



Thèse

Présentée à



L'Université de Lille

par

Maxime DUFAYE

En vue d'obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Lille

Filière : Molécules et Matière Condensée

Discipline : Chimie des Matériaux

**Synthèses, caractérisations et cristallographie
de polyoxométallates incorporant des actinides et
des lanthanides comme simulants d'actinides**

<i>Rapporteur</i>	M. Richard Villanneau	Maître de Conférences Sorbonne Université
<i>Rapporteur</i>	M. Pierre Mialane	Professeur des Universités Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines
<i>Examineur</i>	M ^{me} Carole Lamonier	Professeur des Universités Université de Lille Présidente du jury
<i>Examineur</i>	M. Philippe Moisy	Directeur de Recherche CEA Marcoule
<i>Co-encadrant</i>	M. Sylvain Duval	Maître de Conférences Université de Lille
<i>Directeur de thèse</i>	M. Thierry Loiseau	Directeur de Recherche Université de Lille

Thèse réalisée au sein de l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide UMR – CNRS 8181
et soutenue publiquement le 03 octobre 2019

École doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Remerciements

J'adresse mes premiers remerciements à mon directeur de thèse, Thierry Loiseau, Directeur de Recherche au CNRS et responsable de l'équipe Matériaux Hybrides. Je suis reconnaissant pour ses immenses qualités scientifiques, sa rigueur et sa patience dans la correction du présent manuscrit. Je ne sais trouver les mots justes pour lui exprimer ma gratitude et le remercier comme il se doit. J'espère avoir été à la hauteur de la confiance qu'il a placé en moi.

Je tiens à remercier chaleureusement mon co-encadrant de thèse : Sylvain Duval, Maître de Conférences à l'Université de Lille, pour son attention de tout instant sur mes travaux, pour ses précieux conseils et son écoute qui ont été prépondérants pour la bonne réussite de cette thèse. Ses qualités humaines et sa culture scientifique n'ont eu de cesse de m'impressionner au cours de ces trois années. Je n'aurai pu espérer avoir de meilleur encadrant.

Je voudrais ensuite remercier Mr Richard Villanneau, Maître de Conférences à Sorbonne Université et Mr Pierre Mialane, Professeur à l'Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit et pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. J'associe à ces remerciements Mme Carole Lamonier, Professeur à l'Université de Lille, et Mr Philippe Moisy, Directeur de Recherche au CEA Marcoule, en leur qualité d'examineurs. Leurs remarques et commentaires me seront précieux.

Mes remerciements s'adressent également aux nombreux collaborateurs avec qui j'ai eu la chance de pouvoir travailler et sans qui ce travail ne pourrait exister : Grégory Stoclet pour les mesures SAXS. Sa disponibilité, sa bonne humeur et son optimisme m'ont été d'un grand secours. Christophe Volkringer pour l'ensemble de ses conseils, qu'ils soient scientifiques, humains ou vestimentaires. J'ai eut la chance de pouvoir collaborer avec un brillant chercheur dont les qualités humaines sont indéniables, pour tout cela : merci. Xavier Trivelli pour les analyses RMN. Ses idées et sa ténacité ont permis d'obtenir des résultats parfois contre toute attente. Alain Moissette pour les analyses au spectromètre RAMAN et dont la gentillesse m'ont permis plus d'une fois de faire des manipulations. J'exprime également ma profonde gratitude à Frédéric Capet pour son assistance en diffraction des rayons X et pour les innombrables litres d'azote liquide qu'il a dû aller chercher (et porter !). A Natacha (Madame) Henry pour ses conseils et son aide en diffraction des rayons X, à Marielle Huvé pour les images MET, à Véronique Alaimo pour les analyses ICP.

Je remercie l'ensemble du personnel de l'axe CS du laboratoire pour leur accueil, leur disponibilité et leur aide dans la réalisation de ce travail. Un merci particulier à Nora Djelal pour les images MEB et les analyses thermiques, Laurence Burylo pour les DRX poudres, Philippe Devaux pour avoir veillé sur moi lors de la manipulation de radionucléides, et Édouard Capoen, Romain Jooris, Maxence Vandewalle, Jean-Luc Paugam, Virginie Buchet et Éric Trehoux pour leurs soutiens techniques.

Un grand merci aux étudiants que j'ai pu encadrer lors de leurs stages : Yu Peibang, Pauline Hardy, Yoann Joubaud et Kelvinraj Nursiah. Je leur souhaite le meilleur pour la suite.

Je remercie chaleureusement l'ensemble des thésards et post-doctorants que j'ai côtoyé au cours de cette thèse et qui ont fait de ces trois années une formidable expérience : Anastasiia, Artyom, Batoul, Clément, Diana, Éléonora, Florian J., Florian V., Hervé, Maëva, Margot, Matthieu, Nicolas, Raynald, Sarah.

Un merci plus particulier à ma guadeloupéenne préférée Élodie. Sans elle ces trois années n'auraient pas été les mêmes. Au plaisir de nous retrouver bientôt à la plage. Mes remerciements s'adressent également à Bastien pour m'avoir supporté depuis la première année de Master (tu peux remercier ton casque) et à Martin et Phi pour nos soirées de « décompressions ».

Je remercie bien évidemment ma famille et mes amis pour leurs soutiens inconditionnels, et ce, jusqu'à la soutenance : Caro, Suzanne, Justine, Thibault, Luca, Camille, Léa, Jabir, Aurélien, Benjamin, Marina, Pierre, Rouag, François, Luc, Pauline, Anabelle, Valentin, Alix et Kévin. Un grand merci à mes parents et à Guillaume, Jérôme, Anaïs et Flo : puisse ce travail être à la hauteur de l'affection que je leur porte.

Pour finir, je ne remercie pas ceux qui ont inventé la grammaire et qui ont décidé qu'il fallait accorder les participes passés différemment avec être et avoir et toutes ces règles qui ont tellement d'exceptions qu'on se demande si on peut encore appeler ça des règles. Je m'accorde le droit d'appliquer mes propres règles grammaticales sur cette page et je vous assure avoir fait de mon mieux pour le reste de l'ouvrage.

TABLE DES MATIÈRES

Table des matières

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	- 1 -
CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	- 7 -
I.1. Introduction.....	- 7 -
I.2. Description des polyoxométallates.....	- 9 -
I.2.1 Définition	- 9 -
I.2.2 Historique des polyoxométallates	- 10 -
I.2.3 Propriétés des polyoxométallates	- 10 -
I.2.4 Structure des polyoxométallates.....	- 12 -
I.2.5 Polyoxométallates lacunaires	- 15 -
I.2.6 Réactivité des polyoxométallates	- 19 -
I.3. Généralités sur les actinides	- 24 -
I.3.1 Définition	- 24 -
I.3.2 Comparaison actinides/lanthanides	- 25 -
I.3.3 Condensation des actinides en milieu aqueux.....	- 25 -
I.3.4 Complexation des actinides.....	- 26 -
I.4. Composés à base de polyoxométallates et d'actinides.....	- 27 -
I.4.1 Polyoxomolybdates d'actinides.....	- 27 -
I.4.2 Polyoxotungstates d'actinides	- 29 -
I.5. Conclusion – Orientation de la thèse – Objectifs.....	- 36 -
CHAPITRE II : FONCTIONNALISATION DU POLYANION TRIVACANT {SiW₉O₃₄} INCORPORANT LE CÉRIUM(IV)	- 49 -
II.1. Introduction – Rappels bibliographiques	- 49 -
II.2. Étude de la complexation du cérium(IV) par le polyanion [SiW ₉ O ₃₄] ¹⁰⁻ associé à des ligands organiques ditopiques	- 50 -
II.2.1. Synthèses et formation	- 50 -
II.2.2. Description structurale	- 55 -
II.2.3. Analyse élémentaire	- 64 -
II.2.4. Étude de spectroscopie infrarouge	- 65 -
II.2.5. Comportement thermique.....	- 68 -
II.2.6. Étude par résonance magnétique nucléaire de ¹⁸³ W et ²⁹ Si.....	- 69 -
II.2.7. Analyse par diffusion des rayons X aux petits angles.....	- 72 -
II.3. Conclusion du Chapitre II.....	- 75 -
CHAPITRE III : ÉTUDE DE L'ASSOCIATION DE POLYOXOMÉTALLATES TRIVACANTS AVEC DES CATIONS TÉTRAVALENTS (Ce(IV) ET Th(IV) ET HEXAVALENTS (UO₂²⁺).....	- 83 -
III.1. Introduction – Rappels bibliographiques.....	- 83 -
III.2. Étude de la complexation de cérium(IV) par le polyanion trivacant Na ₉ [B- α -As ^{III} W ₉ O ₃₃] \cdot 13H ₂ O	- 84 -
III.2.1. Description du précurseur Na ₉ [B- α -As ^{III} W ₉ O ₃₃] \cdot 13H ₂ O.....	- 84 -
III.2.2. Synthèses et formations	- 85 -

III.2.3. Description structurale	87 -
III.2.4. Analyses élémentaire	100 -
III.2.5. Étude de spectroscopie infrarouge	101 -
III.2.6. Comportement thermique	103 -
III.2.7. Analyse par diffusion des rayons X aux petits angles	104 -
III.2.8. Bilan de l'étude de la complexation de cérium(IV) par le polyanion trivalent $\text{Na}_9[\text{B-}\alpha\text{-As}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	105 -
III.3. Étude de la complexation de Th(IV) par le polyanion trivalent $\text{Na}_8[\text{H-B-}\alpha\text{-AsW}_9\text{O}_{34}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	108 -
III.3.1. Description du précurseur $\text{Na}_8[\text{H-B-}\alpha\text{-As}^{\text{V}}\text{W}_9\text{O}_{34}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	108 -
III.3.2. Protocole de synthèse du composé (10).....	108 -
III.3.3. Description structurale du composé (10)	109 -
III.3.4. Analyse élémentaire	114 -
III.3.5. Étude de spectroscopie infrarouge	115 -
III.3.6. Comportement thermique	118 -
III.3.7. Analyse par diffusion des rayons X aux petits angles	119 -
III.3.8. Bilan de l'étude de la complexation du thorium(IV) par le polyanion trivalent $\text{Na}_8[\text{H-B-}\alpha\text{-As}^{\text{V}}\text{W}_9\text{O}_{34}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	121 -
III.4. Étude de la complexation d'uranyle par le polyanion trivalent $\text{Na}_9[\text{A-}\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	122 -
III.4.1. Description structurale du précurseur $\text{Na}_9[\text{A-}\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$...	122 -
III.4.2. Synthèses et formations	123 -
III.4.3. Protocole de synthèse du composé.....	123 -
III.4.4. Description structurale	123 -
III.4.5. Analyses élémentaire	127 -
III.4.6. Étude spectroscopique.....	128 -
III.4.7. Comportement thermique	130 -
III.4.8. Propriétés photo-électroniques et photoluminescentes	131 -
III.4.9. Analyse par diffusion des rayons X aux petits angles	133 -
III.4.10. Bilan de l'étude de la complexation d'uranyle par le polyanion trivalent $\text{Na}_9[\text{A-}\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	134 -
III.5. Conclusion du Chapitre III.....	135 -

CHAPITRE IV : LES POLYANIONS CRYPTANTS : OUTILS POUR LA CAPTURE CONTRÔLÉE D'URANIUM (U^{4+} ET U^{6+}) EN SOLUTION ?- 143 -

IV.1. Introduction – Rappels bibliographiques.....	143 -
IV.2. Étude de la complexation d'uranium(IV) par le cryptant $[\text{As}_4\text{W}_{40}\text{O}_{140}]^{28-}$	146 -
IV.2.1. Description structurale du précurseur $[\text{As}_4\text{W}_{40}\text{O}_{140}]^{28-}$	146 -
IV.2.2. Étude spectroscopique préliminaire	147 -
IV.2.3. Synthèse et formation.....	148 -
IV.2.4. Description structurale	150 -
IV.2.5. Analyse élémentaire	161 -
IV.2.6. Analyses infrarouge	162 -
IV.2.7. Comportement thermique.....	164 -
IV.2.8. Analyse par diffusion des rayons X aux petits angles.....	165 -
IV.2.9. Étude de précipitation d'uranium.....	168 -
IV.2.10. Étude de séparation de Ln(III) et An(IV).....	170 -
IV.2.11. Bilan de l'étude de la complexation de l'uranium(IV)	172 -

IV.3. Étude de la complexation d'uranium(VI) par le cryptant $[P_8W_{48}O_{184}]^{40-}$	- 173 -
IV.3.1. Description structurale et réactivité du précurseur $[P_8W_{48}O_{184}]^{40-}$	- 174 -
IV.3.2. Étude préliminaire de l'association $\{UO_2\}^{2+}/\{P_8W_{48}O_{184}\}$	- 175 -
IV.3.3. Synthèse et formation	- 175 -
IV.3.4. Description structurale du composé.....	- 176 -
IV.3.5. Analyse élémentaire du composé	- 183 -
IV.3.6. Analyse spectroscopique du composé	- 183 -
IV.3.7. Comportement thermique du composé.....	- 185 -
IV.3.8. Propriétés photo-électroniques et photoluminescentes.....	- 186 -
IV.3.9. Analyse en solution par diffusion des rayons X aux petits angles et par RMN DOSY du composé	- 188 -
IV.3.10. Mise en évidence du processus d'agrégation par microscopie électronique en transmission du composé	- 193 -
IV.3.11. Bilan de l'étude de la complexation d'U(VI) par le cryptant $[P_8W_{48}O_{184}]^{40-}$	- 195 -
IV.4. Conclusion du Chapitre IV.....	- 196 -

