

N° d'ordre : 42531



Thèse



Présentée à

L'Université de Lille – Sciences et Technologies

par

Nicolas MARTIN

En vue d'obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Lille Sciences et Technologies
Filière : chimie des matériaux

**Synthèse et étude cristallochimique de
carboxylates d'actinides tétravalents (Th, U,
Np) : polymères de coordination et entités
moléculaires à haute nucléarité**

<i>Rapporteurs</i>	M. Nicolas Dacheux	Professeur, Université de Montpellier
	M. Pierre Mialane	Professeur, Université de Versailles St Quentin
<i>Examineur</i>	M. Philippe Moisy	Chercheur Ingénieur, CEA Marcoule
<i>Directeur de thèse</i>	M. Thierry Loiseau	Directeur de recherche, Université de Lille
<i>Co-directeur de thèse</i>	M. Christophe Volkringer	Professeur, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille
<i>Invité</i>	M. Atsushi Ikeda-Ohno	Chercheur, Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf

Thèse soutenue publiquement le 7 décembre 2017
Thèse réalisée au sein de l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide UMR CNRS 8181

Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier les professeurs Nicolas Dacheux et Pierre Mialane ainsi que le docteur Philippe Moisy, pour avoir accepté de juger mes travaux de thèse ainsi que pour les différentes discussions que nous avons pu avoir lors de ma soutenance de thèse ou lors des divers congrès auquel j'ai participé en leurs compagnies.

Un grand merci à mes directeurs de thèse Dr. Thierry Loiseau et Pr. Christophe Volkringer, de m'avoir donné la chance de réaliser cette thèse. Je les remercie notamment pour leurs grands soutiens tout au long de ces trois années, leurs conseils avisés, leurs disponibilités mais également pour leur enthousiasme et bonne humeur au quotidien.

Je tiens également à exprimer toute ma gratitude à Pascal, Natacha, Frédéric et Sylvain pour m'avoir appris tout ce que je sais maintenant sur la cristallographie. Je ne les remercierais jamais assez d'avoir été aussi patient et disponible avec moi car j'ai très (trop) souvent requis leur aide.

Je voudrais aussi remercier le professeur Thorsten Stumpf pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire au Helmholtz Zentrum Dresden Rossendorf en Allemagne mais également Atsushi Ikea-Ohno pour m'avoir accompagné pendant les deux mois que j'ai passé là-bas. Merci pour tes conseils, ton aide précieuse et ta sympathie. Ce fut un grand plaisir de travailler avec toi.

Je tiens à remercier toutes les personnes avec qui j'ai collaboré : Xavier Trivelli pour la RMN, Gregory Stoclet pour le SAXS, Rik Van Deun et Dimitrije Mara pour la luminescence et Vaclav Petricek pour la résolution structurale du système fortement maclé.

Toutes ces études n'auraient jamais pu aboutir sans l'aide et le soutien de nombreuses personnes au laboratoire. Je tiens à souligner leurs compétences et leur aide inestimable mais surtout leur joie de vivre au quotidien. Un énorme merci à Laurence, Nora, Virginie, Philippe, Till, Maxence, Jean-Luc, Edouard, Romain, Jérémy, Marc, Irvin et Eric.

Si j'ai réussi à « survivre » à ces trois ans dans le Nord c'est aussi grâce à tous mes collègues de boulot que je considère désormais comme des amis. Je voudrais les remercier pour tous les bons moments que l'on a pu passer ensemble, que ce soit pour travailler ou pour se détendre. Merci à Hervé, Marine, Florence, Margot, Blaise, Pierre, Raynald, Sarah, Anne-Lise, Pauline, Paul-Henri, Martin, Maxime, Bastien, Florian, Artem, Matthieu et Maëva.

Pour finir, je voudrais remercier toutes les personnes qui comptent beaucoup pour moi. Merci à Roxane de m'avoir supporté et de m'avoir soutenu, merci à toute ma famille et mes amis qui ont toujours cru en moi et qui ont toujours été là.

Enfin je tiens à dédier cette thèse à ma mère pour qui j'ai une pensée toute particulière et qui, j'en suis sûr, aurait été très fière de moi. Il ne se passe pas un jour sans que je pense à elle.

Table des matières

Introduction générale	1
I. Etude bibliographique	10
I.1 Les actinides dans l'environnement	10
I.1.1 Phénomènes d'hydrolyse et de condensation	10
I.1.2 Formation et transport de colloïdes	11
I.1.3 Etat d'oxydation et phénomènes redox	13
I.2 Carboxylates d'actinides (IV).....	14
I.2.1 Cristallochimie des carboxylates de thorium	15
I.2.2 Cristallochimie des carboxylates d'uranium tétravalent	23
I.2.3 Cristallochimie des carboxylates de neptunium tétravalent	34
I.2.4 Cristallochimie des carboxylates de plutonium tétravalent.....	38
I.3 Divers assemblages polynucléaires d'actinides tétravalents	41
I.3.1 Thorium	42
I.3.2 Uranium	43
I.3.3 Neptunium et plutonium.....	45
I.4 Composés carboxylates hétéro-métalliques d'actinide(IV).....	47
I.4.1 Métaux des blocs p et d	47
I.4.2 Métaux du bloc f.....	50
II. Cristallochimie des carboxylates de thorium	62
II.1 Cristallochimie des trimésates de thorium.....	62
II.1.1 Le composé $[\text{Th}_3\text{O}(\text{btc})_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2,9\text{DMF} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (Th-btc-I)	63
II.1.2 Les composés $[\text{Th}_2(\text{btc})_2(\text{Hbtc})(\text{DMF})_3] \cdot \text{dma}$ (Th-btc-II) et $[\text{Th}_2(\text{btc})_3(\text{DMF})_2] \cdot \text{Hdma}$ (Th-btc-III)	68
II.1.3 Le composé $[\text{Th}(\text{btc})(\text{NO}_3)(\text{DMF})_2] \cdot \text{X}$ ($\text{X} = \text{H}_2\text{O}, \text{DMF}$) (Th-btc-IV)....	75
II.1.4 Les composés $[\text{Th}_{2,25}(\text{H}_2\text{O})(\text{btc})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Th-btc-V) et $[\text{Th}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{btc})_2]$ (Th-btc-VI)	77

II.1.5	Bilan de l'étude du système trimésate de thorium en milieu DMF et H ₂ O	
		84
II.2	Etude du système thorium en présence d'acide phtalique ou mellitique en milieu aqueux	85
II.2.1	Réactivité des acides phtalique et mellitique avec le thorium	85
II.2.2	Identification d'un composé inattendu : Th(OH)(H ₂ O)(1,2,3-btc)	87
II.3	Conclusion sur les carboxylates de thorium	91
III.	Actinides tétravalents (U et Np) en milieu aqueux	96
III.1	Système actinide-acide phtalique	98
III.1.1	Synthèse du composé [AnO(H ₂ O)(1,2-bdc)] ₂ ·H ₂ O	98
III.1.2	Description structurale	99
III.1.3	Analyses thermiques du composé [UO(H ₂ O)(1,2-bdc)] ₂ ·H ₂ O	101
III.1.4	Analyses spectroscopiques	102
III.2	Système actinide-acide mellitique	104
III.2.1	Synthèse du composé U ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₂ (mel)	105
III.2.2	Description structurale du composé U ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₂ (mel)	106
III.2.3	Synthèse du composé [(NpO ₂) ₁₀ (H ₂ O) ₁₄ (Hmel) ₂]·12H ₂ O	108
III.2.4	Description structurale du composé	110
III.2.5	Analyses UV-Visible	112
III.3	Discussion sur la formation des composés à base d'uranium	114
III.4	Bilan de l'étude An(IV) en solution aqueuse	116
IV.	Elaboration de composés Metal-Organic Framework – MOF – de type UiO-n avec des actinides tétravalents (Th, Np)	122
IV.1	Ligands utilisés et protocoles de synthèses	124
IV.2	Description structurale du composé Np ₂ (1,4-bdc) ₄ (DMF) ₄	128
IV.3	Caractérisation des composés de type UiO-n incorporant le thorium(IV) ou le neptunium(IV)	130
IV.3.1	Descriptions structurales	130
IV.3.2	Analyses thermiques et infrarouge	138
IV.3.3	Caractérisation de la porosité dans les composé type UiO-n	140
IV.4	Conclusion sur ces composés de type UiO-n	143

V.	Clusters poly-oxo de type An_{38}	148
V.1	Cluster poly-oxo Np_{38} synthétisé dans le THF	149
V.1.1	Synthèse du composé Np_{38} -THF	149
V.1.2	Description structurale	150
V.2	Cluster poly-oxo An_{38} -iPrOH	154
V.2.1	Synthèse des clusters poly-oxo An_{38} -iPrOH.....	154
V.2.2	Description structurale des composés An_{38} -iPrOH.....	156
V.2.3	Analyses du cluster poly-oxo U_{38} -iPrOH	159
V.2.4	Etude de formation du composé U_{38} -iPrOH	160
V.2.5	Variations des conditions de synthèses.....	165
V.2.6	L'espèce dinucléaire $U_2Cl_4(bz)_4(iPrOH)_4$	168
V.3	Bilan sur ces composés à haute nucléarité.....	170
VI.	Composés hétéro-métalliques à base d'uranium(IV)	176
VI.1	Composés mixtes uranium-lanthanide	176
VI.1.1	Synthèses de dipicolinates mixtes uranium(IV)-lanthanide(III)	177
VI.1.2	Descriptions structurales.....	181
VI.1.3	Etude du comportement thermique des complexes U-La-II, U-Nd-III et U-Eu-IV.	194
VI.1.4	Etude de luminescence	196
VI.1.5	Bilan de ce système U(IV)-Ln(III)-dpa	200
VI.1.6	Composé dipicolinate mixte U(VI)-Ln(III).....	201
VI.1.7	Dipicolinates d'actinides tétravalents ($An = Th, U$).....	206
VI.2	Composés mixtes uranium-métaux de transition	211
VI.2.1	Description structurale du composé U-Mn-Nic.....	213
VI.2.2	Caractérisation du composé.....	217
VI.2.3	Bilan sur ces composés U-M-nic ($M = Mn, Fe$).....	218
VI.3	Conclusion sur ces composés hétéro-métalliques.....	219
	Conclusion générale et perspectives.....	227

Introduction générale

Jöns Jacob Berzelius, chimiste suédois et pionnier de la chimie moderne, est notamment connu pour sa détermination des poids atomiques et pour avoir introduit les lettres comme symboles des éléments chimiques. Il a également fait la découverte de certains éléments tels que le sélénium et le cérium mais également le thorium. En 1815, Berzelius a analysé un minéral provenant de Falun en Suède et a conclu qu'il possédait un nouvel élément qu'il baptisa thorium en référence au dieu scandinave Thor. Il s'est alors avéré que ce minéral était en fait un phosphate d'yttrium. Ce n'est seulement qu'en 1828 que Berzelius découvrait réellement un nouvel élément, au sein d'un minéral trouvé par Morten Thrane Esmark, auquel il lui donna le nom de thorium. Ce minéral a alors été appelé thorite et s'agit d'un silicate de thorium. La découverte de l'uranium est plus ancienne et date de 1789, lorsque Martin Heinrich Klaproth étudia un minerai de pechblende. Grâce à leurs très longues périodes radioactives, ces deux éléments (^{232}Th , ^{235}U et ^{238}U) existent encore naturellement dans la croûte terrestre tandis que d'autres, tel que le neptunium (^{237}Np), ont disparu. Les éléments transuraniens (Np, Pu, ...) ont tout d'abord été créés en laboratoire par bombardement de neutrons, mais sont également issus des essais de réactions nucléaires (notamment pour les applications militaires) et sont générés au sein du combustible des réacteurs nucléaires.

Ces expérimentations ainsi que des accidents nucléaires, tels que Tchernobyl ou plus récemment Fukushima, sont les principales sources de rejets de ces actinides dans l'environnement. Les radionucléides peuvent interagir dans la géosphère, notamment avec d'autres espèces présentes dans les sols (eau, substances humiques, carbonates, complexants minéraux, polluants organiques...). D'autres origines à la présence d'actinides dans l'environnement existent. Par exemple, la France a fait le choix d'un stockage dans des couches géologiques profondes afin d'immobiliser les éléments radioactifs non recyclés. Malgré le confinement multi barrières et selon les scénarios, une migration de ces radionucléides n'est pas à exclure.

Afin de prévoir le comportement de ces éléments dans ces différents milieux, il est important d'en comprendre la chimie associée. Pour cela, des systèmes chimiques plus simples sont souvent utilisés et servent de modèles aux études plus poussées. L'uranium est l'actinide le plus étudié, notamment du fait de son utilisation industrielle. Il est notable que le degré d'oxydation VI de l'uranium fasse l'objet de très nombreuses recherches, en raison de sa

stabilité dans les conditions naturelles, alors que les autres valences sont très peu explorées. En effet, ce degré d'oxydation élevé conduit, le plus souvent, à des espèces solubles en milieu aqueux, favorisant leurs interactions avec d'autres entités complexantes (carbonates, phosphates...). Concernant le degré tétravalent, un constat différent est réalisé pour les actinides puisqu'ils sont habituellement peu mobiles dans l'environnement en raison de leur faible solubilité, ou se retrouvent sous la forme de systèmes colloïdaux. Ce degré d'oxydation tétravalent est stable pour le thorium et le plutonium, alors qu'il nécessite des conditions anaérobiques particulières pour les éléments intermédiaires tels que l'uranium ou le neptunium.

Au sein du laboratoire Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS) à l'université de Lille, une des thématiques de l'équipe « Matériaux Hybrides » concerne la chimie de coordination des actinides naturels (thorium et uranium). Dans le cadre de ces activités, deux travaux de thèse récents ont porté sur la cristallographie de ces éléments en présence de ligands de type carboxylate et de solvants organiques. Ionut Mihalcea (déc. 2012 ; Université de Lille1) s'est intéressé aux composés incorporant l'ion uranyle(VI) tandis que Clément Falaise (nov. 2014 ; Université de Lille1) a étudié les actinides tétravalents (thorium et uranium) en milieux organiques. Cette dernière thèse a mis en avant des résultats très intéressants, qui ont incité l'équipe à poursuivre cette recherche. Thierry Loiseau et Christophe Volkringer m'ont alors confié un sujet qui élargissait ce travail à l'étude des milieux aqueux associant des complexants carboxylates, avec l'uranium et des métaux lanthanides ou de transition. Une des découvertes présentées dans le travail de Clément Falaise était l'obtention d'un cluster moléculaire polynucléaire à 38 centres uranium(IV) $\{U_{38}\}$, stabilisé par des groupements benzoates. Une dizaine d'années auparavant, les équipes américaines de Peter Burns et Lynda Soderholm avaient également mis évidence une espèce de même nucléarité avec le plutonium(IV) $\{Pu_{38}\}$, isolée en solution aqueuse. Nous avons donc souhaité investiguer les possibilités de formation d'un tel cluster $\{An_{38}\}$, avec l'élément intermédiaire, le neptunium(IV), pour lequel très peu d'informations étaient rapportées à l'état solide dans la littérature. Cette approche a été rendue possible grâce à la mise en place d'une collaboration avec l'équipe de Atsushi Ikeda-Ohno du Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (HZDR) en Allemagne. Un projet TALISMAN (*Transnational Access to Large Infrastructure for a Safe Management of Actinides*) a ainsi été accepté dans le cadre européen et a permis de supporter financièrement plusieurs séjours à Dresde, dans le but de manipuler le neptunium.

Ce travail de thèse s'articule autour de plusieurs directions de recherche illustrées dans cinq chapitres distincts, concernant la réactivité d'actinides tétravalents (Th, U, Np) avec des

ligands polycarboxylates. Ces molécules complexantes sont bien connues dans la littérature, soit pour stabiliser des complexes moléculaires, soit pour générer des polymères de coordination dans des réseaux infinis avec les éléments métalliques. De plus, certaines de ces molécules peuvent présenter un intérêt dans la compréhension de leur interaction avec ces métaux d'actinides et l'identification des entités polynucléaires associées. En effet, de nombreuses espèces polycarboxylates sont présentes dans l'environnement. Elles existent notamment sous la forme d'acides humiques, qui offrent des systèmes moléculaires riches en noyaux aromatiques avec des groupements fonctionnels de type carboxylates, ou encore sous forme de polluants (phtalates...). Le choix de notre étude s'est porté sur la combinaison d'acides polycarboxyliques "simples" (acide phtalique, trimésique, téréphtalique...) avec les actinides tétravalents, pour lesquels peu d'articles sont rapportés dans la littérature, comparée à celle décrivant la chimie des actinides hexavalents (principalement uranyle). Nous nous sommes concentrés sur la mise en évidence de complexes ou polymères de coordination élaborés en milieu aqueux (évaporation lente, voie hydrothermale), mais certains composés présentant des entités inorganiques à hautes nucléarités n'ont été obtenus qu'en solvant organique avec un ajout contrôlé d'eau dans certains cas. L'identification des phases synthétisées a constitué le cœur de ce travail de thèse, avec la détermination structurale des arrangements atomiques par la technique de diffraction des rayons X, pour une grande partie de composés obtenus. La description cristallographique de ces assemblages sera ainsi très largement discutée.

Ce manuscrit s'organise autour de six chapitres :

Un chapitre bibliographique présente les différents mécanismes intervenant lorsque les radionucléides sont au contact de l'environnement. Il fait également un état de l'art sur les différentes structures cristallographiques référencées dans lesquelles les actinides tétravalents (Th, U, Np et Pu) sont stabilisés par une ou plusieurs fonctions carboxylates.

Nous avons commencé notre étude par la réactivité du thorium, qui sera principalement abordée lors du deuxième chapitre. Nous montrerons qu'un seul ligand (1,3,5-benzènetricarboxylate / trimésate) est capable de générer plusieurs composés offrant des motifs inorganiques différents, en contrôlant l'hydrolyse du thorium, et en jouant sur le pH du milieu réactionnel et sur la nature du solvant (eau, N,N-diméthylformamide).

Le troisième chapitre se focalisera sur les synthèses en milieu aqueux en présence d'uranium et de neptunium tétravalent, combinés aux acides phtalique (ditopique) et mellitique (hexatopique). Nous montrerons qu'il est possible de conserver ces éléments au degré

d'oxydation IV avec l'emploi de l'acide dicarboxylique (phtalique) au travers de la formation d'espèces condensées, mais qu'une oxydation du métal est observée pour le neptunium (IV $\rightarrow$ V) lors de l'utilisation de l'acide hexacarboxylique.

Le chapitre IV concernera les modes de synthèse et les descriptions cristallographiques de solides de type Metal-Organic Framework (MOF) contenant les cations Th(IV) et Np(IV) associés à différents acides dicarboxyliques de longueurs variables. Ces composés possèdent en commun une brique de construction de type $[An_6O_4(OH)_4]$ qui sera identifiée et décrite pour la première fois, à l'état solide avec le neptunium(IV).

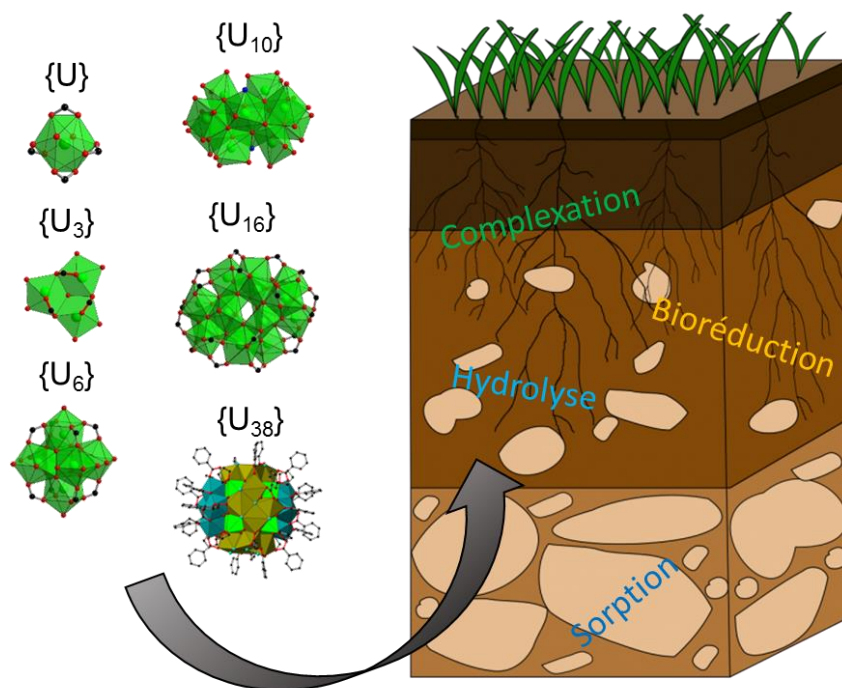
Au cours du cinquième chapitre, nous présenterons la synthèse de deux clusters poly-oxo polynucléaires constitués chacun de 38 atomes d'actinides (U et Np), et préparés dans des solvants organiques (THF, isopropanol) combinés à l'acide benzoïque. L'isolation de cette unité avec le neptunium permet de combler la lacune existante entre les espèces $\{U_{38}\}$ et $\{Pu_{38}\}$ au niveau du tableau périodique.

Enfin, le dernier chapitre sera dédié aux composés hétéro-métalliques faisant intervenir l'uranium(IV) avec des métaux trivalents (*via* la série des lanthanides) ou divalents (avec le manganèse et le fer). Il en résulte un système de complexes moléculaires très riches en nombre de phases avec les lanthanides associés à l'acide dipicolinique.

Ce manuscrit de thèse sera complété par une conclusion de ce travail de trois ans et présentera les perspectives envisagées pour améliorer notre compréhension de cette chimie.

Chapitre I

Etude bibliographique



I. Etude bibliographique

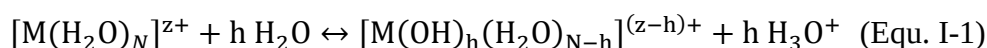
I.1 Les actinides dans l'environnement

Les actinides correspondent aux éléments de la seconde rangée du bloc f allant de l'actinium (d'où ils tirent leurs noms ; $Z=89$) au lawrencium ($Z=103$). Ce sont tous des radioéléments, qui se caractérisent par leurs isotopes radioactifs se désintégrant naturellement par émission de rayonnement (généralement α ou β^-) avec une période propre appelée temps de demi-vie. Les isotopes les plus stables possèdent des temps de demi-vie très longs, pouvant aller jusqu'à $80,8.10^6$ ans pour le ^{244}Pu (artificiel) et 14.10^9 ans pour le ^{232}Th (naturel). Naturellement il n'existe que deux actinides : le thorium et l'uranium, tandis que les autres sont pour la plupart produits en réacteurs sous flux neutronique¹.

Que cela soit en vue d'un stockage, ou à cause de différents rejets (accidentels ou suite aux essais de bombes nucléaires), ces éléments peuvent se retrouver dans l'environnement sous différentes formes. Afin de comprendre et de prévoir leurs devenir dans les sols ou les eaux, de nombreuses études ont débuté sur le comportement des radionucléides dans la géosphère. Les différentes interactions entre les actinides et le milieu naturel ont été observées et expliquées dans de nombreux articles de revues²⁻⁴ et livres scientifiques^{5,6}. Les principales études portent sur la formation et le transport de colloïdes ou nanoparticules, les phénomènes de complexation et d'oxydo-réduction^{3,4,7-21}.

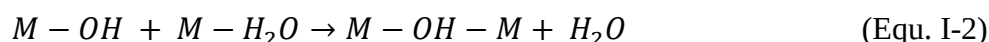
I.1.1 Phénomènes d'hydrolyse et de condensation

Lorsque l'on souhaite s'intéresser au comportement et devenir des actinides dans l'environnement, il est très important de comprendre tous les phénomènes qui peuvent intervenir en présence d'eau. En effet, en milieu aqueux, les actinides sont considérés comme des acides de Lewis et se trouvent généralement sous leur forme hydratée $[\text{An}(\text{H}_2\text{O})_N]^{z+}$, où N représente le degré d'hydratation. Plus le rapport z/r (z = charge du cation ; r = rayon ionique du cation) est élevé, plus la liaison entre le métal et l'oxygène de l'eau est forte et par conséquent la liaison O-H est faible. Les molécules d'eau libres agissent alors comme des bases de Brønsted qui peuvent déprotoner les complexes aquo selon l'équation suivante.

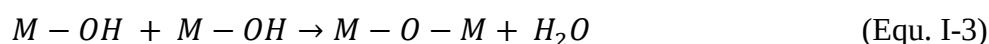


Cette réaction d'hydrolyse est donc une réaction de neutralisation qui constitue le point de départ pour former des espèces plus condensées. En effet, la présence de groupements OH^- est indispensable à la formation de ponts oxygénés. Celle-ci peut s'effectuer *via* deux réactions généralement en compétition : la réaction d'olation (Equ. I-2) et la réaction d'oxolation (Equ. I-3).

- La réaction d'olation tire son nom des groupements OH pontants, formés lors de la réaction. Ces groupements sont appelés « ol » pour les distinguer des groupements hydroxo terminaux. Au cours de cette réaction, un métal solvaté subit une attaque nucléophile *via* le groupe OH^- d'un second métal hydrolysé.



- Dans le cas d'une réaction d'oxolation, deux groupements OH provenant de deux métaux hydrolysés vont réagir ensemble, afin de former un pont oxo en libérant une molécule d'eau selon l'équation suivante :



La présence de groupements aquo sur le métal va favoriser les réactions d'olation car les ligands aquo sont très labiles. En l'absence de ces molécules d'eau liées, ce sont les OH^- qui vont jouer le rôle de groupement partant, suite à un transfert de proton et la formation de ligand aquo. Ces réactions d'hydrolyse et de condensation sont très favorables avec les actinides, car ces derniers sont qualifiés de cations très durs selon la classification de Pearson²² et possèdent une densité de charge importante. La réaction d'hydrolyse est d'autant plus importante que la charge effective du cation augmente. Avec les actinides, cette réaction suit l'ordre suivant : $\text{An}^{4+} > \text{AnO}_2^{2+} > \text{An}^{3+} > \text{AnO}_2^+$. Les actinides tétravalents sont donc de très bons candidats pour former des espèces condensées comme il sera montré dans la suite de ce chapitre. L'espèce la plus condensée est sans équivoque l'oxyde $\text{An}^{\text{IV}}\text{O}_2$ ($\text{An} = \text{Th} \rightarrow \text{Am}$) où tous les actinides sont reliés les uns aux autres par uniquement des ponts oxo. Tous ces oxydes cristallisent dans une symétrie cubique $Fm-3m$ de type fluorine. Due à la contraction des actinides, les distances An-O et An-An diminuent tout au long de la série^{5,23}.

1.1.2 Formation et transport de colloïdes

Contrairement aux actinides de haute valence (V et VI notamment), les actinides tétravalents sont considérés comme très peu mobiles car ils forment plus facilement des oxydes ou des hydroxydes. Il est cependant possible d'observer leur migration dans les eaux naturelles lorsque ces actinides forment des particules de taille colloïdale^{3,12} (une des dimensions doit au

moins être comprise entre 1 nm et 1 µm). La compréhension de la formation et du transport de telles espèces est importante, notamment pour suivre l'évolution des sites de stockage en profondeur. On peut distinguer deux types de colloïdes d'actinides tétravalents :

- Les « colloïdes intrinsèques » résultent de la polymérisation d'espèces métalliques hydrolysées. Les espèces les plus largement connues sont les oxyhydroxydes d'actinides(IV) : $AnO_n(OH)_{4-2n} \cdot xH_2O(am)^{4,14}$ et ont été étudiées via différentes techniques (UV-vis, EXAFS, ESI-MS...) ^{12,19,24}. Des colloïdes d'actinides tétravalents hydrolysés contenant de la silice ont également été mis en évidence avec le thorium ¹² (Figure I - 1), l'uranium ⁷ et plus récemment avec le neptunium ¹³.

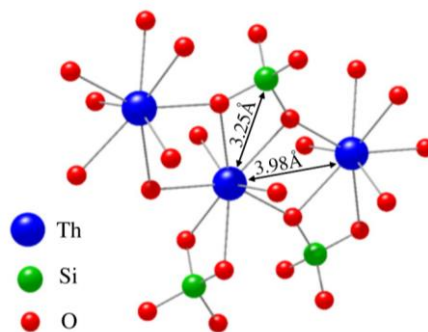


Figure I - 1 : Représentation du modèle structural de colloïdes incorporant du thorium et de la silice ¹².

- Les « pseudo-colloïdes » sont formés de radionucléides adsorbés à la surface d'un colloïde pré-existant. Il s'agit généralement d'argiles minérales, d'oxyhydroxydes de fer, d'alumine ou de colloïdes d'acide humique. Ces pseudo-colloïdes à base d'argiles (notamment la bentonite) ^{25,26} et de fer ^{10,11} sont principalement étudiés, car ils sont potentiellement présents autour des sites de stockage profond, et peuvent favoriser le transport de radionucléides.

La présence seule de colloïdes ne suffit pas au transport des radionucléides. Plusieurs facteurs entrent en action comme l'acidité, le débit et la chimie des eaux souterraines, mais aussi la stabilité des espèces colloïdales. Dans le cas des pseudo-colloïdes, le transport est réellement effectif seulement si la cinétique de désorption est lente voire nulle. C'est le cas avec la bentonite où la liaison entre les colloïdes d'argile et les radionucléides est très forte et rarement réversible. Dans le cas contraire, le phénomène de désorption est trop rapide, ce qui empêche les radionucléides de migrer.

1.1.3 Etat d'oxydation et phénomènes redox

Le thorium, l'américium et le curium ne possèdent qu'un seul degré d'oxydation stable (Th^{4+} , Am^{3+} et Cm^{3+}). Les autres actinides possèdent une large gamme de degrés d'oxydation, dont certains sont stables dans les conditions environnementales comme le montre la Figure I - 2.

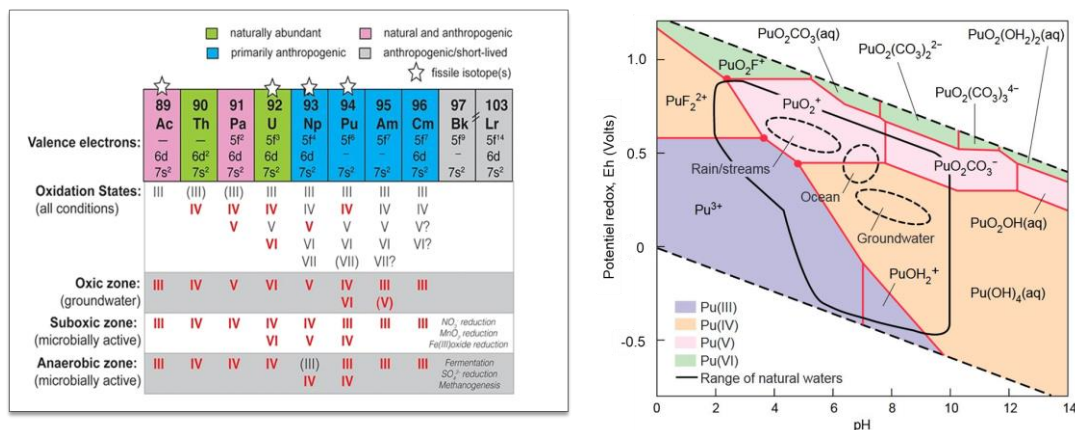


Figure I - 2: (gauche) Degrés d'oxydation des actinides selon leurs conditions environnementales² ; (droite) Diagramme de Pourbaix du plutonium²⁷

Pour illustrer la complexité de ces éléments au sein des eaux naturelles, le diagramme de Pourbaix du plutonium est présenté ci-dessus²⁷. Il permet de mettre en avant les différents degrés d'oxydation stables existant selon le milieu, ainsi que les diverses espèces que le plutonium peut former. Ce diagramme a été calculé dans l'eau en présence d'hydroxydes, d'ions fluorures et de carbonates dans un souci de simplification du cas réel.

Des actinides comme l'uranium ou le neptunium existent principalement à des degrés d'oxydation élevés (VI et V sous les formes UO_2^{2+} et NpO_2^+). Ils sont donc sensibles aux phénomènes de réduction. Cela engendre généralement une diminution de la solubilité des actinides lorsqu'ils sont réduits au degré IV, car les espèces formées auront tendance à former des précipités d'oxydes ou d'hydroxydes. Plusieurs facteurs peuvent être responsables de cette réduction et il est important d'en comprendre les mécanismes.

De nombreuses études sur l'uranium(VI) en présence de bactéries ont été réalisées et ont démontré la capacité des micro-organismes à réduire l'uranium et à former des espèces insolubles d'uranium(IV). En 2006, une revue a recensé près d'une trentaine de bactéries à l'origine ce phénomène¹⁸. L'utilisation de *desulfosporosinus* spp. par Suzuki *et al.*¹⁷ ou de *shewanella putrefaciens* par Lee et Baik²⁸ a permis d'observer la formation d'uraninite (UO_2) au cours de la bio-réduction de l'uranium hexavalent. Renshaw *et al.* ont réalisé un suivi par EXAFS en milieu aqueux en présence de *geobacter sulfurreducens*¹⁵. Ils ont alors montré que

cette réduction s'effectue par le transfert d'un seul électron, générant ainsi un intermédiaire à base d'uranium(V). La formation de l'uranium(IV) intervient alors *via* un phénomène de réduction ou de dismutation. La réduction du Np(V) a alors été testée. Ce dernier, stable vis-à-vis de la dismutation, n'a pas conduit à l'apparition de l'espèce tétravalente, indiquant que la forme U(IV) provient de la dismutation et non de la réduction de l'uranium pentavalent.

I.2 Carboxylates d'actinides (IV)

La partie précédente a permis de comprendre que dans des conditions environnementales, les actinides sont en contact avec diverses espèces, capables de modifier leur spéciation. Un autre phénomène est également présent : la complexation. Des molécules organiques peuvent réagir avec ces métaux et impacter leur comportement. Certaines espèces, appelées acides humiques ou acides fulviques, résultent de la dégradation de végétaux et peuvent être rencontrées dans les sols, les eaux... Elles se caractérisent par la présence de diverses fonctions carboxyliques ou phénoliques et sont plus ou moins polymérisées, présentant parfois d'autres composants (quinones, sucres....). Les acides fulviques possèdent une masse moléculaire moins importante que les acides humiques mais sont généralement plus solubles dans l'eau.

Afin de comprendre ces phénomènes, de nombreuses études se sont penchées sur les réactions entre des actinides hexavalents (et notamment l'uranium) et des acides carboxyliques plus ou moins complexes²⁹. En revanche, les actinides au degré d'oxydation IV n'ont été que très peu étudiés, malgré le fait que cela soit le degré le plus stable pour le thorium et le plutonium. L'uranium et le neptunium peuvent cependant être facilement stabilisés sous la forme An^{4+} dans certaines conditions. De plus, en présence de substances humiques (et notamment *via* ses fonctions carboxyliques) et d'eau, ces actinides peuvent former des colloïdes, des nanoparticules ou des espèces plus petites (appelées assemblages polynucléaires), capables de migrer facilement. Il est donc nécessaire de comprendre le comportement des An(IV) en présence de ligands carboxyliques.

Les espèces polynucléaires sont des complexes dans lesquels au moins deux atomes métalliques sont reliés entre eux par un pont oxo ou hydroxo. Elles sont dans certains cas connectées les unes aux autres grâce à un ligand, pour ainsi former des réseaux infinis (1D, 2D ou 3D). Un terme qui se retrouve fréquemment dans la littérature est celui de *cluster poly-oxo*³⁰⁻³² et fait référence à des composés qui présentent des liaisons M-(O/OH)-M. Il ne faut pas le

confondre avec la définition classique du cluster qui correspond à une entité dans laquelle les cations métalliques sont reliés entre eux par des liaisons métal-métal.

Malgré cette chimie potentiellement riche, il n'existe que très peu de composés mettant en avant ces actinides(IV) avec des ligands carboxylates. Cette partie a pour but de faire un état de l'art des différents complexes d'actinides tétravalents ($An(IV) = Th, U, Np$ et Pu) obtenus sous forme cristallisée et qui présentent au moins un ligand de type carboxylate au sein de la structure.

1.2.1 Cristallochimie des carboxylates de thorium

Le thorium est l'actinide le plus présent sur Terre, environ quatre fois plus abondant que l'uranium. Ceci provient principalement du fait que l'isotope ^{232}Th possède un temps de demi-vie très long (14.10^9 ans). Due à sa forte abondance (notamment dans des pays tels que l'Inde et le Brésil), un cycle du thorium en centrale nucléaire est envisagé. Le thorium 232 est capable, par capture neutronique, suivie de deux émissions β , de produire de l'uranium 233 qui est un élément fissile. Malgré sa découverte en 1828 par Berzelius et sa présence en grande quantité dans les sols et les roches, cet élément est bien moins étudié que l'uranium. Contrairement à la plupart des autres actinides, le thorium n'existe quasiment qu'au degré d'oxydation IV, même si quelques articles font état d'un degré II³³. Cette partie vise à présenter tous les carboxylates de thorium référencés sous la forme de monomère puis d'assemblages polynucléaires.

1.2.1.1 Monomères de thorium

L'existence du premier carboxylate de thorium a été prouvé en 1965 par Jenkins *et al.*³⁴ en présence d'acide oxalique. La caractérisation de ce composé a été réalisée à partir de données de diffraction des rayons-X sur poudre, ainsi que par analyse thermogravimétrique. Ceci a permis d'accéder aux paramètres de mailles ainsi qu'à l'élaboration de sa formule générale : $Th(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$.

Il faudra attendre 1975 pour obtenir la détermination structurale de cet oxalate de thorium par diffraction des rayons-X sur monocristal³⁵. Ce composé correspond à un oxalate mixte de thorium et de potassium ($K_4Th(C_2O_4)_4 \cdot 4H_2O$). Cette espèce est cependant connue depuis bien plus longtemps car elle a été analysée par Berzelius en 1829 et Cleve en a déterminé la formule en 1874. En 1965, Johnson et Larson ont démontré que les composés

$K_4Zr(C_2O_4)_4 \cdot 5H_2O$ et $K_4Hf(C_2O_4)_4 \cdot 5H_2O$ étaient isomorphes. Ils en ont alors déduit qu'il devait en être de même avec les composés à base d'uranium et de thorium. L'hypothèse avancée sur la présence de seulement quatre molécules d'eau n'a pu être prouvée que lors de la cristallisation du produit³⁵. Depuis, divers oxalates de thorium ont été synthétisés³⁶⁻⁴³, dont certains possédant un contre ion au sein de la structure afin de neutraliser la charge du composé. Il est à noter que le ligand oxalate est, dans certains cas, formé *in situ* au cours de la synthèse suite à une décarboxylation du ligand organique utilisé⁴⁴. Grâce à ses deux fonctions carboxyliques, le ligand oxalate permet généralement la connexion entre les cations afin de former des chaînes organique-inorganique 1D comme le montre la Figure I - 3³⁸.

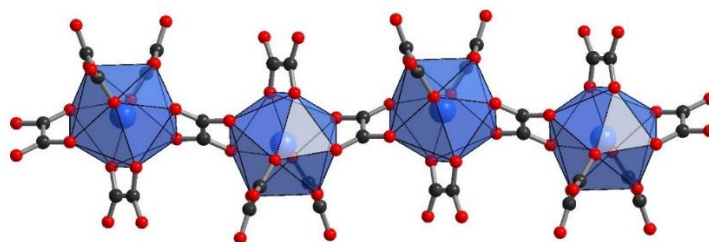


Figure I - 3: Vue de la chaîne 1D d'atomes de thorium reliés par des ligands oxalates³⁸.

Malgré leur analogie avec l'acide oxalique ainsi que leur présence naturelle, les acides lactique, malonique et aspartique n'ont été que très peu exploités. C'est à la suite des résultats obtenus avec le cation uranyle (UO_2^{2+}) et l'acide malonique, que Zhang *et al.* ont entrepris des synthèses avec des actinides tétravalents (thorium et uranium)⁴⁵. Un mélange d'actinide, d'acide malonique (ou un dérivé) avec une base azotée est laissé à température ambiante pendant plusieurs jours. Des cristaux incolores ont alors été obtenus et les analyses cristallographiques montrent que l'atome de thorium est stabilisé par quatre molécules de ligands. Le thorium possède toujours une coordinence 8 sauf dans un cas où une molécule d'eau est également coordonnée, augmentant le nombre de coordination à 9. Les bases azotées (et parfois des molécules d'eau) se retrouvent au sein de la structure afin de neutraliser la charge du composé.

A ce jour, il n'existe qu'un seul exemple de lactate de thorium⁴⁶. La mise en contact d'un hydroxyde de thorium avec l'acide lactique a conduit après plusieurs jours à la formation de l'espèce monomérique $Th(lact)_4(H_2O)_2$.

Ces études montrent que le thorium peut posséder des nombres de coordination différents. Cette coordinence passe de 8 à 10 en faisant varier le nombre de molécules d'eau liées de $n=0$ à $n=2$ dans les composés de types $ThL_4(H_2O)_n$ (où H_2L est un acide dicarboxylique). La Figure I - 4 montre ces différentes coordinations ainsi que les géométries associées.

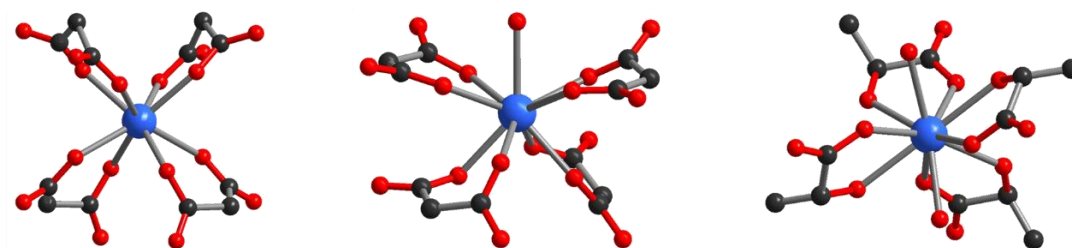


Figure I - 4: Evolution de la coordination du thorium (gauche) Coordenance 8 : $\text{Th}(\text{L})_4$ ⁴⁵; (centre) Coordenance 9 : $\text{Th}(\text{L})_4(\text{H}_2\text{O})$ ⁴⁵; (droite) Coordenance 10 : $\text{Th}(\text{L})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ ⁴⁶.

Très récemment, un aspartate de thorium $\text{Th}(\text{C}_4\text{NO}_4\text{H}_6)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a été observé⁴⁷. De petits cristaux en forme de bipyramides et de tailles micrométriques n'ont pas permis de déterminer la structure par diffraction des rayons X sur monocristal. Cependant, les auteurs ont été capables d'extraire les paramètres de mailles par un affinement de données sur poudre et de mettre en évidence la présence de quatre atomes de thorium par maille. Par diverses méthodes (RMN, IR, Raman, ATG), il a été possible de proposer la formule donnée ci-dessus.

Contrairement au ligand oxalate qui est très favorable à la formation de chaînes infinies 1D, certains ligands ont plutôt tendance à générer des composés moléculaires 0D. Comme présentés ci-dessus, ces composés sont parfois très simples: un cation métallique est stabilisé uniquement par les ligands et des molécules de solvant⁴⁵⁻⁴⁹. Il existe également des composés pour lesquels une espèce organique relie deux ou plusieurs cations métalliques, sans pour autant qu'une organisation multidimensionnelle s'effectue. Charushnikova *et al.* ont par exemple mis en avant un complexe dans lequel deux monomères de thorium sont reliés et stabilisés par des ligands tribromoacétates⁵⁰. Un pseudo dimère a également été isolé récemment par Tamain *et al.* grâce à l'emploi d'un macrocycle azoté portant quatre bras carboxylates⁵¹.

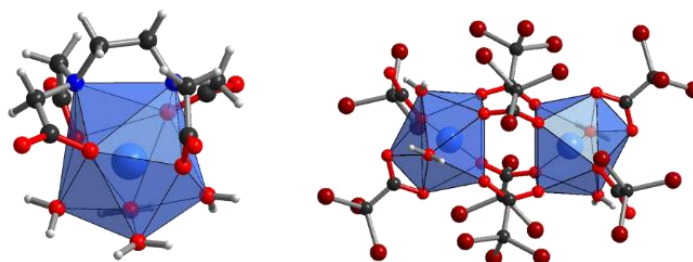


Figure I - 5: gauche) Vue du monomère de thorium stabilisé par une molécule d'EDTA ; (droite) Vue du pseudo dimère de thorium stabilisé par le ligand tribromoacétate⁵⁰.

Les deux atomes d'oxygène de la fonction carboxylate engendrent la connexion du ligand à un ou deux cations métalliques. Cependant, la présence de plusieurs groupements complexants au sein d'un même ligand, lui permet de se lier à plusieurs centres métalliques et ainsi former des réseaux organique-inorganique de différentes dimensions : 1D sous forme de

chaines infinies^{37,38,52-55}, 2D si il s'agit de plans infinis^{53,56,57} mais également les réseaux 3D^{53,56-59}.

En 2008, Frish et Cahill ont décrit plusieurs composés en utilisant divers dérivés de pyridine- et pyrazine-dicarboxylique⁵³. Ces types de ligands ont la particularité de pouvoir se lier *via* les groupements carboxylates, mais aussi *via* les atomes d'azotes qui sont de très bons groupements donneurs. La position des groupements carboxylates par rapport à l'azote offre alors de nombreuses possibilités de connexion avec les centres métalliques. Ces composés ont été obtenus dans des conditions similaires : un mélange équimolaire de nitrate de thorium et de ligand est dissout dans l'eau avant d'être chauffé par voie hydrothermale (température variant de 70 à 120°C). Les composés obtenus possèdent des formules assez similaires de la forme : $\text{Th}(\text{L})_{2-x}(\text{HL})_x(\text{H}_2\text{O})_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (avec H_2L le ligand dicarboxylique et $x = 0$ ou 1). Malgré cela, tous ces composés s'organisent de manière bien différente.

Une structure 1D a été obtenue avec l'acide 2,5 pyridine-dicarboxylique (2,5 dpa). Deux ligands protonés une fois (notés A) participent à l'environnement d'un seul centre métallique par un oxygène d'une des pinces, tandis qu'un troisième ligand (noté B) utilise ses deux groupements carboxylates (chacun monodentate) et relie deux atomes de thorium entre eux afin de former des chaines infinies selon l'axe *b*.

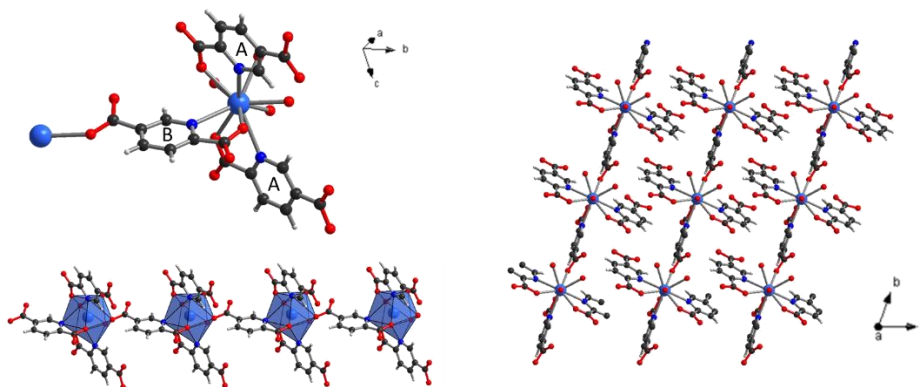


Figure I - 6: Illustrations des modes de complexation du thorium formant des chaines 1D selon l'axe *b*⁵³

Dans le cas de l'utilisation de l'acide 2,3 pyrazine dicarboxylique (2,3 pzdc), la structure correspond à des plans infinis (2D) entre lesquels s'intercalent des molécules d'eau. Ce composé, contrairement aux autres de la série, a été obtenu à plus basse température (70°C au lieu de 120°C), pendant un temps plus long (trois jours au lieu d'un seul) et dans un plus petit volume de solvant. En effet, les essais à plus hautes températures (de 120°C à 150°C) n'ont permis de synthétiser que l'oxalate de thorium : $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ déjà mis en avant par

Ziegelgruber *et al.*³⁶ Le groupement oxalate provient de la dégradation du réactif de départ suite au chauffage du mélange.

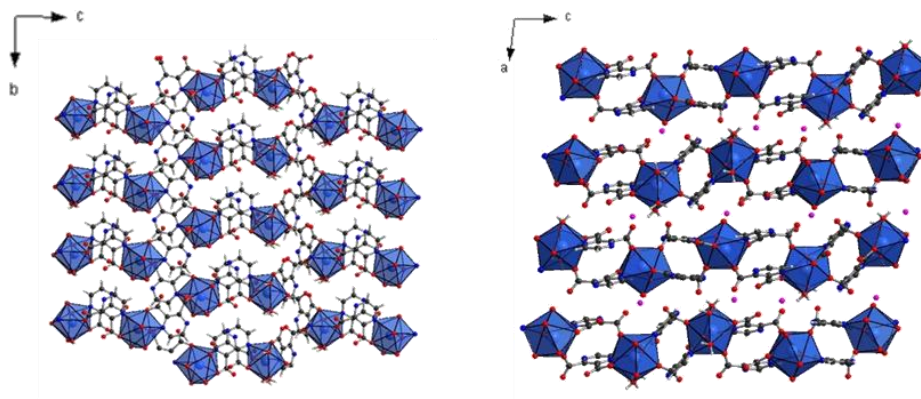


Figure I - 7: Illustrations des plans 2D du composé Th-2,3pzdc selon les plans (bc) et (ac)⁵³.

Les synthèses hydrothermales du nitrate de thorium avec les acides 2,3- et 2,4- pyridine-dicarboxylique (2,3 dpa et 2,4 dpa) ou l'acide 2,5 pyrazine-dicarboxylique (2,5 pzdc), ont formé des composés 3D. Cependant, on peut distinguer les composés avec une architecture 3D présentant des canaux (Figure I - 8a et c) où des molécules de solvant peuvent s'insérer et ceux pour lesquels les liaisons métal-ligand n'offrent aucune mise en ordre particulière (Figure I - 8b).

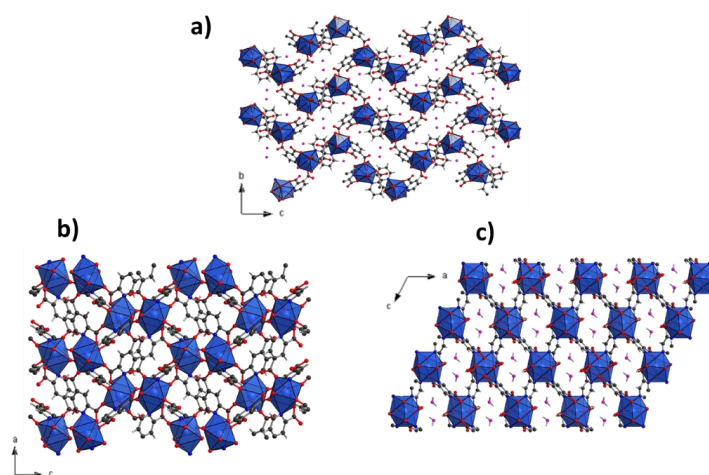


Figure I - 8 : Illustrations des structures des composés à base de thorium avec les ligands : a) 2,3 dpa ; b) 2,4 dpa et c) 2,5pzdc⁵³.

Cette étude a permis de mettre en avant une chimie vaste et complexe, offerte par la synthèse hydrothermale et la fonctionnalisation des ligands. En effet, la Figure I - 9 montre les différents modes de complexation observés dans les composés présentés ci-dessus.



L'apparition des assemblages polynucléaires de thorium mettant en jeu un ligand de type acide carboxylique est relativement récente, si l'on considère que la description du premier pont hydroxo reliant deux atomes de thorium date de 1968⁶⁰. Ce dernier résulte de l'hydrolyse d'une solution de nitrate de thorium et correspond à la première unité dinucléaire de thorium. Chaque atome de thorium est stabilisé par trois groupements nitrates bidentates et trois molécules d'eau. La connexion entre les deux atomes de thorium est assurée par deux ponts hydroxo pour former le dimère $\text{Th}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_6$.



-20-

avec un complexe à base de manganèse(III): $(\text{NBu}^n_4)[\text{Mn}_4\text{O}_2(\text{Bz})_9(\text{H}_2\text{O})]$ dans un mélange acétonitrile/méthanol. Comme le montre la Figure I - 11, cet assemblage particulier peut être présenté comme une alternance de couches de Mn et de Th selon un motif d'atomes métalliques 2 : 3 : 6 : 3 : 2. Les atomes de thorium forment ainsi un triangle isocèle dont le sommet est Th2. Les atomes Th1 et Th2 sont reliés par un oxygène μ_3 -oxo (O3), les atomes Th2 et Th3 par des groupements μ_3 -oxo (O14) et μ_4 -oxo (O12), le tout étant relié par un oxygène de type μ_4 -oxo (O11). Les liaisons entre les atomes de thorium et de manganèse sont assurées principalement par des atomes d'oxygène de type oxo mais aussi par des groupements hydroxo. Les attributions des groupes oxo et hydroxo ont été réalisées suite aux calculs de *bond valence*⁶².

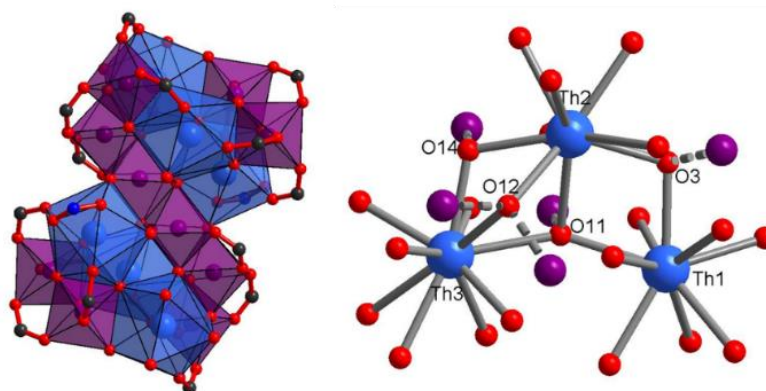


Figure I - 11: (gauche) Représentations de l'assemblage mixte Th/Mn ; (droite) Vue du trimère de thorium. Les atomes de Mn sont en violet et ceux de Th en bleu.

Par la suite, plusieurs assemblages polynucléaires de thorium ont été mis en évidence. On retrouve notamment les dimères que l'on peut séparer en deux catégories : ceux possédant des ponts hydroxo et ceux avec des ponts oxo. Il existe deux composés où l'on retrouve le motif $[\text{Th}_2(\text{OH})_2]^{6+}$ ^{39,58}. Dans un cas, le dimère est stabilisé par des molécules d'eau en positions terminales et par des ligands oxalates. Ces derniers sont aussi reliés à des clusters triangulaires de W_3S_7 , formant ainsi des complexes isolés de $[(\text{W}_3\text{S}_7)(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\text{Th}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{2-}$. Li *et al.* ont obtenu un composé où les atomes de thorium sont également reliés par deux ponts hydroxo. Dans ce cas, le ligand carboxylate assure un vrai rôle complexant car le dimère possède quatre groupements carboxylates chélates (deux par atome de thorium) et deux bidentates pontants. La sphère de coordination est complétée par une molécule d'eau et un oxygène provenant du groupement phosphine du ligand. Ce dernier porte trois fonctions carboxylates qui assurent la cohésion tridimensionnelle de la structure. En effet, chaque ligand se lie à cinq cations métalliques dans des directions différentes. Il en résulte alors la formation de canaux au sein du réseau.

Il n'existe en revanche qu'un seul composé dinucléaire de thorium présentant un groupement oxo⁶³ : $[\text{Th}_2\text{Cl}(\text{sala}n\text{-}^t\text{Bu}_2)_2(\mu\text{-}\eta^1:\eta^1\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{SiMe}_3)_2(\mu\text{-}\eta^1:\eta^2\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{SiMe}_3)]$. La structure de ce composé s'arrange autour de deux atomes de thorium distincts possédant une coordination huit. Chacun est entouré d'un ligand $\text{sala}n\text{-}^t\text{Bu}_2$ via deux atomes d'azote et deux atomes d'oxygène. La sphère de coordination est complétée par quatre atomes d'oxygène carboxyle (provenant des triméthylsilylacétates) pour le thorium Th1 et par trois oxygènes carboxyles et un atome de chlore pour le second (Th2). Le pont $\mu_2\text{-oxo}$ provient d'un oxygène d'une pince carboxylate qui effectue à la fois le rôle de chélatant et de pontant, comme le montre la Figure I - 12. La synthèse de ce composé est relativement complexe car elle nécessite plusieurs étapes impliquant deux autres composés intermédiaires.

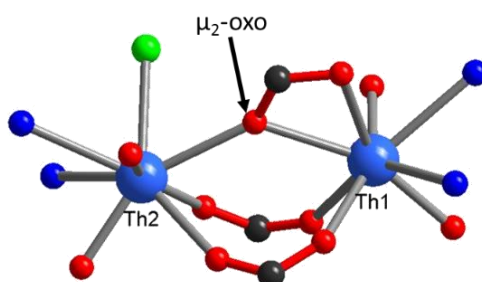


Figure I - 12 : Représentation du dimère de thorium possédant un groupement $\mu_2\text{-oxo}$.

Hormis le composé mixte Th-Mn cité précédemment⁶¹, il n'existe qu'une seule autre espèce présentant un trimère de thorium⁶⁴. Ce dernier se compose de trois atomes de thorium cristallographiquement indépendants reliés par un oxygène $\mu_3\text{-oxo}$ et trois oxygènes μ_2 issus des groupements alcool déprotonés du ligand HEDTA (acide (2-hydroxyethyl) éthylène-diaminetriacétique). La coordination 9 de ces atomes de thorium est assurée par deux atomes d'azote et quatre oxygènes carboxyle. On peut noter la présence d'un atome de sodium piégé entre deux trimères de thorium, ainsi que deux autres cations Na^+ placés au-dessus et en-dessous de ces briques trinuéclaires.

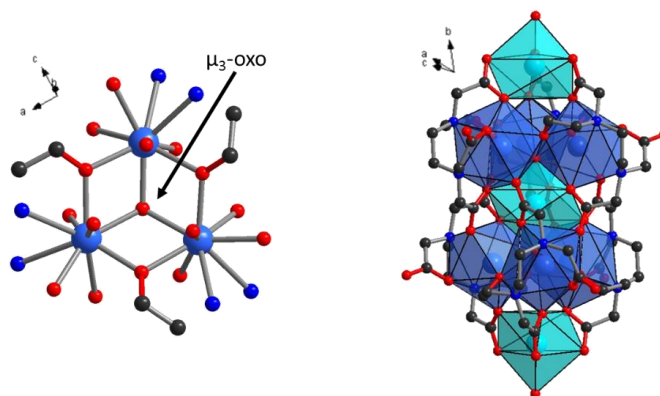


Figure I - 13 : (gauche) Représentations du trimère de thorium ; (droite) Illustration du composé $\text{Na}_4[\text{Th}_6\text{O}_2(\text{hedta})_6] \cdot 20,5\text{H}_2\text{O}$.

Ce composé a été obtenu en mélangeant du nitrate de thorium et le ligand HEDTA en phase aqueuse après un ajustement du pH par addition de soude, expliquant la présence d'atomes de sodium au sein de la structure. L'ajout de soude jusqu'à un pH de 8,4 a été nécessaire pour favoriser les phénomènes d'hydrolyse et de condensation du thorium et ainsi créer les ponts oxo. Des cristaux apparaissent en deux jours suite à une diffusion liquide-liquide de la solution précédente avec du THF.

Enfin, on trouve les espèces hexanucléaires qui sont largement reportées dans la littérature. Il existe six composés différents où six atomes de thorium sont reliés entre eux *via* quatre groupements μ_3 -oxo et quatre groupements μ_3 -hydroxo formant un cœur oxo-hydroxo de formule $[\text{Th}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]$ présenté sur la Figure I - 14. Au sein de cette unité, les atomes de thorium s'arrangent de manière octaédrique. L'attribution des groupements oxo et hydroxo s'effectue au regard du contraste des longueurs de liaison Th-O. En effet, les distances Th-O_{oxo} sont de l'ordre de 2,3 Å tandis qu'elles sont plus longues pour les Th-O_{hydroxo} (de l'ordre de 2,5 Å) dues à la présence d'un atome d'hydrogène fortement lié à l'oxygène.

Cet assemblage est stabilisé par douze fonctions carboxylates issues du ligand ainsi que par des molécules d'eau. L'utilisation de ligands mono-acide, tel que l'acide formique: $\text{COOH}^{46,65,66}$ ou la glycine: $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}^{67,68}$, permet uniquement de former les complexes de manière isolée (0D). Knope *et al.* en 2011 ont réussi à stabiliser la même unité en fonctionnalisant des groupements carboxylates⁶⁶. En revanche, la présence d'au moins deux pinces carboxylates au sein du ligand peut générer des réseaux organique-inorganique 3D^{56,69}.

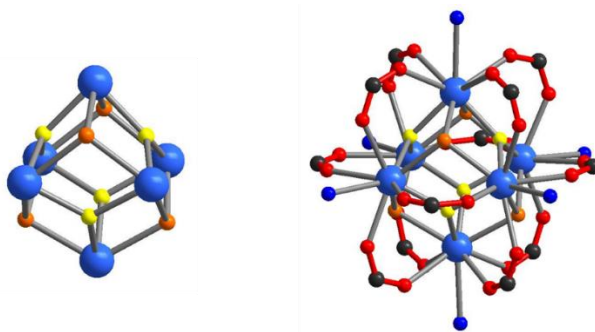


Figure I - 14 : (gauche) Vue du cœur oxo-hydroxo $[\text{Th}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4]^{12+}$; (droite) Vue de l'assemblage hexamérique de thorium stabilisé par des groupements formiates. Orange hydroxo, jaune oxo, bleu aquo, rouge oxygène carboxyle.

1.2.2 Cristallochimie des carboxylates d'uranium tétravalent

L'uranium est sûrement l'actinide le plus étudié du fait qu'il existe naturellement et qu'il est très largement utilisé dans le cycle du combustible nucléaire. Cependant, l'uranium

tétravalent n'est pas sa forme majoritaire et des conditions anaérobiques ou réductrices sont généralement nécessaires pour le stabiliser. Cela entraîne une certaine rareté de connaissance par rapport à l'uranium(VI), présent sous la forme uranyle (UO_2^{2+}), et avec lequel plus de 400 carboxylates ont été isolés²⁹. Il existe néanmoins, plusieurs publications qui relatent le comportement de l'uranium tétravalent vis-à-vis des ligands carboxylates.

1.2.2.1 Monomères d'uranium

Les acides carboxyliques très simples comme les acides formique, acétique ou oxalique peuvent stabiliser facilement les cations d'uranium(IV) et forment généralement des espèces de basse dimension (0D ou 1D)^{38,70-75}. La présence de contre ions est souvent observée entre les espèces d'uranium afin de neutraliser la charge du réseau. Les composés de type $\text{A}_4\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4$ (A étant un cation monochargé), ont été utilisés en tant que précurseurs depuis les années 2000, et ont permis d'obtenir des composés hétérométalliques avec des métaux divalents^{76,77} ou trivalents^{78,79}.

Duvieubourg *et al.* ont mis en évidence des réseaux bidimensionnels (2D) en faisant varier la coordinence de l'uranium⁸⁰. Les feuillets sont formés d'un réseau d'oxalate d'uranium(IV) entre lesquels viennent s'intercaler des molécules d'eau ou de diméthylamine (dma). Comme le montre la Figure I - 15, l'uranium est toujours entouré de quatre molécules d'oxalate dans le plan équatorial, ce qui lui confère *a minima* une coordinence 8 et une géométrie à base carrée. Les coordinences plus élevées (9 et 10) ont été obtenues grâce à la présence d'une ou deux molécules d'eau liées sur le centre métallique. Cette solvation induit une modification de la géométrie. En effet l'uranium perd son environnement carré au profit d'un antiprisme à base carré.

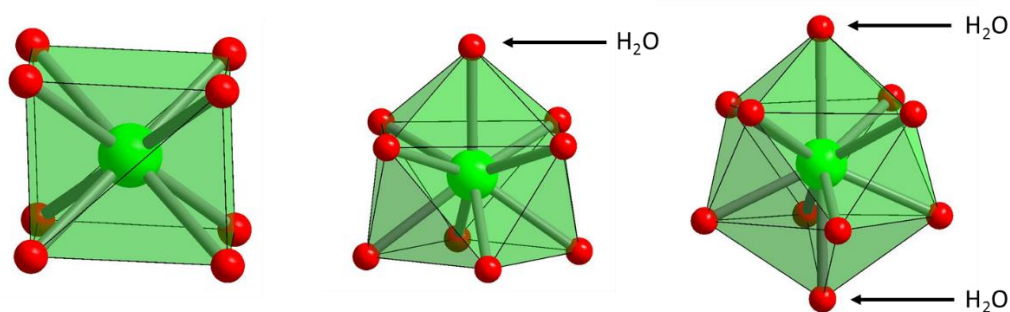


Figure I - 15 : Evolution de la coordinence de l'uranium tétravalent⁸⁰ : (gauche) Coordinence 8 : $\text{U}(\text{ox})_4$; (centre) Coordinence 9 : $\text{U}(\text{ox})_4(\text{H}_2\text{O})$; (droite) Coordinence 10 : $\text{U}(\text{ox})_4(\text{H}_2\text{O})_2$.

Il a été montré que l'acide malonique n'engendre que des complexes 0D avec le thorium. Des synthèses similaires entreprises avec l'uranium ont donné lieu à la formation d'un composé

tridimensionnel⁸¹. Ceci provient du fait que l'un des deux groupements carboxylates est bidentate pontant avec un mode de connexion de type *syn-anti* alors qu'au sein des composés à base de thorium, toutes les fonctions carboxylates étaient monodentates.

Même si les oxalates et autres carboxylates très simples ont été largement étudiés, d'autres ligands sont capables de complexer l'uranium. En 1978, Sbringnadello *et al.* ont utilisé la photo-réduction d'une solution de nitrate d'uranyle en présence d'acides carboxyliques et ont obtenu des cristaux verts qui correspondent à des complexes à base d'uranium tétravalent⁸². Des analyses spectroscopiques ont été entreprises pour déterminer le mode de coordination de ces composés, mais aucune analyse par diffraction des rayons X n'a été effectuée par ce groupe. Ce n'est que deux ans après que Alcock *et al.* se sont intéressés au composé avec l'acide glycolique et qu'ils en ont résolu la structure⁸³. Le composé cristallise dans une maille monoclinique et l'uranium se trouve en coordinence 10. Quatre molécules de ligand complexent le cation *via* l'oxygène de la fonction alcool et *via* un des atomes d'oxygène de la fonction carboxylate. Cette géométrie d'antiprisme à base carrée est capée par les deux molécules liées dans le plan axial.

La photochimie est une méthode peu commune pour réduire l'uranium(VI) car il semble n'exister aucune autre démonstration dans la littérature. L'utilisation d'un agent réducteur est généralement plus employée. Une équipe chinoise a par exemple fait le choix de réduire une source d'uranyle en présence de dithionite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) afin d'obtenir de l'uranium(IV) en solution aqueuse. Après un ajout de l'acide 2,6-pyridine dicarboxylique (H_2dpa) et de triéthylamine, le mélange est chauffé par voie hydrothermale puis laissé à évaporer pour obtenir des cristaux vert foncé. La résolution structurale de ces cristaux a conduit à la formule $\text{UNa}_2(\text{dpa})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ⁸⁴. Ce composé ressemble au premier composé U(IV)-dpa reporté dans la littérature dont la formule est $(\text{Ph}_4\text{As})_2[\text{U}(\text{dpa})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ⁸⁵. Haddad *et al.* ont également synthétisé un complexe à base d'uranium tétravalent, mais au sein duquel la coordinence 9 du cation est assurée par la présence d'uniquement deux ligands carboxylates ainsi que trois molécules d'eau⁸⁶.

Les molécules possédant des groupements N-donneur sont également de bons complexants de l'uranium comme il a été vu avec l'acide 2,6-pyridine-dicarboxylique. Les complexes de lanthanides avec des macrocycles azotés portant des fonctions carboxylates ont prouvé la capacité de ces molécules à se connecter à des éléments $f^{87,88}$. Natrajan s'est intéressée à la complexation de l'uranium par de telles molécules. Même si la molécule de DOTA (acide 1,4,7,10-tetraazacyclododecane- $\text{N}',\text{N}'',\text{N}''',\text{N}''''$ - tétraacétique) est sûrement la plus connue, elle

a utilisé le DO3A (acide [4,7,10-tris-carboxyméthyl-,1,4,7,10-tétraaza-cyclododec-1-yl]-acétique) en partant de sa forme estérifiée et a réussi à obtenir des cristaux du composé $[U(DO3A)(DMSO)_2]Br^{89}$. L'uranium est alors encapsulé au sein du ligand. Ce dernier se coordine à l'uranium *via* les atomes d'oxygène des pinces carboxylates, mais également par les atomes d'azote du cycle. Dans ce cas, le DMSO utilisé comme solvant permet aussi de compléter la sphère de coordination du centre métallique.

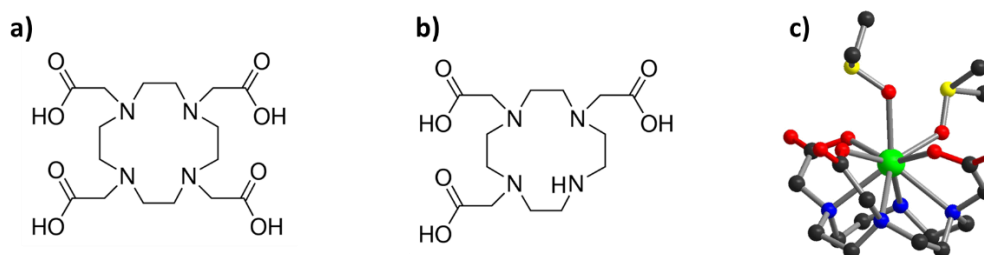


Figure I - 16 : a) Molécule de DOTA ; b) molécule de DO3A ; c) Vue du complexe d'uranium avec le DO3A et deux molécules de DMSO.

Au cours de sa thèse (2014), Clément Falaise s'est intéressé à la chimie de l'uranium tétravalent en présence de ligands polycarboxylates portés par des cycles benzéniques⁹⁰. La plupart des synthèses ont été réalisées dans le DMF (*N,N*-diméthyleformamide) par voie solvothermale.

L'obtention du composé $U(btec)(DMF)_2$ (*btec* = acide 1,2,4,5 benzène-tétracarboxylique ; acide pyromellitique) s'est révélée complexe car la réaction génère majoritairement un produit amorphe. La méthode d'ensemencement (*seeding*) a alors été testée et a permis l'obtention d'un rendement plus important (passant de 2 à 30 % environ). La connexion des ligands avec l'uranium engendre un composé tridimensionnel au sein duquel des tunnels en forme de losange sont présents selon l'axe *c*. Les deux molécules de DMF liées au centre métallique pointent vers ces canaux.

Avec l'acide isophtalique (acide 1,3 benzenedicarboxylique, noté H_2iso), les unités monomériques $\{UO_9\}$ sont elles aussi reliées *via* le ligand pour former un réseau organique-inorganique 3D. Contrairement au composé précédent, une seule molécule de DMF est fixée sur le cation. L'analyse par thermodiffraction des rayons X du composé $U(iso)_2(DMF)$ a révélé la formation d'un autre solide cristallisé et stable entre 180°C et 400°C qui pourraient correspondre au composé désolvaté $U(iso)_2$. Ceci est en bon accord avec l'analyse thermogravimétrique menée en parallèle qui montre le départ des molécules de DMF entre 170°C et 240°C ainsi que la présence d'un plateau jusqu'à 410°C. Le chauffage du composé

$U(iso)_2(DMF)$ à 200°C a montré que l'état monocristallin était conservé, ce qui a permis une analyse par diffraction des rayons X sur monocristal et ainsi confirmé les hypothèses issues des analyses thermiques.

L'utilisation de l'acide téréphthalique (acide 1,4 benzènedicarboxylique, noté 1,4 H_2bdc) s'est révélée encore plus intéressante que les ligands décrits précédemment, car cinq nouveaux composés ont été isolés en faisant varier les paramètres de synthèse (température, ratios 1,4**bdc**/ U et H_2O/U). Deux d'entre eux sont des assemblages polynucléaires et seront discutés dans la prochaine partie. Deux autres sont polymorphes, et possèdent une formule chimique identique : $U_2Cl_2(1,4bdc)_3(DMF)_4$. Ils sont toujours obtenus en mélange malgré les différents essais entrepris. L'un cristallise dans une maille triclinique tandis qu'une maille monoclinique est obtenue avec le second. Ils sont notés respectivement *T*- et *M*- $U_2Cl_2(1,4bdc)_3(DMF)_4$. Même si les structures sont très similaires, de légères différences sont présentes au niveau des ligands téréphthalates et des molécules de DMF, observées respectivement dans les plans (*bc*) et (*ab*) comme le montre la Figure I - 17.

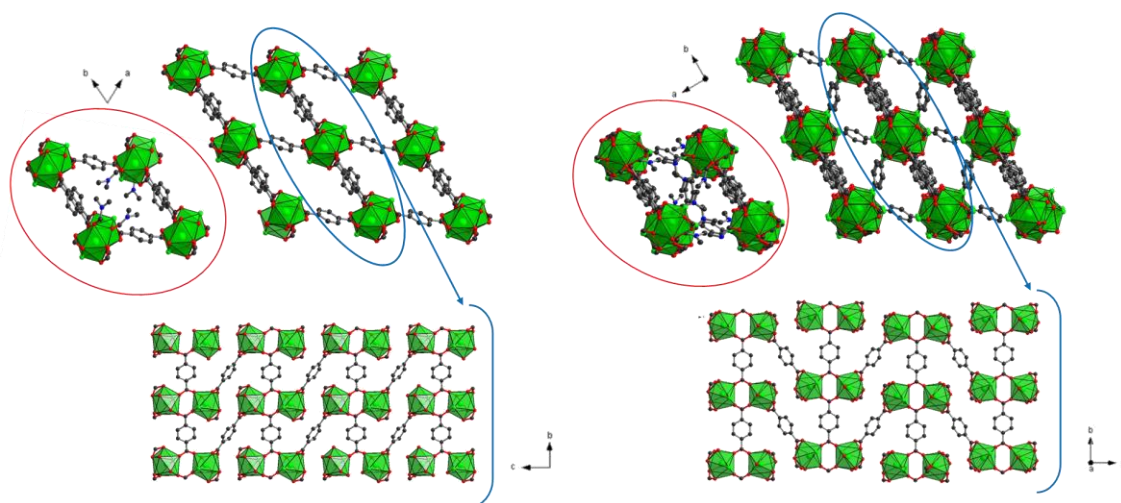


Figure I - 17 : Illustrations des polymorphes *T*- $U_2Cl_2(1,4bdc)_3(DMF)_4$ (gauche) et *M*- $U_2Cl_2(1,4bdc)_3(DMF)_4$ (droite) selon les plans (*ab*) (haut) et (*bc*) (bas). Les molécules de DMF ne sont présentées que dans les représentations des canaux cerclés en rouge.

Le troisième composé de cette série ($U_2(bdc)_4(DMF)_4$) a été synthétisé à des températures plus élevées que les deux présentés ci-dessus. Sa structure diffère des polymorphes par l'absence d'atomes de chlore coordonné à l'uranium, mais aussi par la présence d'un ligand téréphthalate supplémentaire. Dans ce cas, l'uranium est coordonné par quatre fonctions carboxylates dans le plan équatorial, ainsi que par deux atomes d'oxygène issus des molécules de DMF dans le plan axial. Chaque ligand se lie à deux cations métalliques formant ainsi des couches 2D qui s'empilent suivant un décalage de $(a+b)/2$ de l'une vis-à-vis de l'autre.

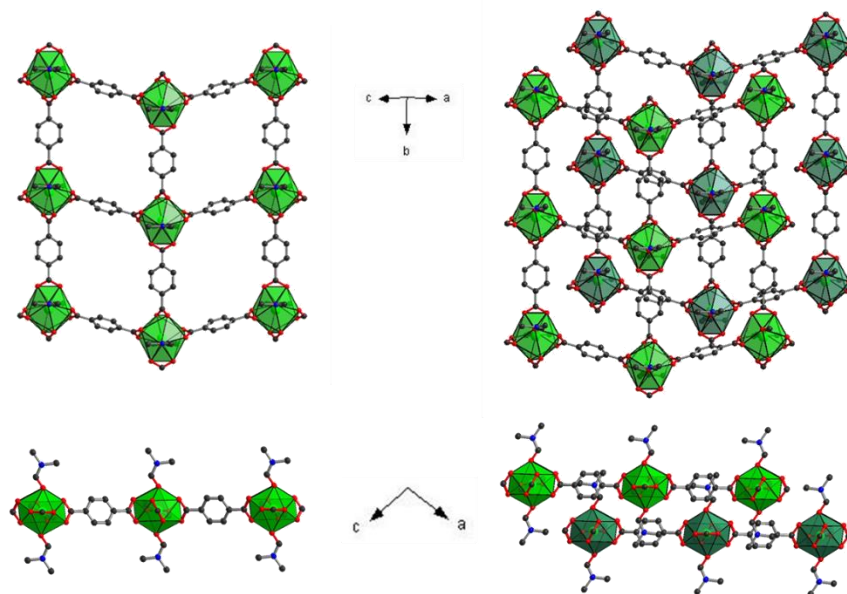


Figure I - 18: Illustrations d'une couche (gauche) ou deux couches superposées (droite) selon les directions $[101]$ (haut) et $[010]$ (bas).

I.2.2.2 Assemblages polynucléaires d'uranium

Dû à son caractère acide fort de Lewis, l'uranium comme la plupart des actinides tétravalents, est un très bon candidat pour former des assemblages polynucléaires. En effet, comme il sera montré au cours de cette partie, des composés possédant de 3 à 38 atomes d'uranium par assemblage inorganique, ont été recensés dans la littérature⁹¹⁻¹⁰². Il est étonnant de remarquer que contrairement au thorium, aucun dimère d'uranium tétravalent n'a été observé avec un ligand de type carboxylate. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que l'uranium tétravalent est un acide de Lewis plus fort que le thorium tétravalent et qu'il forme plus facilement des assemblages plus gros.

Trimère

La seule unité trimérique d'uranium a été obtenue par notre groupe avec l'acide trimésique par voie solvothermale dans le DMF et s'organise autour d'un cœur $\{U_3(\mu_3O)\}$ ¹⁰². Ces unités sont reliées par le ligand et forment des canaux en nid d'abeilles selon l'axe c (Figure I - 19). Cette architecture peut être comparée aux MOF (Metal-Organic-Framework) de thorium TOF-2¹⁰³ et d'aluminium MIL-110¹⁰⁴ à base de trimésate. La particularité de ce composé est l'utilisation d'une source d'uranium trivalent comme précurseur (UCl_3). L'oxydation *in situ* de l'uranium semble favoriser la formation de ce composé car les différents essais entrepris employant UCl_4 ont échoué.

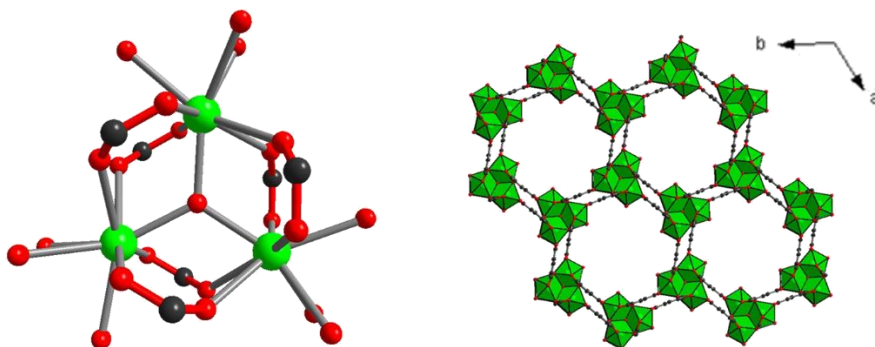


Figure I - 19 : (gauche) Illustration de l'unité trimérique ; (droite) Illustration du réseau tridimensionnel avec les canaux en nid d'abeille.

Tétramères

Deux types d'unités différentes ont été reportées dans la littérature, mais la brique $[U_4O_2]$ est la plus largement représentée^{92-94,97}. Celle-ci se compose de quatre atomes d'uranium disposés en losange et de deux oxygènes μ_3 -oxo. Elle peut également être présentée comme l'assemblage de deux trimères $[U_3(\mu_3O)]$ possédant deux atomes d'uranium en commun. Pour tous les composés possédant cette unité, deux atomes d'oxygène en position μ_3 provenant de deux fonctions carboxylates viennent aussi stabiliser cet arrangement. Ces fonctions carboxylates possèdent un mode de complexation assez particulier : les deux atomes d'oxygène se lient à un cation de manière chélatante, mais l'un des atomes d'oxygène pontage aussi un second cation.

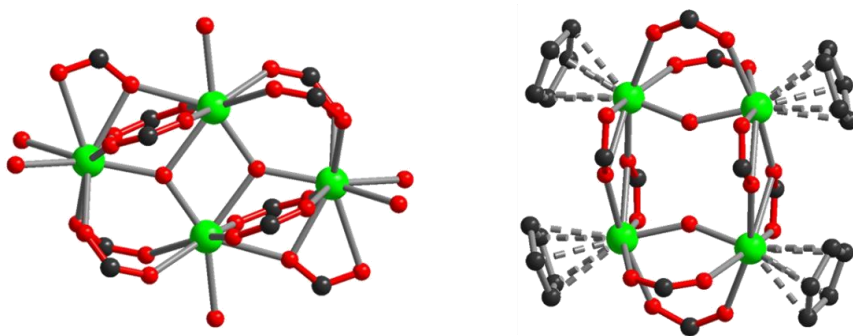


Figure I - 20 : Illustrations des deux unités tétranucléaires : (gauche) brique $[U_4O_2]$ en forme de losange ; (droite) brique $[U_4(\mu_2O_{oxo})_2(\mu_2O_{carb})_4]$ en forme de carré.

Le second type de tétramère s'organise autour de quatre atomes d'uranium générant un carré (Figure I - 20). Quatre fonctions carboxylates possèdent un mode de connexion chélatant-pontant et forment deux dimères d'uranium. Ce sont deux atomes d'oxygène μ_2 -oxo qui assurent la liaison entre ces dimères formant ainsi l'unité tétramérique $[U_4(\mu_2O_{oxo})_2(\mu_2O_{carb})_4]$. Cette brique 0D est finalement stabilisée par la présence d'autres groupements acétates ainsi

que par quatre cyclopentadiènes en interaction avec chacun des cations métalliques, formant alors le complexe $[\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]_4\text{O}_2$.

Hexamères

Comme cela a déjà été prouvé avec le thorium, les briques hexanucléaires sont sûrement les assemblages polynucléaires les plus fréquemment observés dans la série des actinides. Des auteurs tels que Takao *et al.*⁶⁵ ou Falaise *et al.*^{97,99} ont synthétisé ces complexes à partir d'une source d'uranium tétravalent (respectivement solution d'U(IV) en milieu perchlorate et UCl_4), tandis que Mougél *et al.*¹⁰⁰ ont utilisé un précurseur à base de pyridine et d'uranium pentavalent (UO_2^+). Malgré les différences observées pour ces réactifs et les voies de synthèse, l'unité hexamérique $[\text{U}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]$ a toujours été obtenue en interaction avec douze fonctions carboxylates. Seul l'environnement de cet assemblage change selon les réactifs employés. Certains composés possèdent une architecture 0D, principalement lorsque les ligands utilisés sont des acides monocarboxyliques. Au cours de sa thèse au sein du laboratoire, Clément Falaise s'est intéressé aux carboxylates possédant plusieurs fonctions complexantes⁹⁰. Ces études ont notamment mené à l'élaboration de quatre composés hexanucléaires adoptant une architecture tridimensionnelle et s'inscrivant dans la série des composés de type MOF appelés UiO-66/67. Ces assemblages s'organisent autour de briques $[\text{U}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]$ où les ligands dicarboxyliques effectuent la connexion entre ces unités. Il en résulte un réseau 3D au sein duquel des cavités tétraédriques et octaédriques sont présentes avec des tailles modulées par la taille du ligand utilisé (Figure I - 21).

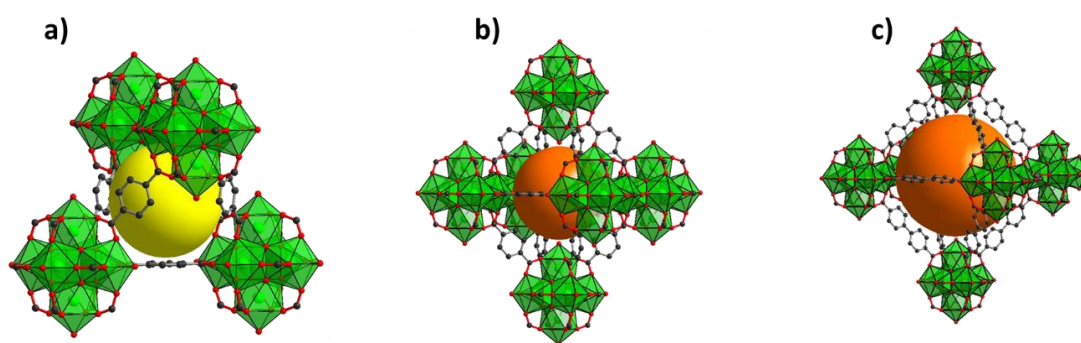


Figure I - 21 : Illustrations des cavités tétraédrique (jaune) et octaédrique (orange) au sein des composés $[\text{U}_6\text{O}_4(\text{OH})_4\text{L}_6(\text{H}_2\text{O})_6]$
a) et b) L=acide 1,4 benzènedicarboxylique ; c) L=acide 4,4' biphenyldicarboxylique.

Récemment, le groupe de Mazzanti a effectué la photoréduction d'un nitrate d'uranyle(VI) en présence d'un sel de benzoate de potassium dans la pyridine et a réussi à obtenir un composé à base d'uranium tétravalent⁹⁵. Une irradiation longue (supérieure à une

semaine) a été nécessaire pour obtenir seulement quelques cristaux. Ce composé 0D est constitué de la brique $[U_6O_4(OH)_4]$ qui est stabilisée par six groupes carboxylates. Ce sont six groupements nitrates (chacun lié à un centre uranium) qui complètent la neutralité et la cohésion de cette unité.

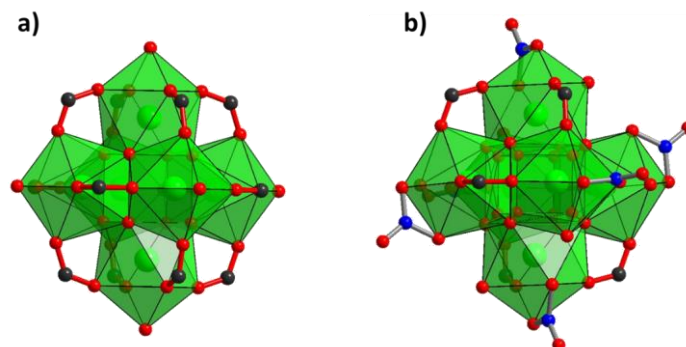


Figure I - 22 : a) Hexamère stabilisé par 12 fonctions carboxylates,^{65,97,99,100} ; b) Hexamère stabilisé par six fonctions carboxylates et six groupements nitrates⁹⁵.

Il est à noter qu'un nouvel hexamère d'uranium a été synthétisé très récemment⁵¹ et que son environnement diffère des deux autres. Etant donné que la même unité a été isolée auparavant avec le plutonium¹⁰⁵, elle sera décrite plus en détail dans la partie dédiée à cet élément.

Décamères

L'hydrolyse contrôlée du précurseur $[U_3(thf)_4]$ a permis d'isoler deux composés de formules générales très proches et au sein desquelles une topologie $[U_{10}O_8(OH)_6]$ a été observée⁹¹. Cet arrangement peut facilement être décrit comme deux octaèdres partageant deux centres métalliques. L'attribution des groupements oxo et hydroxo a été réalisée en tenant compte des distances U-O et confirmée par des calculs de *bond valence*.

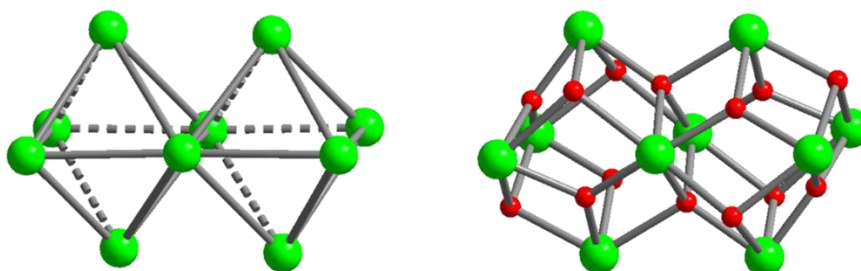
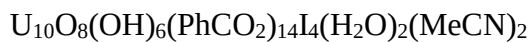
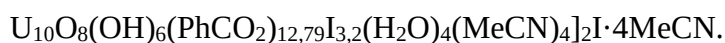


Figure I - 23 : Illustrations de l'arrangement des atomes d'uranium (gauche) et de la brique $[U_{10}O_8(OH)_6]$ (droite).

