radionucléides par les solides poreux de type MOF et le développement de la cristallochimie des actinides tétravalents. Nous avons exploré les systèmes chimiques impliquant des structures cristallines ouvertes à base de carboxylates métalliques et de leurs interactions avec des radioéléments. Le second volet a concerné la réactivité d'acides carboxyliques polytopiques avec l'uranium tétravalent conduisant à l'élaboration de polymères de coordination originaux.

Le manuscrit s'articule en quatre chapitres :

Dans le chapitre bibliographique, deux thématiques seront principalement abordées. La première partie est relative à la capture des radionucléides par les matériaux poreux. Une brève introduction concernant les matériaux poreux (charbons actifs, zéolithes, mésoporeux, MOF) sera effectuée. Puis, les procédés de capture actuellement utilisés dans les centrales nucléaires ou au niveau des usines de retraitement du combustible nucléaire seront décrits. La seconde thématique est liée aux interactions chimiques et biochimiques des actinides lorsqu'ils se retrouvent dans l'environnement. Les interactions majeures abordées sont : l'hydrolyse, les réactions rédox, l'adsorption, la complexation, la bioréduction, et la formation de colloïdes. Un état de l'art des différents assemblages polynucléaires à base de carboxylates d'actinides tétravalents achèvera ce premier chapitre.

Le second chapitre de cette thèse est une première approche concernant les capacités de piégeage de radionucléides (iode, uranium, thorium) dans les matrices poreuses de type MOF. Dans un premier temps, une étude systématique concernant la capture du diiode (I<sub>2</sub>) dissout dans le cyclohexane par une série de seize MOF sera présentée. L'influence de la fonctionnalisation et de la topologie sera particulièrement discutée. Puis, la porosité des MOF sera mise à contribution pour le piégeage des actinides légers uranium et thorium. Ce chapitre se terminera par une estimation du comportement des MOF sous irradiation gamma.

Les chapitres suivants sont plus volumineux et révélateurs de la quantité importante de résultats découverts sur la formation de solides hybrides organique-actinide. La troisième partie est consacrée aux polymères de coordination à base d'actinides tétravalents ( $U^{IV}$  et Th<sup>IV</sup>). Dans ce chapitre, dix-neuf nouveaux polymères de coordination seront présentés (synthèse, caractérisation et comportement thermique). L'influence de l'hydrolyse de l'uranium(IV) et du thorium(IV) sera particulièrement discutée, cette dernière ayant notamment permis d'isoler de briques inorganiques variées ( $[U_4]$ ,  $[U_6]$ ,  $[Th_6]$  et une chaine d'uranium). La comparaison des diagrammes de composition  $U^{IV}$ /téréphtalate soulignera la différence de réactivité entre l'uranium et le thorium.

Le dernier chapitre de cette thèse se focalise sur les assemblages polynucléaires géants. Dans un premier temps, la synthèse et la caractérisation d'un cluster poly-oxo contenant trente-huit atomes d'uranium (noté  $\{U_{38}\}$ ) seront abordées. Puis, les résultats obtenus suite à l'étude *ex-situ* de la formation de cet assemblage  $\{U_{38}\}$  par de nombreuses

techniques d'analyses (DRX, RMN <sup>1</sup>H, EXAFS, IR, UV-visible, microscopie) seront présentés. Les mécanismes conduisant à son édification seront alors décrits.

Ce manuscrit de thèse se terminera par les conclusions et les perspectives de l'ensemble des études menées.

# **Chapitre I**

## **Etude bibliographique**



Au cours de ce chapitre bibliographique, deux thématiques seront abordées. Dans un premier temps, la capture des radionucléides par les matériaux poreux sera présentée. Afin de situer notre étude, une brève introduction concernant les matériaux poreux sera effectuée. Dans un second temps, nous étudierons les interactions chimiques et biochimiques des actinides avec le milieu naturel. Un état de l'art des différents assemblages polynucléaires à base de carboxylates d'actinides tétravalents achèvera ce premier chapitre.

## I. Etude bibliographique

#### I.1 Les polluants radiotoxiques dans l'environnement

#### I.1.1 Les radionucléides dans l'environnement

Les radionucléides naturels sont omniprésents dans l'environnement, que ce soit dans l'air, le sol, l'eau et les organismes vivants. Une partie de ces radionucléides (<sup>40</sup>K, <sup>238</sup>U, <sup>235</sup>U, <sup>232</sup>Th) existe depuis la formation de la Terre. Ils possèdent des périodes radioactives très longues. D'autres radionucléides (<sup>219</sup>Rn, <sup>220</sup>Rn, <sup>222</sup>Rn) sont issus de la désintégration des radionucléides à vie longue. Une autre partie (<sup>3</sup>H, <sup>14</sup>C, <sup>85</sup>Kr, <sup>7</sup>Be et <sup>22</sup>Na) est créée en permanence dans la haute atmosphère sous l'effet du rayonnement cosmique. L'ensemble des radionucléides naturels constitue l'essentiel de la radioactivité de l'environnement.

Depuis le début du 20<sup>ème</sup> siècle, les activités humaines ont également généré une radioactivité artificielle dans l'environnement. En 2000, l'UNSCEAR (*United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation*) a publié un rapport faisant état de ces différents rejets<sup>[1]</sup>.

#### I.1.2 Rejets liés aux usines de retraitement

Une partie des radionucléides artificiels rejetés dans l'environnement est issue des usines de retraitement du combustible nucléaire. Les plus importantes sont (ou ont été) : Hanford (USA), Rocky Flats (USA), Oak Ridge (USA), Mayak (Russie), Tomsk (Russie), Sellafield (Royaume-Uni), La Hague (France) et Rokkasho (Japon). La majorité de ces complexes nucléaires a été créée dans le cadre des programmes sur les armes atomiques, dans le but d'extraire le plutonium du combustible nucléaire. Compte tenu du caractère militaire de ces activités, il existe peu de renseignements sur les rejets de radionucléides générés par ces usines. Les informations présentes dans la littérature<sup>[1]</sup> font état de la libération de produits de fission (<sup>137</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr, <sup>24</sup>Na, <sup>131</sup>I) et d'actinides.

Sur le site de Tomsk-7, il est avéré que des volumes significatifs de déchets hautement contaminés ont été déchargés volontairement dans la mer ou dans le sous-sol<sup>[2]</sup>. Entre 1952 et 1989, il est estimé que l'usine de retraitement de Rocky Flats, par différentes circonstances (incendie, etc.), a lâché dans l'air 8,8 GBq d'U et 3 GBq de Pu<sup>[1]</sup>. Depuis son ouverture en 1952, l'usine de Sellafield a intentionnellement libéré des vapeurs radioactives en mer

d'Irlande<sup>[3]</sup>. Ces déchets comportaient principalement du Np, du Pu et divers radionucléides. Entre 1967 et 1999, les estimations font état de 8,5 TBq de Np et de 700 TBq de Pu déversés dans l'environnement marin. En France, l'usine de retraitement de La Hague est opérationnelle depuis 1976 et libère, dans l'environnement, principalement des radionucléides émetteurs béta ou gamma comme <sup>85</sup>Kr, <sup>3</sup>H, <sup>129,131</sup>I or <sup>14</sup>C. En 2013, la société AREVA, l'exploitant de l'usine, a annoncé avoir rejeté 13,4 PBq de tritium, 1,58 TBq d'iode and 0,8 TBq de césium, et 20,8 GBq de radionucléides émetteurs alpha (actinides)<sup>[4]</sup>.

#### I.1.3 Rejets liés aux stockages des déchets nucléaires

Une partie des déchets liquides radioactifs créée au cours des 50 dernières années a été stockée dans de grands réservoirs à travers le monde. Aux États-Unis, les déchets sont stockés dans des cuves sur différents sites comme Hanford, Savannah River, Idaho ou encore Oak Ridge<sup>[5]</sup>, depuis plusieurs décennies. Compte tenu de leur ancienneté, certains sont soupçonnés d'avoir fui dans l'environnement et dans les rivières avoisinantes. En Russie, des réservoirs très similaires ont été utilisés sur le site de Mayak<sup>[2]</sup>.

La situation la plus inquiétante se situe à Hanford où un tiers des réservoirs sont suspectés d'avoir fui<sup>[6]</sup>. Sur ce site, on estime qu'environ 200 millions de litres de déchets radioactifs (540 à 860 kg de plutonium, 50 et 100 kg de neptunium, 30 kg d'américium...) ont été stockés dans les réservoirs.

#### I.1.4 Rejets liés aux essais nucléaires

Historiquement, les pays possédant l'arme nucléaire étaient les Etats Unis, l'Union Soviétique, le Royaume Uni, la France et la Chine. Ensemble, ils ont effectué 543 essais nucléaires atmosphériques<sup>[1]</sup>. Le site de Mururoa dans le pacifique sud a été utilisé par la France pour effectuer 37 essais nucléaires atmosphériques. Ce type d'explosion disperse une grande quantité de radionucléides sur le lieu de la détonation mais aussi dans l'atmosphère. Suite aux essais nucléaires atmosphériques, il est estimé qu'environ 13 PBq de <sup>239,240</sup>Pu et 3,1 PBq <sup>241</sup>Am ont été libérés dans la géosphère. L'UNSCEAR indique que 1% des doses de radiation reçues par les êtres humains sont issues des radionucléides dispersés dans l'environnement par les essais nucléaires atmosphériques.

En 1963, le traité d'interdiction partielle des essais nucléaires est ratifié par les Etats Unis, l'Union Soviétique et le Royaume Uni. Ce traité limite les expériences nucléaires aux essais souterrains. La France ratifia ce traité en 1974. La plupart des pays possédant l'arme atomique ont stoppé leurs essais dans les années 90 (l'URSS en 1990, le Royaume Uni en 1991, les Etats Unis en 1992, la France et la Chine en 1996, le Pakistan et l'Inde en 1998), seule la Corée du Nord effectua un essai nucléaire souterrain en 2009. L'impact des essais souterrains est minime pour les populations, en comparaison de ceux effectués dans l'atmosphère. Cependant, les radionucléides émis au cours d'un essai souterrain peuvent migrer et atteindre des sources aquifères, générant une pollution conséquente de l'environnement.

#### I.1.5 Rejets liés aux accidents nucléaires

A l'heure actuelle, le plus fort risque pour les populations d'être en contact avec une grande quantité des radionucléides artificiels est rencontré lors d'un accident nucléaire. En cas de dysfonctionnement d'un réacteur, des radionucléides peuvent être rejetés dans l'environnement.

Radio-isotope	Demi-vie	Activité (PBq)	Radio-isotope	Demi-vie	Activité (PBq)
<sup>133</sup> Xe	5,3 jours	6500	<sup>103</sup> Ru	39,6 jours	168
$^{131}$ I	8 jours	1760	<sup>106</sup> Ru	1 année	73
<sup>134</sup> Cs	2 jours	54	<sup>141</sup> Ce	33 jours	196
<sup>137</sup> Cs	30 jours	85	<sup>144</sup> Ce	285 jours	116
<sup>132</sup> Te	78 heures	1150	<sup>239</sup> Np	2,4 jours	95
<sup>89</sup> Sr	52 jours	115	<sup>238</sup> Pu	86 années	0,035
<sup>90</sup> Sr	28 jours	10	<sup>239</sup> Pu	24400 années	0,03
<sup>140</sup> Ba	12,8 jours	240	<sup>240</sup> Pu	6580 années	0,042
<sup>95</sup> Zr	1,4 heures	196	<sup>241</sup> Pu	13,2 années	6
<sup>99</sup> Mo	67 heures	168	<sup>242</sup> Cm	163 jours	0,9

Tableau I-1 Estimation des rejets de radionucléides durant l'accident de Tchernobyl le 6 mai 1986.<sup>[1]</sup>

Lors de l'accident de Windscale (Sellafield - 1957), le cœur du réacteur a été partiellement endommagé par un incendie donnant naissance à un rejet de 700 TBq de radionucléides dans l'air, constitués principalement de <sup>131</sup>I. Durant l'accident du réacteur expérimental Idaho (1961) 0,4 TBq de <sup>131</sup>I se sont échappés dans l'atmosphère. Il a été estimé que pendant l'accident de Three Mile Island (1979), environ 1,6 PBq de <sup>85</sup>Kr et 740 GBq d'<sup>131</sup>I ont été libérés dans l'environnement. Durant l'accident du réacteur de la centrale de Tchernobyl en Ukraine (1986), de grandes quantités de radioéléments ont été dispersées dans l'atmosphère (Tableau I-1). Beaucoup plus récemment, en 2011, l'accident de Fukushima-

Daiichi (Japon) a été classé au même niveau (7) que l'accident de Tchernobyl selon l'échelle internationale des événements nucléaires. L'agence de sureté nucléaire japonaise estime à environ 150 PBq de <sup>131</sup>I et jusqu'à 15 PBq de <sup>137</sup>Cs libérés dans l'atmosphère suite à l'accident nucléaire de la centrale japonaise<sup>[7]</sup>.

#### I.2 Le piégeage de radionucléides dans les matériaux poreux

Suite aux différentes sources de contaminations, de nombreux procédés sont développés afin d'appréhender les processus de mitigation des éléments radioactifs dans l'environnement. Parmi les solutions envisagées pour la capture de radioéléments, les solides poreux semblent être une réponse adéquate aux exigences des industriels du nucléaire.

#### I.2.1 Les matériaux poreux

Les matériaux poreux sont présents dans la nature, à l'exemple du liège, des éponges, des charbons actifs, des zéolithes... L'*International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) a défini, en fonction du diamètre des pores, trois types de matériaux poreux<sup>[8]</sup>. Les matériaux microporeux ont des pores d'un diamètre inférieur à 2 nm, les pores des mésoporeux se situent entre 2 nm et 50 nm, et les macroporeux possèdent des diamètres de pores supérieurs à 50 nm.

Dans la grande famille des matériaux poreux, notre intérêt s'est porté sur les matériaux actuellement étudiés pour le piégeage de radionucléides ainsi ce paragraphe présentera brièvement les charbons actifs, les zéolithes, les matériaux mésoporeux hiérarchisés et les *Metal-Organic Framework* (MOF).

#### 1) Les charbons actifs

Les charbons actifs sont des matériaux poreux carbonés couramment utilisés depuis des siècles pour de nombreuses applications (purification de l'air, dépollutions des effluents, etc...). Ils sont produits à partir de précurseurs hydrogénocarbonés (le bois, coques de noix de coco) broyés en poudre. Ensuite ils peuvent être élaborés à partir de deux méthodes différentes : l'activation physique (deux traitements thermiques successifs : la carbonisation et l'activation) et l'activation chimique (un seul traitement thermique, suivi de la mise en contact avec un agent activant). Les charbons actifs sont des matériaux poreux non ordonnés qui peuvent présenter à la fois des macropores, des mésopores et des micropores. Une illustration de la structure d'un charbon actif est présentée Figure I-1.



Figure I-1 Illustration de la structure d'un charbon actif.

#### 2) Les zéolithes

En 1756, le minéraliste suédois Cronstedt découvre que le minéral de stilbite perd de l'eau quand il est chauffé. Il nomme cette classe de matériaux les zéolithes. L'origine de ce terme vient de la fusion de deux mots grecs « *zein* » et « *litho*» signifiant la pierre qui bout.

250 ans plus tard, on dénombre 48 zéolites naturelles. Certaines d'entre elles, comme la mordenite ou la cliptonite, sont largement utilisées dans l'industrie pour la purification de l'air. Le domaine d'application des zéolithes ne se limite pas au piégeage. En effet, elles sont également exploitées à l'échelle industrielle comme tamis moléculaires, catalyseur, échangeur d'ions. En raison du nombre important d'applications, la chimie associée aux zéolithes a connu un essor considérable conduisant aujourd'hui à l'existence de plus de 150 types de zéolites synthétiques<sup>[9]</sup>.



Figure I-2 Structure d'une faujasite naturelle.

Les zéolithes sont des aluminosilicates qui possèdent une charpente minérale construite autour de l'assemblage de tétraèdres  $TO_4$  (T= Si ou Al) délimitant des cages, des pores, des canaux (Figure I-2). Cette charpente inorganique est généralement chargée négativement, impliquant la présence de cations compensateurs de charge (Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, ...) à l'intérieur des pores.

#### 3) Les matériaux mésoporeux inorganiques hiérarchisés

Les premiers matériaux mésoporeux à porosité ordonnée ont été synthétisés en 1992 par les chercheurs du laboratoire Mobil Oil Compagny<sup>[10]</sup>. Ces solides (MCM-41 pour *Mobil Composition of Matter*) sont obtenus en condition hydrothermale en utilisant des ammoniums quaternaires ( $C_xH_{2x+1}(CH_3)_3N^+$ ) et un précurseur de silice. Ils présentent une structure hexagonale poreuse dont le diamètre des pores est modulable en fonction de l'ammonium quaternaire utilisé (de 1,6 à 10 nm). D'autres matériaux mésoporeux ordonnés ont été développés suivant le même mode de synthèse notamment les MCM-48 de structure cubique et les MCM-50 de structure lamellaire. Une illustration des mésoporeux archétypes (MCM-41, 48 et 50) est présentée Figure I-3.



Figure I-3 Structures des matériaux mésoporeux. De gauche à droite : MCM-41 (hexagonale 2D), MCM-48 (cubique) et MCM-50 (lamellaire).<sup>[11]</sup>

En 1994, Stucky *et al.* développent une nouvelle voie de synthèse de matériaux mésoporeux appelés les SBA (*Santa Barbara Amorphous*)<sup>[12]</sup>. Cette voie basée sur le procédé sol-gel consiste à polymériser un précurseur inorganique autour de micelles de tensioactif anionique ou cationique dans une solution aqueuse très acide. Les deux dernières décennies ont vu apparaître une large gamme de matériaux mésoporeux ordonnés (MCM, SBA, ETS, TUD, KIT...) pouvant développer des surfaces BET jusqu'à 1500 m<sup>2</sup>/g. Les récents progrès de la chimie sol-gel ont permis d'élargir la charpente inorganique à une large gamme d'oxydes (SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, etc...)<sup>[13]</sup>.

#### 4) Les Metal-Organic Framework (MOF)

En 1989, Robson et Hoskins publient la synthèse d'un composé cristallisé et possédant un réseau hybride organique-inorganique tridimensionnel<sup>[14]</sup>. Ce solide est considéré comme le premier MOF présent dans la littérature. Depuis une quinzaine d'année cette nouvelle classe de matériaux hybrides connait un intérêt croissant notamment en raison de leur porosité. Ces solides communément appelés *Metal-Organic Framework* (MOF), sont construits par l'assemblage d'unités de construction inorganiques appelées SBU (*Secondary Building Unit*) et d'entités organiques nommées ligands (Figure I-4).



Figure I-4 Illustration d'un des premiers MOF : le MOF-5<sup>[15]</sup>. Le MOF-5 est construit à partir de l'assemblage d'un tétramère de zinc avec le ligand téréphtalate.

La SBU peut être composée d'un cation métallique seul, d'un dimère, d'un trimère, ou encore de chaînes ou de plans, voire d'édifices tridimensionnels. Le ligand organique doit posséder une charge ou un doublet d'électrons non liants afin d'assurer des liaisons fortes entre les différentes composantes du réseau inorganique. Les ligands les plus utilisés sont les acides carboxyliques et les imidazoles. La grande diversité de cations et de ligands utilisés, conduit à une large gamme de MOF aux topologies et aux diamètres de pores variés.

Deux concepts majeurs régissent l'élaboration des MOF. La première approche initiée par O'Keeffe montre qu'il est possible de moduler la taille des pores sans changer la topologie de la structure (*Isoreticular Chemistry*)<sup>[16]</sup>. Cette caractéristique permet donc d'ajuster finement la taille des pores et la composition du matériau afin de trouver l'adsorbant idéal. Le second concept, œuvre de Férey, est la chimie d'échelle (*Scale Chemistry*)<sup>[17]</sup>.

Tandis que les matériaux poreux conventionnels (charbons actifs, zéolithes ou matériaux mésoporeux hiérarchisés) présentent des surfaces BET inférieures à 1500 m<sup>2</sup>/g, les MOF atteignent des surfaces spécifiques généralement largement supérieures.



Figure I-5 Evolution temporelle de la surface spécifique de MOF ultra-poreux<sup>[18]</sup>. Les valeurs entre parenthèses représentent le volume des pores (cm<sup>3</sup>/g).

En 1999, Yaghi et ses collaborateurs publient la synthèse d'un téréphtalate de zinc<sup>[15]</sup> (MOF-5) ayant une surface supérieure à 2000 m<sup>2</sup>/g. Depuis cette date, il s'est engagé une course aux matériaux MOF offrant les plus grands pores (Figure I-5). Le cap des 5000 m<sup>2</sup>/g est franchi par l'équipe « solide poreux » de l'université de Versailles avec la synthèse d'un téréphtalate de chrome mésoporeux (MIL-101<sup>[19]</sup>). Le record est aujourd'hui détenu par le composé NU-110<sup>[20]</sup> qui possède une surface BET de 7140 m<sup>2</sup>/g. Compte tenu de la très forte porosité des MOF, de nombreuses applications comme le stockage de gaz (H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>...) et de médicaments sont actuellement envisagées<sup>[21]</sup>.

#### I.2.2 Un cas particulier : le piégeage de l'iode

Le combustible utilisé dans les centrales nucléaires, qu'il soit de type UOX (*uranium oxide*) ou MOX (*mixed oxide*), conduit au cours de son utilisation à la formation de plusieurs centaines de produits de fission. Parmi ceux-ci, l'iode suscite une attention toute particulière en raison de sa radiotoxicité, que ce soit au niveau du retraitement du combustible nucléaire ou lors d'un accident nucléaire.

#### 1) Quelques généralités

L'iode est un élément de la famille des halogènes. Il peut adopter une grande variété de degrés d'oxydation: -1, +1, +3, +5 et +7. L'état d'oxydation -1 est le plus communément rencontré, et est présent dans les sels d'iode et dans les composés organo-iodés. L'iode possède cinq isotopes majeurs : <sup>123</sup>I, <sup>125</sup>I, <sup>127</sup>I, <sup>129</sup>I et <sup>131</sup>I. <sup>123</sup>I et <sup>125</sup>I se désintègrent en <sup>123</sup>Te et <sup>125</sup>Te par capture électronique et émission d'un rayonnement  $\gamma$ . <sup>129</sup>I et <sup>131</sup>I subissent des désintégrations  $\beta^-$  et émettent un rayonnement  $\gamma$  pour former respectivement du <sup>129</sup>Xe et <sup>131</sup>Xe. <sup>127</sup>I est l'isotope stable de l'iode.

#### 2) Recyclage du combustible nucléaire

Le traitement du combustible nucléaire usé est un procédé chimique de traitement des déchets radioactifs visant à séparer les éléments potentiellement réutilisables (U, Pu) contenus dans le combustible nucléaire irradié.

Dans le système de retraitement Français (usine de La Hague), le combustible est dissout dans une solution d'acide nitrique. L'iode I(-I) s'oxyde en I(0) formant de l'iode moléculaire (I<sub>2</sub>) très volatil. Le diiode est entrainé par la vapeur d'eau, puis est en grande partie (95% à 97%) piégé dans une colonne de lavage (soude) où il se réduit pour former de l'iodure de sodium. Il est important de noter qu'une partie de l'iode se trouve sous forme d'iodures d'alkyles comme le  $CH_3I^{[22]}$ . Celui-ci peut être issu de la réaction avec le méthane présent dans l'air, ou de la réaction du diiode avec des résidus organiques. L'iode piégé sous forme de liquide (par la soude) est ensuite rejeté en mer où il subit une dilution isotopique. L'iode gazeux n'ayant pas été piégé par la solution de soude (de 3 % à 5 %) est ensuite récolté sur un support solide. Actuellement à l'usine de La Hague, la seconde barrière de piégeage de l'iode est un support minéral d'alumine imprégné de nitrate d'argent. Grâce à ces ensembles de piégeage (Figure I-6), moins de 1% de l'iode est rejeté dans l'atmosphère.



Figure I-6 a) Schéma du principe de gestion de l'iode dans l'usine de La Hague. b) Piège solide chargé en iode prélevé sur un filtre industriel de l'usine de La Hague.

De nombreux autres supports solides (charbons actifs et zéolithes) ont été étudiés pour le piégeage de l'iode contenu dans les gaz de retraitement du combustible nucléaire<sup>[23]</sup>.

Les pièges à base de charbons actifs sont utilisés pour éliminer l'iode viable des effluents gazeux faiblement concentrés en iode. Cette opération est réalisée, par exemple, lors de l'élimination de l'iode radioactif gazeux dans des installations nucléaires<sup>[22,24]</sup>. Ils sont présents dans les cartouches pour les balises servant à la détection des émissions atmosphériques radioactives. Malgré leurs bonnes capacités de piégeage d'iode, ils ne peuvent

pas être considérés comme une option pour l'élimination de l'iode dans les gaz de retraitement du combustible. En effet ils présentent une faible rétention de l'iode aux températures élevées et sont sensibles à la présence d'oxyde d'azote (risque d'explosivité)<sup>[25]</sup>.

L'approche menant à capturer l'iode gazeux radioactif sur les zéolithes contenant de l'argent est étudiée depuis plusieurs décennies<sup>[23]</sup>. Le dopage des zéolithes s'effectue par un échange ionique entre les atomes de sodium (Na<sup>+</sup>) présent dans les pores et des ions argent (Ag<sup>+</sup>). Lorsque le rapport Al/Si est élevé, le dopage en argent est favorisé, rendant la zéolithe moins résistante à la vapeur acide. Malgré un rapport Al/Si faible, la mordénite est la zéolite de référence pour la capture de l'iode radioactif en raison de sa très forte stabilité chimique. Les mordénites commercialisées avec un taux de dopage de 15% massique en argent développent une surface spécifique de 400 m<sup>2</sup>/g et sont stables jusqu'à 500°C. Ces mordénites piègent jusqu'à 170 mg d'iode par gramme de filtre. Pour optimiser de manière rationnelle le processus de capture, le groupe de Nenoff (Albuquerque) a examiné la structure et la répartition de l'iode capturé dans les mordénites imprégnées à l'argent<sup>[26]</sup>. Ils ont montré que le composé Ag<sup>+</sup>@MOR présente de meilleures performances vis-à-vis de la capture de l'iode que le solide Ag<sup>0</sup>@MOR puisque sur ce dernier, des nanoparticules AgI se forment en surface des grains de la mordenite. Actuellement, des filtres solides DFM (Dry Filter Method) développés par Westinghouse sont basés sur la combinaison de deux filtres en série<sup>[27]</sup>. Le premier filtre est composé de fibres en acier inoxydable et est destiné à retenir les aérosols radioactifs (CsI, CsOH). Le second est un tamis moléculaire (zéolithes MOR dopées à l'argent) destiné à retenir l'iode et les composés organo-iodés volatiles. En France, toutes les centrales sont équipées de filtre à sable également appelé filtre « U5 ». Cette installation développée par EDF est un cylindre en acier inoxydable (d'un diamètre de 7,3 m et d'une hauteur de 4 m) contenant 65 tonnes de sable déposées sur une couche d'argile.

#### 3) Insertion d'iode dans les MOF

En 2003, Robson et ses collaborateurs montrent qu'il est possible d'insérer de l'iode dans un saccharate de zinc poreux<sup>[28]</sup>. Depuis ce travail précurseur, environ une dizaine de MOF a été testée vis-à-vis de l'insertion de l'iode. Ces études principalement menées sur des hybrides de métaux divalents ( $Zn^{2+}$  et  $Cu^{2+}$ ) ont pour but d'améliorer les propriétés intrinsèques des solides de départ comme la conductivité, le magnétisme, la luminescence ou simplement montrer que l'intégrité de la charpente du MOF est conservée suite à l'insertion d'une molécule. Différentes interactions de l'iode avec la charpente ont été mises en avant. L'interaction de type donneur-accepteur entre les électrons  $\Pi$  des cycles présents sur les ligands organiques et l'iode est la plus souvent évoquée. Le Tableau I-2 résume les capacités d'adsorption d'iode dans différents MOF.

 $\label{eq:tableau} Tableau I-2 Récapitulatif de quelques travaux sur l'insertion d'iode dans les MOF. (lac)=lactate; (pybz)=4-(pyridin-4-yl)benzoic acid = ; (L-L)=C_{26}H_{52}N_{10}; (btc)=trimésate ;(pdt)=pyrazine-2.3-dithiolate; (l1)=(N-phenyl-N'-phenylbicyclo[2,2,2]oct-7-ène-2,3,5,6-tetracarboxydiimide tetracarboxylate) ; NC= non communiqué.$ 

MOF	Mode de capture	Q <sub>max</sub> (mg/g)	I/Métal	Réf
$Zn_3(lac)_2(pybz)_2$	Cyclohexane / [I <sub>2</sub> ]	800	2,02 (Zn)	[29]
$[Ni_2(L-L)]_3[btc]_4$	$DMSO+H_2O / [I_2]$	300	2 (Ni)	[30]
Cu[Ni(pdt) <sub>2</sub> ]	Vapeur d'I <sub>2</sub>	NC	NC	[31]
Fe <sub>3</sub> (CHO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	Vapeur d'I <sub>2</sub>	155	0,56 (Fe)	[32]
$[Zn_7(L1)_3(H_2O)_7]_n.[Zn_5(L1)_3(H_2O)_5]_n$	Methanol / [I <sub>2</sub> ]	135	0,4 (Zn)	[33]
[Cu <sub>6</sub> (AcNTB) <sub>6</sub> ]	H <sub>2</sub> O/KI	540	2,25 (Cu)	[34]
ZIF-8	Vapeur d'I <sub>2</sub>	1250	2,2 (Zn)	[35]
HKUST-1	Vapeur d'I <sub>2</sub>	1750	3 (Cu)	[36]
$[Zn(C_6H_8O_8)]$	Vapeur d'I <sub>2</sub>	170	0,6 (Zn)	[28]

Les travaux les plus pertinents sont ceux effectués par l'équipe de Nenoff (Sandia Lab, Albuquerque) sur la capture d'iode gazeux dans le ZIF-8 et le HKUST-1.

Les Zeolite Imidazolate Framework (ZIFs) sont une sous-classe de MOF. Les ZIFs offrent une très forte analogie structurale avec les zéolithes. En effet, les angles Si-O-Si (~145°) présents dans les zéolithes sont proches des angles M-Im-M que forment les ligands de type imidazolate (Im) lorsqu'ils sont liés à un cation divalent. Le ZIF-8 est formé à partir du 2-méthylimidazole et présente une structure de type sodalite générant des cavités de 11,6 Å avec des fenêtres de 3,4 Å. En 2011, Nenoff et ses collaborateurs ont montré qu'en présence de vapeur d'I<sub>2</sub>, le ZIF-8 peut piéger jusqu'à 1,25 g d'iode par gramme d'adsorbant<sup>[35]</sup>. Grâce à la combinaison de calcul de type Monte Carlo, de diffraction par les solides polycristallins sous rayonnement synchrotron et de Pair Distribution Function, deux sites favorables à l'accueil de l'iode moléculaire ont été identifiés. Dans ces sites, l'iode est en interaction avec les atomes d'hydrogène des groupements méthyles et avec les atomes de carbone des groupements méthines du ligand (Figure I-7). Il a été observé que l'amorphisation du ZIF-8 améliore la rétention de l'iode dans les pores<sup>[37,38]</sup>. Le confinement d'I<sub>2</sub>@ZIF-8 dans une matrice vitreuse pour le stockage à long terme a également été étudié<sup>[39]</sup>. Cette étude a montré qu'une matrice vitreuse élaborée à basse température (< 500°C) et dopée avec de l'argent métallique permet le confinement de l'iode sur le long terme.



Figure I-7 Illustration des deux sites favorables à l'accueil de l'I<sub>2</sub> dans le ZIF-8 et de leurs interactions avec la charpente organique. Les atomes d'hydrogène des groupements méthyles ont été omis pour plus de clarté.

L'adsorption de l'iode moléculaire en compétition avec des molécules d'eau a été examinée sur un MOF à base de cuivre<sup>[36]</sup>. L'expérience consiste à produire, dans une enceinte confinée et chauffée à 75°C, un flux gazeux d'iode et d'eau en présence de poudre de HKUST-1. Les résultats montrent que même si le HKUST-1 est un MOF plutôt hydrophile, il adsorbe l'iode en grande quantité (jusqu'à 1750 mg/g). En combinant la simulation et la cristallographie, les auteurs montrent que l'adsorption de l'iode se fait en deux étapes. Dans un premier temps, le MOF capture l'iode dans les petites cages puis dans les grandes cages *via* des interactions étroites avec le cycle benzénique du ligand tricarboxylate.

Le groupe de Nenoff s'est uniquement focalisé sur deux MOF à base de cations divalents ( $Cu^{2+}$  et  $Zn^{2+}$ ). Les MOF à base de cations divalents sont généralement moins stables chimiquement que les MOF construits à partir de cations trivalents. Nous avons donc fait le choix d'étudier la capture de radionucléides par des MOF à base d'aluminium. Pour diverses raisons (stabilité chimique et thermique élevée, faible densité, surface spécifique élevée), ces MOF(Al) présentent de plus un réel intérêt économique<sup>[40]</sup>, et sont pour certains déjà produits industriellement.

#### I.2.3 Le piégeage de l'ion uranyle

L'un des grands défis de l'industrie nucléaire est la séparation des radioéléments. Au niveau de la mine, il faut réussir à isoler l'uranium des autres constituants des minéraux. En aval du cycle du combustible (cas d'un cycle fermé), il faut séparer l'uranium et le plutonium des produits de fission... Actuellement la séparation des actinides présents dans les solutions est effectuée par extraction liquide-liquide. Néanmoins, les opérations d'extraction devraient devenir plus difficiles dans un avenir proche. En effet, les législations imposent régulièrement des restrictions de plus en plus sévères sur la gestion des radioéléments. De nouveaux

procédés doivent donc être développés pour résoudre ces problèmes et une solution envisageable est l'utilisation de matériaux poreux.

Les matériaux poreux peuvent également être exploités pour palier à la contamination radioactive des eaux souterraines. En effet, aujourd'hui l'enfouissement des déchets nucléaires en couches géologiques profondes est l'option technologique retenue pour stocker les déchets radioactifs. Quelle que soit la matrice choisie pour confiner les déchets, une petite fraction des radionucléides est susceptible de migrer dans les eaux souterraines. Il est donc envisagé d'inclure des matériaux absorbants à proximité des déchets nucléaires afin de séquestrer des radionucléides pouvant fuir.

Les solides poreux sont aussi étudiés pour l'élimination des matières dangereuses dans l'environnement comme les radio-isotopes. Suite à certains évènements accidentels ou intentionnels, des radioéléments peuvent être dispersés dans les milieux aqueux. Pour remédier à ce problème il nécessaire de développer des méthodes efficaces de piégeage en solution aqueuse.

Type de 1	natériaux	Protocole (m <sub>a</sub> , C <sub>i</sub> , V, pH, T°)	Qmax (mg/g)	Réf
Zéolithe	Zéolithes X	0,2 g, 238 mg/L, 20 mL, 3, 20°C	2	[41]
Zéolithe	Clinotonite	2 g, 500 mg/L, 200mL, 6, 20°C	3	[42]
Zéolithe	Chabazite naturelle	0,03 g, 2000 mg/L, 10mL, 4, 20°C	23	[43]
Zéolithe	Chabazite synthétique	0,0 3g, 2000 mg/L, 10mL, 4, 20°C	34	[43]
Zéolithe	HEU type naturelle	0,1 g, 20000 mg/L, 10mL, 2,2, 20°C	8,7	[44]
Mésoporeux	NP-10	0,004 g, 212 mg/L, 10mL, 6.9, 20°C	303	[45]
Mésoporeux	SBA-15 0,004 g, 290 mg/L, 10mL, 5, 2		100	[46]
Mésoporeux	SBA-15 (DIM)	0,004 g, 290 mg/L, 10mL, 5, 20°C	268	[46]
Mésoporeux	Mg(OH) <sub>2</sub>	0,008 g, 500 mg/L, 50mL, 6, 20°C	3111	[47]
Mésoporeux	MCM-41	1 g, 1200 mg/L, 80mL, 6, 20°C	95	[48]
Mésoporeux	Mésoporeux         MCM-48         1 g, 1200 mg/L, 80mL, 6, 20°C		125	[48]
MOF HKUST-1		0,03 g, 800 mg/L, 50mL, 6, 45°C	800	[49]
MOF	MOF UiO-68 0,01 g, 5 mg/L, 10mL		217	[50]
MOF	MOF-76	NC	298	[51]

 Tableau I-3 Récapitulatif de quelques travaux sur l'insertion d'uranyle dans les matériaux poreux.

 (DIM)= Dihydroimidazole. NC= non communiqué.

Cette partie donne une brève description de la capture de l'ion uranyle par les zéolithes, les matériaux mésoporeux et les MOF. Le Tableau I-3 résume les capacités d'adsorption de l'uranyle par les matériaux poreux ainsi que les conditions expérimentales de l'étude.

#### 1) Piégeage de l'ion uranyle dans les zéolithes

Plusieurs études ont été menées sur l'adsorption de l'ion uranyle par les zéolithes naturelles ou synthétiques. L'avantage associé à l'utilisation de zéolithes comme matrice de piégeage est le coût réduit de l'adsorbat. Cependant, le principal inconvénient de cette famille de matériaux est la faible capacité d'adsorption d'ion uranyle. La capacité maximale présente dans la littérature est de 34 mg d'uranium par gramme d'adsorbant, avec la zéolithe de type CHA (Chabazite)<sup>[43]</sup>. L'observation au microscope électronique à transmission d'une particule de cette zéolithe révèle l'existence de petits agrégats d'uranium répartis de façon hétérogène sur la surface de la zéolithe. La capture se fait en surface car la faible dimension des fenêtres des pores ( $\emptyset = 3,8$  Å) ne permet pas la séquestration de l'uranyle.

#### 2) Piégeage de l'ion uranyle dans les matériaux mésoporeux hiérarchisés

Les premiers travaux concernant la capture de l'ion uranyle dans les matériaux mésoporeux sont apparus à la fin des années 1990. Depuis, une large gamme de solides mésoporeux a été testée. En règle générale, ce type d'adsorbant présente une capacité d'adsorption largement supérieure aux zéolithes. Par exemple, les silices mésoporeuses de type MCM-41 et MCM-48 ont respectivement des capacités de 95 et 125 mg/g. La fonctionnalisation des solides mésoporeux permet d'atteindre des capacités de piégeage et une sélectivité bien plus importante. Le greffage de groupements de type dihydroimidazole sur les parois d'un SBA-15 augmente par un facteur trois la capacité d'adsorption de l'ion uranyle<sup>[46]</sup>. phosphonate<sup>[45,52,53]</sup>, groupements de type nitrofuraldehvde<sup>[54]</sup>. L'utilisation de salicylaldehyde<sup>[55]</sup>, amino<sup>[56,57]</sup>, hydroxypyridinone<sup>[58]</sup> montre également une amélioration des capacités de capture par rapport aux silices mésoporeuses non fonctionnalisées. Très récemment, il a été rapporté qu'un composé mésoporeux de type Mg(OH)<sub>2</sub> possède une capacité de capture de l'ion uranyle exceptionnelle de  $3111 \text{ mg/g}^{[47]}$ .

#### 3) Piégeage de l'ion uranyle dans les MOF

La première publication relatant la capture d'uranyle dans les MOF est très récente (2013), et a concerné un MOF à base de zirconium fonctionnalisé avec un groupement urée phosphorylé<sup>[50]</sup>. La capacité maximale de sorption de ce composé est de 217 mg/g, correspondant à la chélation d'un ion uranyle par deux groupements fonctionnels. A l'aide de calculs DFT, les auteurs indiquent que  $UO_2^{2^+}$  interagit avec les atomes d'oxygène des groupements phosphoryles.

La littérature indique également qu'un trimésate de lanthanide poreux (MOF-76), pouvait être utilisé comme matrice de piégeage de l'uranium<sup>[51]</sup>. De plus, les auteurs observent que la luminescence du MOF-76 est modifiée, lorsque le solide adsorbe les ions uranyles. Pour ce matériau, l'adsorption maximale a été évaluée à 298 mg/g à un pH de 3.

Un troisième article traite du piégeage d'uranyle dans un MOF à base de cuivre (HKUST-1)<sup>[49]</sup>. Ici, les auteurs annoncent que le HKUST-1 peut piéger jusqu'à 800 mg d'uranyle par gramme d'adsorbant.

#### I.3 Les actinides dans l'environnement

La partie précédente décrit des solutions utilisées ou applicables pour la mitigation de la contamination radioactive de l'environnement. Cependant, lorsque les radioéléments sont relâchés accidentellement dans l'environnement, il est nécessaire de connaitre leurs évolutions. Les radioéléments qui suscitent la plus grande attention sont les radio-isotopes de demi-vies très longues. C'est pour cette raison que depuis plusieurs années, de nombreux groupes étudient le devenir des actinides dans l'environnement. De nombreux articles de revues<sup>[59–61]</sup> et de livres<sup>[62,63]</sup> traitent des actinides et de leurs interactions chimiques dans le milieu naturel.

#### I.3.1 Généralité sur les actinides

Afin de bien cerner les interactions chimiques qui gouvernent le devenir des actinides dans l'environnement, il est primordial de rappeler quelques généralités sur les actinides.

Les actinides sont les quinze éléments avec un numéro atomique compris entre 89 (Actinium) et 103 (Lawrencium) (Tableau I-4). La série des actinides est unique à plusieurs égards :

- Tous les isotopes des actinides sont radioactifs avec une large gamme de propriétés nucléaires, en particulier celle de la fission nucléaire spontanée et induite.
- La plupart des actinides offrent un grand nombre d'états d'oxydation. L'exemple le plus remarquable est celui du plutonium, qui peut exister en solution aqueuse simultanément dans quatre états d'oxydation (III, IV, V, VI).

Actinide	Symbole	Z	Configuration électronique	Degré d'oxydation
Actinium	Ac	89	$6d^1 7s^2$	3
Thorium	Th	90	$6d^2 7s^2$	(2) (3) 4
Protactinium	Pa	91	$5f^2 6d^1 7s^2 ou 5f^1 6d^2 7s^2$	(3) 4 5
Uranium	U	92	$5f^3 6d^1 7s^2$	3456
Neptunium	Np	93	$5f^4 6d^1 7s^2 ou 5f^5 7s^2$	34567
Plutonium	Pu	94	$5f^6 7s^2$	34567
Américium	Am	95	$5f^7 7s^2$	(2) 3 4 5 6
Curium	Cm	96	$5f^7 6d^1 7s^2$	34
Berkélium	Bk	97	$5f^9 7s^2$	34
Californium	Cf	98	$5f^{10} 7s^2$	3
Einsteinium	Es	99	$5f^{11} 7s^2$	3
Fermium	Fm	100	$5f^{12} 7s^2$	3
Mendélévium	Md	101	$5f^{13} 7s^2$	3
Nobelium	No	102	$5f^{14} 7s^2$	23
Lawrencium	Lw	103	$5f^{14} 6d^1 7s^2$	3

Tableau I-4 Structure électronique et états d'oxydation des actinides. Entre parenthèses : les états d'oxydation instables.

#### I.3.2 Interactions chimiques des actinides avec l'environnement

Du point de vue du chimiste, l'environnement est un système extrêmement complexe. Par exemple, le sol est constitué de centaines d'espèces chimiquement actives de nature très différente (organiques et inorganiques) et d'organismes vivants qui sont également au cœur des interactions chimiques. Il s'avère être un système hétérogène, poreux et polyphasique constitué de trois phases : solide, liquide et gazeuse. La phase liquide du sol est constituée d'eau où se trouvent diverses substances organiques et minérales (dissoutes ou en suspension). La phase gazeuse est principalement constituée d'azote (78 à 80%), d'oxygène (18 à 20%) et de dioxyde de carbone (0,2 à 3%). La phase solide du sol est majoritairement minérale (minéraux argileux, d'oxydes et oxyhydroxydes métalliques) mais comprend toujours une fraction organique.

Afin de bien cerner les différents aspects concernant le devenir des radionucléides dans l'environnement, il est nécessaire de connaitre les interactions chimiques ou biochimiques qui gouvernent leurs spéciations.

Cette partie traitera uniquement du devenir des actinides dans l'environnement. Lorsqu'ils se retrouvent dans un milieu naturel, ils sont soumis à six principales interactions : l'hydrolyse, la complexation, la bio-réduction, la sorption, la migration et les phénomènes rédox (Figure I-8). Chacune de ces interactions sera étudiée dans cette partie.



Figure I-8 Schéma illustrant les différentes interactions chimiques que peut rencontrer un ion uranyle lorsqu'il est présent dans l'environnement.

#### 1) L'hydrolyse et condensation

#### 1a) Généralités

De manière générale, la précipitation des ions en solution résulte de la polycondensation inorganique, c'est-à-dire des réactions d'hydrolyse successives générant soit des ponts hydroxo (-OH-), soit des ponts oxo (-O-) entre les cations.

Équation I-1 
$$[M(OH_2)_N]^{z+}$$
 + hH<sub>2</sub>O →  $[M(OH)_h(OH_2)_{N-h}]^{(z-h)+}$  + hH<sup>+</sup>

Après l'hydrolyse du cation, des ligands nucléophiles (OH) et des groupes partant (H<sub>2</sub>O) sont présents dans la sphère de coordination du cation (Équation I-1). La coexistence de ligands hydroxo et de molécules d'eau autorise les réactions de condensation. Deux réactions rentrent alors en compétition : la réaction d'olation et la réaction d'oxolation. La première de ces réactions génère la formation d'un pont hydroxo, également nommé pont « ol » d'où le terme réaction d'olation (Équation I-2). Dans la réaction d'oxolation (Équation I-3), il y a création d'un pont oxo entre les cations.

#### $\acute{E}quation \ I\text{-}2 \qquad M\text{-}OH + M\text{-}OH_2 \rightarrow M\text{-}OH\text{-}M + H_2O$

 $\begin{array}{lll} \acute{E}quation \ I\textbf{-3} & \textbf{M-OH} + \textbf{M-OH} \rightarrow \textit{ (M-OH-M-OH)} \rightarrow \textit{ (M-O-M+H}_2O \end{array} \end{array}$ 

#### 1b) La condensation des actinides

Les réactions d'hydrolyse tiennent une place très importante dans la chimie des éléments  $f^{[64]}$ . En règle générale pour les éléments présentant des degrés d'oxydation +3, +4 et +6, l'hydrolyse se produit dans des solutions allant de faiblement acides jusqu'aux solutions

alcalines. Généralement, ce type de réaction l'emporte sur les réactions de complexation pour des solutions allant d'un pH neutre à basique. Pour le degré d'oxydation +5, l'hydrolyse s'effectue à des pH plus élevés (pH>8). La réaction d'hydrolyse augmente avec la charge effective de l'ion actinide, c'est-à-dire qu'elle suit l'ordre :  $An^{4+}>AnO_2^{2+}>An^{3+}>AnO_2^{+}$ .

Les travaux concernant l'hydrolyse des actinides trivalents sont peu nombreux, du fait notamment de la forte radioactivité des actinides trivalents « stables ».

Selon la définition de Pearson<sup>[65]</sup>, les actinides tétravalents font partie des cations les plus durs du tableau périodique. En raison de leur forte densité de charge, ces ions sont particulièrement sensibles à l'hydrolyse et condensation. La propension des actinides(IV) à subir de telles réactions suit l'ordre Th  $< U < Np < Pu^{[64]}$ .

Dans le domaine de l'hydrolyse des actinides hexavalents, la littérature est particulièrement riche et plutôt très bien décrite. Cette richesse est en partie due au grand nombre d'études concernant l'ion uranyle  $UO_2^{2^+}$ . Deux raisons permettent d'expliquer le grand nombre d'étude sur le sujet. L'uranium est faiblement radioactif et correspond à l'état d'oxydation le plus stable en solution aqueuse. Lorsqu'il est présent en solution à de faibles concentrations (de l'ordre de  $10^{-6}$  M), il se trouve sous la forme d'ion isolé. Cependant, la nature des ions en solution est fortement dépendante du pH, de la concentration et de la température de la solution.



Figure I-9 Diagramme de phase du système uranyle/phtalate: pth1 ([UO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(pht)]·H<sub>2</sub>O), pht2 ([UO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(pht)]·0.32H<sub>2</sub>O), pht3 (X<sub>4</sub>[(UO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O<sub>2</sub>(pht)<sub>4</sub>]·3H<sub>2</sub>O, X = NH<sub>4</sub>, K, Cs) et pht4 (X[(UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O(OH)(H<sub>2</sub>O)(pht)<sub>2</sub>], X = NH<sub>4</sub>, K).<sup>[66]</sup>

La chimie des *Uranyl-Organic Framework* (UOFs) est une bonne illustration pour montrer l'influence de la température et du pH sur la condensation des actinides hexavalents<sup>[66]</sup>. La Figure I-9 montre l'étude du système uranyle/phtalate dans lequel 4 composés distincts ont été identifiés pour des pH et des températures bien définis. Pour des températures inférieures à 70°C, deux composés (pht1 et pht3) sont isolés. Le premier, pht1, est obtenu pour une gamme de pH allant de 0,9 à 1,5 et contient des monomères d'uranyles (bipyramides pentagonales). En augmentant la valeur du pH (6-7), une condensation des ions uranyles mène à la formation d'unités tétranucléaires. Pour des températures plus élevées (> 170°C), le composé pht4 contenant à la fois des dimères et des tétramères d'uranyle apparait pour des pH compris entre 1,7 et 4. Pour les pH inférieurs, la phase pht2 cristallise en formant des nanotubes de monomère d'uranyles liés entre eux par les phtalates.

#### 2) Degré d'oxydation et comportement rédox

L'eau est le moyen de transport dominant pour la plupart des éléments de l'environnement. En comparaison avec les valeurs de pH et forces ioniques qui peuvent être obtenus dans le laboratoire, la plupart des eaux naturelles sont relativement douces. Typiquement, elles sont presque neutres (pH de 5 à 9) avec une large gamme de potentiels rédox (-0.3 à 1 volts) et de faibles salinités.

En règle générale, les degrés d'oxydation dans les milieux océaniques et les eaux souterraines sont: U(VI), Np(V), Pu(IV), Pu(V), Am(III), et Cm(III). Mais dans d'autres milieux aqueux, comme les ruisseaux ou les eaux saumures, d'autres degrés d'oxydation (U(IV), Np(IV), Pu(III, VI)) sont susceptibles d'être rencontrés.



Figure I-10 Diagramme potentiel-pH du plutonium en solution avec du NaHCO<sub>3</sub><sup>[59]</sup>

La Figure I-10 montre les espèces dominantes de plutonium dans l'eau pour une large gamme de pH et de potentiels. La zone délimitée par la ligne en pointillé noir représente les espèces pouvant être rencontrées dans les eaux naturelles. Les états d'oxydations (IV) et (V) sont les plus représentés en milieu aqueux. Il est communément admis que la force oxydante des eaux naturelles varient comme suit : eaux de pluie > eaux de mer > eaux de surface > eaux souterraines. Ainsi, dans l'eau de mer et dans les eaux de surface en contact avec l'atmosphère, le plutonium est plutôt pentavalent. Tandis que dans les eaux souterraines, la forme tétravalente est la plus commune<sup>[59]</sup>.

#### 3) Adsorption de cations actinides

La phase solide du sol est très riche en matières minérales de compositions chimiques très variées. La grande majorité de ces solides inorganiques est porteuse de charges positives ou négatives, qui modifient localement les propriétés de l'eau dans la couche de solvatation. Ces caractéristiques qui dépendent directement du pH sont à l'origine d'interactions entre la surface d'un minéral et les actinides. De manière générale, l'adsorption des actinides sur des minéraux est principalement gouvernée par deux interactions dominantes : l'adsorption électrostatique d'ions par des surfaces avec peu de modification de la première sphère d'hydratation des cations, et la chimisorption qui implique une modification drastique de l'environnement de l'ion chimisorbé (Figure I-11).



Figure I-11 Schéma illustrant la physisorption et la chimisorption des actinides par une surface.

L'interaction électrostatique entre les ions en solution et la surface n'induit pas de modification de la sphère de coordination des cations adsorbés. Ces cations sont en fait mieux solvatés par la couche d'hydratation de la surface que par l'eau présente à l'état liquide. L'autre interaction dominante est la chimisorption et fait intervenir l'hydrolyse des actinides en solution par la surface. La récente revue de Geckeis *et al.* présente de nombreux exemples de ces deux types d'interactions<sup>[67]</sup>.

Toutefois, selon les conditions géochimiques et le type de minéral, d'autres réactions comme l'oxydoréduction sont possibles. Par exemple, les ions uranyles sont réduits en uraninite (UO<sub>2</sub>) lorsqu'ils entrent en contact avec la magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)<sup>[68]</sup>.

#### 4) Complexation

La chimie des complexes à base d'actinides est un domaine de recherche très actif. Il est connu depuis de nombreuses années que les actinides tétravalents forment les complexes les plus stables. Ce comportement découle directement des charges effectives du cation. Dans les états d'oxydation III et IV, les actinides forment des ions hydratés  $An^{3+}$  et  $An^{4+}$  en solution. En revanche, les An(V) et les  $An(VI) \ll$  s'hydrolysent » instantanément pour former les cations dioxo linéaires,  $AnO_2^{+}$  et  $AnO_2^{2+}$ . Ces cations sont désignés comme les ions actinyles. La liaison covalente entre l'actinide VI et les deux atomes d'oxygène dans l'ion actinyle (O=An=O)<sup>n+</sup> diminue la charge effective de l'ion actinide central à 2,3 pour  $AnO_2^{+}$  et 3,3 pour  $AnO_2^{2+}$ . Compte tenu de la géométrie des cations actinyles, leur complexation se fait essentiellement dans le plan équatorial.

Les cations des actinides sont aisément complexés par les ligands anioniques *via* des interactions électrostatiques. La liaison actinide-ligand est sensiblement ionique, impliquant que le nombre et la position des ligands chélatant l'actinide soient déterminés par les contraintes stériques et électrostatiques des ligands.

#### 5) Formation et migration de colloïdes des actinides tétravalents

Compte tenu de leurs faibles solubilités, les actinides tétravalents, An(IV), sont généralement considérés comme moins mobiles dans les eaux naturelles. Cependant, les An(IV) peuvent déroger à cette règle lorsque par l'intermédiaire de certains processus géochimiques, se forme des colloïdes. Comme l'attestent deux articles de revue récents, ce domaine de recherche est en plein essor <sup>[60,69]</sup>.

Un nombre considérable d'essais nucléaires souterrains a été effectué par des pays tels que les USA, l'Union Soviétique, la France, le Royaume-Uni et la Chine. Sur l'un des sites d'essai au Nevada (Etats-Unis), il a été constaté qu'une fraction du plutonium produite au cours des essais nucléaires avait migré en trois décennies de plus d'un kilomètre par rapport à la zone d'essai. Kersting *et al.* supposent que le plutonium est véhiculé par des suspensions colloïdales d'argile ou de zéolithes présentes dans les eaux souterraines<sup>[70]</sup>. Sur le même site, du plutonium a été retrouvé, et associé à la matière organique<sup>[71]</sup>. Cette dernière, appelée substances humiques, est le produit de décomposition des plantes dans les sols, les rivières,
les lacs et les océans. Elle se caractérise par des systèmes organiques complexes plus ou moins polymérisés, riches en groupements carboxyliques et phénols. Ils se retrouvent sous le terme générique d'acide humique ou encore d'acide fulvique, pour les configurations les plus simples (Figure I-12).



Figure I-12 (gauche) Modèle de structure de l'acide humique<sup>[72]</sup>. (droite) Modèle de structure de l'acide fulvique<sup>[73]</sup>.

Suite à l'accident nucléaire de Tchernobyl en 1986, six tonnes de combustible irradié ont été dispersées dans la zone des 30 km d'exclusion autour de la centrale<sup>[74]</sup>. La majorité des fragments du combustible qui se sont répandus autour de la centrale avaient un diamètre supérieur à 100  $\mu$ m<sup>[75]</sup>. Les particules de cette taille ne sont pas mobiles dans l'environnement. Cependant, l'oxydation lente de l'U(IV) en U(VI) provoque l'altération des particules et leur dissolution formant ainsi une variété d'espèces chimiques mobiles comme des complexes de carbonate solubles, des complexes organiques ou des colloïdes<sup>[76]</sup>.

La migration d'actinides *via* la formation de colloïdes a également été observée sur de nombreux sites de retraitement du combustible nucléaire, comme le site de Mayak<sup>[77]</sup> et de Tomsk<sup>[78]</sup> en Russie, et de Rocky Flats<sup>[79]</sup> aux Etats Unis.

#### 6) Bio-réduction

La compréhension des interactions des actinides avec l'environnement est un véritable défi pour le chimiste. De nombreuses études ont montré l'implication des bactéries dans la chimie de l'uranium hexavalent et notamment des phénomènes de bio-réduction de U(VI) en U(IV). En 1962, Whiteley et Woolfock observent que la bactérie *micrococcus lactilyticus* (ou *veillonella alcalescens*) a la faculté de réduire de nombreux éléments (Se<sup>0</sup>, S<sup>0</sup>, Cu<sup>2+</sup> UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Os<sup>4+</sup>, Mn<sup>4+</sup>, Pb<sup>4+</sup>...) par hydrogénase<sup>[80]</sup>. En suivant la concentration d'hydrogène lors de la mise en contact d'un hydroxyde d'uranyle avec la bactérie, ils ont observé que l'hydrogène est consommé en deux étapes pour former à la fin de la réaction un hydroxyde

d'uranium  $U(OH)_4$ . D'après les auteurs, la première étape correspond à la réduction de U(VI)en U(V), et la seconde à la dismutation de U(V) en U(IV) et en U(VI).

Ce n'est que 29 ans après ce travail précurseur, qu'une seconde étude<sup>[81]</sup> traitant la bioréduction de l'uranyle, réapparait dans la littérature scientifique. En 2006, un article de revue fait état d'une trentaine de bactéries pouvant réduire U(VI) en U(IV)<sup>[82]</sup>. Ces microorganismes sont majoritairement des bactéries réductrices de métaux, et plus rarement des archéobactéries ou des bactéries fermentatives, se développant dans des milieux anaérobiques.



Figure I-13 a) Caractérisation par MET et XAFS de nanoparticules uraninite obtenue par bio-réduction de l'U(IV) par *desulfosporosinus*<sup>[83]</sup>.b) Illustration d'agglomérat de nanoparticules d'uraninite<sup>[84]</sup>.

En 2002, Suzuki et ses collaborateurs, ont observé la formation de nanoparticules d'uraninite  $(UO_2)$  d'un diamètre moyen de 1,75 nm<sup>[83]</sup> en étudiant la bio-réduction de l'U(IV) par un *desulfosporosinus* (Figure I-13). D'autres nanoparticules d'uraninite d'un diamètre de 3 nm sont observées suite à la bio-réduction de l'U(VI) par des *shewanella putrefaciens*<sup>[84]</sup>. Les auteurs remarquent également que ces nanoparticules sont maintenues entre elles par une matrice organique formant ainsi des agglomérats d'un diamètre de 100 nm (Figure I-13).

Vasquez *et al.* ont étudié l'influence de l'acide phtalique sur la bio-réduction de l'ion uranyle par le *Clostridium sporogene*.<sup>[85]</sup>. En l'absence d'acide phtalique, l'expérience mène à la précipitation de U(IV) sous forme d'hydroxyde tandis que la présence d'acide phtalique dans le milieu provoque la formation d'un complexe U(IV)/phtalate puis celle d'un colloïde U(IV)/phtalate (Figure I-14). La formation d'un tel colloïde à partir du complexe U(VI) n'avait jamais été observée auparavant. D'autres études ont montré l'influence de groupements complexants dans le processus de bio-réduction comme les sulfates<sup>[86]</sup>, citrates<sup>[87]</sup>...



Figure I-14 Réduction du phtalate d'uranyle (a)) en phtalate d'uranium tétravalent (b)) conduisant à la formation d'un polymère colloïdal contenant de l'uranium tétravalent et des phtalates (c)).<sup>[88]</sup>

Le mécanisme de réduction de l'uranyle par les bactéries est un processus complexe, relativement méconnu et sujet à de nombreuses hypothèses. Il a été montré par spectroscopie d'absorption des rayons X l'implication d'un intermédiaire instable d'uranyle(V)<sup>[89]</sup>. L'uranyle pentavalent est connu pour sa dismutation rapide en U(IV) et uranyle(IV). Ainsi, le produit insoluble d'uranium(IV) peut, soit provenir d'une réduction supplémentaire de cet intermédiaire pentavalent, soit de sa dismutation. Afin de répondre à cette question, les auteurs ont remplacé U(V) par Np(V). N'observant pas de réduction du Np(V), ils ont conclu que l'uranium(IV) insoluble provenait de la dismutation de l'uranyle pentavalent lui-même issu de la bio-réduction de l'uranyle héxavalent.

# I.4 Les assemblages polynucléaires à base d'actinide tétravalent

Dans la partie I-3, nous avons montré que la complexité du devenir des actinides dans l'environnement était due à de nombreuses interactions chimiques ou biochimiques. Les actinides peuvent être présents sous différents degrés d'oxydation et soumis à diverses réactions chimiques, comme l'hydrolyse ou la complexation. Afin de déterminer et comprendre les espèces présentes dans l'environnement, il semble essentiel d'étudier la complexation des actinides avec des groupements fortement présents dans la nature comme les carboxylates, les phosphates, les groupements peroxo, les carbonates, etc...

Actuellement, la littérature est particulièrement bien décrite pour les actinides hexavalents et notamment pour l'ion uranyle. En raison de sa grande stabilité (vis-à-vis des réactions rédox), de nombreux groupes s'intéressent à sa chimie. Néanmoins nous avons également vu que les actinides tétravalents peuvent tenir une place importante dans l'environnement. En effet, le thorium se trouve toujours sous sa forme tétravalente ; le plutonium(IV) est facilement stabilisé, et l'uranium(IV) peut être rencontré dans les eaux souterraines. Cependant, la littérature des actinides tétravalents est moins bien documentée que celle des actinides hexavalents. Par exemple, il existe plus de 400 données structurales de carboxylates d'uranyle contre une vingtaine pour les carboxylates d'An<sup>4+[66]</sup>. Ce constat est assez surprenant mais reflète les difficultés liées à l'obtention de composés cristallisés à base d'actinides tétravalents. Cette observation nous a incités à orienter nos recherches sur l'étude des actinides avec un degré d'oxydation 4+.

L'eau est omniprésente dans l'environnement. Les actinides tétravalents ont une charge effective élevée. Ils sont donc très sensibles à l'hydrolyse, et ont par conséquence tendance à former des oxy/hydroxydes et des espèces polynucléaires lorsqu'ils se retrouvent dispersés dans l'environnement. Cette partie présente un état de l'art des assemblages polynucléaires obtenus avec les actinides tétravalents Th<sup>4+</sup>, U<sup>4+</sup>, Np<sup>4+</sup> et Pu<sup>4+</sup>.

# I.4.1 Définitions

Avant de présenter la littérature des espèces polynucléaires à base d'actinides tétravalents, il est essentiel de rappeler quelques définitions qui aideront à la lecture de cette partie. Les assemblages polynucléaires (dimère, trimère, tétramère, etc...) sont des complexes contenant au minimum deux atomes métalliques liés entre eux par au moins un pont oxo ou hydroxo. Dans le cas de composés présentant des réseaux infinis (1D, 2D ou 3D, ou polymères de coordination), la brique de construction mono- ou poly-nucléaire (SBU) est à la base de l'assemblage avec des ligands organiques. L'entité polynucléaire ne doit pas être confondue avec le terme cluster. Au sens strict, le cluster est un agrégat de plusieurs atomes liés entre eux par des liaisons Métal-Métal. Cependant, la littérature anglophone fait état de *« poly-oxo clusters »* pour définir ces motifs polynucléaires, offrant des liaisons An-(O/OH)-An. Cette terminologie sera reprise dans ce manuscrit.

# I.4.2 Les assemblages polynucléaires à base de thorium(IV)

# 1) Les unités dinucléaires de thorium(IV)

L'assemblage polynucléaire le plus fréquemment observé dans la chimie du thorium est le dimère. Au total, onze composés contenant une brique dimérique ont été caractérisés avec cet élément. Parmi eux, neuf unités dimériques contiennent exclusivement des ponts hydroxo, dont huit sont construites à partir de la brique  $[Th_2(OH)_2]^{6+}$ , tandis que l'une est pontée par une molécule d'eau. Deux composés isolés à la fois en solution aqueuse et non aqueuse, contiennent exclusivement un pont oxo. Des exemples représentatifs sont exposés sur la Figure I-15.

Le premier dimère de thorium<sup>[90]</sup> a été rapporté par Johansson et préparé à partir d'une solution de nitrate de thorium faiblement hydrolysée. Ce composé de composition  $Th_2(OH)_2(NO_3)_6(H_2O)_6$  contient un cœur  $[Th_2(OH)_2]^{6+}$  dans lequel les atomes de thorium sont pontés par deux groupements  $\mu_2$ -hydroxo. La sphère de coordination des atomes de thorium est composée de 11 atomes d'oxygène issus des ponts  $\mu_2$ -hydroxo, de trois molécules d'eau et de trois nitrates bidentés. Ce motif  $[Th_2(OH)_2]^{6+}$  peut également être obtenu avec des chlorures<sup>[91]</sup> ou des molécules organiques<sup>[92]</sup> dans la sphère de coordination du thorium.

Le sulfate de thorium de formule  $[Th_4(OH)_2(H_2O)_7(SO_4)_7]$ ·H<sub>2</sub>O, présente un cœur  $[Th_2(OH)_2(H_2O)]^{6+}$  dans lequel deux atomes de thorium sont liés par deux groupements  $\mu_2$ -hydroxo et un groupement  $\mu_2$ -aquo<sup>[93]</sup>. Deux autres composés possèdent un cœur de type  $[Th_2O]^{6+}$  presque linéaire<sup>[94,95]</sup>.



Figure I-15 a), b) et c) Illustration des dimères à base de thorium avec respectivement les cœurs  $[Th_2(OH)_2(H_2O)]^{6+}$ ,  $[Th_2(OH)_2]^{6+}$ ,  $[Th_2O]^{6+}$ . d) Illustration du cœur  $[Th_3(OH)_6]^{6+}$ . e) Illustration du cœur  $[Th_4O]^{14+}$ . Les atomes Th sont en bleu turquoise, hydroxo en jaune, oxo en orange, aquo pontant deux Th en bleu, O issus des groupements complexant en rouge, N en bleu clair et Cl en vert.

#### 2) L'unité trinucléaire de thorium(IV)

Un seul complexe trinucléaire a été publié pour le thorium<sup>[96]</sup>. Le composé  $[(TPP)Th(OH)_2]_3 \cdot 2H_2O \cdot 3C_7H_{16}$  (TPP = tétraphénylporphyrine) est une métalloporphyrine synthétisée à partir d'une solution de THF contenant du (TPP)ThCl<sub>2</sub>·2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN dans laquelle a été ajouté du carbonate de sodium à la température ambiante. La structure contient trois atomes de thorium qui sont pontés par six ligands hydroxo de manière à former une unité

trinucléaire de formule  $[Th_3(OH)_6]^{6+}$  (Figure I-15). Chaque thorium est lié à quatre groupements  $\mu_2$ -hydroxo ainsi qu'à quatre atomes d'azote issus des porphyrines.

# 3) L'unité tétranucléaire de thorium(IV)

En 1991, l'unique brique tétramérique à base de thorium a été isolée à partir d'une solution non aqueuse<sup>[97]</sup>. Le complexe tétranucléaire  $[Th_4Cl_8(O)(EO_4)_3]$  a été préparé à partir de la réaction du tétraéthylène-glycol (EO<sub>4</sub>) avec le tétrachlorure de thorium dans une solution d'acétonitrile/méthanol chauffée à 60°C. Les auteurs notent que cette synthèse a été réalisée avec un précurseur de ThCl<sub>4</sub> comportant des traces d'oxyde de thorium. La brique  $[Th_4O]^{14+}$  est constituée de quatre atomes de thorium s'arrangeant suivant un tétraèdre dans lequel se trouve un groupement µ<sub>4</sub>-oxo central (Figure I-15).

# 4) Les unités hexanucléaires de thorium(IV)

Takao *et al.* ont publié la première description structurale comportant une brique hexamérique à base de thorium<sup>[98]</sup>. Le composé a été isolé par ajustement du pH d'une solution aqueuse de perchlorate de thorium contenant de l'acide formique. La résolution structurale révèle la formation d'un cœur oxo/hydroxo de formule  $[Th_6O_4(OH)_4]^{12+}$  dans lequel les atomes de thorium suivent un arrangement octaédrique. Les faces triangulaires de l'octaèdre sont pontées, soit par un groupement  $\mu_3$ -oxo, soit par un  $\mu_3$ -hydroxo (Figure I-16). Sur chaque arête du cœur  $[Th_6O_4(OH)_4]^{12+}$ , douze formiates pontent les atomes de thorium entre eux. Le groupe de Soderholm a décrit une organisation similaire, avec des acétates ou des ligands chloroacétates<sup>[99]</sup>. Hennig *et al.* ont étudié la compétition entre l'hydrolyse et la complexation par la glycine sur le thorium. Ils ont observé la formation de la brique hexamérique pour des pH supérieurs à 1. En dessous de ce pH, il se forme un polymère de coordination 1D de composition  $[Th(H_2O)_3(HGly)_3] \cdot (ClO_4)_4 \cdot H_2O^{[100]}$ .



Figure I-16 a) Illustration de l'hexamère de thorium  $[Th_6O_4(OH)_4]^{12+}$  et de son environnement b) de l'octamère de thorium  $[Th_8O_4(OH)_8]^{16+}$  et de son environnement. Les atomes Th sont en bleu turquoise, hydroxo en jaune, oxo en orange, aquo en bleu, O issus des groupements complexant en rouge.

# 5) Les unités octanucléaires de thorium(IV)

En 2012, l'équipe de Soderholm a rapporté la synthèse de quatre composés<sup>[101]</sup> contenant un assemblage octamérique de type  $[Th_8O_4(OH)_8]^{16+}$ . Les composés sont synthétisés par addition d'acide sélénique (H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>) dilué à un précipité amorphe de thorium. Ce précipité servant de précurseur, est obtenu à partir d'une solution de nitrate de thorium traitée avec de l'hydroxyde d'ammonium. Toutes les structures sont basées sur l'assemblage de huit atomes de thorium formant une couronne. Ils sont liés entre eux par l'intermédiaire de quatre groupements  $\mu_3$ -oxo à l'intérieur de la couronne, et par huit groupements  $\mu_2$ -hydroxo (Figure I-16). La sphère de coordination des atomes de thorium est complétée par des atomes d'oxygène issus de molécules d'eau ou des groupements sélénates.

#### 6) L'unité décanucléaire de thorium(IV)

En 2014, Woldy et Kraus ont réussi à isoler la plus grande espèce polynucléaire à base de thorium<sup>[102]</sup>. La synthèse de ce composé est relativement exotique, puisqu'elle consiste à préparer un mélange de K<sub>2</sub>Th(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> et UF<sub>4</sub> dans l'ammoniac liquide à -78°C. Ce mélange est ensuite stocké à -40°C jusqu'à cristallisation du composé  $[Th_{10}F_{16}O_8(NH_3)_{32}](NO_3)_8$ ·19,6H<sub>2</sub>O. Ce dernier est constitué d'une brique de type  $[Th_{10}O_8]^{24+}$  (Figure I-17). Cet assemblage peut être vu comme l'assemblage d'une brique  $[Th_6O_8]$  sur laquelle quatre atomes de thorium viennent se fixer à un pont  $\mu_3$ -oxo sur deux. Outre les quatre ponts  $\mu_3$ -oxo et les quatre ponts

 $\mu_4$ -oxo, seize atomes de fluor  $\mu_2$  lient les atomes de thorium entre eux. La sphère de coordination des atomes de thorium est également complétée par des groupements ammoniacs.



Figure I-17 Illustration du décamère de thorium  $[Th_{10}O_8]^{24+}$  et de son environnement. Les atomes Th sont en bleu turquoise, oxo en orange, N en bleu clair et F en vert.

# I.4.3 Les assemblages polynucléaires à base d'uranium(IV)

# 1) Les unités dinucléaires d'uranium(IV)

Deux briques purement oxo  $([U_2O]^{6+}$  et  $[U_2O_2]^{4+})$  ont été décrites dans la littérature. Elles sont obtenues par l'hydrolyse contrôlée ou accidentelle d'un précurseur U(IV) dans un solvant organique. Il est intéressant de constater que contrairement aux dimères de thorium, il n'existe pas de structure contenant de dimère d'uranium insérant des groupements hydroxo. Cependant, il a été montré que les briques  $[U(OH)_2]^{2+}$  peuvent exister en solution aqueuse<sup>[103]</sup>.

Les dimères contenant la brique  $[U_2O]^{6+}$  se divisent en deux catégories : celle présentant un angle U-O-U proche de  $180^{\circ[104]}$  (c'est-à-dire linéaire) et celle avec un angle U-O-U proche de  $160^{\circ[105,106]}$ . Meyer *et al.* ont montré que la réaction du CO<sub>2</sub> avec un complexe d'U(III) provoquait la formation d'un carbonate U(IV) et que cette réaction s'effectuait par l'intermédiaire d'une brique  $[U_2O]^{6+[107]}$ . Deux composés obtenus accidentellement suite à une exposition à l'air contiennent la brique  $[U_2O_2]^{4+[108,109]}$ .

# 2) Les unités trinucléaires d'uranium(IV)

En 2003, un complexe trinucléaire U(IV) a été mis en évidence dans {[U(TPA)( $\mu_2$ -O)I]( $\mu_3$ -I)}I obtenu par l'hydrolyse/oxydation contrôlée d'un précurseur [U(TPA)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub> avec l'eau<sup>[110]</sup>. Cette phase présente un cœur [U<sub>3</sub>( $\mu_2$ -O)<sub>3</sub>]<sup>6+</sup> où les atomes d'uranium partagent les sommets d'un triangle et sont pontés un à un par un pont  $\mu_2$ -oxo. Les trois atomes d'uranium sont en outre reliés par un ligand iodure. Dix ans plus tôt, Berthet *et al.* avaient synthétisé un trimère analogue, mais ne présentant pas d'iode dans la sphère de coordination des atomes

d'U(IV)<sup>[111]</sup>. D'après les auteurs, cet assemblage polynucléaire ne résulte pas d'un mécanisme d'oxolation mais plutôt de la thermolyse des hydroxydes mononucléaires.

Cotton *et al.* ont publié un complexe  $U_3O(OCMe_3)_{10}$  présentant un trimère  $[U_3(\mu_3 - O)]^{10+}$ . Celui-ci se compose de trois atomes d'U(IV) formant un triangle, présentant en son centre un ligand  $\mu_3$ -oxo<sup>[112]</sup>. Le même arrangement est observé dans deux composés de coordination  $0D^{[113,114]}$  et dans un  $3D^{[115]}$ . Ce dernier correspond à un trimésate d'uranium tétravalent (Figure I-18) obtenu à partir d'UCl<sub>3</sub> et d'acide trimésique dans le DMF en condition solvothermale.



Figure I-18 a) Vue de la structure 3D de formule  $[U_3O(btc)_3(OH)(H_2O)_2\cdot 2,5DMF\cdot 1,5H_2O]$  générant des tunnels de type nid d'abeille. b) Vue du trimère  $[U_3(\mu_3 \cdot O)]^{10+}$  présent dans le trimésate U(IV). Les atomes U sont en vert, oxo en orange, aquo en bleu, O issus des groupements complexant en rouge.

#### 3) Les unités tétranucléaires d'uranium(IV)

La plupart des complexes tétramériques U(IV) a été isolé un peu par hasard. Par exemple, la brique  $[U_4O]^{14+}$  présente dans  $[U_4(L_2)_2(H_2L_2)_2(py)_2O][CF_3SO_3]_2$  (H<sub>4</sub>L<sub>2</sub> = N,N'-bis(3-hydroxysalicylidene)-2,2-diméthyl-1,3-propanediamine) a été préparée de manière non intentionnelle par la réaction de U(OTf)<sub>3</sub> et CuH<sub>2</sub>L<sub>2</sub> dans une solution de THF, dans laquelle l'eau ou l'oxygène s'est introduit au cours de la réaction<sup>[114]</sup>. Cette brique est formée d'un tétraèdre dont les sommets sont les atomes d'uranium et le centre un groupement µ<sub>4</sub>-oxo (Figure I-19).



Figure I-19 a) Vue de la brique  $[U_4O_2]^{12+}$ . b) Vue de la brique  $[U_4O]^{14+}$ . c) Vue de la brique  $[U_4O_4]^{8+}$ . Les atomes U sont en vert, oxo en orange, O issus des groupements complexant en rouge, C des cylopentadiènes en noir, N en bleu clair et Cl en vert foncé.