CHAPITRE V : ÉTUDE DE LA RÉACTIVITÉ DU COMPOSÉ $\{Sb_8W_{36}O_{132}\}$ AVEC DES LANTHANIDES TRIVALENTS COMME SIMULANTS D'ACTINIDES - 203 -

V.1. Introduction – Rappels bibliographiques.....	- 203 -
V.2. Étude de la complexation de lanthanides(III) par le polyanion $[Na_2Sb_8W_{36}O_{132}(H_2O)_4]^{22-}$	- 207 -
V.2.1. Synthèse et formation.....	- 207 -
V.2.2. Description structurale	- 209 -
V.2.3. Analyse élémentaire	- 217 -
V.2.4. Étude par spectroscopie infrarouge.....	- 219 -
V.2.5. Comportement thermique.....	- 222 -
V.2.6. Analyse par diffusion des rayons X aux petits angles.....	- 224 -
V.3. Conclusion du Chapitre V	- 225 -

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES..... - 231 -

Annexe 1 : Techniques de caractérisation..... - 1 -

A-1 Diffraction des rayons X sur monocristal	- 1 -
A-2 Diffraction des rayons X sur poudre	- 3 -
A-3 Diffusion des rayons X aux petits angles	- 4 -
1. Notions théoriques.....	- 4 -
2. Matériels et méthodes.....	- 7 -
A-4 Spectroscopie infrarouge.....	- 8 -
A-5 Spectrométrie d'émission optique à plasma induit	- 9 -
A-6 Analyse thermogravimétrique	- 9 -
A-7 Calcul des valences de liaison	- 9 -
A-8 Résonance magnétique nucléaire	- 10 -
A-9 Résonance magnétique nucléaire diffusionnelle	- 10 -

Annexe 2 : Protocole de synthèse de UCl_4 - 12 -

Annexe 3 : Protocoles de synthèse des polyanions précurseurs.....- 13 -

A-1 Synthèses des arsénitungstates.....	- 13 -
1. $\text{Na}_{27}[\text{NaAs}_4\text{W}_{40}\text{O}_{140}] \cdot 60\text{H}_2\text{O}$	- 13 -
2. $\text{B-Na}_9[\alpha\text{-AsW}_9\text{O}_{33}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	- 14 -
3. $\text{A-Na}_8[\alpha\text{-HAsW}_9\text{O}_{34}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	- 14 -
A-2 Synthèses des silicotungstates	- 15 -
1. $\text{K}_8[\beta_2\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	- 15 -
2. $\text{K}_8[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	- 15 -
3. $\text{Na}_9[\beta\text{-HSiW}_9\text{O}_{34}] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$	- 16 -
A-3 Synthèses des phosphotungstates	- 16 -
1. $\text{Na}_9[\text{A-PW}_9\text{O}_{34}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	- 16 -
2. $\text{K}_6[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	- 17 -
3. $\text{Na}_{12}[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	- 17 -
4. $\text{K}_{12}[\alpha\text{-H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	- 18 -
5. $\text{K}_{28}\text{Li}_5\text{H}_7[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}] \cdot 92\text{H}_2\text{O}$	- 18 -
A-4 Synthèses des antimonitungstates.....	- 19 -
1. $\text{B-Na}_9[\alpha\text{-SbW}_9\text{O}_{33}] \cdot 19,5\text{H}_2\text{O}$	- 19 -
2. $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_{10}\text{Na}_{12}[\text{Sb}_8\text{W}_{36}\text{O}_{132}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 72\text{H}_2\text{O}$	- 19 -

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

En 1789, le chimiste allemand Martin Heinrich Klaproth étudie la pechblende (minéral naturel d'uraninite) et découvre qu'elle est constituée du plus lourd élément naturel de la classification périodique. Il décide de nommer cet élément « uranium » en l'honneur de la planète Uranus, découverte quelques années plus tôt, en 1781. Après la deuxième guerre mondiale, l'uranium est devenu le composant principal à la base du cycle électronucléaire. Il s'appuie sur l'utilisation des combustibles d'oxyde d'uranium (UOX – pour UO_2) et MOX (pour Mixed OXide : un mélange d'oxydes d'uranium et de plutonium). L'énergie électrique issue des centrales nucléaires représente près de 10% de la production mondiale d'électricité.¹

Pour la France, l'énergie nucléaire contribue pour plus de 80%, à la production d'électricité. Avec un total de 58 réacteurs à eau pressurisée (REP) répartis sur 19 sites et une capacité installée de 63,13 GW, le parc nucléaire français est le deuxième plus important au monde en terme de puissance, derrière celui des États-Unis. Cette exploitation industrielle génère nécessairement un certain nombre de déchets, notamment le combustible usé. Initialement constitué uniquement d'uranium (et de plutonium dans le cadre du combustible MOX), le combustible est, à la sortie de son séjour en réacteur, composé d'un mélange d'un grand nombre d'éléments générés soit par réaction de fission nucléaire (produits de fission – PF), soit par capture neutronique (actinides mineurs – AM).

Le caractère fertile ou fissile des actinides majeurs (U et Pu) permet d'envisager leur recyclage en vue d'une réutilisation ultérieure. En outre, ces éléments sont les principaux contributeurs de la radiotoxicité, qui pourrait être discriminée à l'issue de leur séparation. La loi française du 30 décembre 1991 (dite loi Bataille) prévoit de diminuer significativement la teneur des radionucléides dans les déchets et coordonne leur séparation. Divers procédés ont de ce fait été envisagés afin de séparer l'uranium et le plutonium en vue de leur recyclage. Des études sont également menées sur les actinides mineurs dans le but de les extraire et de différencier la radiotoxicité des déchets ultimes.

Au sein du laboratoire Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS – UMR CNRS 8181) de l'Université de Lille, l'équipe Matériaux Hybrides (MATHYB) est spécialisée dans la synthèse de solides hybrides organique-inorganique et d'espèces moléculaires de type polyoxométallates.

Les compétences acquises par les membres de l'équipe sur la chimie de coordination et la condensation inorganique permettent la conception de nouveaux matériaux nanostructurés multifonctionnels, incorporant en particulier, les éléments lourds du bas du tableau périodique, les lanthanides et les actinides.

A titre d'exemple, nous pouvons rappeler les récents travaux de Nicolas Martin (thèse déc. 2017 ; Université de Lille) et Clément Falaise (thèse nov. 2014 ; Université de Lille) portant sur la cristallographie d'actinides tétravalents (thorium et uranium) en présence de ligands carboxylates et les travaux de Ionut Mihalcea (déc. 2012 ; Université de Lille), portant sur la cristallographie de polymères de coordination à base d'uranyle et de mixte uranyle/lanthanide.

Depuis quelques années, des travaux sont menés au laboratoire sur les propriétés de coordination des polyoxométallates vis-à-vis de cations métalliques, conduisant à des assemblages d'entités moléculaires avec diverses propriétés. Constatant certaines lacunes dans la littérature au regard de la coordination de cations tétravalents $4f$ (cérium) et $5f$ (thorium et uranium), une demande de financement de projet ANR « Jeune Chercheur » a été déposée par le docteur Sylvain Duval, concernant la synthèse et la caractérisation de polyoxométallates incorporant des actinides ou des lanthanides (comme simulant d'actinides) (projet POMAR : POLyoxometalates Materials for Actinides Retreatment – 2015-2020). Ce projet se situe dans le contexte de la recherche de systèmes chimiques impliquant la complexation des actinides par les polyoxométallates pour leurs éventuelles propriétés d'extraction/séparation dans un milieu aqueux. Il a reçu un accueil favorable par le comité ANR, et permis le financement d'une thèse pour laquelle les résultats principaux sont décrits dans le présent manuscrit.

Ce travail de thèse s'articulera autour de plusieurs axes de recherche illustrés dans les cinq chapitres de ce manuscrit, et concernant la réactivité d'actinides et de lanthanides (comme simulant d'actinides) avec des polyoxométallates, de type polytungstate. Ces espèces moléculaires discrètes présentent une grande diversité de composition et de topologie qui leur confère d'importantes propriétés intrinsèques redox, acido-basiques ou coordonnantes qui, modulées à l'infini, en font des complexants d'intérêt pour des actinides ou des simulants d'actinides. L'identification des phases cristallisées obtenues a constitué le cœur de ce travail de thèse avec notamment, la détermination structurale des arrangements atomiques par la diffraction des rayons X. La description cristallographique de ces assemblages sera ainsi très largement discutée tout au long de ce manuscrit.

En premier lieu, un chapitre bibliographique présentera des généralités sur les polyoxométallates et les actinides avant de décrire les potentialités structurales et physico-chimiques de la réactivité entre ces deux espèces chimiques. Il fera en outre un état de l'art des différentes structures cristallographiques référencées dans la littérature, au sein desquelles des actinides sont stabilisés par des polyoxométallates lacunaires.

Le deuxième chapitre portera sur la poursuite de travaux initiés au laboratoire avant le début de cette thèse. Des composés résultant de la complexation du cérium(IV) par des polyoxométallates trivacants de type $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ avaient conduit à des systèmes de clusters tétranucléaires de Ce(IV) stabilisés par des groupements acétate. Nous avons donc envisagé de substituer ces ligands par d'autres molécules organiques de type alkyle, afin de fonctionnaliser ces molécules.

Le troisième chapitre concernera les synthèses et caractérisations de nouveaux complexes à base d'actinides (Th(IV) et U(VI)) et de simulants d'actinides (Ce(IV)) associés à des polyoxométallates trivacants tels que $[B-\alpha-AsW_9O_{33}]^{9-}$, $[H-B-\alpha-AsW_9O_{34}]^{8-}$ et $[A-\alpha-PW_9O_{34}]^{9-}$. Ces composés ont été caractérisés par diverses techniques en solution et sous forme solide. L'influence du pH sur la formation de ces espèces sera notamment particulièrement discutée et mettra en évidence les différentes configurations de clusters de métaux insérés entre les espèces polytungstates.

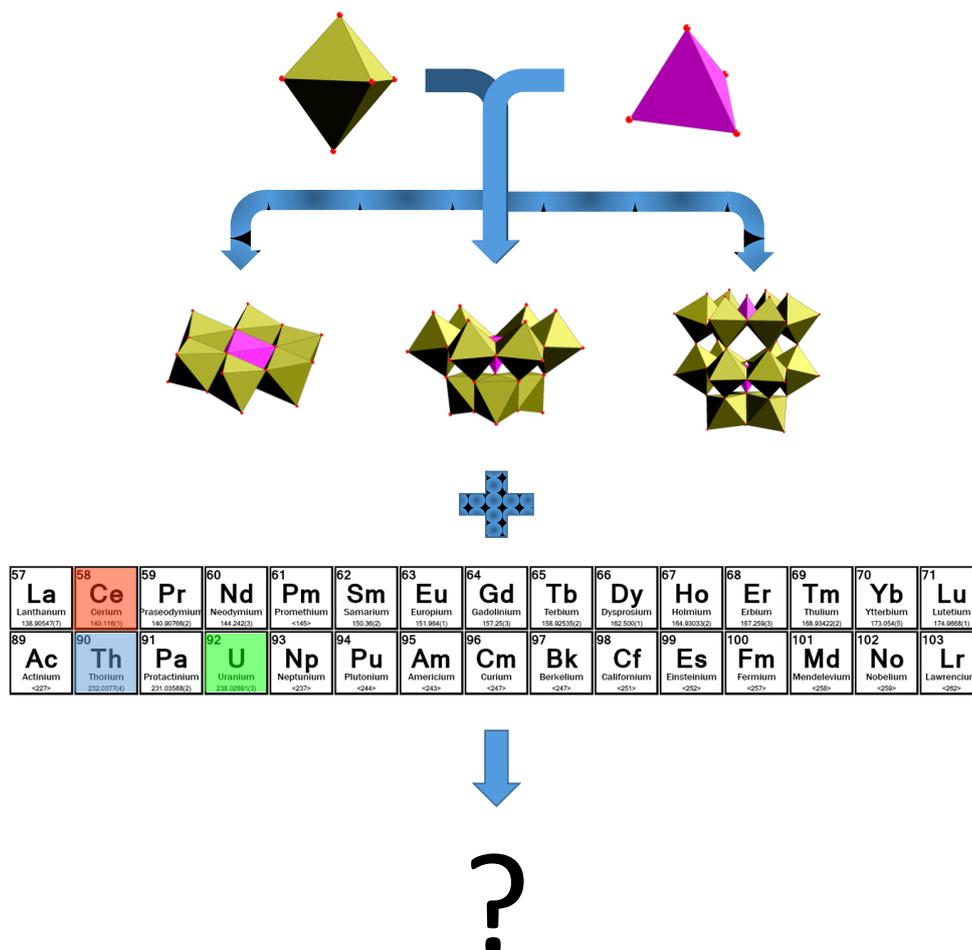
Le quatrième chapitre visera à décrire la complexation d'actinides (U(IV) et U(VI)) par des polyoxométallates de type cryptant dérivé de structures de Keggin trivacantes précédemment utilisés au troisième chapitre. Les nouveaux systèmes découverts seront présentés (synthèses et caractérisations) et le comportement en solution de ces composés sera discuté, notamment par l'emploi de la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et la mise en évidence de processus particulier d'agrégation.