Ces deux composés diffèrent uniquement par le nombre de molécules complexantes autour de cette brique, comme le montre leurs formules chimiques :



et



Dodécamère

Au cours de l'étude cinétique du composé $\{\text{U}_{38}\}$ (présentée plus tard), des cristaux verts se sont formés de manière inattendue dans le surnageant d'une synthèse réalisée sur un temps court (4h)¹⁰⁶. Malgré plusieurs tentatives, il n'a pas été possible de réitérer la cristallisation de ce composé. L'analyse par diffraction des rayons X sur monocristal a révélé un assemblage 0D de douze atomes d'uranium tétravalent entre lesquels des espèces à base d'uranyle ($[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$) sont intercalées. L'unité dodécaédrique s'organise autour d'une brique hexamérique « classique » $[\text{U}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]$ comme il a pu être présenté précédemment et de trois sous unités dimériques décorant cet octaèdre, en se fixant sur une seule des faces comme présentée dans la Figure I - 24.

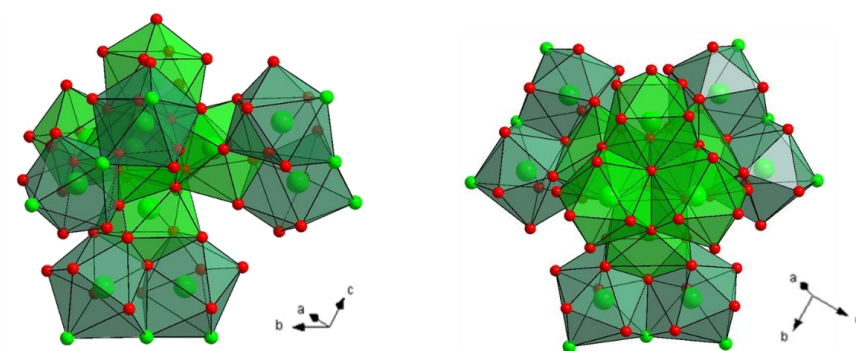


Figure I - 24 : Illustrations de l'unité dodécaédrique composée d'une brique $\{\text{U}_6\text{O}_4(\text{OH})_4\}$ (vert clair) et de trois dimères (vert foncé)¹⁰⁶.

Il est intéressant de noter que cet assemblage est stabilisé par des ligands benzoates, glycolates et oxalates, alors que seul l'acide benzoïque a été utilisé comme réactif. La diversité des molécules complexantes atteste d'une dégradation des réactifs utilisés et peut alors expliquer la difficulté des auteurs à reproduire de manière contrôlée la synthèse de ce composé.

Unités possédant 16 atomes d'uranium

L'utilisation de bases azotées, au travers de la pyridine, a prouvé sa capacité à former des assemblages polynucléaires¹⁰⁰. Le groupe de Mazzanti a tenté d'obtenir des clusters poly-oxo d'uranium(IV) plus importants. L'emploi de la TMEDA (N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine), une base azotée plus forte que la pyridine, a conduit à la formation d'un assemblage comptant seize centres métalliques reliés par des ponts oxo et

hydroxo⁹¹. Il peut être vu comme la fusion de quatre octaèdres partageant des faces, dont deux d'entre eux sont fortement déformés comme le montre la Figure I - 25. Un second composé possédant la même unité $\{U_{16}\}$ a été découvert récemment en partant d'une source d'iodure d'uranium(V)⁹⁵. Ces deux espèces sont principalement stabilisées par plusieurs groupements benzoates. Dans les deux cas, les calculs de *bond valence* ont révélé la présence de deux degrés d'oxydation pour l'uranium. En effet, parmi les seize centres métalliques, on dénombre douze U(IV) et quatre U(V). L'attribution de 22 groupements oxo et deux groupements hydroxo, ainsi que le calcul de la charge globale du composé confirme cette valence mixte.

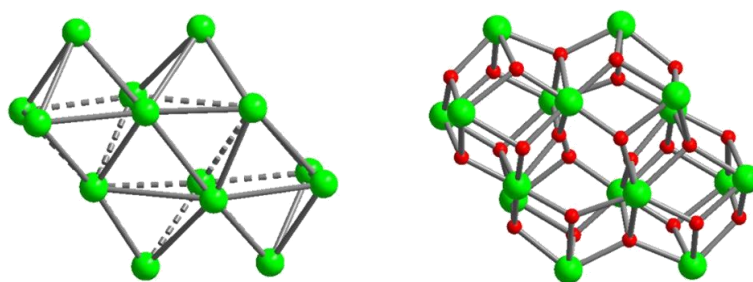


Figure I - 25 : Illustrations de l'arrangement des atomes d'uranium (gauche) et de la brique $[U_{16}O_{22}(OH)_2]$ (droite).

Brique géante

Grâce à l'utilisation de peroxyde d'hydrogène en présence du cation uranyle(VI), des clusters de tailles très variées ont été isolés et dont le plus gros contient 120 atomes d'uranium¹⁰⁷. En revanche la formation de grosses briques avec les actinides tétravalents apparaît beaucoup plus complexe, car la nucléarité des clusters poly-oxo d'actinide compte seulement 38 atomes^{98,108,109}. Avec l'uranium tétravalent, cette unité a été obtenue par synthèse solvothermale en utilisant le THF comme solvant. Comme pour les assemblages possédant 10 et 16 atomes d'uranium, le ligand benzoate a été employé et stabilise ce cluster poly-oxo à l'aide de 24 groupements benzoates. Cet assemblage est composé de deux types de briques. En effet, on trouve un cœur de type fluorine avec 14 atomes d'uranium. De chaque côté, viennent se fixer six tétramères dont deux possèdent des environnements différents.

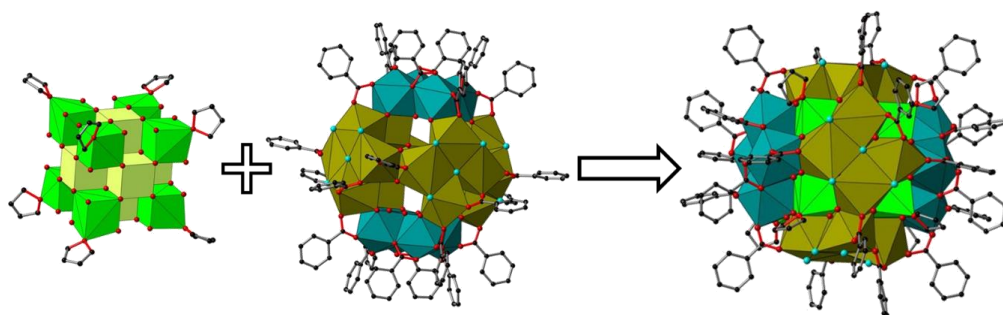


Figure I - 26 : Représentations du polyoxo cluster $\{U_{38}\}$ (droite) formé de son cœur $\{U_{14}\}$ (gauche) et entouré de six unités $\{U_4\}$ (centre).

Cet assemblage reste à ce jour le plus gros assemblage polynucléaire à base d'actinide tétravalent et son mécanisme de formation reste encore mal compris. Un suivi cinétique par différentes techniques a cependant mis en évidence que la concentration en ions U^{4+} en solution diminuait au cours du temps de chauffage au profit des ions UO_2^{2+} . Ceci s'accompagne également de la précipitation de particules sphériques de UO_2 comme le montre les analyses de diffraction des rayons X sur poudre et de microscopie. L'augmentation du temps de chauffage diminue la quantité de UO_2 au profit de la formation de cristaux de $\{U_{38}\}$. Ceci tendrait à dire qu'un processus de dissolution des particules de UO_2 suivi d'une recristallisation du composé $\{U_{38}\}$ ait lieu¹⁰⁶.

1.2.3 Cristallochimie des carboxylates de neptunium tétravalent

Le neptunium fut découvert en 1940 par McMillan suite à un bombardement neutronique sur une couche d'oxyde d'uranium UO_3 . L'isotope ^{239}U formé se désintègre avec un temps de demi-vie de 23 minutes pour engendrer un second composé qui possède une période radioactive de 2,3 jours. Il a alors été montré que ce dernier composé présentait un nombre atomique de 93. Ce nouvel élément a été nommé neptunium en référence à la planète Neptune qui suit Uranus (ayant donné son nom à l'uranium) dans le système solaire. Depuis, 22 isotopes du neptunium ont été mis en évidence. L'isotope ^{237}Np possède le temps de demi-vie le plus long ($2,14 \cdot 10^6$ ans), ce qui permet de le manipuler de manière pondérable⁵.

Le neptunium est généralement stable au degré d'oxydation +V sous la forme neptunyle NpO_2^+ . Cependant et de même que l'uranium, le degré +IV peut également être stabilisé dans certaines conditions, généralement dans des milieux anaérobiques. Du fait de sa haute radioactivité, le neptunium est un élément assez peu étudié. En effet, si l'on considère tous ses degrés d'oxydation, il existe environ 70 composés différents mettant en jeu des ligands de type carboxylate. Cette partie a pour objectif de recenser les carboxylates de neptunium référencés dans la littérature.

1.2.3.1 Carboxylates de neptunium tétravalent

A l'instar des autres actinides, le ligand oxalate reste le ligand carboxylate de prédilection pour obtenir des composés cristallisés. En effet, quatre composés Np-oxalate ont été synthétisés et démontrent la capacité de ce ligand à former des réseaux organique-inorganique. Par exemple Andreev *et al.* ont isolé deux composés où les atomes de neptunium sont reliés entre eux par des molécules de ligand selon une seule direction^{38,110}. Un des cas a

déjà été évoqué avec les autres actinides car le même composé a été obtenu avec les cations Th(IV), U(IV), Np(IV) et Pu(IV) (Figure I - 3). Dans le second cas, la sphère de coordination du cation est assurée par les oxalates, mais également par des molécules d'eau, ainsi que par des groupements méthanesulfonates (CH_3SO_3). La synthèse ayant permis d'obtenir ce composé est assez particulière et inattendue, car la réduction du Np(V) a été observée, ainsi que la formation *in situ* du ligand oxalate.

Une architecture bidimensionnelle a été observée avec le composé $\text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{111}$. Des monomères de neptunium sont reliés deux à deux grâce aux ligands s'organisant en carré et formant ainsi des plans infinis. Des molécules d'eau libres se retrouvent entre les feuillets mais également au centre de chaque carré.

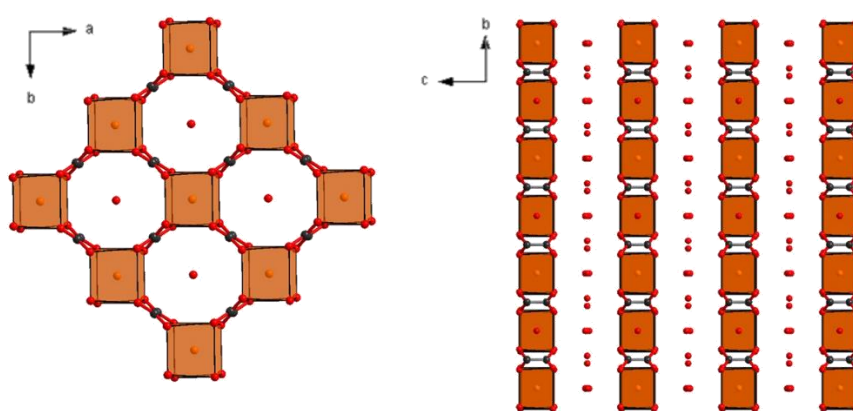


Figure I - 27 : Illustrations des plans infinis selon le plan (ab) ainsi que les molécules d'eau présentes entre les couches.

La géométrie de ces atomes de neptunium est assez rare, car les huit atomes d'oxygène provenant des pinces carboxylates du ligand forment un prisme à base carré (cube) et non un antiprisme, comme il est généralement observé avec d'autres cations métalliques et cette coordination^{45,112}. Un composé isostructural a été obtenu avec l'uranium presque 10 ans plus tard⁸⁰.

Hormis les complexes à base d'oxalate, il n'existe que deux seuls autres composés de carboxylates de neptunium(IV) qui sont des analogues des phases à base de thorium et d'uranium. Le premier est un monomère où quatre molécules de formate viennent complexer le cation métallique⁴⁸. Le second met en jeu deux atomes de neptunium reliés et stabilisés par des ligands tribromoacétates⁵⁰.

Malgré le fait qu'il n'ait jamais été obtenu à l'état solide, il peut être intéressant de présenter l'espèce anionique $\text{Np}_6(\mu\text{-RCOO})_{12}(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4$ (avec $\text{R}=\text{H}$ ou CH_3)¹¹³, identifiée en solution aqueuse. Les auteurs ont montré grâce à des analyses UV-Visible et par spectrométrie EXAFS, que l'augmentation du pH favorise la condensation des ions Np(IV)

jusqu'à la formation de cette espèce. L'environnement proche des atomes de neptunium a aussi été déterminé par EXAFS et a ainsi permis de confirmer l'analogie avec les briques hexanucléaires à base de thorium et d'uranium obtenu par le même groupe⁶⁵.

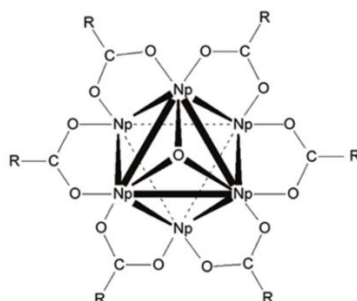


Figure I - 28 : Représentation de la brique $\text{Np}_6(\mu\text{-RCOO})_{12}(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4$.

Ce n'est que très récemment qu'un article fait état d'un composé hexanucléaire de neptunium obtenu à l'état cristallin⁵¹. Ce composé a également été obtenu avec l'uranium et le plutonium. Un article précédent des mêmes auteurs est paru peu de temps avant en décrivant la structure avec le plutonium¹⁰⁵, qui sera décrit plus en détail dans la partie dédiée à ce dernier actinide.

I.2.3.2 Carboxylates de neptunyle

Les actinides pentavalents et hexavalents se trouvent généralement sous la forme d'une unité *trans*-dioxo (AnO_2^{n+}) nommée cation actinyle. Le caractère de base de Lewis de leurs oxygènes -yle permet une forte interaction avec les acides de Lewis et peut mener à la formation d'interaction cation-cation (CCI). Ce type d'interaction a tout d'abord été observé avec les cations NpO_2^+ et UO_2^{2+} dans une solution d'acide perchlorique¹¹⁴. Actuellement, il est beaucoup plus commun de la retrouver entre deux cations de même nature. Mis à part cette liaison *via* les oxygènes -yle, les modes de complexation sont réalisés sur le plan équatorial.

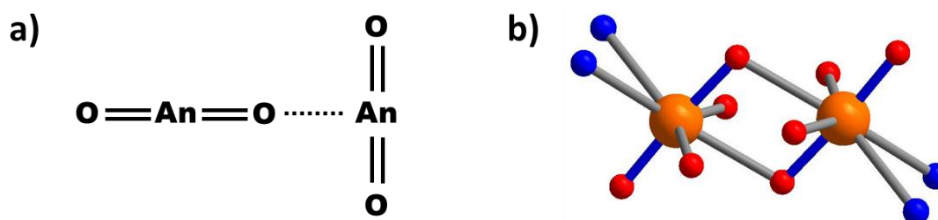


Figure I - 29 : Schéma d'une interaction cation-cation simple (a) et double¹¹⁵ (b). Les traits bleus représentent les liaisons -yle.

Ces interactions cation-cation permettent de connecter deux ou plusieurs centres métalliques entre eux pour former des espèces polynucléaires¹¹⁶⁻¹¹⁸. Charushnikova *et al.* fait

par exemple état d'un dimère de Np(V) où les deux cations sont connectés par deux CCI¹¹⁵ (Figure I - 29b). Dans le cas où ces interactions existent à grande échelle, il est alors possible d'observer la formation de chaînes¹¹⁹ ou de feuillets inorganiques¹²⁰⁻¹²². Comme le montre la Figure I - 30, ces couches sont formées par des maillages différents. En effet, une organisation carrée est observable au sein des composés $[(\text{NpO}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})]^{120}$ (b) et $[(\text{NpO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2)]^{121}$ (c) mais Grigoriev *et al.*¹²² ont mis en évidence un réseau assez particulier car des anneaux possédant six ou trois cations métalliques sont connectés les uns aux autres ($[(\text{NpO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ (d)).

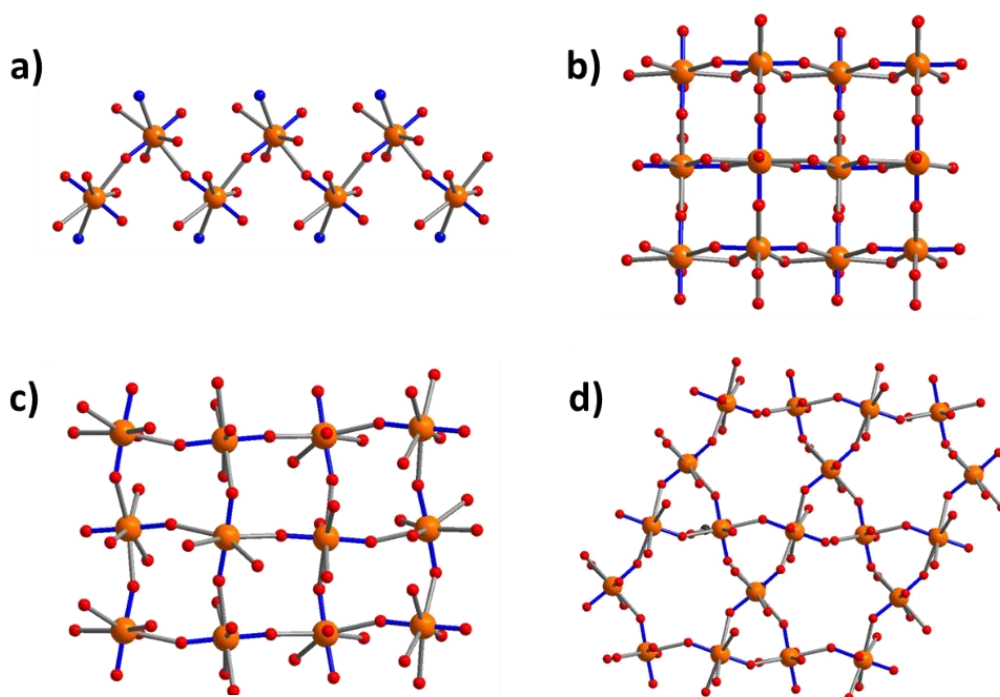


Figure I - 30 : a) Illustration d'une chaîne infinie¹¹⁹ ; Illustration de feuillets au sein des composés : b) $[(\text{NpO}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})]^{120}$; c) $[(\text{NpO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2)]^{121}$ et d) $[(\text{NpO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]^{122}$. Les traits bleus représentent les liaisons $\text{Np}-\text{O}$.

Les interactions cation-cation sont donc favorables à la formation de réseaux inorganiques infinis. Cependant, il existe des réseaux qui peuvent aussi être isolés sans que les centres métalliques soient connectés *via* leurs fonctions $\text{Np}-\text{O}$. Par exemple Charushnikova *et al.* ont observé des chaînes inorganiques infinies au sein desquelles la liaison métal-oxygène-métal s'effectue par la présence des groupements hydroxyles¹²³. Des réseaux organique-inorganique sont aussi présents dans la chimie du neptunium, mais principalement sous la forme de chaînes infinies^{116,119,124}. Les seuls exemples de réseaux 2D et 3D ont été observés par Budantseva *et al.*¹¹⁹. Les deux composés sont formés de chaînes inorganiques (présentées ci-dessus) connectées entre elles par des molécules de ligand (acides nicotinique et iso-nicotinique, respectivement) comme le montre la Figure I - 31.

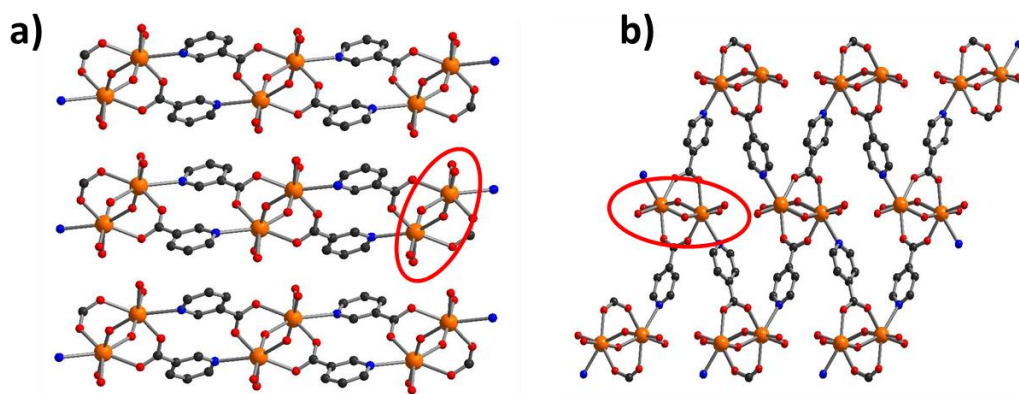


Figure I - 31 : Illustrations des réseaux 2D (a) et 3D (b) pour lesquels les chaînes organiques (encadrées en rouge) sont reliées par les ligands.

Hormis tous ces composés bien hiérarchisés, il existe bien sûr plusieurs composés moléculaires (0D) et sans la présence d'interaction cation-cation^{119,125-128}. Finalement, des arrangements en forme d'anneau peuvent être décrits. Il a été vu que de tels assemblages peuvent être formés par la présence des liaisons π - π et ainsi générer des plans infinis¹²². Charushnikova¹²⁹ et Grigoriev¹³⁰ ont également mis en évidence des anneaux à 6 cations reliés les uns aux autres via les ligands benzoates ou phtalates.

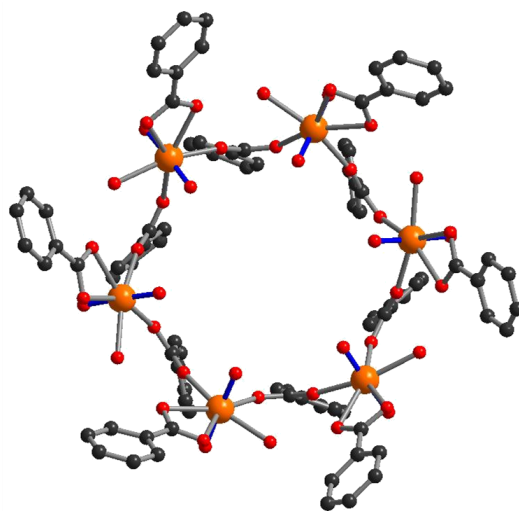


Figure I - 32 : Illustration d'un anneau à six membres stabilisés par des groupements benzoates.

1.2.4 Cristallochimie des carboxylates de plutonium tétravalent

En raison de sa haute radioactivité comparée à celle des actinides naturels, le plutonium est un élément qui nécessite des conditions particulières de manipulation, ce qui peut limiter grandement les analyses. Cependant, le plutonium est l'un des actinides majeurs présents en sortie de réacteurs et se retrouve dans l'environnement (sols et eaux) suite aux bombardements et essais nucléaires^{131,132}. Ceci fait donc de lui un sujet d'étude intéressant et nécessaire pour

comprendre sa migration. Malgré cela, il n'existe que très peu de carboxylates de Pu(IV) et les études relativement récentes s'inspirent souvent de celles réalisées avec les autres actinides.

Comme dans le cas du thorium et de l'uranium, Jenkins *et al.* ont déterminé les formules générales et les paramètres de maille d'oxalates de plutonium grâce à la diffraction des rayons X sur poudre³⁴. Ce n'est qu'en 2009 que Runde *et al.* ont mis en évidence un réseau 3D¹³³ où les ligands oxalates effectuent les liaisons entre les atomes de plutonium(IV) selon toutes les directions. Comme le montre la Figure I - 33, la structure présente des canaux selon les axes *b* et *c*, où sont insérées des molécules d'eau ainsi que des atomes de potassium. Ces derniers jouent le rôle de contre ions stabilisant alors le composé $\text{KPu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}) \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$. La présence de groupements OH terminaux est assez surprenante, mais est en accord avec le degré d'oxydation +IV du plutonium, alors qu'une molécule d'eau (de charge neutre) engendrerait la présence d'un état d'oxydation +III. Des analyses spectroscopiques UV-visible ont permis de conforter cette idée.

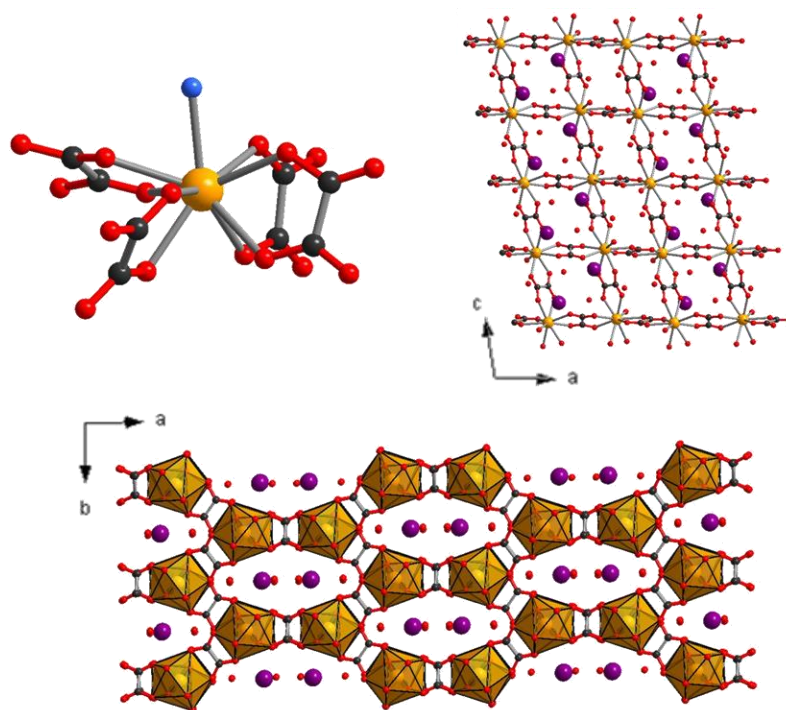


Figure I - 33 : Environnement d'un atome de plutonium et vues du réseau 3D présentant les canaux selon les axes *b* et *c*. (orange : plutonium ; rouge : oxygène carboxyle ; bleu : oxygène hydroxo ; violet : potassium).

Comme avec les autres actinides présentés plus tôt, Andreev *et al.* ont synthétisé des chaînes 1D d'oxalates de plutonium entre lesquelles s'intercalent des ions guanidinium ainsi que des molécules d'eau³⁸.

Malgré le fait que l'acide malonique soit le plus proche analogue de l'acide oxalique, il n'existe pourtant que très peu de composés avec ce ligand. Cependant, les études de Grigoriev *et al.* ont mené à la cristallisation d'un complexe Pu(IV)(malonate)¹³⁴. Les auteurs ont effectué

une réduction du Pu(VI) par de l'hydroxylamine ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) afin d'obtenir une solution bleue de plutonium(III). Cette solution, après mise en contact avec $\text{Li}_2\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ et $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, a permis la formation de cristaux jaune-brun. La couleur ainsi que la résolution structurale confirment bien l'oxydation du Pu(III) en Pu(IV) subvenue lors de l'étape de cristallisation. Le composé de formule $\text{Li}[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Pu}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_4]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ correspond à des complexes isolés de cobalt et de plutonium. Ce dernier est huit fois coordonné grâce à quatre molécules de ligand et possède une géométrie d'antiprisme à base carrée distordu. Chaque bras carboxylate n'est lié au cation que par l'un des deux atomes d'oxygène. Un des bras permet la liaison avec l'atome de lithium grâce au second atome d'oxygène. Cette alternance de cations métalliques *via* les ligands génère une chaîne 1D organique-inorganique, comme représentée dans la Figure I - 34 ci-dessous.

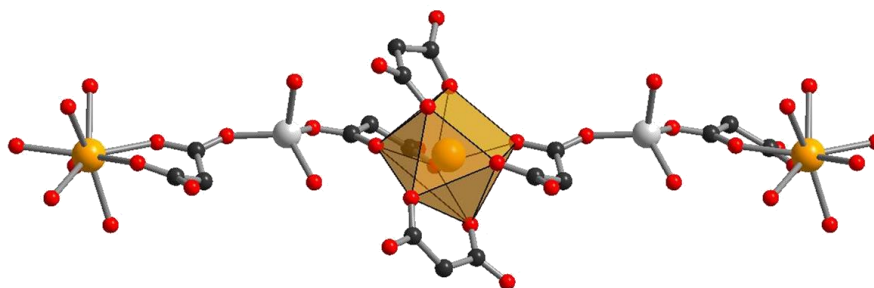


Figure I - 34 : Illustration d'une chaîne 1D alternant les atomes de plutonium (orange) et de lithium (gris) ¹³⁴.

Le phénomène d'oxydation du Pu(III) en Pu(IV) n'est pas chose rare. En effet, un composé à base de plutonium tétravalent a été obtenu par voie hydrothermale à partir d'une source de $\text{Pu}^{\text{III}}\text{Br}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$. Ce réactif a pourtant été choisi à la place de son analogue chloré, car ce dernier a généralement tendance à stabiliser Pu(IV) sous la forme $[\text{PuCl}_6]^{2-}$. Cependant, et malgré un travail sous atmosphère inerte, le composé $\text{Pu}^{\text{IV}}(\text{PDA})_2$ a été synthétisé. Le ligand utilisé ici est l'acide 1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxylique (noté PDAH_2 par les auteurs) : deux molécules de ligand déprotoné viennent complexer le centre métallique Pu(IV) grâce à leurs deux atomes d'azote ainsi que par deux atomes d'oxygène issus des pinces carboxylates. Très récemment, l'emploi d'une source PuCl_3 avec l'acide 2,6-pyridine dicarboxylique (H_2dpa) a conduit à la formation du composé $\text{Pu}^{\text{IV}}(\text{dpa})_2(\text{H}_2\text{O})_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ¹³⁵. Dans ce cas, l'oxydation était recherchée car les auteurs n'ont pas essayé de maintenir une atmosphère anaérobie.

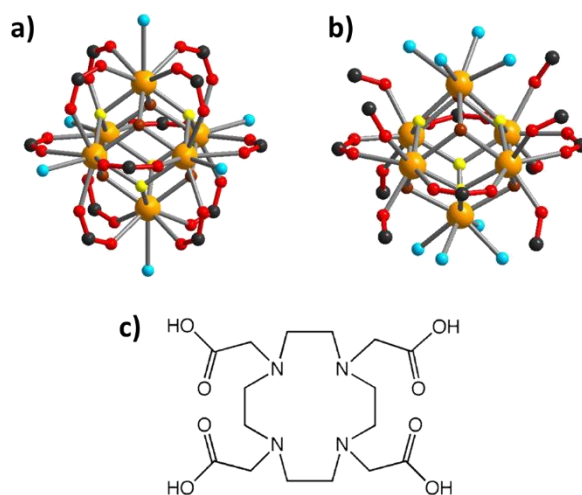
Concernant les assemblages polynucléaires, les unités hexamériques sont les seules briques que l'on trouve avec le plutonium(IV) et un ligand carboxylate. Ces entités se composent de six cations métalliques reliés entre eux par quatre groupes oxo et quatre hydroxo. Il existe deux types de ces composés dans la littérature. Le premier, de formule : $[\text{Pu}_6(\text{OH})_4\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HGly})_{12}]^{12+}$ a été obtenu par Knope *et al.* ¹³⁶ et peut sembler très similaire

à celui obtenu avec le thorium⁶⁷. La différence majeure réside dans le fait que le cluster de thorium est décoré par six molécules de glycine de charge neutre et par six autres molécules sous leur forme anionique. Dans le cas du plutonium, tous les ligands monocarboxylates sont protonés et la neutralité du complexe est assurée par la présence d'ions Li^+ et Cl^- .

Très récemment un second cluster hexanucléaire a été mis en évidence par Tamain *et al.*¹⁰⁵. La structure correspond à une unité hexamérique d'actinides « classique » $[\text{An}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]$, hormis le fait que tous les cations métalliques possèdent une coordinence 8 (au lieu de 9) associée à une géométrie d'antiprisme à base carrée. Dans ce cas, on peut noter deux environnements différents pour les atomes de plutonium :

- Les Pu équatoriaux sont entourés de quatre atomes d'oxygène oxo/hydroxo et de quatre atomes d'oxygène carboxyle.
- Les Pu axiaux sont également reliés à quatre groupements oxo/hydroxo, mais aussi à quatre molécules d'eau.

Cette différence peut s'expliquer par des problèmes d'encombrements stériques suite à l'utilisation d'un ligand poly-carboxylate. En effet, chaque cluster est stabilisé par quatre molécules de ligand appelé DOTA (acide 1,4,7,10-tétraazacyclododécane-1,4,7,10-tétraacétique) qui coordinent les quatre cations du plan équatorial.



I.3 Divers assemblages polynucléaires d'actinides tétravalents

Il a été montré que les ligands de type carboxylate sont de bons complexants des actinides tétravalents, mais il existe également d'autres groupements pouvant jouer un rôle

similaire et potentiellement présents dans la nature. Parmi eux, nous recensons par exemple les phosphates, les sulfates, les nitrates, les groupements peroxy et carbonates.

Cette partie a donc pour objectif de recenser quelques assemblages polynucléaires dans lesquels les actinides tétravalents sont stabilisés par différents groupements. Un focus sera principalement fait sur les briques référencées à nucléarité élevée.

I.3.1 Thorium

Les carboxylates de thorium existent principalement sous la forme d'espèces monomériques. Ceci provient du fait que le thorium est un acide de Lewis moins fort que les autres actinides, le rendant moins sensible aux phénomènes d'hydrolyse et de condensation. Il a cependant été vu que les briques hexanucléaires possédant des ponts oxo et hydroxo sont assez communes^{46,56,65,67-69}. Knope *et al.* ont mis en évidence quatre composés contenant tous un cœur hydroxyde/oxyde avec huit atomes de thorium : $[\text{Th}_8\text{O}_4(\text{OH})_8]^{16+}$ et complexés par des groupements sélénates¹³⁷.

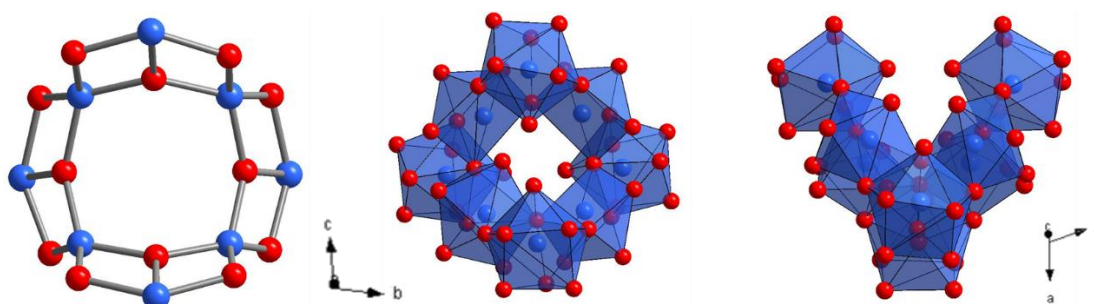


Figure I - 36 : Illustrations de la brique $[\text{Th}_8\text{O}_4(\text{OH})_8]$ avec son cœur oxo-hydroxo.

Ces composés ont été synthétisés en précipitant du nitrate de thorium avec de l'ammoniaque concentré, suivi d'un ajout d'acide sélénique et d'eau. Le mélange est chauffé ou non, avant d'être laissé à température ambiante pour permettre la cristallisation. Des cristaux incolores sont alors observés après des temps allant de quelques heures à plusieurs jours, selon le composé.

A ce jour, le plus grand assemblage polynucléaire à base de thorium reste le composé $[\text{Th}_{10}(\mu\text{-F}_{16})(\mu_3\text{-O}_4)(\mu_4\text{-O}_4)(\text{NH}_3)_{32}](\text{NO}_3)_8 \cdot 19,6\text{NH}_3$ obtenu par Woidy et Kraus¹³⁸. La présence de dix atomes de thorium au sein d'une seule unité est difficile à obtenir comme l'atteste le caractère unique de cette structure, mais également le type de synthèse employé. En effet, les auteurs sont partis d'un mélange UF_4 et $\text{K}_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$ dans lequel l'ammoniaque a été condensé à -78°C afin d'obtenir une solution incolore. Cette solution a ensuite été stockée à -40°C afin de générer des cristaux de ce composé. Cette unité peut être détaillée comme un cœur

hexamérique $[\text{Th}_6\text{O}_8]$ sur lequel quatre atomes de thorium viennent se fixer *via* les groupements μ_4 -oxo. La sphère de coordinence de tous ces cations métalliques est complétée par des atomes de fluor pontants ainsi que par des groupements ammoniacaux. Les auteurs définissent cette brique comme l'assemblage de quatre unités tétraédriques $[(\mu_4\text{-O})\text{Th}_4]^{14+}$.

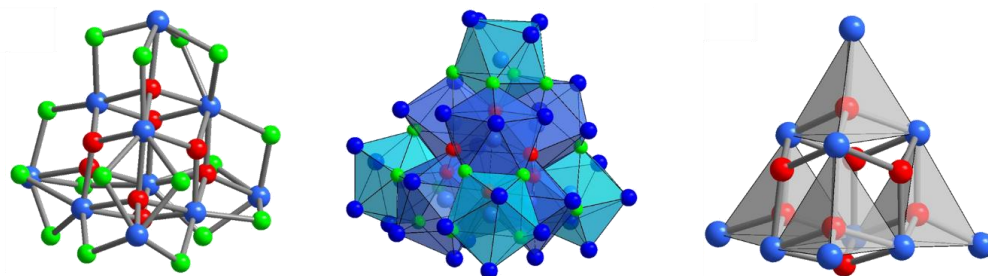


Figure I - 37 : Représentations de la brique $\{\text{Th}_{10}\}$ vue comme une brique hexamérique (bleu foncé) entourée de quatre atomes de thorium (bleu clair) (centre) ou comme quatre tétraèdres $\{\text{Th}_4\text{O}\}$ (droite).

I.3.2 Uranium

Les assemblages polynucléaires contenant des cations d'uranium tétravalent sont relativement nombreux et diversifiés. Comme présenté dans la partie I.2.2.2, l'utilisation des molécules de type carboxylate a permis d'isoler des unités contenant de deux à trente-huit atomes d'uranium. D'autres unités ont aussi été découvertes lors de l'utilisation de divers complexants.

Deux espèces possédant huit atomes d'uranium(IV) connectés par des atomes d'oxygène ont pu être isolées. La première a été obtenue en utilisant un dérivé de ferrocène, UCl_4 et du dichlorométhane¹³⁹. Il en résulte une brique stabilisée par 24 atomes de chlore pour huit atomes d'uranium composant l'unité. Cette dernière peut être considérée comme deux trimères d'uranium $[\text{U}_3(\mu_3\text{-O})]$ reliés entre eux par deux autres atomes d'uranium *via* deux espèces μ_4 -oxo. Deux groupements Cp^*py (tétraméthyl-5-(2-pyridyl)cyclopentadiène) assurent la stabilité du complexe en se fixant sur les deux atomes d'uranium extérieurs.

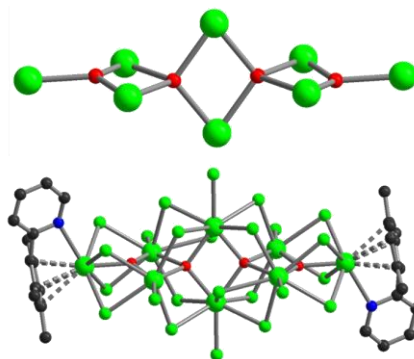


Figure I - 38 : Illustrations de l'arrangement des atomes d'uranium (haut) et de l'unité $\text{U}_8\text{Cl}_{24}\text{O}_4(\text{cp}^*\text{py})_2$ (bas). Atomes de U en vert (grosses sphères), Cl en vert (petites sphères), O en rouge, C en noir, et N en bleu.

Salmon *et al.* ont fait réagir un complexe $Zn(HL_4)$ ($H_4L=N,N'$ -bis(3-hydroxysalicylidene)-1,2-phenylenediamine) avec UCl_4 dans un rapport équimolaire, en présence de pyridine à 80°C et ont obtenu des cristaux oranges correspondant à un composé octanucléaire¹⁴⁰. Cette unité est très différente du composé précédent et peut être décrite comme l'assemblage de deux unités tétramériques perpendiculaires entre elles (en position *anti*) et connectées par des groupements μ_4 -oxo.

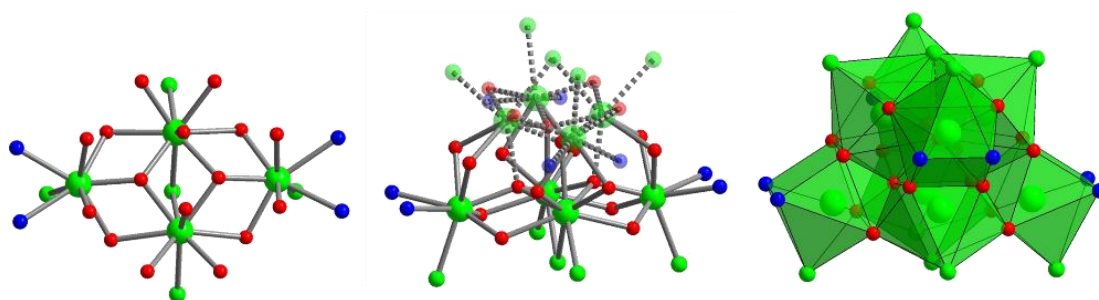


Figure I - 39 : (gauche) Vue d'une unité tétramérique ; (centre et droite) Vue de l'unité octanucléaire sans et avec les polyèdres. Atomes de U en vert (grosses sphères), Cl en vert (petites sphères), O en rouge, C en noir, et N en bleu.

Dans les deux cas, la formation de ces espèces est accidentelle et probablement due à la présence d'oxygène ou d'eau qui serait apparue au cours des chauffages relativement longs. Les auteurs expliquent qu'ils ont entrepris des essais en contrôlant ces paramètres sans jamais pouvoir recréer le complexe.

Des études sur l'uranium menées par le groupe de Mazzanti ont conduit à l'isolation de divers composés présentant une valence mixte U(IV)/U(V). Des unités tétra- et pentanucléaire ont été obtenues à partir d'un précurseur d'uranium U(V)¹⁴¹, tandis que des espèces possédant six et douze atomes d'uranium ont été synthétisées à partir d'une source d'uranium(IV)¹⁴².

Concernant l'espèce pentanucléaire, les calculs de bond valence ont permis d'établir correctement le degré d'oxydation de seulement trois atomes d'uranium sur les cinq indépendants. Cette situation laisse supposer une valence mixte délocalisée pour ces atomes.

La détermination de la valence des atomes d'uranium n'a pas posé de problème pour les autres espèces :

- L'unité tétranucléaire est relativement linéaire et se compose de deux U(V) situés aux extrémités et de deux U(IV) au centre.
- Trois unités hexanucléaires ont été synthétisées : une présentant uniquement des atomes d'U(IV), une seconde comptant deux U(IV) et quatre U(V) tandis que la dernière présente quatre U(IV) et deux U(V). Toutes ces unités s'organisent de la même façon.
- La brique dodécanucléaire compte dix U(IV) pour deux U(V).

Cette dernière brique est très différente du composé isolé par Falaise *et al.*¹⁰⁶ de par la présence d'une valence mixte, mais également de par l'organisation des atomes d'uranium. En effet, ici l'unité $\{U_{12}\}$ ne s'organise pas autour d'une brique hexamérique mais correspond à l'empilement de deux antiprismes à base carrée partageant une face, comme le montre la Figure I - 40.

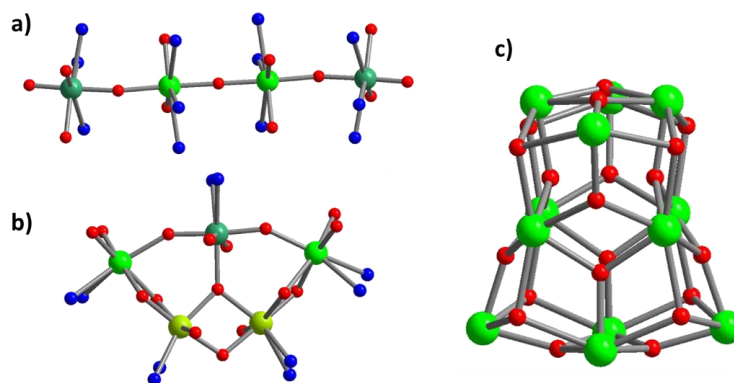


Figure I - 40 : a) Représentation de l'unité $\{U_4\}$, b) Représentation de l'unité $\{U_5\}$ et c) Représentation de l'unité $\{U_{12}\}$. U(V) en vert foncé, U(IV) en vert clair, U avec une valence non attribuée en vert olive.

I.3.3 Neptunium et plutonium

Les assemblages de neptunium ou de plutonium tétravalent sont relativement rares avec les groupements carboxylates, mais cela est aussi vrai pour les autres groupements complexants.

Une structure d'hydroxyde de neptunium(IV) a été mise en évidence par Cousson *et al.*¹⁴³ et s'organise en feuillet infinis formés de polyèdres $(Np_2(OH)_{10})^{2-}$ entre lesquels s'intercalent des espèces NH_4^+ . La plupart des autres composés polynucléaires de neptunium présente une valence mixte Np(IV)/Np(V)¹⁴⁴⁻¹⁴⁷.

La chimie du plutonium(IV) est quant à elle plus riche du fait qu'il présente un plus grand intérêt dans le cycle du combustible nucléaire. De manière surprenante, hormis les espèces où un groupement carboxylate est présent dans la structure, seules deux tailles d'assemblages polynucléaires ont été découvertes : avec deux ou trente-huit atomes de plutonium.

Les espèces dimériques sont au nombre de trois et la liaison entre les deux cations de plutonium diffère dans chaque cas, ainsi que les groupements complexants. On relève des ponts via les atomes d'oxygène issus de groupes hydroxyde¹⁴⁸, peroxyde¹⁴⁹ et oxime¹⁵⁰.

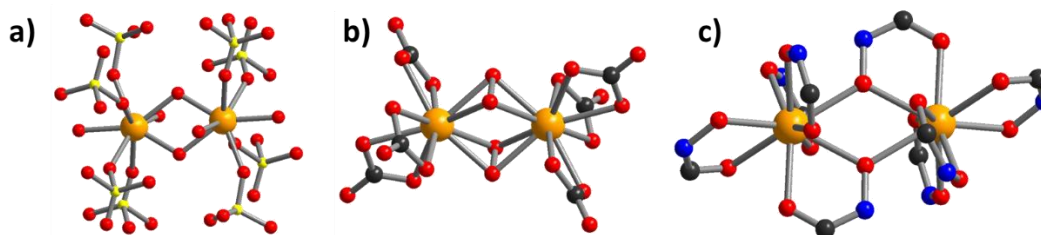


Figure I - 41 : Dimères de plutonium reliés entre eux par des ponts: a) hydroxo ; b) peroxy ; c) oxime.

Il est étonnant de constater que mis à part ces espèces dinucléaires et les espèces hexanucléaires mentionnées auparavant, le dernier type d'assemblage polynucléaire avec cet élément compte 38 atomes de plutonium. A ce jour, aucune brique de taille intermédiaire n'a jamais été isolée.

Deux composés présentant la brique $[\text{Pu}_{38}\text{O}_{56}]$ ont été isolés et présentent un environnement proche^{108,109}. Comme le poly-oxo cluster obtenu en 2013 par notre groupe avec l'uranium⁹⁸, ces motifs nanométriques sont formés d'un cœur de type fluorine $\{\text{Pu}_{14}\}$ autour duquel six tétramères $\{\text{Pu}_4\}$ viennent se fixer. Contrairement au composé à l'uranium, ces espèces sont stabilisées uniquement par des molécules d'eau et des ions chlorures. Comme le montre les formules générales $(\text{Li}_{14}[\text{Pu}_{38}\text{O}_{56}\text{Cl}_{54}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot n\text{H}_2\text{O})$ et $\text{Li}_2[\text{Pu}_{38}\text{O}_{56}\text{Cl}_{42}(\text{H}_2\text{O})_{20}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, c'est le rapport $\text{Cl}^-/\text{H}_2\text{O}$ qui diffère d'une structure à l'autre. La neutralisation de la charge de ces espèces s'effectue par la présence de cations Li^+ au sein de la structure.

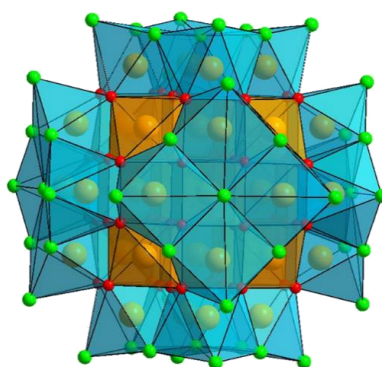


Figure I - 42 : Vue du composé $\text{Li}_{14}[\text{Pu}_{38}\text{O}_{56}\text{Cl}_{54}(\text{H}_2\text{O})_8]$ avec le cœur fluorine $\{\text{Pu}_{14}\}$ en orange et les tétramères $\{\text{Pu}_4\}$ en bleu.

Le premier composé a été obtenu grâce à une méthode relativement complexe. Une solution de plutonium et de peroxyde a été acidifiée par ajout d'acide nitrique, puis passée à travers une résine échangeuse d'anions. La solution obtenue est alors chauffée plusieurs fois avant d'y ajouter une solution de LiCl . Le mélange est ensuite laissé à température ambiante pour évaporation pendant environ un mois, afin de générer des cristaux rouges de cette phase.

Le second s'obtient plus facilement, à la suite de la recristallisation du premier dans un mélange HCl et LiCl.

I.4 Composés carboxylates hétéro-métalliques d'actinide(IV)

Au cours des différentes études réalisées avec les actinides et des ligands de type carboxylate, certaines équipes ont également ajouté divers métaux lors des synthèses. Dans certains cas, le métal est ajouté pour ses propriétés (rédox par exemple); dans d'autres situations, il s'agissait d'observer l'interaction de ce métal et d'un actinide dans un milieu défini, généralement pour une meilleure compréhension du comportement des radionucléides dans l'environnement.

I.4.1 Métaux des blocs p et d

Comme il a été mentionné dans la partie traitant du thorium, le premier composé hétéro-métallique avec cet actinide a été obtenu en 2006 et correspond à un mixte Mn(IV)/Th(IV) stabilisé par des groupements benzoates et nitrates⁶¹. Deux trimères de thorium sont reliés à des atomes de manganèse par des ponts oxo formant ainsi un large poly-oxo cluster contenant seize atomes métalliques. Il est intéressant de noter que le précurseur de manganèse était un complexe de Mn(III), alors que le composé final ne contient que du manganèse tétravalent. Ceci semble provenir d'une oxydation du Mn par l'action des nombreux groupements oxydes au sein de cette espèce.

Le groupe de T. Forbes s'est beaucoup intéressé à l'hydrolyse d'actinides en présence de différents métaux (aluminium et fer notamment), connus pour avoir des degrés d'hydrolyse élevés. Ceci a pour but de former des composés hétéro-métalliques susceptibles d'exister naturellement en milieu aqueux et ainsi augmenter nos connaissances sur ces espèces et sur leurs formations. L'aluminium a été choisi dans de nombreuses études de ce groupe comme hétéro-élément, car il a démontré sa capacité d'hydrolyse en formant des espèces de types « Keggin » contenant treize atomes d'aluminium, pouvant ensuite polymériser et former des composés plus gros (Al₂₆, Al₃₀ et Al₃₂)¹⁵¹⁻¹⁵⁴. L'utilisation de ligands organiques possédant à la fois des groupements O donneur (*via* les fonctions carboxylates) et N donneur, permet des complexations riches et stables avec les actinides, comme il a déjà été vu avec les dérivés de carboxylates de pyridine et pyrazine⁵³. L'équipe de T. Forbes s'est cependant concentrée sur des molécules dérivées de l'EDTA (acide éthylènediaminetétraacétique), car ils possèdent des

groupements azotés, mais aussi plusieurs bras carboxylates relativement souples capables d'encapsuler les métaux ou les clusters formés. Plusieurs espèces mixtes Th-Al ont pu être isolées^{49,64,155} et il est possible de les regrouper selon trois types: Th_2Al_6 , Th_2Al_8 et $\text{Th}_4\text{Al}_{10}$.

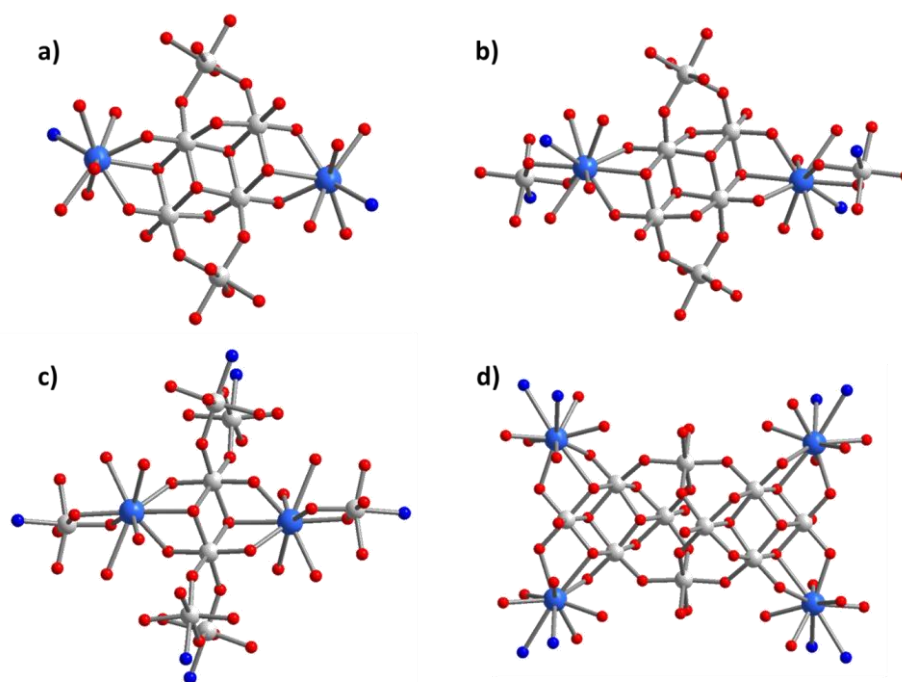


Figure I - 43 : a) Composé de type Th_2Al_6 ; b) Composé de type Th_2Al_8 ; c) Composé de type Th_2Al_8 présentant un cœur différent et d) Composé de type $\text{Th}_4\text{Al}_{10}$. Les molécules de ligands ont été omises pour plus de clarté.

Ces composés s'organisent de manière semblable. Ils se composent d'un cœur dense à base d'aluminium (six ou dix atomes) entouré de monomères de thorium ou de dimères Th/Al. Dans le cas des composés de type Th_2Al_8 , deux atomes d'aluminium supplémentaires viennent se fixer à la périphérie des atomes de thorium. Dans tous les cas, les molécules de ligands se fixent uniquement sur les cations externes de ces clusters, sauf dans le cas de l'un des deux composés de type Th_2Al_8 .

Le composé Th_2Al_8 obtenu avec le ligand DHPTA (acide 1,3-diamino-2-hydroxypropane, N,N,N',N'-tétraacétique) est quelque peu différent des autres composés Th-Al de la série, car deux molécules de ligands complexent quatre atomes d'aluminium qui constituent le cœur. Ce cœur $\{\text{Al}_6\}$ peut être décrit comme trois dimères reliés par des ponts oxo, alors que dans les autres composés Th_2Al_8 et les deux Th_2Al_6 , ce cœur se présente comme un tétramère d'aluminium sur lequel deux monomères viennent se fixer.

Ce groupe de recherche s'est également intéressé aux complexes à base de fer car ce dernier élément est très largement présent dans l'environnement. Il est ainsi important de déterminer son interaction en présence d'actinides. Suite à une étude montrant une forte liaison entre l'uranium(VI) et le fer(III) en présence de citrate¹⁵⁶, l'équipe de T. Forbes a obtenu divers

composés mixtes U(VI)-Fe/Al(III)¹⁵⁷, mais également deux composés présentant du thorium et du fer au sein de leurs structures⁶⁴.

Le premier de formule $[\text{ThFe}_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{dhpta})_2] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ est une unité trimérique, comprenant un atome de thorium et deux atomes de fer reliés par un pont μ_3 -oxo. Chaque cation métallique possède une molécule d'eau en position terminale et deux molécules de ligands viennent chacune ponter un atome de thorium et un atome de fer.

Le second composé a été obtenu avec l'acide citrique et contrairement à tous les autres composés présentés ci-dessus, il s'agit du seul où les unités sont reliées les unes aux autres *via* le ligand, pour former des chaînes infinies selon l'axe *a*. Chaque unité est constituée de deux atomes de thorium et deux atomes de fer reliés entre eux par des groupements oxo et des groupements alcools déprotonés.

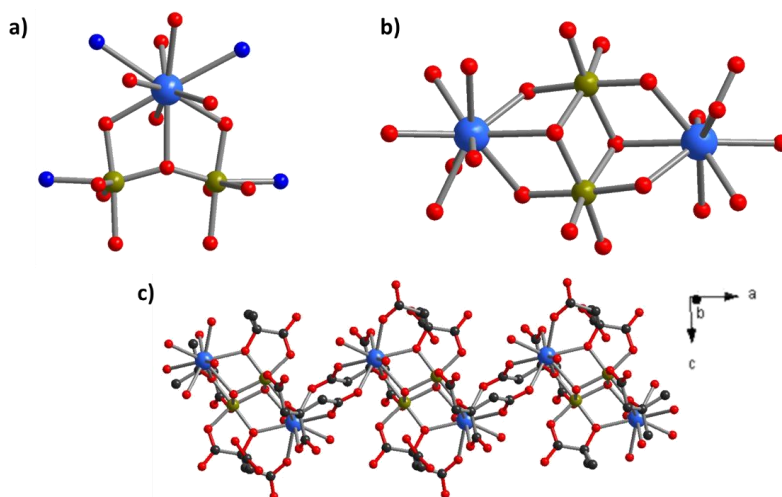


Figure I - 44 : a) Vue de l'unité ThFe_2 ; b) Vue de l'unité Th_2Fe_2 ; c) Chaines de Th_2Fe_2 reliées par les citrates.

Ces études montrent que le thorium est capable de s'assembler à des métaux tri- et tétravalent et de former des espèces stabilisées par des groupements carboxylates. Toute une série de mixtes Th-M(II) (M= Co, Ni et Zn) a été isolée grâce à l'utilisation de calixarène¹⁵⁸, mais seul un composé possède un groupe carboxylate au sein de la structure. De plus, cette fonctionnalité résulte de l'oxydation du solvant utilisé, le DMF, qui forme de l'acide formique et de la diméthylamine.

L'uranium est, quant à lui, un bon candidat pour se lier à des métaux de transition de basse valence. Plusieurs composés ont été rapportés en utilisant un précurseur d'oxalate d'uranium et de potassium^{76,77}. En 2000, Mortl *et al.* ont synthétisé un composé tridimensionnel dans lequel les ligands oxalates effectuent les connexions entre les atomes d'uranium et de manganèse⁷⁷. Il en résulte alors des canaux carrés selon l'axe *b* comme l'atteste la Figure I - 45, au sein desquels des atomes de potassium et des molécules d'eau sont localisés. Cinq ans plus

tard, Imaz *et al.* ont également réussi à former ce composé, mais également son analogue avec l'emploi de cadmium⁷⁶. Ils ont cependant mis en évidence une nouvelle architecture lorsque du magnésium a été utilisé. Le composé de formule $K_2Mg_2\{U_2(C_2O_4)\} \cdot 2H_2O$ s'organise autour d'une double chaîne infinie où les atomes d'uranium sont reliés par des ligands oxalates (Figure I - 45). D'autres molécules de ligands effectuent des ponts entre ces chaînes en se connectant à des atomes de manganèse et de potassium. Il en résulte des feuillets indépendants formés dans le plan (*bc*).

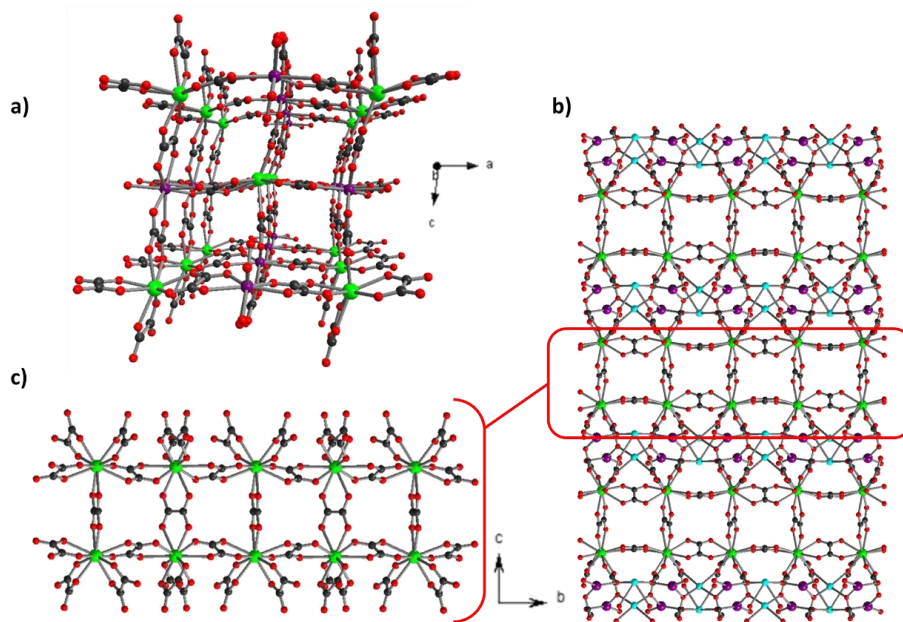


Figure I - 45 : a) Vue du réseau 3D au sein des composés U-Mn/Cd-ox ; b) Illustration d'un feuillet infini de $K_2Mg_2\{U_2(C_2O_4)\}$; c) Vue de la double chaîne d'uranium.

I.4.2 Métaux du bloc f

L'association d'un actinide tétravalent avec le même actinide, mais possédant un degré d'oxydation différent n'est pas très rare. Comme décrit dans la partie des assemblages polynucléaires d'uranium, des mixtes U(IV)/U(V) ont été rapportés. Il est cependant assez rare d'observer un composé carboxylate présentant un actinide avec un autre métal du bloc f.

En 2005, Arab-Chapelet *et al.* ont fait diffuser des solutions d'uranium et de lanthanide à travers des membranes de gel de silice imprégné d'acide oxalique. Divers cations mono-chargés et lanthanides ont été utilisés au cours de ces études^{78,79}. De nombreux composés ont été synthétisés grâce à cette méthode. On peut cependant les regrouper en deux types qui montrent qu'il s'agit de solutions solides au sein desquelles des atomes d'uranium ont été substitués par des atomes de lanthanides. Il en résulte deux séries de composés du type

$A_{2+x}U(IV)_{2-x}Ln(III)_x(C_2O_4)_5$ où A est un cation monochargé (Na^+ , $N_2H_5^+$ ou NH_4^+) et $A_xU(IV)_{1-x}Ln(III)_x(C_2O_4)_2(H_2O)$.

Concernant les carboxylates d'actinides mixtes, ils sont très peu nombreux mais relativement diversifiés car il existe des mixtes d'actinides tétravalents avec les degrés d'oxydation III, V et VI.

Les composés U(IV)-Pu(III) ont aussi été isolés grâce à l'utilisation du ligand oxalate¹⁵⁹ et présentent les mêmes topologies que les composés mixtes U(IV)-Ln(III) présentés ci-dessus. Ceci était prévisible au regard de la méthode identique de synthèse employée et des rayons ioniques des lanthanides(III) et du plutonium(III) assez proches.

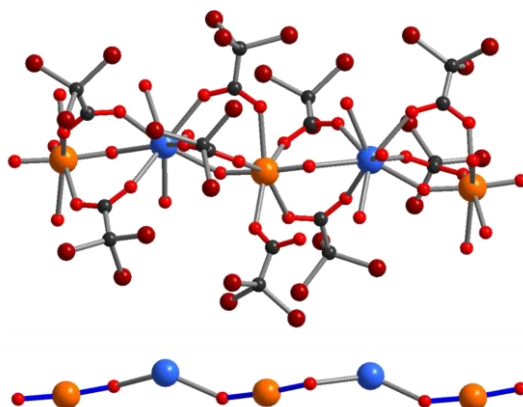


Figure I - 46 : Représentation de la chaîne $[An(NpO_2)(H_2O)_3(CBr_3COO)_5]$ (haut) et mise en évidence des interactions cation-cation (bas). Les liaisons en bleu correspondent aux liaisons π -yle du neptunium. Atomes de Np en orange, atomes de Th en bleu clair.

Charushnikova *et al.* ont mis en évidence deux analogues An(IV)-Np(V) (avec An = Th et Np)¹⁶⁰, stabilisés par des ligands tribromoacétates. Les actinides sont reliés entre eux *via* une interaction cation-cation mais aussi par les fonctions carboxylates pontantes. Des chaînes infinies sont alors formées avec une alternance Th(IV)-Np(V) comme le montre la Figure I - 46.

Une étude menée par Andreev *et al.* avait pour objectif de synthétiser un composé à base d'uranium(IV) en présence d'un poly-oxo-métallate (POM) de type Keggin et de dipicolinate (2,6-pyridine dicarboxylate noté dpa)¹⁶¹. Leur réaction a conduit à la formation de trois composés, dont deux uniquement à base d'uranium tétravalent. Le premier est stabilisé uniquement par le POM tandis que le second est stabilisé par le ligand dpa. Le troisième composé obtenu est celui d'intérêt dans cette partie, car il s'agit d'un mixte U(IV)/U(VI). Trois molécules de ligand complexent l'uranium tétravalent et l'une des pinces carboxylates de l'un des ligands pontent les deux centres métalliques. L'uranium(VI) est stabilisé par une seule molécule dpa et une molécule d'eau. Il en résulte une espèce moléculaire anionique de formule $(UO_2(H_2O)U(dpa)_4)^{2-}$ entre lesquelles des cations de potassium et des molécules de méthylimidazolium se placent afin de neutraliser le composé¹⁶¹. Très récemment, le groupe

d'Albrecht-Schmitt a mis en évidence deux composés de plutonium à valence mixte en employant le même ligand (dpa)¹³⁵ : $[\text{Pu}^{\text{III}}(\text{dpa})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Pu}^{\text{IV}}(\text{dpa})_3]$ et $\text{Pu}^{\text{III}}[\text{Pu}^{\text{IV}}(\text{dpa})_3\text{H}_{0,5}]_2$. Ces derniers ont été obtenus sous atmosphère contrôlée d'argon à partir d'un précurseur de plutonium trivalent dans des mélanges eau-éthanol.

Bibliographie

- (1) Ferguson, D. E.; Chetam, A.; McWherter, J. R. *ORNL Annual Report to Congress* **1962**.
- (2) Maher, K.; Bargar, J. R.; Brown, G. E. *Inorg. Chem* **2013**, 52 (7), 3510.
- (3) Walther, C.; Denecke, M. A. *Chem. Rev.* **2013**, 113, 995.
- (4) Kersting, A. B. *Inorg. Chem* **2013**, 52, 3533.
- (5) Morss, L. R.; Edelstein, N. M.; Fuger, J. *The Chemistry of the Actinides and Transactinide Elements (Vol 1-6)*; 2011.
- (6) Poinssot, C.; Geckeis, H. *Radionuclide behavior in the natural environment : Science implications and lessons for the nuclear industry*, Elsevier.; 2012.
- (7) Dreissig, I.; Weiss, S.; Hennig, C.; Bernhard, G.; Zänker, H. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2011**, 75 (2), 352.
- (8) Geckeis, H. *Geol. Soc. London, Spec. Publ.* **2004**, 236 (1), 529.
- (9) Geckeis, H.; Rabung, T.; Schafer, T. *Actin. Nanoparticle Res.* **2011**, 1.
- (10) Geckeis, H.; Grambow, B.; Loida, A.; Luckscheiter, B.; Smailos, E.; Quinones, J. *Radiochim. Acta* **1998**, 82, 123.
- (11) Grambow, B.; Smailos, E.; Geckeis, H.; Muller, R.; Hentschel, H. *Radiochim. Acta* **1996**, 74, 149.
- (12) Hennig, C.; Weiss, S.; Banerjee, D.; Brendler, E.; Honkimäki, V.; Cuello, G.; Ikeda-Ohno, A.; Scheinost, A. C.; Zänker, H. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2013**, 103, 197.
- (13) Husar, R.; Weiss, S.; Hennig, C.; Hübner, R.; Ikeda-Ohno, A.; Zänker, H. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, 49 (1), 665.
- (14) Kalmykov, S.; Zakharova, E.; Novikov, A.; Myasoedov, B.; Utsunomiya, S. *Actin. Nanoparticle Res.* **2011**, 361.
- (15) Renshaw, J. C.; Butchins, L. J. C.; Livens, F. R.; May, I.; Charnock, J. M.; Lloyd, J. R. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39 (15), 5657.
- (16) Sani, R. K.; Peyton, B. M.; Dohnalkova, A.; Amonette, J. E. *Environ. Sci. Technol.* **2005**,

- 39 (7), 2059.
- (17) Suzuki, Y.; Kelly, S. D.; Kemner, K. M.; Banfield, J. F. *Nature* **2002**, 419 (6903), 134.
- (18) Wall, J. D.; Krumholz, L. R. *Annu. Rev. Microbiol.* **2006**, 60, 149.
- (19) Walther, C.; Rothe, J.; Brendebach, B.; Fuss, M.; Altmaier, M.; Marquard, C. M.; Büchner, S.; Cho, H. R.; Yun, J. I.; Seibert, A. *Radiochim. Acta* **2009**, 97 (4-5), 199.
- (20) Yang, Y.; Wang, S.; Albrecht-schmitt, T. E. *Chem. Geol.* **2014**, 387, 59.
- (21) Zanker, H.; Hennig, C. *J. Contam. Hydrol.* **2014**, 157, 87.
- (22) Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85 (22), 3533.
- (23) Knope, K. E.; Soderholm, L. *Chem. Rev.* **2013**, 113 (2), 944.
- (24) Rothe, J.; Walther, C.; Brendebach, B.; Büchner, S.; Fuss, M.; Denecke, M. a; Geckeis, H. *J. Phys. Conf. Ser.* **2009**, 190 (NOVEMBER), 012188.
- (25) Bouby, M.; Geckeis, H.; Lützenkirchen, J.; Mihai, S.; Schäfer, T. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2011**, 75 (13), 3866.
- (26) Geckeis, H.; Rabung, T. *J. Contam. Hydrol.* **2008**, 102 (3-4), 187.
- (27) Hecker, S. *Actin. Res. Quaterly* **2000**, 2nd/3rd qu, 9.
- (28) Lee, S. Y.; Baik, M. I. N. H. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, 8409.
- (29) Loiseau, T.; Mihalcea, I.; Henry, N.; Volkringer, C. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 266-267 (1), 69.
- (30) Trabelsi, S.; Janke, A.; Hassler, R.; Zafeiropoulos, N. E.; Fornasieri, G.; Bocchini, S.; Rozes, L.; Stamm, M.; G??rard, J. F.; Sanchez, C. *Macromolecules* **2005**, 38 (14), 6068.
- (31) Kickelbick, G.; Feth, M. P.; Bertagnolli, H.; Moraru, B.; Trimmel, G.; Schubert, U. *Monatshefte fur Chemie* **2002**, 133 (6), 919.
- (32) Graziola, F.; Girardi, F.; Bauer, M.; Di Maggio, R.; Rovezzi, M.; Bertagnolli, H.; Sada, C.; Rossetto, G.; Gross, S. *Polymer (Guildf).* **2008**, 49 (20), 4332.
- (33) Korobkov, I.; Gambarotta, S.; Yap, G. P. A. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2003**, 42 (7), 814.
- (34) Jenkins, I. L.; Moore, F. H.; Waterman, M. J. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1965**, 27, 81.
- (35) Akhtar, B. Y. M. N.; Smith, A. J. *Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, 1361.
- (36) Ziegelgruber, K. L.; Knope, K. E.; Frisch, M.; Cahill, C. L. *J. Solid State Chem.* **2008**, 181 (2), 373.
- (37) Zhang, Y.; Bhadbhade, M.; Karatchevtseva, I.; Gao, J.; Price, J. R.; Lumpkin, G. R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 6170.
- (38) Andreev, G.; Budantseva, N.; Fedoseev, A.; Moisy, P. *Inorg. Chem.* **2011**, 50 (22), 11481.
- (39) Sokolov, M. N.; Gushchin, A. L.; Kovalenko, K. A.; Peresypkina, E. V.; Virovets, A. V;

- Sanchiz, J.; Fedin, V. P. *Inorg. Chem.* **2007**, 46 (6), 2115.
- (40) Ramaswamy, P.; Prabhu, R.; Natarajan, S. *Inorg. Chem.* **2010**, 49 (8), 7927.
- (41) Clavier, N.; Hingant, N.; Rivenet, M.; Obbade, S.; Dacheux, N.; Barr, N.; Abraham, F. *Inorg. Chem.* **2010**, 49 (10), 1921.
- (42) Thuéry, P. *Inorg. Chem.* **2011**, 50 (5), 1898.
- (43) Button, Z. E.; Higgins, J. A.; Suvova, M.; Geo, F.; Cloke, N.; Roe, S. M. *Dalt. Trans.* **2015**, 44, 2588.
- (44) Zhang, X. M. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249 (11-12), 1201.
- (45) Zhang, Y. J.; Collison, D.; Livens, F. R.; Powell, A. K.; Wocadlo, S.; Eccles, H. *Polyhedron* **2000**, 19 (14), 1757.
- (46) Zhang, Y.; Karatchevtseva, I.; Kadi, F.; Lu, K.; Yoon, B.; Price, J. R.; Li, F.; Lumpkin, G. R. *Polyhedron* **2015**, 87, 377.
- (47) Clavier, N.; Maynadié, J.; Mesbah, A.; Hidalgo, J.; Lauwerier, R.; Nkou Bouala, G. I.; Parrès-Maynadié, S.; Meyer, D.; Dacheux, N.; Podor, R. *J. Nucl. Mater.* **2017**, 487, 331.
- (48) Hauck, J. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1976**, 12 (13), 617.
- (49) Fairley, M.; Unruh, D. K.; Abeysinghe, S.; Forbes, T. Z. *Inorg. Chem* **2012**, 51, 9491.
- (50) Charushnikova, I. A.; Krot, N. N.; Makarenkov, V. I. *Radiochem* **2015**, 57 (3), 233.
- (51) Tamain, C.; Dumas, T.; Hennig, C.; Guilbaud, P. *Chem. - A Eur. J.* **2017**, 23, 6864.
- (52) Falaise, C.; Volkringer, C.; Loiseau, T. *Inorg. Chem. Commun.* **2014**, 39, 26.
- (53) Frisch, M.; Cahill, C. L. *Cryst. Growth Des.* **2008**, 8 (8), 2921.
- (54) Reger, D. L.; Leitner, A. P.; Smith, M. D. *Cryst. Growth Des.* **2016**, 16, 527.
- (55) Thuéry, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2014 (1), 58.
- (56) Falaise, C.; Charles, J. S.; Volkringer, C.; Loiseau, T. *Inorg. Chem.* **2015**, 54 (5), 2235.
- (57) Li, Y.; Weng, Z.; Wang, Y.; Chen, L.; Sheng, D.; Diwu, J.; Chai, Z.; Albrecht-schmitt, T. E.; Wang, S. *Dalt. Trans.* **2016**, 45, 918.
- (58) Li, Y.; Weng, Z.; Wang, Y.; Chen, L.; Sheng, D.; Liu, Y.; Diwu, J.; Chai, Z.; Albrecht-Schmitt, Thomas E. Wang, S. *Dalt. Trans.* **2015**, 44, 20867.
- (59) Zhang, Y.; Kadi, F.; Karatchevtseva, I.; Price, J. R.; Murphy, T.; Wuhler, R.; Li, F.; Lumpkin, G. R. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2015**, 82 (1), 163.
- (60) Johansson, G. *Acta Chem. Scand.* **1968**, 22, 389.
- (61) Mishra, A.; Abboud, K. A.; Christou, G. *Inorg. Chem.* **2006**, 45 (6), 2364.
- (62) Brese, N. E.; O'Keeffe, M. *Acta Crystallogr. Sect. B* **1991**, 47 (2), 192.
- (63) Mora, E.; Maria, L.; Biswas, B.; Santos, I. C.; Pe, J.; Cruz, A.; Carretas, J. M.; Marc, J.; Mazzanti, M. *Organometallics* **2013**, 32, 1409.

- (64) Unruh, D. K.; Groot, J. De; Fairley, M.; Libo, A.; Miller, S.; Forbes, T. Z. *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 1395.
- (65) Takao, S.; Takao, K.; Kraus, W.; Emmerling, F.; Scheinost, A. C.; Bernhard, G.; Hennig, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4 (32), 4771.
- (66) Knope, K. E.; Wilson, R. E.; Vasiliu, M.; Dixon, D. A.; Soderholm, L. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 9696.
- (67) Hennig, C.; Takao, S.; Takao, K.; Weiss, S.; Kraus, W.; Franziska, E.; Scheinost, A. C. *Dalt. Trans.* **2012**, 41, 12818.
- (68) Hu, Y.; Knope, K. E.; Skanthakumar, S.; Soderholm, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 4159.
- (69) Liang, L.; Zhang, R.; Zhao, J.; Liu, C.; Seik, N. *J. Solid State Chem.* **2016**, 243, 50.
- (70) Domingos, A.; Marçalo, J.; Marques, N.; de Matos, A. P. *Polyhedron* **1992**, 11 (5), 501.
- (71) Favas, M. C.; Kepert, D. L.; Patrick, J. M.; White, A. H. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1983**, No. 7, 571.
- (72) Hauck, J. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1976**, 12 (13), 617.
- (73) Jelenić, I.; Grdenić, D.; Bezjak, A. *Acta Crystallogr.* **1964**, 17 (6), 758.
- (74) Jenkins, I. L.; Moore, F. H.; Waterman, M. J. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1965**, 27, 81.
- (75) Spirlet, M. R.; Rebizant, J. R.; Kanellakopulos, B.; Dornberger, E. *Acta Crystallogr.* **1987**, C43, 19.
- (76) Imaz, I.; Bravic, G.; Sutter, J.-P. *Dalt. Trans.* **2005**, No. 16, 2681.
- (77) Mortl, K. P.; Sutter, J.; Golhen, S.; Ouahab, L.; Kahn, O. *Inorg. Chem.* **2000**, 39 (8), 1626.
- (78) Chapelet-arab, B.; Nowogrocki, G.; Abraham, F.; Grandjean, S. *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 3046.
- (79) Chapelet-arab, B.; Nowogrocki, G.; Abraham, F.; Grandjean, S. *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 3055.
- (80) Duvieubourg-Garela, L.; Vigier, N.; Abraham, F.; Grandjean, S. *J. Solid State Chem.* **2008**, 181 (8), 1899.
- (81) Zhang, Y. J.; Collison, D.; Livens, F. R.; Powell, A. K.; Wocadlo, S.; Eccles, H. *Polyhedron* **2000**, 19 (14), 1757.
- (82) Sbrignadello, G.; Tomat, G.; Battiston, G.; Vigato, P. A. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, 40, 1647.
- (83) Alcock, N. W.; Kemp, T. J.; Sostero, S.; Traverso, O. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1980**, 1182.
- (84) Jiang, Y.-S.; Bi, M.-H.; Li, G.-D.; Chen, J.-S. *Chem. J. chinese Univ.* **2006**, 27 (11),

- 2005.
- (85) Baracco, L.; Bombieri, G. *Inorg Nucl. Chem. Lett.* **1974**, *10*, 1045.
- (86) Haddad, S. F.; Al-Far, R. H.; Ahmed, F. R. *Acta Crystallogr., Sect. C* **1987**, *43*, 453.
- (87) Spirlet, M.; Rebizant, J. *Inorg. Chem.* **1984**, *23* (9), 359.
- (88) Platzek, J.; Blaszkiewicz, P.; Gries, H.; Luger, P.; Michl, G.; Müller-Fahrnow, A.; Radüchel, B.; Sülzle, D. *Inorg. Chem.* **1997**, *36* (26), 6086.
- (89) Natrajan, L. S. *Dalt. Trans.* **2012**, *41* (42), 12993.
- (90) Falaise, C. Polymères de coordination : utilisation de matrices poreuses de type MOF pour la capture des radionucléides et cristalochimie des carboxylates d'actinides légers (Th, U) tétravalents, Thèse de doctorat de l'université de Lille, 2014.
- (91) Biswas, B.; Mougél, V.; Pécaut, J.; Mazzanti, M. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50* (25), 5745.
- (92) Brianese, N.; Casellato, U.; Ossola, F.; Porchia, M.; Rossetto, G.; Zanella, P.; Graziani, R. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *365* (3), 223.
- (93) Calderazzo, F.; Dell'Amico, G.; Pasquali, M.; Perego, G. *Inorg. Chem.* **1978**, *17* (2), 474.
- (94) Charpin, P.; Folcher, G.; Nierlich, M.; Lance, M.; Vigner, D.; Navaza, A.; de Rango, C. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1990**, *46* (10), 1778.
- (95) Chatelain, L.; White, S.; Scopelliti, R.; Mazzanti, M. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55* (46), 14325.
- (96) Falaise, C.; Neal, H. A.; Nyman, M. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (11), 6591.
- (97) Falaise, C.; Volkringer, C.; Loiseau, T. *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 3225.
- (98) Falaise, C.; Volkringer, C.; Vigier, J. F.; Beaurain, A.; Roussel, P.; Rabu, P.; Loiseau, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (42), 15678.
- (99) Falaise, C.; Volkringer, C.; Vigier, J. F.; Henry, N.; Beaurain, A.; Loiseau, T. *Chem. - A Eur. J.* **2013**, *19* (17), 5324.
- (100) Mougél, V.; Biswas, B.; Pécaut, J.; Mazzanti, M. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (45), 8648.
- (101) Rebizant, J.; Spirlet, M. R.; Apostolidis, C.; Kanellakopulos, B. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1992**, *48* (3), 452.
- (102) Volkringer, C.; Mihalcea, I.; Vigier, J. F.; Beaurain, A.; Visseaux, M.; Loiseau, T. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (23), 11865.
- (103) Ok, K. M.; Sung, J.; Hu, G.; Jacobs, R. M. J.; Hare, D. O. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (12), 3762.
- (104) Volkringer, C.; Popov, D.; Loiseau, T.; Guillou, N.; Ferey, G.; Haouas, M.; Taulelle, F.;

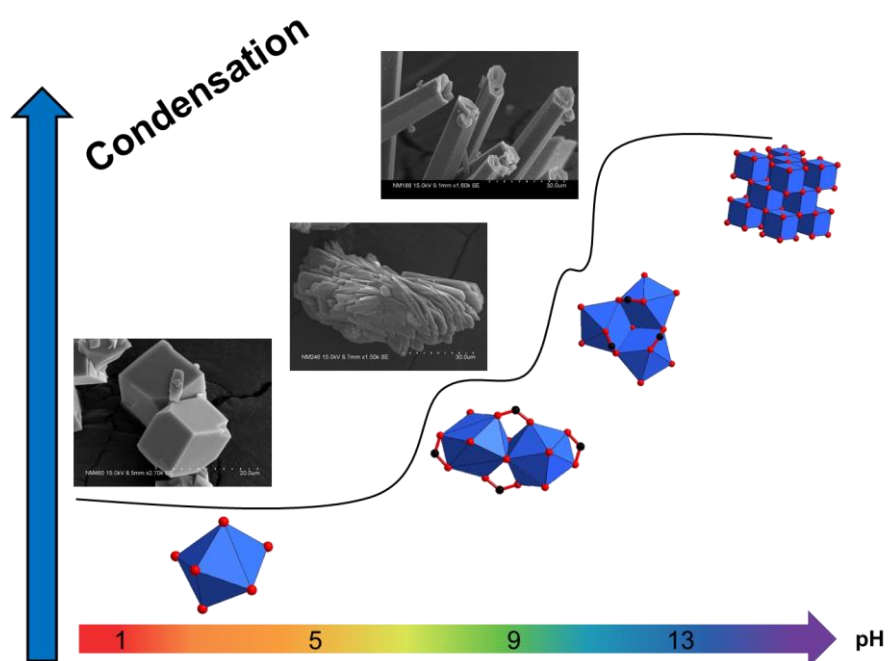
-
- Mellot-Draznieks, C.; Burghammer, M.; Riekel, C. *Nat. Mater.* **2007**, 6 (10), 760.
- (105) Tamain, C.; Dumas, T.; Guillaumont, D.; Hennig, C.; Guilbaud, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 3536.
- (106) Falaise, C.; Volkringer, C.; Hennig, C.; Loiseau, T. *Chem. - A Eur. J.* **2015**, 21 (46), 16654.
- (107) Qiu, J.; Burns, P. C. *Chem. Rev.* **2013**, 113 (2), 1097.
- (108) Soderholm, L.; Almond, P. M.; Skanthakumar, S.; Wilson, R. E.; Burns, P. C. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, 47 (2), 298.
- (109) Wilson, R. E.; Skanthakumar, S.; Soderholm, L. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, 50 (47), 11234.
- (110) Andreev, G. B.; Budantseva, N. A.; Tananaev, I. G.; Myasoedov, B. F. *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, 11 (7), 802.
- (111) Grigor'ev, M. .; Charushnikova, I. A.; Krot, N. .; Yanovsky, A. I.; Struchkov, Y. T. *Radiochem* **1997**, 39 (5), 420.
- (112) Falaise, C.; Delille, J.; Volkringer, C.; Loiseau, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2015 (17), 2813.
- (113) Takao, K.; Takao, S.; Scheinost, A. C.; Bernhard, G.; Hennig, C. *Inorg. Chem.* **2012**, 51 (3), 1336.
- (114) Sullivan, J. C.; Hindman, J. C.; Zielen, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83 (16), 3373.
- (115) Charushnikova, I. A.; Krot, N. N.; Starikova, Z. A. *Radiochim. Acta* **2007**, 95 (9), 495.
- (116) Bean, A. C.; Garcia, E.; Scott, B. L.; Runde, W. *Inorg. Chem* **2004**, 43 (20), 6145.
- (117) Copping, R.; Mougél, V.; Den Auwer, C.; Berthon, C.; Moisy, P.; Mazzanti, M. *Dalt. Trans.* **2012**, 41 (36), 10900.
- (118) Cousson, A.; Dabos, S.; Abazli, H.; Nectoux, F.; Pages, M.; Choppin, G. *J. Less-Common Met.* **1984**, 99 (2), 233.
- (119) Budantseva, B. N. A.; Andreev, G. B.; Fedoseev, A. M.; Antipin, M. Y.; Krupa, J. *Radiochim. Acta* **2006**, 74, 69.
- (120) Andreev, G. B.; Antipin, M. Y.; Budantseva, N. A.; Krot, N. N. *Russ. J. Coord. Chem.* **2005**, 31 (11), 800.
- (121) Charushnikova, I. A.; Krot, N. N.; Starikova, Z. A. *Radiochem* **2001**, 43 (5), 492.
- (122) Grigorev, M. S.; Antipin, M. Y.; Krot, N. N. *Radiochem* **2006**, 48 (1), 6.
- (123) Charushnikova, I. A.; Krot, N. N.; Makarenkov, V. I. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 7611.
- (124) Charushnikova, I. A.; Krot, N. N.; Starikova, Z. A. *Radiochem* **2001**, 43 (5), 496.
- (125) Nectoux, F.; Abazli, H.; Jové, J.; Cousson, A.; Pages, M. *J. Less-Common Met.* **1984**,

- 97, 1.
- (126) Charushnikova, I. A.; Grigoriev, M. S.; Krot, N. N. *Radiochim. Acta* **2011**, 99 (4), 197.
- (127) Sokolova, M. N.; Bessonov, a. a.; Fedoseev, a. M. *Radiochem* **2012**, 54 (4), 341.
- (128) Serezhkin, V. N.; Grigor, M. S.; Abdul, A. R.; Fedoseev, A. M.; Serezhkina, L. B. *Kristallografiya* **2015**, 60 (6), 906.
- (129) Charushnikova, I. A.; Grigor'ev, M. S.; Krot, N. N. *Radiochem* **2010**, 52 (2), 138.
- (130) Grigoriev, S. M.; Antipin, M. Y.; Krot, N. N.; Bessonov, A. A. *Radiochim. Acta* **2004**, 409, 405.
- (131) Ikeda-Ohno, A.; Shahin, L. M.; Howard, D. L.; Collins, R. N.; Payne, T. E.; Johansen, M. P. *Environ. Sci. Technol.* **2016**, 50 (17), 9098.
- (132) Saito-Kokubu, Y.; Esaka, F.; Yasuda, K.; Magara, M.; Miyamoto, Y.; Sakurai, S.; Usuda, S.; Yamazaki, H.; Yoshikawa, S.; Nagaoka, S. *Appl. Radiat. Isot.* **2007**, 65 (4), 465.
- (133) Runde, W.; Brodnax, L. F.; Goff, G.; Bean, A. C.; Scott, B. L. *Inorg. Chem.* **2009**, 127, 5967.
- (134) Grigoriev, M. S.; Krot, N. N.; Bessonov, A. A.; Lyssenko, K. A. *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **2006**, 62 (11), m2889.
- (135) Cary, S. K.; Galley, S. S.; Marsh, M. L.; Hobart, D. L.; Baumbach, R. E.; Cross, J. N.; Stritzinger, J. T.; Polinski, M. J.; Maron, L.; Albrecht-Schmitt, T. E. *Nat. Chem.* **2017**, 9 (May), 856.
- (136) Knope, K. E.; Soderholm, L. *Inorg. Chem.* **2013**, 6, 6770.
- (137) Knope, K. E.; Vasiliu, M.; Dixon, D. A.; Soderholm, L. *Inorg. Chem.* **2012**, 51 (7), 4239.
- (138) Woody, P.; Kraus, F. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2014**, 640 (8-9), 1547.
- (139) Moisan, L.; Le Borgne, T.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **2002**, 58 (2).
- (140) Salmon, L.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Polyhedron* **2004**, 23 (4), 623.
- (141) Mougél, V.; Pécaut, J.; Mazzanti, M. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 868.
- (142) Nocton, G.; Burdet, F.; Pécaut, J.; Mazzanti, M. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, 46 (40), 7574.
- (143) Cousson, A.; Abazli, H.; Nectoux, F.; Jové, J.; Pages, M. *J. Less-Common Met.* **1986**, 121, 405.
- (144) Charushnikova, I. A.; Fedoseev, A. M. *Radiochem* **2014**, 56 (1), 1.
- (145) Charushnikova, I.; Bossé, E.; Guillaumont, D.; Moisy, P. *Inorg. Chem.* **2010**, 49 (5), 2077.