Deux complexes  $U_4O_2(O_2CNEt_2)_4^{[116]}$  et  $[Cp(CH_3CO_2)_5U_2O]_2^{[117]}$  montrent l'existence d'une brique  $[U_4O_2]^{12+}$  (Figure I-20). Cette brique se compose de quatre atomes U(IV) disposés en losange et de deux groupements  $\mu_3$ -oxo. Il peut également être vu comme l'assemblage de deux trimères  $[U_3O]^{10+}$  partageant deux atomes d'uranium. Un arrangement similaire peut également être obtenu avec une valence mixte U(IV)/U(V) impliquant un changement de la charge de la brique  $[U^{IV}_2U^V_2O_2]^{14+[118]}$ . Une brique  $[U_4O_4]^{8+}$  est également décrite dans la littérature<sup>[119]</sup>. Elle est constituée de quatre atomes d'uranium formant un carré et de quatre groupements  $\mu_2$ -oxo présents au milieu des côtés (Figure I-19).

# 4) L'unité pentanucléaire d'uranium(IV)

Un composé comportant un assemblage pentamérique à valence mixte U(IV)/U(V) a été synthétisé à partir d'un mélange de solutions d'U(IV) et d'U(VI), en présence de pyridine<sup>[120]</sup>. Le mélange est agité pendant 12 heures, puis laissé à évaporation sous atmosphère inerte. Le précipité marron obtenu est ensuite dissout dans l'acétonitrile pour donner des cristaux bruns après 2 jours.



Figure I-20 Vue de la brique  $[U^{IV}_{3}U^{V}_{2}O_{6}]^{10+}$  et de son environnement. Les atomes  $U^{IV}$  identifiés par *bond* valence sont en vert,  $U^{V}$  en vert olive et les deux atomes U non définis par le calcul des *bond valence* en vert citron, O de  $UO_{2}^{+}$  sont en marron, oxo en orange, O du ligand en rouge et N en bleu clair.

La structure cristalline contient cinq atomes d'uranium cristallographiquement indépendants placés dans un même plan (Figure I-20). Chaque atome d'uranium est lié à deux autres atomes d'uranium *via* un pont  $\mu_2$ -oxo, 3 de ces atomes d'uranium partagent également un pont  $\mu_3$ -oxo. Le calcul de la charge de ce complexe indique la présence de deux atomes d'U(V) et trois atomes d'U(IV). Cependant, le calcul de *bond valence*<sup>[121]</sup> permet d'identifier clairement qu'un U(V) et deux U(IV). L'atome d'uranium avec le degré d'oxydation +5 est de type uranyle, et se caractérise par des liaisons O=U=O avec les distances U=O = 1,970 et 1,944 Å. L'incertitude concernant l'état d'oxydation des deux atomes d'uranium restant, est le signe d'une valence mixte délocalisée. Au final, l'assemblage pentanucléaire est construit autour d'une brique [U<sup>IV</sup><sub>3</sub>U<sup>V</sup><sub>2</sub>O<sub>6</sub>]<sup>10+</sup>.

### 5) Les unités hexanucléaires d'uranium(IV)

Lundgren a publié en 1953<sup>[122]</sup> la synthèse et la structure d'un composé contenant une brique  $[U_6(OH)_4O_4]^{12+}$  analogue aux briques  $[Th_6(OH)_4O_4]^{12+}$  obtenues avec le thorium. Le solide de composition  $U_6O_4(OH)_4(SO_4)_6$  a été isolé à partir d'une solution saturée de sulfate d'uranium(IV) dans  $H_2SO_4$  (0,5 M), chauffée à 200°C pendant une semaine. L'unité inorganique  $[U_6(OH)_4O_4]^{12+}$  se compose de six centres U(IV) formant un octaèdre. Les atomes d'uranium sont liés entre eux par des groupements  $\mu_3$ -hydroxo et  $\mu_3$ -oxo situés au milieu des faces de l'octaèdre.

Aujourd'hui, près de quinze composés contiennent un assemblage de six atomes d'uranium formant un octaèdre<sup>[98,120,122–127]</sup>. Ils peuvent être décorés par des ligands organiques ou inorganiques et préparés en milieu aqueux ou non aqueux. Par exemple, Takao *et al.* ont isolé, en solution aqueuse, deux composés présentant la brique  $[U_6(OH)_4O_4]^{12+}$  décorées par des formiates, des molécules d'eau et de méthanol<sup>[98]</sup>.

Compte tenu des différents degrés d'oxydation accessibles de l'uranium (III, IV, V, VI), l'arrangement hexamérique est souvent sujet à discussion vis-à-vis d'une potentielle valence mixte U(III)/U(IV) ou U(VI)/U(V). De plus, compte tenu de la faible différence entre les distances U-( $\mu_3$ -oxo) et U-( $\mu_3$ -hydroxo), il est parfois difficile de savoir si l'oxygène pontant les atomes uranium porte un hydrogène.

La brique hexamérique avec une valence mixte U(III)/U(IV) a été proposée par Mokry *et al.* sur la base des données infrarouges<sup>[127]</sup>. Le composé synthétisé à partir de la réduction de l'acétate d'uranyle par un complexe de vanadium (III) [TpVCl,(dmf)] (où Tp= hydridotris(pyrazolyI)borate), aurait comme formule chimique  $U_6(OH)_8\{(C_6H_5O)_2PO_2\}_{12}$  correspondant ainsi à la présence d'uranium trivalent. Cependant, les auteurs notent que la protonation des atomes d'oxygène tri-pontants est quelque peu ambigüe car le facteur de déplacement atomique des atomes d'oxygène  $\mu_3$  est important celui-ci pouvant être signe de la présence de groupement oxo.

Berthet *et al.* ont montré que la rétrodismutation d'un complexe U(VI) et U(III) pouvait générer une brique purement oxo  $[U_6O_8]^{8+[126]}$ . Cette même brique peut être obtenue par la réaction d'un uranocène considéré comme très robuste  $[U(C_8H_8)_2]$  et d'un complexe d'U(VI)  $[UO_2I_2(THF)_3]$  dans la pyridine chauffée à 100°C pendant 12 heures<sup>[123]</sup>. L'hydrolyse contrôlée de l'uranium trivalent dans l'acétonitrile peut également former des briques hexanucléaires purement oxo ayant une valence mixte U(IV)/U(V), délocalisée sur l'ensemble

de la brique<sup>[125]</sup>. Par exemple, le composé  $[U_6O_8(OTf)_{12}(H_2O)_3] \cdot 23H_2O$  doit contenir deux U(IV) et quatre U(V) pour respecter la règle de neutralité. Cependant, il cristallise dans le groupe d'espace très symétrique *Pm-3m*, impliquant ainsi une brique  $[U_6O_8]$  de symétrie O<sub>h</sub>. Tous les atomes d'uranium et d'oxygène de la brique sont ainsi équivalents, permettant aux auteurs de proposer une valence mixte délocalisée<sup>[125]</sup>.

# 6) Les unités octanucléaires d'uranium(IV)

Deux assemblages octanucléaires répertoriés dans la littérature, furent obtenus par inadvertance. Le premier<sup>[128]</sup>, isolé en 2002, a été préparé par le chauffage d'un mélange d'octaméthyl-5,5-di(2-pyridyl)ferrocène d'UCl<sub>4</sub> dans le dichlorométhane. En refroidissant le de compliquée mélange, des cristaux formule chimique assez  $[Fe(C_{14}H_{17}N)(C_{14}H_{16}N)]_2[U_8Cl_{24}O_4(C_{14}H_{16}N)_2] \cdot 4CH_2Cl_2$  se formèrent. La présence d'atomes d'oxygène ne pouvant pas être expliquée, ils supposèrent une rupture de l'atmosphère inerte durant le chauffage. Le composé résulte de l'assemblage de deux complexes, l'un à base d'uranium et l'autre à base de fer. Le complexe à base d'uranium est construit autour d'un cœur  $[U_8O_4]^{24+}$ , où deux atomes d'oxygène sont  $\mu_4$ -oxo et les deux autres  $\mu_3$ -oxo (Figure I-21). Cet assemblage peut être vu comme l'association de deux trimères d'uranium  $[U_3(\mu_3 -$ O)<sup>10+</sup> situés dans le même plan et reliés entre eux par deux atomes d'uranium via deux groupements µ<sub>4</sub>-oxo. Une molécule de tétraméthyl-5-(2-pyridyl)cyclopentadiényle ponte chaque atome d'uranium lié à un seul atome d'oxygène. Des atomes de chlore complètent la sphère de coordination des atomes d'uranium.



Figure I-21 Illustration des octamères d'uranium. a) Vue de la brique  $[U_8(\mu_4-O)_4]^{24+}$ et de son environnement. b) Vue de la brique  $[U_8(\mu_3-O)_2(\mu_4-O)_2]^{24+}$ et de son environnement. Les atomes U sont en vert, oxo en orange, O issus des groupements complexant en rouge, N en bleu clair et Cl en vert foncé.

En 2004, un second assemblage octanucléaire est obtenu *via* un mélange en condition inerte, d'un complexe de zinc et UCl<sub>4</sub> dans la pyridine. Ce mélange est chauffé à 80°C jusqu'à

l'apparition de cristaux oranges<sup>[129]</sup>. La détermination cristalline sur monocristal de cette phase révèle la formation d'une brique  $[U_8O_4]^{24+}$  (Figure I-21). Cette brique peut être considérée comme un assemblage de quatre tétraèdres d'atome d'uranium très déformés, contenant un groupement  $\mu_4$ -oxo en son centre, où chaque tétraèdre partage une arête avec ses trois voisins. D'après les auteurs, la présence de pont  $\mu_4$ -oxo au sein de la structure est due à l'introduction par inadvertance d'oxygène ou de molécules d'eau durant le chauffage. Les auteurs ajoutent également qu'ils n'arrivent pas à reproduire le complexe en essayant de contrôler la quantité de H<sub>2</sub>O dans le milieu réactionnel.

#### 7) Les briques géantes d'uranium(IV)

En utilisant l'hydrolyse contrôlée de l'uranium, l'équipe de Mazzanti a réussi à isoler trois espèces polynucléaires contenant jusqu'à dix<sup>[130]</sup>, douze<sup>[125]</sup> et seize<sup>[130]</sup> atomes d'uranium (Figure I-22).

Deux décamères contenant l'uranium tétravalent ont été isolés à partir de l'hydrolyse stœchiométrique de  $[UI_3(THF)_4]$  en présence de benzoate de méthyle dans l'acétonitrile. Les deux structures discrètes contiennent un cœur décamérique  $[U_{10}O_8(OH)_6]^{+18}$ . L'unité inorganique est construite à partir de dix atomes d'U(IV) qui sont liés entre eux par des ponts  $\mu_3$ -oxo,  $\mu_3$ -hydroxo ou  $\mu_4$ -oxo. Ce cœur  $[U_{10}O_8(OH)_6]^{+18}$  peut être décrit comme l'assemblage de deux briques hexamériques partageant deux atomes d'uranium.

L'assemblage dodécamérique est obtenu à partir de l'hydrolyse contrôlée d'une solution d'acétonitrile du complexe [UI<sub>3</sub>(thf)<sub>4</sub>] en présence de triflate de potassium, à laquelle est ajoutée du diisopropyléther, conduisant à la formation de cristaux verts. L'assemblage dodécanucléaire est construit autour de la brique [U<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(OH)<sub>8</sub>]<sup>18+</sup> contenant douze atomes d'uranium (dix U<sup>VI</sup> et deux U<sup>V</sup>), s'arrangeant entre eux selon un empilement de deux antiprismes carrés assez distordus. Huit groupements  $\mu_3$ -O et huit groupements  $\mu_3$ -OH pontent les faces triangulaires des anti-prismes. Quatre atomes d'oxygène capent les deux faces carrées non partagées des anti-prismes.

L'hydrolyse contrôlée d'un précurseur  $UI_3(THF)_4$  en présence d'une base forte (tétraméthyléthylènediamine) et benzoate de potassium dissout dans l'acétonitrile, permet l'obtention d'un composé contenant une brique de seize atomes d'uranium de formule  $[U_{16}O_{22}(OH)_2]^{+22}$ . L'assemblage polynucléaire de ces dix-huit atomes d'uranium peut être vu comme la fusion de quatre octaèdres {U<sub>6</sub>}. Les deux octaèdres centraux partagent une arrête entre eux mais aussi avec chaque octaèdre périphérique. Les atomes d'uranium sont liés entre

eux par seize groupements  $\mu_3$ -oxo, deux  $\mu_3$ -OH, et six  $\mu_4$ -O qui pontent les faces des octaèdres. Le calcul de *bond valence* montrent l'implication d'une valence mixte localisée U(IV)/U(V) avec un rapport 12/4. Outre le calcul de *bond valence*, la présence d'uranium pentavalent a été confirmée par des mesures magnétiques.



Figure I-22 Vue des briques  $[U_{10}O_8(OH)_6]^{+18}$  (a)),  $[U_{12}O_{12}(OH)_8]^{18+}$  (b)),  $[U_{16}O_{22}(OH)_2]^{+22}$  (c)) et de leurs environnements. Les atomes U sont en vert, hydroxo en jaune, oxo en orange, O issus des groupements complexant en rouge, N en bleu clair et I en rose. Dans le cas de la brique  $[U]_{16}$ , les quatre atomes  $U^{5+}$  sont représentés en vert olive.

# I.4.4 Les assemblages polynucléaires à base de neptunium(IV)

Il n'existe qu'un seul exemple d'assemblage polynucléaire à base de neptunium. Ce manque d'information s'explique par la difficulté de stabiliser le degré d'oxydation IV, puisque le Np(IV) s'oxyde rapidement en Np(V) en présence d'oxygène.

Comme le montre une récente étude<sup>[131]</sup>, les atomes de neptunium tétravalent peuvent se condenser à partir de solutions modérément acides contenant à la fois des ions Np(IV) et des ligands de type carboxylate. Les auteurs montrent grâce à un suivi par UV-visible et par spectrométrie EXAFS, que le pH influence la nature des espèces présentes en solution. Lorsque l'acidité de la solution diminue, les ions neptunium se condensent jusqu'à former la brique  $[Np_6O_4(OH)_4]^{12+}$  (Figure I-23). Un comportement identique est observé en solution lorsque l'acide formique est remplacé par l'acide acétique.



Figure I-23 a) Diagramme de prédominance des espèces en fonction de l'acidité sur une solution contenant [Np(IV)]=2.5 mM et [HCOO<sup>-</sup>] = 1 M. b) Schéma du motif [Np<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(R-COO)<sub>12</sub>]<sup>6-</sup>.<sup>[131]</sup>

# I.4.5 Les assemblages polynucléaires à base de plutonium(IV)

Le plutonium est un élément très étudié dans la chimie du nucléaire puisqu'il tient une place stratégique dans le cycle du combustible nucléaire. Compte tenu de sa forte radiotoxicité, il est nécessaire d'utiliser des installations particulières et de ce fait, seuls quelques laboratoires sont habilités à le manipuler dans le monde.

### 1) L'unité dinucléaire de plutonium(IV)

L'unique structure présentant un dimère de plutonium a été obtenue en 1982<sup>[132]</sup>. Ce composé de formule Pu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O cristallisant sous la forme de cristaux orange a été synthétisé par hydrolyse du sulfate de plutonium en condition hydrothermale à 140°C. Ce composé possède un isomorphe à base de zirconium<sup>[133]</sup>. Chaque atome de plutonium est coordonné à huit atomes d'oxygène suivant un environnement d'antiprisme à base carrée. Les deux atomes de plutonium, cristallographiquement identiques, sont liés par deux groupements  $\mu_2$ -hydroxo. Leurs sphères de coordination sont complétées par deux molécules d'eau et par quatre atomes d'oxygène provenant des sulfates (Figure I-24).



Figure I-24 a) Projection de la structure du composé Pu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O suivant l'axe b. b) Vue du cœur [Pu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>6+</sup>. Les atomes Pu sont en orange, hydroxo en jaune, aquo en bleu, et O des sulfates en rouge.

Les auteurs ont remarqué que l'augmentation de la température de synthèse conduit à la formation d'un solide vert mal cristallisé. Les analyses chimiques élémentaires conduisent à une formule chimique  $Pu_{12}O_{22}(SO_4)_2(H_2O)_7$ .

# 2) L'unité hexanucléaire de plutonium(IV)

La brique hexanucléaire  $[An_6O_4(OH)_4]^{12+}$  est présente dans les chimies des métaux tétravalents (Hf<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Ce<sup>4+</sup>, Th<sup>4+</sup>, U<sup>4+</sup>, Np<sup>4+</sup>), et également obtenue avec le plutonium. Sa mise en évidence est très récente et a été effectuée avec l'utilisation de la glycine<sup>[134]</sup>. Soderholm et Knope ont montré que l'évaporation d'une solution aqueuse de Pu/HCl avec la glycine et l'hydroxyde de lithium, conduisait à la formation de cristaux oranges de formule Li<sub>6</sub>Cl<sub>18</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>10.5</sub>[Pu<sub>6</sub>(OH)<sub>4</sub>O<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(HGly)<sub>12</sub>].

#### 3) Le composé {Pu}<sub>38</sub>

Deux structures contenant des nanoparticules de plutonium ont été rapportées,  $Li_{14}(H_2O)_{20}[Pu_{38}O_{56}Cl_{54}(H_2O)_8]^{[135]}$  et  $Li_2(H_2O)_{15}[Pu_{38}O_{56}Cl_{42}(H_2O)_{20}]^{[136]}$ . Les deux structures sont constituées de la brique  $[Pu_{38}O_{56}]^{40+}$  (Figure I-25) dans laquelle les trente-huit atomes de plutonium sont reliés les uns aux autres par des ponts oxo. Les deux structures présentent le même arrangement structural et correspondent à des fragments de nanoparticules de  $PuO_2$  (type fluorine) dont la surface est recouverte d'ions chlorure et de molécules d'eau. Les deux structures diffèrent simplement par leur composition chimique en périphérie de la brique  $[Pu_{38}O_{56}]^{40+}$ : le nombre d'atomes de chlore présents à la surface des briques diffère, modifiant par conséquent la charge des nanoparticules.



Figure I-25 Vue du cœur  $[Pu_{38}O_{56}(H_2O)_8]^{40+}$  décoré par cinquante-quatre atomes Cl formant ainsi la nanoparticule de formule  $[Pu_{38}O_{56}Cl_{54}(H_2O)_8]^{14}$ . Les atomes Pu sont en orange, oxo en rouge, aquo en bleu, et Cl en vert.

En 2008, Burns et al. ont publié la synthèse relativement compliquée de  $[Pu_{38}O_{56}Cl_{54}(H_2O)_8]^{14-[135]}$ . Ce composé est préparé à partir d'une solution alcaline du plutonium et de péroxyde qui a été ensuite acidifiée, puis passée à travers une colonne échangeuse d'ions. La solution obtenue est ensuite chauffée à plusieurs reprises. Après ajout d'une solution aqueuse de LiCl, la solution est laissée à évaporer jusqu'à la formation de cristaux oranges. Cette phase peut être obtenue par un procédé plus élégant consistant à chauffer une solution de Pu(IV)/HCl dans laquelle une solution aqueuse de LiOH est ajoutée, température ambiante<sup>[136]</sup>. La laissée évaporer à dissolution puis à de Li<sub>14</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>20</sub>[Pu<sub>38</sub>O<sub>56</sub>Cl<sub>54</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>] dans une solution de LiOH (2M) puis l'ajout d'une solution HCl (6M), permettent la cristallisation du composé  $[Pu_{38}O_{56}Cl_{42}(H_2O)_{20}]^{2-}$  après évaporation du mélange.

# I.5 Orientation de la thèse – Objectifs

L'utilisation de l'énergie nucléaire dans nos sociétés pose la question de la prise en compte des radionucléides dans l'environnement. Actuellement, leur mitigation devient un des enjeux majeurs de la chimie associée au nucléaire. Dans ce contexte, nous rapportons deux axes de recherche qui sont particulièrement décrits dans la littérature, et que nous avons étudiés au cours de ce travail de thèse. Le premier thème porte sur la capture des radionucléides dans des matrices poreuses cristallisées de type *Metal-Organic Framework* (MOF), à base de carboxylates métalliques. Le second axe se focalise sur l'étude de la cristallochimie d'actinides tétravalents (principalement uranium) en association avec des acides carboxyliques. Ces nouveaux composés ou polymères de coordination, peuvent servir de modèles structuraux de complexes chimiques incorporant les actinides tétravalents, qui jouent un rôle particulier dans le devenir de ces éléments radioactifs dans l'environnement.

de condensation, *via* des mécanismes d'oxolation et/ou olation. Ils conduisent à la formation d'oxy/hydroxydes métalliques dans des espèces polynucléaires qui précipitent et se retrouvent dispersés dans l'environnement.

La première partie de la thèse se concentre plus particulièrement sur la capture de deux radionucléides, l'iode, en raison de sa nocivité lors d'un accident nucléaire (isotope <sup>131</sup>I) et l'uranium, comme principal constituant du combustible nucléaire. Actuellement, les zéolithes, les charbons actifs et les matériaux mésoporeux sont particulièrement utilisés pour le piégeage de ces radionucléides. Depuis une vingtaine d'années, une nouvelle classe de matériaux poreux est apparue avec l'émergence des Metal-Organic Framework (MOF). Malgré les propriétés hors du commun des solides MOF, seuls quelques groupes de recherche ont saisi l'opportunité d'exploiter ces matériaux pour la capture d'éléments radioactifs. Les résultats prometteurs rapportés dans la littérature, nous ont incités à poursuivre ces investigations. Le premier objectif de cette thèse examine les propriétés de piégeage de l'iode ou de l'uranium (en comparaison avec le thorium ou les lanthanides) dans les matériaux de type MOF. Parmi la pléthore de variétés décrites dans la littérature, nous avons décidé d'étudier les MOF à base d'aluminium (Al-MOF), en raison de l'expérience particulière de notre groupe de recherche sur ce type de composés. Ce choix est également motivé par la grande stabilité chimique et thermique des Al-MOF. La tenue sous irradiation de ces nouvelles matrices poreuses de type MOF sera un paramètre déterminant pour leur application éventuelle dans le domaine du nucléaire. Nos premiers résultats de dégradation de MOF sous irradiation gamma seront décrits en fin de ce chapitre.

La complexité du devenir des actinides dans l'environnement est due à de nombreuses interactions chimiques ou biochimiques, dans lesquelles les groupements carboxylates peuvent jouer un rôle particulier, notamment avec les substances humiques. Actuellement, il existe une littérature très fournie de la cristallochimie des carboxylates d'uranyle avec la description de très nombreux complexes de coordination. En revanche, elle est très peu développée pour les actinides tétravalents, alors qu'un grand nombre d'études rapportent les interactions des acides carboxyliques avec les actinides tétravalents en solution (constantes de complexation, cinétiques, ...), sans référence à un modèle structural bien établi. Seules des hypothèses de schémas d'interactions U-carboxylate sont émises dans certains articles.

Le second objectif de la thèse essaye de remédier à cette insuffisance de données structurales de la littérature, avec l'identification de nouveaux solides cristallisés bien définis.

Nous avons ainsi orienté nos recherches vers l'étude de la cristallochimie des carboxylates d'actinide tétravalent, dans des composés de type polymères de coordination. Au cours de ce travail, la réactivité des actinides tétravalents (U<sup>IV</sup> et Th<sup>IV</sup>) avec des ligands carboxylates (formiate, benzoate, isophtalate, téréphtalate et pyroméllitate) sera particulièrement examinée en condition solvothermale anaérobie en présence de solvant organique (N,N-diméthylformamide, tétrahydrofurane). Nous analyserons l'influence de l'hydrolyse par l'ajout de molécules d'eau dans ces systèmes chimiques, sur la formation de motifs structuraux polynucléaires métalliques, stabilisés par les ligands carboxylates.

# I.6 Références

- [1] United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, *Sources and effects of ionizing radiation* **2000**.
- [2] D. J. Bradley, *Behind the nuclear curtain: radioactive waste management in the former Soviet Union* **1997**.
- [3] J. Gray, S. R. Jones, A. D. Smith, J. Radiol. Prot. 1995, 15, 99.
- [4] AREVA, Liquid releases annual report; http://www.areva.com/EN/operations-2331/liquid-releases-annual-report.html **2013**.
- [5] D. Bearden, A. Andrews, *Radioactive Tank Waste from the Past Production of Nuclear Weapons: Background and Issues for Congress* **2007**.
- [6] R. E. Gephart, *Phys. Chem. Earth, Parts A/B/C* 2010, *35*, 298.
- [7] M. Chino, H. Nakayama, H. Nagai, H. Terada, G. Katata, H. Yamazawa, J. Nucl. Sci. Technol. 2011, 48, 1129.
- [8] K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603.
- [9] S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta, *Handbook of Zeolite Science and Technology; CRC Press* **2003**.
- [10] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* 1992, 359, 710.
- [11] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 3216.
- [12] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature* 1994, 368, 317.
- [13] N. Linares, A. M. Silvestre-Albero, E. Serrano, J. Silvestre-Albero, J. García-Martínez, *Chem. Soc. Rev.* **2014**.
- [14] B. F. Hoskins, R. Robson, J. Am. Chem. Soc. 1989, 111, 5962.
- [15] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, 402, 276.
- [16] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* 2003, 423, 705.
- [17] G. Férey, J. Solid State Chem. 2000, 152, 37.
- [18] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, Science 2013, 341, 1230444.
- [19] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Science* **2005**, *309*, 2040.
- [20] O. K. Farha, I. Eryazici, N. C. Jeong, B. G. Hauser, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr, S. T. Nguyen, A. Ö. Yazaydın, J. T. Hupp, J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 15016.
- [21] H. C. Zhou, J. R. Long, O. M. Yaghi, Special Issue Metal-Organic Framework; Chem. Rev. 2012, 112, 673.

- [22] R. Jubin, Airborne Waste Management Technology Applicable for Use in Reprocessing Plants for Control of Iodine and Other Off-Gas Constituents, ORNL/TM-10477, Oak Ridge National Laboratory **1988**.
- [23] D. Haefner, T. Tranter, *Methods of gas phase capture of iodine from fuel reprocessing off*gas: a literature survey, Report No. INL/EXT-07-12299 **2007**.
- [24] J. Wilhelm, *Iodine filters in nuclear installations* **1983**.
- [25] D. Pence, F. Duce, W. Maeck, Iodine Adsorbents Program, Idaho Chemical Programs Annual Technical Report Fiscal Year 1971 **1972**.
- [26] K. W. Chapman, P. J. Chupas, T. M. Nenoff, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 8897.
- [27] OECD Nuclear Energy Agency, Specialist Meeting on Filtered Containment Venting Systems 1988.
- [28] B. F. Abrahams, M. Moylan, S. D. Orchard, R. Robson, Angew. Chem. Int. Ed. 2003, 115, 1892.
- [29] M.-H. Zeng, Q.-X. Wang, Y.-X. Tan, S. Hu, H.-X. Zhao, L.-S. Long, M. Kurmoo, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 2561.
- [30] H. J. Choi, M. P. Suh, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 15844.
- [31] Y. Kobayashi, B. Jacobs, M. D. Allendorf, J. R. Long, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4120.
- [32] Z.-M. Wang, Y.-J. Zhang, T. Liu, M. Kurmoo, S. Gao, Adv. Funct. Mater. 2007, 17, 1523.
- [33] Z.-J. Zhang, W. Shi, Z. Niu, H.-H. Li, B. Zhao, P. Cheng, D.-Z. Liao, S.-P. Yan, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6425.
- [34] L. Fu, Y. Liu, M. Pan, X.-J. Kuang, C. Yan, K. Li, S.-C. Wei, C.-Y. Su, J. Mater. Chem. A 2013, 1, 8575.
- [35] D. F. Sava, M. A. Rodriguez, K. W. Chapman, P. J. Chupas, J. A. Greathouse, P. S. Crozier, T. M. Nenoff, J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 12398.
- [36] D. F. Sava, K. W. Chapman, M. A. Rodriguez, J. A. Greathouse, P. S. Crozier, H. Zhao, P. J. Chupas, T. M. Nenoff, *Chem. Mater.* 2013, 25, 2591.
- [37] K. W. Chapman, D. F. Sava, G. J. Halder, P. J. Chupas, T. M. Nenoff, J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 18583.
- [38] T. D. Bennett, P. J. Saines, D. A. Keen, J.-C. Tan, A. K. Cheetham, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7049.
- [39] D. F. Sava, T. J. Garino, T. M. Nenoff, Ind. Eng. Chem. Res. 2012, 51, 614.
- [40] M. Gaab, N. Trukhan, S. Maurer, R. Gummaraju, U. Müller, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *157*, 131.
- [41] M. Olguin, M. Solache-Rios, D. Acosta, P. Bosch, S. Bulbulian, *Microporous Mesoporous Mater.* 1999, 28, 377.
- [42] L. M. Camacho, S. Deng, R. R. Parra, J. Hazard. Mater. 2010, 175, 393.
- [43] J. Warchoł, M. Matłok, P. Misaelides, F. Noli, D. Zamboulis, A. Godelitsas, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *153*, 63.
- [44] P. Misaelides, A. Godelitsas, A. Filippidis, D. Charistos, I. Anousis, *Sci. Total Environ.* **1995**, *173–174*, 237.
- [45] L.-Y. Yuan, Y.-L. Liu, W.-Q. Shi, Y.-L. Lv, J.-H. Lan, Y.-L. Zhao, Z.-F. Chai, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 7446.
- [46] L.-Y. Yuan, Y.-L. Liu, W.-Q. Shi, Z. Li, J.-H. Lan, Y.-X. Feng, Y.-L. Zhao, Y.-L. Yuan, Z.-F. Chai, J. Mater. Chem. 2012, 22, 17019.
- [47] H. Yan, J. Bai, X. Chen, J. Wang, H. Zhang, Q. Liu, M. Zhang, L. Liu, RSC Adv. 2013, 3, 23278.
- [48] K. Vidya, N. M. Gupta, P. Selvam, *Mater. Res. Bull.* 2004, 39, 2035.
- [49] Y. Feng, H. Jiang, S. Li, J. Wang, X. Jing, Y. Wang, M. Chen, *Colloids Surf.*, A 2013, 431, 87.
- [50] M. Carboni, C. W. Abney, S. Liu, W. Lin, Chem. Sci. 2013, 4, 2396.

- [51] W. Yang, Z.-Q. Bai, W.-Q. Shi, L.-Y. Yuan, T. Tian, Z.-F. Chai, H. Wang, Z.-M. Sun, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10415.
- [52] P. J. Lebed, J.-D. Savoie, J. Florek, F. Bilodeau, D. Larivière, F. Kleitz, *Chem. Mater.* **2012**, 24, 4166.
- [53] P. J. Lebed, K. de Souza, F. Bilodeau, D. Larivière, F. Kleitz, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11525.
- [54] S. R. Yousefi, S. J. Ahmadi, F. Shemirani, M. R. Jamali, M. Salavati-Niasari, *Talanta* **2009**, 80, 212.
- [55] M. R. Jamali, Y. Assadi, F. Shemirani, M. R. M. Hosseini, R. R. Kozani, M. Masteri-Farahani, M. Salavati-Niasari, *Anal. Chim. Acta* **2006**, *579*, 68.
- [56] Y. Liu, L. Yuan, Y. Yuan, J. Lan, Z. Li, Y. Feng, Y. Zhao, Z. Chai, W. Shi, J. Radioanal. Nucl. Chem. 2012, 292, 803.
- [57] Ş. Sert, M. Eral, J. Nucl. Mater. 2010, 406, 285.
- [58] Y. Lin, S. K. Fiskum, W. Yantasee, H. Wu, S. V. Mattigod, E. Vorpagel, G. E. Fryxell, K. N. Raymond, J. Xu, *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 1332.
- [59] A. B. Kersting, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3533.
- [60] C. Walther, M. A. Denecke, Chem. Rev. 2013, 113, 995.
- [61] K. Maher, J. R. Bargar, G. E. Brown, *Inorg. Chem.* 2013, 52, 3510.
- [62] C. Poinssot, H. Geckeis, *Radionuclide Behaviour in the Natural Environment: Science, Implications and Lessons for the Nuclear industry*; Elsevier, **2012**.
- [63] L. Morss, N. Edelstein, J. Fuger, J. Katz, *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements (Set Vol.1-6)*; Springer, **2011**.
- [64] K. E. Knope, L. Soderholm, Chem. Rev. 2013, 113, 944.
- [65] R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. 1963, 85, 3533.
- [66] T. Loiseau, I. Mihalcea, N. Henry, C. Volkringer, Coord. Chem. Rev. 2014, 266–267, 69.
- [67] H. Geckeis, J. Lützenkirchen, R. Polly, T. Rabung, M. Schmidt, Chem. Rev. 2013, 113, 1016.
- [68] D. E. Latta, C. A. Gorski, M. I. Boyanov, E. J. O'Loughlin, K. M. Kemner, M. M. Scherer, *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 778.
- [69] H. Zänker, C. Hennig, J. Contam. Hydrol. 2014, 157, 87.
- [70] A. B. Kersting, D. W. Efurd, D. L. Finnegan, D. J. Rokop, D. K. Smith, J. L. Thompson, *Nature* 1999, 397, 56.
- [71] P. Zhao, M. Zavarin, R. N. Leif, B. A. Powell, M. J. Singleton, R. E. Lindvall, A. B. Kersting, *Appl. Geochem.* **2011**, *26*, 308.
- [72] F. J. Stevenson, *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*; John Wiley & Sons, 1994.
- [73] J. Buffle, F. L. Greter, W. Haerdi, Anal. Chem. 1977, 49, 216.
- [74] P. C. Burns, R. C. Ewing, A. Navrotsky, Science 2012, 335, 1184.
- [75] B. Salbu, T. Krekling, D. H. Oughton, G. Østby, V. A. Kashparov, T. L. Brand, J. P. Day, *Analyst* 1994, 119, 125.
- [76] T. Matsunaga, S. Nagao, T. Ueno, S. Takeda, H. Amano, Y. Tkachenko, Appl. Geochem. 2004, 19, 1581.
- [77] A. P. Novikov, S. N. Kalmykov, S. Utsunomiya, R. C. Ewing, F. Horreard, A. Merkulov, S. B. Clark, V. V. Tkachev, B. F. Myasoedov, *Science* 2006, *314*, 638.
- [78] S. N. Kalmykov, M. A. Denecke, *Actinide Nanoparticle Research*; Springer, 2011.
- [79] P. H. Santschi, K. A. Roberts, L. Guo, Environ. Sci. Technol. 2002, 36, 3711.
- [80] C. A. Woolfolk, H. R. Whiteley, J. Bacteriol. 1962, 84, 647.
- [81] D. R. Lovley, E. J. P. Phillips, Y. A. Gorby, E. R. Landa, Nature 1991, 350, 413.
- [82] J. D. Wall, L. R. Krumholz, Annu. Rev. Microbiol. 2006, 60, 149.
- [83] Y. Suzuki, S. D. Kelly, K. M. Kemner, J. F. Banfield, Nature 2002, 419, 134.
- [84] S. Y. Lee, M. H. Baik, J. W. Choi, *Environ. Sci. Technol.* 2010, 44, 8409.

- [85] G. J. Vazquez, C. J. Dodge, A. J. Francis, Inorg. Chem. 2009, 48, 9485.
- [86] J. Komlos, A. Peacock, R. K. Kukkadapu, P. R. Jaffé, Geochim. Cosmochim. Acta 2008, 72, 3603.
- [87] A. J. Francis, C. J. Dodge, Environ. Sci. Technol. 2008, 42, 8277.
- [88] G. J. Vazquez, C. J. Dodge, A. J. Francis, Inorg. Chem. 2009, 48, 9485.
- [89] J. C. Renshaw, L. J. C. Butchins, F. R. Livens, I. May, J. M. Charnock, J. R. Lloyd, *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 5657.
- [90] G. Johansson, P. Tansuriwongs, K. Fontell, C. Larsen, C. T. Pedersen, U. Rosén, *Acta Chem. Scand.* **1968**, *22*, 389.
- [91] R. E. Wilson, S. Skanthakumar, G. Sigmon, P. C. Burns, L. Soderholm, *Inorg. Chem.* 2007, 46, 2368.
- [92] A. Bino, R. Chayat, Inorg. Chim. Acta 1987, 129, 273.
- [93] K. E. Knope, R. E. Wilson, S. Skanthakumar, L. Soderholm, Inorg. Chem. 2011, 50, 8621.
- [94] O. A. Efremova, Y. V. Mironov, N. V. Kuratieva, K.-K. Wang, V. E. Fedorov, J. Struct. Chem. 2010, 51, 782.
- [95] H. Aghabozorg, R. C. Palenik, G. J. Palenik, Inorg. Chim. Acta 1983, 76, L259.
- [96] K. M. Kadish, Y. H. Liu, J. E. Anderson, P. Charpin, G. Chevrier, M. Lance, M. Nierlich, D. Vigner, A. Dormond, . et al., J. Am. Chem. Soc. **1988**, 110, 6455.
- [97] R. D. Rogers, A. H. Bond, M. M. Witt, Inorg. Chim. Acta 1991, 182, 9.
- [98] S. Takao, K. Takao, W. Kraus, F. Emmerling, A. C. Scheinost, G. Bernhard, C. Hennig, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009, 4771.
- [99] K. E. Knope, R. E. Wilson, M. Vasiliu, D. A. Dixon, L. Soderholm, *Inorg. Chem.* 2011, 50, 9696.
- [100] C. Hennig, S. Takao, K. Takao, S. Weiss, W. Kraus, F. Emmerling, A. C. Scheinost, *Dalton Trans.* 2012, 41, 12818.
- [101] K. E. Knope, M. Vasiliu, D. A. Dixon, L. Soderholm, Inorg. Chem. 2012, 51, 4239.
- [102] P. Woidy, F. Kraus, Z. Anorg. Allg. Chem. 2014, n/a.
- [103] S. Pocev, G. Johansson, Acta Chem. Scand. 1973, 27, 2146.
- [104] J.-C. Berthet, J.-F. Le Maréchal, M. Nierlich, M. Lance, J. Vigner, M. Ephritikhine, J. Organomet. Chem. 1991, 408, 335.
- [105] R. K. Thomson, C. R. Graves, B. L. Scott, J. L. Kiplinger, Dalton Trans. 2010, 39, 6826.
- [106] L. Natrajan, M. Mazzanti, J.-P. Bezombes, J. Pécaut, Inorg. Chem. 2005, 44, 6115.
- [107] O. P. Lam, S. C. Bart, H. Kameo, F. W. Heinemann, K. Meyer, Chem. Commun. 2010, 46, 3137.
- [108] A. Zalkin, S. M. Beshouri, Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 1988, 44, 1826.
- [109] J. G. Reynolds, A. Zalkin, D. H. Templeton, N. M. Edelstein, Inorg. Chem. 1977, 16, 1090.
- [110] L. Karmazin, M. Mazzanti, J. Pecaut, Inorg. Chem. 2003, 42, 5900.
- [111] J.-C. Berthet, M. Ephritikhine, M. Lance, M. Nierlich, J. Vigner, J. Organomet. Chem. 1993, 460, 47.
- [112] F. A. Cotton, D. O. Marler, W. Schwotzer, Inorg. Chim. Acta 1984, 95, 207.
- [113] L. Salmon, P. Thuéry, Z. Asfari, M. Ephritikhine, Dalton Trans. 2006, 3006.
- [114] L. Salmon, P. Thuéry, M. Ephritikhine, Polyhedron 2006, 25, 1537.
- [115] C. Volkringer, I. Mihalcea, J.-F. Vigier, A. Beaurain, M. Visseaux, T. Loiseau, *Inorg. Chem.* 2011, 50, 11865.
- [116] F. Calderazzo, G. Dell'Amico, R. Netti, M. Pasquali, Inorg. Chem. 1978, 17, 471.
- [117] N. Brianese, U. Casellato, F. Ossola, M. Porchia, G. Rossetto, P. Zanella, R. Graziani, J. Organomet. Chem. 1989, 365, 223.
- [118] L. Salmon, P. Thuéry, S. Miyamoto, T. Yamato, M. Ephritikhine, Polyhedron 2006, 25, 2439.
- [119] Â. Domingos, N. Marques, A. P. De Matos, I. Santos, M. Silva, *Polyhedron* 1992, 11, 2021.
- [120] V. Mougel, J. Pécaut, M. Mazzanti, Chem. Commun. 2011, 48, 868.

- [121] N. E. Brese, M. O'Keeffe, Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci 1991, 47, 192.
- [122] G. Lundgren, Arkiv. Kemi. 1953, 5, 349.
- [123] J.-C. Berthet, P. Thuéry, M. Ephritikhine, Inorg. Chem. 2010, 49, 8173.
- [124] G. Nocton, J. Pécaut, Y. Filinchuk, M. Mazzanti, Chem. Commun. 2010, 46, 2757.
- [125] G. Nocton, F. Burdet, J. Pécaut, M. Mazzanti, Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 119, 7718.
- [126] J.-C. Berthet, P. Thuéry, M. Ephritikhine, Chem. Commun. 2005, 3415.
- [127] L. M. Mokry, N. S. Dean, C. J. Carrano, Angew. Chem. Int. Ed. 1996, 35, 1497.
- [128] L. Moisan, T. Le Borgne, P. Thuéry, M. Ephritikhine, Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 2002, 58, m98.
- [129] L. Salmon, P. Thuéry, M. Ephritikhine, Polyhedron 2004, 23, 623.
- [130] B. Biswas, V. Mougel, J. Pécaut, M. Mazzanti, Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 5745.
- [131] K. Takao, S. Takao, A. C. Scheinost, G. Bernhard, C. Hennig, Inorg. Chem. 2012, 51, 1336.
- [132] D. W. Wester, Inorg. Chem. 1982, 21, 3382.
- [133] D. B. McWhan, G. Lundgren, Inorg. Chem. 1966, 5, 284.
- [134] K. E. Knope, L. Soderholm, Inorg. Chem. 2013, 52, 6770.
- [135] L. Soderholm, P. M. Almond, S. Skanthakumar, R. E. Wilson, P. C. Burns, Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 120, 304.
- [136] R. E. Wilson, S. Skanthakumar, L. Soderholm, Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 11234.

# **Chapitre II**

# Piégeage de radionucléides dans les matrices poreuses de type *Metal-Organic Framework*



Ce chapitre discute des résultats des travaux concernant le piégeage de radionucléides (iode, uranium, thorium) dans les matrices poreuses de type MOF. Dans un premier temps, une étude systématique concernant la capture du diiode (I<sub>2</sub>) dissout dans le cyclohexane par une série de seize MOF sera présentée. L'influence de la fonctionnalisation et de la topologie sera particulièrement discutée. Ensuite, la porosité du MIL-100 sera mise à contribution pour le piégeage des actinides légers uranium et thorium. Ce chapitre se conclura par une étude du comportement des MOF sous irradiation gamma.

# II. Piégeage de radionucléides dans les matrices poreuses de type *Metal-Organic Framework*

Le chapitre introductif a montré que les radionucléides peuvent être libérés dans l'environnement suite à des rejets contrôlés ou accidentels par les acteurs du monde du nucléaire. Comme l'atteste le récent accident de la centrale nucléaire de Fukushima, les êtres humains sont susceptibles d'être en contact avec une quantité importante de radionucléides. De ce fait, il semble nécessaire de développer des matériaux efficaces pour endiguer la dispersion des radionucléides dans la géosphère. Parmi les solutions envisagées pour la capture de radioéléments, les solides poreux semblent être une réponse adéquate aux exigences des industriels du nucléaire.

Les matériaux poreux peuvent se diviser en deux classes : les matériaux poreux organiques (charbons actifs), ou les matériaux inorganiques tels que les zéolithes et les mésoporeux inorganiques (type MCM). Depuis deux décennies, une nouvelle famille de composés hybrides organique-inorganique, nommés *Metal-Organic Framework* (MOF) est apparue. Jusqu'en 2011, ce type de solides poreux n'avait pas été envisagé pour des applications nucléaires. Depuis cette date, quelques travaux concernant le piégeage de l'iode<sup>[1-5]</sup> et l'uranium<sup>[6-8]</sup> ont été rapportés. Ces résultats encourageant nous ont incités à explorer les capacités de piégeage des radionucléides par les solides hybrides MOF.

Les MOF offrent une grande diversité de structures avec diverses topologies, porosités ou fonctionnalisations. Ces atouts multiples font des MOF une classe de matériaux pouvant prétendre à de nombreuses applications<sup>[9]</sup>. Pour diverses raisons comme la stabilité chimique ou simplement le coût de production de ces matériaux, seul un petit nombre de MOF peuvent prétendre à une utilisation à l'échelle industrielle. Parmi les variétés de MOF présents dans la littérature, ceux à base d'aluminium se distinguent par leur stabilité, leur faible densité massique associée à de grandes surfaces spécifiques et leurs coûts limités de production. Pour toutes ces raisons, ces solides présentent un réel intérêt industriel<sup>[10]</sup>.

Ce chapitre sera dédié à la capture des radionucléides dans les matériaux de type MOF à base d'aluminium. Dans un premiers temps, les synthèses ainsi que les principales caractéristiques des MOF étudiés au cours de ce chapitre seront brièvement décrites. Puis, les résultats obtenus durant l'étude du piégeage par les MOF de l'iode seront discutés. Ensuite, il sera présenté le piégeage des actinides (U et Th) sur le composé MIL-100 qui a obtenu les meilleures capacités de piégeage. La dernière partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude de la résistance des MOF sous irradiation  $\gamma$ .

# II.1 Synthèses des matériaux adsorbants de type MOF

# **II.1.1 Description des MOF choisis**

Afin d'étudier l'adsorption de radionucléides dans les MOF à base d'aluminium et dans un but de rationalisation de cette capture, nous avons décidé d'investiguer des solides présentant un large éventail de caractéristiques telles que des fonctionnalisations, des topologies, des diamètres pores et des sous-réseaux inorganiques variés. Pour cette étude, nous avons sélectionné sept composés, rapportés par la littérature (MIL-53, MIL-96, MIL-100, MIL-101-NH<sub>2</sub>, MIL-118, MIL-120, CAU-1) et présentant des caractéristiques structurales différentes (Figure II-1).



Figure II-1 Illustration des différentes topologies rencontrées pour les MOF à base d'aluminium.

La topologie du MIL-53<sup>[11]</sup> se caractérise par une charpente tridimensionnelle construite à partir de l'assemblage du ligand téréphtalate et de chaines inorganiques infinies. Ces dernières sont constituées de cations métalliques reliés les uns aux autres par des ponts  $\mu_2$ -OH. Chaque chaine métallique est connectée à quatre autres chaines par l'intermédiaire des ligands téréphtalates. Cette organisation conduit à l'obtention de tunnels unidirectionnels en forme de losange, orientés parallèlement à l'axe des chaines inorganiques. Le MIL-53 offre une charpente flexible, caractéristique rarement rencontrée dans les MOF. Suite à un stimulus, ce matériau peut élargir ou rétrécir l'ouverture de ces pores sans perte de cristallinité apparente. Cette propriété peut s'avérer très intéressante pour le piégeage sélectif de radionucléides. Un autre atout du MIL-53 est d'être un des rares MOF produits commercialement (BASF), sous le nom Basolite A-100 dans le catalogue Aldrich. De plus, il possède un ligand organique, impliquant un cycle aromatique aisément fonctionnalisable. Au cours de ce travail, l'impact de la fonctionnalisation de la charpente organique du MIL-53 sera donc étudié, sur les MIL-53(Al)-X où X est un groupement fonctionnel de type NH<sub>2</sub><sup>[12]</sup>, Cl<sup>[13]</sup>, Br<sup>[13]</sup>, -COOH<sup>[14]</sup>, CH<sub>3</sub><sup>[13]</sup>, NO<sub>2</sub><sup>[13]</sup>, (CH)<sub>2</sub><sup>[13]</sup>, (COOH)<sub>2</sub><sup>[15]</sup> ou (SH)<sub>2</sub>.

La structure du MIL-96<sup>[16]</sup> présente un réseau tridimensionnel constitué de deux sous réseaux inorganiques connectés l'un à l'autre par des ligands trimésates. Le premier réseau inorganique est un trimère de type  $\mu_3$ -oxo et le second est une chaine sinusoïdale. Cette association particulière génère trois types de cavités de dimensions variables (volume d'environ 100, 450 et 750 Å<sup>3</sup>), accessibles grâce à des pores d'une dimension proche du diamètre cinétique de l'iode moléculaire (4 Å).

Les matériaux MIL- $100^{[17]}$  et MIL-101- $NH_2^{[18]}$  sont des MOF construits à partir d'un trimère d'aluminium (de type  $\mu_3$ -oxo) et d'un ligand carboxylate (trimésate pour le MIL-100 et amino-téréphtalate pour le MIL-101- $NH_2$ ), qui s'organisent sous la forme de super tétraèdres. Leur agencement conduit à la formation d'une structure avec une topologie zéolithique de type MTN. De ce fait, ces composés présentent deux types de cavités (jusqu'à 29 Å) délimitées par des fenêtres hexagonales et pentagonales.

La structure du MIL-118<sup>[19]</sup> comporte des chaines infinies de cations aluminium liées les unes aux autres par l'intermédiaire du ligand pyroméllitate. La chaine inorganique est constituée d'octaèdres de type  $AlO_4(OH)_2$ , liés un à un par un pont hydroxo. Chacune des pinces du ligand pyroméllitate est bidentate. La structure tridimensionnelle présente de petits tunnels d'une dimension de 2 X 4,5 Å. Le composé MIL-120<sup>[20]</sup> est aussi caractérisé par une charpente tridimensionnelle construite à partir de l'assemblage de chaines métalliques infinies et du ligand pyroméllitate. La chaine métallique est composée de cations aluminium  $[AIO_2(OH)_4]$  connectés les uns aux autres par les groupements hydroxo. Chaque ligand pyroméllitate lie à l'aide de chacune de ces fonctions carboxylates, quatre chaines inorganiques distinctes. Il résulte de cette organisation la présence de canaux délimités par les chaines inorganiques et les ligands pyroméllitate. La dimension de ces canaux est d'environ 2 X 4 Å.

Le matériau CAU-1<sup>[21]</sup> est construit à partir de l'assemblage de briques octamériques  $Al_8(OH)_4(OMe)_8$  connectées entre elles par des ligands amino-téréphtalates (bdc-NH<sub>2</sub>). La brique inorganique résulte de l'assemblage cyclique de huit octaèdres  $AlO_4(OH)(OMe)$ , liés les uns aux autres *via* un groupement hydroxo ou une molécule de méthanol. Chaque brique inorganique est liée à douze autres briques par l'intermédiaire du ligand dicarboxylate, de manière à laisser apparaître deux types de cavités microporeuses, l'une pseudo octaédrique (10 Å) et l'autre pseudo tétraédrique (4,5 Å).

Les principales caractéristiques de chacun des MOF précédemment décrits sont répertoriées dans le Tableau II-1.

Composé	Formule chimique	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	Caractéristiques	
MIL-53-X	Al(OH)(bdc-X)	Jusqu'à 1140	Ya 1140Tunnels 1D (flexible)	
MIL-96	A1 O(OH) (HO) (A1 (OH) (htc))	487	Cavités microporeuses (8 - 14Å)	
	$AI_{12}O(OH)_{18}(H_2O)_3(AI_2(OH)_4(DC)_6)$		Fenêtres microporeuses (2 - 4 Å)	
MIL-100	A1O(OH)(HO)(hto)	2152	Cavités mésoporeuses (25 - 29Å)	
	$AI_3O(OH)(H_2O)_2(DIC)_2$		Fenêtres microporeuses (5 - 9 Å)	
MIL-101-	A1 O(OH) (H O) (hdo NH)	2100	Cavités mésoporeuses (25 - 29Å)	
NH <sub>2</sub>	$AI_{3}O(OH)_{2}(H_{2}O)_{2}(Uuc-INH_{2})_{3}$	2100	Fenêtres microporeuses (5 - 9 Å)	
MIL-118	Al <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (btec)	NP	Tunnels 1D (2 - 4 Å)	
MIL-120	Al <sub>4</sub> (OH) <sub>8</sub> (btec)	308	Tunnels 1D ( $\emptyset = 6 \text{ Å}$ )	
CAU-1	AL (OH) (OMa) (bda NH)	1434	Cavités mésoporeuses (5 - 10Å)	
	$Ai_4(OH)_2(OMe)_4(DdC-NH_2)_3$		Fenêtres microporeuses (3 - 4 Å)	

Tableau II-1 Principales caractéristiques des MOF étudiés pour la capture de radionucléides. NP : non poreux

# II.1.2 Synthèse des MOF utilisés

La synthèse du produit adsorbant constitue la première étape de notre étude. La majorité des MOF utilisés durant la thèse ont été synthétisés au laboratoire. Le MIL-53-(SH)<sub>2</sub> a été fourni par Franck Millange de l'Institut Lavoisier (Université de Versailles).

Mis à part le MIL-101-NH<sub>2</sub>, tous les solides MOF ont été obtenus par synthèse hydrothermale. Les protocoles de synthèse de la littérature conduisent parfois à l'obtention de quelques dizaines de milligrammes. Il a parfois été nécessaire d'adapter ces préparations afin d'obtenir une quantité plus importante de produits. Les protocoles de synthèses par voie hydrothermale sont résumés dans le Tableau II-2.

MOF	Source métallique	Ligand	Solvant	Chauffage
MIL-53-H <sup>[11]</sup>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ,9H <sub>2</sub> O (3g)	H <sub>2</sub> bdc (1,5g)	H <sub>2</sub> O (40mL)	210°C - 24h
MIL-53-Cl <sup>[13]</sup>	AlCl <sub>3</sub> ,6H <sub>2</sub> O (1g)	H <sub>2</sub> bdc-Cl (0,83g)	H <sub>2</sub> O (40mL)	210°C - 12h
MIL-53-Br <sup>[13]</sup>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ,9H <sub>2</sub> O (1,5g)	H <sub>2</sub> bdc-Br (0,98g)	H <sub>2</sub> O (60mL)	210°C - 12h
MIL-53-CH <sub>3</sub> <sup>[13]</sup>	AlCl <sub>3</sub> ,6H <sub>2</sub> O (1,0g)	H <sub>2</sub> bdc-CH <sub>3</sub> (0,75g)	H <sub>2</sub> O (40mL)	210°C - 12h
MIL-53-NH <sub>2</sub> <sup>[12]</sup>	AlCl <sub>3</sub> ,6H <sub>2</sub> O (3,94g)	$H_2bdc-NH_2(3g)$	H <sub>2</sub> O (40mL)	150°C - 5h
MIL-53-(OH) <sub>2</sub> <sup>[13]</sup>	Al(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O (0,98g)	$H_2bdc-(OH)_2(0,4g)$	DEF (5mL)	125°C - 5h
MIL-53-NO <sub>2</sub> <sup>[13]</sup>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ,9H <sub>2</sub> O (1,49g)	$H_2bdc-NO_2(0,92g)$	H <sub>2</sub> O (50mL)	170°C - 12h
MIL-53-COOH <sup>[14]</sup>	AlCl <sub>3</sub> ,6H <sub>2</sub> O (1,12g)	H <sub>2</sub> bdc-COOH (0,98g)	H <sub>2</sub> O (50mL)	170°C - 12h
<b>MIL-53-(COOH)</b> <sub>2</sub> <sup>[15]</sup>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ,9H <sub>2</sub> O (9,6g)	H <sub>4</sub> btec (3,2g)	H <sub>2</sub> O (40 mL)	210°C - 24h
<b>MIL-96</b> <sup>[16]</sup>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ,9H <sub>2</sub> O (6,57g)	H <sub>3</sub> btc (0,6g)	H <sub>2</sub> O (40mL)	210°C - 24h
MIL-100 <sup>[17]</sup>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ,9H <sub>2</sub> O (7,48g)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> btc (3,39g)	$H_2O(91mL) + HNO_3(25mL)$	180°C - 3h
MIL-118 <sup>[19]</sup>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ,9H <sub>2</sub> O (0,15g)	H <sub>4</sub> btec (0,05g)	H <sub>2</sub> O (5mL)	210°C - 24h
<b>MIL-120</b> <sup>[20]</sup>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ,9H <sub>2</sub> O (3,2g)	H <sub>4</sub> btec (0,5g)	H <sub>2</sub> O (20mL) + NaOH (3,4mL ; 4M)	210°C - 24h
CAU-1 <sup>[21]</sup>	AlCl <sub>3</sub> ,6H <sub>2</sub> O (4,63g)	$H_2$ bdc-NH <sub>2</sub> (1,16g)	Méthanol (60mL)	125°C - 5h

Tableau II-2 Conditions de synthèse des MOF à base d'aluminium excepté le MIL-101-NH $_2$  et le MIL-53-(SH) $_2$ .

Pour le MIL-101-NH<sub>2</sub>, la synthèse par voie hydrothermale<sup>[18]</sup> conduit généralement à l'obtention d'un produit impur. Une méthode de synthèse alternative <sup>[22]</sup> a donc été utilisée. Elle consiste à préparer un mélange d'acide amino-téréphtalique (816 mg) et d'environ 180 mL de DMF, chauffé à 110°C pendant 24 heures. Durant les trois premières heures, dix ajouts chlorure d'aluminium hexahydraté (0,217 mg) sont effectués par intervalle régulier. Le MIL-101-NH<sub>2</sub> est ensuite récupéré par filtration du mélange.

# II.1.3 Activation des MOF utilisés

Après la synthèse du composé MOF brut, le matériau doit être activé afin de retirer les molécules pouvant obstruer les pores (espèces organiques n'ayant pas réagi - acide carboxylique). Typiquement, cette activation est effectuée en deux étapes : la première consiste à « nettoyer » les pores (à l'aide de N,N-diméthylformamide (DMF) en condition solvothermale), et la seconde permet d'évacuer les molécules de solvant se trouvant dans les pores (chauffage sous air).

Les protocoles d'activation des MOF sont inspirés de la littérature et répertoriés dans le Tableau II-3.

MOF	Activation	Désolvatation	MOF	Activation	Désolvatation
<b>MIL-53-H</b> <sup>[16]</sup>	DMF (40 mL) 150°C; 12h	200°C; 12h	MIL-53-(COOH) <sub>2</sub> <sup>[15]</sup>	-	380°C; 5h
MIL-53-Cl <sup>[13]</sup>	DMF (60 mL) 155°C; 24h	155°C; 24h	<b>MIL-96</b> <sup>[16]</sup>	-	200°C; 5h
MIL-53-Br <sup>[13]</sup>	DMF (60 mL) 155°C; 24h	155°C; 24h	<b>MIL-100</b> <sup>[17]</sup>	DMF (40 mL) 150°C; 5h	300°C; 5h
MIL-53-CH <sub>3</sub> <sup>[13]</sup>	DMF (60 mL) 155°C; 24h	155°C; 24h	MIL-118 <sup>[19]</sup>	-	200°C; 5h
MIL-53-NH <sub>2</sub> <sup>[12]</sup>	DMF (40 mL) 150°C; 5h	150°C; 6h	MIL-120 <sup>[20]</sup>	H <sub>2</sub> O (200 mL) 100°C; 5h	150°C; 12h
MIL-53-(OH) <sub>2</sub> <sup>[13]</sup>	H <sub>2</sub> O/ethanol) (100/100mL) 100°C/12h	130°C; 12h	CAU-1 <sup>[21]</sup>	H <sub>2</sub> O (200 mL) 24h	150°C; 5h
MIL-53-NO <sub>2</sub> <sup>[13]</sup>	Methanol (60 mL) 80°C; 48h	150°C; 24h	MIL-101-NH <sub>2</sub> <sup>[22]</sup>	Ethanol (100mL) 80°C; 24h	90°C; 24h
MIL-53-COOH <sup>[14]</sup>	DMF (40 mL) 150°C; 12h	380°C; 2h			

Tableau II-3 Protocole d'activation des MOF utilisés pour l'adsorption de radionucléides.

Tout au long de ces étapes de synthèse et d'activation, les échantillons sont caractérisés par DRX des solides polycristallins, afin de confirmer la pureté des matériaux utilisés.

# II.2 Piégeage de l'iode dans les MOF

Le combustible utilisé dans les centrales nucléaires, conduit à la formation d'une multitude de produits de fission. Parmi ceux-ci, l'iode suscite une attention particulière en raison de sa forte radiotoxicité.

Pour le moment, les supports solides les plus étudiés pour le piégeage de l'iode sont les charbons actifs et les zéolithes<sup>[23,24]</sup>. Dans un souci de sureté, l'industrie nucléaire est toujours désireuse de matériaux de plus en plus performants. C'est dans cette optique qu'il a été entrepris d'examiner les performances d'adsorption de l'iode dans les MOF. Mis à part, les recherches effectuées par un groupe du laboratoire américain SANDIA (Alburquerque, NM, USA), ce domaine restait très peu exploré au début de notre étude. Le groupe dirigé par T. Nenoff, s'est intéressé aux principales étapes nécessaires à la capture de l'iode (piégeage d'iode gazeux en milieu sec et humide, confinement, vitrification). Ce travail s'est limité à l'analyse des deux MOF, HKUST-1<sup>[1]</sup> et ZIF-8<sup>[2–5]</sup>. Cette étude nous a incité à explorer d'autres MOF et si possible rationaliser le piégeage de l'iode.

Au début de la thèse, le laboratoire n'était pas équipé pour quantifier le piégeage d'iode gazeux par les MOF et nous avons mis en place une solution alternative. Celle-ci consiste à étudier l'adsorption du diiode dissout dans un solvant organique par les MOF. Le cyclohexane a été choisi pour solubiliser l'iode métallique. Son principal intérêt est d'accéder aisément à la concentration de l'iode par dosage UV-visible. De plus, le caractère apolaire et aprotique du cyclohexane, limite les interactions avec la charpente du MOF, rendant possible une analogie avec l'iode moléculaire gazeux.

Bien évidemment, les conditions utilisées dans cette partie sont très loin de celles rencontrées lors de la capture de l'iode dans les procédés industriels (retraitement du combustible) ou bien lors des événements accidentels. Les objectifs initiaux étaient donc de se familiariser avec la chimie de l'iode et d'en estimer les capacités de capture avec des MOF à base d'aluminium.

Les résultats obtenus au cours de l'étude de la capture de l'iode dissout dans le cyclohexane seront présentés dans cette partie. Durant cette étude, seize MOF ont été testés. L'impact de la topologie et de la fonctionnalisation sera particulièrement discuté.

# II.2.1 Etude cinétique de l'adsorption de I<sub>2</sub> par les MOF

#### 1) Protocole expérimental utilisé pour la détermination des cinétiques d'adsorption

Pour chacun des solides MOF étudiés, les analyses ont été réalisées sur des solides préalablement activés et secs, afin d'éviter la présence de molécules d'eau à l'intérieur des pores. Puis, dans un tube en verre de 12 mL, 100 mg de solide sous forme pulvérulente sont mis en contact avec 5 mL d'une solution de cyclohexane contenant l'iode moléculaire. Cette solution est obtenue par dissolution de l'iode métallique dans le cyclohexane, avec une concentration fixée à 0,01 mol/L en  $I_2$  pour l'ensemble des mesures de cinétique d'adsorption.

Une fois la mise en contact effectuée entre la solution et la poudre de MOF, des prélèvements sont réalisés pour différents temps de contact, de manière à reconstituer la cinétique d'adsorption. Typiquement, les prélèvements effectués sont de 150  $\mu$ L. Ils subissent ensuite une dilution de 33,33 (150  $\mu$ L dans 5 mL) avant d'être analysés par spectroscopie UV-visible. Cette dilution est nécessaire car la concentration maximale analysable par le

spectrophotomètre du laboratoire est de  $5 \times 10^{-4}$  mol/L. Le suivi de la concentration est mené durant deux jours. La majorité des prélèvements sont effectués dans les premières heures de mise en contact, puisque ces points seront indispensables pour la détermination des modèles de cinétique d'adsorption.

# 2) Les modèles de cinétiques d'adsorption

Avant de rentrer dans le détail de modèles cinétiques, il est important d'introduire les notions de capacités d'adsorption à l'équilibre  $(q_e)$  et à un temps donné  $(q_t)$ . Ces deux grandeurs sont exprimées en milligramme de molécules piégées par gramme d'absorbant (mg/g), et sont déterminées par l'Équation II-1.  $C_i$  et  $C_t$  (mg/L) représente respectivement la concentration massique initiale et celle à un temps donné. V (L) représente le volume à décontaminer, et m (g) la masse d'adsorbant.

Équation II-1 Définition des capacités d'adsorption à un temps donné  $(q_t)$ .

$$q_t = \frac{V(C_i - C_t)}{m}$$

Trois modèles de cinétique d'adsorption seront pris en compte : le modèle cinétique du pseudo-premier ordre<sup>[25]</sup>, le modèle du pseudo-second ordre<sup>[26]</sup> et le modèle dit de diffusion intraparticulaire<sup>[27]</sup>.

Typiquement, les modèles cinétiques de pseudo-premier et pseudo-second ordre sont basés sur la capacité d'adsorption. Le premier modèle ne montre généralement pas une bonne corrélation sur toute la durée de la mise en contact et s'applique principalement à l'étape initiale de l'adsorption. Le modèle de pseudo-second ordre présente une meilleure adéquation sur l'ensemble du temps de contact et implique un processus de chimisorption contrôlé par l'adsorption. Comme son nom l'indique, le modèle de diffusion interparticulaire s'applique à un mode de diffusion entre les particules, voire à l'intérieur de pores.<sup>[28]</sup>

# 2a) Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre

Le modèle du pseudo-premier ordre<sup>[25]</sup> est exprimé selon l'Équation II-2, où  $k_1$  est la constante de vitesse en min<sup>-1</sup>. Après intégration, l'équation du pseudo-premier ordre peut être présentée selon l'Équation II-3.

Équation II-2 Equation du modèle du pseudo premier ordre.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

#### Équation II-3 Equation linéaire du modèle du pseudo premier ordre.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303}t$$

# 2b) Le modèle cinétique du pseudo-second ordre

En 1999, dans le but d'obtenir une meilleure corrélation entre les cinétiques d'adsorption expérimentale, Ho et McKay<sup>[26]</sup> introduisent le modèle du pseudo-second ordre exprimé selon l'Équation II-4, où  $k_2$  est la constante de vitesse en mg.g<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>. Sous sa forme linéaire, l'équation du pseudo-second ordre est présentée selon l'Équation II-5.

### Équation II-4 Equation du modèle du pseudo second ordre.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2$$

Équation II-5 Equation linéaire du modèle du pseudo second ordre.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

#### **2c) Le modèle intraparticulaire**

Le modèle de diffusion intraparticulaire<sup>[27]</sup> est également utilisé pour décrire les cinétiques d'adsorption. Il se traduit par l'Équation II-6, dans laquelle le coefficient  $k_i$  (constante intraparticulaire) est défini en min<sup>-1</sup>. Le facteur *C* est une constante exprimée en mg/g.

#### Équation II-6 Equation du modèle de diffusion intraparticulaire.

$$q_t = k_i t^{1/2} + C$$

#### 3) Influence de la topologie

Dans un premier temps, l'influence de la topologie sur la capture du diiode a été investiguée. Pour ce faire, nous avons comparé la cinétique d'adsorption de six MOF rigides (MIL-96, MIL-100, MIL-101-NH<sub>2</sub>, MIL-118, MIL-120 et CAU-1). La Figure II-2 représente l'évolution du taux de décontamination molaire en fonction du temps de contact entre la solution ( $[I_2] = 0,01M$ ) et la poudre de MOF. La topologie d'une structure poreuse est définie par la forme des pores (cavités ou tunnels), la surface spécifique et la taille des ouvertures des pores.

Les résultats obtenus montrent une grande différence vis-à-vis de la capture de diiode entre ces six MOF. Pour un temps de contact de 48 heures, le composé MIL-101-NH<sub>2</sub> adsorbe quasiment quinze fois plus d'iode que le composé MIL-96. Les solides MOF MIL-101-NH<sub>2</sub>, CAU-1, et MIL-120 montrent une capacité de piégeage supérieure à 75%. Le MIL-118 et le MIL-96 sont beaucoup moins performants puisqu'ils adsorbent respectivement 14 et 6% de l'iode initialement présent en solution. Le MIL-100 n'adsorbe que 40% du diiode dissout dans le cyclohexane.



Figure II-2 Etude de la cinétique d'adsorption du diiode dissout dans le cyclohexane (0,01M) par les six MOF rigides (MIL-96, MIL-100, MIL-101-NH<sub>2</sub>, MIL-118, MIL -120 et CAU-1).

Il est légitime de penser que la capacité d'adsorption de l'iode est proportionnelle avec la surface spécifique. Ce raisonnement est vérifié en partie, puisque les composés MIL-118 et le MIL-96 (MOF peu poreux) n'adsorbent quasiment pas l'iode. Cependant, l'autre MOF peu poreux, MIL-120 (~300 m<sup>2</sup>/g), montre une très grande affinité avec l'iode (~80%). Cette argumentation est également mise à défaut avec la comparaison entre les performances des MIL-101-NH<sub>2</sub> et CAU-1 par rapport au MIL-100. En effet, le taux de décontamination de la solution de diiode lors de la mise en contact avec la poudre de MIL-101-NH<sub>2</sub> (2100 m<sup>2</sup>/g) ou le CAU-1 (1434 m<sup>2</sup>/g) est deux fois plus élevé que pour le MIL-100 (2152 m<sup>2</sup>/g), alors que les surfaces spécifiques sont relativement proches.

Un paramètre pouvant bloquer l'adsorption de l'iode est la taille des fenêtres permettant l'accès aux pores. En effet, il semble logique que des ouvertures de pores plus petites que le diamètre cinétique du diiode, empêchent sa diffusion à l'intérieur du solide. L'adsorption se fera donc uniquement en surface des grains de MOF. Compte tenu du diamètre cinétique du diiode (~4 Å), il est certain que le MIL-118 qui possède une ouverture de pore de 2 X 4 Å, ne puisse capter l'iode. Au premier abord, la différence de taux de

décontamination entre le CAU-1 (~80%) et le MIL-96 (6%) peut paraitre surprenante puisqu'ils ont des ouvertures similaires entre 3 et 4 Å.

Pour comprendre cette différence, il est nécessaire d'aborder la structure du MIL-96. Celui-ci contient des grandes cavités (750 Å<sup>3</sup>) qui sont reliées entre elles par l'intermédiaire de cavités plus petites (100 Å<sup>3</sup>). Cependant, il a été noté dans la littérature<sup>[16]</sup> que les petites cavités du MIL-96(Al) contiennent un cation aluminium en configuration octaédrique. La présence de ce cation métallique n'est pas observée dans les MIL-96(Ga)<sup>[29]</sup> et MIL-96(In)<sup>[30]</sup> (Figure II-3). Il est fortement probable que la présence du cation Al<sup>3+</sup> dans les petites cavités bloque la diffusion du diiode dans le composé, et par conséquent limite son adsorption.



Figure II-3 Illustration du MIL-96 (In et Ga) (gauche) et MIL-96(Al) (droite) montrant l'obstruction des pores du MIL-96(Al) par la présence de cations aluminium dans les cavités de 100 Å<sup>3</sup>. Les éléments trivalents (Al, In, Ga) sont en bleu, Al dans les cavités en vert olive, H en blanc, O en rouge et C en noir.

Les autres composés étudiés (MIL-100, MIL-101-NH<sub>2</sub>, MIL-120) ont des ouvertures de pores supérieures au diamètre cinétique de I<sub>2</sub>. Ce paramètre n'explique pas seulement leurs différences de comportement vis à vis de son adsorption.

La forme des pores ne semble pas avoir un impact majeur sur le piégeage. En effet, les composés MIL-100 et MIL-101-NH<sub>2</sub> ont la même topologie (MTN) mais montrent des capacités d'adsorption différentes. Pour les solides MIL-120 et CAU-1, le constat est inverse, c'est-à-dire qu'ils ont des taux de décontamination similaire (~80%) mais des géométries de pores très différentes (tunnels vs cages).

Il a été montré que si les ouvertures des pores sont inférieures ou comparables au diamètre cinétique de l'iode, la capture de l'iode est limitée (MIL-118 et MIL-96). Cette observation souligne l'influence de la topologie, mais ne permet pas d'expliquer les taux de décontamination des autres MOF. En effet, il ne peut pas être établi de lien direct entre la surface spécifique et le taux de décontamination. Il apparait donc qu'un ou plusieurs autres paramètres régissent l'adsorption de l'iode. Pour répondre à cette interrogation, l'hypothèse
envisagée est la présence de groupements chimiques favorisant l'adsorption de l'iode. Comme le souligne la différence d'adsorption du diiode entre le MIL-100 et le MIL-101-NH<sub>2</sub> (40% vs 100%), la présence du groupement amino (-NH<sub>2</sub>) sur la paroi organique du MIL-101 semble favoriser sa capture. Cette supposition est également appuyée par le taux de décontamination important d'un solide CAU-1 contenant aussi des groupements amino. A ce stade de l'étude, la capacité de capture du MIL-120 (~80%) n'est pas explicable.

## 4) Influence de la fonctionnalisation

Il vient d'être montré que l'impact de la topologie des MOF sur le piégeage de l'iode est relativement limité. A travers cette étude, l'influence de groupements fonctionnels sur la paroi organique du MOF et notamment la présence d'un groupement  $-NH_2$  semble favoriser le piégeage de l'iode. Afin de vérifier cette hypothèse, la série des composés fonctionnalisés MIL-53-X (où X = H, Cl, NO<sub>2</sub>, COOH, CH<sub>3</sub>, (COOH)<sub>2</sub>, (OH)<sub>2</sub>, Br, (SH)<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>) a servi de plateforme pour analyser l'influence des groupements fonctionnels sur la capture de l'iode moléculaire dissout dans le cyclohexane. Les courbes de décontamination en fonction du temps sont présentées sur la Figure II-4.



Figure II-4 Etude de la cinétique d'adsorption du diiode dissout dans le cyclohexane (0,01M) par les MIL-53-X fonctionnalisés où X= H, Cl, NO<sub>2</sub>, COOH, CH<sub>3</sub>, (COOH)<sub>2</sub>, (OH)<sub>2</sub>, Br, (SH)<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>.

Le suivi cinétique de l'adsorption du diiode indique que le solide non fonctionnalisé, MIL-53, est le moins favorable au piégeage du diiode, puisqu'environ 5% de l'iode en solution est adsorbé après 48 heures de contact. Le constat est complètement différent pour le MIL-53-NH<sub>2</sub>, puisqu'il piège jusqu'à 60% de l'iode. Le groupement -NH<sub>2</sub> n'est pas le seul groupement favorisant fortement la capacité d'adsorption d'iode. En effet, les groupements -  $(SH)_2$ ,  $-(OH)_2$  et -Br permettent d'obtenir des taux de décontamination entre 40 et 50%. L'efficacité des groupements -COOH,  $-CH_3$  et  $-(COOH)_2$  vis-à-vis de la capture d'iode est moins forte puisque les taux de décontamination associés varient entre 10 et 30%. Les groupements -NO<sub>2</sub> et -Cl ne montrent pas de gain particulier par rapport au composé MIL-53 non fonctionnalisé.

Ces observations nous amène à conclure que les groupements électro-donneurs favorisent le piégeage de l'iode. En effet, les groupements les plus électro-donneurs (-NH<sub>2</sub>, - OH, -Br, -SH) permettent d'avoir un taux de décontamination important. Ce constat explique les différences d'adsorption de l'iode entre les MIL-100, MIL-120, CAU-1 et MIL-101-NH<sub>2</sub>. Les MOF, CAU-1, MIL-101-NH<sub>2</sub> et MIL-100 ont des surfaces spécifiques relativement proches (entre 1434 et 2152 m<sup>2</sup>/g) mais présentent des taux de décontamination très différences d'adfinité envers I<sub>2</sub> est facilement explicable par l'absence de  $-NH_2$  sur le MIL-100.

Le MIL-120 ne présente ni une surface spécifique élevée, ni des groupements -NH<sub>2</sub> sur sa charpente. Pourtant, il s'avère être un très bon candidat pour l'adsorption de I<sub>2</sub>. Pour comprendre cette affinité, il est essentiel de s'intéresser à la partie inorganique de ce composé. Le MIL-120 est construit à partir de l'assemblage de chaines inorganiques liées les unes aux autres par des ligands pyroméllitates. Ces chaines sont issues de l'assemblage d'octaèdres (AlO<sub>2</sub><sup>carboxylate</sup>O<sub>4</sub><sup>hydroxo</sup>) partageant chacun deux arrêtes de type pont hydroxo (Figure II-5). Ce type d'assemblage permet au MIL-120 d'avoir le rapport OH/Al le plus élevé des MOF étudiés. De plus, la topologie de ce MOF (tunnels) permet un accès facile des groupements hydroxo, car ces derniers pointent vers le centre des tunnels (Figure II-5). L'accès aisé à ces groupements électro-donneurs (OH) expliquerait l'affinité élevée du MIL-120 envers la capture de l'iode.