Enfin, le cinquième et dernier chapitre de ce manuscrit rapportera la synthèse et la caractérisation de nouveaux composés résultant de la complexation de lanthanides(III) par un antimonitungstate $[Na_2Sb_8W_{36}O_{132}(H_2O)_4]^{22-}$ dérivé de composés trivacants et s'apparentant à un polyanion cryptant. Cependant, l'intégrité structurale de ce motif n'est pas conservée et la forme résultante du réarrangement atomique sera décrite.

Ce manuscrit se terminera par les conclusions et les perspectives de l'ensemble des études menées au cours de ces travaux.

CHAPITRE I :

Étude bibliographique



Ce chapitre bibliographique aborde trois thèmes reliés à l'interaction des polyoxométallates avec les actinides. En premier lieu, une description générale des polyoxométallates sera présentée. Puis une seconde partie sera consacrée à des généralités sur les actinides et la comparaison actinides/lanthanides sera évoquée. Enfin, un état de l'art des divers composés à base d'actinides ou de simulant d'actinides et de polyoxométallates présents dans la littérature achèvera ce chapitre.

Chapitre I : Étude bibliographique

I.1 Introduction : utilisation de polyoxométallates pour le retraitement des actinides

Le traitement et le recyclage des actinides revêtent une importance particulière pour l'industrie nucléaire en France où le combustible utilisé est réutilisé en vue d'une exploitation ultérieure. De nombreux procédés (Figure I. 1) ont été envisagés pour l'extraction et la séparation d'actinides (typiquement uranium et plutonium) et d'autres produits mineurs (américium, curium...), afin d'établir un processus de retraitement des déchets nucléaires en employant les polyanions de type polyoxométallate, comme ligand polydentate.

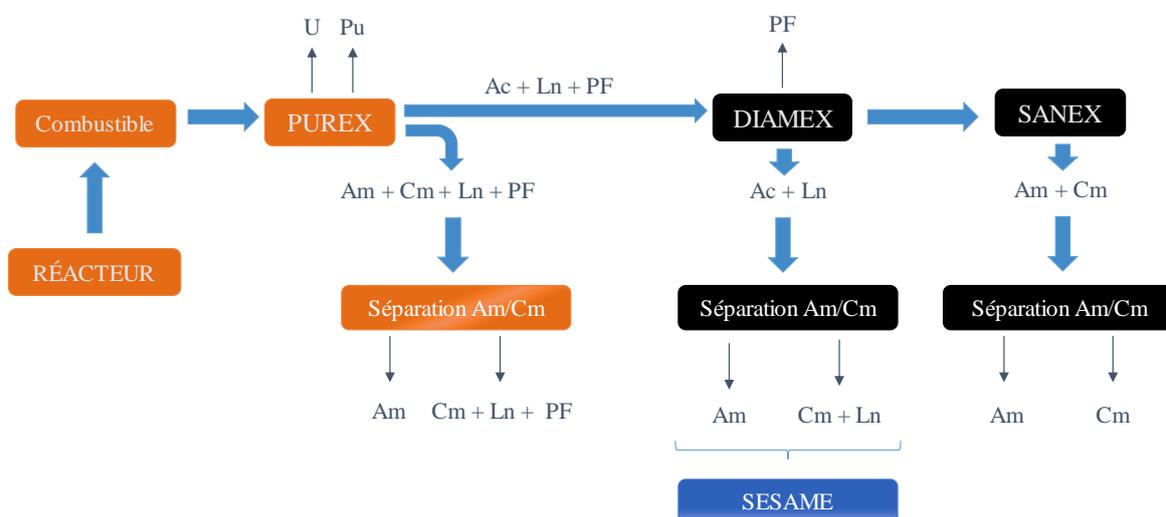


Figure I. 1 : Schéma présentant quelques procédés envisagés en France pour le recyclage des déchets nucléaires.

Le sous-protocole expérimental désigné par le terme **SESAME** (Séparation par Extraction Sélective de l'Américium par Méthodes Électrochimiques) fut un temps envisagé pour la séparation Am/Cm.² Son principe repose sur l'oxydation sélective et progressive de l'américium au degré d'oxydation +IV vers le degré +VI par l'argent(II) sous forme AgO. Un hétéropolyanion lacunaire (type Dawson $[P_2W_{17}O_{61}]^{10-}$ ou Keggin $[SiW_{11}O_{39}]^{8-}$) est utilisé afin d'effectuer la complexation de Am(IV) et Cm(IV) (Figure I. 2). L'extraction de l'américium est ensuite obtenue par l'oxydation de Am(IV) en Am(VI) alors que le curium reste complexé sous la forme Cm(IV), le curium hexavalent n'existant pas.

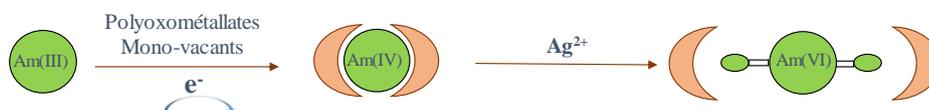


Figure I. 2 : Schéma de principe du sous-protocole expérimental SESAME.

La stabilité de Am(III) et Am(IV) complexé par les polyanions $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ et $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ a été étudiée et leurs constantes de complexation sont présentées Tableau I. ³

Tableau I. 1 : Constantes de complexation des complexes Am(III)/HPA et Am(IV)/HPA dans l'acide nitrique (1 mol.L⁻¹).

Am + Hétéropolyanion	log β_1	log β_2	log $k_2 = \log \beta_2 - \log \beta_1$
Am(III) + $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$	2,7 ± 0,1	4,8*	2,1
Am(IV) + $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$	19,3 ± 0,2	22,9 ± 0,2	3,6
Am(III) + $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$	4,4 ± 0,4	6,7 ± 0,4	2,3
Am(IV) + $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$	21,3 ± 0,3	26,1 ± 0,4	4,8

*Valeur estimée d'après une solution d'acide nitrique (2 mol.L⁻¹)

Ces résultats ont montré que l'américium(IV) était fortement complexé par les hétéropolyanions, en particulier comparé à l'américium(III). L'autre point marquant est que le tungstosilicate est un agent complexant plus fort vis-à-vis de l'américium que le tungstophosphate.

Le diagramme de Pourbaix $E\text{-}pL$ ($L = \text{Ligand}$) montre que le potentiel de Am(POM)₂/AmO₂²⁺ avec [POM = P₂W₁₇O₆₁]¹⁰⁻ est plus faible que dans le cas de [SiW₁₁O₃₉]⁸⁻. Cette observation explique qu'il est impossible d'obtenir Am(VI) pour des rapports polyanion/Am supérieurs à deux (Figure I. 3). L'état d'oxydation final de l'américium dépend donc du rapport [POM(total)]/[Am]. Il est ainsi possible de constater que la complexation de l'américium(VI) est possible avec les deux polyanions lacunaires différents de type Dawson [P₂W₁₇O₆₁]¹⁰⁻ et Keggin [SiW₁₁O₃₉]⁸⁻. Néanmoins, il est plus aisé d'obtenir l'américium(IV) avec le tungstosilicate tandis que l'américium(VI) est plus facilement atteint avec le tungstophosphate.

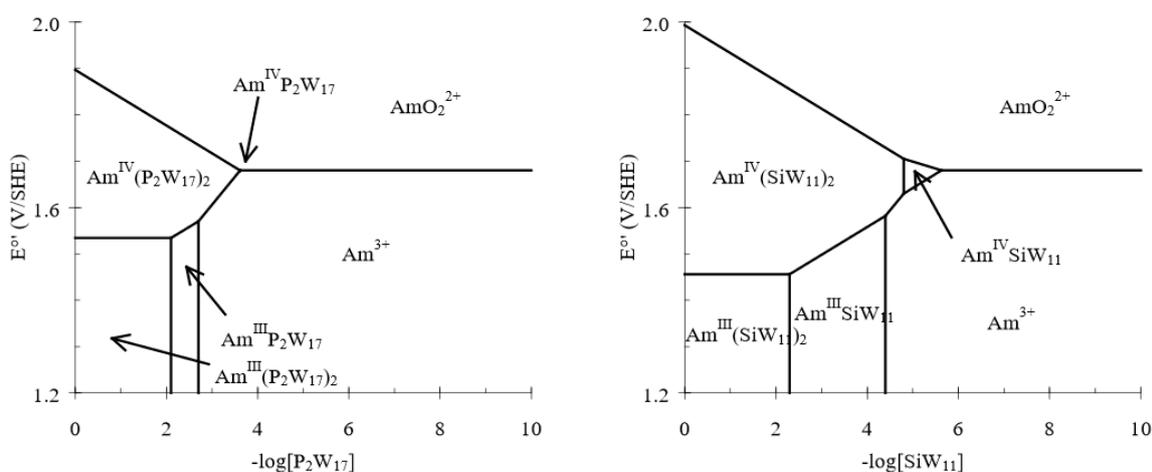


Figure I. 3 : Diagramme E-pL dans les conditions standard de Am en fonction de $-\log(\text{POM})$ avec $\text{POM} = [\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ et $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ dans une solution d'acide nitrique (1 mol.L⁻¹).

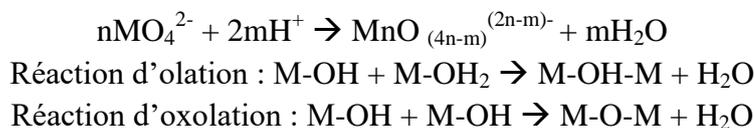
Ces investigations montrent la faisabilité scientifique de l'utilisation de polyoxométallates comme agents complexant pour la stabilisation et la séparation d'actinides, et ont motivé nos travaux de recherche pour cette thèse. Les paragraphes suivant visent à faire un état de l'art de la famille des polyoxométallates, indiquer des généralités sur les éléments actinides ainsi que la description structurale des différents composés cristallisés, rapportés dans la littérature sur les polyoxométallates associés à des actinides.

I.2 Description des polyoxométallates

I.2.1 *Définition*

Les polyoxométallates, plus généralement désignés sous l'acronyme de POMs, sont des structures moléculaires discrètes de clusters anioniques d'oxydes métalliques. Ils résultent de l'agglomération de polyèdres $[\text{MO}_y]^{n-}$, où M est un centre métallique à haut degré d'oxydation. Les POMs sont l'espèce intermédiaire entre l'oxyde métallique MO_x solide et l'ion métallate mononucléaire libre $[\text{MO}_4]^{n-}$ en solution, et sont essentiellement constitués de métaux de transition.

Leur formation résulte de la protonation des ions oxométallates monomériques $[\text{MO}_4]^{n-}$ conduisant en milieu acide, à un mécanisme de polycondensation par création de pont oxo (- O -) et/ou hydroxo (- OH -), via une réaction d'oxolation ou d'olation, respectivement ⁴:



Cette polycondensation dépend à la fois de la nature des atomes en solution mais également du pH, de la stœchiométrie des espèces présentes, de la concentration, de la température et de la force ionique du milieu réactionnel.

On peut distinguer deux grandes familles de polyoxométallates. La première définit les isopolyoxométallates, ou IsoPolyAnions (IPAs), qui sont obtenus lorsque la condensation s'effectue autour de centres métalliques M de même nature, générant une structure de formule générale $[\text{M}_x\text{O}_y]^{n-}$ (M est un métal de transition généralement à son plus haut degré d'oxydation, du type W^{VI} , Mo^{VI} , Nb^{V} , Ta^{V} , V^{V} ,...). La seconde famille est celle des hétéropolyoxométallates, ou HétéroPolyAnions (HPAs), au sein desquelles les entités métallates $[\text{MO}_4]^{n-}$ vont venir se polycondenser autour d'un hétéroélément X de nature différente du métal M (usuellement $\text{X} = \text{As}, \text{Si}, \text{P} \dots$). Il en résulte une très grande diversité chimique.

La capacité des POMs à favoriser préférentiellement la formation d'espèces moléculaires discrètes finies au détriment de matériaux infinis est imputable à la faible densité électronique des atomes d'oxygène impliqués dans l'établissement d'une liaison π entre les oxygènes terminaux périphériques et les cations métalliques de la série de métaux

de transition. Cette faible densité est due à la présence de lacunes au niveau des orbitales d de ces cations.

Elle entraîne une polarisation de cette liaison vers le cation métallique, qui conduit à l'établissement de liaisons multiples faibles de la part des atomes d'oxygène, favorisant la formation d'espèces moléculaires discrètes.

1.2.2 Historique des polyoxométallates

En 1826, Berzélius réussit à isoler un précipité solide jaune constitué de sel d'ammonium du 12-molybdophosphate $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ après avoir mélangé du molybdate d'ammonium avec un excès d'acide phosphorique.⁵ Cette expérience donna historiquement naissance au premier polyoxométallate (POM). L'arrangement structural exact de ce composé n'était toutefois pas connu à cette époque et plusieurs scientifiques tels que Pauling ou Werner, se succédèrent pour tenter de le définir. Ce n'est qu'en 1933 que Keggin, avec l'aide de la diffraction des rayons X, parvint finalement à déterminer la structure cristallographique de cette molécule.⁶

Suite à ces découvertes, des centaines de structures ont été identifiées de façon empirique. Mais ce n'est qu'à la seconde moitié du XX^{ème} siècle, que Souchay mit en évidence les divers équilibres d'hydrolyse et de condensation se déroulant au cours de la synthèse de ces polyoxométallates.