- (146) Jin, G. B. *Inorg. Chem.* **2013**, 52 (21), 12317.
- (147) Almond, P. M.; Sykora, R. E.; Skanthakumar, S.; Soderholm, L.; Albrecht-Schmitt, T. E. *Inorg. Chem.* **2004**, 43 (3), 958.
- (148) Wester, D. W. *Inorg. Chem.* **1982**, 3382.
- (149) Runde, W.; Brodnax, L. F.; Goff, G. S.; Peper, S. M.; Taw, L.; Scott, B. L. *Chem. Commun.* **2007**, 2, 1728.
- (150) Silver, M. A.; Cary, S. K.; Stritzinger, J. T.; Parker, T. G.; Maron, L.; Albrecht-Schmitt, T. E. *Inorg. Chem.* **2016**, 55 (11), 5092.
- (151) Abeysinghe, S.; Unruh, D. K.; Forbes, T. Z. *Cryst. Growth Des.* **2012**, 12 (4), 2044.
- (152) Allouche, L.; Gerardin, C.; Loiseau, T.; Ferey, G.; Taulelle, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 3947 (9), 1232.
- (153) Rowsell, J.; Nazar, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122 (15), 3777.
- (154) Sun, Z.; Wang, H.; Tong, H.; Sun, S. *Inorg. Chem.* **2011**, 50 (2), 559.
- (155) Fairley, M.; Unruh, D. K.; Donovan, A.; Abeysinghe, S.; Forbes, T. Z. *Dalt. Trans.* **2013**, 42, 13706.
- (156) Dodge, C.; Francis, A. *Radiochim. Acta* **2003**, 91 (9), 525.
- (157) Basile, M.; Unruh, D. K.; Johns, A.; Flores, E.; Forbes, T. Z. *Dalt. Trans.* **2015**, 44, 2597.
- (158) Du, S.-C.; Tan, H.-Q.; Bi, Y.-F.; Yu, Y.; Wu-Ping, L. *Chinese J. Inorg. Chem.* **2014**, 30 (4), 749.
- (159) Tamain, C.; Chapalet, B. A.; Rivenet, M.; Abraham, F.; Caraballo, R.; Grandjean, S. *Inorg. Chem.* **2013**, 52 (4941).
- (160) Charushnikova, I. A.; Krot, N. N.; Grigor'ev, M. S. *Radiochem* **2014**, 56 (5), 468.
- (161) Andreev, G.; Budantseva, N.; Tananaev, I.; Myasoedov, B. *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, 13 (5), 577.

Chapitre II

Cristallochimie des carboxylates de thorium



II. Cristallochimie des carboxylates de thorium

Au cours de sa thèse, Clément Falaise (déc. 2014, Université de Lille1) avait étudié la réactivité du thorium avec l'acide benzoïque dans le THF, en vue de synthétiser le cluster poly-oxo $\{\text{Th}_{38}\}^1$, et avec l'acide téréphthalique dans le mélange eau/DMF, dans le but d'obtenir un composé MOF de type UiO-66². Cette étude a donné lieu à l'identification de différents composés (dont l'analogue de type UiO-66), mais l'espèce moléculaire $\{\text{Th}_{38}\}$ n'a pas été isolée. Dans le but d'enrichir nos connaissances sur la chimie du thorium, d'autres dérivés aromatiques d'acide benzoïque ont été employés en présence d'un sel de thorium. L'acide trimésique (acide 1,3,5 benzène-tricarboxylique, noté H_3btc) est bien connu pour former des réseaux poreux organisés avec différents métaux, dont un a été isolé avec l'uranium³. L'acide phtalique (acide 1,2 benzène-dicarboxylique, noté H_2bdc) et l'acide mellitique (acide 1,2,3,4,5,6-benzène-hexacarboxylique, noté H_6mel) sont deux molécules présentes dans les sols. L'acide phtalique et ses dérivés se retrouvent comme polluants dans l'environnement^{4,5}. L'acide mellitique a été découvert en présence d'aluminium au sein de la mellite, minéral de formule $\text{Al}_2(\text{mel})\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ^{6,7}. Il est aussi le produit final de l'oxydation de charbons ou de noir de carbone^{8,9}.

Ces acides carboxyliques aromatiques ont retenu notre attention et leurs utilisations en association avec le cation thorium(IV) fait l'objet de ce chapitre. Dans un premier temps, nous présenterons les travaux avec l'acide trimésique. Avec ce dernier, des synthèses ont été réalisées dans différentes conditions en jouant sur la nature du solvant, le temps de réaction, la concentration des réactifs, le pH... Dans une seconde partie, nous relaterons nos essais entrepris avec les acides phtalique et mellitique. Avec ces acides, des résultats ont également été obtenus avec l'uranium(IV) et le neptunium(IV) et seront discutés dans le chapitre III.

II.1 Cristallochimie des trimésates de thorium

L'acide trimésique (noté H_3btc) correspond à une molécule tritopique, caractérisée par la présence des trois fonctions carboxylates également réparties autour du cycle benzénique, permettant à ce ligand de connecter plusieurs cations métalliques favorisant la formation de réseaux organisés. Des cations de tailles et de charges différentes ont été utilisés avec cet acide et les résultats obtenus ont mis en évidence la capacité de ce ligand à générer des architectures poreuses. Divers composés de type Metal-Organic Framework (MOF) ont ainsi été décrits dans

la littérature : le HKUST-1¹⁰ à base de Cu²⁺, le MIL-110¹¹ à base d'Al³⁺ et le MOF-808¹² avec le Zr⁴⁺. Concernant les actinides, notre groupe a réussi à isoler un trimère d'uranium tétravalent³ pour lequel les ligands assurent la cohésion structurale entre les centres uranium, en formant un système poreux de tunnels en nid d'abeille. Avec les actinides tétravalents, il est important de noter qu'un seul composé a pu être isolé.

Cette chimie très riche offerte par l'acide trimésique, nous a incités à exploiter ce ligand avec le thorium. Au cours de cette partie, nous avons confirmé que cet acide présente une très bonne capacité de complexation dans diverses conditions de synthèse. En effet, quatre nouveaux composés ont été obtenus dans le solvant DMF (N',N'-diméthylformamide), tandis que trois autres apparaissent en milieu aqueux. Cette étude a fait l'objet d'une publication dans *Crystal Growth & Design* en 2016¹³. Le mode de préparation et les caractérisations structurales de six composés sont décrits dans les différents paragraphes suivants. Un de ces solides est observé à la fois dans le solvant DMF et l'eau.

II.1.1 Le composé [Th₃O(btc)₃(OH)(H₂O)₂]·2,9DMF·1,5H₂O (Th-btc-I)

II.1.1.1 Synthèse du composé [Th₃O(btc)₃(OH)(H₂O)₂]·2,9DMF·1,5H₂O

L'obtention de cette phase (notée Th-btc-I) s'est révélée assez difficile car de simples modifications du protocole de synthèse engendrent généralement l'apparition d'une phase amorphe et parfois la présence d'autres composés. Le facteur temps est sûrement le paramètre le plus important. En effet, des essais ont été réalisés sur des temps plus courts (20h environ) et plus longs (30h environ) et les composés obtenus se sont tous révélés être amorphes. Les conditions expérimentales ayant permis l'obtention de monocristaux de la phase Th-btc-I, avec des tailles suffisantes pour être analysés par diffraction des rayons-X sur monocristal sont les suivantes : 200 mg (0,35 mmol) de Th(NO₃)₄·5H₂O et 80 mg (0,38 mmol) d'acide trimésique sont dissous dans 4 mL (51,8 mmol) de DMF. Ce mélange est placé dans une cellule en téflon de 23mL (type Parr), elle-même encastree dans un autoclave hydrothermal. Ce système clos est alors chauffé dans une étuve à 150°C pendant 24h, avant d'être refroidi à température ambiante. Une filtration suivie d'un lavage avec le DMF sont alors réalisés pour récupérer le composé cristallisé.

Ce protocole de synthèse permet d'obtenir le produit pur. La loupe binoculaire et l'analyse MEB de celui-ci révèlent que le composé Th-btc-I cristallise sous la forme de baguettes à section hexagonale (Figure II - 1). La présence de petites sphères est parfois observée, sans laisser de signature par analyse par diffraction des rayons-X.

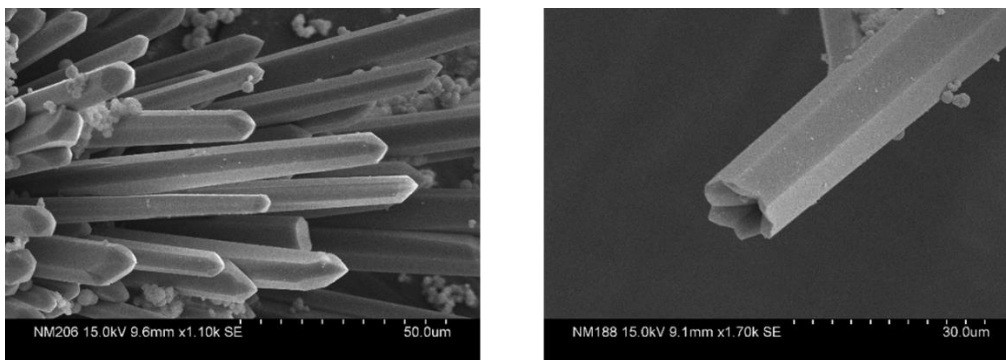


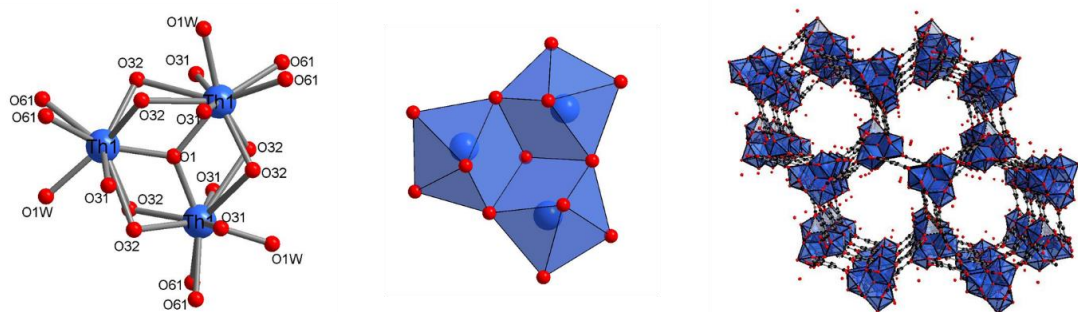
Figure II - 1 : Images MEB du composé Th-btc-I.

II.1.1.2 Description structurale du composé $[Th_3O(btc)_3(OH)(H_2O)_2] \cdot 2,9DMF \cdot 1,5H_2O$

La structure cristalline de la phase $[Th_3O(btc)_3(OH)(H_2O)_2] \cdot 2,9DMF \cdot 1,5H_2O$ a été déterminée en utilisant un diffractomètre monocristal Bruker APEX2 DUO muni d'une micro-source à base de molybdène ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Les données cristallographiques indiquent que ce composé cristallise dans un réseau hexagonal (groupe d'espace $P6_3/m$; n° 176) avec les paramètres de maille suivants : $a = 18,4448(6) \text{ \AA}$, $c = 9,8084(3) \text{ \AA}$ et $V = 2889,9(2) \text{ \AA}^3$. Les données cristallographiques complètes sont regroupées en annexes.

Ce composé, possédant des unités trimériques, est isotype à celui obtenu avec l'uranium(IV) en 2011 par notre groupe³. Ces atomes de thorium sont reliés entre eux par un pont μ_3 -oxo. Cette structure est un réseau 3D formé par de larges tunnels hexagonaux. Ce type d'architecture avait déjà été observé avec le thorium et le ligand trimésate par le groupe de O'Hare¹⁴ en 2008. Cependant, l'emploi d'acide fluorhydrique lors de la synthèse avait conduit à la formation d'un trimère possédant un atome de fluor pontant.

Les atomes de thorium en coordinence 10 n'occupent qu'un seul site cristallographique au sein de cette structure. Chaque thorium est lié à huit atomes d'oxygène provenant des bras carboxylates du ligand, à un atome d'oxygène terminal ainsi qu'à un dernier atome d'oxygène (O1) pontant les trois atomes de thorium de l'unité.

Figure II - 2 : Illustration de l'espèce trimérique $\{Th_3O\}$ (gauche et centre) et de la structure en nid d'abeille (droite).

L'oxygène terminal est associé à une molécule d'eau (distance Th-O1w = 2,394(8) Å), en bon accord avec les calculs de bond valence¹⁵ (0,54 ; valeur attendue pour une molécule d'eau : 0,4). Cependant, il est nécessaire d'amener une charge négative pour assurer l'électroneutralité de l'assemblage. C'est la raison pour laquelle une occupation partielle OH / H₂O pour ce site terminal est envisagée. L'atome d'oxygène pontant possède une courte distance Th-O (Th1 – O1 = 2,2571(3) Å) et confirme son caractère μ_3 -oxo.

Ces unités trinuécléaires {Th₃(μ_3 -O)} sont entourées de neuf groupements carboxylates provenant de neuf molécules différentes. Trois d'entre eux chélatent chacun un atome de thorium et sont orientés perpendiculairement au plan formé par le trimère. Les six autres sont également répartis sur les deux faces du trimère et chaque pince connecte deux atomes de thorium par un mode de complexation chélatant pontant. Les liaisons Th-O_C varient entre 2,487(5) et 2,511(4) Å. Il en résulte alors la formation d'un réseau en forme de nid d'abeille avec la présence de canaux selon l'axe *c*, dont le diamètre est proche de 11 Å (considérant un rayon ionique de 1,35 Å pour l'oxygène). Ces tunnels sont partiellement occupés par des molécules d'eau libres, comme le révèle les données cristallographiques, mais aussi par des molécules de DMF. Afin de déterminer quantitativement le nombre de molécules d'eau et de DMF libres, des analyses chimiques ont été réalisées. Le Tableau II - 1 suivant permet de comparer les résultats obtenus avec les valeurs théoriques de la stœchiométrie proposée.

Tableau II - 1 : Comparaisons des taux massiques de carbone, d'hydrogène et d'azote.

Composé Th-btc-I	Obs. C%	Obs. H%	Obs. N%	Calc. C%	Calc. H%	Calc. N%
[Th ₃ O(btc) ₃ (OH)(H ₂ O) ₂]·2,9DMF·1,5H ₂ O	25,51	2,933	2,44	26,06	2,27	2,47

Les nombres de molécules libres sont assez similaires de celles trouvées au sein du composé à base d'uranium. En effet, les auteurs ont pu déterminer qu'il existait respectivement 2,5 et 1,5 molécules de DMF et d'eau par unité {U₃O}. La différence entre les composés à base d'uranium et de thorium se trouve au niveau du protocole de synthèse. En effet malgré plusieurs tentatives, il s'est avéré qu'une source d'uranium tétravalent n'a jamais permis d'obtenir ce composé. Un précurseur d'uranium(III) a alors été utilisé avec une quantité contrôlée d'eau afin d'oxyder et condenser le métal *in situ* pouvant ainsi mener à la formation du produit désiré.

II.1.1.3 Analyse IR du composé $[Th_3O(btc)_3(OH)(H_2O)_2] \cdot 2,9DMF \cdot 1,5H_2O$

Le spectre infrarouge du composé $[Th_3O(btc)_3(OH)(H_2O)_2] \cdot 2,9DMF \cdot 1,5H_2O$ (Th-btc-I) confirme la présence de molécules de solvant. En effet, une large bande centrée aux alentours de 3200 cm^{-1} indique l'existence de molécules d'eau, et le DMF est observable grâce aux bandes $\nu_{C=O}$ à 1649 cm^{-1} et $\nu_{O=C-H}$ à 2933 cm^{-1} .

Les pics à 1614 cm^{-1} ($\nu_{C=O\text{ as}}$) et 1377 cm^{-1} ($\nu_{C=O\text{ sym}}$) sont attribués aux fonctions carboxylates liées au thorium. L'absence de pics vers 1720 cm^{-1} , caractéristiques des fonctions carboxyliques non liées ($\nu_{C=O}$), confirme que l'acide trimésique libre n'est pas piégé dans les pores. D'autres modes de vibrations du ligand sont également identifiés : à 3072 cm^{-1} (ν_{C-H} du cycle benzénique) et dans la gamme $1560\text{--}1440\text{ cm}^{-1}$ (ν_{C-C}).

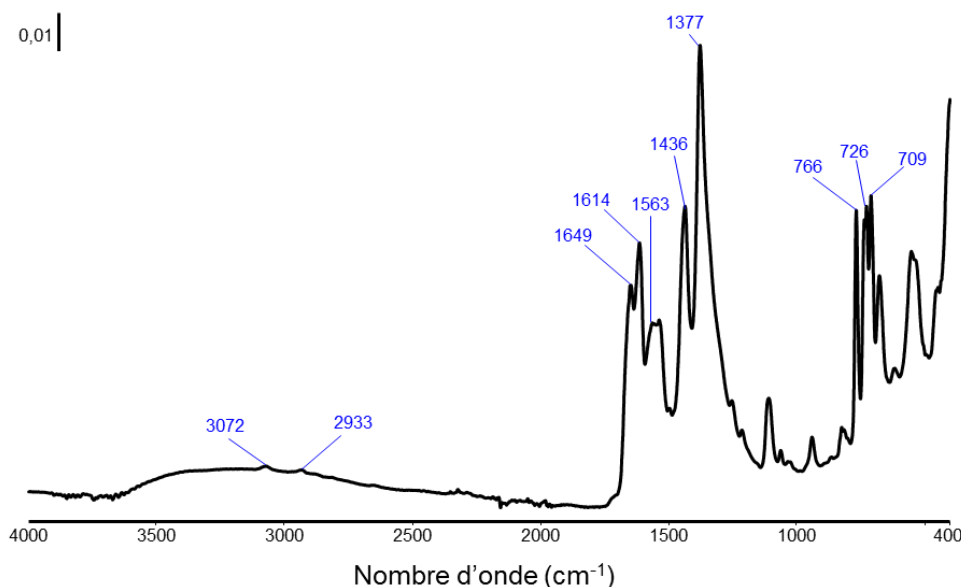


Figure II - 3 : Spectre infrarouge du composé Th-btc-I.

II.1.1.4 Analyses thermiques du composé $[Th_3O(btc)_3(OH)(H_2O)_2] \cdot 2,9DMF \cdot 1,5H_2O$

L'analyse thermogravimétrique du composé Th-btc-I réalisée sous air montre une première perte de masse entre 20 °C et 100 °C . Elle correspond à la désorption des molécules d'eau présentes au sein des pores (obs : 6,2%, calc : 3,6%). La perte des molécules de DMF est beaucoup moins nette, mais elle pourrait se terminer vers 400 °C (obs : 24,8%, calc : 12,8%). A cette température, les premières décompositions du ligand trimésique apparaissent et se terminent à 550 °C avec la formation de l'oxyde de thorium ThO_2 (obs : 43,4%, calc : 48,6%). Les pertes de masse observées diffèrent de celles qui ont été calculées à partir de la formule

proposée. Ceci peut s'expliquer par un remplissage des pores différents lors des analyses réalisées (ATG et analyse chimique). En tenant compte uniquement des valeurs observées par ATG, les pores pourraient contenir six molécules de DMF et trois molécules d'eau.

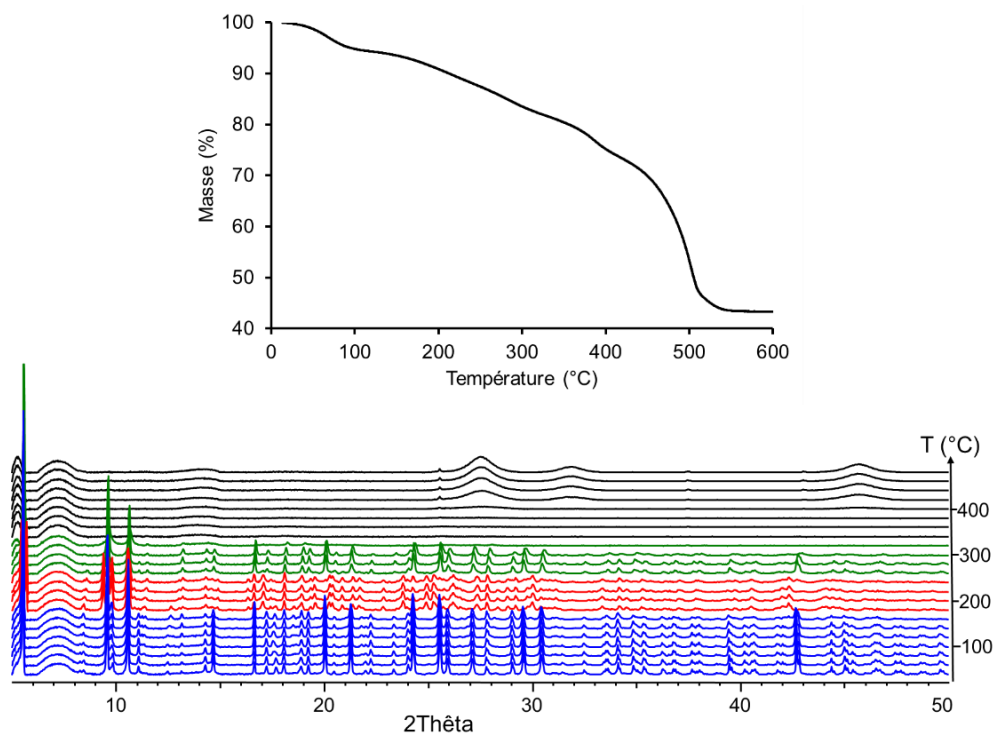


Figure II - 4 : Analyse thermogravimétrique (haut ; 5°C/min) et de diffraction des rayons-X en température (bas ; 5°C/min ; λ_{Cu}) du composé Th-btc-I.

La thermodiffraction de ce composé (sous air) montre que la phase est stable jusqu'à 160°C. Entre 180°C et 300°C, nous observons de légères transformations dues à la perte de solvants mais la charpente poreuse reste intacte. Au-delà de 300°C, une étape d'amorphisation intervient et les pics de Bragg à 27,5° et 45,6° montrent la formation de l'oxyde ThO_2 à partir de 400°C (pdf n° 00-042-1462).

II.1.1.5 Mesures de porosité

Il n'existe que très peu de données dans la littérature concernant la capture de gaz par des polymères de coordination à base d'actinide. De plus, à cause de leur forte densité la capacité massique d'absorption de gaz est relativement faible^{14,16-19}. Le composé Th-btc-I possédant de larges canaux hexagonaux est stable en température, une activation à 200°C a été réalisée avant d'effectuer la sorption de N_2 à 77 K. Cette mesure a été réalisée à l'aide du porosimètre Micromeritics ASAP 2020.

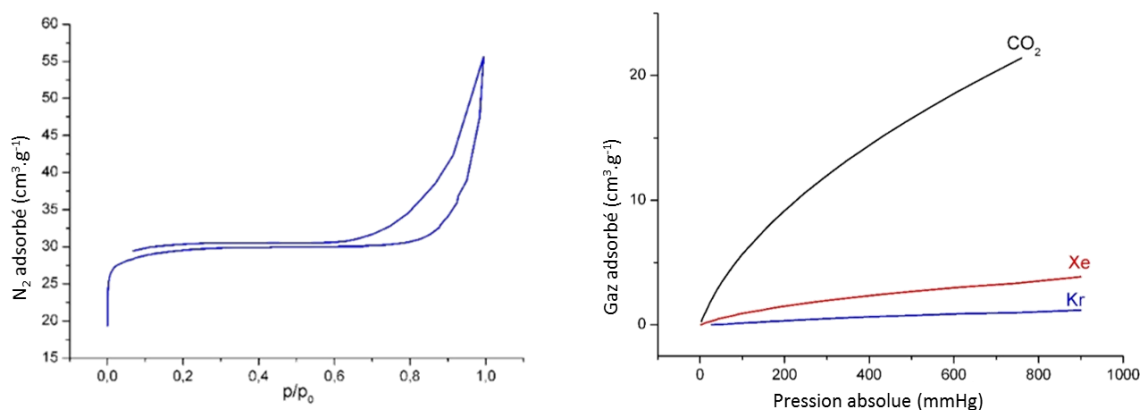


Figure II - 5 : (gauche) Isotherme d'absorption-désorption de N₂ à 77 K ; (droite) Isothermes d'absorption du dioxyde de carbone, du xénon et du krypton à 273 K pour le composé Th-btc-I activé.

Cette analyse a pour but de déterminer la capacité d'adsorption du composé Th-btc-I. Le modèle BET indique une valeur de surface spécifique de 109 m²/g (surface spécifique via le modèle de Langmuir ; 128 m²/g). Cette porosité a alors été exploitée pour la capture d'autres gaz à 273,15 K. Des essais ont été réalisés jusqu'à une pression d'environ 1 bar avec le dioxyde de carbone, le krypton et le xénon. Le composé Th-btc-I possède une très bonne sélectivité pour le CO₂ (20 cm³/g à 760 mmHg) comparé au xénon (3 cm³/g à 760 mmHg) ou au krypton (1 cm³/g à 760 mmHg). En comparaison, le composé analogue à base d'uranium ne présentait aucune capacité d'absorption pour l'azote à 77 K. Ceci a été attribué au fait qu'il est difficile de désorber toutes les molécules de DMF piégées au sein de la structure sans détruire le réseau 3D.

II.1.2 Les composés [Th₂(btc)₂(Hbtc)(DMF)₃]·dma (Th-btc-II) et [Th₂(btc)₃(DMF)₂]·Hdma (Th-btc-III)

II.1.2.1 Synthèse des composés [Th₂(btc)₂(Hbtc)(DMF)₃]·dma et [Th₂(btc)₃(DMF)₂]·Hdma

Afin de pallier les difficultés rencontrées pour l'obtention sous forme pure du composé précédent Th-btc-I, différentes voies de synthèses ont été étudiées. La première consiste à utiliser une autre source métallique (chlorure de thorium au lieu du nitrate de thorium), tandis qu'une seconde vise à augmenter les quantités initiales de réactifs (pour un même volume de solvant) afin d'augmenter l'indice de saturation. Deux nouveaux composés ont ainsi été identifiés au cours de ces investigations. Comme le montre les diffractogrammes RX des deux

produits obtenus, les deux voies de synthèse ont abouti à des produits cristallisés. Cependant, ces derniers sont complètement différents du composé Th-btc-I visé.

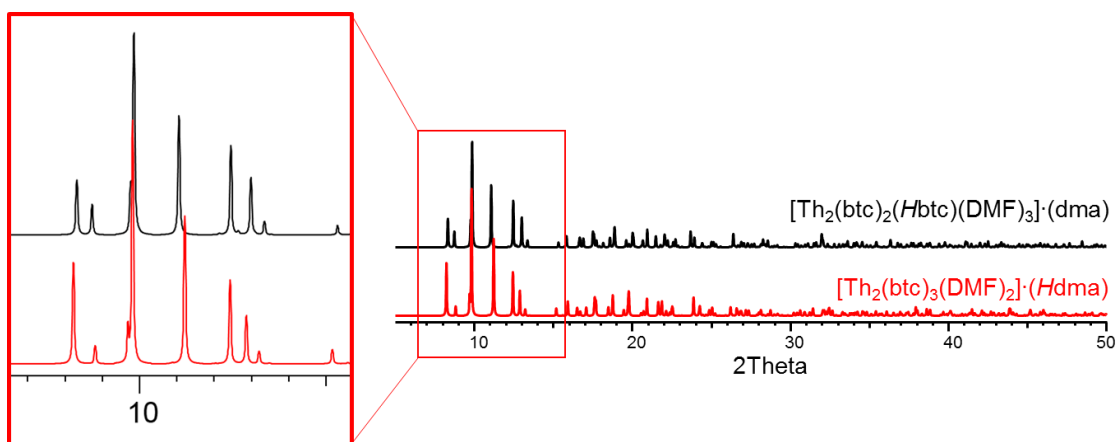


Figure II - 6 : Comparaison des diffractogrammes RX simulés des composés $\text{Th}_2(\text{btc})_2(\text{Hbtc})(\text{DMF})_3 \cdot (\text{dma})$ et $[\text{Th}_2(\text{btc})_3(\text{DMF})_2] \cdot (\text{Hdma})$.

La comparaison de leurs diffractogrammes RX (Figure II - 6) montre que ces produits semblent très similaires mis à part quelques décalages de pics et de légères différences d'intensité. Cependant, les images MEB montrent que les cristaux de chaque produit possèdent des formes très différentes, indiquant l'existence de deux phases distinctes.

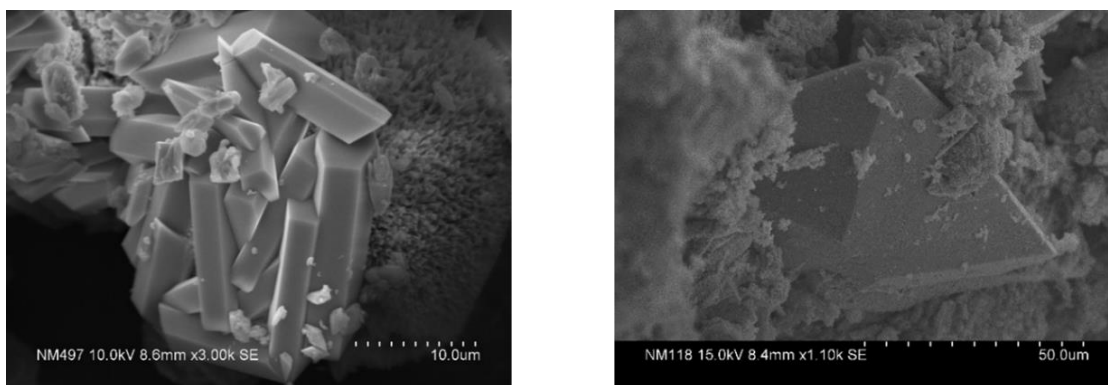


Figure II - 7 : Images MEB des composés $\text{Th}_2(\text{btc})_2(\text{Hbtc})(\text{DMF})_3 \cdot (\text{dma})$ (gauche) et $[\text{Th}_2(\text{btc})_3(\text{DMF})_2] \cdot (\text{Hdma})$ (droite).

Afin de valider cette hypothèse, des analyses de diffraction des rayons-X sur monocristal ont été entreprises. Les conditions expérimentales ayant permis l'obtention de monocristaux de tailles suffisantes pour chaque composé sont reportées dans le Tableau II - 2suivant. La source chlorure est utilisée pour la synthèse de Th-btc-II, tandis que la source nitrate conduit à la formation de Th-btc-III.

Tableau II - 2 : Protocole de synthèse des composés $\text{Th}_2(\text{btc})_2(\text{Hbtc})(\text{DMF})_3 \cdot \text{dma}$ et $[\text{Th}_2(\text{btc})_3(\text{DMF})_2] \cdot \text{Hdma}$.

Composé	Source métallique	Ligand	Solvant	Température	Temps
Th-btc-II	$\text{ThCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 200 mg 0,45 mmol	H_3btc 113 mg 0,54 mmol	DMF 4mL 51,8 mmol	150°C	24h
Th-btc-III	$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 800 mg 1,40 mmol	H_3btc 320 mg 1,52 mmol	DMF 4mL 51,8 mmol	150°C	24h

II.1.2.2 Description structurale des composés $[\text{Th}_2(\text{btc})_2(\text{Hbtc})(\text{DMF})_3] \cdot \text{dma}$ et $[\text{Th}_2(\text{btc})_3(\text{DMF})_2] \cdot \text{Hdma}$

Le diffractomètre monocristal Bruker APEX2 DUO a été utilisé pour déterminer les structures cristallines des composés $[\text{Th}_2(\text{Hbtc})_3(\text{DMF})_3] \cdot (\text{dma})$ (noté Th-btc-II) et $[\text{Th}_2(\text{btc})_3(\text{DMF})_2] \cdot (\text{Hdma})$ (noté Th-btc-III). Les données cristallographiques obtenues sur un cristal de la phase Th-btc-II révèlent un réseau cristallin monoclinique et un groupe d'espace $P2_1/c$ (n°14). Les paramètres de maille sont les suivants : $a = 20,5158(1) \text{ \AA}$, $b = 10,0012(5) \text{ \AA}$, $c = 21,5145(9) \text{ \AA}$, $\beta = 99,156(2)^\circ$; $V = 4358,2(4) \text{ \AA}^3$. Dans le cas du composé Th-btc-III, il s'agit également d'une maille monoclinique $P2_1/c$ (n°14) et les paramètres de maille sont : $a = 20,2327(1) \text{ \AA}$, $b = 10,0714(7) \text{ \AA}$, $c = 21,6730(1) \text{ \AA}$, $\beta = 97,856(3)^\circ$ et $V = 4374,9(5) \text{ \AA}^3$. Les données cristallographiques complètes sont regroupées en annexes.

Ces deux composés présentent des architectures relativement complexes. Ils peuvent cependant être décrits comme des sous-unités formées de deux atomes de thorium reliés par des pinces carboxylates. Ces pseudo-dimères sont connectés entre eux par des ligands trimésates et offrent une architecture tridimensionnelle, sans pour autant observer des cavités comme dans le composé Th-btc-I.

Au sein du composé Th-btc-II, il existe deux atomes de thorium cristallographiquement différents, reliés entre eux par des ligands trimésates. L'atome de thorium Th1 est entouré par neuf atomes d'oxygène adoptant la géométrie d'un prisme trigonal tricappé. Huit d'entre eux proviennent des fonctions carboxylates ($\text{Th1-O}_C = 2,373(6) - 2,558(7) \text{ \AA}$), tandis que le dernier atome d'oxygène appartient à une molécule de DMF ($\text{Th1-O} = 2,478(5) \text{ \AA}$). Le second atome de thorium Th2 est également coordonné neuf fois dans un polyèdre de type prisme trigonal tricappé, mais ici seulement sept atomes d'oxygène sont issus des pinces carboxylates ($\text{Th2-O}_C = 2,399(7) - 2,515(6) \text{ \AA}$). Les deux autres atomes d'oxygène liés à cet atome de thorium proviennent des molécules de DMF ($\text{Th2-O} = 2,489(8) \text{ et } 2,599(6) \text{ \AA}$).

Ces sous unités, comprenant les deux atomes de thorium, sont reliées entre elles *via* trois molécules de trimésate qui seront par la suite appelées A, B et C. Chaque molécule possède son propre type de connexions. Le trimésate A est relié à deux atomes de thorium Th1 de manière chélatante et aux atomes Th1 et Th2 de manière bidentate. Le trimésate B est, quant à lui, relié à deux atomes de thorium Th2 : une fois de manière chélatante et une seconde de manière monodentate. La dernière pince carboxylate forme un pont entre les atomes Th1 et Th2. Le dernier trimésate C effectue un pont entre les atomes de thorium Th1 et Th2 *via* deux bras carboxylates monodentates, tandis que la dernière pince adopte une connexion bidentate pour relier deux atomes voisins Th1 et Th2, comme le font les deux autres ligands. Les distances des liaisons libres C-O du ligand C sont comprises entre 1,212(12) et 1,2220(13) Å indiquant un état déprotoné. En revanche, la distance C8B-O81B est très longue (1,296(15) Å), ce qui signifie que le ligand B est protoné une fois. Cette grande distance provient du fait que cet atome d'oxygène interagit fortement avec un atome d'azote issu d'une molécule de diméthylamine *via* une liaison hydrogène (O81B ··· N1N = 2,722(16) Å).

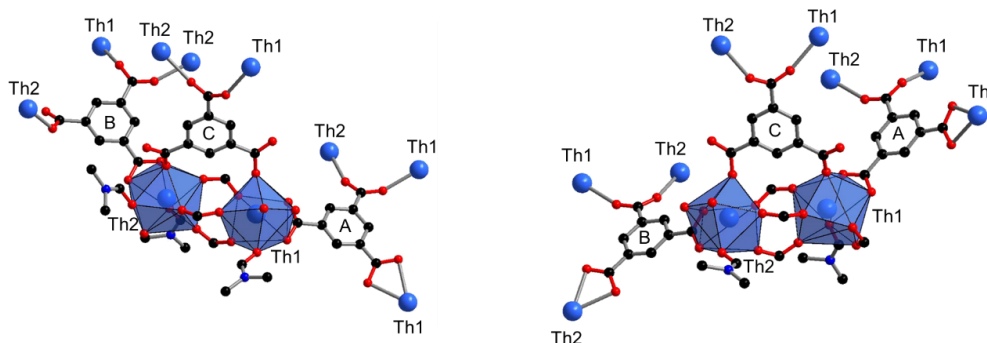


Figure II - 8 : Représentation des sous-unités de thorium et des trois types de ligands pour le composé Th-btc-II (gauche) et Th-btc-III (droite).

La structure cristalline du composé Th-btc-III est très similaire à celle du composé précédent Th-btc-II. Ceci est en accord avec les paramètres de maille des deux composés qui sont également très proches. La différence la plus notable réside dans le nombre de molécules de solvant (ici le DMF) directement liées aux atomes de thorium. Effectivement, trois molécules de DMF sont liées sur les deux atomes de thorium indépendants du composé Th-btc-II alors qu'il n'en existe que deux au sein du composé Th-btc-III.

De manière analogue au composé Th-btc-II, cette structure s'organise autour de deux atomes de thorium cristallographiquement indépendants possédant tous deux une coordination 9, adoptant ainsi la géométrie d'un prisme trigonal tricappé. Ces deux centres métalliques Th1 et Th2 sont entourés de huit atomes d'oxygène provenant des bras carboxylates des ligands. La

sphère de coordination est complétée par un atome d'oxygène provenant d'une molécule de DMF. Les distances interatomiques entre les atomes de thorium et les atomes d'oxygène carboxyle varient entre 2,314(5) et 2,553(5) Å pour le Th1 et entre 2,313(5) et 2,550(4) Å pour le Th2. Les distances Th-O sont de 2,439(5) Å (pour Th1) et de 2,459(7) Å (pour Th2) lorsque les cations métalliques sont liés aux molécules de DMF.

Comme dans le cas du composé précédent, les deux centres métalliques sont reliés *via* trois ponts carboxylates bidentates et un ligand trimésate (noté C) *via* deux bras carboxylates monodentates. Les longueurs des liaisons C-O libres sont courtes (1,208(9) et 1,214(10) Å), indiquant aussi un caractère non protoné. La dernière pince carboxylate de ce trimésate C pontent les atomes Th1 et Th2. Les deux autres molécules de trimésate (notés A et B) possèdent cette fois-ci le même mode de connexion avec les atomes de thorium : deux de leurs bras se lient de manière chélatante aux atomes de thorium et le dernier forme un pont entre deux atomes voisins de thorium. Cette situation diffère du composé Th-btc-II, pour qui le ligand B adopte respectivement une connexion chélatante, monodentate et bidentate pour les trois bras carboxylates.

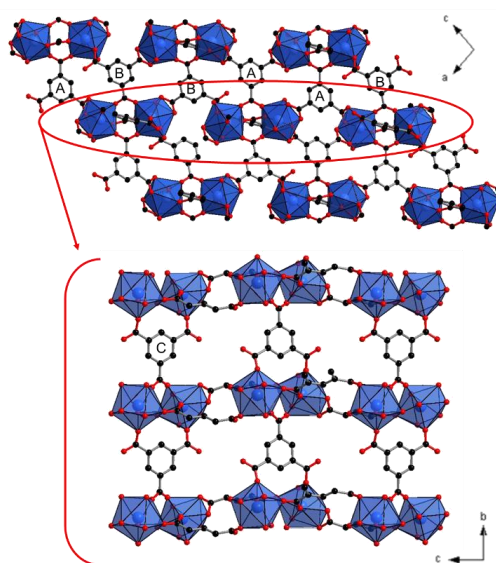


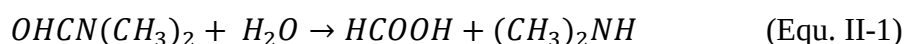
Figure II - 9 : Illustration des connexions entre les sous unités par les ligands A et B (haut) ou par les ligands C (bas) au sein du composé Th-btc-II.

Pour ces deux composés, la connexion des atomes de thorium avec les ligands trimésate est assez complexe. En effet, les pseudos dimères Th1-Th2 sont reliés entre eux *via* les trimésates A et B dans le plan (*ac*) créant ainsi un sous réseau à couches ondulées. La cohésion tridimensionnelle s'effectue quant à elle *via* le troisième trimésate C (Figure II - 9), dont les cycles benzéniques sont situés perpendiculairement (selon l'axe *b*) aux couches précédemment

définies (ac). Ce mode de connexion génère un polymère de coordination assez dense qui permet d'encapsuler des molécules de diméthylamine (dma) protonées ou non.

Si l'on considère que les trois ligands trimésates sont totalement déprotonés au sein des deux composés présentés, il persiste toujours une charge négative excédentaire. L'électroneutralité est assurée par la protonation d'une pince carboxylate dans le cas de la phase $[\text{Th}_2(\text{btc})_2(\text{Hbtc})(\text{DMF})_3] \cdot \text{dma}$ Th-btc-II, alors que dans le composé $[\text{Th}_2(\text{btc})_3(\text{DMF})_2] \cdot \text{Hdma}$ la compensation de charge provient de l'état protoné de la molécule de diméthylamine.

La diméthylamine présente au sein de ces deux composés est issue de la dégradation des molécules de DMF^{20} selon la réaction (Equ. II-1) suivante, par l'action des molécules d'eau provenant des sources de thorium:



Il est intéressant de remarquer que l'acide formique ne semble pas réagir avec le thorium, ou du moins que les espèces restent en solution, car aucun composé n'est observé par diffraction des rayons-X.

II.1.2.3 Analyse IR du composé $[\text{Th}_2(\text{btc})_2(\text{Hbtc})(\text{DMF})_3] \cdot \text{dma}$

Seul le spectre infrarouge du composé Th-btc-II a été réalisé car le composé Th-btc-III n'a jamais été isolé au sein d'une phase pure. Cependant, et étant donné leurs similitudes, des spectres comparables sont attendus. Des différences auraient pu être observées au niveau des bandes correspondant à la protonation d'une pince carboxylate dans un cas et de la diméthylamine dans l'autre. En effet, pour le composé Th-btc-II, les bandes à 2463 cm^{-1} et 1643 cm^{-1} sont caractéristiques des bandes de vibrations des liaisons hydrogène et du groupement carboxyle au sein d'une fonction carboxylique protonée. La présence de molécules de DMF est observable par les pics à 1658 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$) et 2927 cm^{-1} ($\nu_{\text{O=C-H}}$) tandis que les molécules de diméthylamine sont reconnaissables via la bande de vibration ($\nu_{\text{C-N}}$) à 1535 cm^{-1} .

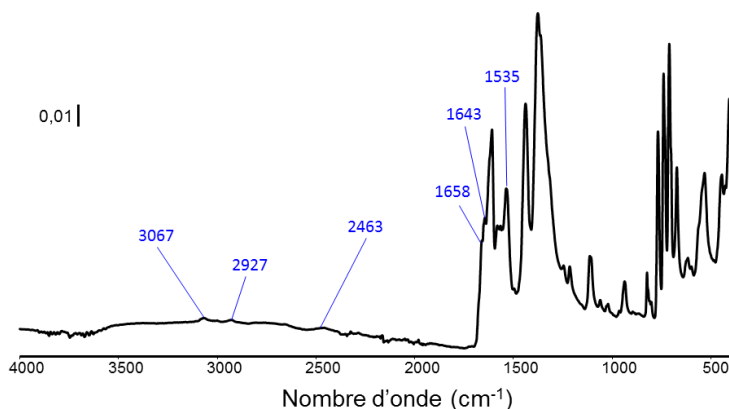


Figure II - 10 : Spectre infrarouge du composé $[\text{Th}_2(\text{btc})_2(\text{Hbtc})(\text{DMF})_3] \cdot \text{dma}$ (Th-btc-II).

II.1.2.4 Analyses thermiques du composé $[Th_2(btc)_2(Hbtc)(DMF)_3] \cdot dma$

La décomposition thermique du composé Th-btc-II commence légèrement plus tôt que le composé Th-btc-I puisque les premières transformations apparaissent dès 80 °C. En effet, une faible perte de masse est observée par analyse thermogravimétrique et peut être attribuée à la perte des molécules de diméthylamine libres au sein de la structure (obs. : 1,37% ; calc. : 3,37%). Ceci se traduit par une augmentation de l'intensité des pics de diffraction. La courbe d'ATG montre ensuite deux pertes de masses successives entre 100 et 200 °C (obs. : 4,9%), puis entre 200 et 380°C (obs. : 12,6%) qui correspondent à la libération des molécules de DMF. Le départ du solvant est observable par la thermodiffraction uniquement lors de la seconde étape et se traduit par une diminution nette de la cristallinité du produit. Au-delà de 380°C, les deux analyses confirment l'apparition de la forme oxyde ThO_2 (pdf n° 00-042-1462).

Les pics de Bragg fins, observables sur la thermodiffraction, persistent tout au long de l'analyse et correspondent au support en alumine utilisé (n° PDF : 46-1212).

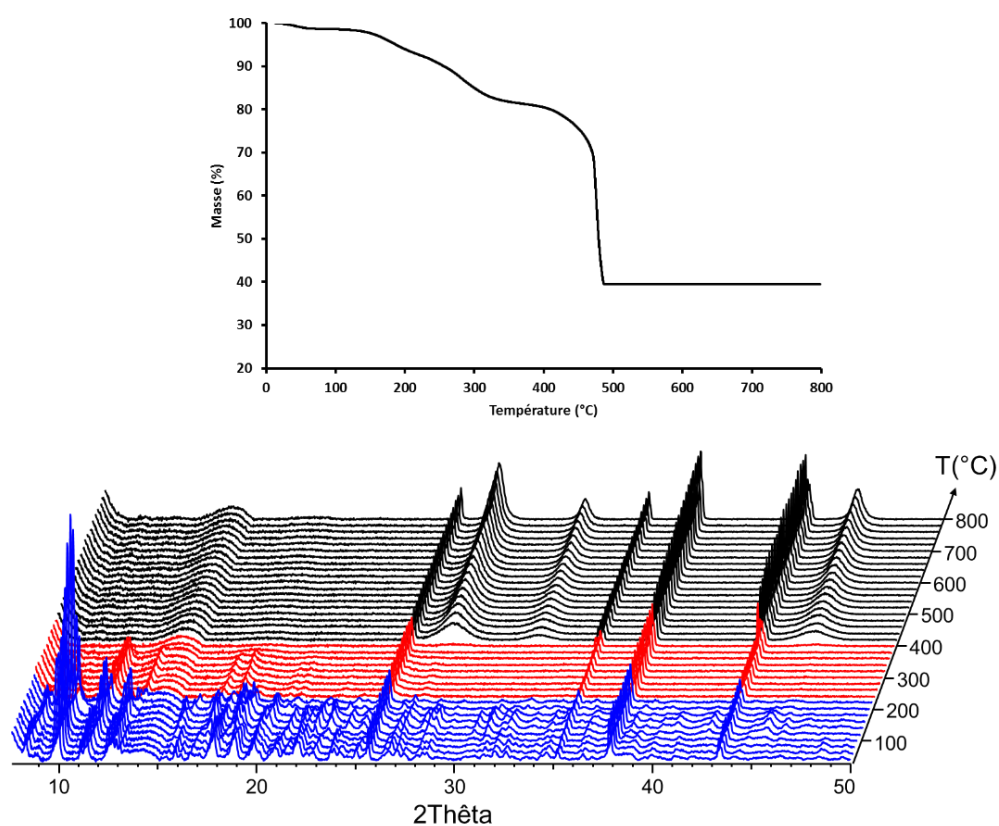


Figure II - 11 : Analyse thermogravimétrique (haut ; 5°C/min) et de diffraction des rayons-X en température (bas ; 5°C/min λ_{Cu}) du composé Th-btc-II.

II.1.3 Le composé $[Th(btc)(NO_3)(DMF)_2] \cdot X$ ($X = H_2O, DMF$) (Th-btc-IV)

II.1.3.1 Synthèse du composé $[Th(btc)(NO_3)(DMF)_2] \cdot X$

Comme dans le cas de la synthèse du composé Th-btc-III, différents essais ont été réalisés dans l'objectif d'améliorer la pureté du composé Th-btc-I. Cependant, une autre phase, Th-btc-IV, a été obtenue lorsque les quantités de départ de thorium et de ligand ont été doublées par rapport à la synthèse du composé Th-btc-I. Sa synthèse a été réalisée à 150°C pendant 24h à partir d'un mélange de 400 mg (0,7 mmol) de $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$, 165 mg (0,78 mmol) d'acide trimésique et 4 mL (51,8 mmol) de DMF. Ce protocole a permis d'obtenir directement quelques cristaux pouvant être analysés par diffraction des rayons X sur monocristal. En suivant ce mode opératoire et après filtration, une poudre assez mal cristallisée (dont la composition reste en partie inconnue) est obtenue, ainsi que quelques plaquettes comme le montre les images obtenues par MEB (Figure II - 12).

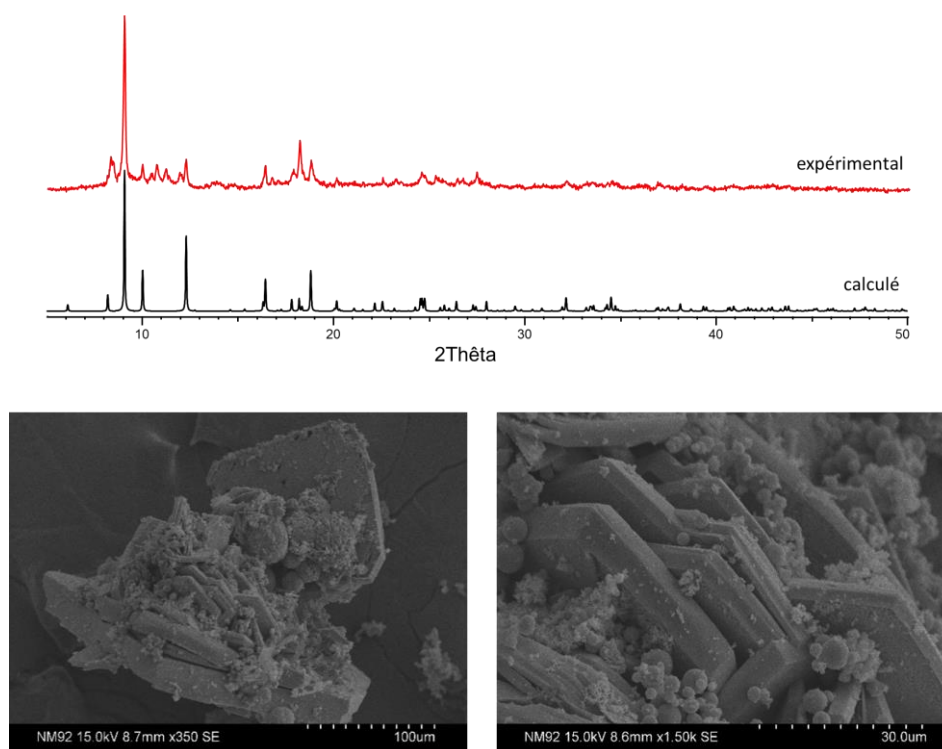


Figure II - 12 : (haut) Diffractogrammes du produit obtenu (rouge) et du composé Th-btc-IV simulé ; (bas) Images MEB montrant les plaquettes du composé Th-btc-IV.

II.1.3.2 Description structurale du composé $[Th(btc)(NO_3)(DMF)_2] \cdot X$

Le diffractomètre monocristal Bruker APEX2 DUO a été utilisé pour déterminer la structure cristalline du composé $[Th(btc)(NO_3)(DMF)_2] \cdot X$ (Th-btc-IV). Les données cristallographiques collectées révèlent un réseau cristallin orthorhombique avec un groupe

d'espace *Pccn* (n°56). Les paramètres de maille sont les suivants : $a = 19,4800(8) \text{ \AA}$, $b = 21,5673(8) \text{ \AA}$, $c = 11,1237(4) \text{ \AA}$ et $V = 4673,4(3) \text{ \AA}^3$. Les données cristallographiques complètes sont regroupées en annexes.

La structure de Th-btc-IV s'organise autour d'un seul atome de thorium cristallographiquement indépendant. Cet atome est coordonné neuf fois en adoptant une géométrie de prisme trigonal tricappé. L'atome de thorium est lié à cinq atomes d'oxygène provenant des groupements carboxylates ($\text{Th-O}_C = 2,294(11)\text{--}2,528(9) \text{ \AA}$), deux atomes d'oxygène issus des molécules de DMF ($\text{Th-O} = 2,414(12)\text{--}2,425(12) \text{ \AA}$), ainsi que deux autres atomes d'oxygène faisant partis d'un groupement nitrate ($\text{Th-O} = 2,560(12)\text{--}2,605(14) \text{ \AA}$). Ce dernier, ainsi que l'un des bras carboxylate du ligand adoptent un mode chélatant avec le thorium. Le ligand trimésate se lie à quatre atomes de thorium *via* trois modes de connections différents. L'un des bras carboxylates est chélatant avec un atome de thorium. Le deuxième pont de manière bidentate deux atomes de thorium adjacents, tandis que le dernier bras se lie de manière monodentate avec un quatrième centre métallique. Un atome d'oxygène provenant de cette dernière pince carboxylate n'est lié à aucun atome de thorium. La distance courte C=O ($1,216(15) \text{ \AA}$) confirme le caractère non-protoné de ce bras. Il se forme ainsi un feuillet organique-inorganique dans le plan (*bc*), avec les molécules de DMF et les groupes nitrates dans le plan axial selon l'axe *a* (Figure II - 13). Des espaces vides sont observés entre les différentes couches. Malgré la présence d'un pic de densité électronique résiduelle, il n'a pas été possible d'attribuer clairement une molécule d'eau ou de DMF (notée X dans la formule chimique du composé). Ceci peut s'expliquer par un mélange de ces deux molécules au sein de la structure empêchant un ordre à longue distance. Du fait que le composé Th-btc-IV n'a pas été obtenu pur, aucune analyse chimique ou spectroscopique n'a été réalisée dans le but de déterminer quelle(s) molécule(s) se trouve(nt) piégée(s) au sein de ces vides.

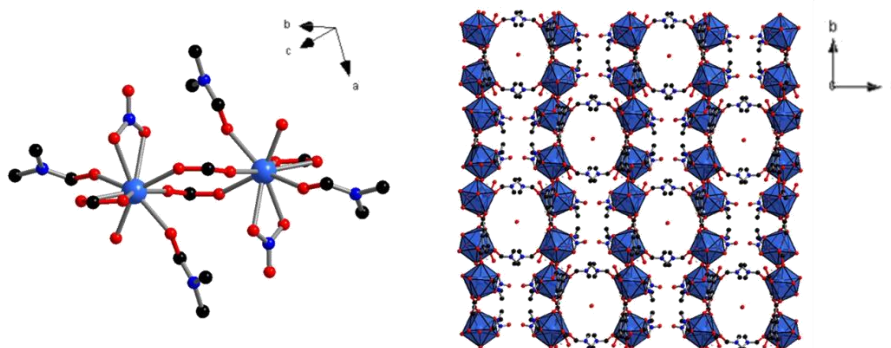


Figure II - 13 : Illustration du pseudo dimère de thorium (gauche) et du réseau bidimensionnel (droite) pour le composé Th-btc-IV.

Malgré le manque d'information sur ce composé, il est important de noter qu'il s'agit du seul de la série où un groupement nitrate reste lié au cation métallique. En effet, si l'on examine les conditions de synthèse des composés Th-btc-I, Th-btc-IV et Th-btc-III, celles-ci diffèrent uniquement par les quantités initiales de réactifs. En comparaison avec la synthèse du composé Th-btc-I et pour un volume identique de solvant, les quantités de thorium et de ligand ont été doublées pour obtenir le composé Th-btc-IV et quadruplées pour obtenir le composé Th-btc-III.

II.1.4 Les composés $[Th_{2,25}(H_2O)(btc)_3] \cdot 2H_2O$ (Th-btc-V) et $[Th_2(OH)_2(H_2O)_2(btc)_2]$ (Th-btc-VI)

II.1.4.1 Synthèses des composés $[Th_{2,25}(H_2O)(btc)_3] \cdot 2H_2O$ et $[Th_2(OH)_2(H_2O)_2(btc)_2]$

Ces deux composés ont été obtenus en milieu aqueux. Différentes synthèses ont alors été réalisées en faisant varier l'acidité du milieu grâce à des ajouts contrôlés de soude. Le pH initial du mélange réactionnel est un facteur primordial pour obtenir l'un ou l'autre des composés : à très faible acidité (pH = 0,5), le composé $[Th_{2,25}(H_2O)(btc)_3] \cdot 2H_2O$ (noté Th-btc-V) est majoritaire. Lorsque le pH de la solution augmente (à partir de pH = 1), le composé $[Th_2(OH)_2(H_2O)_2(btc)_2]$ (noté Th-btc-VI) apparaît.

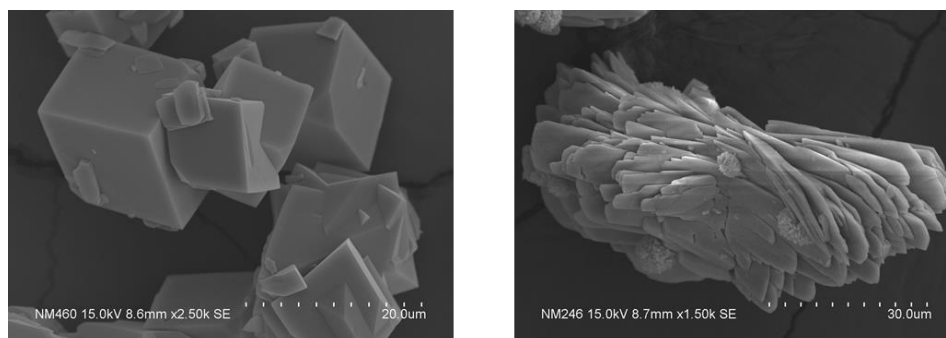


Figure II - 14 : Images MEB des composés Th-btc-V (gauche) et Th-btc-VI (droite).

La loupe binoculaire et l'analyse MEB de ces composés révèlent que le composé Th-btc-V cristallise sous la forme de petits cubes, tandis que le composé Th-btc-VI génère plutôt des plaquettes généralement agglomérées comme l'atteste la Figure II - 14.

Le tableau suivant indique les conditions de synthèses ayant permis l'obtention des composés Th-btc-V et Th-btc-VI sous formes de cristaux suffisamment gros pour être analysés

par diffraction des rayons X sur monocristal. Il est à noter qu'un faible ajout d'acide nitrique est nécessaire pour obtenir le composé Th-btc-V de manière pure.

Tableau II - 3 : Protocole de synthèse des composés Th-btc-V et Th-btc-VI.

Composé	Source métallique	Ligand	Solvant		Température	Temps
Th-btc-V	Th(NO ₃) ₄ ·5H ₂ O 200 mg 0,35 mmol	H ₃ btc 80 mg 0,38 mmol	H ₂ O 4mL 222 mmol	-	150°C	24h
Th-btc-VI	Th(NO ₃) ₄ ·5H ₂ O 200 mg 0,35 mmol	H ₃ btc 80 mg 0,38 mmol	H ₂ O 4mL 222 mmol	NaOH (4M) 0,25 mL 1 mmol	150°C	24h

II.1.4.2 Description des composés [Th_{2,25}(H₂O)(btc)₃]·2H₂O et [Th₂(OH)₂(H₂O)₂(btc)₂]

Le diffractomètre monocristal Bruker APEX2 DUO a été utilisé pour déterminer les structures cristallines des composés [Th_{2,25}(H₂O)(btc)₃]·2H₂O Th-btc-V et [Th₂(OH)₂(H₂O)₂(btc)₂] Th-btc-VI. Le premier composé cristallise dans un système rhomboédrique (groupe d'espace n°148 : R-3) avec $a = 25,51 \text{ \AA}$, $c = 24,09 \text{ \AA}$ et $V = 13580,4(19) \text{ \AA}^3$. Les analyses cristallographiques du composé Th-btc-VI révèlent un réseau cristallin triclinique et un groupe d'espace $P-1$ (n° 2) dont les paramètres de maille sont les suivants : $a = 5,6846(1) \text{ \AA}$, $b = 8,9362(2) \text{ \AA}$, $c = 9,9877(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 82,393(1)^\circ$, $\beta = 89,639(1)^\circ$, $\gamma = 87,253(1)^\circ$ et $V = 503,320(18) \text{ \AA}^3$. Les données cristallographiques complètes sont regroupées en annexes.

Le composé Th-btc-V présente une structure relativement complexe qui s'organise autour de trois atomes de thorium cristallographiquement indépendants, reliés *via* trois ligands trimésates également indépendants.

Les atomes de thorium Th1 et Th2 se trouvent sur des positions générales (18f). Ils sont liés à huit atomes d'oxygène provenant des pinces carboxylates formant ainsi des prismes trigonaux bicappés. Les distances des liaisons Th-O varient entre 2,367(5) et 2,402(5) Å pour Th1 et entre 2,351(5) et 2,406(5) Å pour Th2. Le dernier atome de thorium (Th3) est sur une position spéciale de Wyckoff 6c et coordiné neuf fois. Six atomes d'oxygène issus des groupements carboxylates (Th-O_C = 2,372(6)-2,412(6) Å), ainsi que trois molécules d'eau (O1w) en position terminale (Th-O1w = 2,524(8) Å), forment un polyèdre de type prisme trigonal tricappé. Tous les ligands permettent de connecter les atomes de thorium les uns aux autres grâce à leurs six atomes d'oxygène, de manière hexadentate. La seule différence entre les trois ligands indépendants réside dans le fait qu'ils ne se lient pas aux mêmes atomes de

thorium. Ces connexions engendrent des sous unités en forme d'anneaux interconnectés, constitués de six atomes de thorium. Comme le montre la Figure II - 15, deux types d'anneaux sont observés : le premier est formé de six atomes Th2, tandis que le second est composé des trois atomes de thorium indépendants selon la séquence Th2-Th2-Th1-Th1-Th3-Th1. Ces anneaux forment des couches dans le plan (a,b) et s'empilent selon l'axe c de manière à former un réseau relativement dense. La présence de molécules d'eau libres (O2w et O3w) en feuillets est cependant observable entre deux atomes Th3. Ces molécules d'eau libres sont reliées, par des liaisons hydrogène, aux molécules d'eau terminales O1w liées au centre Th3. La Figure II - 15 montre que la molécule O1w interagit *via* des liaisons hydrogène (2,718 Å) avec les molécules d'eau libres O3w, elles même liées par des liaisons similaires (2,683 et 2,738 Å) aux autres molécules d'eau libres O2w, formant ainsi un feuillet relativement plat dans le plan (ab) .

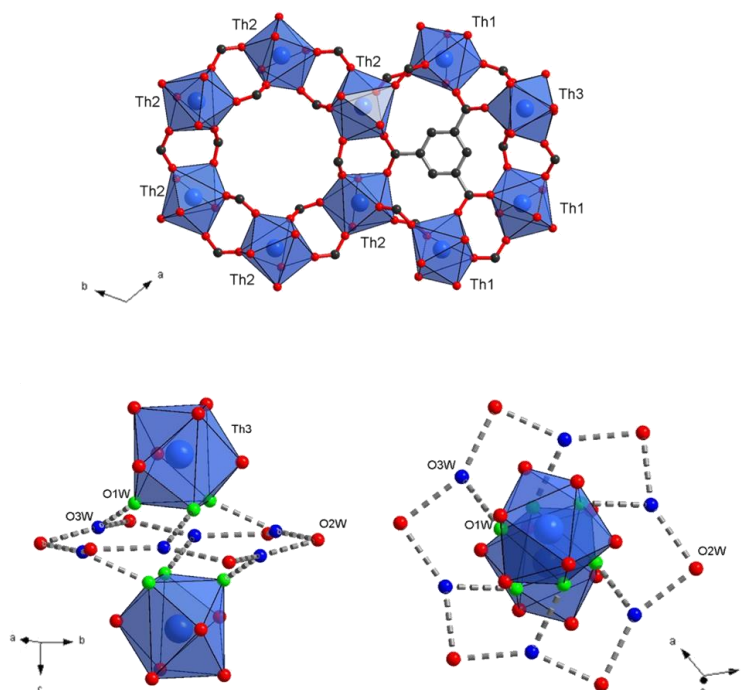


Figure II - 15 : Représentation des anneaux de thorium (haut) et des feuillets d'eau situés entre deux atomes Th3 dans le composé Th-btc-V (bas).

L'arrangement de ces différents atomes conduit à la formule générale $\text{Th}_{2,33}(\text{H}_2\text{O})(\text{btc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Etant donné que le thorium n'est attendu qu'au degré d'oxydation +IV, et que tous les ligands trimésates sont totalement déprotonés, cette formule présente un excès de charge positive (+0,333). Ceci signifie que l'un, au moins, des atomes de thorium possède un taux d'occupation inférieur à 1. Cela semble être le cas avec l'atome Th3, car la valeur de son déplacement thermique est relativement élevée lorsqu'il est affiné à un taux plein. Cela indique que la densité électronique calculée pour cet atome est trop élevée. Nous avons alors affiné son taux d'occupation, qui converge vers 78% et améliore sensiblement la valeur

du R1 (0,0298 au lieu de 0,0455). Il a ainsi été décidé arbitrairement de fixer le taux d'occupation à 75% afin de garantir l'électroneutralité du composé. La formule générale devient alors : $\text{Th}_{2,25}(\text{H}_2\text{O})(\text{btc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Le composé Th-btc-VI se compose, d'un point de vue cristallographique, d'un seul atome de thorium en coordinence neuf et d'un ligand trimésate. La structure se construit autour de sous unités composées de deux atomes de thorium reliés par des ponts hydroxo ($\text{Th-O1h} = 2,373(4)$ et $2,408(4)$ Å) et des pinces carboxylates ($\text{Th-Oc} = 2,375(4)$ - $2,642(4)$ Å) (Figure II - 16). Une molécule d'eau en position terminale ($\text{Th-O1w} = 2,499(5)$ Å) permet de compléter la sphère de coordination du thorium. L'attribution des groupements hydroxo (1,094) et de l'eau (0,408) est confirmée par les calculs de bond valence².

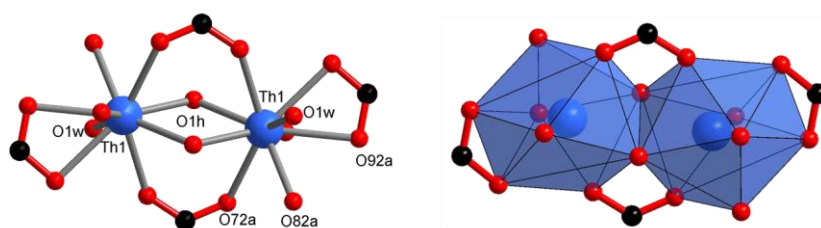


Figure II - 16 : Représentation de l'unité dimérique $\text{Th}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_{12}$ au sein du composé Th-btc-VI.

Une seule molécule de ligand, d'un point de vue cristallographique, assure les liaisons entre ces sous-unités dinucléaires $\{\text{Th}_2(\mu_2\text{-OH})(\eta\text{-H}_2\text{O})_2\text{O}_{12}\}$ grâce à ses trois fonctions carboxylates. Deux d'entre elles se lient à ces dimères de manière bidentate : l'une relie deux atomes de thorium issus de la même sous unité, une autre est connectée à deux atomes de thorium issus de deux sous unité différentes. La troisième fonction n'est reliée qu'à un seul atome de thorium par un mode de complexation chélatant. Cet arrangement met en place un réseau 3D hybride organique-inorganique, comme le montre la Figure II - 17.

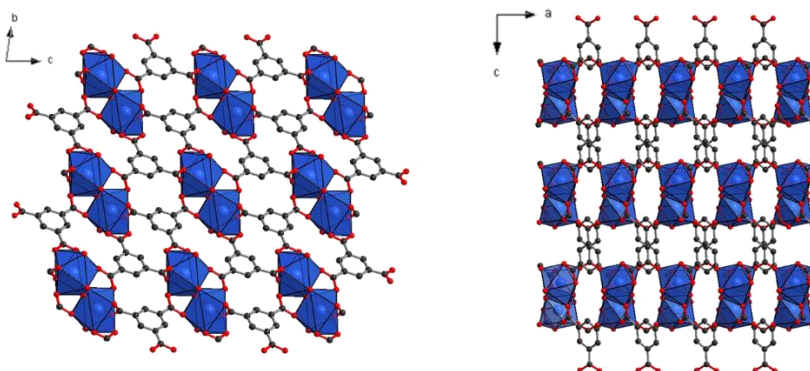


Figure II - 17 : Illustration du réseau tridimensionnel du composé Th-btc-VI selon les plans $[110]$ (gauche) et $[101]$ (droite).

II.1.4.3 Analyses thermiques du composé $[Th_{2,25}(H_2O)(btc)_3] \cdot 2H_2O$

L'étude précédente, faisant varier l'acidité du milieu, a permis de montrer que le composé $[Th_{2,25}(H_2O)(btc)_3] \cdot 2H_2O$ (Th-btc-V) se forme sur une gamme très large de pH. Les études thermiques de ce composé ont également mis en évidence sa stabilité en température. Effectivement, aucune modification du diffractogramme RX n'est observée avant 400°C. Au-delà de cette température, l'oxyde de thorium cristallise. L'analyse thermogravimétrique (sous air) confirme la dégradation du composé pour la formation du ThO_2 vers 400°C. Cette technique a cependant montré le départ des molécules d'eau jusqu'à 300°C (obs. 5,4% ; calc. 4,4%). Mais, il n'a pas été possible de faire la distinction entre les molécules liées et libres. Cette perte n'affecte en rien la cristallinité du composé car la thermodiffraction ne montre aucun changement vers ces températures.

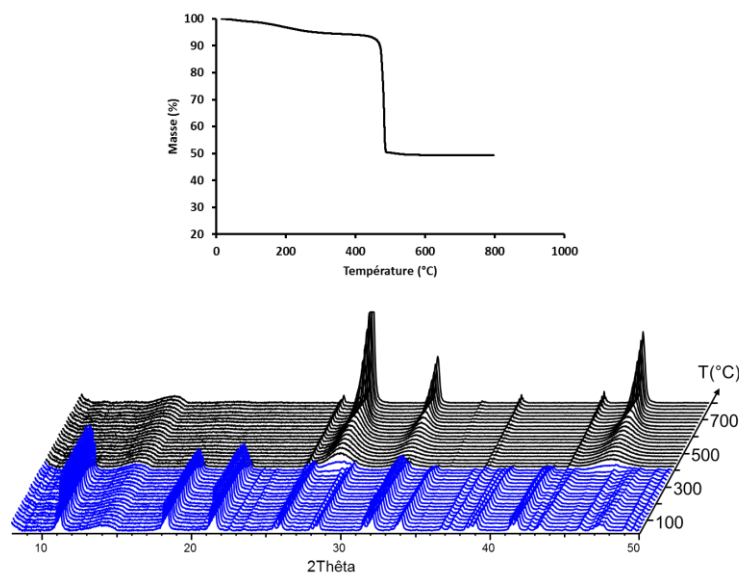


Figure II - 18 : Analyse thermogravimétrique (haut ; 5°C/min) et de diffraction des rayons-X en température (bas ; 5°C/min λ_{Cu}) du composé Th-btc-V.

II.1.4.4 Influence du pH

Un suivi de la formation de ces deux composés a été réalisé en faisant varier l'acidité du milieu, par ajouts contrôlés d'acide nitrique ou de soude. Les produits obtenus ont été filtrés puis analysés par diffraction des rayons-X sur poudre et par imagerie MEB (Figure II - 19). On remarque que le composé qui cristallise le plus facilement est Th-btc-V, car il apparaît sur une gamme de pH très large (de 0,5 à 13,7) et toujours majoritairement. Le composé Th-btc-VI possède également un domaine d'existence très étendu également (de 1 à 13,7). Cependant, il est toujours obtenu en mélange avec le composé Th-btc-V. A pH très acide, on peut considérer

la présence de traces du composé Th-btc-VI. Sa quantité augmente avec le pH jusqu'à atteindre un maximum pour une valeur proche de 11. Il est intéressant de noter l'apparition du composé Th-btc-I pour des valeurs de pH comprises entre 11 et 13,7. Il est difficile de l'observer correctement car il semble n'exister que sous la forme de sphères de 1 à 2 μm de diamètre, alors que de plus gros cristaux en forme de baguettes hexagonales ont été isolés lors de la synthèse avec le DMF. Pour des valeurs de pH plus élevées (à partir de 13,7), la forme la plus condensée du thorium ThO_2 a été observée en mélange, puis seule.

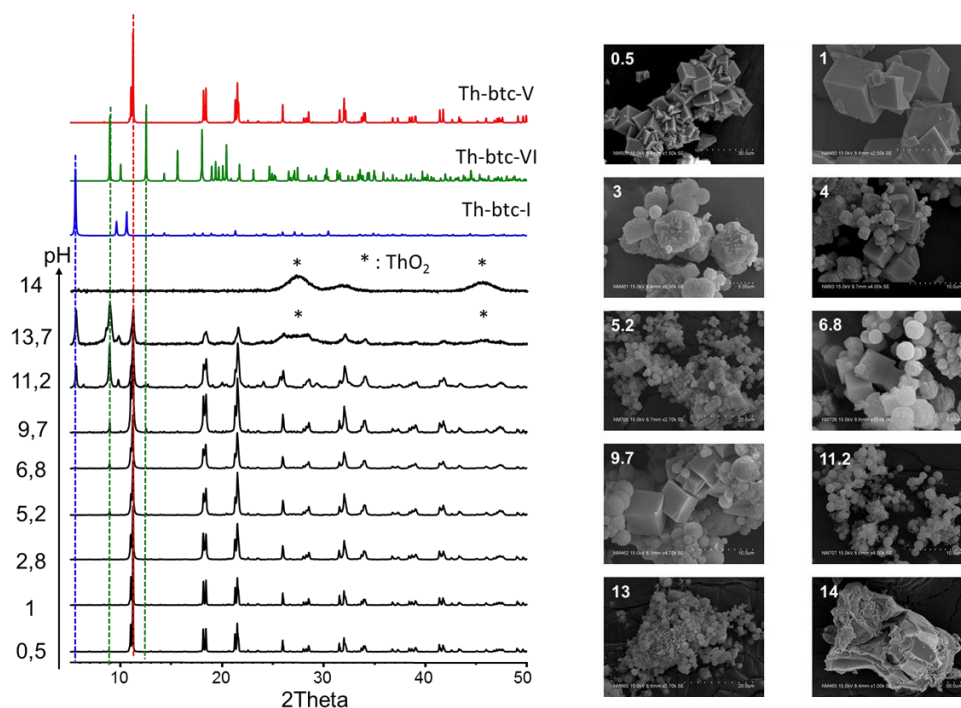


Figure II - 19 : Evolution des diffractogrammes RX (gauche) et des images MEB (droite) du système trimésate de thorium en milieu aqueux, montrant l'apparition des phases Th-btc-V, Th-btc-VI et Th-btc-I. La valeur du pH initial du milieu réactionnel est indiquée sur chacune des images MEB.

Comme le montre la Figure II - 20, l'augmentation du pH initial du mélange réactionnel induit la formation de composés possédant des briques inorganiques avec une nucléarité plus élevée.

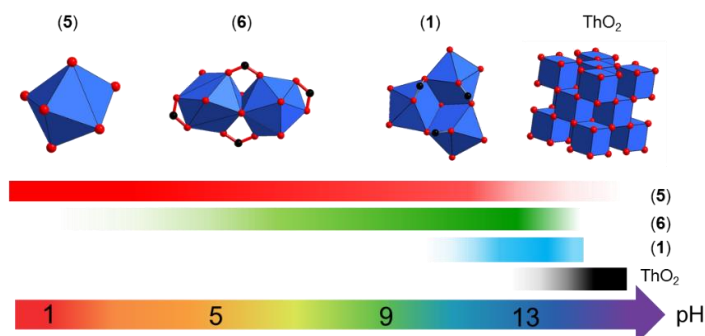
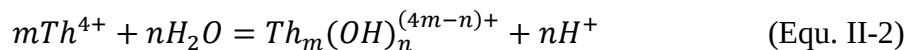


Figure II - 20 : Diagramme de prédominance des différents motifs mono- ou polynucléaires dans le système thorium-trimésate-eau, en fonction du pH du milieu réactionnel.

L'accroissement de cette nucléarité des atomes de thorium en fonction de l'ajout de soude a déjà été discuté en 2016 par Zanonato *et al.*, lors du suivi de l'hydrolyse du thorium en milieu aqueux²¹. Ces auteurs ont suivi trois réactions de polymérisation (Equ. II-2) (avec (n,m) = (2,2), (8,4) et (15,6)) en faisant varier la température.



Il a alors été montré qu'une augmentation de la température au sein de la solution engendrait la présence d'espèces de plus en plus hydrolysée et à plus haute nucléarité. Ceci s'explique par le fait que des températures plus élevées augmentent le degré d'ionisation de l'eau, augmentant ainsi la concentration en ions hydroxydes d'un facteur deux lors d'une élévation de la température de 283 à 358 K. Dans notre cas, c'est la concentration en ions OH⁻ et l'effet température qui favorisent l'hydrolyse du thorium, afin de générer des espèces di- puis tri-nucléaires avant de former l'oxyde ThO₂.

En vue d'obtenir une phase pure du composé Th-btc-VI, d'autres synthèses ont été réalisées en utilisant l'acide fluorhydrique (HF) au lieu de la soude. Cette méthode est bien connue pour favoriser la cristallisation puisque les anions fluorures ont un rôle de minéralisateur²².

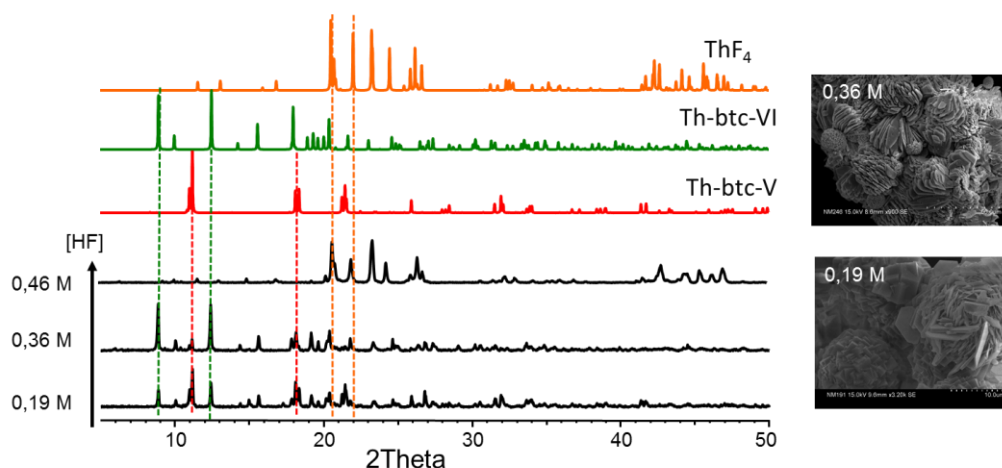


Figure II - 21 : Evolution des diffractogrammes (gauche) et des images MEB (droite) du système trimésate de thorium en milieu aqueux en présence de HF.

Différentes concentrations de HF ont été employées : à 0,19 M (HF), on observe la formation commune des composés Th-btc-V et Th-btc-VI. Un résultat similaire avait été obtenu lors de l'utilisation de la soude à 0,19 M (soit un pH initial de 1). Il est cependant important de remarquer que les cristaux formés lors de l'emploi de HF sont de bien meilleures qualités, même si la proportion des deux espèces ne semble pas évoluer. Une concentration de 0,36 M (HF) augmente la quantité du composé Th-btc-VI, mais sans pour autant être majoritaire par rapport

au composé monomérique Th-btc-V. Finalement, pour une concentration en HF de 0,46 M, la précipitation de ThF₄ est observée (pdf n° 04-020-6072). La formation de ce composé laisse supposer que lors des synthèses effectuées en présence de HF, les atomes de thorium au sein de nos composés doivent être coordonnés par des ions F⁻.

Ces différentes observations montrent que l'hydrolyse du thorium peut être contrôlée par la concentration en anions OH⁻ ou F⁻. Dans le cas de l'emploi du HF, la sphère de coordination du thorium est constituée de groupements fluoro/hydroxo et de molécules d'eau en solution. Avec ce type d'environnement obtenu en milieu acide, la condensation inorganique s'effectue principalement *via* les atomes de fluor. Pour des concentrations en HF élevées, la forme la plus condensée obtenue correspond donc au fluorure de thorium (ThF₄) et non à la forme oxyde (ThO₂). Il est important de noter que le composé Th-btc-I, possédant une unité trinuéculaire avec un pont μ_3 -oxo, obtenu avec la soude à un pH élevé, n'a pas été observé lors de l'emploi du HF. Ceci peut s'expliquer par la haute densité de charge des atomes de fluor qui accélère la condensation des cations métalliques et limite l'isolation d'assemblages polynucléaires de tailles intermédiaires. Ces derniers ne sont cependant pas impossibles à obtenir car une unité oxyfluorée [Th₁₀O₈F₁₆]⁸⁺ a été mise en évidence récemment par Woidy et Kraus²³.

II.1.5 Bilan de l'étude du système trimésate de thorium en milieu DMF et H₂O

Au cours de cette étude, la richesse du système thorium/acide trimésique a été démontrée avec l'identification de quatre nouveaux composés obtenus en utilisant le DMF comme solvant. Parmi ces composés, un trimère de thorium a été isolé, lequel est analogue au seul trimésate d'uranium tétravalent référencé dans la littérature. Ce composé tridimensionnel possède des canaux en forme de nid d'abeille et peut être comparé au composé TOF-2, décrit par O'Hare¹⁴. La condensation du thorium *via* des ponts μ_3 -oxo est rendue possible par la présence de molécules d'eau provenant du sel de thorium. Lorsque les concentrations en thorium et en acide augmentent avec un rapport molaire Th/btc constant, les composés monomériques Th-btc-IV et Th-btc-III apparaissent.

En milieu aqueux, deux autres composés ont été formés et ont bien mis en évidence le rôle des ions fluorures et hydroxyles dans les phénomènes de cristallisation et de condensation.

Des unités mono-(Th-btc-V), di-(Th-btc-VI) et trimérique (Th-btc-I) ont été observées lors de l'étude du suivi du pH avant la formation de l'espèce la plus condensée : l'oxyde de thorium ThO_2 , pour des pH très basiques. La brique trinuélaire $\{\text{Th}_3\text{O}\}$ du composé Th-btc-I, n'a pu être caractérisée que par DRX sur poudre puisqu'aucun cristal n'a été observé lors des synthèses effectuées dans l'eau. Des difficultés ont également été rencontrées lors des synthèses dans le DMF, où de légères modifications du protocole de synthèse (temps, concentration...) n'ont formé que des produits amorphes ou des composés identifiés distincts.

Malgré le fait que six nouveaux composés à base de thorium ont été isolés, les espèces polynucléaires sont minoritaires. Ceci montre bien la complexité d'obtenir des briques polynucléaires avec le thorium avec l'emploi de l'acide tritopique de type trimésique. Cependant, il existe plusieurs complexes ou polymères de coordination comprenant des unités hexanucléaires, avec des acides ditopiques^{2,24-28}, ainsi que des unités contenant huit et neuf atomes de thorium,²⁹ mais un seul composé possédant 10 atomes de thorium²³. Le chapitre IV illustrera des exemples de motifs hexanucléaires de thorium obtenus à l'aide d'acides dicarboxyliques.

II.2 Etude du système thorium en présence d'acide phtalique ou mellitique en milieu aqueux

II.2.1 Réactivité des acides phtalique et mellitique avec le thorium

Les acides phtalique (1,2- H_2bdc) et mellitique (H_6mel) sont des espèces chimiques qui peuvent se trouver dans les sols et interagir avec des métaux lourds, tels que les actinides. Nous nous sommes alors intéressés à leurs réactivités en milieu aqueux en présence de divers actinides. Les résultats obtenus avec l'uranium et le neptunium se sont révélés fructueux et feront l'objet du chapitre III. Malgré nos efforts, aucune synthèse n'a permis d'isoler un composé identifié à base de thorium combinant l'espèce mellitate. Des synthèses réalisées dans des conditions proches de celles employées avec l'uranium et le neptunium (traitement thermique à 130°C pendant 24h) ont conduit à la formation d'une poudre blanche cristallisée. Le diffractogramme RX (Figure II - 22) a été comparé à ceux des composés obtenus avec l'uranium et aucune similarité n'a été observée. L'analyse par diffraction des rayons X sur monocristal n'a pas été réalisée en raison de la trop petite taille des cristaux. Aucune autre caractérisation n'a été effectuée par la suite.

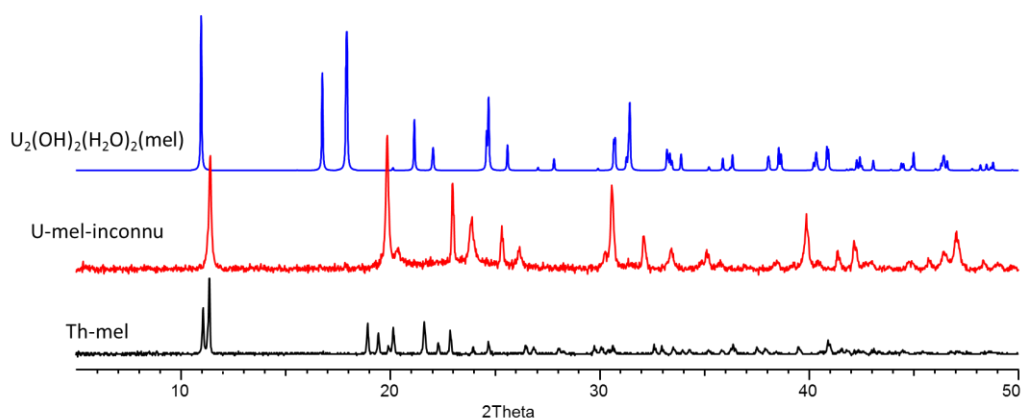


Figure II - 22 : Comparaison des diffractogrammes RX du composé inconnu Th-mel avec les composés obtenus avec l'acide mellitique et l'uranium.

Avec l'acide phtalique, nous avons rencontré des difficultés similaires pour identifier le composé formé. Pour un mélange type, 200 mg (0,35 mmol) de nitrate de thorium, 0,110 mg (0,66 mmol) d'acide phtalique et 4 mL (222 mmol) d'eau ont été placés dans un autoclave en téflon (type Parr), puis chauffés à 150°C pendant 24h. Le produit obtenu est ensuite filtré et lavé avec du DMF. Il est observé sous la forme de très fines plaquettes (20-30 μm) généralement empilées et agglomérées comme le montre les images MEB (Figure II - 23).