Figure II-5 (gauche) Vue des tunnels du MIL-120 selon l'axe c. (droite) vue d'une chaine inorganique formant le MIL-120.

#### 5) Détermination des modèles de cinétique d'adsorption

La détermination des modèles de cinétique d'adsorption a été effectuée uniquement sur les composés MOF présentant un taux de décontamination supérieur à 30%, soit les composés MIL-101-NH<sub>2</sub>, CAU-1, MIL-120, MIL-100, MIL-53-NH<sub>2</sub>, MIL-53-(OH)<sub>2</sub>, MIL-53-(SH)<sub>2</sub>, MIL-53-Br et MIL-53-(COOH)<sub>2</sub>. La modélisation des courbes de cinétique d'adsorption a été réalisée avec les trois modèles présentés auparavant (paragraphe II.2.2). Les résultats de ces « fits » sont présentés dans le Tableau II-4.

	Pseudo premier ordre		Pseudo second ordre			Intraparticulaire		
Composés	<b>r</b> <sup>2</sup>	<i>k</i> <sub>1</sub>	r <sup>2</sup>	<i>k</i> <sub>2</sub>	$q_e$	r <sup>2</sup>	$k_i$	С
MIL-101-NH <sub>2</sub>	0,970	0,125	0,999	0,0054	127	0,761	11,0	62,8
CAU-1	0,976	0,115	0,999	0,0051	109	0,837	11,2	11,3
MIL-120	0,951	0,127	0,999	0,0056	112	0,795	13,3	13,3
MIL-100	0,971	0,066	0,992	0,0075	55	0,941	6,7	12,9
MIL-53-NH <sub>2</sub>	0,911	0,103	0,998	0,0066	78	0,764	9,3	21,4
MIL-53-(OH) <sub>2</sub>	0,947	0,046	0,979	0,0019	65	0,963	8,1	3,2
MIL-53-(SH) <sub>2</sub>	0,962	0.050	0,996	0,0032	65	0,881	65,6	10,7
MIL-53-Br	0,908	0,088	0,998	0,0041	64	0,797	8,0	12,5
MIL-53-(COOH) <sub>2</sub>	0,993	0,079	0,976	0,0025	50	0,961	7,1	-2,5

Tableau II-4 Résultats de la modélisation des données expérimentales avec les modèles cinétiques (pseudopremier ordre, pseudo-second ordre et intraparticulaire)

L'application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre montre une mauvaise adéquation entre les points expérimentaux et le modèle (Figure II-6). Cette observation est vérifiée pour la majorité des composés étudiés (les valeurs r<sup>2</sup> oscillent entre 0,908 et 0,976). Seul le composé MIL-53-(COOH)<sub>2</sub> présente un facteur de corrélation r<sup>2</sup> satisfaisant (r<sup>2</sup> = 0,993).



Figure II-6 Comparaison du modèle cinétique du pseudo-premier ordre (ligne continue) avec les données expérimentales (points).

L'utilisation du modèle cinétique du pseudo-second ordre montre une meilleure corrélation entre les données expérimentales et le modèle (Figure II-7). En effet, les valeurs r<sup>2</sup> sont assez proches de 1 pour l'ensemble des MOF étudiés (entre 0,976 et 0,999). Pour tous les MOF excepté le MIL-53-(COOH)<sub>2</sub>, la valeur r<sup>2</sup> est plus élevée pour le modèle cinétique du pseudo-second ordre que pour le modèle du premier ordre (Tableau II-4).

Cette bonne corrélation avec le modèle cinétique de pseudo-second ordre semble indiquer qu'un processus de chimisorption contrôlant l'adsorption d'iode au sein des MOF étudiés. Dans le cas du MIL-53-(COOH)<sub>2</sub>, l'affinité avec le modèle de premier ordre pourrait traduire une saturation rapide.



Figure II-7 Comparaison du modèle cinétique du pseudo-second ordre (ligne continue) avec les données expérimentales (points).

Pour le modèle de diffusion intraparticulaire, il n'est clairement pas applicable à l'adsorption d'iode par les MOF (Figure II-8). En effet, les valeurs  $r^2$  (0,76 et 0,96) ne sont pas très correctes (Tableau II-4).



Figure II-8 Comparaison du modèle intraparticulaire (ligne continue) avec les données expérimentales (points).

# **II.2.2** Les isothermes d'adsorption

#### 1) Protocole expérimental utilisé pour la détermination des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été déterminées à partir de 100 mg de MOF sec, mis en contact avec 5 mL d'une solution de cyclohexane contenant l'iode moléculaire. Les solutions dont on a fait varier les concentrations de  $[I_2]$  entre 0,001 et 0,05 mol/L, selon les composés étudiés. Lorsque l'équilibre est atteint (après deux jours de contact), le dosage de la solution en  $I_2$  est effectué par mesure de l'absorbance des solutions à une longueur d'onde fixée à 223 nm. Selon les MOF étudiés et les concentrations initiales, le dosage peut nécessiter au préalable des dilutions.

#### 2) Les modèles d'isotherme d'adsorption

Deux modèles seront pris en compte lors de l'analyse des données expérimentales: l'isotherme de Langmuir<sup>[31]</sup>, et l'isotherme de Freundlich<sup>[32]</sup>.

## 2a) Le modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir<sup>[31]</sup> repose sur deux hypothèses de base : soit tous les sites d'adsorption sont équivalents, soit l'énergie d'adsorption n'est pas dépendante du taux de couverture de la surface. En d'autres termes, le modèle de Langmuir correspond à une adsorption sur une surface homogène s'effectuant suivant une monocouche. Ce modèle est défini dans l'Équation II-7.  $k_L$  (L/g) et  $\alpha_L$  (L/mg) sont les constantes de Langmuir. *Ce* représente la concentration à l'équilibre. La capacité maximale d'adsorption est déterminée par le rapport  $k_L/\alpha_L$ .

Équation II-7 Modèle de l'isotherme de Langmuir.

$$q_e = \frac{k_L C_e}{1 + a_L C_e}$$

#### 2b) Le modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich<sup>[32]</sup> est purement empirique. Il suppose que l'énergie d'adsorption décroit de façon logarithmique avec la densité d'adsorption. Il est caractéristique d'une adsorption sur une surface hétérogène. Ce modèle est défini suivant l'Équation II-8, dans laquelle  $k_F$  (L/g) et  $n_F$  sont des constantes de Freundlich. Le rapport  $1/n_F$  est le facteur d'hétérogénéité, compris entre 0 et 1. Il renseigne également sur l'hétérogénéité des sites d'adsorption, avec une valeur de  $1/n_F$  tendant vers 0, lorsque l'adsorption devient hétérogène.

Équation II-8 Modèle de l'isotherme de Freundlich.  
$$q_e = k_F C_e^{-1/n_F}$$

#### 3) Les isothermes d'adsorption de I<sub>2</sub> par les MOF

Les isothermes d'adsorption ont été déterminées pour les composés MOF (MIL-101-NH<sub>2</sub>, CAU-1, MIL-53-NH<sub>2</sub>, MIL-120, et MIL-100) qui avaient montré la meilleure aptitude pour la capture du diiode dans le cyclohexane. Les isothermes sont présentées sur la Figure II-9.

L'analyse des isothermes d'adsorption montre que le MIL-101-NH<sub>2</sub> est le matériau qui présente la meilleure capacité d'adsorption avec un taux de capture de 381 milligrammes d'iode par gramme de MIL-101-NH<sub>2</sub> ( $q_{max} = 381 \text{ mg/g}$ ). Cette capacité d'adsorption élevée est probablement due à la combinaison d'un MOF ayant à la fois des groupements électrodonneurs (-NH<sub>2</sub>) et une grande surface spécifique (2100 m<sup>2</sup>/g). Le CAU-1 qui présente également des fonctions -NH<sub>2</sub> et une surface spécifique élevée (1434 m<sup>2</sup>/g), a une capacité d'adsorption de l'iode importante ( $q_{max} = 306 \text{ mg/g}$ ). La charpente hybride des MIL-53-NH<sub>2</sub> et MIL-120 contient des groupements électro-donneurs (-NH<sub>2</sub> ou OH). Leur faible surface spécifique implique que la capacité maximale d'adsorption de l'iode soit inférieure à celle rencontrée pour les matériaux MIL-101-NH<sub>2</sub> et CAU-1 ( $q_{max}^{MIL-53-NH2} = 175 \text{ mg/g}$ ;  $q_{max}^{MIL-120} = 174 \text{ mg/g}$ ). Malgré sa très grande surface spécifique, le composé MIL-100 (2152 m<sup>2</sup>/g) a un  $q_{max}$  de 64 mg/g. Cette faible capacité d'adsorption est due à l'absence de groupements électro-donneurs sur la charpente du MIL-100.



Figure II-9 Isotherme d'adsorption de I<sub>2</sub> sur les composés MIL-101-NH<sub>2</sub>, CAU-1, MIL-53-NH<sub>2</sub>, MIL-120 et MIL-100. Les isothermes de Langmuir sont représentées en ligne continue, et les isothermes de Freundlich en ligne pointillée.

La modélisation des données expérimentales a été effectuée suivant les modèles de Freundlich et de Langmuir. Les résultats de ces « fits » sont présentés dans le Tableau II-5.

Comme l'atteste les valeurs r<sup>2</sup> élevées, le modèle de Freundlich est le plus satisfaisant et correspond aux solides MOF ayant une capacité d'adsorption du diiode élevée. Ces résultats indiquent que l'adsorption de l'iode moléculaire par le MIL-101-NH<sub>2</sub>, le CAU-1 et le MIL-120 s'effectue sur une surface hétérogène. Le MIL-100 et le MIL-53-NH<sub>2</sub> ne semblent pas suivre ce comportement, puisque l'adsorption s'effectue en accord avec une isotherme de type Langmuir.

Tableau II-5 Résultats de la modélisation des isothermes de Langmuir et Freundlich sur l'adsorption de I<sub>2</sub> par les matériaux MIL-101-NH<sub>2</sub>, CAU-1, MIL-53-NH<sub>2</sub>, MIL-120 et MIL-100.

	Langmuir			Freundlich		
Composé	<b>r</b> <sup>2</sup>	$k_L(\mathbf{L}/\mathbf{g})$	$a_L$ (L/mg)	<b>r</b> <sup>2</sup>	$k_F(\mathbf{L/g})$	n <sub>F</sub>
MIL-101-NH <sub>2</sub>	0,922	1,20	$3,2 \times 10^{-3}$	0,990	25,4	3,01
CAU-1	0,944	0,29	7,6 x10 <sup>-4</sup>	0,991	4,7	2,00
MIL-53-NH <sub>2</sub>	0,995	0,21	9,8 x10 <sup>-4</sup>	0,978	3,8	2,15
MIL-120	0,931	0,94	5,8 x10 <sup>-3</sup>	0,947	17.3	3,59
MIL-100	0,988	0,55	8,5 x10 <sup>-3</sup>	0,837	10,8	4,38

# II.2.3 Etude du relargage de l'iode

La réversibilité de l'adsorption de l'iode a été étudiée pour trois échantillons fortement chargés (MIL-53-NH<sub>2</sub>, MIL-101-NH<sub>2</sub>, MIL-120).

Chacun des échantillons est préalablement chargé en iode suivant le protocole utilisé pour l'étude cinétique. 100 mg de solide pulvérulent sont mis en contact avec 5 mL d'une solution contenant du diiode (0,01M). Après 2 jours d'imprégnation, le solide est récupéré par centrifugation, puis séché et est ensuite mis en contact avec 5 mL d'une solution d'éthanol. La concentration en diiode est alors suivie par spectrométrie UV-visible. L'éthanol a été utilisé au regard de la littérature, qui rapporte que c'est un solvant idéal pour l'étude de la rétention de l'iode dans les MOF<sup>[33]</sup>.



Figure II-10 Etude du relargage de I<sub>2</sub> dans l'éthanol préalablement piégé dans le MIL-101-NH<sub>2</sub> (noir), MIL-120 (rouge) et MIL-53-NH<sub>2</sub> (bleu).

Les résultats indiquent (Figure II-10), qu'après une heure de contact avec l'éthanol, environ 5%, 30% et 60% de l'iode capturé préalablement dans le MIL-120, le MIL-53-NH<sub>2</sub> et le MIL-101-NH<sub>2</sub> est relargué dans la solution d'éthanol. Après 10 heures, le MIL-53-NH<sub>2</sub> et le MIL-101-NH<sub>2</sub> ont relargué 70% de l'iode qu'ils contenaient initialement. Le MIL-120 possède une meilleure rétention de l'iode puisqu'après 48 heures de contact avec l'éthanol, seul 40% de l'iode piégé dans le MOF est relâché en solution. Ces résultats montrent une nouvelle fois l'affinité entre les molécules de I<sub>2</sub> et les MOF contenant des fonctions  $-NH_2$  et – OH. La meilleure rétention de l'iode par le MIL-120 est probablement liée à la topologie de ce MOF ( $\emptyset$  des tunnels légèrement supérieurs au  $\emptyset$  cinétique de l'iode).

## II.2.4 Influence de l'hydratation du composé

Les études précédentes ont concerné le piégeage de l'iode dans les MOF déshydratés. Cette précaution avait été prise pour ne pas influencer l'éventuelle obstruction des pores par des molécules d'eau confinées dans la charpente.

Afin de vérifier l'influence de l'hydratation sur la capture du diiode, deux MOF (MIL-53-NH<sub>2</sub> et MIL-120) ont été examinés. Ils sont représentatifs de l'ensemble des MOF testés, avec une charpente rigide ou flexible. La comparaison entre les MOF secs et hydratés a été effectuée dans des conditions similaires à celles de l'étude de la cinétique d'adsorption.

Comme le montre la comparaison des cinétiques de piégeage des MOF secs et hydratés (Figure II-11), la présence d'eau dans l'adsorbant modifie considérablement les

propriétés de capture des matériaux. Pour le MIL-53-NH<sub>2</sub>, la capacité d'adsorption est divisée par deux. La présence d'eau est encore plus néfaste pour le MIL-120. En effet, ce composé voit son taux de décontamination passer d'environ 80% pour le composé sec à 10% pour le composé hydraté. Cette diminution importante du pouvoir de capture du MIL-120 en présence d'eau, confirme l'importance des groupements hydroxo pour la formation de complexes à transfert de charge avec l'iode. En effet, dans le cas de la phase hydratée de MIL-120, les molécules d'eau piégées au sein des pores interagissent avec les groupements OH de la charpente, limitant fortement les interactions avec l'iode ou la diffusion de cette espèce.



Figure II-11 Influence de l'hydratation des MOF sur le piégeage de l'iode.

# II.2.5 Caractérisation des solides I<sub>2</sub>@MOF

Les caractérisations sur les solides ayant adsorbé de l'iode ont été effectuées sur les MIL-120, MIL-53-NH<sub>2</sub> et MIL-101-NH<sub>2</sub>. Le choix de ces matériaux a été réalisé en raison des considérations des capacités d'adsorption de diiode élevées. De plus, ils sont représentatifs des MOF étudiés : l'un est flexible (MIL-53-NH<sub>2</sub>), l'un est micro-mésoporeux (MIL-101-NH<sub>2</sub>) et le dernier possède une surface spécifique relativement faible (MIL-120).

Ces matériaux ont été caractérisés à la fois par ICP-AES et par spectrométrie UVvisible. Les mesures ont été effectuées sur les solides MOF ayant piégé l'iode suite au protocole utilisé pour l'étude cinétique (imprégnation de 100 mg de MOF sec avec 5 mL solution de  $I_2$  (0,01 M)).

## 1) **Observation visuelle**

Avant adsorption de l'iode, les poudres de MOF sont blanches (Figure II-12). L'adsorption du diiode par les MOF induit un changement de couleur : la poudre de MIL-101-NH<sub>2</sub> devient jaune foncée ; le MIL-120 et le MIL-53-NH<sub>2</sub> sont rosés après contact avec le diiode dissout dans le cyclohexane. Suite au relargage dans l'éthanol, la couleur de ces trois MOF évolue (Figure II-12). Le MIL-53-NH<sub>2</sub> et le MIL-101-NH<sub>2</sub> s'éclaircissent fortement et redeviennent quasiment blanchâtres. Ce blanchiment est dû au départ d'environ 70% de l'iode piégé, après le contact avec une solution d'éthanol. Il est beaucoup moins prononcé avec le MIL-120 car celui-ci possède une meilleure rétention de l'iode.



Figure II-12 Evolution de la couleur des solides MIL-53-NH<sub>2</sub>, MIL-101-NH<sub>2</sub> et MIL-120 avant imprégnation (gauche), après imprégnation de I<sub>2</sub> (centre) et après désorption dans l'éthanol (droite).

## 2) Analyse par ICP-AES

Les MOF (MIL-120, MIL-53-NH<sub>2</sub> et MIL-101-NH<sub>2</sub>) ont été analysés par ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy*) afin de confirmer la quantité d'iode capturé par les MOF déterminée par spectrométrie UV-visible. Les mesures ont été effectuées à la fois sur les MOF ayant piégé l'iode (protocole identique à l'étude cinétique) et sur ceux ayant relâché une partie de l'iode après contact d'une solution d'éthanol. Les résultats obtenus par ICP-AES sont en parfait accord avec les valeurs déterminées par spectrométrie UV-visible.

Tableau II-6 Résultat des quantités d'iode piégés dans les MOF obtenus par ICP et par spectrométrie UVvisible.

	Chargemen	nt en diiode	Relargage partiel du diiode		
Composé	UV-visible	ICP	UV-visible	ICP	
MIL-120	108 mg/g	106 mg/g	63 mg/g	61 mg/g	
MIL-53-NH <sub>2</sub>	76 mg/g	73 mg/g	20 mg/g	17 mg/g	
MIL-101-NH <sub>2</sub>	124 mg/g	121 mg/g	31 mg/g	20 mg/g	

#### 3) Analyse UV-visible des solides I<sub>2</sub>@MOF

Les matériaux MIL-120, MIL-53-NH<sub>2</sub> et MIL-101-NH<sub>2</sub> avant et après adsorption de l'iode moléculaire ont été analysés par spectroscopie UV-visible (Figure II-13).



Figure II-13 Comparaison des spectres UV-visible des MIL-120, MIL-53-NH<sub>2</sub> et MIL-101-NH<sub>2</sub> avec les spectres des composés chargés en iode.

Les spectres du MIL-53-NH<sub>2</sub> et MIL-101-NH<sub>2</sub> montrent une large bande d'absorption entre 320 et 450 nm. De 450 à 900 nm, les spectres de ces solides sont plats. Lorsque le MIL-53-NH<sub>2</sub> et MIL-101-NH<sub>2</sub> adsorbent de l'iode, un épaulement est observé aux alentours de 475 nm, caractéristique de l'iode moléculaire.

Le spectre du MIL-120 ne comporte pas de bande d'absorption sur la zone spectrale analysée. En revanche, le spectre du composé I<sub>2</sub>@MIL-120 montre deux signaux situés à 475 nm et 360 nm. La bande d'absorption à 475 nm est caractéristique de la présence d'iode moléculaire. La bande située vers 360 nm serait la signature de la formation d'un complexe à transfert de charge, qui s'effectuerait entre l'iode moléculaire (fortement polarisable et électro-accepteur) et les groupements -OH ou -NH<sub>2</sub> (électro-donneur). Des interactions similaires ont déjà été observées, notamment entre le diiode et des amines<sup>[34,35]</sup> ou des alcools<sup>[36]</sup>. Une illustration de la formation de ces complexes est présentée sur la Figure II-14.

La formation de complexe à transfert de charge est difficile à observer par UV-visible pour les solides MOF contenant un groupement -NH<sub>2</sub>. La présence de ce dernier implique l'apparition d'une bande d'absorption entre 320 et 450 nm recouvrant les bandes d'absorption associées aux transferts de charge entre l'iode et le -NH<sub>2</sub>.



Figure II-14 Illustration du complexe à transfert de charge

# II.2.6 Bilan du piégeage de l'I<sub>2</sub> par les MOF

L'étude concernant le piégeage par les MOF de l'iode moléculaire dissout dans le cyclohexane a permis de montrer que certains MOF présentent une forte affinité avec l'iode. En effet, il a été montré que les MOF contenant des groupements électro-donneurs favorisent la capture de l'iode moléculaire. Cette affinité serait due à la formation de complexes à transfert de charge entre l'iode moléculaire et la fonction électro-donneuse (-NH<sub>2</sub>, -OH). Il a également été montré qu'il est indispensable d'activer les MOF avant utilisation, afin d'accroitre leurs performances de capture.

Le matériau MIL-101-NH<sub>2</sub> présente une capacité d'adsorption de 381 mg/g. Ce résultat est inférieur aux valeurs obtenues par T. Nenoff avec le HKUST-1<sup>[1]</sup> (1750 mg/g) et le ZIF-8<sup>[3]</sup> (1250 mg/g), dans le cas d'adsorption d'iode gazeux. Cependant, il faut bien avoir à l'esprit que le mode de capture de l'iode est différent (I<sub>2</sub>/cyclohexane vs I<sub>2</sub> gazeux).

Les conditions expérimentales utilisées durant cette étude sont très éloignées des conditions rencontrées lors du retraitement du combustible nucléaire et lors d'un accident nucléaire. Dans le but de se rapprocher de ces conditions, un montage expérimental permettant de quantifier la capture de l'iode gazeux par les MOF est en cours d'élaboration.

# II.3 Piégeage des cations actinides dans les MOF

Le projet développé au cours de cette partie est d'étudier le potentiel des MOF pour le piégeage d'actinides en solution aqueuse, dans le cas d'une pollution accidentelle de l'eau. Dans une première étude, nous avons cherché à connaitre les MOF les plus susceptibles de piéger l'uranium en grande quantité. Parmi les MOF testés (MIL-53, MIL-53-NH<sub>2</sub>, MIL-100 et MIL-53-(COOH)<sub>2</sub>), le MIL-100 s'est avéré être le meilleur candidat. Cette partie sera

dédiée à l'adsorption par le MIL-100 d'actinides  $(UO_2^{2+}, Th^{4+})$  ou de simulant d'actinides mineurs  $(Nd^{3+})$ .

# II.3.1 Etude cinétique

#### 1) Mode opératoire

Les analyses ont été réalisées sur des solides MIL-100 préalablement activés. 100 mg de MIL-100 activé sont mis en contact avec 2 mL d'une solution aqueuse contenant un cation  $UO_2^{2+}$ ,  $Th^{4+}$  ou  $Nd^{3+}$  (0,01 M). Les solutions  $UO_2^{2+}$ ,  $Th^{4+}$  et  $Nd^{3+}$  (0,01 M) sont obtenues respectivement par la dissolution dans l'eau distillée du nitrate d'uranyle hexahydraté  $(UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ , du nitrate thorium pentahydraté  $(Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O)$  et du nitrate de néodyme hexahydraté  $(Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)$ .

Une fois la mise en contact effectuée entre la solution et la poudre de MIL-100 (sans agitation ; à température ambiante), un prélèvement de la solution surnageante est effectué à un temps donné. Afin de reconstituer la cinétique d'adsorption, ce protocole est réalisé pour des temps allant d'une minute à une journée. La concentration en cations restant en solution est alors déterminée par analyse ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy*). Compte tenu de la gamme d'analyse de l'ICP-AES (1 à 25 ppm), des dilutions des surnageants sont nécessaires pour doser la quantité de cations en solution.

#### 2) Analyse des résultats

Les cinétiques d'adsorption ont été déterminées à température ambiante à partir de solutions dont la concentration en cations (Nd<sup>3+</sup>, Th<sup>4+</sup> et UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>) est de 0,01 M (Figure II-15).

Quel que soit le cation considéré, l'équilibre est atteint rapidement. En effet, pour le thorium et l'uranium, le taux de décontamination est stable après 15 minutes de contact. Un temps de contact légèrement plus long entre le MIL-100 et la solution contenant le néodyme est nécessaire pour atteindre l'équilibre en solution (30 minutes).

Parmi les trois cations étudiés, la littérature indique que l'adsorption d'uranyle est la plus communément étudiée. Certains matériaux permettent une adsorption plus rapide que le MIL-100. C'est notamment le cas des mésoporeux KIT-6 et SBA-15 fonctionnalisés par des groupements phosphonates (1 min)<sup>[37,38]</sup>, d'une zéolithe X (5 min)<sup>[39]</sup>, d'un mésoporeux SBA-15 portant une fonction dihydroimidazole (10 min)<sup>[40]</sup> ou d'un mésoporeux organique CMK-5 sur lequel est greffé un groupement oxime (10 min)<sup>[41]</sup>. D'autres matériaux, en revanche,

adsorbent l'uranium beaucoup plus lentement. A titre d'exemples, il est possible de citer la zéolithe NKF- $6^{[42]}$ , le mésoporeux MCM- $41^{[43]}$  et le solide microporeux ETS- $10^{[44]}$  dont les temps d'équilibre sont respectivement de 6, 20 et 24 heures.

A notre connaissance, une seule étude a été menée sur la cinétique d'adsorption d'uranyle par un matériau de type MOF (HKUST-1<sup>[8]</sup>). Ce trimésate de cuivre montre une adsorption des cations uranyles légèrement moins rapide que le MIL-100, puisque l'équilibre est atteint après 1 heure<sup>[8]</sup>.



Figure II-15 Etude de la cinétique d'adsorption des cations UO<sup>2+</sup> (orange), Th<sup>4+</sup> (bleu), Nd<sup>3+</sup> (rose) dissout dans l'eau (0,01M) par le MIL-100.

Les trois modèles de cinétique d'adsorption (modèle intraparticulaire, pseudo-second ordre et pseudo-premier ordre) ont été appliqués aux données expérimentales. La définition des trois modèles cinétiques a été présentée antérieurement dans ce manuscrit (page 59 ; partie II.2.12)). Les résultats obtenus sont reportés dans les Tableau II-7, Tableau II-8 et Tableau II-9.

Tableau II-7 Résultats de l'application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour l'adsorption de Nd<sup>3+</sup>, Th<sup>4+</sup> et UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>par le MIL-100.

_	$q_e \exp(mg/g)$	<b>r</b> <sup>2</sup>	$q_e$ calc. (mg/g)	$k_1(\min^{-1})$
Nd <sup>3+</sup>	53	0,989	38	0,10
Th <sup>4+</sup>	112	0,959	62	0,17
$\mathrm{UO_2}^{2+}$	96	0,881	31	0,14

L'application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre ne permet pas de simuler correctement le comportement observé lors de l'adsorption de cation par le MIL-100. En effet, les valeurs r<sup>2</sup> sont plutôt faibles pour le Th<sup>4+</sup> et UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>. De plus, les  $q_e$  exp. et  $q_e$  calc. ( $q_e$  calculé à partir du modèle) sont très largement différents (Tableau II-7).

Tableau II-8 Résultats de l'application du modèle cinétique du pseudo-second ordre pour l'adsorption de Nd<sup>3+</sup>, Th<sup>4+</sup> et UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> par le MIL-100.

	$q_e \exp(mg/g)$	<b>r</b> <sup>2</sup>	$q_e$ calc. (mg/g)	$k_2 (\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1})$
Nd <sup>3+</sup>	53	0,998	56	5,8 x 10 <sup>-3</sup>
Th <sup>4+</sup>	112	0,999	115	13,5 x 10 <sup>-3</sup>
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	96	0,999	97	5,5 x 10 <sup>-3</sup>

L'adsorption du MIL-100 suit plutôt une cinétique du pseudo-second ordre comme l'indique les valeurs r<sup>2</sup> élevées obtenues avec ce modèle (r<sup>2</sup> > 0,998) (Tableau II-8). De plus, les quantités  $q_e$  (exp.) et celles calculées sont très proches ( $\Delta q_e$  max= 3 mg/g).

Dans la littérature, il a été rapporté que plusieurs matériaux poreux (HKUST-1<sup>[8]</sup>, de certains mésoporeux<sup>[37,41]</sup> ou de charbons actifs<sup>[45,46]</sup>) adsorbent le cation uranyle en suivant également le modèle du pseudo-second ordre.

Tableau II-9 Résultats de l'application du modèle intraparticulaire pour l'adsorption de Nd<sup>3+</sup>, Th<sup>4+</sup> et UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>par le MIL-100.

	<b>r</b> <sup>2</sup>	<i>C</i> . (mg/g)	$k_i ({\rm mg.g}^{-1}.{ m min}^{-0,5})$
Nd <sup>3+</sup>	0,82	17	5,4
Th <sup>4+</sup>	0,62	64	8,0
UO2 <sup>2+</sup>	0,61	62	5,5

Les coefficients r<sup>2</sup> de la régression linéaire du modèle de diffusion intraparticulaire indiquent que ce modèle ne reflète pas l'adsorption de cations par le MIL-100 (Tableau II-9).

La différence notable entre les trois cinétiques d'adsorption (Nd<sup>3+</sup>, Th<sup>4+</sup> et UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>) est le taux de décontamination à l'équilibre (Figure II-15), Après 60 minutes de contact, le taux de décontamination pour Nd<sup>3+</sup> est d'environ 73%, tandis que pour UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> et Th<sup>4+</sup>, il est respectivement de 80% et 96%. Ce constat souligne la différence d'affinité du MIL-100 envers les cations Nd<sup>3+</sup>, Th<sup>4+</sup> et UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>.

# II.3.2 Détermination des isothermes d'adsorption

#### 1) Isothermes d'adsorption à température ambiante

Les isothermes d'adsorption ont été déterminées à partir de solutions de concentration en cation variant de 0,0001 à 0,1M. Pour chaque point de l'isotherme, 100 mg de MIL-100 sec sont mis en contact avec 2 ml de solution. Après environ 2 heures, le liquide est séparé par centrifugation. La teneur en cation dans le surnageant est ensuite analysée par ICP-AES. En fonction des échantillons liquides, des dilutions sont parfois nécessaires.

Les isothermes sont représentées sur la Figure II-16. Il est intéressant de constater qu'il existe une différence d'affinité entre les cations et le MIL-100. Ce constat avait préalablement été souligné durant l'étude de la cinétique d'adsorption. En effet, pour une même concentration à l'équilibre, le MIL-100 adsorbe une plus grande quantité d'ions Th<sup>4+</sup> que UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> ou Nd<sup>3+</sup>. Par exemple, pour une concentration massique à l'équilibre (*Ce*) de 10000 mg/L, le MIL-100 a une valeur  $q_e$  d'environ 167 (Th<sup>4+</sup>), 110 (UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>) et 73 mg/g (Nd<sup>3+</sup>).

Cette observation a été signalée plusieurs fois dans la littérature et plus particulièrement pour les capacités de piégeage entre  $UO_2^{2^+}$  et  $Th^{4+}$  dans des zéolithes<sup>[47,48]</sup> ou argiles<sup>[49]</sup>. Par exemple, le rapport entre les capacités maximales d'adsorption de  $UO_2^{2^+}$  et  $Th^{4+}$  ( $q_{max}(Th^{4+})/q_{max}(UO_2^{2^+})$ ) est de 1,35 pour une zéolithe naturelle (HEU)<sup>[48]</sup>. Pour une concentration à l'équilibre de 10000 mg/L, le rapport ( $q_{max}(Th^{4+})/q_{max}(UO_2^{2^+})$ ) est 1,5 pour le MIL-100. L'effet de la valence a également été souligné lors d'une étude comparant le taux de décontamination entre U<sup>4+</sup> et  $UO_2^{2^+}$  par une zéolithe X synthétique<sup>[39]</sup>.

Il n'existe en revanche que très peu d'études d'adsorption mêlant à la fois lanthanides, thorium et uranyle. L'unique étude a été conduite sur des C-IOP (*Carbon Inverse opal*) fonctionnalisés<sup>[50]</sup>. Le taux de décontamination suit l'ordre  $Th^{4+} > UO_2^{2+} > Eu^{3+}$ . Dans le cas du MIL-100, l'ordre est le même sauf que l'europium est substitué par le néodyme.



Figure II-16 Isothermes d'adsorption des cations Nd<sup>3+</sup> (rose), Th<sup>4+</sup>(bleu) et UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> (orange) par le MIL-100. Les isothermes de Langmuir sont représentées en ligne pointillée, et les isothermes de Freundlich en ligne continue.

Les données expérimentales ont été confrontées à deux modèles d'isothermes (Langmuir et Freundlich). Comme le montre les valeurs r<sup>2</sup> des modélisations des isothermes d'adsorption (Tableau II-10), le modèle de Freundlich pour  $UO_2^{2^+}$  et Th<sup>4+</sup> s'approche le plus des données expérimentales. Pour Nd<sup>3+</sup>, le modèle de Langmuir simule le mieux l'adsorption (r<sup>2</sup>=0,991), même si le modèle de Freundlich reste satisfaisant (r<sup>2</sup>=0,981).

Le modèle de Freundlich est caractéristique d'une adsorption hétérogène. Ce résultat indique que plus la quantité de cations présents dans la solution est élevée, plus la proportion en sites actifs impliqués dans le processus d'adsorption augmente.

La majorité des matériaux piégeant l'uranium présentent des isothermes d'adsorption de type Langmuir<sup>[6–8,37,38,40,51–53]</sup>. Des adsorptions hétérogènes de type Freundlich sont parfois observées pour le matériau Mg(OH)<sub>2</sub> mésoporeux<sup>[54]</sup> ou la silice poreuse<sup>[55]</sup>, et obtenues avec des concentrations à l'équilibre inférieures à 500 mg/L. L'obtention d'une isotherme de Freundlich peut être expliquée par la concentration élevée des cations en solution (jusqu'à  $C_e$ =17000 mg/L dans le cas de UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>)<sup>[56]</sup>. En effet, lorsque la concentration est élevée, l'adsorption n'est pas limitée à une monocouche moléculaire, rendant inopérant le modèle de Langmuir.

_	Langmuir			Freundlich		
Cation	<b>r</b> <sup>2</sup>	$k_L(L/g)$	$a_L$ (L/mg)	<b>r</b> <sup>2</sup>	$k_F(\mathbf{L/g})$	n <sub>F</sub>
Th <sup>4+</sup>	0,921	0,286	1,6 x10 <sup>-3</sup>	0,985	11,76	3,47
UO2 <sup>2+</sup>	0,937	0,071	$5,2 \text{ x} 10^{-4}$	0,997	4,36	2,84
Nd <sup>3+</sup>	0,991	0,015	$1 \text{ x} 10^{-4}$	0,981	0,15	1,49

Tableau II-10 Résultats de la modélisation des isothermes de Langmuir et Freundlich sur l'adsorption de Nd<sup>3+</sup>, Th<sup>4+</sup> et UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>par le MIL-100.

Lorsque l'isotherme est de type Langmuir, il est possible de déterminer la capacité maximale d'adsorption (limite liée à l'adsorption monocouche). Par contre, le modèle mathématique de Freundlich ne fait pas intervenir de quantité maximale d'adsorption. De ce fait, un matériau ayant un comportement de type Freundlich continue à adsorber des cations lorsque leur concentration en solution augmente. Ce phénomène caractérise le processus d'adsorption des cations  $UO_2^{2+}$ ,  $Th^{4+}$  et  $Nd^{3+}$  dans le MIL-100.

Afin de comparer les valeurs d'adsorption de  $UO_2^{2+}$  entre différents solides poreux, nous avons choisi la valeur maximale de 133 mg/g mesurée sur l'isotherme (obtenue pour  $C_e \approx 17000 \text{ mg/g}$ ). Le Tableau II-11 répertorie quelques capacités d'adsorption relevées dans la littérature. La capacité d'adsorption de l'uranium par les MIL-100 est supérieure à celle des zéolithes<sup>[57]</sup>. Elle est dans la même gamme que celle des matériaux mésoporeux non fonctionnalisés (type MCM ou SBA)<sup>[40,58]</sup>, mais inférieure à celle des MOF<sup>[6–8]</sup> ou des mésoporeux fonctionnalisés<sup>[40]</sup>, et très inférieure à celle d'un hydroxyde de manganèse macro/mésoporeux<sup>[54]</sup>.

Matériaux	Qmax (mg/g)	Références	Matériaux	Qmax (mg/g)	Références
Zéolites	34	[57]	UiO-66 <sup>fonctionnalisé</sup>	217	[6]
MCM-48	125	[58]	MOF-76	298	[7]
SBA-15	100	[40]	HKUST-1	800	[8]
SBA-15 fonctionnalisé	268	[40]	Mg(OH) <sub>2</sub>	3111	[54]

Tableau II-11 Capacité maximale d'insertion d'uranium dans des matériaux poreux et dans les MOF.

Pour le thorium, le MIL-100 a une capacité d'adsorption de 182 mg/g. Mise à part la cliptonite  $(333 \text{ mg/g})^{[59]}$ , cette valeur est plus élevée que celles rencontrées dans la littérature pour les zéolithes naturelles (<11 mg/g)^{[47,48]}. Certaines zéolithes synthétiques présentent des capacités d'adsorption proches de celles du MIL-100 (162 mg/g)^{[60]}. Des capacités d'adsorption encore plus élevées sont référencées dans la littérature (454 mg/g)^{[61]} pour des schistes bitumineux. Néanmoins, cette quantité est à prendre avec quelques précautions. Elle

n'a pas été déterminée expérimentalement puisqu'elle est annoncée à partir de l'extrapolation de l'isotherme de Langmuir.

## 2) Influence de la température sur les isothermes d'adsorption

L'influence de la température sur l'adsorption est un phénomène bien connu, qu'il soit endothermique, ou exothermique. Elle peut être favorisée, ou défavorisée par une élévation de la température. Un protocole identique à celui ayant permis la détermination des isothermes à température ambiante a été utilisé pour déterminer les isothermes à 4°C, 50°C et 80°C.

Les isothermes en fonction de la température sont présentées sur la Figure II-17. Ces résultats montrent l'influence de la température sur la capture des cations en solution. L'élévation favorise l'adsorption quel que soit le cation considéré, laquelle est caractéristique d'un processus endothermique. Ce comportement a déjà été observé dans la littérature<sup>[8,42,54]</sup>. Il existe néanmoins des zéolites naturelles qui ont un processus d'adsorption exothermique<sup>[52]</sup>.



Figure II-17 Isothermes d'adsorption de UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> (haut), Th<sup>4+</sup> (gauche) et Nd<sup>3+</sup> (droite) en fonction de la température. Les isothermes obtenues à 4°C sont en bleu, à température ambiante en orange, à 50°C en rouge et à 80°C en noir.

La capacité maximale d'adsorption pour chacun des cations est obtenue à  $80^{\circ}$ C : elle est respectivement de 330, 250 et 110 mg/g pour Th<sup>4+</sup>, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> et Nd<sup>3+</sup>. Ces valeurs sont en moyenne deux fois supérieures aux capacités de piégeage à température ambiante.

## II.3.3 Etude d'un mélange contenant à la fois plusieurs cations

Il vient d'être vu que le MIL-100 présentait une différence d'adsorption en fonction du cation mis en solution  $(Nd^{3+}, Th^{4+} \text{ ou } UO_2^{2+})$ . Nous avons ensuite envisagé d'étudier l'adsorption du mélange de ces trois cations en solution. Cette expérience a été menée sur des solutions ayant une concentration allant de 0,01 à 0,1 M pour chaque cation. Le rapport masse d'adsorbant/volume de solution est maintenu à 20 : 100 mg de MIL-100 sont mis au contact de 2 mL de solution.



Figure II-18 Diagramme illustrant le taux de décontamination en cations Nd<sup>3+</sup> (rose), Th<sup>4+</sup> (bleu) et UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> (orange) en solution aqueuse.

Pour les faibles concentrations (0,01 M), les résultats obtenus indiquent que chaque cation est piégé avec un taux de décontamination proche de celui atteint lorsque le cation est seul en solution. Pour les concentrations de 0,02 à 0,075 M, les taux de décontamination de l'uranyle et du néodyme sont inférieurs aux taux observés lorsque les cations ne sont pas en concurrence avec d'autres cations. Lorsque la concentration atteint 0,1 M, nous observons que les cations uranyle et néodyme restent en solution. Ces observations viennent confirmer l'affinité du MIL-100 pour le thorium.

# II.3.4 Influence du pH sur l'adsorption de UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> par le MIL-100

L'étude du taux de décontamination en fonction du pH a été effectuée sur des solutions  $UO_2^{2+}$  (0,01 M) dont le pH a été contrôlé entre 2 et 7 par ajout d'acide nitrique ou par ajout de soude.

Les résultats obtenus indiquent que l'adsorption des cations uranyle est légèrement dépendante du pH (Figure II-19). Pour un pH de 2, le taux de décontamination est d'environ 70%. Pour des solutions moins acides, le taux de décontamination augmente jusqu'à 90% (à pH 5). Ce constat indique que l'adsorption par le MIL-100 est favorisée par l'augmentation du pH, c'est-à-dire que l'adsorption est améliorée lorsque les cations uranyle se condensent.



Figure II-19 Influence du pH sur l'adsorption de l'uranyle par le MIL-100.

L'augmentation du taux de décontamination lors de l'augmentation du pH est le comportement le plus souvent observé dans la littérature<sup>[51,54,58]</sup>. Des comportements différents sont également observés, notamment lorsque les MOF sont utilisés pour piéger l'uranium. En effet, il semblerait que la variation du pH n'affecte pas l'adsorption d'uranyle par le HKUST-1<sup>[8]</sup>. En ce qui concerne le UiO-68 fonctionnalisé, sa capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation du pH<sup>[6]</sup>.

# **II.3.5 Rétention des cations par le MIL-100**

Les solides de MIL-100 (~100 mg) préalablement chargés en cations  $Nd^{3+}$ ,  $Th^{4+}$  et  $UO_2^{2+}$  suivant le protocole utilisé pour l'étude de la cinétique d'adsorption, ont été mis en contact avec 5 ml d'eau distillée. Les mesures ICP-AES effectuées sur les solutions ne révèlent pas la présence de cations ( $Nd^{3+}$ ,  $Th^{4+}$  ou  $UO_2^{2+}$ ) en solution. La rétention des cations par le MIL-100 est un phénomène qui a déjà été observé sur le HKUST-1<sup>[8]</sup>.

## II.3.6 Caractérisation du solide An@MOF

Les solides MIL-100 ayant piégé les cations en solution ont été caractérisés par diffraction des rayons X, adsorption d'azote à 77K, spectroscopies infrarouge et UV-visible et, microscopie électronique en transmission.

Les produits solides analysés ont été obtenus à partir de la mise en contact de 100 mg de MIL-100 sec avec 5 mL d'une solution de cations ( $Nd^{3+}$ ,  $Th^{4+}$  ou  $UO_2^{2+}$ ) de concentration 0,1 M. Chaque solide est récupéré par filtration et, rincé une fois avec environ 5 mL d'eau distillée.

## 1) Diffraction des rayons X par la poudre

La diffraction des rayons X permet de connaitre la nature des phases cristallisées contenues dans un solide pulvérulent. Les diffractogrammes des solides U@MIL-100, Th@MIL-100 et Nd@MIL-100 sont identiques à celui du MIL-100 initial (Figure II-20). Cette observation montre qu'il n'y a pas de modification structurale du matériau adsorbant ou de recristallisation des sels métalliques.



Figure II-20 Comparaison des diffractogrammes du MIL-100 (noir), Nd@MIL-100, Th@MIL-100 et U@MIL-100. ( $\lambda$ Cu; 2 $\theta$ )

# 2) Spectroscopie infrarouge et UV-visible

Les solides U@MIL-100, Th@MIL-100 et Nd@MIL-100 ont été comparés au solide MIL-100 par spectrométrie infrarouge et UV-visible. Le spectre IR du MIL-100 (Figure II-21) présente trois massifs bien distincts :

- 3500-2600 cm<sup>-1</sup> concerne les vibrations des groupements OH associés aux molécules d'eau ou aux groupements hydroxyles (bande large centrée vers 3200 cm<sup>-1</sup>), ainsi que les vibrations des groupements C-H des ligands trimésates.

- 1700-1300 cm<sup>-1</sup> couvre principalement les vibrations associées aux fonctions carboxylates et aux vibrations du cycle benzénique ( $v_{(C=C)}$ ) du ligand trimésate composant la charpente du MIL-100.

- 800-400 cm<sup>-1</sup> regroupe des vibrations liées à la charpente du MIL-100. Ces vibrations ne sont cependant pas attribuées avec précision.



Figure II-21 Comparaison des spectres infrarouge du MIL-100 (noir), Nd@MIL-100 (rose), Th@MIL-100 (bleu) et U@MIL-100 (orange).

Les spectres IR du Th@MIL-100 et Nd@MIL-100 sont superposables à celui du MIL-100. Le spectre U@MIL-100 est similaire à celui du composé avant contact avec la solution d'uranyle, mais il présente une bande d'absorption supplémentaire observée à 922 cm<sup>-1</sup> (Figure II-21). Elle est caractéristique des vibrations asymétriques  $v_{asym(U=0)}$  des cations uranyle (O=U=O). Cette bande a également été observée sur les spectres infrarouges des matériaux MOF chargés en uranyle comme le HKUST-1<sup>[8]</sup> (940 cm<sup>-1</sup>) et MOF-76<sup>[7]</sup> (935 cm<sup>-1</sup>), et sur les matériaux mésoporeux MCM-41 et MCM-48 (902 cm<sup>-1</sup>)<sup>[43]</sup>.

Les spectres UV-visible du MIL-100 et des MIL-100 chargés en Nd<sup>3+</sup>, Th<sup>4+</sup> et UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> sont présentés sur la Figure II-22. Le spectre du MIL-100 montre une augmentation de l'absorption lorsque la longueur d'onde diminue. Le même phénomène est observé pour les spectres des composés Th@MIL-100, U@MIL-100 et Nd@MIL-100. Néanmoins, une différence notable réside sur le spectre du MIL-100 chargé en néodyme. Ce dernier présente des bandes d'absorption clairement définies entre 500 et 900 nm, caractéristiques du néodyme. Les bandes situées à 578, 741, 796 et 867 sont respectivement attribuées aux transitions  ${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{4}G_{5/2} \& {}^{2}G_{7/2}, {}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{4}F_{7/2} \& {}^{4}S_{3/2}, {}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{2}H_{9/2} \& {}^{4}F_{5/2}$ , et  ${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{4}F_{3/2}$ . L'existence des transitions caractéristiques du néodyme dans le composé Nd@MIL-100 confirme la présence de celui-ci au sein de la matrice hybride. Sur le spectre U@MIL-100, une très légère bosse est visible entre 400 et 500 nm, et est caractéristique des bandes d'absorption liées à l'uranyle.



Figure II-22 Comparaison des spectres UV-visible du MIL-100 (noir), Nd@MIL-100 (rose), Th@MIL-100 (bleu) et U@MIL-100 (orange).

#### 3) Adsorption d'azote à 77K

Une des caractéristiques fondamentales des matériaux poreux est leur grande valeur de surface spécifique. Les matériaux U@MIL-100, Th@MIL-100 et Nd@MIL-100 ont été analysés par adsorption d'azote à 77K. Les isothermes obtenues sont présentées sur la Figure II-23 et comparées avec l'isotherme du MIL-100. Avant la mesure d'adsorption d'azote, les solides sont préalablement chauffés à 200°C sous vide.



Figure II-23 Isothermes d'adsorption de N<sub>2</sub> à 77K des composés solides U@MIL-100 (orange), Th@MIL-100 (bleu), Nd@MIL-100 (rose) et MIL-100 (noir). STP : Standard Temperature and Pressure

Chacun des composés présente une isotherme de type I. Dans le cas du MIL-100, un plateau est observé à 600 cm<sup>3</sup>/g. Pour le Nd@MIL-100 et le Th@MIL-100, le plateau est situé vers 430 cm<sup>3</sup>/g, tandis que pour le solide U@MIL-100 le plateau est observé à 360 cm<sup>3</sup>/g. Les diminutions des surfaces spécifiques lors de l'adsorption de cations (Tableau II-12) confirment l'adsorption des cations par le MIL-100.

Composé	$S_{BET} (m^2/g)$	$S_{Langmuir} (m^2/g)$	Volume microporeux (cm <sup>3</sup> /g)
MIL-100	$2071\pm47$	$2825\pm28$	0,466
Nd@MIL-100	$1633 \pm 9$	$1944 \pm 26$	0,422
Th@MIL-100	$1649 \pm 9$	$1982\pm26$	0,4174
U@MIL-100	$1421\pm9$	$1698\pm10$	0,443

Tableau II-12 Récapitulatif des données obtenues à partir de l'isotherme d'adsorption du N<sub>2</sub> à 77K par les composés MIL-100, Nd@MIL-100, Th@MIL-100 et U@MIL-100.

# 4) Microscopie électronique en transmission

Nous avons essayé de localiser l'uranium piégé dans un grain de MOF par microscopie électronique à transmission (MET). Il est important de noter que l'observation de particules de faibles dimensions par MET nécessite de focaliser fortement le faisceau d'électron. Il est très difficile de conserver le MIL-100 intact dans ces conditions et ce problème a déjà été observé sur le MOF-5<sup>[62]</sup> et le MIL-68<sup>[63]</sup>. Cependant, une amorphisation sous le faisceau n'est pas handicapante pour l'interprétation puisque la morphologie du grain est conservée.

Dans un premier temps, les mesures ont été effectuées sur des grains MIL-100 préalablement mis en contact avec une solution d'uranyle. L'observation de ces grains indique l'absence de particules d'uranium dans le MOF. Cependant, l'analyse EDX sur ces derniers confirme la présence de l'uranium au sein de la matrice hybride, qui est en accord avec une répartition aléatoire de l'uranium sur l'ensemble du MOF.



Figure II-24 Images MET d'une particule de U@MIL-100 préalablement chauffée à 200°C.

Afin de vérifier le confinement des cations uranyle dans les pores du MIL-100, nous avons chauffé le solide à 200°C, en espérant évacuer l'eau des pores et générer la formation

de particules d'oxyde d'uranium. L'observation attentive des clichés de microscopie montre l'apparition de strates caractéristiques de la présence de nanoparticules cristallisées contenant l'uranium. Les images indiquent que les particules ont une taille d'environ 3 à 4 nm (Figure II-24), qui est légèrement supérieure à celle des cages du MIL-100 (taille maximale : 2,9 nm). Cette observation peut paraître surprenante, mais a déjà été observé par Allendorf *et al* <sup>[63]</sup> sur des MOF (MIL-68, MOF-508, HKUST-1) contenant de l'argent et implique une destruction de certaines parois internes de la charpente poreuse.

A partir des images TEM, nous confirmons que l'adsorption s'effectue à l'intérieur des pores du MIL-100 et non à la surface des grains. Pour compléter cette analyse, une expérience de tomographie est actuellement en cours. Cette étude permettra la reconstruction tridimensionnelle des grains de MIL-100, avec un accès de la répartition des nanoparticules d'uranium confinées dans la matrice hybride.

# **II.3.7 Bilan de l'adsorption de cations par le MIL-100**

Le MIL-100 a été testé en tant que matrice de piégeage pour les actinides (Th<sup>4+</sup>,  $UO_2^{2^+}$ ) ou simulant d'actinides mineurs (Nd<sup>3+</sup>). Les résultats obtenus indiquent que le MIL-100 adsorbe rapidement ces cations, avec une préférence pour le thorium. Cette affinité particulière du MIL-100 pour le thorium (jusqu'à 330 mg/g à 80°C) par rapport aux autres cations (Nd<sup>3+</sup> et  $UO_2^{2^+}$ ), est liée à la différence de charge effective entre ces trois cations. En effet, le Th<sup>4+</sup> a une charge effective plus élevée (+4) que le Nd<sup>3+</sup> (+3),  $UO_2^{2^+}$  (+3,3)<sup>[64]</sup>. Cette distinction conduit à des processus d'hydrolyse et de condensation différents. Typiquement, la condensation des cations métalliques sera favorisée pour l'élément présentant la charge effective la plus élevée. Dans le cas de notre étude, ce phénomène se traduit donc par une agglomération plus efficace de Th<sup>4+</sup>, et de ce fait une meilleure capacité de piégeage du MIL-100(Al) vis-à-vis de cet élément.

La capacité de piégeage du MIL-100 est supérieure à celle des zéolithes mais reste inférieure à celle des matériaux mésoporeux fonctionnalisés. Par conséquent, la suite des travaux concernant le piégeage de cations devra passer par la fonctionnalisation des MOF. Cette approche devrait ainsi permettre d'accroitre les capacités de piégeage des MOF, mais surtout d'obtenir une sélectivité indispensable pour des opérations de dépollution. A l'image du tributylphosphate utilisé dans le procédé PUREX pour l'extraction de  $UO_2^{2^+}$  et Pu<sup>4+</sup>, le greffage de groupements phosphates sur la charpente des MOF pourrait améliorer considérablement les propriétés des MOF pour la capture d'actinides.

## **II.4** Comportement des MOF sous irradiation gamma

Compte tenu des propriétés remarquables des MOF, ces matériaux sont promis à de nombreuses applications. Cependant, la stabilité chimique limitée de ces solides est une restriction à leurs utilisations et a fait l'objet de plusieurs études, récemment publiées. La stabilité des MOF vis-à-vis de l'humidité a été particulièrement rapportée<sup>[65–72]</sup>. Leur résistance en milieu acide est également bien décrite dans la littérature<sup>[65,66,71,73,74]</sup>. Ainsi, les facteurs influençant leur stabilité chimique sont la nature des cations<sup>[71]</sup> de la SBU (*Secondary Building Unit*)<sup>[67]</sup> et le pKa du ligand<sup>[70]</sup>.

L'utilisation d'une nouvelle classe de matériaux pour le piégeage d'éléments radioactifs implique l'étude de leur résistance vis-à-vis de l'irradiation. Les composés utilisés pour des applications nucléaires, notamment comme matrice de piégeage pour les radionucléides, peuvent être soumis aux radiations  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ . Au cours de cette partie, les premiers résultats concernant la résistance des MOF sous irradiation  $\gamma$  seront présentés. Il nous semble important de signaler que ce type d'étude n'a jamais été rapporté dans la littérature.

Nous avons fait le choix d'étudier à la fois des MOF prometteurs pour le piégeage de radioéléments (MIL-120 et MIL-53-NH<sub>2</sub>) et des MOF archétypes principalement connus pour leur stabilité (MIL-100, MIL-53, ZIF-8, HKUST-1, UiO-66). Les ligands formant ces MOF (acide trimésique, acide téréphtalique, acide amino-téréphtalique et 2-méthylimidazole) ont aussi été irradiés.

Les échantillons (MOF et ligands) ont été irradiés (radiation  $\gamma$ ) avec des doses comprises entre 500 kGy et 1750 kGy. A titre de comparaison, une irradiation de 1 kGy simule la dose reçue par les filtres métalliques présents dans les bâtiments réacteurs durant une utilisation de dix ans. La dose reçue par ces filtres est beaucoup plus importante dans le cas d'un accident grave (240 kGy pour 24 heures d'accident).

Dans un premier temps, nous présenterons brièvement l'expérience d'irradiation, réalisée avec l'installation IRMA. Pour chaque composé MOF, la comparaison (DRX et adsorption d'azote à 77K) du solide non irradié et du solide irradié par une une dose de 1750

kGy sera présentée. Une attention particulière sera apportée à l'influence de l'irradiation sur le ZIF-8, puisque ce dernier présente la moins bonne résistance face aux rayonnements  $\gamma$ . Une discussion concernant les facteurs favorisant la résistance des MOF vis-à-vis des rayonnements  $\gamma$  conclura cette partie.

# **II.4.1 Préparation des échantillons**

Les protocoles de synthèse des MOF à base d'aluminium (MIL-53, MIL-100, MIL-101-NH<sub>2</sub>, MIL-120 et MIL-53-NH<sub>2</sub>) sont répertoriés dans le Tableau II-2 de la partie II.1.2. Les protocoles expérimentaux des synthèses solvothermales des composés UiO-66 et HKUST-1 sont indiqués dans le Tableau II-13.

Tableau II-13 Protocoles de synthèse du HKUST-1 et UiO-66.

MOF	Source métallique	Ligand	Solvant	Chauffe
UiO-66	$\operatorname{ZrCl}_4(1,1g)$	H <sub>2</sub> -bdc (0,68g)	DMF (60 mL)	120°C - 24h
HKUST-1	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O (3,5g)	H <sub>3</sub> -btc (2,1g)	$H_2O(36 \text{ ml}) + \text{éthanol} (36 \text{ ml})$	110°C - 12h

La synthèse du ZIF-8 est effectuée par voie aqueuse (à température ambiante) suivant les conditions rapportées par He *et al*<sup>[75]</sup>, et consiste à préparer deux solutions. La première contient du nitrate de zinc hexahydraté (0,594 g) dissout dans 3 mL d'eau distillée. La seconde solution est préparée à partir du 2-méthylimidazole (0,328 g) et l'ammoniaque (3,76 g). Les deux solutions sont ensuite mélangées sous agitation vigoureuse pendant dix minutes. Puis, ce mélange est centrifugé et lavé avec de l'eau distillée. L'activation du ZIF-8, HKUST-1 et UiO-66 est effectuée par un chauffage des poudres sous air à 150°C, pendant une nuit.

# II.4.2 L'irradiateur IRMA

L'étude de la résistance des MOF sous irradiation  $\gamma$  a été effectuée en collaboration avec l'IRSN (Institut de Radioprotection et de Sureté Nucléaire). Les irradiations de nos échantillons ont été effectuées sur l'irradiateur IRMA (IRradiation MAtériaux) localisé à Saclay (France). Cette installation est une cellule d'irradiation panoramique de 24 m<sup>3</sup> (Figure II-25) qui permet d'étudier les effets induits par des rayonnements  $\gamma$  sur des matériaux. La cellule est équipée de quatre sources scellées cylindriques de <sup>60</sup>Co. Le débit de dose peut être réglé entre 5µGy/h à 20kGy/h.





Figure II-25 Photographie de la cellule d'irradiation IRMA (bâti turquoise).

Nos échantillons (MOF et ligands) ont été placés dans des piluliers en verre d'une contenance de 12 mL, conditionnés sous atmosphère ambiante. Les expériences d'irradiation sont relativement longues. Par exemple, les composés irradiés avec une dose théorique de 1750 kGy, correspondent à une exposition d'un débit de dose de  $4\pm0.4$  kGy/h pendant 18 jours. Compte tenu de l'incertitude liée au débit de dose, la dose d'irradiation réellement reçue par les échantillons peut être entachée d'une erreur d'environ 10% par rapport à la valeur désirée.

# **II.4.3 Irradiation du MIL-53**

Le MIL-53 est un MOF à base d'aluminium construit à partir du ligand téréphtalate. La description structurale du MIL-53 est présente dans la partie II-1.

# 1) Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes du solide MIL-53 non irradié et de celui irradié par une dose de 1750 kGy sont présentés sur la Figure II-26. Ces deux diffractogrammes sont superposables. L'absence de nouvelles raies de diffraction sur le diagramme 1750 kGy indique que le MIL-53 ne subit pas de transformation structurale lors de l'irradiation. De plus, l'absence d'élargissement des raies semble indiquer que le MIL-53 conserve sa cristallinité suite à l'exposition aux rayonnements  $\gamma$ .



Figure II-26 Comparaison des diffractogrammes du MIL-53 non irradié (noir) et du MIL-53 irradié par une dose de 1750 kGy (bleu) (λ<sub>Cu</sub>; 2θ).

#### 2) Adsorption d'azote à 77K

Les solides MIL-53 non irradiés et irradiés avec une dose de 1750 kGy, ont été caractérisés par adsorption d'azote à 77 K. Les deux solides pulvérulents sont préalablement chauffés à 200°C sous vide pendant une nuit. La comparaison des isothermes d'adsorption est présentée sur la Figure II-27.



Figure II-27 Comparaison des isothermes d'adsorption de l'azote à 77K du MIL-53 non irradié (noir) et du MIL-53 irradié (bleu) par une dose de 1750 kGy. En ligne continue l'adsorption ; en ligne pointillée la désorption. STP : *Standard Temperature and Pressure* 

Les isothermes d'adsorption sont de type I et ne présentent pas d'hystérésis. Les valeurs de surfaces spécifiques ( $S_{BET}$  et  $S_{Langmuir}$ ) déterminées à partir des isothermes d'adsorption sont présentées dans le Tableau II-14. La surface BET du MIL-53 irradié avec une dose de 1750 kGy est identique à celle du composé non irradié ( $S_{BET}$ =1260 m<sup>2</sup>/g). Le MIL-53 ne montre pas de diminution de sa porosité, suite à l'irradiation avec une dose de 1750 kGy.

	$S_{BET} (m^2/g)$	$S_{Langmuir} (m^2/g)$	Volume microporeux (cm <sup>3</sup> /g)
MIL-53 non irradié	1261±11	1482±1	0,50
MIL-53 1750 kGy	1260±13	1495±2	0,50

Tableau II-14 Comparaison de S<sub>BET</sub>, S<sub>Langmuir</sub> et du volume microporeux pour les MIL-53.

La combinaison de la diffraction des rayons X et de l'adsorption d'azote à 77 K indique que le MIL-53 n'est pas dégradé pour des expositions de rayonnements  $\gamma$  compris entre 0 et 1750 kGy.

# **II.4.4 Irradiation du MIL-100**

Le MIL-100 est un MOF microporeux à base d'aluminium construit à partir du ligand trimésate. La description structurale du MIL-100 se trouve dans la partie II-1.

### 1) Diffraction des rayons X

La comparaison des diffractogrammes obtenus sur le solide MIL-100 non irradié et sur celui irradié avec une dose de 1750 kGy, est présentée sur la Figure II-28. Les deux diffractogrammes sont similaires. Cette observation indique que l'ordre à longue distance du composé MIL-100 est conservé après l'exposition aux rayonnements  $\gamma$ .



Figure II-28 Comparaison des diffractogrammes du MIL-100 non irradié (noir) et du MIL-100 irradié par une dose de 1750 kGy (bleu) (λ<sub>Cu</sub>; 2θ).

## 2) Adsorption d'azote à 77K

Les solides MIL-100 irradié (1750 kGy) et non irradié, ont été caractérisés par adsorption d'azote à 77K. Avant la mesure d'adsorption, les deux solides sont chauffés sous vide à 200°C. Les isothermes d'adsorption sont présentées sur la Figure II-29.



Figure II-29 Comparaison des isothermes d'adsorption de l'azote à 77K du MIL-100 non irradié (noir) et du MIL-100 irradié (bleu) avec une dose de 1750 kGy. En ligne continue l'adsorption; en ligne pointillée la désorption. STP : *Standard Temperature and Pressure* 

L'allure des deux isothermes d'adsorption est caractéristique d'une isotherme de type I. Un plateau est observé à 600 cm<sup>3</sup>/g pour le composé non irradié, tandis que pour le composé irradié le plateau est légèrement supérieur (640 cm<sup>3</sup>/g). La surface BET du composé irradié est légèrement supérieure à celle du composé non irradié (Tableau II-15). Cette observation semble indiquer que le composé gagne de la porosité lors de son irradiation. Ce constat peut paraitre surprenant. Cependant, il a déjà été montré que l'irradiation  $\gamma$  de charbons actifs pouvait engendrer un gain de porosité<sup>[76]</sup>.

Tableau II-15 Comparaison de S<sub>BET</sub>, S<sub>Langmuir</sub> et du volume microporeux pour les MIL-100.

	$S_{BET} (m^2/g)$	$S_{Langmuir} (m^2/g)$	Volume microporeux (cm <sup>3</sup> /g)
MIL-100 non irradié	$2071\pm47$	$2825\pm28$	0,466
MIL-100 1750 kGy	2286±14	2748±43	0,468

## **II.4.5 Irradiation du MIL-53-NH**<sub>2</sub>

Le MIL-53-NH<sub>2</sub> est un MOF à base d'aluminium construit à partir du ligand aminotéréphtalate. La description du MIL-53-NH<sub>2</sub> est présente dans la partie II-1.

#### 1) Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X ne montre pas de différence notable entre le MIL-53-NH<sub>2</sub> non irradié et le MIL-53-NH<sub>2</sub> irradié 1750 kGy. Le même constat a été observé précédemment sur le MIL-53 non fonctionnalisé.



Figure II-30 Comparaison des diffractogrammes du MIL-53-NH<sub>2</sub> non irradié (noir) et du MIL-53-NH<sub>2</sub> irradié par une dose de 1750 kGy (bleu) ( $\lambda_{Cu}$ ; 2 $\theta$ ).

#### 2) Adsorption d'azote à 77K

Les isothermes d'adsorption de l'azote à 77K du MIL-53-NH<sub>2</sub> non irradié et du MIL-53-NH<sub>2</sub> irradié par une dose de 1750 kGy sont présentées sur la Figure II-31.



Figure II-31 Comparaison des isothermes d'adsorption de l'azote à 77K du MIL-53-NH<sub>2</sub> non irradié (noir) et du MIL-53-NH<sub>2</sub> irradié (bleu) par une dose de 1750 kGy. En ligne continue l'adsorption ; en ligne pointillée la désorption. STP : *Standard Temperature and Pressure* 

L'allure particulière des isothermes d'adsorption du MIL-53-NH<sub>2</sub> reflète le phénomène de « respiration » du composé. Lors de l'augmentation de la pression relative, le composé s' « ouvre » petit à petit. De ce fait, il est normal de ne pas observer de palier pendant l'adsorption. Lors de la désorption, le MIL-53-NH<sub>2</sub> présente un palier correspondant au volume d'azote adsorbé par le composé « ouvert ». Dans les conditions de mesure de l'adsorption d'azote, ce composé n'offre donc pas sa porosité maximale. La surface BET est de 155 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

Nous remarquons que lors de l'adsorption, le MIL-53-NH<sub>2</sub> irradié et le non irradié réagissent différemment. La courbe d'adsorption du MIL-53-NH<sub>2</sub> non irradié présente un point d'inflexion à  $p/p_0 = 0,35$ , qui n'est pas observé durant l'adsorption d'azote par le composé irradié. Ce constat traduit une différence de comportement lors de l'ouverture après irradiation. Concernant la désorption, les MIL-53-NH<sub>2</sub> non irradié et irradié présentent respectivement un plateau à 175 et 150 cm<sup>3</sup>/g. Cette différence souligne un abaissement d'environ 15% de la porosité du MIL-53-NH<sub>2</sub> lors de l'irradiation. Contrairement au composé MIL-53 non fonctionnalisé, le solide MIL-53-NH<sub>2</sub> est altéré lors de son exposition aux rayonnements  $\gamma$ .

## **II.4.6 Irradiation du MIL-120**

Le MIL-120 est un MOF à base d'aluminium construit à partir du ligand pyroméllitate. Une description succincte du MIL-120 est rapportée dans la partie II-1.

#### 1) Diffraction des rayons X

La comparaison des diffractogrammes du solide MIL-120 non irradié et du solide MIL-120 irradié avec une dose de 1750 kGy est présentée sur la Figure II-32. Les deux composés irradiés présentent des raies de diffraction identiques, sans élargissement. Ces observations semblent indiquer que le composé conserve sa cristallinité après irradiation.



Figure II-32 Comparaison des diffractogrammes du MIL-120 non irradié et du MIL-120 irradié par une dose de 1750 kGy. ( $\lambda_{Cu}$ ; 20)

#### 2) Adsorption d'azote sur les MIL-120

Les isothermes d'adsorption d'azote à 77K de deux composés irradié/non irradié sont données sur la Figure II-33, après une activation par chauffage sous vide à 200°C.



Figure II-33 Comparaison des isothermes d'adsorption de l'azote à 77K du MIL-120 non irradié (noir) et du MIL-120 irradié (bleu) par une dose de 1750 kGy. En ligne continue l'adsorption ; en ligne pointillée la désorption. STP : *Standard Temperature and Pressure* 

Pour les deux échantillons, l'isotherme d'adsorption est de type I. Le MIL-120 non irradié présente un plateau à 50 cm<sup>3</sup>/g tandis que le plateau pour le MIL-120 irradié est observé à 140 cm<sup>3</sup>/g. Les valeurs des surfaces spécifiques sont indiquées dans le Tableau II-16. La surface BET du composé irradié est environ trois fois plus élevée que celle du composé non irradié. Lors de l'étude de l'irradiation du MIL-100, nous avons également observé une augmentation de la surface spécifique suite à l'irradiation du MOF.

Tableau II-16 Comparaison de S<sub>BET</sub>, S<sub>Langmuir</sub> et du volume microporeux pour les MIL-120.

	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{Langmuir} (m^2/g)$	Volume microporeux (cm <sup>3</sup> /g)
MIL-120 non irradié	145±1	171±1	0,036
MIL-120 1750 kGy	418±2	493±3	0,07

# **II.4.7 Irradiation du HKUST-1**

## 1) Description du HKUST-1

Le composé HKUST-1<sup>[77]</sup> de formule  $Cu_3(btc)_2(H_2O)_3$  est un MOF construit à partir d'atomes de cuivre et de ligands trimésates (Figure II-34). L'unité de construction du HKUST-1 est une roue à aubes (*paddle wheel*) formée de deux atomes de cuivre liés l'un à l'autre par l'intermédiaire de quatre fonctions carboxylates du ligand trimésate. Cet assemblage conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel poreux laissant apparaître des grandes cavités d'un diamètre de 13 Å et des petites cavités d'un diamètre de 5 Å. Le HKUST-1 est un des MOF étudiés par T. Nenoff pour le piégeage de l'iode<sup>[1]</sup>.



Figure II-34 (gauche) Illustration du HKUST-1. (haut à droite) représentation du ligand trimésate. (bas à droite) représentation du *paddle wheel*. Les atomes de Cu sont en bleu, les C en noir et les O en rouge.

#### 2) Diffraction des rayons X

L'évolution du diffractogramme du HKUST-1 est présentée sur la Figure II-35. Suite aux irradiations  $\gamma$ , aucune nouvelle raie de diffraction n'apparait sur les diagrammes de diffraction. Cependant, les raies du HKUST-1 s'élargissent lors de l'irradiation. Par exemple, la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la raie 044 située à 19°(2 $\theta$ ) varie de 0,082° pour le composé non irradié à 0,121° pour le composé irradié par une dose de 1750 kGy. La FWHM de la raie 044 pour le composé irradié par une dose de 500 kGy est de 0,118°. Cette observation indique que l'élargissement des raies du HKUST-1 ne varie pas linéairement en fonction de la dose d'irradiation.



Figure II-35 Evolution des diffractogrammes du HKUST-1 en fonction de la dose d'irradiation  $\gamma$  ( $\lambda_{Cu}$ ; 20).
### 3) Adsorption d'azote

Les composés HKUST-1 irradié (1750 kGy) et non irradié ont été caractérisés par adsorption d'azote à 77K. Avant la mesure d'adsorption, les deux solides sont chauffés sous vide à 200°C. Les isothermes d'adsorption sont présentées sur la Figure II-36.



Figure II-36 Comparaison des isothermes d'adsorption de l'azote à 77K du HKUST-1 non irradié (noir) et du HKUST-1 irradié (bleu) par une dose de 1750 kGy. En ligne continue l'adsorption ; en ligne pointillée la désorption. STP : *Standard Temperature and Pressure* 

Les deux isothermes d'adsorption présentent une hystérésis. Lors de l'adsorption, les solides HKUST-1 non irradié et irradié présentent respectivement un plateau à 330 et 240 cm<sup>3</sup>/g. Les valeurs de surfaces spécifiques déterminées à partir des isothermes sont reportées dans le Tableau II-17. Elles indiquent que le solide HKUST-1 est fortement affecté par l'exposition aux rayonnements  $\gamma$ . En effet, la surface BET diminue de 359 m<sup>2</sup>/g (soit -30%).

Tableau II-17 Comparaison de  $S_{BET}$ ,  $S_{Langmuir}$  et du volume microporeux pour le HKUST-1

S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)		$S_{Langmuir} (m^2/g)$	Volume microporeux (cm <sup>3</sup> /g)	
MIL-53 non irradié	1164±8	$1372 \pm 3$	0,433	
MIL-53 1750 kGy	805±5	948±6	0,291	

### **II.4.8 Irradiation du UiO-66**

### 1) Description du UiO-66

Le solide UiO-66<sup>[78]</sup> est un composé à base de zirconium et de ligands téréphtalates (Figure II-37). L'unité inorganique est constituée de six atomes de zirconium formant un octaèdre. Chacune de ces briques inorganiques hexamériques est liée à douze autres briques inorganiques par l'intermédiaire de douze ligands téréphtalates. Le réseau décrit par les

briques hexamériques est un réseau de type CFC (cubique à faces centrées). Cet assemblage implique la formation de deux types de cavité. Les cavités octaédriques ont un diamètre de 11 Å, tandis que les cavités tétraédriques sont plus petites (8 Å).



Figure II-37 (gauche) Illustration du UiO-66. (haut à droite) représentation de la brique hexamérique. (bas à droite) représentation du ligand téréphtalate. Les polyèdres de coordination du Zr sont en gris, les C en noir et les O en rouge.

### 2) Diffraction des rayons X

La comparaison des diffractogrammes du UiO-66 non irradiés et des UiO-66 irradiés (1500 et 1750 kGy) est représentée sur la Figure II-38. Le diffractogramme du composé UiO-66 irradié par une dose de 1750 kGy comporte une raie qui n'est pas attribuée à la structure du UiO-66. Cette raie de faible intensité, située à  $17^{\circ}(2\theta)$ , correspond à l'acide téréphtalique. La présence de cette raie n'est pas observée pour le composé irradié par une dose de 1500 kGy. Cette observation est identique à celle du composé HKUST-1, qui laisse supposer la génération d'acide téréphtalique qui recristallise après irradiation. Un léger élargissement des raies de diffraction est observé entre le composé non irradié et le composé irradié par une dose de 1750 kGy. En effet, pour la raie 111 située à  $7,3^{\circ}(2\theta)$ , la largeur à mi-hauteur (FWHM) est de 0,165° pour le composé non irradié tandis que pour le composé irradié (1750 kGy), la FWHM est de 0,195°.



Figure II-38 Evolution du diffractogramme du UiO-66 en fonction de la dose d'irradiation  $\gamma$ . \* correspond à la raie caractéristique de l'acide téréphtalique. ( $\lambda_{Cu}$ ; 2 $\theta$ )

### 3) Adsorption d'azote à 77K

Les composés UiO-66 irradié (1750 kGy) et non irradié ont été caractérisés par adsorption d'azote à 77K. Avant la mesure d'adsorption, les deux solides pulvérulents sont chauffés sous vide à 200°C. Les isothermes d'adsorption sont présentées sur la Figure II-39.



Figure II-39 Comparaison des isothermes d'adsorption de l'azote à 77K du UiO-66 non irradié (noir) et du UiO-66 irradié (bleu) par une dose de 1750 kGy. En ligne continue l'adsorption ; en ligne pointillée la désorption. STP : *Standard Temperature and Pressure* 

Les isothermes d'adsorption du UiO-66 sont de type I. Un plateau est observé à 330 cm<sup>3</sup>/g pour le composé non irradié, tandis que pour le UiO-66 irradié le plateau est plus bas (220 cm<sup>3</sup>/g). La comparaison des surfaces spécifiques entre le solide irradié et non irradié indique clairement la perte de porosité suite à l'irradiation  $\gamma$ . Une diminution d'environ 30% est observée entre la référence et l'UiO-66 irradié.

<b>S</b> <sub>BET</sub> ( <b>m</b> <sup>2</sup> / <b>g</b> )		$S_{Langmuir} (m^2/g)$	Volume microporeux (cm <sup>3</sup> /g)	
UiO-66 non irradié	1214±10	1431±2	0,448	
UiO-66 1750 kGy	847±7	997±1	0,322	

Tableau II-18 Comparaiso	1 de Sbet. Sland		microporeux poi	ır le HKUST-1.
Tableau II-10 Comparaison	I uc ober, olang	muir ci uu volume	meroporcus por	

### **II.4.9 Irradiation du ZIF-8**

Cette partie est dédiée à l'irradiation du ZIF-8. Nous verrons que ce composé est le MOF le plus sensible aux irradiations γ. Afin de comprendre comment se réalise la dégradation de ce composé, nous avons effectué des analyses complémentaires à la diffraction des rayons X et l'adsorption d'azote à 77 K, telles que la RMN du solide et l'infrarouge.

### 1) Description du ZIF-8

Le composé ZIF-8<sup>[79]</sup> est un MOF construit à partir de l'assemblage de ligands 2méthylimidazole et de cations zinc (Figure II-40). La SBU de ce composé est un tétraèdre ZnN<sub>4</sub>. Chaque tétraèdre ZnN<sub>4</sub> est relié à quatre autres tétraèdres par l'intermédiaire du ligand imidazolate. Cet assemblage génère une topologie de type sodalite (SOD) laissant apparaitre des cages d'un diamètre de 11,6 Å. Ce MOF est réputé pour être un des plus stables en présence d'humidité<sup>[67]</sup>. T. Nenoff l'a étudié pour la capture de l'iode radioactif<sup>[3]</sup>.