Depuis cette époque, des progrès considérables ont été effectués tant dans la compréhension fine des méthodes de synthèse que dans l'exploitation des propriétés singulières des POMs. Ces derniers sont désormais utilisés dans des domaines tels que la médecine^{7,8}, la catalyse (homogène ou hétérogène)^{9,10}, l'optique et l'électronique¹¹, le magnétisme^{12,13} et potentiellement la séparation des déchets nucléaires¹⁴.

1.2.3 Propriétés des polyoxométallates

Du fait de leurs compositions, tailles et structures d'une infinie variété, les polyoxométallates possèdent de nombreuses propriétés dépendant directement du composé étudié. Néanmoins, certaines d'entre elles sont communes à la plupart des polyoxométallates, et sont décrites ci-dessous pour les plus importantes d'entre elles.

1.2.3.1 Solubilité des polyoxométallates

La grande majorité des POMs sont solubles en milieu aqueux et considérés comme des acides en solution. Ils sont même parfois utilisés comme substitut des acides minéraux tels que H_3PO_4 et H_2SO_4 dans des réactions de catalyse homogène.¹⁵ En effet, Kozhevnikov *et al.* ont montré que l'acidité de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ est plus forte que celle de HClO_4 ou de H_2SO_4 .¹⁶

Etant donné que les polyoxométallates sont généralement synthétisés en sel acide ou alcalin, ils sont de ce fait peu solubles dans certains solvants organiques. Cette solubilité peut néanmoins être améliorée par leur fonctionnalisation en utilisant des groupements organiques (tels que des sels d'ammonium quaternaire).

1.2.3.2 Propriétés oxydo-réductrice des polyoxométallates

La plupart des polyoxométallates constitués de tungstène(VI) et de molybdène(VI) peuvent se réduire en espèces à un ou plusieurs électrons au cours d'une ou plusieurs étapes successives. Elles sont alors nommées polyoxométallates marrons ou bleus du fait de leurs couleurs très intenses.

La réaction est réversible, sauf en de très rares exceptions, lorsque la forme réduite n'est pas stable en solution ou que le système se décompose ainsi, une oxydation des composés réduits mène aux formes oxydées des composés de départ. Les POMs sont ainsi capables de céder ou d'accepter un certain nombre d'électrons, et ce, sans changer de structure ni se décomposer. Du fait de la rapidité des échanges électroniques au sein de système rédox, les formes réduites des POMs peuvent participer à de nombreux cycles électro-catalytiques. Ils sont usuellement immobilisés à l'état solide sur des substrats de façon à améliorer leurs propriétés rédox et leurs efficacités au sein de processus catalytiques. Leurs propriétés rédox sont modulables ; il est ainsi possible de jouer sur certains paramètres tels que leur composition ou celle du milieu réactionnel (concentration, pH, électrolyte etc.).¹⁷

1.2.3.3 Propriétés photochimiques des polyoxométallates

Les spectres d'absorption des polyoxométallates présentent une bande d'absorption entre 200 nm et 350 nm ; ils absorbent donc dans l'ultraviolet proche. Ce comportement correspond à un processus nommé LMCT (*Ligand to Metal Charge Transfert*), entre les orbitales $2p$ des atomes d'oxygène et les orbitales $3d$, $4d$ et $5d$ des métaux. Il est ainsi possible de photo-réduire les POMs sous irradiation UV. Les polyoxométallates réduits présentent alors une bande large vers 600 nm et ont une coloration bleue. Cette bande est imputable, dans le cas des polyoxométallates tungstiques, à un transfert électronique d'inter-valence du type $W(V)-O-W(VI) \rightarrow W(VI)-O-W(V)$ ou de transitions $d-d$.¹⁸

1.2.3.4 Propriétés magnétiques des polyoxométallates

Les polytungstates et les polymolybdates peuvent, pour certains d'entre eux, présenter des pôles magnétiques constitués d'hétéro-éléments de métaux de transition $3d$ paramagnétiques. Il est alors possible d'observer des interactions d'échanges magnétiques de natures variées entre ces pôles magnétiques.^{19,20} A titre d'exemple, il est possible de citer les travaux de Müller et Pope²¹ ou de Kortz *et al.* qui montrèrent en 2009 que trois atomes de nickel insérés au sein du complexe tri-nickel phosphotungstate $[Ni_3Na(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{11-}$ forment un pôle magnétique présentant des couplages d'échanges anti-ferromagnétiques.²²

1.2.4 Structure des polyoxométallates

Il est très courant d'utiliser la représentation polyédrique pour la description structurale des polyoxométallates. Il est en effet possible de considérer leurs structures comme un assemblage d'unités polyédriques MO_x , où le centre est occupé par un atome métallique M et chaque sommet par un atome d'oxygène (Figure I. 4). Ces unités élémentaires peuvent alors s'unir en partageant soit un sommet, une arête ou une face pour former des fragments M_xO_y avec une nucléarité qui peut atteindre plusieurs dizaines ou centaines de centres M.²³

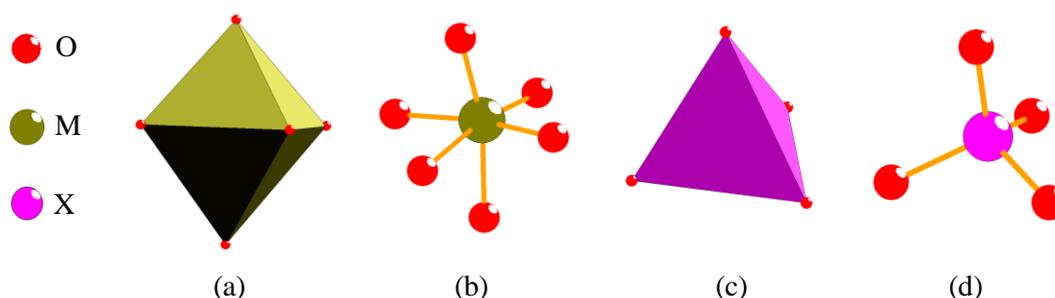


Figure I. 4 : Représentation polyédrique de (a) un octaèdre $\{MO_6\}$ (c) un tétraèdre $\{XO_4\}$ et bâton-polyèdre de (b) un octaèdre $\{MO_6\}$ et (d) un tétraèdre $\{XO_4\}$.

Les ions métalliques M de type métal de transition offrent habituellement un environnement octaédrique $\{MO_6\}$. Leur faculté d'assemblage pour former des POMs, entraîne nécessairement l'existence d'un très grand nombre d'espèces différentes, classées en structures types souvent associées au nom du chercheur à l'origine de leurs découvertes.

1.2.4.1 Structure de Lindqvist

En 1958, la structure de l'hexaniobate $Na_7H[Nb_6O_{19}] \cdot 16H_2O$ fut identifiée par Lindqvist qui donna alors son nom à la famille de POMs de type $[M_6O_{19}]^{n-}$.²⁴ Cette structure résulte de l'assemblage de six octaèdres $\{MO_6\}$ liés ensemble deux à deux par arête commune de deux atomes d'oxygène et possédant chacun un atome d'oxygène non lié se trouvant sur l'unique sommet libre de l'octaèdre (Figure I. 5), à la périphérie de l'entité moléculaire.

D'autres isopolyanions dérivent de la structure de Lindqvist. C'est notamment le cas de l'isopolyvanadate $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ qui est formé par deux blocs de Lindqvist ayant en commun une face comportant deux atomes de vanadium et quatre atomes d'oxygène.^{25,26}

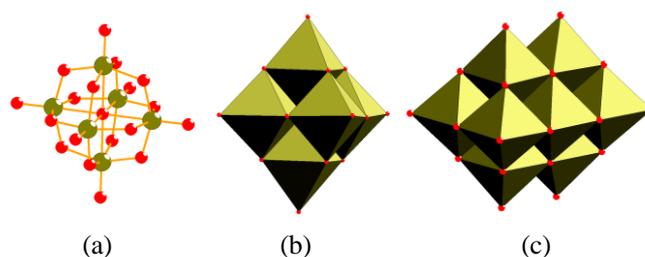


Figure I. 5 : Représentation (a) bâton-polyèdre et (b) et (c) polyédrique de polyanion de type Lindqvist.

1.2.4.2 Structure de Keggin

La structure de Keggin saturée de formule générale $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ résulte de la polycondensation de quatre triades $\{M_3O_{13}\}$, autour d'un hétéroélément $\{XO_4\}$ en environnement tétraédrique (Figure I. 6). Chaque triade est elle-même composée de trois groupements $\{MO_6\}$ liés entre eux par trois arêtes communes et connectés au tétraèdre central par un atome d'oxygène formant un pont oxo. Cette structure a été suggérée par Pauling en 1929 qui s'est inspiré des travaux de Goldschmidt afin d'établir un ensemble de principes permettant de prédire des structures complexes de cristaux ioniques.²⁷ Ces prédictions ont ensuite été confirmées par Keggin en 1933, lorsqu'il accomplit la résolution structurale du composé $(NH_4)_3[PW_{12}O_{40}]$.⁶

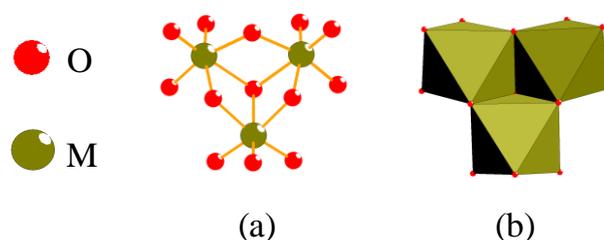


Figure I. 6 : Représentation (a) bâton-polyèdre et (b) polyédrique d'une triade $\{M_3O_{13}\}$.

Keper t a montré qu'une forte répulsion coulombienne existe entre les cations métalliques des octaèdres $\{MO_6\}$ qui partagent un sommet, imputable à la répulsion électrostatique opposée par le cation central.²⁸ La structure de Keggin possède cinq types d'isomères correspondant chacun à la rotation de 60° d'une des triades (Figure I. 7). A l'heure actuelle, sur ces cinq isomères théoriquement possibles, trois ont été isolés à l'état pur.

L'isomère α est l'isomère le plus stable.²⁹ Historiquement, ce composé possède la même structure que $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ découverte par Keggin⁶, puis confirmé par Smith³⁰ et Sasaki³¹ avec l'analogue $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$.

L'isomère β est obtenu par rotation d'un angle 60° d'un des groupements $\{M_3O_{13}\}$, ce qui a été confirmé par Sasaki en 1973 à l'aide du composé $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$.³¹

L'isomère γ résulte d'une rotation de 60° de deux fragments $\{M_3O_{13}\}$ parmi les quatre et a été isolé par Tézé en 1977 dans le silicotungstate $[SiW_{10}O_{36}]^{8-}$.³²

La rotation d'un angle 60° de trois fragments $\{M_3O_{13}\}$ entraîne la formation de l'isomère δ .³⁰

Enfin, l'isomère ϵ , parfois appelé anti-Keggin, imaginé par Johansson³³ puis repris par Contant³⁴, est obtenu par rotation d'un angle 60° de tous les fragments $\{M_3O_{13}\}$. Cet isomère instable peut néanmoins être stabilisé par l'ajout de métaux de transition ($3d$, $4f$) en venant se positionner sur les faces trimétalliques du POM.³⁵ Il est cependant largement observé dans la famille des polycations d'éléments p , avec l'aluminium, par exemple ($\epsilon-Al_{13}$).³⁶

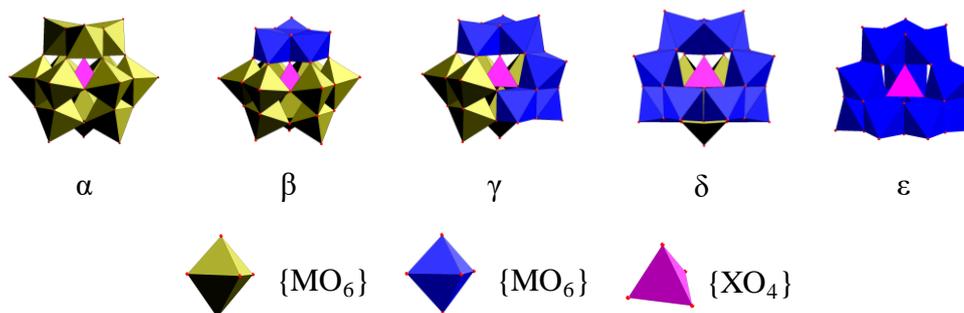


Figure I. 7 : Représentation polyédrique des cinq isomères du motif de Keggin.

1.2.4.3 Structure de Dawson

La structure de Dawson résulte de l'assemblage de deux entités monomériques $[XW_9O_{34}]^{m-}$ qui dérivent de la structure de Keggin. Les composés de cette famille correspondent ainsi à des structures de formule générale $[X^{n+}M_{18}O_{62}]^{(16-2n)-}$. Ils sont constitués de deux fragments équatoriaux, nommés *ceintures*, correspondant aux motifs $\{M_6O_{30}\}$ liés chacun trois fois à l'hétéroélément central en environnement tétraédrique. Deux triades apicales $\{M_3O_{13}\}$, communément appelées *chapeaux*, viennent ensuite « coiffer » ces couronnes pour donner un cluster de symétrie D_{3h} (Figure I. 8).