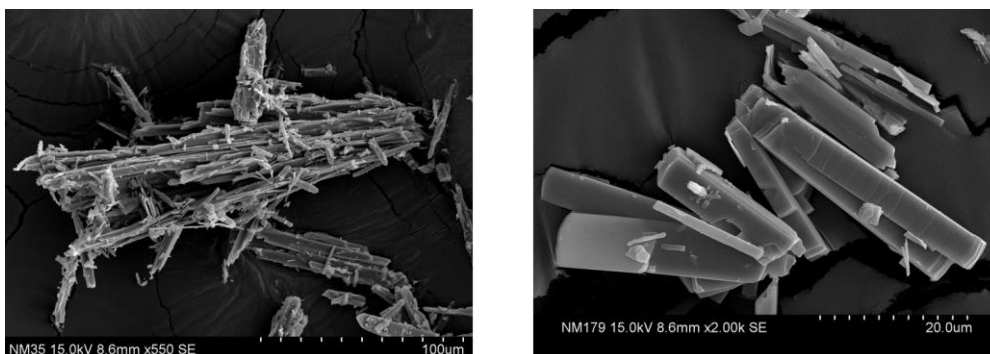


Figure II - 23 : Images MEB du composé Th-1,2bdc obtenu dans l'eau

Différentes synthèses ont été réalisées dans le but d'augmenter la taille de ces cristaux pour leur analyse par DRX : modifications de la température de synthèse, de la concentration en réactifs, temps de chauffage. La liste de ces différents essais est présentée dans les annexes. Malgré tous nos efforts, chaque synthèse génère uniquement ces mêmes types de cristaux, qui sont trop petits pour être analysés par diffraction des rayons-X sur monocristal. Même si quelques cristaux (d'une trentaine de micromètres environ) ont pu être isolés et montés sur une tête goniométrique, la diffraction a révélé trop peu de réflexions empêchant la détermination de la structure. Cependant, l'examen des diagrammes DRX sur poudre de ces produits issus de différentes conditions opératoires confirme bien la présence d'un seul et même composé cristallin, avec des positions des premiers pics de Bragg à $d = 13,63 \text{ \AA}$, $6,84 \text{ \AA}$ et $3,42 \text{ \AA}$ (harmoniques 00l) reflétant potentiellement le caractère bidimensionnel du réseau.

En parallèle de cette étude dans l'eau, des synthèses similaires ont été effectuées dans des solvants organiques. En présence de DMF, une poudre blanche amorphe est observée, alors que dans le THF, il apparaît une poudre marron composée de cristaux agglomérés en forme de rose des sables, comme le montre la Figure II - 24. Il est alors intéressant de constater que les diffractogrammes DRX du composé Th-1,2bdc@THF et de la phase inconnue $\text{Th-1,2bdc@H}_2\text{O}$ décrite précédemment, sont identiques (Figure II - 24), malgré une morphologie cristalline distincte. L'influence de la nature du solvant ou d'espèces additionnelles insérées dans le milieu réactionnel a déjà montré, dans le cas de la formation d'oxalates de thorium, qu'il est possible d'agir sur la croissance cristalline et de modifier ainsi la morphologie finale des cristallites^{30,31}. Cependant, la comparaison de ces diffractogrammes avec celui du composé isolé avec l'uranium (chapitre III) montre que l'utilisation des cations thorium(IV) et uranium(IV) ne conduit pas à la même phase en présence de l'acide phtalique. Aucune autre caractérisation n'a été effectuée pour ces phases au cours de ce travail de thèse.

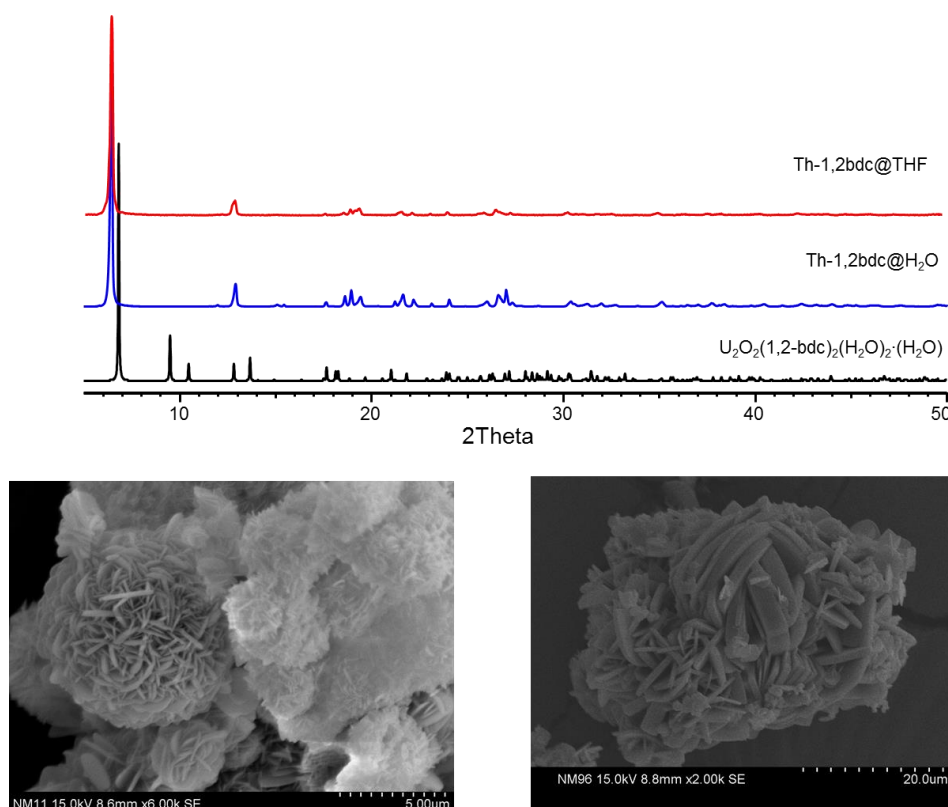


Figure II - 24 : (haut) Diffractogrammes DRX expérimentaux du composé inconnu obtenu dans le THF (rouge), dans l'eau (bleu) et simulé du composé $[\text{UO}(\text{1,2bdc})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (présenté au chapitre III). (bas) Images MEB du composé Th-1,2bdc obtenu dans le THF

II.2.2 Identification d'un composé inattendu : $\text{Th}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{1,2,3-btc})$

Dans le but d'obtenir des cristaux du composé $\text{Th-1,2bdc@H}_2\text{O}$ de plus grande taille, nous avons réalisé une synthèse à 180°C (au lieu de 150°C) avec une durée de traitement

hydrothermal de 3 jours. Le mélange réactionnel comprenant 200 mg (0,35 mmol) de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, 0,110 mg (0,66 mmol) d'acide phtalique et 4 mL (222 mmol) d'eau a conduit à la formation d'un produit cristallisé identique à la phase $\text{Th-1,2bdc@H}_2\text{O}$. Cependant, l'examen minutieux de cette poudre à la loupe binoculaire a permis d'isoler quelques cristaux (jaune très pâle) bien définis en forme de fines plaquettes, lesquelles ont été analysées par diffraction des rayons X sur monocristal. Les données cristallographiques obtenues révèlent un réseau cristallin monoclinique et un groupe d'espace $P2_1/c$ (n°14). Les paramètres de maille sont les suivants : $a = 16,387(3) \text{ \AA}$, $b = 7,7660(13) \text{ \AA}$, $c = 8,1588(15) \text{ \AA}$, $\beta = 102,826(7)^\circ$; $V = 1012,4(3) \text{ \AA}^3$. Les données cristallographiques complètes sont regroupées en annexes.

L'examen de la structure montre que ce composé s'organise autour d'un seul atome de thorium cristallographiquement indépendant. Celui-ci est en coordinence 9, adoptant une géométrie de prisme trigonal tricappé.

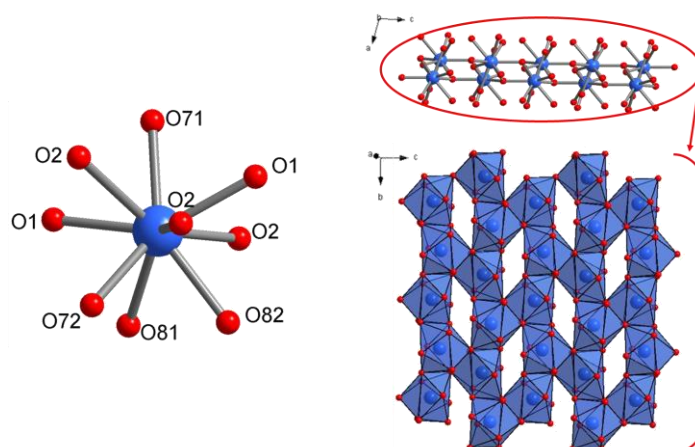


Figure II - 25 : Représentation de la sphère de coordination de l'atome de thorium (gauche) et du feuillet inorganique $\{\text{Th}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\}$ (droite)

Il est entouré de deux atomes d'hydroxyle $\mu_2\text{-OH}$ ($\text{Th-O1} = 2,345(3) - 2,400(3) \text{ \AA}$), de trois molécules d'eau μ_3 ($\text{Th-O2} = 2,503(4) - 2,592(3) \text{ \AA}$) et de quatre atomes d'oxygène provenant des pinces carboxylates ($\text{Th-Oc} = 2,437(4) - 2,488(4) \text{ \AA}$). Des calculs de *bond valence*³² ont été entrepris sur les atomes O1 et O2. Ils ont révélé des valeurs de 1,02 et de 0,55 respectivement, permettant l'attribution de O1 à un groupement hydroxo (valeur attendue : 1,2) et O2 à une molécule d'eau (valeur attendue : 0,4). Il est alors étonnant de constater que cette molécule d'eau ($\mu_3\text{-H}_2\text{O}$) pontre trois atomes de thorium.

Les polyèdres de prisme trigonal tricappé $\text{ThO}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ sont reliés entre eux par l'intermédiaire de trois arêtes communes afin de générer des feuillets bidimensionnels $\{\text{Th}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\}$ stabilisés par des molécules de ligand organique localisées suivant une

direction perpendiculaire à ceux-ci. Un seul type de ligand existe au sein de cette structure et lie quatre atomes de thorium *via* deux pinces carboxylates adjacentes possédant un mode de coordination *syn-syn* bidentate pontant (Figure II - 26b). De manière inattendue, une troisième pince carboxylate est observée en position 3- du cycle benzénique, conduisant à l'existence d'un acide tritopique de type 1,2,3-benzène tricarboxylique (1,2,3- H_3btc). La dernière fonction n'est reliée à aucun cation, mais se présente sous sa forme déprotonée comme l'atteste les distances courtes C-O (1,215(8) et 1,227(9) Å). Ceci est en bon accord avec l'électroneutralité du composé $Th(OH)(H_2O)(1,2,3-btc)$. La cohésion tridimensionnelle de la structure s'établit par groupements benzéniques et la troisième fonction carboxylate, *via* des interactions de Van Der Waals selon la direction [110].

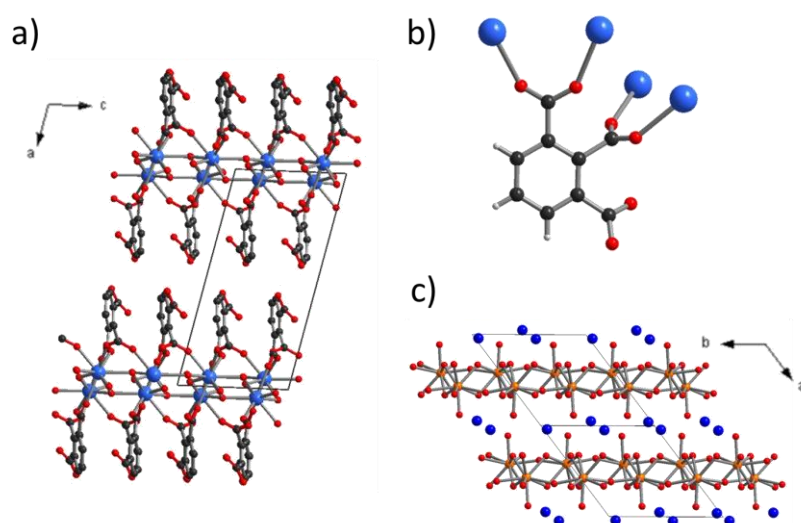


Figure II - 26 : (a) Représentations des feuillets bidimensionnels dans les composés $Th(OH)(H_2O)(1,2,3btc)$; (b) Représentation du mode de connexion du ligand; (c) Représentation des couches d'hydroxyde de $Np(IV)$ stabilisé par des ions $(NH_4)^+$.

Il est très rare de rencontrer des feuillets inorganiques dans la chimie des actinides tétravalents. Le seul cas référencé correspond à un hydroxyde de neptunium(IV)³³ : $(NH_4)Np(OH)_5$. Ce composé, obtenu lui aussi de manière accidentelle, résulte d'une évaporation lente d'une solution obtenue à la suite d'une réaction hydrothermale d'un hydroxyde de $Np(V)$ et d'un sel de mellitate de lithium. Dans ce cas, les cations métalliques sont stabilisés uniquement par des groupements hydroxo afin de former des couches anioniques $[Np(OH)_5]^-$ entre lesquelles des cations NH_4^+ s'intercalent pour compenser la charge.

La formation du ligand tricarboxylate stabilisant les couches inorganiques de thorium est pour le moment inexpiquée, si l'on considère que le mélange réactionnel contenait qu'un seul acide, le 1,2-benzène dicarboxylique. Il est à noter que le composé $Th(OH)(H_2O)(1,2,3-btc)$ est minoritaire comme l'indique le diffractogramme RX sur la Figure II - 27. Des essais ont été entrepris dans le but d'obtenir ce solide à partir de la réaction avec l'acide 1,2,3-benzène

tricarboxylique (acide hémimellitique) à la place de l'acide phtalique (liste en annexe). Ces tentatives n'ont pas généré le composé $\text{Th}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(1,2,3\text{-btc})$ attendu, ce qui nous a empêché de caractériser ce composé plus en détails avec d'autres techniques. Les conditions d'obtention de $\text{Th}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(1,2,3\text{-btc})$ n'ont pas été élucidées, mais on peut supposer que cette phase se forme simultanément à celle de $\text{Th-1,2bdc@H}_2\text{O}$, laquelle présente un caractère bidimensionnel si l'on considère la position des principaux pics de Bragg.

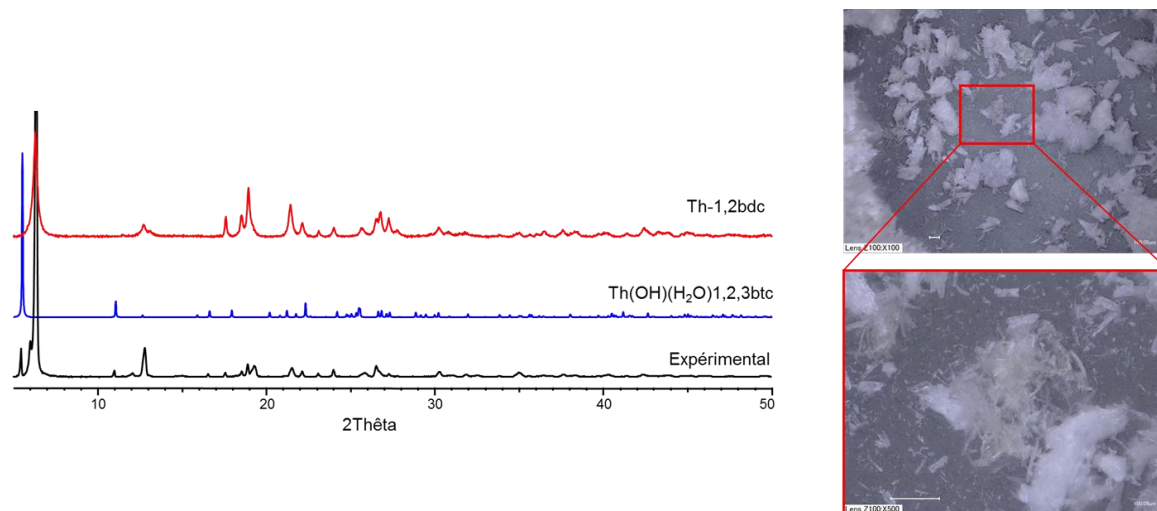


Figure II- 27 : Comparaison des diffractogrammes RX (gauche) et images issues d'un microscope optiques (droite) du produit pulvérulent issu de la réaction du nitrate de thorium avec l'acide phtalique dans l'eau à 180°C: fines aiguilles blanches : phase inconnue Th-1,2bdc ; Plaquettes jaune pâle: composé $\text{Th}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(1,2,3\text{-btc})$.

L'une des hypothèses envisageables concernant la présence du ligand hémimellitique au sein de cette structure est celle de sa formation *in situ* grâce à un processus de carboxylation. Il est bien connu que des conditions hydrothermales sont propices à la modification des réactifs organiques initiaux même si les mécanismes réactionnels sont parfois peu évidents. L'apparition d'un bras carboxylate lors de synthèses mettant en jeu le cation uranyle a déjà été observée^{34,35}. Dans un cas, la réaction intervient en milieu acide et cette fonction remplace un groupement $\text{CH}_2\text{-Br}$. Dans le second cas, aucun mécanisme n'a été avancé et la possibilité de trouver ce ligand en impureté n'est pas exclue. Cette dernière éventualité n'a pas été retenue dans notre cas car nous n'avons jamais observé d'autres espèces avec un tel ligand. Néanmoins, le sous-réseau de feuillet inorganique peut nous donner un éclairage sur la structure possible du phtalate de thorium préalablement observé, en raison de la similitude du mode de coordination des pinces carboxylates en 1,2 du cycle aromatique avec le thorium.

II.3 Conclusion sur les carboxylates de thorium

Cette étude sur la réactivité du thorium en présence de ligands carboxyliques nous a permis de montrer la richesse des acides polycarboxyliques. En effet, six nouveaux composés ont été synthétisés avec l'acide trimésique. L'emploi du solvant DMF a conduit à la cristallisation de quatre structures différentes en faisant uniquement varier les quantités de réactifs ou la nature du sel de thorium. Parmi eux, le composé Th-btc-I possède une architecture de type MOF avec la présence de canaux hexagonaux. Sa synthèse s'est révélée assez complexe à maîtriser. Lorsque l'eau est employée comme solvant de synthèse, les phénomènes d'hydrolyse et de condensation ont été mis en avant. En effet, pour une quantité donnée de réactif, une simple variation de pH (contrôlé par ajout de soude) a généré des composés possédant une sous unité monomérique (Th-btc-V), dimérique (Th-btc-VI) puis trimérique (Th-btc-I), avant de former l'oxyde ThO_2 . L'emploi d'acide fluorhydrique en tant qu'agent minéralisateur a montré son efficacité, puisque des cristaux des composés Th-btc-V et Th-btc-VI ont été mieux formés. Les ions fluorures participent à la sphère de coordination du thorium et remplacent les groupements hydroxo empêchant alors la formation du composé Th-btc-I (possédant un μ_3 -oxo reliant trois atomes de thorium) lors de l'utilisation du HF. En effet, la condensation des cations est accélérée par la présence des ions fluorures générant rapidement la forme la plus condensée : le ThF_4 sans permettre la cristallisation d'espèces intermédiaires.

Les acides mellitique et phtalique ont été testés avec le thorium en milieu aqueux. Les analyses par diffraction des rayons X sur poudre des produits obtenus ont révélé des phases cristallines. Cependant, et malgré plusieurs tentatives, les cristaux générés se sont révélés trop petits pour être caractérisés. Lors d'un essai avec l'acide phtalique, nous avons obtenu la cristallisation d'un composé inattendu. En effet, le ligand stabilisant les atomes de thorium au sein de cette structure possède trois bras carboxylates, alors que le ligand initial n'en a que deux. L'apparition de cette troisième fonction pourrait provenir d'un phénomène de carboxylation intervenant lors de la synthèse hydrothermale dans des conditions relativement dures (180°C pendant 3 jours). Cette dernière pince ne joue aucun rôle dans la coordination du thorium contrairement aux deux autres. Les atomes de thorium sont reliés les uns aux autres par des groupements hydroxo et aquo, formant ainsi des feuilletts bidimensionnels. La formation d'un réseau 2D est unique avec le thorium et extrêmement rare avec les autres actinides tétravalents, puisque que le seul autre exemple est un hydroxyde de neptunium(IV) : $(\text{NH}_4)\text{Np}(\text{OH})_5$.³³

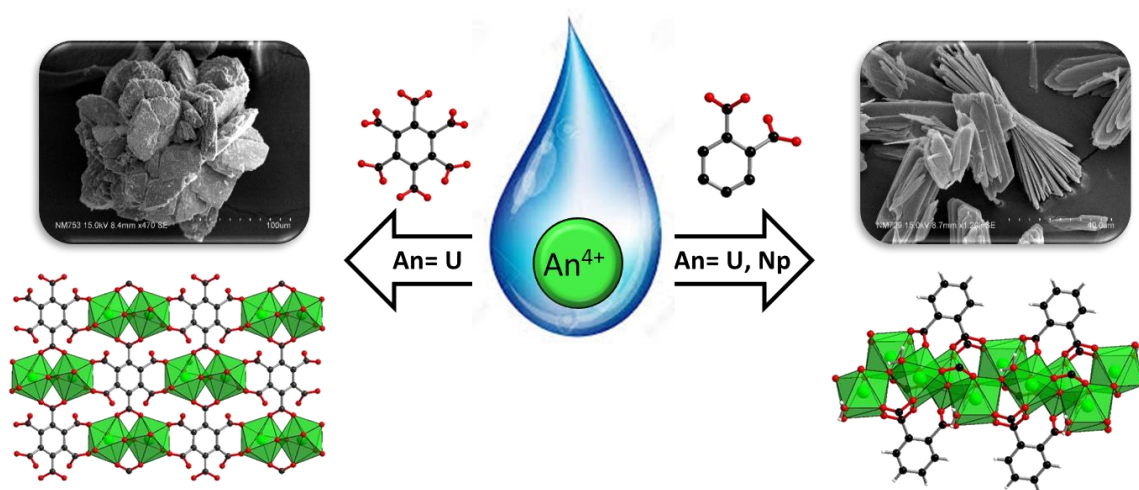
Bibliographie

- (1) Falaise, C. Polymères de coordination : utilisation de matrices poreuses de type MOF pour la capture des radionucléides et cristallographie des carboxylates d'actinides légers (Th, U) tétravalents, Thèse de doctorat de l'université de Lille, 2014.
- (2) Falaise, C.; Charles, J. S.; Volkringer, C.; Loiseau, T. *Inorg. Chem.* **2015**, 54 (5), 2235.
- (3) Volkringer, C.; Mihalcea, I.; Vigier, J. F.; Beaurain, A.; Visseaux, M.; Loiseau, T. *Inorg. Chem.* **2011**, 50 (23), 11865.
- (4) IRSN. *Les phthalates*; 2004.
- (5) Kamrin, M. *J. Toxicol. Environ. Health* **2009**, 12 (9), 157.
- (6) Giacomazzo, C.; Menchetti, S.; Scordari, F. *Acta Crystallogr. Sect. B* **1973**, 29, 26.
- (7) Robl, C.; Kuhs, W. F. *J. Solid State Chem.* **1991**, 92, 101.
- (8) Darlow, S. F. *Acta Cryst.* **1961**, 14, 159.
- (9) Juetter, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, 59 (1), 208.
- (10) Chui, S. S.-Y.; Lo, S. M.-F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, A. G.; Williams, I. D. *Science* (80-.). **1999**, 283 (5405), 1148.
- (11) Volkringer, C.; Popov, D.; Loiseau, T.; Guillou, N.; Ferey, G.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Mellot-Draznieks, C.; Burghammer, M.; Riekel, C. *Nat. Mater.* **2007**, 6 (10), 760.
- (12) Furukawa, H.; Gandara, F.; Zhang, Y.-B.; Jiang, J.; Queen, W. L.; Hudson, M. R.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 4369.
- (13) Martin, N. P.; Volkringer, C.; Henry, N.; Loiseau, T. *Cryst. Growth Des.* **2016**, 16, 1667.
- (14) Ok, K. M.; Sung, J.; Hu, G.; Jacobs, R. M. J.; Hare, D. O. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (12), 3762.
- (15) Brese, N. E.; O'Keeffe, M. *Acta Crystallogr. Sect. B* **1991**, 47 (2), 192.
- (16) Falaise, C.; Volkringer, C.; Loiseau, T. *Inorg. Chem. Commun.* **2014**, 39, 26.
- (17) Falaise, C.; Volkringer, C.; Vigier, J. F.; Henry, N.; Beaurain, A.; Loiseau, T. *Chem. - A Eur. J.* **2013**, 19 (17), 5324.
- (18) Li, Y.; Weng, Z.; Wang, Y.; Chen, L.; Sheng, D.; Liu, Y.; Diwu, J.; Chai, Z.; Albrecht-Schmitt, Thomas E. Wang, S. *Dalt. Trans.* **2015**, 44, 20867.
- (19) Wang, Y.; Liu, Z.; Li, Y.; Bai, Z.; Liu, W.; Wang, Y.; Xu, X.; Xiao, C.; Sheng, D.; Diwu, J.; Su, J.; Chai, Z.; Albrecht-Schmitt, T. E.; Wang, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 6144.

- (20) Juillard, J. *Pure Appl. Chem* **1977**, 49, 885.
- (21) Zanonato, P. L.; Di Bernardo, P.; Zhang, Z.; Gong, Y.; Tian, G.; Gibson, J. K.; Rao, L. *Dalt. Trans.* **2016**, 45 (32), 12763.
- (22) Loiseau, T.; Lecroq, L.; Volkringer, C.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Bourrelly, S.; Llewellyn, P. L.; Latroche, M.; Uni, V.; Cedex, M.; Cnrs, L. U. P. R. *J. Am. Chem.* **2006**, 128 (11), 10223.
- (23) Woidy, P.; Kraus, F. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2014**, 640 (8-9), 1547.
- (24) Hennig, C.; Takao, S.; Takao, K.; Weiss, S.; Kraus, W.; Franziska, E.; Scheinost, A. C. *Dalt. Trans.* **2012**, 41, 12818.
- (25) Hu, Y.; Knope, K. E.; Skanthakumar, S.; Soderholm, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 4159.
- (26) Liang, L.; Zhang, R.; Zhao, J.; Liu, C.; Seik, N. *J. Solid State Chem.* **2016**, 243, 50.
- (27) Takao, S.; Takao, K.; Kraus, W.; Emmerling, F.; Scheinost, A. C.; Bernhard, G.; Hennig, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4 (32), 4771.
- (28) Zhang, Y.; Karatchevtseva, I.; Kadi, F.; Lu, K.; Yoon, B.; Price, J. R.; Li, F.; Lumpkin, G. R. *Polyhedron* **2015**, 87, 377.
- (29) Knope, K. E.; Vasiliu, M.; Dixon, D. A.; Soderholm, L. *Inorg. Chem.* **2012**, 51 (7), 4239.
- (30) Tyrpekl, V.; Beli, M.; Wangle, T.; Vleugels, J.; Verwerft, M. *J. Nucl. Mater.* **2017**, 493, 255.
- (31) Allred, V. D.; Buxton, S. R.; McBride, J. P. *J. Phys. Chem.* **1957**, 61 (5), 117.
- (32) Brese, N. E.; O'Keeffe, M. *Acta Crystallogr. Sect. B* **1991**, 47 (2), 192.
- (33) Cousson, A.; Abazli, H.; Nectoux, F.; Jové, J.; Pages, M. *J. Less-Common Met.* **1986**, 121, 405.
- (34) Thuéry, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, No. 1, 58.
- (35) Andrews, M. B.; Cahill, C. L. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, 51 (27), 6631.

Chapitre III

Actinides tétravalents (U et Np) en milieu aqueux



III. Actinides tétravalents (U et Np) en milieu aqueux

L'eau est le solvant de référence par excellence lorsqu'il est question du comportement des métaux dans l'environnement. En effet, même s'il est démontré qu'une espèce donnée est soluble dans différents solvants, il est toujours préférable de travailler en milieu aqueux pour prouver l'existence d'un composé en milieu naturel. De nombreuses études où l'eau est utilisée comme solvant existent avec les actinides à leur degré d'oxydation les plus stables. C'est notamment le cas avec l'ion uranyle (UO_2^{2+}), mais il n'existe que très peu de composés à base d'uranium(IV) dû à sa tendance à la réoxydation¹, en présence d'oxygène dissout dans l'eau. Il est cependant bien connu que l'uranium se trouve au degré d'oxydation +IV lorsqu'il est en milieu anaérobie (sans oxygène), ou au contact de bactéries bioréductrices, telle que la *Shewanella oneidensis* MR-1².

Afin de s'affranchir au maximum de la présence d'oxygène, nous avons travaillé en boîte à gants sous atmosphère inerte (Ar) en utilisant de l'eau distillée désoxygénée. Nous avons employé la méthode de « freeze pump » qui consiste à dégazer un liquide par succession d'étapes de gel/dégel, entrecoupées de mise au vide.

Au cours de ces travaux, divers ligands polycarboxyliques dotés d'un cycle aromatique ont été testés en présence de cations U^{4+} ou Np^{4+} , car ils ont précédemment prouvé leur capacité à former des complexes de coordination avec l'uranium tétravalent dans des solvants organiques³. Dans notre étude, nous présenterons les résultats avec l'utilisation de deux d'entre eux : l'acide phtalique et l'acide mellitique.

Les premiers essais réalisés avec d'autres acides en présence d'uranium(IV) se sont soldés par une recristallisation unique de l'acide (cas de l'acide benzoïque), une mise en solution de tous les réactifs (cas de l'acide formique) ou l'observation de l'oxydation de l'uranium avec la présence de fines aiguilles jaunes lors de l'emploi de l'acide téréphtalique. Dans d'autres cas, à partir des acides 1,2,3-benzène tricarboxylique, 1,2,4-benzène tricarboxylique, 1,3,5-benzène tricarboxylique et pyromellitique, un mélange de poudres de différentes couleurs (généralement vert et noir) est observé. La poudre noire a été identifiée par diffraction des rayons-X sur poudre comme étant l'oxyde d'uranium (UO_2). La diffraction a également révélé que la poudre verte foncée obtenue est cristallisée, mais à ce jour aucune autre caractérisation n'a été réalisée dans le but de déterminer la structure de ces composés.

Conditions d'utilisation du neptunium

La source d'actinide tétravalent utilisée pour ces synthèses est la forme chlorure : AnCl_4 pour l'uranium et le neptunium. Ce précurseur est obtenu à partir de la réaction de l'oxyde d'actinide (U_3O_8 ou NpO_2) avec l'hexachloropropène sous atmosphère inerte, en suivant un protocole bien connu de la littérature^{4,5}. Toutes les manipulations avec le neptunium ont été réalisées au Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (Dresde, Allemagne) dans le laboratoire de l'institut de *Ressource Ecology* au sein l'équipe d'Atsushi Ikeda-Ohno. Il est à noter que la synthèse de NpCl_4 demande une précaution plus particulière en raison de la radiotoxicité du neptunium (isotope 237). Pour des raisons de sécurité, chaque préparation n'a pu fournir que 50 mg de précurseur NpCl_4 .



Figure III - 1 : Photo de la boîte à gants dédiée à l'emploi du neptunium (gauche) et photo de la source de NpCl_4 (droite).

Les synthèses de la forme tétrachlorée avec cet élément ont été réalisées en boîte à gants. Cette dernière joue un double rôle puisqu'elle permet de travailler sous atmosphère inerte (argon), mais elle permet surtout de confiner le neptunium afin de protéger l'expérimentateur. En effet, et contrairement à notre boîte à gants utilisée pour l'uranium, celle-ci est en dépression afin de confiner la matière radioactive dans la boîte à gants en cas de fuite. A cause de cette radioactivité et pour des raisons de sécurité, seules quelques caractérisations ont été réalisées. Due à la difficulté d'obtenir le neptunium sous forme NpCl_4 (synthèses de plusieurs jours pour environ 50 mg), nous avons limité le nombre d'essais. Le mode de préparation des composés a tout d'abord été réalisé et optimisé avec l'uranium avant d'être transposé au neptunium. Tous les réactifs nécessaires à une synthèse sont ajoutés dans un tube en verre de 2 mL fermé à l'intérieur de la boîte à gants. Ce tube est nettoyé avec l'eau et l'éthanol afin d'éliminer les éventuelles particules radioactives. Un frottis, réalisé sur le tube et le bouchon, est analysé sur un analyseur de contamination Thermo Fisher FHT 650 K1. Si aucune contamination n'est mesurée, l'échantillon peut alors être retiré de la boîte à gants. Dans le cas contraire, un nettoyage du tube est à nouveau nécessaire et un frottis est ensuite analysé. Cette étape est répétée autant de fois que nécessaire de manière à ce qu'aucune contamination ne soit observée.

Après le traitement thermique et la synthèse de nouveaux solides hybrides, les éventuels cristaux sont récupérés dans le tube à l'aide d'une aiguille et de la graisse afin de les analyser par diffraction des rayons X sur monocristal. Lors de l'analyse de diffraction sur poudre, les cristaux sont placés sur le support directement avec la solution. Le surplus de solution est laissé à évaporer avant l'analyse.

III.1 Système actinide–acide phtalique

L'acide phtalique (acide benzène 1,2 dicarboxylique noté 1,2- H_2bdc) et ses dérivés sont des espèces utilisées comme plastifiants dans tous les objets en PVC. La dégradation de ces articles permet aux phtalates de se retrouver dans l'environnement comme polluants^{6,7} et peuvent alors réagir avec les métaux présents dans les sols. De nombreuses études ont démontré la capacité des acides dicarboxyliques à complexer les actinides tétravalents et à former des espèces d'architecture différente (Chapitre I). Avec le ligand phtalate, deux composés analogues $[AnO(H_2O)(1,2-bdc)]_2 \cdot H_2O$ ont été isolés avec l'uranium et le neptunium.

III.1.1 *Synthèse du composé $[AnO(H_2O)(1,2-bdc)]_2 \cdot H_2O$*

Un mélange d' $AnCl_4$ ($An = U$ ou Np) et d'acide phtalique est placé avec 0,5 mL d'eau dans un tube en verre (volume de 2 mL) fermé avec un bouchon à vis, avant d'être chauffé à 130°C pendant 24h. Le pH initial est de 1 dans le cas de l'uranium. Ce protocole de synthèse (Tableau III - 1) a conduit à la formation du composé $[AnO(H_2O)(1,2-bdc)]_2 \cdot H_2O$.

Tableau III - 1 : Protocole de synthèse du composé $[AnO(H_2O)(1,2-bdc)]_2 \cdot H_2O$.

Source métallique	Ligand	Solvant	Température	Temps
$AnCl_4$ 10 mg 0,026 mmol	1,2- H_2bdc 23 mg 0,14 mmol	H_2O 0,5 mL 28 mmol	130°C	24h

Le produit obtenu est pur dans le cas de l'uranium. Quelques impuretés non identifiées ont été observées avec l'utilisation du neptunium, comme le montre la comparaison des diagrammes expérimentaux et calculés (Figure III - 2). En raison de la faible quantité disponible de $NpCl_4$, nous n'avons pas tenté d'améliorer la synthèse en vue d'obtenir une phase pure. Le produit a été filtré et lavé avec du DMF afin d'éliminer les éventuels cristaux d'acide phtalique. Les analyses au microscope optique ou MEB ont montré que les plaquettes croissent en forme

« d'oursins » et que les cristaux formés sont relativement petits ($\leq 30 \mu\text{m}$), notamment avec le neptunium. La taille et la qualité des cristaux se sont toutefois révélées suffisantes pour l'analyse par diffraction des rayons-X sur monocristal.

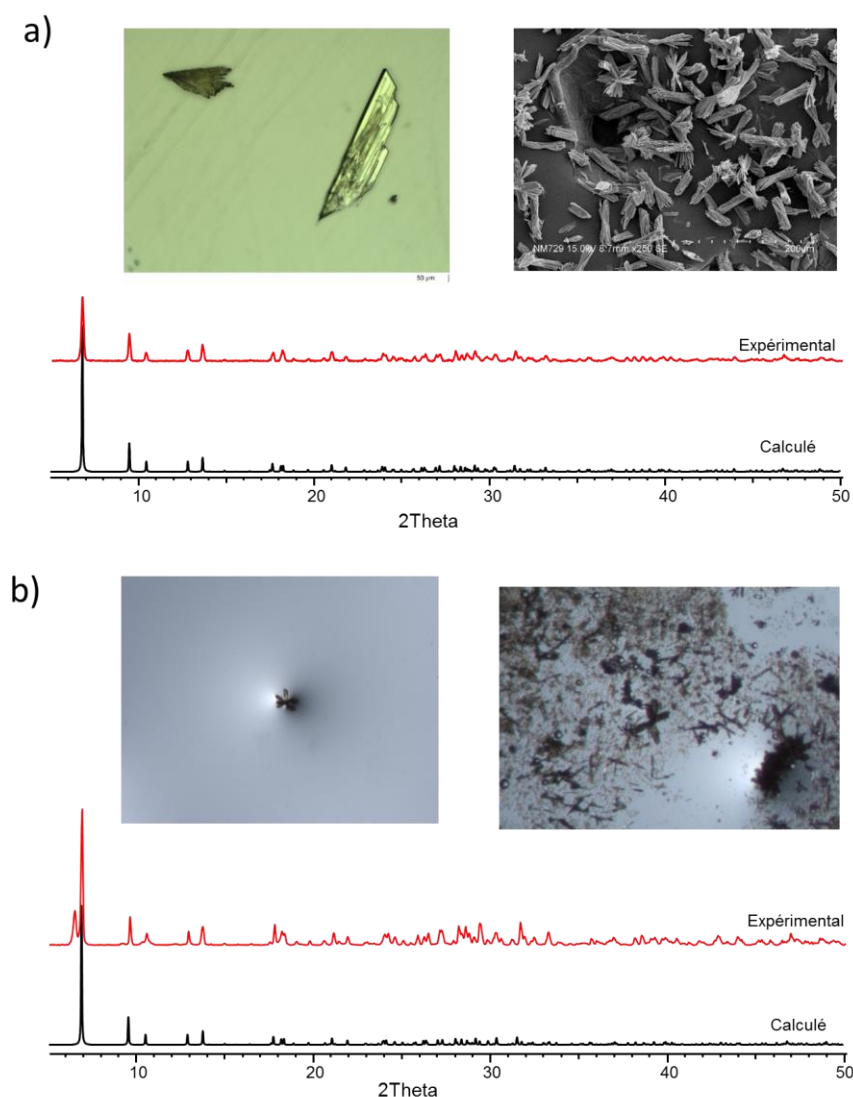


Figure III - 2 : Images optiques et MEB des composés ainsi que les diffractogrammes RX calculés et expérimentaux des composés $[\text{AnO}(\text{H}_2\text{O})(1,2\text{-bdc})]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ obtenus avec l'uranium (a) et le neptunium (b).

III.1.2 Description structurale

Les données cristallographiques du composé à base d'uranium ont été collectées au laboratoire sur un diffractomètre Bruker APEX2 DUO, tandis que celles de l'isotype au neptunium proviennent d'un diffractomètre Bruker D8 VENTURE basé au Helmholtz Zentrum Dresden Rossendorf en Allemagne. Les deux composés cristallisent dans un réseau triclinique avec le groupe d'espace $P-1$ (n° 2). Dans le cas du composé à l'uranium, les paramètres de maille sont les suivants : $a = 7,8178(7) \text{ \AA}$, $b = 9,5870(9) \text{ \AA}$, $c = 13,2310(13) \text{ \AA}$, $\alpha = 77,492(6)^\circ$,

$\beta = 86,775(5)^\circ$, $\gamma = 83,487(5)^\circ$; $V = 961,36(16) \text{ \AA}^3$. Avec le neptunium, les paramètres de maille sont similaires, mais légèrement plus petits : $a = 7,7880(8) \text{ \AA}$, $b = 9,4753(10) \text{ \AA}$, $c = 13,1220(14) \text{ \AA}$, $\alpha = 77,747(3)^\circ$, $\beta = 86,824(3)^\circ$, $\gamma = 83,448(3)^\circ$; $V = 939,60(17) \text{ \AA}^3$. Les données cristallographiques complètes sont regroupées dans les annexes.

Le composé $[\text{AnO}(\text{H}_2\text{O})(1,2\text{-bdc})]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ génère un réseau organique-inorganique bidimensionnel s'organisant autour de deux centres métalliques indépendants. Ils possèdent tous deux la même coordinence avec le même environnement. Trois groupements oxo, quatre atomes d'oxygène carboxyles, ainsi qu'une molécule d'eau en position terminale assurent une géométrie d'un antiprisme à base carré déformé. Dans le cas de l'uranium, les distances interatomiques U-O sont comprises entre 2,178(4) et 2,376(4) Å, les distances U-O_C varient entre 2,329(4) et 2,483(4) Å et celles avec les groupements aquo U-O_w sont dans la gamme 2,616(5)-2,626(4) Å. Pour le composé à base de neptunium, ces distances sont légèrement plus courtes à cause de la contraction attendue des actinides. En effet, on relève des distances Np-O de 2,185(3)-2,362(3) Å, Np-O_C de 2,338(8)-2,484(3) Å et Np-O_w de 2,617(3)-2,625(3) Å. L'attribution des groupements aquo et oxo est en bon accord avec les calculs de *bond valence*⁸, puisque dans le cas du composé à base d'uranium, des valeurs de 0,26 et 0,25 ont été obtenues pour les deux molécules d'eau indépendantes, et des valeurs de 2,03 et 2,11 ont été trouvés pour les groupements oxo. Ce sont ces deux oxygènes μ_3 -oxo qui pontent les actinides, formant ainsi des rubans infinis d'unités $\{\text{AnO}_8\}$.

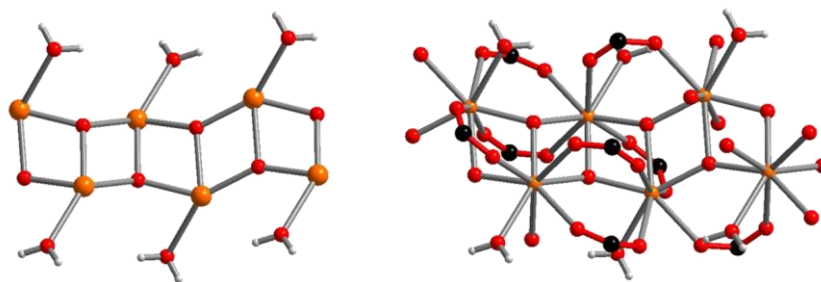


Figure III - 3 : Représentation des groupements oxo et aquo (cercle rouge) autour des centres métalliques (cercle orange) et du ruban du composé $[\text{AnO}(\text{H}_2\text{O})(1,2\text{-bdc})]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Ces rubans sont stabilisés par des molécules de phtalate et évoluent selon l'axe a . D'autres molécules de ligands jouent le rôle de connecteur entre deux rubans, créant alors des feuillettes dans le plan (ab). Deux types différents de ligands sont présents au sein de la structure, mais adoptent le même mode de coordination : les pinces du ligand pontent de manière bidentate les deux centres métalliques cristallographiquement indépendants. La cohésion de ce réseau s'effectue par des liaisons de type van der Waals entre les cycles benzéniques, ainsi que par la présence de molécules d'eau libres, qui forment des liaisons hydrogène très fortes comme le montre la Figure III - 4.

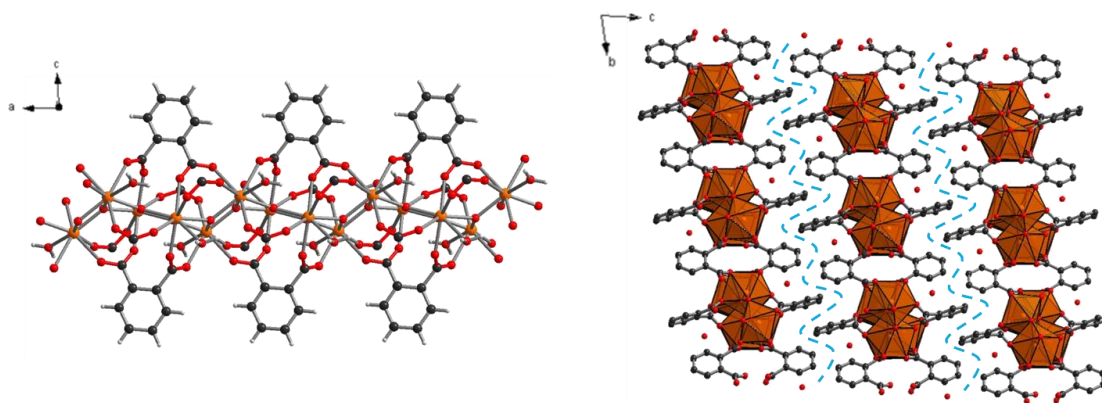


Figure III - 4 : Représentation d'un ruban selon l'axe a (gauche) et des feuillets indépendants selon le plan (bc) (droite).

Cette topologie de chaîne infinie est relativement rare dans la chimie des actinides tétravalents, qui ont généralement tendance à former des espèces moléculaires inorganiques monomériques ou des clusters de plus grandes tailles. Il est cependant possible de citer le téréphtalate à base d'uranium tétravalent $[\text{U}_2\text{O}_2(\text{bdc})_2(\text{DMF})]_n$ ⁹ où les atomes d'uranium sont connectés *via* des ponts μ_3 -oxo ainsi que l'acétate d'uranium¹⁰. Pour ce dernier composé, la connexion entre les cations métalliques s'effectue grâce à un atome d'oxygène provenant d'une pince carboxylate.

III.1.3 Analyses thermiques du composé $[\text{UO}(\text{H}_2\text{O})(1,2\text{-bdc})]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

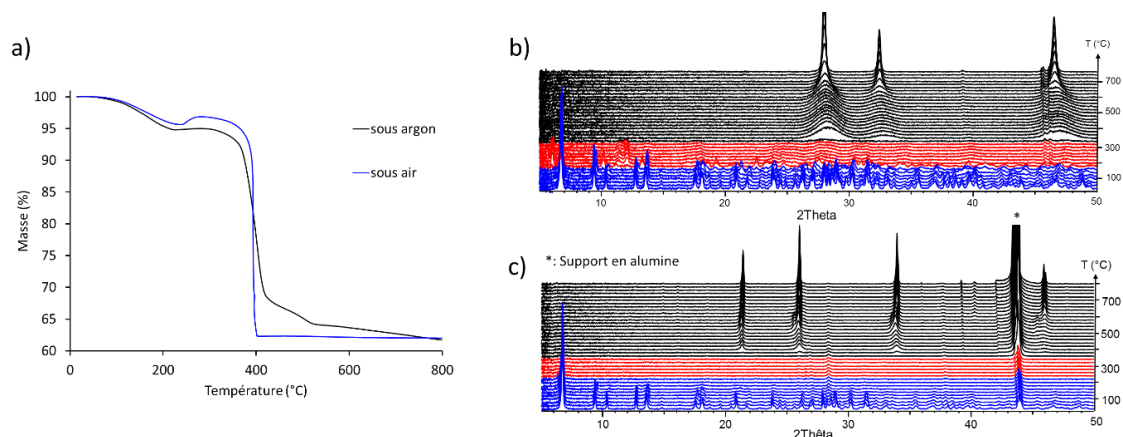
Les analyses de caractérisation ont été réalisées uniquement sur le composé à base d'uranium, car son analogue au neptunium n'a pas été isolé de manière pure.

Afin d'éviter toute oxydation de l'uranium au cours des analyses, celles-ci ont été effectuées sous atmosphère inerte (argon pour l'analyse thermogravimétrique (Figure III - 5a) et azote pour la thermodiffraction (Figure III - 5b)). Sur la courbe ATG, une première perte de masse de 5,2 % est observée avant 230°C et attribuée au départ des molécules d'eau libres et liées. Cette perte de masse aurait dû être de 6,1 % si l'on considère $(2 + 1) \text{ H}_2\text{O}$ par unité U_2O_2 , comme observé à partir de la résolution structurale. Cette différence tend à montrer un nombre de molécules d'eau libre plus faible, qui serait en accord avec une stœchiométrie $(2 + 0,5) \text{ H}_2\text{O}$ par unité U_2O_2 (calc : 5,1 %).

La thermodiffraction nous montre que la structure du composé cristallisé persiste jusqu'à 180°C, suivi d'une amorphisation entre 200 et 310°C.

Au-delà de 350°C, une chute brutale de la masse apparaît et correspond à la dégradation du ligand. Le composé final possède une masse résiduelle de 61,5 %, en bon accord avec les calculs pour UO_2 (calc. 61,3 %) si l'on considère la présence de 0,5 H_2O entre les feuillets. Pour

une stœchiométrie plus élevée, la valeur calculée serait alors de 60,7 %. L'apparition de l'oxyde final est confirmée par la thermodiffraction avec l'augmentation des intensités des pics de Bragg à 3,17 Å, 2,75 Å et 1,94 Å.



Il est important de noter que la dernière perte de masse, observée après 400°C, est très lente. Cette dernière est probablement due au fait que l'oxyde UO₂ se forme lentement suite à la dégradation du produit. Cela est en accord avec la présence de pics de Bragg très larges à partir de 350°C qui persistent jusqu'à environ 600°C.

Une analyse thermique sous air a alors été réalisée (Figure III - 5a et 5c). L'analyse thermogravimétrique montre un gain en masse vers 240°C, qui correspond à une oxydation de l'uranium(IV) due à la présence d'oxygène. Ceci est confirmé par l'analyse de diffraction des rayons X en température où l'oxyde final se forme vers 400°C et correspond à U₃O₈ (pdf n° 00-008-0244).

III.1.4 Analyses spectroscopiques

III.1.4.1 Analyses infrarouge

L'analyse infrarouge du composé [UO(H₂O)(1,2-bdc)]₂·H₂O a été réalisée à température ambiante (Figure III - 6), et un suivi *in situ* jusqu'à 200°C (Figure III - 7) a permis d'observer son comportement thermique. Le spectre initial confirme la présence de molécules d'eau par des bandes de vibrations comprises entre 3700 et 3000 cm⁻¹. Celle située vers 3300 cm⁻¹ peut être attribuée aux molécules d'eau coordonnées au centre métallique. La même observation a été faite dans le cas de complexes de lanthanides possédant uniquement des molécules d'eau liées¹¹.

Les molécules d'eau libres présentent quant à elles une bande à 3607 cm^{-1} . L'interaction entre les carboxylates et les cations d'uranium s'observe grâce aux bandes intenses à 1535 et 1389 cm^{-1} correspondant aux vibrations ν_{CO} .

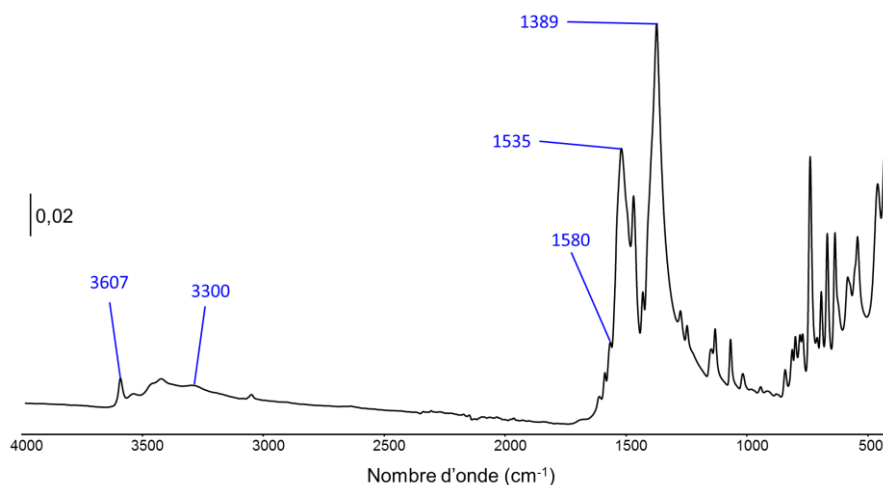


Figure III - 6 : Spectre infrarouge du composé $[\text{UO}(\text{H}_2\text{O})(1,2\text{-bdc})]_2\cdot\text{H}_2\text{O}$

Le suivi en température montre que les molécules d'eau se désorbent rapidement, puisque les bandes caractéristiques entre 3700 et 3000 cm^{-1} disparaissent avant 120°C . Au même moment, une nouvelle bande apparaît à 930 cm^{-1} , laquelle se divise en deux nouvelles vibrations à plus haute température. Ces nouvelles bandes à 945 et 913 cm^{-1} sont caractéristiques des bandes de vibrations de la liaison uranyle(VI) $\text{U}=\text{O}$, indiquant une oxydation de l'uranium(IV) initial. Ceci provient du fait que cette analyse a été réalisée sous air, contrairement aux autres analyses thermiques qui ont été effectuées sous flux de gaz inerte.

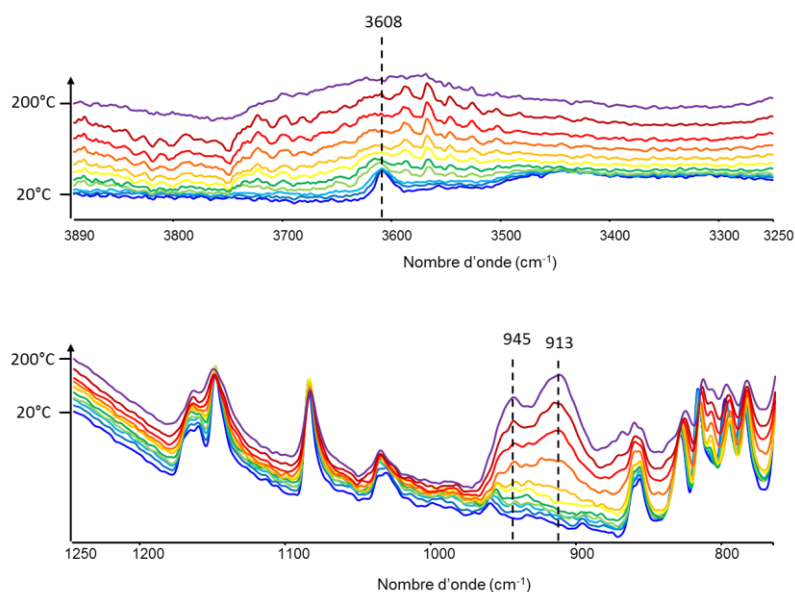


Figure III - 7 : Spectres infrarouge du composé $[\text{UO}(\text{H}_2\text{O})(1,2\text{-bdc})]_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ à différentes températures : de 20 à 200°C (intervalle de 20°C).

III.1.4.2 Analyses UV-Visible

Les analyses UV-Visible ont été réalisées sur les solutions de surnageant avant ($t = 0$) et après ($t = 24h$) la réaction hydrothermale du système uranium-acide phtalique.

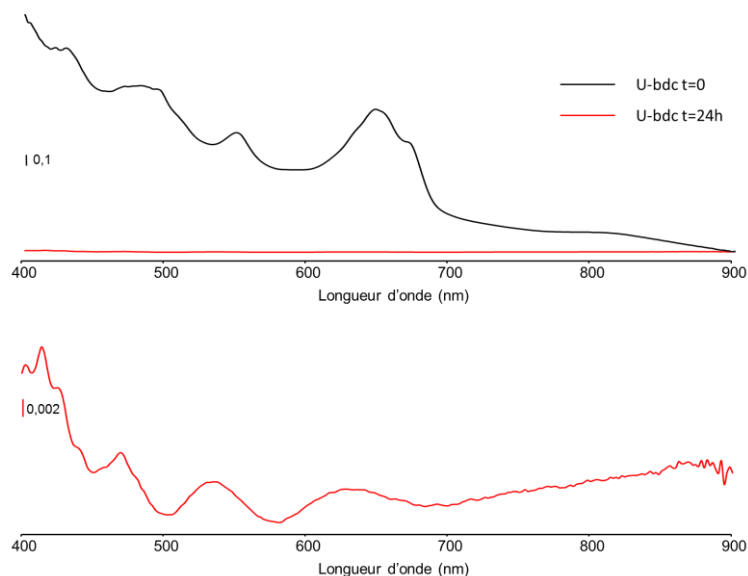


Figure III - 8 : (haut) Spectres UV-Visible des solutions de surnageant du mélange UCl_4 et acide phtalique dans l'eau avant (noir) et après traitement thermique (rouge). (bas) Agrandissement sur le spectre du surnageant obtenu après traitement thermique.

Comme le montre la Figure III - 8, la totalité de l'uranium présent en solution avant la synthèse est sous la forme U^{4+} (625 – 675 nm). Après 24h de chauffage, on n'observe que très peu d'uranium en solution. Ceci signifie que la majorité de l'uranium(IV) initial a réagi avec l'acide phtalique afin de former le composé $[UO(H_2O)(1,2-bdc)]_2 \cdot H_2O$. Il est cependant important de noter qu'une faible quantité d'uranium(VI) (400 – 450 nm) dans le liquide surnageant est présente après la réaction.

III.2 Système actinide-acide mellitique

L'acide mellitique (acide 1,2,3,4,5,6 benzène hexacarboxylique, noté H_6mel) est une molécule pour laquelle le cycle benzénique est totalement décoré par six fonctions carboxyliques. Ses nombreuses fonctions lui offrent un large potentiel de complexation.

Au cours de nos investigations avec l'acide mellitique, le composé à base d'uranium(IV) $U_2(OH)_2(H_2O)_2(mel)$ a été identifié. Une synthèse similaire réalisée avec le neptunium(IV) n'a conduit qu'à la formation d'un complexe à base de neptunium pentavalent.

III.2.1 Synthèse du composé $U_2(OH)_2(H_2O)_2(mel)$

Un mélange d' UCl_4 et d'acide mellitique est placé dans un tube en verre (volume de 2 mL) avec 1 mL d'eau et une faible quantité de soude avant d'être chauffé à 130°C pendant 24h. Le pH initial de la solution est de 1,1. Le produit est ensuite filtré et lavé avec du DMF. Les conditions de synthèse ayant permis d'obtenir des cristaux de tailles suffisantes pour une analyse de diffraction des rayons-X sur monocristal sont reportées dans le tableau suivant.

Tableau III - 2 : Protocole de synthèse du composé $U_2(OH)_2(H_2O)_2(mel)$.

Source métallique	Ligand	Solvants		Température	Temps
UCl_4 10 mg 0,026 mmol	H_6mel 40 mg 0,117 mmol	H_2O 1 mL 55 mmol	NaOH (4M) 50 μ L 0,2 mmol	130°C	24h

Un protocole utilisant une quantité plus importante d'uranium (25 mg au lieu de 10 mg) a permis une seule fois l'obtention d'une phase pure, mais une phase inconnue apparaît toujours en mélange avec $U_2(OH)_2(H_2O)_2(mel)$, comme le montre la diffraction sur poudre (Figure III - 9). Les analyses à la loupe binoculaire et au MEB révèlent que le composé $U_2(OH)_2(H_2O)_2(mel)$ cristallise sous forme de blocs de plaquettes vertes et que la phase inconnue correspond à de petites sphères vertes claires généralement agglomérées (Figure III - 10).

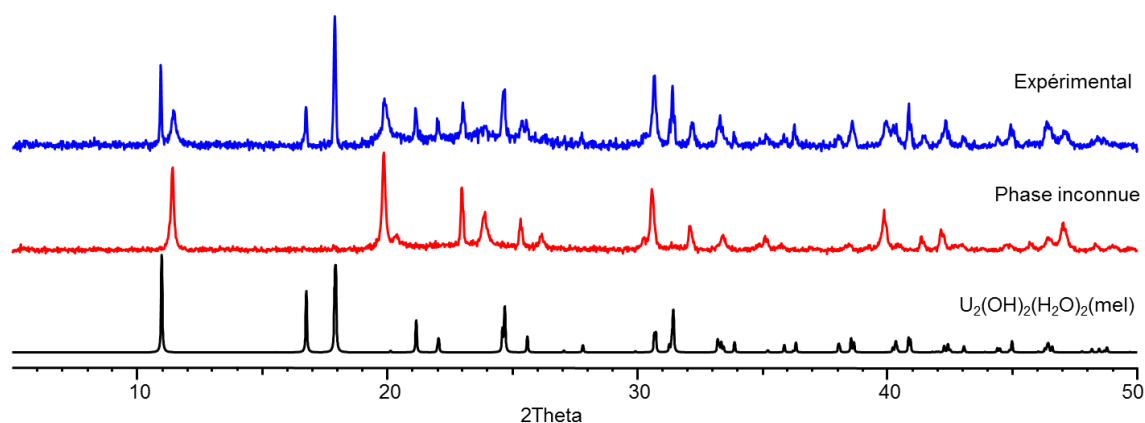


Figure III - 9 : Diffractogrammes RX calculé du composé $U_2(OH)_2(H_2O)_2(mel)$ (noir), et diffractogrammes expérimentaux de la phase inconnue (rouge) et du mélange (bleu)

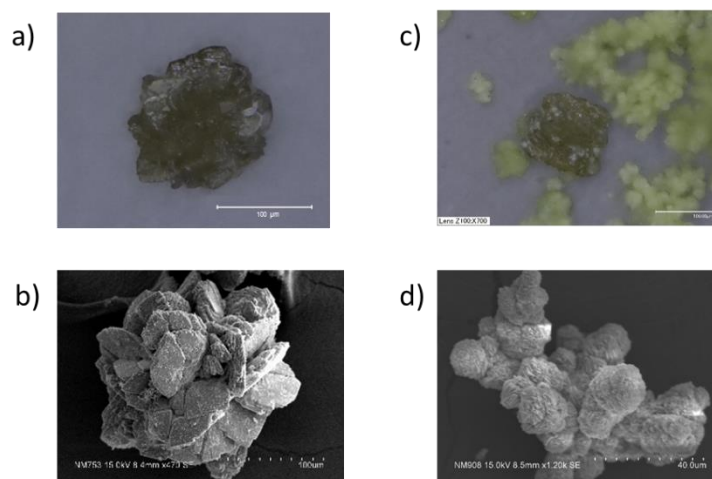


Figure III - 10 : Images du composé $U_2(OH)_2(H_2O)_2(mel)$ obtenues au microscope optique (a) et au MEB (b). Image optique du mélange $U_2(OH)_2(H_2O)_2(mel)$ et de la phase inconnue (c). Image MEB de la phase inconnue (d).

Le fait que cette phase inconnue apparaisse à chaque fois dans nos synthèses, nous a incité à déterminer sa nature grâce à une résolution sur poudre. Pour cela une acquisition longue est nécessaire et a été réalisée entre 5 et 100° en 2θ avec un pas de mesure de 0,02° en 2 secondes par pas. Pour le moment deux mailles ont été isolées mais aucun modèle structural n'a été obtenu. Le programme DICVOL06¹²⁻¹⁴ propose une maille monoclinique. Après un affinement LeBail, les paramètres de maille sont les suivants : $a = 11,75463 \text{ \AA}$, $b = 5,236039 \text{ \AA}$, $c = 15,40168 \text{ \AA}$, $\beta = 109,0986^\circ$ et $V = 895,7609 \text{ \AA}^3$ avec un facteur de mérite $M20 = 10,5$. Les facteurs d'accords associés à cet affinement sont $R_p = 3,73 \%$, $wR_p = 5,88 \%$ et $\chi^2 = 3,17$. Le programme ITO¹⁵ propose quant à lui une maille triclinique ($M20 = 20$), dont les paramètres de maille affinés sont : $a = 8,991628 \text{ \AA}$, $b = 15,45745 \text{ \AA}$, $c = 4,640584 \text{ \AA}$, $\alpha = 92,52608^\circ$, $\beta = 98,39256^\circ$, $\gamma = 89,64944^\circ$ et $V = 637,4569 \text{ \AA}^3$. Les facteurs d'accord obtenus sont les suivants : $R_p = 2,95 \%$, $wR_p = 3,29 \%$ et $\chi^2 = 2,97$. Les études visant à déterminer la structure de ce composé sont actuellement en cours, mais les premiers essais réalisés avec le logiciel Expo2009 ne sont pas concluants.

Le mélange de ces deux phases nous empêche aussi de caractériser correctement ce produit par d'autres techniques telles que les analyses chimique ou thermogravimétrique.

III.2.2 Description structurale du composé $U_2(OH)_2(H_2O)_2(mel)$

Ce composé a été analysé sur le diffractomètre Bruker APEX2 DUO au sein du laboratoire. Une maille orthorhombique $Fdd2$ (n°43) a été mise en évidence avec les paramètres

de maille suivants : $a = 13,903(3) \text{ \AA}$, $b = 19,813(5) \text{ \AA}$, $c = 11,393(3) \text{ \AA}$ et $V = 3138,4(14) \text{ \AA}^3$. Les données cristallographiques complètes sont regroupées dans les annexes.

L'analyse structurale révèle la présence d'un seul atome d'uranium indépendant en coordinence 8, décoré de deux atomes d'oxygène issus de groupes hydroxo, d'une molécule d'eau terminale et de cinq atomes d'oxygène provenant de bras carboxylates. Les longueurs des liaisons U-O_C varient entre 2,288(18) et 2,430(18) Å. Les distances entre l'atome d'uranium et l'atome d'oxygène hydroxo sont de 2,255(17) et 2,376(14) Å, tandis qu'elles sont légèrement plus longues avec la molécule d'eau terminale : 2,52(2) Å.

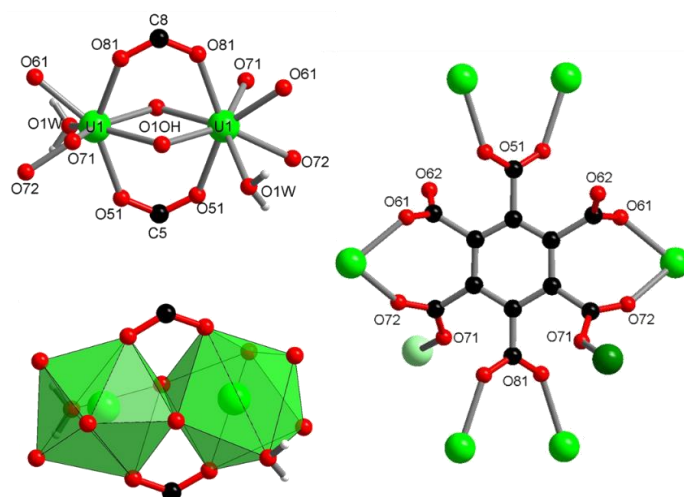


Figure III - 11 : (gauche) Illustrations de l'unité dimérique d'uranium partageant une arête ; (droite) Illustration du ligand mellitate reliant huit atomes d'uranium. Les atomes vert foncé et vert clair représentent des atomes d'uranium en dehors du plan du cycle benzénique.

Les deux groupements hydroxo sont équivalents et possèdent un mode de complexation μ_2 , pontant deux atomes d'uranium adjacents. Il en résulte la formation d'une unité dimérique $[\text{U}_2\text{O}_{10}(\mu_2\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, dans laquelle les polyèdres des centres métalliques (antiprisme à base carrée) partagent une arête. L'attribution des groupements hydroxo et aquo est en bon accord avec les calculs de *bond valence*, puisque des valeurs de 1,18 (valeur attendue pour un groupe OH : 1,2) et 0,33 (valeur attendue pour H_2O : 0,4) ont été obtenues.

Ces unités dinucléaires sont connectées les unes aux autres grâce au ligand mellitate. En effet, ce dernier est lié à huit atomes d'uranium par l'intermédiaire de ses six groupements carboxylates. Deux d'entre eux sont chacun reliés à deux atomes d'uranium par un mode de complexation *syn-syn* bidentate pontant. Deux autres adoptent une connexion *syn-anti* avec deux autres cations, tandis que les deux derniers bras possèdent un mode *anti* monodentate. Ce dernier groupe possède un atome d'oxygène non lié, avec une distance courte C-O ($\text{C6-O62} = 1,20(4) \text{ \AA}$) signifiant la présence d'une liaison C=O non complexante.

Comme présenté dans la Figure III - 11, six atomes d'uranium sont dans le plan du cycle benzénique formant ainsi des couches dans le plan (*ac*), tandis que les deux autres (vert clair et vert foncé) sont hors de ce plan et participent à la formation d'un réseau tridimensionnel relativement dense (Figure III - 12).

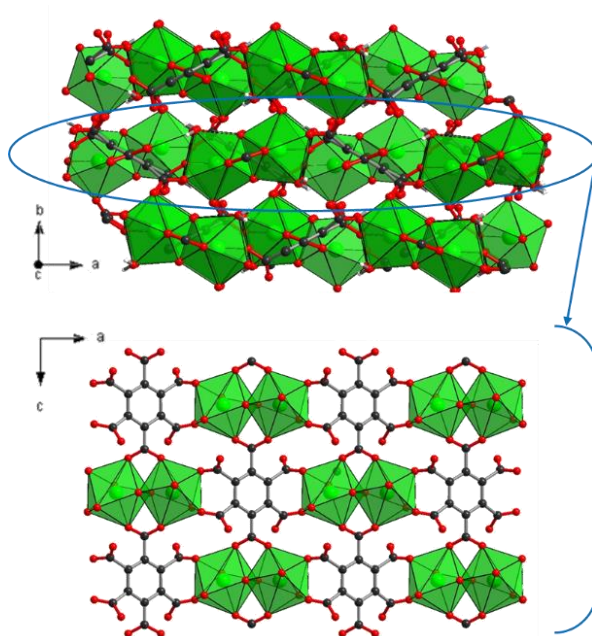


Figure III - 12 : (haut) Représentation du réseau 3D ; (bas) Représentation d'un feuillet formé dans le plan (*ac*).

La formation de cette unité dinucléaire est unique dans le cas de l'uranium, puisqu'il s'agit de la première possédant deux ponts μ_2 -hydroxo. En effet, des entités similaires existent avec le thorium¹⁶⁻¹⁹ et les seuls dimères connus d'uranium tétravalent possèdent uniquement des ponts μ_2 -oxo²⁰.

III.2.3 Synthèse du composé $[(\text{NpO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_{14}(\text{Hmel})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

En vue d'obtenir le composé analogue à l'uranium, une synthèse identique a été réalisée en remplaçant UCl_4 par NpCl_4 . Ce mode de préparation n'a cependant pas généré le composé attendu puisque de grosses plaquettes vertes carrées ont été observées, alors que le neptunium(IV) apparaît plutôt de couleur orange-brun (Figure III - 13). La résolution structurale de ces cristaux a révélé que le neptunium de ce composé était au degré d'oxydation +V sous la forme NpO_2^+ . Cette oxydation du neptunium est inattendue et malgré un essai sans ajout de soude ce phénomène n'a pu être évité. L'origine de cette oxydation partielle pourrait provenir

de la présence résiduelle d'oxygène dans l'eau (malgré nos précautions expérimentales) ou lié au caractère légèrement oxydant des nombreux groupements carboxyliques du ligand.

Tableau III - 3 : Protocole de synthèse du composé $[(\text{NpO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_{14}(\text{Hmel})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Source métallique	Ligand	Solvants		Température	Temps
NpCl ₄ 10 mg 0,026 mmol	H ₆ mel 40 mg 0,117 mmol	H ₂ O 1 mL 55 mmol	NaOH (4M) 50 µL 0,2 mmol	130°C	24h

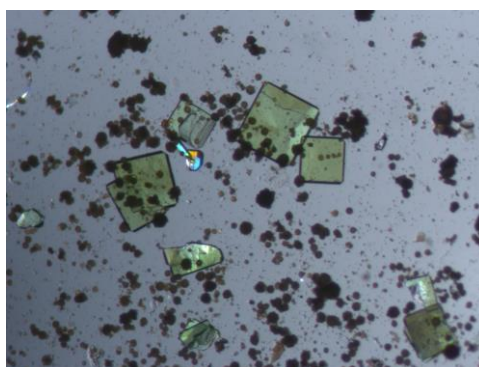


Figure III - 13 : Image au microscope optique du composé $[(\text{NpO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_{14}(\text{Hmel})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (plaquettes vertes) et de la phase inconnue (sphères foncées).

Comme le montre la Figure III - 13, le produit obtenu se compose de cristaux verts correspondant au composé $[(\text{NpO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_{14}(\text{Hmel})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, mais également d'un composé inconnu qui se présente sous la forme de particules sphériques brunes. La diffraction des rayons X sur le produit obtenu a permis de mettre en évidence que cette phase inconnue pulvérulente est similaire à celle précédemment obtenue avec l'uranium.

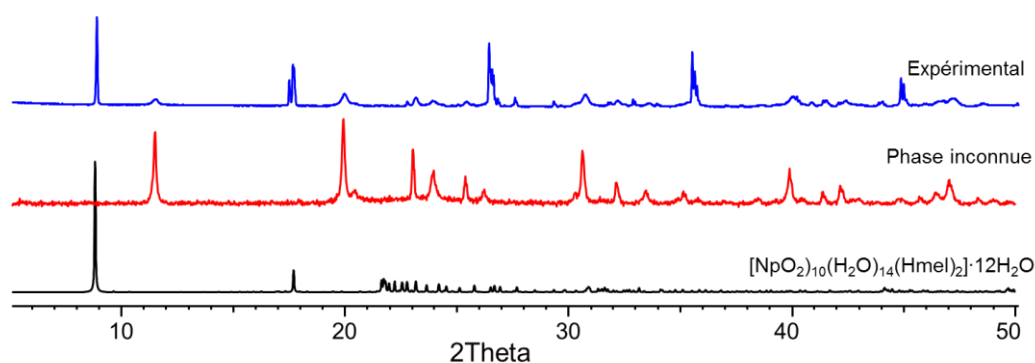


Figure III - 14 : Diffractogramme RX du produit obtenu (bleu) comparé à ceux de la phase inconnue (rouge) et du composé $[(\text{NpO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_{14}(\text{Hmel})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (noir).

III.2.4 Description structurale du composé

Les données cristallographiques de ce composé ont été collectées sur un diffractomètre Bruker D8 VENTURE dans le centre Helmholtz Zentrum Dresden Rossendorf en Allemagne. L'analyse de ces données montre un système monoclinique avec un groupe d'espace Pm ($n^\circ 6$). Les paramètres de maille sont les suivants : $a = 12,9650(3) \text{ \AA}$, $b = 12,9796(3) \text{ \AA}$, $c = 20,1038(3) \text{ \AA}$, $\beta = 95,1696(5)^\circ$; $V = 3369,32(14) \text{ \AA}^3$. Il s'est avéré que tous les cristaux possédaient une macule intrinsèque. La détermination de la macule et l'affinement de la structure ont été réalisés avec le logiciel JANA2006. Deux domaines ont été déterminés avec un taux de 57 % pour le domaine I et par conséquent 43 % pour le second domaine. La matrice de passage entre ces deux domaines est : $(-0,0011 ; -1,0011 ; -0,1396)$, $(-0,9989 ; 0,0011 ; 0,1396)$, et $(0 ; 0 ; -1)$. Les données cristallographiques compètes sont regroupées en annexes.

Cette structure s'organise autour de dix atomes de neptunyle(V) (NpO_2^+) cristallographiquement indépendants. Tous ces centres métalliques possèdent une coordinence 7 (bipyramide pentagonale). Tous ces cations possèdent des liaisons *trans*-dioxo dont les longueurs $\text{Np}=\text{O}$ sont comprises entre $1,824(8)$ et $1,872(7) \text{ \AA}$. La sphère de coordination diffère en fonction du nombre de molécule d'eau liée. En effet, seul l'atome Np7 existe sous la forme $[\text{NpO}_7]$ où trois atomes d'oxygène des groupements carboxyles sont dans le plan équatorial. Une espèce $[\text{NpO}_6(\text{H}_2\text{O})]$ est observée pour les atomes Np2, Np4, Np8 et Np9, tandis que deux molécules d'eau terminales sont présentes pour les atomes Np1, Np3, Np5, Np6 et Np10 (unité $[\text{NpO}_5(\text{H}_2\text{O})_2]$). Les distances entre les atomes de neptunium et les atomes d'oxygène carboxyle sont dans la gamme $2,342(7)$ - $2,653(7) \text{ \AA}$, tandis que les liaisons $\text{Np}-\text{O}_w$ varient entre $2,448(7)$ et $2,566(7) \text{ \AA}$. Tous les atomes de neptunium sont connectés les uns aux autres *via* des oxygènes pontants issus des groupes oxo des cations neptunyle. Ce mode de connexion $\text{Np}=\text{O}-\text{Np}$, appelé interaction cation-cation (CCI), est très fréquent dans le cas de composés à base de neptunium²¹. Ces liaisons $\text{Np}-\text{O}$ possèdent des longueurs variant entre $2,385(7)$ et $2,509(7) \text{ \AA}$. Il en résulte un réseau 2D inorganique qui s'organise selon le plan (*ab*) pseudo-tétragonal comme le montre la Figure III - 15. Les paramètres de maille pour les axes *a* et *b* sont très proches ($12,9650(3) \text{ \AA}$ et $12,9796(3) \text{ \AA}$ respectivement) et reflètent le caractère pseudo-tétragonal.

Cet arrangement inorganique bidimensionnel est comparable à ceux observés pour des composés inorganiques impliquant le neptunium (sulfates, sélénates, borates, iodates, etc. par

exemple)²²⁻²⁷. L'utilisation de ligands organiques a également conduit à des composés s'arrangeant autour d'atomes de neptunium reliés entre eux par des interactions cation-cation.

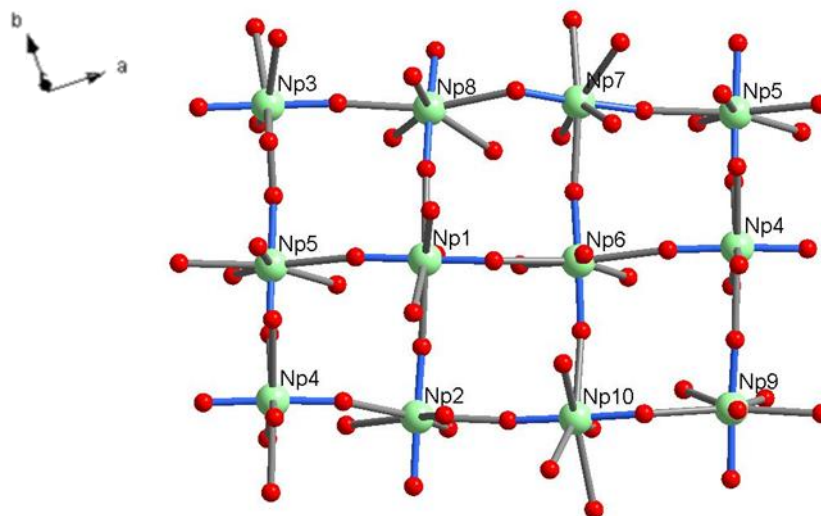


Figure III - 15 : Représentation du feuillet 2D montrant les interactions cation-cation entre les 10 atomes de neptunium indépendants. Les liaisons en bleu représentent les liaisons -yle. Np=O.

L'isophtalate $[(\text{NpO}_2)_2(1,3\text{-bdc})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ²⁸ et le phtalate de neptunium $[(\text{NpO}_2)_2(1,2\text{-bdc})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ²⁹ ont été obtenus par voie hydrothermale en utilisant une source de nitrate de neptunium(V). Contrairement au composé à base de phtalate dans lequel le ligand stabilise uniquement les feuilles 2D, l'utilisation d'acide mellitique permet, dans notre cas, une connexion entre les différents feuillets inorganiques. Deux mellitates cristallographiquement indépendants (nommés A et B par la suite) existent au sein de la structure et présentent le même mode de connexion, pour lequel seuls varient les atomes de neptunium auxquels ils sont reliés. Comme le montre la Figure III - 16, deux bras carboxylates adoptent un mode de connexion de type *syn-syn* bidentate (Np2, Np3 et Np2, Np4 pour A ; Np1, Np6 et Np4, Np5 pour B). Un autre bras est également bidentate, mais *via* un mode *syn-anti* (Np8, Np10 pour A ; Np7, Np8 pour B), tandis que le quatrième chélate un seul centre métallique (Np9 pour A et Np7 pour B).

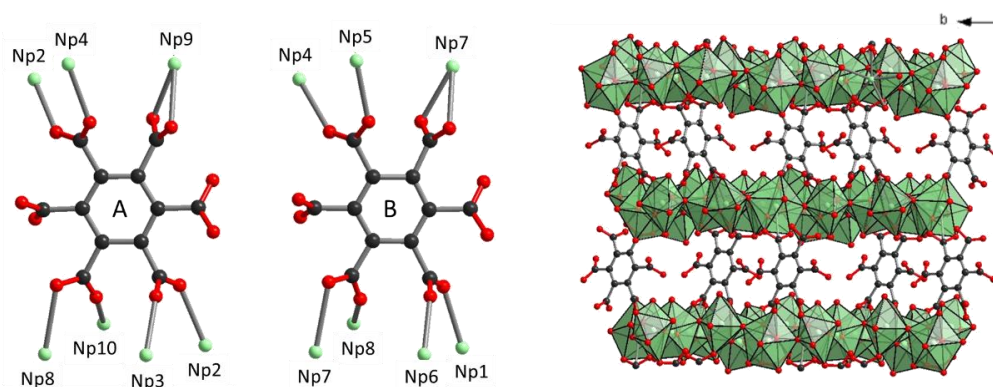


Figure III - 16 : Représentations des modes de coordination des ligands mellitates (gauche : A ; centre : B) et des empilements des couches.

Les deux dernières pinces carboxylates ne sont reliées à aucun centre métallique. L'une est sous sa forme protonée avec des distances longues C-OH (1,289(12) et 1,318(12) Å pour A et B respectivement) et des distances courtes C=O (1,222(12) et 1,210(12) Å pour A et B respectivement), tandis que la seconde est déprotonée avec des distances C-O variant de 1,229(11) à 1,245(12) Å. Les ligands mellitates agissent alors comme des ligands pyromellitates (acide 1,2,4,5 benzène tétracarboxylique ou btec) et permettent une connexion entre les différents feuillets, générant ainsi un réseau tridimensionnel relativement dense.

Il existe également deux autres pyromellitates de neptunium(V) ($[\text{Na}_3\text{NpO}_2(\text{btec})]_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ³⁰ et $[(\text{NH}_4(\text{NpO}_2)_5(\text{btec})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ³¹ dans la littérature. Mais le mode de connexion entre le ligand et les centres métalliques diffèrent de notre composé. Dans le premier cas le ligand est quatre fois monodentate et dans le second deux ligands distincts existent : l'un est totalement bidentate pontant tandis que le second possède deux bras monodentates et deux autres chélatants. Il est à noter que des molécules d'eau (non représentées sur la Figure III - 16) sont intercalées entre les feuillets inorganiques et sont connectées aux groupements aquo terminaux ou aux groupements carboxylates non protonés *via* des liaisons hydrogènes. Au total, 12 molécules d'eau libres ont été révélées par diffraction des rayons-X sur monocristal. L'absence de composé pur et la difficulté d'analyser des produits solides à base de neptunium, ne nous ont pas permis de réaliser d'autres caractérisations, comme la thermogravimétrie, afin de connaître exactement la quantité d'eau présente au sein de ce composé.

III.2.5 Analyses UV-Visible

Comme il vient d'être vu, un complexe de neptunyle(V) est apparu alors que la source de départ était du NpCl_4 . Ceci nous a amené à réfléchir sur la présence d'actinides à différents degrés d'oxydation au sein des solutions aqueuses. Afin de déterminer ce(s) degré(s) d'oxydation, des analyses de spectroscopie UV-visible en solution ont alors été réalisées juste après l'ajout des réactifs ($t = 0$) et après 24h de réaction à 130°C (temps observé pour la synthèse du composé $\text{U}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mel})$). Dans le cas du neptunium, seule l'analyse de la solution après traitement thermique a été effectuée. Les résultats obtenus sont reportés dans la Figure III - 17.

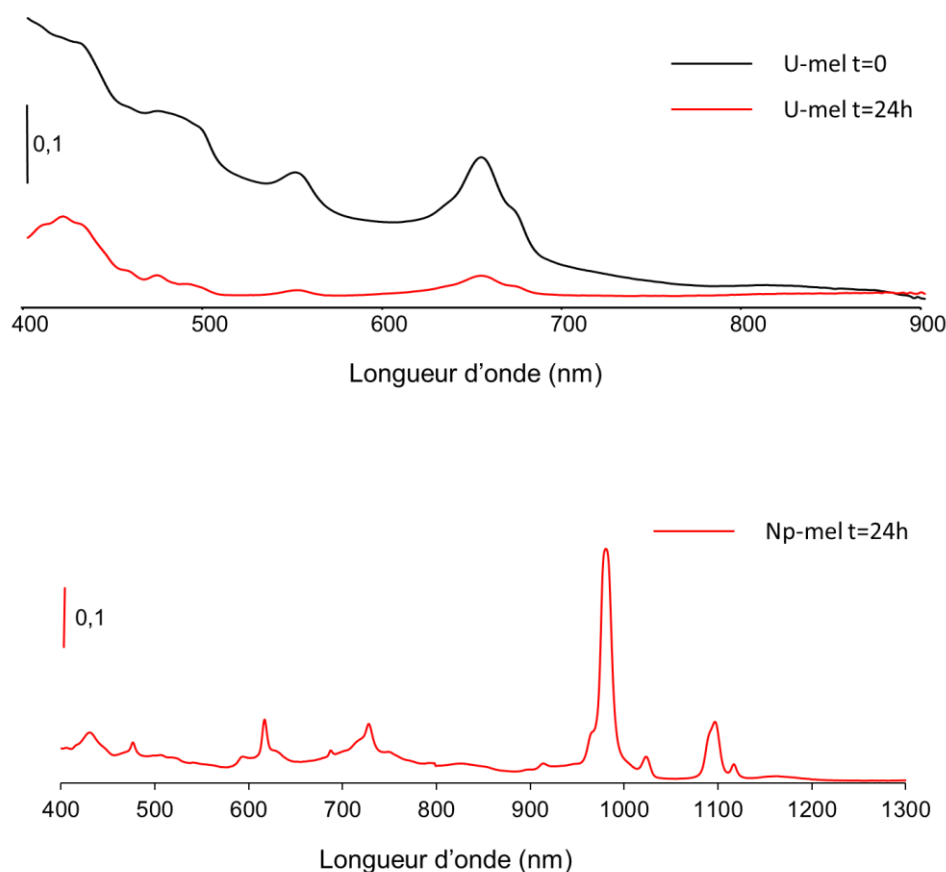


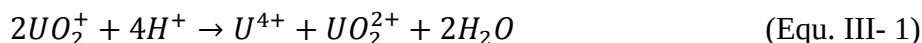
Figure III - 17 : (haut) Spectres UV-Visible des solutions de surnageant du mélange UCl_4 et acide mellitique dans l'eau avant (noir) et après traitement thermique (rouge) ; (bas) Spectre UV-Visible de la solution de surnageant du mélange $NpCl_4$ et acide mellitique dans l'eau après traitement thermique (rouge).

Comme attendu, juste après l'ajout des réactifs ($t = 0$), uniquement une double bande vers 650 nm, caractéristique de l'uranium(IV), est observée. L'analyse du surnageant récupéré après 24h de chauffage révèle la présence d'un massif dentelé entre 400 et 450 nm, signature d'espèces à base d'uranium(VI). La faible présence d'uranium(IV) est également observable avec la bande peu intense vers 650 nm, indiquant qu'une grande partie de l'uranium a réagi ou s'est oxydée en ion uranyle.

Concernant le système Np -mel- H_2O , le spectre UV-visible de la solution récupérée après un traitement thermique de 24h à $130^\circ C$ présente un pic très intense à 982 nm typique de la présence de $Np(V)$. Un massif plus large centré sur 730 nm, beaucoup moins intense, indique qu'une partie du $Np(IV)$ présent initialement est restée en solution.

Alors qu'un composé à base de neptunium pentavalent a été isolé dans des conditions de synthèse similaires, il est important de constater qu'aucune trace d'uranium(V) n'est observée dans notre cas, que ce soit à l'état solide ou en solution. Le potentiel standard d'oxydo-réduction entre $U(IV)$ et $U(V)$ (sous la forme UO_2^+) est plus faible que celui entre $Np(IV)$ et $Np(V)$ (sous la forme NpO_2^+), ce qui signifie que l'oxydation de $U(IV)$ doit être plus facile que celle du $Np(IV)$ ³². Cependant il est bien connu que l'uranium pentavalent est peu stable et

possède une forte tendance à la dismutation générant ainsi les ions U^{4+} et UO_2^{2+} selon la réaction (Equ. III- 1) suivante :



Dans le cas du neptunium, cette dismutation est négligeable. En effet, le degré +V est généralement le plus stable pour cet élément, ce qui a donc permis la cristallisation d'un composé à base de Np(V). L'hypothèse de la dismutation de l'uranium(V) est renforcée par le spectre UV-visible à $t = 24h$, puisque l'uranium se trouve sous la forme d' $U(IV)$ et d' $U(VI)$. Il est alors raisonnable d'affirmer que la réaction hydrothermale d' UCl_4 en présence d'acide mellitique conduit à la formation d'un complexe de mellitate d'uranium(IV), ainsi qu'à la présence de complexes d'uranium(VI) sous la forme d'espèces dissoutes. La plus faible solubilité des mellitates d'uranium(IV) a donc permis leur cristallisation, tandis que les mellitates d'uranium(VI) beaucoup plus solubles, restent en solution dans nos conditions de synthèse. Dans le cas du neptunium, la majorité du Np(IV) initialement présent au sein du mélange s'est oxydé en Np(V) et dont une partie a cristallisé pour former le composé $[(NpO_2)_{10}(H_2O)_{14}(Hmel)_2] \cdot 12H_2O$, tandis que l'autre est restée en solution. Une partie du neptunium reste cependant sous la forme Np(IV) puisqu'un pic caractéristique a été observé par UV-Visible. Il est également possible de penser qu'une certaine quantité a pu cristalliser sous la forme de particules sphériques brun sombre observables sur la Figure III - 13. En effet, la phase inconnue présente au sein des deux systèmes est sans doute un complexe à base d'actinide(IV), degré d'oxydation commun à l'uranium et au neptunium.