Figure II-40 Illustration du ZIF-8. (haut à droite) représentation du ligand 2-méthylimidazole. (bas à droite) représentation du tétraèdre ZnN<sub>4</sub>.

### 2) Observation visuelle

L'irradiation du ZIF-8 conduit à un changement drastique de la couleur du produit (Figure II-41). Cela n'avait pas été observé pour les MOF étudiés précédemment.

La couleur de la poudre de ZIF-8 passe du blanc au jaune, lorsque le composé est irradié. Un constat similaire est observé pour les cristaux du ligand 2-méthylimidazole. Le changement de couleur suite à l'irradiation a déjà été observé sur des liquides ioniques (dérivés d'imidazolium)<sup>[76–78]</sup>. Les informations rapportées dans la littérature relatives aux liquides ioniques ne permettent pas d'expliquer ce changement de couleur.



Figure II-41 Illustration du changement de couleur provoqué par l'irradiation y.

#### 3) Diffraction des rayons X

L'évolution du diffractogramme du ZIF-8 en fonction de l'irradiation montre un élargissement des pics de Bragg, correspondant à une perte de cristallinité (Figure II-42). La diffraction des rayons X ne révèle pas la formation d'une autre phase au cours de l'irradiation.



Figure II-42 Evolution du diffractogramme du ZIF-8 en fonction de la dose d'irradiation  $\gamma$ . ( $\lambda_{Cu}$ ; 2 $\theta$ )

L'élargissement des raies est surtout perceptible à partir de l'irradiation 1250 kGy. Pour les doses inférieures à 1250 kGy, l'élargissement des raies de diffraction n'est pas visible. Pour les doses supérieures, un élargissement progressif des raies de diffraction est observé. Entre 1250 kGy et 1750 kGy, la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la raie 222 (18°20) varie linéairement en fonction de la dose d'irradiation (Figure II-43).

L'évolution du diffractogramme du ZIF-8 en fonction de la dose d'irradiation (Figure II-42) indique également l'effondrement des intensités des raies de diffraction aux grands

angles ( $2\theta > 20$ ). Ce constat laisse présager un bouleversement de l'ordre « local » au sein de la matrice hybride du ZIF-8.



Figure II-43 Evolution de la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la raie située à 17 °20 en fonction de la dose d'irradiation.

#### 4) Adsorption d'azote à 77K

Les isothermes d'adsorption de  $N_2$  à 77K des matériaux ZIF-8 (de type I, Figure II-44) irradiés et non irradié montrent une perte de la porosité des solides ZIF-8 lorsqu'ils sont soumis à une irradiation. Les valeurs des surfaces BET et de Langmuir, ainsi que le volume microporeux des ZIF-8 irradiés par des doses de 1250, 1500 et 1750 kGy, sont reportés dans le Tableau II-19.



Figure II-44 Comparaison des isothermes d'adsorption de l'azote à 77K du ZIF-8 non irradié (noir) et des ZIF-8 irradiés (1250 kGy en violet ; 1500 kGy en vert ; 1750 kGy en bleu). En ligne continue l'adsorption ; en ligne pointillée la désorption. STP : *Standard Temperature and Pressure* 

Le ZIF-8 utilisé comme référence a une surface BET de 1326 m<sup>2</sup>/g. Le solide ZIF-8 irradié par une dose de 1250 kGy perd 136 m<sup>2</sup>/g (S<sub>BET</sub>) par rapport au composé non irradié. Lorsque le ZIF-8 est irradié par une dose de 1500 kGy, la surface spécifique chute

considérablement ( $\Delta S_{BET} = -550 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Cette diminution se poursuit pour les doses supérieures (à 1750 kGy  $\Delta S_{BET} = -728 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

Volume microporeux  $S_{Langmuir} (m^2/g)$ Composé  $S_{BET}(m^2/g)$  $(cm^3/g)$  $1326 \pm 13$ 1566±1 0,545 référence 1250 kGy  $1422 \pm 6$  $1190\pm10$ 0,418 1500 kGy  $776 \pm 6$  $927 \pm 4$ 0,269 1750 kGy  $598\pm4$  $714 \pm 4$ 0,198

Cette chute de la surface spécifique est le signe de l'effondrement de la charpente du ZIF-8. L'étude par la diffraction des rayons X, montrait une amorphisation du solide pour les doses supérieures à 1500 kGy.

### 5) Analyse RMN du ZIF-8

Les échantillons ZIF-8 et Him non irradiés et irradiés 1750 kGy ont été analysés par RMN solide CP-MAS (rotation à angle magique et polarisation croisée) du <sup>13</sup>C et du <sup>15</sup>N. Les manipulations ont été effectuées sur un spectromètre 400 MHz.

### 5a) Analyse RMN <sup>13</sup>C

La comparaison des spectres RMN <sup>13</sup>C des composés ZIF-8 non irradié, ZIF-8 irradié à 1750 kGy, Him non irradié et Him irradié à 1750 kGy est représentée sur la Figure II-45.



Figure II-45 Comparaison des spectres RMN <sup>13</sup>C des composés ZIF-8 non irradié (vert), ZIF-8 irradié à 1750kGy (bleu), Him non irradié (rouge) et Him irradié à 1750kGy (noir). \* Bandes de rotation.

Pour le ligand 2-méthylimidazole (Him) non irradié, quatre signaux sont observés correspondant chacun aux quatre atomes de carbone du ligand (C1, C2, C3, et C4) (Figure II-46). Les atomes de carbone C1, C2, C3, et C4 sont respectivement situés à 14,3, 145, 116 et 126 ppm (Figure II-45). Le spectre <sup>13</sup>C du ligand irradié est identique à celui du ligand non irradié. Ce constat laisse présager qu'il n'y a pas de modification de l'environnement chimique des carbones du ligand lors de l'irradiation.



Figure II-46 Représentation du 2-méthylimidazole (Him) (gauche) et du ligand im dans le ZIF-8.

Le spectre <sup>13</sup>C du ZIF-8 non irradié comporte seulement trois signaux situés à 13,7, 124,2 et 151,2 ppm (Figure II-45). Le spectre du ZIF-8 non irradié est en parfait accord avec celui observé par Patarin *et al*<sup>[80]</sup>. Cette observation signifie que deux atomes de carbone du ligand sont équivalents dans le solide ZIF-8. Ce constat est en accord avec la structure du ZIF-8, dans laquelle les atomes d'azote du ligand (im) sont équivalents cristallographiquement. Seuls trois environnements chimiques pour le carbone sont observés (Figure II-46). Les signaux du ZIF-8 sont très fins, reflétant une très bonne cristallinité de l'échantillon.

Le matériau ZIF-8 irradié (1750 kGy) présente un spectre <sup>13</sup>C différent (Figure II-45). Les trois signaux du carbone sont présents aux mêmes valeurs de déplacements chimiques. Cependant, un élargissement et un dédoublement sont perceptibles. Cette constatation est le signe que l'environnement des carbones du ligand est modifié, et correspondrait à une nouvelle distribution de longueurs de liaison et/ou d'angles.

### 5b) Analyse RMN <sup>15</sup>N

La comparaison des spectres RMN <sup>15</sup>N des composés ZIF-8 non irradié, ZIF-8 irradié à 1750 kGy, Him non irradié et Him irradié à 1750 kGy est représentée sur la Figure II-47.



Figure II-47 Comparaison des spectres RMN <sup>15</sup>N des composés ZIF-8 non irradié (vert), ZIF-8 irradié à 1750kGy (bleu), Him non irradié (rouge) et Him irradié à 1750kGy (noir).

Le spectre du ligand 2-méthylimidazole (Him) non irradié présente deux signaux correspondant chacun aux deux atomes d'azote du ligand (N1 et N2) (Figure II-48). Les signatures de ces atomes d'azote sont observées à -135 et -204 ppm. Le spectre du ligand 2-méthylimidazole irradié par une dose de 1750 kGy est superposable à celui du composé non irradié. Cette observation laisse présager l'absence de modification de l'environnement des atomes d'azote du ligand Him lors de son irradiation.



Figure II-48 Représentation du 2-méthylimidazole (Him) (gauche) et du ligand im dans le ZIF-8.

En revanche, les spectres du ZIF-8 non irradié et du ZIF-8 irradié à 1750 kGy sont différents (Figure II-47). Le spectre du ZIF-8 non irradié contient un seul signal fin situé à - 175 ppm, correspondant à la présence d'un seul type d'environnement pour les atomes d'azote (N3) dans le ZIF-8. En effet, dans le matériau ZIF-8, les deux atomes d'azote sont déprotonés et liés à un atome de zinc (Figure II-48).

Le spectre du ZIF-8 irradié par une dose de 1750 kGy est relativement similaire à celui du ZIF-8 non irradié, avec deux différences notables. La première est l'augmentation de la largeur du signal. Cette constatation est le signe d'une distribution d'environnement chimique,

qui peut être corrélée à une amorphisation partielle du composé. La seconde différence est l'apparition d'un signal large de faible intensité à -208 ppm. Pour le moment, ce signal (-208 ppm) n'est pas attribué. Il indiquerait la présence d'un nouvel environnement pour les atomes d'azote, associé soit à une cassure de la liaison C-N, soit de la liaison N-Zn.

### 6) Analyse par infrarouge

Les ligands 2-méthylimidazole irradiés et non irradié, ainsi que les ZIF-8 irradiés et non irradiés, ont été analysés par spectroscopie infrarouge. Cette technique permet d'analyser la présence ou l'absence de groupements fonctionnels générant des bandes d'absorption caractéristiques. De ce fait, il est possible d'observer *a posteriori* la destruction ou création de liaisons.

L'irradiation du ligand n'implique pas de grands changements de la signature infrarouge du 2-méthylimidazole. Deux légères modifications sont tout de même à signaler : l'une dans la zone 3700-2150 cm<sup>-1</sup>, l'autre à 1676 cm<sup>-1</sup> (Figure II-49). La zone spectrale 3700-2150 cm<sup>-1</sup> est caractéristique des vibrations C-H associées aux cycles imidazoles et aux groupements méthyles. Elle recouvre également les vibrations des liaisons N-H. Une intensification des bandes d'absorption 3500-3000 cm<sup>-1</sup> est remarquée pour les spectres Him-1750 et Him-1500. Cela peut traduire une modification des liaisons hydrogène au sein de l'agencement moléculaire caractérisant le ligand. Pour la bande d'absorption située à 1676 cm<sup>-1</sup>, un élargissement ainsi qu'une intensification du pic sont constatés lors de l'irradiation. Cette bande est attribuée à une vibration C-N. Compte tenu de ces petites modifications, il semblerait que le composé 2-méthylimidazole soit très légèrement altéré par l'irradiation.



Figure II-49 Evolution du spectre infrarouge du ligand 2-méthylimidazole en fonction de la dose d'irradiation γ.

L'irradiation du solide ZIF-8 modifie la signature infrarouge du MOF. Le domaine spectral le plus affecté par l'irradiation est celui compris entre 1740-1530 cm<sup>-1</sup>. En effet, sur le composé ZIF-8 de référence, un seul pic situé à 1583 cm<sup>-1</sup> est observé. Celui-ci correspond aux vibrations de la liaison C=N ( $v_{C=N}$ )<sup>[81]</sup>, tandis que sur les spectres irradiés des solides, un pic très intense est observé à 1638 cm<sup>-1</sup>. Cette observation pourrait être corrélée à une modification de longueurs des liaisons C-N. Ce changement avait déjà été rapporté par spectroscopie infrarouge *in-situ* du ZIF-8 sous pression (1,24 GPa)<sup>[81]</sup>. Le pic additionnel situé à 1354 cm<sup>-1</sup> semblerait être associé à une vibration du cycle imidazole et conforterait les modifications de longueur de liaison C-N. Cependant, il est difficile d'en déterminer l'ampleur, car l'allure générale du spectre infrarouge sur la zone 1300-500 cm<sup>-1</sup>, reste quasiment inchangé, quel que soit le degré d'irradiation.



Figure II-50 Evolution du spectre infrarouge du ZIF-8 en fonction de la dose d'irradiation  $\gamma$ .

### II.4.10 Bilan de l'étude du comportement des MOF sous irradiation gamma

L'étude concernant la résistance des MOF sous irradiation  $\gamma$  (dose allant jusqu'à 1750 kGy) a été menée sur sept composés (MIL-100, MIL-120, MIL-53-NH<sub>2</sub>, MIL-53, ZIF-8, HKUST-1, UiO-66). D'après les mesures d'adsorption d'azote à 77K, nous avons constaté qu'il existe une grande différence de comportement des MOF vis-à-vis l'irradiation (Tableau

II-20). A partir de ces résultats, il est possible de déterminer certains facteurs influençant la résistance des MOF sous irradiation  $\gamma$ .

Composé	SBU	Polyèdre de	Ligand	$\Delta S_{BET}$	$\Delta S_{BET} / S_{BET}^{ref}$
		coordination		(m²/g)	(%)
MIL-53	Chaine	$Al(OH)_2O_4^L$	Bdc	-1	-0,1
MIL-100	Trimère	$AlO(H_2O)O_4^L$	Btc	+ 215	+ 11
MIL-53-NH <sub>2</sub>	Chaine	$Al(OH)_2O_4^L$	NH <sub>2</sub> -bdc	-	-15
MIL-120	Chaine	$Al(OH)_4O_2^L$	Btec	+273	+190
UiO-66	Hexamère	$ZrO_2(OH)_2O_4^L$	Bdc	-367	- 30
HKUST-1	Paddle wheel	$CuO_4^L(H_2O)_5$	Btc	-359	- 30
ZIF-8	Monomer	$ZnN_{4}^{L}$	2-méthylimidazole	-728	- 55

Tableau II-20 Tableau récapitulatif et comparatif.  $(\Delta S_{BET} = S_{BET}^{1750} - S_{BET}^{ref})$ ; O<sup>L</sup> = atome d'oxygène appartenant au ligand

Dans un premier temps, la différence de comportement vis-à-vis de l'irradiation entre le MIL-53 ( $\Delta S_{BET}/S_{BET}^{ref} = -0,1\%$ ) et le MIL-53-NH<sub>2</sub> ( $\Delta S_{BET}/S_{BET}^{ref} = -15\%$ ) souligne l'influence du ligand. Ces deux MOF diffèrent uniquement par la présence d'un groupement amino (-NH<sub>2</sub>) sur le ligand dans le cas du MIL-53-NH<sub>2</sub>. Il est intéressant de faire l'analogie entre le comportement thermique et le comportement sous irradiation. Le MIL-53 est plus stable thermiquement que le MIL-53-NH<sub>2</sub> (500°C pour le MIL-53<sup>[11]</sup> contre 410°C pour le MIL-53-NH<sub>2</sub><sup>[12]</sup>). La même tendance est observée lors de l'exposition au rayonnement  $\gamma$ .

Il semble également que le cation métallique joue un rôle important. Pour des doses de 1750 kGy, les MOF à base de Al présentent des diminutions de leurs porosités moins importantes (jusqu'à -15%) que les MOF à base de Zr (-30%), de Cu (-30%) ou de Zn (-55%). Cette constatation vient appuyer notre choix d'utiliser les MOF à base de Al pour le piégeage de radionucléides.

Durant cette étude, nous avons observé que l'unique MOF construit à partir d'un ligand de type imidazolate montre la plus faible stabilité vis-à-vis des radiations  $\gamma$ . La présence de pics très larges en RMN du solide ZIF-8 confirme les observations obtenues par DRX par la poudre, c'est-à-dire que le ZIF-8 s'amorphise lors de l'irradiation. Pour le moment, nous n'avons pas encore établi le processus réactionnel de cette amorphisation. Les résultats obtenus pas RMN <sup>15</sup>N et par infrarouge, indiquent que l'environnement d'une partie des atomes d'azote est modifié lors de l'irradiation. Cette observation peut être expliquée par une rupture des liaisons entre les atomes de zinc et les atomes d'azote des cycles imidazolates. Lors d'irradiations  $\gamma$  sur des liquides ioniques de type [Bu-Im-Me] (1-Butyl-3-

MéthylImidazolium), Moisy *et al*<sup>[82]</sup>ont montré que la radiolyse s'effectuait par la rupture de la liaison entre l'atome d'azote de l'imidazolate et l'atome de carbone du Bu (le cycle imidazolate reste inchangé ; Figure II-51). Cette observation viendrait étayer l'hypothèse selon laquelle l'effondrement de la structure du ZIF-8 serait dû à la rupture des liaisons Zn-N.



Figure II-51 Radiolyse y du 1-butyl-3-méthylimidazolium

L'irradiation du ZIF-8 et du ligand 2-méthylimidazole provoque un changement drastique de la couleur de ces solides (du blanc au jaune). Pour le moment la cause de ce changement de couleur n'est pas encore déterminée. Il se pourrait qu'elle soit liée à la formation de radicaux. Leur présence n'a cependant pas été observée par RMN du solide. Des mesures par spectrométrie de masse pourraient venir éclaircir ce problème.

Il a également été montré que lors de l'irradiation, certains MOF (MIL-100 et MIL-120) gagnaient en porosité. Deux explications peuvent être émises pour expliquer ce phénomène. La première concerne la création de défauts provoqués par la radiolyse d'une partie des ligands. Il est connu que les défauts structuraux des MOF peuvent conduire à un gain de leurs porosités<sup>[83]</sup>. La seconde hypothèse est que l'irradiation permet une meilleure activation du MOF que le procédé d'activation utilisé au cours de cette étude.

### II.5 Résumé

Le récent accident de Fukushima a souligné l'importance de développer des matériaux performants pour la capture de radionucléides, que ce soit des radionucléides volatiles (I, Cs) ou des radionucléides dissout dans des solutions aqueuses (actinides, Cs, Sr etc.). Les matériaux poreux et notamment les *Metal-Organic Framework* peuvent être des candidats pour de telles applications.

La première investigation de ce chapitre a porté sur le piégeage par les (Al)-MOF de l'iode moléculaire ( $I_2$ ) dissout dans le cyclohexane. Durant ce travail, les cinétiques d'adsorption du diiode par seize MOF ont été réalisées et suivent un modèle du pseudosecond ordre. Cette première étude montre l'importance de la taille des ouvertures des pores et de la fonctionnalisation. En effet, il a été observé que les MOF ayant des ouvertures inférieures au diamètre cinétique de l'iode moléculaire ne permettent pas sa capture. De plus, il a été montré que la présence de groupements électro-donneurs favorise le piégeage de l'iode. Ce dernier constat est lié à la formation de complexes à transferts de charge entre les groupements électro-donneurs et l'iode moléculaire. Afin de confirmer cette interaction, il sera envisagé de tenter de localiser les molécules de  $I_2$  à l'intérieur des pores de ces matériaux.

L'adsorption de cation (UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Th<sup>4+</sup> et Nd<sup>3+</sup>) par des MOF a également été abordée. Le piégeage dans le MIL-100 a été plus particulièrement étudié en raison de résultats plus encourageants. L'adsorption par le MIL-100 s'effectue avec des temps d'équilibre relativement rapides (<30 min). La cinétique d'adsorption de ce matériau suit un modèle cinétique du pseudo-second ordre. L'analyse des isothermes d'adsorption montre que ce processus s'effectue suivant une isotherme de type Freundlich. Les caractérisations effectuées sur les solides ayant été mis en contact avec le MIL-100 indiquent que l'adsorption des cations a lieu à l'intérieur des pores. En effet, les images de microscopie électronique à transmission révèlent qu'il n'y a pas de particules d'uranium en surface des grains de MIL-100.

Ces deux études indiquent le potentiel des MOF pour la capture des radionucléides. Il nous a paru essentiel de commencer à investiguer la résistance des MOF sous irradiation. Pour le moment, seuls les tests d'irradiation  $\gamma$  ont été effectués. Sept MOF ont été soumis à des doses allant de 500 à 1750 kGy. Les résultats indiquent globalement que les MOF à base d'aluminium résistent bien aux irradiations  $\gamma$ . Cependant, certains MOF comme le ZIF-8 (étudié par le groupe de T. Nenoff pour la capture de l'iode radioactif) sont moins résistants, en raison de la spécificité du ligand connecteur à base d'autres sources d'irradiation béta ou alpha, pour prendre en compte les caractéristiques de certains isotopes radioactifs, tels que l'iode 131 (émetteur  $\beta^{-}$ ).

### **II.6 Références**

- [1] D. F. Sava, K. W. Chapman, M. A. Rodriguez, J. A. Greathouse, P. S. Crozier, H. Zhao, P. J. Chupas, T. M. Nenoff, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2591.
- [2] J. T. Hughes, D. F. Sava, T. M. Nenoff, A. Navrotsky, J. Am. Chem. Soc. 2013.
- [3] D. F. Sava, M. A. Rodriguez, K. W. Chapman, P. J. Chupas, J. A. Greathouse, P. S. Crozier, T. M. Nenoff, J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 12398.

- [4] K. W. Chapman, D. F. Sava, G. J. Halder, P. J. Chupas, T. M. Nenoff, J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 18583.
- [5] D. F. Sava, T. J. Garino, T. M. Nenoff, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 614.
- [6] M. Carboni, C. W. Abney, S. Liu, W. Lin, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2396.
- [7] W. Yang, Z.-Q. Bai, W.-Q. Shi, L.-Y. Yuan, T. Tian, Z.-F. Chai, H. Wang, Z.-M. Sun, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10415.
- [8] Y. Feng, H. Jiang, S. Li, J. Wang, X. Jing, Y. Wang, M. Chen, *Colloids Surf.*, A 2013, 431, 87.
- [9] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2013**, *341*, 1230444.
- [10] M. Gaab, N. Trukhan, S. Maurer, R. Gummaraju, U. Müller, *Microporous Mesoporous Mater.* 2012, 157, 131.
- [11] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1373.
- [12] T. Ahnfeldt, D. Gunzelmann, T. Loiseau, D. Hirsemann, J. Senker, G. Férey, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3057.
- [13] S. Biswas, T. Ahnfeldt, N. Stock, Inorg. Chem. 2011, 50, 9518.
- [14] N. Reimer, B. Gil, B. Marszalek, N. Stock, CrystEngComm 2012, 14, 4119.
- [15] C. Volkringer, T. Loiseau, N. Guillou, G. Ferey, M. Haouas, F. Taulelle, E. Elkaim, N. Stock, *Inorg. Chem.* 2010, 49, 9852.
- [16] T. Loiseau, L. Lecroq, C. Volkringer, J. Marrot, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, M. Latroche, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10223.
- [17] C. Volkringer, D. Popov, T. Loiseau, G. Férey, M. Burghammer, C. Riekel, M. Haouas, F. Taulelle, *Chem. Mater.* 2009, 21, 5695.
- [18] P. Serra-Crespo, E. V. Ramos-Fernandez, J. Gascon, F. Kapteijn, *Chem. Mater.* 2011, 23, 2565.
- [19] C. Volkringer, T. Loiseau, N. Guillou, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, N. Audebrand, I. Margiolaki, D. Popov, M. Burghammer, C. Riekel, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 2927.
- [20] C. Volkringer, T. Loiseau, M. Haouas, F. Taulelle, D. Popov, M. Burghammer, C. Riekel, C. Zlotea, F. Cuevas, M. Latroche, D. Phanon, C. Knöfelv, P. L. Llewellyn, G. Férey, *Chem. Mater.* 2009, 21, 5783.
- [21] T. Ahnfeldt, N. Guillou, D. Gunzelmann, I. Margiolaki, T. Loiseau, G. Férey, J. Senker, N. Stock, Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, 5163.
- [22] M. Hartmann, M. Fischer, *Microporous Mesoporous Mater.* 2012, 164, 38.
- [23] R. Jubin, Airborne Waste Management Technology Applicable for Use in Reprocessing Plants for Control of Iodine and Other Off-Gas Constituents, ORNL/TM-10477, Oak Ridge National Laboratory 1988.
- [24] D. Haefner, T. Tranter, *Methods of gas phase capture of iodine from fuel reprocessing off*gas: a literature survey, Report No. INL/EXT-07-12299 **2007**.
- [25] S. Lagergren, K. Sven. Vetenskapsakad. Handl. 1898, 4, 1.
- [26] Y. S. Ho, G. McKay, Process Biochem. 1999, 34, 451.
- [27] W. J. Weber, J. C. Morris, J. Sanit. Eng. Div. 1963, 89, 31.
- [28] G. Crini, H. N. Peindy, F. Gimbert, C. Robert, Sep. Purif. Technol. 2007, 53, 97.
- [29] C. Volkringer, T. Loiseau, G. Férey, C. M. Morais, F. Taulelle, V. Montouillout, D. Massiot, *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *105*, 111.
- [30] C. Volkringer, T. Loiseau, Mater. Res. Bull. 2006, 41, 948.
- [31] I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 1918, 40, 1361.
- [32] H. Freundlich, Z. Phys. Chem. 1906, 57, 385.
- [33] M.-H. Zeng, Q.-X. Wang, Y.-X. Tan, S. Hu, H.-X. Zhao, L.-S. Long, M. Kurmoo, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 2561.
- [34] O. Hassel, *Science* **1970**, *170*, 497.

- [35] S. Kobinata, S. Nagakura, J. Am. Chem. Soc. 1966, 88, 3905.
- [36] A. Khan, J. Chem. Phys. 1992, 96, 1194.
- [37] P. J. Lebed, J.-D. Savoie, J. Florek, F. Bilodeau, D. Larivière, F. Kleitz, *Chem. Mater.* **2012**, 24, 4166.
- [38] P. J. Lebed, K. de Souza, F. Bilodeau, D. Larivière, F. Kleitz, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11525.
- [39] M. . Olguín, M. Solache-Ríos, D. Acosta, P. Bosch, S. Bulbulian, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, 28, 377.
- [40] L.-Y. Yuan, Y.-L. Liu, W.-Q. Shi, Z. Li, J.-H. Lan, Y.-X. Feng, Y.-L. Zhao, Y.-L. Yuan, Z.-F. Chai, J. Mater. Chem. 2012, 22, 17019.
- [41] G. Tian, J. Geng, Y. Jin, C. Wang, S. Li, Z. Chen, H. Wang, Y. Zhao, S. Li, J. Hazard. Mater. 2011, 190, 442.
- [42] P. Zong, H. Wang, H. Pan, Y. Zhao, C. He, J. Radioanal. Nucl. Chem. 2013, 295, 1969.
- [43] K. Vidya, S. . Dapurkar, P. Selvam, S. . Badamali, N. . Gupta, *Microporous Mesoporous Mater.* 2001, 50, 173.
- [44] L. Al-Attar, A. Dyer, R. Blackburn, J. Radioanal. Nucl. Chem. 2000, 246, 451.
- [45] A. Mellah, S. Chegrouche, M. Barkat, J. Colloid Interface Sci. 2006, 296, 434.
- [46] C. Kütahyalı, M. Eral, J. Nucl. Mater. 2010, 396, 251.
- [47] M. Al-Shaybe, F. I. Khalili, **2009**, *2*, 108.
- [48] P. Misaelides, A. Godelitsas, A. Filippidis, D. Charistos, I. Anousis, *Sci. Total Environ.* **1995**, *173–174*, 237.
- [49] F. I. Khalili, N. H. Salameh, M. M. Shaybe, Journal of Chemistry 2012, 2013, e586136.
- [50] A. N. Turanov, V. K. Karandashev, V. M. Masalov, A. A. Zhokhov, G. A. Emelchenko, J. *Colloid Interface Sci.* **2013**, 405, 183.
- [51] L.-Y. Yuan, Y.-L. Liu, W.-Q. Shi, Y.-L. Lv, J.-H. Lan, Y.-L. Zhao, Z.-F. Chai, *Dalton Trans.* 2011, 40, 7446.
- [52] S. O. Aytas, S. Akyil, M. Eral, J. Radioanal. Nucl. Chem. 2004, 260, 119.
- [53] L. M. Camacho, S. Deng, R. R. Parra, J. Hazard. Mater. 2010, 175, 393.
- [54] H. Yan, J. Bai, X. Chen, J. Wang, H. Zhang, Q. Liu, M. Zhang, L. Liu, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 23278.
- [55] D. Humelnicu, C. Blegescu, D. Ganju, J. Radioanal. Nucl. Chem. 2014, 299, 1183.
- [56] J.-P. Jolivet, J. Livage, M. Henry, *De la solution à l'oxide*; InterEditions, 1994.
- [57] J. Warchoł, M. Matłok, P. Misaelides, F. Noli, D. Zamboulis, A. Godelitsas, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *153*, 63.
- [58] K. Vidya, N. M. Gupta, P. Selvam, Mater. Res. Bull. 2004, 39, 2035.
- [59] Y. Khazaei, H. Faghihian, M. Kamali, J. Radioanal. Nucl. Chem. 2011, 289, 529.
- [60] M. Metaxas, V. Kasselouri-Rigopoulou, P. Galiatsatou, C. Konstantopoulou, D. Oikonomou, *J. Hazard. Mater.* **2003**, *97*, 71.
- [61] E. H. Khouya, K. Legrouri, S. Fakhi, H. Hannache, Nature Precedings 2010.
- [62] S. Turner, O. I. Lebedev, F. Schröder, D. Esken, R. A. Fischer, G. V. Tendeloo, *Chem. Mater.* 2008, 20, 5622.
- [63] R. J. T. Houk, B. W. Jacobs, F. E. Gabaly, N. N. Chang, A. A. Talin, D. D. Graham, S. D. House, I. M. Robertson, M. D. Allendorf, *Nano Lett.* 2009, 9, 3413.
- [64] L. Morss, N. Edelstein, J. Fuger, J. Katz, *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements (Set Vol.1-6)*; Springer, 2011.
- [65] S. Han, Y. Huang, T. Watanabe, S. Nair, K. S. Walton, D. S. Sholl, J. Carson Meredith, *Microporous and Mesoporous Materials* **2013**, *173*, 86.
- [66] S. Han, Y. Huang, T. Watanabe, Y. Dai, K. S. Walton, S. Nair, D. S. Sholl, J. C. Meredith, *ACS Comb. Sci.* **2012**, *14*, 263.

- [67] J. J. Low, A. I. Benin, P. Jakubczak, J. F. Abrahamian, S. A. Faheem, R. R. Willis, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 15834.
- [68] P. M. Schoenecker, C. G. Carson, H. Jasuja, C. J. J. Flemming, K. S. Walton, Ind. Eng. Chem. Res. 2012, 51, 6513.
- [69] K. A. Cychosz, A. J. Matzger, *Langmuir* **2010**, *26*, 17198.
- [70] P. Lu, Y. Wu, H. Kang, H. Wei, H. Liu, M. Fang, J. Mater. Chem. A 2014, 2, 16250.
- [71] I. J. Kang, N. A. Khan, E. Haque, S. H. Jhung, Chem. Eur. J. 2011, 17, 6437.
- [72] L. Bellarosa, J. M. Castillo, T. Vlugt, S. Calero, N. López, Chem. Eur. J. 2012, 18, 12260.
- [73] J. Liu, A. I. Benin, A. M. B. Furtado, P. Jakubczak, R. R. Willis, M. D. LeVan, *Langmuir* 2011, 27, 11451.
- [74] K. Yu, K. Kiesling, J. R. Schmidt, J. Phys. Chem. C 2012, 116, 20480.
- [75] M. He, J. Yao, Q. Liu, K. Wang, F. Chen, H. Wang, *Microporous Mesoporous Mater.* 2014, 184, 55.
- [76] D. Erçin, M. Eken, Z. Aktas, S. Çetinkaya, B. Sakintuna, Y. Yürüm, *Radiation Physics and Chemistry* **2005**, *73*, 263.
- [77] S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* **1999**, 283, 1148.
- [78] J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 13850.
- [79] K. S. Park, Z. Ni, A. P. Côté, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, PNAS 2006, 103, 10186.
- [80] G. Ortiz, H. Nouali, C. Marichal, G. Chaplais, J. Patarin, J. Phys. Chem. C 2014, 118, 7321.
- [81] Y. Hu, H. Kazemian, S. Rohani, Y. Huang, Y. Song, Chem. Commun. 2011, 47, 12694.
- [82] L. Berthon, S. I. Nikitenko, I. Bisel, C. Berthon, M. Faucon, B. Saucerotte, N. Zorz, P. Moisy, *Dalton Trans.* **2006**, 2526.
- [83] H. Wu, Y. S. Chua, V. Krungleviciute, M. Tyagi, P. Chen, T Yildirim, W, Zhou, J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 10525.

## **Chapitre III**

# Polymères de coordination à base d'actinides

### tétravalents



Ce chapitre discute est consacré aux polymères de coordination à base d'actinides tétravalents ( $U^{IV}$  et  $Th^{IV}$ ). Un total de dix-neuf nouveaux polymères de coordination seront présentés (synthèse, caractérisation et comportement thermique). L'influence de l'hydrolyse de l'uranium(IV) et du thorium(IV) sera particulièrement discutée, cette dernière ayant notamment permis d'isoler de briques inorganiques variées ( $[U_4]$ ,  $[U_6]$ ,  $[Th_6]$  et une chaine d'uranium). La comparaison des diagrammes de composition  $U^{IV}$ /téréphtalate et  $Th^{IV}$ /téréphtalate soulignera la différence de réactivité entre l'uranium et le thorium.

### III. Polymères de coordination à base d'actinides tétravalents

Le chapitre introductif a montré que les actinides sont présents dans l'environnement, impliquant de nombreuses réactions chimiques et biochimiques comme l'hydrolyse, les phénomènes rédox, la complexation, la bio-réduction, avec des conséquences dans la sorption et la migration des espèces cationiques. Actuellement, la chimie de l'uranium hexavalent fait l'objet de la majorité des études. Deux raisons expliquent principalement cette observation. La première est due à la prédominance de l'état hexavalent de l'uranium en milieu aérobique. La seconde est liée à des considérations beaucoup plus pratiques, puisqu'il s'agit du degré d'oxydation stable en condition ambiante, sous la forme du cation uranyle,  $UO_2^{2+}$ . La chimie des actinides tétravalents est beaucoup moins explorée. Ce constat est singulier car le thorium, actinide dont le seul état d'oxydation stable est l'état tétravalent, est environ trois à quatre fois plus présent que l'uranium dans la géosphère<sup>[1]</sup>. De plus, l'uranium et le plutonium tétravalents peuvent être relativement stables dans l'environnement. En effet, l'uranium tétravalent est stabilisé en condition anaérobique, comme dans certaines eaux souterraines. En ce qui concerne le plutonium, les états tétravalents et pentavalents sont les deux états d'oxydation majoritaires en milieu aqueux.

Afin de combler ce manque d'information sur la chimie des actinides tétravalents, il a été entrepris d'étudier la cristallochimie des carboxylates de l'uranium(IV). Nous avons également débuté une étude sur la chimie du thorium dans le but d'évaluer les différences de comportement chimique entre ces deux éléments. La chimie du plutonium ou du neptunium, nécessitant des installations et des autorisations particulières, n'a malheureusement pas été abordée au cours de ce travail de thèse. Le choix des ligands carboxylates est également motivé par l'abondance de ces fonctions complexantes dans l'environnement, notamment sur le principal constituant de la matière organique présente dans le sol: la matière humique (Chapitre I-3.2.5). De plus, les ligands carboxylates sont suspectés de jouer un rôle dans la migration des actinides dans l'environnement<sup>[2]</sup>, mais aussi dans les processus de bio-réduction de U<sup>VI</sup> en U<sup>IV[3–5]</sup>.

L'eau est un constituant majeur de l'environnement et joue un rôle primordial dans la chimie des actinides tétravalents notamment au travers de la réaction d'hydrolyse. En effet, l'eau a tendance à hydrolyser les actinides tétravalents induisant des mécanismes de

condensation pouvant produire des espèces polynucléaires, par l'intermédiaire des réactions d'olation et oxolation (Chapitre I-3.2.1).

La formation de ces espèces a été aussi bien observée dans la nature, que dans les laboratoires<sup>[6]</sup>. Compte tenu de cette réactivité vis-à-vis de l'eau, les travaux effectués durant cette thèse incluent l'étude de mélange contenant à la fois de l'eau, des acides carboxyliques et un précurseur d'actinide tétravalent dissout dans un solvant organique, le N,N-diméthylformamide (noté DMF).

Actuellement, les rares études concernant la cristallochimie des carboxylates d'actinides tétravalents ont majoritairement été effectuées à température et pression ambiantes. C'est notamment le cas des travaux réalisés par les équipes de M. Mazzanti<sup>[7]</sup>, de C. Hennig<sup>[8–10]</sup> et L. Soderholm<sup>[11–13]</sup>. Dans l'espoir de former des arrangements inédits, il a donc été choisi d'investiguer la cristallochimie des carboxylates d'actinides tétravalents dans une gamme de température allant de 100 à 150°C. Des résultats préliminaires obtenus au laboratoire en 2011 ont montré la faisabilité d'une telle voie de synthèse. Il a ainsi été possible d'isoler un trimésate d'uranium tétravalent présentant un trimère de type [U<sub>3</sub>O], rarement observé dans la littérature <sup>[14]</sup>.

Ce chapitre de thèse est dédié à la cristallochimie des dicarboxylates d'uranium tétravalent obtenus dans le DMF par voie solvothermale.

Dans un premier temps, nous avons porté notre attention sur l'utilisation de ligands aromatiques dicarboxyliques, tels que l'acide phtalique (1,2-benzènedicarboxylique ou H<sub>2</sub>pht), isophtalique (1,3-benzènedicarboxylique ou H<sub>2</sub>-iso) ou téréphtalique (1,4benzènedicarboxylique ou H<sub>2</sub>-bdc). Les tentatives de cristallisation avec l'acide phtalique ont pour le moment échoué puisque seules des solutions claires ont été obtenues à partir des mélanges UCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>-pht/DMF/H<sub>2</sub>O. En revanche, l'étude des systèmes UCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>-iso/DMF/H<sub>2</sub>O et UCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>-bdc/DMF/H<sub>2</sub>O a permis l'identification de différents composés. Le système présentant la plus grande richesse cristallochimique sera utilisé pour comparer la différence de réactivité chimique entre l'uranium tétravalent et le thorium. De ce fait, une discussion autour des diagrammes de composition des systèmes An<sup>IV</sup>/H<sub>2</sub>-bdc/DMF/H<sub>2</sub>O où (An=U et Th) sera entreprise. Puis, suivant une approche basée sur le concept de chimie isoréticulaire<sup>[15]</sup>, une famille de composés à base d'uranium tétravalent sera présentée. Il sera également montré que la conjugaison de deux ligands carboxylates est une voie prometteuse pour l'obtention d'assemblages polynucléaires originaux. Enfin, une étude préliminaire sera présentée avec l'utilisation d'un tétracarboxylate aromatique, tel que l'acide 1,2,4,5benzènetétracarboxylique (appelé pyroméllitique et noté H<sub>4</sub>-pyro).

Nous avons ensuite entrepris des investigations sur les systèmes chimiques impliquant des ligands ditopiques aliphatiques (ex : acide adipique...). Ces essais se sont révélés infructueux pour le moment, puisque des solutions claires ont été systématiquement obtenues. En revanche, des phénomènes de cristallisation ont été observés lorsque ces solutions sont laissées à l'air ambiant. Des complexes moléculaires présentant des espèces uranyle  $UO_2^{2+}$  ont été identifiés. Cette étude fera l'objet de la dernière partie de ce chapitre.

### III.1 Le système UCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>-iso/DMF/H<sub>2</sub>O

La littérature des isophtalates d'uranium est assez riche. Sept composés<sup>[16-20]</sup> impliquant le cation uranyle associé à ce ligand ditopique sont référencés dans la base CSD (*Cambridge Structural Database*). Il existe néanmoins un exemple avec un actinide tétravalent (Th)<sup>[21]</sup>. Il nous a semblé intéressant de développer la cristallochimie des isophtalates d'uranium tétravalent.

Dans un premier temps, cette partie présentera l'étude de la réactivité de l'acide isophtalique avec l'uranium tétravalent dans le N,N-diméthylformamide. L'influence des paramètres chimiques (acide isophtalique/uranium, H<sub>2</sub>O/uranium) sera étudiée. L'unique phase, U(iso)<sub>2</sub>(DMF), obtenue dans ce système sera décrite et caractérisée par différentes analyses spectroscopiques (IR et UV-visible). Le comportement thermique de U(iso)<sub>2</sub>(DMF) sera également abordé. Celui-ci révèle une transition structurale lors du départ du DMF, qui est rarement observée dans la littérature des actinides tétravalents.

### III.1.1 Diagramme de composition du système UCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>-iso/DMF/H<sub>2</sub>O

L'étude systématique de la synthèse de composés incorporant à la fois de l'uranium tétravalent et le ligand isophtalate a été effectuée en condition solvothermale, avec un temps de réaction fixé à 36 heures et des températures allant de 100 à  $150^{\circ}$ C. Afin de prévenir l'oxydation de l'uranium tétravalent, les manipulations effectuées avant le traitement thermique (mélange des réactifs) ont été réalisées en boite à gants (atmosphère inerte: Ar). La source d'uranium tétravalent est utilisée sous la forme tétrachlorure UCl<sub>4</sub>. Ce dernier est obtenu à partir de la réaction de l'oxyde UO<sub>3</sub> avec l'hexachloropropène (C<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>).

Le tétrachlorure d'uranium a été préparé à partir d'un mélange contenant 5g d'UO<sub>3</sub> (17,5 mmol) avec 20 mL (141 mmol) d'hexachloropropène placé sous atmosphère inerte (Argon). Ce mélange est ensuite chauffé lentement jusqu'à ce qu'une réaction fortement exothermique se produise (~180°C). Cette dernière se caractérise par un dégagement important de dichlore (Cl<sub>2</sub>) et par le changement de couleur de la solution. Le chauffage est ensuite maintenu pendant 4 heures. Après refroidissement, le solide vert (UCl<sub>4</sub>) est lavé plusieurs fois avec du dichlorométhane.

La réaction entre l'UCl<sub>4</sub> et l'acide isophtalique (noté H<sub>2</sub>-iso) a été réalisée dans le N,N-diméthylformamide (noté DMF) et une quantité variable d'eau. Afin de limiter le nombre de synthèses, les quantités d'UCl<sub>4</sub> et de DMF sont respectivement fixées à 0,1 g (0,26 mmol) et 4 mL (51 mmol). L'influence de la quantité d'acide isophtalique et d'eau a été étudiée pour des rapports H<sub>2</sub>-iso/U allant de 1 à 4 (soit de 0,043 à 0,17 g) et H<sub>2</sub>O/U allant de 0 à 13 (soit de 0 à 60  $\mu$ L). Pour les synthèses effectuées en présence d'eau, le rapport H<sub>2</sub>-iso/U est fixé à 1. Après refroidissement, le mélange est filtré sous atmosphère ambiante. Afin d'élaborer un diagramme de composition, chaque solide obtenu a été caractérisé par diffraction des rayons X par la poudre. Le diagramme de composition obtenu est présenté sur la Figure III-1.



Figure III-1 Représentation schématique du diagramme de composition du système U<sup>IV</sup>/H<sub>2</sub>-iso/DMF/H<sub>2</sub>O en fonction de la température de chauffage.

Un produit solide est obtenu pour toutes les synthèses effectuées à des températures comprises entre 100 et 150°C. Néanmoins, une faible proportion de ces solides présente un diffractogramme de composé cristallisé. Pour les synthèses effectuées avec un ajout d'eau dans le milieu réactionnel, le solide vert foncé est amorphe. Un solide vert cristallisé de formule U(iso)<sub>2</sub>(DMF) est obtenu entre 100 et 125°C en milieu anhydre. Il été remarqué que

plus le rapport H<sub>2</sub>-iso/U est grand, plus la taille des cristaux augmente (de 20  $\mu$ m pour H<sub>2</sub>-iso/U = 1 à 300  $\mu$ m pour H<sub>2</sub>-iso/U = 3). Au-delà de 125°C, les synthèses en milieu anhydre conduisent également à un solide amorphe.

### III.1.2 Le composé U(iso)<sub>2</sub>(DMF)

### 1) Synthèse du composé U(iso)<sub>2</sub>(DMF)

Lors de l'étude du diagramme de phase, il a été vu que la phase  $U(iso)_2(DMF)$  se formait lorsque le mélange initial ne comportait pas d'eau. Le domaine d'existence de cette phase est relativement large. Les conditions expérimentales permettant d'obtenir des monocristaux de tailles suffisantes pour être analysés par DRX par le monocristal sont reportées dans le Tableau III-1.

Tableau III-1 Protocole de synthèse de la phase U(iso)<sub>2</sub>(DMF).

Source métallique	Ligand	Solvant	Température	Temps	Rendement
UCl <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> -iso	DMF			
0,1 g	0,086 g	4 mL	120°C	36h	68%
0,26 mmol	0,52 mmol	51 mmol			

Les clichés MEB montrent que la phase croit sous forme d'agrégats de cristaux. La dimension de ces agrégats est de l'ordre d'un millimètre (Figure III-2). Cette phase est stable à l'air pendant plusieurs semaines.



Figure III-2 Clichés MEB de la phase U(iso)<sub>2</sub>(DMF).

### 2) Description structurale du composé U(iso)<sub>2</sub>(DMF)

Le composé U(iso)<sub>2</sub>(DMF) cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres de maille suivants: a = 16,6277(8) Å, b = 13,6074(7) Å, c = 9,2811(5) Å,  $\beta = 112,028(3)$  ° et un volume de 1946,65(18) Å<sup>3</sup>. La structure a été déterminée au laboratoire par

diffraction des rayons X sur monocristal à l'aide du diffractomètre Bruker APEX DUO. L'analyse des données cristallographiques indique que ce solide cristallise dans le groupe d'espace C2/c (n°15). Les données cristallographiques complètes sont présentées en annexes.

La phase U(iso)<sub>2</sub>(DMF) comporte un seul atome d'uranium cristallographiquement indépendant situé sur la position spéciale de Wyckoff *4e* (1/4, *y*, 3/4). L'environnement de celui-ci est composé de huit atomes d'oxygène issus des groupements carboxylates du ligand isophtalate et d'un atome d'oxygène provenant d'une molécule de DMF (Figure III-3). Les atomes d'oxygène (O2, O3 et O4) s'arrangent autour du centre métallique de telle manière qu'ils forment un prisme trigonal tricappé, UO<sub>9</sub>. Cette géométrie a été déjà observée pour l'atome d'uranium tétravalent dans des composés de formule (C<sup>+</sup>)<sub>2</sub>[U(dipicolinate)<sub>3</sub>]·xH<sub>2</sub>O où C<sup>+</sup>= Ph<sub>4</sub>As<sup>+ [22]</sup> et Na<sup>+[23]</sup>. Dans ces dipicolinates, l'environnement de l'atome d'uranium est composé d'atomes d'oxygène mais aussi d'atomes d'azote.



Figure III-3 (gauche et centre) Vue de l'environnement de l'atome d'uranium présent dans la structure U(iso)<sub>2</sub>(DMF). (Droite) Illustration du désordre des molécules de DMF coordinées à l'atome d'uranium. Les atomes U sont en vert, O en rouge, C en noir et H en blanc. Les pointillées noirs définissent le prisme trigonal. Le désordre entre les molécules de DMF est illustré par la différence de couleur des atomes de carbone (violet vs bleu).

Dans le composé U(iso)<sub>2</sub>(DMF), les pinces carboxylates agissent suivant deux modes de coordination différents. En effet, chaque isophtalate présente à la fois une pince chélate (O1-C1-O2) et une pince bidentate (O3-C7-O4) adoptant un mode de coordination de type *syn-syn*. Les distances entre l'atome d'uranium et les atomes d'oxygène de la pince chélate sont respectivement de 2,4945(17) et 2,467(2) Å pour U-O1 et U-O2. Les atomes d'oxygène appartenant aux pinces bidentates sont plus proches du centre métallique. Les distances U-O3 et U-O4 sont respectivement de 2,3236(18) et 2,360(2) Å. Un atome d'oxygène provenant d'une molécule de DMF complète la sphère de coordination de l'atome d'uranium et se positionne à une distance 2,420(4) Å de ce dernier. Il est important de noter que la molécule de DMF est désordonnée sur deux positions (Figure III-3). La résolution structurale dans une symétrie plus basse confirme ce désordre. En tenant compte des distances entre les atomes d'oxygène et l'atome d'uranium, le calcul de *bond valence*<sup>[24]</sup> indique une valeur de 4,06 pour U1, en accord avec la charge formelle +4 pour cet atome d'uranium.



Figure III-4 (gauche) Vue d'une chaine [U(iso) $O_4O^{DMF}$ ] dans le plan (*a*, *b*). (droite) Vue de deux chaines [U(iso) $O_4O^{DMF}$ ] partageant un atome d'uranium.

Dans le composé U(iso)<sub>2</sub>(DMF), les atomes d'uranium sont coordinés par six ligands isophtalates distincts. Cet arrangement permet à chaque atome d'uranium d'être lié à huit autres centres métalliques. Parmi ceux-ci, deux sont liés par les pinces carboxylates bidentates. Les six autres sont connectés par la fonction carboxylate du ligand isophtalate non coordinée à l'atome d'uranium considéré. Les ligands isophtalates se propagent suivant les directions [110] et [1-10]. La chaine formée par les ligands suivant une même direction est de formule [U(iso)O<sub>4</sub>O<sup>DMF</sup>]. Elle est formée par une alternance de deux ligands isophtalates et de deux atomes d'uranium liés entre eux par deux pinces bidentates (Figure III-4). Chaque atome d'uranium est commun à deux chaines. Cet arrangement conduit à la formation d'un édifice tridimensionnel (Figure III-5). Le réseau formé par les polyèdres de coordination UO<sub>9</sub> et les ligands isophtalates, génère des petits tunnels suivant la direction [101]. Cependant, la présence de molécules de DMF coordinées aux atomes d'uranium vient combler ce vide, puisque les groupements méthyles pointent vers le centre de ces canaux.



Figure III-5 Vue de la structure de la phase U(iso)<sub>2</sub>(DMF) suivant les directions [101] (gauche) et [001] (droite). Pour plus de lisibilité les molécules de DMF ont été omises. Pour bien rendre compte de leurs positions, elles sont représentées dans les encadrés violets.

### 3) Caractérisations spectroscopiques du composé U(iso)<sub>2</sub>(DMF)

Le composé U(iso)<sub>2</sub>(DMF) a été caractérisé à la fois par spectroscopie infrarouge et UV-visible (Figure III-6).

Le spectre infrarouge montre une bande d'absorption  $v_{(C=O)}$  à 1682 cm<sup>-1</sup> caractéristique de la présence de molécules de DMF dans la structure. La majorité des pics d'absorption due aux ligands carboxylates se situe entre 1300 et 1630 cm<sup>-1</sup>. Parmi les vibrations associées au ligand isophtalate, les bandes d'absorption dues aux vibrations asymétriques  $v_{asym(COO)}$  se situent à 1601 et 1520 cm<sup>-1</sup>, tandis que les vibrations symétriques  $v_{sym(COO)}$  sont localisées autour de 1380 cm<sup>-1</sup>. La présence de deux fréquences de vibration  $v_{asym(COO)}$  est en accord avec les deux modes de coordination (chélate et bidentate) observés pour les fonctions carboxylates présentes dans le composé U(iso)<sub>2</sub>(DMF). D'après Deacon et Phillips<sup>[25]</sup>, la valeur [ $v_{asym(COO)}$ - $v_{sym(COO)}$ ] est plus faible pour les vibrations des fonctions bidentates que pour celles chélates. Il est donc légitime de penser que le pic à 1601 cm<sup>-1</sup> est associé à la fonction chélatante et celui à 1520 cm<sup>-1</sup> à la pince liée à deux atomes d'uranium. Les pics autour de 1455 cm<sup>-1</sup> peuvent être assimilés aux vibrations  $v_{(C=C)}$  des cycles aromatiques. La petite bande d'absorption située à 3058 cm<sup>-1</sup> est attribuée aux vibrations  $v_{(C-H)}$  de cycle benzénique du ligand isophtalate.





Le spectre UV-visible est caractéristique des composés comportant de l'uranium tétravalent<sup>[26–28]</sup>. Les bandes d'absorption correspondant aux transitions  ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{3}P_{2}$ ,  ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{1}I_{6}$ ,  ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{3}P_{1}$  sont situées respectivement à 442, 491 et 555-568 nm. La présence d'une large

bande d'absorption entre 620 nm et 680 nm est observée, elle correspond aux transitions  ${}^{3}\text{H}_{4} \rightarrow {}^{3}\text{P}_{0}$ ,  ${}^{3}\text{H}_{4} \rightarrow {}^{1}\text{G}_{4}$ , et  ${}^{3}\text{H}_{4} \rightarrow {}^{1}\text{D}_{2}$ .

### 4) Comportement thermique du composé U(iso)<sub>2</sub>(DMF)

Le comportement thermique de la phase U(iso)<sub>2</sub>(DMF) sous air a été étudié par analyse thermogravimétrique, thermodiffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge *in situ*.

L'analyse de la courbe ATG montre que le composé  $U(iso)_2(DMF)$  se décompose suivant deux étapes clairement définies (Figure III-7). La première étape s'effectue entre 160 et 240°C et correspond à une perte de masse de 10,9%. Cet évènement thermique est attribué à la désolvatation du composé (départ des molécules de DMF). Suivant cette hypothèse, la perte de masse théorique devrait être de 11,4% et est en bon accord avec la valeur observée. De 240 à 410°C, l'analyse thermogravimétrique montre une stabilisation de la masse de l'échantillon. Puis de 410 à 470°C, la charpente du composé s'effondre. La masse restante a été attribuée à l'oxyde d'uranium U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (obs.: 43,6% et calc.: 43,9%).



Figure III-7 Etude de la décomposition thermique sous air de la phase  $U(iso)_2(DMF)$ , par ATG (haut ;  $10^{\circ}C/min$ ), infrarouge *in-situ* (haut ;  $10^{\circ}C/min$ ) et thermodiffraction des rayons X ( $\lambda_{Cu}$ ;  $2\theta$  ; bas ;  $5^{\circ}C/min$ ).

Afin de confirmer le retrait des molécules de DMF lors du chauffage, une analyse infrarouge *in situ* a été menée sur le spectromètre Perkin-Elmer Spectrum 2 équipé d'un accessoire Pike-IR GladiATR. Cette expérience consiste à chauffer le composé jusqu'à 210°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min. Comme le montrent les spectres accumulés sur la zone 1720 - 1560 cm<sup>-1</sup>, le pic d'absorption associé à la vibration  $v_{(C=O)}$  des molécules de DMF disparait vers 150°C (Figure III-7). On remarque également un élargissement de la bande d'absorption associée aux pinces carboxylates du ligand pouvant traduire une modification de leurs positions vis-à-vis de l'atome d'uranium.

La thermodiffraction de la phase U(iso)<sub>2</sub>(DMF) effectuée de 40 à 800°C est très informative (Figure III-7). En effet, on remarque clairement deux transitions de phase qui sont directement corrélées aux pertes de masse observées par analyse thermogravimétrique. En effet, le chauffage du composé à 160°C montre la disparition des pics de Bragg de la phase U(iso)<sub>2</sub>(DMF) et l'apparition d'un nouveau diffractogramme correspondant à la phase désolvatée (U(iso)<sub>2</sub>). L'indexation du diffractogramme de la phase à 300°C avec le logiciel DICVOL06<sup>[29]</sup> indique que la phase cristallise dans une maille monoclinique avec les paramètres a = 7,64(3) Å, b = 13,24(9) Å, c = 15,04(7) Å et  $\beta = 91,43(4)^{\circ}$  (M(20) = 16,8 ; F(20) = 31,8 (0,008, 79)). Cette phase cristallisée est stable jusqu'à 360°C, puis se transforme en oxyde d'uranium  $\alpha$ -U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (PDF: 47-1493).

### III.1.3 Le composé U(iso)<sub>2</sub>

### 1) Obtention du composé U(iso)<sub>2</sub>

L'étude du comportement thermique du composé  $U(iso)_2(DMF)$  révèle la formation d'une phase cristallisée de formule chimique hypothétique  $U(iso)_2$ . Afin de déterminer la structure de cette phase, il est possible de collecter un diffractogramme des rayons X de bonne qualité. Cependant, la résolution *ab initio* d'une structure par cette méthode peut être difficile.

Pour remédier aux problèmes liés à la détermination structurale à partir des solides pulvérulents, il est parfois envisagé de chauffer les cristaux de la phase « basse température », en espérant conserver le caractère monocristallin de l'objet diffractant. Dans la chimie des composés hybrides organiques-inorganiques, les transitions de phases entrainent généralement le passage de l'état monocristallin à polycristallin. Néanmoins, quelques rares succès existent dans des composés hybrides à base d'élément f, comme le réarrangement structural de composés hybrides à base de lanthanides lors de l'échange de solvant<sup>[30,31]</sup>, de cations<sup>[32]</sup>, ou lors du chauffage<sup>[33]</sup>.

Des cristaux de la phase U(iso)<sub>2</sub>(DMF) à 220°C ont été chauffé pendant 2 à 4 heures. Après un test sur le diffractomètre, il s'est avéré que l'état monocristallin était préservé, malgré une mosaïcité des cristaux très élevée après le traitement thermique.

### 2) Description structurale du composé U(iso)<sub>2</sub>

Les phases U(iso)<sub>2</sub>(DMF) et U(iso)<sub>2</sub> cristallisent dans des mailles complètement différentes. En effet, le composé U(iso)<sub>2</sub> cristallise dans une maille monoclinique primitive avec les paramètres de maille suivant: a = 15,0163(9) Å, b = 13,2910(8) Å, c = 7,5329(6) Å,  $\beta = 91,621(3)$  ° et un volume de 1502,83(17) Å<sup>3</sup>. La phase U(iso)<sub>2</sub>(DMF) subit une contraction de son volume d'environ 23% lors du départ des molécules de DMF. L'analyse des données cristallographiques indique que ce solide cristallise dans le groupe d'espace  $P2_1/c$  (n°14). Les données cristallographiques complètes sont répertoriées en annexes.



Figure III-8 (Gauche) Vue de l'environnement de l'atome d'uranium dans la structure U(iso)<sub>2</sub>. (Centre et droite) Vue de l'antiprisme à base carrée. Les atomes U sont en vert, O en rouge, C en gris. Les pointillées roses et bleus définissent les faces carrées de l'antiprisme à base carrée.

La structure de la phase U(iso)<sub>2</sub> comporte un seul atome d'uranium cristallographiquement équivalent. L'environnement de celui-ci est composé de huit atomes d'oxygène provenant de six pinces carboxylates distinctes (Figure III-8). Deux d'entre elles adoptent un mode de coordination de type chélatant, tandis que les quatre autres sont bidentates suivant un mode de connexion de type *syn-syn*. Les atomes d'oxygène provenant des pinces bidentates (O3a, O4a, O1b, O2b) sont relativement proches des centres métalliques, en effet leurs distances vis-à-vis de l'atome d'uranium varient entre 2,293(16) et 2,358(15) Å. Les atomes d'oxygène des groupements carboxylates chélatants sont légèrement plus éloignés puisqu'ils se situent entre 2,340(18) et 2,459(11) Å de l'atome U1. Le polyèdre de coordination dessiné par l'ensemble des atomes d'oxygène est un antiprisme à base carrée

fortement déformé (Figure III-8). Ce polyèdre n'a jamais été observé dans la chimie des carboxylates d'uranium tétravalent<sup>[34]</sup>. Mis à part l'absence de l'atome d'oxygène du DMF, la nature chimique des atomes entourant l'atome d'uranium dans le composé  $U(iso)_2$  est identique à celle du composé  $U(iso)_2$ (DMF), c'est-à-dire deux pinces carboxylates chélatantes et quatre bidentates.



Figure III-9 (Gauche) Vue d'une chaine [U(iso)O<sub>4</sub>] dans le plan (*a*, *b*). (droite) Vue de deux chaines [U(iso)O<sub>4</sub>] partageant un atome d'uranium.

De manière identique à U(iso)<sub>2</sub>(DMF), chaque atome d'uranium du composé U(iso)<sub>2</sub> est coordiné par six ligands isophtalates distincts de telle façon qu'il se retrouve lié à huit autres centres métalliques. Cet agencement permet de former des chaines constituées de l'alternance de deux ligands isophtalates et deux atomes d'uranium liés entre eux par deux pinces bidentates (Figure III-9). Contrairement au composé U(iso)<sub>2</sub>(DMF), les cycles aromatiques présents au sein d'une chaine ne sont pas dans le même plan. Chaque atome d'uranium est partagé par deux chaines, cet arrangement implique la formation d'un réseau tridimensionnel (Figure III-10). Dans le composé U(iso)<sub>2</sub>(DMF), des tunnels dans lesquels se logent les molécules de DMF sont présents selon la direction [101]. Dans la structure U(iso)<sub>2</sub>, ces tunnels ne sont plus présents en raison de la contraction de 23% du volume du réseau.



Figure III-10 Vue de la structure U(iso) selon les directions [001] (gauche) et [010] (droite).

### 3) Caractérisations spectroscopiques du composé U(iso)<sub>2</sub>

Le composé  $U(iso)_2$  a été caractérisé par spectroscopie infrarouge et UV-visible. La comparaison de ces spectres avec les sceptres du composé  $U(iso)_2(DMF)$  est présentée Figure III-11.



Figure III-11 Comparaison des spectres infrarouge (gauche) et UV-visible (droite) des composés U(iso)<sub>2</sub>(DMF) (rouge) et U(iso)<sub>2</sub> (noir).

Le spectre IR du solide U(iso)<sub>2</sub> est différent de celui de U(iso)<sub>2</sub>(DMF). La différence majeure réside au niveau des vibrations  $v_{(C=O)}$  associées aux molécules de DMF. L'absence de ces vibrations sur le composé U(iso)<sub>2</sub> confirme l'absence de DMF dans la structure. De légères différences entre les spectres sont également observées dans la zone spectrale 1300-1600 cm<sup>-1</sup>. Les vibrations de cette zone spectrale sont associées au ligand isophtalate ( $v_{asym(COO)}$ ,  $v_{(C=C)}$ ). Cette observation indique une réorganisation des pinces carboxylates autour des atomes d'uranium.

Le spectre UV-visible du composé désolvaté U(iso)<sub>2</sub> est caractéristique d'un composé à base d'uranium tétravalent. Les bandes d'absorption correspondant aux transitions  ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{1}I_{6}$ ,  ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{3}P_{1}$  sont situées respectivement à 491 et 553 nm. La présence d'une large bande d'absorption entre 600 et 700 nm est observée et correspond aux transitions  ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{3}P_{0}$  (625 nm),  ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{1}G_{4}$  (653 nm), et  ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{1}D_{2}$  (672 nm). Une dernière bande, observée à 774 nm, peut correspondre à la transition  ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{3}H_{6}$ . Le spectre du solide U(iso)<sub>2</sub> montre de légères différences par rapport au spectre U(iso)<sub>2</sub>(DMF). En effet, les bandes caractéristiques de l'uranium tétravalent sont légèrement déplacées. Cette observation est caractéristique d'une modification de la sphère de coordination de l'uranium.

### **III.1.4 Bilan de désolvatation du composé U(iso)**<sub>2</sub>(**DMF**)

Au cours de l'étude du système UCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>-iso/DMF, nous avons réussi à synthétiser un nouveau polymère de coordination U(iso)<sub>2</sub>(DMF) constitué de l'assemblage de monomères d'uranium et de ligands isophtalates. Dans ce composé, l'environnement de l'uranium est constitué de neuf atomes d'oxygène dont un provient d'une molécule de DMF (Figure III-12). Le traitement thermique du solide U(iso)<sub>2</sub>(DMF) indique le départ de cette molécule de solvant à environ 160°C. Cette désolvatation induit une transition structurale U(iso)<sub>2</sub>(DMF)  $\rightarrow$  U(iso)<sub>2</sub> (Figure III-12). La structure de la phase U(iso)<sub>2</sub> a été déterminée par diffraction par le monocristal. Elle indique que la désolvatation provoque un changement de coordinance des atomes d'uranium (IX  $\rightarrow$  VIII), générant de ce fait une réorganisation des pinces carboxylates liées aux atomes d'uranium.



Figure III-12 Schéma de synthèses montant la désolvatation du composé U(iso)<sub>2</sub>(DMF). ( $\lambda_{Cu}$ ; 20)

### III.2 Le système U<sup>IV</sup>/H<sub>2</sub>-bdc/DMF/H<sub>2</sub>O

Avant le début de ce travail de thèse, aucune structure de téréphtalate d'actinide tétravalent n'avait été caractérisée. Pour remédier à ce manque de connaissance, une étude systématique du système U/H<sub>2</sub>-bdc/H<sub>2</sub>O/DMF a été conduite. Ce système est très riche chimiquement et a conduit à l'obtention de cinq nouveaux carboxylates d'uranium tétravalent. La description structurale de chacune de ces phases sera exposée. Les analyses spectroscopiques (UV-visible et infrarouge), ainsi que le comportement thermique des

nouveaux composés seront présentés lorsque le composé aura été obtenu pur. Puis, une discussion autour des relations entre les conditions de synthèse et les structures sera effectuée.

### III.2.1 Diagramme de composition du système UCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>-bdc/DMF/H<sub>2</sub>O

Une étude systématique de la synthèse de composés hybrides  $U^{IV}$ /téréphtalate a été entreprise en condition solvothermale. Le temps de réaction a été fixé à 36 heures. Nous avons fait varier les températures de réaction entre 100 et 150°C. Afin d'éviter l'oxydation de l'uranium tétravalent, les précautions concernant la manipulation des réactifs sous atmosphère inerte (Ar) ont été prises. Les quantités d'UCl<sub>4</sub> et de DMF sont respectivement fixées à 0,1 g (0,26 mmol) et 4 mL (51 mmol). Les quantités d'acide téréphtalique et d'eau ont été ajustées entre 0,043 à 0,13 g pour l'H<sub>2</sub>-bdc (0,26 mmol et 0,78 mmol) et 0 à 60 µL d'eau (0 mmol et 3,3 mmol). Dans le but de limiter le nombre de synthèses, le rapport H<sub>2</sub>-iso/U est fixé à 1 lorsqu'il y a un ajout d'eau au mélange réactionnel. Après refroidissement, le mélange est filtré sous air. Chaque solide obtenu a été caractérisé par diffraction des rayons X. A partir de ces diffractogrammes, un diagramme de composition a été élaboré (Figure III-13).



Figure III-13 Diagramme de prédominance des phases obtenues dans le système U<sup>IV</sup>/H<sub>2</sub>-bdc/DMF/H<sub>2</sub>O.

Contrairement au système  $U^{IV}/H_2$ -iso/DMF/H<sub>2</sub>O, de nombreuses phases cristallisées sont obtenues en fonction du contenu du mélange initial. Il n'est pas trivial d'obtenir chacune de ces phases pures. Trois phases sont obtenues dans des conditions complètement anhydres tandis que deux autres sont synthétisées lors d'ajout d'eau au mélange initial. Un mélange de deux phases polymorphes de formule  $U_2Cl_2(bdc)_3(DMF)_4$  est obtenu pour les synthèses effectuées en milieu complètement anhydre avec des températures plutôt basses (~110°C). Lorsque un mélange anhydre est chauffé à plus haute température (130°C), le produit final est de formule  $U_2(bdc)_4(DMF)_4$ . Au cours de l'étude du système  $U^{IV}/H_2$ -iso/DMF/H<sub>2</sub>O, aucune phase cristallisée n'avait été obtenue lors d'ajout d'eau dans le milieu réactionnel. Cependant, deux phases sont obtenues lors de l'utilisation de l'acide téréphtalique. Lorsque l'eau est ajoutée, la phase prédominante à basse température est le composé  $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]$ tandis qu'à plus haute température, le composé  $U_2O_2(bdc)_2(DMF)$  apparaît. Il est également important de noter la formation de l'oxyde d'uranium  $UO_2$  pour des rapports  $H_2O/U$ supérieurs à 15.

### III.2.2 Les polymorphes U<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(bdc)<sub>3</sub>(DMF)<sub>4</sub>

### 1) Synthèse des polymorphes U<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(bdc)<sub>3</sub>(DMF)<sub>4</sub>

Il a été vu dans l'étude du système  $U^{IV}/H_2$ -bdc/DMF/H<sub>2</sub>O que deux phases polymorphiques *M*- et *T*- de formule  $U_2Cl_2(bdc)_3(DMF)_4$  (Figure III-13) prédominaient, lorsque le mélange anhydre était chauffé à des températures plutôt basses (~110°C). Dans le but d'obtenir les deux ou au moins une des deux phases polymorphiques, de nombreux essais de synthèses ont été entrepris (modification du temps de synthèse et du rapport H<sub>2</sub>-bdc/U). Suite à ces essais, il a été noté que la variation du temps de synthèse et du rapport H<sub>2</sub>-bdc/U ne semblaient pas favoriser la formation d'une phase par rapport à l'autre.





Les polymorphes  $U_2Cl_2(bdc)_3(DMF)_4$  cristallisent sous forme d'agglomérat de cristaux verts. L'observation au microscope électronique à balayage révèle que les cristaux composant les agrégats ont tous la même morphologie (Figure III-14). Il est donc impossible de trier

manuellement les cristaux pour effectuer des caractérisations qui requièrent plus qu'un monocristal. Ces phases sont stables plusieurs semaines sous air.



Figure III-15 Clichés MEB des polymorphes M- et T-U<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(bdc)<sub>3</sub>(DMF)<sub>4</sub>.

### 2) Description structurale des polymorphes M- et T-U<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(bdc)<sub>3</sub>(DMF)<sub>4</sub>

Les polymorphes *M*- et T-U<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(bdc)<sub>3</sub>(DMF)<sub>4</sub> cristallisent dans des symétries différentes. Le polymorphe cristallisant dans un système triclinique avec les paramètres de maille a = 9,7918(7), b = 9,9454(7), c = 12,7361(9) Å et  $\alpha = 84,216(4)$ ,  $\beta = 76,642(5)$ ,  $\gamma = 64,070(4)^{\circ}$  (groupe d'espace *P*-1; n°2) est noté T-U<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(bdc)<sub>3</sub>(DMF)<sub>4</sub>. Le second polymorphe est nommé M-U<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(bdc)<sub>3</sub>(DMF)<sub>4</sub> et cristallise dans un maille monoclinique avec les paramètres a = 17,4025(3), b = 9,9887(2), c = 25,5946(5) Å et  $\beta = 98,568(1)^{\circ}$ , (groupe d'espace C2/c; n°15).



Figure III-16 Vue de l'environnement de l'uranium tétravalent dans les polymorphes U<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(bdc)<sub>3</sub>(DMF)<sub>4</sub>. A gauche est représenté l'environnement de l'uranium dans *T*-U<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(bdc)<sub>3</sub>(DMF)<sub>4</sub> tandis qu'à droite celui de la phase *M*-U<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(bdc)<sub>3</sub>(DMF)<sub>4</sub>. Les atomes U sont en vert, les atomes O provenant des pinces carboxylates en rouge, ceux issus des DMF en orange, Cl en jaune et C en gris. Les pointillées noirs définissent le prisme trigonal.

Chacune de ces deux structures comporte un seul atome d'uranium cristallographiquement indépendant. L'environnement de l'uranium est composé de six atomes d'oxygène issus des groupements carboxylates du ligand téréphtalate, de deux atomes d'oxygène provenant de molécules de DMF et d'un atome de chlore (Figure III-16). Pour chaque composé, le polyèdre de coordination de l'atome d'uranium est un prisme trigonal tricappé. Ce polyèdre de coordination a été observé antérieurement dans la phase
U(iso)<sub>2</sub>(DMF) synthétisée dans des conditions similaires (solvant, température, temps, absence d'eau dans le milieu réactionnel). Cependant, les atomes de chlore ne sont pas présents dans la structure avec le ligand isophtalate.

Les pinces carboxylates du ligand téréphtalate agissent suivant deux modes de coordination différents. Dans un cas, les groupements carboxylates adoptent un mode de coordination chélatant. Dans l'autre situation, les groupements sont bidentates (syn-syn). Les atomes d'oxygène appartenant aux pinces bidentates sont relativement proches du centre uranium, puisque les distances U-O varient entre 2,292(4) et 2,359(4) Å pour le polymorphe T et entre 2,286(4) et 2,341(4) Å pour le polymorphe *M*. Les distances U-O observées pour les pinces carboxylates chélatantes sont légèrement plus longues. Pour la phase triclinique, elles varient entre 2,471(5) et 2,492(5) Å. Pour la phase monoclinique, les distances U-O oscillent entre pour 2,463(4) et 2,488(4) Å. Les deux atomes d'oxygène restants, appartiennent aux molécules de DMF et présentent des distances U-O de 2,407(5) et 2,440(5) Å pour le polymorphe *T* et de 2,400(4) et 2,438(5) Å pour le polymorphe *M*. L'atome de chlore présent dans la sphère de coordination de l'uranium, est distant du centre métallique de 2,701(2) Å pour le polymorphe T et de 2,709(2) Å pour le polymorphe M. En tenant compte de l'ensemble de ces distances, un calcul de *bond valence*<sup>[24]</sup> a été effectué et confirme sans ambiguïté le caractère tétravalent de l'uranium, puisque les valeurs obtenues sont respectivement de 4,01 et de 4,08 pour les polymorphes T et M.



Figure III-17 Illustration des polymorphes *T*-U<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(bdc)<sub>3</sub>(DMF)<sub>4</sub> (gauche) et *M*-U<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(bdc)<sub>3</sub>(DMF)<sub>4</sub> (droite) suivant les directions [001] (haut) et [100] (bas). Les molécules de DMF ainsi que les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

Dans la structure du composé T-U<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(bdc)<sub>3</sub>(DMF)<sub>4</sub>, deux polyèdres de coordination de l'uranium sont reliés entre eux par deux pinces de deux ligands téréphtalates distincts. Ces deux groupements carboxylates adoptent un mode de connexion de type bidentate *syn-syn*. Selon l'axe *b*, les ligands téréphtalates lient quatre atomes d'uranium ( $\mu_4$ -bdc) formant ainsi une chaîne infinie de formule [(UO<sub>6</sub>Cl)<sub>2</sub>( $\mu_4$ -bdc)]<sub>∞</sub> (Figure III-17). Outre cette coordination  $\mu_4$ , des ligands téréphtalate ( $\mu_2$ -bdc) chélatent chacun deux atomes d'uranium dans le plan (*b*, *c*). Cet arrangement permet de connecter les chaines [(UO<sub>6</sub>Cl)<sub>2</sub>( $\mu_4$ -bdc)]<sub>∞</sub> entres elles de manière à former des couches [(UO<sub>4</sub>Cl)<sub>2</sub>( $\mu_4$ -bdc)( $\mu_2$ -bdc)]<sub>∞</sub>. Un troisième ligand téréphtalate liant les couches les unes aux autres, assure la cohésion tridimensionnelle du réseau. Cette connexion s'effectue selon la direction [-110] par l'intermédiaire de pinces carboxylates chélatantes. Il en résulte alors la formation de tunnels en forme de losange suivant l'axe *c* (Figure III-18). Les molécules de DMF liées aux atomes d'uranium pointent vers le centre des tunnels.

La structure de M-U<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(bdc)<sub>3</sub>(DMF)<sub>4</sub> est très similaire à T-U<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(bdc)<sub>3</sub>(DMF)<sub>4</sub>. Cependant une différence majeure est à noter au niveau des ligands téréphtalates entre les couches [(UO<sub>4</sub>Cl)<sub>2</sub>(µ<sub>4</sub>-bdc)(µ<sub>2</sub>-bdc)]<sub>∞</sub> (Figure III-17). En effet, contrairement au polymorphe T, la cohésion tridimensionnelle du réseau est assurée par des ligands téréphtalates liants les couches entre elles suivant deux directions dans le composé M-U<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(bdc)<sub>3</sub>(DMF)<sub>4</sub>. Il en résulte alors la formation de tunnels triangulaires suivant l'axe c (Figure III-18). Une seconde différence est observée au niveau des molécules de DMF. Dans le polymorphe M, les molécules de DMF ne pointent pas vers les tunnels mais s'alignent plutôt suivant l'axe formé par les cycles benzéniques des ligands.



Figure III-18 Illustration des canaux en forme de losange dans la phase *T*-U<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(bdc)<sub>3</sub>(DMF)<sub>4</sub> (gauche) et des canaux triangulaires dans la phase *M*-U<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(bdc)<sub>3</sub>(DMF)<sub>4</sub> (droite) s'étendant selon l'axe *c*.