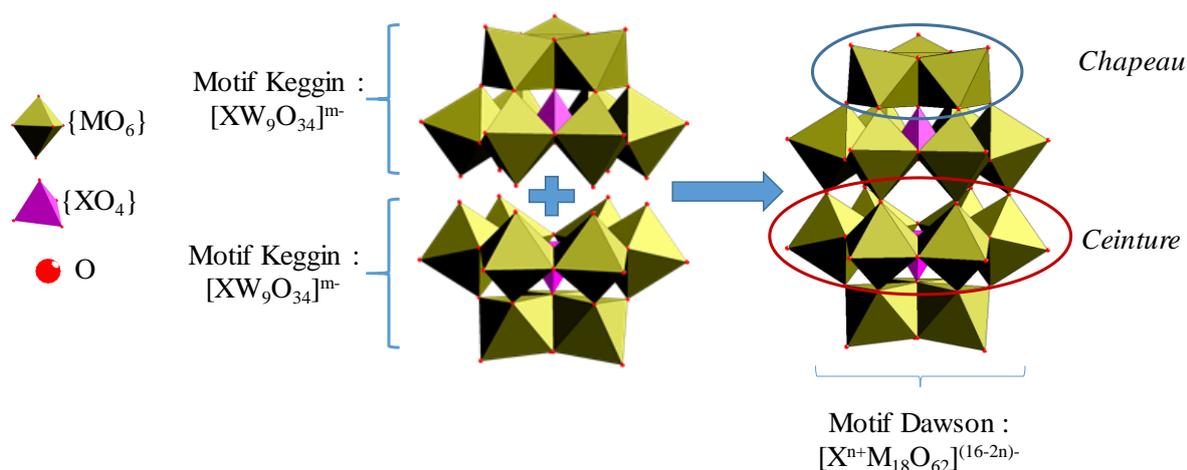


Figure I. 8 : Représentation polyédrique de l'agglomération de deux motifs $[XW_9O_{34}]^{m-}$ dans le but d'obtenir le motif $[X^{n+}M_{18}O_{62}]^{(16-2n)-}$.

De manière analogue avec les POMs de type Keggin, les isomères de Dawson peuvent être obtenus par rotation successive d'un angle 60° autour de l'axe de symétrie C_3 de l'un des *chapeaux* de l'isomère α . Cela entraîne alors la disparition du plan de symétrie qui divise la molécule en deux parties équivalentes, et lui donne ainsi une symétrie C_{3v} moins élevée.

L'isomère β , découvert par Wu en 1920,³⁷ est ainsi obtenu par rotation d'un angle 60° autour de l'axe C_3 d'un des deux chapeaux de l'isomère α .

Une deuxième rotation de 60° du deuxième groupe apical de l'isomère α autour de l'axe de symétrie C_3 conduit à la formation de l'isomère γ .

Les mêmes opérations de symétrie appliquées pour l'obtention des isomères α , β et γ auquel un centre d'inversion entre les deux unités $[XW_9O_{34}]^{n-}$ est ajouté, conduisent à la formation des isomères α^* , β^* et γ^* respectivement. Bien que ces 6 isomères (α , β , γ , α^* , β^* , γ^*) aient été envisagés par Baker et Figgis³⁸, il fallut attendre l'année 1993 avec les travaux de Contant et Hervé, qui montrèrent que l'existence de ces 6 isomères dépendait de l'hétéroélément utilisé, à savoir que les formes α , β et γ étaient obtenues avec le phosphore, et que les formes α , β , γ et γ^* existaient avec l'arsenic. Les isomères α^* et β^* n'ont jamais encore pu être observés.³⁹

1.2.5 Polyoxométallates lacunaires

1.2.5.1 Composés lacunaires de type Keggin

L'hydrolyse ménagée de POM de type Keggin avec une solution basique et dans des conditions expérimentales contrôlées (concentration, pH, température...) peut mener à la perte d'un ou plusieurs centres métalliques. Les composés qui en résultent sont alors dits à structure ouverte ou lacunaire.⁴⁰ Chaque perte de groupement $\{MO_6\}$ conduit alors à la formation de dérivés monovacants $[X^{n+}M_{11}O_{39}]^{(12-n)-}$, divacants $[X^{n+}M_{10}O_{36}]^{(12-n)-}$ et trivacants $[X^{n+}M_9O_{34}]^{(14-n)-}$ (Figure I. 10). Les espèces $\{XM_9\}$ et $\{XM_{11}\}$ sont stables et utilisées dans de nombreuses synthèses.³⁴ Il est à noter que ces espèces possèdent également des isomères.^{41,42,43} Pratiquement, ces espèces lacunaires sont formées directement à partir d'une solution contenant un mélange d'ions métallates de l'hétéroatome par contrôle du pH du milieu réactionnel.

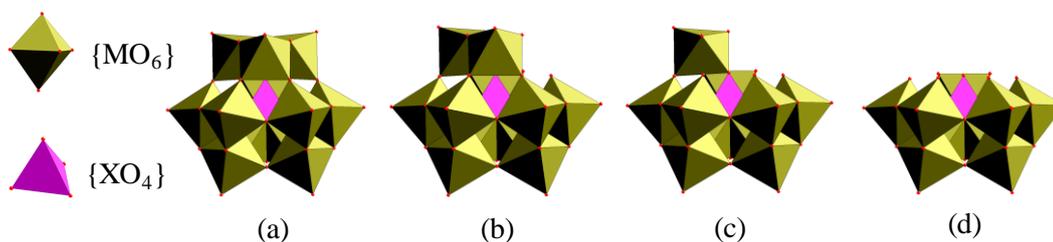


Figure I. 9 : Représentation polyédrique de POMs de type Keggin (a) saturé, (b) monovacant, (c) divacant et (d) trivacant.

Les études en RMN multinoyau (^{183}W , ^{29}Si , ^{31}P , ...) ont permis d'établir avec précision, les conditions de synthèse et le domaine de stabilité de ces composés.³⁴ Il a de plus été démontré que ces différentes espèces (saturées \leftrightarrow mono- \leftrightarrow di- \leftrightarrow tri-vacantes) sont présentes en solution dans un équilibre dynamique susceptible d'évoluer. A titre d'exemple, la famille des silicotungstates offre un nombre important de composés et le passage d'un composé à un autre est désormais clairement établi (Figure I. 10).²⁻⁴⁴ Le diagramme montre ainsi que les composés monovacants ou saturés sont obtenus en milieu acide, tandis qu'un milieu alcalin favorise la formation d'espèces lacunaires.

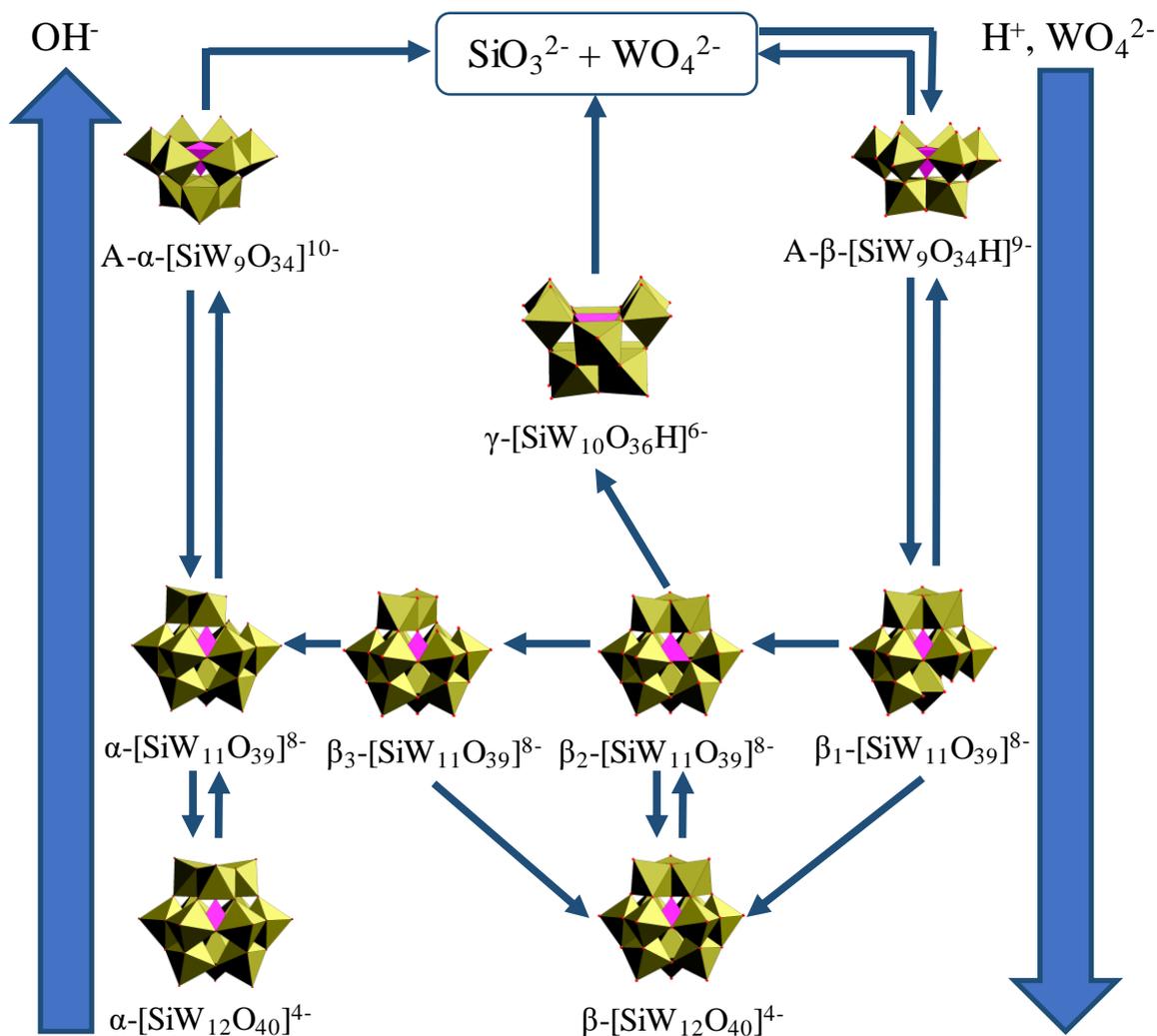


Figure I. 10 : Relations d'interconversion au sein de la famille des silicotungstates.

Les lacunes ainsi générées peuvent être comblées par réaction avec des groupes électrophiles. On nomme hétéropolyoxométallates substitués les espèces ainsi obtenues.⁴⁰ Depuis que Weakley a montré que les composés lacunaires se comportent comme des ligands à champ faibles⁴⁵, le nombre de travaux concernant leur substitution n'a cessé d'augmenter.⁴⁶⁻⁵⁰

Certains POMs ont pour singularité de n'exister que sous forme lacunaire et de ne présenter aucun équivalent saturé. Cette particularité est due à la présence d'hétéroéléments qui possèdent une paire d'électrons ns^2 tel que l'arsenic(III) ou l'antimoine(III). Ce doublet d'électrons génère une répulsion électronique inhibant la formation de l'espèce saturée $\{XM_{12}\}$ et induisant ainsi la formation d'une espèce trivacante qui possède un hétéroatome central, non plus en coordination IV $\{XO_4\}$ mais en coordination III $\{XO_3\}$.

Il est important de remarquer que les espèces trivacantes de formule $[X^{n+}M_9O_{34}]^{(14-n)-}$ possèdent également deux formes différentes, indépendantes des isomères obtenus par la rotation des triades.

La forme A est présente lorsque le tétraèdre, formé par l'hétéroélément central et son environnement immédiat, pointe à l'opposé de la lacune, et la forme B est obtenue lorsque le tétraèdre pointe vers celle-ci (Figure I. 11). En outre, la lacune provient de la suppression de trois groupements $\{MO_6\}$ de trois triades différentes dans le cas de la forme A, alors qu'elle correspond à la suppression d'un groupement $\{M_3O_{13}\}$ dans le cas de la forme B.

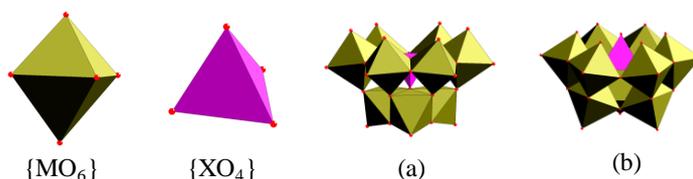


Figure I. 11 : Représentation polyédrique des isomères (a) $\{A-\alpha-XM_9\}$ et (b) $\{B-\alpha-XM_9\}$.

1.2.5.2 Composés lacunaires de type Dawson

Par analogie avec les polyanions de type Keggin, les structures de Dawson peuvent être hydrolysées partiellement sous l'action d'une base, entraînant la perte d'un ou plusieurs groupes $\{MO\}$, $\{MO_2\}$ ou $\{MO_3\}$. Les composés lacunaires découlant de ces synthèses existent ainsi sous la forme de l'ion moléculaire $[X_2M_{17}O_{61}]^{n-}$, pour lesquels les isomères α_1 et α_2 se différencient en fonction de la position de la lacune, qui est localisée soit dans la *ceinture* ou dans le *chapeau* (Figure I. 12).