III.3 Discussion sur la formation des composés à base d'uranium

Avec l'acide phtalique, la synthèse décrite dans le Tableau III - 1 correspond à un pH initial proche de 1. Dans l'optique de mettre en évidence le phénomène de condensation comme précédemment observé avec le système trimésate de thorium, d'autres synthèses ont été réalisées à des valeurs de pH différentes. Afin de diminuer l'acidité initiale, nous avons employé de l'acide nitrique dilué mais, lorsque l'acidité initiale est égale à 0, les essais n'ont conduit qu'à la mise en solution des réactifs. Par ajouts contrôlés d'acide nitrique ou de soude dilué, des synthèses ont été réalisées pour des valeurs de pH comprises entre 0 et 5,5 et ont généré le composé $[UO(H_2O)(1,2-bdc)]_2 \cdot H_2O$ cristallisé. A pH = 5,5, nous observons la formation d'un précipité sombre dès l'ajout de soude et le traitement thermique révèle la croissance cristalline de quelques plaquettes vertes, caractéristiques de notre composé, en présence d'un précipité

noir. Au-delà de ce pH, seul ce dernier précipité apparaît, et correspond à l'oxyde d'uranium (UO_2) mal cristallisé.

Dans le cas du système thorium-trimésate (chapitre II), l'unité trimérique (Th-btc-I) est la forme la plus condensée observée (hormis la forme oxyde) et elle a été isolée à pH élevé (13,7). Dans le système uranium-phthalate, nous observons la formation de chaînes infinies et ce à une valeur de pH très faible.

De même, dans le chapitre précédent, nous avons montré la formation d'une espèce dinucléaire à base de thorium : $[\text{Th}_2\text{O}_{12}(\mu_2\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Th-btc-VI). Cette unité se rapproche de celle observée au sein du composé $\text{U}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mel})$. La seule différence entre ces deux dimères réside dans le nombre de coordination des cations métalliques. Le thorium est en coordinence 9 tandis que l'uranium est en coordinence 8. Cela se traduit par la présence d'un atome d'oxygène carboxyle supplémentaire sur le thorium. Alors que le composé Th-btc-VI apparaît sur une gamme de pH relativement large (de 1 à 13,7), nous constatons qu'avec l'uranium cette unité se forme uniquement à très bas pH (entre 0,2 et 3,3). Au-delà de $\text{pH} = 3,3$ nous observons la formation d'un précipité noir juste après l'ajout de la soude. La diffraction sur poudre du résidu noir obtenu après le traitement thermique révèle la présence de l'oxyde UO_2 très mal cristallisé.

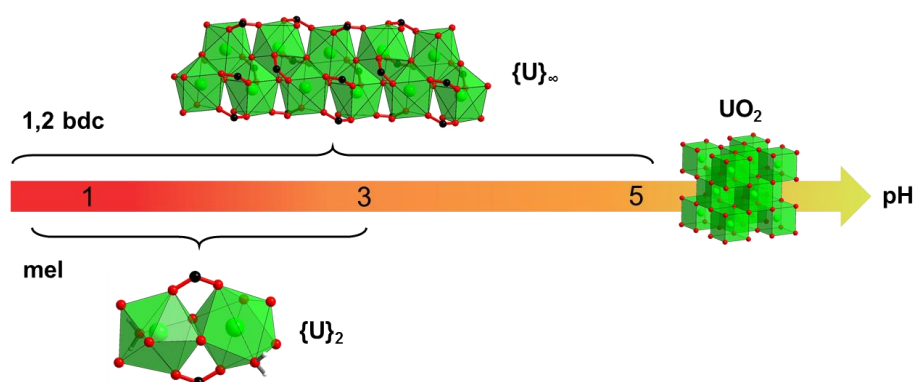


Figure III - 18 : Observation de la condensation de l'uranium en fonction du pH initial du milieu réactionnel.

Ces deux études confirment que l'uranium est un élément plus facilement hydrolysable que le thorium. Ceci a déjà été mis en évidence lors des travaux de Hennig *et al.*³³ et de Falaise *et al.*³⁴ En effet, les auteurs ont isolé une brique hexamérique, respectivement à base de thorium ou d'uranium. Les cristaux de ces deux espèces sont apparus par évaporation lente d'un mélange d'actinide tétravalent et de glycine en milieu aqueux. Les pH initiaux de ces synthèses sont respectivement de 3,5 et 2,15 pour les composés au thorium et à l'uranium. Même si la formation d'une brique hexamérique est très commune avec les actinides, Tamain *et al.* ont récemment mis en avant un mode de complexation légèrement différent pour cette unité (chapitre I). Ce composé a été isolé avec l'uranium, le neptunium et le plutonium à partir d'une

solution d'actinide et du ligand DOTA. Les pH initiaux des différentes synthèses sont respectivement de 1, 1,2 et 0,3 pour U, Np et Pu.

Une étude en fonction du pH a été faite sur le système uranium-glycine grâce à de la spectroscopie UV-Visible et des mesures SAXS (*Small Angle X-ray Scattering*)³⁴. Ceci a révélé que pour des valeurs de pH comprises entre 0,6 et 1,4, une espèce monomérique apparaît tandis que l'hexamère se forme entre pH 1,8 et 2,8. La précipitation de l'uranium est observée vers pH = 3. Dans notre cas, nous n'avons pas observé un tel phénomène puisqu'un seul composé par système a été déterminé. Nous constatons cependant que la précipitation de l'uranium sous forme d'oxyde intervient à pH = 5,5 avec l'acide phtalique, et à pH = 3,3 avec l'acide mellitique. De plus, la température de synthèse joue un rôle non négligeable dans la formation de ces composés, ce qui limite la comparaison de notre système avec ceux effectués à température ambiante.

La différence de condensation entre les deux composés (chaîne et dimère) peut provenir de plusieurs facteurs. En effet, la faible solubilité de l'acide phtalique (à température ambiante) peut ralentir la cinétique de formation du composé, permettant à l'uranium de plus se condenser. La compétition entre les réactions de complexation et de condensation est également à prendre compte : l'acide mellitique, de par ses six fonctions carboxylates est bien plus complexant que l'acide phtalique qui n'en possède que deux. Ceci explique donc que la condensation de l'uranium soit moins importante en présence d'acide mellitique que lorsqu'il est au contact de l'acide phtalique. Une quantité plus grande d'acide phtalique (environ trois fois) dans le mélange réactionnel serait à envisager. De cette manière, il y aurait plus de fonctions complexantes en solution, ce qui aurait pour conséquence de limiter la condensation de l'uranium, et ainsi former des assemblages polynucléaires de tailles finies.

III.4 Bilan de l'étude An(IV) en solution aqueuse

La réactivité des actinides tétravalents (avec An = U et Np) en présence d'acides polycarboxyliques, tels que les acides phtalique et mellitique, a été étudiée en milieu aqueux. La voie hydrothermale relativement douce (température de 130°C) a permis l'isolation de trois nouveaux composés. L'emploi d'acide phtalique a engendré un réseau bidimensionnel s'organisant autour de chaînes infinies, où les polyèdres [AnO₈] (An = U et Np) partagent une arête grâce à la présence de ponts μ_3 -oxo. Les molécules de ligands servent alors de connecteurs entre ces chaînes afin de créer cette architecture 2D. Des espèces dimériques

[U₂O₁₀(OH)₂(H₂O)₂] ont été isolées avec l'acide mellitique. Cette unité est particulière dans la chimie de l'uranium car elle présente des ponts μ_2 -hydroxo. Ces dimères sont reliés ensemble par l'acide mellitique de manière hexadentate, afin de générer un réseau 3D relativement dense. Dans le cas de l'utilisation de Np(IV), une synthèse a été réalisée dans des conditions identiques, mais un composé à base de neptunyle(V) est apparu. La résolution structurale a montré la présence de couches inorganiques présentant un arrangement en carré de NpO₂⁺ liés entre eux par des interactions cation-cation. Un réseau 3D est également observé au sein de ce composé grâce aux ligands mellitates qui relient les couches entre elles. Il est à noter que la réaction hydrothermale induit systématiquement une oxydation partielle de l'actinide(IV) au degré VI (U) ou V (Np). Dans le cas de l'uranium, les espèces U(VI) et U(IV) co-existent, mais n'empêchent pas la cristallisation d'un polymère de coordination au degré IV. Avec le neptunium, cette oxydation peut être préjudiciable, puisque qu'un composé de neptunyle(V) cristallise au détriment d'une phase analogue à l'uranium(IV) lors de l'association du ligand mellitate. Même si nous ne savons pas précisément l'origine de cette oxydation, ce phénomène d'oxydation partielle de l'uranium en solution avait déjà été mis en évidence lors du suivi de la synthèse du cluster poly-oxo U₃₈³⁵. Notre étude est parue récemment dans *Inorganic Chemistry* au début de l'année 2017.

Bibliographie

- (1) Shilov, V. P.; Yusov, A. B.; Peretrushin, V. F.; Delegard, C. H.; Gogolev, A. V.; Fedosseev, A. M.; Kazansky, L. P. *J. Alloys Compd.* **2007**, 444-445, 333.
- (2) Yang, Y.; Wang, S.; Albrecht-schmitt, T. E. *Chem. Geol.* **2014**, 387, 59.
- (3) Falaise, C. Polymères de coordination : utilisation de matrices poreuses de type MOF pour la capture des radionucléides et cristalochimie des carboxylates d' actinides légers (Th , U) tétravalents, Thèse de doctorat de l'université de Lille, 2014.
- (4) Hermann, J. A.; Suttle, J. F. *Inorg. Synth.* **1957**, 5, 143.
- (5) Patel, D.; Wooles, A. J.; Hashem, E.; Omorodion, H.; Baker, R. J.; Liddle, S. T. *New J. Chem.* **2015**, 39 (10), 7559.
- (6) IRSN. *Les phtalates*; 2004.
- (7) Bauer, M. J.; Herrmann, R. *Sci. Total Environ.* **1997**, 208 (1-2), 49.
- (8) Brese, N. E.; O'Keeffe, M. *Acta Crystallogr. Sect. B* **1991**, 47 (2), 192.

- (9) Falaise, C.; Assen, A.; Mihalcea, I.; Volkringer, C.; Mesbah, A.; Dacheux, N.; Loiseau, T. *Dalt. Trans.* **2015**, 44, 2639.
- (10) Jelenić, I.; Grdenić, D.; Bezjak, A. *Acta Crystallogr.* **1964**, 17 (6), 758.
- (11) Russell, S. E.; Gosset, C.; Agache, X.; Volkringer, C.; Henry, N.; Decadt, R.; Van Deun, R.; Visseaux, M.; Loiseau, T. *CrystEngComm* **2016**, 18 (20), 3594.
- (12) Louër, D.; Louër, M. *J. Appl. Crystallogr.* **1972**, 5 (4), 271.
- (13) Boultif, A.; Louer, D. *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, 24, 987.
- (14) Boultif, A.; Louër, D. *J. Appl. Crystallogr.* **2004**, 37 (5), 724.
- (15) VISSER JW. *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2, 89.
- (16) Johansson, G. *Acta Chem. Scand.* **1968**, 22, 389.
- (17) Wilson, R. E.; Skanthakumar, S.; Sigmon, G.; Burns, P. C.; Soderholm, L. *Inorg. Chem.* **2007**, 46 (7), 2368.
- (18) Bino, A.; Chayat, R. *Inorganica Chim. Acta* **1987**, 129 (2), 273.
- (19) Martin, N. P.; Volkringer, C.; Henry, N.; Loiseau, T. *Cryst. Growth Des.* **2016**, 16, 1667.
- (20) Knope, K. E.; Soderholm, L. *Chem. Rev.* **2013**, 113 (2), 944.
- (21) Krot, N. N.; Grigor'ev, M. S. *Russ. Chem. Rev.* **2004**, 73, 89.
- (22) Jin, G.; Skanthakumar, S.; Soderholm, L. *Inorg. Chem.* **2011**, 50 (11), 5203.
- (23) Forbes, T. Z.; Burns, P. C. *J. Solid State Chem.* **2009**, 182 (1), 43.
- (24) Albrecht-Schmitt, T. E.; Almond, P. M.; Sykora, R. E. *Inorg. Chem.* **2003**, 42 (12), 3788.
- (25) Wang, S.; Alekseev, E. V.; Miller, H. M.; Depmeier, W.; Albrecht-Schmitt, T. E. *Inorg. Chem.* **2010**, 49 (21), 9755.
- (26) Grigor'ev, M. S.; Charushnikova, I. A.; Krot, N. N.; Yanovskii, A. I.; Struchkov, Y. T. *Radiochem* **1993**, 35 (4), 394.
- (27) Grigor'ev, M. S.; Charushnikova, I. A.; Krot, N. N.; Yanovskii, A. I.; Struchkov, Y. T. *Radiochem* **1993**, 35 (4), 382.
- (28) Grigor'ev, M. S.; Charushnikova, I. A.; Fedoseev, A. M. *Radiochem* **2015**, 57 (4), 386.
- (29) Charushnikova, I. A.; Krot, N. N.; Starikova, Z. A. *Radiochem* **2001**, 43 (5), 496.
- (30) Nectoux, F.; Abazli, H.; Jové, J.; Cousson, A.; Pages, M. *J. Less-Common Met.* **1984**, 97, 1.
- (31) Cousson, A. *Acta Cryst Sect. C* **1985**, 41, 1758.
- (32) Kihara, S.; Yoshida, Z.; Aoyagi, H.; Maeda, K.; Shirai, O.; Kitatsuji, Y.; Yoshida, Y. *Pure Appl. Chem.* **1999**, 71 (9), 1771.
- (33) Hennig, C.; Takao, S.; Takao, K.; Weiss, S.; Kraus, W.; Franziska, E.; Scheinost, A. C. *Dalt. Trans.* **2012**, 41, 12818.

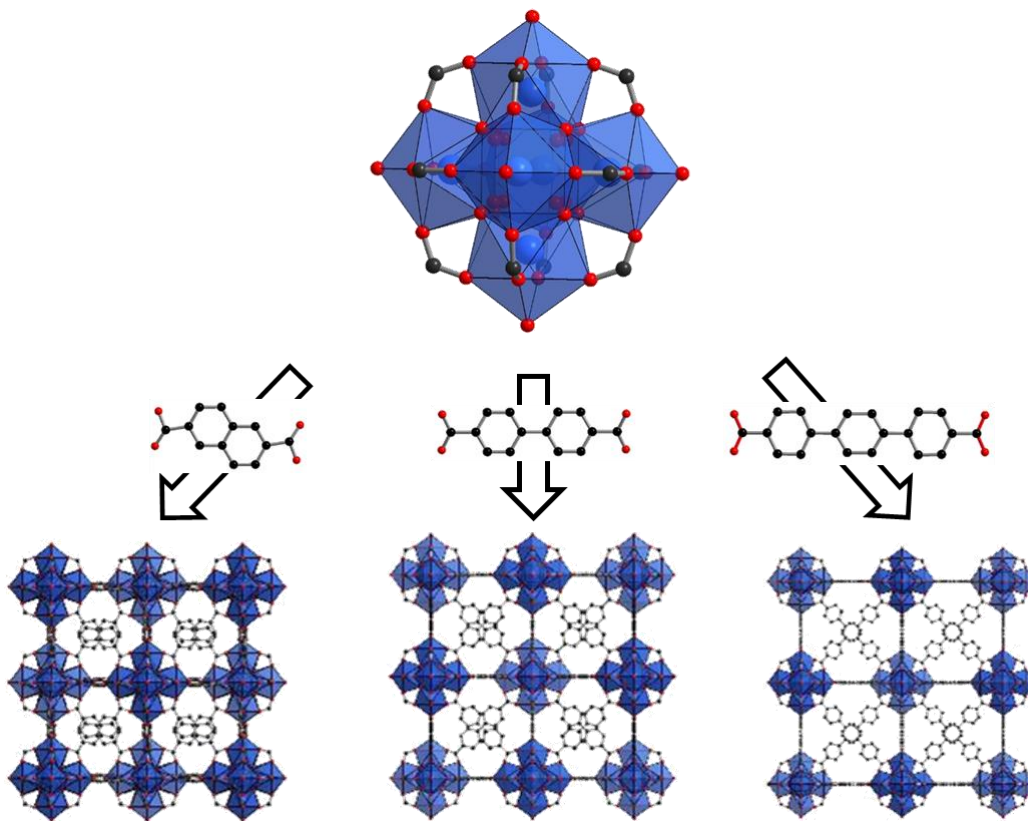
- (34) Falaise, C.; Neal, H. A.; Nyman, M. *Inorg. Chem.* **2017**, 56 (11), 6591.
- (35) Falaise, C.; Volkringer, C.; Hennig, C.; Loiseau, T. *Chem. - A Eur. J.* **2015**, 21 (46), 16654.

Chapitre IV

Elaboration de composés Metal-Organic Framework

– MOF – de type UiO-n avec des actinides

tétravalents (Th, Np)



IV. Elaboration de composés Metal-Organic Framework – MOF – de type UiO-n avec des actinides tétravalents (Th, Np)

Les composés de type MOF (Metal-Organic Framework) sont des solides cristallisés organique-inorganique possédant un réseau tridimensionnel poreux. Cette famille de matériaux est de plus en plus étudiée en vue de les utiliser comme nouveaux adsorbants dans des procédés industriels (séparation ou stockage de gaz, catalyse, encapsulation de substances médicamenteuses, ...) ¹⁻⁵. La synthèse de solides MOF incorporant les actinides est cependant peu intéressante au regard de ces applications précitées. D'un point de vue structural, on peut néanmoins observer des motifs de construction de certains MOFs présentant des sous unités inorganiques de diverses nucléarités. L'une des briques les plus répandues est probablement l'entité hexanucléaire $[M_6O_4(OH)_4]$ en présence de dicarboxylates. Cette unité de construction a été décrite dans plusieurs travaux avec le thorium(IV) et l'uranium(IV) à l'état solide, comme il a été rappelé dans l'analyse bibliographique (chapitre I). Dans le cas du neptunium(IV), elle a été observée par Takao *et al.* ⁷ en solution aqueuse, dans laquelle l'espèce $[Np_6O_4(OH)_4]$ est alors stabilisée par douze groupements formates (ou des dérivés). Des mesures EXAFS ont été nécessaires pour déterminer les arrangements entre les différents atomes et montrent la présence de six cations métalliques Np(IV) organisés selon un arrangement octaédrique. Des comparaisons entre le composé à base de neptunium et ceux précédemment obtenus par les auteurs avec le thorium et l'uranium ⁸ ont confirmé l'existence d'une brique similaire en solution. A l'état solide, une brique composée également de six atomes de neptunium a récemment été découverte par Tamain *et al.* ⁹, mais la structure est différente de celle habituellement rencontrée.

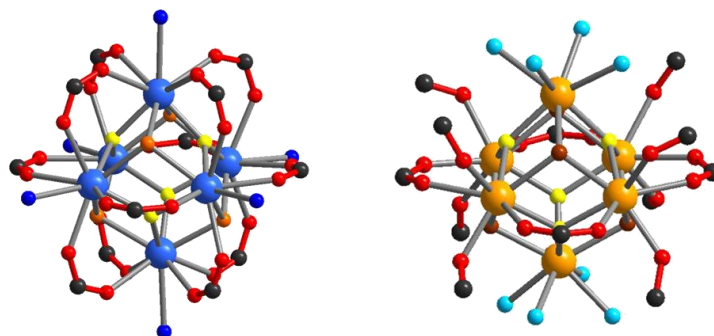


Figure IV - 1 : Représentation de l'unité $[An_6O_4(OH)_4]$ stabilisée par : (gauche) des ligands formates, avec Th et U⁸ ; le ligand DOTA avec le Np⁹.

En effet, quatre ligands DOTA (acide tétraazacyclododécane-1,4,7,10-tétra-acétique) se fixent autour de cette unité. Chacun des ligands est connecté par deux bras monodentates et un bras bidentate pontant, tandis que la dernière pince reste libre et protonée. Seuls quatre cations métalliques sont coordonnés par ces atomes d'oxygène carboxyle, tandis que les deux autres possèdent chacun quatre molécules d'eau terminales dans leur sphère de coordination.

Notre objectif a donc été de reproduire la brique hexamérique $[M_6O_4(OH)_4]$ obtenue par Takao, afin de la caractériser à l'état solide dans les édifices structuraux de type MOF. Dans cette famille de composés hybrides organique-inorganique, cette unité de construction est bien connue dans la chimie des métaux de transition tétravalents tels que le zirconium¹⁰ ou l'hafnium¹¹. Elle a fait l'objet d'intenses travaux puisqu'elle constitue la brique élémentaire pour la formation de charpentes poreuses d'un des archétypes les plus prometteurs (appelé UiO-66 – voir chapitre I) de la famille des MOF, lorsque celle-ci est associée avec des ligands ditopiques.

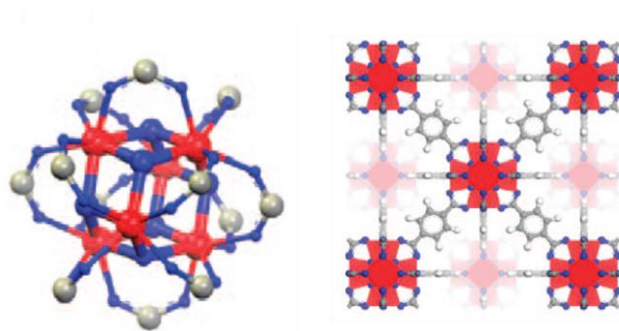


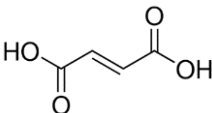
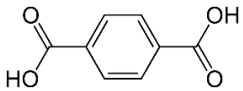
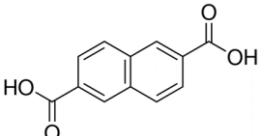
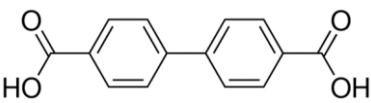
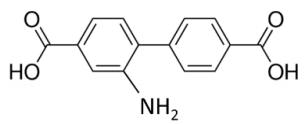
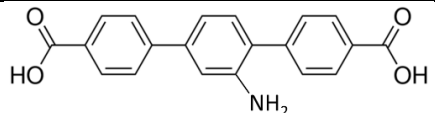
Figure IV - 2 : Représentation de la brique hexamérique à base de zirconium seule (gauche) ou au sein du composé UiO-66. Images issues de la publication de Cavka et al.¹⁰

La série des composés UiO-n possède des surfaces spécifiques (BET) relativement élevées ($>1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) et il est possible de la moduler en modifiant la longueur du ligand. Il s'agit d'un bon exemple de chimie réticulaire comme le prouvent les résultats obtenus avec le zirconium¹⁰. Des composés isostructuraux avaient déjà été mis en évidence dans le travail de thèse de Clément Falaise¹² avec l'utilisation de l'uranium (IV) et des acides fumarique, téréphtalique (type UiO-66), 2,6-naphtalène-dicarboxylique et 4,4'-biphényle-dicarboxylique (type UiO-67)⁶, ainsi qu'avec le thorium(IV) associé à l'acide téréphtalique¹³. Nous avons ainsi étendu cette étude avec la synthèse des éléments manquants de la série de ligands ditopiques avec le thorium et examiné la réactivité de ces acides dicarboxyliques avec le neptunium tétravalent, afin de montrer une analogie entre cette série d'actinides tétravalents. Des formes fonctionnalisées par des groupements amino ($-\text{NH}_2$) ont également été testées dans le but de favoriser la solubilité des ligands organiques dans le milieu réactionnel.

IV.1 Ligands utilisés et protocoles de synthèses

L'objectif de cette étude est de synthétiser des composés de types UiO-n en faisant varier la taille des cavités à l'aide d'acides dicarboxyliques. Plusieurs ligands de tailles différentes ont été testés et sont recensés dans le Tableau IV - 1 suivant :

Tableau IV - 1 : Liste des acides carboxyliques utilisés pour la formation des composés de type UiO-n.

Nom	Acronyme	Molécule
Acide fumarique	H ₂ fum	
Acide 1,4-benzène dicarboxylique	1,4-H ₂ bdc	
Acide 2,6-naphtalène dicarboxylique	H ₂ ndc	
Acide 4,4'-biphényle dicarboxylique	H ₂ bpdc	
Acide 2-amino-4,4'-biphényle dicarboxylique	NH ₂ -H ₂ bpdc	
Acide 2'-amino 4,4''-para-terphényle dicarboxylique	NH ₂ -H ₂ tpdc	

Les deux derniers ligands présentés (NH₂-H₂bpdc et NH₂-H₂tpdc), indisponibles commercialement, ont été préparés au laboratoire. La molécule NH₂-H₂bpdc est obtenue en trois étapes à partir du 4,4'-biphényldicarboxylate de diméthyle. Il faut réaliser une nitration, puis une réduction des groupements NO₂ en NH₂ par du chlorure d'étain dans du méthanol. Une étape de saponification permet ensuite l'obtention de la forme acide attendue. La synthèse du NH₂-tpdc est plus complexe et s'effectue en partant du 2,5-dibromo-nitro-benzène et de l'acide 4-(méthoxycarbonyl) benzène boronique. La première étape est une réaction de couplage de ces deux espèces. La fonction nitro est ensuite réduite en fonction amino, puis une réaction de saponification finalise cette synthèse. Le rendement global de cette synthèse est

relativement faible (inférieur à 20%) et ne nous a pas permis de réaliser un grand nombre d'essais pour obtenir le composé souhaité. Les protocoles opératoires des synthèses de ligands organiques sont présentés plus en détails en annexe.

Les synthèses des composés de la famille des UiO-n sont similaires, mais des ajustements sont généralement nécessaires pour obtenir des cristaux de taille et qualité suffisantes pour permettre leurs analyses sur un diffractomètre monocristal. Le mélange d'actinide et de ligand dans le solvant DMF (N,N-diméthylformamide) est à la base du protocole de synthèse. Néanmoins, une faible quantité d'eau est indispensable à la formation des composés de type UiO-n. Par exemple, le mélange contenant NpCl_4 , l'acide téréphtalique et le DMF en l'absence d'eau ne conduit pas à la formation de solides du type UiO-n. Une autre phase cristallise à la place et correspond au composé $\text{Np}_2(1,4\text{-bdc})_4(\text{DMF})_4$ analogue à ceux obtenus précédemment avec le thorium¹³ et l'uranium¹⁴. Ce dernier est obtenu à partir du mélange de 10 mg (0,026 mmol) de NpCl_4 , 10 mg (0,06 mmol) d'acide 1,4 H_2bdc dans 1 mL (13 mmol) de DMF, placé dans un pilulier en verre de 2 mL fermé par un bouchon à vis, qui a ensuite été chauffé à 130°C pendant 24 heures. Ce protocole de synthèse conduit à la formation de petites plaquettes de forme ovoïde (Figure IV - 3). Comme indiqué dans le chapitre III, les travaux avec le neptunium(IV) ont été réalisés au laboratoire HZDR à Dresde au sein de l'équipe d'Atsushi Ikeda-Ohno en utilisant une boîte à gants sous atmosphère inerte (Ar).

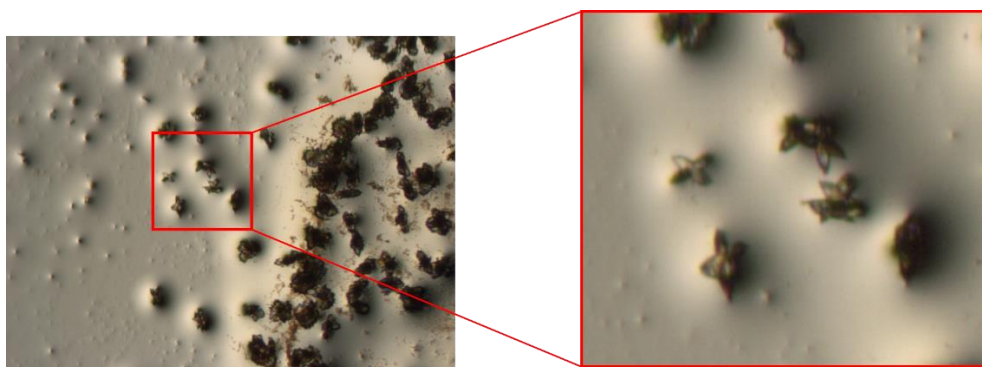


Figure IV - 3 : Images obtenues au microscope optique du composé $\text{Np}_2(\text{bdc})_4(\text{DMF})_4$.

Les synthèses des composés de la série UiO-n ont donc été réalisées dans le DMF avec l'addition d'une quantité contrôlée d'eau, mais également en ajoutant de l'acide benzoïque. Ce dernier joue le rôle de modulateur et permet d'augmenter la taille des cristaux formés dans le cas des solides UiO-n incorporant le zirconium¹⁰.

Chapitre IV : Elaboration de composés Metal-Organic Framework – MOF – de type
UiO-n avec des actinides tétravalents (Th, Np)

Tableau IV - 2 : Protocoles de synthèses des composés de la famille UiO-n incorporant le thorium(IV) et le neptunium(IV).

Ligand	Source métallique	Acide benzoïque	Solvant		Traitement thermique
1,4-H ₂ bdc 10 mg (0,06 mmol)	NpCl ₄ 10 mg (0,026 mmol)	200 mg (1,66 mmol)	DMF 1 mL (13 mmol)	H ₂ O 12 µL (0,66 mmol)	130°C - 24h
H ₂ ndc 10 mg (0,046 mmol)	ThCl ₄ 10 mg (0,026 mmol)	135 mg (1,1 mmol)	DMF 1 mL (13 mmol)	H ₂ O 100 µL (5,55 mmol)	130°C - 24h
	NpCl ₄ 10 mg (0,026 mmol)	200 mg (1,66 mmol)	DMF 1 mL (13 mmol)	H ₂ O 12 µL (0,66 mmol)	130°C - 24h
H ₂ bpdc 10 mg (0,043 mmol)	ThCl ₄ 10 mg (0,026 mmol)	120 mg (1,0 mmol)	DMF 1 mL (13 mmol)	H ₂ O 30 µL (1,66 mmol)	130°C - 24h
	NpCl ₄ 10 mg (0,026 mmol)	120 mg (1,0 mmol)	DMF 1 mL (13 mmol)	H ₂ O 12 µL (0,66 mmol)	130°C - 24h
NH ₂ -H ₂ bpdc 10 mg (0,038 mmol)	ThCl ₄ 10 mg (0,026 mmol)	120 mg (1,0 mmol)	DMF 1 mL (13 mmol)	H ₂ O 30 µL (1,66 mmol)	130°C - 24h
	NpCl ₄ 10 mg (0,026 mmol)	120 mg (1,0 mmol)	DMF 1 mL (13 mmol)	H ₂ O 12 µL (0,66 mmol)	130°C - 24h
NH ₂ -H ₂ tpdc 10 mg (0,03 mmol)	ThCl ₄ 10 mg (0,026 mmol)	120 mg (1,0 mmol)	DMF 1 mL (13 mmol)	H ₂ O 30 µL (1,66 mmol)	130°C - 72h
	NpCl ₄ 10 mg (0,026 mmol)	120 mg (1,0 mmol)	DMF 1 mL (13 mmol)	H ₂ O 30 µL (1,66 mmol)	130°C - 72h

Cependant, avec l'emploi des acides fumarique ou téréphtalique (1,4-H₂bdc), seule la formation d'une poudre cristallisée a été observée en présence de neptunium(IV). L'examen de ces échantillons par microscopie optique a montré qu'il n'était pas possible d'exploiter ces cristallites de petites tailles (< 10 µm) pour leur analyse par diffraction des rayons-X sur monocristal. Concernant les autres ligands, les conditions de synthèses regroupées dans le

Tableau IV - 2 ont conduit à la formation de composés contenant des cristaux de tailles suffisantes pour l'étude par diffraction des rayons X sur monocristal. Nous constatons que les synthèses sont facilement transposables du thorium au neptunium. Le principal facteur déterminant est la quantité d'eau ajoutée au mélange réactionnel. Le neptunium, de par son caractère acide de Lewis plus fort, nécessite une teneur en eau moins importante pour être hydrolysé, comme ceci est très souvent le cas dans les synthèses décrites précédemment.

Les composés de formule générale $An_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(L)_6 \cdot xDMF$ ($An = Th$ ou Np ; L = ligand ditopique ; notés An-L par la suite) cristallisent avec une morphologie octaédrique. Avec le thorium, les cristaux sont généralement incolores tandis qu'ils sont plutôt brun rosé avec le neptunium. Comme le montre les images obtenues au microscope optique ou au MEB (Figure IV - 4), les cristaux des composés An-NH₂-tpdc sont moins bien formés que les autres. Ceci s'explique par le fait que la croissance est très lente (72h de chauffage au lieu de 24h) et qu'elle n'est sûrement pas complète

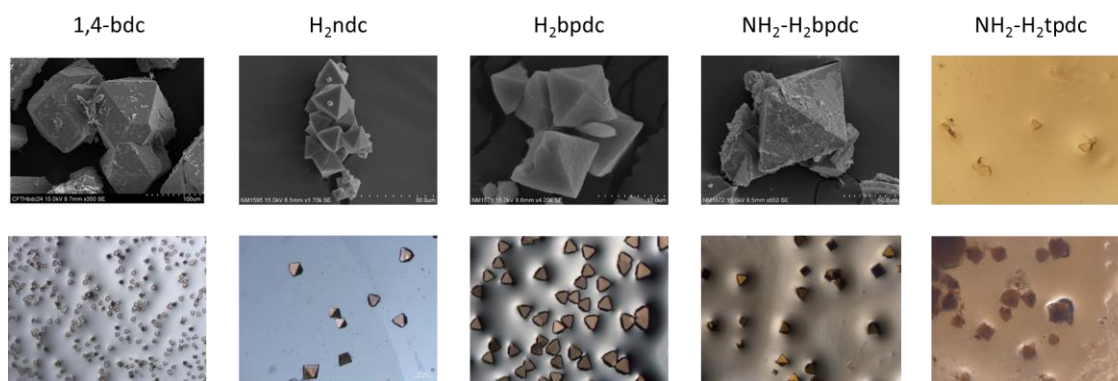


Figure IV - 4 : Images obtenues au MEB ou au microscope optique des composés de type UiO-n. (haut) Composés à base de thorium ; (bas) Composés à base de neptunium. L'image du composé Th-1,4-bdc provient des travaux de thèse de C. Falaise^{12,13}.

Il est à noter que seuls quelques cristaux du composé Th-NH₂-tpdc ont été obtenus, nous permettant uniquement de réaliser une analyse par diffraction des rayons-X sur monocristal. Malgré nos efforts, les cristaux du composé Np-1,4-bdc sont toujours de trop petites tailles (≈ 10 à $20 \mu m$) et n'ont pas permis de les analyser par diffraction des rayons-X sur monocristal. D'après le diagramme RX de la poudre obtenue, comparé à celui du composé U-bdc⁶, nous pouvons conclure qu'il s'agit bien de la phase UiO-66 attendue mais que celle-ci n'est pas pure. Les diagrammes expérimentaux et simulés de chaque composé sont présentés dans la Figure IV - 5.

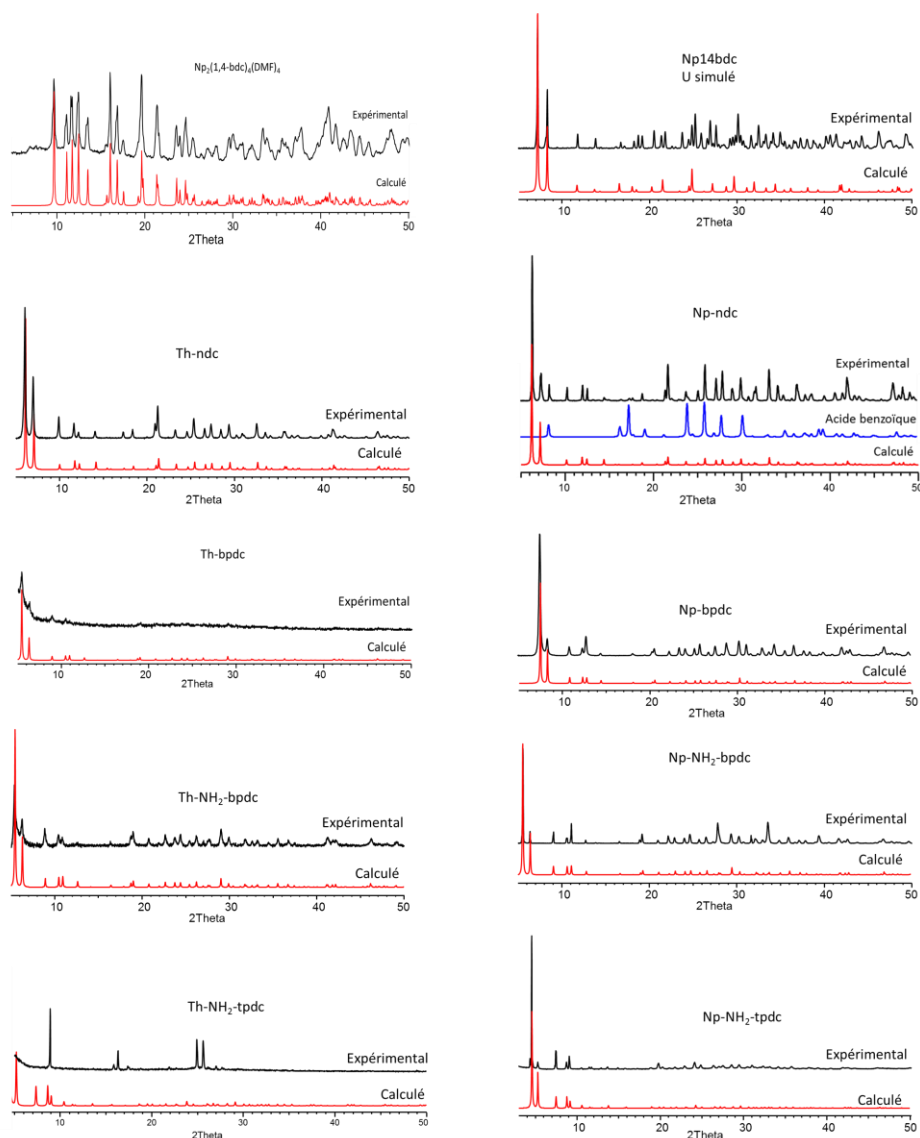


Figure IV - 5 : Diagrammes RX calculés et expérimentaux du composé $\text{Np}_2(\text{bdc})_4(\text{DMF})_4$ et ceux des composés de la série UiO-n.

IV.2 Description structurale du composé $\text{Np}_2(1,4\text{-bdc})_4(\text{DMF})_4$

Un cristal en forme de plaquette du composé $\text{Np}_2(1,4\text{-bdc})_4(\text{DMF})_4$ a été analysé au HZDR en Allemagne sur un diffractomètre monocristal Bruker D8 VENTURE muni d'une micro source à base de molybdène ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Sa structure est analogue à celle des composés incorporant les actinides tétravalents Th et U, et cristallise dans un maille monoclinique ($C2/c$, n°15) avec les paramètres suivants : $a = 15,3450(17) \text{ \AA}$, $b = 11,4621(4) \text{ \AA}$, $c = 13,3406(6) \text{ \AA}$, $\beta = 101,430(1)^\circ$ et $V = 2299,89(17) \text{ \AA}^3$. Il s'organise en couches organique-inorganique composées de monomères de neptunium NpO_{10} (Figure IV - 6).

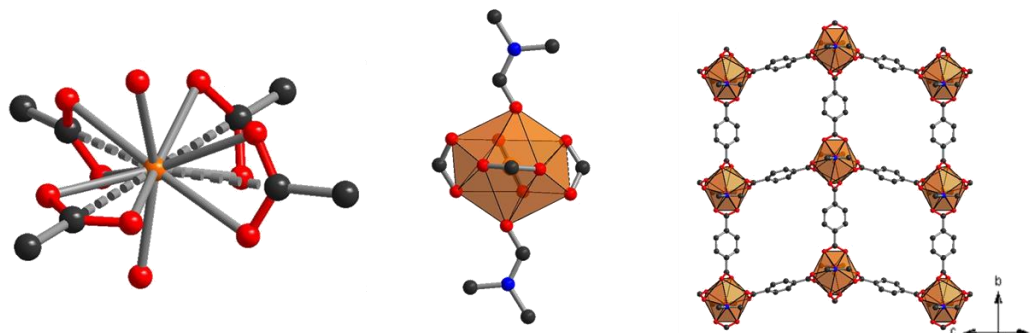


Figure IV - 6 : (gauche) Sphère de coordination du neptunium avec le plan carré formé par les atomes de carbone, (centre) Atome de neptunium stabilisé par quatre pinces carboxylates et deux molécules de DMF ; (droite) Représentation d'une couche $[Np(1,4-bdc)_2(DMF)_2]$.

Un seul atome de neptunium est observé au sein de cette structure et se situe sur une position particulière ($4e - 0, y, \frac{1}{4}$). Huit atomes d'oxygène provenant de quatre pinces carboxylates ainsi que deux atomes d'oxygène issus de deux molécules de DMF participent à la coordination de ce cation métallique. Les distances $Np-O_{\text{carbonyle}}$ (2,334(4) Å) sont plus courtes que celles des liaisons $Np-O_{\text{carboxyle}}$ (comprises entre 2,441(4) et 2,504(4) Å). Une observation identique existe pour les composés à base de thorium¹³ et d'uranium.¹⁴ Il est possible de remarquer que les distances $An^{IV}-O$ diminuent selon la séquence $Th \rightarrow U \rightarrow Np$ du tableau périodique, en parfaite cohérence avec la contraction des rayons ioniques des actinides.

Tableau IV - 3 : Distance $An-O$ au sein des composés $An(1,4-bdc)_2(DMF)_2$.

$[An(1,4-bdc)_2(DMF)_2]$	$An-O_{\text{carbonyle}}$ (Å)	$An-O_{\text{carboxyle}}$ (Å)
thorium ¹³	2,406(2)	2,500(2)-2,563(2)
uranium ¹⁴	2,3575(15)	2,4552(14)-2,5194(15)
neptunium (ce travail)	2,334(4)	2,441(4)-2,504(4)

Il est à noter que cette coordination 10 est très rare dans le cas du neptunium tétravalent. En effet, un seul exemple est reporté dans la littérature et correspond à un complexe moléculaire de carbonate où des ions guanidinium apparaissent comme contre-ions¹⁵. Dans notre cas, quatre pinces carboxylates chélatent le centre métallique, et les atomes de carbone de ces bras forment un plan carré autour de l'atome de neptunium. Les deux molécules de DMF viennent se placer de part et d'autre de ce plan. Les ligands dicarboxyliques relient les atomes de neptunium les uns aux autres, générant ainsi des couches neutres organique-inorganique de formule $[Np(1,4-bdc)_2(DMF)_2]$. Ces couches évoluent selon la direction $[101]$ et deux couches adjacentes s'empilent avec un décalage de $(a+b)/2$ comme le montre la Figure IV - 7. La présence des molécules de DMF en position apicale empêche toute connexion entre ces feuillets.

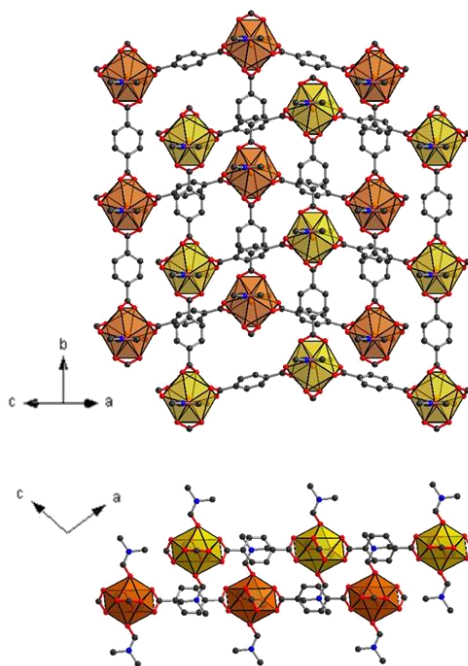


Figure IV - 7 : Représentation d'une superposition de deux couches selon les directions $[101]$ (haut) et $[010]$ (bas) du composé $[\text{Np}(1,4\text{-bdc})_2(\text{DMF})_2]$. Les deux couleurs de polyèdres correspondent aux deux couches.

Le composé $\text{Na}[\text{La}(1,4\text{-bdc})_2(\text{DMF})_2]^{16}$ présentent une architecture similaire et l'atome métallique de lanthane possède le même environnement. La seule différence provient du caractère trivalent de l'atome de lanthane. Les couches formées sont alors anioniques et des cations de sodium sont intercalés entre les feuillets afin de compenser la charge négative.

IV.3 Caractérisation des composés de type UiO-n incorporant le thorium(IV) ou le neptunium(IV)

IV.3.1 Descriptions structurales

Les analyses de diffraction des rayons-X monocristal ont été effectuées à 300 K sur un diffractomètre monocristal Bruker APEX2 DUO muni d'une micro source à base de molybdène ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) dans le cas des composés à base de thorium. Le composé Th-ndc a été analysé sous flux d'azote à 100 K, car les premières données obtenues (à 300 K) ne nous ont pas permis de placer correctement le désordre sur le ligand. Pour les composés contenant du neptunium, les analyses ont été réalisées sous flux d'azote à 100 K au HZDR (Allemagne) sur un diffractomètre Bruker D8 VENTURE également équipé d'une micro source à base de molybdène. Les données cristallographiques de ces composés indiquent qu'ils cristallisent dans un réseau cubique (groupe d'espace $Fm-3m$; n° 225). Seul le composé Np-ndc déroge à cette

règle car il cristallise dans un système rhomboédrique $R-3$ (n° 148) avec la présence d'un système complexe de macles. Sa résolution structurale sera présentée plus en détail. Les paramètres de maille varient selon le cation et le ligand utilisé, et sont reportés dans le Tableau IV - 4. Les données cristallographiques complètes sont regroupées en annexes.

Tableau IV - 4 : Paramètres de maille des différents composés de la série UiO-n insérant le thorium(IV) ou le neptunium(IV).

Actinide	Ligand	Groupe d'espace	a (Å)		V (Å ³)
thorium	ndc	$Fm-3m$	24,9499(17)		15531(3)
	bpdc	$Fm-3m$	27,9879(11)		21924(3)
	NH ₂ -bpdc	$Fm-3m$	27,9960(15)		21943(4)
	NH ₂ -tpdc	$Fm-3m$	33,986(3)		39255(10)
neptunium	ndc*	$R-3$	$a =$ 34,8219(4)	$c =$ 42,6479(4)	44785(9)
	bpdc	$Fm-3m$	27,6042(12)		21034(3)
	NH ₂ -bpdc	$Fm-3m$	27,5467(12)		20903(3)
	NH ₂ -tpdc	$Fm-3m$	33,3917(9)		37232(3)

*Dans cette série, il s'est avéré que nous avons rencontré un sérieux problème de résolution structurale pour le composé Np-ndc de cette famille. Grâce à l'aide précieuse du Dr. Vasek Petricek (Institut de Physique de l'Académie des Sciences Tchèque), nous sommes parvenus à définir un modèle de cette structure. Cependant, les données sont encore à l'étude et la description structurale de ce composé sera présentée indépendamment des autres de la série. L'arrangement structural des briques hexanucléaires est identique et permet de comparer ce composé aux autres de la série.

Les composés de cette série s'organisent autour d'une unité hexanucléaire $\{An_6O_4(OH)_4\}$ formée d'un unique atome d'actinide cristallographiquement indépendant placé sur un site de Wyckoff particulier ($24e$; symétrie ponctuelle $4mm$), générant les six centres métalliques par les opérations de symétrie. Ce cluster poly-oxo est sûrement l'un des plus connus et des plus référencés avec des métaux de transitions tétravalent tels que le zirconium¹⁰ ou l'hafnium¹¹, mais également avec des actinides tétravalents (thorium^{8,13,17-20}, uranium^{6,8,21-23} et plutonium^{24,25}).

Le polyèdre de coordination de ce cation est formé de neuf atomes d'oxygène. Quatre sont des groupements μ_3 -oxo ou μ_3 -hydroxo, quatre sont issus des pinces carboxylates des ligands et le dernier appartient à une molécule d'eau en position terminale, capping ainsi l'antiprisme à base carrée formé par les autres oxygènes. Dans certains cas (Th-bpdc, Th-NH₂-bpdc, Th-NH₂-tpdc, Np-bpdc et Np-NH₂-bpdc), les données cristallographiques ont permis de placer deux types d'atomes d'oxygènes μ_3 (chacun à un taux d'occupation 0,5) qui reflètent le contraste des distances An-O avec les groupements μ_3 -oxo ou μ_3 -hydroxo. Dans d'autre cas (Th-ndc et Np-NH₂-tpdc), un seul atome d'oxygène a été placé et se situe à une position moyenne entre An-O et An-OH. Il présente alors une anisotropie très allongée perpendiculairement à la liaison An-O, indiquant le désordre oxo/hydroxo (Figure IV - 8c).

Tableau IV - 5 : Distances An-O au sein des composés de la série UiO-n.

Composé	Distance An-O _{oxo} (Å)	Distance An-O _{hydroxo} (Å)	Distance moyenne An-O (Å)	Distance An-OH ₂ (Å)
Th-ndc	-	-	2,351(13)	2,75(7)
Th-bpdc	2,313(8)	2,490(2)	-	2,68(4)
Th-NH ₂ -bpdc	2,314(3)	2,500(8)	-	2,69(3)
Th-NH ₂ -tpdc	2,315(6)	2,515(18)	-	2,72(5)
U-ndc ⁶ (F ₂₃)	2,225(6)	2,390(6)	-	2,6705(11)
U-bpdc ⁶	-	-	2,332(12)	2,70(4)
Np-ndc*	-	-	1,971(5)- 2,480(5)	2,614(5)- 2,854(5)
Np-bpdc	2,212(2)	2,416(6)	-	2,697(5)
Np-NH ₂ -bpdc	2,306(3)	2,407(10)	-	2,65(3)
Np-NH ₂ -tpdc	-	-	2,261(5)	2,86(6)

Dans le cas du composé Th-bpdc, les distances courtes sont attribuées aux liaisons Th-O_{oxo} (2,313(8) Å), tandis que les distances plus longues (2,490(2) Å) correspondent aux liaisons entre l'atome de thorium et les groupements hydroxo. La distance du thorium avec la molécule d'eau terminale est de 2,68(4) Å. Le détail des distances pour chacun des membres de cette famille sont données dans le Tableau IV - 5.

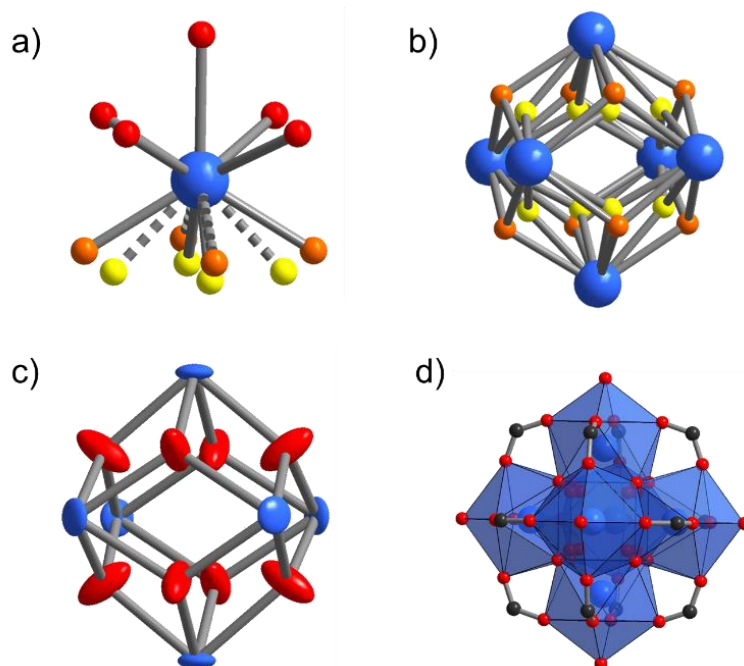


Figure IV - 8 : (a) Sphère de coordination de l'actinide indiquant le désordre des groupements oxo et hydroxo ; (b) Représentation d'une unité hexamérique $[An_6O_4(OH)_4]$ avec le désordre des deux positions des groupements μ_3 -oxo (jaune) et μ_3 -hydroxo (orange); (c) Représentation d'une unité hexamérique $[An_6O_8]$ montrant les ellipsoïdes d'agitation thermique sur les atomes d'oxygène dans le cas de leur positionnement unique (d) Représentation de la brique $[An_6O_4(OH)_4(H_2O)_6]^{12-}$ stabilisée par douze fonctions carboxylates.

Au final, douze pinces carboxylates stabilisent la brique $[An_6O_4(OH)_4]^{12-}$ et assurent l'électroneutralité du composé. Ce sont les deux fonctions acides des ligands qui permettent de connecter entre elles les briques hexanucléaires pour générer une charpente tridimensionnelle dans laquelle les briques $[An_6O_4(OH)_4]$ jouent le rôle de nœuds au sein d'un réseau de type cubique face centrée (cfc). Dans ce réseau, deux types de cavités sont observés, à l'identique de celles rencontrées dans la série de matériaux UiO-n avec le zirconium.

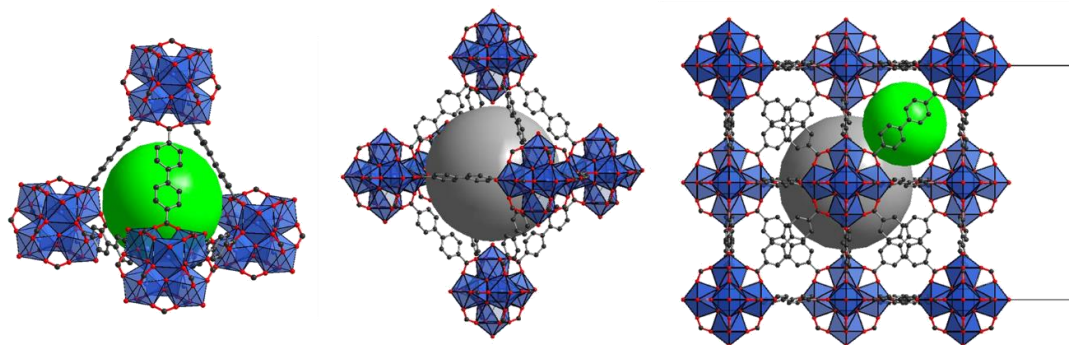


Figure IV - 9 : Représentation des cavités tétraédriques (vert) et octaédriques (gris) au sein du composé Th-bpdc.

Comme le montre la Figure IV - 9, la première se situe au centre d'un tétraèdre où les sommets sont occupés par les unités hexamériques et les arêtes sont les ligands. La seconde

cavité est quant à elle au centre d'un octaèdre formé par six nœuds d'unités hexamériques. Ces cavités sont accessibles par des fenêtres triangulaires microporeuses.

La taille de ces cavités est modulée par la taille du ligand, la taille du cation n'influant que très peu. Le Tableau IV - 6 suivant regroupe les tailles des cavités selon le ligand et le cation utilisé (considérant un rayon ionique de 1,35Å pour l'oxygène).

Tableau IV - 6 : Tailles des deux types de cavités au sein des composés de la série UiO-n.

Ligand	Actinide	Cavité octaédrique (Å)	Cavité tétraédrique (Å)	Taille des fenêtres triangulaires (Å)
ndc	thorium	11,1	9,8	7,4
	neptunium*	11,2	9,4	7,1
bpdc	thorium	14,3	11,3	8,7
	neptunium	14,1	11,2	8,5
NH ₂ -bpdc	thorium	14,3	11,3	8,7
	neptunium	14,2	11,1	8,5
NH ₂ -tpdc	thorium	20,2	14,5	11,3
	neptunium	19,6	14,1	11,1

Il est important de noter que les groupements amino présents sur les ligands avec deux et trois cycles benzéniques n'ont jamais été localisés lors des affinements structuraux. Ceci provient du fait qu'il existe un seul groupe NH₂ par ligand qui se trouve alors délocalisé sur quatre positions équivalentes en raison de la haute symétrie de la structure. De plus, les cycles aromatiques de ces ligands sont, le plus souvent, eux-mêmes désordonnés diminuant encore plus la densité électronique que l'on pourrait attribuer à ces groupements amino. Les ligands bpdc et NH₂-bpdc apparaissent alors identiques du point de vue de la résolution structurale. Cependant, deux formes de désordre sont observées pour les positions des atomes de carbone du ligand organique. Le premier type de désordre correspond au ligand affiné sur trois positions, tandis que seulement deux positions différentes sont observées avec le second type de désordre. Le ligand au sein du composé Th-ndc est lui aussi désordonné. Deux positions sont observées, mais elles sont toujours dans le même plan contrairement aux autres ligands où une rotation est permise entre les cycles benzéniques. Alors que le cycle benzénique central a été affiné sur deux positions dans le cas du composé Np-NH₂-tpdc (avec un angle de 90° entre celles-ci),

aucun désordre n'a pu être modélisé au sein du composé Th-NH₂-tpdc. Ceci provient sans doute du fait que l'analyse a été réalisée à 300 K pour le composé à base de thorium. Cependant, lors de l'affinement de la structure, des pics de densité électronique résiduelle sont observés autour des cycles benzéniques, ce qui suggère que ce désordre est toujours présent. Les collectes des intensités de diffraction ayant été effectuées à 100K pour les composés à base de neptunium, semble signifier que ce désordre est principalement statistique. La Figure IV - 10 présente les différentes formes de désordre apparues lors des affinements structuraux de nos composés. Ces désordres sur ces ligands ne sont pas rares dans les composés présentant une topologie de type UiO-n^{6,26-31}, et sont dus aux degrés de liberté spatiale des ligands corrélés à leur espacement entre les unités hexamériques, générant de larges cavités.

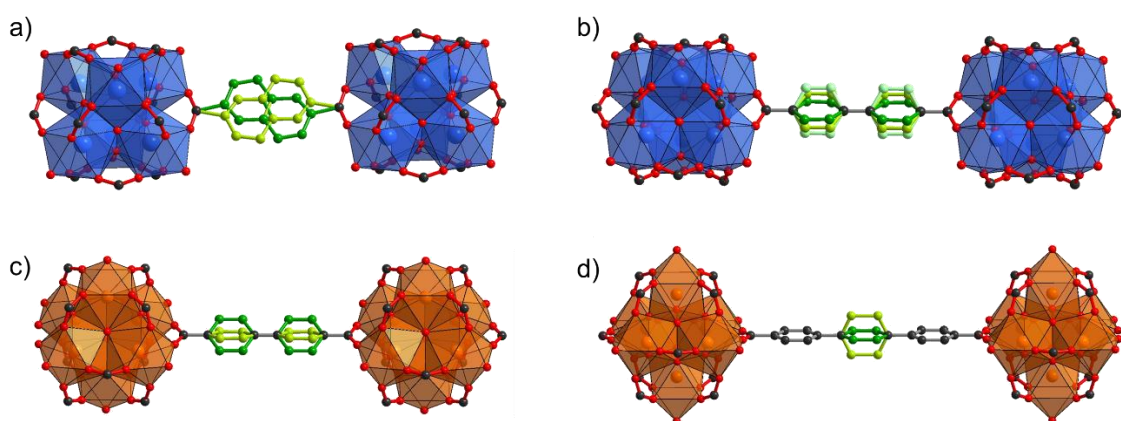


Figure IV - 10 : Représentation des différentes positions des atomes de carbone observées sur les ligands au sein des composés : a) Th-ndc ; b) Th-bpdc, Np-bpdc et Th-NH₂-bpdc ; c) Np-NH₂-bpdc et d) Np-NH₂-tpdc. Les atomes de carbones désordonnés sont de couleurs vertes plus ou moins claires.

Cas particulier du composé Np-ndc

L'analyse de diffraction des rayons-X sur monocristal du composé Np-ndc montre une analogie avec les composés Th-ndc (présenté plus haut) et U-ndc⁶. En effet, des paramètres de mailles très proches sont obtenus et le logiciel Xprep semble indiquer que le composé cristallise dans un groupe d'espace *Fm-3m*, comme les autres composés de la série. Les images de précessions calculées avec une maille cubique *Fm-3m* avec $a = 24,63 \text{ \AA}$ ne montrent aucune incohérence comme indiqué sur la Figure IV - 11.

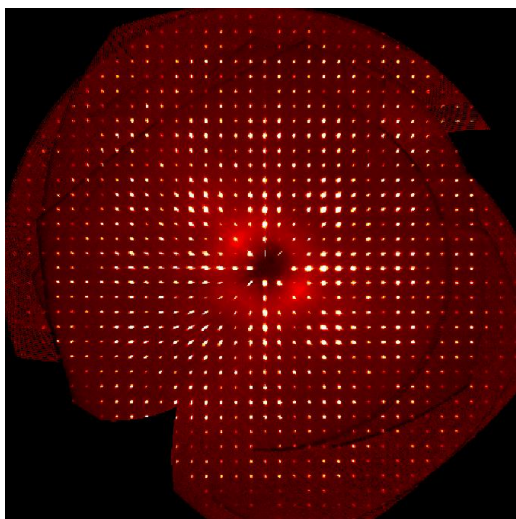


Figure IV - 11 : Image de précession (plan 0kl) calculée avec la maille cubique F.

Cependant, l'emploi de ce groupe d'espace ne fournit aucune solution valable pour les positions des atomes, empêchant la résolution structurale. La présence de macles mériédriques sygonique et métrique (absence de dédoublement de tâches de diffraction)³² a alors été considérée. Malgré nos tentatives, nous n'avons pas été capables de trouver les différents domaines de macles afin de déterminer cette structure. Avec l'aide du Dr. Petricek, (principal développeur du logiciel JANA³³), il a été possible de mettre en évidence un système complexe de macles. Le logiciel JANA permet de déterminer le groupe d'espace en utilisant ou non une option de macle. Cette dernière permet de prendre en compte des opérations de symétrie compatibles avec le maillage supposé. Un essai sans employer cette option révèle des valeurs de Rint plus faibles avec certains groupes de Laue de plus basse symétrie, dont les meilleurs candidats sont : monoclinique (*setting* c) et rhombohédrique (*setting* a, -b, -c). Le fait que des symétries plus hautes possèdent de moins bonnes valeurs de Rint signifie que la symétrie est plus basse que le réseau cubique. Dans le cas d'un maillage, ceci montre que les proportions des différents domaines ne sont pas égales. L'option de macle incrémentée dans le logiciel JANA a alors été utilisée et montre que les groupes de Laue $-3m$, -3 , $4/m$ et $2/m$ sont à envisager. Tous ces modèles de macles ont été testés en utilisant uniquement les atomes de neptunium pour trouver une solution. En effet, les autres atomes, beaucoup plus légers, ne contribuent que très peu sur les intensités de diffraction. Compte tenu du résultat que nous attendions (des briques hexamériques de neptunium) et après de nombreux essais, il s'est avéré que le groupe $R-3$ nous a donné la meilleure solution. Avec cette dernière, le logiciel montre la présence de 8 domaines différents dont les matrices de passage des sept macles sont présentées dans le Tableau IV - 7.

Chapitre IV : Elaboration de composés Metal-Organic Framework – MOF – de type
UiO-n avec des actinides tétravalents (Th, Np)

Tableau IV - 7 : Matrice de passage des différents domaines de macles observés pour le composé Np-ndc

	Matrice			Fraction
Domaine I	1	0	0	0,05
	0	1	0	
	0	0	1	
Domaine II	1/3	-1/3	2/3	0,10
	0	1	0	
	4/3	2/3	-1/3	
Domaine III	-1	0	0	0,19
	2/3	1/3	-2/3	
	-2/3	-4/3	-1/3	
Domaine IV	-1/3	1/3	-2/3	0,15
	-2/3	-1/3	2/3	
	-2/3	-4/3	-1/3	
Domaine V	-1/3	-2/3	-2/3	0,18
	-2/3	-1/3	2/3	
	-2/3	2/3	-1/3	
Domaine VI	-1	-1	0	0,18
	2/3	1/3	-2/3	
	-2/3	2/3	-1/3	
Domaine VII	1/3	2/3	2/3	0,10
	0	-1	0	
	4/3	2/3	-1/3	
Domaine VIII	1	1	0	0,05
	0	-1	0	
	0	0	1	

Par la suite, les atomes légers (C et O) ont été placés par l'analyse multiple de cartes de « Fourier difference ». Etant donné l'instabilité des cycles d'affinements pour cette structure, les positions de ces atomes ont été fixées afin de pouvoir garder l'architecture de notre structure. Cela explique pourquoi certaines distances sont plus courtes que celles attendues. La structure obtenue est très similaire à celle des composés de la série, hormis le fait que la plus basse symétrie génère un nombre d'atomes plus important (Figure IV - 12). En effet, quatre atomes

de neptunium indépendants sont observés ici alors qu'il n'en existe qu'un seul dans les composés avec une symétrie cubique. Deux unités hexamériques distinctes sont formées par respectivement un (Np1) ou trois (Np2, Np3 et Np4) atomes de neptunium. Ces unités sont reliées entre elles par la présence de quatre molécules de ligand indépendantes. La différence majeure avec le composé Th-ndc provient du fait qu'il n'a pas été possible de localiser une molécule d'eau terminale dans la sphère de coordination du cation Np1. Le fait que tous les cations de cette série mais également les atomes Np2, Np3 et Np4 de ce composé, possèdent une molécule d'eau terminale nous incite à penser qu'une telle molécule d'eau existe également sur ce cation, mais que les données cristallographiques ne nous permettent pas de la localiser correctement.

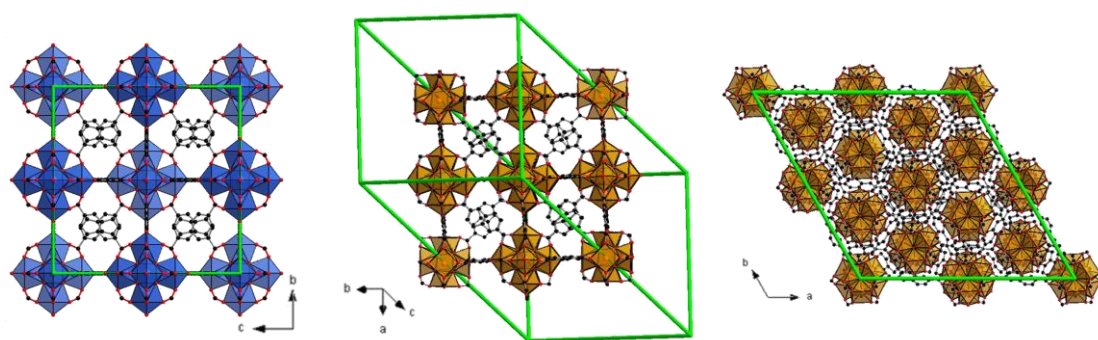


Figure IV - 12 : Représentations des composés Th-ndc dans la direction (100) (gauche), et Np-ndc dans les directions (-111) (centre) et (001) (droite).

IV.3.2 Analyses thermiques et infrarouge

Les analyses infrarouge des composés Th-ndc, Th-bpdc et Th-NH₂-bpdc sont présentées sur la Figure IV - 13. Les spectres obtenus sont très similaires pour les composés de la série. Alors que les molécules piégées à l'intérieur des pores n'ont pas pu être clairement identifiées lors de la résolution structurale, nous pouvons affirmer que tous les composés piègent le DMF. En effet, la bande d'absorption à 1655 cm⁻¹ correspond aux bandes de vibrations $\nu_{(C=O)}$ des fonctions amides de ces molécules de solvant. Leur présence est également confirmée par les bandes de vibrations $\nu_{(C-H)}$ vers 2900 cm⁻¹. Parmi les autres bandes intenses, celles aux alentours de 1596 et 1400 cm⁻¹ appartiennent respectivement aux vibrations $\nu_{as(COO)}$ et $\nu_{s(COO)}$ des fonctions carboxylates. Les molécules de ligands sont aussi visibles par la bande d'absorption des vibrations $\nu_{(C=C)}$ entre 1520 et 1500 cm⁻¹ ainsi que par la bande de déformation $\delta_{(C=O)}$ vers 770 cm⁻¹.

Entre 3000 et 3600 cm^{-1} , la bande très large mais peu intense est attribuable aux vibrations $\nu_{(\text{O-H})}$ correspondant aux groupements hydroxyles de l'unité hexamérique ainsi que les molécules d'eau terminales liées aux cations métalliques.

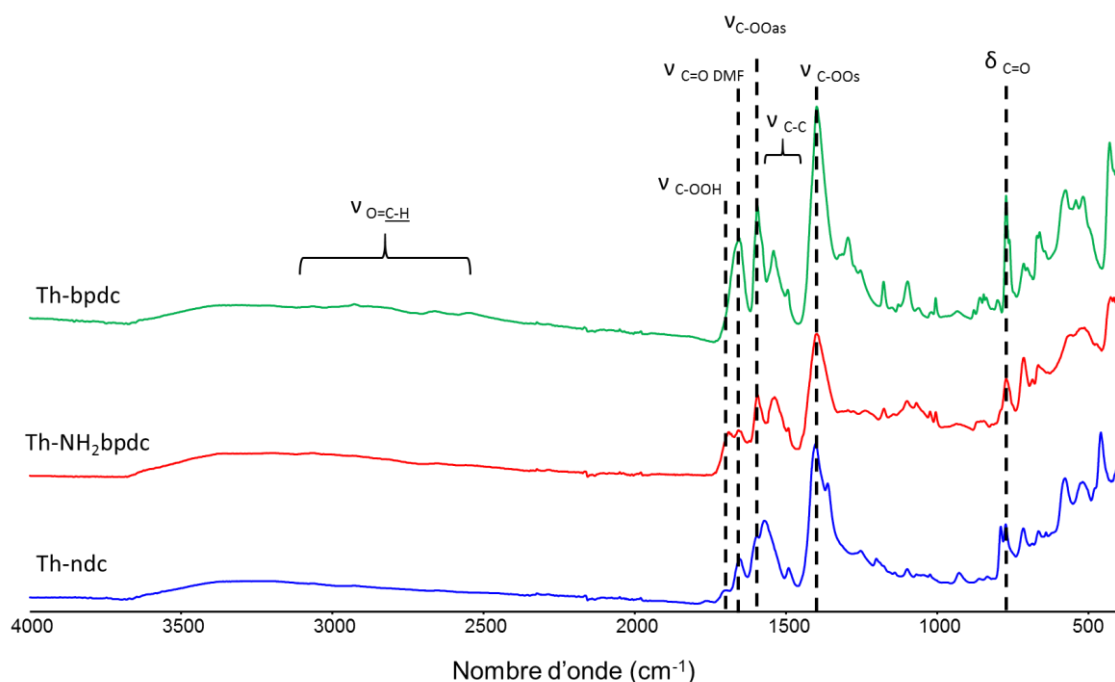


Figure IV - 13 : Spectres IR des composés Th-ndc, Th-NH₂bpdc et Th-bpdc.

La décomposition thermique des composés de cette série a été réalisée sur les composés Th-ndc, Th-bpdc et Th-NH₂-bpdc, pour lesquels un même comportement est observé. L'analyse thermogravimétrique montre tout d'abord une première perte de masse entre 20 et 80°C. Dans le cas du composé Th-ndc, cette perte est attribuée au départ de 15 molécules d'eau libres (obs.: 6,9 %, calc.: 7,1 %), 17 (obs.: 6,6 %, calc.: 7,4 %) dans le cas du composé Th-NH₂-bpdc et 25 au sein du composé Th-bpdc (obs.: 10,1 %, calc. 10,7 %). La seconde perte de masse intervient entre 80 et 250°C et correspond au départ des molécules de DMF piégées dans les pores, mais également à la perte des molécules d'eau liées sur les cations métalliques. Considérant six molécules d'eau liées pour chaque composé, 8, 9 et 9 molécules de DMF sont respectivement attribuables au sein des composés Th-ndc (obs.: 18,2 % ; calc.: 18,3 %), Th-NH₂-bpdc (obs.: 17,6 ; calc.: 18,5 %) et Th-bpdc (obs.: 18,1 ; calc.: 18,2 %). Les diagrammes de thermodiffraction de ces trois composés montrent une diminution de la cristallinité jusqu'à environ 300°C, suivie d'une amorphisation totale jusqu'à 400°C. Ceci est corrélé avec l'analyse thermogravimétrique où nous observons tout d'abord le départ des molécules de solvants, puis un plateau entre 250 et 450°C. Au-delà de cette température, une perte de masse brutale est observée et correspond à la dégradation des espèces organiques et donc de l'architecture hybride, formant alors l'oxyde final ThO₂ (pdf n° : 00-042-1462), comme le prouve les

diffractogrammes obtenus pour des températures supérieures à 450°C. Les résidus finaux des analyses thermogravimétriques sont respectivement de 41,4 % (calc. : 41,9 %), 38,1 % (calc.: 38,3 %) et de 37,6% (calc. : 37,8%) pour les composés Th-ndc, Th-NH₂-bpdc et Th-bpdc.

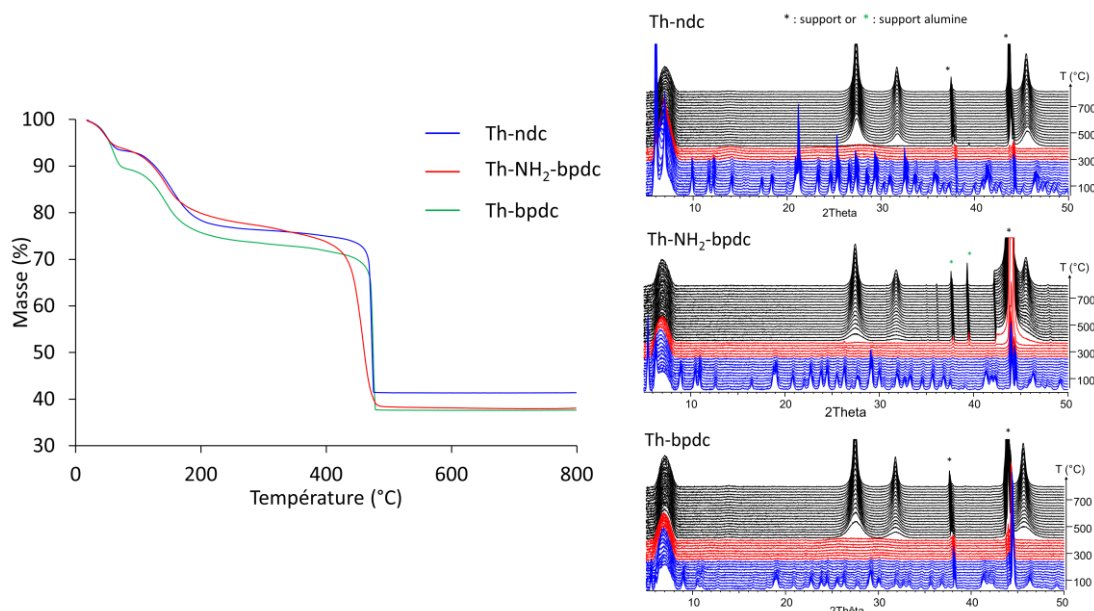


Figure IV - 14 : Analyses thermogravimétrique (gauche ; 5°C/min) et de diffraction des rayons-X en température (droite) des composés Th-ndc, Th-NH₂-bpdc et Th-bpdc (5°C/min ; λ_{Cu}).

IV.3.3 Caractérisation de la porosité dans les composé type UiO-n

IV.3.3.1 Calcul de VOID par PLATON

La résolution structurale ne nous a jamais permis de révéler la position des espèces piégées au sein des cavités bien que l'affinement des structures indique des densités électroniques résiduelles assez diffuses pour chaque composé. Le logiciel PLATON³⁴ via la fonction CALC SOLV permet de déterminer le volume de vide disponible au sein d'une structure. Les volumes calculés par cette méthode pour chaque composé sont recensés dans le Tableau IV - 8 suivant.

On constate que ces composés sont extrêmement poreux puisqu'ils contiennent entre 58 et 80% de vide. Ceci est une valeur théorique puisque tout cet espace n'est pas forcément accessible selon la taille des molécules que l'on souhaite insérer. Le composé Np-ndc possède un volume de solvant accessible bien plus élevé que celui de son analogue Th-ndc. Cette différence provient de l'absence de molécule d'eau sur l'un des hexamères mais également de l'absence de désordre sur les ligands.

Tableau IV - 8 : Volume de solvant accessible calculé par le logiciel PLATON pour les composés de types UiO-n.

Actinide	Ligand	Volume poreux calculé (Å ³)	Volume de la maille (Å ³)	% de vide
thorium	ndc	9008	15531(3)	58,0
	bpdc	14767	21924(3)	67,3
	NH ₂ -bpdc	14700	21943(4)	67,0
	NH ₂ -tpdc	31237	39255(10)	79,5
neptunium	ndc*	28422	44785(9)	63,5
	bpdc	13338	21034(3)	63,4
	NH ₂ -bpdc	12658	20903(3)	60,5
	NH ₂ -tpdc	27219	37232(3)	73,1

IV.3.3.2 Mesures de porosité

La porosité des composés à base de thorium (Th-ndc, Th-bpdc et Th-NH₂-bpdc) a été caractérisée par l'adsorption d'azote à 77 K par la méthode BET, à l'aide du porosimètre Micromeritics ASAP 2020. Le composé Th-NH₂-tpdc n'a pas été analysé car la synthèse n'a jamais fourni un produit pur de la phase attendue.

Afin d'évacuer les espèces présentes au sein des cavités, la procédure d'activation suit le protocole suivant : le produit filtré est mis en contact avec du dichlorométhane pendant plusieurs heures afin de retirer les molécules de DMF piégées. La poudre est ensuite séchée à 50°C pendant quelques minutes avant d'être placée sur le banc de la BET. Un dégazage à 80°C sous vide pendant au moins 4 heures afin d'atteindre une pression d'environ 3 µmHg, est alors effectué avant de débiter la mesure. Dans le cas du composé Th-NH₂-bpdc, la première analyse a révélé une surface BET de 27 m²/g. Cette très faible valeur reflète une dégradation de l'échantillon lors du traitement à 80°C. Pour pallier ce problème, une seconde analyse a été effectuée après un dégazage sous vide à 50°C.

Les isothermes d'adsorption des composés Th-ndc, Th-bpdc et Th-NH₂-bpdc sont illustrées sur la Figure IV - 15.

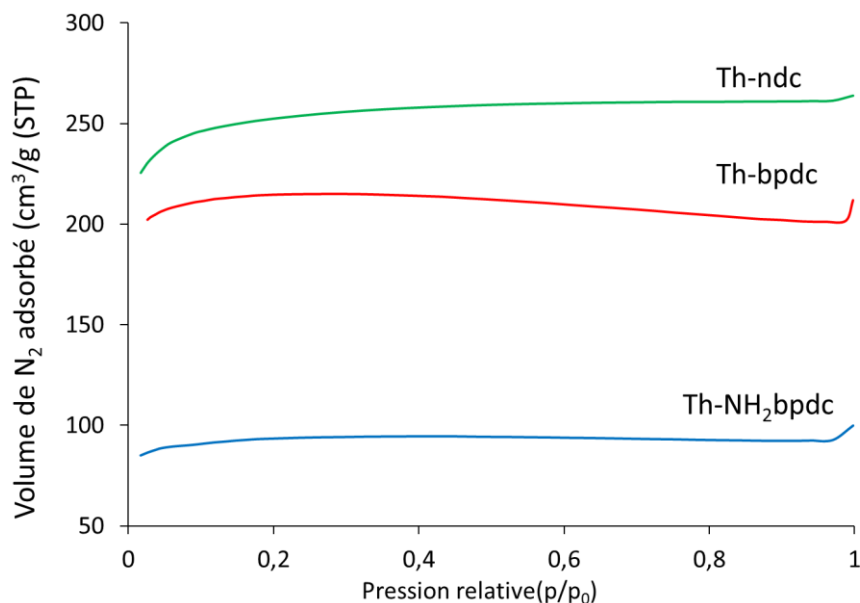


Figure IV - 15 : Isothermes d'adsorption de l'azote à 77K des composés Th-ndc (vert), Th-bpdc (rouge) et Th-NH₂bpdc (bleu). STP : Standard Temperature and Pressure.

Les surfaces BET calculées sont respectivement de $930 \pm 8 \text{ m}^2/\text{g}$, $791 \pm 8 \text{ m}^2/\text{g}$ et $342 \pm 3 \text{ m}^2/\text{g}$ pour les composés Th-ndc, Th-bpdc et Th-NH₂-bpdc. Les valeurs obtenues en utilisant le modèle de Langmuir sont de $1105 \pm 3 \text{ m}^2/\text{g}$, $939 \pm 2 \text{ m}^2/\text{g}$ et $406 \pm 1 \text{ m}^2/\text{g}$ pour ces mêmes composés. Il est important de noter qu'avec l'uranium, seule une valeur pour le composé U-bpdc avait été obtenue, laquelle est plus faible que celle du composé Th-bpdc. En effet, les auteurs avaient déterminé une surface BET de $254(2) \text{ m}^2/\text{g}$ et une surface de Langmuir de $342(2) \text{ m}^2/\text{g}$, ce qui laissait penser à une détérioration du composé lors du processus d'activation.

Nos valeurs sont surprenantes si l'on considère la taille et l'encombrement stérique du ligand. En effet, la valeur la plus élevée est attendue pour le composé Th-bpdc offrant les plus grandes cavités. Celle du composé Th-NH₂-bpdc devrait être proche mais légèrement plus faible à cause de la présence des groupements amino. Enfin, le composé Th-ndc devrait posséder la plus faible surface spécifique. La très faible surface mesurée pour le composé possédant le groupe NH₂ reste cependant inexpliqué et peut être due à la température plus faible de dégazage (50°C au lieu de 80°C), mais également à l'instabilité du réseau tridimensionnel lorsque les ligands sont trop longs.

Concernant le composé Th-ndc, sa surface mesurée à $930 \text{ m}^2/\text{g}$ semble faible comparée à celles reportées dans la littérature pour l'analogue à base de zirconium (nommé DUT-52(Zr)). En effet, une surface BET de $1399 \text{ m}^2/\text{g}$ a été obtenue par adsorption d'azote à 77K par Bon *et al.*²⁶ et Cavka *et al.* ont trouvé une surface BET de $1615 \text{ m}^2/\text{g}$ suite à une adsorption d'argon à

87K³⁵. Il faut cependant prendre en compte que les masses molaires de notre composé et du DUT-52(Zr) sont bien différentes. Le rapport des masses molaires de ces deux composés ($M_{\text{Th-ndc}} / M_{\text{DUT-52(Zr)}}$) étant d'environ 1,5, la surface BET « hypothétique » serait alors de 1377 m²/g en cas d'une substitution des atomes de thorium par des atomes de zirconium. Cette valeur est très proche de celle mesurée dans les mêmes conditions avec l'analogue à base de zirconium et nous indique une méthode d'activation efficace.

Cette mesure n'est pas validée pour le composé Th-bpdc (BET : 791±8 m²/g) puisque les valeurs reportées pour son analogue au zirconium (UiO-67(Zr)) sont bien plus élevées: surface BET de 2256 m²/g (adsorption Ar à 87K)³⁵ ou surface de Langmuir de 3000 m²/g.¹⁰ Même en tenant compte du rapport de masse molaire, la valeur « hypothétique » du composé thorium s'élèverait à 1147 m²/g, ce qui est encore bien loin des valeurs attendues. Ceci peut s'expliquer par le fait que nous n'avons pas réussi à bien éliminer toutes les espèces présentes dans les pores lors des phases de lavage ou de dégazage.

IV.4 Conclusion sur ces composés de type UiO-n

Au cours de cette étude, nous avons mis en évidence l'analogie structurale des polymères de coordination incorporant les actinides tétravalents (thorium, uranium et neptunium) associés à des ligands ditopiques. Le composé $\text{An}_2(1,4\text{-bdc})_4(\text{DMF})_4$, précédemment isolé avec le thorium¹³ et l'uranium¹⁴, a également été obtenu avec le neptunium. Il s'organise en feuillets indépendants et est formé d'unités monomériques. Ce solide s'obtient en l'absence d'eau dans le mélange réactionnel. L'ajout contrôlé d'eau permet les phénomènes d'hydrolyse et de condensation générant ainsi des motifs structuraux hexanucléaires de type $[\text{An}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]$. Ces unités sont reliées les unes aux autres par l'intermédiaire de ligands ditopiques générant des assemblages 3D poreux de type UiO-n. Cette famille de composés, bien référencée avec le zirconium¹⁰ ou l'hafnium¹¹, avait été décrite avec l'uranium(IV)⁶. Nous avons poursuivi l'étude avec le thorium et le neptunium(IV), en combinant des acides dicarboxyliques aromatiques à deux (naphtalène, biphenyle) ou trois (terphenyle) cycles benzéniques. L'emploi d'un ligand possédant un seul cycle aromatique (téréphtalate) a démontré sa capacité à former ce type de composé avec l'uranium et le thorium. Cependant, les synthèses du composé Np-1,4bdc n'ont pas fourni de cristaux suffisamment gros pour permettre leur analyse par diffraction des rayons-X sur monocristal. Les cristaux du composé Np-ndc présentent des défauts qui ont engendré des macles intrinsèques, ainsi qu'une symétrie plus

basse que les autres matériaux de la série. Des mesures d'absorption de gaz ont été réalisées afin de déterminer la surface spécifique des composés à base de thorium. Il n'a pas toujours été possible de mesurer correctement ces valeurs de surface spécifique en raison d'une activation peu optimisée ou de la décomposition de la charpente lors de la procédure d'activation. Cependant, les valeurs obtenues, en particulier pour le composé Th-ndc montrent une surface spécifique du même ordre de grandeur que les autres composés de la série à base de zirconium ou d'hafnium.

Au cours de cette étude, nous avons confirmé l'existence du motif hexanucléaire $\text{Np}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{RCOO})_{12}$ pour le neptunium(IV) à l'état solide. Cette espèce n'avait été observée qu'en solution aqueuse⁷ même si une variante de ce motif a néanmoins été rapporté dans la littérature par Tamain et ses collègues⁹, avec l'isolation d'espèces moléculaires cristallisées $\text{Np}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ stabilisées par quatre ligands DOTA. Nous avons également confirmé que ce cluster poly-oxo possède une molécule d'eau terminale liée à chaque centre actinide. En effet, sur la brique isolée par Takao *et al.*⁷, les mesures EXAFS n'avaient pas permis de déterminer la présence de telles molécules d'eau à cause des distances Np-O_w longues.

Bibliographie

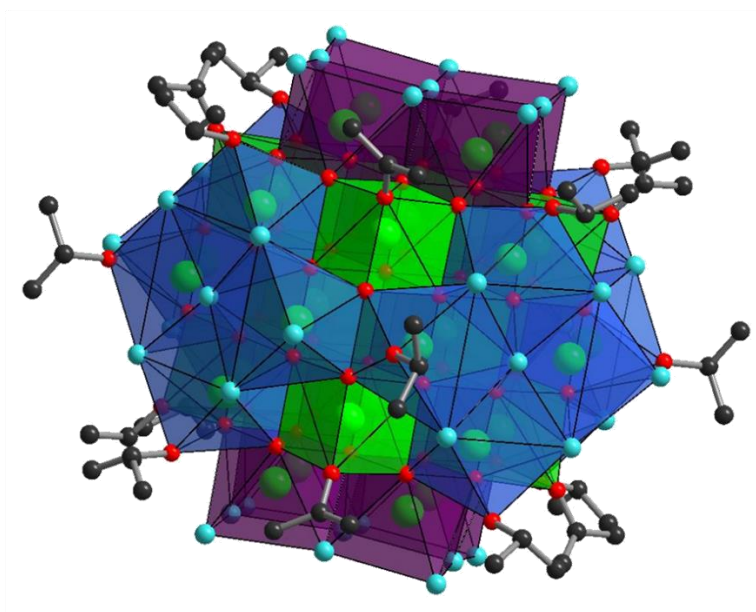
- (1) Mueller, U.; Schubert, M.; Teich, F.; Puetter, H.; Schierle-Arndt, K.; Pastré, J. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16* (7), 626.
- (2) Li, J.; Sculley, J.; Zhou, H. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 869.
- (3) Suh, M. P.; Park, H. J.; Prasad, T. K.; Lim, D.-W. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 782.
- (4) Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science (80-.).* **2013**, *341* (6149), 1230444.
- (5) Czaja, A. U.; Trukhan, N.; Müller, U. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (5), 1284.
- (6) Falaise, C.; Volkringer, C.; Vigier, J. F.; Henry, N.; Beaurain, A.; Loiseau, T. *Chem. - A Eur. J.* **2013**, *19* (17), 5324.
- (7) Takao, K.; Takao, S.; Scheinost, A. C.; Bernhard, G.; Hennig, C. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (3), 1336.
- (8) Takao, S.; Takao, K.; Kraus, W.; Emmerling, F.; Scheinost, A. C.; Bernhard, G.; Hennig, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *4* (32), 4771.
- (9) Tamain, C.; Dumas, T.; Hennig, C.; Guilbaud, P. *Chem. - A Eur. J.* **2017**, *23*, 6864.