# III.2.3 Le composé U<sub>2</sub>(bdc)<sub>4</sub>(DMF)<sub>4</sub>

### 1) Synthèse du composé U<sub>2</sub>(bdc)<sub>4</sub>(DMF)<sub>4</sub>

Le domaine d'existence de la phase  $U_2(bdc)_4(DMF)_4$  est assez large. Il n'est pas forcément simple d'obtenir une préparation monophasée composée de cristaux de tailles suffisantes pour permettre la détermination structurale du solide  $U_2(bdc)_4(DMF)_4$  à partir de la diffraction par monocristal. Dans ce but, différents essais de synthèse faisant intervenir le rapport H<sub>2</sub>-bdc/U et la température ont été effectués. Finalement, le mode de synthèse permettant l'obtention de la phase composée de monocristaux de tailles raisonnables est présenté dans le Tableau III-2.

Tableau III-2 Protocole de synthèse de la phase  $U_2(bdc)_4(DMF)_4$ .

Source métallique	Ligand	Solvant	Température	Temps	Rendement
$UCl_4$	H <sub>2</sub> -bdc	DMF			
0,1g	0,13g	4 mL	130°C	36h	35%
0,26 mmol	0,78 mmol	51 mmol			

Suivant ce protocole et après filtration, un solide vert est obtenu, cristallisant sous la forme de parallélépipèdes de dimension 120 x 80 x 30  $\mu$ m (Figure III-19). Cette nouvelle phase est stable pendant plusieurs semaines à l'air.



Figure III-19 Clichés MEB de la phase U<sub>2</sub>(bdc)<sub>4</sub>(DMF)<sub>4</sub>.

# 2) Description structurale du composé U<sub>2</sub>(bdc)<sub>4</sub>(DMF)<sub>4</sub>

La structure cristalline de U<sub>2</sub>(bdc)<sub>4</sub>(DMF)<sub>4</sub> a été déterminée au laboratoire par DRX par le monocristal à l'aide du diffractomètre Bruker APEX DUO. L'analyse des données cristallographiques indique que ce solide cristallise dans une maille monoclinique (groupe d'espace: C2/c; n°15) avec les paramètres de mailles suivants : a = 15,2600(7) Å, b = 11,4841(5) Å, c = 13,4499(6) Å,  $\beta = 101,490(2)^{\circ}$  et V = 2309,8(2) Å<sup>3</sup>. Les données cristallographiques complètes sont répertoriées en annexes.

La structure de  $U_2(bdc)_4(DMF)_4$  diffère des structures des polymorphes  $U_2Cl_2(bdc)_3(DMF)_4$  précédemment décrits notamment par l'absence d'atome de chlore dans la sphère de coordination de l'atome d'uranium et par le rapport bdc/U de 2. Ce composé contient un seul atome d'uranium cristallographiquement indépendant, se trouvant sur la position particulière 4e (0, *y*, 1/4). Chaque atome d'uranium est coordiné par dix atomes d'oxygène dont huit sont issus de quatre pinces carboxylates et deux provenant de molécules de DMF (Figure III-20). Les distances entre les atomes d'oxygène des ligands téréphtalates et l'uranium varient entre 2,4552(14) et 2,5194(15) Å. La distance entre le centre métallique et les atomes d'oxygène appartenant aux molécules de DMF est plus courte (U-O5= 2,3575(15) Å). En prenant en compte ces distances, le calcul de *bond valence*<sup>[24]</sup> indique une valeur 3,92 révélant l'état tétravalent de l'uranium.



Figure III-20 Vue de l'environnement de l'atome d'uranium. Les atomes U sont en vert, O en rouge, C en noir, N en bleu clair et H en blanc. Le pseudo-carré formé par les pinces carboxylates chélatant l'atome d'uranium est représenté en pointillés gris clair.

Les atomes de carbone des pinces carboxylates chélatant l'atome d'uranium forme un plan carré assez irrégulier. En effet, trois pinces suivent la même orientation tandis que la quatrième (O3-C2-O3) diffère des autres par une rotation d'environ 90°. Les deux atomes d'oxygène des molécules de DMF sont situés en position apicale du polyèdre de coordination.

Il en résulte que les atomes d'uranium tétravalent sont liés les uns aux autres par l'intermédiaire des ligands téréphtalates de manière à créer un réseau hybride bidimensionnel et neutre. Ces couches  $[U(bdc)_2(DMF)_2]$  sont perpendiculaires à la direction [101], et s'empilent suivant un décalage de (a+b)/2 de l'une vis-à-vis de l'autre (Figure III-21). Le réseau hybride bidimensionnel forme un maillage composé de losanges. Les molécules de DMF d'une couche pointent vers le centre des losanges des deux couches adjacentes. Des liaisons van der Waals assurent la cohésion tridimensionnelle de l'édifice.

Cet arrangement est étroitement similaire à la structure d'un composé à base de lanthane et de téréphtalate<sup>[35]</sup>. Celui-ci est obtenu à partir d'un mélange de chlorure de lanthane, d'acide téréphtalique et de soude dans le DMF à température ambiante. La coordination et la connexion du lanthane est strictement similaire à celle observée dans le composé  $U_2(bdc)_4(DMF)_4$ . Compte tenu de l'état trivalent du lanthane, les couches sont anioniques [La(bdc)<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>. Cette charge négative est compensée par la présence des cations Na<sup>+</sup>.



Figure III-21 (gauche) Vue d'une couche [U(bdc)<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>] suivant les directions [101] (haut) et [010] (bas). (droite) Vue de la superposition de deux couches suivant les directions [101] (haut) et [010] (bas). Les polyèdres de coordination des atomes d'uranium appartenant à la première couche sont en vert tandis que ceux appartenant à la seconde couche sont en vert pâle.

### 3) Analyses spectroscopiques du composé U<sub>2</sub>(bdc)<sub>4</sub>(DMF)<sub>4</sub>

Le spectre infrarouge du composé  $U_2(bdc)_4(DMF)_4$  (Figure III-22) confirme la présence de molécules de DMF. La bande d'absorption correspondant à leur vibration  $v_{(C=O)}$  est située vers 1634 cm<sup>-1</sup>. Il est important de noter le déplacement de cette vibration par rapport à celle d'une molécule de DMF libre (1660 cm<sup>-1</sup>). Il semble que le déplacement de la fréquence de la vibration  $v_{(C=O)}$  appartenant à la fonction amide soit lié aux molécules de DMF présentes dans la sphère de coordination des atomes d'uranium. Comme vu sur le spectre infrarouge du composé U(iso)<sub>2</sub>(DMF) (Figure III-6), la réciproque n'est pas vérifiée. En effet, dans le composé U(iso)<sub>2</sub>(DMF), les molécules de DMF sont liées aux atomes d'uranium avec une fréquence de vibration  $v_{(C=O)}$  est de 1682 cm<sup>-1</sup>. Les vibrations asymétriques  $v_{asym(COO)}$  des pinces carboxylates sont observées à 1549 cm<sup>-1</sup>, tandis que les vibrations symétriques  $v_{sym(COO)}$  sont localisées au niveau du doublet centré sur 1380 cm<sup>-1</sup>. Les vibrations  $v_{(C=C)}$  du cycle aromatique du ligand téréphtalate sont visibles vers 1507 cm<sup>-1</sup>.



Figure III-22 Spectre infrarouge (gauche) et UV-visible (droite) du composé U<sub>2</sub>(bdc)<sub>4</sub>(DMF)<sub>4</sub>.

Le spectre UV-visible (Figure III-22) du composé  $U_2(bdc)_4(DMF)_4$  est caractéristique des composés contenant de l'uranium tétravalent<sup>[26–28]</sup>, et est très similaire à celui observé pour le composé U(iso)<sub>2</sub>(DMF). Plusieurs bandes d'absorption relative à la configuration électronique 5f<sup>2</sup> sont typiquement observées entre 400 et 800 nm. Le doublet visible aux alentours de 430 nm, peut correspondre à la transition  ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{3}P_{2}$ . Les transitions  ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{1}I_{6}$  et  ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{3}P_{1}$  sont respectivement centrées autour de 477 et 550 nm. Une bande large et intense d'absorption est située entre 600 et 700 nm. Sur cette bande d'absorption, trois légers épaulements sont présents à 631, 645 et 663 nm et peuvent être respectivement attribués aux transitions  ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{3}P_{0}$ ,  ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{1}G_{4}$  et  ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{1}D_{2}$ . Une dernière bande localisée à 831 nm correspond à la transition  ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{3}H_{6}$ .

#### 3a) Décomposition thermique du composé U<sub>2</sub>(bdc)<sub>4</sub>(DMF)<sub>4</sub>

Le comportement thermique de la phase  $U_2(bdc)_4(DMF)_4$  a été étudié par analyse thermogravimétrique et thermodiffraction des rayons X sous air.

D'après l'analyse thermogravimétrique, le matériau se décompose en deux étapes (Figure III-23). La première perte de masse (obs.: 20,7%) s'effectue entre 200 et 300°C et correspond au départ des molécules de DMF liées aux atomes d'uranium (calc.: 20,5%). Puis, on note la présence d'un petit palier jusqu'à 330°C. Après celui-ci, la structure s'effondre entre 330 et 420°C. La masse restante a été attribuée à l'oxyde d'uranium  $U_3O_8$  (obs.: 39.8% et calc.: 39,4%). Cette décomposition thermique est très similaire à celle de la phase U(iso)<sub>2</sub>(DMF).



Figure III-23 Etude de la décomposition thermique sous air de la phase  $U_2(bdc)_4(DMF)_4$ . (haut) Courbe thermogravimétrique (10°C/min). (bas) Thermodiffraction sous air 5°C/min ( $\lambda_{Cu}$ ; 20 ; 5°C/min)).

La thermodiffraction du composé  $U_2(bdc)_4(DMF)_4$  a été effectuée de 40 à 800°C (Figure III-23). Les pics de Bragg associés à la phase  $U_2(bdc)_4(DMF)_4$  sont conservés jusqu'à

240°C avec une diminution de leurs intensités à partir de 200°C. Entre 260 et 380°C, une phase très mal cristallisée est présente. Une recherche dans la base de données PDF ne permet pas son authentification. De plus, compte tenu de sa faible cristallinité, aucune détermination de la maille n'a été tentée. Au-delà de 380°C, l'oxyde d'uranium  $\alpha$ -U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> apparait (PDF: 47-1493).

# III.2.4 Le composé [U<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(bdc)<sub>6</sub>]

# 1) Synthèse du composé [U<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(bdc)<sub>6</sub>]

La phase  $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]$  se forme à des températures relativement faibles lorsque des molécules d'eau sont ajoutées au milieu réactionnel. L'obtention de cette phase sous forme pure est assez aisée (Tableau III-3). En revanche, il est beaucoup plus difficile d'obtenir des monocristaux ayant une taille suffisante pouvant être analysés par DRX. La majorité des synthèses conduisent à l'obtention d'un solide pulvérulent (majoritairement des cristallites <3 µm). L'observation de ces solides au microscope électronique à balayage montre une très grande disparité de taille de cristallite (Figure III-21). L'analyse très attentive à la loupe binoculaire de l'ensemble des solides synthétisés a permis d'obtenir quelques monocristaux plus grands que la moyenne (~100 µm) permettant la résolution structurale. Afin de maîtriser la croissance des cristaux de cette phase, le temps de synthèse a été augmenté (une semaine), mais ce paramètre n'a pas eu d'influence significative.

Tableau III-3 Protocole de synthèse de la phase [U<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(bdc)<sub>6</sub>].

Source métallique	Ligand	Solvant	H <sub>2</sub> O	Température	Temps	Rendement
UCl <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> -bdc	DMF	20I			
0,1g	0,043g	4 mL	50 μL	120°C	36h	45%
0,26 mmol	0,26 mmol	51 mmol	1,00 1111101			

Dans la chimie des MOF, les synthèses dites « modulées » ont récemment été développées. Cette technique consiste à ajouter un excès de ligand monocarboxylate au milieu réactionnel. Celui-ci, *via* la compétition entre les ligands, va permettre de ralentir la nucléation de la phase désirée et ainsi favoriser la croissance cristalline. Généralement les ligands monocarboxylates utilisés sont l'acide benzoïque<sup>[36]</sup>, l'acide formique<sup>[37]</sup>, l'acide acétique<sup>[38]</sup> et l'acide dodécanoïque<sup>[38]</sup>.



Figure III-24 Clichés MEB de synthèses effectuées avec l'ajout d'acide benzoïque au milieu réactionnel. De gauche à droite : un rapport U/H-Bz de 0, 10 et 30.

Suivant cette stratégie, des synthèses ont été effectuées avec l'ajout d'acide benzoïque (H-Bz) au milieu réactionnel avec des rapports H-Bz/U allant de 1 à 30. Après observation au microscope électronique à balayage (Figure III-24), il a été noté que l'ajout d'acide benzoïque permettait effectivement de faire croitre légèrement les cristaux (<3  $\mu$ m  $\rightarrow$  10  $\mu$ m). Il est également important de noter que la dimension des cristaux est beaucoup plus homogène lorsqu'un excès d'acide benzoïque est introduit dans le mélange réactionnel (Figure III-24).

## 2) Description structurale du composé [U<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(bdc)<sub>6</sub>]

La structure cristalline de la phase  $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]$  a été déterminée à l'aide du diffractomètre monocristal Bruker APEX DUO équipé d'une micro source. Le monocristal analysé est issu d'une synthèse sans ajout d'acide benzoïque. Les données cristallographiques indiquent que le solide cristallise dans un réseau cubique à faces centrées (groupe d'espace : *Fm*-3*m*; n°225) avec le paramètre de maille a = 21,5151(11) Å et un volume V = 9959,3(9)Å<sup>3</sup>. Les données cristallographiques complètes sont présentes en annexes.

Le composé  $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]$  présente un arrangement tridimensionnel constitué de briques hexamériques connectées entres elles par les ligands téréphtalates. Cette structure présente de nombreuses similarités avec un des composés de type MOF les plus étudiés : UiO-66<sup>[39]</sup> à base de zirconium. La brique hexamérique présente dans la structure à base d'uranium est construite à partir de six atomes d'uranium (U1) se trouvant sur un seul site cristallographique indépendant (position de Wyckoff 24e) (Figure III-25). Les six atomes d'uranium s'arrangent suivant un octaèdre parfait (symétrie ponctuel O<sub>h</sub>). Dans cet assemblage, l'environnement de chaque centre métallique est composé de neuf atomes d'oxygène issus soit de groupements oxo, hydroxo ou aquo. Le polyèdre défini par les atomes d'oxygène est un antiprisme à base carrée monocappé. Les quatre atomes d'oxygène  $\mu_3$  appartenant au plan carré non cappé (O2) sont partagés entre trois atomes d'uranium. Pour respecter la neutralité de la charge, ces atomes cristallographiquement équivalents sont de nature chimique différente. Deux d'entre eux correspondent à des groupements  $\mu_3$ -oxo et les

deux autres à des groupements  $\mu_3$ -hydroxo. La base carrée cappée est composée de quatre atomes d'oxygène (O11) cristallographiquement (position de Wyckoff 96j) et chimiquement équivalents. Ils appartiennent à quatre pinces carboxylates issues de ligands téréphtalates distincts et sont distants de 2,367(6) Å de l'atome d'uranium. Le neuvième atome d'oxygène (Ow1) est une molécule d'eau terminale située à 2,657(17) Å du centre métallique.



Figure III-25 a) Vue de l'environnement de l'atome d'uranium U1 dans le composé
[U<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(bdc)<sub>6</sub>]. b) Illustration du cœur de type U<sub>6</sub>O<sub>8</sub>. Les ellipsoïdes orange montrent la forte agitation des atomes d'oxygène μ<sub>3</sub>. c) et d) Vue de l'assemblage [U<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(COO)<sub>12</sub>].

L'atome d'oxygène  $\mu_3$  (O2) est attribué de manière statistique soit à un groupement oxo soit à un groupement hydroxo. Compte tenu de la haute symétrie de la structure (*Fm-3m*), il n'est pas possible de les distinguer par diffraction des rayons X. De ce fait, seule la position moyenne entre les  $\mu_3$ -hydroxo et les  $\mu_3$ -oxo est observée. Ainsi, l'atome O2 est distant de l'atome d'uranium de 2,314(9) Å et présente un facteur de déplacement atomique élevé (Figure III-25 b) et c)). Une telle configuration est également observée sur les briques Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub> présente dans le composé UiO-66<sup>[39]</sup>. Cette situation est aussi rencontrée dans la brique hexamérique U<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub> présente dans le sulfate d'uranium tétravalent, décrite pour la première fois par Lundgren en 1953<sup>[40]</sup>. Pour les composés contenant une brique hexamérique U<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub> et cristallisant dans des symétries plus basses, un contraste des liaisons U-O est observé avec des distances U-( $\mu_3$ -oxo) variant entre 2,20 et 2,27 Å et des distances U-( $\mu_3$ hydroxo) oscillant entre 2,40 et 2,50 Å<sup>[8,41-43]</sup>. L'assemblage des unités hexamériques  $[U_6O_4(OH)_4]$  s'effectue par l'intermédiaire de douze ligands téréphtalates. Les deux fonctions carboxylates du ligand adoptent un mode de coordination de type bidentate (*syn-syn*). Ainsi chaque ligand téréphtalate est lié à quatre atomes d'uranium. Suivant ce mode de connexion, une structure tridimensionnelle est formée (Figure III-26). Il peut être considéré comme un réseau de type cubique à faces centrées dont les nœuds sont les centres de gravité de l'assemblage des briques hexamériques. De ce fait, deux types de cavités sont formés, l'une octaédrique et l'autre tétraédrique. Le diamètre des pores des cavités octaédriques a été estimé à 8,1 Å et celui des cavités tétraédriques à 7 Å. Lors de la résolution de la structure, de nombreux résidus sont observés dans ces cavités, mais il n'est pas possible de les attribuer de manière claire.



Figure III-26 Représentation de la charpente hybride organique-inorganique [U<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(bdc)<sub>6</sub>] délimitant des cavités octaédriques (sphère orange) et cavités tétraédriques (sphère jaune).

# 3) Quel est le contenu des cavités du composé [U<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(bdc)<sub>6</sub>]?

L'analyse du spectre infrarouge (Figure III-27) montre clairement la présence de molécules de DMF confinées à l'intérieur des cavités du composé  $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]$ . Le grand pic situé à 1651 cm<sup>-1</sup> est attribué à la vibration  $v_{(C=O)}$  des groupements amides. Les vibrations asymétriques  $v_{asym(COO)}$  et symétriques  $v_{sym(COO)}$  associées aux pinces carboxylates des ligands téréphtalates liés à l'uranium sont présentes respectivement à 1573 et 1383 cm<sup>-1</sup>. Le petit pic à 1500 cm<sup>-1</sup> est attribué aux vibrations  $v_{(C=C)}$  des cycles aromatiques. Entre 2700 et 3600 cm<sup>-1</sup>, une large bande d'absorption est observée contenant des maxima à 2865, 2933 et 3414 cm<sup>-1</sup>. La bande d'absorption centrée sur 3414 cm<sup>-1</sup> correspond aux vibrations  $v_{(O-H)}$  provenant des groupements hydroxo et des molécules d'eau liées aux atomes d'uranium. Les deux pics localisés à 2865 et 2933 cm<sup>-1</sup> peuvent être attribués aux vibrations  $v_{(C-H)}$  des molécules organiques (molécules de DMF et ligands téréphtalates).



Figure III-27 Spectre infrarouge du composé [U<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(bdc)<sub>6</sub>].

L'estimation du nombre de molécules de DMF confinées dans les cavités du composé  $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]$  a été déterminée à partir de l'analyse chimique élémentaire (Tableau III-4). Celle-ci indique la présence de dix molécules de DMF par brique hexamérique. De ce fait, la formule chimique du composé est  $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]$ ·10(DMF).

Tableau III-4 Résultats de l'analyse chimique élémentaire du composé [U<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(bdc)<sub>6</sub>].

Composé	Calc. N%	Calc. C%	Calc. H%	Obs. N%	Obs. C%	Obs. H%
$[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]$ ·10(DMF)	4,1	27,7	3,2	3,7	27,9	3,0

# 4) Décomposition thermique du composé [U<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(bdc)<sub>6</sub>]

La courbe ATG de la phase  $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]$ ·10(DMF) (Figure III-28) montre une perte de masse continue entre la température ambiante et 380°C. Cette perte de masse correspond au départ des molécules de DMF (obs.: 19,1%; calc.: 21,6%). Entre 420 et 440°C, une seconde perte de masse de 30,7% est observée, et correspond à la dégradation des ligands téréphtalates. La masse restante a été attribuée à l'oxyde d'uranium U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (obs.: 49,8% et calc.: 51,6%).



Figure III-28 Thermodiffraction (gauche ; 5°C/min ;  $\lambda_{Cu}$ ; 20) et analyse thermogravimétrique (droite ; 10°C/min) sous air du composé [U<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(bdc)<sub>6</sub>]·10(DMF).

La thermodiffraction de ce composé (Figure III-28) indique que les pics de Bragg associés à la phase  $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]$  persistent jusqu'à 140°C. Cependant, l'intensité des pics diminue lorsque la température augmente. Ce constat laisse penser que le départ des molécules de DMF entraine une amorphisation de la structure. De 120 à 400°C, le composé est complètement amorphe, puis se transforme en oxyde d'uranium  $\alpha$ -U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (PDF: 47-1493). Ce composé est beaucoup moins stable que le composé isotype UiO-66<sup>[39]</sup> (Zr) (stable jusqu'à 500°C). La faible stabilité thermique du composé à base d'uranium tétravalent peut être expliquée par la grande sensibilité de ce solide à l'oxydation.

# 5) Le composé [U<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(bdc)<sub>6</sub>]: un composé purement à base d'U<sup>IV</sup>?

Les briques de type  $U_6O_4(OH)_4$  peuvent être sujettes à une valence mixte. En effet dans la littérature, des exemples de briques hexamériques à valence mixte  $U^{IV}/U^{V[43]}$  mais aussi  $U^{III}/U^{IV[44]}$  ont été rapportés. Afin de vérifier le caractère tétravalent de la phase  $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]$ ·10(DMF), le composé a été analysé par spectroscopie de photoélectrons (XPS) et UV-visible.

Le spectre UV-visible (Figure III-29) est très différent de ceux observés pour les composés U(iso)<sub>2</sub>(DMF) et U<sub>2</sub>(bdc)<sub>4</sub>(DMF)<sub>4</sub>. Contrairement aux spectres présentés précédemment, les bandes d'absorption liées à l'uranium tétravalent présent au sein des briques hexamériques sont très mal définies. Il est néanmoins possible d'observer une large bande d'absorption localisée entre 600 et 700 nm. Celle-ci correspond aux transitions  ${}^{3}\text{H}_{4} \rightarrow {}^{3}\text{P}_{0}$ ,  ${}^{3}\text{H}_{4} \rightarrow {}^{1}\text{G}_{4}$ , et  ${}^{3}\text{H}_{4} \rightarrow {}^{1}\text{D}_{2}$ . Deux autres petites bandes d'absorption sont observées à 495 et 562 nm, elles peuvent être attribuées aux transitions  ${}^{3}\text{H}_{4} \rightarrow {}^{1}\text{I}_{6}$  et  ${}^{3}\text{H}_{4} \rightarrow {}^{3}\text{P}_{1}$ .



Figure III-29 Spectres UV-visible (gauche) et XPS (droite) du composé [U<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(bdc)<sub>6</sub>]·10(DMF).

Avant d'analyser le composé  $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]$ ·10(DMF) par XPS, les échantillons doivent subir une attaque par l'argon ionisé (Ar<sup>+</sup>) dans le but d'enlever la couche superficielle d'uranium oxydé à l'état hexavalent. Le spectre XPS (Figure III-29) montre deux types d'énergie de liaison de l'ordre de 380,4 et 391,3 eV correspondant respectivement à  $F_{7/2}$  et  $F_{5/2}$ . Ces deux valeurs d'énergie de liaison sont similaires aux spectres XPS observés dans l'uranium tétravalent<sup>[45-47]</sup>. Le couplage de ces deux analyses converge vers l'existence de la valence +4 pour l'uranium.

# III.2.5 Les composés U<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(bdc)<sub>2</sub>(DMF) et U<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(bdc)<sub>2</sub>(DEF)

# 1) Synthèse des composés U<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(bdc)<sub>2</sub>(DMF) et U<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(bdc)<sub>2</sub>(DEF)

Il a été observé lors de l'étude du système  $U^{IV}/H_2$ -bdc/DMF/H<sub>2</sub>O qu'une phase inconnue se formait à haute température lorsque le mélange initial contenait de l'eau. Pour un temps de réaction de 36 heures, le produit solide obtenu est sous forme pulvérulente. Dans le but de faire croitre cette phase, le temps de synthèse a été augmenté à 3, 5, 10 jours. Malheureusement, cette modification n'a pas permis d'améliorer la cristallinité du matériau (Figure III-30). Comme le révèle l'observation au microscope, la taille des cristallites reste inférieure à 2 µm. D'autres paramètres comme l'augmentation de la quantité des réactifs, l'ensemencement ou l'introduction de point de nucléation (ajout de verres rayés au sein du corps en téflon) ont été analysés dans le but de faire croitre des cristaux de la phase  $U_2O_2(bdc)_2(DMF)$ . Cette étude est restée sans succès.

Il a donc été entrepris de remplacer le DMF par un solvant très proche, le N,Ndiéthylformamide (DEF). La comparaison des diffractogrammes X des composés obtenus dans le DMF et le DEF (Tableau III-5; Figure III-31) indique une similitude de la structure des deux produits. Les cristallites issus des synthèses obtenues dans le DEF sont environ cinq fois plus grandes que celles obtenues dans le DMF (Figure III-30).



 $Figure \ III-30 \ Image \ MEB \ des \ phases \ U_2O_2(bdc)_2(DMF) \ (gauche) \ et \ U_2O_2(bdc)_2(DEF) \ (droite).$ 

Cependant, la faible taille des cristallites ne permet pas la détermination structurale sur un diffractomètre standard. En revanche, il serait possible d'analyser des cristaux de cette taille par diffraction sur microcristal à l'aide d'un faisceau synchrotron focalisé comme sur la ligne synchrotron ID13 de l'ESRF<sup>[48]</sup>.

Tableau III-5 Protocole de synthèse optimisé de la phase U<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(bdc)<sub>2</sub>(X) ou X=DEF ou DMF.

Source métallique	Ligand	Solvant	H <sub>2</sub> O	Température	Temps	Rendement
UCl <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> -bdc	DMF ou DEF	30 uI			
0,1g	0,043g	4 mL	1.66 mmol	150°C	36h	50%
0,26 mmol	0,26 mmol	51 mmol	1,00 1111101			



 $\label{eq:comparation} Figure \,\,III-31 \,\,Comparaison \,\,des \,\,diffractogrammes \,\,de \,\,la \,\,phase \,\,U_2O_2(bdc)_2(DMF) \,\,(rouge) \,\,et \,\,de \,\,la \,\,phase \,\,U_2O_2(bdc)_2(DEF) \,\,(noir).$ 

## 2) Détermination du modèle structural de la phase U<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(bdc)<sub>2</sub>(DMF)

N'ayant pas pu obtenir des cristaux d'une taille suffisante, il a été décidé de résoudre à partir des données de diffraction des rayons par le solide polycristallin. Cette méthode de résolution nécessite d'avoir des données de haute qualité. De ce fait, le solide présentant la meilleure cristallinité (phase synthétisée dans le DEF) a été utilisé pour obtenir les données permettant la résolution du modèle structural. Compte tenu de la sensibilité à l'air de la phase étudiée, la préparation du porte échantillon est effectuée en boite à gants. Après avoir pris les précautions nécessaires pour limiter l'orientation préférentielle, le solide pulvérulent est placé sur un porte échantillon équipé d'un dôme l'isolant ainsi de l'atmosphère ambiante. Le diffractogramme a été obtenu sur le diffractomètre D8 du laboratoire en utilisant les conditions d'enregistrement suivantes : collecte sur le domaine angulaire de 5 à 110° (20) par pas de  $0.02^{\circ}$  en comptant 3 secondes par pas.

Le diffractogrammme collecté a été indexé avec succès dans une maille monoclinique de groupe d'espace C2/c (n°15). Les paramètres de maille (a = 25,5815(18) Å, b = 11,3799(7) Å, c = 8,1831(5) Å,  $\beta = 99,97(3)^\circ$  et V = 2346,2(3) Å<sup>3</sup>) ont été affinés à l'aide d'un algorithme Le Bail<sup>[49]</sup> implanté dans le programme Fullprof avec un bon facteur d'accord ( $R_p = 0,034$ ,  $R_{wp} = 0,047$  and  $\chi^2 = 0,036$ ). Les paramètres de maille de la phase  $U_2O_2(bdc)_2(DEF)$  sont relativement proches d'une phase connue avec le zirconium, le MIL-140a<sup>[50]</sup>. Malheureusement, compte tenu de la qualité des données et surtout de la présence d'atomes lourds, les méthodes directes (EXPO<sup>[51]</sup>) se sont avérées infructueuses. Il a donc été choisi d'utiliser les méthodes fonctionnant dans l'espace direct (FOX<sup>[52]</sup>) pour déterminer la position des ligands téréphtalates et des atomes d'uranium et d'oxygène. L'analyse des cartes de Fourier n'a pas permis de localiser les molécules de DEF. L'affinement de Rietveld<sup>[53]</sup> de ce modèle n'est pas stable en raison d'un fort contraste entre les éléments légers (C, O, H, N) et lourd (U). De ce fait, les distances entre les atomes n'auront pas d'écart type au cours de la description qui suivra. Dans un souci de prudence vis-à-vis des distances interatomiques, il a été choisi de donner les valeurs des distances avec une précision de 0,01 Å.

#### 3) Description du modèle structural des phases U<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(bdc)<sub>2</sub>(DEF)

Le modèle structural partiel de la phase  $U_2O_2(bdc)_2(DEF)$  a été obtenu à partir des données de diffraction des rayons X par le solide polycristallin. Il est indispensable de parler de modèle partiel car la description qui suit ne traitera pas de la molécule de DEF, laquelle n'a pas pu être localisée dans la structure.

 $U_2O_2(bdc)_2(DEF)$  est composée La phase d'un seul atome d'uranium cristallographiquement indépendant. L'environnement de l'atome d'uranium est composé de sept atomes d'oxygène, dont trois sont des ponts  $\mu_3$ -oxo et quatre proviennent de pinces carboxylates (Figure III-32). Les groupements  $\mu_3$ -oxo se situent à une distance allant de 2,18 à 2,31 Å par rapport au centre métallique. Ces atomes d'oxygène  $\mu_3$ -oxo lient chacun trois atomes d'uranium de manière à générer une chaine infinie 1D suivant l'axe c. Outre la présence des ponts oxo, quatre atomes d'oxygène provenant chacun d'un ligand téréphtalate distinct viennent compléter la sphère de coordination de l'atome d'uranium. Les distances entre les atomes d'oxygène carboxyles et l'atome d'uranium sont plus longues que les distances U-( $\mu_3$ -oxo). Elles oscillent entre 2,36 et 2,42 Å.



Figure III-32 Vue de l'environnement des atomes d'uranium au sein d'une chaine UO(COO). Les atomes U sont en vert, les atomes O  $\mu_3$  en orange, les atomes O carboxyles en rouge et C en gris.

L'arrangement des atomes d'uranium s'effectue suivant une chaine en zig-zag, dans laquelle chaque atome d'uranium est lié à deux atomes d'uranium *via* deux ponts  $\mu_3$ -oxo et à deux autres *via* un seul pont  $\mu_3$ -oxo (Figure III-32). Les atomes d'uranium liés par deux ponts  $\mu_3$ -oxo sont légèrement plus proches que les atomes d'uranium liés par un seul pont  $\mu_3$ -oxo (3,66 et 3,77 Å contre 4,10 Å).

Chaque chaine est reliée à six autres chaines *via* les ligands téréphtalates adoptant deux modes différents de connexion (Figure III-33). Le premier mode s'effectue selon l'axe *b*, et correspond aux ligands téréphtalates liants les chaines entre elles de manière à former une couche dans le plan (*b*, *c*). Chaque pince carboxylate lie deux atomes d'uranium partageant deux ponts  $\mu_3$ -oxo. Un second mode de connexion est observé pour les ligands téréphtalates orientés suivant les directions [110] et [-110]. Contrairement aux ligands téréphtalates se propageant selon la direction [010], les pinces carboxylates des ligands téréphtalates dirigés selon les directions [110] et [-110] lient deux atomes d'uranium partageant un seul pont  $\mu_3$ -oxo.



Figure III-33 (centre) Vue du modèle structurale UO(bdc) selon l'axe c. (gauche) Vue de la connexion entre les chaines suivant la direction [110]. (droite) Vue de la connexion entre les chaines suivant la direction [010].

Les chaines d'atomes d'uranium liés entre eux par des ponts  $\mu_3$ -oxo sont connectées les unes aux autres par les ligands téréphtalates, de manière à générer un réseau tridimensionnel constitué de tunnels triangulaires. Il est important de noter que la condensation des atomes d'uranium tétravalent sous forme de chaine infinie  $[UO]_n^{2n+}$  n'avait jamais été observée dans la littérature. En effet, l'unique chaine d'uranium tétravalent est celle formée à partir de ponts hydroxo  $[U(OH)_2]_n^{2n+}$  observée dans un sulfate d'uranium  $U(OH)_2SO_4$  obtenue en condition hydrothermale<sup>[54]</sup>.

#### 4) Qu'est-ce qui complète la coordinance des atomes d'uranium?

Dans le modèle partiel obtenu à partir des données DRX par le solide polycristallin, il existe un seul atome d'uranium cristallographiquement indépendant adoptant une coordinance VII. Un tel environnement ne satisfait pas le cristallochimiste des actinides. L'uranium tétravalent est connu pour adopter une coordinance d'au moins VIII. Il est donc légitime de penser que la sphère de coordination est complétée par une molécule. Afin de respecter la neutralité de la charge du composé, les deux hypothèses les plus probables sont la présence d'une molécule d'eau ou d'une molécule de solvant (DEF ou DMF).

L'analyse par spectroscopie infrarouge du composé permet de trancher entre ces deux hypothèses. Les spectres IR des composés synthétisés dans le DMF et dans le DEF, sont très similaires (Figure III-34). Les bandes d'absorption présentes à 1629 et 1636 cm<sup>-1</sup> correspondent respectivement aux vibrations  $v_{(C=O)}$  des groupements amides du DMF et du DEF. Les vibrations  $v_{(C-H)}$  associées aux molécules de DMF (ou DEF) sont observées autour de 2950 cm<sup>-1</sup>. Il est important de noter que les vibrations  $v_{(C=O)}$  des groupements amides sont déplacées d'environ 35 cm<sup>-1</sup> par rapport aux vibrations observées pour les molécules de DMF (ou DEF) libres (~1670 cm<sup>-1</sup>).



Figure III-34 (gauche) Spectres infrarouge des composés U<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(bdc)<sub>2</sub>(DMF) (rouge) et U<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(bdc)<sub>2</sub>(DEF) (noir). (droite) Spectres UV-visible des composés U<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(bdc)<sub>2</sub>(DMF) (rouge) et U<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(bdc)<sub>2</sub>(DEF) (noir).

Ce constat a déjà été observé pour le composé  $U_2(bdc)_4(DMF)_4$  dans lequel l'atome d'oxygène du DMF fait partie de la sphère de coordination du métal. Cette observation laisse suggérer que les molécules de DMF (ou de DEF) sont liées aux atomes d'uranium. Chaque spectre infrarouge montre également une grande bande d'absorption située autour de 1380 cm<sup>-1</sup> correspondant aux vibrations symétriques ( $v_{sym}(COO)$ ) des pinces carboxylates des ligands téréphtalates. Les vibrations  $v_{asym}(COO)$  sont localisées aux alentours de 1545 cm<sup>-1</sup>. La bande d'absorption associée aux vibrations  $v_{(C=C)}$  des cycles benzéniques des ligands téréphtalates est située à 1505 cm<sup>-1</sup> pour les deux composés. Les vibrations  $v_{(O-H)}$  associées aux groupements hydroxo et aquo ne sont pas observées sur le spectre infrarouge. Cette dernière observation vient étayer une formule chimique de type UO(bdc)(DMF)<sub>x</sub>.

Le spectre UV-visible (Figure III-34) est relativement proche de celui du composé avec la brique  $[U_6O_4(OH)_4]$ . Il est plutôt mal défini, mais reste caractéristique des composés à base d'uranium tétravalent. Une large bande d'absorption est observée entre 600 et 700 nm, celle-ci correspond aux transitions  ${}^{3}H_4 \rightarrow {}^{3}P_0$ ,  ${}^{3}H_4 \rightarrow {}^{1}G_4$ , et  ${}^{3}H_4 \rightarrow {}^{1}D_2$ . Une petite bande assez large est observée à 565 nm, elle est attribuée à la transition  ${}^{3}H_4 \rightarrow {}^{3}P_1$ .

Les résultats de l'analyse élémentaire (Tableau III-6) indiquent que la formule du composé est  $U_2O_2(bdc)_2(DMF)$  (synthèse dans DMF) et  $U_2O_2(bdc)_2(DEF)$  (synthèse dans DEF).

Composé	N%	С%	Н%
UO(bdc)(DMF) <sub>x</sub> observé	1,72	25,02	1,72
UO(bdc)(DMF) calculé	2,85	22,40	2,24
U2O2(bdc)2(DMF) calculé	1,54	25,08	1,65
UO(bdc)(DEF) <sub>x</sub> observé	1,47	27,16	2,03
UO(bdc)(DEF) calculé	2,72	30,05	2,89
U2O2(bdc)2(DEF) calculé	1,49	26,89	2,02

Tableau III-6 Résultats des analyses élémentaires des composés U2O2(bdc)2(DMF) et U2O2(bdc)2(DEF)

Il vient d'être montré que les molécules de DMF (ou de DEF) venaient compléter la sphère de coordination des atomes d'uranium. L'analyse chimique révèle la présence d'une demi molécule de DMF (ou de DEF) par atome d'uranium. De ce fait, il est probable que chaque molécule de DMF (ou de DEF) soit partagée par deux atomes d'uranium. L'atome d'oxygène issu du groupement amide du DMF (ou DEF) serait alors en coordination  $\mu_2$ . Ce mode de coordination pour les molécules de DMF est assez rare. Il existe néanmoins quelques exemples de  $\mu_2$  dans la chimie des lanthanides<sup>[55–60]</sup>. Des exemples avec un mode de coordination plus élevé existent également comme le mode  $\mu_3$  avec le potassium<sup>[61]</sup>, le cuivre<sup>[62,63]</sup>, le mercure<sup>[64,65]</sup>, le rubidium<sup>[66,67]</sup>.

Au regard des conditions stériques, un seul site cristallographique semble propice à l'accueil des molécules de DMF (ou DEF) qui seraient autour d'une position générale (Figure III-35). Afin de respecter le rapport U/DMF(ou DEF) de 2, le taux d'occupation de ce site doit être de 0,5. Ce taux d'occupation réduit explique peut-être l'absence de résidu sur les cartes de Fourier.



Figure III-35 Illustration de l'hypothèse selon laquelle les molécules de DMF seraient pontantes de deux atomes d'uranium. Les atomes U sont en vert, les atomes μ<sub>3</sub>-O en orange, les atomes O de pinces carboxylates en rouge et C en gris.

# 5) Décomposition thermique des composés U<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(bdc)<sub>2</sub>(DMF) et U<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(bdc)<sub>2</sub>(DEF)

Les courbes issues de l'analyse thermogravimétrique des phases  $U_2O_2(bdc)_2(DMF)$  et  $U_2O_2(bdc)_2(DEF)$  sont très similaires (Figure III-36). Dans un premier temps, chacun des composés subit une perte de masse continue entre 20 et 350°C, laquelle correspond au départ des dérivés formamides. Pour le composé à base de DMF, la perte observée est de 7,9 % et pour celui avec le DEF, elle est de 10,2%. Les pertes de masse observées sont en parfait accord avec les valeurs théoriques (calc.<sup>(DMF)</sup>: 8%; calc.<sup>(DEF)</sup>:10,7%). Pour chacun des composés, une seconde perte de masse est observée entre 350 et 430°C, et correspond à l'effondrement de la structure. Au-delà de 430°C, un plateau est observé. Cette masse résiduelle correspond à l'oxyde d'uranium  $U_3O_8$  (calc.<sup>(DMF)</sup>: 61,7% et obs.<sup>(DMF)</sup>: 60,9%; calc.<sup>(DEF)</sup>: 60,0% et obs.<sup>(DEF)</sup>: 59,4%).



Figure III-36 (gauche) Analyse thermogravimétrique sous air des phases  $U_2O_2(bdc)_2(DEF)$  et  $U_2O_2(bdc)_2(DMF)$  (10°C/min). (droite) Thermodiffraction sous air du composé  $U_2O_2(bdc)_2(DEF)$ ( $\lambda_{Cu}$ ; 20; 5°C/min).

La thermodiffraction du composé  $U_2O_2(bdc)_2(DEF)$  (Figure III-36) montre que les pics de Bragg associés à la phase persistent jusqu'à 300°C. Cependant, l'intensité des pics diminue. Ce constat laisse penser que le départ des molécules de DEF entraine une amorphisation de la structure. Aux alentours de 320°C, l'oxyde d'uranium  $\alpha$ -U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> commence à cristalliser (PDF: 47-1493).

# III.2.6 Bilan du système UCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>-bdc/DMF/H<sub>2</sub>O

L'étude du système UCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>-bdc/DMF/H<sub>2</sub>O en condition solvothermale a révélé une grande richesse cristallochimique, puisque cinq nouvelles phases ont été synthétisées en fonction de la température (entre 100°C et 150°C) et des rapports H<sub>2</sub>O/U (de 0 à 30) et H<sub>2</sub>-bdc/U (de 1 à 4) (Figure III-37).

Trois nouveaux composés, dont deux polymorphes  $U_2Cl_3(bdc)_2(DMF)_4$  et le solide  $U_2(bdc)_4(DMF)_4$ , sont obtenus à partir de mélanges réactionnels anhydres. Le paramètre de synthèse régissant majoritairement l'apparition de ces phases est la température. Lorsqu'elle est élevée (>130°C), la formation de la phase  $U_2(bdc)_4(DMF)_4$  est favorisée. Les deux phases polymorphes cristallisent plutôt à basse température (100 à 120°C). Il semble important de noter que les polymorphes obtenus à plus basse température, contiennent un atome de chlore dans la sphère de coordination des atomes d'uranium, alors qu'il est absent dans la phase synthétisée à haute température. Cette observation laisse penser que le départ des atomes de chlore présents dans la sphère de coordination du précurseur métallique (UCl<sub>4</sub>) est favorisé par le chauffage. Il a également été observé que l'augmentation du rapport H<sub>2</sub>-bdc/U permet de favoriser l'obtention de la phase  $U_2(bdc)_4(DMF)_4$ . Ce constat est assez logique au regard du rapport bdc/U présent dans les phases obtenues en l'absence d'eau dans le mélange de départ.





En présence de molécules d'eau, deux nouvelles phases ont été identifiées. La première est construite à partir de briques hexamériques de type  $[U_6O_4(OH)_4]$ , celles-ci sont le fruit de la condensation de six atomes d'uranium liés entre eux par quatre ponts hydroxo et quatre ponts oxo. Le domaine d'existence de cette phase est assez large, puisqu'il s'étend de

110 à 130°C pour des rapports H<sub>2</sub>O/U allant de 2 à 10. Cette phase se forme également à des températures plus élevées mais uniquement lorsque le rapport H<sub>2</sub>O/U est supérieur à 8. Lors des synthèses effectuées à des températures de l'ordre de 150°C et pour des rapports H<sub>2</sub>O/U plutôt faibles (entre 2 et 6), la phase U<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(bdc)<sub>2</sub>(DMF) construite à partir de chaine infinie [UO] est formée. Cette phase résulte d'un degré de condensation plus élevé que celui de la phase [U<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(bdc)<sub>6</sub>], puisque les atomes d'uranium forment des chaines infinies composées uniquement de groupement  $\mu_3$ -oxo. Il a donc été montré que l'élévation de la température favorisait la réaction d'oxolation (U-O-U). La condensation maximale de l'uranium tétravalent, se réalise avec la formation du dioxyde d'uranium (UO<sub>2</sub>). Elle débute lorsque le rapport H<sub>2</sub>O/U dépasse 15 et est totale lorsque H<sub>2</sub>O/U = 30.

Deux phases, très proches des solides  $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]$  et  $U_2O_2(bdc)_2(DMF)$ d'un point de vue structural, sont rapportées dans la littérature des téréphtalates de zirconium: UiO-66 et MIL-140. Le paramètre de synthèse régissant la formation du UiO-66 et du MIL-140 est la température. Son influence a également été observée dans le système UCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>bdc/DMF/H<sub>2</sub>O avec un décalage vers de plus basses températures pour l'uranium. La brique inorganique  $[M^{IV}_6O_4(OH)_4]$  est formée aux alentours de 120°C pour le zirconium<sup>[39]</sup> et pour l'uranium. La chaine  $[M^{IV}O]$  est obtenue à 220°C avec le zirconium<sup>[50]</sup> contre 150°C pour la chaine [UO]. Dans le cas du système UCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>-bdc/DMF/H<sub>2</sub>O, l'influence du rapport H<sub>2</sub>O/U régit également la nature chimique du solide final. Ce constat n'avait pas été mis en avant dans la chimie du zirconium, car les synthèses du MIL-140 et du UiO-66 sont exclusivement effectuées dans le DMF sans ajout d'eau, d'après les informations de la littérature.

# III.3 Comparaison des systèmes UCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>-bdc/DMF/H<sub>2</sub>O et Th/H<sub>2</sub>bdc/DMF/H<sub>2</sub>O

Lors de l'étude du système UCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>-bdc/DMF/H<sub>2</sub>O, il a été possible de synthétiser cinq nouvelles phases de compositions chimiques et de topologies très variées. Il a également été montré l'influence du rapport H<sub>2</sub>O/U et de la température sur la condensation des atomes d'uranium menant à la formation d'assemblages hexanucléaires discrets de type  $[U_6O_4(OH)_4]$  ou des chaines infinies  $[U(\mu_3-oxo)]$ . Une question reste alors en suspens : en est-il de même avec d'autres actinides tétravalents et notamment avec le thorium?

Cette partie réunit les différentes phases obtenues durant l'étude systématique du système Th/H<sub>2</sub>-bdc/DMF/H<sub>2</sub>O. Puis, une discussion autour de la comparaison des systèmes  $An^{IV}/H_2$ -bdc/DMF/H<sub>2</sub>O (où  $An^{IV} = U^{IV}$  et Th<sup>IV</sup>) conclura cette partie.

# III.3.1 Diagramme de phase du système Th/H<sub>2</sub>-bdc/DMF/H<sub>2</sub>O

Sur le même principe de l'étude du système UCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>-bdc/DMF/H<sub>2</sub>O, il a été entrepris de déterminer la nature des phases rencontrées dans le système Th/H<sub>2</sub>-bdc/DMF/H<sub>2</sub>O, ainsi que leurs domaines d'existence. Pour ce faire, le protocole consistait à préparer sous atmosphère ambiante un mélange de nitrate de thorium pentahydraté (0,2 g; 0,35 mmol), d'acide téréphtalique (de 0,03 g soit 0,17 mmol à 0,23 g soit 1,4 mmol), de DMF (de 0 à 5 mL soit de 0 à 62 mmol) et d'eau distillée (de 0 à 5 mL soit de 0 à 277 mmol) dans une bombe hydrothermale de type Parr en Téflon (23 mL), puis de faire chauffer ce mélange durant 36 heures à des températures allant de 120 à 150°C. Contrairement aux manipulations effectuées avec l'uranium tétravalent, la préparation des mélanges initiaux a été réalisée sous air puisqu'il n'est pas nécessaire de prévenir le changement d'état d'oxydation du thorium.



Figure III-38 Diagramme de composition du système Th/H<sub>2</sub>-bdc/DMF/H<sub>2</sub>O.

Après l'examen attentif des diffractogrammes RX, les domaines d'existence des différentes phases ont été reconstitués (Figure III-38). Le composé  $[Th_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]$  est la phase prédominante du système Th/H<sub>2</sub>-bdc/DMF/H<sub>2</sub>O, et est présent dès l'ajout d'eau au milieu réactionnel. Cependant pour les synthèses effectuées en condition purement hydrothermale (milieu aqueux), la phase Th(bdc)<sub>2</sub> cristallise également. En l'absence d'eau, la phase  $[Th_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]$  est présente pour des rapports H<sub>2</sub>-bdc/Th faible. Lorsque le rapport H<sub>2</sub>-bdc/Th est supérieur à 3, la phase Th<sub>2</sub>(bdc)<sub>4</sub>(DMF)<sub>4</sub> est obtenue pure. Lors des synthèses effectuées exclusivement dans le DMF avec des rapports H<sub>2</sub>-bdc/Th de 1 à 2, la

proportion entre les phases  $Th_2(bdc)_4(DMF)_4$  et  $[Th_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]$  est dépendante de la température de synthèse.

Contrairement au système U<sup>IV</sup>/H<sub>2</sub>-bdc/DMF/H<sub>2</sub>O, la formation de l'oxyde de thorium ThO<sub>2</sub> n'est pas observée, quel que soit le rapport H<sub>2</sub>O/Th (H<sub>2</sub>-bdc/Th= 1). Néanmoins il a été noté que pour des rapports H<sub>2</sub>-bdc/Th inférieurs à 0,5, un mélange entre la phase  $[Th_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]$  et ThO<sub>2</sub> pouvait être observé.

# **III.3.2** Le composé Th(bdc)<sub>2</sub>

#### 1) Synthèse du composé Th(bdc)<sub>2</sub>

L'étude du système Th/H<sub>2</sub>-bdc/DMF/H<sub>2</sub>O a montré qu'une phase de formule Th(bdc)<sub>2</sub> était obtenue lorsque le mélange initial ne contenait pas ou peu de DMF et était chauffé audelà de 130°C. Lors des synthèses effectuées avec un rapport H<sub>2</sub>-bdc/Th de 1, la phase n'est pas obtenue pure. Suivant ces conditions de synthèse, la phase  $[Th_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]$ cristallise également. Durant les essais effectués dans le but d'obtenir la phase Th(bdc)<sub>2</sub> pure, il a été constaté que l'augmentation du rapport H<sub>2</sub>-bdc/Th favorisait la formation de la phase Th(bdc)<sub>2</sub>. Ce constat est assez logique puisque ce rapport est de 2 dans la phase Th(bdc)<sub>2</sub> contre 1 dans  $[Th_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]$ . Les conditions de synthèse permettant l'obtention de la phase Th(bdc)<sub>2</sub> sont répertoriées dans le Tableau III-7.

Tableau III-7 Protocole de synthèse optimisé de la phase Th(bdc)<sub>2</sub>.

Source métallique	Ligand	Solvant	Température	Temps	Rendement
Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> -bdc	H <sub>2</sub> O			
0,2 g	0,15 g	5 ml	150°C	36h	75%
0,35 mmol	0,9 mmol	277 mmol			

Suivant ce protocole de synthèse, la phase  $Th(bdc)_2$  peut cristalliser en présence d'acide téréphtalique. Il est nécessaire de rincer le produit de synthèse avec du DMF pour dissoudre l'acide carboxylique n'ayant pas réagi et ainsi obtenir la préparation monophasée. La microscopie électronique révèle que la phase  $Th(bdc)_2$  cristallise sans forme bien définie. Ces cristallites ont une taille d'environ 150 µm.



Figure III-39 Clichés MEB de la phase Th(bdc)<sub>2</sub>.

#### 2) Description structurale du composé Th(bdc)<sub>2</sub>

La structure cristalline de Th(bdc)<sub>2</sub> a été déterminée au laboratoire par la diffraction des rayons X par le monocristal à l'aide du diffractomètre Bruker APEX DUO. L'analyse des donnés cristallographiques indique que ce solide cristallise dans une maille monoclinique (groupe d'espace: C2/c; n°15) avec les paramètres de mailles suivants: a = 11,5931(2) Å, b =18,0521(3) Å, c = 9,1948(2) Å,  $\beta = 114,457(1)^{\circ}$  et V = 1751,62(6) Å<sup>3</sup>. Les données cristallographiques complètes sont données en annexes.

La phase Th(bdc)<sub>2</sub> comporte un seul atome d'uranium cristallographiquement indépendant situé sur la position spéciale 4e (0, *y*, 1/4). L'environnement de cet atome est composé de huit atomes d'oxygène issus des groupements carboxylates bidentates provenant chacun de huit ligands téréphtalates (Figure III-40). Les atomes d'oxygène se placent à une distance allant de 2,358(3) à 2,439(3) Å de l'atome de thorium. Le polyèdre de coordination formé par ces atomes d'oxygène est un antiprisme à base carrée. Ce type d'arrangement a déjà été observé sur des carboxylates de thorium, notamment avec les ligands adamantane-1,3-dicarboxylate<sup>[68]</sup> et malonate<sup>[69]</sup>.



Figure III-40 Illustration de l'environnement du thorium dans la phase Th(bdc)<sub>2</sub>.

Cet arrangement conduit à la formation d'une chaine infinie de formule  $Th_2(COO)_8$ suivant l'axe *c*. Cette chaine est construite par l'alternance d'antiprismes à base carrée et de quatre ponts carboxylates. Au sein de cette chaine, les antiprismes à base carrée se font face *via* les plans carrés des polyèdres de coordination. Il en résulte que les atomes de thorium sont distants de leurs plus proches voisins de 4,6466(1) Å.

Comme les deux pinces carboxylates des ligands téréphtalates adoptent un mode de connexion bidentate, les ligands relient les chaines entre elles (Figure III-41). Plus précisément, chaque chaine est liée à six autres chaines en formant un réseau tridimensionnel qui laisse apparaître des tunnels triangulaires d'un diamètre d'environ 2,5 Å selon l'axe c.



Figure III-41 Illustration de la structure Th(bdc)<sub>2</sub> suivant les directions [001] (gauche) et [100] (droite).

L'analyse du spectre infrarouge (Figure III-42) montre clairement l'absence de molécules d'eau dans la structure. Aucune bande d'absorption n'est observée entre 2500 et 3600 cm<sup>-1</sup>. Les vibrations  $v_{asym(COO)}$  associées aux pinces carboxylates des ligands téréphtalates sont localisées à 1551 cm<sup>-1</sup>. La bande d'absorption centrée sur 1392 cm<sup>-1</sup> correspond aux vibrations  $v_{sym(COO)}$  des fonctions carboxylates. Le pic à 1500 cm<sup>-1</sup> correspond aux vibrations  $v_{cm}$  des cycles aromatiques. Un très léger pic est également observé à 1661 cm<sup>-1</sup>, et est attribué aux vibrations  $v_{(C=O)}$  du DMF (utilisé pour le lavage du produit).



Figure III-42 Spectre infrarouge du composé Th(bdc)<sub>2</sub>.

## 3) Comportement thermique du composé Th(bdc)<sub>2</sub>

Le comportement du composé  $Th(bdc)_2$  a été étudié sous air par analyse thermogravimétrique et thermodiffraction des rayons X.

La courbe ATG (Figure III-43) montre que le composé est extrêmement stable en température puisqu'il ne subit pas de perte de masse avant 500°C. Entre 500 et 550°C, une perte de masse de 52,1% est observée, elle correspond au départ des ligands téréphtalates de la structure. La masse restante a été attribuée à l'oxyde de thorium ThO<sub>2</sub> (obs.: 47,9% et calc.: 47,2%). L'expérience de thermodiffraction révèle que le composé est stable jusqu'à 480°C. Ensuite, il se transforme en oxyde de thorium ThO<sub>2</sub> (PDF: 42-1462). Cette stabilité thermique est remarquable pour un composé hybride organique-inorganique. En effet, la grande majorité des composés hybrides construits à partir de ligands carboxylates se détériorent avant 400°C. Il existe néanmoins dans la littérature quelques composés stables jusqu'à 500°C<sup>[39,70]</sup>. Le comportement thermique de ce composé peut être expliqué par la forte interaction entre les atomes d'oxygène et l'élément tétravalent en coordinance VIII. Cette résistance face à la décomposition thermique n'avait pas été observée sur les composés à base d'uranium. La raison pouvant expliquer cette différence de comportement est la grande sensibilité de l'U<sup>IV</sup> vis-à-vis de l'oxydation en U<sup>VI</sup> dans les conditions oxydantes de l'air.



Figure III-43 Etude du comportement thermique de la phase Th(bdc)<sub>2</sub>. (haut) Analyse thermogravimétrique sous air (10°C/min). (bas) Thermodiffraction sous air (5°C/min ;  $\lambda_{Cu}$ ; 20).

# III.3.3 Le composé Th<sub>2</sub>(bdc)<sub>4</sub>(DMF)<sub>2</sub>

# 1) Synthèse du composé Th<sub>2</sub>(bdc)<sub>4</sub>(DMF)<sub>2</sub>

Dans le système Th/H<sub>2</sub>-bdc/DMF/H<sub>2</sub>O, la phase Th<sub>2</sub>(bdc)<sub>4</sub>(DMF)<sub>4</sub> possède un large domaine d'existence. Elle est présente notamment lorsque les synthèses sont effectuées sans ajout d'eau au milieu réactionnel. Les conditions utilisées pour obtenir la préparation monophasée, constituée de cristaux collectables, sont répertoriées dans le Tableau III-8.

Source métallique	Ligand	Solvant	Température	Temps	Rendement	
Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> -bdc	DMF				
0,2 g	0,15 g	5 ml	130°C	36h	72%	
0,35 mmol	0,9 mmol	64 mmol				

Comme le montre les clichés MEB, les cristaux de la phase  $Th_2(bdc)_4(DMF)_4$  cristallisent sous la forme de plaquettes (Figure III-44).



Figure III-44 Clichés MEB de la phase Th<sub>2</sub>(bdc)<sub>4</sub>(DMF)<sub>2</sub>.

## 2) Description structurale du composé Th<sub>2</sub>(bdc)<sub>4</sub>(DMF)<sub>4</sub>.

La phase Th<sub>2</sub>(bdc)<sub>4</sub>(DMF)<sub>4</sub> est une phase isostructurale de la phase U<sub>2</sub>(bdc)<sub>4</sub>(DMF)<sub>4</sub> (page 137). Elle cristallise dans une maille monoclinique avec les paramètres a = 15,3843(2), b = 11,58720(10), c = 13,4949(2) Å et  $\beta = 101,7130(10)^{\circ}$  (C2/c; n°15) et de volume V = 2355,52(5) Å<sup>3</sup>. Les données cristallographiques complètes sont données en annexes.

Le composé  $Th_2(bdc)_4(DMF)_4$ contient un seul atome de thorium cristallographiquement indépendant, dont l'environnement est composé de dix atomes d'oxygène. Huit atomes d'oxygène proviennent de pinces carboxylates chélatantes. Ces atomes sont distants de l'atome de thorium de 2,500(2) à 2,563(2) Å. Ces distances sont légèrement plus longues que les distances O-U rencontrées dans le composé isostructural avec l'uranium (entre 2,4552(14) et 2,5194(15) Å). La sphère de coordination de l'atome de thorium est complétée par deux atomes d'oxygène provenant de deux molécules de DMF. La distance entre le thorium et les atomes d'oxygène appartenant aux molécules de DMF est plus courte (2,406(2) Å).

Finalement, il en résulte alors que les atomes de thorium sont liés les uns aux autres par l'intermédiaire des ligands téréphtalates, créant ainsi un réseau hybride bidimensionnel. Ces couches [Th(bdc)<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>] sont perpendiculaires à la direction [101]. La cohésion tridimensionnelle est assurée par des liaisons de type van der Waals.

#### 3) Caractérisation par spectroscopie infrarouge du composé Th<sub>2</sub>(bdc)<sub>4</sub>(DMF)<sub>4</sub>

L'analyse du spectre infrarouge montre clairement la présence de molécules de DMF coordinées (Figure III-45). En effet, la bande d'absorption située à 1642 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la vibration  $v_{(C=O)}$  des fonctions amides. Les vibrations  $v_{asym(COO)}$  associées aux pinces carboxylates des ligands téréphtalates liés aux atomes de thorium sont présentes à 1553 cm<sup>-1</sup>. Le pic à 1508 cm<sup>-1</sup> est attribué aux vibrations  $v_{(C=C)}$  des cycles aromatiques. Un doublet centré

à 1390 cm<sup>-1</sup> correspond à la fréquence de vibration  $v_{sym(COO)}$  des fonctions carboxylates du ligand téréphtalate.



Figure III-45 Spectre infrarouge du composé Th<sub>2</sub>(bdc)<sub>4</sub>(DMF)<sub>4</sub>.

# 4) Décomposition thermique du composé Th<sub>2</sub>(bdc)<sub>4</sub>(DMF)<sub>4</sub>

L'analyse thermogravimétrique du composé  $Th_2(bdc)_4(DMF)_4$  révèle qu'il se décompose suivant deux étapes bien distinctes (Figure III-46). Le composé ne présente pas de transformation avant 180°C. Puis, une première perte de masse de 21,4% observée entre 180 et 300°C, est attribuée au départ des molécules de DMF (calc.: 21,7%). Ensuite, la phase hypothétique «Th(bdc)<sub>2</sub>» est alors stable jusqu'à 410°C. Entre 410 et 480°C, une seconde perte de masse correspondant à la destruction du ligand est enregistrée. La masse restante a été attribuée à l'oxyde de thorium ThO<sub>2</sub> (obs.: 38,5% et calc.: 37,4 %).



Figure III-46 Décomposition thermique de la phase Th<sub>2</sub>(bdc)<sub>4</sub>(DMF)<sub>4</sub>. (haut) Analyse thermogravimétrique sous air avec une vitesse de chauffage de  $10^{\circ}$ C/min. (bas) Thermodiffractogramme sous air avec une vitesse de chauffe de  $5^{\circ}$ C/min ( $\lambda_{Cu}$ ; 20).

Le thermodiffractogramme de la phase  $Th_2(bdc)_4(DMF)_4$  (Figure III-46) montre que les pics de Bragg associés à la phase  $Th_2(bdc)_4(DMF)_4$  sont conservés jusqu'à 180°C. Au-delà de cette température, une transition de phase est observée. Cette phase mal cristallisée est stable jusqu'à 420°C. Une recherche dans la base de données PDF ne permet pas son authentification. Une recherche de maille a été effectuée avec le logiciel DICVOL06<sup>[29]</sup>. Compte tenu de la faible cristallinité de ce composé, aucune maille n'a été trouvée. Au-delà de 440°C, l'oxyde de thorium ThO<sub>2</sub> apparait (PDF: 42-1462).



Figure III-47 Comparaison des diffractogrammes ( $\lambda_{Cu}$ ; 20) de la phase Th<sub>2</sub>(bdc)<sub>4</sub>(DMF)<sub>4</sub> (chauffée à 280°C sous air), de la phase U<sub>2</sub>(bdc)<sub>4</sub>(DMF)<sub>4</sub> (chauffée à 340°C sous air) et du diffractogramme simulé de la phase Th(bdc)<sub>2</sub>.

Au cours de l'analyse thermogravimétrique de ce composé, il a été observé que cette phase mal cristallisée (stable de 180 à 420°C) pouvait correspondre à un composé de formule hypothétique « Th(bdc)<sub>2</sub> ». Avec le thorium, la phase cristallisée Th(bdc)<sub>2</sub> a été identifiée et son diffractogramme est identique à celui du composé Th<sub>2</sub>(bdc)<sub>4</sub>(DMF)<sub>4</sub> chauffé à 280°C (Figure III-47). Ce constat laisse ainsi suggérer que la phase Th<sub>2</sub>(bdc)<sub>4</sub>(DMF)<sub>4</sub> se décompose pour laisser place à la phase Th(bdc)<sub>2</sub> précédemment décrite. Une observation identique peut être émise pour la phase U<sub>2</sub>(bdc)<sub>4</sub>(DMF)<sub>4</sub>, qui se décomposerait ainsi en U(bdc)<sub>2</sub>. Dans ce cas, il faut rester prudent compte tenu de la très faible qualité du diffractogramme obtenu à 340°C.

# III.3.4 Le composé [Th<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(bdc)<sub>6</sub>]

# 1) Synthèse du composé [Th<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(bdc)<sub>6</sub>]

Le composé  $[Th_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]$  présente le domaine d'existence le plus vaste au sein du système Th/H<sub>2</sub>-bdc/DMF/H<sub>2</sub>O. Le Tableau III-9 indique un protocole de synthèse permettant son obtention sous forme pulvérulente (Figure III-48).

	Source métallique	Ligand	Solvant	Température	Temps	Rendement
Obtention du solide	Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> -bdc	DMF/H <sub>2</sub> O			
monophasé	0,2 g	0,058 g	4/1 ml	130°C	36 h	88%
	0,35 mmol	0,35 mmol	55/51 mmol			
Obtention	Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> -bdc	H <sub>2</sub> O			
de monocristaux	0,2 g	0,15g	5 ml	130°C	36 h	-
	0,35 mmol	0,9mmol	277 mmol			

Tableau III-9 Protocole de synthèse optimisé de la phase [Th<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(bdc)<sub>6</sub>]

Il est possible de faire croitre la taille des cristaux en augmentant le rapport H<sub>2</sub>O/DMF, jusqu'à environ 150  $\mu$ m (Figure III-48). Dans ce cas, ces monocristaux cristallisent en présence de la phase Th(bdc)<sub>2</sub>.



Figure III-48 Clichés MEB de la phase  $[Th_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]$  obtenue dans un mélange DMF/H<sub>2</sub>O (gauche) et dans l'H<sub>2</sub>O (droite).

La couleur jaune de ces monocristaux  $[Th_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]$  est surprenante. Une observation similaire a été rapportée sur des MOF (MIL-96, le MIL-100 et le MIL-110)<sup>[71]</sup>. Il semblerait que cette couleur soit liée à la présence à l'intérieur des pores d'une faible quantité de gaz nitreux NO<sub>2</sub>. Ce gaz se forme par la réduction en milieu acide de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en NO, puis par l'oxydation de NO en présence d'oxygène (Figure III-49).



Figure III-49 Mécanisme réactionnel pouvant intervenir dans la production de NO<sub>2</sub>.

# 2) Détermination structurale

La structure du composé  $[Th_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]$  a été déterminée à l'aide du diffractomètre monocristal Bruker APEX DUO. Les données cristallographiques indiquent

que le solide cristallise dans un réseau cubique à faces centrées de groupe d'espace *Fm-3m* avec le paramètre de maille a = 21,9606(13) Å et le volume V=10590,9(11) Å<sup>3</sup>. Cette maille est légèrement plus grande ( $\Delta a = +0,4455$  Å) que celle du composé isostructural à base d'uranium tétravalent. Les données cristallographiques complètes sont données en annexes.

La phase  $[Th_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]$  est un isotype de la phase  $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]$ . Elle présente donc un arrangement tridimensionnel constitué de briques hexamériques connectées entres elles par les ligands téréphtalates, générant ainsi deux types de cavités (octaédrique et tétraédrique).

L'assemblage hexanucléaire de type  $[Th_6O_4(OH)_4(H_2O)_6]$  est constitué de six atomes de thorium cristallographiquement équivalents. L'environnement de chaque atome de thorium est un antiprisme à base carrée constitué de quatre atomes d'oxygène carboxyles, de quatre atomes d'oxygène  $\mu_3$  et d'une molécule d'eau. Les atomes d'oxygène provenant des fonctions carboxylates sont localisés sur la face carrée cappée, et sont situés à une distance de 2,454(5)Å du centre métallique. La molécule d'eau cappant la face carrée décrite par les atomes d'oxygène carboxyles est à 2,650(15) Å de l'atome de thorium. Les atomes d'oxygène  $\mu_3$  sont localisés à une distance de 2,415(6) Å des atomes de thorium. Due à la haute symétrie (*Fm-3m*) de la structure, ces atomes d'oxygène  $\mu_3$  sont le reflet de la position moyenne des groupements hydroxo et oxo constituant la brique [Th<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>]. Dans la littérature<sup>[8,9,11]</sup>, les distances Th-O<sup>oxo</sup> varient entre 2,25 et 2,31 Å, et les distances Th-O<sup>hydroxo</sup> entre 2,44 et 2,55Å. Le désordre entre les groupements hydroxo et oxo a déjà été observé sur des assemblages [Th<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>] isolés avec les ligands acétates et formiates<sup>[11]</sup>.

Lors de la résolution structurale, des résidus sont situés à l'intérieur des cavités octaédriques et tétraédriques du composé  $[Th_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]$ , mais il n'a pas été possible de les attribuer avec précision.

# 3) Que contiennent les pores du composé [Th<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(bdc)<sub>6</sub>] ?

L'analyse du spectre infrarouge (Figure III-50) montre clairement la présence de molécules de DMF et d'eau dans le composé  $[Th_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]$ . En effet, la bande d'absorption située à 1660 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la vibration  $v_{(C=O)}$  des molécules de DMF. Les vibrations  $v_{(C-H)}$  des molécules de DMF sont localisées à 2928 cm<sup>-1</sup>. Une bande très large, observée entre 3000 et 3700 cm<sup>-1</sup>, est caractéristique des vibrations  $v_{(O-H)}$  de molécules d'eau et des groupements hydroxo présents sur la brique  $[Th_6O_4(OH)_4]$ . Compte tenu de l'intensité

relativement élevée de cette large bande, une grande quantité d'eau dans le composé est suspectée.

Les vibrations asymétriques  $v_{asym(COO)}$  et symétriques  $v_{sym(COO)}$  associées aux pinces carboxylates des ligands téréphtalates liés à l'uranium sont présentes respectivement à 1586 et 1398 cm<sup>-1</sup>. Le pic à 1503 cm<sup>-1</sup> est attribué aux vibrations  $v_{(C=C)}$  des cycles aromatiques.



Figure III-50 Spectre infrarouge du composé [Th<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(bdc)<sub>6</sub>].

Le nombre de molécules de DMF et d'eau confinées dans les cavités du solide  $[Th_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]$  a été déterminé à partir de l'analyse chimique élémentaire (Tableau III-10). Cette mesure indique la présence de six molécules de DMF et douze molécules d'eau par brique hexamérique. De ce fait, la formule chimique du composé est  $[Th_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]$ ·6(DMF)·12(H<sub>2</sub>O).

Tableau III-10 Résultats de l'analyse chimique élémentaire du composé [Th<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(bdc)<sub>6</sub>].

Composé	Calc. N%	Calc. C%	Calc. H%	Obs. N%	Obs. C%	Obs. H%
$[Th_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]{\cdot}6(DMF){\cdot}12(H_2O)$	2,56	24,22	3,24	1,92	24,24	2,67

# 4) Décomposition thermique du composé [Th<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(bdc)<sub>6</sub>]

Le comportement thermique de la phase  $[Th_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6] \cdot 6(DMF) \cdot 12(H_2O)$ a été étudié par analyse thermogravimétrique et thermodiffraction sous air.

L'ATG (Figure III-51) montre que le composé subit un première perte de masse de 11,1% entre 20 et 80°C, qui est attribuée au départ des molécules d'eau (calc.: 9,9%). De 130 à 400°C, une perte de masse de 12,2 % est observée, et correspond au départ des molécules de

DMF présentes à l'intérieur des cavités du composé (calc.: 13,4%). Puis, l'effondrement de la structure intervient aux alentours de 480°C. La masse de résidu est attribuée à l'oxyde de thorium ThO<sub>2</sub>. (obs.: 47,8%; calc.: 48,4%).



Figure III-51 Décomposition thermique sous air du composé  $[Th_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]$ . (haut) Analyse thermogravimétrique sous air (10°C/min). (bas) Thermodiffraction sous air (5°C/min ;  $\lambda_{Cu}$ ; 2 $\theta$ ).

L'expérience de thermodiffraction des rayons X montre la grande stabilité thermique de ce composé (Figure III-51). Les pics de Bragg de la phase restent visibles jusqu'à 400°C. Au-delà de 420°C, l'oxyde de thorium ThO<sub>2</sub> apparait (PDF: 42-1462).

Le couplage de ces deux analyses montre que le départ des molécules piégées dans les pores du composé n'altère pas la structure du composé  $[Th_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]$ . Cette propriété n'avait pas été observée pour l'isotype à base d'uranium, puisqu'à partir de 140°C le composé  $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]$  devient amorphe. Il est donc possible d'envisager diverses applications communes aux composés poreux de type *Metal-Organic Framework*, comme par exemple la catalyse ou la capture de gaz.

# 5) Adsorption de l'azote sur le composé [Th<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(bdc)<sub>6</sub>]

La porosité du composé  $[Th_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]$  a été caractérisée par adsorption de l'azote à 77K. L'activation du composé brut de synthèse est effectuée par un chauffage pendant 4h sous vide à 200°C. Les résultats obtenus montrent une isotherme d'adsorption de type I avec un plateau situé vers 200 cm<sup>3</sup>/g (Figure III-52). Les surfaces BET et de Langmuir
calculées sont respectivement 730  $\pm$  6 m<sup>2</sup>/g et 868  $\pm$  3 m<sup>2</sup>/g. Le volume microporeux est de 0,27 cm<sup>3</sup>/g.



Figure III-52 Isotherme d'adsorption de l'azote à 77K. La courbe noire correspond à l'adsorption tandis que la courbe rouge correspond à la désorption. STP : *Standard Temperature and Pressure* 

Dans le but de comparer les valeurs de surfaces spécifiques obtenues pour le matériau à base de thorium et son isotype à base de zirconium (UiO-66)<sup>[39]</sup>, il est nécessaire de tenir compte du rapport entre les masses molaires entre ces deux composés ( $M_{Isotype Th}/M_{UiO-66} = 1,5$ ). De ce fait, on peut constater que la surface de BET « hypothétique » de la phase au thorium s'élèverait à 1095 m<sup>2</sup>/g dans le cas d'une substitution du thorium par le zirconium. Cette valeur de surface spécifique est proche de la S<sub>BET</sub> mesurée sur le UiO-66 par Cavka *et al* (1187 m<sup>2</sup>/g<sup>[39]</sup>).

A notre connaissance, ce solide est le premier matériau à base de thorium capable d'adsorber de l'azote en très grande quantité. En effet dans la littérature, le trimésate de thorium TOF-2<sup>[72]</sup> (*Thorium-Organic Framework* n°2), possédant des canaux hexagonaux, n'est pas capable d'adsorber de l'azote en raison d'interactions entre les molécules de N<sub>2</sub> et le champ électrostatique de la surface. Pour pallier ce problème, O'Hare *et al* ont effectué une estimation de la surface spécifique de leur composé à partir de l'adsorption de CO<sub>2</sub>. Cette mesure indique une surface largement inférieure (293 m<sup>2</sup>/g) à celle observée pour le composé [Th<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(bdc)<sub>6</sub>].

#### III.3.5 Bilan du système Th/H<sub>2</sub>-bdc/DMF/H<sub>2</sub>O

L'étude du système Th/H<sub>2</sub>-bdc/DMF/H<sub>2</sub>O a conduit à l'obtention de trois nouvelles phases en fonction de la température et des rapports H<sub>2</sub>O/Th (de 5 à 900) et H<sub>2</sub>-bdc/Th (de 1 à 4) (Figure III-53).

Contrairement au système UCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>-bdc/DMF/H<sub>2</sub>O, uniquement deux phases sont obtenues avec le thorium dans le DMF. Le composé Th<sub>2</sub>(bdc)<sub>4</sub>(DMF)<sub>4</sub>, isotype de la phase U<sub>2</sub>(bdc)<sub>4</sub>(DMF)<sub>4</sub>, est prédominant pour les synthèses effectuées en utilisant uniquement le DMF comme solvant. Les isotypes des polymorphes U<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(bdc)<sub>3</sub>(DMF)<sub>4</sub> ne sont pas obtenus, puisque le précurseur métallique est un nitrate de thorium et non un tétrachlorure de thorium. Il est important de noter que la phase [Th<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(bdc)<sub>6</sub>] est obtenue sans ajout d'eau liquide au milieu réactionnel lorsque le rapport H<sub>2</sub>-bdc/Th est faible (<2). Cette observation peut paraitre étrange car la formation Th<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub> nécessite des réactions d'oxolation et d'olation entre les atomes de thorium. Ces molécules d'eau doivent être apportées par le précurseur métallique hydraté (Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O).



Figure III-53 Bilan du système Th/H<sub>2</sub>-bdc/DMF/H<sub>2</sub>O.