On observe également que sous l'action d'une base forte, l'hydrolyse peut être totale et donne lieu à la formation des ions élémentaires $[MO_4]^{n-}$, précurseurs de l'hétéropolyanions.⁵¹

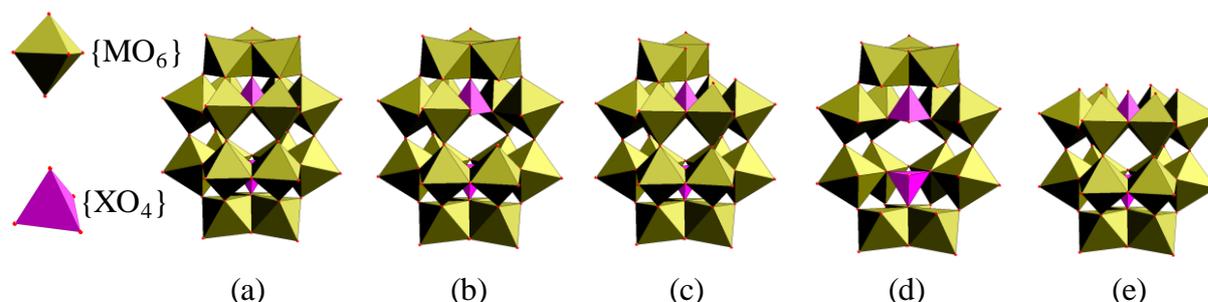


Figure I. 12 : Représentation polyédrique de la structure de Dawson (a) et de ses dérivés : (b) $\{\alpha_1-P_2W_{17}\}$, (c) $\{\alpha_2-P_2W_{17}\}$, (d) $\{\alpha-P_2W_{15}\}$, (e) $\{\alpha-P_2W_{12}\}$.

L'existence d'une espèce dilacunaire $\{X_2M_{16}\}$ où les deux lacunes se trouvent dans une triade, a pu être observée par RMN ^{31}P en 2002. Il a été prouvé que cette espèce correspondait à un intermédiaire cinétique de la réaction $\{X_2M_{15}\} \rightarrow \{X_2M_{17}\}$.³⁴

L'obtention de ces différentes espèces lacunaires passe donc par la variation des conditions de synthèse et notamment du pH. Il en ressort que, comme les POMs de type Keggin, les espèces comportant le plus grand nombre de lacunes sont obtenues dans des conditions de pH élevé.

A titre d'exemple, nous pouvons citer la famille des phosphotungstates dont les différents équilibres entre espèces ont été clairement établis par RMN ^{31}P (Figure I. 14).

L'auto-assemblage de l'ion hexavacant $\{\text{P}_2\text{W}_{12}\}$ pour former l'ion macrocyclique $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ suppose l'existence d'un intermédiaire réactionnel $\{\text{P}_4\text{W}_{24}\}$ (Figure I. 13). Deux hypothèses furent avancées afin de justifier de son existence :

Les deux entités $\{\text{P}_2\text{W}_{12}\}$ seraient liées de façon linéaires (symétrie C_{2h}) pour former une chaîne polymérique.⁵²

Les deux entités $\{\text{P}_2\text{W}_{12}\}$ seraient liées orthogonalement (symétrie C_{2v}) pour conduire à la formation de l'espèce $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ en présence de potassium.⁵²

L'espèce $\{\text{P}_4\text{W}_{24}\}$ ne peut être obtenue que dans le cadre d'une acidification de plusieurs motifs $\{\text{P}_2\text{W}_{12}\}$ sans présence de tungstate. Dans le cas contraire, la condensation de tungstate sur l'ion $\{\text{P}_2\text{W}_{12}\}$ conduit à l'isomère α_1 de l'ion monovacant $\{\text{P}_2\text{W}_{17}\}$, en raison de la très forte réactivité des atomes d'oxygène bordant les lacunes issues des triades $\{\text{M}_3\text{O}_{13}\}$. Il convient de prendre en compte ces relations d'équilibres avec les isomères β et γ .

Une étude récente entreprise par Kögerler *et al.* démontre l'existence de ce polyanion, stabilisé par des phosphobenzène.⁵³

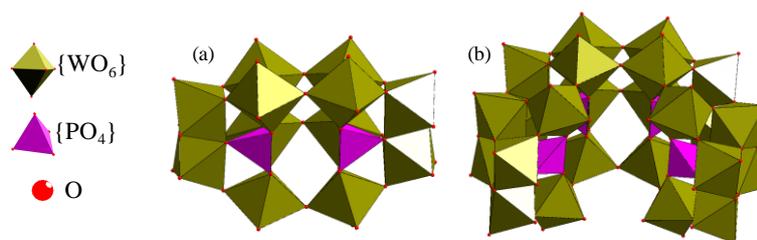


Figure I. 13 : Représentation polyédrique des polyanions $[\text{H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]^{12-}$ (a) et $[\text{P}_4\text{W}_{24}\text{O}_{92}]^{20-}$ (b).

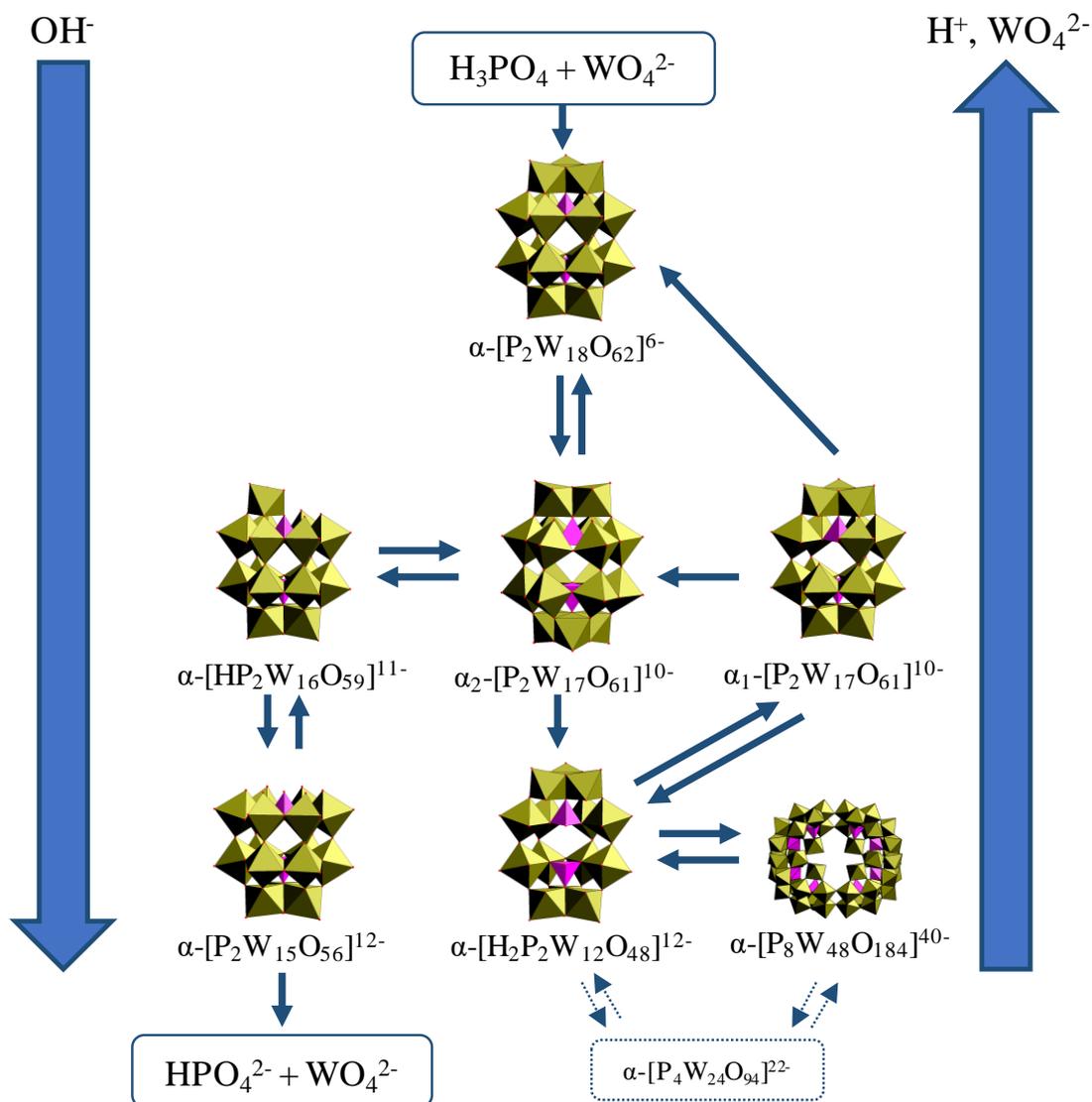


Figure I. 14 : Relations d'interconversion au sein de la famille des phosphotungstates.

1.2.6 Réactivité des polyoxométallates

L'existence d'atomes d'oxygène très nucléophiles à la périphérie des lacunes des polyoxométallates, permet à ces composés de se comporter comme des ligands inorganiques polydentate sur lequel des cations peuvent venir se lier. Cette propriété a ainsi été utilisée pour conduire à la formation de nouvelles espèces inorganiques et hybrides aux propriétés originales.¹²⁻⁵⁴⁻⁵⁵

1.2.6.1 Dérivés de la structure de Keggin

Il est aisé d'imaginer que le cas le plus simple permettant la fonctionnalisation d'un POM monolacunaire est de combler cette lacune par un métal de transition. Cette association conduit à la formation de POMs monosubstitués de formule générale $[\text{XM}_{11}\text{O}_{39}(\text{MT})(\text{Solv})]^{n-}$ (avec X = hétéroélément, M = W ou Mo, MT = métal de transition, Solv = solvant) (Figure I. 15).

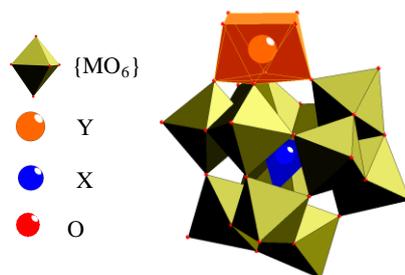


Figure I. 15 : Représentation polyédrique d'un composé du type $[XM_{11}O_{39}(MT)(Solv)]^{n-}$.

La littérature abonde d'exemples de polyoxotungstates et de polyoxomolybdates au sein desquelles quasiment tous les métaux de transition du tableau périodique ont été incorporés. Cette insertion induit presque systématiquement la présence de désordre du fait de la présence à taux partiel du cation métallique distribué sur l'ensemble des sites lacunaires du polyanion précurseur. Afin de s'affranchir de ce désordre, il est bien souvent nécessaire d'ajouter un large excès de métaux par rapport au nombre de lacunes disponibles, au cours de la synthèse.

Il est possible d'accéder à la formation de structures oligomériques par assemblages de plusieurs unités lacunaires. A titre d'exemple, l'encapsulation d'un groupe de cations métalliques entre deux unités lacunaires génère des composés dimériques de type *sandwich*. Les POMs trivacants de type Keggin contenant des atomes de tungstène $\{XW_9\}$ sont les exemples les plus courants. Lorsque les composés de type *sandwich* sont formés à partir de polyanions trivacants pour lesquels l'hétéroélément ne possède pas de paires d'électrons célibataires, ils sont appelés « sandwichs de Weakley » et possèdent la formule $[(XW_9O_{34})_2M_4(H_2O)_2]^{n-}$ (avec $X = Si^{IV}$ ou P^V).⁵⁶

A l'inverse, lorsque l'hétéroélément possède une paire d'électrons célibataires, les composés formés répondent soit au nom de « sandwich de Hervé »⁵⁷⁻⁵⁸⁻⁵⁹, avec la formulation $[(XW_9O_{34})_2(M(H_2O))_3]^{n-}$, soit au nom de « sandwich de Krebs »⁵⁸⁻⁶⁰ de formule $[(XW_9O_{33})_2M_4(H_2O)_{10}]^{n-}$ (avec $X = As^{III}$ ou Sb^{III}) (Figure I. 16). Les polyoxométallates de type sandwich sont, pour la plupart, stable en solution aqueuse dans une large gamme de pH (de 0 à 8).

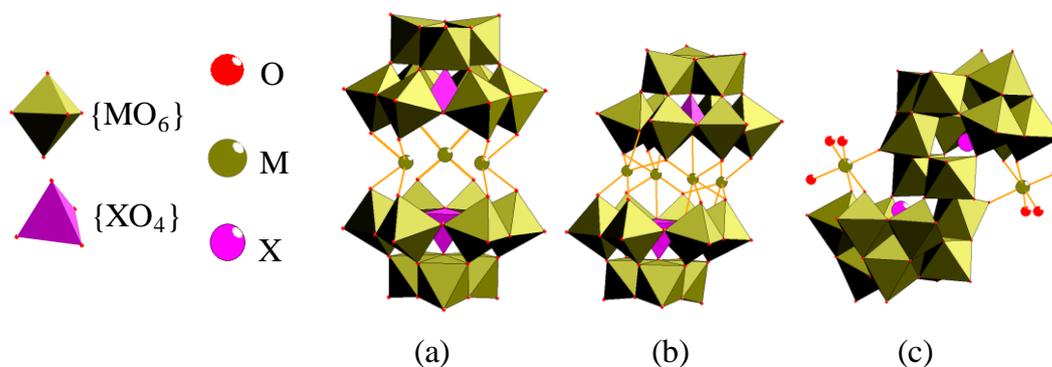


Figure I. 16 : Représentation structurale des sandwichs de type : (a) Hervé, (b) Weakley et (c) Krebs.