- (10) Cavka, J. H.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Guillou, N.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 13850.
- (11) Jakobsen, S.; Gianolio, D.; Wragg, D. S.; Nilsen, M. H.; Emerich, H.; Bordiga, S.; Lamberti, C.; Olsbye, U.; Tilset, M.; Lillerud, K. P. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2012**, 86 (12), 1.
- (12) Falaise, C. Polymères de coordination : utilisation de matrices poreuses de type MOF pour la capture des radionucléides et cristallographie des carboxylates d'actinides légers (Th, U) tétravalents, Thèse de doctorat de l'université de Lille, 2014.
- (13) Falaise, C.; Charles, J. S.; Volkringer, C.; Loiseau, T. *Inorg. Chem.* **2015**, 54 (5), 2235.
- (14) Falaise, C.; Assen, A.; Mihalcea, I.; Volkringer, C.; Mesbah, A.; Dacheux, N.; Loiseau, T. *Dalt. Trans.* **2015**, 44, 2639.
- (15) Grigor'ev, M. S.; Budantseva, N. A.; Fedoseev, A. M. *Russ. J. Coord. Chem.* **2013**, 39 (1), 744.
- (16) Long, L.; Hu, J.; Ren, Y.; Sun, Z.; Huang, R.-B.; Zheng, L.-S. *Main Gr. Met. Chem.* **2002**, 25 (12), 749.
- (17) Hennig, C.; Takao, S.; Takao, K.; Weiss, S.; Kraus, W.; Franziska, E.; Scheinost, A. C. *Dalt. Trans.* **2012**, 41, 12818.
- (18) Hu, Y.; Knope, K. E.; Skanthakumar, S.; Soderholm, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 4159.
- (19) Liang, L.; Zhang, R.; Zhao, J.; Liu, C.; Seik, N. *J. Solid State Chem.* **2016**, 243, 50.
- (20) Zhang, Y.; Karatchevtseva, I.; Kadi, F.; Lu, K.; Yoon, B.; Price, J. R.; Li, F.; Lumpkin, G. R. *Polyhedron* **2015**, 87, 377.
- (21) Chatelain, L.; White, S.; Scopelliti, R.; Mazzanti, M. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, 55 (46), 14325.
- (22) Falaise, C.; Volkringer, C.; Loiseau, T. *Cryst. Growth Des.* **2013**, 13, 3225.
- (23) Mougél, V.; Biswas, B.; Pécaut, J.; Mazzanti, M. *Chem. Commun.* **2010**, 46 (45), 8648.
- (24) Wester, D. W. *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 3382.
- (25) Knope, K. E.; Soderholm, L. *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 6770.
- (26) Bon, V.; Senkovska, I.; Weiss, M. S.; Kaskel, S. *CrystEngComm* **2013**, 13 (45), 9572.
- (27) Carboni, M.; Lin, Z.; Abney, C. W.; Zhang, T.; Lin, W. *Chem. - A Eur. J.* **2014**, 20, 14965.
- (28) Manna, K.; Zhang, T.; Abney, C. W.; Lin, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 13182.
- (29) Yuan, D.; Wang, C. *Chem. Mater.* **2015**, 27, 6426.
- (30) Yuan, S.; Lu, W.; Chen, Y.; Zhang, Q.; Liu, T.; Feng, D.; Wang, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 3177.

- (31) Manna, K.; Ji, P.; Lin, Z.; Greene, F. X.; Urban, A.; Thacker, N. C.; Lin, W. *Nat. Commun.* **2016**, 7, 1.
- (32) Petříček, V.; Dušek, M.; Plášil, J. *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* **2016**, 231 (10), 583.
- (33) Petříček, V.; Dusek, M.; Palatinus, L. *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* **2014**, 229 (5), 345.
- (34) Spek, A. L. *Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr.* **2009**, 65 (2), 148.
- (35) Cavka, J. H.; Grande, C. A.; Mondino, G.; Blom, R. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, 53 (40), 15500.

Chapitre V

Clusters poly-oxo de type An_{38}



V. Clusters poly-oxo de type An_{38}

Comme nous l'avons rappelé dans le chapitre bibliographique, les actinides tétravalents sont des éléments très sensibles aux phénomènes d'hydrolyse et peuvent facilement se condenser entre eux *via* des ponts oxo/hydroxo pour former des entités à nucléarités variables d'oxy/hydroxydes. Ces espèces sont constituées par des assemblages polynucléaires moléculaires avec un nombre de centres métalliques bien défini, ou des nanoparticules d'oxyde (AnO_2) avec une taille variant jusqu'à quelques centaines de nanomètres. Par exemple, une étude de Suzuki *et al.* a mis en évidence la réduction de l'uranium(VI) en uranium(IV) par l'action d'une bactérie (*desulfosporosinus spp.*)¹, qui s'accompagne de la précipitation de l'uranium(IV) en particules nanométriques d' UO_2 , du fait de leur très faible solubilité.

Le phénomène de formation de ces nanoparticules est peu connu, et a incité quelques groupes de recherche à synthétiser des entités moléculaires de faibles nucléarités, qui pourraient jouer le rôle de briques intermédiaires, avant la formation de l'oxyde dense AnO_2 . Les assemblages d'unités polynucléaires sont relativement rares dans la chimie des actinides. Hormis le motif hexanucléaire $[U_6O_8]$ bien identifié pour un grand nombre de métaux lourds tétravalents, le groupe de Mazzanti (Lausanne, Suisse) a mis en évidence des clusters poly-oxo comptant 10, 12 et 16 atomes d'uranium stabilisés par des groupements benzoates ou pyridines^{2,3}. Au cours de ses travaux de thèse sur les carboxylates d'uranium et de thorium tétravalents, Clément Falaise a réussi à isoler un composé à valence mixte U(IV)/U(VI) possédant 12 atomes d'uranium⁴ ainsi qu'un cluster poly-oxo formé de 38 atomes d'uranium tétravalent⁵. Malgré diverses tentatives, le motif hypothétique équivalent avec le thorium, $\{Th_{38}\}$, n'a jamais été observé. Contrairement au composé à base d'uranium où le cluster $\{U_{38}\}$ est entouré d'atomes de chlore, de ligands benzoates et de molécules de THF (tétrahydrofurane), deux espèces poly-oxo-métallates moléculaires $\{Pu_{38}\}$ ont été isolées^{6,7} et sont stabilisées uniquement par des groupements chloro et aquo. La compensation de charge s'effectue par la présence d'ions Li^+ situés entre les briques polynucléaires anioniques.

Le fait que le neptunium est l'élément situé entre l'uranium et le plutonium dans le tableau périodique, tendrait à montrer que des espèces polynucléaires puissent se former à partir de la condensation du neptunium tétravalent. De fait, jusqu'à récemment, il n'existait que très peu d'informations relatives à l'existence de tels motifs avec le neptunium tétravalent. Ce constat nous a incités à étudier la réactivité de ce cation dans les conditions d'obtention du cluster poly-oxo $\{U_{38}\}$. Ce chapitre décrit l'élaboration de l'espèce $\{Np_{38}\}$, analogue à celle

observée avec l'uranium(IV) à partir du milieu réactionnel contenant le solvant tétrahydrofurane (THF). Nous avons ensuite étendu notre étude à l'utilisation d'un second solvant, l'isopropanol, dans lequel les entités {U₃₈} et {Np₃₈} cristallisent. Les structures cristallines de ces différents composés moléculaires seront proposées ainsi que celle d'une espèce dinucléaire qui apparaît lorsque le mélange est laissé à température ambiante.

V.1 Cluster poly-oxo Np₃₈ synthétisé dans le THF

Au cours des chapitres précédents, nous avons réussi à démontrer que, dans certains cas, le neptunium tétravalent possède une chimie très proche de celle du thorium et de l'uranium. En effet, des composés analogues ont été synthétisés dans des conditions très similaires. Cette observation est vérifiée pour les synthèses réalisées dans le solvant organique DMF avec la série des composés de type UiO-n (Chapitre IV). Dans le système aqueux (Chapitre III), le composé [AnO(1,2-bdc)(H₂O)]₂·(H₂O) a été isolé avec l'uranium et le neptunium par exemple. Afin de déterminer si une nucléarité très élevée est possible avec le neptunium tétravalent, nous nous sommes appuyés sur le protocole de synthèse bien connu au laboratoire, celui du composé U₃₈O₅₆Cl₁₈(bz)₂₄(THF)₈·8THF formé dans le tétrahydrofurane (THF)⁵. Dans cette partie, nous décrivons les études réalisées conjointement avec l'équipe d'Atsushi Ikeda-Ohno à Dresde, sur la préparation du composé analogue (noté Np₃₈-THF) ainsi que sa description structurale.

V.1.1 Synthèse du composé Np₃₈-THF

Compte tenu des faibles quantités de NpCl₄ à notre disposition, l'objectif a été d'obtenir le cluster {Np₃₈} en un nombre limité d'essais, à partir de lots de 10 mg de NpCl₄. Nous nous sommes employés à optimiser la cristallisation du composé analogue {U₃₈} en réduisant la quantité de source métallique initiale (de 100 mg à 10 mg d'UCl₄) et en déterminant les proportions optimales des autres réactifs pour obtenir des cristaux suffisamment gros pour être analysables par diffraction sur monocristal. Il est apparu que les conditions de synthèse (temps, température) sont facilement transposables de l'uranium au neptunium. Le facteur le plus sensible étant la quantité d'eau ajoutée (0,66 mmol H₂O au lieu de 0,82 mmol pour l'analogue {U₃₈}) au système favorisant l'apparition de cristaux ainsi que leur nombre.

La synthèse ayant formé les cristaux de plus grandes tailles, correspond à un mélange de 10 mg (0,26 mmol) de NpCl₄, 120 mg (0,98 mmol) d'acide benzoïque, 0,5 mL (6,16 mmol) de THF et 12 µL (0,66 mmol) d'eau. Ces réactifs sont placés dans un tube en verre de 2 mL,

fermé par un bouchon à vis, puis chauffé à 130°C pendant 24h. L'analyse à la loupe binoculaire révèle la présence de petits octaèdres bruns ainsi qu'une poudre fine qui n'a pour le moment pas été caractérisée.

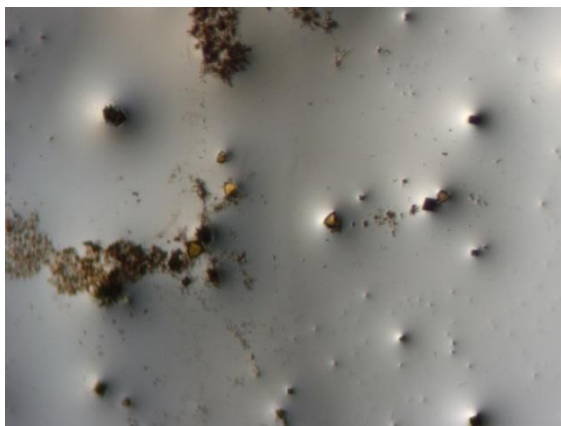


Figure V - 1 Image obtenue au microscope optique montrant les octaèdres bruns du composé Np₃₈-THF accompagnés d'une poudre fine non caractérisée.

V.1.2 Description structurale

L'analyse de diffraction des rayons X sur monocristal a été effectuée au HZDR sur un diffractomètre Bruker D8 Venture muni d'une micro-source à base de molybdène ($\lambda = 0,71069$ Å) sous un flux d'azote (100 K). Les données cristallographiques révèlent que le composé Np₃₈O₅₆Cl₁₈(bz)₂₄(THF)₈·xTHF cristallise dans une maille tétragonale (*I4/m*, n° 87) avec les paramètres de maille suivants : $a = 21,9347$ Å, $c = 29,8559$ Å et $V = 14364,6$ Å³. Ce composé est analogue au composé à l'uranium obtenu par notre groupe en 2013⁵. Contrairement à ce dernier, aucune macule mériédrique n'a été observée dans notre cas. En effet, l'affinement de la structure a pu être réalisé avec un seul domaine et un facteur d'accord R_1 correct ($R_1 = 6,7\%$). Pour le composé à base d'uranium, ce dernier était supérieur à 15% lorsque la macule n'était pas prise en compte.

La structure se compose de sept atomes de neptunium distincts. Trois d'entre eux (Np1, Np2 et Np3) forment un cœur de type fluorine contenant quatorze atomes de neptunium. Les atomes Np1 et Np2 sont en coordinence huit (géométrie cubique), entourés de huit atomes d'oxygène μ_4 -oxo. Le dernier cation adopte la même géométrie mais il est lié à quatre groupements μ_4 -oxo, trois μ_3 -oxo et un atome d'oxygène provenant d'une molécule de THF. Cette dernière molécule est placée à chaque sommet de la sous-unité de type cubique fluorine. Alors que les liaisons Np-O_{oxo} sont comprises entre 2,329(17) et 2,426(17) Å pour les μ_4 -oxo

et entre 2,248(19) Å et 2,31(2) Å pour les μ_3 -oxo, la liaison Np-O_{THF} est plus longue (2,50(3) Å) et déforme la géométrie cubique de Np₃.

Sur chacune des six faces de ce cœur {Np₁₄}, une unité tétramérique est attachée afin de former l'assemblage « cœur-coquille » Np₃₈ ({Np₁₄} + 6 x {Np₄}) comme le montre la Figure V - 2.

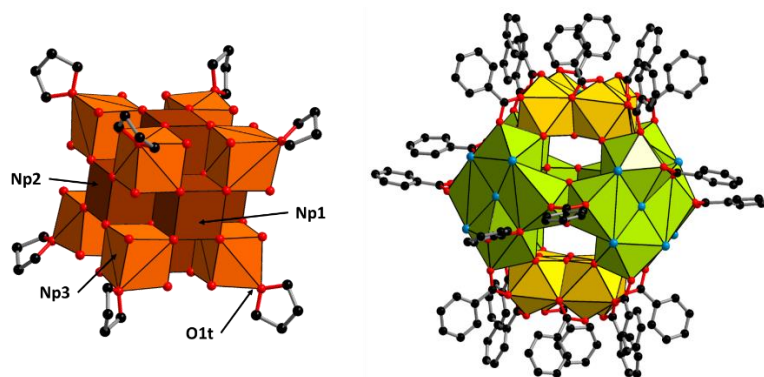


Figure V - 2 : Représentation de l'assemblage « cœur-coquille » du composé Np₃₈-THF avec le cœur {Np₁₄} (gauche) et les six unités tétramériques périphériques (droite).

Deux tétramères de neptunium indépendants sont observables autour de l'unité {Np₁₄} et sont notées {Np₄}-1 et {Np₄}-2. Le premier est constitué d'un seul cation indépendant (Np7) et apparaît sur deux faces opposées de l'assemblage.

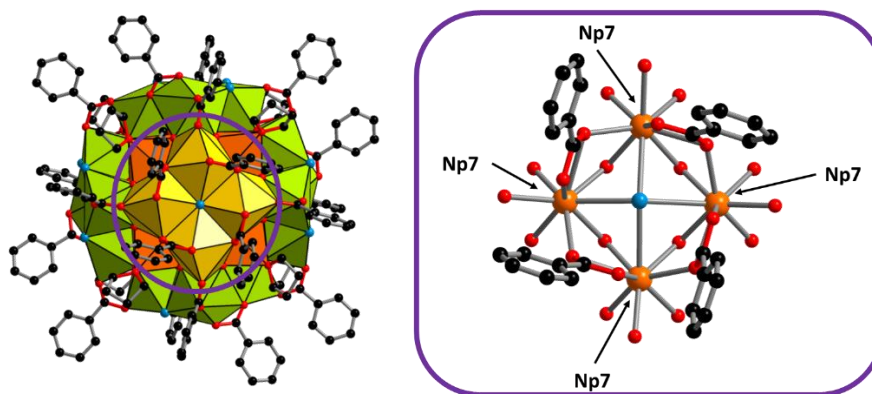


Figure V - 3 : Représentation du tétramère {Np₄}-1 au sein de l'unité {Np₃₈}.

Un atome de chlore est au centre de ce tétramère et ponte les quatre atomes de neptunium avec une distance Np-Cl de 3,018(6) Å. Des ligands benzoates relient ces cations deux à deux par un mode de connexion chélatant pontant. La liaison entre ce tétramère et le cœur est assurée par quatre atomes d'oxygène. Les distances entre le cation Np7 et les atomes d'oxygène du

noyau $\{Np_{14}\}$ sont comprises entre 2,215(10) et 2,340(9) Å tandis qu'elles sont dans la gamme 2,40(2)-2,74(2) Å avec les atomes oxygène carboxyle.

L'arrangement du second tétramère est un peu plus complexe. En effet, trois cations indépendants (Np4, Np5 et Np6) forment cette unité, pour laquelle un désordre est observé entre des groupements chloro et benzoates reliant les atomes Np5 et Np6. L'atome Np4 ainsi que la moitié des cations Np6 possèdent le même environnement. Ils sont entourés de trois atomes de chlore : deux d'entre eux sont μ_2 pontants tandis que le dernier est au centre de la face (coordination de type μ_4). Il existe aussi quatre groupements oxo et un atome d'oxygène issu d'un bras carboxylate. L'autre moitié des cations Np6 ainsi que l'atome Np5 sont reliés à quatre atomes d'oxygène μ_4 -oxo, deux atomes de chlore (un μ_2 et un μ_4), et deux atomes d'oxygène carboxyle. Les distances Np-Cl varient entre 2,64(3) et 2,847(4) Å avec l'atome de chlore μ_2 tandis qu'elles sont plus longues (3,060(2)-3,086(5) Å) avec l'atome de chlore μ_4 . Les distances Np-O sont comprises entre 2,332(14) et 2,56(8) Å avec les atomes d'oxygène carboxyle et entre 2,214(9) et 2,338(9) Å avec les oxygènes oxo.

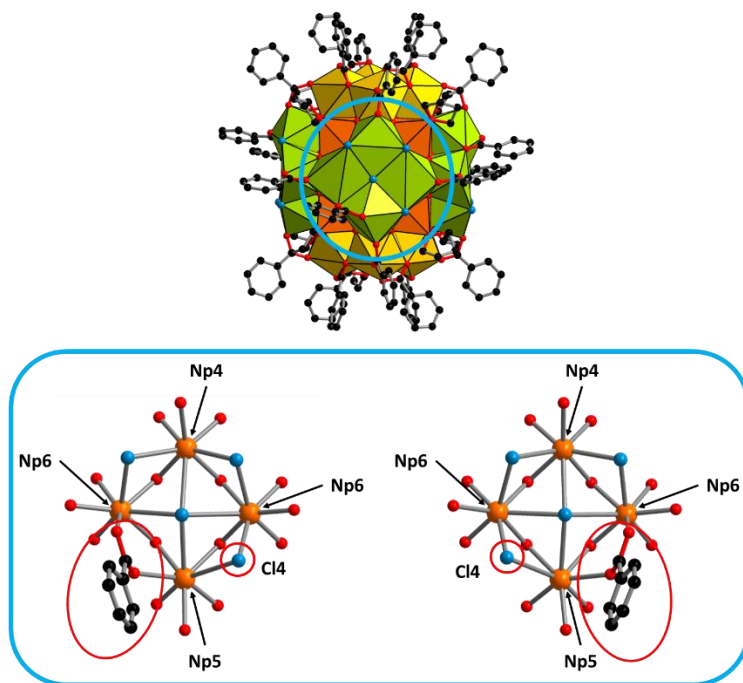


Figure V - 4 : Représentation du tétramère $\{Np_4\}$ -2 au sein de l'unité Np_{38} et description du désordre entre le ligand benzoate et l'atome de chlore.

Hormis le désordre observable sur ce dernier tétramère, dans lequel un atome de chlore et un groupement benzoate occupent les mêmes sites, un désordre statistique du même type apparaît également sur des ligands benzoates effectuant la connexion entre deux tétramères de type $\{Np_4\}$ -2. Afin de modéliser au mieux ce désordre, nous avons eu recours à la méthode de *rigid body* à l'aide du logiciel d'affinement JANA2006. Comme expliqué dans les chapitres

précédents, ce mode de calcul a pour objectif de modéliser le désordre présent sur des molécules organiques en limitant le nombre de paramètres à affiner.

La résolution structurale de ce composé moléculaire conduit à une formule générale : $Np_{38}O_{56}Cl_{18}(bz)_{24}(THF)_8$. Contrairement au composé à base d'uranium, il n'a pas été possible de placer des molécules de solvant entre ces assemblages lors de la résolution structurale. Pour des raisons de sécurité liée à l'emploi du neptunium et pour éviter une éventuelle contamination des appareils, nous n'avons pas réalisé d'analyse complémentaire capable de nous renseigner sur une éventuelle présence et sur le nombre de ces molécules de solvant libres. Les analyses chimiques du composé à base d'uranium avaient révélé la présence de huit molécules de THF entre ces poly-oxo clusters.

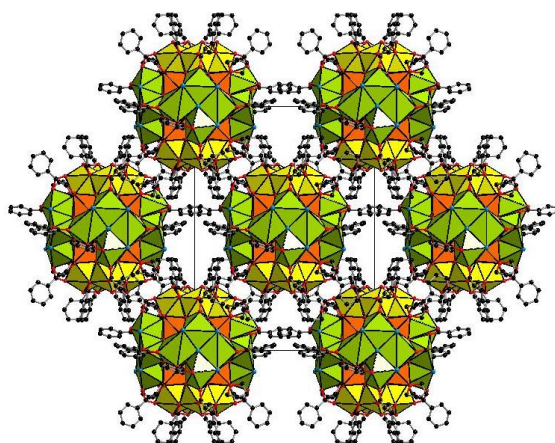


Figure V - 5 : Vue de l'empilement des assemblages $\{Np_{38}\}$ selon l'axe a .

Considérant que tous les atomes de neptunium sont tétravalents, le calcul de la charge de cette espèce conduit à un excès de deux charges négatives. Ceci semble caractéristique de ces assemblages de type An_{38} puisque le même constat avait été établi avec l'analogue à l'uranium⁵ mais également avec l'entité $[Pu_{38}O_{56}Cl_{42}(H_2O)_{20}]^{2-}$.⁶ Pour ce dernier composé, la présence de LiOH lors de la synthèse avait conduit les auteurs à proposer un équilibre de charges négatives compensées par deux cations Li^+ . Dans le cas de l'uranium, la substitution de deux atomes de chlore par des molécules d'eau avait été suggérée. En effet, en se basant sur l'autre composé existant avec le plutonium : $[Pu_{38}O_{56}Cl_{54}(H_2O)_8]^{14-}$,⁷ il est possible de remarquer une différence concernant le rapport Cl/H_2O signifiant qu'il est possible de moduler cette stœchiométrie. A partir de ces constats, nous proposons une analogie entre notre composé et celui à base d'uranium, qui nous conduit à une conclusion identique relative à la quantité d'ions chlorure décorant la surface du cluster $\{Np_{38}\}$. Comme montré avec l'analogue $\{U_{38}\}$, on aurait deux atomes de chlorure remplacés aléatoirement par deux molécules d'eau avec une

formulation neutre finale Np₃₈O₅₆Cl₁₆(H₂O)₂(bz)₂₄(THF)₈. Cependant, le manque de caractérisation ne nous permet pas de valider ou d'infirmer d'autres hypothèses.

Des études concernant l'ajout contrôlé d'eau sont actuellement en cours. Lors de nos essais préliminaires, nous avons remarqué que des cristaux du composé Np₃₈-THF se formaient avec des quantités d'eau variant de 2 à 20 µL (0,11 à 1,1 mmol). Un suivi *ex-situ* par diffraction sur poudre et par UV-Visible de la solution est prévu pour différentes synthèses mettant en jeu divers ajouts d'eau (de 0 à 40 µL). Nous allons également étudier l'influence du temps et la température de synthèse afin de déterminer si d'autres espèces se forment au cours du processus de cristallisation de l'entité {Np₃₈}.

V.2 Cluster poly-oxo An₃₈-iPrOH

Dans l'optique d'approfondir nos connaissances sur les assemblages à haute nucléarité, nous avons cherché d'autres solvants pouvant permettre la cristallisation de tels composés. Diverses études sur des métaux de transitions tétravalents, et notamment le titane, mettent en jeu des précurseurs de type alcoxyde afin de former des composés polynucléaires^{8,9}. Dans certains cas, un alcool est utilisé comme solvant de synthèse car il permet de facilement solubiliser ces alcoxydes¹⁰⁻¹². L'exemple le plus marquant est la synthèse d'un complexe moléculaire contenant 42 atomes de titane(IV) présents au sein d'une même entité¹³. Le protocole de synthèse consiste à chauffer à 100°C un mélange impliquant le Ti(iOPr)₄ et quelques gouttes d'acide formique dans l'isopropanol (iPrOH). Nous avons donc entrepris d'utiliser une synthèse similaire avec les actinides, qui s'est révélée concluante pour l'uranium(IV) et le neptunium(IV). De légères modifications du protocole de synthèse ont été réalisées et les résultats obtenus sont présentés dans les paragraphes suivants.

V.2.1 *Synthèse des clusters poly-oxo An₃₈-iPrOH*

Comme pour les composés précédents, les optimisations des conditions opératoires ont été effectuées avec l'uranium avant d'être transposées au neptunium. Dans le cas de l'uranium, le protocole de synthèse est relativement souple. Les différentes modifications des paramètres de synthèse et leurs influences seront discutées plus tard dans ce chapitre. Il est possible de faire varier la température de chauffage ainsi que la quantité et la nature de l'acide. Contrairement à la synthèse du composé {Ti₄₂} où l'acide formique était employé, nous avons choisi d'utiliser

par la suite, l'acide benzoïque (Hbz), suite à notre expérience pour l'obtention An₃₈-THF. Des tentatives de préparation du cluster {U₃₈} ont été néanmoins testées sans l'ajout d'acide et seront décrites. La durée de la synthèse est directement corrélée à la température de la réaction. Des temps longs permettent d'augmenter le rendement de synthèse.

Les conditions opératoires « optimales », qui ont permis d'obtenir des cristaux de tailles suffisantes pour être analysés par diffraction des rayons X sur monocristal sont reportées dans le tableau suivant.

Tableau V - 1 Conditions de synthèse des composés An₃₈-iPrOH.

Source métallique	Ligand	Solvant	Température	Temps
UCl ₄ 10 mg 0,026 mmol	Hbz 30 mg 0,24 mmol	iPrOH 1mL 13,1 mmol	100°C	24h
NpCl ₄ 10 mg 0,026 mmol	HBz 20 mg 0,16 mmol	iPrOH 1mL 13,1 mmol	100°C	72h

Il est à noter que ces cristaux s'amorphisent rapidement lorsqu'ils sont exposés à l'air, avec un changement de couleur passant du brun au noir. Ils sont donc soit conservés dans leur solution ou en boîte à gants lorsqu'ils ont été isolés et séchés. Le processus de séchage est réalisé en boîte à gants : un maximum de solution est tout d'abord retiré à l'aide d'une pipette, puis le tube est placé dans le sas de la boîte à gants sous atmosphère réduite afin d'éliminer le reste du solvant. Comme il est possible de constater sur la Figure V - 6, les cristaux du composé obtenu avec le neptunium sont sensiblement plus petits (environ 20 à 30 µm) que ceux à base d'uranium dont les plus gros peuvent mesurer près de 100 µm.

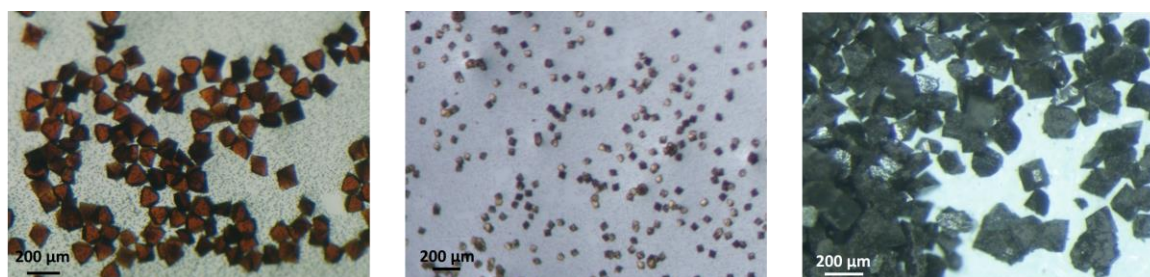


Figure V - 6 : Images obtenues au microscope optique des cristaux des composés U₃₈-iPrOH (gauche) et Np₃₈-iPrOH (centre) au sein de la solution et des cristaux du composé U₃₈-iPrOH exposé à l'air (droite).

Compte tenu de notre faible quantité de NpCl₄ disponible, nous n'avons pas réalisé d'essais supplémentaires en vue d'obtenir de plus gros cristaux. De plus, pour des raisons de sécurité, seule l'étude par diffraction des rayons X sur monocristal du composé Np₃₈-iPrOH a

été réalisée. Les autres caractérisations et analyses ont été réalisées sur le composé à base d'uranium.

V.2.2 Description structurale des composés An₃₈-iPrOH

L'analyse de diffraction des rayons X sur monocristal révèle que le composé An₃₈-iPrOH cristallise dans une maille tétragonale (*I4/m*, n° 87) avec les paramètres de maille suivants : $a = 19,6962(7) \text{ \AA}$, $c = 29,9535(15) \text{ \AA}$ et $V = 11620,2(10) \text{ \AA}^3$ pour le composé à base d'uranium et : $a = 19,5920(8) \text{ \AA}$, $c = 29,3799(15) \text{ \AA}$ et $V = 11242,9(9) \text{ \AA}^3$ pour celui à base de neptunium. Le composé U₃₈-iPrOH a été analysé à Lille sur un diffractomètre Bruker Apex2 DUO à 300K tandis que l'analogue au neptunium a été analysé à Dresde sur un diffractomètre Bruker D8 Venture à 100K.

Aux premiers abords, la structure de ce composé semble proche de celles des espèces {An₃₈} obtenues dans le THF. En effet, ces deux analogues s'organisent autour d'unités moléculaires comptant 38 cations métalliques, avec un cœur de type fluorine avec 14 atomes métalliques où chaque face est décorée d'une unité tétramérique.

Le cœur {An₁₄} possède trois centres actinide distincts (An4, An6 et An7). Les atomes An6 et An7 sont situés sur des positions particulières (8h et 4e respectivement) et sont entourés de huit atomes d'oxygène de type μ_4 -oxo, tandis que l'atome An4 (16i) est coordonné par quatre oxygènes μ_4 -oxo, trois μ_3 -oxo et un atome d'oxygène provenant d'une molécule d'isopropanol. Alors que le polyèdre de coordination des cations An6 et An7 est un cube régulier (distances U-O = 2,330(7) et 2,387(6) $\text{\AA}$; Np-O = 2,338(10)-2,354(10) $\text{\AA}$), celui du cation An4 est légèrement déformé à cause de la présence de la molécule d'alcool (U-O μ_4 = 2,389(7)-2,420(7) $\text{\AA}$; Np-O μ_4 = 2,377(11)-2,406(10) $\text{\AA}$; U-O μ_3 = 2,311(7)-2,327(7) $\text{\AA}$; Np-O μ_3 = 2,297(10)-2,303(10) $\text{\AA}$ et U-O_{alcool} = 2,439(9) $\text{\AA}$; Np-O_{alcool} = 2,425(16) $\text{\AA}$). Ces molécules d'isopropanol au nombre de 8, remplacent ici le tétrahydrofurane présent dans la version An₃₈-THF.

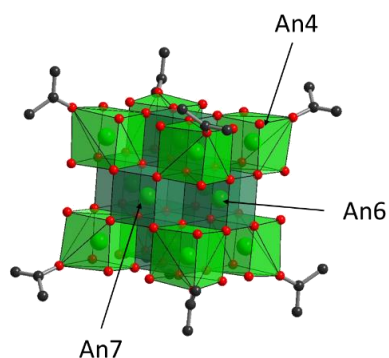


Figure V - 7 : Représentation du cœur de type fluorine {An₁₄}.

Cette unité {An₁₄} est décorée par six unités de type {An₄} afin de former l'espèce moléculaire {An₃₈}. Quatre tétramères cristallographiquement identiques viennent se fixer à quatre des faces du cœur {An₁₄}. Ils sont composés de trois atomes d'actinide distincts (An1, An2 et An3). L'atome An1 (Wyckoff 8h) possède dans sa sphère de coordination quatre atomes d'oxygènes (2 μ_3 -oxo et 2 μ_4 -oxo) et quatre atomes de chlore. Parmi eux, l'atome Cl2 relie les quatre centres métalliques du tétramère, les deux Cl1 pontent deux atomes d'actinides et le dernier (Cl3) est en position terminale. Les atomes An2 (16i) et An3 (8h) possèdent le même environnement : un atome de chlore μ_4 (Cl2), deux atomes de chlore μ_2 , deux oxygènes μ_4 -oxo, deux autres μ_3 -oxo et un dernier atome d'oxygène issu d'une molécule d'isopropanol. Les distances An-O_{oxo} sont comprises entre 2,195(7) et 2,363(7) Å avec l'uranium et entre 2,181(10) et 2,318(10) Å avec le neptunium. Les liaisons entre les cations métalliques et les atomes d'oxygène des molécules d'isopropanol varient de 2,408(10) à 2,433(8) Å pour le composé U₃₈-iPrOH, et de 2,380(14) à 2,382(10) Å pour l'analogue à base de neptunium. Concernant les distances An-Cl, on relève des distances courtes lorsque le groupement chloro est en position terminale (U1-Cl3 = 2,702(5) Å ; Np1-Cl3 = 2,718(6) Å), mais celles-ci augmentent lorsque l'atome de chlore effectuent des ponts entre plusieurs cations métalliques. En effet, les atomes de chlore μ_2 forment des liaisons de 2,824(3) à 2,853(3) Å avec l'uranium (de 2,807(4) à 2,850(4) Å avec le neptunium), tandis qu'elles varient de 3,056(4) à 3,067(4) Å (de 3,022(2) à 3,040(5) Å avec le neptunium) lorsque que l'atome de chlore pontent les quatre cations de l'unité tétramérique.

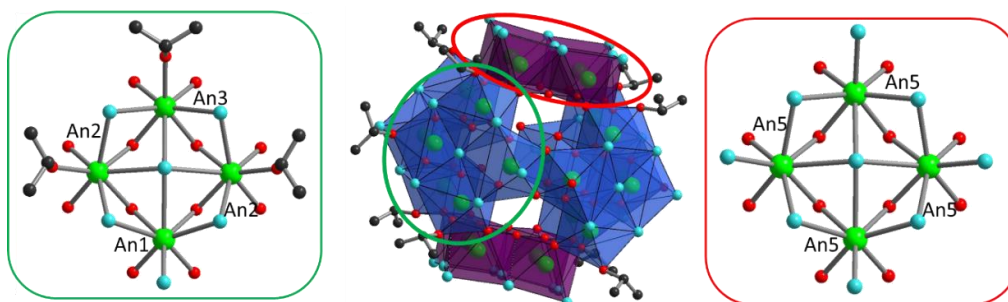


Figure V - 8 : Représentation des six tétramères entourant le cœur et illustrations des deux tétramères distincts. Les atomes d'actinides sont en vert, les oxygènes en rouge, les carbones en noir et les atomes de chlore en bleu ciel.

Les deux dernières faces sont occupées par deux autres unités {An₄} identiques. Chaque tétramère est formé d'un seul cation métallique (An5) en position générale (16i). Son environnement se compose d'un atome de chlore présent au centre de ce tétramère (U-Cl = 3,085(2) Å ; Np-Cl = 3,071(3) Å), de deux groupements chloro bidentates (U-Cl = 3,808(3)-

2,830(3) Å ; Np-Cl = 2,805(4)-2,835(4) Å), d'un atome de chlore en position terminale (U-Cl = 2,710(3) Å ; Np-Cl = 2,700(4) Å), de deux atomes d'oxygène μ_3 -oxo et de deux μ_4 -oxo reliant alors ce tétramère au cœur {An₁₄}. Les distances U-O sont comprises entre 2,230(7) et 2,371(7) Å, tandis qu'elles sont légèrement plus courtes avec le neptunium (2,195(10)-2,327(10) Å).

Au total, cette unité contenant les 38 centres cationiques ({An₁₄} + 6 x {An₄}) est stabilisée par 42 atomes de chlore et 20 molécules d'isopropanol (8 appartenant à la sous-unité cœur fluorine {An₁₄} et 12 liées aux 4 sous-unités tétramériques An1-An2-An3). Considérant un degré d'oxydation IV pour tous les actinides, la charge globale de cet assemblage possède deux charges négatives en excès dans la formule générale : [An₃₈O₅₆Cl₄₂(isopropanol)₂₀]²⁻. Le même constat avait été fait avec les composés An₃₈-THF et l'hypothèse d'une substitution de deux atomes de chlore par deux molécules d'eau avait été retenue. Dans notre cas, nous pouvons considérer cette substitution au niveau des atomes de chlore en position terminale, avec une formulation chimique du cluster sous sa forme neutre : An₃₈O₅₆Cl₄₀(H₂O)₂(isopropanol)₂₀. La haute symétrie de ce composé ne permet cependant pas de modéliser le désordre de 2 molécules d'eau sur 42 sites possibles attribués au chlore. Il est à noter que les groupements benzoates sont absents de cette structure, contrairement au cluster obtenu en milieu THF.

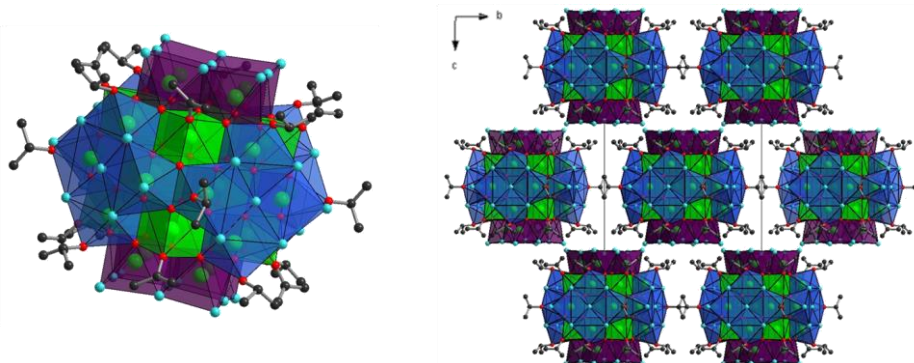


Figure V - 9 : Représentation d'une entité moléculaire An₃₈-iPrOH et de leur empilement selon l'axe a.

Ce cluster An₃₈-iPrOH possède un arrangement très similaire à celui du second composé de type {Pu₃₈} isolé par Wilson *et al.* en 2011⁶. D'un point de vue des formules chimiques, ces deux composés diffèrent seulement par la nature des molécules complexantes. En effet, notre entité est stabilisée par 20 molécules d'isopropanol alors que ce sont des molécules d'eau qui sont observées sur le cluster à base de plutonium. Cependant, au sein de ce dernier, les six tétramères entourant le cœur de type fluorine sont tous identiques alors que nous avons relevé deux arrangements différents. Ceci provient du fait que le composé Pu₃₈ cristallise dans une maille plus symétrique : cubique *Ia*-3 (n° 206), *a* = 35,315(6) Å et *V* = 44043(2245) Å³,

conduisant à l'équivalence de toutes les sous-unités tétramériques. Tous les atomes de plutonium sont entourés par quatre atomes d'oxygène oxo, deux atomes de chlore μ_2 et un atome de chlore μ_4 . La sphère de coordination est complétée par un atome de chlore terminal pour deux d'entre eux ou par une molécule d'eau terminale pour les deux autres.

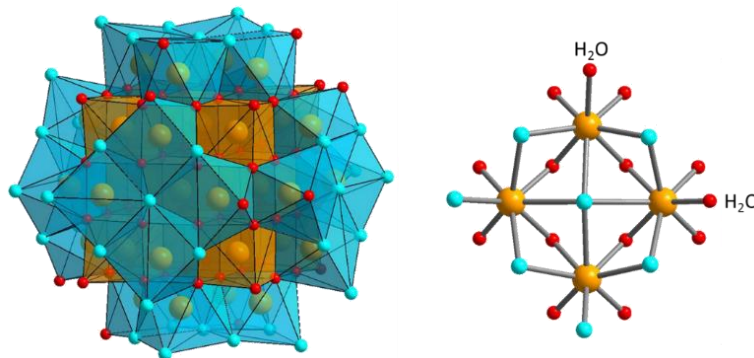


Figure V - 10 : Représentation du composé $[Pu_{38}O_{56}Cl_{42}(H_2O)_{20}]^{2-}$ (gauche) et du tétramère entourant le cœur de type fluorine (droite)

Que ce soit au sein du composé $\{Pu_{38}\}$ que nous venons de présenter, ou avec les autres assemblages géants similaires à base d'actinides, des molécules de solvants ont toujours été localisées entre ces entités moléculaires inorganiques. L'analyse de nos affinements structuraux de ces composés par le logiciel Platon¹⁴, nous révèle la présence de vides (volumes de $2216 \text{ \AA}^3$ pour $\{U_{38}\}$ et $2323 \text{ \AA}^3$ pour $\{Np_{38}\}$) au sein de la structure, capables de piéger des molécules de solvant. Cependant, aucun résidu de densité électronique n'est observé à partir de l'analyse de carte de Fourier, et attribuable à de telles molécules.

V.2.3 Analyses du cluster poly-oxo U_{38} -iPrOH

Afin d'estimer la quantité de solvant présente au sein de la structure cristalline, une analyse thermogravimétrique du composé à base d'uranium a été réalisée sous air. Une première perte de masse d'environ 3,4 % est observée entre 20 et 90°C et attribuée au départ de 7 molécules d'isopropanol libres (calc. 3,2 %). Une perte de masse continue intervient entre 100 et 350°C (obs. :6,2 %), suivie d'une seconde, plus brutale entre 350 et 430°C (obs. :7,8 %), qui correspond à la dégradation de l'assemblage. Au-delà, un palier est observé, indiquant que l'oxyde a été formé. Une analyse de diffraction des rayons-X sur poudre de ce résidu nous confirme qu'il s'agit de la forme U_3O_8 (pdf n° 00-047-1493). La masse résultante observée par ATG est de 81,9%. Elle est cohérente avec celle calculée pour cet oxyde (81,7 %), si l'on considère la formule chimique du cluster $An_{38}O_{56}Cl_{40}(H_2O)_2(isopropanol)_{20} \cdot 7(isopropanol)$.

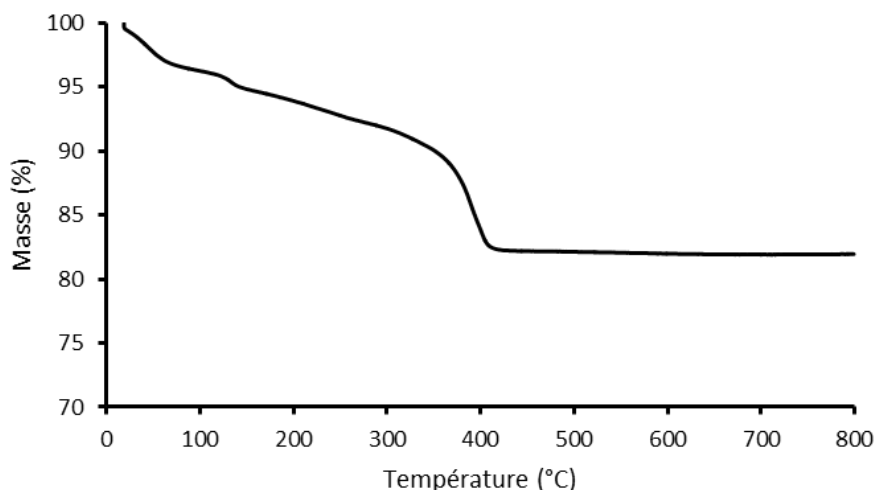


Figure V - 11 : Analyse thermogravimétrique du composé An₃₈O₅₆Cl₄₀(H₂O)₂(isopropanol)₂₀·7(isopropanol) sous air.

L'analyse chimique a également révélé la présence de $8,75 \pm 0,20$ % de carbone et $1,61 \pm 0,32$ % d'atome d'hydrogène, correspondant à 13 molécules d'isopropanol libre (%C : 8,85 % et %H : 1,72 %). Cette valeur est distincte de celle mesurée par ATG. Cependant, l'examen de la structure cristalline de l'isopropanol¹⁵ nous indique un volume d'environ 100 Å³ pour cet alcool. Si tel est le cas, nous devrions observer près de 22 molécules d'isopropanol libres au sein des cavités (volume de solvant accessible pour le composé U₃₈-iPrOH de 2216 Å³). Une telle différence pourrait provenir du fait que les cristaux sont très peu stables à l'air, puisqu'une partie du solvant libéré conduit à leur amorphisation et rend incertain la mesure de la composition exacte en isopropanol.

V.2.4 Etude de formation du composé U₃₈-iPrOH

Pour les synthèses des composés An₃₈-THF, il avait été rapporté qu'un ajout d'eau était indispensable à la formation de cet assemblage polynucléaire⁵. Ceci est également vrai pour des briques à plus faible nucléarité d'actinides, comme nous l'avons montré lors du système An-acide téréphthalique-DMF (Chapitre IV). En effet, l'absence d'eau dans le mélange réactionnel induit la formation d'une espèce monomérique en milieu organique et non la brique hexamérique attendue¹⁶. Cependant, la cristallisation du cluster An₃₈-iPrOH s'effectue sans ajout d'eau dans nos protocoles de préparation, bien que la présence de ponts oxo soit nécessaire pour la formation du cœur fluorine de la brique An₃₈. Notre première réflexion fut de considérer que le solvant utilisé (isopropanol) devait contenir une faible quantité d'eau. Des essais avec un solvant anhydre (séché dans une fontaine à solvant MB SPS-800 – teneur en eau mesurée :

1,7 ppm), ont également généré la formation des cristaux An₃₈-iPrOH. La seconde hypothèse, retenue dans notre cas, est que l'eau nécessaire à la formation de ce composé provienne d'une réaction d'estérification. En effet, la présence d'un acide et d'un alcool au sein du mélange peut aisément former un ester et de l'eau.

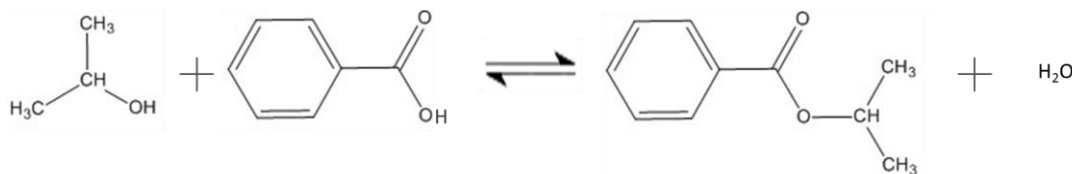


Figure V - 12 : Schéma de la réaction d'estérification de l'acide benzoïque et l'isopropanol.

Ce phénomène a déjà été observé par le groupe de Schubert, qui leur a permis de générer des espèces polynucléaires de titane ou de zirconium sans employer d'eau initialement^{8-11,17}. Les paragraphes suivants ont pour but de confirmer cette hypothèse et de montrer que certaines modifications du protocole opératoire conduisent également la formation du composé U₃₈-iPrOH.

V.2.4.1 Etude de rendement de la formation de U₃₈-iPrOH

Un suivi *ex situ* du rendement de la formation de U₃₈-iPrOH a été réalisé en fonction du temps. Plusieurs synthèses ont été préparées dans des piluliers de 2 mL selon le protocole précédemment établi (Tableau V - 1) et placées dans une étuve à 100°C. Chaque pilulier est retiré de l'étuve à des temps de chauffage différents. Le temps d'obtention de la phase U₃₈-iPrOH le plus court est de 8h et correspond à la durée pour laquelle les premiers cristaux ont pu être observés à l'aide de la loupe binoculaire. Cette étude s'est étendue arbitrairement sur 5 jours. Une fois retirés de l'étuve, les piluliers sont replacés dans la boîte à gants ; le maximum de la solution surnageante est évacué à l'aide d'une pipette pasteur. Deux lavages successifs avec de l'isopropanol anhydre sont réalisés puis les cristaux sont séchés sous pression réduite dans le sas de la boîte à gants pendant quelques minutes. Ceci a pour but d'éviter tout contact avec l'air, limitant ainsi la dégradation des cristaux et une éventuelle oxydation de l'uranium en solution.

Les valeurs de rendements molaire en uranium sont mesurées à partir de la pesée des cristaux séchés et ensuite calculées en considérant la formulation du composé An₃₈O₅₆Cl₄₀(H₂O)₂(isopropanol)₂₀·7(isopropanol).

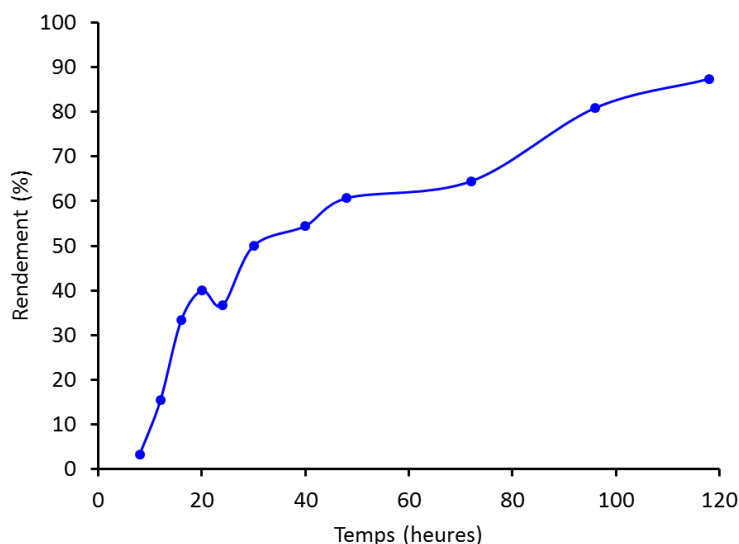


Figure V - 13 : Etude du rendement (basé sur U) en fonction du temps de chauffage à 100°C.

La Figure V - 13 nous montre l'évolution du rendement de la réaction réalisée à 100°C, conduisant à la cristallisation du cluster U₃₈-iPrOH, basée sur la quantité molaire d'uranium. La formation des cristaux de U₃₈-iPrOH débute après 8 heures et progresse très lentement jusqu'à atteindre un rendement proche de 90 % après 5 jours de chauffage. Si l'on considère que la réaction d'estérification est totale (pour un temps infini), la quantité d'eau formée serait identique à celle de l'acide benzoïque introduit. Dans notre cas, nous avons un rapport molaire initial Hbz/U de 9,23, ce qui donnerait théoriquement un rapport H₂O/U de 9,23. Au sein du cluster, il existe un rapport O/U de 56/38 (soit 1,47 oxo/U). Ce rapport est bien en deçà du rapport H₂O/U, ce qui tendrait à dire qu'il est théoriquement possible d'obtenir un rendement de 100%. Des temps de synthèses plus longs sont encore à l'étude, afin de déterminer s'il est possible expérimentalement d'atteindre cette valeur.

V.2.4.2 RMN

Une étude RMN des solutions surnageantes a été effectuée dans l'optique d'observer la présence d'eau ou d'ester en solution, confirmant ainsi notre hypothèse de réaction d'estérification. Les solutions surnageantes issues des différentes synthèses ont été analysées à 285 K par RMN liquide du proton sur un spectromètre Bruker AvanceII 400 (¹H = 400 MHz) équipé d'une sonde TBI 5 mm ou d'une sonde BBO 10 mm. Les échantillons analysés ont été introduits dans des inserts coaxiaux placés dans des tubes standards contenant de l'acétonitrile deutéré (ACN-d₃, enrichissement isotopique à 99,8%, Eurisotop) permettant les réglages de la machine (lock et shims). Le choix d'une référence externe est d'observer toutes les espèces présentes en solution sans affecter notre système.

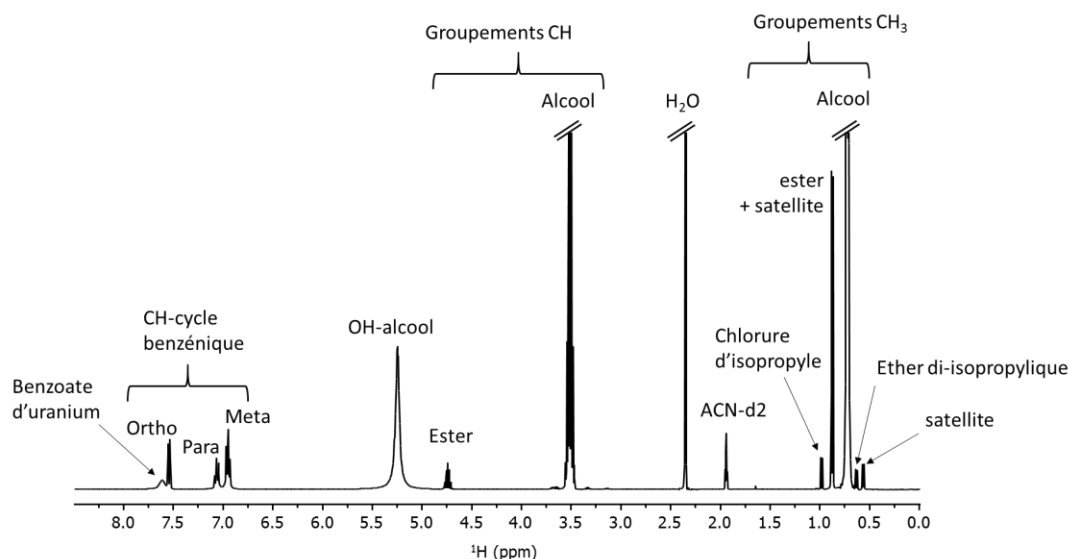


Figure V - 14 : Spectre RMN ^1H montrant les attributions des différentes espèces présentes en solution après 24h à 100°C à partir d'un mélange initial contenant 10 mg UCl_4 , 150 mg HBz et 1 mL isopropanol. Sonde TBI 5 mm

La Figure V - 14 présente un spectre RMN ^1H d'une solution chauffée 24h à 100°C contenant initialement 10 mg d' UCl_4 , 150 mg d'acide benzoïque et 1 mL de solvant isopropanol. Nous avons fait le choix d'utiliser une quantité d'acide benzoïque plus importante que celle reportée pour la synthèse du composé (30 mg, Tableau V - 1) afin de mieux observer les zones d'intérêts. Toutes les attributions des signaux protons attribués sont résumées sur la Figure V - 14 et leurs explications sont reportées en annexes.

Des mesures ont été réalisées sur des solutions ne contenant pas d'uranium. Il est possible de distinguer la présence des pics des protons liés à l'ester, mais en très faible quantité. La Figure V - 15 montre les spectres des solutions avec et sans uranium où les régions concernant la forme ester ont été agrandies. Il est à noter qu'en l'absence d'uranium une concentration importante d'acide (150 mg/mL) dans le milieu est nécessaire pour que l'ester soit observable après une synthèse de 24h. Ceci montre bien que l'uranium joue un rôle de catalyseur dans la réaction d'estérification. En effet, la quantité d'ester augmente énormément lorsque le mélange contient initialement une source métallique. Ceci provient du fait que la réaction d'estérification forme l'ester mais aussi de l'eau (Figure V - 12). Il est important de préciser que si de l'eau est présente dans nos échantillons lors de l'enregistrement des spectres, nous ne serions pas capables de la détecter, car elle serait en échange avec la fonction OH de l'alcool. Cette eau est indispensable à l'uranium lors de son hydrolyse afin de former à terme le composé polynucléaire $\text{U}_{38}\text{-iPrOH}$. Cette consommation d'eau au cours du temps déplace l'équilibre de la réaction d'estérification en faveur de la forme ester.

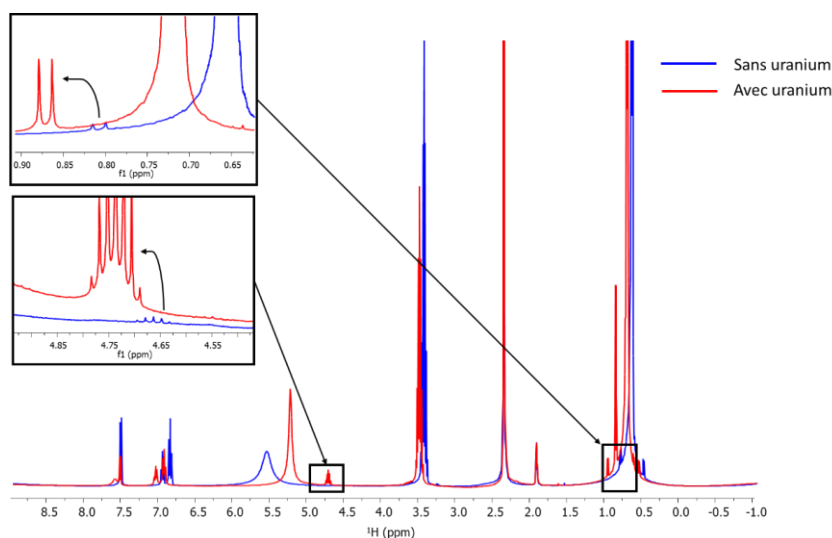


Figure V - 15 : Spectres 1H d'une solution chauffée 24h à $100^\circ C$ contenant initialement 150 mg d'acide benzoïque, et 1 mL d'isopropanol sans uranium (bleu) ou avec 10 mg d' UCl_4 (rouge). Les zones d'intérêts de l'ester ont été agrandies. Sonde BOO 10 mm.

Nous avons tenté de mesurer la quantité d'ester formé au cours du temps pour essayer de la corréler à la quantité du composé U_{38} -iPrOH généré. Pour cela, nous avons repris le protocole de synthèse permettant d'obtenir les cristaux du composé U_{38} -iPrOH (Tableau V - 1) et nous avons stoppé les synthèses à différents temps de chauffage. Des mesures RMN sur des solutions chauffées de 8h à 96h ont été réalisées. Des temps plus courts n'ont pas été mesurés car les solutions contenaient des concentrations en uranium trop importante conduisant à des spectres RMN de mauvaise qualité. En effet, l'uranium(IV) étant paramagnétique, une trop grande concentration induit un élargissement des pics qui empêche une analyse correcte des spectres obtenus. La Figure V - 16 montre la zone des groupements CH de l'alcool libre et de l'ester pour des temps de chauffage de 8h, 16h, 24h, 48h et 96h.

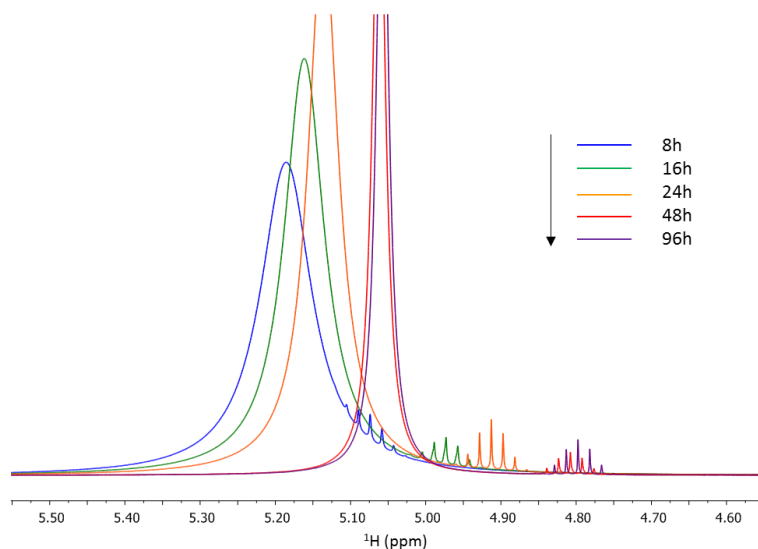


Figure V - 16 : Spectres RMN de solutions chauffées entre 8h et 96h. La zone présentée correspond aux déplacements chimiques des protons appartenant aux groupements OH de l'alcool libre (pics larges) et CH de l'ester (multiplets peu intenses).

Comme nous pouvons le remarquer sur cette figure, des temps de chauffage courts ne permettent pas de bien discerner quantitativement les protons CH appartenant à l'ester de ceux de l'alcool libre. Les déplacements chimiques pour chaque espèce ne sont pas assez différents et le pic large (attribué à la fonction alcool) recouvre une partie du signal de l'ester. Même si aucune mesure d'aire des différents pics n'a pu être faite correctement, nous pouvons cependant observer que l'intensité des signaux des CH de l'ester semble augmenter. Alors que des mesures de rendements molaires au cours du temps ont montré que la quantité de cristaux d'U₃₈-iPrOH augmente au cours du temps jusqu'à atteindre arbitrairement une valeur de 90% après 5 jours de synthèse, nous ne pouvons pas conclure sur la quantité d'ester formé.

Afin de déterminer avec plus de précision la quantité d'ester qui se forme au cours du temps, il faudrait analyser les échantillons sur un spectromètre à plus haut champ afin d'obtenir une meilleure résolution des signaux. La déconvolution des différents signaux est aussi envisageable, mais peut apporter des incertitudes supplémentaires.

Ces mesures RMN confirment la formation d'un benzoate d'isopropyle au cours de la synthèse. La présence d'uranium au sein du mélange réactionnel favorise la cinétique d'apparition de cet ester. L'eau formée au cours de la réaction d'estérification est consommée par l'uranium, afin de générer les ponts oxo présents dans les clusters {U₃₈}, ce qui tend à déplacer l'équilibre de la réaction d'estérification en faveur de l'ester.

V.2.5 Variations des conditions de synthèses

Comme il a déjà été présenté dans le paragraphe décrivant la synthèse de ce composé, plusieurs facteurs peuvent être modifiés, tout en générant des cristaux du composé An₃₈-iPrOH. Nous venons de montrer que le temps de réaction permet d'influer sur le rendement de synthèse. La température de synthèse permet quant à elle de favoriser la cinétique de la réaction. Des essais (avec les mêmes quantités de réactifs) ont été réalisés et nous avons constaté qu'une température de 130°C générerait des cristaux en seulement 1 heure alors qu'à 100°C, les premiers apparaissent vers 8h de chauffage. Des températures plus basses ont aussi été étudiées. A 80°C, 3-4 jours sont nécessaires à la formation de cristaux tandis qu'il faut près d'une semaine si la température est fixée à 70°C. Ce phénomène a seulement été étudié visuellement et aucune valeur de rendement n'a été déterminée pour ces différents tests.

Lors des mesures RMN préliminaires nous avons utilisé des quantités d'acide benzoïque variant d'un rapport R = 10 (avec R = nombre de mole d'acide benzoïque / nombre de mole d'UCl₄) à R = 100 tout en gardant fixe la quantité initiale d'uranium. Les mesures RMN ne

nous ont pas permis de corrélérer cette quantité d'acide benzoïque à celle de notre composé, mais nous ont permis de faciliter l'attribution des pics car selon la quantité d'acide introduite, le pH change et certains signaux sont mieux séparés. Nous avons alors déterminé le rendement molaire de réaction pour des rapports molaires HBz/ UCl_4 compris entre 1 et 100 lorsque le mélange est chauffé à 100°C pendant 24h.

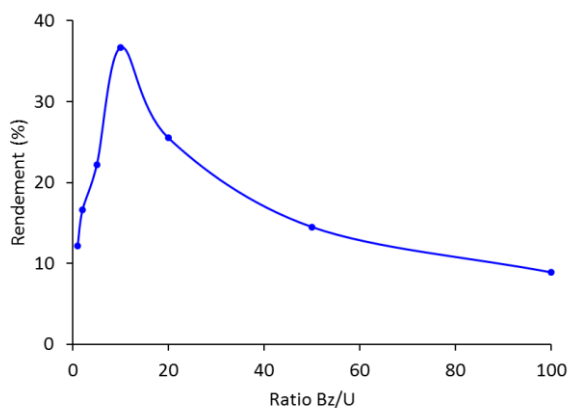


Figure V - 17 : Courbe du rendement de synthèse du composé U_{38} -iPrOH en fonction du rapport Bz/U.

Comme le montre le graphe sur la Figure V - 17, nous constatons que le rendement de synthèse augmente pour atteindre un maximum (environ 36% dans ces conditions) lorsqu'initialement la quantité d'acide benzoïque est dix fois supérieure à celle de l'uranium. Au-delà de ce rapport 10, le rendement diminue. L'augmentation de la quantité d'acide au sein du mélange permet de favoriser l'apparition de l'eau et donc du composé U_{38} -iPrOH. Cependant, si l'acide benzoïque est présent en trop grande quantité, il va générer une quantité d'eau en excès qui peut conduire à la dissolution des cristaux et *in fine* diminuer la quantité de matière cristallisée. Un test de dissolution a été entrepris à partir d'une goutte d'eau et de quelques cristaux (Figure V - 18) permettant de corroborer cette hypothèse. Il est cependant à noter que les quantités d'eau et de cristaux pour ce test sont sûrement très éloignées de celles des synthèses.

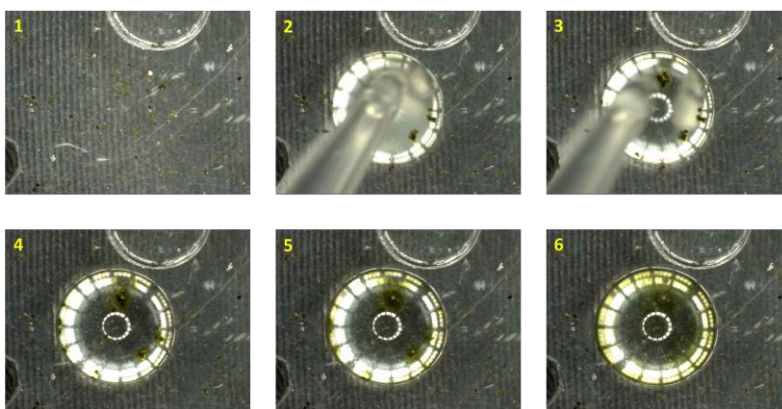


Figure V - 18 : Photographies de quelques cristaux de U_{38} -iPrOH mis au contact d'une goutte d'eau. Les intervalles de temps entre les images 4 à 6 sont de l'ordre de la seconde.

Une autre hypothèse serait qu'un second composé se forme et reste en solution. Le fait que celui-ci apparaisse pour des concentrations élevées en acide benzoïque tendrait à penser qu'il s'agisse d'un complexe de benzoate d'uranium. Les analyses RMN nous ont montré que ce type de complexe était possible car un signal très large est observé dans la région des groupements CH aromatiques (au-delà de 6,7 ppm). Ce signal a été attribué la présence d'uranium(IV), paramagnétique, proche d'un groupement benzoate élargissant alors le signal.

La formation de cet assemblage polynucléaire nécessite une quantité d'eau indispensable à l'hydrolyse de l'uranium. Jusque-là, nous nous sommes cantonnés à former cette eau *in situ* grâce à une réaction d'estérification entre l'acide benzoïque et l'isopropanol. L'acide benzoïque ne joue pas le rôle de ligand au sein de ce composé contrairement aux composés An₃₈-THF. Des essais ont également été réalisés en employant l'acide formique qui avait été utilisé lors de la synthèse du composé {Ti₄₂}¹³ ou l'acide méthacrylique qui est largement utilisé avec les métaux de transitions tétravalents (Ti, Zr et Hf)⁸⁻¹¹. Les conditions de synthèses sont celles reportées dans le Tableau V - 1 hormis le fait que l'acide benzoïque est remplacé par 20 µL (0,23 mmol) d'acide méthacrylique ou 10 µL (0,26 mmol) d'acide formique. Ces synthèses ont également permis d'obtenir des cristaux bruns de forme octaédrique. Ceci montre bien que la nature de l'acide utilisé sert uniquement de réactif pour former l'eau avec l'ester correspondant. Il semble alors évident que nous pouvons nous affranchir de l'acide en ajoutant directement l'eau dans le mélange réactionnel.

Nous avons alors réalisé des synthèses contenant 0, 5 et 50 µL d'eau (R_{H₂O/U} = environ 0 ; 10 et 100) avec les mêmes quantités d'uranium (10 mg d'UCl₄) et de solvant (1 mL d'iPrOH). Le mélange est placé dans un tube en verre de 2 mL, fermé avec un bouchon à vis et placé dans une étuve à 100°C. Tous les essais ont été stoppés après 24h de traitement thermique et l'analyse à la loupe binoculaire a révélé la présence d'octaèdres bruns caractéristiques de la phase An₃₈. Cependant, un léger dépôt sombre est également observé sur les parois du pilulier. Ne connaissant pas sa nature exacte, nous avons préféré continuer nos essais avec l'acide benzoïque afin d'étudier le système où seul le composé attendu cristallise. L'hypothèse la plus probable serait qu'il s'agisse d'un précipité d'oxyde (ou hydroxyde) d'uranium qui accompagne la formation du cluster {U₃₈}.

Nous avons montré que notre composé est stabilisé par des molécules d'isopropanol tandis que celui à base de plutonium est entouré de molécules d'eau. Ceci tend à dire que nous pouvons potentiellement trouver d'autres espèces complexantes différentes. Dans cette optique, nous avons également tenté de changer d'alcool. Quatre alcools ont été retenus : le méthanol,

l'éthanol, le butanol et le cyclohexanol. Les trois premiers possèdent des tailles proches de l'eau ou de l'isopropanol, ce qui du point de vue de l'encombrement stérique pourrait correspondre. Notre choix d'utiliser le cyclohexanol vient du fait que les composés An_{38} -THF étaient stabilisés par des groupements benzoates. Pour chaque synthèse, nous avons repris le protocole de synthèse reporté dans le Tableau V - 1 avec l'uranium en remplaçant seulement la nature de l'alcool (1 mL de solvant pour chaque synthèse). Toutes ces tentatives se sont révélées infructueuses et ont à chaque fois conduit à une solubilisation totale des réactifs.

V.2.6 L'espèce dinucléaire $U_2Cl_4(bz)_4(iPrOH)_4$

Au cours de notre étude concernant l'influence de la température de synthèse du composé U_{38} -iPrOH, nous avons laissé évoluer la solution contenant le mélange de réactifs, à température ambiante sans avoir préalablement chauffé. Après une à deux semaines environ, des plaquettes vertes de 150 μm apparaissent comme indiquées sur la photo de la Figure V - 19.

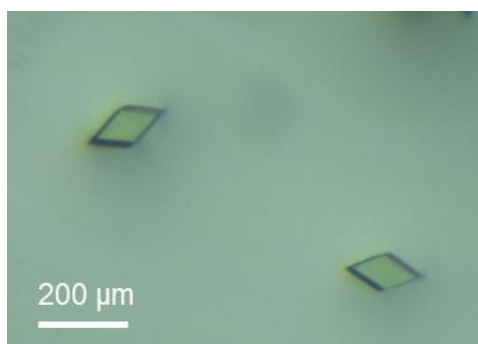


Figure V - 19 : Photographie des cristaux du composé $U_2Cl_4(bz)_4(iPrOH)_4$, obtenue à la loupe binoculaire.

V.2.6.1 Description structurale

Un cristal a été analysé au laboratoire sur un diffractomètre Bruker APEX2 DUO et montre que ce composé cristallise dans une maille triclinique $P-1$ ($n^{\circ}2$) de paramètres : $a = 10,683(2)$ Å, $b = 11,322(2)$ Å, $c = 11,736(2)$ Å, $\alpha = 67,493(9)^{\circ}$, $\beta = 86,541(10)^{\circ}$, $\gamma = 76,417(10)^{\circ}$; $V = 1274,0(4)$ Å³.

La structure s'arrange autour d'un atome d'uranium indépendant entouré de deux atomes de chlore, deux atomes d'oxygène provenant des molécules d'isopropanol et de quatre atomes d'oxygène carboxyle. Les quatre oxygènes carboxyles proviennent de quatre molécules benzoates. Ces quatre pinces carboxylates effectuent la liaison entre deux atomes d'uranium afin de former une unité dimérique comme le montre la Figure V - 20. Le cation possède une

coordinnence 8 et une géométrie d'anti-prisme à base carrée. Ce polyèdre est quelque peu déformé puisque les distances U-O_{carboxyle} (comprises entre 2.303(4) et 2.339(4) Å) sont bien plus courtes que les distances U-O_{OH} (2,479(4)-2,505(7) Å) ou U-Cl (2,6692(16)-2,7185(15) Å).

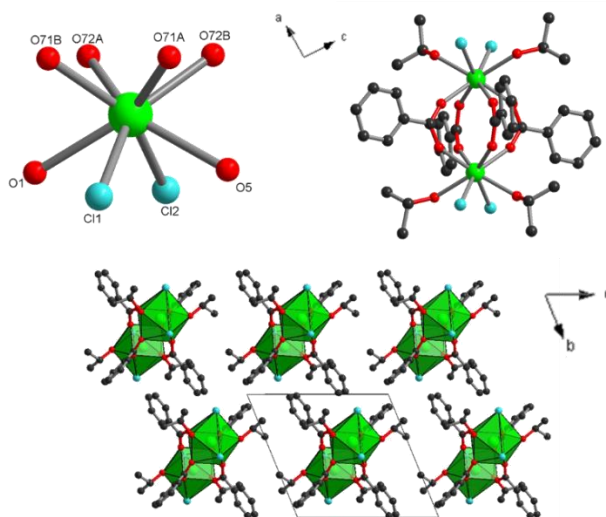


Figure V - 20 : Représentation de la sphère de coordination de l'uranium et de l'unité dimérique. Les atomes d'uranium sont en vert, les oxygènes en rouge, les chlores en bleu ciel et les carbones en noir. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

Ces unités dimériques sont toutes isolées (architecture 0D) et aucune molécule de solvant n'apparaît entre ces espèces. La cohésion de la structure provient de la présence d'interactions de type π - π entre les cycles benzéniques de deux unités voisines. Les distances C-C sont comprises entre 3,84 et 3,88 Å.

L'absence de condensation des atomes d'uranium au sein de ce complexe moléculaire peut provenir de deux facteurs. Le premier est lié à l'absence d'eau lors des synthèses effectuées dans des solvants organiques. En effet, nous avons déjà mis en avant avec le solvant DMF (Chapitre IV) qu'une synthèse sans eau générerait un composé monomérique, tandis qu'un ajout d'eau dans les mêmes conditions engendrerait l'apparition d'une unité hexamérique. Dans notre cas, il a été démontré que l'eau était formée *in situ*, après chauffage à 100°C, suite à une réaction d'estérification et permet de générer le composé U_{38} -iPrOH. Cependant, à température ambiante, cette réaction est sûrement très lente voire inexistante, ne créant pas ou trop peu d'eau dans le milieu, empêchant alors les réactions d'oxolation ou d'olation.

Le second facteur envisageable est la température de synthèse. Même si certains composés polynucléaires ont été isolés à température ambiante, des valeurs de température plus élevées sont favorables à la cristallisation de composés à plus haute nucléarité. Afin de confirmer cette hypothèse, il est prévu de laisser à température ambiante un mélange contenant de l' UCl_4 , une quantité connue d'eau dans de l'isopropanol. Le rapport molaire H_2O/U serait

compris entre 1,47 (valeur du rapport oxo/U observé au sein de notre composé) et 9,23 (valeur du rapport Hbz/U utilisé). Des quantités plus importantes seraient également étudiées, car nous avons montré qu'il était possible de produire le cluster U_{38} -iPrOH avec des rapports Hbz/U proche de 100.

V.3 Bilan sur ces composés à haute nucléarité

La réaction solvothermale de tétrachlorure d'actinide (uranium ou neptunium) en présence d'un solvant organique et d'acide benzoïque a conduit à la formation de deux briques $[An_{38}O_{56}]$. La première, précédemment isolée avec l'uranium⁵, a été obtenue avec le neptunium dans le THF, avec un ajout d'eau contrôlé indispensable à la formation de tels assemblages polynucléaires. Au sein de cette espèce, les atomes de neptunium sont décorés par des atomes de chlore, des molécules de THF, ainsi que des ligands benzoates. D'autres analyses sont actuellement en cours afin de déterminer la formation éventuelle d'autres espèces. Nous avons réussi à stabiliser une seconde brique avec l'uranium et le neptunium. Cet assemblage est très similaire à celui isolé par Wilson *et al.* avec le plutonium⁶. La seule différence structurale réside dans la nature des molécules complexantes, puisque des ligands isopropyles sont présents sur les clusters à base d'uranium et de neptunium, alors qu'il s'agissait de molécules d'eau sur celui avec le plutonium. Alors que l'isolation de la même entité avec le plutonium est relativement complexe et longue (paragraphe I.3.3), nous avons réussi à l'obtenir de manière très simple suite à un traitement solvothermal (70-130°C). La faible stabilité à l'air de cette espèce limite les analyses de caractérisations nécessaires à la compréhension du mécanisme réactionnel. Cependant, nous avons réussi à mettre en évidence la formation de molécules d'eau *in situ* permettant d'hydrolyser l'actinide. La génération *in situ* suffisamment lente de molécule d'eau permet la formation de ces assemblages poly-oxo métalliques de taille nanométrique. L'augmentation du temps de synthèse est donc un facteur important puisque cela permet d'augmenter le rendement de synthèse. De plus, l'augmentation de la température de synthèse accélère la formation du cluster $\{U_{38}\}$, dès 1h à 130°C, ou à partir de 8h à 100°C. Cependant, lorsque le mélange réactionnel est laissé à température ambiante pendant quelques semaines, des unités moléculaires comprenant des espèces dinucléaires d'uranium. La Figure V - 21 récapitule les réactions mises en jeu au sein de ce système et propose un schéma réactionnel conduisant à la formation des deux espèces observées.

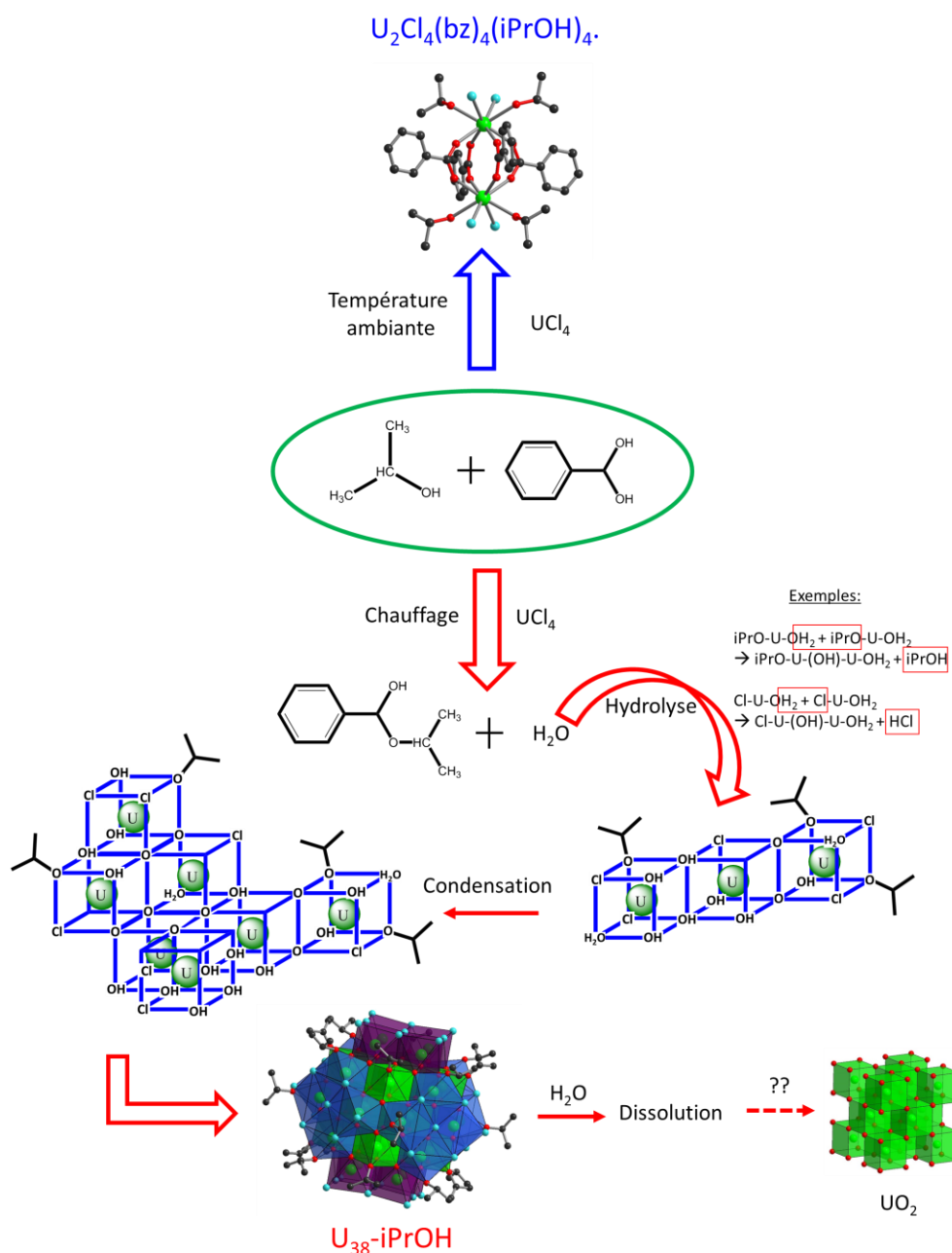


Figure V - 21 : Récapitulatif de schéma de synthèse du poly-oxo cluster $\{\text{U}_{38}\}$ et de l'unité dinucléaire dans l'isopropanol.

Les mécanismes de formation de ces deux espèces An₃₈-THF et An₃₈-iPrOH restent encore mal compris, mais nous pouvons conclure que les deux cas sont différents. En effet pour les composés An₃₈-THF, les analyses *ex situ* de formation du composé $\{\text{U}_{38}\}$ ⁴ ont montré la formation très rapide d'un précipité inconnu, qui disparaît progressivement au cours du temps. La forme oxyde UO_2 apparaît ensuite en raison de la présence initiale d'eau dans le milieu réactionnel et réagit avec l'acide benzoïque pour conduire à terme au composé U_{38} -THF. La

présence d'espèces intermédiaires n'est pas observée à l'état solide dans le cas des composés An_{38} -iPrOH. Pour une température de chauffage de 100°C, les réactifs restent en solution pour des temps inférieurs à 8h et la cristallisation du composé final apparaît pour des temps plus longs. Des études SAXS seront menées afin de tenter d'identifier des particules de tailles variées en solution et examiner la possibilité de présence d'entités $\{An_{38}\}$ avant leur agrégation dans le processus de cristallisation.

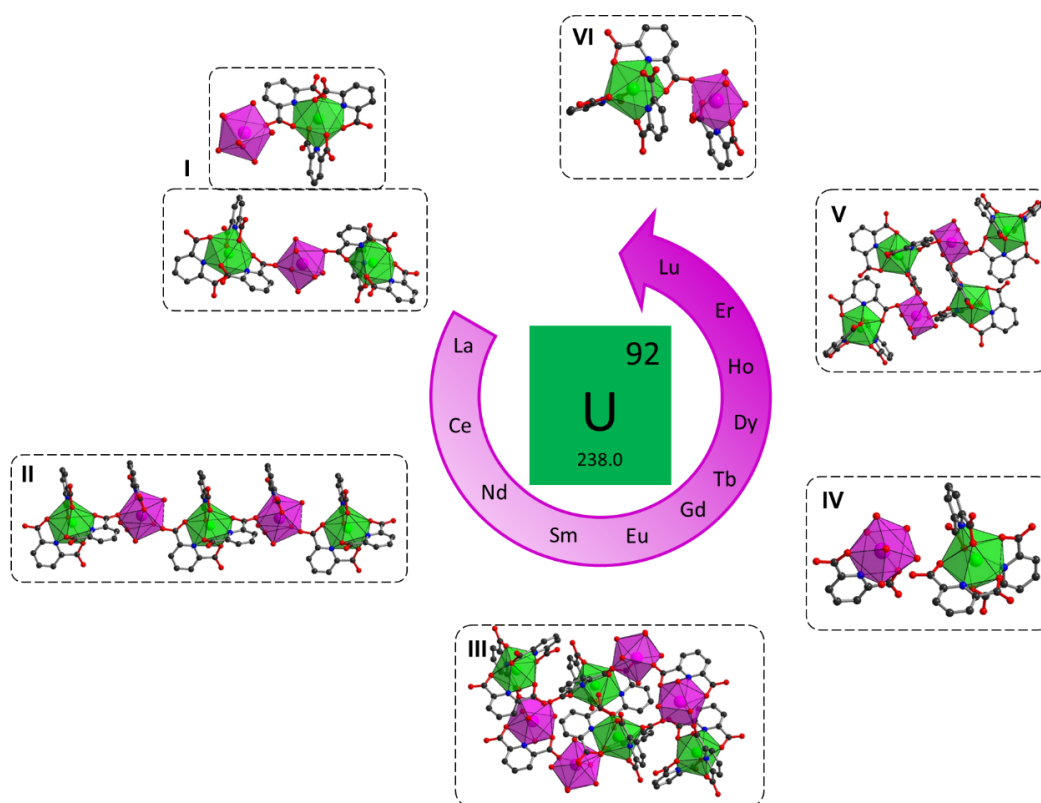
Bibliographie

- (1) Suzuki, Y.; Kelly, S. D.; Kemner, K. M.; Banfield, J. F. *Nature* **2002**, 419 (6903), 134.
- (2) Biswas, B.; Mougel, V.; Pécaut, J.; Mazzanti, M. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, 50 (25), 5745.
- (3) Chatelain, L.; White, S.; Scopelliti, R.; Mazzanti, M. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, 55 (46), 14325.
- (4) Falaise, C.; Volkringer, C.; Hennig, C.; Loiseau, T. *Chem. - A Eur. J.* **2015**, 21 (46), 16654.
- (5) Falaise, C.; Volkringer, C.; Vigier, J. F.; Beaurain, A.; Roussel, P.; Rabu, P.; Loiseau, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135 (42), 15678.
- (6) Wilson, R. E.; Skanthakumar, S.; Soderholm, L. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, 50 (47), 11234.
- (7) Soderholm, L.; Almond, P. M.; Skanthakumar, S.; Wilson, R. E.; Burns, P. C. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, 47 (2), 298.
- (8) Artner, C.; Czakler, M.; Schubert, U. *Chem. - A Eur. J.* **2014**, 20 (2), 493.
- (9) Kickelbick, G.; Schubert, U. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, No. 2, 159.
- (10) Kickelbick, G.; Wiede, P.; Schubert, U. *Inorganica Chim. Acta* **1999**, 284 (1), 1.
- (11) Gross, S.; Kickelbick, G.; Puchberger, M.; Schubert, U. *Monatshefte für Chemie* **2003**, 134 (8), 1053.
- (12) Senouci, A.; Yaakoub, M.; Huguenard, C.; Henry, M. *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 3215.
- (13) Gao, M. Y.; Wang, F.; Gu, Z. G.; Zhang, D. X.; Zhang, L.; Zhang, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138 (8), 2556.
- (14) Spek, A. L. *Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr.* **2009**, 65 (2), 148.
- (15) Ridout, J.; Probert, M. R. *CrystEngComm* **2014**, 16 (32), 7397.

- (16) Falaise, C.; Assen, A.; Mihalcea, I.; Volkringer, C.; Mesbah, A.; Dacheux, N.; Loiseau, T. *Dalt. Trans.* **2015**, *44*, 2639.
- (17) Moraru, B.; Kickelbick, G.; Schubert, U. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2001* (5), 1295.
- (18) Schaate, A.; Roy, P.; Godt, A.; Lippke, J.; Waltz, F.; Wiebcke, M.; Behrens, P. *Chem. Rev.* **2011**, *17*, 6643.

Chapitre VI

Composés hétéro-métalliques à base d'uranium(IV)



VI. Composés hétéro-métalliques à base d'uranium(IV)

Cette partie s'intéresse à la synthèse de polymères de coordination contenant l'uranium(IV) associé à un hétéro-métal tel que les lanthanides (4f) ou les métaux de transition (3d). Nous avons montré dans les chapitres précédents différents modes de connexion d'actinides tétravalents avec des ligands de type carboxylate ou des fonctions alcools (dans le cas de la formation de cluster poly-oxo U_{38} , chapitre V). La combinaison de l'uranium(IV) avec des métaux 4f ou 3d n'est que rarement décrite dans la littérature, bien qu'il existe un intérêt particulier de comprendre ces assemblages moléculaires, que ce soit dans le contexte du recyclage du combustible nucléaire ou des possibilités d'association de métaux présents dans la géosphère. Cette rareté d'information issue de la littérature a motivé nos investigations pour analyser les systèmes chimiques incluant l'uranium avec des hétéro-métaux. Ce chapitre se divise en deux parties : l'une est consacrée à la synthèse de composés mixtes uranium-lanthanide associés au ligand dipicolinate (2,6-pyridinedicarboxylate). La deuxième partie relate nos tentatives de synthèses pour générer des solides mixtes d'uranium(IV) avec des métaux de transition (du Mn au Zn).