Pour les synthèses effectuées avec l'ajout d'eau, la phase prédominante est  $[Th_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]$ . L'isotype de cette phase a été identifié lors de l'étude du système  $UCl_4/H_2$ -bdc/DMF/H<sub>2</sub>O. Le domaine d'existence du composé isotype à l'uranium(IV) est largement plus restreint que dans le cas du thorium. La phase  $[Th_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]$  est

obtenue pour des rapports H<sub>2</sub>O/Th allant de 5 à 900, alors que l'isotype à l'uranium(IV) est synthétisé pour des rapports H<sub>2</sub>O/U allant de 2 à 10. De plus, dans le cas du système avec l'uranium tétravalent, la variation de la température de synthèse influence la nature de la phase obtenue (à basse T°:  $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]$ ; à haute T°:  $U_2O_2(bdc)_2(DMF)$ ). Ce comportement n'est pas observé dans le cas du système avec le thorium. Cette dissimilitude souligne la différence d'acidité de Lewis entre le Th<sup>IV</sup> et l'U<sup>IV</sup>. En effet le thorium est moins acide que l'uranium(IV). De ce fait, il sera moins sensible à l'oxolation et ne pourra former la phase hypothétique Th<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(bdc)<sub>2</sub>(DMF) (chaine d'atomes de thorium liés entre eux par des ponts  $\mu_3$ -oxo). La différence d'acidité implique que dans le cas du système UCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>-bdc/DMF/H<sub>2</sub>O, la formation de l'oxyde d'uranium UO<sub>2</sub> est observée pour des rapports H<sub>2</sub>O/U supérieurs à 15, alors que l'oxyde de thorium ThO<sub>2</sub> n'est jamais obtenu, même pour des rapports H<sub>2</sub>O/Th largement supérieurs.

Pour les synthèses effectuées en condition hydrothermale (solvant : eau), une phase de formule  $Th(bdc)_2$  composée de monomères de thorium  $[ThO_8]$  se forme. L'isotype à l'uranium(IV) de ce polymère de coordination n'a pas été observé durant l'étude du système  $UCl_4/H_2$ -bdc/DMF/H<sub>2</sub>O.

#### III.4 Les composés [U<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(OOC-R-COO)<sub>6</sub>]

L'étude du système UCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>-bdc/DMF/H<sub>2</sub>O a permis d'identifier plusieurs nouvelles phases en variant les rapports molaires H<sub>2</sub>-bdc/U ou H<sub>2</sub>O/U, et la température. Une de ces phases,  $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]$ ·10(DMF) présente une topologie de type cubique à faces centrées (CFC) dans laquelle des briques hexamériques sont présentes au niveau des nœuds du réseau CFC et interconnectées entre elles par le ligand téréphtalate (Figure III-54).

Cette structure  $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]$  a un isotype à base de zirconium (UiO-66<sup>[39]</sup>), et est la base de plusieurs composés présentant la même topologie. Le concept de chimie réticulaire<sup>[73]</sup> a été illustré sur la famille de composés impliquant le zirconium, avec les ligands 4,4'-biphényl-dicarboxyalte<sup>[39]</sup> et terphényl-dicarboxylate<sup>[39]</sup> en 2008, méthacrylate<sup>[74]</sup> en 2010, le fumarate<sup>[37]</sup> et l'azobenzène-dicarboxylate<sup>[36]</sup> en 2012 et le 2,6-napthalènedicarboxylate<sup>[75]</sup> en 2013. La fonctionnalisation de UiO-66 a également été montrée avec différents groupements amino, bromo, nitro<sup>[76]</sup>.



Figure III-54 Illustration schématique de la topologie de la phase [U<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(bdc)<sub>6</sub>]

En s'inspirant des travaux effectués sur l'isotype à base de zirconium, nous avons envisagé de jouer sur la longueur des ligands dicarboxylates afin de moduler la taille des cavités. Il a donc été choisi de remplacer le ligand téréphtalate par un autre ligand linéaire, le 4,4'-biphényl-dicarboxylate (noté bpdc) et par deux autres ligands quasiment linéaires le fumarate (noté fum) et le 2,6-napthalène-dicarboxylate (noté ndc). Cette partie présentera la synthèse et la caractérisation de ces nouvelles phases.

#### III.4.1 Synthèse des composés [U<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(OOC-R-COO)<sub>6</sub>]

Dans le but d'obtenir les phases  $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(OOC-R-COO)_6]$  où  $R = C_2H_2$ ,  $C_{10}H_6$ ,  $C_{12}H_8$ , plusieurs essais de synthèse ont été effectués en condition solvothermale avec différents ligands ditopiques. Les protocoles de synthèses conduisant au solide monophasé sont répertoriés dans le Tableau III-11.

Tableau III-11 Protocole de synthèse des phases  $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(OOC-R-COO)_6]$  où R=  $C_2H_2$ ,  $C_{10}H_6$ ,  $C_{12}H_8$ 

Source métallique	Ligand	Eau	Solvant	Température	Temps	Rendement
UCl <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> -bpdc	H <sub>2</sub> O	DMF			
0,1 g	0,063 g	30 µL	4 mL	130°C	36 h	50%
0,26 mmol	0,26 mmol	1,66 mmol	51 mmol			
UCl <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> -ndc	H <sub>2</sub> O	DMF			
0,1 g	0,057 g	30 µL	4 mL	130°C	36 h	55%
0,26 mmol	0,26 mmol	1,66 mmol	51mmol			
UCl <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> -fum	H <sub>2</sub> O	DMF			
0,1 g	0,03 g	30 µL	4 mL	120°C	36 h	50%
0,26 mmol	0,26 mmol	1,66 mmol	51mmol			

## III.4.2 Résolution structurale des composés [U<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(OOC-R-COO)<sub>6</sub>]

## 1) Résolution structurale des composés $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bpdc)_6]$ et $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(ndc)_6]$

La détermination des deux nouvelles phases  $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bpdc)_6]$  et  $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(ndc)_6]$  a été effectuée à partir des données de diffraction des rayons X enregistrées sur le diffractomètre monocristal DUO. La phase obtenue avec le ligand 4,4'biphényl-dicarboxylate cristallise dans une maille cubique de paramètre a = 27,4526(9) Å et de volume V = 20689,5(1) Å<sup>3</sup> (*Fm*-3*m*; n°225). En raison d'un désordre statistique, les atomes de carbone des cycles benzéniques du ligand 4,4'-biphényl-dicarboxylate ont été affinés sur deux positions (Figure III-55). La phase obtenue avec le ligand 2,6-naphtalène-dicarboxylate cristallise dans une maille cubique plus petite de paramètre a = 24,5681(1) Å et de volume V = 14829,1(1) Å<sup>3</sup> (*F*23; n°196). Comme pour la phase avec le ligand 4,4'-biphenyl-dicarboxylate, un désordre statistique est également observé sur les atomes de carbone (Figure III-55). Les données cristallographiques complètes sont données en annexes.



Figure III-55 Illustration du désordre observé sur les cycles benzéniques des ligands dicarboxylates pour les phases [U<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(ndc)<sub>6</sub>] et [U<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(bpdc)<sub>6</sub>]. Les atomes de carbone désordonnés sont de couleur rose et bleu.

#### 2) Résolution structurale du composé [U<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(fum)<sub>6</sub>]

Contrairement aux autres membres de la famille  $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(OOC-R-COO)_6]$ où R= C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>, aucun cristal n'a pu être sélectionné pour la détermination structurale sur monocristal. Il a donc été entrepris de résoudre ou tout du moins d'obtenir un modèle de la structure de la phase  $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(fum)_6]$  à partir des données collectées par diffraction des rayons X sur le solide polycristallin. Pour ce faire, un diffractogramme de bonne qualité a été obtenu sur le diffractomètre D8 du laboratoire en utilisant les conditions d'enregistrement suivantes : collecte sur le domaine angulaire de 5 à 110° (20) par pas de 0,02°, en comptant 3 secondes par pas. Afin de vérifier que le produit ne subit pas de modification structurale au cours de l'enregistrement (amorphisation, changement de phase...), un second diffractogramme « court » est collecté puis comparé au diffractogramme « long ».

Ensuite, en utilisant une méthode de dichotomie implantée dans le programme DICVOL06<sup>[29]</sup>, une maille cubique de paramètre a = 18,7563(3) Å et de volume V = 6598,41(19) Å<sup>3</sup> est obtenue avec de bons facteurs de mérite (M20 = 92,0 and F20 = 167,5 (0,0025 ; 48)). L'analyse des extinctions systématiques révèle que contrairement aux autres composés de la famille [U<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(O<sub>2</sub>C-R-CO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>], la phase obtenue avec le ligand fumarate ne cristallise pas dans un réseau cubique à faces centrés, mais dans un réseau cubique primitif. En effet, la présence de raie de diffraction ne respectant pas la condition d'un réseau F (*hkl* de même parité) est observée (Figure III-56).



Figure III-56 Diffractogramme de la phase  $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(fum)_6]$ . Sur le zoom apparaissent les indices *hkl* des premières raies de diffraction, celles notées en rouge brisent le réseau F. ( $\lambda_{Cu}$ ; 20)

Dans la littérature, il existe un composé à base de briques hexamériques de zirconium et de ligands fumarates,  $Zr_6O_4(OH)_4(fum)_6^{[37]}$ . Celui-ci cristallise également dans une maille cubique primitive avec un paramètre de maille (a = 17,9090 Å) proche de celui indexé sur le composé à base d'uranium. Afin de déterminer la structure de  $Zr_6O_4(OH)_4(fum)_6$ , Behrens *et*  $al^{[37]}$  ont eu recours à des méthodes de simulation indiquant que la phase à base de zirconium cristallise dans le groupe d'espace *P*-3*n*.

En se basant sur l'analyse des extinctions systématiques, le groupe *P*23 a été privilégié au groupe d'espace *P*-3*n*. Dans un premier temps, une méthode fonctionnant dans l'espace direct a été utilisée par le biais du logiciel FOX<sup>[52]</sup>. Après avoir rentré deux corps rigides (une brique  $U_6O_8$  et un ligand fumarate), un modèle structural a été trouvé. Le modèle est pertinent et l'analyse des cartes de Fourier différence révèle la présence d'une molécule d'eau liée à chaque atome d'uranium de la brique hexamérique. L'affinement de Rietveld<sup>[53]</sup> du modèle complet a ensuite été effectué. Celui-ci nécessite des contraintes de distances au niveau du ligand fumarate (C-O = 1,26(2) Å, C-C = 1,49(2) Å et C-C = 1,30(2) Å) ainsi qu'entre les molécules d'eau et les atomes d'uranium (U-O= 2,67(2) Å). L'affinement final converge convenablement ( $R_p = 11.9$ ,  $R_{wp} = 11.2$ ,  $R_B = 6.17$  et  $R_F = 3.09$ ) (Figure III-57). Les données cristallographiques complètes du modèle structural sont données en annexes.



Figure III-57 Affinement de Rietveld du composé  $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(fum)_6]$ . ( $\lambda_{Cu}$ ; 20)

## III.4.3 Description structurale des composés [U<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(OOC-R-COO)<sub>6</sub>]

De nombreuses similarités existent pour les trois phases  $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(OOC-R-COO)_6]$  (où R=C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>), même si elles cristallisent suivant trois groupes d'espace différents. Chacune de ces phases est basée sur l'assemblage de briques hexamériques de formule  $[U_6O_4(OH)_4]$  liées les unes aux autres par l'intermédiaire d'un ligand dicarboxylate.

Ces briques hexamériques sont similaires à celle rencontrée dans le composé obtenu avec le ligand téréphtalate. L'environnement de chaque atome d'uranium est composé de neuf atomes d'oxygène définissant un antiprisme à base carrée monocappé. Parmi ces atomes d'oxygène, quatre sont issus de pinces carboxylates, quatre de groupements  $\mu_3$ -oxo ou  $\mu_3$ hydroxo et un provient d'une molécule d'eau.

Compte tenu de la symétrie élevée du composé basé sur le ligand 4,4'-biphényldicarboxylate, il n'est pas possible de distinguer les groupements oxo des groupements hydroxo. Ce problème avait déjà été rencontré dans la phase  $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]$ cristallisant aussi dans le groupe d'espace *Fm*-3*m*. En effet, l'atome d'oxygène  $\mu_3$  se situe à 2,332(12) Å des centres métalliques. Cette donnée est une valeur intermédiaire entre les distances U-O<sup> $\mu_3$ -oxo</sup> (entre 2,20 et 2,27 Å) et U-O<sup> $\mu_3$ -hydroxo</sup> (entre 2,40 et 2,50 Å) rencontrées dans les briques U<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub> de plus basse symétrie <sup>[8,41–43]</sup>. Dans le cas du composé construit avec le ligand 2,6-naphtalène-dicarboxylate, l'utilisation du groupe d'espace *F*23 permet de distinguer les groupements oxo et hydroxo, puisque deux distances ( $\mu_3$ -O)-U sont observées (2,225(6) et 2,390(6) Å). L'interprétation des distances dans le composé avec le ligand fumarate est beaucoup plus risquée, parce que le modèle structural a été résolu à partir des données de diffraction sur le solide pulvérulent.

Les distances entre les atomes d'uranium et les atomes d'oxygène issus des pinces carboxylates, sont similaires à celles rencontrées dans le composé à base de téréphtalate. Elles sont respectivement de 2,318(11) et de 2,382(7)-86(8) Å pour les composés  $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bpdc)_6]$  et  $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(ndc)_6]$ . Les molécules d'eau sont distantes respectivement de 2,70(4) Å et de 2,6705(11) Å dans la phase avec le ligand 4,4'-biphényl-dicarboxylate et dans celle avec le ligand 2,6-naphtalène-dicarboxylate.

Pour chacun des composés, chaque brique hexamérique est liée à douze autres briques, par l'intermédiaire de douze ligands dicarboxylates. Les pinces carboxylates de ces ligands adoptent un mode de connexion bidentate. Le réseau tridimensionnel ainsi formé peut être décrit comme un réseau cubique à faces centrées, dans lequel les nœuds du réseau correspondent aux assemblages  $[U_6O_4(OH)_4]$ . Cet arrangement implique la formation de deux types de cavité dont la taille est modulée par la taille du ligand utilisé (Figure III-58). Ainsi, les cavités octaédriques varient entre 5,4 Å pour le ligand fumarate et 14 Å pour le ligand 4,4'-biphényl-dicarboxylate. Quant aux cavités tétraédriques, elles varient entre 4 et 10 Å. La diffraction des rayons X sur monocristal ne permet pas de déterminer le contenu des pores.



Figure III-58 Illustration des cavités tétraédriques et octaédriques pour les composés  $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(OOC-R-COO)_6]$  où R= C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>.

## III.4.4 Analyse du contenu des cavités des composés [U<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(OOC-R-COO)<sub>6</sub>]

Afin de déterminer la nature et la quantité des espèces présentes dans les cavités, les composés ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge et analyse élémentaire.

Les spectres infrarouges de l'ensemble des composés de la famille sont très similaires (Figure III-59). La présence de DMF est confirmée par l'apparition de la bande d'absorption liée aux vibrations  $v_{(C=O)}$  des fonctions amides (vers 1655 cm<sup>-1</sup>). Il est important de noter que cette bande d'absorption est plus intense pour le composé ayant les plus grandes cavités. Les vibrations  $v_{(C-H)}$  des molécules de DMF sont observées autour de 2900 cm<sup>-1</sup>. Les vibrations asymétriques  $v_{asym(COO)}$  et symétriques  $v_{sym(COO)}$  des fonctions carboxylates sont observées

respectivement aux alentours de 1570 et 1400 cm<sup>-1</sup>. Les fréquences de vibrations  $v_{(C=C)}$  des cycles benzéniques sont situées vers 1500 cm<sup>-1</sup>. Les bandes d'absorption  $v_{(O-H)}$  liées aux groupements hydroxo de la brique hexamérique, ainsi que les molécules d'eau liées aux atomes d'uranium, ne sont pas toujours clairement visibles (entre 3000 et 3600 cm<sup>-1</sup>).



Figure III-59 Comparaison des spectres infrarouge des composés [U<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(OOC-R-COO)<sub>6</sub>] où R= C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (noir), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (bleu), C<sub>10</sub>H<sub>6</sub> (rouge), C<sub>12</sub>H<sub>8</sub> (vert).

Le Tableau III-12 référence les fréquences de vibrations infrarouges pour chacun des composés de la famille  $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(OOC-R-COO)_6]$  où  $R = C_2H_2$ ,  $C_6H_4$ ,  $C_{10}H_6$ ,  $C_{12}H_8$ .

Composé	<i>v</i> <sub>(C-H)</sub>	<i>v</i> <sub>(C-H)</sub>	<i>v</i> <sub>(C=O)</sub>	v <sub>asym(COO)</sub>	v <sub>(C=C)</sub>	v <sub>sym(COO)</sub>
fum	2923	2853	1648	1570	-	1385
bdc	2931	2872	1651	1574	1500	1383
ndc	2918	2850	1654	1573	1454	1395
bpdc	2928	2861	1656	1591	1495	1402

Tableau III-12 Fréquences (cm<sup>-1</sup>) de vibrations infrarouges des composés  $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(OOC-R-COO)_6]$  où R= C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>.

Les analyses élémentaires révèlent que les phases contiennent respectivement 14, 13, et 5 molécules de DMF par briques héxanucléaires, pour les composés contenant les ligands 4,4'-biphenyl-dicarboxylate, 2,6-naphtalene-dicarboxylate et fumarate (Tableau III-13).

Tableau III-13 Résultats de l'analyse chimique des composés  $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(OOC-R-COO)_6]$  où R=  $C_2H_2$ ,  $C_{10}H_6$ ,  $C_{12}H_8$ .

Composé	Théo N%	Théo C%	Théo H%	Exp N%	Exp C%	Exp H%
$[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bpdc)_6] \cdot 14(DMF)$	4,7	36,6	3,9	4,4	36,8	4,2
$[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(ndc)_6]$ ·13(DMF)	4,7	34,1	3,6	4,9	35,1	3,6
$[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(fum)_6]$ .5(DMF)	2,6	17,4	1,7	2,2	16,2	1,9

## III.4.5 Décomposition thermique des composés [U<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(OOC-R-COO)<sub>6</sub>]

Les différents composés ont été analysés par analyse thermogravimétrique et thermodiffraction sous air (Figure III-60). Le comportement thermique des membres de la famille  $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(OOC-R-COO)_6]$  est assez semblable pour les composés où R=C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub> et C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>. Une perte de masse continue a été observée entre la température ambiante et 400°C. Puis, cet événement thermique est suivi d'une perte de masse brusque vers 410°C. Ces deux pertes correspondent au départ des molécules de DMF piégées dans les cavités et à la décomposition des ligands carboxylates. La masse restante a été attribuée à l'oxyde d'uranium (obs.<sup>(bpdc)</sup>:44,7% et calc.<sup>(bpdc)</sup>: 44,7%; obs<sup>.(ndc)</sup>: 43,1% et calc.<sup>(ndc)</sup>: 43,2%).

Le composé avec le fumarate se caractérise par un comportement thermique légèrement différent. Une première perte de masse de 5,4% est observée aux alentours de 80°C, et correspond au départ de deux molécules de DMF par brique  $[U_6O_4(OH)_4]$ . Ensuite, un plateau est observé jusqu'à 200°C. Au-delà de cette température, une perte continue est observée jusqu'à 500°C. Le résidu est attribué à l'oxyde d'uranium (obs. : 60,8% et calc. : 62,5 %).



Figure III-60 a) Analyse thermogravimétrique (air ; 10°C/min) des composés  $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(OOC-R-COO)_6]$  où  $R=C_2H_2$  (noir),  $C_8H_4$  (bleu),  $C_{10}H_6$  (rouge),  $C_{12}H_8$  (vert). Thermodiffraction des composés  $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(OOC-R-COO)_6]$  où  $R=C_2H_2$  (e),  $C_8H_4$  (d),  $C_{10}H_6$  (c),  $C_{12}H_8$  (b) (air ; 5°C/min ;  $\lambda_{Cu}$ ; 20).

Les thermodiffractogrammes obtenus montrent que les pics de Bragg des différentes phases sont clairement visibles jusqu'à 120°C, pour les composés synthétisés avec les ligands 4,4'-biphényl-dicarboxylate et 2,6-naphtalène-dicarboxylate. Les phases obtenues avec les ligands les plus courts (téréphtalate et fumarate) sont stables jusqu'à 140°C. Au-delà de ces températures, chaque phase subit une transformation structurale vers une phase amorphe ou du moins très mal cristallisée. La cristallisation de l'oxyde d'uranium  $\alpha$ -U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (PDF: 47-1493) est ensuite observée pour chacun des composés. Il est important de noter que la température de cristallisation de l'oxyde d'uranium  $\alpha$ -U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> diminue lorsque le nombre de carbone présent sur le ligand carboxylate augmente. En effet, elle apparait respectivement à 360, 380, 400 et 420°C pour les composés comportant les ligands bpdc, ndc, bdc et fum.

### III.4.6 Adsorption de l'azote sur les composés [U<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(OOC-R-COO)<sub>6</sub>]

Des mesures d'adsorption d'azote à 77K ont été effectuées dans le but d'estimer la surface spécifique de chacun des composés. Néanmoins, compte tenu de la faible stabilité thermique de ces composés (<140°C) et de la présence de molécules de DMF ( $T^{\circ}_{ebullition} = 153^{\circ}$ C) au sein des cavités, un échange entre le DMF et le chloroforme ( $T^{\circ}_{ebullition} = 62^{\circ}$ C) a été tenté, afin d'optimiser la mesure de surface spécifique. Ainsi, 100 mg de chaque composé ont été placés au contact d'environ 5 mL de chloroforme durant 2 jours. Ces produits ont ensuite été analysés sur un appareil de type Micromeritics ASAP2010.



Figure III-61 Isotherme d'adsorption du N<sub>2</sub> à 77K sur le composé [U<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(bpdc)<sub>6</sub>]. STP : Standard Temperature and Pressure

Les résultats obtenus après dégazage des solides à 80°C sous vide indiquent que seul le composé construit à partir du ligand 4,4'-biphényl-dicarboxylate est poreux. L'isotherme d'adsorption de ce composé est de type IV avec une hystérésis lors de la désorption (Figure III-61). Cette hystérésis peut être due au caractère mésoporeux de la phase  $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bpdc)_6]$ . Finalement, la surface BET mesurée est de 254(2) m<sup>2</sup>/g et la surface de Langmuir de 342(2) m<sup>2</sup>/g. Le volume microporeux obtenu est de 0,06 cm<sup>3</sup>/g. Même si ce composé est le premier composé poreux à base d'uranium, ce résultat reste assez décevant, puisque le composé isotype à base de zirconium (UiO-67) présente une surface spécifique de 3000 m<sup>2</sup>/g<sup>[39]</sup>. Il est donc probable que lors de l'activation du composé, la structure se soit détériorée.

## III.5Les composés [U<sub>4</sub>O<sub>2</sub>(bdc)<sub>3</sub>(form)<sub>7</sub>](Hdma) et [U<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(fum)<sub>5</sub>(form)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]

#### III.5.1 Le composé [U<sub>4</sub>O<sub>2</sub>(bdc)<sub>3</sub>(form)<sub>7</sub>](Hdma)

#### 1) Synthèse du composé [U<sub>4</sub>O<sub>2</sub>(bdc)<sub>3</sub>(form)<sub>7</sub>](Hdma)

Dans le but d'obtenir des polymères de coordination avec des briques inorganiques différentes de celles observées au cours de l'étude du système UCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>-bdc/DMF/H<sub>2</sub>O, un second ligand a été ajouté au mélange réactionnel. Il a été choisi d'utiliser le formiate (ligand monotopique ; noté H-form) car il est susceptible de compléter la sphère de coordination des atomes d'uranium avec un faible encombrement stérique. Au cours de cette étude, un grand nombre de synthèses a conduit à l'obtention de poudres mal cristallisées et non identifiées. La phase  $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]$  décrite précédemment (page 142) est synthétisée pour les rapports H-form/U inférieurs à 30.

Cependant, une nouvelle phase de formule  $[U_4O_2(bdc)_3(form)_7]$ ·(Hdma) a été obtenue. Les conditions optimales d'obtention de cette nouvelle phase sont résumées dans le Tableau III-14.

Source métallique	Ligand	Ligand	Eau	Solvant	Température	Temps	Rendement
$UCl_4$	H <sub>2</sub> -bdc	H-form	H <sub>2</sub> O	DMF			
0,1 g	0,045 g	1,5 mL	30 µL	4 mL	130°C	72 h	57%
0,26 mmol	0,27 mmol	39 mmol	1,66 mmol	51 mmol			

Tableau III-14 Protocole de synthèse du composé [U<sub>4</sub>O<sub>2</sub>(bdc)<sub>3</sub>(form)<sub>7</sub>](Hdma).

Après le chauffage, la filtration révèle la formation d'une poudre verte composée de petites plaquettes (Figure III-62). Le produit est stable dans l'air pendant plusieurs semaines.



Figure III-62 Clichés MEB de la phase [U<sub>4</sub>O<sub>2</sub>(bdc)<sub>3</sub>(form)<sub>7</sub>](Hdma).

#### 2) Description structurale du composé [U<sub>4</sub>O<sub>2</sub>(bdc)<sub>3</sub>(form)<sub>7</sub>](Hdma)

La structure cristalline de la phase  $[U_4O_2(bdc)_3(form)_7]$ (Hdma) a été déterminée au laboratoire par DRX sur monocristal à l'aide du diffractomètre Bruker X8 APEX-2. L'analyse des données cristallographiques indique que ce solide cristallise dans une maille monoclinique (groupe d'espace: C2/c; n°15) avec les paramètres de mailles suivants : a = 17,8701(5) Å, b = 13,8872(4) Å, c = 18,4391(5) Å,  $\beta = 92,262(2)^\circ$  et V = 4572,4(2) Å<sup>3</sup>. Les données cristallographiques complètes sont données en annexes.



Figure III-63 Illustration de la brique tétramérique présente dans [U<sub>4</sub>O<sub>2</sub>(bdc)<sub>3</sub>(form)<sub>7</sub>](Hdma) et de l'environnement des deux atomes d'uranium la constituant. Les atomes U sont en vert, μ<sub>3</sub>-oxo en orange, ceux des pinces carboxylates en rouge, C en noir et H en blanc. Le prisme trigonal de chaque atome d'uranium est représenté en pointillé.

La structure du composé  $[U_4O_2(bdc)_3(form)_7](Hdma)$  est constituée d'une brique tétranucléaire de type  $[U_4O_2]$  contenant deux atomes d'uranium cristallographiquement indépendants (Figure III-63). L'environnement de l'atome d'uranium U1 est constitué de neuf atomes d'oxygène s'arrangeant dans une géométrie de type prisme trigonal tricappé. Cet atome d'uranium (U1) est lié à un groupement oxo (OU1) et à huit atomes d'oxygène issus de pinces carboxylates. Huit atomes d'oxygène sont présents dans la sphère de coordination de l'atome d'uranium U2 (prisme trigonal bicappé). Deux d'entre eux sont issus de groupements oxo, tandis que les six autres proviennent des pinces carboxylates.



Figure III-64 a) Illustration dans le plan (*a*, *b*) d'une couche composée de briques tétramériques et de téréphtalates. b) Vue dans le plan (*a*, *b*) de deux couches mixtes composées de briques tétramériques et de téréphtalates. Une couche est représentée par les polyèdres verts tandis que la seconde est représentée par les polyèdres verts clairs. c) Vue suivant l'axe *b* de la connexion entre ces deux couches par le ligand formiate. d) Vue des différentes connexions entre une brique tétramérique et ses dix voisines.

Les atomes d'uranium sont liés les uns aux autres par deux ponts oxo (OU1) et par deux atomes d'oxygène (O11C) provenant d'un ligand formiate. L'atome d'uranium U1 est lié aux deux atomes d'uranium U2 par l'intermédiaire d'un pont  $\mu_3$ -oxo et d'un pont  $\mu_2$ -O11C. L'atome d'uranium U2 est lié à deux atomes d'uranium U1 et un atome d'uranium U2. L'atome OU1 ponte trois atomes d'uranium avec deux distances O-U plutôt courtes (2,161(2) et 2,188(2) Å) et une plus longue (2,403(2) Å). Le calcul de *bond valence*<sup>[24]</sup> donne une valeur de 2,08 confirmant son attribution en tant que groupement oxo. Les distances O11C-U sont 2,452(2) et 2,484(3) Å. Les autres distances entre les atomes d'oxygène issus des pinces carboxylates et les centres métalliques varient entre 2,332(2) et 2,724(3) Å. Cet arrangement engendre un motif tétranucléaire plan de type [U<sub>4</sub>O<sub>2</sub>], décoré par des atomes d'oxygène provenant de six ligands téréphtalates et de dix ligands formiates. Parmi ces seize pinces

carboxylates, trois types de connexion avec les atomes d'uranium sont déterminés. Le premier est le mode de connexion bidentate *syn-syn*. Il est observé sur les pinces carboxylates des ligands téréphtalates ainsi que sur deux ligands formiates. Deux ligands formiates sont chélatants de l'atome d'oxygène U1. Les six autres ligands formiates adoptent un mode de connexion *anti-anti* entre les atomes d'uranium de briques distinctes. En plus de ces six ligands formiates, les briques sont également reliées entre elles par les ligands téréphtalates. Le réseau constitué uniquement des ligands téréphtalates et les briques tétramériques, forment des couches dans le plan (*a,b*) avec des connexions brique-téréphtalate suivant les directions [-110] et [010] (Figure III-64). Ces couches hybrides sont liées les unes aux autres par l'intermédiaire des ligands formiates, adoptant le mode de connexion *anti-anti*. Cet arrangement permet de générer la tridimensionnalité du réseau.



Figure III-65 Illustration de la diméthylamine protonée à l'intérieur des petites cavités de la phase [U<sub>4</sub>O<sub>2</sub>(bdc)<sub>3</sub>(form)<sub>7</sub>](Hdma) et de son interaction par liaison hydrogène avec les atomes O du formiate (O11E-C1E-O11E). Les atomes N sont en bleu, O en rouge, C en noir. Les liaisons hydrogènes entre N1G et O11E sont représentées en pointillé bleu.

Dans l'hypothèse d'une brique tétramérique contenant uniquement des atomes d'uranium tétravalent, le réseau est chargé négativement  $[U_4O_2(bdc)_3(form)_7]^-$ . Afin de valider cette supposition, un calcul de *bond valence* a été effectué en utilisant les paramètres de Brese et O'Keeffe<sup>[24]</sup>, le résultat indique une charge de 4,19 pour U1 et de 4,20 pour U2. Ce résultat est en accord avec l'état tétravalent des atomes d'uranium. Au cours de la résolution structurale, des résidus sont observés à l'intérieur des cavités du réseau. Ils sont attribués à la diméthylamine protonée. Cette molécule (Hdma)<sup>+</sup> interagit *via* une liaison hydrogène avec des atomes d'oxygène d'un ligand formiate (N1G---O11E= 3,011(4) Å) (Figure III-65). Cette monoamine provient de la décomposition chimique partielle du DMF en condition solvothermale. La formation de la molécule (Hdma)<sup>+</sup> a déjà été observée lors de synthèse

solvothermale mettant en jeu le cation uranyle<sup>[20,77,78]</sup>. Afin de vérifier la formule chimique de notre composé, des analyses élémentaires ont été menées. Les résultats sont présentés et comparés aux valeurs théoriques dans le Tableau III-15. Les taux massiques de carbone, d'hydrogène et d'azote sont en parfait accord avec les valeurs attendues.

Tableau III-15 Comparaisons des taux massiques de carbone, d'hydrogène et d'azote.

Composé	Calc. N%	Calc. C%	Calc. H%	Obs. N%	Obs. C%	Obs. H%
[U <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (bdc) <sub>3</sub> (form) <sub>7</sub> ](Hdma)	0,77	20,52	1,49	0,74	21,08	1,44

#### 3) Analyses spectroscopiques du composé [U<sub>4</sub>O<sub>2</sub>(bdc)<sub>3</sub>(form)<sub>7</sub>](Hdma)

Le composé  $[U_4O_2(bdc)_3(form)_7](Hdma)$  a été étudié par spectroscopie infrarouge et UV-visible (Figure III-66).

Le spectre IR du composé indique l'absence de bande d'absorption vers 1660 cm<sup>-1</sup> confirmant de ce fait l'absence de vibrations  $v_{(C=O)}$  liées aux molécules de DMF. Les pics d'absorption situés autour de 1541 et 1372 cm<sup>-1</sup> correspondent respectivement aux vibrations  $v_{asym(COO)}$  et  $v_{sym(COO)}$  des pinces carboxylates (formiate et téréphtalate). La présence de la diméthylamine protonée est confirmée par un pic à 1618 cm<sup>-1</sup>, caractéristique de la déformation  $\delta_{(N-H)}$ . Le spectre infrarouge montre également trois petits pics (3086, 2966, 2850 cm<sup>-1</sup>) qui pourraient correspondre aux vibrations  $v_{(C-H)}$  des ligands carboxylates ou de la (Hdma)<sup>+</sup>, ainsi qu'aux vibrations  $v_{(N-H+)}$  du groupement ammonium de l'Hdma<sup>+</sup>.



Figure III-66 Spectre infrarouge (gauche) et UV-visible (droite) du composé [U<sub>4</sub>O<sub>2</sub>(bdc)<sub>3</sub>(form)<sub>7</sub>](Hdma).

Le spectre UV-visible du composé  $[U_4O_2(bdc)_3(form)_7]$ (Hdma) est caractéristique des composés comportant de l'uranium tétravalent. Les transitions associées à la configuration  $5f^2$ 

sont néanmoins moins prononcées sur ce composé que sur les solides U(iso)<sub>2</sub>(DMF) ou U<sub>2</sub>(bdc)<sub>4</sub>(DMF)<sub>4</sub>, mais plus visibles que sur le composé  $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]$  et U<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(bdc)<sub>2</sub>(DMF). Il semble donc que les bandes d'absorption liées aux transitions soient moins résolues lorsque la nucléarité de l'assemblage polynucléaire est élevée. Les signaux localisés à 484 et 551 nm sont respectivement attribués aux transitions <sup>3</sup>H<sub>4</sub>  $\rightarrow$  <sup>1</sup>I<sub>6</sub> et <sup>3</sup>H<sub>4</sub>  $\rightarrow$  <sup>3</sup>P<sub>1</sub>. Une bande d'absorption relativement large est observée entre 580 et 700 nm. Elle est principalement composée de deux pics situés à 646 (<sup>3</sup>H<sub>4</sub>  $\rightarrow$  <sup>1</sup>G<sub>4</sub>) et 666 nm (<sup>3</sup>H<sub>4</sub>  $\rightarrow$  <sup>1</sup>D<sub>2</sub>) et d'un épaulement à 620 nm attribué à la transition <sup>3</sup>H<sub>4</sub>  $\rightarrow$  <sup>3</sup>P<sub>0</sub>. Une dernière bande très large est observée entre 750 et 860 nm, et pourrait correspondre à la transition <sup>3</sup>H<sub>4</sub>  $\rightarrow$  <sup>3</sup>H<sub>6</sub>.

#### 4) Décomposition thermique du composé [U<sub>4</sub>O<sub>2</sub>(bdc)<sub>3</sub>(form)<sub>7</sub>](Hdma)

Le comportement thermique du composé  $[U_4O_2(bdc)_3(form)_7]$ (Hdma) a été étudié sous air par thermodiffraction et analyse thermogravimétrique (Figure III-67).



Figure III-67 Etude de la décomposition thermique du composé  $[U_4O_2(bdc)_3(form)_7](Hdma)$ . (haut) Courbe de l'analyse thermogravimétrique sous air (5°C/min). (bas) Thermodiffractogramme sous air (5°C/min ;  $\lambda_{Cu}$ ; 20).

La courbe ATG montre une première perte de masse de 1,7% entre la température ambiante et 180°C. Cet évènement est interprété comme la perte de molécules physisorbées à la surface du produit (molécules d'eau ou de DMF). Ensuite, le solide se décompose suivant deux étapes : la première correspond à une perte de masse de 11,2% tandis que la seconde atteint la valeur de 26,6%. L'interprétation de chacune de ces pertes n'est pas triviale. La somme de ces deux pertes correspond à la destruction de la partie organique (formiate, téréphtalate et Hdma). La masse résiduelle du composé est attribuée à l'oxyde d'uranium  $U_3O_8$  (calc.: 68,2%; obs.: 67,9%).

Parallèlement, une étude de thermodiffraction a été menée sur le composé. Ce solide ne montre pas de perte de cristallinité ou de modification structurale avant 180°C. Par contre entre 180 et 320°C, on note l'apparition d'une phase cristallisée. Une recherche dans la base de données PDF a été effectuée mais s'est avérée infructueuse. Compte tenu du faible nombre de pics de Bragg de cette phase, une recherche de maille serait trop hasardeuse. Puis, entre 320 et 360°C, un domaine amorphe est visible. A partir de 360°C, l'oxyde d'uranium  $\alpha$ -U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> commence à cristalliser (PDF: 47-1493).

#### III.5.2 Le composé [U<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(fum)<sub>5</sub>(form)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]

A partir d'une synthèse mettant en jeu un ligand di-carboxylate et un mono-carboxylate en présence de tétrachlorure d'uranium, il a été possible d'isoler une brique  $[U_4O_2]$ . Cette brique a été isolée à partir d'un mélange contenant l'acide formique et l'acide téréphtalique avec un rapport H-form/H<sub>2</sub>-bdc proche de 150. Sans ce fort excès d'acide formique, le composé  $[U_4O_2(bdc)_3(form)_7]$ (Hdma) ne peut être formé. Ce type d'assemblage polynucléaire n'a que très rarement été observé dans la chimie des éléments tétravalents. Seuls deux composés présentant une brique tétramérique isolée à l'aide d'un complexant carboxylate sont reportés dans la littérature, l'un avec le ligand acétate<sup>[79]</sup> et l'autre avec le ligand trifluoroacétate<sup>[80]</sup>.

Ce résultat encourageant nous a incité à remplacer le téréphtalate par un autre ligand ditopique: le ligand fumarate.

#### 1) Synthèse du composé [U<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(fum)<sub>5</sub>(form)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]

L'ajout d'acide formique dans le système  $U^{IV}/H_2$ -fumarate/ $H_2O/DMF$  a été investigué. Au cours de cette étude, une nouvelle phase de formule  $[U_6O_4(OH)_4(fum)_5(form)_2(H_2O)_2]$  a été obtenue pure, pour des rapports H-form/U élevés (> 80) lorsque le mélange est chauffé à 150°C. Pour des mélanges contenant un rapport H-form/U inférieur à 50 et chauffé à une température de 120°C, la phase  $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(fum)_6]$  préalablement décrite (partie III.4) est synthétisée.

Source métallique	Ligand	Ligand	Eau	Solvant	Température	Temps	Rendement
$UCl_4$	H <sub>2</sub> -fum	H-form	H <sub>2</sub> O	DMF			
0,1 g	0,03g	1,5 mL	30 µL	4 mL	150°C	24h	64%
0,26 mmol	0,27 mmol	39 mmol	1,66 mmol	51 mmol			

Tableau III-16 Protocole de synthèse de la phase [U<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(fum)<sub>5</sub>(form)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].

Le protocole de synthèse menant à l'obtention d'un pur produit noir est décrit dans le Tableau III-16. L'analyse de celui-ci au MEB révèle que la phase  $[U_6O_4(OH)_4(fum)_5(form)_2(H_2O)_2]$  cristallise sous forme d'octaèdre (Figure III-68). La cristallisation ne semble pas complètement achevée, puisqu'on observe la présence de nombreuses sphères.



Figure III-68 Clichés MEB de la phase [U<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(fum)<sub>5</sub>(form)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].

#### 2) Description structurale du composé [U<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(fum)<sub>5</sub>(form)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]

La détermination de la phase a été effectuée à partir des données de diffraction sur monocristal (Bruker X8 APEX2). Dans un premier temps, la structure a été résolue dans la maille orthorhombique de paramètres a = 10,6636(3) b = 13,3253(3) et c = 20,0859(5) Å avec le groupe d'espace *Pnnm* (n°58). Suivant ce groupe d'espace, la structure présente du désordre au niveau des ligands formiates et des atomes d'oxygène de la brique [U<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>]. De ce fait, il a été entrepris de résoudre dans le groupe d'espace non centro symétrique (*Pnn*2, n°34), mais le désordre est toujours observé. L'hypothèse d'une sur-structure a également été envisagée. L'analyse des images de précession réfute cette suggestion. Finalement, le groupe d'espace *Pnnm* a été conservé.

Le composé  $[U_6O_4(OH)_4(fum)_5(form)_2(H_2O)_2]$  présente une structure basée sur l'assemblage de briques hexamériques reliées entre elles par l'intermédiaire de deux ligands organiques : des ligands fumarates et formates. Cette brique hexamérique est relativement

proche de celles décrites dans les composés appartenant à la famille  $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(OOC-R-COO)_6]$ .



Figure III-69 Illustration de la brique hexamérique présente dans le composé  $[U_6O_4(OH)_4(fum)_5(form)_2(H_2O)_2]$ . Les atomes U sont en vert,  $\mu_3$ -oxo en orange,  $\mu_3$ -hydroxo en jaune, les atomes O carboxyles en rouge, aquo en bleu et C en noir.

L'assemblage des unités hexamériques est constitué de trois atomes d'uranium cristallographiquement indépendants (Figure III-69). L'environnement de l'atome d'uranium U1 (position de Wyckoff 4f) est composé de neuf atomes d'oxygène dont quatre provenant de pinces carboxylates de ligands fumarates, quatre autres sont issus de groupement  $\mu_3$ -oxo ou  $\mu_3$ -hydroxo, et un appartenant à une molécule d'eau. Les atomes d'oxygène de la sphère de coordination de l'uranium U1 forment un antiprisme à base carrée monocappé par l'oxygène Ow1. L'environnement des deux autres atomes d'uranium (U2 et U3; position de Wyckoff 4g) ne présentent pas de molécules d'eau. Leur polyèdre de coordination est réduit à un simple antiprisme à base carrée dans lequel figure quatre atomes d'oxygène  $\mu_3$  (oxo ou hydroxo), trois atomes d'oxygène provenant de ligands fumarates et un atome d'oxygène d'un ligand formiate. Au sein de cette brique hexamérique, les distances entre les atomes d'uranium et les atomes d'oxygène des ligands fumarates varient entre 2,401(6) et 2,442(5) Å. Les distances observées entre les atomes d'oxygène des ligands formiates et les centres métalliques sont similaires à celles observées pour les ligands fumarates, puisqu'elles varient entre 2,391(9) et 2,402(9) Å. La distance entre l'atome d'oxygène de la molécule d'eau et l'atome U1 est de 2,591(10) Å. Les atomes d'oxygène  $\mu_3$  présentent un taux d'occupation de 0,5 et sont désordonnés sur deux sites proches. L'un de ces sites est affecté à un groupement  $\mu_3$ -oxo tandis que l'autre à un  $\mu_3$ -hydroxo. Ce désordre local est le reflet d'un désordre statistique au sein de la brique  $[U_6O_4(OH_4)]$ . Les deux atomes d'oxygène (OU1 et OU3) sont les plus proches des centres métalliques. Ils se situent plus précisément à des distances allant de 2,193(8) à 2,275(9) Å des atomes d'uranium. Le calcul de bond valence<sup>[24]</sup> appliqué aux

atomes OU1 et OU3 donne respectivement des valeurs de 2,09 et 2,23, confirmant de ce fait leur caractère purement  $\mu_3$ -oxo. Par contre, les distances entre les atomes d'uranium et les atomes d'oxygène OU2 et OU4 sont plus longues et se situent dans une gamme allant de 2,390(11) à 2,454(10) Å. Ce type de distances est caractéristique des liaisons ( $\mu_3$ -OH)-U. Cette hypothèse est confirmée par un calcul de *bond valence*<sup>[24]</sup> indiquant une charge de 1,24 pour OU2 et de 1,24 pour OU4.

Dans le composé  $[U_6O_4(OH)_4(fum)_5(form)_2(H_2O)_2]$ , on note la présence de deux environnements distincts pour les atomes d'uranium (coordination de 9 et de 8). Cet exemple est une nouvelle illustration de la souplesse de la coordination des briques  $[U_6O_4(OH)_4]$ . Dans la littérature, d'autres exemples de coordinances mixtes VIII-IX existent<sup>[42]</sup>.



Figure III-70 Comparaison de la connexion entre les briques hexamériques dans la phase  $[U_6O_4(OH)_4(fum)_5(form)_2(H_2O)_2]$  (gauche) et la phase  $[U_6O_4(OH)_4(fum)_6(H_2O)_6]$  (droite).

Les briques hexamériques sont liées les unes aux autres par le biais de deux types de ligands carboxylates (formiate et fumarate). Dix ligands fumarates entourent les briques hexamériques. Les deux pinces carboxylates de chaque fumarate sont connectées à deux atomes d'uranium d'une même brique suivant un mode de coordination *syn-syn*. Les fumarates relient les briques entre elles suivant les axes c et b par l'intermédiaire de leur chaine carbonée. Suivant le troisième axe (a), les ligands formiates assurent la cohésion entre les briques hexamériques. Les formiates connectent deux atomes d'uranium issus de briques différentes *via* un mode de connexion *anti-anti*. Les atomes de carbone de ces ligands formiates sont désordonnés sur deux positions. La structure de ce composé présente de nombreuses similarités avec le composé précédemment décrit  $[U_6O_4(OH)_4(fum)_6(H_2O)_6]$ . La différence majeure réside dans le plan (a,b). Dans le cas de  $[U_6O_4(OH)_4(fum)_6(H_2O)_6]$ , les

briques sont uniquement connectées par des fumarates, alors que dans la structure  $[U_6O_4(OH)_4(fum)_5(form)_2(H_2O)_2]$ , deux formiates substituent un fumarate (Figure III-70). La présence de ligands formiates induit un changement de coordination des atomes d'uranium, puisque dans le composé  $[U_6O_4(OH)_4(fum)_6(H_2O)_6]$ , tous les atomes d'uranium sont neuf fois coordinés, alors que dans la phase  $[U_6O_4(OH)_4(fum)_5(form)_2(H_2O)_2]$ , les atomes d'uranium liés par un ligand formiate ont une coordination de huit.



Figure III-71 Vue des cavités octaédriques et tétraédriques de la phase [U<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(fum)<sub>5</sub>(form)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]

L'agencement structurel résultant est donc assez similaire à celle des phases  $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(OOC-R-COO)_6]$  où R= C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>. Si l'on considère les briques hexamériques comme les nœuds d'un réseau. la structure de  $[U_6O_4(OH)_4(fum)_5(form)_2(H_2O)_2]$  peut être décrite comme un réseau cubique à faces centrées déformé. De ce fait, cet arrangement génère deux types de cavités (Figure III-71). La première cavité est de géométrie pseudo-octaédrique, tandis que la seconde est pseudo-tétraédrique, les diamètres de ces pores sont respectivement de 6,5 et de 4,7 Å. L'analyse des cartes de Fourier par diffraction des rayons X révèle la présence de résidus localisés à l'intérieur des cavités, avec une valeur maximale de 3,35  $e^{-}/Å^{3}$ .

#### 3) Que contiennent les cavités du composé [U<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(fum)<sub>5</sub>(form)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]?

La combinaison de l'analyse élémentaire et de la spectroscopie infrarouge permet de donner des informations sur les espèces présentes dans les cavités du composé  $[U_6O_4(OH)_4(fum)_5(form)_2(H_2O)_2]$ .



Figure III-72 Spectre infrarouge (gauche) et UV-visible (droite) du composé [U<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(fum)<sub>5</sub>(form)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]

L'analyse du spectre infrarouge révèle la présence de molécules de DMF libres (Figure III-72). Les bandes d'absorption centrées sur 1655 cm<sup>-1</sup> et 2928 cm<sup>-1</sup> sont respectivement attribuées aux vibrations  $v_{(C=O)}$  de la fonction amide et aux vibrations  $v_{(C-H)}$  des molécules de DMF. Les bandes d'absorption liées aux vibrations  $v_{sym(COO)}$  et  $v_{asym(COO)}$  des fonctions carboxylates présentes sur les ligands fumarates et formiates sont situées respectivement à 1372 et 1541 cm<sup>-1</sup>. La large bande d'absorption entre 2700 et 3600 cm<sup>-1</sup> est attribuée aux vibrations  $v_{(O-H)}$  des groupements aquo et hydroxo présents dans la structure. L'absence de pics à 1700 cm<sup>-1</sup> indique l'absence de vibration  $v_{(COOH)}$ . Les cavités du composé ne contiennent donc pas d'acide formique et fumarique libre.

D'après les résultats de l'analyse élémentaire (Tableau III-17), trois molécules de DMF sont présentes par briques hexamériques. La formule chimique du composé est  $[U_6O_4(OH)_4(fum)_5(form)_2(H_2O)_2]$ ·3(DMF).

Tableau III-17 Résultats de l'analyse élémentaire sur le composé  $[U_6O_4(OH)_4(fum)_5(form)_2(H_2O)_2]$ ·3(DMF).

Composé	Calc. N%	Calc. C%	Calc. H%	Obs. N%	Obs. C%	Obs. H%
$[U_6O_4(OH)_4(fum)_5(form)_2(H_2O)_2] \cdot 3(DMF)$	1,70	15,06	1,46	1,53	15,05	1,81

Le spectre UV-visible (Figure III-72) de ce composé est relativement similaire à celui de la phase  $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]$ ·10(DMF). Mis à part les transitions présentes dans la zone 600 à 700 nm, les transitions liées à l'uranium tétravalent ne sont pas clairement visibles. Néanmoins, deux bandes faiblement intenses sont observables à 492 et 558 nm, elles

correspondent respectivement aux transitions  ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{1}I_{6}$  et  ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{3}P_{1}$ . La bande d'absorption la plus intense est composée de trois pics attribuables aux transitions  ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{3}P_{0}$  (651 nm),  ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{1}G_{4}$  (671 nm) et  ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{1}D_{2}$  (678 nm).

#### 4) Décomposition thermique du composé [U<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(fum)<sub>5</sub>(form)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]

Le comportement thermique du composé a été étudié sous air par analyse thermogravimétrique et thermodiffraction (Figure III-73).

La courbe ATG montre une première perte de masse continue de 2,2% entre 20 et 180°C. Elle est attribuée aux départs des molécules d'eau liées à un atome d'uranium sur trois (calc.: 1,4%). Cette légère différence entre la perte de masse théorique et celle observée peut être expliquée par la présence de molécules d'eau dans les pores, ou par l'existence de molécules d'eau physisorbées à la surface des grains du solide. Ensuite, une seconde perte de masse entre 200 et 630°C est observée. Elle correspond à l'effondrement de la structure, avec le départ des ligands organiques (formiate et fumarate) et des molécules de DMF. La masse restante est attribuée à l'oxyde d'uranium  $U_3O_8$  (obs.: 67,9% et calc: 68,2%).



Figure III-73 Etude du comportement thermique du composé  $[U_6O_4(OH)_4(fum)_5(form)_2(H_2O)_2]$ ·3(DMF). (gauche) Analyse thermogravimétrique sous air (5°C/min). (droite) Thermodiffraction sous air (5°C/min ;  $\lambda_{Cu}$ ; 2 $\theta$ ).

La thermodiffraction de la phase  $[U_6O_4(OH)_4(fum)_5(form)_2(H_2O)_2]$ ·3(DMF) montre que les pics de Bragg associés à la phase persistent jusqu'à 180°C. L'intensité de ces pics diminue avec l'augmentation de la température. Cette diminution de l'intensité peut être liée à une amorphisation d'une partie du solide. En accord avec les observations liées à l'ATG, il est légitime de penser que l'amorphisation du composé est liée au départ des molécules d'eau connectées aux atomes d'uranium. Au-delà de 180°C, le solide est complètement amorphe. Puis vers 420°C, l'oxyde d'uranium  $\alpha$ -U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> commence à cristalliser (PDF: 47-1493).

#### III.6 Réactivité d'un ligand tétratopique avec l'uranium tétravalent

Ce chapitre de thèse s'est principalement focalisé sur la cristallochimie des dicarboxylates d'uranium tétravalent, mais aussi des téréphtalates de thorium. Au cours de ces trois années de thèse, quelques essais ont été menés avec d'autres ligands polytopiques. Parmi les ligands testés, l'utilisation du ligand pyroméllitate (noté pyro) semble propice à la synthèse de composés à base d'uranium tétravalents. Les premières synthèses avec ce ligand ont conduit à l'obtention d'une nouvelle phase U(pyro)(DMF)<sub>2</sub>. Nous avons fait le choix de la présenter dans ce chapitre compte tenu de l'originalité de sa synthèse. Elle est aussi l'un des seuls pyromellitates d'élément tétravalent connus à ce jour.

#### III.6.1 Synthèse du composé U(pyro)(DMF)<sub>2</sub>

Le composé U(pyro)(DMF)<sub>2</sub> a été obtenu à partir d'un mélange de UCl<sub>4</sub> (0,1 g), de H<sub>4</sub>pyro (0,1 g), de DMF (4 ml) et 30 µL d'eau, chauffé à 100°C pendant 24h. Le solide obtenu a été filtré, lavé au DMF, puis séché à l'air ambiant. A partir de l'observation au microscope et de l'analyse du diffractogramme des rayons X du produit, il a été observé que le solide final est composé de deux phases. La phase majoritaire (~98% du mélange) est très mal cristallisée et se présente sous forme de sphères vertes non identifiées. La phase minoritaire (~2% du mélange), U(pyro)(DMF)<sub>2</sub>, cristallise sous forme de baguettes vertes (Figure III-74), facilement isolables. Dans le but d'obtenir la phase  $U(pyro)(DMF)_2$  pure, nous avons fait varier les conditions de synthèse (température, temps, concentration). Malgré le grand nombre d'essais, la phase désirée restait toujours minoritaire (< 10%). Nous avons testé la méthode dite d'ensemencement (seeding), consistant à introduire quelques cristaux de la phase désirée dans le milieu réactionnel. Dans ce cas, la préparation monophasée a été obtenue sans difficulté avec l'ajout de 5 mg de U(pyro)(DMF)<sub>2</sub>. Le rendement de la réaction est alors d'environ 30%. L'utilisation de la méthode d'ensemencement est connue depuis longtemps dans le monde des zéolithes<sup>[81]</sup>, mais très peu développée dans la chimie des composés hybrides organique-inorganique. Cet exemple particulier montre que cette voie pourrait ponctuellement résoudre les problèmes de pureté assez communs pour ce type de solides hybrides.



Figure III-74 Clichés MEB du produit de synthèse sans seeding (haut) et avec seeding (bas).

#### III.6.2 Description structurale du composé U(pyro)(DMF)<sub>2</sub>

Les données cristallographiques permettant la détermination structurale de la phase  $U(pyro)(DMF)_2$  ont été obtenu au laboratoire par diffraction des rayons X sur monocristal à l'aide du diffractomètre Bruker APEX DUO. L'analyse de l'espace réciproque du cristal enregistré révèle qu'un grand nombre de spots de diffraction ne sont pas indexés en utilisant un seul domaine (Figure III-75).



Figure III-75 Vue des images de précession (hk0, h0l et hk0). Les cercles verts représentent l'*overlay* du domaine I.

De ce fait, la recherche d'un second domaine a été effectuée avec Cell-Now<sup>[82]</sup>. Il apparait alors que le cristal sélectionné est en fait constitué de deux domaines monocliniques liés par une rotation de 180° suivant l'axe c. La matrice de passage entre ces deux domaines est présentée à l'Équation III-1.

Équation III-1 Matrice de passage entre les domaines (I et II) présents sur le cristal collecté

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{II} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ -0.3425 & 0 & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{II}$$

Les intensités ont donc été extraites en tenant compte des deux domaines en utilisant le programme SaintPlus 7.53a<sup>[83]</sup>. Après traitement de ces données, les corrections d'absorption ont été effectuées en utilisant une méthode semi-empirique avec le programme TWINABS<sup>[84]</sup>. Le jeu d'intensités « HKLF4 » est alors utilisé pour déterminer le modèle. L'affinement final est ensuite réalisé avec le logiciel JANA2006<sup>[85]</sup> en utilisant le fichier « HKLF5 ». L'affinement complet indique que le cristal sélectionné est composé à 91,3(2) % du domaine I et par conséquent de 8,7(2) % du domaine II.

Ce solide cristallise dans une maille monoclinique (groupe d'espace : C2/c; n°15) avec les paramètres de mailles suivants : a = 10,4772(3) Å, b = 15,6753(4) Å, c = 12,7708(4) Å,  $\beta$  $= 102,0470(13)^{\circ}$  et V = 2051,20(10) Å<sup>3</sup>. Les données cristallographiques complètes sont données en annexes.



Figure III-76 (Gauche) Vue de l'environnement de l'atome d'uranium dans la structure U(pyro)(DMF)<sub>2</sub>. (Droite) Vue du antiprisme à base carrée bicappé. Les atomes U sont en vert, O en rouge, C en noir, N en bleu clair et H en blanc. Les pointillées noirs définissent l'antiprisme à base carrée

Ce composé contient un seul atome d'uranium cristallographiquement indépendant, se situant sur la position particulière 4e (0, y, 1/4). L'environnement de cet atome d'uranium est composé de dix atomes d'oxygène dont huit sont issus de quatre pinces carboxylates, les deux autres appartiennent chacun à une molécule de DMF (Figure III-76). Le polyèdre de

coordination autour de l'atome U1 est un antiprisme à base carrée bicappé fortement déformé. Cet environnement n'est pas très commun dans la chimie des carboxylates d'actinides tétravalents mais a déjà été observé dans un glycolate d'uranium tétravalent<sup>[86]</sup>, obtenu à partir de la photoréduction de l'uranyle en présence d'acide glycolique<sup>[87]</sup>. Il est également proche de celui rencontré dans la phase  $U_2(bdc)_4(DMF)_4$  (page 137).

Les longueurs de liaisons entre les atomes d'oxygène des ligands pyroméllitates et l'atome d'uranium sont relativement dispersées. La distance la plus courte est de 2,390(3) Å (U1-O3), tandis que la plus longue est de 2,564(3) Å (U1-O4). La sphère de coordination de l'uranium est complétée par deux atomes d'oxygène provenant de molécules de DMF, qui se situent à une distance de 2,424(3) Å. En tenant compte des paramètres de Brese et O'Keeffe<sup>[24]</sup>, le calcul de *bond valence* indique une valeur de 3,94.



Figure III-77 (Gauche) Vue selon l'axe c du tunnel présent dans la structure U(pyro)(DMF)<sub>2</sub>. (Droite) Illustration de mode de connexion du ligand pyroméllitate selon l'axe a.

Toutes les pinces carboxylates des ligands pyromellitates sont chélatantes. Cette connexion génère ainsi la formation d'un réseau tridimensionnel présentant des tunnels en forme de losange selon l'axe *c*. Les molécules de DMF liées aux atomes d'uranium pointent vers les tunnels de dimension 4 X 8 Å (Figure III-77).

#### III.6.3 Analyses spectroscopiques du composé U(pyro)(DMF)<sub>2</sub>

La bande d'absorption  $v_{(C=O)}$  caractéristique de la présence de molécules de DMF est localisée à 1639 cm<sup>-1</sup>. La bande d'absorption de faible intensité, située à 2947 cm<sup>-1</sup>, est attribuée aux vibrations  $v_{(C-H)}$  des molécules de DMF. La majorité des pics d'absorption due aux ligands carboxylates se situent entre 1600 et 1300 cm<sup>-1</sup>. Parmi les vibrations associées au ligand pyroméllitate, les bandes d'absorption dues aux vibrations asymétriques  $v_{asym(COO)}$  se situent à 1564 cm<sup>-1</sup> tandis que les vibrations symétriques  $v_{asym(COO)}$  sont localisées à 1381 cm<sup>-1</sup>. Les pics autour de 1496 cm<sup>-1</sup> sont attribués aux vibrations  $v_{(C=C)}$  des cycles aromatiques.



Figure III-78 Spectre infrarouge (gauche) et UV-visible (droite) du composé U(pyro)(DMF)<sub>2</sub>.

Le spectre UV-visible est caractéristique des composés comportant de l'uranium tétravalent<sup>[26-28]</sup>. Les bandes d'absorption correspondant aux transitions  ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{1}I_{6}$ ,  ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{3}P_{1}$  sont situées respectivement à 473 et 541 nm. La bande d'absorption la plus intense est située entre 600 nm et 680 nm. Elle est relativement large et peut correspondre aux transitions  ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{3}P_{0}$ ,  ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{1}G_{4}$ , et  ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{1}D_{2}$ . Un dernier pic est observé à 816 nm, il est caractéristique de la transition  ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{3}H_{6}$ .

#### III.6.4 Décomposition thermique du composé U(pyro)(DMF)<sub>2</sub>

L'analyse thermogravimétrique du composé U(pyro)(DMF)<sub>2</sub> a été effectué sous air à une vitesse de 10°C/min. Aucune perte de masse n'est observée avant 280°C. Entre 280 et 560°C, le composé subit une perte de masse quasi continue de 54,8%. Celle-ci correspond à la dégradation des molécules organiques de la structure (DMF et pyroméllitate) et semble être composée de trois pertes de masse successives. On peut légitiment supposé que le DMF est évacué en premier, puisque la première pseudo-perte de masse apparait entre 280 et 380°C et à une valeur de 22,7% (calc.<sup>(DMF)</sup>: 23,0%). L'interprétation du reste de la décomposition de la phase U(pyro)(DMF)<sub>2</sub> est assez hasardeuse. La masse résultante est attribuée à de l'oxyde d'uranium  $U_3O_8$  (calc.: 44,3% ; obs.:45,2%).



Figure III-79 Décomposition thermique du composé U(pyro)(DMF)<sub>2</sub>. (haut) Analyse thermogravimétrique sous air (10°C/min); (bas) Thermodiffraction sous air (5°C/min ; λ<sub>Cu</sub>; 2θ).

La thermodiffraction est en parfait accord avec les observations issues de l'analyse thermogravimétrique. En effet, les pics de Bragg associés au composé U(pyro)(DMF) ne subissent pas de modification avant 260°C. Puis entre 280 et 480 °C, une phase amorphe est observée. A partir de 480°C, la cristallisation de l'oxyde d'uranium  $\alpha$ -U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> est constatée (PDF: 47-1493).

# III.7 Réactivité de ligands ditopiques aliphatiques avec l'uranium tétravalent

Cette partie concerne la réactivité de ligands ditopiques aliphatiques avec le tétrachlorure d'uranium. Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé l'acide succinique (H<sub>2</sub>-succ), l'acide adipique (H<sub>2</sub>-adip) et l'acide 1,4-cyclohexanedicarboxylique (H<sub>2</sub>-1,4-chdc). Cependant, les synthèses effectuées à partir de ces ligands et UCl<sub>4</sub> dans le DMF anhydre, conduisent généralement à des solutions vertes. Aucun processus de cristallisation n'est observé en condition solvothermale, utilisant ces ligands aliphatiques. Néanmoins, l'évaporation des solutions sous atmosphère ambiante mène à la formation de cristaux contenant le motif (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>(dicarboxylate), révélant la présence du cation uranyle. La synthèse, la description structurale et la caractérisation par spectroscopie infrarouge des trois

phases  $(UO_2)_2Cl_6(succ)\cdot 4(Hdma)$ ,  $(UO_2)_2Cl_6(adip)\cdot 4(Hdma)$  et  $(UO_2)_2Cl_6(1,4-chdc)\cdot 4(Hdma)$  seront abordées dans cette dernière partie.

#### **III.7.1 Recristallisation de carboxylates d'uranyle**

#### 1) Synthèse des composés (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>(OOC-R-COO)·4(Hdma)

Les trois phases  $(UO_2)_2Cl_6(succ)\cdot 4(Hdma)$ ,  $(UO_2)_2Cl_6(adip)\cdot 4(Hdma)$  et  $(UO_2)_2Cl_6(1,4-chdc)\cdot 4(Hdma)$  ont été obtenues par recristallisation d'une solution ayant préalablement subie un traitement solvothermal à 120°C. Les mélanges initiaux sont préparés en boite à gants à partir de tétrachlorure d'uranium (UCl<sub>4</sub>) et d'un acide dicarboxylique (H<sub>2</sub>-succ ou H<sub>2</sub>-adip ou H<sub>2</sub>-1,4-chdc), dissout dans le diméthylformamide anhydre (DMF). Les proportions des réactifs pour chacun des mélanges sont reportées dans le Tableau III-18. Chaque mélange est ensuite placé dans une bombe hydrothermale, puis chauffé pendant 24 heures à 120 °C. Après ce traitement thermique, une solution verte et limpide est récupérée et laissée à évaporer sous air dans un verre de montre. Après plusieurs semaines, des cristaux jaunes correspondant aux phases  $(UO_2)_2Cl_6(succ)\cdot4(Hdma)$ ,  $(UO_2)_2Cl_6(adip)\cdot4(Hdma)$  et  $(UO_2)_2Cl_6(1,4-chdc)\cdot4(Hdma)$ apparaissent.

Composé	Source métallique	Ligands	Solvant
	UCl <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> -succ	DMF
(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> (succ)·4(Hdma)	0,133 g	0,041 g	4 mL
	0,35 mmol	0,35 mmol	51 mmol
	UCl <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> -adip	DMF
(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> (adip)·4(Hdma)	0,133 g	0,051 g	4 mL
	0,35 mmol	0,35 mmol	51 mmol
	$UCl_4$	H <sub>2</sub> -1,4-chdc	DMF
$(UO_2)_2Cl_6(1,4-chdc)\cdot4(Hdma)$	0,133 g	0,058 g	4 mL
	0,35 mmol	0,35 mmol	51 mmol

Tableau III-18 Quantité de réactifs utilisés pour la préparation des composés (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>(COO-R-COO)·4(Hdma) où R=C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>.

Dans certains essais, la recristallisation du ligand est parfois observée. Les cristaux des phases désirées sont donc séparés manuellement. Des essais cherchant à dissoudre le ligand ont été effectués par rinçage du produit avec de l'éthanol et du DMF, mais ces solvants entrainent également la dissolution de la phase souhaitée.

Il est important de noter que l'étape de chauffage est primordiale pour l'obtention des phases  $(UO_2)_2Cl_6(dicarboxylate)\cdot 4(Hdma)$ . En effet, sans le traitement solvothermal, il n'y a pas décomposition du DMF en cation diméthylamonium  $(Hdma)^+$ .

#### 2) Description structurale des composés (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>(OOC-R-COO)·4(Hdma)

La phase  $(UO_2)_2Cl_6(succ)\cdot4(Hdma)$  cristallise dans une maille orthorhombique avec les paramètres de maille a = 25,6840(7), b = 14,3655(4) et c = 17,3076(5) Å (*Fdd2*, n°43). Contrairement à la phase construite avec le ligand succinate, le composé  $(UO_2)_2Cl_6(adip)\cdot4(Hdma)$  cristallise suivant une maille monoclinique avec les paramètres de maille a = 13,6965(2), b = 7,24010(10), c = 16,6113(3) Å et  $\beta = 96,3580(10)^{\circ}$  (*P*2<sub>1</sub>/*c*, n°14). La phase obtenue avec le ligand 1,4-cyclohexanedicarboxylate cristallise également dans une maille monoclinique avec les paramètres de maille a = 6,9665(2), b = 27,0443(6), c = 9,6072(3) Å,  $\beta = 108,840(1)^{\circ}$  (*P*2<sub>1</sub>/*n*, n°14.). Les données cristallographiques complètes sont données en annexes.

Les structures cristallines de ces trois phases sont composées d'assemblages moléculaires d'espèces isolées contenant deux centres uranyles liés l'un à l'autre par l'intermédiaire d'un ligand carboxylate ditopique (succ, adip ou adip) (Figure III-80). Chacune de ces phases est basée sur un assemblage moléculaire chargé négativement de formule  $[(UO_2Cl_3)-(Ligand)-(UO_2Cl_3)]^{4-}$ . Ces trois structures comportent un seul atome d'uranium hexavalent cristallographiquement indépendant. L'environnement de celui-ci est composé de sept atomes formant une bipyramide pentagonale. La sphère de coordination de cet atome d'uranium est construite autour de deux atomes d'oxygène (O<sup>yl</sup>) formant le motif uranyle  $[O=U=O]^{2+}$ , de trois atomes de chlore et de deux atomes d'oxygène provenant d'une même pince carboxylate.

Les distances entre les atomes d'uranium et les deux atomes d'oxygène formant l'uranyle sont typiques des distances rencontrées dans la littérature. Les distances U-O<sup>yl</sup> sont de 1,747(3) et 1,782(3) Å pour le composé avec le ligand succinate, de 1,757(2) et 1,768(2) Å pour celui avec le ligand adipate, et de 1,747(5) et 1,763(4) Å pour la phase avec le ligand 1,4-cyclohexanedicarboxylate. Deux autres atomes d'oxygène issus d'une pince carboxylate sont situés dans le plan pentagonal. La connexion de la pince carboxylate suit un mode de type chélation. Ces atomes d'oxygène sont respectivement distants de l'uranium de 2,445(3) et 2,455(3) Å, de 2,454(2) et 2,463(2) Å, et de 2,439(5) et 2,440(5) Å pour les composés à base de succ, d'adip et de 1,4-chdc. La sphère de coordination du cation uranyle est complétée

par trois anions chlorures dont les distances varient entre 2,751(1) et 2,735(1) Å pour le composé  $(UO_2)_2Cl_6(succ)\cdot4(Hdma)$ , entre 2,7156(9) et 2,7503(9) Å pour le composé  $(UO_2)_2Cl_6(adip)\cdot4(Hdma)$ , et entre 2,716(2) et 2,729(2) Å pour le composé  $(UO_2)_2Cl_6(1,4-chdc)\cdot4(Hdma)$ . Ces valeurs de distances sont plutôt en bon accord avec celles rapportées dans les quelques bipyramides à base pentagonale de type  $[UO_2Cl_3(O)_2]$ .



Figure III-80 (gauche) Illustration des espèces moléculaires  $[(UO_2Cl_3)_2(L)]^4$  où L= succ (a), adip (b) ou 1,4-chdc (c). (droite) Vue des liaisons hydrogènes présentes entre les atomes Cl des espèces moléculaires et les cations diméthylamoniums. Les atomes U sont en jaunes, O en rouge, Cl en bleu cyan, N en bleu foncé et H en blanc. Les liaisons hydrogènes ont été représentées par des lignes pointillées rouges.

La connexion entre les unités  $[UO_2Cl_3(OOC)]^{2-}$  est assurée par la chaine carbonée du ligand carboxylate ditopique. Ainsi, des espèces moléculaires isolées de formule  $[(UO_2Cl_3)_2(L)]^{4-}$  (où L=succ, adip ou 1,4-chdc) sont formées. Les charges négatives de chaque espèce discrète sont compensées par la présence de quatre cations diméthylammonium (Hdma). Ces espèces chargées positivement proviennent de la décomposition partielle du solvant DMF au cours de son chauffage. La formation de cet ion ammonium a déjà été

rapportée dans de telles conditions au cours de cette thèse (phase  $[U_4O_2(bdc)_3(form)_7](Hdma)$ , page 183) et dans la littérature notamment en présence d'uranyle<sup>[20,77,78]</sup>.

Ouel soit le composé observé, deux molécules de (Hdma) aue sont cristallographiquement indépendantes. Ces molécules interagissent avec les atomes de chlore présents sur les motifs  $[(UO_2Cl_3)_2(L)]^{4-}$  par l'intermédiaire des protons de la fonction amine (Figure III-80). Les liaisons hydrogènes (U-Cl<sup>...</sup>HN = 2,20 à 2,40 Å) assurent la cohésion tridimensionnelle de l'édifice. En plus de ces interactions, des liaisons hydrogènes entre les protons de l'amine et quelques atomes d'oxygène des pinces carboxylates (U-OC...HN = 2,086(3) Å) existent dans le composé construit avec le ligand adipate. Dans le composé (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>(1,4-chdc)·4(Hdma), un troisième type de liaison hydrogène est observé. Celui-ci correspond à l'interaction entre les protons de l'Hdma et certains atomes d'oxygène du motif uranyle (U=O...HN = 2,104(4) Å).

#### 3) Analyse infrarouge des composés (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>(COO-R-COO)·4(Hdma)

Les trois composés  $(UO_2)_2Cl_6(COO-R-COO)\cdot 4(Hdma)$  (où  $R=C_2H_4$ ,  $C_4H_8$ ,  $C_6H_{10}$ ) ont été analysés par spectroscopie infrarouge.



 $\label{eq:composes} Figure \, III-81 \ Spectre \ infrarouge \ des \ composés \ (UO_2)_2Cl_6(succ)\cdot 4(Hdma) \ (rouge), \\ (UO_2)_2Cl_6(adip)\cdot 4(Hdma) \ (vert) \ et \ (UO_2)_2Cl_6(1,4-chdc)\cdot 4(Hdma) \ (bleu).$ 

Les spectres obtenus s'avèrent être très similaires (Figure III-81). En effet, pour chaque composé, une large bande d'absorption relativement intense est observée entre 2700 et 3250 cm<sup>-1</sup>. Cette bande correspond à la fois aux vibrations  $v_{(N-H)}$  des cations diméthylamonium et

aux vibrations  $v_{(C-H)}$  des ligands organiques. Un pic de faible intensité, se trouvant aux alentours de 2400 cm<sup>-1</sup> est également observé. Celui-ci peut être attribué à une vibration  $v_{(N-H)}$ dont l'intensité a été accrue par la résonance de Fermi<sup>[88]</sup>. Les vibrations liées aux ligands carboxylates apparaissent dans la région allant de 1550 à 1100 cm<sup>-1</sup>. Il est cependant difficile de distinguer de façon exacte les vibrations asymétriques ( $v_{asym(COO)}$ ) des vibrations symétriques ( $v_{sym(COO)}$ ) des groupements carboxylates. Les pics d'absorption attribués aux vibrations asymétriques de la liaison uranyle ( $v_{asym(U=O)}$ ) se situent respectivement à 921, 922 et 914 cm<sup>-1</sup> pour les composés (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>(succ)·4(Hdma), (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>(adip)·4(Hdma) et (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>(1,4-chdc)·4(Hdma). Bartlett et Cooney ont montré qu'à partir du nombre d'onde de la vibration asymétrique de la liaison uranyle, il était possible de remonter à la valeur de la distance U-O<sup>yl[89]</sup>. L'utilisation de ce calcul empirique donne des distances U-O<sup>yl</sup> en bon accord avec les distances obtenues à partir des données cristallographique (Tableau III-19).

Tableau III-19 Comparaison des longueurs de la liaison uranyle (O=U) à partir de la position de la vibration asymétrique observée par spectroscopie IR et des données cristallographiques.

Composé	Distance O <sup>yl</sup> -U (IR)	Distances O <sup>yl</sup> -U (DRX)
(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> (succ)·4(Hdma)	1,769	1,747(3); 1,782(3)
(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> (adip)·4(Hdma)	1,769	1,757(2); 1,768(2)
$(UO_2)_2Cl_6(1,4-chdc)\cdot4(Hdma)$	1,774	1,747(5); 1,763(4)

#### **III.8** Conclusion

Ce chapitre de thèse rassemble l'étude de la réactivité de l'uranium tétravalent avec des ligands polycarboxylates en condition solvothermale (DMF,  $100 \rightarrow 150^{\circ}$ C). Dans ce travail, nous avons examiné l'impact de l'hydrolyse sur la condensation de l'uranium(IV) en se basant sur la cristallisation de nouveaux carboxylates métalliques dans les systèmes chimiques DMF/eau. Ainsi, treize nouveaux composés de type polymère de coordination ont été identifiés à l'aide de ligands polycarboxylates aromatiques et ont permis d'enrichir la littérature pour l'uranium tétravalent. Nous avons également commencé des investigations avec le thorium, pour lequel le degré d'oxydation stable est l'état tétravalent, et comparé les différences de comportement chimiques avec l'uranium tétravalent dans le cas du système utilisant l'acide téréphthalique. Avec ce dernier ligand organique, trois composés à base de thorium(IV) ont été obtenus. Au total, dix neuf nouveaux composés ont été décrits dans ce chapitre (treize carboxylates d'U(IV), trois carboxylates de Th et trois carboxylates d'U(VI)).
Dans la première partie de ce chapitre (partie III.1), le système UCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>-iso/DMF/H<sub>2</sub>O a été étudié. Un seul isophtalate U(iso)<sub>2</sub>(DMF) composé de monomères d'uranium(IV) [UO<sub>9</sub>] a été isolé en l'absence d'eau. Lors du traitement thermique, ce composé subit une transformation structurale à partir de 160°C, qui donne lieu à la cristallisation de la forme désolvatée U(iso)<sub>2</sub>.