Dans les composés de type *sandwich*, les clusters métalliques sont généralement constitués de métaux *d* ou *f* (Fe (III), Mn(III), Co(II), Ni(II), Zn(II), Ce(IV), Nd(III) etc.). Le premier exemple fut rapporté par Weakley *et al.* en 1973,⁵⁶ avec le cas du cobalt divalent, observé dans le composé $K_{10}[Co_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]$. Ce dernier est constitué de quatre cations Co(II) complexés par deux fragments de type Keggin.

Les motifs structuraux obtenus par assemblage d'unités lacunaires vont bien au-delà des simples espèces polyanioniques dimériques, et une variété de molécules et de compositions est rapportée dans la littérature. A titre d'exemple, Keita *et al.*⁶¹ puis Ritorto *et al.*⁶² ont décrit des entités atypiques constituées de deux espèces Keggin trivacantes $\{XM_9\}$ au sein desquelles les lacunes sont comblées par des centres métalliques M (Figure I. 17). Les polyanions de type $\{XM_9M'_3\}$ sont liés entre eux par un autre type de fragment $\{XM_6\}$ afin de donner naissance à un motif en forme de croissant de lune, dite structure *banane* (avec M = Co(II), Ni(II), Mn(II) et X = P ou As).

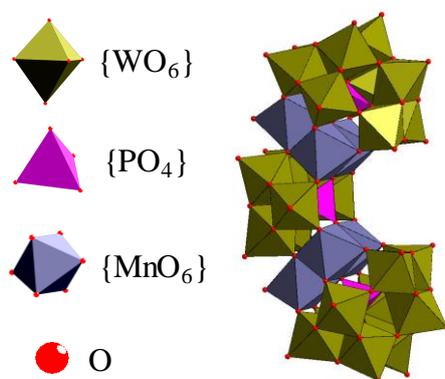


Figure I. 17 : Représentation polyédrique de la structure du composé $[Mn(II)H_2O)Mn(II)PW_9O_{34})_2-(PW_6O_{26})]^{17-}$ proposé par Ritorto *et al.*

1.2.6.2 Dérivés de la structure de Dawson

Les POMs lacunaires de type Dawson sont proches d'un point de vue structural des polyoxométallates de type Keggin. Il n'est donc pas surprenant que leur réactivité conduise à des motifs de géométries similaires. Il est ainsi possible d'obtenir des polyanions mono- ou poly-substitués de type $\{X_2W_{18-n}M_n\}$ monomériques voire même des structures constituées de l'assemblage d'unités vacantes. A titre d'exemple disponible dans la littérature, on peut remarquer le composé $[(P_2W_{15}O_{56})_2Cu_4(H_2O)_2]^{16-}$ proposé par Weakley *et al.* en 1990, qui peut être considéré comme similaire à un sandwich de Weakley⁶³ ou le composé $[(P_2W_{17}O_{61}(Si_2O))_3(\mu-O)_3]^{18-}$ synthétisé par Nomiya *et al.*, qui présente une particularité intéressante de lacunes comblées par des dimères $\{Si_2O_3\}$.⁶⁴ Notons également le composé $[Fe_{14}O_6(OH)_{13}(P_2W_{15}O_{56})_4]^{31-}$ découvert par Kortz *et al.*, pour lequel la structure présente l'association de quatre entités $\{(P_2W_{15}O_{56})_4\}$ formant les nœuds d'un assemblage tétraédrique, au sein duquel un cluster poly-oxo/hydroxo de seize atomes de fer(III) réside (Figure I. 18).⁶⁵

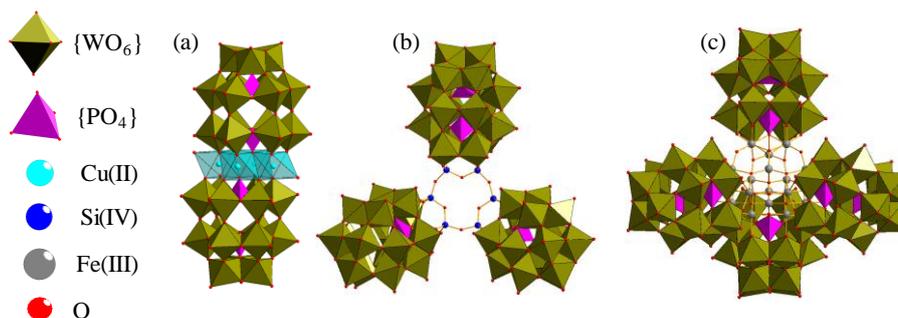


Figure I. 18 : Représentation polyédrique de (a) $[(P_2W_{15}O_{56})_2Cu_4(H_2O)_2]^{16-}$, (b) $[(P_2W_{17}O_{61}(Si_2O))_3(\mu-O)_3]^{18-}$ et (c) $[Fe_{14}O_6(OH)_{13}(P_2W_{15}O_{56})_4]^{31-}$.

Outre ces espèces formées à partir de composants lacunaires, des arrangements proches des polyoxométallates de type Keggin, les POMs de type Dawson sont capables de former des espèces tétra- et hexalacunaires générant des espèces oligomériques. A titre d'exemple, le composé $[H_{12}P_4W_{28}Fe_8O_{120}]^{16-}$ est un dimère formé par deux unités tétravacantes fonctionnalisés $\{P_2W_{14}Fe_4\}$ qui s'assemblent *via* leur *ceinture* (Figure I. 19-(a)).⁶⁶ De manière analogue, il est également possible de considérer le composé $[H_{56}P_8W_{48}Fe_{28}O_{248}]^{28-}$ résultant de l'agglomération de quatre entités hexalacunaires $\{P_2W_{12}Fe_6\}$ autour d'un tétramère de Fe(III) et pouvant être décrit comme l'assemblage d'un cluster de quatre atomes de fer complexé par deux dimères $\{(P_2W_{15}Fe_6)_2\}$ (Figure I. 19-(b)).⁶⁷

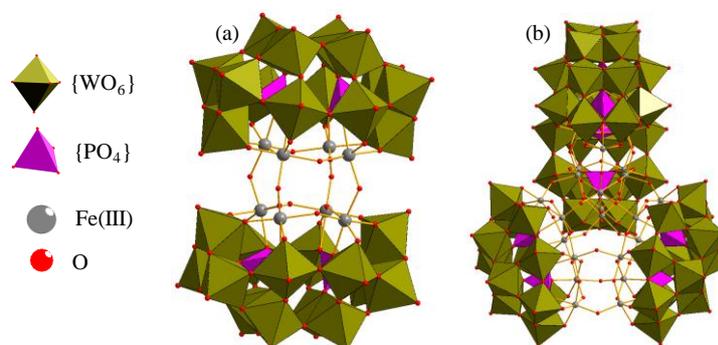


Figure I. 19 : Représentation polyédrique des composés (a) $[H_{12}P_4W_{28}Fe_8O_{120}]^{16-}$ et (b) $[H_{56}P_8W_{48}Fe_{28}O_{248}]^{28-}$.

Les polyoxométallates lacunaires de type Dawson peuvent également s'assembler dans le but de former des motifs cycliques. Ainsi, l'assemblage de trois fragments hexalacunaires $[H_2P_2W_{12}O_{48}]^{12-}$ liés entre eux par des octaèdres $\{WO_6\}$ donne lieu à la formation du polyanion $[P_6W_{39}O_{147}(H_2O)_3]^{30-}$ (Figure I. 20-(a)). Divers clusters de métaux de transition tels que Cu, Ni et Mn ont ensuite été incorporés dans la cavité centrale par Wang *et al.* en 2008.⁶⁸

En 1985, Contant et Tézé, synthétisèrent pour la première fois un nouveau type de polyoxométallate en forme de *couronne*, constitué par le composé $[P_8W_{48}O_{184}]^{40-}$ (Figure I. 20-(b)).⁵² Celui-ci résulte de l'assemblage de quatre entités hexalacunaires $[H_2P_2W_{12}O_{48}]^{12-}$ et peut, tout comme son homologue le composé $[As_8W_{48}O_{184}]^{40-}$,⁶⁹ inclure plusieurs dizaines de cations métalliques au sein de la cavité centrale.

De plus, il est stable en solution aqueuse dans un large intervalle de pH (de 0 à 8) et capable d'échanger de façon réversible plusieurs électrons. Il peut donc se comporter comme une pompe à électrons dans des processus catalytiques à l'interface électrode/solution.

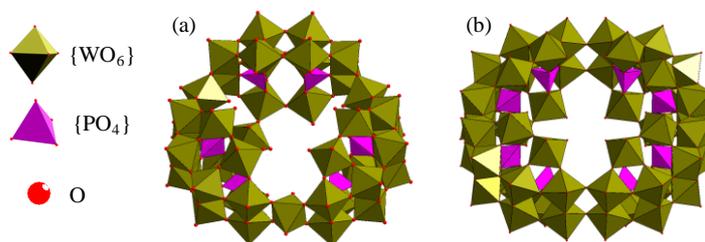


Figure I. 20 : Représentation polyédrique des composés (a) $[P_6W_{39}O_{147}(H_2O)_3]^{30-}$ et (b) $[P_8W_{48}O_{184}]^{40-}$.

1.2.6.3 Complexation de polyoxométallates avec des métaux

L'insertion de métaux du bas du tableau périodique tels que (Zr(IV), Hf(IV), ou les lanthanides et actinides) sur des POMs lacunaires peut conduire à la formation de combinaisons particulières. Ces structures résultent du fait que ces éléments tendent à adopter une configuration présentant une coordinance élevée (plus de VIII) en complétant leur sphère de coordination par un autre POM, contrairement aux métaux de transition qui adoptent généralement un environnement octaédrique classique.

Afin d'illustrer ce propos, on peut citer comme exemple, le composé $[Ln(PMo_{11}O_{39})_2]^{11-}$ synthétisé par Apperley *et al.*, dans lequel des cations lanthanides se retrouvent encapsulés entre deux unités monovacantes $\{PMo_{11}\}$,⁷⁰ ou les composés $[(PW_{11}O_{39})M^{IV}(\mu-OH)(H_2O)_2]^{8-}$ (avec M = Hf(IV) ou Zr(IV)) synthétisés par Nomiya *et al.*, au sein desquels des ponts $M^{IV}-(OH)-M^{IV}$ connectent ensemble deux unités $\{PW_{11}M^{IV}\}$.⁶⁴

L'utilisation de terres rares permet également d'obtenir des espèces à très haute nucléarité, comme le montre les travaux de Pope *et al.* avec le cérium(IV).⁷¹ Ils ont réussi à obtenir un composé macromoléculaire de formule $[As_{12}Ce_{16}(H_2O)_{36}W_{148}O_{524}]^{76-}$ en partant directement des précurseurs des composés lacunaires à savoir : Na_2WO_4 et As_2O_3 . Cette molécule reste à ce jour le plus gros polytungstate moléculaire caractérisé par diffraction des rayons X. L'entité résultante est composée de 12 unités Keggin trilacunaires $\{AsW_9O_{33}\}$ et de quatre unités Lindqvist monovacantes $\{W_5O_{17}\}$ connectées entre elles par seize atomes de cérium(IV) (Figure I. 21).

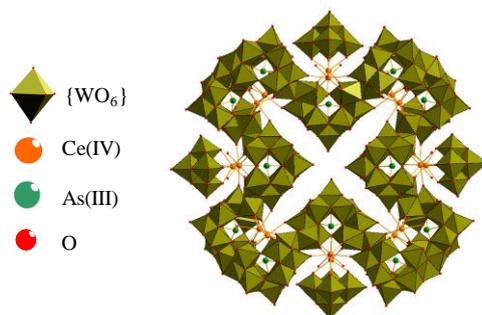


Figure I. 21 : Représentation polyédrique du composé $[As_{12}Ce_{16}(H_2O)_{36}W_{148}O_{524}]^{76-}$.

Le domaine de complexation des polyoxométallates ne s'arrête bien évidemment pas aux métaux du bloc *d*. Les éléments du bloc *f*, lanthanides et actinides, peuvent également être complexés. Avant de s'intéresser aux diverses architectures qu'il est possible d'obtenir à l'aide de la complexation d'actinides par les polyoxométallates, nous présentons de façon succincte les principales propriétés des éléments du bloc *5f* concernant les actinides.

I.3 Généralités sur les actinides

I.3.1 Définition

Les actinides sont constitués par les quinze éléments de la seconde rangée du bloc *f* allant de l'actinium (d'où ils tirent leurs noms ; $Z = 89$) au lawrencium ($Z = 103$). Tous les actinides sont des radioéléments dont les isotopes radioactifs se désintègrent spontanément par émission de rayonnement (généralement α ou β^-) avec une période propre appelée temps de demi-vie. Il s'ensuit que les isotopes les plus stables sont ceux possédant les temps de demi-vie les plus longs, pouvant aller jusqu'à $80,8 \cdot 10^6$ années pour le ^{244}Pu (isotope artificiel) et $14 \cdot 10^9$ années pour le ^{232}Th (isotope naturel).