VI.1 Composés mixtes uranium-lanthanide

La motivation d'élaborer des composés mixtes uranium-lanthanide est reliée au cycle du combustible nucléaire, puisque les éléments 4f constituent une part des produits de fission formés lors de la réaction nucléaire, mais peuvent aussi jouer le rôle de simulant pour les transuraniens. On peut rappeler que la France a fait le choix d'un recyclage du combustible usé en sortie de réacteur nucléaire. Le procédé PUREX (*Plutonium and Uranium Refining by EXtraction*) consiste à séparer l'uranium et le plutonium qui sont deux actinides majeurs. Ces deux éléments se retrouvent à des degrés d'oxydation différents et il peut être difficile de trouver des molécules capables de les complexer simultanément. Dans ce cadre, des études se sont portées sur l'emploi d'acide oxalique utilisé comme agent précipitant dans des milieux aqueux nitriques concentrés, en vue de former des complexes de coordination mixtes d'oxalates $An(IV)/An(III)^{1,2}$ (An = actinide). A cause de son caractère radioactif, le plutonium, mais également les autres actinides lourds trivalents, sont souvent remplacés par des lanthanides (Ln) comme agents simulants. En effet, ces derniers cations trivalents possèdent des rayons ioniques très proches de ceux des transuraniens, ce qui a permis l'obtention d'oxalates mixtes

U(IV)/Ln(III)³⁻⁸. Alors que quelques travaux relatent des composés mixtes de lanthanide et d'uranyle(VI)⁹⁻¹⁶, il n'existe que peu d'études avec des actinides au degré d'oxydation IV, autre que le système abondamment décrit dans la littérature avec le complexant oxalate, qui est actuellement la molécule employée à l'échelle industrielle, notamment à l'usine de la Hague (AREVA). On peut juste rapporter le travail du groupe d'Albrecht-Schmitt (Florida State Univ.) qui a décrit une série de mixtes Ce(IV)-Pu(IV) associés à des groupements diphosphonates présentant un désordre hétéro-métallique¹⁷.

Cette étude vise à obtenir des complexes hétéro-métalliques et l'acide dipicolinique (acide 2,6-pyridine dicarboxylique, noté H₂dpa) semble très prometteur. En effet, il est reconnu comme étant un bon complexant *via* des groupements N- et O- donneurs qui peuvent se lier à plusieurs métaux simultanément par divers modes de complexation. De nombreuses études ont démontré la capacité de ce ligand à former des polymères de coordination contenant à la fois des lanthanides et des métaux de transition¹⁸⁻²⁴. Concernant les actinides, on retrouve les composés à base d'uranyle (seul²⁵⁻³⁵ ou avec d'autres métaux^{36,37}), de neptunium(V)^{38,39}, d'américium(III)⁴⁰, de curium(III)^{40,41} et de californium(III)⁴⁰. Le ligand dipicolinate peut aussi former des complexes de coordination avec des actinides tétravalents. Une entité [An(dpa)₂(H₂O)_n] a été isolée avec le thorium²⁵ (n = 4) et l'uranium⁴² (n = 3). Des espèces anioniques ont été formées avec l'uranium(IV)⁴³ [U(dpa)₃]²⁻ ou avec un mixte uranium(IV/VI)⁴⁴ [[U(dpa)₃UO₂(dpa)(H₂O)]²⁻. Une étude réalisée en milieu aqueux a révélé la présence successive des espèces [An(dpa)]²⁺, [An(dpa)₂]⁰ et [An(dpa)₃]²⁻ avec les actinides tétravalents Th, U, Np et Pu⁴⁵. Dans un article paru en septembre 2017, Albrecht-Schmitt *et al.* ont décrit les possibilités de coordination de l'acide dipicolinique pour générer un polymère de chaînes infinies dans un complexe mixte Pu(III)/Pu(IV)⁴⁶. Cette richesse du mode de connexion du ligand dipicolinate avec différents métaux nous a incités à mener des investigations dans le système chimique mixte uranium(IV)-lanthanide(III).

VI.1.1 Synthèses de dipicolinates mixtes uranium(IV)-lanthanide(III)

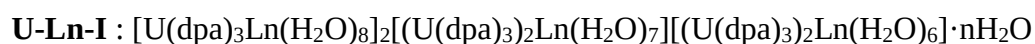
La combinaison de l'uranium(IV) avec la série des lanthanides en présence du ligand dipicolinate a conduit à l'identification de seize composés, que nous avons classés en six groupes distincts nommés de U-Ln-I à U-Ln-VI. Le chiffre romain correspond à un type de complexe de coordination donné. Les résultats de ces investigations sont à rapprocher d'une étude sur la synthèse d'une série de complexes de dipicolinates mixtes cérium(IV)-

lanthanide(III) obtenus en 2009 par Prasad et Rajasekharan¹⁸. Quatre des complexes présentés par ces auteurs sont en effet structuralement identiques à nos solides (II, III, IV, V) incorporant l'uranium(IV) à la place du cérium(IV). Le Tableau VI - 1 recense les types de complexes obtenus pour tous les lanthanides utilisés.

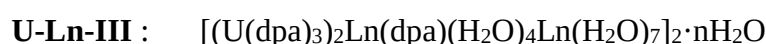
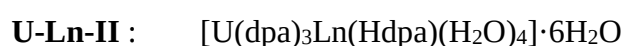
Tableau VI - 1 : Récapitulatif des différents dipicolinates obtenus pour chaque lanthanide(III) avec l'uranium(IV).

	U-Ln-I	U-Ln-II	U-Ln-III	U-Ln-IV	U-Ln-V	U-Lu-VI
La	X	X				
Ce	X	X	X			
Nd			X	X		
Sm				X		
Eu				X		
Gd				X		
Tb				X	X	
Dy					X	
Ho					X	
Er					X	
Lu						X

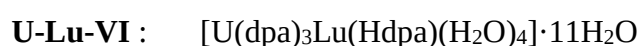
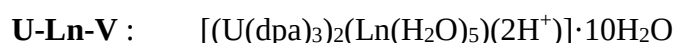
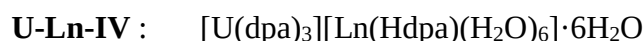
Les formules chimiques des différents complexes de coordination sont indiquées ci-après :



(La : n = 21; Ce : n = 20)



(Ce : n = 18; Nd : n = 24)



La synthèse de ces composés consiste à mélanger dans un tube en verre les sources chlorées d'uranium et de lanthanide avec l'acide dipicolinique dans l'eau. Afin de prévenir les phénomènes d'oxydation de l'uranium, toutes les synthèses ont été réalisées en boîte à gants sous atmosphère inerte (Ar) en utilisant de l'eau désoxygénée (chapitre III).

Chapitre VI : Composés hétéro-métallique à base d'uranium(IV)

Tableau VI - 2 : Protocoles de synthèse des dipicolinates mixtes uranium(IV)-lanthanide(III)

Composé	Source d'actinide	Source de lanthanide	Ligand	Solvant
U-Ln-I	UCl ₄ 50 mg 0,13 mmol	LaCl ₃ ·7H ₂ O 50 mg 0,13 mmol	H ₂ dpa 90 mg 0,54 mmol	H ₂ O 5 mL 278 mmol
	UCl ₄ 50 mg 0,13 mmol	CeCl ₃ 100 mg 0,4 mmol	H ₂ dpa 90 mg 0,54 mmol	H ₂ O 5 mL 278 mmol
U-Ln-II	UCl ₄ 50 mg 0,13 mmol	LaCl ₃ ·7H ₂ O 50 mg 0,13 mmol	H ₂ dpa 90 mg 0,54 mmol	H ₂ O 5 mL 278 mmol
	UCl ₄ 50 mg 0,13 mmol	CeCl ₃ 100 mg 0,4 mmol	H ₂ dpa 90 mg 0,54 mmol	H ₂ O 5 mL 278 mmol
U-Ln-III	UCl ₄ 50 mg 0,13 mmol	CeCl ₃ 100 mg 0,4 mmol	H ₂ dpa 90 mg 0,54 mmol	H ₂ O 5 mL 278 mmol
	UCl ₄ 70 mg 0,18 mmol	NdCl ₃ 50 mg 0,2 mmol	H ₂ dpa 90 mg 0,54 mmol	H ₂ O 5 mL 278 mmol
U-Ln-IV	UCl ₄ 70 mg 0,18 mmol	NdCl ₃ 50 mg 0,2 mmol	H ₂ dpa 90 mg 0,54 mmol	H ₂ O 5 mL 278 mmol
	UCl ₄ 70 mg 0,18 mmol	SmCl ₃ ·6H ₂ O 50 mg 0,13 mmol	H ₂ dpa 90 mg 0,54 mmol	H ₂ O 5 mL 278 mmol
	UCl ₄ 70 mg 0,18 mmol	EuCl ₃ ·6H ₂ O 50 mg 0,13 mmol	H ₂ dpa 90 mg 0,54 mmol	H ₂ O 5 mL 278 mmol
	UCl ₄ 70 mg 0,18 mmol	GdCl ₃ ·6H ₂ O 50 mg 0,13 mmol	H ₂ dpa 90 mg 0,54 mmol	H ₂ O 5 mL 278 mmol
	UCl ₄ 70 mg 0,18 mmol	TbCl ₃ ·6H ₂ O 50 mg 0,13 mmol	H ₂ dpa 90 mg 0,54 mmol	H ₂ O 5 mL 278 mmol
U-Ln-V	UCl ₄ 70 mg 0,18 mmol	TbCl ₃ ·6H ₂ O 50 mg 0,13 mmol	H ₂ dpa 90 mg 0,54 mmol	H ₂ O 5 mL 278 mmol
	UCl ₄ 70 mg 0,18 mmol	DyCl ₃ ·6H ₂ O 50 mg 0,13 mmol	H ₂ dpa 90 mg 0,54 mmol	H ₂ O 5 mL 278 mmol
	UCl ₄ 70 mg 0,18 mmol	HoCl ₃ ·6H ₂ O 50 mg 0,13 mmol	H ₂ dpa 90 mg 0,54 mmol	H ₂ O 5 mL 278 mmol
	UCl ₄ 70 mg 0,18 mmol	ErCl ₃ ·6H ₂ O 50 mg 0,13 mmol	H ₂ dpa 90 mg 0,54 mmol	H ₂ O 5 mL 278 mmol
U-Lu-VI	UCl ₄ 70 mg 0,18 mmol	LuCl ₃ ·6H ₂ O 50 mg 0,13 mmol	H ₂ dpa 90 mg 0,54 mmol	H ₂ O 5 mL 278 mmol

Le tube (volume 20 mL) en verre contenant le mélange réactionnel, fermé par un bouchon à vis, est ensuite chauffé une heure à 130°C afin de dissoudre chaque réactif. La solution verte obtenue est ensuite laissée à température ambiante dans le tube en verre fermé, de quelques heures à plusieurs jours, pour permettre la cristallisation. Dès l'apparition d'un produit solide, ce dernier est filtré afin d'être caractérisé. La température est fixée à 22°C grâce à l'utilisation d'un bain thermostaté. Le Tableau VI - 2 donne les quantités de réactifs utilisées pour chaque synthèse.

Il est important de préciser que nous avons observé la formation aléatoire des différentes phases, malgré le contrôle strict de la température de cristallisation des différents complexes. Certains d'entre eux ont été obtenus en mélange avec d'autres phases et nous avons procédé à de nombreux essais de synthèses dans le but de favoriser l'apparition d'une seule et unique phase pour un lanthanide donné. Des rapports différents pour tous les réactifs ont été employés, car ce paramètre se trouvait être déterminant pour la préparation des complexes de la série des dipicolinates mixtes de Ce(IV) et de Ln(III), rapportés par Prasad et Rajasekharan¹⁸. Cependant, aucune tendance n'est apparue au sein de notre série. Des synthèses réalisées uniquement à température ambiante (sans prétraitement thermique à 130°C) ont montré que des composés mixtes peuvent apparaître également, mais toujours en mélange avec de l'acide dipicolinique non dissout et/ou en présence d'un dipicolinate d'uranium(IV) hydraté: $U(dpa)_2(H_2O)_2 \cdot 4H_2O$ (paragraphe VI.1.7.1)

En résumé, nous donnons quelques indications quant à l'apparition des différents complexes dans ce système très riche en nombre de phases.

- Le composé U-La-I apparaît toujours en mélange avec U-La-II dans le cas du lanthane, alors que le type II peut apparaître seul pour une même composition.
- Avec le cérium, on observe aussi un mélange de U-Ce-I avec les composés U-Ce-II et/ou U-Ce-III. Les complexes U-(La,Ce)-II et U-(Ce,Nd)-III ont été obtenus quelquefois en tant que phase pure.
- Dans le cas du néodyme, nous avons observé soit la cristallisation du complexe U-Nd-III, soit le complexe U-Nd-IV, pour une même composition chimique de départ.
- Le complexe U-Ln-IV qui cristallise avec Nd, Sm, Eu, Gd et Tb, se forme en tant que phase pure ou en présence d'un autre composé vert non identifié. Ce dernier apparaît comme des blocs relativement opaques et fissurés (Figure VI - 1).
- Les complexes de type U-Ln-V et U-Lu-VI sont sensibles à l'air et ont été uniquement caractérisés par diffraction des rayons-X sur monocristal, réalisée sous

flux d'azote à 100 K. Le composé U-Lu-VI apparaît en mélange avec le complexe $[U(dpa)_2(H_2O)_3] \cdot 3,5H_2O$ précédemment obtenu par Haddad *et al.*⁴²

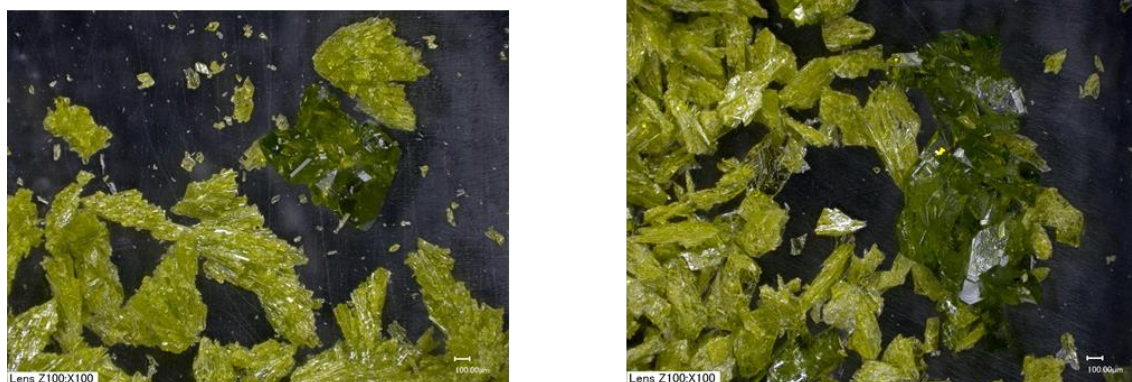


Figure VI - 1 : Images obtenues au microscope optique : (gauche) Mélange des composés U-Ce-I (baguettes vert-jaune) et U-Ce-III (blocs verts) ; (droite) Composé U-Nd-IV (blocs verts) et composé inconnu (blocs vert jaune).

Vue la difficulté d'obtenir des produits purs et en quantité suffisante, les analyses présentées dans ce chapitre ont été réalisées que pour quelques composés stables à l'air (U-La-II, U-Nd-III et U-Eu-IV). Comme le montre les photos (Figure VI - 2), la plupart des composés cristallisent avec des formes et des couleurs (vertes) très similaires. Ceci nous a donc empêchés de trier manuellement les cristaux d'une phase voulue en quantité suffisante pour permettre de réaliser des caractérisations supplémentaires.

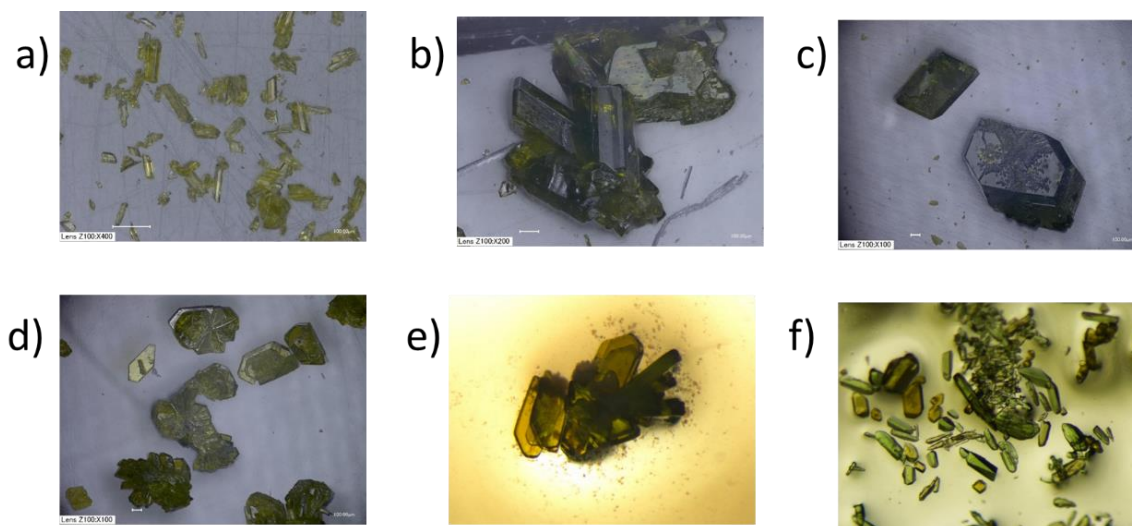


Figure VI - 2 : Images obtenues au microscope optique des composés : a) U-La-I (isolés manuellement); b) U-La-II; c) U-Nd-III ; d) U-Gd-IV. ; e) U-Dy-V ; f) U-Lu-VI (brun) en mélange avec $[U(dpa)_2(H_2O)_3] \cdot 3,5H_2O$ ⁴²(vert).

VI.1.2 Descriptions structurales

Les données cristallographiques des composés de cette série ont été obtenues sur un diffractomètre Bruker APEX2 DUO, muni d'une micro source à base de molybdène

($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Les composés sensibles à l'air ou aux rayons-X (U-Nd-III, U-Tb-IV, U-Ln-V et U-Lu-VI) ont été analysés à 100 K, tandis que les autres ont été analysés à 300 K. Pour des raisons de disponibilité d'appareil, le composé U-Nd-III a été analysé sur un diffractomètre Bruker APEX2 Quazar muni d'une micro-source à base d'argent ($\lambda = 0,56086 \text{ \AA}$).

Le Tableau VI - 3 regroupe les caractéristiques cristallographiques des six types structuraux I-VI. Un seul exemple par type de complexe sera présenté ici. Les données cristallographiques des seize complexes sont regroupées dans les annexes.

Tableau VI - 3 : Données cristallographiques des dipicolinates mixtes uranium(IV)-lanthanide(III).

	U-Ln-I	U-Ln-II	U-Ln-III	U-Ln-IV	U-Ln-V	U-Lu-VI
Ln présenté	La	Ce	Nd	Eu	Dy	Lu
Système	Triclinique	Triclinique	Triclinique	Triclinique	Triclinique	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P1</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> / Å	16,5276(4)	12,8314(10)	14,8944(16)	12,0871(4)	14,3980(12)	13,0826(5)
<i>b</i> / Å	16,9453(4)	12,9942(10)	15,1661(16)	12,9180(5)	16,1097(13)	13,1980(5)
<i>c</i> / Å	19,4782(5)	13,1631(10)	17,5494(17)	14,6723(6)	17,0781(15)	14,3851(6)
α / °	96,7551(14)	98,258(4)	106,770(4)	109,831(2)	115,169(4)	113,484(2)
β / °	99,9349(13)	119,065(3)	100,779(4)	105,550(2)	113,423(4)	97,098(2)
γ / °	118,2241(12)	90,087(3)	100,871(5)	99,973(2)	92,529(4)	98,492(2)
Volume / Å³	4608,1(2)	1892,0(3)	3602,5(7)	1986,07(13)	3179,5(5)	2207,06(15)

VI.1.2.1 Complexe de type U-Ln-I

La structure du complexe $[\text{U}(\text{dpa})_3\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8]_2[(\text{U}(\text{dpa})_3)_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_7][(\text{U}(\text{dpa})_3)_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (U-Ln-I avec Ln = La ($n = 21$) ou Ce ($n = 20$)) possède un groupe d'espace non centrosymétrique (*P1*) et s'organise autour de deux entités dinucléaires et deux entités trinuécléaires.

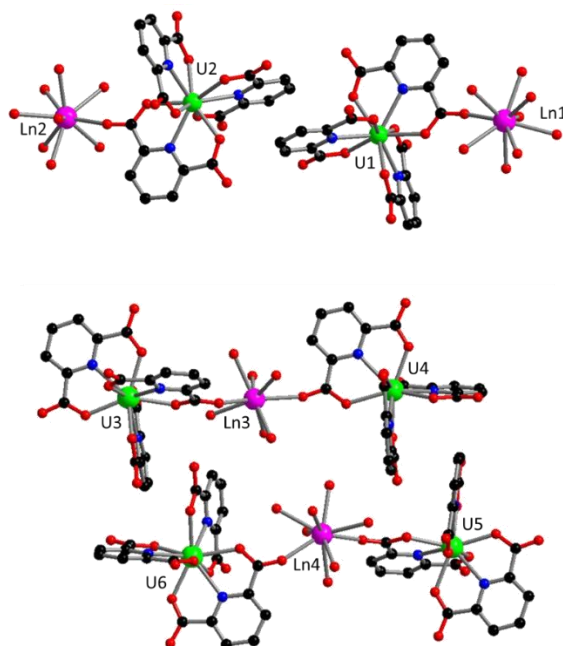


Figure VI - 3 : (haut) Représentation des deux unités dimériques pouvant être reliées entre elles par un centre d'inversion.
(bas) Représentation des deux unités trimériques où les atomes de lanthanides possèdent des coordinations différentes.

Dans toutes ces unités, l'uranium est neuf fois coordonné *via* trois groupements dipicolinates, chacun se liant au centre métallique grâce à l'atome d'azote central et à deux atomes d'oxygène issus des deux bras carboxylates. Dans le cas du composé U-La-I, les longueurs des liaisons U-N et U-O sont respectivement dans la gamme 2,490(5)-2,572(5) Å et 2,330(8)-2,444(10) Å. Au sein des entités dinucléaires, un seul bras carboxylate effectue la liaison entre l'uranium et le lanthanide. Les autres liaisons C-O libres possèdent des distances courtes (1,23(2)-1,233(9) Å), attestant leur caractère non protoné. La sphère de coordination des deux lanthanides (Ln1 et Ln2) est complétée par huit molécules d'eau en position terminale, formant ainsi un polyèdre de type prisme trigonal tricappé. Ces distances La-O_w sont comprises entre 2,516(14) et 2,563(12) Å, tandis que les liaisons avec les atomes d'oxygène carboxylate sont de 2,43(4) Å pour La1 et de 2,47(6) Å pour La2. Ces deux entités dinucléaires [U(dpa)₃Ln(H₂O)₈]⁺ peuvent être reliées par un centre d'inversion. Les entités trinucléaires sont composées de deux cations d'uranium reliés à un lanthanide par l'intermédiaire d'un bras carboxylate *syn-syn* bidentate, formant ainsi les unités [(U(dpa)₃)₂Ln(H₂O)_n]⁺. La seule différence entre ces deux unités trinucléaires réside dans le nombre de molécules d'eau liées au lanthanide. En effet, les deux atomes de lanthanide distincts sont liés à deux atomes d'oxygène provenant des groupements carboxylates des ligands dipicolinates et les distances La-O_{carboxyle} varient entre 2,454(11) et 2,499(15) Å pour La3 et entre 2,527(10) et 2,561(13) Å pour La4. Concernant les molécules d'eau, il en existe six pour le lanthanide Ln3 (distances La3-O_w = 2,488(12)-2,572(12) Å), tandis qu'il y en a sept pour l'atome Ln4 (distance La-O_w = 2,544(8)-

2,633(14) Å). Il en résulte alors des géométries de prisme trigonaux bicappés et tricappés, respectivement pour ces deux centres métalliques. Cette différence engendre une légère distorsion de la liaison entre les cations d'uranium et de lanthanide. Pour le composé à base de lanthane, l'angle $O_{\text{carboxyle}}\text{-La-O}_{\text{carboxyle}}$ varie de $150,4(6)^\circ$ pour La3 à $138,1(5)^\circ$ pour La4. Alors que les unités dinucléaires pouvaient être reliées par un centre d'inversion, la différence de coordination et donc de géométrie pour les deux entités trinucléaires ne permet pas une telle symétrie. Ceci implique un abaissement de symétrie conduisant au groupe d'espace non centro-symétrique $P1$. Cette basse symétrie nous a donc incité à employer le logiciel JANA, afin d'utiliser la méthode de *rigid body* sur les molécules de dipicolinates pour limiter le nombre d'atomes à calculer (12 au lieu de 216 pour les 18 molécules différentes). Cette méthode consiste à affiner une seule molécule donnée et à la placer à diverses positions (elles-mêmes affinées), en vue de moyenniser l'agitation statistique, mais également de diminuer le nombre de paramètres à affiner. La présence de plusieurs molécules d'eau (21 dans le cas du La et 20 dans le cas du Ce) est observable entre ces différentes unités moléculaires.

VI.1.2.2 Complexe de type U-Ln-II

Le composé $[\text{U}(\text{dpa})_3\text{Ln}(\text{Hdpa})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (U-Ln-II avec Ln = La ou Ce) cristallise quant à lui dans le groupe d'espace centro-symétrique $P-1$ ($n^\circ 2$). Il s'organise autour de deux centres métalliques (uranium et lanthanide), chacun coordonnés neuf fois et adoptant une géométrie de prisme trigonal tricappé.

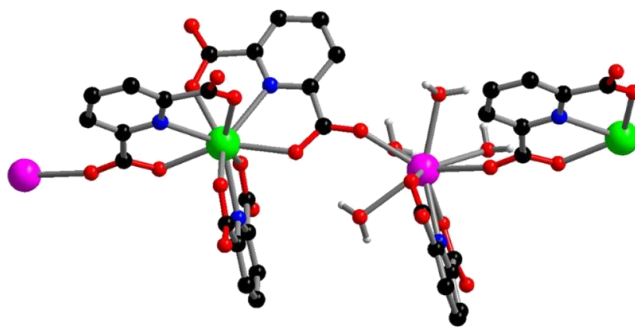


Figure VI - 4 : Représentation des modes de coordination des atomes d'uranium et de lanthanides au sein du composé U-Ln-II.

L'uranium est entouré de trois ligands dipicolinates tridentates, comme c'est également le cas au sein de tous les autres composés de la série, et dont les distances U-N varient entre 2,516(2) et 2,557(2) Å et les distances U-O entre 2,3457(18) et 2,4205(18) Å (pour le composé U-Ce-II). L'un des dipicolinates est relié à l'uranium *via* ses deux bras carboxylates monodentates. Les deux autres possèdent une fonction monodentate reliée à l'uranium, tandis que la seconde pontre un atome d'uranium et un lanthanide. Ce dernier est entouré d'un ligand

dipicolinate tridentate, deux atomes d'oxygène provenant des bras carboxylates décrits précédemment, et quatre molécules d'eau terminales. Pour le composé à base de Ce, les distances interatomiques sont de 2,597(2) Å pour Ce-N, 2,4583(19)-2,5033(18) Å pour Ce-O_{carboxyle} et 2,510(2)- 2,721(2) Å pour Ce-O_w.

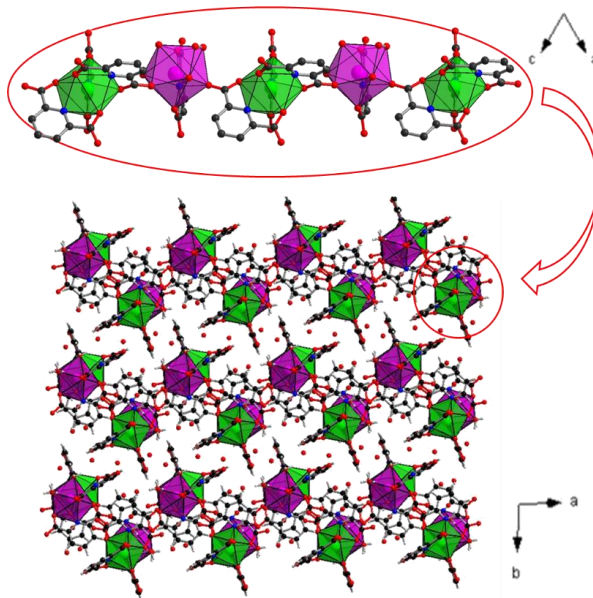


Figure VI - 5 : Représentation d'une chaîne (haut) dans le composé U-Ln-II où les chaînes sont perpendiculaires à la direction [-101].

Il est possible de remarquer que les distances C-O libres des bras carboxylates monodentates sont légèrement plus longues lorsque le ligand dipicolinate est lié à un lanthanide au lieu de l'uranium (1,266(3) Å pour Ln au lieu de 1,231(3) à 1,236(3) Å pour U, dans le cas du complexe U-Ce-II). Cela se traduit par le caractère protoné d'une des fonctions carboxylates qui pourrait être délocalisé sur les deux pinces. Considérant le fait que la molécule de dipicolinate est monoprotonée, la formule de ce composé est $[U(dpa)_3Ln(Hdpa)(H_2O)_4]$, permettant d'obtenir l'électroneutralité du composé. La présence d'un mode de connexion *anti-anti* bidentate (U-O-C-O-Ln) des groupements carboxylates pour deux molécules de ligand autour de l'uranium engendre la formation d'une chaîne infinie alternant un atome d'uranium et un atome de lanthanide, selon la direction [-101].

Comme le montre la Figure VI - 5, ces chaînes sont connectées les unes aux autres via des interactions faibles de type π - π entre deux cycles aromatiques, avec des distances C $\cdots$ C proches de 4.00 Å. Entre ces chaînes, six molécules d'eau ont également été mises en évidence lors de l'affinement de la structure. Celles-ci sont reliées aux groupements aquo terminaux via des liaisons hydrogènes (distances O $\cdots$ HO = 1,8573(20)-2,6459(52) Å), mais également aux carboxylates libres C-O des ligands dipicolinates. Ce complexe est similaire à celui décrit avec

le cérium(IV) par Prasad et Rajasekharan¹⁸, qui ont également rapporté la synthèse avec les trois lanthanides trivalents : La, Ce et Pr.

VI.1.2.3 Complexe de type U-Ln-III

Le composé U-Ln-III ($[(U(dpa)_3)_2Ln(dpa)(H_2O)_4Ln(H_2O)_7]_2 \cdot nH_2O$ avec Ln = Ce (n = 18) ou Nd (n = 24)) est formé d'entités octanucléaires 0D $[U_4Ln_4]$ qui peuvent être décrites comme un anneau de six cations métalliques $\{U_2Ln_4\}$, sur lequel viennent se fixer deux atomes d'uranium. Au sein de cette structure, il existe deux atomes d'uranium cristallographiquement indépendants, ainsi que deux cations lanthanide. Les deux atomes d'uranium sont neuf fois coordonnés par l'action de trois molécules de ligand dipicolinate tridentate. Au sein du composé U-Nd-III, on relève des distances U-N comprises entre 2,519(2) et 2,571(2) Å, et des distances U-O variant de 2,330(2) à 2,419(2) Å. L'un des lanthanides, en coordinence 9, est lié à un dipicolinate tridentate, à quatre molécules d'eau et à deux atomes d'oxygène carboxyle. Pour le composé U-Nd-III, les distances Nd-N, Nd-O et Nd-Ow sont respectivement de 2,549(2) Å, 2,437(2)-2,540(2) Å et 2,466(2)-2,587(2) Å. Le second lanthanide possède une géométrie différente. Il n'est coordonné que huit fois, adoptant alors la géométrie d'un polyèdre de type prisme trigonal bicappé. Aucun ligand organique n'est fixé avec ce centre métallique par un mode trichélatant. Seuls deux atomes d'oxygène carboxyle (distances Nd-O = 2,433(2)-2,524(2) Å) sont liés à ce lanthanide et effectuent le lien avec les atomes d'uranium. La sphère de coordination est complétée par six groupements aquo dont les distances Nd-Ow varient entre 2,432(2) et 2,603(2) Å.

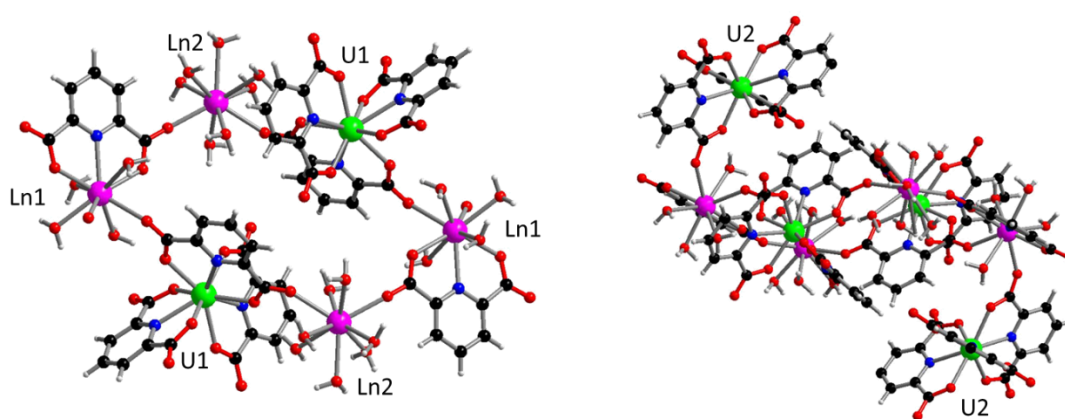


Figure VI - 6 : Représentation de l'anneau à six cations (gauche) ainsi que l'unité octanucléaire avec les deux atomes U2 périphériques (droite).

La formation des anneaux $[U_2Ln_4]$ résulte des différents modes de complexation des ligands. En effet, deux molécules de ligand autour de l'uranium sont monodentates, tandis que la troisième ponte un atome d'uranium (U1) avec un lanthanide (Ln1/Ln2). Le dipicolinate

complexant l'atome Ln1, effectue également un pont entre les cations Ln1 et Ln2. Cet anneau hexanucléaire est alors formé de ces différents centres métalliques selon la séquence $U1 \cdots Ln1 \cdots Ln2 \cdots U1 \cdots Ln1 \cdots Ln2$ (Figure VI - 6).

Le second atome d'uranium (U2) est également relié à cet anneau *via* Ln1, grâce au pont que forme l'un de ses ligands dipicolinates. L'unité octanucléaire résultante notée $\{U_4Ln_4\}$, possède une forme en S comme le montre la Figure VI - 7. Le caractère non protoné des carboxylates monodentates permet d'obtenir un composé neutre de formule $[(U(dpa)_3)_2Ln(dpa)(H_2O)_4Ln(H_2O)_7]_2 \cdot nH_2O$, au sein duquel 18 à 24 molécules d'eau libres s'intercalent. Ce complexe est isostructural à celui obtenu par Prasad et Rajasekharan¹⁸ avec le cérium(IV), décrit avec le lanthane, le cérium mais également le praséodyme et le néodyme.

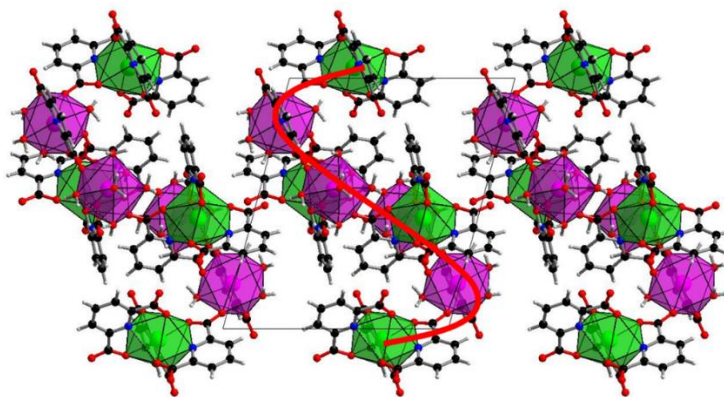


Figure VI - 7 : Représentation des unités $\{U_4Ln_4\}$ ayant une forme de S dans le complexe U-Ln-III.

VI.1.2.4 Complexe de type U-Ln-IV

Le complexe $[U(dpa)_3][Ln(Hdpa)(H_2O)_6] \cdot 6H_2O$ (U-Ln-IV avec La = Nd, Sm, Eu, Gd ou Tb) est le plus simple de la série, puisqu'il s'organise autour de deux unités moléculaires distinctes. Au sein de la première, l'uranium est classiquement entouré de trois ligands dipicolinates tridentates formant un polyèdre de type prisme trigonal tricappé. Dans le cas du composé U-Eu-IV par exemple, les distances U-N varient entre 2,534(3) et 2,550(2) Å et les distances U-O entre 2,342(2) et 2,448(2) Å. Toutes les pinces carboxylates de ces ligands sont monodentates et les distances C-O sont comprises entre 1,219(4) et 1,244(4) Å, traduisant leur caractère déprotoné. Le lanthanide possède un seul ligand tridentate et six molécules d'eau dans sa sphère de coordination, qui lui confère une géométrie d'antiprisme à base carrée monocappé.

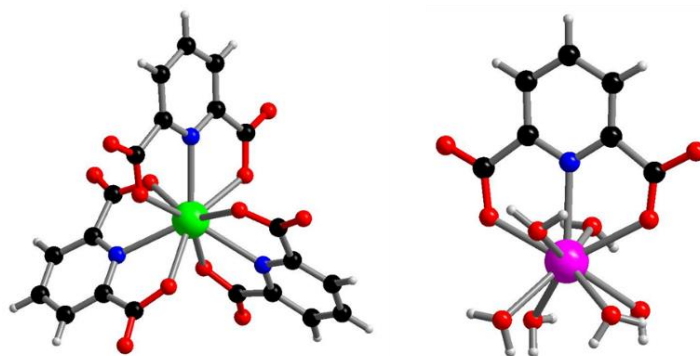


Figure VI - 8 : Représentations des unités moléculaires $[U(dpa)_3]^{2-}$ (gauche) et $[Ln(Hdpa)(H_2O)_6]^{2+}$ (droite), dans la série des complexes U-Ln-IV.

Ce composé a été isolé pour les lanthanides suivants : Nd, Sm, Eu, Gd et Tb. Cette large gamme de composés permet de comparer les différentes distances Ln-N, Ln-O et Ln-Ow. Dû à l'effet de la contraction des lanthanides, ces distances interatomiques diminuent. Une variation de 2,600(3) Å (pour Nd) à 2,525(3) Å (pour Tb) est observable pour les distances Ln-N. Les distances Ln-O varient de 2,425(3)-2,536(2) (pour Nd) à 2,386(2)-2,469(2) Å (pour Tb), et les distances Ln-Ow vont de 2,476(3)-2,516(3) (pour Nd) à 2,402(3)-2,542(2) Å (pour Tb). En ce qui concerne l'état de protonation des groupements C-O libres du dipicolinate complexant le lanthanide, deux cas se présentent. L'un est protoné avec une distance longue (1,288(4) Å pour le composé U-Eu-IV), tandis que l'autre possède une distance plus courte 1,235(4) Å, traduisant un caractère déprotoné. Le composé U-Ln-IV présente alors une unité chargée négativement $[U(dpa)_3]^{2-}$ compensée par l'unité $[Ln(Hdpa)(H_2O)_6]^{2+}$ entre lesquelles six molécules d'eau ont été révélées par l'analyse des données de diffraction. Il est important de noter que ce composé est analogue à celui présenté dans la série de mixtes Ce^{4+}/Ln^{3+} .¹⁸ Cependant, les auteurs avaient réussi à isoler ce composé pour des lanthanides allant du néodyme jusqu'au dysprosium, alors que ce dernier n'a jamais été observé lors de notre étude.

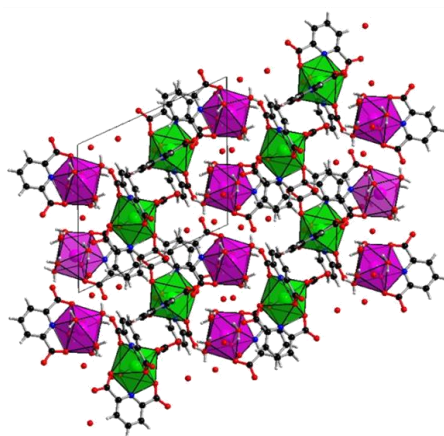


Figure VI - 9 : Représentation du composé U-Ln-IV composé des unités moléculaires $[U(dpa)_3]^{2-}$ et $[Ln(Hdpa)(H_2O)_6]^{2+}$ avec les molécules d'eau libres entre elles.

VI.1.2.5 Complexe de type U-Ln-V

La structure du composé U-Ln-V $[(U(dpa)_3)_2(Ln(H_2O)_5)(2H^+)] \cdot 10H_2O$ (avec Ln = Tb, Dy, Ho et Er) s'organise autour de deux atomes d'uranium cristallographiquement indépendants (U1 et U2) et d'un centre lanthanide (Ln1). Comme avec les composés précédents, l'uranium est en coordinence neuf, relié à trois ligands tridentates et dont les distances interatomiques sont dans la gamme 2,510(3)-2,558(3) Å pour la liaison U-N et dans la gamme 2,313(2)-2,458(2) Å pour la liaison U-O dans le cas du composé U-Dy-V. Le lanthanide est en coordinence huit, adoptant une géométrie de prisme trigonal bicappé. Il est entouré de cinq molécules d'eau (distances Dy-O_w = 2,358(2)-2,402(2) Å) et de trois atomes d'oxygène provenant des bras carboxylates des ligands liés aux atomes d'uranium (distances Dy-O = 2,355(2)-2,396(2) Å). Deux de ces atomes d'oxygène carboxyle sont issus de deux ligands dipicolinates distincts liés à U1, formant alors un anneau carré tétranucléaire selon la séquence U1...Ln1...U1...Ln1. Le dernier oxygène carboxyle lié au lanthanide provient d'une autre molécule de dipicolinate, reliée cette fois-ci à un second atome d'uranium U2. Le lanthanide Ln1 est alors connecté à trois centres uranium (2 x U1 + 1 x U2) *via* des ponts carboxylates bidentates, générant ainsi une unité hexanucléaire $\{U_4Ln_2\}$, formée de cet anneau à 4 centres métalliques chapeauté par deux unités $[U(dpa)_3]$, comme le montre la Figure VI - 10.

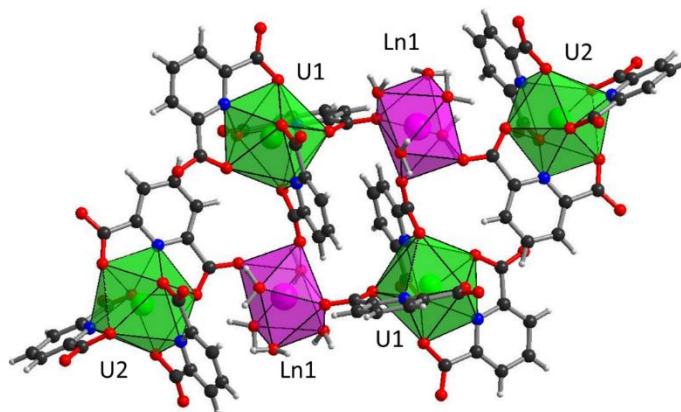


Figure VI - 10 : Représentation de l'unité hexanucléaire $\{U_4Ln_2\}$ dans la série des complexes U-Ln-V.

L'observation des distances courtes (1,220(4)-1,247(4) Å) pour les liaisons C-O libres des bras carboxylates montre leur état déprotoné. Considérant ce fait, le composé s'organise alors autour de quatre espèces $[U(dpa)_3]^{2-}$ et de deux $[LnO_3(H_2O)_5]^{3+}$. Il en résulte alors la présence de deux charges négatives excédentaires. Cette compensation de charge pourrait provenir de la protonation de deux molécules d'eau libres, mais les données de diffraction sur monocristal ne nous permettent pas de la localiser correctement. La même observation avait été

faite par Prasad et Rajasekharan pour les composés isostructuraux $\text{Ce}^{4+}/\text{Ln}^{3+}$.¹⁸ Cependant, les auteurs ont obtenu ce composé pour des lanthanides trivalents allant du néodyme au gadolinium, alors que dans notre cas des lanthanides plus petits sont nécessaires à la cristallisation de ce composé. Avec les complexes précédents, il a été vu que le Ce^{4+} peut être substitué par l' U^{4+} , en employant le même lanthanide trivalent. Cette observation suggérerait que ce composé à base d'uranium pourrait être obtenu avec une gamme très large de lanthanide (du néodyme à l'erbium). La formule du composé est alors notée $[(\text{U}(\text{dpa})_3)_2(\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_5)(2\text{H}^+)] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Dix molécules d'eau ont été placées lors de l'affinement de la structure, mais des pics de densité électronique sont toujours visibles sur les cartes de Fourier. La localisation et l'attribution de ces pics de densité électronique à des molécules d'eau supplémentaires n'améliorent cependant pas la qualité du modèle. Notre choix a été d'assigner des atomes d'oxygène sur les pics de densité les plus intenses, sans que la valeur d'anisotropie de ces atomes soit trop élevée. La procédure SQUEEZE a ensuite été utilisée. Elle permet d'éliminer la densité électronique présente au sein de vide dans la structure, diminuant également la valeur du R1. Dans le cas du composé U-Dy-V, cette méthode retire $403 \text{ \AA}^3$ et 121 électrons présents dans deux vides. La valeur du R1 diminue de 4,81% à 2,19% et le pic de densité électronique le plus élevé passe de 10,9 à $1,8 \text{ \AA}^3/\text{e}^-$. Considérant le volume de $40 \text{ \AA}^3$ par molécules d'eau⁴⁷, il y aurait environ 10 molécules d'eau supplémentaires au sein de la structure. Il est important de remarquer que tous les composés de la série U-Ln-V ne sont pas stables sous air. Bien que les données cristallographiques aient été collectées sous flux d'azote à 100 K, il n'a pas été possible de localiser toutes les molécules d'eau libres avec précisions.

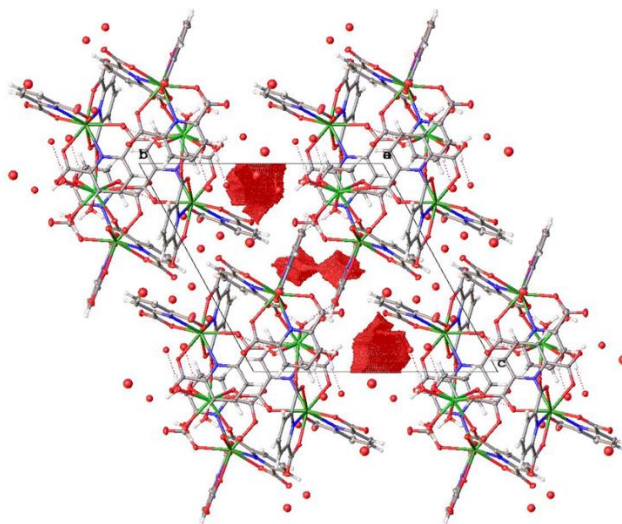


Figure VI - 11 : Représentation des vides au sein d'une maille calculés par le logiciel Olex2 dans la série des complexes U-Ln-V (atomes d'uranium : vert ; atomes de Ln vert clair).

VI.1.2.6 Complexe de type U-Lu-VI

Le dernier composé (U-Lu-VI) $[\text{U}(\text{dpa})_3\text{Lu}(\text{Hdpa})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, n'a été obtenu qu'en présence du lutétium. La structure s'organise autour d'un atome d'uranium et d'un atome de lutétium. Trois molécules de ligand dipicolinate viennent coordonner l'uranium *via* leur atome d'azote et deux atomes d'oxygène provenant de deux pinces carboxylates distinctes. Les distances U-N et U-O sont respectivement comprises entre 2,543(4) et 2,565(4) Å et entre 2,322(4) et 2,454(3) Å. L'atome de lutétium adopte une géométrie de prisme trigonal bicappé (coordination huit) et est entouré d'une molécule de dipicolinate (Lu-N = 2,417(4) Å; Lu-O = 2,286(3) - 2,406(3) Å), de quatre groupements aquo (Lu-Ow = 2,272(4)-2,326(3) Å) ainsi que d'un atome d'oxygène carboxyle (Lu-O = 2,323(3) Å). Contrairement au composé U-Ln-IV où les unités moléculaires d'uranium et de lanthanide sont indépendantes, un pont carboxylate effectue ici la liaison entre les deux cations métalliques par un mode de connexion de type *syn-anti*, formant alors une espèce dinucléaire (Figure VI - 12).

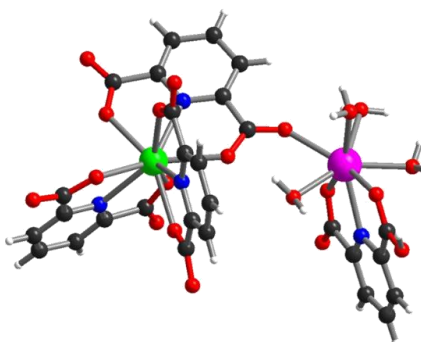


Figure VI - 12 : Représentation de l'unité dinucléaire du composé U-Lu-VI.

Toutes les fonctions carboxylates provenant du ligand lié au centre uranium possèdent des distances C-O courtes (entre 1,221(6) et 1,244(6) Å), signifiant qu'elles sont toutes déprotonées. Un cas différent est observé pour le ligand dipicolinate complexant le lutétium puisque qu'un seul bras carboxylate est protoné (liaison courte C-O : 1,232(6) Å ; distance longue C-O : 1,271(6) Å). Ces unités dinucléaires sont alors formées d'une partie anionique $[\text{U}(\text{dpa})_3]^{2-}$ et d'une partie cationique $[\text{Lu}(\text{Hdpa})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ entre lesquelles des molécules d'eau libres sont observées. Ce composé $[\text{U}(\text{dpa})_3\text{Lu}(\text{Hdpa})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ est très similaire au composé U-Ln-II $[\text{U}(\text{dpa})_3\text{Ln}(\text{Hdpa})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, car les deux cations sont reliés entre eux *via* une pince carboxylate. Cependant, dans le composé U-Ln-II, la coordination du lanthanide est plus élevée, à cause d'un oxygène carboxyle supplémentaire (issu d'un ligand complexé à l'uranium) dans sa sphère de coordination (Figure VI - 13). C'est ce pont additionnel entre les deux cations qui engendre la formation d'une chaîne polymérique.

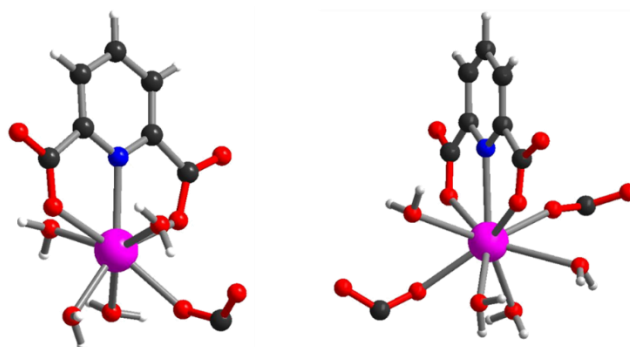


Figure VI - 13 : Représentation des environnements différents des atomes de lanthanides au sein du complexe U-Lu-VI (gauche) et U-Ln-II (droite).

VI.1.2.7 Récapitulatif des structures des composés de la série U-Ln-dpa

L'analyse du système U(IV)-Ln(III)-H₂dpa en milieu aqueux a conduit à l'obtention à température ambiante des composés mixtes U-Ln, divisés en six types distincts de complexes. Le complexe U-Ln-I est formé de deux unités dinucléaires identiques : $[\text{U}(\text{dpa})_3\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8]^+$ et de deux unités trinuécléaires $[(\text{U}(\text{dpa})_3)_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_7]^-$ et $[\text{U}(\text{dpa})_3)_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6]^-$. Toutes ces unités sont indépendantes les unes des autres et entourées de molécules d'eau. Le fait que les deux lanthanides des deux unités trinuécléaires ne possèdent pas la même coordination, induit un abaissement de symétrie ($\rightarrow$ groupe non-centrosymétrique) contrairement à ce qui observé pour les autres complexes. Le complexe U-Ln-II est le seul de la série à posséder une dimension 1D. Il s'organise sous la forme d'une chaîne infinie au sein de laquelle les polyèdres $[\text{U}(\text{dpa})_3]^{2-}$ et $[\text{Ln}(\text{Hdpa})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ s'alternent. Le complexe U-Ln-III s'arrange autour d'un anneau hexanucléaire composé de deux atomes d'uranium et de quatre atomes de lanthanide sur lequel viennent se greffer deux autres unités $[\text{U}(\text{dpa})_3]^{2-}$. Le complexe IV se caractérise par l'assemblage d'entités isolées d'atomes d'uranium et de lanthanide sans qu'ils soient reliés par une fonction carboxylate. En effet, deux unités 0D indépendantes, $[\text{U}(\text{dpa})_3]^{2-}$ et $[\text{Ln}(\text{Hdpa})(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, coexistent au sein de la structure. Le complexe U-Ln-V, comme le complexe U-Ln-III, s'organise autour d'un anneau sur lequel deux unités $[\text{U}(\text{dpa})_3]^{2-}$ se lient. Cependant, cet anneau n'est composé que de quatre cations métalliques (deux U et deux Ln) au lieu de six dans U-Ln-III. Finalement, le complexe U-Lu-VI correspond à une unité dimérique 0D : $[\text{U}(\text{dpa})_3\text{Ln}(\text{Hdpa})(\text{H}_2\text{O})_4]$.

On peut constater que la plupart de ces complexes possèdent un rapport (nombre d'uranium) / (nombre de lanthanide) égal à 1 : U-Ln-I : U₄-Ln₄ ; U-Ln-II : U-Ln ; U-Ln-III : U₄-Ln₄ ; U-Ln-IV : U-Ln ; et U-Lu-VI : U-Ln. Les complexes U-Ln-V sont les seuls de cette série

où le nombre d'atomes d'uranium est supérieur à celui des atomes de lanthanides : U-Ln-V : U_2-Ln .

Tout au long de cette série de composés, nous remarquons que la coordinence du lanthanide diminue avec le rayon ionique. Ceci est bien représenté avec les différents atomes de lanthanides complexés par un ligand dipicolinate comme le montre la Figure VI - 14.

Au sein du complexe U-Ln-II ($Ln = La, Ce$), l'atome de lanthanide est en coordinence 9 avec quatre atomes d'oxygène aquo et deux atomes d'oxygène carboxyle : $[Ln(dpa)(H_2O)_4(OC)_2]$ et le même environnement est observé pour le complexe U-Ln-III ($Ln = Ce, Nd$). Concernant le complexe U-Ln-IV ($Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Tb$), nous retrouvons également une coordinence 9 pour l'un des lanthanides mais l'environnement diffère quelque peu. En effet, aucun atome d'oxygène carboxyle complexe ce lanthanide et ce sont deux molécules d'eau supplémentaires qui complètent la sphère de coordination : $[Ln(dpa)(H_2O)_6]$. En revanche, même si l'atome de lanthanide du complexe U-Lu-VI présente un atome d'oxygène carboxyle dans sa sphère de coordination, l'absence des deux molécules d'eau lui confère seulement une coordinence de 8 : $[Ln(dpa)(H_2O)_4(OC)]$.

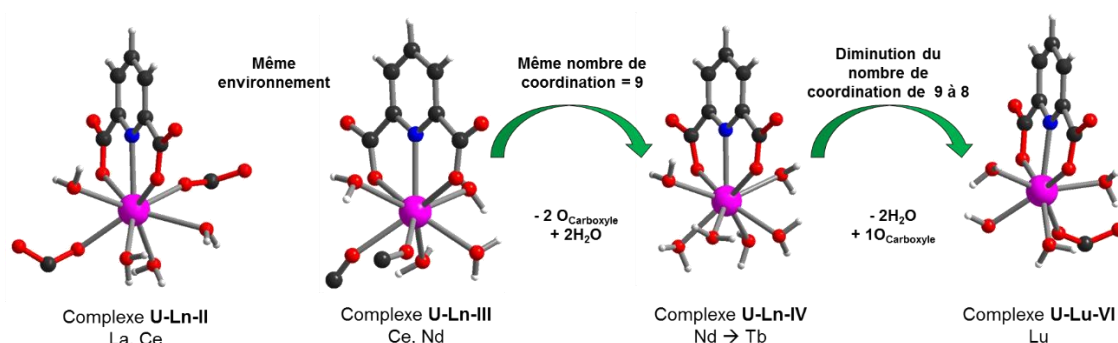


Figure VI - 14 : Diminution de la coordinence sur les atomes de lanthanide au sein des différents complexes.

Cette diminution du nombre de coordination s'observe également avec les autres atomes de lanthanide de cette série ne présentant pas de ligand dipicolinate tridentate. Cependant, le complexe U-Ln-I ($Ln = La, Ce$) déroge à cette règle car sur les quatre atomes de lanthanides distincts, l'un d'entre eux présente une coordinence 8. Les autres sont tous en coordinence 9 : $[Ln(H_2O)_8(OC)]$ ou $[Ln(H_2O)_7(OC)_2]$. Ce dernier environnement se retrouve aussi pour le second atome de lanthanide du complexe U-Ln-III. Pour des lanthanides plus petits comme au sein du complexe U-Ln-V ($Ln = Dy, Ho, Er$), la coordinence est de 8 avec un environnement de type $[Ln(H_2O)_5(OC)_3]$.

VI.1.3 Etude du comportement thermique des complexes U-La-II, U-Nd-III et U-Eu-IV.

Le comportement thermique a été étudié pour les complexes U-La-II, U-Nd-III et U-Eu-IV, par analyse thermogravimétrique et thermodiffraction des rayons X sous air. La Figure VI - 15 montre les courbes de perte de masse et l'évolution des diagrammes de diffraction des rayons X en fonction de la température. Quel que soit le composé étudié, deux pertes de masse sont observées. La première étape est attribuée à la perte des molécules d'eau libres et liées et intervient entre 50 et 150°C environ.

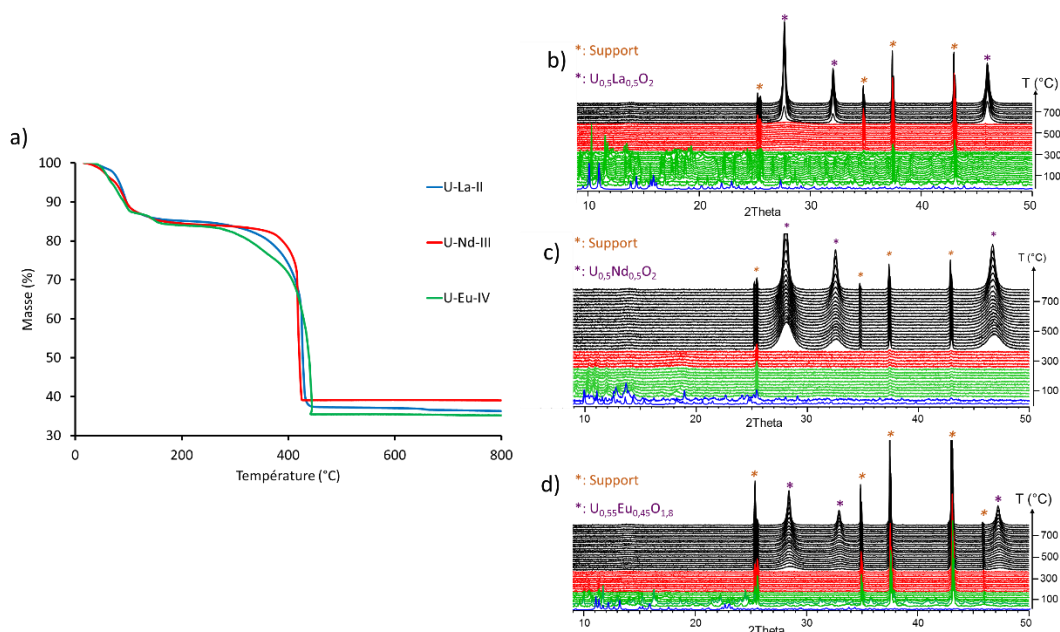


Figure VI - 15 : a) Courbes ATG des composés U-La-II, U-Nd-III et U-Eu-IV (5°C/min) ; Thermodiffraction des composés U-La-II (b), U-Nd-III (c) et U-Eu-IV (d) (λ_{Cu} , 5°C/min)

Au sein du composé U-La-II, $[U(dpa)_3La(Hdpa)(H_2O)_4] \cdot 6H_2O$, une perte de 15% est observée (calc. 14,8 %) et correspond au départ de 4+6 molécules d'eau (liées et libres respectivement) par unité U-La. Dans le cas du composé U-Nd-III ($[(U(spa)_3)_2Nd(dpa)(H_2O)_4Nd(H_2O)_7]_2 \cdot 24H_2O$), cette première perte de masse correspond bien à la présence de 22 molécules d'eau liées et 24 libres (obs. 17,1 % ; calc. 17,7 %) par unité $\{U_4-Ln_4\}$. Pour le composé U-Eu-IV, $[U(dpa)_3][Ln(Hdpa)(H_2O)_6] \cdot 6H_2O$, l'analyse thermogravimétrique confirme aussi la perte de 6 + 6 molécules d'eau (obs. 16,2 % ; calc. 17,2 %). Cette déshydratation engendre très rapidement l'effondrement de la structure suivi de transitions de phase (zones vertes sur les Figure VI - 15b, c et d), avec l'apparition de nouveaux pics de Bragg, lesquels disparaissent à des températures de chauffage variables. Ces pics sont visibles jusqu'à respectivement, 240 et 160°C pour les solides U-Nd-III et U-Eu-IV, et cette

cristallisation est suivie d'une amorphisation (zone rouge). Ils persistent jusqu'à 300°C environ pour le solide U-La-II et doivent correspondre à une forme cristallisée déshydratée des complexes, sans qu'il soit possible de les identifier avec précision. La seconde perte de masse apparaît entre 250 °C et 350 °C et correspond à la dégradation de l'architecture organique conduisant à terme à la formation d'un oxyde mixte (U,Ln)O_{2-δ}. Les masses résiduelles sont respectivement de 36,3 % (calc. 35,6 %), 39 % (calc. 37,6 %) et 35,4 % (calc. 34,2 %) pour les composés U-Ln-II, U-Nd-III et U-Eu-IV. La présence de ces oxydes est confirmée par l'analyse de diffraction des rayons X en température. Leur forme cristallisée apparaît pour des températures proches de 380°C dans le cas des composés U-Nd-III et U-Eu-IV. En revanche cette cristallisation est plus tardive pour le composé U-La-II (vers 600°C). Nous avons montré précédemment que la calcination sous air du composé [UO(H₂O)(1,2-bdc)]₂·H₂O formait l'oxyde U₃O₈ traduisant une étape d'oxydation (Chapitre III). Il est alors intéressant de ne pas observer ce phénomène d'oxydation lors des traitements thermiques sous air de nos composés mixtes U-Ln. Ceci provient du fait que l'incorporation de lanthanides favorise la forme UO_{2-δ} au détriment de la formation de l'oxyde stable en température U₃O₈. L'oxyde final (U,Ln)O_{2-δ} formé possède une structure de type fluorine où les atomes d'uranium et de lanthanide coexistent dans une solution solide^{48,49}. La stœchiométrie attendue de ces oxydes (U,Ln)O_{2-δ} devrait être proche de 50/50 si l'on considère le rapport initial U/Ln observé dans les complexes. Ceci est confirmé par l'analyse par EDS (*energy dispersive X-ray spectrometry*) des résidus de l'analyse thermique (à 800°C), qui indique que le rapport entre les deux cations métalliques est sensiblement identique. Les valeurs obtenues sont présentées sur la Figure VI - 16 pour les trois échantillons observés. L'examen par microscopie électronique à balayage (MEB) montre une conservation de la morphologie, puisque l'on retrouve la forme de pavés sur les produits calcinés. Ceci avait déjà été observé avec les composés mixtes U(VI)-Ln(III)¹⁰.

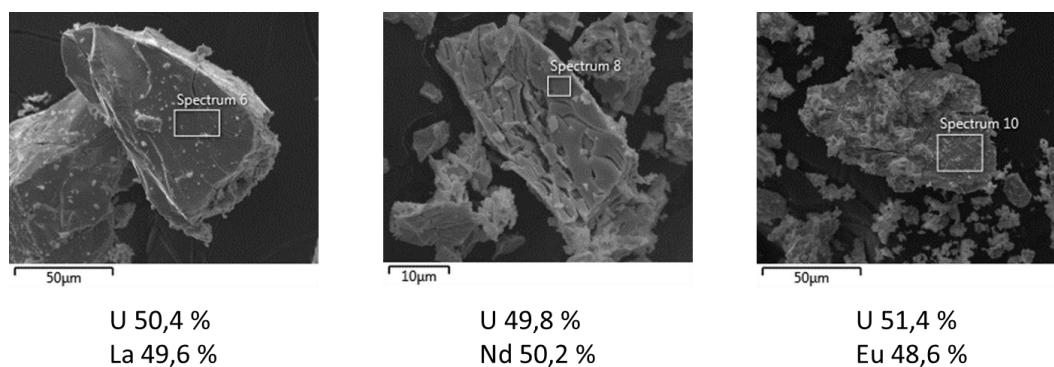


Figure VI - 16 : Images MEB et pourcentage atomiques, des cations métalliques obtenus par EDS, des résidus de calcination des composés U-La-II (gauche), U-Nd-III (centre) et U-Eu-IV (droite).

Les analyses thermiques ont montré que ces composés sont très peu stables lorsque la température augmente. Visuellement, ceci se traduit par un changement de couleur très net des cristaux quand ils sont placés sous une loupe binoculaire équipée d'une lampe. La Figure VI - 17 montre des photos prises sur un microscope optique à des intervalles de temps proches (de l'ordre de quelques secondes). On constate que les cristaux, au départ d'un vert éclatant, semblent se déshydrater et s'opacifier au fur et à mesure que la lumière du microscope chauffe le composé.

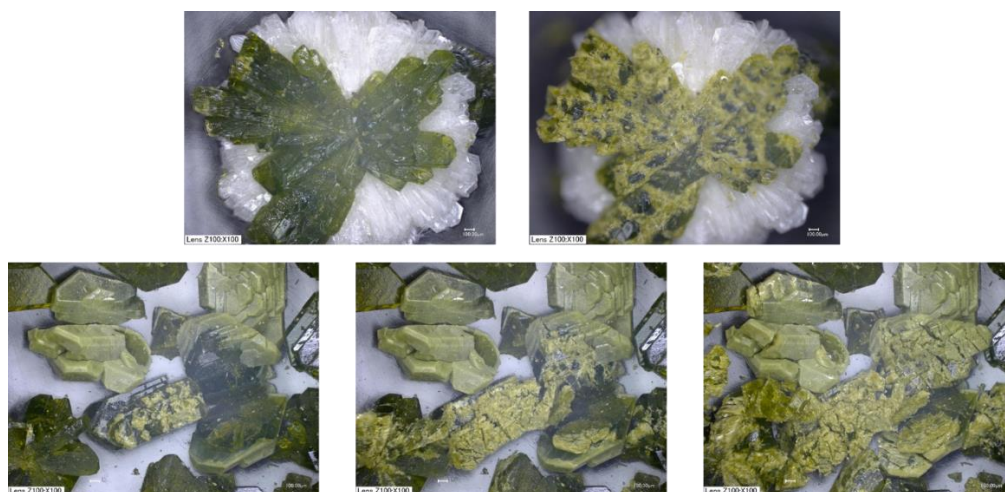


Figure VI - 17 : Photos de composés de type U-Ln avant et après une exposition de quelques minutes sous lumière

VI.1.4 Etude de luminescence

Il est bien connu que les lanthanides offrent, pour une grande majorité, des propriétés de luminescence. Plusieurs composés ont été analysés au *Luminescent Lanthanide Lab* à l'université de Gand (Belgique), grâce à l'expertise du Pr. Rik Van Deun. Les échantillons ont été analysés sur un spectromètre Edinburgh Instruments FLSP920 en configuration UV-vis-NIR et placés entre deux lames en quartz. Une lampe au xénon de 450W a été utilisée pour l'excitation à l'état stable. Les temps de décroissance de luminescence ont été enregistrés avec une lampe pulsée de 60W (Xénon) avec une fréquence de 100 Hz. La détection des signaux d'émissions dans la gamme proche UV-visible a été réalisée à l'aide d'un photomultiplicateur Hamamatsu R928P.

Le composé U-Eu-IV a été plus particulièrement étudié car l'euprium trivalent est connu pour être une sonde structurale, émettant dans le visible. En effet, grâce à son état électronique émissif 5D_0 et son état fondamental 7F_0 non dégénérés, les spectres d'émissions de la photoluminescence sont relativement simples. La Figure VI - 18 montre les spectres

d'excitation et d'émission normalisés et combinés pour l'échantillon U-Eu-IV. Le spectre d'excitation (partie gauche de la figure) présente une bande fine à 278 nm, ce qui correspond à une adsorption $\pi^* \leftarrow \pi$ du ligand dipicolinate. Le spectre d'émission (partie droite de la figure) possède trois pics caractéristiques. Ces pics à 592,6 nm, 614,4 nm et 693,6 nm correspondent aux transitions électroniques de l'ion europium de l'état excité 5D_0 vers les états inférieurs 7F_1 , 7F_2 et 7F_4 respectivement.

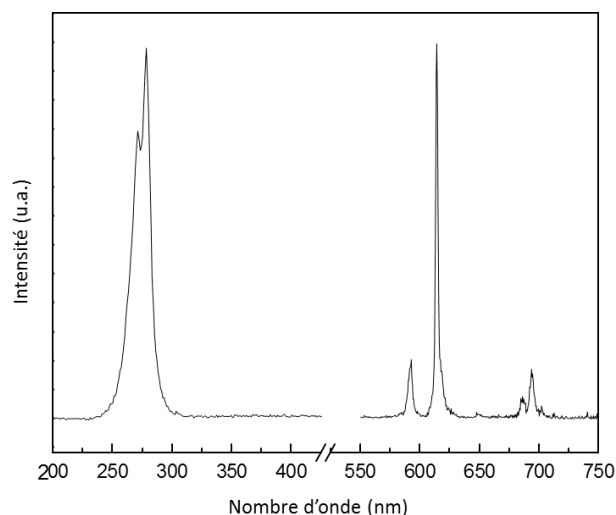


Figure VI - 18 : Spectre d'excitation (gauche, contrôlé à 614,4 nm) et d'émission (droite, excité à 278 nm) du composé U-Eu-IV.

Le pic le plus intense (à 614,4 nm) correspond à la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ qui est très sensible à l'environnement local de l'ion europium. Si ce cation est sur un centre d'inversion dans le cas de système centro-symétrique, ce pic peut être très faible voire absent, alors qu'il est très intense dans le cas de système peu symétrique comme le nôtre (symétrie $P-1$, et le cation Eu est sur une position générale). Le rapport $R = I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ décrit le rapport d'intensité entre les pics à 614,4 nm et 592,6 nm. Ce rapport est élevé dans des systèmes peu symétriques et faibles pour des environnements très symétriques. Ce ratio peut être utilisé, car l'intensité de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, qui est une transition dipolaire magnétique, n'est pas affectée par l'environnement du cation europium. Dans notre cas, ce rapport R est relativement élevé avec une valeur de 4,19, signifiant une symétrie basse. Cette valeur est en accord avec celle de la littérature pour des composés similaires⁵⁰.

Aucune transition d'absorption $f \leftarrow f$ n'est observable dans le spectre d'excitation, montrant que le transfert d'énergie du ligand vers l'ion europium est efficace, améliorant ainsi la luminescence de l'europium. La performance de cette luminescence peut être estimée en calculant le rendement quantique intrinsèque Q_{Ln} (Equ. VI- 1) qui établit la concurrence entre

les processus radiatifs (émettant de la lumière) et les processus non-radiatifs (perte d'énergie d'excitation par des relaxations vibrationnelles : dissipation de la chaleur).

$$Q_{Ln} = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad (\text{Equ. VI- 1})$$

Les termes k_r et k_{nr} sont respectivement les constantes de vitesse des processus radiatif et non-radiatif. Il est possible de calculer la constante de vitesse radiative selon l'équation Equ. VI- 2. La durée de vie radiative (τ_{rad}) peut être estimée selon l'équation Equ. VI- 3.

$$k_r = \frac{1}{\tau_{rad}} \quad (\text{Equ. VI- 2})$$

$$k_r = A_{MD,0} \cdot n^3 \cdot \frac{I_{tot}}{I_{MD}} \quad (\text{Equ. VI- 3})$$

Dans cette formule, le terme $A_{MD,0}$ correspond à la probabilité d'émission spontanée de la transition du dipôle magnétique $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ et est égal à $14,65 \text{ s}^{-1}$. n est l'indice de réfraction, de l'ordre 1,5. I_{tot} est l'émission intégrée totale de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-6$), et I_{MD} est l'émission intégrée de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$.

Le rendement quantique intrinsèque peut également s'obtenir grâce à l'équation Equ. VI- 4.

$$Q_{Ln} = \frac{\tau_{obs}}{\tau_{rad}} \quad (\text{Equ. VI- 4})$$

Dans ce cas, τ_{obs} est la durée de vie de la luminescence déterminée expérimentalement. La Figure VI - 19 montre la décroissance de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, excitée à 278 nm avec une lampe pulsée au xénon (fréquence des pulses : 100 Hz) et contrôlée à 614,4 nm. Dans ce cas, une fonction de double exponentielle est requise conduisant à deux durées de vie partielles : $\tau_1 = 798 \pm 24 \text{ } \mu\text{s}$ (45%) et $\tau_2 = 156 \pm 9 \text{ } \mu\text{s}$ (55%), dont la moyenne τ_{obs} est égale à $448 \pm 16 \text{ } \mu\text{s}$. Cette valeur, ainsi que la valeur de τ_{rad} calculée à partir des équations Equ. VI- 2 et Equ. VI- 3 permettent d'obtenir un rendement Q_{Ln} de 15,1 %.

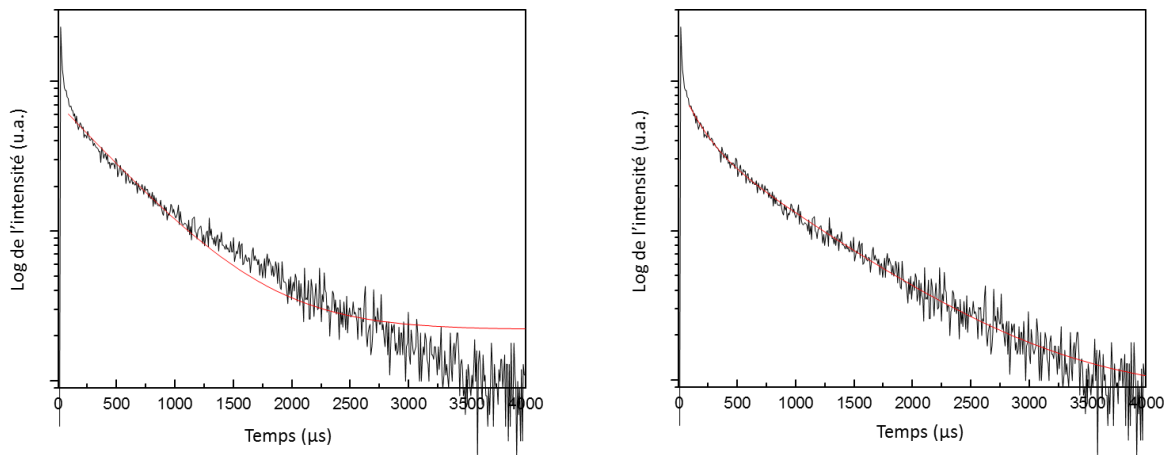


Figure VI - 19 : Décroissance de luminescence du composé U-Eu-IV décrite avec une simple (gauche) ou une double (droite) exponentielle.

Les données de luminescence pour le composé U-Eu-IV sont reportées dans le Tableau VI - 4. Ces valeurs relativement basses sont comparables à d'autres composés à base d'euporium, où ce dernier est coordonné par plusieurs molécules d'eau connues pour être des « quencher » de luminescence⁵⁰.

Tableau VI - 4 : Données de luminescence du composé U-Eu-IV.

R	τ_{obs} (ms)	τ_{rad} (ms)	k_r (s ⁻¹)	k_{nr} (s ⁻¹)	Q_{Ln} (%)
4,19	0,45 ± 0,02	2,97	336,4	1891,5	15,1

Nous avons également analysé les composés U-Ce-II, U-Ce-III, U-Nd-III, U-Nd-IV, U-Sm-IV et U-Gd-IV. Les autres ne sont pas stables ou pas luminescents (composés à base de La). De plus, aucune luminescence n'a été observée au sein des composés à base de néodyme. Ceci provient du fait que la luminescence du néodyme apparaît dans le proche infrarouge qui est une zone fortement affectée par le quenching provenant des vibrations harmoniques des groupements O-H des molécules d'eau. Ce quenching est accentué lorsque des groupements aquo sont directement liés à l'ion, comme c'est le cas dans nos composés.

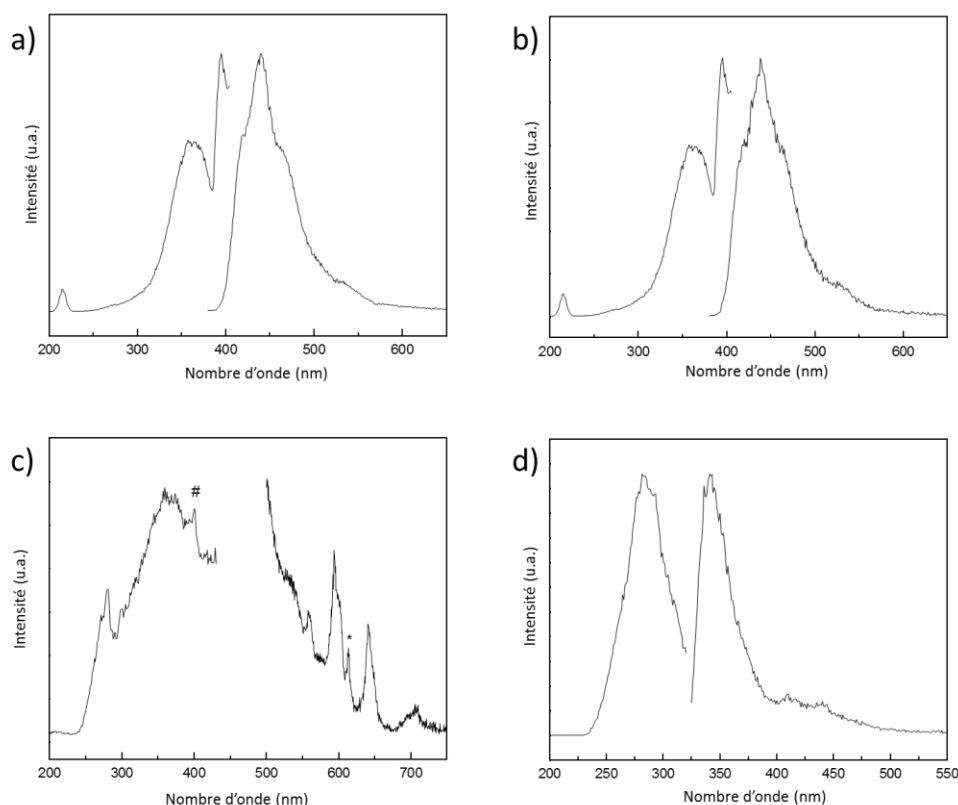


Figure VI - 20 : Spectres d'excitation (droite) et d'émission (gauche) des composés U-Ce-II (a) ; U-Ce-III (b) ; U-Sm-IV (c) et U-Gd-IV (d).

Les spectres d'excitation et d'émission des composés U-Ce-II et U-Ce-III sont très similaires (Figure VI - 20a et b). Seule la présence de bandes larges, caractéristiques des transitions f-d de l'ion Ce^{3+} est notable pour l'excitation et l'émission.

Les spectres combinés d'excitation et d'émission du composé U-Sm-IV (Figure VI - 20c) nous donne un peu plus de renseignements. Le spectre d'excitation présente un pic à 280 nm (correspondant à l'absorption du ligand dipicolinate), une bande centrée sur 360 nm et un petit pic à 400 nm (indiqué avec le signe #) provenant de la plus forte transition d'absorption du Sm^{3+} : ${}^6\text{P}_{3/2} \leftarrow {}^6\text{H}_{5/2}$. Le spectre d'émission présente une large bande sur laquelle on peut distinguer plusieurs pics. Quatre d'entre eux sont attribués aux transitions d'émission du Sm^{3+} : de l'état excité ${}^4\text{G}_{5/2}$ vers les états inférieurs ${}^6\text{H}_{5/2}$ (557,8 nm), ${}^6\text{H}_{7/2}$ (593,4 nm), ${}^6\text{H}_{9/2}$ (641,0 nm) et ${}^6\text{H}_{11/2}$ (706,5 nm). Le pic noté avec * provient d'une impureté de l'ion Eu^{3+} .

Le spectre d'excitation du composé U-Gd-IV (Figure VI - 20d) montre une bande large avec un maximum à 281 nm et correspond à l'absorption du ligand, comme il a déjà été vu avec l'analogue à base de Sm. Le spectre d'émission possède également une seule bande culminant à 341 nm, attribuée à la fluorescence du ligand. Au-delà de 400 nm, il est possible d'observer une bande très large et faible qui pourrait provenir de la phosphorescence du ligand. Aucune luminescence de l'ion Gd^{3+} n'a pu être observée, car cet ion ne possède pas de niveau énergétique plus bas que le niveau triplet du ligand.

VI.1.5 Bilan de ce système U(IV)-Ln(III)-dpa

Cette étude dédiée à la synthèse de carboxylates mixtes $\text{U}^{\text{IV}}\text{-Ln}^{\text{III}}$ s'est révélée extrêmement complexe puisque des conditions de synthèses avec des stœchiométries de réactifs similaires ont conduit à la formation de seize composés différents, regroupés en six catégories. La plupart s'organise sous la forme d'unités moléculaires allant d'un à huit cations métalliques par motif. Un seul composé présente un mode de coordination monodimensionnelle avec une stricte alternance des atomes d'uranium et de lanthanide le long de la chaîne. Dans tous ces solides, l'uranium est complexé par trois ligands dipicolinates tridentates (*via* l'atome d'azote et deux atomes d'oxygène carboxyle). La coordination des atomes de lanthanide est plus variable car des coordinences 8 et 9 sont observées. Ces cations peuvent être stabilisés par des complexants dipicolinates tridentates, des atomes d'oxygène de type carboxyle (effectuant le lien avec l'uranium). Mais, dans la majorité des cas, ce sont des groupements aquo qui complètent la sphère de coordination. Les produits obtenus pour une synthèse donnée ne sont pas toujours redondants, ce qui n'a pas facilité les analyses de caractérisations de toute la série

de composés. Ceci a également mis en avant que les synthèses à température ambiante sont parfois compliquées à maîtriser. Les mesures de luminescence ont fourni des résultats propres aux lanthanides indiquant que l'uranium présent au sein de ces composés ne joue aucun rôle, comme attendu pour son état d'oxydation tétravalent.

En vue d'obtenir des composés plus hiérarchisés et pas seulement des assemblages moléculaires, des essais avec l'acide 2,3,5,6-pyrazine dicarboxylique ont été entrepris, mais n'ont pour le moment, pas permis d'obtenir de composé hétéro-métallique. En effet, ce ligand possédant deux fois le groupement tri-complexant du ligand H₂dpa semblait très approprié pour effectuer des connexions de type M-L-M'-L-M comme le montre la Figure VI - 21.

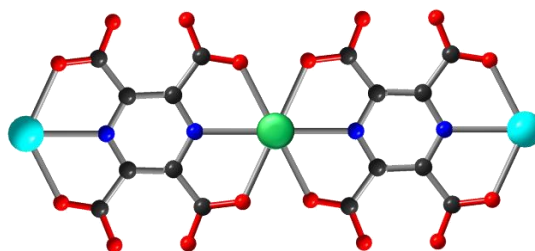


Figure VI - 21 : Modèle de liaison entre différents métaux (vert et bleu ciel) par le ligand 2,3,5,6-pyrazine dicarboxylate

VI.1.6 *Composé dipicolinate mixte U(VI)-Ln(III)*

Au cours de nos investigations sur la recherche de complexes de dipicolinates mixtes uranium(IV)-lanthanide(III), nous avons observé la formation d'un second type de polymère de coordination lorsque le mélange des réactifs est laissé sur des temps très longs (plusieurs semaines). On note alors la formation de cristallites jaune au sein de la solution, présentes dans les piluliers en verre fermés, qui reflètent l'apparition d'espèces oxydées d'uranium au degré VI. Ces cristaux ont été analysés par diffraction des rayons X et leur description structurale est présentée dans le paragraphe suivant. Le polymère de coordination de formule (UO₂)₅(dpa)₈(Ln)₂(H₂O)₁₂·10H₂O (noté U(VI)-Ln par la suite) a été observé à partir des mélanges des réactifs présentés dans le Tableau VI - 2 (paragraphe VI.1.1) pour les lanthanides Ln = Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er.

VI.1.6.1 *Description structurale*

Après plusieurs semaines de réaction, le composé (UO₂)₅(dpa)₈(Ln)₂(H₂O)₁₂·10H₂O cristallise sous la forme de grandes baguettes jaune pâle comme le montre les photos obtenues sur un microscope optique (Figure VI - 22). Ces cristaux apparaissent toujours après la

formation des complexes à base d'uranium tétravalent, en mélange avec ces derniers, et généralement en petite quantité limitant les analyses de caractérisation.

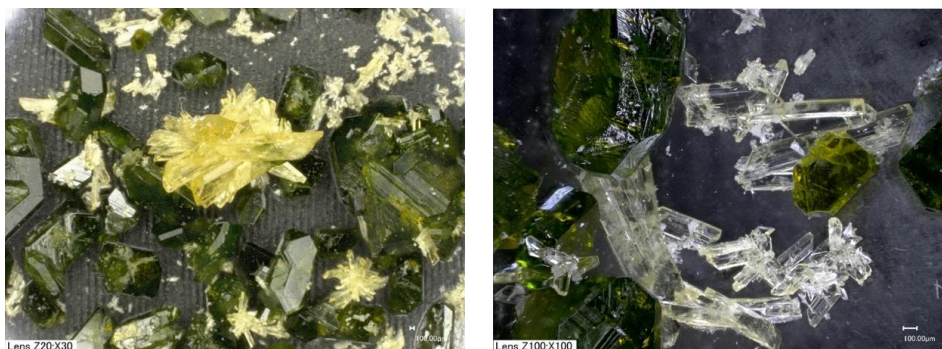


Figure VI - 22 : Photos obtenues au microscope optique d'un mélange U-Nd-IV (blocs verts) et U(VI)-Nd (baguettes jaunes et jaune pâle).

L'analyse de diffraction des rayons X sur monocristal a été réalisée à température ambiante sur un diffractomètre Bruker APEX2 DUO avec une micro source à base de molybdène ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Seul le composé à base de gadolinium a été pour le moment enregistré. Les données cristallographiques montrent un réseau triclinique (groupe d'espace $P-1$; $n^\circ 2$) avec les paramètres de maille suivants : $a = 8,6966(6) \text{ \AA}$, $b = 13,0542(9) \text{ \AA}$, $c = 19,4264(13) \text{ \AA}$, $\alpha = 88,293(4)^\circ$, $\beta = 88,655(3)^\circ$, $\gamma = 83,203(4)^\circ$; $V = 2188,5(3) \text{ \AA}^3$. Une recherche des paramètres de maille a été réalisée pour les composés incorporant d'autres lanthanides et a permis de mettre en évidence dans tous les cas, une maille similaire confirmant leur analogie.

Trois atomes d'uranium indépendants, ainsi qu'un atome de lanthanide, sont présents au sein de cette structure et leurs environnements sont illustrés sur la Figure VI - 23.

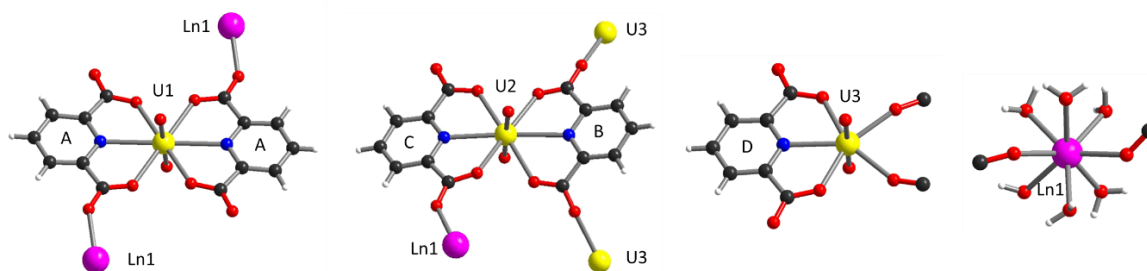


Figure VI - 23 : Représentation des environnements des différents cations présents au sein du composé $(\text{UO}_2)_5(\text{dpa})_8(\text{Ln})_2(\text{H}_2\text{O})_{12} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (de gauche à droite : U1, U2, U3 et Ln1).

Le premier atome d'uranium U1 se situe sur une position de Wyckoff 1b et est entouré de ses deux atomes d'oxygène O^{2-} , ainsi que deux molécules de dipicolinate tridentates cristallographiquement identiques (notés A). L'atome U2 présente le même environnement, mis à part que les deux ligands connectés sont indépendants (notés B et C). Ces deux atomes d'uranium présentent une coordination huit avec un polyèdre de type bipyramide hexagonale.