Avec l'acide téréphtalique, cinq nouvelles phases ont été identifiées dans le système UCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>-bdc/DMF/H<sub>2</sub>O (partie III.2). Le diagramme de composition de ce système a été déterminé en fonction de la température et des rapports molaires H<sub>2</sub>O/U et H<sub>2</sub>-bdc/U. Trois polymères de coordination sont obtenus en milieu anhydre. Ils sont construits à partir de l'assemblage bidimensionnel ou tridimensionnel de monomères d'uranium(IV) [UO<sub>8</sub>Cl] et [UO<sub>10</sub>] avec des ligands téréphtalates. L'addition de molécules d'eau au milieu réactionnel provoque la condensation des atomes d'uranium *via* des liaisons pontantes U-O-U ou U-OH-U. A basse température (120°C), la phase [U<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(bdc)<sub>6</sub>] est synthétisée. Cette phase est construite à partir de l'assemblage de briques hexamériques [U<sub>6</sub>O<sub>8</sub>]. A plus haute température (150°C), la condensation par oxolation est favorisée, générant la formation de chaines infinies d'atomes d'uranium liés entre eux par des ponts  $\mu_3$ -oxo. Pour des rapports H<sub>2</sub>O/U supérieurs à 15, seule la phase dense UO<sub>2</sub> type fluorine est obtenue. Le système UCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>-bdc/DMF/H<sub>2</sub>O est une illustration de l'influence de l'hydrolyse et de la température sur la condensation de l'uranium tétravalent.

Compte tenu de la richesse cristallochimique du système UCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>-bdc/DMF/H<sub>2</sub>O, nous avons décidé d'investiguer la substitution de l'uranium(IV) par le thorium (IV) (partie III.3). La comparaison des deux diagrammes de composition souligne la différence de réactivité entre ces deux actinides tétravalents. Contrairement au système avec l'U<sup>IV</sup>, la formation d'une chaine infinie de type An-O-An, ainsi que celle de l'oxyde d'actinide AnO<sub>2</sub>, n'est pas observée dans le cas du thorium. Cette différence serait directement liée à la différence d'acidité de Lewis entre ces deux éléments. En effet, le thorium(IV) est connu pour être moins acide que l'uranium(IV). De ce fait, la réaction d'olation (An<sup>IV</sup>-OH-An<sup>IV</sup>) est favorisée au dépend de la réaction d'oxolation (An<sup>IV</sup>-O-An<sup>IV</sup>). Cependant, cette affirmation doit être nuancée puisque que la brique hexamérique type [An<sub>6</sub>O<sub>8</sub>] contenant à la fois des ponts oxo et hydroxo est observée à la fois avec l'uranium(IV) et le thorium(IV). Il semble donc que les briques mixtes impliquant les ponts oxo/hydroxo soient observées pour ces éléments. La phase  $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]$ , offre un arrangement tridimensionnel constitué de motifs  $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6]$  liés entre eux par l'intermédiaire de ligands téréphtalates. La même topologie a été obtenue avec les ligands fumarate, 2,6-napthanlènedicarboxylate et 4,4'-biphényldicarboxylate (partie III.4). Cette famille  $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(dicarboxylate)_6]$  est un bel exemple du concept de chimie isoréticulaire.

La réactivité de l'uranium tétravalent avec un mélange d'acides carboxyliques (formiate + dicarboxylate) a également été investiguée (partie III.5). Nous avons montré que l'ajout d'un ligand monotopique au système UCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>-bdc/DMF/H<sub>2</sub>O permet la synthèse de nouveaux assemblages polynucléaires. L'ajout de ce ligand formiate (en fort excès) au système UCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>-bdc/DMF/H<sub>2</sub>O permet la synthèse d'un motif tétranucléaire [U<sub>4</sub>O<sub>2</sub>]. Cette voie de synthèse semble donc encourageante pour l'isolation d'assemblages polynucléaires inédits.

L'étude de la réactivité d'un tétracarboxylate aromatique (pyroméllitate) avec l'uranium tétravalent a conduit à l'obtention d'un nouveau polymère de coordination,  $U(pyro)(DMF)_2$ , contenant une brique monomérique [UO<sub>10</sub>] (partie III.5). Afin d'obtenir le solide  $U(pyro)(DMF)_2$  monophasé, il a été nécessaire d'utiliser une méthode de *seeding*. Contrairement au solide  $U(iso)_2(DMF)$ , le chauffage du composé  $U(pyro)(DMF)_2$  ne permet pas l'obtention de la phase « désolvatée » cristallisée.

La dernière étude abordée dans ce chapitre concerne la réactivité de l'uranium tétravalent avec des ligands aliphatiques (partie III.6). Pour le moment, aucun polymère de coordination à base d'U<sup>IV</sup>, n'a été obtenu avec ces ligands. Cependant, la recristallisation sous air ambiant des mélanges réactionnels issus du traitement solvothermal, conduit systématiquement à la formation d'un motif  $(UO_2)_2Cl_6(dicarboxylate)$ , contenant l'ion uranyle. Cette observation reflète l'oxydation classique de U<sup>4+</sup> en UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> dans les conditions atmosphériques standards.

#### III.9 Références

- [1] L. Morss, N. Edelstein, J. Fuger, J. Katz, *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements (Set Vol.1-6)*; Springer, **2011**.
- [2] L. S. Natrajan, A. N. Swinburne, M. B. Andrews, S. Randall, S. L. Heath, *Coord. Chem. Rev.* 2014, 266–267, 171.
- [3] B. Gu, H. Yan, P. Zhou, D. B. Watson, M. Park, J. Istok, *Environ. Sci. Technol.* 2005, *39*, 5268.
- [4] A. J. Francis, C. J. Dodge, *Environ. Sci. Technol.* 2008, 42, 8277.

- [5] G. J. Vazquez, C. J. Dodge, A. J. Francis, *Inorg. Chem.* 2009, 48, 9485.
- [6] K. E. Knope, L. Soderholm, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 944.
- [7] B. Biswas, V. Mougel, J. Pécaut, M. Mazzanti, Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 5745.
- [8] S. Takao, K. Takao, W. Kraus, F. Emmerling, A. C. Scheinost, G. Bernhard, C. Hennig, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009, 4771.
- [9] C. Hennig, S. Takao, K. Takao, S. Weiss, W. Kraus, F. Emmerling, A. C. Scheinost, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 12818.
- [10] K. Takao, S. Takao, A. C. Scheinost, G. Bernhard, C. Hennig, *Inorg. Chem.* 2012, 51, 1336.
- [11] K. E. Knope, R. E. Wilson, M. Vasiliu, D. A. Dixon, L. Soderholm, *Inorg. Chem.* 2011, 50, 9696.
- [12] Y.-J. Hu, K. E. Knope, S. Skanthakumar, L. Soderholm, Eur. J. Inorg. Chem. 2013, 2013, 4159.
- [13] K. E. Knope, L. Soderholm, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6770.
- [14] C. Volkringer, I. Mihalcea, J.-F. Vigier, A. Beaurain, M. Visseaux, T. Loiseau, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11865.
- [15] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* 2003, 423, 705.
- [16] J. Olchowka, C. Falaise, C. Volkringer, N. Henry, T. Loiseau, Chem. Eur. J. 2013, 19, 2012.
- [17] I. Mihalcea, N. Henry, N. Clavier, N. Dacheux, T. Loiseau, *Inorg. Chem.* 2011, 50, 6243.
- [18] I. Mihalcea, N. Henry, T. Loiseau, Eur. J. Inorg. Chem. 2014, 2014, 1322.
- [19] I. Mihalcea, N. Henry, T. Bousquet, C. Volkringer, T. Loiseau, Cryst. Growth Des. 2012, 12, 4641.
- [20] J.-Y. Kim, A. J. Norquist, D. O'Hare, *Dalton Trans.* 2003, 2813.
- [21] J.-Y. Kim, A. J. Norquist, D. O'Hare, J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 12688.
- [22] L. Baracco, G. Bombieri, S. Degetto, E. Forsellini, R. Graziani, G. Marangoni, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1974**, *10*, 1045.
- [23] Y.-S. Jiang, M.-H. Bi, G.-D. Li, J.-S. Chen, Chem. J. Chin. Univ. 2006, 27, 2005.
- [24] N. E. Brese, M. O'Keeffe, Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci 1991, 47, 192.
- [25] G. B. Deacon, R. J. Phillips, Coord. Chem. Rev. 1980, 33, 227.
- [26] J. G. Conway, J. Chem. Phys. 1959, 31, 1002.
- [27] D. Cohen, W. T. Carnall, J. Phys. Chem. 1960, 64, 1933.
- [28] J. Diwu, T. E. Albrecht-Schmitt, Inorg. Chem. 2012, 51, 4432.
- [29] A. Boultif, D. Louër, J. Appl. Crystallogr. 2004, 37, 724.
- [30] M. J. Manos, E. J. Kyprianidou, G. S. Papaefstathiou, A. J. Tasiopoulos, *Inorg. Chem.* 2012, 51, 6308.
- [31] J.-J. Wu, Y.-X. Ye, Y.-Y. Qiu, Z.-P. Qiao, M.-L. Cao, B.-H. Ye, *Inorg. Chem.* 2013, 52, 6450.
- [32] A. Michaelides, S. Skoulika, Cryst. Growth Des. 2009, 9, 2039.
- [33] Y. Gao, J. Cao, Y. Song, G. Zhang, Y. Wang, Z. Liu, *CrystEngComm* 2013, 15, 8522.
- [34] T. Loiseau, I. Mihalcea, N. Henry, C. Volkringer, Coord. Chem. Rev. 2014, 266–267, 69.
- [35] L.-S. Long, J.-Y. Hu, Y.-P. Ren, Z.-G. Sun, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *Main Group Met.l Chem.* 2011, 25, 749.
- [36] A. Schaate, S. Dühnen, G. Platz, S. Lilienthal, A. M. Schneider, P. Behrens, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012, 2012, 790.
- [37] G. Wißmann, A. Schaate, S. Lilienthal, I. Bremer, A. M. Schneider, P. Behrens, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *152*, 64.
- [38] S. Diring, S. Furukawa, Y. Takashima, T. Tsuruoka, S. Kitagawa, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4531.
- [39] J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, J. *Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850.

- [40] G. Lundgren, Arkiv. Kemi. 1953, 5, 349.
- [41] J.-C. Berthet, P. Thuéry, M. Ephritikhine, *Chem. Commun.* 2005, 3415.
- [42] V. Mougel, B. Biswas, J. Pécaut, M. Mazzanti, Chem. Commun. 2010, 46, 8648.
- [43] G. Nocton, F. Burdet, J. Pécaut, M. Mazzanti, Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 119, 7718.
- [44] L. M. Mokry, N. S. Dean, C. J. Carrano, Angew. Chem. Int. Ed. 1996, 35, 1497.
- [45] H.-K. Liu, K.-H. Lii, Inorg. Chem. 2011, 50, 5870.
- [46] C.-S. Lee, S.-L. Wang, K.-H. Lii, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 15116.
- [47] J.-H. Liu, S. Van den Berghe, M. J. Konstantinović, J. Solid State Chem. 2009, 182, 1105.
- [48] C. Volkringer, D. Popov, T. Loiseau, N. Guillou, G. Ferey, M. Haouas, F. Taulelle, C. Mellot-Draznieks, M. Burghammer, C. Riekel, *Nature Materials* 2007, 6, 760.
- [49] A. Le Bail, H. Duroy, J. L. Fourquet, Mater. Res. Bull. 1988, 23, 447.
- [50] V. Guillerm, F. Ragon, M. Dan-Hardi, T. Devic, M. Vishnuvarthan, B. Campo, A. Vimont, G. Clet, Q. Yang, G. Maurin, G. Férey, A. Vittadini, S. Gross, C. Serre, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, *51*, 9267.
- [51] A. Altomare, R. Caliandro, M. Camalli, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. G. G. Moliterni, R. Rizzi, *J. Appl. Crystallogr.* **2004**, *37*, 1025.
- [52] V. Favre-Nicolin, R. Černý, J. Appl. Crystallogr. 2002, 35, 734.
- [53] H. M. Rietveld, J. Appl. Crystallogr. 1969, 2, 65.
- [54] G. Lundgren, Arkiv. Kemi 1952, 4, 421.
- [55] J.-C. G. Bünzli, F. Ihringer, P. Dumy, C. Sager, R. D. Rogers, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1998, 497.
- [56] J. Harrowfield, M. Ogden, A. White, Aust. J. Chem. 1991, 44, 1249.
- [57] T. T. Boron, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* 2010, 49, 9104.
- [58] B. M. Furphy, J. M. Harrowfield, D. L. Kepert, B. W. Skelton, A. H. White, F. R. Wilner, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4231.
- [59] J. A. Cunningham, R. E. Sievers, J. Am. Chem. Soc. 1975, 97, 1586.
- [60] W. J. Gee, J. Hierold, J. G. MacLellan, P. C. Andrews, D. W. Lupton, P. C. Junk, Eur. J. Inorg. Chem. 2011, 2011, 3755.
- [61] H. Kalyvas, D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8462.
- [62] X. Chen, H.-X. Li, Z.-Y. Zhang, W. Zhao, J.-P. Lang, B. F. Abrahams, *Chem. Commun.* 2012, 48, 4480.
- [63] Y. M. Davydenko, S. Demeshko, V. A. Pavlenko, S. Dechert, F. Meyer, I. O. Fritsky, Z. Anorg. Allg. Chem. 2013, 639, 1472.
- [64] I. A. Tikhonova, F. M. Dolgushin, K. I. Tugashov, P. V. Petrovskii, G. G. Furin, V. B. Shur, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 654, 123.
- [65] J. Baldamus, G. B. Deacon, E. Hey-Hawkins, P. C. Junk, C. Martin, Aust. J. Chem. 2002, 55, 195.
- [66] A. Bilyk, A. K. Hall, J. M. Harrowfield, M. W. Hosseini, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 672.
- [67] M. B. Boeddinghaus, B. Wahl, T. F. Fässler, P. Jakes, R.-A. Eichel, Z. Anorg. Allg. Chem. 2012, 638, 2205.
- [68] O. M. Nazarenko, J. A. Rusanova, H. Krautscheid, K. V. Domasevitch, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2010**, *66*, m276.
- [69] Y.-J. Zhang, D. Collison, F. R. Livens, A. K. Powell, S. Wocadlo, H. Eccles, *Polyhedron* 2000, 19, 1757.
- [70] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *Chem. Eur. J.* 2004, 10, 1373.
- [71] C. Volkringer, Synthèse et caractérisation de nouveaux carboxylates de type metal organic framework (MOF) à base d'aluminium, de gallium et d'indium; Thèse de l'Université de Versailles 2009.

- [72] K. M. Ok, J. Sung, G. Hu, R. M. J. Jacobs, D. O'Hare, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 3762.
- [73] M. O'Keeffe, M. Eddaoudi, H. Li, T. Reineke, O. M. Yaghi, J. Solid State Chem. 2000, 152, 3.
- [74] V. Guillerm, S. Gross, C. Serre, T. Devic, M. Bauer, G. Férey, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 767.
- [75] W. Zhang, H. Huang, D. Liu, Q. Yang, Y. Xiao, Q. Ma, C. Zhong, *Microporous Mesoporous Mater.* 2013, 171, 118.
- [76] S. J. Garibay, S. M. Cohen, Chem. Commun. 2010, 46, 7700.
- [77] P. Thuéry, Cryst. Growth Des. 2012, 12, 499.
- [78] P. Thuéry, Cryst. Growth Des. 2011, 11, 2606.
- [79] N. Brianese, U. Casellato, F. Ossola, M. Porchia, G. Rossetto, P. Zanella, R. Graziani, J. Organomet. Chem. 1989, 365, 223.
- [80] P. Charpin, G. Folcher, M. Nierlich, M. Lance, D. Vigner, A. Navaza, C. de Rango, Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 1990, 46, 1778.
- [81] K. Byrappa, M. Yoshimura, Handbook of Hydrothermal Technology: A Technology for Crystal Growth and Materials Processing; Noyes Publications, 2001.
- [82] G. M. Sheldrick, CELL-NOW. University of Göttingen, Germany. 2003.
- [83] SAINT Plus Version 7.53a, Bruker Analytical X-ray Systems 2008.
- [84] G. M. Sheldrick, Twinabs Bruker AXS Scaling for Twinned Crystals, Version 2008/1, Goetingen, Germany 2008.
- [85] V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, Z. Kristallogr. 2014, 229, 345.
- [86] N. W. Alcock, T. J. Kemp, S. Sostero, O. Traverso, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1980, 1182.
- [87] G. Sbrignadello, G. Tomat, G. Battiston, P. A. Vigato, O. Traverso, J. Inorg. Nucl. Chem. 1978, 40, 1647.
- [88] S. Bratož, D. Hadži, J. Chem. Phys. 1957, 27, 991.
- [89] J. R. Bartlett, R. P. Cooney, J. Mol. Struct. 1989, 193, 295.

## **Chapitre IV**

## Vers des assemblages polynucléaires géants ?



Ce chapitre se focalise sur les assemblages polynucléaires géants. Dans un premier temps, la synthèse et la caractérisation d'un cluster poly-oxo contenant trente-huit atomes d'uranium (noté  $\{U_{38}\}$ ) seront abordées. Puis, les résultats obtenus suite à l'étude ex-situ de la formation de cet assemblage  $\{U_{38}\}$  par de nombreuses techniques d'analyses (DRX, RMN <sup>1</sup>H, EXAFS, IR, UV-visible, microscopie) seront présentés. Les mécanismes conduisant à son édification seront alors décrits. La substitution de l'uranium par le thorium dans le protocole de synthèse du composé  $\{U_{38}\}$  conclura ce chapitre.

### IV. Vers des assemblages polynucléaires géants ?

Le chapitre introductif a décrit la complexité du devenir des actinides dans l'environnement par l'intermédiaire de processus chimiques et biochimiques. Parmi ces réactions, l'hydrolyse joue un rôle important, notamment lorsque les actinides sont présents dans l'environnement sous l'état tétravalent. En raison de leurs charges effectives élevées, les actinides (IV) ont tendance à former des oxy/hydroxydes sous la forme d'espèces polynucléaires ou de nano-particules d'oxyde (AnO<sub>2</sub>), lorsqu'ils sont dispersés dans la géosphère<sup>[1,2]</sup>. La compréhension des mécanismes de formation de ces espèces nécessite d'étudier la synthèse de composés modèles.

La chimie et l'identification des espèces moléculaires à base d'actinides tétravalents restèrent plutôt mal connues jusqu'au début des années 1990. En effet, mis à part l'isolement de la brique hexamérique  $[U_6O_4(OH)_4]$  par Lundgren<sup>[3]</sup> en 1953, les travaux de la littérature de cette époque, ne faisaient état d'aucune espèce polynucléaire de nucléarité supérieure à quatre [An<sub>4</sub>]. Depuis, un effort considérable concernant la synthèse de briques avec une nucléarité élevée a été entrepris. Différents travaux ont notamment révélé l'isolation d'espèces moléculaires polynucléaires pour différents actinides tétravalents, tels que  $[Th_{10}]^{[4]}$ ,  $[Np_6]^{[5]}$ ,  $[U_{16}]^{[6]}$  et  $[Pu_{38}]^{[7,8]}$ .

Une étude minutieuse de la littérature montre que les ligands organiques favorisent l'isolement d'assemblages moléculaires de grande nucléarité. Parmi ces ligands, il est rapporté l'utilisation de carboxylates monotopiques tels que le formate ou le benzoate. Par exemple, ce dernier a permis la synthèse des composés  $\{U_{10}\}^{[6]}$  et  $\{U_{16}\}^{[6]}$ . En ce qui concerne les ligands inorganiques, la présence d'une source métallique chlorée semble permettre la synthèse de clusters poly-oxo de nucléarité élevée. Ce fut le cas avec le précurseur métallique UCl<sub>4</sub> pour la synthèse des briques  $[U_8]^{[9,10]}$  ou l'utilisation d'une solution contenant une source de chlore pour l'isolation des briques  $[Pu_{38}]^{[7,8]}$ .

Dans l'espoir de former des briques de nucléarité supérieure à celles rencontrées dans la littérature, il nous a semblé judicieux de combiner le ligand benzoate avec une source métallique chlorée type AnCl<sub>4</sub>. De plus, le chapitre III a montré le rôle du rapport  $H_2O/An^{IV}$  et de la température sur la condensation des actinides combinant des acides carboxyliques polytopiques. Se basant sur ces idées, nous avons identifié au cours de ce travail de thèse, un nouvel assemblage polynucléaire {U<sub>38</sub>} contenant trente-huit atomes d'uranium.

Une première partie de ce quatrième chapitre sera donc dédiée à la synthèse et la caractérisation du cluster poly-oxo  $\{U_{38}\}$ . Puis, compte tenu de la complexité de cette brique, nous avons tenté d'apporter quelques éléments de compréhension concernant son mécanisme de formation, en menant une étude *ex-situ* de la caractérisation des différents produits en fonction du temps. Ce projet ambitieux illustre la richesse et la complexité de la chimie des actinides. Finalement, la substitution de l'uranium par le thorium dans le protocole de synthèse de la phase  $\{U_{38}\}$  sera brièvement investiguée. Cette étude soulignera une nouvelle fois la différence de réactivité entre ces deux actinides.

#### IV.1 Le cluster poly-oxo {U<sub>38</sub>}

Cette partie sera dédiée à la synthèse et la caractérisation structurale du composé  $\{U_{38}\}$ . Compte tenu de la complexité de cet édifice moléculaire, une discussion concernant la neutralité de cet assemblage polynucléaire conclura cette partie.

#### IV.1.1 Synthèse du cluster poly-oxo {U<sub>38</sub>}

#### 1) Mode de synthèse du cluster poly-oxo {U<sub>38</sub>}

Avant l'étape de chauffage, toutes les manipulations sont effectuées dans une boite à gants afin de prévenir l'oxydation de l'uranium tétravalent (atmosphère : argon).

Typiquement, le composé { $U_{38}$ } est synthétisé à partir du mélange de 100 mg (0,26 mmol) d'UCl<sub>4</sub>, 500 mg d'acide benzoïque (4 mmol) (H-Bz) dissout dans 4 mL (49 mmol) de THF anhydre. A cette solution est ensuite ajoutée 30 µL (1,26 mmol) d'eau distillée à l'aide d'une micropipette. Ce mélange vert clair est placé dans une cellule en téflon (fermeture conique), encastré dans un autoclave hydrothermal (type 4746). Ce système clos est alors retiré de la boite à gant, puis placé dans une étuve pour un chauffage à 130°C pendant 36 heures. Après refroidissement de l'autoclave, la filtration effectuée sous atmosphère ambiante laisse apparaître un solide noir composé de cristaux octaédriques, caractéristiques du composé { $U_{38}$ }. L'influence des paramètres de synthèse sera discutée dans la suite du manuscrit.

#### 2) Influence du rapport H<sub>2</sub>O/U

Dans le but d'analyser les paramètres de synthèse du composé  $\{U_{38}\}$ , nous avons étudié l'influence du rapport H<sub>2</sub>O/U dans le milieu réactionnel. Ainsi, plusieurs mélanges contenant 100 mg d'UCl<sub>4</sub>, 500 mg d'acide benzoïque, 4 mL de THF et une quantité variable d'eau (de 15 à 300  $\mu$ l / H<sub>2</sub>O/U de 3 à 63 - mol) ont été préparés en boite à gants, puis chauffés à 130°C pendant 24 heures.

Après filtration, les produits sont caractérisés par DRX sur le solide polycristallin. L'analyse des diffractogrammes RX montre l'influence de la quantité d'eau dans le milieu réactionnel (Figure IV-1). Pour les ajouts d'eau situés entre 15 et 70  $\mu$ L (3 - 15 mol), le composé {U<sub>38</sub>} est obtenu, alors que pour des ajouts supérieurs (H<sub>2</sub>O/U > 18), deux très larges raies situées à 28,2 et 32,7° (2 $\theta$ ) apparaissent sur les diffractogrammes RX. Ces deux pics de Bragg sont caractéristiques des raies 111 et 200 de l'oxyde d'uranium UO<sub>2</sub> (PDF : 65-0285). Pour les ajouts supérieurs à 230  $\mu$ l (H<sub>2</sub>O/U > 48), seule la formation de l'oxyde d'uranium UO<sub>2</sub> est observée. Pour des valeurs comprises entre 85 et 180  $\mu$ L d'eau (H<sub>2</sub>O/U = 18 - 38), les solides obtenus sont composés d'un mélange entre la phase {U<sub>38</sub>} et l'oxyde d'uranium UO<sub>2</sub>. En toute logique, la proportion entre ces deux phases évolue dans le sens de la formation de l'oxyde d'uranium lorsque la quantité de H<sub>2</sub>O dans le mélange augmente. Il est observé que les raies associées à l'oxyde d'uranium UO<sub>2</sub> sont très larges, signifiant que la taille des cristallites de UO<sub>2</sub> est relativement petite.



Figure IV-1 (gauche) Evolution des diffractogrammes RX ( $\lambda_{Cu}$ ; 2 $\theta$ ) en fonction de la quantité d'eau (de 15 à 300 µL) dans le milieu réactionnel. (droite) Images MEB des solides obtenus avec 50, 100 et 300 µL d'eau dans le milieu réactionnel.

La morphologie du solide après traitement thermique est très impactée par la variation de la quantité d'eau dans le mélange initial (Figure IV-1). Le solide obtenu avec un ajout de

50  $\mu$ L d'eau (H<sub>2</sub>O/U = 10,5) est composé de fragments de cristaux octaédriques d'environ 200  $\mu$ m, tandis que le solide 100  $\mu$ L (H<sub>2</sub>O/U = 21) est composé de grains de petites dimensions et certains d'entre eux sont constitués de petits cristaux octaédriques d'1  $\mu$ m. Pour le solide formé à partir de 300  $\mu$ L d'eau (H<sub>2</sub>O/U = 63), la granulométrie observée est caractéristique de l'oxyde d'uranium UO<sub>2</sub> (grain d'une dimension de 2 à 4  $\mu$ m).

Au-delà de la nature et de la morphologie des solides obtenus après traitement thermique, le rendement de la réaction varie en fonction du rapport H<sub>2</sub>O/U. En effet, celui-ci augmente quasiment linéairement à l'ajout d'eau distillée au sein du milieu réactionnel (Figure IV-2). Il est également important de noter que la synthèse effectuée sans ajout d'eau conduit à la formation d'un mélange d'une poudre verte amorphe et de quelques cristaux de la phase {U<sub>38</sub>}. Cette observation montre la présence d'une faible quantité d'eau dans le mélange réactionnel. Celle-ci pourrait provenir, soit de trace d'eau dans les réactifs de départ, soit de la présence d'eau dans le corps en téflon servant de réacteur.



Figure IV-2 Evolution du rendement en fonction de l'ajout d'eau au milieu réactionnel.

#### 3) Influence de la quantité et de la nature de l'acide carboxylique

La synthèse de  $\{U_{38}\}$  est effectuée avec un large excès d'acide benzoïque (H-Bz). Au cours du chapitre III-5, nous avions montré que l'utilisation d'un fort excès d'acide monocarboxylique en complément d'un acide ditopique était une voie prometteuse pour l'obtention d'assemblages polynucléaires originaux. Pour les rapports H-Bz/U inférieurs à 10, le produit de réaction obtenu est semblable à une mélasse marron/noire foncée, épaisse et très visqueuse.

Le rôle spécifique de l'acide benzoïque (pKa=4,20) apparait clairement. Dans des conditions exactement similaires (température, temps, rapport ligand/U), l'utilisation de

l'acide formique (pKa=3,75) ou de l'acide acétique (pKa=4,76) conduit à la formation d'un oxyde d'uranium  $UO_2$  mal cristallisé.

#### 4) Influence de la température

Le chapitre III a montré que la température avait un rôle important sur la condensation des actinides tétravalents. En effet, durant l'étude du système chimique  $U^{IV}/H_2$ -bdc/DMF/H<sub>2</sub>O (avec H<sub>2</sub>O/U = 4), la formation d'une chaine infinie composée d'atomes d'uranium liés entre eux par des ponts  $\mu_3$ -oxo est observée pour des températures supérieures à 130°C, tandis que pour des températures inférieures, il y a formation d'une phase contenant un motif hexanucléaire discret.

Différents essais de synthèse du composé  $\{U_{38}\}$  ont été conduits dans la gamme de température allant de 20 à 150°C. Ce dernier ne se forme que pour des températures de réaction supérieures à 100°C. Seule une solution verte est obtenue pour des températures inférieures. Il est également important de noter que la cinétique de formation du composé  $\{U_{38}\}$  est fortement dépendante de la température. Lors d'un chauffage à 100°C, 5 jours sont nécessaires pour former le composé désiré, tandis que quelques heures (~3h) suffisent pour un chauffage à 150°C.

#### 5) Stabilité sous air

La grande majorité des composés synthétisés durant cette thèse contenant un assemblage polynucléaire à base d'uranium, montre une amorphisation rapide sous air. Par exemple, les composés de la série  $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(OOC-R-COO)_6]$  sont tous amorphes après une semaine à l'air. Le composé  $\{U_{38}\}$  ne réagit pas de la même manière vis-à-vis de l'air (Figure IV-3). Les résultats obtenus par DRX sur une poudre finement broyée du composé  $\{U_{38}\}$  ayant été exposée pendant différentes durées, montrent que les pics de Bragg associés à  $\{U_{38}\}$  persistent après 3 semaines. Il est également important de noter que le composé subit une transformation structurale. Après comparaison avec les diagrammes simulés des différents benzoates d'uranyle ou d'uranium tétravalent, il s'avère que la transition de phase conduit à une nouvelle phase.



Figure IV-3 Stabilité sous air du composé contenant la brique  $\{U_{38}\}$  ( $\lambda_{Cu}$ ; 2 $\theta$ ).

Un essai pour déterminer la nature de cette phase est en cours. Celui-ci consiste à simplement laisser des cristaux de  $\{U_{38}\}$  à l'air pendant plusieurs mois. L'analyse MEB des cristaux de  $\{U_{38}\}$  exposé à l'air pendant six mois montre que leur morphologie initiale est conservée (bipyramide à base carrée). Cependant, des « éruptions » sont visibles à la surface des cristaux (Figure IV-4). Un zoom sur la surface montre la présence d'agglomérats de baguettes d'une dimension maximale de 15µm. La dimension de ces cristaux ne permet pas une analyse sur monocristal.



Figure IV-4 Images MEB de cristaux de {U<sub>38</sub>} exposés à l'air pendant six mois.

#### **IV.1.2 Description structurale du cluster poly-oxo** {U<sub>38</sub>}

#### 1) Détermination structurale du cluster poly-oxo {U<sub>38</sub>}

Le cristal sélectionné pour la détermination structurale est issu d'une préparation effectuée avec une teneur en eau de 30  $\mu$ L (H<sub>2</sub>O/U = 6,3) dans le milieu réactionnel. La collecte des données de diffraction a été effectuée à température ambiante sur le diffractomètre Duo. L'analyse des données révèle que le solide cristallise dans une maille

quadratique de paramètres a = b = 21,9986(3) Å et c = 29,9603(6) Å, et de volume V = 14498,9(4) Å<sup>3</sup>.

Au départ, un essai de résolution structurale a été mené dans le groupe d'espace I4/m. Mais, l'affinement de ce modèle ne convergeait pas correctement. Le facteur d'accord  $R_1$  était supérieur à 15%, laissant présager l'existence d'une macle.

Il est bien connu que les cristaux dont le réseau de Bravais est élevé (cubique, trigonal, quadratique) et possédant un groupe ponctuel mériédrique, peuvent être maclés de manière à simuler le groupe holoèdre. Autrement dit, ces cristaux sont donc moins symétriques que le réseau ne le leur permet. Il n'est pas toujours trivial de les déterminer, car lors d'un maclage par mérièdrie, les réseaux des individus composants le cristal coïncident parfaitement dans l'espace direct et réciproque.

Il résulte que le cristal sélectionné est composé de deux domaines I et II liés par une rotation de 180° autour de la direction [110] (Équation IV-1). En prenant en compte la macle, l'affinement converge de manière très satisfaisante dans le groupe d'espace I4/m ( $R_1$ = 4,77%). Lors de cet affinement effectué sur JANA2006<sup>[11]</sup>, nous avons utilisé une approche de type *rigid body* sur les molécules organiques. Cette opération est très utile pour les structures complexes. Elle consiste à modéliser le désordre susceptible d'exister sur des molécules organiques (ici les ligands benzoates et les molécules de THF) et permet également de diminuer le nombre de paramètres à affiner. Le modèle atomique obtenu présente un désordre dû au miroir entre les atomes chlore et les ligands benzoates. De plus, d'autres désordres sont présents dans la structure comme les molécules de THF et certains ligands benzoates délocalisés sur deux positions.

Équation IV-1 Matrice de passage entre le domaine I et le domaine II

 $\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{II} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{I}$ 

Dans le but d'éliminer le désordre entre des ligands benzoates et des atomes de chlore, la résolution dans un groupe d'espace inférieur (*I*4) a été entreprise. Celle-ci a été effectuée grâce à la combinaison d'une approche de type *rigid body* pour les molécules organiques et de l'ajout d'une symétrie locale. Cette dernière symétrie locale (ajout d'un miroir) a été appliquée aux atomes constituants l'assemblage polynucléaire. Elle permet notamment de

diminuer le nombre de paramètres à affiner et ainsi d'éviter les problèmes de corrélation. La résolution dans le groupe d'espace *I*4 élimine la délocalisation sur deux positions distinctes des ligands benzoates et des molécules de THF. Cependant, elle ne supprime pas le désordre entre le ligand benzoate et l'atome de chlore.

Le cristal collecté adopte une géométrie de type bipyramide à base carrée. Compte tenu de cette morphologie, les classes possibles du système quadratique sont 4/mmm (D<sub>4h</sub>), 422 (D<sub>4</sub>), 4/m (C<sub>4h</sub>), -42m (D<sub>2d</sub>). Les groupes ponctuels mériédrique *I*4 (C<sub>4</sub>) et *I*-4 (S<sub>4</sub>) ne sont pas compatibles avec la géométrie du cristal sélectionné<sup>[12]</sup>. De ce fait, le groupe d'espace définitif pour résoudre la structure a été *I*4/*m*. Ce choix semble d'autant plus légitime que la très grande majorité des atomes de la structure résolue dans la groupe d'espace *I*4 suivent un pseudo-miroir perpendiculaire à l'axe 4.

Deux molécules de THF par  $\{U_{38}\}$  ont été trouvées entre les clusters par analyse des cartes de Fourier. La présence de vide au sein de la structure laisse penser que d'autres molécules de THF sont présentes. Dans l'espoir de localiser les espèces THF encapsulées entre les motifs de  $\{U_{38}\}$ , des tentatives de collecte ont été effectuées à une température plus faible (100 K sous flux de N<sub>2</sub>). Mais la résolution n'a pas permis de révéler les arrangements atomiques de ces molécules intercalées. L'affinement final indique que le cristal est composé à 89,90(3)% du domaine I et 10,10(3)% du domaine II. Les données cristallographiques complètes sont données en annexe.

#### 2) Description structurale du cluster poly-oxo {U<sub>38</sub>}

La structure du composé  $\{U_{38}\}$  révèle la formation d'un assemblage discret (0D) très complexe contenant trente-huit atomes d'uranium et décoré par des ligands benzoates, des molécules de THF et des atomes de chlore.



Figure IV-5 Vue du cœur [U<sub>14</sub>] (gauche) et des six faces [U<sub>4</sub>] la décorant (droite)

Un premier sous-ensemble est composé de quatorze atomes d'uranium  $[U_{14}]$  et occupe le centre du motif dans { $U_{38}$ } (Figure IV-5). Son assemblage adopte l'arrangement de la structure fluorine, identique à celle rencontrée dans l'oxyde d'uranium UO<sub>2</sub>. L'environnement de chaque atome d'uranium formant la brique [ $U_{14}$ ] est composé de huit atomes d'oxygène s'organisant suivant un cube légèrement distordu. Au sein de la brique [ $U_{14}$ ], six atomes d'uranium (U1, U6) ont huit atomes d'uranium voisins tandis que les huit autres (U3) sont adjacents à seulement trois voisins. Les atomes d'uranium U1 et U6 se placent respectivement sur les positions de Wyckoff 4e et 8h, et sont entourés de huit atomes d'oxygène. L'environnement cubique de ces deux atomes d'uranium est assez régulier et les distances U-O varient entre 2,329(8) et 2,381(8) Å. L'environnement de l'atome (position 16i) est légèrement plus déformé, puisque les distances entre l'atome d'uranium U3 et les atomes d'oxygène sont plus disperses : elles varient entre 2,267(9) et 2,521(10) Å. Cette distorsion de la géométrie cubique du polyèdre de coordination de l'atome d'uranium U3 est liée à la distance relativement élevée entre le centre métallique et l'atome d'oxygène (O1t) appartenant à une molécule de THF (Figure IV-5).

Chacune des six faces du noyau  $[U_{14}]$  est surmontée par quatre autres atomes d'uranium ( $[U_{14}]+6x[U_4]=[U_{38}]$ ) conduisant à la formation de l'assemblage polynucléaire de type { $U_{38}$ }. Finalement, les atomes d'uranium en périphérie de { $U_{38}$ } s'assemblent de manière à former un octaèdre dont les faces auraient été tronquées.



Figure IV-6 Vue des quatre faces [U<sub>4</sub>] cristallographiquement équivalentes et du désordre présent entre l'atome de chlore Cl4 et un ligand benzoate. Les atomes U sont en vert olive, O en rouge, Cl en bleu clair et C en noir.

Parmi les six faces recouvrant le noyau  $[U_{14}]$ , quatre faces sont cristallographiquement équivalentes. Elles correspondent chacune à quatre atomes d'uranium présentant deux sphères de coordination de compositions différentes (Figure IV-6). Les atomes d'uranium U5 et la moitié des atomes d'uranium U7 ont un environnement composé de quatre atomes d'oxygène provenant du noyau  $[U_{14}]$ , d'un atome d'oxygène provenant d'un ligand benzoate et de trois atomes de chlore. L'autre moitié des atomes d'uranium U7, ainsi que l'intégralité des atomes d'uranium U2 adoptent un environnement différent. Ils sont liés à quatre atomes d'oxygène du noyau [U<sub>14</sub>], deux atomes d'oxygène provenant de deux ligands benzoates et de deux atomes de chlore. Le polyèdre de coordination de l'atome d'uranium est un antiprisme à base carrée déformé. Il est important de noter que l'atome d'uranium U7 est indépendant cristallographiquement. Compte tenu du désordre entre un atome de chlore et un ligand benzoate, l'atome d'uranium U7 peut adopter deux environnements différents ( $UO_4O^{bz}Cl_3$  et  $UO_4O^{bz}_2Cl_2$ ) (Figure IV-6). Sur la face composée des atomes d'uranium U2, U5 et U7, les distances entre les centres métalliques et les atomes d'oxygène issus des ligands benzoates oscillent entre 2,25(2) et 2,50(2) Å. Les distances entre les atomes de chlore et les atomes d'uranium sont largement plus longues, puisque les atomes de chlore  $\mu_2$  sont distants de 2,812(4) à 3,32(12) Å, et de 3,043(4) à 3,114(4) Å pour l'atome de chlore  $\mu_4$ . La pince carboxylate du ligand benzoate adopte un mode de connexion bidentate de type *syn-syn* entre deux atomes d'uranium adjacents.



Figure IV-7 Vue des deux faces [U<sub>4</sub>] cristallographiquement équivalentes. Les atomes d'U sont en vert olive, les atomes d'oxygène en rouge, les atomes de chlore en bleu clair et les atomes de carbone en noir.

Les deux faces restantes du noyau  $[U_{14}]$  sont construites à partir d'un seul atome d'uranium U4 (position 16i). Son environnement est composé de quatre atomes d'oxygène partagés avec le cœur fluorine, de quatre atomes d'oxygène issus de trois pinces carboxylates et d'un atome de chlore  $\mu_4$  présent au centre de la face (Figure IV-7). Le polyèdre de coordination  $UO_4O_4^{bz}O_4^{bz}Cl$  ainsi formé est un prisme trigonal tricappé. Les distances entre l'atome U4 et les atomes d'oxygène du noyau  $[U_{14}]$  sont comprises entre 2,234(8) et 2,375(8) Å. Les atomes d'oxygène des ligands benzoates sont largement plus éloignés du centre métallique, puisqu'ils sont distants de 2,403(7) à 2,734(16) Å. La distance entre l'atome de chlore  $\mu_4$  et chaque atome d'uranium de la face est de 3,023(3) Å.



Figure IV-8 Vue du désordre présent sur les molécules de THF liées à l'atome d'uranium U3 (gauche) et du désordre sur les ligands benzoates bidentates des atomes d'uranium U2 et U5.

La détermination structurale dans le groupe d'espace I4/m génère une délocalisation des molécules de THF décorant les atomes d'uranium U3 contenus dans le cœur  $[U_{14}]$ . Un désordre est aussi observé sur les ligands benzoates bidentates des atomes d'uranium U2 et U5. Ces deux situations de désordre sont représentées Figure IV-8.

Lors de la résolution structurale, la présence de résidus a été observée entre les assemblages polynucléaires et certains d'entre eux ont été clairement identifiés comme des molécules THF (deux molécules de THF par brique  $[An_{38}O_{56}]$ ). Compte tenu de la présence de vide au sein de la structure, il existe en réalité plus de molécules de THF intercalées entre les espèces  $[An_{38}O_{56}]$ . La cohésion tridimensionnelle de l'édifice est assurée par des interactions van der Waals (Figure IV-9).



Figure IV-9 Vue de l'empilement des clusters poly-oxo dans {U<sub>38</sub>} selon l'axe *a* montrant l'intercalation de molécules de THF entre les clusters.

Pour résumer, cette nouvelle phase { $U_{38}$ } présente un assemblage polynucléaire de trente-huit atomes d'uranium. Celui-ci est décoré par dix-huit atomes de chlores, huit molécules de THF et vingt-quatre ligands benzoates. Au centre de cet assemblage, quatorze atomes d'uranium présentent un environnement proche de celui rencontré dans l'oxyde d'uranium UO<sub>2</sub>. L'environnement des atomes d'uranium en périphérie de ce cœur [ $U_{14}$ ] est beaucoup plus varié, puisque les trois sphères de coordination  $UO_4O^{bz}Cl_3$ ,  $UO_4O^{bz}_2Cl_2$  et  $UO_4O^{bz}_4Cl$  sont observées.

#### 3) Comparaison des clusters poly-oxo {U<sub>38</sub>} et {Pu<sub>38</sub>}

La structure du composé {U<sub>38</sub>} est très proche de deux structures déjà rapportées dans la littérature à base de plutonium de formule  $Li_{14}(H_2O)_{20}(Pu_{38}O_{56}Cl_{54}(H_2O)_8)^{[7]}$  et  $Li_2(H_2O)_{15}(Pu_{38}O_{56}Cl_{42}(H_2O)_{20})^{[8]}$ . En effet, ces phases présentent également un assemblage polynucléaire de type [An<sub>38</sub>O<sub>56</sub>]. Des assemblages mettant en jeu trente-huit centres métalliques sont rarement recensés dans la littérature. C'est cependant le cas avec le bismuth. Dans le cluster {Bi<sub>38</sub>}, la formule chimique n'est pas {M<sub>38</sub>(µ<sub>4</sub>-O)<sub>56</sub>} mais plutôt {M<sub>38</sub>(µ<sub>3</sub>-O)<sub>22</sub>(µ<sub>4</sub>-O)<sub>22</sub>(µ<sub>6</sub>-O)}<sup>[13-16]</sup>. Cette différence d'organisation est liée à l'état trivalent du bismuth et aux différentes coordinances du bismuth (VI, VII et VIII).

#### 4) Détermination du nombre de THF par cluster {U<sub>38</sub>}

D'après la diffraction des rayons X, seules deux molécules de THF visibles étaient intercalées entre les briques [An<sub>38</sub>O<sub>56</sub>]. Cependant, la présence de vide dans la structure laisse suggérer un nombre plus important de molécules de THF. Afin d'estimer cette quantité, une analyse chimique élémentaire a été effectuée (Tableau IV-1). En se basant sur le taux de carbone, le résultat obtenu indique la présence de neuf molécules de THF libres par brique [An<sub>38</sub>O<sub>56</sub>]. Cependant, l'analyse élémentaire de l'hydrogène montre la présence de sept molécules de THF libres par brique. Au regard de cette incertitude, nous avons considéré la présence de huit molécules de THF par brique [An<sub>38</sub>O<sub>56</sub>] au sein de la structure cristalline. La formule chimique du composé {U<sub>38</sub>} peut ainsi se déduire : U<sub>38</sub>O<sub>56</sub>Cl<sub>18</sub>(THF)<sub>8</sub>(bz)<sub>24</sub>·8(THF).

_	С%	H%		С%	Н%
Observé	19,20	1,66	$U_{38}O_{56}Cl_{18}(THF)_8(bz)_{24}$ ·8(THF)	19,02	1,69
U <sub>38</sub> O <sub>56</sub> Cl <sub>18</sub> (THF) <sub>8</sub> (bz) <sub>24</sub> ·5(THF)	18,30	1,55	$U_{38}O_{56}Cl_{18}(THF)_8(bz)_{24}$ .9(THF)	19,25	1,74
U <sub>38</sub> O <sub>56</sub> Cl <sub>18</sub> (THF) <sub>8</sub> (bz) <sub>24</sub> ·6(THF)	18,54	1,60	$U_{38}O_{56}Cl_{18}(THF)_8(bz)_{24} \cdot 10(THF)$	19,48	1,79
$U_{38}O_{56}Cl_{18}(THF)_8(bz)_{24}$ ·7(THF)	18,78	1,65	$U_{38}O_{56}Cl_{18}(THF)_8(bz)_{24}$ ·11(THF)	19,71	1,83

Tableau IV-1 Résultat de l'analyse chimique du composé  $\{U_{38}\}$ .

#### 5) Comportement thermique du cluster poly-oxo {U<sub>38</sub>}

Le comportement thermique de  $\{U_{38}\}$  a été étudié sous air par analyse thermogravimétrique et thermodiffraction des rayons X (Figure IV-10).

L'analyse thermogravimétrique du composé  $\{U_{38}\}$  montre dans un premier temps une perte de masse continue de 1% entre 20 et 130°C. Cette perte de masse peut être attribuée au départ de 2 molécules de THF par brique. Ensuite, un gain de masse de 0,4% est observé entre 130 et 180°C. Cette étape peut être due à une oxydation partielle des atomes d'uranium tétravalent : d'après le gain de masse, il s'agirait d'un atome d'oxygène pour dix atomes d'uranium. Une seconde perte continue est observée entre 180 et 330°C, qui est suivie d'une perte de masse brutale entre 330 et 390°C. A partir de 600°C, la masse résultante est de 72,8%, elle est attribuée à l'oxyde U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (calc.: 78,9%).

La thermodiffraction du composé  $\{U_{38}\}$  n'est pas très informative. En effet, comme les pics de Bragg les plus intenses du composé sont présents entre 4 et 6°(2 $\theta$ ), il n'est pas possible de les observer compte tenu de notre chambre haute température. Cependant, la thermodiffraction montre la faible stabilité thermique du composé. Au-delà de 80°C, les pics de Bragg associés à { $U_{38}$ } ont complètement disparu. A partir de 340°C, l'oxyde d'uranium  $\alpha$ -U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> commence à cristalliser (PDF: 47-1493).



Figure IV-10 Analyse thermogravimétrique (5°C/min ; gauche) et thermodiffraction (10°C/min ; droite) sous air du composé  $\{U_{38}\}$ . Les pics intenses situés à 35, 38, 43, 52 et 58°(2 $\theta$ ) sont ceux du porte échantillon.

# IV.1.3 Le cluster poly-oxo {U<sub>38</sub>}: un exemple d'assemblage polynucléaire mixte U<sup>IV</sup>/U<sup>V</sup>?

Il vient d'être vu que le composé de formule  $U_{38}O_{56}Cl_{18}(THF)_8(bz)_{24}\cdot 8(THF)$  contient un assemblage polynucléaire de 38 atomes d'uranium. Dans l'hypothèse d'uranium tétravalent, la structure du composé n'est pas neutre, mais plutôt chargée négativement  $[U_{38}O_{56}Cl_{18}(THF)_8(bz)_{24}]^{2-}$ . Afin de respecter la règle de neutralité, plusieurs hypothèses peuvent être suggérées. Par exemple, ces deux charges négatives pourraient être compensées par la substitution partielle de groupements oxo par des groupements hydroxo suivant un ratio de 54O/2OH. Une autre hypothèse peut être la substitution de deux atomes de chlore présents en périphérie de l'assemblage polynucléaire par deux molécules d'eau. La dernière hypothèse serait la présence d'une valence mixte  $U^{IV}/U^{V}$  au sein de la brique [An<sub>38</sub>O<sub>56</sub>]. Le rapport  $U^{V}/U^{IV}$  serait alors de 5,5% ( $36U^{IV}/2U^{V}$ ). Bien que l' $U^{V}$  soit connu pour être fortement instable, cette dernière hypothèse paraitrait tout à fait légitime puisque dans la littérature des assemblages polynucléaires mixtes  $U^{IV}/U^{V}$  ont déjà été observés, notamment dans les solides { $U_5$ }<sup>[17]</sup>, { $U_6$ }<sup>[18]</sup>, { $U_{12}$ }<sup>[18]</sup>, { $U_{16}$ }<sup>[6]</sup>.

Afin de répondre à ce problème de neutralité, le composé  $\{U_{38}\}$  a été analysé par spectroscopie infrarouge, UV-visible, spectroscopie photoélectronique X (XPS), analyse dispersive en énergie (EDX), par magnétisme.

#### 1) Calcul de bond valence

Le calcul de *bond valence*<sup>[19]</sup> des atomes d'uranium, ainsi que des atomes composant la sphère de coordination des atomes d'uranium, permet de déterminer l'état d'oxydation d'un cation métallique et la nature chimique d'un atome d'oxygène. En effet, les atomes d'oxygène des groupements oxo ont une valeur théorique de 2, tandis que les groupements hydroxo et aquo ont respectivement une valeur de 1,2 et 0,4. Dans le Tableau IV-2 sont présentés les résultats des calculs de *bond valence* de l'ensemble des atomes constituant l'assemblage polynucléaire {U<sub>38</sub>}.

Tableau IV-2 Résultat du calcul de bond valence sur les atomes de la brique {U<sub>38</sub>}.

Atome	Bond valence	Atome	Bond valence	Atome	Bond valence
U1	4,13(3)	C13	0,813(6)	O1ba	0,456(9)
U2	4,18(5)	Cl4	0,810(19)	O2ba	0,591(19)
U3	4,30(4)	01	2,11(3)	O1bb	0,51(2)
U4	4,09(4)	O2	2,11(2)	O2bb	0,50(3)
U5	4,09(3)	03	2,07(3)	O1bc	0,70(4)
U6	4,08(3)	O4	2,08(2)	O2bc	0,346(19)
U7	4,15(4)	05	1,98(2)	O1bd	0,337(11)
Cl1	0,876(4)	O6	2,06(2)	O2bd	0,59(2)
Cl2	1,002(3)	07	2,10(3)	O1t	0,330(9)

Les calculs de *bond valen*ce effectués sur les atomes d'oxygène présents dans la brique  $[U_{38}O_{56}]$  confirment le caractère purement oxo des atomes d'oxygène. En effet, la valence de ces atomes oscille entre 1,98(2) et 2,11(3). La valence des atomes d'uranium est un peu plus disperse puisqu'elle varie entre 4,08(3) pour U6 et 4,30(4) pour U3. Suivant cette observation, les trente-huit atomes d'uranium semblent être tous tétravalents. Cependant cette affirmation doit être nuancée. L'atome d'uranium U3 a une valence (4,30(4)) légèrement supérieure aux autres atomes de la brique { $U_{38}$ } et possède une multiplicité de huit au sein du motif. Sa valence pourrait donc correspondre à la valeur moyenne de six U<sup>IV</sup> et deux U<sup>V</sup> (obs.: 4,30; calc.: 4,25). Suivant cette hypothèse, la neutralité du composé serait respectée.

La présence d'une valence mixte  $U^{IV}/U^V$  délocalisée sur les différents sites cationiques est bien évidement à ne pas écarter car la présence de valence mixte délocalisée est relativement commune dans la chimie des polyoxométallates<sup>[20–22]</sup>, mais aussi dans celle des assemblages polynucléaires à base d'uranium<sup>[18]</sup>. En effet d'après M. Mazzanti<sup>[18]</sup>, une valence mixte  $U^{IV}/U^V$  délocalisée est observée dans les assemblages polynucléaires de type [U<sub>6</sub>O<sub>8</sub>] et [U<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(OH)<sub>8</sub>]. En appliquant un calcul de *bond valence* sur ces composés, les valences des atomes d'uranium sont de 4,17 pour un composé [U<sub>6</sub>O<sub>8</sub>] avec un rapport  $2U^{IV}/4U^V$ , entre 3,96 et 4,04 pour un second composé [U<sub>6</sub>O<sub>8</sub>] avec un rapport  $4U^{IV}/2U^V$ , et entre 3,96 et 4,44 pour le motif [U<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(OH)<sub>8</sub>] avec un rapport  $10U^{IV}/2U^V$ . Ces informations nous paraissent toutefois suspectes car aucune preuve n'est fournie à la lecture des articles, quant à l'existence avérée d'uranium pentavalent, notamment pour l'espèce hexamérique.

#### 2) Spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge du solide {U<sub>38</sub>} (Figure IV-11) montre plusieurs bandes qui peuvent être attribuées aux vibrations des ligands benzoates et des molécules de THF. Deux bandes d'absorption liées aux vibrations asymétriques  $v_{asym(COO)}$  sont situées à 1646 et 1588 cm<sup>-1</sup>. La présence de ces deux fréquences de vibration est en accord avec les deux modes de coordination observés pour les fonctions carboxylates des ligands benzoates décorant la brique {U<sub>38</sub>}. Les vibrations symétriques  $v_{sym(COO)}$  des pinces carboxylates sont localisées aux alentours de 1401 cm<sup>-1</sup>. Les vibrations associées aux cycles benzéniques des ligands benzoates,  $v_{(C-H)}$  et  $v_{(C=C)}$ , sont respectivement localisées à 3061 et 1519 cm<sup>-1</sup>. Le doublet centré autour de 2900 cm<sup>-1</sup> (2978 et 2874 cm<sup>-1</sup>) est typique des vibrations  $v_{(C-H)}$  des molécules de THF, tandis que celui atour de 1000 cm<sup>-1</sup> (1070 et 928 cm<sup>-1</sup>) est caractéristique des vibrations  $v_{(C-O)}$  de cette même molécule.



Figure IV-11 Spectre infrarouge du composé {U<sub>38</sub>}.

Les bandes de vibrations associées à des molécules d'eau ou à des groupements hydroxo ne sont pas clairement observées sur le spectre infrarouge. Une très légère bosse située vers 3400 cm<sup>-1</sup> peut laisser penser à une substitution des atomes de chlore par des molécules d'eau, ou la présence de groupements OH dans le composé. Cependant, il faut rester critique vis-à-vis de l'interprétation des données obtenues par spectroscopie infrarouge. En effet, la très légère bosse aux alentours de 3500 cm<sup>-1</sup> peut être liée à des molécules d'eau physisorbées à la surface du composé.

#### 3) L'analyse EDS

L'analyse EDS du composé montre un rapport U/Cl de 2,2 ( $\pm$  0,2). Celui-ci est légèrement plus proche du rapport U<sub>38</sub>/Cl<sub>18</sub> (2,12) que du rapport U<sub>38</sub>/Cl<sub>16</sub> (2,37) obtenu dans le cas d'une substitution partielle des atomes de chlore par des molécules d'eau. Cependant l'incertitude de cette technique d'analyse ne permet pas de trancher définitivement.

#### 4) XPS et spectrométrie UV-visible

L'étude d'une valence mixte potentielle  $U^{IV}/U^{V}$  a été examinée par UV-visible et XPS.

Comme pour les spectres UV-visible des composés  $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]$  et  $U_2O_2(bdc)_2(DMF)$ , le spectre UV-visible du composé  $\{U_{38}\}$  est plutôt mal défini (Figure IV-12). Il est néanmoins possible d'observer une large bande d'absorption localisée entre 600 et 700 nm, le maximum de cette bande est situé à 678 nm. Cette large bande reflète les transitions  ${}^{3}H_4 \rightarrow {}^{3}P_0$ ,  ${}^{3}H_4 \rightarrow {}^{1}G_4$ , et  ${}^{3}H_4 \rightarrow {}^{1}D_2$ . Deux légères bandes d'absorption sont observées à 484 et 557 nm et peuvent être attribuées aux transitions  ${}^{3}H_4 \rightarrow {}^{1}I_6$  et  ${}^{3}H_4 \rightarrow {}^{3}P_1$ .



Figure IV-12 Spectre UV-visible (gauche) et XPS (droite) du composé {U<sub>38</sub>}.

Bien que le contenu en uranium pentavalent soit faible ( $U^V/U^{IV} = 5,2\%$ ) dans le cas d'un composé à valence mixte de formule  $U^{IV}_{36}U^V_2O_{56}Cl_{18}(THF)_8(bz)_{24}$ ·8THF, le composé a été caractérisé par analyse XPS (Figure IV-10).

Comme pour le composé  $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]$ , l'échantillon doit subir au préalable un décapage de sa surface grâce à un bombardement d'argon ionisé (Ar<sup>+</sup>) avant d'être analysé. Sans celui-ci, la surface du composé est recouverte d'une couche très fine contenant de l'uranium tétravalent, pentavalent et hexavalent due à l'oxydation en surface du composé.

Le spectre XPS du composé montre que les énergies de liaison sont situées respectivement à 380,6 eV (largeur à mi-hauteur = 2,5 eV) et 391,5 eV (largeur à mi-hauteur = 2,5 eV) pour les composantes  $U^4f_{7/2}$  et  $U^4f_{5/2}$ . Ces valeurs d'énergie de liaison sont similaires à celles observées dans le composé  $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]$ , ainsi qu'à d'autres composés à base d'uranium tétravalent<sup>[23–25]</sup>. Les énergies de liaisons associées à l'uranium pentavalent ne sont pas visibles. De ce fait, l'affirmation de l'absence ou de la présence d'une valence mixte  $U^{IV}/U^V$  reste difficile compte tenu de la largeur des pics relativement élevée.

#### 5) Etude magnétique

La valence mixte  $U^{IV}/U^{V}$  des assemblages polynucléaires  $U_{12}O_{12}(OH)_8^{[18]}$  et  $U_{16}O_{22}(OH)_2^{[6]}$  synthétisés par l'équipe de Mazzanti a été proposée suite à des études magnétiques. Une collaboration a été menée avec Dr. Pierre Rabu du laboratoire IPCMS (Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg).

Les mesures magnétiques ont été réalisées avec un magnétomètre SQUID SVSM Quantum conception entre -7 à 7 T et entre 1,8 et 300 K. Les données de susceptibilité magnétique ont été enregistrées en appliquant un champ magnétique statique de 200 Oe.



Figure IV-13 (gauche) Variation de la susceptibilité magnétique du composé {U<sub>38</sub>} en fonction de la température. (Droite) Variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique du composé {U<sub>38</sub>} en fonction de la température.

La variation thermique de la susceptibilité magnétique  $\chi(T)$  indique une augmentation continue entre la température ambiante et 2 K. Celle-ci est plus prononcée en dessous de 20 K (Figure IV-13). Le produit  $\chi T$  augmente de 0,97 K.emu.mol<sup>-1</sup> à 2 K ( $\mu_{eff}(2 \text{ K})$  de 0.45  $\mu_B$ ) jusqu'à 31,27 K.emu.mol<sup>-1</sup> à 300 K ( $\mu_{eff}(300 \text{ K})$  de 2,57  $\mu_B$ ). Dans la littérature, les valeurs  $\mu_{eff}$  varient entre 2,5 et 3,5  $\mu_B$  pour U<sup>IV[26-29]</sup> et entre 1,6 et 2,5  $\mu_B$  pour U<sup>V[26,30-33]</sup>, à température ambiante. Dans notre cas,  $\mu_{eff}$  est de 2,57. Ainsi le comportement magnétique de l'assemblage {U<sub>38</sub>} peut aussi bien correspondre à une valence mixte {U<sup>IV</sup><sub>36</sub>/U<sup>V</sup><sub>2</sub>} qu'à un composé purement tétravalent {U<sup>IV</sup><sub>38</sub>}. Pour information, les valeurs  $\mu_{eff}$  sont respectivement de 2,79 et 2,89  $\mu_B$  pour U<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(OH)<sub>8</sub><sup>[18]</sup> et U<sub>16</sub>O<sub>22</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>[6]</sup> dans les composés avec une valence mixte U<sup>IV</sup>/U<sup>V</sup> de M. Mazzanti.

Le comportement thermique est représentatif pour les composés à base d'uranium tétravalent rapportés dans la littérature<sup>[26-29]</sup>. L'abaissement du moment efficace avec la température peut provenir soit du couplage antiferromagnétique, soit du couplage non-magnétique (mJ = 0) de l'état fondamental de l'uranium tétravalent situé dans un environnement de faible symétrie avec les états excités de basse altitude antiferromagnétique.

La courbe de la variation de  $\chi^{-1}$  en fonction de la température est linéaire à haute température (Figure IV-13). Ce comportement magnétique peut être décrit par la loi de Curie-Weiss. La température de Weiss déduite est relativement basse (-173 K) par rapport aux complexes à base d'uranium tétravalent<sup>[26–29]</sup>. Cette température n'est pas si surprenante car le

motif  $[An_{38}O_{56}]$  contient un cœur fluorine  $[U_{14}]$  proche de l'arrangement rencontré de l'oxyde d'uranium UO<sub>2</sub>, dont la température de Weiss est de -220 K<sup>[34]</sup>.

#### **IV.1.4 Bilan**

La réaction du tétrachlorure d'uranium avec l'acide benzoïque en excès dans le THF contenant une faible proportion d'eau a conduit à la formation d'une brique [An<sub>38</sub>O<sub>56</sub>] après traitement thermique à 130°C. Ce composé {U<sub>38</sub>} contient le cluster à base d'uranium tétravalent avec la nucléarité la plus élevée de la littérature. La diffraction des rayons X sur monocristal indique la formule chimique du composé serait que U<sub>38</sub>O<sub>56</sub>Cl<sub>18</sub>(THF)<sub>8</sub>(bz)<sub>24</sub>·8THF. Cependant, dans l'hypothèse que tous les atomes d'uranium soient tétravalents, le composé serait alors chargé négativement. Afin de résoudre ce déficit de charges, différentes hypothèses ont été émises :

- une valence mixte  $U^{IV}\!/U^V\,(36~U^{IV}\!/2U^V)$
- une substitution des atomes de chlore par des molécules d'eau (16Cl/2H<sub>2</sub>O)
- une substitution des groupements oxo par des ponts hydroxo (54O/2OH)

Pour essayer de répondre à cette interrogation, le composé  $\{U_{38}\}$  a été caractérisé par plusieurs techniques : le magnétisme, XPS, UV-visible, IR, EDS et analyse chimique élémentaire. Malgré les efforts fournis, il n'a pas été possible d'éliminer avec certitude aucune des hypothèses énoncées.

En effet, le calcul de *bond valence* ne montre pas d'anomalie particulière concernant la valence des ponts oxo (entre 1,98 et 2,11), ni même au niveau des atomes d'uranium (entre 4,08 et 4,30). Le spectre infrarouge indique une très légère bosse située aux alentours de 3400 cm<sup>-1</sup> qui pourrait être le signe de la présence de vibrations  $v_{OH}$  (de groupements OH et de l'eau). L'analyse EDS révèle un taux de Cl/U légèrement différent de celui attendu (2,12 contre 2,2 mais avec une incertitude de ± 0,2). Les analyses magnétiques du composé ainsi que les spectroscopies UV-visible et XPS ne permettent pas d'affirmer ou d'infirmer la présence d'une valence mixte U<sup>IV</sup>/U<sup>V</sup>.

D'un point de vue un peu plus intuitif, la substitution de deux atomes de chlore par des molécules d'eau semblerait la plus crédible. Cette situation a déjà été rapportée dans le cas du

plutonium, puisqu'il est possible de moduler le rapport  $Cl/H_2O$  en périphérie des espèces  $[Pu_{38}]^{[8]}$ .

#### IV.2 Etude *ex-situ* de la formation du cluster poly-oxo {U<sub>38</sub>}

Il vient d'être montré qu'il est possible de produire des assemblages polynucléaires à base d'uranium et contenant jusqu'à trente-huit centres métalliques, à l'échelle nanométrique (~1,2 nm). De tels objets peuvent être élaborés dans la nature, puisqu'il a été observé que certaines bactéries (*Desulfosporosinus sp.*) pouvaient produire des nanoparticules inférieures à 2 nm<sup>[35]</sup>. De plus, l'uranium(IV) peut être réduit par des hydroxydes de Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup> (minéraux de la famille des rouilles vertes) pour former des nanoparticules d'une taille de 1,7 ( $\pm$ 0,6) nm<sup>[36]</sup>. Ces exemples de nanoparticules d'uranium jouent un rôle majeur dans la spéciation de cet élément. Il est donc important de comprendre comment les actinides tétravalents se condensent pour former des particules nanométriques.

La littérature des composés mixtes à base de ligands carboxylates et de cations métalliques est particulièrement riche, en partie due au développement des *Metal-Organic Framework* (MOF). Mais les processus de cristallisation de ces composés restent largement inexplorés. Ce manque cruel d'information est dû aux conditions de synthèses hydro/solvothermales des composés hybrides organique-inorganiques. En effet, ce type de synthèse nécessite l'utilisation d'un autoclave (« boite noire ») rendant le milieu réactionnel peu accessible pour des caractérisations. Pour le moment, quelques études *in-situ* ont apporté des renseignements sur la formation des MOF, notamment *via* la diffraction<sup>[37–39]</sup>, la RMN<sup>[40,41]</sup>, l'AFM<sup>[42]</sup> et la spectrométrie de masse<sup>[43,44]</sup>.

A défaut de pouvoir étudier la formation *in-situ* de la brique  $[An_{38}O_{56}]$ , une étude *ex-situ* a été menée. Ces investigations *ex-situ* ne rendent pas totalement compte de ce qui se passe dans le milieu réactionnel, mais elles permettent de dégager des pistes de réflexion sur les mécanismes mis en jeu. Comme le montre l'étude de la formation des solides poreux MIL-96, MIL-100 et MIL-110<sup>[41]</sup>à base d'aluminium, les résultats obtenus par RMN (<sup>27</sup>Al) *in-situ* peuvent concorder avec les observations obtenues *ex-situ* par diffraction et microscopie.

Dans cette partie, les résultats obtenus au cours de l'analyse *ex-situ* de la synthèse du composé  $\{U_{38}\}$  seront présentés. Dans un premier temps, les résultats des analyses obtenues sur le solide seront discutés, puis ceux caractérisant le liquide surnageant. Ensuite, des

composés obtenus par recristallisation des surnageant seront décrits. Finalement, une esquisse des mécanismes réactionnels conduisant à la formation de  $\{U_{38}\}$  sera proposée.

#### **IV.2.1 Mode opératoire**

La formation du cluster poly-oxo  $\{U_{38}\}$  a été suivie de manière *ex-situ* en étudiant sa cinétique à partir d'un mélange contenant UCl<sub>4</sub> (100 mg), l'acide benzoïque (500 mg), l'eau (30 µl) et le THF anhydre (4 mL). Ce mélange est préparé en boite à gants et placé dans un corps en téflon. Ce dernier est ensuite retiré de la boite à gants pour être chauffé à 130°C. Après un temps donné, l'autoclave métallique est sorti de l'étuve. Ce temps de chauffage sera celui repris dans la suite du manuscrit. Il est cependant important de noter que ce temps de chauffage n'est pas réellement celui effectif de la solution puisqu'il est nécessaire d'attendre environ 1h30 pour que l'autoclave soit à température ambiante.

#### **IV.2.2 Caractérisation du solide**

Les solides obtenus au cours du suivi *ex-situ* ont été caractérisés par DRX, infrarouge, et microscopie électronique à balayage. Les caractérisations sur les solides ont été effectuées sur des temps de chauffage allant de 1h30 à 12h. Ce choix est justifié par le fait qu'avant 1h30, aucun solide n'est détecté et après 12h, seul le solide { $U_{38}$ } se forme.

Les solides présentés dans cette partie ont été obtenus par centrifugation. Cette méthode permet de récupérer les fines particules, mais aussi de limiter la perte de produit. Après la première centrifugation, le solide est lavé avec du THF, puis de nouveau centrifugé. Cette étape permet d'éviter la recristallisation de l'acide benzoïque présent en large excès dans le mélange initial. Le séchage a été effectué à l'air ambiant. Il est important de noter qu'il ne faut absolument pas chauffer les solides centrifugés au risque de les dégrader (la stabilité thermique de { $U_{38}$ } est inférieure à 80°C).

#### 1) Analyse par diffraction des rayons sur le solide pulvérulent

L'analyse DRX du solide obtenu après 1h30 montre l'absence du composé  $\{U_{38}\}$ (Figure IV-14). Néanmoins, ce produit vert foncé n'est pas amorphe puisque son diffractogramme présente trois pics de Bragg, visibles à 10,6, 11,8 et 19,9°(2 $\theta$ ) et deux autres petits pics (23,8 et 31,8 °(2 $\theta$ )). Les recherches dans la base de données PDF ne conduisent à aucun résultat satisfaisant. Une recherche de maille a été effectuée avec le logiciel DICVOL06<sup>[45]</sup> et indique que cette phase cristalliserait dans une maille orthorhombique de paramètres de maille a = 8,28(5), b = 7,46(3) et c = 4,45(2) Å (M(5)= 190,8; F(5)= 66,7(0,0058;13) et V = 275 Å<sup>3</sup>). Il faut néanmoins rester prudent vis-à-vis de l'exactitude de cette maille compte tenu du faible nombre de pics pris en compte pour sa détermination. Après 2 heures de réaction, le produit vert foncé présente un diffractogramme très proche de celui à 1h30. Néanmoins, l'apparition d'un pic additionnel à  $5,9^{\circ}(2\theta)$  suggère un mélange de deux phases mal cristallisées. Après 2h30 de réaction, le solide obtenu est complètement amorphe. Puis, à partir de 3h, un pic large situé à  $28,2^{\circ}(2\theta)$  est présent sur le diffractogramme, et coïncide avec l'oxyde d'uranium UO<sub>2</sub> mal cristallisé. Jusqu'à 7h, les pics larges associés à UO<sub>2</sub> sont visibles sur les diffractogrammes. La phase {U<sub>38</sub>} possède des raies caractéristiques à bas angle, à 4,9 et  $5,6^{\circ}(2\theta)$ . Le premier diffractogramme montrant des traces de la phase {U<sub>38</sub>} est celui du solide obtenu après 4h. Les diffractogrammes des solides 5h, 6h et 7h indiquent un mélange entre la phase {U<sub>38</sub>} et l'oxyde UO<sub>2</sub> mal cristallisé. Après 10h de réaction, il semble que le solide {U<sub>38</sub>} soit obtenu pur. En se basant sur la hauteur des pics de Bragg caractéristiques de UO<sub>2</sub> et {U<sub>38</sub>}, nous observons en fonction du temps de chauffage, la diminution de la quantité de UO<sub>2</sub> au profit de la formation de {U<sub>38</sub>}.



Figure IV-14 Diffractogrammes des solides obtenus pour des temps de réaction allant de 1h30 à 12h ( $\lambda_{Cu}$ ; 2 $\theta$ ). Ces diffractogrammes sont comparés aux diffractogrammes simulés de l'oxyde d'uranium UO<sub>2</sub> et du cluster poly-oxo {U<sub>38</sub>}.

Pour résumer, les analyses DRX des solides montrent un processus de formation de la phase  $\{U_{38}\}$  complexe. Pour des temps courts de réaction (1h30 et 2h), la partie solide révèle deux phases non identifiées. Puis, lorsque le temps de chauffage atteint 3h, le solide formé est un oxyde d'uranium UO<sub>2</sub> mal cristallisé. A partir de 4h de chauffage, la phase  $\{U_{38}\}$  cristallise en présence de UO<sub>2</sub>; après 10 h de réaction, seule la phase  $\{U_{38}\}$  est détectée.

#### 2) Analyse par microscopie électronique à balayage

Les différents solides issus des temps de réaction allant de 1h30 à 12h à 130°C, ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage.

Pour le composé obtenu après 1h30 de chauffage, des agglomérats d'environ 40 µm de forme indéfinie sont présents (Figure IV-15). Malgré l'aspect amorphe de ce produit, la diffraction révèle qu'il est partiellement cristallisé. Après 2h, le solide est majoritairement constitué d'amas sphériques d'un diamètre moyen de 1 µm. Compte tenu de la petite taille de ces objets, il est impossible d'analyser la surface de ces sphères sur un MEB conventionnel. Néanmoins, les images obtenues montrent une rugosité à la surface de celles-ci. Le solide à 2h30 est constitué de sphères lisses d'un diamètre d'environ 2 µm. Ces sphères lisses apparaissent comme agglomérées entre elles. Pour les solides obtenus après 3h et 4h de chauffage, des sphères lisses détachées les unes des autres sont présentes et sont attribuées à l'oxyde d'uranium UO<sub>2</sub>. Cette observation n'est pas surprenante puisqu'il est bien connu que l'oxyde d'uranium UO<sub>2</sub> cristallise dans les solvants organiques sous forme de sphères<sup>[46]</sup>. Pour le solide obtenu après 5h, la diffraction indique la présence des phases  $\{U_{38}\}$  et UO<sub>2</sub>. Ces phases sont visibles par microscopie puisque des sphères et des petits octaèdres de 2 µm composent le produit à 5h. Lorsque le temps de réaction augmente, des octaèdres d'environ 20  $\mu$ m typiques de la phase {U<sub>38</sub>} et des sphères de UO<sub>2</sub> d'un diamètre de 2  $\mu$ m composent le produit solide à 6h. Pour les temps supérieurs à 8h, le solide est composé principalement de cristaux de {U<sub>38</sub>} d'environ 100 µm. Il est également observé la présence de quelques rares sphères de UO<sub>2</sub> en surface des cristaux de  $\{U_{38}\}$ .



Figure IV-15 Images MEB des solides obtenus après 1h30, 2h, 2h30, 3h, 4h, 5h, 6h, 8h, 12h de chauffage à  $130^{\circ}$ C.

Au cours des analyses par microscopie, il a été observé que des particules sphériques de UO<sub>2</sub> étaient au cœur de la formation des cristaux de la phase {U<sub>38</sub>}. En effet, les images MEB (Figure IV-16) montrent que des particules sphériques sont intimement incrustées dans les cristaux de {U<sub>38</sub>}. Ce phénomène pourrait être apparenté à un processus de dissolutionrecristallisation dans lequel les sphères se dissolvent pour fournir de la « matière première » aux cristaux octaédriques {U<sub>38</sub>}, et ainsi favoriser leurs croissances.



Figure IV-16 Images MEB obtenus sur les solides 6h et 7h.

#### 3) Analyse par spectroscopie infrarouge

L'analyse par infrarouge permet d'émettre des hypothèses sur les molécules organiques complexant l'uranium dans les solides. Contrairement à l'analyse par diffraction

des rayons X, cette technique permet de déterminer une partie des liaisons mises en jeu dans les solides analysés, qu'ils soient amorphes ou cristallisés.

L'étude du suivi de la formation du cluster  $\{U_{38}\}$  par infrarouge *ex-situ* a montré des variations notables sur quatre zones spectrales :

- 3500-2600 cm<sup>-1</sup> recouvre les vibrations des groupements OH associés aux molécules d'eau ou aux groupements hydroxyles (bande large centrée vers 3200 cm<sup>-1</sup>), les résonances des groupements C-H du THF (doublet centré autour de 2900 cm<sup>-1</sup>) et du ligand benzoate (pic localisé à 3060 cm<sup>-1</sup>).

- 1700-1300 cm<sup>-1</sup> concerne principalement les vibrations associées aux fonctions carboxylates et aux vibrations du cycle benzénique ( $v_{(C=C)}$ ).

- Le pic centré vers 920 cm<sup>-1</sup> peut couvrir à la fois une résonnance correspondant au groupement uranyle ( $v_{sym(U=O)}$ ) et au THF ( $v_{asym(C-O-C)}$ ).

- La bande large centré entre 600 et 400 cm<sup>-1</sup> est caractéristique des vibrations de l'oxyde d'uranium  $UO_2^{[47]}$ .

Les spectres du composé  $\{U_{38}\}$  et du solide généré après 12h de chauffage sont superposables (Figure IV-17). Cette observation vient confirmer celles obtenues par DRX et MEB, avec l'apparition du solide  $\{U_{38}\}$  monophasé après 12h.

Les spectres IR collectés sur les solides issus de temps de chauffage de 3h et 5h, indiquent l'intensification du doublet centré à 2900 cm<sup>-1</sup>, du pic situé à 920 cm<sup>-1</sup>, ainsi que la présence d'une bande large entre 600 et 400 cm<sup>-1</sup>. Ces modifications sont attribuables à la présence de THF dans le solide ainsi que à l'apparition d'oxyde d'uranium UO<sub>2</sub> dans le système.