Le plan équatorial est occupé par deux atomes d'azote et quatre d'oxygène provenant des deux molécules complexantes. Dans le plan axial se trouvent les deux atomes d'oxygène *-yle* avec des distances U=O typiques comprises entre 1,747(2) et 1,774(3) Å et des angles de 180 et 178,13(12)° (U1 et U2 respectivement). Le dernier cation uranyle (U3) est quelque peu différent, car il possède une coordinence plus faible (7 au lieu de 8). Ceci provient du fait qu'une molécule de dipicolinate est remplacée par deux atomes d'oxygène carboxyle provenant du ligand de type B. Il en résulte alors la formation d'un polyèdre de type bipyramide pentagonale où les oxygènes *-yle* forment un angle de 178,15(14)° et les distances U=O sont de 1,753(3) et 1,761(3) Å. Pour ces trois atomes d'uranium, les distances U-N varient de 2,498(3) à 2,660(3) Å et les distances U-O_C sont comprises entre 2,335(3) et 2,504(3) Å. L'unique atome de lanthanide (Ln1) est huit fois coordonné (géométrie d'antiprisme à base carrée) grâce à la présence de six molécules d'eau (distance Gd-O = 2,379(3)-2,424(3) Å) et deux atomes d'oxygène issus de bras carboxylates appartenant aux ligands A et C (distances Gd-O_C = 2,357(2)-2,4048(2) Å).

Comme il est possible de le constater sur la Figure VI - 23 précédente, les ligands A et C adoptent le même mode de complexation : un bras est *anti* monodentate, tandis que le second est *syn-anti* bidentate reliant un centre lanthanide Ln1 et un centre uranium (U1 ou U2). Les deux fonctions carboxylates du ligand B complexent un atome U2 et un atome U3 de manière *anti-anti* bidentate. La dernière molécule dipicolinate D se lie uniquement au cation U3 par deux modes *anti* monodentate. Toutes les fonctions monodentates possèdent des distances C-O variant de 1,225(4) à 1,238(5) Å, signifiant qu'elles sont toutes déprotonées.

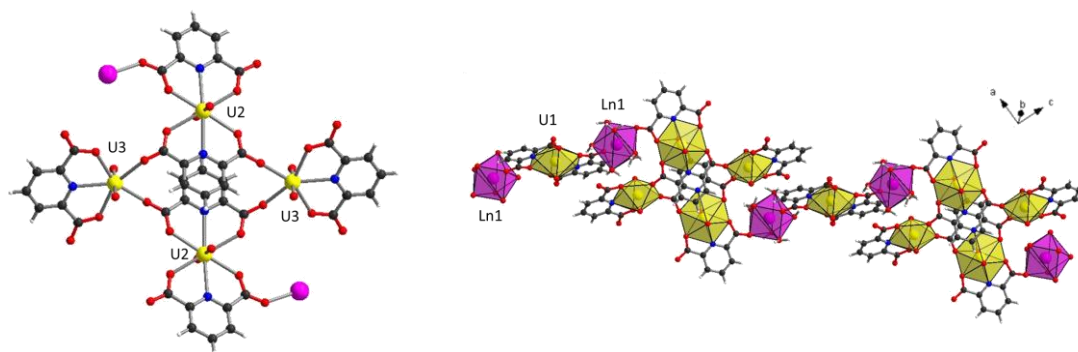


Figure VI - 24 : (gauche) Représentation de l'unité tétramérique; (droite) Représentation d'un ruban.

La structure de ce composé peut être décrite autour d'une unité tétramérique formée d'une alternance d'unités [U₂O₂(dpa)₂] et [U₃O₂(dpa)] comme le montre la Figure VI - 24. Deux atomes de lanthanide permettent de relier ce tétramère aux unités UO₂(dpa)₂ formées par l'atome U1. Il en résulte la formation de rubans infinis présentant un motif de type

$\{U_4\} \cdots Ln1 \cdots U1 \cdots Ln1 \cdots$. Une architecture relativement dense se forme dans laquelle ces rubans sont séparés par la présence de molécules d'eau libres, comme il est possible de le voir sur la Figure VI - 25.

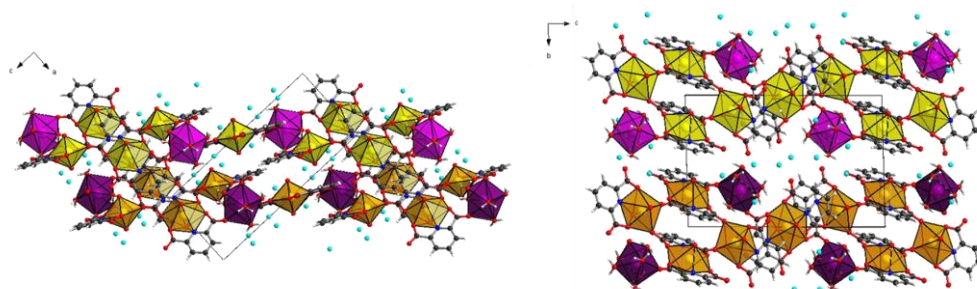


Figure VI - 25 : Représentation de deux rubans distincts et des molécules d'eau libres intercalées selon les directions [101] (gauche) et [011] (droite) dans le composé $(UO_2)_5(dpa)_8(Ln)_2(H_2O)_{12} \cdot 10H_2O$. Les atomes d'uranium sont en jaune et orange, les lanthanides en violet et violet foncé, les molécules d'eau libres en bleu clair.

VI.1.6.2 Etude de luminescence

Comme il a déjà été expliqué plus tôt, ce composé apparaît en mélange, après l'apparition des cristaux correspondant aux complexes à base d'uranium tétravalent, précédemment décrits. Pour réaliser les mesures de luminescence, nous avons dû procéder à un tri manuel des cristaux afin de sélectionner uniquement les composés souhaités. Ces mesures n'ont été pour le moment réalisées que sur les composés incorporant le cérium, le néodyme, l'euprimum et le terbium. Par manque de temps, aucune autre caractérisation n'a été effectuée au cours de ce travail de thèse.

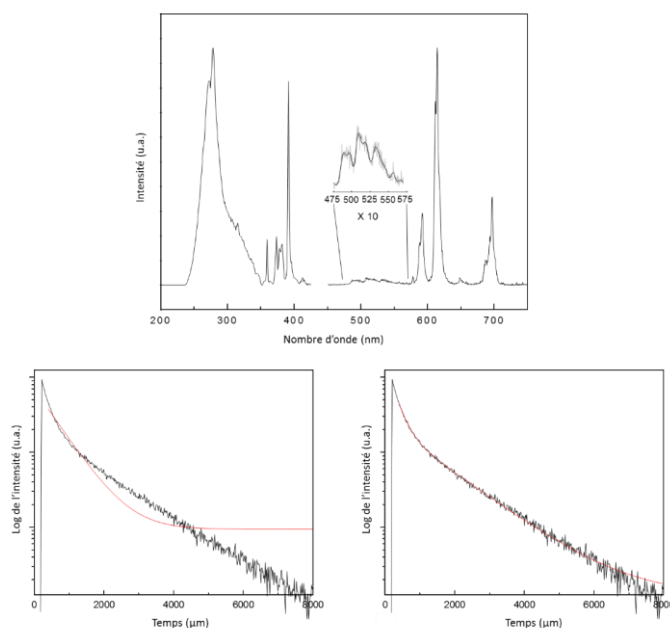


Figure VI - 26 : (haut) Spectre d'excitation (gauche, monitoré à 614,2 nm) et d'émission (droite, excité à 278 nm) du composé U(VI)-Eu. La partie zoomée entre 475 et 575 nm montre la faible émission de l'uranyle. Décroissance de luminescence du composé U(VI)-Eu décrite avec une simple (gauche) ou une double (droite) exponentielle.

A cause d'un grand nombre de molécules d'eau autour du cation de néodyme, aucun signal de luminescence n'a été observé au sein du composé U(VI)-Nd, comme cela avait été le cas avec les composés U(IV)-Nd. Concernant le composé U(VI)-Eu, les spectres d'excitation et d'émission (Figure VI - 26) présentent beaucoup plus de pics que ceux du composé U(IV)-Eu-IV.

Le spectre d'excitation présente une bande centrée à 278 nm. Celle-ci a déjà été attribuée à l'absorption $\pi^* \leftarrow \pi$ du ligand dipicolinate. Plusieurs pics plus fins appartenant à l'euprium (4f-4f) sont également observables, dont le premier à 358,9 nm est dû à la transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_0$. On remarque ensuite plusieurs pics moins intenses entre 370 et 382 nm correspondant aux transitions des états 7F_0 et 7F_1 vers les états excités 5G_4 , 5G_6 et 5L_7 . Le dernier pic, le plus intense, se situe à 391,1 nm et correspond à la transition $^5L_6 \rightarrow ^7F_0$. Des pics 4f-4f sont visibles à côté de la bande du ligand signifiant que l'effet d'antenne est moins efficace dans ce composé que dans le composé U(IV)-Eu-IV.

Le spectre d'émission est quant à lui bien comparable à celui du composé à base d'uranium tétravalent (Figure VI - 18). On retrouve les transitions typiques $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-4$) situées à 577,6, 591,6, 614,2, 648,1 et 696,3 nm respectivement. Comme pour le composé U(IV)-Eu-IV, il est possible de calculer et de mesurer le rendement quantique intrinsèque et les durées de vie. Tous les paramètres photophysiques sont reportés dans le Tableau VI - 5.

Tableau VI - 5 : Données de luminescence du composé U(VI)-Eu.

R	τ_{obs} (ms)	τ_{rad} (ms)	k_r (s ⁻¹)	k_{nr} (s ⁻¹)	Q_{Ln} (%)
3.53	0,37 ± 0,01	3,23	309,4	2384,6	11,5

Le spectre d'émission contient également des signaux très peu intenses entre 475 et 575 nm. Cette zone a été agrandie sur la Figure VI - 26 afin de les présenter. Il s'agit probablement d'une émission résiduelle de l'uranyle puisque ces pics apparaissent dans la gamme de longueur d'onde typique de ce cation⁵¹.

Les spectres d'émission et d'excitation du composé U(VI)-Ce ne nous ont pas donné beaucoup d'information. En effet, une seule double bande dans le spectre d'excitation et une bande large dans le spectre d'émission sont observables. Ces bandes sont caractéristiques des transitions entre les niveaux 4f et 5d de l'ion Ce³⁺. Contrairement au composé à base d'euprium, aucune transition du cation uranyle n'a été observée.

Le spectre d'excitation du composé U(VI)-Tb est caractérisé par une bande large vers les petites longueurs d'onde (entre 250 et 335 nm), correspondant à l'absorption du ligand, mais

aussi par une série de petits pics entre 335 et 440 nm. Ces signaux proviennent sûrement d'une combinaison des absorptions du terbium et de l'uranyle. Cependant, les bandes entre 400 et 475 nm sont probablement dues au cation uranyle, puisque le terbium ne possède pas d'absorption dans cette région. Il est à noter que le xénon (lampe utilisée) peut interférer vers ces longueurs d'onde. Le spectre d'émission présente de nombreux pics caractéristiques de l'émission de l'ion uranyle, même si certains peuvent se superposer avec ceux de l'émission du Tb^{3+} . Les pics d'émission à 542, 583 et 619 nm notés avec le signe * sont attribués au terbium et correspondent aux transitions $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ et $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$.

Les spectres d'excitation et d'émission sont dominés par les transitions de l'uranyle indiquant que le niveau d'électroluminescence de l'ion uranyle est probablement juste en dessous de celui de l'ion terbium. Ceci permet un mécanisme de rétro-transfert, mais canalise la plus grande partie de l'énergie vers l'ion uranyle.

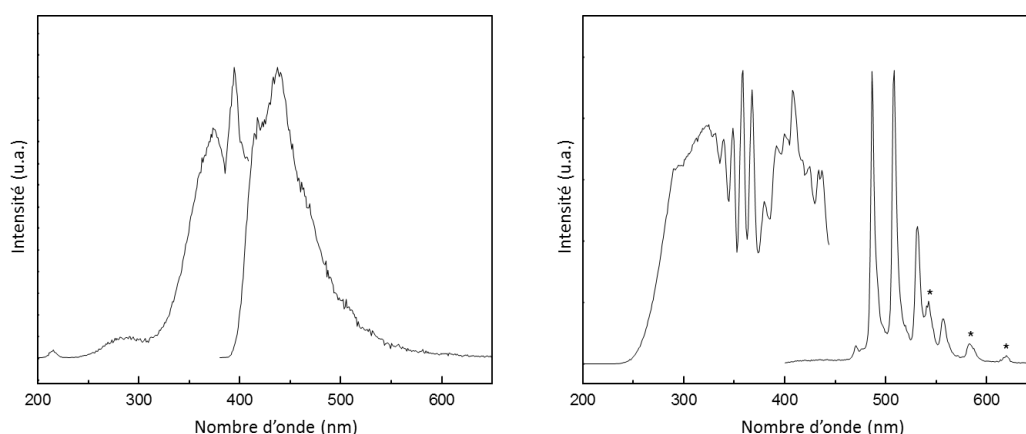


Figure VI - 27 : Spectre d'excitation et d'émissions des composés U(VI)-Ce (gauche) et U(VI)-Tb (droite).

VI.1.7 Dipicolinates d'actinides tétravalents ($An = Th, U$)

Lors des différentes synthèses réalisées pour l'étude précédente, le composé $U(dpa)_2(H_2O)_2 \cdot 4H_2O$ uniquement à base d'uranium et d'acide dipicolinique apparaissait parfois en mélange avec d'autres composés mixtes U-Ln. Des synthèses en l'absence de lanthanide ont alors été entreprises afin de caractériser au mieux ce composé. Concernant le thorium, les essais réalisés en l'absence de lanthanide ont conduit à la formation d'un composé différent, $Th(dpa)_2(H_2O)_2$. Contrairement au système à base d'uranium, l'ajout d'un lanthanide n'a pas conduit à la formation de complexes mixtes de type Th-Ln-dpa. Cette partie a pour but de présenter ces complexes d'actinide et de dipicolinate, ainsi que leurs caractérisations.

VI.1.7.1 Préparation et description du composé $U(dpa)_2(H_2O)_2 \cdot 4H_2O$

La phase $U(dpa)_2(H_2O)_2 \cdot 4H_2O$ a été observée plusieurs fois lors de différentes synthèses et est toujours en mélange avec des phases mixtes U-Ln-dpa et/ou également de l'acide dipicolinique. Il a été remarqué que ce composé apparaît lorsque le mélange initial est laissé à température ambiante sans effectuer de traitement thermique préalable à 130°C, comme il est décrit dans les synthèses précédentes. Les cristaux de ce composé sont relativement petits ($< 50 \mu m$), mais sont facilement reconnaissables par leur couleur vert pâle, alors que les composés de type U-Ln-dpa possèdent une couleur verte plus prononcée. La Figure VI - 28 montre le composé $U(dpa)_2(H_2O)_2 \cdot 4H_2O$ en mélange avec des composés mixte U-Ln ou avec du ligand cristallisé. En vue d'obtenir uniquement cette phase, un essai sans ajout de lanthanide a été réalisé. Un mélange contenant 50 mg (0,13 mmol) d' UCl_4 , 90 mg (0,54 mmol) d'acide dipicolinique et 5 mL (278 mmol) d'eau est placé dans un tube en verre de 20 mL et fermé avec un bouchon à vis. Après un traitement thermique de 1h à 130°C, la solution verte résultante est laissée à température ambiante pour permettre la cristallisation. Cet essai n'a pas conduit au composé $U(dpa)_2(H_2O)_2 \cdot 4H_2O$ attendu, empêchant d'effectuer des analyses de caractérisation autres que la diffraction.

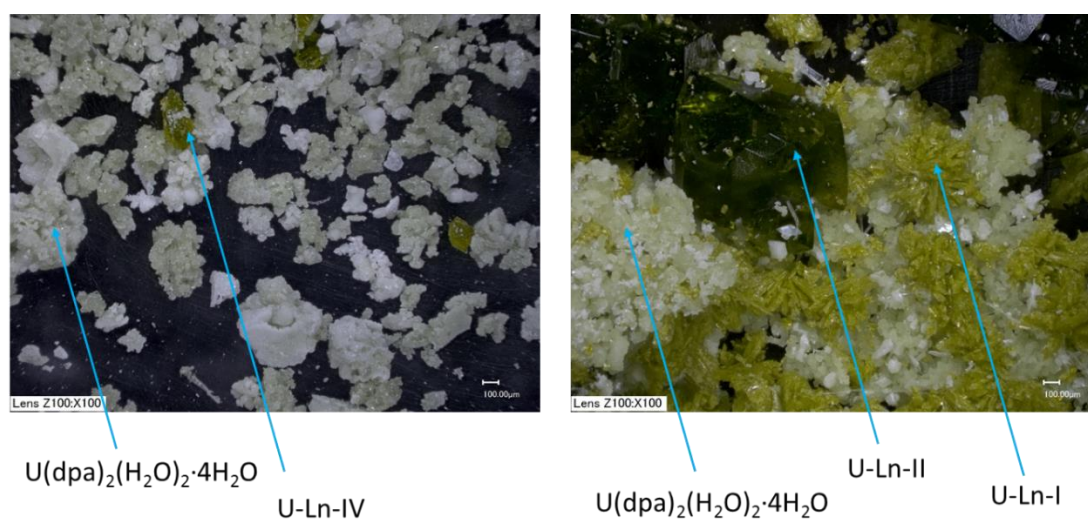


Figure VI - 28 : Images obtenues au microscope optique montrant la différence de couleur entre les composés $U(dpa)_2(H_2O)_2 \cdot 4H_2O$ (vert très clair), U-Ln-I (vert-jaune), U-Ln-II (vert foncé). Les blocs blancs correspondent au ligand qui a recristallisé.

Les analyses de diffraction des rayons-X sur monocristal révèlent un réseau cristallin monoclinique et un groupe d'espace $P2_1/c$ (n°14). Les paramètres de maille sont les suivants : $a = 13,8847(11) \text{ \AA}$, $b = 11,1134(9) \text{ \AA}$, $c = 12,809(1) \text{ \AA}$, $\beta = 103,042(4)^\circ$ et $V = 1925,5(3) \text{ \AA}^3$.

Le composé $U(dpa)_2(H_2O)_2 \cdot 4H_2O$ s'organise autour d'un seul atome d'uranium. Alors qu'au sein des composés mixtes, l'uranium était toujours entouré de trois molécules dipicolinates tris-chélatantes, ici seuls deux ligands organiques complexent le cation

métallique. La sphère de coordination de l'uranium est assurée par la présence de deux groupements aquo, mais également par un atome issu d'un bras carboxylate. En effet, sur les deux ligands distincts, l'un agit *via* deux fonctions monodentates tandis que l'autre possède un groupement monodentate et un second bidentate pontant deux atomes d'uranium voisins. Cette dernière fonction permet de relier les centres métalliques entre eux, générant ainsi une chaîne organique-inorganique se développant selon l'axe *c*. L'unique atome d'uranium en coordinence 9 possède des distances U-N comprises entre 2,511(12) et 2,538(12) Å. Les longueurs des liaisons U-O_C varient de 2,364(11) à 2,478(9) Å et les liaisons U-O_{aquo} sont de 2,426(10) et 2,463(13) Å.

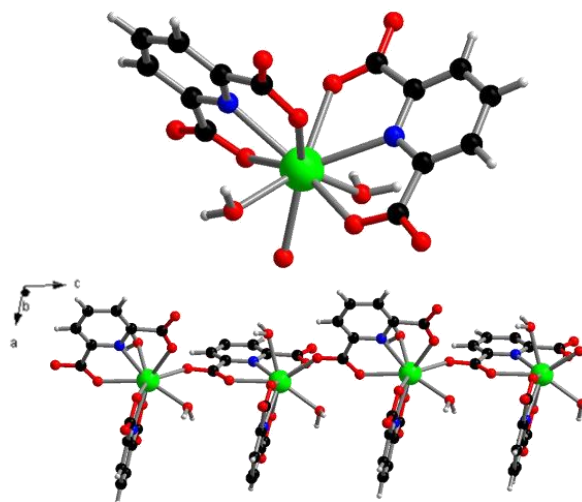


Figure VI - 29 : Environnement de l'atome d'uranium (haut) et représentation d'une chaîne évoluant selon l'axe *c*.

Des interactions faibles de type π - π (Van der Waals) sont observées entre ces chaînes avec des distances C-C proches de 3,5 Å. Quatre molécules d'eau distinctes participent à la cohésion de cette structure comme le montre la Figure VI - 30.

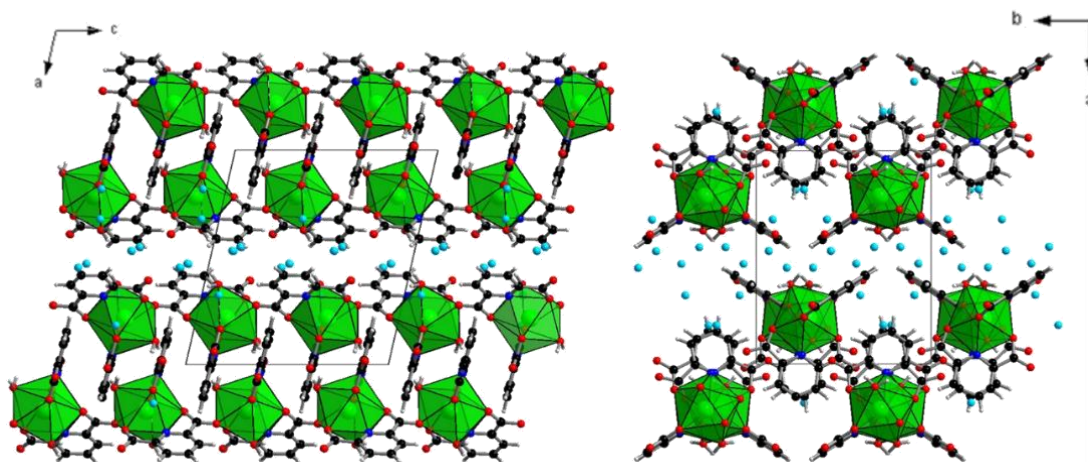


Figure VI - 30 : Représentation du composé $U(dpa)_2(H_2O)_2 \cdot 4H_2O$ selon les directions [101] (gauche) et [110] (droite). Les molécules d'eau libres sont représentées en bleu ciel.

VI.1.7.2 Préparation et description du composé $\text{Th}(\text{dpa})_2(\text{H}_2\text{O})_4$

De la même manière qu'avec l'uranium, les premiers cristaux de ce composé ont été obtenus en essayant de synthétiser un complexe mixte de thorium et de lanthanide stabilisé par l'acide dipicolinique. Cependant, ces essais ont montré que le composé $\text{Th}(\text{dpa})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ d'une part, et le composé $\text{Ln}(\text{dpa})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ^{52,53} d'autre part, cristallisent séparément sans formation de complexe hétéro-métallique. La synthèse suivante permet d'obtenir le composé $\text{Th}(\text{dpa})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ au sein d'une phase pure : 50 mg (0,087 mol) de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 90 mg (0,54 mmol) d'acide dipicolinique et 5 mL (278 mmol) d'eau sont placés dans un pilulier de 20 mL et fermé avec un bouchon à vis puis chauffé à 130°C pendant une heure. La solution incolore obtenue est laissée pendant plusieurs jours à température ambiante. Les cristaux incolores ainsi formés sont ensuite filtrés et analysés.

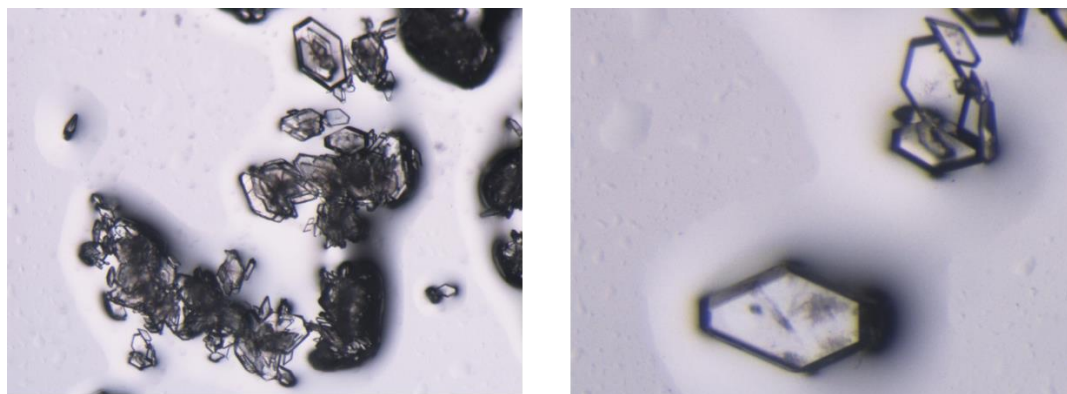


Figure VI - 31 : Photos obtenues à la loupe binoculaire du composé $\text{Th}(\text{dpa})_2(\text{H}_2\text{O})_4$.

Le composé $\text{Th}(\text{dpa})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ cristallise dans un système orthorhombique avec un groupe d'espace $Pbca$ (n° 61). Les paramètres de maille sont les suivants : $a = 6,4077(6) \text{ \AA}$, $b = 12,1860(11) \text{ \AA}$, $c = 43,280(4) \text{ \AA}$ et $V = 3379,5(5) \text{ \AA}^3$.

Un seul atome de thorium est présent au sein de cette structure et possède une coordination 10. Il est entouré de deux molécules dipicolinates tridentates et de quatre groupements aquo. Les distances des liaisons Th-N sont comprises entre 2,619(5) et 2,625(5) Å, les distances Th-O_C entre 2,391(4) et 2,472(3) Å, tandis que les distances Th-O_{aquo} sont légèrement plus longues et varient entre 2,511(3) et 2,607(3) Å. Il en résulte une géométrie d'antiprisme à base carrée bicappée où l'antiprisme est formé par les atomes d'oxygène, tandis que les atomes d'azote viennent coiffer ce polyèdre avec un angle N-Th-N de 176,33(13)°.

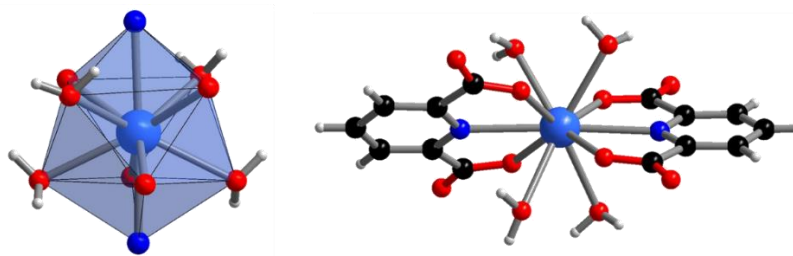


Figure VI - 32 : Représentation de l'environnement de l'atome de thorium (gauche) et de l'unité $\text{Th}(\text{dpa})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ (droite).

Les deux molécules de ligands présentes au sein de la structure sont indépendantes et leurs deux fonctions carboxylates complexent le centre métallique *via* un mode de connexion *anti* monodentate. La seconde liaison C-O libre est dans tous les cas déprotonée, avec des distances courtes variant entre 1,227(6) et 1,239(6) Å. Cet état de déprotonation associé à l'attribution de molécules d'eau, confirme l'électronéutralité du composé.

Ces unités $\text{Th}(\text{dpa})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ ne sont pas reliées entre elles (dimension 0D), mais des interactions faibles sont observées entre les cycles pyridiniques (distances $\text{C}\cdots\text{C} = 3,213(8)$ Å). Il est à noter que contrairement à tous les composés présentés précédemment à base d'uranium et de dipicolinate, celui-ci ne contient aucune molécule d'eau libre au sein de la structure.

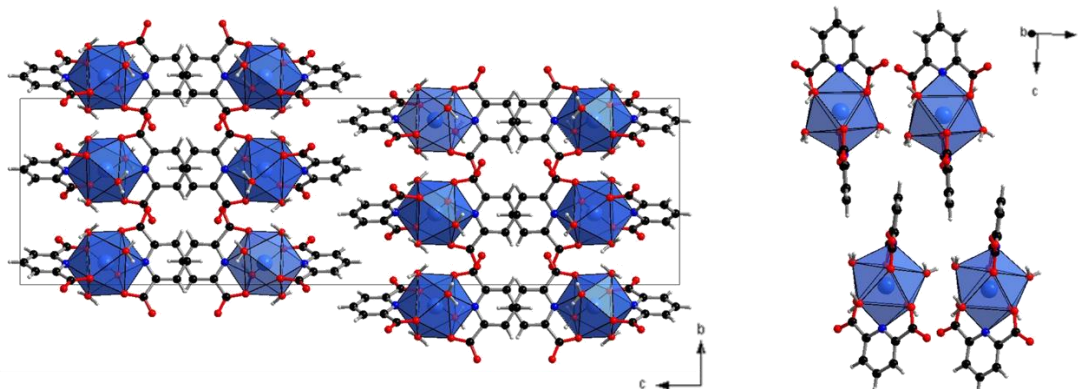


Figure VI - 33 : Représentation du composé $\text{Th}(\text{dpa})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ au sein d'une maille (gauche) et présentant les interactions faibles entre les groupements pyridines (droite).:

Il est intéressant de souligner que le composé découvert par Degetto *et al.* en 1978⁵⁴ présente un environnement identique pour le thorium. En effet, on retrouve bien les deux molécules de dipicolinate ainsi que les quatre molécules d'eau liées à l'atome de thorium et qui s'organisent de la même manière afin de former un antiprisme à base carrée, *via* les atomes d'oxygènes, cappé par les deux atomes d'azotes. Les distances interatomiques ainsi que les angles sont similaires dans les deux composés. L'article décrivant ce composé ne présente pas l'organisation de ces entités 0D les unes par rapport aux autres. De plus, le fichier CIF de cette structure n'est étrangement pas répertorié dans la base CCDC, ce qui ne nous a pas permis de comparer ces deux composés. La seule distinction majeure réside dans le fait que les paramètres

de mailles différent. En effet, nous avons trouvé un système orthorhombique, alors que le composé de Degetto *et al.* cristallise dans une maille monoclinique. Cette observation laisse à penser que ce complexe moléculaire existe dans deux polytypes avec deux systèmes cristallins différents. La différence de cristallisation pourrait venir du fait que nous avons chauffé notre mélange réactionnel alors que la synthèse de Degetto *et al.* a été réalisée à température ambiante.

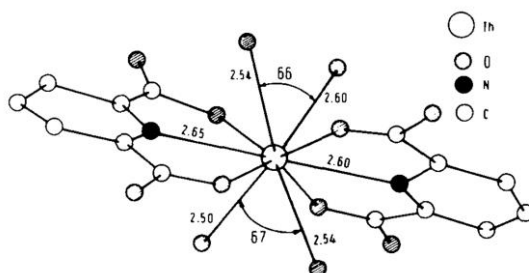


Figure VI - 34 : Représentation dans le plan (ac) du composé $\text{Th}(\text{dpa})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ obtenu par Degetto et al. ⁵⁴

VI.2 Composés mixtes uranium-métaux de transition

La partie précédente a permis de montrer la capacité de l'acide dipicolinique à complexer divers métaux de type lanthanide et/ou actinide. La présence de groupements O- et N- donneurs sur une seule molécule de ligand permet des modes de connexions très variés, en s'adaptant bien aux coordinences élevées imposées par les éléments 4f et 5f. Ceci avait déjà été montré lors d'étude sur le thorium avec des dérivés mono- ou polycarboxyliques de pyridine et pyrazine⁵⁵. Dans l'optique d'enrichir nos connaissances sur de tels complexes avec l'uranium seul ou en présence de divers centres métalliques, plusieurs de ces dérivés ont été testés avec différents solvants dont l'eau et le DMF.

L'utilisation de l'acide quinolinique (acide 2,3-pyridine dicarboxylique, noté H_2quin) n'a dans un premier temps donné aucun résultat intéressant lors du mélange d'une source UCl_4 , avec un chlorure de métal de transition (Mn, Fe, Co, Ni, Cu Zn) dans le solvant DMF. En effet, tous les essais réalisés n'ont mené généralement qu'à la dissolution des réactifs. Par exemple, nous avons préparé en boîte à gants sous atmosphère inerte (Ar) un mélange de 25 mg (0,065 mmol) de UCl_4 , 9 mg (0,071 mmol) de MnCl_2 et 23 mg (1,3 mmol) d'acide quinolinique dans 1 mL (13 mmol) de DMF. Le mélange est placé dans un pilulier en verre de 2 mL, fermé par un bouchon à vis, puis est chauffé à 120°C pendant 24h. Ce protocole a conduit à une dissolution totale des réactifs avec la formation d'une solution brune, laissée dans le pilulier en verre à température ambiante. Ce n'est qu'un an plus tard et de façon inattendue, que nous

avons découvert que des cristaux bruns s'étaient formés sur les parois du pilulier et semblaient appartenir à une phase unique.

La résolution structurale de ce composé (noté U-Mn-Nic) a permis de révéler que les cations d'uranium, mais également de manganèse étaient présents au sein de ce produit. Ce résultat intéressant nous a donc poussés à obtenir de nouveau ce composé de manière contrôlée et plus rapidement. Pour cela, une synthèse identique a été réalisée mais en étudiant l'évolution de la solution dans le temps. Ceci nous a permis d'observer les premiers cristaux apparaître après environ huit mois à température ambiante, prouvant la reproductibilité de cette phase. En vue d'obtenir ces cristaux plus rapidement, la solution contenue dans le pilulier en verre, et obtenue après le traitement thermique à 120°C est placée dans une étuve à 50°C. Cette méthode permet la cristallisation du composé U-Mn-Nic en un mois environ. Cependant, comme le montre les images MEB, le fait d'accélérer la réaction défavorise la formation de monocristaux bien définis. En effet, ce composé cristallise sous la forme de très fines plaquettes pseudo-carrées et lorsque la température de synthèse augmente, ces plaquettes semblent croître principalement les unes sur les autres.

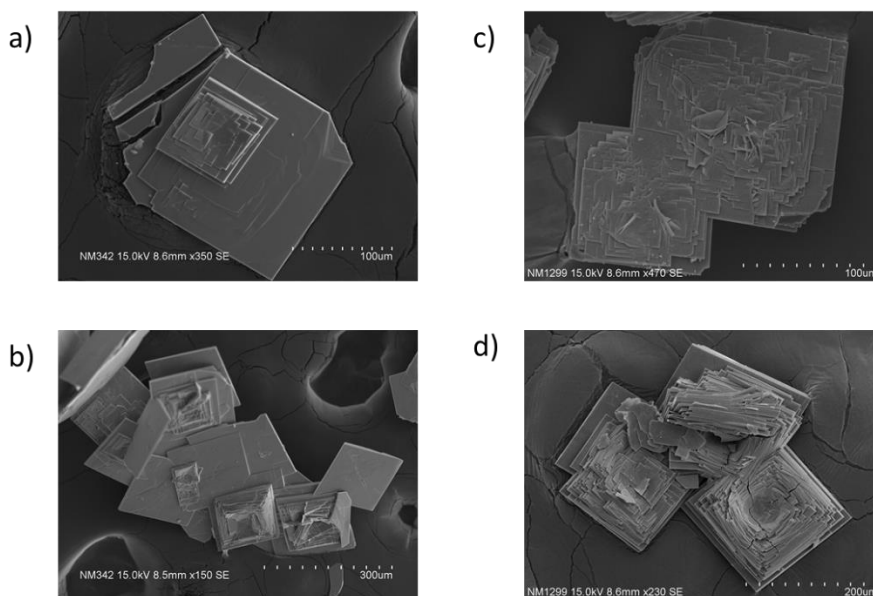


Figure VI - 35 : Images MEB du composé mixte U-Mn-Nic. (a et b) Cristallisation à température ambiante ; (c et d) Cristallisation à 50°C.

Par la suite, d'autres métaux divalents (Fe, Co, Ni, Cu et Zn) ont été testés mais seule une synthèse avec le fer(II) a permis l'obtention de cristaux. Pour cela, 25 mg (0,065 mmol) de UCl_4 , 9 mg (0,071 mmol) de FeCl_2 , 23 mg (1,3 mmol) d'acide quinolinique et 1 mL (13 mmol) de DMF ont été placés dans un tube en verre de 2 mL, fermé par un bouchon à vis. Le tube est ensuite sorti de la boîte à gants pour être placé dans une étuve à 120°C. Après 24h, le pilulier est placé à 50°C, ce qui a permis l'obtention de cristaux après 3 mois de traitement thermique.

Seule une analyse de diffraction des rayons-X sur monocristal a été réalisée. Celle-ci révèle des paramètres de maille très similaires au composé U-Mn-Nic, mais la résolution structurale reste pour le moment imprécise à cause de la très mauvaise qualité des cristaux. La suite du chapitre portera donc uniquement sur le composé U-Mn-nic.

VI.2.1 Description structurale du composé U-Mn-Nic

L'analyse de ces plaquettes pseudo-carrées, relatives au composé U-Mn-Nic, a été réalisée sur un diffractomètre monocristal de type Bruker APEX2 DUO à 300 K. Les données cristallographiques révèlent que le composé cristallise dans une maille monoclinique $C2/c$ (n° 15) avec les paramètres suivants : $a = 38,333(5) \text{ \AA}$; $b = 17,355(2) \text{ \AA}$; $c = 18,670(2) \text{ \AA}$; $\beta = 104,648(5)^\circ$ et $V = 12016,88(20) \text{ \AA}^3$.

La forme et la qualité de ces cristaux n'ont pas permis de réaliser une collecte optimale. En effet, comme il est possible de constater sur la Figure VI - 36, montrant un plan de collecte de taches de diffraction, il n'y a quasiment plus aucune tache de diffraction au-delà de $0,9 \text{ \AA}$. Le modèle structural de ce composé a cependant été affiné au mieux malgré une valeur de R_{int} de 12,17%, mais quelques problèmes persistent pour l'affinement des données. Le modèle présenté converge vers une valeur de $R1 = 5,22 \%$.

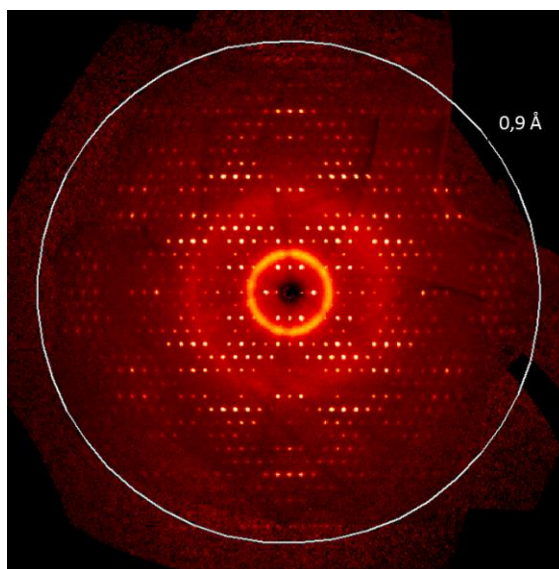


Figure VI - 36 : Image de précession (hk0)

La résolution structurale de ce composé amène à la formule générale : $(U_6O_4(OH)_4)(nic)_{12}Mn_2(form)(H_2O)_4Cl_2 \cdot 4H_2O$ (nic = nicotinate ; form = formate). Les groupements nicotines présents dans cette structure proviennent de la dégradation partielle du ligand initial (acide quinolinique). Ce composé s'arrange autour d'une unité hexanucléaire,

similaire à celle observée dans la série des solides du type MOF UiO-n (chapitre IV) et est formée de trois atomes d'uranium distincts et de ponts μ_3 -oxo et μ_3 -hydroxo. Un des centres métalliques (U3) est en coordinence huit : il est lié à quatre atomes d'oxygène (oxo et/ou hydroxo), ainsi qu'à quatre atomes d'oxygène carboxyle. Les deux autres (U1 et U2) possèdent la même coordination que l'atome précédent mais un atome d'azote issu du groupement pyridine est également présent, ce qui leur confère une géométrie d'antiprisme à base carrée monocapé (coordinence 9). Il n'a toujours pas été possible de distinguer les groupements oxo et hydroxo au sein de l'assemblage $[U_6O_8]$. Sur quatre des positions de ces oxygènes μ_3 , nous avons réussi à placer à chaque fois deux atomes d'oxygène (chacun à un taux d'occupation 0,5) reflétant le caractère oxo (distances courtes $U-O_{\text{oxo}} = 2,07(2)\text{-}2,331(19) \text{ \AA}$) ou hydroxo (distances longues $U-O_{\text{hydroxo}} = 2,46(3)\text{-}2,50(2) \text{ \AA}$). Concernant les quatre atomes d'oxygène restant, ils ont été placés sur une position moyenne (distance $U-O = 2,302(13)\text{-}2,374(16) \text{ \AA}$) et présentent une anisotropie très allongée, perpendiculairement à la liaison An-O, indiquant le désordre oxo/hydroxo. Les distances $U-O_C$ sont comprises entre $2,372(12)$ et $2,493(12) \text{ \AA}$ et les distances $U-N$ sont de $2,755(12)$ et $2,872(13) \text{ \AA}$.

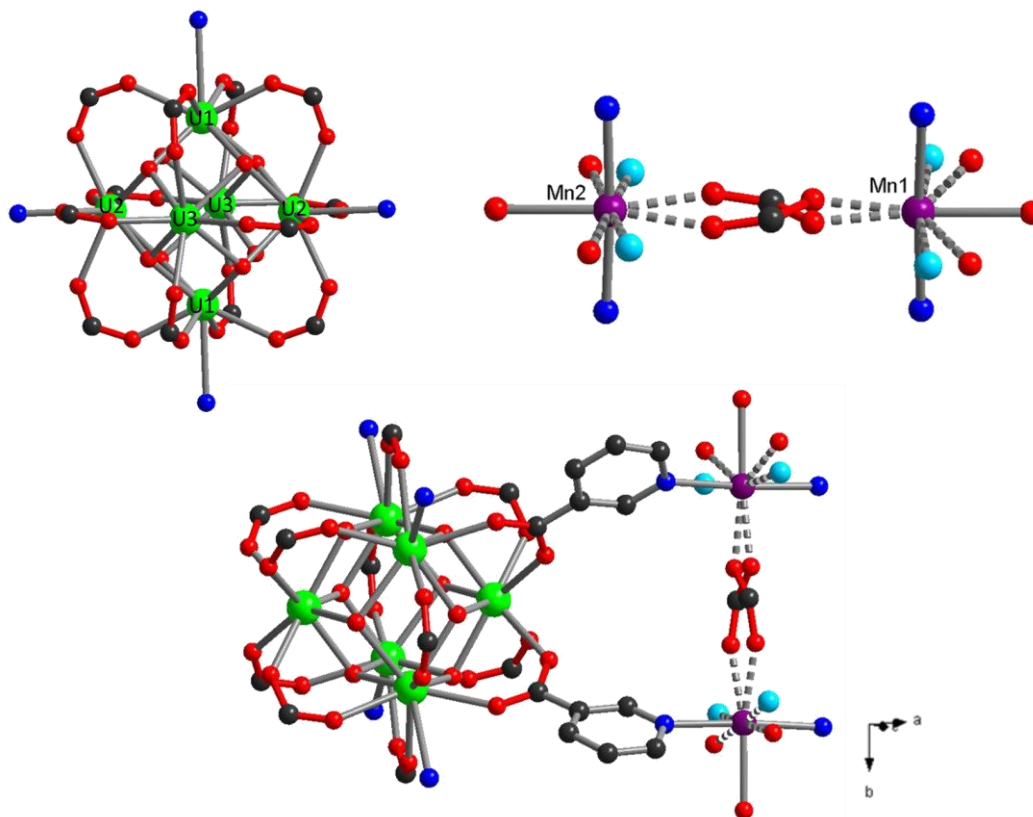


Figure VI - 37 : Représentation de l'unité hexamérique d'uranium (gauche), du dimère de manganèse présentant des espèces désordonnées (droite) et de la liaison entre ces deux unités (bas) dans le composé U-Mn-Nic. Les atomes d'U sont en verts, ceux de Mn en violet, Cl en bleu ciel, N en bleu, O en rouge et C en noir.

Il existe également deux atomes distincts de manganèse au sein de cette structure (Mn1 et Mn2). Ces deux cations sont sur des positions particulières (4e). Leur environnement est assez difficile à décrire puisqu'ils sont principalement liés à des espèces fortement agitées. La qualité des données cristallographiques ne nous permet pas de conclure correctement sur leur nature et leur occupation. Cependant, il est possible d'affirmer que ces deux cations sont six fois coordonnés (bipyramide à base carrée). Deux atomes d'azote provenant des molécules de ligands sont dans le plan axial (distances Mn-N = 2,28(2)-2,343(19) Å), tandis que le plan équatorial est occupé par trois groupements aquo et/ou chloro (distances Mn-O_{aquo} = 2,27(3)-2,39(4) Å ; distances Mn-Cl = 2,437(16)-2,59(2) Å) et un oxygène provenant d'un groupement formiate (distances Mn-O_C = 2,22(3)-2,25(3) Å). Au total, une molécule d'eau à taux plein a été placée, et un désordre est observé pour la seconde molécule d'eau et l'atome de chlore. Le formiate est également désordonné et effectue la liaison entre ces deux cations manganèse formant une unité organique-inorganique dinucléaire.

La présence de ce ligand monocarboxylate peut provenir de la décomposition du solvant DMF⁵⁶, mais également de la perte d'une fonction carboxylate du ligand. Ceci avait déjà été observé lors de l'utilisation de l'acide 2,3-pyrazinedicarboxylique en présence de sels de cuivre et de thorium⁵⁷. Cette dernière hypothèse semble la plus probable dans notre cas, car les molécules de ligand présentes au sein du composé sont des groupements nicotinates (3-pyridine carboxylate), alors que l'acide 2,3-pyridine dicarboxylique (quinolinique) avait été employé.

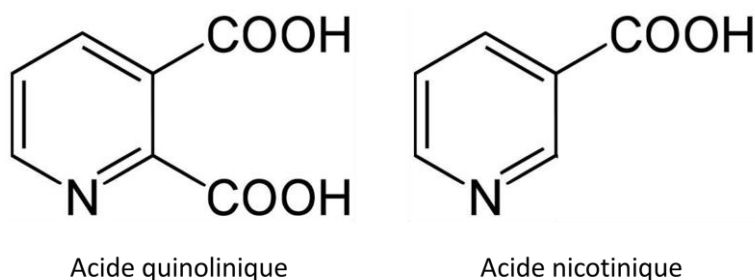


Figure VI - 38 : Illustrations des acides 2,3-pyridine di-carboxylique (ou quinolinique) et 3-pyridine carboxylique (ou nicotinique).

La formation de briques polynucléaires est généralement favorisée par la présence d'une petite quantité d'eau dans un solvant organique⁵⁸, mais nous observons quand même l'entité hexanucléaire malgré l'absence d'eau dans le mélange réactionnel initial. Nous pouvons supposer qu'au cours du temps, une recombinaison d'acides s'effectue en formant un anhydride ainsi que de l'eau selon la réaction Equ. VI- 5. Cette dernière pouvant s'effectuer avec les divers

acides présents dans le milieu (acides quinolinique, nicotinique et formique). Aucune étude n'a été entreprise afin de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse.

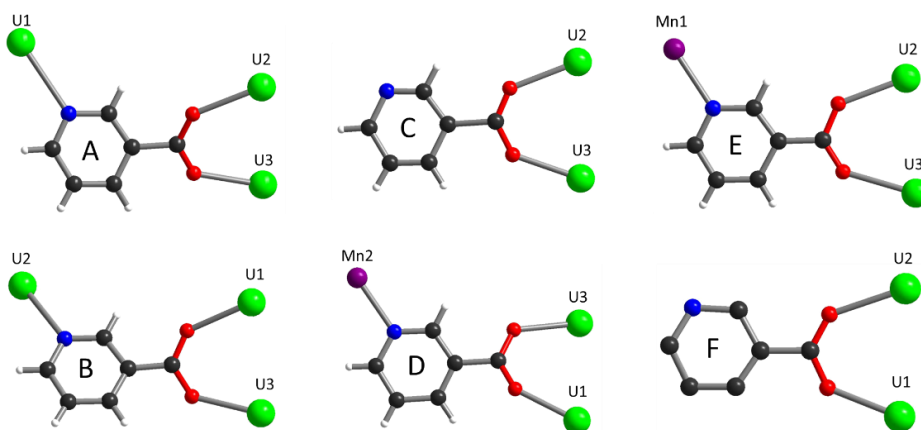
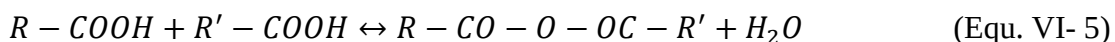


Figure VI - 39 : Représentation des différents modes de connexion de chaque ligand nicotinate

Au total, six ligands nicotinates distincts sont observés (Figure VI - 39). Les ligands notés A et B sont liés à trois atomes d'uranium *via* un mode de connexion *syn-syn* bidentate pontant et grâce à l'atome d'azote. Les ligands D et E relient deux atomes d'uranium *via* le groupement carboxylate (mode de connexion *syn-syn* bidentate pontant), tandis que l'atome d'azote est relié à un atome de manganèse. Finalement, les ligands C et F ne sont liés qu'à deux cations métalliques d'uranium, grâce au bras carboxylate bidentate. Ces ligands et ces modes de connexion différents permettent de relier les briques hexanucléaires entre elles, formant ainsi des feuillet. Les ligands D et F effectuent les connexions entre les cations d'uranium et de manganèse générant un réseau tridimensionnel avec une alternance de ces cations selon l'axe *a*.

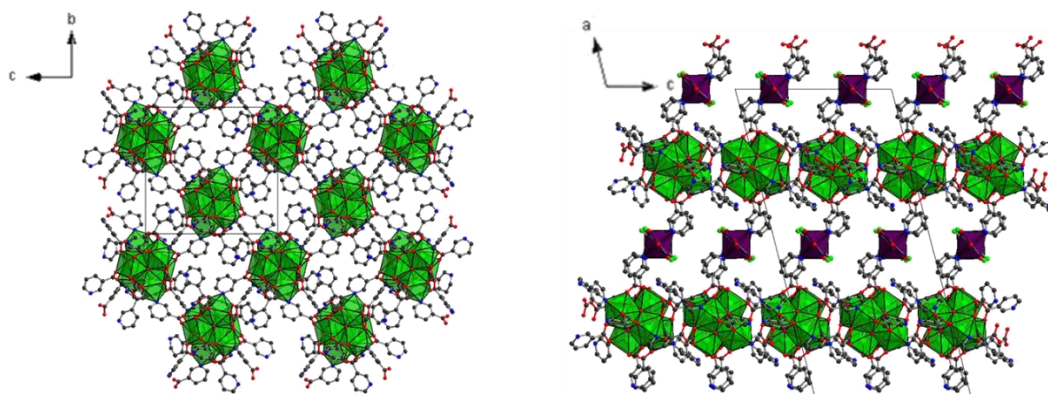


Figure VI - 40 : Représentation d'un feuillet d'uranium (gauche) et du réseau 3D (droite) dans le composé U-Mn-Nic.

La formule $(U_6O_4(OH)_4)(nic)_{12}Mn_2(form)(H_2O)_4Cl_2 \cdot 4H_2O$ présentée plus haut est donnée à titre indicatif. En effet, nous ne sommes pas sûrs de la présence et du nombre d'atome de chlore entourant les atomes de manganèse. De plus, considérant l'uranium au degré d'oxydation IV et le manganèse au degré II, le complexe $U_6O_4(OH)_4(nic)_{12}Mn_2(form)(H_2O)_4Cl_2$ possède une charge positive en excès. Afin d'équilibrer le système, il est possible qu'une molécule d'eau soit substituée par un atome de chlore.

VI.2.2 Caractérisation du composé

Nous avons réalisé une analyse thermogravimétrique sous air du composé $(U_6O_4(OH)_4)(nic)_{12}Mn_2(form)(H_2O)_4Cl_2 \cdot 4H_2O$ afin de déterminer plus précisément sa formule. Comme le montre la Figure VI - 41a, plusieurs pertes de masse sont observées. L'allure de la courbe ne correspond pas au schéma classique attendu où les pertes sont dues au départ du solvant dans un premier temps, puis à la dégradation des espèces organiques avant de former l'oxyde final. Pour attribuer ces différentes pertes, nous avons également réalisé une analyse infrarouge de notre composé (Figure VI - 41b), ainsi qu'une analyse sous air de diffraction des rayons-X en température (Figure VI - 41c).

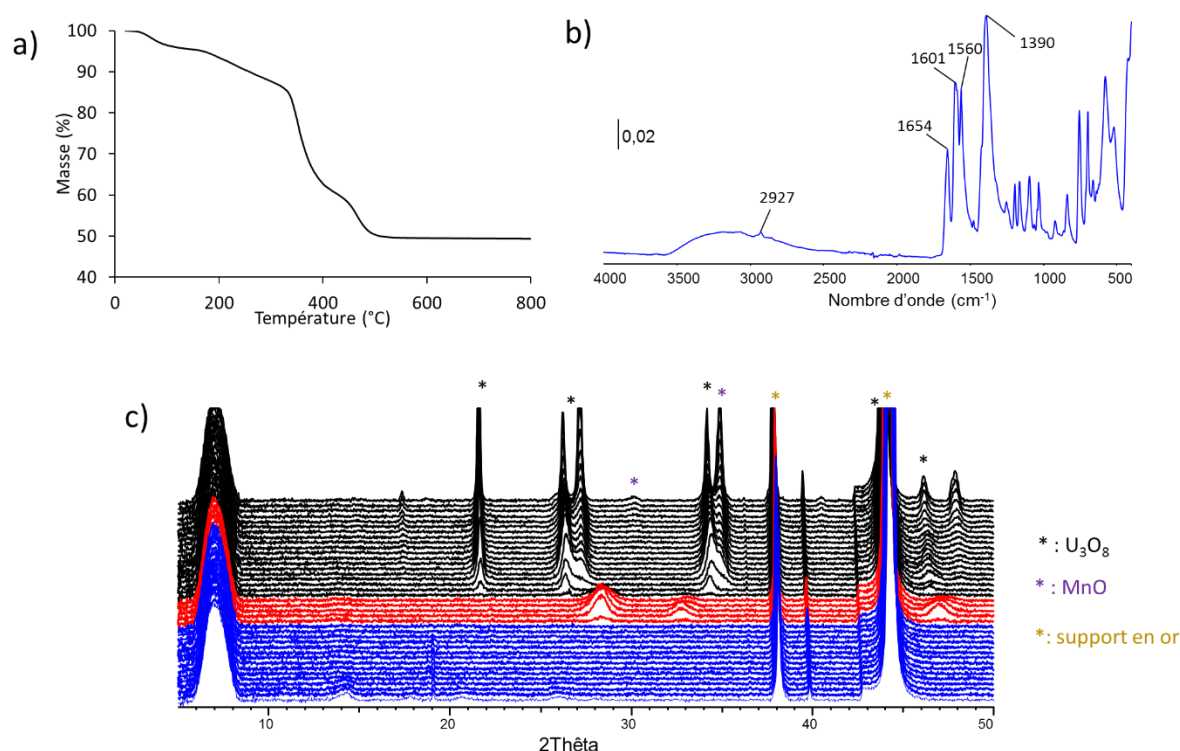


Figure VI - 41 : a) Analyse thermogravimétrique sous air (5°C/min), b) Spectre infrarouge et; c) Analyse thermogravimétrique sous air (5°C/min ; λ_{Cu}) du composé U-Mn-Nic.

L'analyse infrarouge du composé nous révèle la présence de molécules d'eau mais également de DMF au sein de la structure. La bande large centrée vers 3150 cm^{-1} est attribuée à la présence de molécules d'eau. Les molécules de DMF sont observables *via* les vibrations $\nu_{\text{(C-H)}}$ à 2927 cm^{-1} et les vibrations $\nu_{\text{(C=O)}}$ du groupement amide à 1654 cm^{-1} . La bande à 1601 cm^{-1} correspond au groupement pyridine connecté aux cations métalliques. Les vibrations asymétriques $\nu_{\text{as(COO)}}$ et symétriques $\nu_{\text{s(COO)}}$ associées aux fonctions carboxylates liés aux cations sont présentes respectivement à 1560 cm^{-1} et 1390 cm^{-1} .

La thermodiffraction sous air nous montre que le résidu obtenu à 800°C est un mélange d'oxydes U_3O_8 (pdf n° 00-047-1493) et MnO (pdf n° 04-005-4310). Sachant que ce résidu correspond à une perte de masse de 50,5%, il est possible de déterminer la masse molaire initiale du composé. Si l'on considère la présence de trois atomes de chlore liés aux atomes de manganèse, le composé incorpore quatre molécules d'eau libres et quatre molécules de DMF libres. En effet, en prenant en compte cette nouvelle formule générale, la première perte de masse correspond au départ des molécules d'eau libres et liées (obs. 4,6 % ; calc. 3,4 %). Entre 150 et 330°C , une perte de masse continue est observée et peut être attribuée au départ des molécules de DMF et des atomes de chlore liées (obs. 9,5 % ; calc. 10,7 %). Au-delà de 330°C , deux pertes de masse brutales interviennent successivement et s'expliquent par la dégradation des espèces complexantes organiques. Les résidus finaux correspondent aux oxydes d'uranium (U_3O_8) et de manganèse (MnO) (masse résiduelle obs. 49,5% ; calc. 49,3%), comme le prouve la thermodiffraction. Il est cependant étonnant de constater la présence d'un léger plateau entre 400 et 450°C . Pour expliquer ce phénomène, il faut se référer à la thermodiffraction. En effet, il est possible de distinguer la présence d'une phase UO_2 (pdf n° 00-041-1422) légèrement cristallisée entre 340°C et 440°C . Ceci tend à dire que la perte de masse de 27,1 % (entre 330 et 400°C) correspond à une dégradation des espèces autour de l'uranium formant l'oxyde UO_2 . La seconde perte de masse (entre 450 et 520°C) est liée aux départs des dernières espèces organiques. Au cours de cette dernière étape, l'oxyde MnO est formé et l'uranium s'oxyde, puisqu'il passe de la forme UO_2 à U_3O_8 .

Ces différentes techniques analytiques nous permettent alors d'affirmer que la formule générale de ce composé est $(\text{U}_6\text{O}_4(\text{OH})_4)(\text{nic})_{12}\text{Mn}_2(\text{form})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}\cdot 4\text{DMF}$.

VI.2.3 *Bilan sur ces composés U-M-nic (M = Mn, Fe)*

L'obtention de ces composés mixtes à base d'uranium(IV) avec le manganèse ou le fer est survenue de manière fortuite, car la plupart des composés synthétisés dans le DMF au

laboratoire, cristallisaient lors de la montée en température, en conditions solvothermales. Dans ce cas, un chauffage à 120°C n'a pas généré directement l'apparition de cristaux puisqu'il nous a fallu attendre plusieurs mois. Ce composé s'arrange autour de briques hexamériques d'uranium $\{U_6O_4(OH)_4\}$ stabilisées par des molécules de ligand nicotinate. Ces dernières, *via* leurs atomes d'azotes, coordinent également les métaux de transitions, générant alors un composé tridimensionnel.

Plusieurs transformations chimiques sont nécessaires pour générer ces composés. En effet, nous pouvons remarquer que le ligand stabilisant les cations métalliques (3-pyridine carboxylate) possède une fonction carboxylate en moins par rapport à celui utilisé initialement (acide 2,3-pyridine dicarboxylique). La présence d'un groupement formiate, reliant deux métaux de transitions, semble provenir de dégradation du ligand utilisé. L'eau est un élément très présent dans ce système puisque plusieurs molécules sont directement coordonnées sur le métal divalent. De plus, un apport d'eau est généralement nécessaire à la formation d'assemblages polynucléaires. Or une unité hexamérique d'uranium est présente au sein de la structure, alors que la synthèse a été effectuée en boîte à gants inerte (Ar) en utilisant des réactifs anhydres (poudres et liquide). L'une des hypothèses avancées, est celle de la formation d'anhydrides où l'eau est un sous-produit réactionnel. La consommation de cette eau pour former la brique hexamérique d'uranium, déplace alors l'équilibre de cette réaction.

Afin de mieux comprendre ces différents phénomènes, nous avons envisagé de réaliser un suivi *ex-situ* de cette synthèse. La RMN pourrait s'avérer utile pour déterminer toutes les espèces organiques présentes au sein de la solution. Un suivi par UV-visible pourrait également nous permettre d'observer les diverses complexations des métaux. Cependant, compte tenu du temps de synthèse très long, ce suivi n'a pas pu être réalisé lors de cette thèse.

VI.3 Conclusion sur ces composés hétéro-métalliques

Au cours de ces deux études, nous avons montré la capacité de l'uranium tétravalent (mais également hexavalent) à cristalliser en combinant divers métaux (lanthanides ou métaux de transitions) à température ambiante, en présence de deux solvants (eau, DMF).

Dans l'eau, six types de complexes différents ont été isolés tout au long de la série des lanthanides avec l'uranium tétravalent. L'acide dipicolinique est un complexant très fort grâce à ses deux fonctions carboxylates présentes de part et d'autre d'un atome d'azote. Cet arrangement lui permet de complexer les métaux de manière tridentate (*via* l'atome d'azote et

deux atomes d'oxygène). La croissance cristalline s'effectue en seulement quelques heures à quelques jours après la mise en solution de tous les constituants. Ce fort pouvoir complexant du ligand semble limiter les processus de condensation des métaux par réactions d'olation ou d'oxolation, puisque cinq de ces complexes sont des unités moléculaires. Le dernier complexe est une chaîne organique-inorganique au sein de laquelle aucune condensation inorganique *via* des ponts O/OH n'est observée entre les atomes 4f et 5f. L'uranium est toujours complexé par trois ligands dipicolinates. Les atomes de lanthanides sont pour la plupart entourés de groupements aquo ou alors seulement d'une molécule de ligand. En comparant ces composés, nous remarquons que les distances interatomiques Ln-O et Ln-N, ainsi que la coordinence, diminuent avec le rayon ionique du lanthanide employé. Cinq de ces complexes possèdent un ratio U/Ln égal à 1 et les calcinations des complexes U-Ln-II, U-Ln-III et U-Ln-IV jusqu'à 800°C ont révélé la formation d'oxydes mixtes $U_{0,5}Ln_{0,5}O_2$, respectant la stœchiométrie initiale. Ce type d'oxyde serait intéressant pour la fabrication de nouveau combustible nucléaire de type MOX, dans le cas d'une composition 50/50. En effet, les lanthanides sont généralement utilisés comme simulants d'actinides trivalents et pourraient dans ce cas-là être remplacés par du plutonium. Des études plus poussées concernant la synthèse et la calcination de ces produits seraient alors à envisager.

Au cours de cette étude, une oxydation de l'uranium est observée lorsque les solutions sont laissées trop longtemps à cristalliser. En mélange avec les blocs verts, caractéristiques des complexes mixtes U^{IV} -Ln^{III}, des plaquettes jaunes pâles apparaissent. Ces dernières correspondent à un composé mixte U^{VI} -Ln^{III}. Ce dernier est analogue pour tous les lanthanides utilisés, alors que six types différents ont été isolés avec l'uranium tétravalent. La présence de petits cristaux verts pâles a quelquefois été observée lorsque le mélange réactionnel est laissé à température ambiante sans pré-traitement thermique. La résolution structurale de ces cristaux montre un composé mettant en jeu uniquement l'uranium tétravalent. Celui-ci est stabilisé par deux ligands dipicolinates et deux molécules d'eau, en formant une chaîne organique-inorganique.

Dans l'optique d'obtenir des composés mixtes Th-Ln, nous avons effectué des synthèses en substituant l'uranium par le thorium. Tous ces essais se sont soldés par la cristallisation d'un dipicolinate de lanthanide d'une part et d'un dipicolinate de thorium d'autre part. Au sein de ce dernier, l'atome de thorium, en coordinence 10, est entouré par deux groupements dipicolinates tridentates et quatre molécules d'eau.

L'emploi de solvant organique tel que le DMF a été largement étudié par Clément Falaise lors de sa thèse⁵⁹ et a montré sa capacité à former des espèces polynucléaires. Ce solvant

en présence d'uranium, de manganèse ou de fer et du ligand quinolinique a généré de manière inattendue un complexe mixte U-M-nic. Le mécanisme réactionnel responsable de la formation de cette espèce reste encore très flou et très complexe, puisque de nombreuses transformations chimiques sont nécessaires pour générer ce composé. Nous observons la perte d'une pince carboxylate du ligand, l'apparition d'un ligand formate, mais aussi de molécules d'eau. Ces dernières participent directement à la sphère de coordination des métaux de transitions, mais elles servent principalement à la condensation de l'uranium puisque l'on note la formation d'une brique hexamérique de type $[U_6O_4(OH)_4]$. La mauvaise qualité des données cristallographiques ne nous permet pas de conclure sur la formule précise de ce composé. De plus, les temps de synthèse très longs ne nous ont pas laissé l'opportunité d'effectuer de plus amples caractérisations, qui aurait pu nous aider à comprendre plus précisément toutes les étapes réactionnelles conduisant à la formation d'un tel composé.

Bibliographie

- (1) Tamain, C.; Chapalet, B. A.; Rivenet, M.; Abraham, F.; Caraballo, R.; Grandjean, S. *Inorg. Chem.* **2013**, 52 (4941).
- (2) Arab-Chapelet, B.; Grandjean, S.; Nowogrocki, G.; Abraham, F. *J. Nucl. Mater.* **2008**, 373 (1-3), 259.
- (3) Chapelet-arab, B.; Nowogrocki, G.; Abraham, F.; Grandjean, S. *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 3055.
- (4) Chapelet-arab, B.; Nowogrocki, G.; Abraham, F.; Grandjean, S. *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 3046.
- (5) Chapelet-Arab, B.; Duvieubourg, L.; Nowogrocki, G.; Abraham, F.; Grandjean, S. *J. Solid State Chem.* **2006**, 179 (12), 4029.
- (6) Tamain, C.; Arab-Chapelet, B.; Rivenet, M.; Abraham, F.; Grandjean, S. *Cryst. Growth Des.* **2012**, 12 (11), 5447.
- (7) Chadha, A. K.; Mudher, K. D. S.; Krishnan, K.; Jayadevan, N. C. *Thermochim. Acta* **1991**, 191 (2), 323.
- (8) Singh Mudher, K. D.; Krishnan, K.; Chadha, A. K.; Venugopal, V. *Thermochim. Acta* **1997**, 297, 169.
- (9) Mihalcea, I.; Volkringer, C.; Henry, N.; Loiseau, T. *Inorg. Chem.* **2012**, 51 (18), 9610.

- (10) Volkringer, C.; Henry, N.; Loiseau, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1275.
- (11) Thuéry, P. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10* (5), 2061.
- (12) Thuéry, P.; Masci, B. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10* (8), 3626.
- (13) Thuéry, P.; Harrowfield, J. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (5), 2133.
- (14) Hou, Y. N.; Xu, X. T.; Xing, N.; Bai, F. Y.; Duan, S. B.; Sun, Q.; Wei, S. Y.; Shi, Z.; Zhang, H. Z.; Xing, Y. H. *Chempluschem* **2014**, *79* (9), 1304.
- (15) Knope, K. E.; De Lill, D. T.; Rowland, C. E.; Cantos, P. M.; De Bettencourt-Dias, A.; Cahill, C. L. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (1), 201.
- (16) Thuery, P. *CrystEngComm* **2009**, *11*, 2319.
- (17) Diwu, J.; Wang, S.; Good, J. J.; DiStefano, V. H.; Albrecht-Schmitt, T. E. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (11), 4842.
- (18) Prasad, T. K.; Rajasekharan, M. V. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (24), 11543.
- (19) Chen, Y.; She, S.; Zheng, L.; Hu, B.; Chen, W.; Xu, B.; Chen, Z.; Zhou, F.; Li, Y. *Polyhedron* **2011**, *30* (18), 3010.
- (20) Pasatoiu, T. D.; Ghirri, A.; Madalan, A. M.; Affronte, M.; Andruh, M. *Dalton Trans.* **2014**, *43* (24), 9136.
- (21) Prasad, T. K.; Rajasekharan, M. V. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8* (4), 1346.
- (22) Prasad, T. K.; Rajasekharan, M. V. *Inorganica Chim. Acta* **2010**, *363* (12), 2971.
- (23) Prasad, T. K.; Rajasekharan, M. V. *Polyhedron* **2007**, *26* (7), 1364.
- (24) Zhao, X.-Q.; Zhao, B.; Shi, W.; Cheng, P. *CrystEngComm* **2009**, *11* (7), 1261.
- (25) Degetto, S.; Forsellini, E.; Vigonovese, V. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1974**, *36* (1), 1787.
- (26) Masci, B.; Thuéry, P. *Polyhedron* **2005**, *24* (2), 229.
- (27) Mirzaei, M.; Eshtiagh-Hosseini, H.; Lippolis, V.; Aghabozorg, H.; Kordestani, D.; Shokrollahi, A.; Aghaei, R.; Blake, A. J. *Inorganica Chim. Acta* **2011**, *370* (1), 141.
- (28) Qiu, J.; Vlaisavljevich, B.; Jouffret, L.; Nguyen, K.; Szymanowski, J. E. S.; Gagliardi, L.; Burns, P. C. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (9), 4445.
- (29) Wang, J.; He, F.; Wang, X.; Tian, L.; Li, Z. *J. Coord. Chem.* **2011**, *64* (13), 2312.
- (30) Xu, C.; Tian, G.; Teat, S. J.; Rao, L. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (5), 2750.
- (31) Yusov, A. B.; Mishkevich, V. I.; Fedoseev, A. M.; Grigor'ev, M. S. *Radiochem* **2013**, *55* (3), 269.
- (32) Cousson, a.; Proust, J.; Rizkalla, E. N. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1991**, *47* (10), 2065.
- (33) Cousson, B. A.; Nectoux, F.; Pagès, M. *Radiochimica Acta* **1993**, *61*, 177.
- (34) Harrowfield, J. M.; Lugan, N.; Shahverdizadeh, G. H.; Soudi, A. A.; Thuéry, P. *Eur. J.*

-
- Inorg. Chem.* **2006**, No. 2, 389.
- (35) Immirzi, A.; Bombieri, G.; Degetto, S.; Marangoni, G. *Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, 31, 1023.
- (36) Jiang, Y. S.; Li, G. H.; Tian, Y.; Liao, Z. L.; Chen, J. S. *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, 9 (6), 595.
- (37) Frisch, M.; Cahill, C. L. *Dalton Trans.* **2006**, No. 39, 4679.
- (38) Rao, L.; Tian, G. *Symmetry (Basel)*. **2010**, 2 (1), 1.
- (39) Tian, G.; Rao, L.; Teat, S. J. *Inorg. Chem.* **2009**, 48 (21), 10158.
- (40) Cary, S. K.; Vasiliu, M.; Baumbach, R. E.; Stritzinger, J. T.; Green, T. D.; Diefenbach, K.; Cross, J. N.; Knappenberger, K. L.; Liu, G.; Silver, M. a; DePrince, a E.; Polinski, M. J.; Van Cleve, S. M.; House, J. H.; Kikugawa, N.; Gallagher, A.; Arico, A. a; Dixon, D. a; Albrecht-Schmitt, T. E. *Nat. Commun.* **2015**, 6, 6827.
- (41) Cary, S. K.; Silver, M. A.; Liu, G.; Wang, J. C.; Bogart, J. A.; Stritzinger, J. T.; Arico, A. A.; Hanson, K.; Schelter, E. J.; Albrecht-Schmitt, T. E. *Inorg. Chem.* **2015**, 54 (23), 11399.
- (42) Haddad, S. F.; Al-Far, R. H.; Ahmed, F. R. *Acta Crystallogr.,Sect.C* **1987**, 43, 453.
- (43) Jiang, Y.-S.; Bi, M.-H.; Li, G.-D.; Chen, J.-S. *Chem. J. chinese Univ.* **2006**, 27 (11), 2005.
- (44) Andreev, G.; Budantseva, N.; Tananaev, I.; Myasoedov, B. *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, 13 (5), 577.
- (45) Yusov, A. B.; Fedoseev, A. M. *Radiochem* **2013**, 55 (4), 360.
- (46) Cary, S. K.; Galley, S. S.; Marsh, M. L.; Hobart, D. L.; Baumbach, R. E.; Cross, J. N.; Stritzinger, J. T.; Polinski, M. J.; Maron, L.; Albrecht-Schmitt, T. E. *Nat. Chem.* **2017**, 9 (May), 856.
- (47) Van Der Sluis, P.; Spek, A. L. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46 (3), 194.
- (48) Zhang, L.; Navrotsky, A. *J. Nucl. Mater.* **2015**, 465, 682.
- (49) Wilson, W. B.; Alexander, C. A.; Gerds, A. F. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, 20 (3-4), 242.
- (50) Gomez, G. E.; Bernini, M. C.; Brusau, E. V; Narda, G. E.; Vega, D.; Kaczmarek, A. M.; Van Deun, R.; Nazzarro, M. *Dalt. Trans.* **2015**, 44 (7), 3417.
- (51) Nockemann, P.; Servaes, K.; Deun, R. Van; Hecke, K. Van; Meervelt, L. Van; Binnemans, K.; Grller-walrand, C. *Inorg. Chem* **2007**, 46 (26), 11335.
- (52) Brouca-Cabarrecq, C.; Dexpert-Ghys, J.; Fernandes, A.; Jaud, J.; Trombe, J. C. *Inorganica Chim. Acta* **2008**, 361 (9-10), 2909.
- (53) Singha, D. K.; Majee, P.; Mondal, S. K.; Mahata, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2016

- (28), 4631.
- (54) Degretto, S.; Livio, B.; Graziani, R.; Celon, E. *Transit. Met. chemsitry* **1978**, 3 (1), 351.
- (55) Frisch, M.; Cahill, C. L. *Cryst. Growth Des.* **2008**, 8 (8), 2921.
- (56) Juillard, J. *Pure Appl. Chem* **1977**, 49, 885.
- (57) Ziegelgruber, K. L.; Knope, K. E.; Frisch, M.; Cahill, C. L. *J. Solid State Chem.* **2008**, 181 (2), 373.
- (58) Falaise, C.; Assen, A.; Mihalcea, I.; Volkringer, C.; Mesbah, A.; Dacheux, N.; Loiseau, T. *Dalt. Trans.* **2015**, 44, 2639.
- (59) Falaise, C. Polymères de coordination : utilisation de matrices poreuses de type MOF pour la capture des radionucléides et cristalochimie des carboxylates d' actinides légers (Th , U) tétravalents, Thèse de doctorat de l'université de Lille, 2014.

Conclusion générale et perspectives

Au cours de ces trois années de thèse, nous avons étudié la réactivité des actinides tétravalents (Th, U et Np) associés à des ligands organiques, de type polycarboxylate aromatique, dans différents solvants (aqueux et organique). Au total 43 (+2 à base d'actinyle) nouveaux composés ont été synthétisés et analysés par diffraction des rayons X sur monocristal afin de déterminer leur structure. Certains d'entre eux ont été isolés avec plusieurs de ces actinides, mettant en évidence leur analogie structurale. Ces différentes études ont permis de renforcer nos connaissances concernant la cristallographie d'actinides tétravalents complexés par des groupements carboxylates. En effet, très peu de résultats sont reportés dans la littérature, au regard des nombreuses études consacrées à l'uranium hexavalent, par exemple.

Les actinides tétravalents sont solubles dans les solutions aqueuses avec des domaines étroits d'acidité et sont connus pour leur forte disposition à s'hydrolyser lorsque le pH augmente, accompagnée de réactions de condensation favorisant la formation de liaisons métal-oxygène-métal. Il en résulte une chimie particulière et très riche, pour laquelle des entités inorganiques polynucléaires peuvent être observées. Ce travail de thèse a illustré ce concept sur ces systèmes chimiques en faisant intervenir des espèces complexantes de type carboxylate afin de stabiliser des motifs avec une nucléarité bien déterminée.

Pour la chimie du thorium, nous avons mis en évidence plusieurs unités organiques mono- ou polynucléaire dans le système impliquant l'acide trimésique en milieu aqueux, lequel constitue un bon exemple reflétant le phénomène de condensation. En faisant varier le pH initial du mélange par ajouts contrôlés de soude, nous avons observé la formation d'espèces monomérique, dimérique puis trimérique lorsque la basicité du milieu réactionnel augmente. L'oxyde de thorium ThO_2 se forme dans les conditions très basiques ($\text{pH} > 13$). En milieu organique (N,N-diméthylformamide – DMF), seule des entités monomériques et trimériques ont été identifiées en fonction de la concentration des réactifs ou la nature du sel de thorium.

Avec l'uranium et le neptunium, les synthèses ont été réalisées sous atmosphère contrôlée de gaz inerte (Ar). Le solvant eau utilisé a été préalablement privé d'oxygène, dans le but de limiter au maximum les sources d'oxydations afin de stabiliser le degré d'oxydation IV de ces deux actinides, très sensibles à l'oxydation. Deux ligands organiques relativement

bien solubles ont été considérés pour cette étude : l'acide phthalique et l'acide mellitique. L'utilisation du ligand phthalate a conduit à la formation d'un polymère de coordination contenant des chaînes infinies $[\text{AnO}(\text{H}_2\text{O})]_n$. Des molécules de ligands assurent la stabilisation de ces chaînes et participent également à leur connexion les unes aux autres, générant alors des feuillets bidimensionnels. Lors de l'emploi d'un acide hexacarboxylique, l'acide mellitique, deux situations se sont présentées selon l'actinide utilisé. Avec l'uranium(IV), un réseau 3D est formé à partir de ligands mellitates reliant des unités dimériques $[\text{U}_2(\text{OH})_2]$. Ces dernières sont constituées de deux atomes d'uranium connectés entre eux par deux groupements hydroxo. Des molécules d'eau terminales sont également présentes et complètent la sphère de coordination du cation. Avec le neptunium, l'oxydation du Np(IV) en Np(V) (sous la forme neptunyle NpO_2^+) intervient et génère un composé cristallin. La structure de ce dernier est constituée d'atomes de neptunyle liés les uns aux autres par leurs atomes d'oxygène *trans*- dioxo (interaction cation-cation ou CCI en anglais) formant alors des feuillets inorganiques. Cette configuration de type CCI est très classique pour l'ion neptunyle(V) et se retrouve dans de nombreux arrangements avec différents complexants. La connexion de ces couches 2D s'effectue par l'intermédiaire des ligands mellitates. Il est à noter que le traitement hydrothermal de ces systèmes uranium-carboxylate-eau s'accompagne d'une oxydation partielle du métal (observée par spectroscopie UV-Vis). Celle-ci ne défavorise pas la formation de carboxylate d'uranium(IV) dans ces conditions. L'espèce hexavalente issue de la réaction de dismutation de l'uranium(V) serait alors soluble et resterait en solution. En revanche, si ces observations sont transposées au neptunium, elle est préjudiciable pour la formation du mellitate de neptunium(IV) qui n'est alors pas observée au profit d'un solide incorporant le neptunium(V).

L'emploi de ligands aromatiques dicarboxyliques avec des groupements fonctionnels carboxylates en position *para* de tailles variées, induit la formation de composés à charpente ouverte de type Metal-Organic Framework (MOF). En milieu N,N-diméthylformamide (DMF), dans lequel un ajout contrôlé d'eau est effectué, les solides obtenus présentent une structure 3D basée sur la connexion d'unités hexamériques $[\text{An}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]$, reliées entre elles par les ligands organiques. Cet arrangement, du type UiO-66 originellement décrit avec le zirconium(IV), conduit à la présence de cavités tétraédriques et octaédriques dont les tailles sont modulées par celle du ligand utilisé (2,6-naphtalènedicarboxylate, 4,4'-biphényledicarboxylate, 4,4''-*para*-terphényledicarboxylique). Ces composés ont été obtenus avec le thorium et le neptunium et complètent l'étude réalisée précédemment avec l'uranium¹. La formation de cette brique hexamérique avec le neptunium, stabilisée par des carboxylates, est le premier exemple qui

existe. La première observation a seulement été réalisée en solution², et la seule autre brique {Np₆} existant à l'état solide possède un arrangement différent³. Il est à noter qu'une petite quantité d'eau est cependant nécessaire à la formation de ces assemblages [An₆O₄(OH)₄]. En effet, l'absence d'eau dans un mélange contenant du neptunium et le ligand téréphtalate conduit à la formation de monomères connectés pour créer des feuillets organique-inorganique.

Dans des conditions de synthèses douces et en milieu purement aqueux, la cristallisation de composés hétéro-métalliques combinant des cations d'uranium(IV) et de lanthanides(III) a été observée. Le ligand dipicolinate (dpa) utilisé dans ce système, joue un rôle essentiel, car il s'agit d'un très bon complexant de par ses deux pinces carboxylates mais également grâce à son atome d'azote. Au total, seize composés ont été obtenus et sont regroupés en six types de complexes moléculaires différents, un type donné existant avec plusieurs lanthanides. Nous remarquons que la taille du lanthanide est corrélée au type de complexe formé ainsi qu'à son nombre de coordination. Le traitement thermique de certaines phases conduisent à la formation d'un oxyde mixte (U,Ln)O₂ sous air. Ce type de composé pourrait être transposé à des mixtes An(IV)-An(III) dans l'optique de synthétiser des précurseurs oxydes de type MOX. Nous observons également la cristallisation d'un polymère de coordination incluant un lanthanide avec l'ion uranyle, qui est issu de l'oxydation lente de l'uranium(IV), lorsque le mélange réactionnel est laissé dans un pilulier pendant plusieurs semaines. Un autre type de composé hétéro-métallique a été synthétisé mais en employant un solvant organique, le DMF, et en présence de métaux de transitions (Mn et Fe). Obtenu de manière fortuite après plus d'un an, nous avons réussi à optimiser la synthèse. Les cristaux formés sont de fines plaquettes carrées et la résolution structurale montre la présence d'hexamères d'uranium reliés à des cations divalents grâce à des molécules de ligand. Des désordres sont encore observés autour de ces métaux de transitions. De plus, le mécanisme de formation reste encore très complexe et nécessitera un suivi par diverses analyses en solution.

L'influence de la concentration en eau dans un solvant organique permet également de former des entités inorganiques moléculaires à plus haute nucléarité. Dans le tétrahydrofurane (THF) et en présence d'un excès d'acide benzoïque, nous avons réussi à isoler le plus gros cluster poly-oxo existant à base de neptunium(IV). Au total, trente-huit atomes de neptunium sont connectés par des ponts oxo dans un cœur de type fluorine. Cet assemblage moléculaire est stabilisé par des atomes de chlore ainsi que des molécules de THF et de benzoate. En milieu isopropanol, une seconde entité {An₃₈} a été formée avec l'uranium et le neptunium. Construit également à partir d'un cœur de type fluorine, la périphérie de ce cluster est constituée de

groupements isopropanol et d'ions chlorure qui assurent l'électroneutralité de ce motif. Pour cette espèce, l'eau nécessaire à l'hydrolyse de ces métaux est générée *in situ* suite à une réaction d'estérification entre l'alcool et l'acide benzoïque introduits dans le mélange, comme l'a montré l'étude RMN de la solution de milieu réactionnel. Il est à remarquer que l'obtention de ces motifs $\{An_{38}\}$ n'est réalisable qu'en chauffant le système réactionnel à des températures de 70-130°C, qui semblent donc favoriser la formation de ces espèces hautement poly-condensées. A température ambiante, seul un complexe moléculaire dinucléaire est observé, avec deux atomes d'uranium connectés à l'isopropanol des atomes de chlore et reliés par l'intermédiaire de quatre groupements carboxylates.

Les systèmes chimiques présentés dans cette thèse montrent les combinaisons possibles d'actinides tétravalents avec des ligands organiques aromatiques décorés de fonctions carboxylates. Différents types structuraux ont ainsi été mis en évidence avec des unités de construction inorganique à nucléarité variable, pour lesquelles leur formation est souvent contrôlée par le taux d'hydrolyse en jouant sur le pH dans le milieu aqueux ou la concentration en eau dans les milieux organiques. Ainsi, des motifs avec une nucléarité de $n = 1$ à 6 sont observés pour le thorium, qui constitue l'élément le moins acide (type Lewis). Au contraire des autres éléments voisins, uranium(IV) et neptunium(IV), qui présentent un caractère acide de Lewis plus fort, nous observons de fait, des entités inorganiques avec des nucléarités plus élevées pour certains de nos systèmes chimiques. Les unités hexanucléaires ($n = 6$) ont été obtenues avec l'uranium(IV) et pour la première fois, le neptunium(IV) dans nos systèmes. Avec ces éléments, il est néanmoins possible d'observer la cristallisation d'assemblages moléculaires contenant un cœur de type fluorine avec $n = 38$ centres métalliques, comme rapporté avec le plutonium(IV), mais non décrit avec le thorium(IV).

Ces investigations ouvrent d'intéressantes perspectives puisque la variété de ligands carboxylates permet encore nombreuses combinaisons possibles avec les actinides tétravalents. Nous nous sommes limités à l'emploi de quelques ligands aromatiques simples dans notre travail, mais la chimie organique est suffisamment riche pour exploiter d'autres associations ligand-métal. Une des voies possibles serait d'utiliser des ligands carboxylates plus riches en noyaux aromatiques afin de s'approcher un peu plus des modèles structuraux des acides humiques. Une autre option serait de combiner des fonctions phénols avec des fonctions carboxyliques, comme c'est le cas dans les acides humiques.

La synthèse de complexes de coordination avec le neptunium(IV) est très peu investiguée actuellement et la combinaison de ce métal avec les ligands carboxylates pourraient

donc faire l'objet d'une étude à part entière. Le constat identique peut être fait avec le plutonium(IV), pour lequel un faible nombre d'articles rapporte son utilisation dans ces systèmes. Il serait ainsi intéressant d'examiner les conditions d'obtention de la brique {Pu₃₈} dans nos conditions, et d'analyser les paramètres pouvant conduire à des tailles de cluster de plus grande nucléarité, du fait du caractère acide de Lewis encore plus fort pour cet élément. Une autre étude pourrait porter sur la synthèse de composés de type MOF, UiO-66, à base d'unité hexamérique [Pu₆O₄(OH)₄] avec le plutonium(IV).

Enfin, nous avons tenté d'associer l'uranium(IV) à d'autres métaux (lanthanide, transition) par l'intermédiaire de ligands organiques. Ces études préliminaires présentées dans cette thèse, ont montré des systèmes compliqués, avec des cristallisations délicates des complexes de coordination. Ce travail pourrait donc être poursuivi dans la suite, avec une analyse plus systématique de la réactivité d'actinide(IV) associée à d'autres métaux avec différents ligands.

Il reste cependant un champ de recherche complètement inexploré, qui concerne la réactivité d'actinide de plus bas degré d'oxydation, le degré III, notamment pour l'uranium avec des ligands carboxylates. Seul un formiate d'uranium(III) a été recensé dans la littérature. Cet exemple ouvre la voie pour de futures investigations avec la découverte de nouveaux assemblages uranium(III)-carboxylate.

Bibliographie

- (1) Falaise, C.; Volkringer, C.; Vigier, J. F.; Henry, N.; Beaurain, A.; Loiseau, T. *Chem. - A Eur. J.* **2013**, *19* (17), 5324.
- (2) Takao, K.; Takao, S.; Scheinost, A. C.; Bernhard, G.; Hennig, C. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (3), 1336.
- (3) Tamain, C.; Dumas, T.; Hennig, C.; Guilbaud, P. *Chem. - A Eur. J.* **2017**, *23*, 6864.
- (4) Falaise, C.; Volkringer, C.; Vigier, J. F.; Beaurain, A.; Roussel, P.; Rabu, P.; Loiseau, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (42), 15678.
- (5) Wilson, R. E.; Skanthakumar, S.; Soderholm, L. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50* (47), 11234.

Résumé

La compréhension du comportement des actinides dans l'environnement est un enjeu important et très complexe en raison des nombreux phénomènes intervenant dans les processus chimiques. Parmi eux, nous pouvons citer la complexation, notamment via les fonctions carboxylates issues des substances humiques présentes dans les sols. En milieu aqueux, les actinides au degré d'oxydation IV sont très sensibles à l'hydrolyse impactant alors leur mobilité. Au cours de ce travail de thèse, nous avons étudié la réactivité de ces actinides(IV) (Th, U et Np) en présence de ligands organiques de type carboxylate aromatique, afin d'enrichir nos connaissances sur les entités formées.

Plus de quarante nouveaux composés à base d'actinides(IV) et d'acides polycarboxyliques ont été synthétisés. Leurs structures cristallographiques ont été déterminées par DRX sur monocristal et leurs descriptions sont rapportées. Le contrôle de l'hydrolyse de ces métaux au sein de nos composés a été effectué par une variation de l'acidité en milieu aqueux ou par ajout contrôlé de quantités d'eau dans des solvants organiques. Certains des composés présentés sont construits autour d'assemblages polynucléaires possédant entre 2 et 38 centres métalliques. Pour ces derniers ($\{U_{38}\}$ et $\{Np_{38}\}$), une nouvelle voie de synthèse a été investiguée. Au cours de l'étude de ces différents composés, nous avons mis en évidence les analogies ou les différences existant entre ces actinides, et avons enrichi notamment nos connaissances sur la cristallochimie du neptunium(IV). Enfin, nous avons montré la capacité de ligands N- et O- donneurs à complexer simultanément l'uranium(IV) avec d'autres métaux di- (Mn) ou trivalent (Ln).