Le spectre collecté après 2h de chauffage est différent du composé  $\{U_{38}\}$  ou des solides collectés précédemment. Il est difficile à partir du spectre IR d'émettre une hypothèse sur la nature de la phase formée après 2h de chauffage. La différence majeure entre les spectres 2h et  $\{U_{38}\}$  est la présence d'une intense bande d'absorption à 1643 cm<sup>-1</sup> sur le spectre 2h. Cette bande est attribuée à la vibration asymétrique  $v_{asym(COO)}$  de la pince carboxylate du ligand benzoate. Cette observation indique probablement que le ligand benzoate est coordiné à l'uranium, puisque la fréquence de vibration de la fonction COOH de l'acide benzoïque est normalement située à 1680 cm<sup>-1</sup>.



Figure IV-17 Comparaison des spectres infrarouge des composés issus d'un traitement solvothermal de 2h, 3h, 5h et 12h, et de la phase {U<sub>38</sub>}.

#### 4) Bilan des caractérisations sur le solide

Au terme des analyses effectuées sur les solides, il est possible d'établir un premier bilan.

Avant 1h30 : pas de solide.

<u>De 1h30 à 2h :</u> formation de plusieurs phases inconnues.

<u>De 2h30 à 4h</u>: présence de particules d'oxyde d'uranium UO<sub>2</sub> d'un diamètre d'environ 1-2  $\mu$ m.

<u>De 4h à 7h :</u> mélange de particules de  $UO_2$  et du composé { $U_{38}$ }. Il a été également noté que plus le temps de chauffage était long, plus la quantité de { $U_{38}$ } augmente tandis que celle d' $UO_2$  diminue. La taille des cristaux octaédriques de { $U_{38}$ } croit également lorsque le temps augmente. Certaines images MEB suggèrent que les particules servent de réservoir d'ions uranium  $U^{4+}$  à la croissance des cristaux de { $U_{38}$ }. Cette observation laisse présager une croissance de la phase { $U_{38}$ } par un processus de dissolution/cristallisation.

<u>Au-delà de 12h :</u> présence du composé  $\{U_{38}\}$  pur.

Les observations effectuées sur les solides montrent un processus de cristallisation de  $\{U_{38}\}$  très complexe, avec la précipitation de l'oxyde d'uranium UO<sub>2</sub> avant sa formation. De plus, il reste de nombreuses incertitudes sur la nature des phases initiales (entre 1h30 et 2h) et sur les processus de nucléation/croissance de la phase  $\{U_{38}\}$ .

#### **IV.2.3 Caractérisation de la solution**

Les liquides surnageants obtenus au cours du suivi *ex-situ* ont été caractérisés par spectroscopie UV-visible, EXAFS, XANES et RMN. Les caractérisations de ces solutions ont été effectuées pour des temps de chauffage variant de 0h à 12h. La première analyse est visuelle. On observe un changement de couleur de la solution qui évolue en fonction du temps de chauffage (Figure IV-18).



Figure IV-18 Evolution de la couleur des liquides surnageants en fonction du temps de chauffage.

#### 1) Analyse par spectroscopie UV-visible

Les solutions analysées par spectroscopie UV-visible ont été obtenues après centrifugation des mélanges liquide-solide sous atmosphère ambiante.

Les spectres UV-visible des solutions obtenues juste après le traitement solvothermal montrent une évolution drastique des espèces chimiques présentes en solution (Figure IV-19). Le spectre obtenu sur la solution n'ayant pas subi de traitement thermique (0h) montre clairement la présence d'un seul état d'oxydation de l'uranium (U<sup>4+</sup>), avec notamment la bande large d'absorption située entre 640 et 690 nm, caractéristique des transitions  ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{3}P_{0}$ ,  ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{1}G_{4}$ , et  ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{1}D_{2}$ . Les autres bandes d'absorption situées à 430 ( ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{3}P_{2}$ ), 470 ( ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{1}I_{6}$ ) et 560 nm ( ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{3}P_{1}$ ) correspondent également à la signature de l'uranium tétravalent. Le spectre de la solution chauffée pendant 1h est différent de celui obtenu avant chauffage. Même si la large bande située entre 640 et 690 nm est toujours présente, plusieurs bandes d'absorption formant un peigne sont aussi observées entre 400 et 500 nm, et sont caractéristiques de l'état hexavalent de l'uranium (cation UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>). Ce constat est d'autant plus

marqué sur les spectres des solutions chauffées pendant 2 et 4h puisque le rapport entre les bandes d'absorption de  $UO_2^{2+}$  et  $U^{4+}$  évolue dans le sens de l'augmentation de  $UO_2^{2+}$  en solution. A partir de 6h de chauffage, la spectroscopie UV-visible montre uniquement la présence de bande d'absorption entre 400 et 500 nm. Cette observation peut laisser suggérer l'absence d'ions  $U^{4+}$  au dépend de  $UO_2^{2+}$  dans les solutions chauffées pendant au moins 6h. Cependant, il semble que la réalité ne soit pas si simple. La couleur noire des solutions pourrait refléter la présence d'oxyde d'uranium  $UO_2$  présent en solution sous forme de suspension colloïdale.

Des essais pour caractériser ces suspensions colloïdales ont été menés par diffusion dynamique de la lumière (DLS). Cependant, aucun résultat probant quant à la taille des particules n'a pu être obtenu. Ceci peut être dû à l'existence de suspensions colloïdales instables, des tailles des particules trop grandes ou des problèmes de fluorescence des échantillons.



Figure IV-19 Comparaison des spectres UV-visible des solutions obtenues juste après le traitement thermique. Le temps de chauffe est indiqué sur la droite de chacun des spectres.

#### 2) Analyse par spectroscopie EXAFS et XANES

La spectrométrie EXAFS est une technique idéale pour l'observation d'espèces polynucléaires inorganiques en solution. Il a ainsi pu être montré l'existence en solution des différents motifs à base d'actinide ( $\{Pu_{38}\}^{[8]}$ ,  $\{U_6\}^{[48]}$ ,  $\{Th_6\}^{[48-50]}$  et  $\{Np_6\}^{[5]}$ ).

En collaboration avec Christoph Hennig, il a été possible d'analyser par spectroscopie EXAFS et XANES les solutions. Cette expérience a été conduite sur la ligne BM 20 de l'ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*), suite à l'acceptation d'un *run* de 3 jours en juin 2014. Cette ligne est spécifiquement dédiée à la caractérisation d'échantillons radioactifs. Compte tenu du temps limité de faisceau, seuls huit échantillons liquides et deux échantillons solides ont été analysés. Le choix s'est focalisé sur l'examen des solutions issues de temps de réaction assez courts : 0h, 0,5h, 1h, 1,5h, 2h, 3h, 4h, 8h. Les échantillons ont été préparés une semaine avant le *run* synchrotron. Afin de limiter l'évolution temporelle des solutions, ils ont été refroidis dans l'azote liquide, puis stockés dans la neige carbonique pendant le temps du transport en voiture. Cependant, une évolution des solutions n'est pas à écarter car la température de fusion du THF (-108°C) est inférieure à celle de la neige carbonique (-78°C). Afin de déterminer si les espèces polynucléaires  $[U_6O_8]$  et  $[U_{38}O_{56}]$  sont présentes en solution, les spectres des solides { $U_{38}$ } et  $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6]$  ont été enregistrés.

Les spectres EXAFS et XANES résultent de la moyenne de toutes les espèces d'uranium présentes en solution. De façon assez surprenante, les spectres montrent la présence de deux états d'oxydation de l'uranium :  $U^{IV}$  et  $U^{VI}$  pour les solutions 1h, 1,5h, 2h, 3h, 4h, 8h mais aussi pour les briques [U<sub>6</sub>O<sub>8</sub>] et [U<sub>38</sub>O<sub>56</sub>].



Figure IV-20 Comparaison des spectres XANES des solutions 0h, 0,5h, 1h, 1,5h, 2h, 3h, 4h, 8h et des solides {U<sub>6</sub>} et {U<sub>38</sub>} avec une référence de U<sup>IV</sup> et une de U<sup>VI</sup>.

La proportion entre U<sup>IV</sup> et U<sup>VI</sup> a été déterminée par XANES à partir des spectres de référence de la publication de Hennig *et al*<sup>[51]</sup>. L'incertitude associée est d'environ 5%. Les mesures effectuées sur les solutions montrent que la proportion en U<sup>VI</sup> (sous forme UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>) augmente en fonction du temps de chauffage (Figure IV-20). En effet pour des temps
inférieurs à 30 minutes, aucune trace d'oxydation n'est observée. Ensuite entre une et trois heures, environ 30% de l'uranium en solution est à l'état d'oxydation hexavalent sous forme de  $UO_2^{2+}$ . L'ion uranyle devient majoritaire en solution (~75%) après quatre heures de chauffage.

La présence d'uranium hexavalent sur les échantillons solides { $U_{38}$ } (27%) et [ $U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(bdc)_6$ ] (36%) est assez surprenante et peut avoir deux explications. La première est l'oxydation de l'échantillon. Pour ces deux composés, il a été observé préalablement par XPS, l'existence d'uranium hexavalent à la surface des cristaux. Le rapport  $U^{IV}/U^{VI}$  est probablement très faible pour des cristaux. Cependant, pour effectuer l'analyse XANES, les solides ont été broyés et mélangés avec du nitrure de bore. Le broyage induit une surface spécifique plus élevée. Cela favoriserait l'oxydation partielle de  $U^{IV}$  en  $U^{VI}$ , et accroîtrait donc le rapport  $U^{VI}/U^{IV}$ . La seconde explication peut être liée à des problèmes d'inhomogénéité de l'échantillon au sein de la pastille de BN, perturbant ainsi l'analyse.

Pour les spectres EXAFS (Figure IV-21), une analyse quantitative des cations  $U^{4+}$  requiert l'élimination des contributions liées à l'uranium hexavalent. La contribution des espèces à base d'uranyle peut être indiquée par la distance spécifique U=O présente au sein du cation uranyle  $(O=U=O)^{2+}$ , avec une valeur proche de 1,76 Å. Les pics liés à cette distance sont notés  $O^{yl}$ . Contrairement aux spectres XANES, il est difficile de déterminer le rapport  $U^{IV}/U^{VI}$  sur les spectres EXAFS.

Les spectres EXAFS sont en revanche très informatifs sur l'environnement des atomes d'uranium. Dans la solution initiale (0h), le spectre obtenu est en accord avec la présence de complexe de chlorure d'uranium tétravalent adoptant probablement une coordinance de VI. Dans une première approche, il est possible de suggérer l'existence de  $[UCl_6]^{2-}$  en solution. Des complexes monomériques  $[UCl_4(THF)_3]^{[52]}$  et  $[UCl_5(THF)]^{-[53]}$  ont été décrits préalablement dans la littérature, rendant possible l'existence de ces espèces dans nos solutions. Le spectre à 0,5h est similaire à celui du temps t=0, indiquant que la nature des espèces en solution n'a pas évolué. Pour les spectres 1h et 1h30, la signature de la liaison uranyle commence à apparaitre, et reflète de l'oxydation d'une partie de U<sup>4+</sup> en UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>. La modélisation des spectres indique que l'uranium hexavalent est présent sous la forme d'uranyle tétrachlorée  $[UO_2Cl_4]^{2-}$ . Puis à partir de 2h et 3h, un pic situé à un R+ $\Delta$  (distance interatomique +  $\Delta$ ) de 3,7 Å apparaît. Il est caractéristique des espèces polynucléaires telles que  $[U_6O_8], [U_{38}O_{56}]$  ou une autre entité  $[U_nO_m]$ , qui co-existent avec des monomères de type

 $[UCl_6]^{2-}$ . Mais il est difficile de différencier les espèces polycondensées à partir de l'allure du spectre EXAFS. Après 4h, lors de l'apparition des cristaux de  $\{U_{38}\}$ , la proportion des espèces uranyles ( $[UO_2Cl_4]^{2-}$ ) devient très importante (>70%) en solution au détriment de celles à base de U<sup>4+</sup>. L'interprétation correcte des espèces U<sup>4+</sup> à partir de t = 4h est alors délicate.



Figure IV-21 Comparaison des spectres EXAFS des solutions issues du traitement solvothermal après 0h, 0,5h, 1h, 1,5h, 2h, 3h, 4h, 8h et des solides {U<sub>6</sub>} et {U<sub>38</sub>}.

#### 3) Analyse par spectroscopie RMN

Des mesures de RMN en solution ont été menées en utilisant du THF deutéré (THFd<sub>8</sub>). Compte tenu du prix élevé de ce solvant, la première étape a été d'adapter la synthèse du composé { $U_{38}$ } dans une plus faible quantité de solvant. La première tentative a consisté à simplement diviser la quantité des réactifs par quatre (1 mL vs 4 mL). Malheureusement, le solide { $U_{38}$ } recristallisait en présence d'une poudre verte amorphe. Il a donc été nécessaire de modifier les rapports entre les réactifs afin de synthétiser le produit { $U_{38}$ } pur. Les quantités de UCl<sub>4</sub> et THF ont été fixées respectivement à 0,02 g (0,05 mmol) et 1 mL (12,25 mmol), tandis que nous avons fait varier les teneurs en eau entre 5 et 20 µl (0,27 et 1,11 mmol) et en acide benzoïque entre 100 et 200 mg (0,82 et 1,64 mmol). Les réactions ont été effectuées dans des tubes en verre d'une contenance de 2 mL chauffés à 130°C.

Le suivi de la réaction montre que l'évolution de la couleur de solution est fortement dépendante des conditions initiales de synthèse (Figure IV-22).



Figure IV-22 Observation de l'évolution de la couleur de quatre solutions en fonction du temps de réaction. Les rapports entre les réactifs de départ sont indiqués à gauche.

Le suivi par RMN du liquide a été effectué sur des solutions issues de mélanges chauffés pendant 0,5h, 1h, 2h, 4h et contenant 20 mg de UCl<sub>4</sub> (0,05 mmol), 150 mg d'acide benzoïque (1,22 mmol), 1 mL de THF-d<sub>8</sub> (12,25 mmol) et 15  $\mu$ L d'eau (0,83 mmol), (U/H-Bz/H<sub>2</sub>O/THF = 1/25/15/232). La solution initiale (sans traitement thermique) et une solution contenant l'acide benzoïque dissout dans le THF ont également été analysées.

Les résultats des spectres <sup>1</sup>H (Figure IV-23) ne sont *a priori* pas très informatifs. En effet, les déplacements chimiques associés aux hydrogènes portés par le cycle aromatique (multiplets situés vers 8,1, 7,5 et 7,4 ppm) n'évoluent pas en fonction de la durée de synthèse. Dans l'hypothèse de l'existence de complexes de benzoate d'uranium tétravalent en solution, des pics différents de ceux de l'acide benzoïque non-coordiné devraient être observés. Nous observons des signaux de très faibles intensités au pied des pics caractéristiques de l'acide benzoïque, mais ceux-ci correspondent à des impuretés initialement présentes dans le réactif de départ (Figure IV-23). Par conséquent, aucun nouveau signal ne peut être attribué à des protons benzéniques portés par un ligand benzoate au sein d'un complexe d'uranium. Ce constat est peut être le signe de l'absence de complexes de benzoate d'uranium en solution. Cette information doit néanmoins être prise avec précaution, puisque le fort excès d'acide

benzoïque par rapport à l'uranium (25/1), pourrait rendre difficile la détection de benzoates d'uranium, qui seraient alors très minoritaires en solution.



Figure IV-23 Comparaison des spectres RMN <sup>1</sup>H obtenus sur les solutions 0h, 0,5h, 1h, 2h, 4h et de l'acide benzoïque dissout dans le THF-d<sub>8</sub>.

En fonction du temps de chauffage, une modification notable des spectres est tout de même à noter. Elle correspond à un pic assez large, semblant se déplacer vers les champs faibles lorsque le temps de chauffage augmente (Figure IV-23). Avant chauffage, cette bande présente un déplacement chimique (1,39 ppm) proche de celui de l'eau dans le THF (2,46 ppm)<sup>[54]</sup>. Sa variation s'effectue de manière linéaire durant la première heure (de 1,39 ppm à 6,83 ppm), puis n'évolue quasiment plus après la deuxième heure (8,45 ppm) (Figure IV-24). Ce déplacement, traduit un déblindage des atomes d'hydrogène pouvant correspondre à l'introduction de molécules d'eau dans la sphère de coordination des cations U<sup>4+</sup>. Pour le

temps de chauffage à 4h, la valeur élevée de ce déplacement chimique (8,54 ppm), semble indiquer une très forte acidité des protons du ligand aquo, et les prémices d'une réaction d'oxolation. Pour confirmer cette hypothèse, des analyses RMN à basse température devront être effectuées afin de limiter les phénomènes de coalescence issus des échanges de protons ou de ligand benzoate.



Figure IV-24 Evolution du déplacement chimique de l'eau en fonction du temps de chauffage.

#### 4) Bilan des caractérisations sur le surnageant

Les différentes caractérisations des liquides surnageants (UV-visible, XANES, EXAFS, RMN) montrent que l'interprétation des résultats n'est pas triviale. En effet, il semble se produire de nombreuses réactions en solution, qui diffèrent de celles conduisant au solide final. Néanmoins, quelques tentatives de conclusions peuvent être réalisées.

La première observation est l'oxydation significative d'une partie de l'uranium tétravalent  $(U^{4+})$  en ion uranyle  $(UO_2^{2+})$ . A partir des données EXAFS, l'espèce uranyle en solution sous forme de  $[UO_2Cl_4]^{2-}$  semblerait être identifiée. En accord avec les mesures XANES, EXAFS et UV-visible, cette espèce  $[UO_2Cl_4]^{2-}$  n'est pas présente en solution durant les 30 premières minutes de chauffage. Mais, après 1 heure de chauffage, l'ion uranyle représente environ un tiers en solution. Le rapport  $U^{4+}/UO_2^{2+}$  diminue en fonction du temps de chauffage jusqu'à atteindre une valeur de 25/75 après huit heures.

## **IV.2.4** Cristallisation d'un nouveau cluster poly-oxo {U<sub>12</sub>}

Au cours de nos investigations, des cristaux verts ont été observés fortuitement et de manière transitoire, à partir d'un surnageant provenant de l'étude cinétique de la formation du

composé  $\{U_{38}\}$ , après un chauffage de 4 heures. Il est important de noter que plusieurs essais ont été conduits dans le but de reproduire la formation de ces cristaux. Pour le moment, il n'a jamais été possible de rééditer leur synthèse.

#### 1) Détermination structurale du cluster poly-oxo {U<sub>12</sub>}

Ces cristaux ont été analysés par diffraction des rayons X sur monocristal à 77K sous flux azote pour prévenir la décomposition du composé. L'analyse des données de diffraction indique que le composé cristallise avec une maille monoclinique de paramètres a = 42,478(3), b = 29,745(2), c = 22,6170(16) Å et  $\beta = 119,064(2)^{\circ}$  (*C2/m*). Les données de diffraction sont indiquées en annexe. La structure de ce composé a été déterminée avec une résolution de 1,2 Å, alors qu'il ne reste quasiment plus de taches de diffraction au-delà de 1,8 Å (Figure IV-25). La mauvaise qualité de ces données implique donc une forte incertitude au niveau des distances inférieures à la résolution. En effet, deux atomes distants d'environ la résolution (~1,8 Å), apparaitront comme une densité électronique unique, impliquant alors une faible exactitude vis-à-vis de leurs positions.



Figure IV-25 Image de précession (hk0) du cristal collecté.

### 2) Description structurale du cluster poly-oxo {U<sub>12</sub>}

Malgré toutes ces difficultés, il a semblé intéressant de discuter de ce composé dans ce manuscrit de thèse, car il présente une structure très originale illustrant bien la complexité du mode de formation de cluster observé dans  $\{U_{38}\}$ , mais aussi la richesse de la chimie de l'uranium tétravalent.

En effet, la structure du composé révèle la formation d'un assemblage discret (0D) très complexe, contenant douze atomes d'uranium tétravalent. Cette brique [U<sub>12</sub>] peut être décrite comme l'assemblage d'une brique hexanucléaire [U<sub>6</sub>] décorée par trois entités dinucléaires {U<sub>2</sub>} (Figure IV-26). Plus précisément, les atomes d'uranium des sous-unités dimériques sont situés sur la même face de l'octaèdre [U<sub>6</sub>]. Les atomes d'uranium composant le cœur hexamérique (U1, U2, U3 et U4), sont liées les uns aux autres par des ponts oxo et hydroxo, de manière à créer une brique [U<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>]. Celle-ci est couronnée par trois dimères chimiquement équivalents (2x U5-U6 – U7-U7). Chacun de ces dimères est relié à un des atomes U5 et U6 sont reliés aux U2 par un pont  $\mu_3$ -oxo. Il en est de même pour les atomes U7 qui sont reliés aux U1. Cette configuration conduit donc à un assemblage polynucléaire de type [U<sub>12</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>4</sub>]<sup>30+</sup>. Outre la nucléarité, cet assemblage est très différent de celui rapporté dans le motif [U<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(OH)<sub>8</sub>]<sup>18+</sup> décrit par M. Mazzanti<sup>[18]</sup>.



Figure IV-26 Vue de la brique dodécamérique  $[U_{12}O_7(OH)_4]^{30+}$  et de son environnement.

Même si sept atomes d'uranium tétravalent sont cristallographiquement indépendants, seuls trois environnements chimiques coexistent dans cet assemblage. Un premier environnement est observé pour les atomes U3 et U4. Il est composé de neuf atomes d'oxygène dont deux groupements hydroxo, deux groupements oxo, quatre atomes d'oxygène provenant de quatre ligands benzoates distincts et d'une molécule d'eau. Le polyèdre décrit

par ces atomes d'oxygène est un antiprisme à base carrée monocappé. Les distances entre les U-O<sup>oxo</sup> varient entre 2,233(15) et 2,330(18) Å, celles des liaisons U-O<sup>hydroxo</sup> oscillent entre 2,48(2) et 2,509(18) Å, celles U-O<sup>carboxylate</sup> entre 2,37(2) et 2,53(2) Å. Les molécules d'eau sont distantes de 2,52(3) à 2,58(2) Å de l'uranium. Un second décrivant un antiprisme à base carrée monocappé fortement déformé est observé pour les atomes U1 et U2. Il est composé de deux groupements hydroxo, de trois groupements oxo, et de quatre atomes d'oxygène provenant de pinces carboxylates (oxalate et glycolate). Les distances U-O<sup>oxo</sup> varient 2,135(19) entre 2,284(18) Å, les U-O<sup>hydroxo</sup> entre 2,38(2) et 2,50(3), et les U-O<sup>carboxylate</sup> entre 2,49(2) et 2,566(19) Å. Le dernier environnement observé (U5, U6 et U7) est un prisme trigonal tricappé composé d'un atome de chlore  $\mu_1$ , un second en coordinance  $\mu_2$ , un groupement  $\mu_3$ -oxo, une molécule d'eau, de deux atomes d'oxygène issus d'un ligand glycolate, de deux atomes d'oxygène provenant d'un ligand benzoate. Les distances U-Cl oscillent entre 2,634(11) et 2,858(8) Å, les distances U-O<sup>oxo</sup> entre 2,148(19) et 2,180(9) Å, les distances U-O<sup>aquo</sup> entre 2,432(18) et 2,450(18) Å, et enfin les U-O<sup>ligand</sup> entre 2,336(19) et 2,749(15) Å.

La brique dodécamérique de type  $[U_{12}O_7(OH)_4]^{30+}$  est décorée par six ligands benzoates (bz), six ligands glycolates (gly), trois ligands oxalates (ox), neuf atomes de chlore et neuf molécules d'eau. Cette brique de formule  $[U_{12}O_7(OH)_4(bz)_6(gly)_6(ox)_3(Cl)_9(H_2O)_9]^{3+}$ est chargée positivement.



Figure IV-27 (gauche) Vue du modèle structural du composé contenant la brique  $[U_{12}O_7(OH)_4]^{30+}$  selon la direction [001]). (droite) Vue d'une espèce  $[UO_2Cl_4]^{2-}$  intercalée entre les briques  $[U_{12}O_7(OH)_4]^{30+}$ 

Cette charge positive est contre balancée par la présence d'espèces  $[UO_2Cl_4]^{2-}$ intercalées entre les briques  $[U_{12}]$  (Figure IV-27). On décompte deux espèces  $[UO_2Cl_4]^{2-}$  par brique  $[U_{12}O_7(OH)_4(bz)_6(gly)_6(ox)_3(Cl)_9(H_2O)_9]^{3+}$ . Il en résulte un excès d'une charge négative pour ce modèle structurale. Il serait possible de supposer un taux d'occupation partiel des espèces  $[UO_2Cl_4]^{2-}$ , ou encore, la substitution de ponts  $\mu_3$ -oxo par des ponts  $\mu_3$ hydroxo au sein de l'espèce hexamériques. Compte tenu de la qualité très médiocre des données ( $R_1 = 10\%$ ), il est très difficile de conclure avec précision sur ce problème de charge.

La découverte de ce nouvel assemblage polynucléaire  $\{U_{12}\}$  soulève une interrogation. Comment à partir d'un mélange contenant initialement l'acide benzoïque, UCl<sub>4</sub>, THF et l'eau, est-il possible de former des ligands oxalates et glycolates ? Pour le moment, le mécanisme conduisant à la présence de ces deux ligands dans le composé  $\{U_{12}\}$  n'est pas clairement établi.

En 2007, Knope et Cahill ont montré qu'il était possible de former en présence d'uranyle et de façon *in-situ*, à la fois le ligand glycolate et le ligand oxalate<sup>[55]</sup>. D'après les auteurs, le dabco (1,4-diazabicylo[2.2.2]octane) s'oxyde en pipérazine, puis en éthylène glycol. Ce dernier se transforme ensuite en acide glycolique et en acide oxalique. Ce processus est bien connu des biochimistes<sup>[56,57]</sup>. L'hypothèse développée par Knope et Cahill n'est pas applicable dans notre cas car il est difficile d'expliquer la présence d'éthylène glycol. La formation in-situ du ligand oxalate en condition hydro/solvothermale a déjà été observée à plusieurs reprises. En présence d'uranyle, les ligands squarate<sup>[58]</sup>, pyridine-2pyrazine-2-carboxylate<sup>[59]</sup>, pyrimidine-2-carboxylate<sup>[59]</sup> carboxylate<sup>[59]</sup>, peuvent se transformer en ligand oxalate. La formation in-situ du ligand oxalate a également été observée avec Nd<sup>[60]</sup> et Mg<sup>[61]</sup>. Dans notre cas, il est donc possible que l'acide benzoïque se décompose en acide oxalique. L'acide glycolique, peut être dû à la réduction de l'acide oxalique. Une observation similaire a été rapportée en 1960 par Milburn et Taube<sup>[62]</sup>. Ils ont constaté la formation d'acide glycolique à partir d'une solution contenant du  $Cr^{2+}$  et de l'acide oxalique.

## IV.2.5 Essais de recristallisation via un co-solvant

Plusieurs essais ont été menés pour tenter de recristalliser les espèces en solution (évaporation, ajout d'un solvant, diffusion lente d'un solvant). La formation de cristaux a été observée lorsque du DMF est ajouté à la phase liquide surnageante, sous atmosphère ambiante.

#### 1) Recristallisation avec du DMF

Pour 4 mL de surnageant, 300  $\mu$ L de DMF sont ajoutés. Il se forme alors directement un précipité blanchâtre, qui laisse place après quelques jours à des cristaux verts. Dans ces conditions, deux complexes cristallisent. Une nouvelle phase  $[U(DMF)_9][UO_2Cl_4](Hdma)_2$  et une phase  $[UCl(DMF)_7]_2[UO_2Cl_4]_3^{[63]}$  déjà décrite dans la littérature sont apparues.

## 2) Description structurale des phases [UCl(DMF)<sub>7</sub>]<sub>2</sub>[UO<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]<sub>3</sub> et [U(DMF)<sub>9</sub>][UO<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>](Hdma)<sub>2</sub>

Le composé  $[U(DMF)_9][UO_2Cl_4](Hdma)_2$  cristallise dans une maille orthorhombique de paramètres de maille a = 25,847(5), b = 12,569(2), c = 22,117(5) (*Pnma*, n°62).

La structure de cette nouvelle phase est composée de quatre atomes d'uranium cristallographiquement indépendants (position de Wickoff 4c; x, 1/4, z) (Figure IV-28). Les atomes d'uranium U1, U2 et U3 présentent le même environnement chimique. En effet chacun de ces atomes d'uranium est lié à quatre atomes de chlore et à deux atomes d'oxygène issus du motif uranyle  $UO_2^{2+}$  formant ainsi l'espèce anionique  $[UO_2Cl_4]^{2-}$ . Les distances U=O du motif uranyle  $UO_2^{2+}$  varient entre 1,716(14) et 1,804(12) Å. Dans chaque espèce  $[UO_2Cl_4]^{2-}$ , les atomes de chlore se positionnent dans le plan équatorial de manière à former une bipyramide à base carrée. Les liaisons entre les atomes de chlore et le centre métallique varient entre 2,609(4) et 2,670(4) Å. Contrairement aux atomes U1, U2 et U3, l'atome d'uranium U4 n'est pas hexavalent mais tétravalent. L'environnement de cet atome d'uranium tétravalent est constitué de neuf atomes d'oxygène provenant de molécules de DMF. Le polyèdre de coordination formé par ces atomes d'oxygène est un prisme trigonal tricappé. Les distances entre les atomes d'oxygène et l'uranium U4 sont assez homogènes, et varient entre 2,365(6) et 2,445(9) Å. En tenant compte uniquement des atomes d'uranium et de leurs ligands, c'est-à-dire 3 x  $[UO_2Cl_4]^{2-}$  et 1 x  $[U(DMF)_9]^{4+}$ , la structure est chargée négativement. La charge de l'édifice est compensée par la présence de diméthylamine protonée (Hdma)<sup>+</sup>. Ces molécules proviennent de la décomposition partielle du DMF. Ce phénomène, déjà constaté dans la littérature, a été auparavant mentionné au cours de ce travail de thèse (Chapitre III-5). Ces molécules de (Hdma)<sup>+</sup> sont situées entre les espèces moléculaires à base d'uranium, et sont en interactions par liaisons hydrogènes avec les atomes de chlore des espèces  $[UO_2Cl_4]^{2-}$  (U2 et U3). La cohésion tridimensionnelle de la structure est assurée par des interactions de type van der Waals.



Figure IV-28 Vue des composés [U(DMF)<sub>9</sub>][UO<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>](Hdma)<sub>2</sub> (haut) et [UCl(DMF)<sub>7</sub>]<sub>2</sub>[UO<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]<sub>3</sub> (bas).

La phase  $[UCl(DMF)_7]_2[UO_2Cl_4]_3$ , préalablement décrite dans la littérature<sup>[54]</sup>, présente de nombreuses similitudes avec la phase  $U(DMF)_9][UO_2Cl_4](Hdma)_2$  (Figure IV-28). Elle est composée de l'espèce  $[UO_2Cl_4]^{2+}$  et d'espèces contenant des molécules de DMF dans la sphère de coordination des atomes d'uranium tétravalent. L'environnement de ce dernier est différent, puisque chaque atome métallique est coordiné à sept molécules de DMF et un atome de chlore.

Malheureusement, les essais de recristallisation d'espèces en solution ne donnent pas les résultats escomptés. En effet, la présence de molécules de DMF dans l'environnement des atomes d'uranium contenus dans  $[U(DMF)_9][UO_2Cl_4](Hdma)_2$  et  $[UCl(DMF)_7]_2[UO_2Cl_4]_3$ , ne permet pas d'émettre des hypothèses sur la nature des espèces en solution. Ces essais de recristallisation montrent bien la présence d'uranyle et d'uranium tétravalent dans les solutions conduisant à la formation de l'entité {U<sub>38</sub>}. Ce résultat vient confirmer les observations obtenues à partir des analyses spectroscopiques (UV-visible, XANES et EXAFS).

## IV.2.6 Bilan de l'étude *ex-situ* de la formation du cluster poly-oxo {U<sub>38</sub>}

Le suivi *ex-situ* de la formation du composé  $\{U_{38}\}$  a été réalisé à l'aide des techniques traditionnelles de laboratoire (DRX, IR, MEB pour la caractérisation du solide ; UV-visible et RMN du proton pour le surnageant) mais aussi à l'aide de la spectroscopie EXAFS et XANES réalisée sur synchrotron (ESRF).

Suite à l'analyse de ces données, il est possible de faire un bilan des espèces présentes dans le milieu réactionnel en fonction du temps de chauffage (Figure IV-29). Bien évidemment, la nature de ces espèces a été déterminée *ex-situ*. Il est donc possible que ces espèces se soient formées au cours du refroidissement du mélange. De ce fait, elles ne seraient pas réellement présentes pendant la réaction solvothermale.





Pour les temps inférieurs à une heure, seuls les cations  $U^{4+}$ , complexés par des chlores et peut être par des molécules de THF, sont présents en solution sous la forme  $[UCl_6]^{2^-}$ ,  $[UCl_5(THF)]^-$  ou  $[UCl_4(THF)_3]$ . Aucune phase solide n'est alors observée. Au-delà d'une heure, les espèces à base de  $U^{4+}$  sont toujours visibles, mais des espèces  $[UO_2Cl_4]^{2^-}$ commencent à apparaître avec une proportion  $70U^{4+}/30UO_2^{2+}$ , indiquant une oxydation partielle de l'uranium en ion uranyle. Pour les temps courts (1h30 à 2h), au moins deux phases inconnues précipitent. Pour des temps supérieurs (2h30 à 3h), des espèces polynucléaires  $[U_nO_m]$  contenant l'uranium (IV) sont présentes en faible quantité dans la solution. La nature des espèces polycondensée est très difficile à identifier, comme le témoigne la cristallisation temporaire d'une nouvelle entité dodécanucléaire  $[U_{12}O_8(OH)_4]$ , formée à l'issue de la réaction solvothermale. Au même moment, des particules d'oxyde d'uranium UO<sub>2</sub> précipitent sous forme d'amas sphériques de diamètre inférieur à 2 µm. Après 4h, la phase  $\{U_{38}\}$  commence à apparaitre. Il semblerait qu'un processus de dissolution des particules de UO<sub>2</sub> agissant comme réservoir d'ion U<sup>4+</sup> ait lieu, suivi de la croissance cristalline de la phase  $\{U_{38}\}$ . L'observation par MEB montrant la croissance des cristaux de  $\{U_{38}\}$ incrustant des particules de UO<sub>2</sub>, pourrait confirmer ce point. Ce processus s'effectue sans qu'il soit possible d'observer l'espèce  $[U_{38}]$  ou autre système polynucléaire ( $[U_6], [U_{12}]...$ ) en solution. Dans cette gamme de temps, la proportion  $U^{4+}/UO_2^{2+}$  en solution diminue fortement (70/30 avant 3h à 25/75 après 4h), indiquant une consommation de l'uranium tétravalent pour former  $UO_2$  ou  $\{U_{38}\}$ , et/ou son oxydation. Cette diminution intervient juste après la disparition des espèces polynucléaires [U<sub>n</sub>O<sub>m</sub>] en solution et la précipitation des particules d'oxyde uranium UO<sub>2</sub>, et coïncide avec l'apparition des cristallites de {U<sub>38</sub>}. Après 12h, les particules d'oxyde ont complètement disparu pour laisser place à des cristaux de  $\{U_{38}\}$ . Il semblerait que la formation de {U<sub>38</sub>} s'effectue lorsque que l'équilibre rédox est fortement déplacé avec une augmentation de la concentration en uranium hexavalent  $(70U^{4+}/30UO_2^{2+} \rightarrow$  $25U^{4+}/75UO_2^{2+}$ ). Cette étude nous indique également la présence d'une grande quantité d'ion uranyle restant en solution. Seule une phase cristalline incorporant l'uranium tétravalent  $({U_{38}})$  cristallise et est visible à l'issue de la réaction, en condition solvothermale. Ce processus est directement corrélé à la différence de solubilité des deux degrés d'oxydation de l'uranium IV et VI.

#### IV.3 Les polytypes de benzoate de thorium - Th(Bz)<sub>4</sub>

La découverte du cluster poly-oxo  $\{U_{38}\}$  nous a incité à mener d'autres investigations en utilisant d'autres actinides tétravalents disponibles au laboratoire, tels que le thorium. Dans le but de synthétiser le composé analogue «  $\{Th_{38}\}$  », plusieurs essais ont été entrepris. Pour le moment, les seules phases obtenues sont des polymères de coordination de formule  $Th(bz)_4$ qui présentent un polytypisme structural. Dans nos conditions de synthèse, ce résultat est une illustration de la différence de réactivité entre le thorium(IV) et l'uranium(IV). Les synthèses et les descriptions structurales de deux polytypes seront effectuées dans cette partie. Une de ces phases a été obtenue pure, et l'étude de son comportement thermique sera aussi abordée.

### IV.3.1 Synthèse des polytypes Th(Bz)<sub>4</sub>

Afin d'essayer de synthétiser le composé hypothétique «  $\{Th_{38}\}$  », nous avons reproduit le mode de synthèse utilisé pour la synthèse du composé  $\{U_{38}\}$ . Ce mode de

préparation nécessite un précurseur métallique chloré (ThCl<sub>4</sub>), ni disponible au laboratoire ni dans le commerce. Ce dernier a été produit à partir de nitrate de thorium dans l'acide chlorhydrique concentré. Le protocole utilisé est le suivant : environ 3 grammes de Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O sont placés dans un ballon de 100 mL puis dissouts dans 15 mL d'acide chlorhydrique concentré (37%) sous agitation. La solution est ensuite chauffée à reflux jusqu'à ce qu'aucune vapeur orange (NO<sub>x</sub>) ne soit observée. Cette étape dure environ 5 heures. La solution résultante est placée dans un dessiccateur. Après évaporation totale du mélange, un solide blanchâtre de formule ThCl<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O est récupéré.

Des essais ont été menés en suivant un protocole proche de celui permettant l'obtention de la phase { $U_{38}$ }. Un mélange est préparé en boite à gants et contient 100 mg (0,22 mmol) de ThCl<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O, 500 mg (4 mmol) d'acide benzoïque dissout dans 4 mL (49 mmol) de THF. L'ensemble est ensuite placé dans une bombe hydrothermale puis chauffé à 130°C. L'influence de la quantité d'eau et du temps de synthèse ont été investiguée. Parallèlement, des synthèses effectuées en milieu aqueux et sous air ont été menées avec le nitrate de thorium pentahydraté (Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O).

Tableau IV-3 Conditions de synthèses des polytypes Th(Bz)<sub>4</sub>

Composé	Source métallique	Ligand	THF	H <sub>2</sub> O	Τ°	Temps
I-Th(Bz) <sub>4</sub>	Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	H-Bz		4 mL	210°C	20h
	(100 mg; 0,17 mmol)	(85 mg; 0,7 mmol)	-	(222 mmol)		
I-Th(Bz) <sub>4</sub>	ThCl <sub>4</sub> .4H <sub>2</sub> O	H-Bz	4 mL		120°C	26h
	(100 mg; 0,2 mmol)	(500 mg; 4 mmol)	(49 mmol)		150 C	5011
II-Th(Bz) <sub>4</sub>	ThCl <sub>4</sub> .4H <sub>2</sub> O	H-Bz	4 mL	60 μL 130°C		20h
I-Th(Bz) <sub>4</sub>	(100 mg; 0,2 mmol)	(500 mg; 4 mmol)	(49 mmol)	(3,3 mmol)	150 C	2011

Après de multiples essais, deux phases polytypes  $Th(Bz)_4$  ont été isolées. La première, notée I-Th(Bz)<sub>4</sub> a été obtenue pure aussi bien par voie aqueuse que par voie organique. Les conditions expérimentales permettant son obtention sont résumées dans le Tableau IV-3. La seconde phase, notée II-Th(Bz)<sub>4</sub> n'a jamais été obtenue pure. Elle apparait uniquement lors des synthèses effectuées dans le THF avec ajout d'une faible quantité d'eau. Cependant aucune corrélation n'a pu être observée entre la quantité d'eau ajoutée et le ratio II-Th(Bz)<sub>4</sub>/I-Th(Bz)<sub>4</sub>.

La recherche du diffractogramme simulé de la phase I-Th(Bz)<sub>4</sub> sur la base de données PDF implantée dans la suite Eva, a conduit a son identification avec la fiche PDF 40-1643 (Figure IV-30). Cette observation n'avait pas été effectuée à partir des données obtenues sur le solide pulvérulent, en raison de la forte orientation préférentielle observée due en partie à la morphologie des cristaux (plaquettes). Cependant, la structure de ce composé demeurait inconnue, puisque seul un mode de préparation et la signature DRX de la poudre obtenue étaient reportés. Les auteurs de la fiche PDF 40-1643 ont préparé ce composé en utilisant une voie de synthèse différente, rapportée en 1988<sup>[64]</sup>, par Brzyska et Karasinski. Ils ont obtenu cette phase par addition d'une solution de nitrate de thorium (0,5 M; 200 mL) à une solution chauffée d'acide benzoïque (0,1M, 500 mL). Après 15 minutes de chauffage, le précipité est lavé plusieurs fois à l'eau afin de dissoudre l'acide benzoïque n'ayant pas réagi.



Figure IV-30 (gauche) Comparaison des diffractogrammes expérimental et simulé de la phase I-Th(Bz)<sub>4</sub> avec la fiche PDF 40-1643 ( $\lambda_{Cu}$ ; 20). (droite) Illustration du mélange I-Th(Bz)<sub>4</sub> et II-Th(Bz)<sub>4</sub> obtenu lors des synthèses effectuées dans le THF avec un ajout d'eau.

## IV.3.2 Description structurale des polytypes Th(Bz)<sub>4</sub>

Les deux phases I-Th(Bz)<sub>4</sub> et II-Th(Bz)<sub>4</sub> sont deux polytypes cristallisant dans une maille monoclinique de groupe d'espace  $P2_1/c$  (n°14). Les paramètres de maille de ces deux phases sont reportés dans le Tableau IV-4. Les données cristallographiques complètes sont données en annexe.

Composé	a (Å)	<b>b</b> (Å)	c (Å)	<b>β</b> (°)	V (Å <sup>3</sup> )
I-Th(Bz) <sub>4</sub>	23,0323(4)	15,4985(3)	25,4618(5)	116,781(1)	8114,1(3)
II-Th(Bz) <sub>4</sub>	23,0335(5)	15,074(3)	30,649(6)	130,111(7)	8139(3)

Tableau IV-4 Paramètres de maille des phases I-Th(Bz)<sub>4</sub> et II-Th(Bz)<sub>4</sub>.

Les structures des deux phases  $I-Th(Bz)_4$  et  $II-Th(Bz)_4$  sont très similaires et correspondent chacunes à des atomes de thorium liés les uns aux autres par les pinces carboxylates du ligand benzoate.

Dans chacun des composés, trois atomes de thorium cristallographiquement indépendant sont positionnés sur une position de Wickoff 4e. L'environnement de chaque atome de thorium est composé de huit atomes d'oxygène provenant soit de huit pinces carboxylates distinctes soit de huit ligands benzoates (Figure IV-31). Les atomes d'oxygène s'organisent autour de chaque centre métallique de manière à former un antiprisme à base carrée. Ce type d'assemblage a déjà été identifié dans la littérature avec les ligands adamantane-1,3-dicarboxylate<sup>[65]</sup> et malonate<sup>[66]</sup>, mais aussi au cours de cette thèse, avec le ligand téréphtalate dans le composé Th(bdc)<sub>2</sub> (Chapitre III).



Figure IV-31 Vue des trois atomes de thorium cristallographiquement indépendants dans les polymorphes Th(Bz)<sub>4</sub>. Les atomes O sont en rouge et les atomes C en gris. Pour les atomes Th, un code couleur a été adopté, ainsi Th1 est en orange, Th2 en vert et Th3 en bleu.

Dans le composé I-Th(Bz)<sub>4</sub>, les distances entre les atomes d'oxygène et le thorium Th1 varient entre 2,354(6) et 2,461(7) Å, pour Th2, entre 2,326(5) et 2,449(6) Å, et pour Th3, entre 2,314(6) et 2,458(5) Å. Pour le second tétrabenzoate de thorium (II-Th(Bz)<sub>4</sub>), les distances Th-O oscillent respectivement entre 2,369(7) et 2,448(6) Å pour Th1, 2,330(4) et 2,437(4) Å pour Th2, et entre 2,338(5) et 2,426(4) pour Th3.



Figure IV-32 Vue des chaines Th(Bz)<sub>4</sub> observées dans les composés I-Th(Bz)<sub>4</sub> (haut) et II-Th(Bz)<sub>4</sub> (bas). Les atomes de thorium Th1 sont en orange, Th2 en vert et Th3 en bleu.

Dans chaque composé, douze ligands benzoates cristallographiquement indépendants agissent comme des ponts bidentates adoptant un mode de connexion *syn-syn* permettant de lier les atomes de thorium entre eux (Figure IV-32). Il en résulte la formation de chaînes infinies dont l'alternance entre les atomes de thorium suit la séquence …Th1-Th1-Th2-Th3-Th3-Th2-… quel que soit le composé étudié (Figure IV-32). Les distances entre les atomes de thorium adjacents au sein des chaines varient entre 4,6273(4) et 4,7007(4) Å pour I-Th(Bz)<sub>4</sub>, et entre 4,4757(24) et 4,6732(21) Å pour II-Th(Bz)<sub>4</sub>. Ces chaines de formule Th(Bz)<sub>4</sub> sont légèrement ondulées et se propagent suivant deux directions perpendiculaires, la [110] et la [1-10]. Des plans sont définis par les chaines adoptant une même orientation ([110] ou [1-10]). Ils s'empilent suivant l'axe *c* avec une alternance entre les plans formés par les chaînes orientées suivant la direction [1-10]. La cohésion tridimensionnelle de la structure est assurée par des interactions de van der Waals entre les cycles aromatiques des ligands benzoates.

Finalement la principale différence entre les deux polytypes I-Th(Bz)<sub>4</sub> et II-Th(Bz)<sub>4</sub> provient de l'angle de  $\beta$  de la maille monoclinique (116,781(1)° pour I-Th(Bz)<sub>4</sub>; 130,111(7)° pour II-Th(Bz)<sub>4</sub>) (Figure IV-33).



Figure IV-33 Vue des structures I-Th(Bz)<sub>4</sub> et II-Th(Bz)<sub>4</sub> montant la différence d'empilement des chaines. Pour plus clarté, les cycles benzéniques des ligands benzoates ont été omis.

De manière surprenante, ce type de chaîne unique n'a jamais été rapporté dans la cristallochimie des monocarboxylates de thorium. Un formiate de thorium hydraté (Th(H-COO)<sub>4</sub>·0,67H<sub>2</sub>O)<sup>[67]</sup> et son analogue anhydre (Th(H-COO)<sub>4</sub>)<sup>[68]</sup> ont été rapportés dans la littérature. Cependant, la détermination structurale de ces phases n'a jamais été effectuée. Avec le ligand acétate, il a été montré l'existence d'un composé Th[CH<sub>3</sub>-COO]<sub>4</sub><sup>[69]</sup> isomorphe de l'acétate d'uranium U[CH<sub>3</sub>-COO]<sub>4</sub><sup>[70]</sup>. Dans ce dernier, l'environnement de l'atome d'uranium est antiprisme à base carrée bicappé (coordinance de X pour l'actinide). Plus récemment, un composé Th(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(Hgly)<sub>3</sub>·(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O<sup>[49]</sup> décrivant une chaine infinie de thorium liés entre eux par des ligands glycines et des molécules d'eau a été publié. Au sein de ce composé, les atomes de thorium se trouvent en coordinance IX.

## **IV.3.3 Caractérisations complémentaires**

Seul le composé I-Th(Bz)<sub>4</sub> a été obtenu pur. Il a été caractérisé par spectroscopie infrarouge et son comportement thermique sous air, a été étudié par analyse thermogravimétrique et par thermodiffraction.



Figure IV-34 Spectre infrarouge du compose I-Th(Bz)<sub>4</sub>.

Le spectre infrarouge de la phase I-Th(Bz)<sub>4</sub> montre plusieurs bandes d'absorption caractéristiques des vibrations associées aux ligands benzoates (Figure IV-34). Les pics situés à 1592 et 1393 cm<sup>-1</sup> sont attribués respectivement aux vibrations  $v_{asym(COO)}$  et  $v_{sym(COO)}$  des ligands benzoates. De plus, l'absence de bande de vibration dans les environs de 1700 cm<sup>-1</sup> confirme que toutes les fonctions carboxylates sont engagées dans des liaisons avec les atomes de thorium. Les vibrations liées aux cycles benzéniques sont situées à 3065 cm<sup>-1</sup> pour les  $v_{(C-H)}$  et 1522 cm<sup>-1</sup> pour les  $v_{(C=C)}$ .





L'analyse thermogravimétrique du composé I-Th(Bz)<sub>4</sub> a été effectuée avec une vitesse de chauffage de 5 °C/min. Elle montre deux pertes de masse (Figure IV-35). Entre 280°C et 380°C, une perte de masse de 44,3% est observée et pourrait correspondre à une dégradation du ligand. Puis, entre 380°C et 445°C, un pseudo plateau est observé. Celui-ci a déjà été observée par Wendlandt<sup>[71]</sup>, et peut être attribué à la formation d'un carbonate de thorium de formule Th(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Cette hypothèse avait déjà été envisagée par Brzyska et Karasinski<sup>[72]</sup>. A 465°C, ce dernier serait ensuite décomposé en oxyde de thorium ThO<sub>2</sub>. A 600°C, la masse restante est de 36,8% et la masse calculée de 36,9%.

La thermodiffraction a été effectuée avec une vitesse de chauffage de 5°C/min. Elle montre que les pics de Bragg de la phase I-Th(Bz)<sub>4</sub> persistent jusqu'à 340°C (Figure IV-35). Ensuite, entre 340 °C et 460 °C, une phase amorphe pouvant correspondre au carbonate de thorium est observée. Finalement, l'oxyde de thorium ThO<sub>2</sub> (PDF : 42-1462) commence à cristalliser à partir de 480°C.

#### IV.3.4 Bilan

Dans le but de synthétiser un hypothétique composé «  $\{Th_{38}\}$  », un protocole expérimental similaire à celui du solide  $\{U_{38}\}$  a été réalisé. Celui-ci ne permet pas l'obtention du composé  $\{Th_{38}\}$ , ni même d'un composé présentant une condensation des atomes de thorium *via* des ponts hydroxo ou oxo. En effet, les solides Th(Bz)<sub>4</sub> obtenus sont composés de chaines infinies d'atomes de thorium en coordinance VIII isolés les uns des autres par les pinces carboxylates issues des ligands benzoates.

Ce résultat est une nouvelle illustration de la différence d'acidité de Lewis entre le thorium(IV) et l'uranium(IV). En effet, le thorium est moins acide que l'uranium(IV) et serait moins sensible à l'hydrolyse, et par conséquent aux phénomènes de condensation<sup>[73]</sup>. La formation d'une brique hypothétique de type «  $[Th_{38}O_{56}]$  » requière une forte affinité vis-à-vis de la réaction d'oxolation. Il semblerait que le thorium ne satisfasse pas cette condition. Le récent article de Kraus et Woidy<sup>[4]</sup> montre qu'il est tout de même possible d'obtenir la condensation de plusieurs atomes de thorium par oxolation avec l'entité decanucléaire  $[Th_{10}O_8]$ . La voie de synthèse « exotique » de ce composé (-70°C, solvant ammoniaque) souligne la difficulté d'isoler un tel assemblage polynucléaire.

## **IV.4 Conclusion**

En utilisant un mélange de UCl<sub>4</sub> et d'acide benzoïque dans un mélange THF/eau, il a été possible de synthétiser une espèce polynucléaire géante de taille nanométrique, comportant trente-huit centres métalliques {U<sub>38</sub>}, avec une organisation atomique de type fluorine (UO<sub>2</sub>). Le motif inorganique [U<sub>38</sub>O<sub>56</sub>] est la plus grande espèce polynucléaire présente dans la littérature (antérieurement  $[U_{16}O_{22}(OH)_2]^{[6]}$ ). La diffraction des rayons X par la formule composé le monocristal indique que chimique de ce serait U<sub>38</sub>O<sub>56</sub>Cl<sub>18</sub>(THF)<sub>8</sub>(bz)<sub>24</sub>·8THF et laisse apparaître un déficit de charges positives. Dans l'hypothèse d'uranium tétravalent, le composé serait alors chargé négativement. Afin de respecter la règle de neutralité de la charge, plusieurs hypothèses ont été suggérées (valence mixte  $U^{IV}\!/U^V$ , substitution partielle de groupements oxo par des hydroxo, ou d'atomes de chlore par des molécules d'eau). Cependant, malgré les multiples caractérisations (IR, UVvisible, EDS, XPS, magnétisme), il n'a pas été possible de réellement trancher, même si une substitution partielle Cl/H2O semble la plus probable au regard de la littérature (cas de  $\{Pu_{38}\}$ ).

L'étude *ex-situ* de la formation de { $U_{38}$ } montre que les mécanismes de réaction conduisant à la formation de ce composé sont très complexes. Trois phases solides (UO<sub>2</sub> et deux phases inconnues) se forment avant l'apparition des cristaux de { $U_{38}$ }. Il est probable que les cristaux de { $U_{38}$ } croissent à partir des particules d'oxyde d'uranium (processus de dissolution-cristallisation) qui joueraient le rôle de réservoir de cations U<sup>4+</sup>. En effet, au fur et à mesure de l'avancement de la réaction solvothermale, l'uranium tétravalent s'oxyde progressivement en ion uranyle, stabilisé sous la forme de l'espèce [ $UO_2Cl_4$ ]<sup>2-</sup>. Ces espèces très solubles n'apparaissent pas dans le solide { $U_{38}$ } final, et restent en solution. Elle peuvent apparaître de manière transitoire dans des complexes cristallisées en présence de motifs polycondensés d'uranium tétravalent (brique dodécanucléaire [ $U_{12}O_7(OH)_4$ ]). Dans ce cas, elles jouent le rôle de contre-anion. L'observation de ligands organiques additionnels (oxalate, glycolate), formés *in-situ* au cours du traitement solvothermal, ajoute de la complexité quant à la compréhension du mécanisme de formation de l'espèce polynucléaire { $U_{38}$ }.

Compte tenu de l'existence de la brique  $[An_{38}O_{56}]$  avec l'uranium et le plutonium, il a été entrepris de la synthétiser avec le thorium. Un protocole similaire à la synthèse du composé  $\{U_{38}\}$  a été utilisé. Le composé synthétisé ne révèle pas la formation d'une brique polynucléaire, mais plutôt d'une chaine infinie d'atomes de thorium (unité discrète  $[ThO_8]$ ) liés entre eux par les bras des ligands benzoates. Cette différence de réactivité est liée à la différence d'acidité de Lewis. Le thorium(IV) est moins acide que l'uranium(IV), et favoriserait donc moins les réactions d'oxolation nécessaires à la formation de la brique  $[An_{38}O_{56}]$ .

## **IV.5 Références**

- [1] H. Zänker, C. Hennig, J. Contam. Hydrol. 2014, 157, 87.
- [2] L. S. Natrajan, A. N. Swinburne, M. B. Andrews, S. Randall, S. L. Heath, *Coord. Chem. Rev.* 2014, 266–267, 171.
- [3] G. Lundgren, Arkiv. Kemi. 1953, 5, 349.
- [4] P. Woidy, F. Kraus, Z. Anorg. Allg. Chem. 2014, 640, 1547.
- [5] K. Takao, S. Takao, A. C. Scheinost, G. Bernhard, C. Hennig, *Inorg. Chem.* 2012, 51, 1336.
- [6] B. Biswas, V. Mougel, J. Pécaut, M. Mazzanti, Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 5745.
- [7] L. Soderholm, P. M. Almond, S. Skanthakumar, R. E. Wilson, P. C. Burns, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *120*, 304.
- [8] R. E. Wilson, S. Skanthakumar, L. Soderholm, Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 11234.
- [9] L. Moisan, T. Le Borgne, P. Thuéry, M. Ephritikhine, Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 2002, 58, m98.
- [10] L. Salmon, P. Thuéry, M. Ephritikhine, *Polyhedron* 2004, 23, 623.
- [11] V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, Z. Kristallogr. 2014, 229, 345.

- [12] B. K. Vainshtein, Fundamentals of Crystals: Fundamentals of Crystals. Symmetry, and Methods of Structural Crystallography; Springer Science & Business Media, **1994**.
- [13] E. V. Dikarev, H. Zhang, B. Li, Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 118, 5574.
- [14] D. Mansfeld, L. Miersch, T. Rüffer, D. Schaarschmidt, H. Lang, T. Böhle, R. W. Troff, C. A. Schalley, J. Müller, M. Mehring, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 14805.
- [15] L. Miersch, M. Schlesinger, R. W. Troff, C. A. Schalley, T. Rüffer, H. Lang, D. Zahn, M. Mehring, *Chem. Eur. J.* 2011, 17, 6985.
- [16] V. Chandrasekhar, R. K. Metre, D. Sahoo, Eur. J. Inorg. Chem. 2014, 2014, 164.
- [17] V. Mougel, B. Biswas, J. Pécaut, M. Mazzanti, Chem. Commun. 2010, 46, 8648.
- [18] G. Nocton, F. Burdet, J. Pécaut, M. Mazzanti, Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 119, 7718.
- [19] N. E. Brese, M. O'Keeffe, Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci 1991, 47, 192.
- [20] N. Suaud, A. Gaita-Ariño, J. M. Clemente-Juan, J. Sánchez-Marín, E. Coronado, J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 15134.
- [21] J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, Coord. Chem. Rev. 1999, 193–195, 361.
- [22] J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente, E. Coronado, B. S. Tsukerblat, *Chem. Phys.* **1995**, *195*, 1.
- [23] H.-K. Liu, K.-H. Lii, Inorg. Chem. 2011, 50, 5870.
- [24] J.-H. Liu, S. Van den Berghe, M. J. Konstantinović, J. Solid State Chem. 2009, 182, 1105.
- [25] C.-S. Lee, S.-L. Wang, K.-H. Lii, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 15116.
- [26] I. Castro-Rodríguez, K. Meyer, Chem. Commun. 2006, 1353.
- [27] G. Nocton, J. Pécaut, M. Mazzanti, Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 3040.
- [28] B. S. Newell, A. K. Rappé, M. P. Shores, *Inorg. Chem.* 2010, 49, 1595.
- [29] O. P. Lam, F. W. Heinemann, K. Meyer, Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 5965.
- [30] P. L. Arnold, G. M. Jones, S. O. Odoh, G. Schreckenbach, N. Magnani, J. B. Love, *Nature Chemistry* **2012**, *4*, 221.
- [31] S. Fortier, J. L. Brown, N. Kaltsoyannis, G. Wu, T. W. Hayton, Inorg. Chem. 2012, 51, 1625.
- [32] G. Nocton, P. Horeglad, J. Pécaut, M. Mazzanti, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 16633.
- [33] L. P. Spencer, E. J. Schelter, P. Yang, R. L. Gdula, B. L. Scott, J. D. Thompson, J. L. Kiplinger, E. R. Batista, J. M. Boncella, Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, 3795.
- [34] P. Santini, S. Carretta, G. Amoretti, R. Caciuffo, N. Magnani, G. H. Lander, *Rev. Mod. Phys.* 2009, 81, 807.
- [35] Y. Suzuki, S. D. Kelly, K. M. Kemner, J. F. Banfield, *Nature* 2002, 419, 134.
- [36] E. J. O'Loughlin, S. D. Kelly, R. E. Cook, R. Csencsits, K. M. Kemner, *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 721.
- [37] G. Wissmann, P. Zerner, J. Lippke, F. L. Kempf, S. Lilienthal, C. A. Schröder, A. M. Schneider, P. Behrens, *CrystEngComm* 2014.
- [38] T. Ahnfeldt, J. Moellmer, V. Guillerm, R. Staudt, C. Serre, N. Stock, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6462.
- [39] T. Ahnfeldt, N. Stock, *CrystEngComm* **2011**, *14*, 505.
- [40] G. Férey, M. Haouas, T. Loiseau, F. Taulelle, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 299.
- [41] M. Haouas, C. Volkringer, T. Loiseau, G. Férey, F. Taulelle, Chem. Mater. 2012, 24, 2462.
- [42] M. Shoaee, M. W. Anderson, M. P. Attfield, Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 8525.
- [43] J. A. Rood, W. C. Boggess, B. C. Noll, K. W. Henderson, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 13675.
- [44] S. Hausdorf, F. Baitalow, J. Seidel, F. O. R. L. Mertens, J. Phys. Chem. A 2007, 111, 4259.
- [45] A. Boultif, D. Louër, J. Appl. Crystallogr. 2004, 37, 724.
- [46] G. I. N. Bouala, N. Clavier, R. Podor, J. Cambedouzou, A. Mesbah, H. P. Brau, J. Léchelle, N. Dacheux, *CrystEngComm* 2014, 16, 6944.
- [47] B.-Z. Yu, W. N. Hansen, Mikrochim. Acta 1988, 94, 189.

- [48] S. Takao, K. Takao, W. Kraus, F. Emmerling, A. C. Scheinost, G. Bernhard, C. Hennig, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009, 4771.
- [49] C. Hennig, S. Takao, K. Takao, S. Weiss, W. Kraus, F. Emmerling, A. C. Scheinost, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 12818.
- [50] Y.-J. Hu, K. E. Knope, S. Skanthakumar, L. Soderholm, Eur. J. Inorg. Chem. 2013, 2013, 4159.
- [51] C. Hennig, A. Ikeda-Ohno, F. Emmerling, W. Kraus, G. Bernhard, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3744.
- [52] W. G. Van Der Sluys, J. M. Berg, D. Barnhardt, N. N. Sauer, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 204, 251.
- [53] O. Maury, M. Ephritikhine, M. Nierlich, M. Lance, E. Samuel, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 279, 210.
- [54] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* 2010, 29, 2176.
- [55] K. E. Knope, C. L. Cahill, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6607.
- [56] P. R. S. Baker, S. D. Cramer, M. Kennedy, D. G. Assimos, R. P. Holmes, *Am. J. Physiol.*, *Cell Physiol.* **2004**, 287, C1359.
- [57] H. Yoshihara, S. Yamaguchi, S. Yachiku, J. Urol. 1999, 161, 668.
- [58] C. E. Rowland, C. L. Cahill, *Inorg. Chem.* 2010, 49, 6716.
- [59] M. B. Andrews, C. L. Cahill, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 7068.
- [60] K. E. Knope, H. Kimura, Y. Yasaka, M. Nakahara, M. B. Andrews, C. L. Cahill, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3883.
- [61] J.-Y. Zhang, Y. Ma, A.-L. Cheng, Q. Yue, Q. Sun, E.-Q. Gao, Dalton Trans. 2008, 2061.
- [62] R. M. Milburn, H. Taube, J. Phys. Chem. 1960, 64, 1776.
- [63] D. L. Kepert, J. M. Patrick, A. H. White, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1983, 381.
- [64] W. Brzyska, S. Karasinski, Inst. of Chem., Marie Curie-Sklodowska Univ., Lublin, Poland., Private Communication 1988.
- [65] O. M. Nazarenko, J. A. Rusanova, H. Krautscheid, K. V. Domasevitch, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2010**, *66*, m276.
- [66] Y.-J. Zhang, D. Collison, F. R. Livens, A. K. Powell, S. Wocadlo, H. Eccles, *Polyhedron* 2000, 19, 1757.
- [67] B. Mentzen, M. Prost, C. R. Acad. Sci. Paris 1973, 276, 229.
- [68] M. Chevreton, B. Claudel, B. Mentzen, J. Chim. Phys. 1968, 276, 890.
- [69] R. Bressat, B. Claudel, G. Giorgio, B. Mentzen, J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol. 1968, 65, 1615.
- [70] I. Jelenić, D. Grdenić, A. Bezjak, Acta Cryst. 1964, 17, 758.
- [71] W. W. Wendlandt, Anal. Chem. 1957, 800.
- [72] W. Brzyska, S. Karasinski, J. Therm. Anal. 1993, 39, 147.
- [73] K. E. Knope, L. Soderholm, Chem. Rev. 2013, 113, 944.

# **Conclusion générale et perspectives**

Ce travail de thèse a permis de développer deux axes de recherche concernant les polymères de coordination, utilisés comme matrices de piégeage de radionucléides dans des carboxylates métalliques de type *Metal-Organic Framework* (MOF), ou leur élaboration en impliquant des actinides tétravalents (principalement uranium) en combinaison avec des ligands carboxylates. Ces études s'inscrivent dans une approche globale du devenir des actinides dans l'environnement : dans un premier temps, nous avons examiné les capacités de capture de radionucléides dans des composés poreux hybrides organique-inorganique; dans un deuxième temps, nous avons investigué la réactivité des ligands 'acide carboxylique' avec l'uranium tétravalent, afin d'avoir des modèles structuraux de complexes de coordination. Les groupements carboxylates peuvent se retrouver dans la nature et être présents dans les substances humiques, qui interagissent avec les métaux en général et les actinides en particulier. Il s'agissait d'établir les modes de coordination des actinides tétravalents (principalement U) avec les groupements carboxylates, lesquels sont peu rapportés dans la littérature du point de vue de leur cristallochimie.

#### Les Metal-Organic Framework (MOF) comme matrice de piégeage de radionucléides :

Nous avons débuté notre étude en tentant de rationaliser la capture de l'iode dans les MOF. Une étude systématique sur le piégeage de l'iode moléculaire (I<sub>2</sub>) dissout dans cyclohexane a ainsi été menée. Durant ce travail, seize MOF à base d'aluminium ont été testés. L'influence de la topologie et de la fonctionnalisation de la charpente hybride a particulièrement été discutée. Le facteur favorisant l'adsorption de l'iode est principalement la présence de groupements électro-donneurs (formation d'un complexe à transfert de charge). Au bilan, les MOF qui s'avèrent les plus propices à la capture de l'iode sont le MIL-101-NH<sub>2</sub> (380 mg/g), le CAU-1 (300 mg/g), le MIL-53-NH<sub>2</sub> (175 mg/g) et le MIL-120 (175 mg/g).

Concernant le piégeage d'actinides, l'adsorption du thorium et de l'uranyle par le MIL-100 a été étudiée. Les résultats obtenus indiquent que le MIL-100 adsorbe rapidement les cations  $Th^{4+}$  et  $UO_2^{2+}$ . De plus, il a été montré que le MIL-100 présente une affinité plus importante avec le thorium (IV). La capacité de piégeage de l'uranium(VI) par le MIL-100 (130 mg/g) est supérieure à celle des zéolithes (< 30 mg/g), mais reste néanmoins inférieure à celle des matériaux mésoporeux fonctionnalisés (300 mg/g).

Les résultats encourageant obtenus lors de la capture des radionucléides (I, U, Th) par les MOF nous ont conduits à étudier le comportement de ces matériaux sous irradiation  $\gamma$ (jusqu'à 1750 kGy). Durant cette étude, nous avons observé que les MOF construits à partir des ligands carboxylates et d'aluminium sont plus résistants que ceux obtenus à partir de métaux de transition et/ou de ligand imidazolate.

Les perspectives concernant le piégeage de radionucléides par les MOF sont nombreuses. Dans un premier temps, le travail concernant la capture de l'iode sera poursuivi par l'étude du piégeage par voie gazeuse et du mélange  $I_2/H_2O$  gazeux, qui se rapprochent des conditions réelles dans le contexte accidentel. Un montage spécifique est en cours d'élaboration. L'iode peut être amené à réagir avec les composés organiques et ainsi produire l'iodure de méthyle (CH<sub>3</sub>I). Dans le cadre d'une ANR avec l'IRSN (Programme d'Investissement d'Avenir), une collaboration se déroule actuellement avec l'équipe de Bruno Azambre (Université de Lorraine) pour mesurer les capacités de capture du CH<sub>3</sub>I dans les MOF. Enfin, une autre perspective est l'insertion de l'argent dans les pores des MOF afin d'accroitre le taux de capture de l'iode. Ce procédé est actuellement utilisé pour augmenter les performances en termes de capture de l'iode par les zéolithes (Ag@MOR)<sup>[1]</sup>.

La suite des travaux relatifs au piégeage des actinides en solution devra passer par la fonctionnalisation des MOF. Cette étape pourra permettre à la fois d'augmenter les taux de capture et surtout d'obtenir une sélectivité. Les dérivés phosphates ou amidoximes semblent être des groupements particulièrement intéressants pour la capture de l'uranium.

#### Cristallochimie des carboxylates d'actinide tétravalent :

Les travaux menés sur la cristallochimie des carboxylates d'actinide tétravalent ont conduit à la synthèse et l'identification de vingt-quatre nouveaux composés.

Dans un premier temps, nous avons porté notre attention sur l'utilisation de ligands aromatiques dicarboxyliques (l'acide phtalique, isophtalique et téréphtalique). Les tentatives avec l'acide phtalique se sont avérées infructueuses. En revanche, l'étude des systèmes UCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>-iso/DMF/H<sub>2</sub>O et UCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>-bdc/DMF/H<sub>2</sub>O a permis l'obtention de nouveaux polymères de coordination.

Le système  $UCl_4/H_2$ -bdc/DMF/H<sub>2</sub>O est particulièrement riche d'un point de vue cristallochimique, avec la découverte de cinq nouvelles phases. En milieu complètement anhydre, trois composés construits à partir de l'assemblage de monomères d'U<sup>IV</sup> et de ligands

téréphtalates ont été obtenus. Lors de l'ajout d'eau en faible quantité (H<sub>2</sub>O/U≈6), un assemblage polynucléaire de type  $[U_6O_4(OH)_4]^{12+}$  est isolé à 120°C, tandis que la formation d'une chaine infinie de type  $[UO]_n^{n+}$  est observée pour une température de 150°C. Pour des rapports H<sub>2</sub>O/U supérieurs à 15, l'oxyde d'uranium UO<sub>2</sub> précipite. Le système UCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>-bdc/DMF/H<sub>2</sub>O illustre l'influence de l'hydrolyse et de la température sur la condensation de l'uranium tétravalent. Dans le système UCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>-bdc/DMF/H<sub>2</sub>O, l'U<sup>IV</sup> a été substitué par le Th<sup>IV</sup> (source nitrate de thorium pentahydraté). Les résultats obtenus montrent la différence de réactivité entre ces deux éléments tétravalents. En effet, quel que soit le rapport H<sub>2</sub>O/Th et la température, nous n'avons jamais observée la formation d'une chaine de type [ThO]<sub>n</sub><sup>n+</sup> ou de l'oxyde de thorium ThO<sub>2</sub>. Ce constat indique que pour le thorium, les réactions d'olation ou oxolation (An<sup>IV</sup>-OH-An<sup>IV</sup>) sont peu favorisées ou existent pour un nombre limité de motifs structuraux (par exemple, la brique Th<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>).

Suivant une approche basée sur le concept de chimie isoréticulaire, une série de composés construits à partir de la brique  $[U_6O_4(OH)_4]$  a été isolée avec des ligands dicarboxyliques linéaires (fumarate, 2,6-naphtalènedicarboxylate, 4,4'-biphényldicarboxylate). Ces expériences semblent indiquer l'omniprésence du motif  $[U_6O_4(OH)_4]$  en milieu DMF/H<sub>2</sub>O dans la gamme de température 120-130°C. L'obtention d'assemblages polynucléaires différents de ceux observés avec la brique  $[U_6O_4(OH)_4]$ , a été constaté en conjuguant deux ligands carboxylates. En utilisant un mélange de deux ligands (formiate et téréphtalate), nous avons réussi à élaborer une brique tétramérique  $[U_4O_2]$ , rarement décrite dans la littérature des éléments tétravalents.

L'autre résultat majeur de cette thèse est sans doute la synthèse du composé { $U_{38}$ }. Cet oxo-cluster géant contenant trente-huit centres uranium(IV) de structure fluorine, a été obtenu dans le THF avec un fort excès d'acide benzoïque. Nous avons tenté de comprendre le processus de formation de cet assemblage de taille nanométrique. L'étude *ex-situ* révèle un processus de formation de { $U_{38}$ } très complexe impliquant en solution, l'apparition d'espèces polynucléaires et l'oxydation de l'uranium (en ion  $UO_2^{2+}$ ), et la précipitation de trois phases avant l'apparition des premiers cristaux de { $U_{38}$ }. Un nouveau complexe de nucléarité plus faible { $U_{12}$ } a été mis en évidence de manière transitoire et comporte des ligands organiques additionnels (oxalate, glycolate...) et des motifs [ $UO_2Cl_4$ ].

Le protocole de synthèse du composé  $\{U_{38}\}$  pourrait être étendu à d'autres éléments tétravalents (Hf, Zr, Ce, Pu, Np). Les premiers essais avec l'hafnium conduisent à la

formation d'une brique {Hf<sub>12</sub>} formée par l'assemblage de deux briques hexamériques liées entre elles par six ponts hydroxo. Cette dernière est identique à un complexe de zirconium {Zr<sub>12</sub>} précédemment décrit dans la littérature<sup>[2]</sup>. L'existence de la brique [U<sub>38</sub>] et [Pu<sub>38</sub>] laisse penser que des assemblages similaires puissent être stabilisés avec les actinides tétravalents voisins comme le neptunium(IV) ou encore avec le cérium(IV). Pour ce dernier, une espèce [Ce<sub>22</sub>] a déjà été mise en évidence récemment<sup>[3]</sup>.

La synthèse de carboxylate d'uranium tétravalent peut être poursuivie par des voies de synthèses différentes de celle utilisée dans cette thèse (condition solvothermale). Il nous semble que la réduction *in-situ* par des métaux (Fe<sup>0</sup>, Al<sup>0</sup>) de l'uranyle en U<sup>IV</sup> pourrait être envisagée à l'avenir.

[1] K. W. Chapman, P. J. Chupas, T. M. Nenoff, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 8897

[2] M. Puchberger, F. R. Kogler, M. Jupa, S. Gross, H. Fric, G. Kickelnick, U. Schubert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *16*, 3283

[3] I. L. Malaestan, A. Ellbern, S. Baca, P. Kogerler, Chem. Commun. 2012, 48, 1499

# Résumé:

L'utilisation de l'énergie nucléaire pose la question de la prise en compte des radionucléides avec l'environnement. Actuellement, leur mitigation est un enjeu majeur de la chimie associée au domaine du nucléaire. Ce travail de thèse a suivi deux axes de recherche : le piégeage des radionucléides par une famille de solides poreux *Metal-Organic Framework* (MOF) et la cristallochimie des carboxylates d'actinides tétravalents. La maîtrise de cette dernière pourrait permettre de faciliter l'étude de la spéciation des actinides dans l'environnement.

Un intérêt particulier a été porté sur la capture de l'iode dans des MOF à base d'aluminium, avec la mise en évidence de fonctionnalités (donneur d'électron) qui favorise son piégeage. Les capacités d'encapsulation d'actinides légers (Th et U) dans les MOF et leur stabilité sous irradiation  $\gamma$  ont également été investigués.

Parallèlement, plus de vingt nouveaux carboxylates d'actinides tétravalents (U et Th) ont été caractérisés par DRX sur monocristal. Certains d'entre eux, préparés par hydrolyse contrôlée en condition solvothermale, sont construits à partir d'assemblages polynucléaires ([U<sub>4</sub>], [Th<sub>6</sub>], [U<sub>6</sub>] et [U<sub>38</sub>]). Afin de comprendre la formation de ces assemblages, l'étude *ex-situ* (DRX, EXAFS, RMN, SEM) de la synthèse du composé {U<sub>38</sub>} a été menée.

# Summary:

The use of nuclear energy obviously raises the question of the presence of radionuclides in the environment. Currently, their mitigation is a major issue associated with nuclear chemistry. This thesis focuses on both the trapping of radionuclides by porous solids called Metal-Organic Framework (MOF) and the crystal chemistry of the carboxylate of tetravalent actinides (An<sup>IV</sup>). The academic knowledge of the reactivity of carboxylate of An<sup>IV</sup> could help the understanding of actinides speciation in environment.

We focused on the sequestration of iodine by aluminum based MOF. The functionalization (electron-donor group) of the MOF drastically enhances the iodine capture capacity. The removal of light actinides (Th and U) from aqueous solution was also investigated as well as the stability of MOF under  $\gamma$  radiation.

More than twenty coordination polymers based on tetravalent actinides have been synthesized and characterized by single crystal X-ray diffraction. The use of controlled hydrolysis promotes the formation of coordination polymers exhibiting polynuclear cluster ( $[U_4]$ ,  $[Th_6]$ ,  $[U_6]$  and  $[U_{38}]$ ). In order to understand the formation of the largest cluster, the *ex-situ* study of the solvothermale synthesis of compound { $U_{38}$ } has also been investigated.