Les actinides offrent un grand nombre d'états d'oxydation. L'exemple le plus remarquable est celui du plutonium, qui peut exister en solution aqueuse simultanément dans quatre états d'oxydation (+3, +4, +5, +6) (Tableau I. 2).

Tableau I. 2 : Structure électronique et états d'oxydation des actinides. Les états d'oxydations instables sont indiqués entre parenthèses.

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

1.3.2 Comparaison actinides/lanthanides

Les actinides possèdent une configuration électronique générale $[Rn]5f^n 6d^m 7s^2$ et correspondent à des orbitales $4f$ et $5d$ totalement remplies. Depuis leur découverte, les actinides sont considérés comme des analogues des lanthanides (de configuration électronique $[Xe]4f^n 5d^m 6s^2$) et possèdent des propriétés physico-chimiques similaires du fait qu'ils appartiennent tous deux à une série correspondant au remplissage d'une sous-couche nf . Les orbitales $4f$ et $5f$ disposent d'une faible extension radiale, induisant que les couches saturées $5s^2-5p^6$ et $6s^2-6p^6$ viennent écranter ces orbitales qui se retrouvent ainsi protégées des interactions avec les ligands. Il en découle que ces électrons n'interagissent que très faiblement avec ceux des ligands voisins et donc que leurs propriétés électroniques ne sont que très peu affectées par l'environnement.

Il convient néanmoins de noter que les orbitales $4f$ sont des orbitales de cœur et sont donc beaucoup plus localisées que les orbitales $5f$. Il s'ensuit que la faible extension des orbitales $4f$ entraîne le fait que les lanthanides disposent d'un degré d'oxydation classique de +III. A l'inverse, les électrons $5f$ étant moins localisés, ils participent d'autant plus à la liaison chimique et les interactions avec les ligands sont alors d'autant plus importantes. Cet effet est plus marqué pour les actinides de la première moitié de la série (de Pa à Am). Cela est dû au fait que les orbitales $5f$, $6d$, $7s$ et $7p$ sont suffisamment proches pour s'hybrider, rendant possible un recouvrement spatial entre celles-ci et celles des ligands. Le caractère ionique ou covalent de ce type de liaison est donc souvent difficile à déterminer.

Une propriété remarquable des actinides du début de la série, est l'aptitude des éléments au degré d'oxydation +5 et +6 à former des entités oxo-cations avec une configuration linéaire. Cette forme se nomme actinyle, le suffixe -yle signifiant la présence d'une forme trans-dioxo AnO_2^{n+} .

Par analogie avec les lanthanides, les actinides possèdent une particularité répondant au nom de contraction actinidique. Cette contraction correspond à la diminution du rayon ionique lors de l'augmentation du numéro atomique des éléments de cette série. Il est ainsi possible de conclure qu'un ion d'un élément ayant un numéro atomique élevé aura une réactivité chimique supérieure à celle d'un élément ayant un numéro atomique inférieur.^{72,73} Notons tout de même que cette assertion, bien qu'effectivement valide pour les ions au degré d'oxydation +III et +IV, ne l'est plus pour les ions au degré d'oxydation +V et +VI.

1.3.3 Condensation des actinides en milieu aqueux

Les actinides tétravalents sont des acides durs (au sens de Pearson).⁷² Leur forte densité de charge les rend donc particulièrement sensibles à l'hydrolyse et à la condensation, en suivant l'ordre $Th < U < Np < Pu$.⁷⁴ Les complexes hydroxo sont capables de donner lieu à la formation d'un réseau macromoléculaire colloïdale, pratiquement inerte à toute réaction chimique. En conséquence, les synthèses mettant en œuvre des actinides doivent être menées dans des solutions suffisamment acides pour éviter leur hydrolyse.

La réaction d'hydrolyse augmente avec la charge effective de l'ion actinide, en suivant l'ordre : (4) $An^{4+} > (3,3) AnO_2^{2+} > (3) An^{3+} > (2,3) AnO_2^+$.

L'hydrolyse s'effectue en deux étapes : en premier lieu un proton appartenant à une molécule d'eau présent au sein de la première sphère de coordination est transféré vers la deuxième sphère de coordination. En second lieu, ce même proton sera expulsé de la deuxième sphère de coordination vers le milieu réactionnel.

Il a en outre été montré que l'hydrolyse des cations les plus acides (An^{4+} et AnO_2^{2+}) donnait lieu à des phénomènes de polymérisation tandis que celle des cations les moins hydrolysables (An^{3+} et AnO_2^+) conduisait à la formation d'espèces monomériques. Les actinides(IV) prédominent sous forme An^{4+} uniquement en milieu très acide ($[H^+] > 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$). Les produits résultant de l'hydrolyse sont dans la très grande majorité des cas, des produits polymérisés.

Il existe de nombreux exemples traitant de l'hydrolyse d'actinides hexavalents et plus particulièrement de l'ion uranyle $[UO_2]^{2+}$.⁷⁵ Cela est imputable au fait que l'uranium(VI) est la forme la plus stable en solution aqueuse sous atmosphère ambiante, et qu'il s'agit, de plus, d'un élément faiblement radioactif. La nature des ions en solution est fortement dépendante du pH, de la concentration et de la température de la solution. Il est tout de même important de noter que dans le cas d'une solution diluée (de l'ordre de $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$), l'ion uranyle se trouve sous la forme d'ion isolé.

1.3.4 Complexation des actinides

Pour les états d'oxydation +III et +IV, les actinides forment en solution les ions hydratés An^{3+} et An^{4+} , tandis que $An(V)$ et $An(VI)$ s'hydrolysent pour former des cations uranyles dioxo linéaires, AnO_2^+ et AnO_2^{2+} . La présence d'une liaison covalente entre l'actinide(VI) et les deux atomes d'oxygène dans l'ion actinyle $(O=An=O)^{n+}$ diminue la charge effective de l'ion actinide central à 2,3 pour AnO_2^+ et 3,3 pour AnO_2^{2+} . De plus, du fait de la géométrie des cations actinyles, leur complexation s'effectue préférentiellement dans le plan équatorial. Il en découle alors que les actinides hexavalents de type uranyle, sont relativement de moins bons candidats que les actinides tétravalents pour la complexation. L'ordre de stabilité des complexes est alors classiquement défini comme suit : $An^{4+} > An^{3+} > AnO_2^{2+} > AnO_2^+$.

Concernant les nombres de coordination, il convient de remarquer que les techniques de caractérisations structurales font apparaître des polyèdres de géométrie antiprismatique, prismes capés ou dodécaèdres trigonaux pour des nombres de coordination généralement situés aux alentours de IX (pouvant néanmoins aller jusque XII pour le thorium(IV)) et pour des degrés d'oxydations de +III et +IV.

Les ions actinyles, eux, adoptent classiquement une géométrie de bipyramide à base tétra-, penta- ou hexagonale avec des nombres de coordination compris entre VI et VIII. Ils sont aisément complexés par les ligands anioniques *via* des interactions électrostatiques. La liaison actinide-ligand étant faiblement ionique, il en résulte que la position et le nombre de ligands chélatant l'actinide sont déterminés par les contraintes stériques et électrostatiques des ligands.

I.4 Composés à base de polyoxométallates et d'actinides

Du point de vue d'un hétéroatome, les polyoxométallates peuvent être considérés comme des ligands polydentates. Ce ligand est complètement oxydé et peut donc, en principe, accueillir des hétéroatomes dans des états d'oxydation élevés. En outre, il s'agit d'un donneur σ « dur » *via* ses atomes d'oxygène mais, il peut également agir comme un accepteur π du fait de la disponibilité des orbitales *d* vacantes des atomes métalliques adjacents.⁷⁶ Enfin, les polyoxométallates ont une stabilité thermique élevée⁷⁷ (≈ 800 °C) et sont stables sous rayonnements ionisants.⁷⁸

Avec ces propriétés, ils apparaissent comme de bons candidats pour la complexation d'actinides et peuvent, éventuellement, représenter un choix judicieux d'agents complexants utilisables dans la filière du nucléaire. Le paragraphe suivant vise à apporter une description structurale des modes de complexation des actinides par les différents types de polyoxométallates, rapportés dans la littérature.

I.4.1 Polyoxomolybdates d'actinides

On attribue généralement à Berzélius la description des premiers polyoxométallates au molybdène en 1826, avec les anions de type Keggin de formule $[\text{XMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ (avec X = As ou P).⁵ En 1968, Silverton *et al.* présentèrent le premier complexe tétravalent à base de cérium(IV) et de $[\text{XMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, avec le composé de formule $(\text{NH}_4)_2\text{H}_6(\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Figure I. 22).⁷⁹ Cette entité peut être décrite à partir d'un atome central de Ce(IV) en environnement dodécaédrique, entouré par six unités octaédriques $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$.

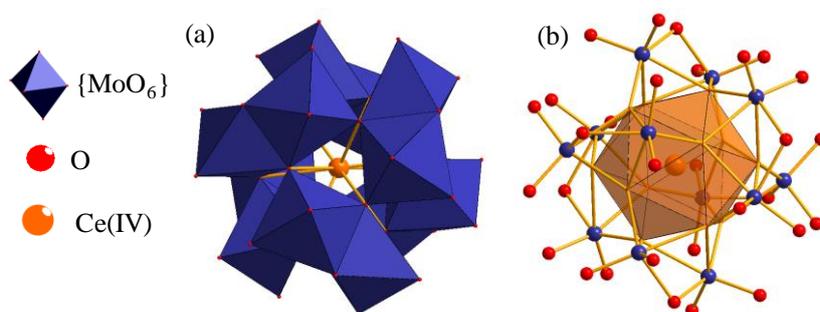


Figure I. 22 : Représentation polyédrique (a) et bâton-polyèdre (b) du composé $(\text{NH}_4)_2\text{H}_6(\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Il s'est ensuite avéré que des composés isostructuraux de la forme au cérium(IV) avec l'uranium(IV), le thorium(IV) et le neptunium(IV) en coordinence XII furent proposés dans les années 70.⁸⁰⁻⁸² Les études électrochimiques menées sur le composé $[\text{ThMo}_{12}\text{O}_{42}]^{8-}$ ne révéla aucune réduction progressive de l'anion, mais plutôt une réduction irréversible multi-électrons, correspondant à sa décomposition.⁸³ Ce comportement est attendu pour des polyoxométallates au sein desquels le métal possède un environnement structural cis-dioxo.⁸⁴ Cependant, les voltamogrammes cycliques de $[\text{UMo}_{12}\text{O}_{42}]^{8-}$ montrent une oxydation réversible à un électron en uranium(V) à pH 0.⁸³

A partir de cette illustration, nous observons une parfaite analogie pour l'unique configuration structurale de cette espèce polyanionique $[XMo_{12}O_{40}]^{3-}$ entre les actinides (Th(IV), U(IV) et Np(IV)) et Ce(IV). Ce lanthanide particulier au degré d'oxydation +4 joue ainsi un très bon rôle de simulant structural des actinides précités et peut être utilisé comme élément modèle avec une radiotoxicité nulle, à la place de ceux de la série 5f. Ce point est non négligeable du point de vue des mesures de sécurité de manipulations des réactifs chimiques et la gestion des déchets dans un laboratoire. C'est la raison pour laquelle nous considérerons l'emploi du cérium au cours de ce travail de thèse et des références bibliographiques relatant son utilisation seront indiquées pour la compréhension de ces systèmes POM associés aux actinides.

L'interaction du composé $[UMo_{12}O_{42}]^{8-}$ avec une variété de cations métalliques a conduit à la formation et la caractérisation de plusieurs systèmes (Tableau I. 3). Ces molécules se présentent sous la même forme, à savoir un « cœur » constitué d'un motif $[UMo_{12}O_{42}]^{8-}$ autour duquel viennent se complexer deux cations métalliques externes. Certaines génèrent des entités discrètes (Figure I. 23-(a)) tandis que d'autres adoptent une configuration sous forme de chaînes infinies (Figure I. 23-(b)).

Tableau I. 3 : Référence des composés dérivés de $[UMo_{12}O_{42}]^{8-}$

Numéro	Composés	Référence
1	$(NH_4)_3H[ThUMo_{12}O_{42}] \cdot 15H_2O$	85
2	$(NH_4)_2[ErUMo_{12}O_{42}] \cdot 22H_2O$	86
3	$[(C_2H_5)_4N]_4[(VO)_2(H_2O)_4UMo_{12}O_{42}] \cdot 8H_2O$	87
4	$(NH_4)_4[(UO_2)_2(H_2O)_3UMo_{12}O_{42}] \cdot 18H_2O$	88
5	$[Me_4N]_2H_2[Ni_2(H_2O)_6UMo_{12}O_{42}] \cdot 18H_2O$	89
6	$H_2[Nd_2(H_2O)_{12}UMo_{12}O_{42}] \cdot 12H_2O$	90
7	$[Me_4N]_2H_2[Cu_2(H_2O)_6UMo_{12}O_{42}] \cdot 15H_2O$	91
8	$(NH_4)_2[Sc_2UMo_{12}O_{42}] \cdot 26H_2O$	92
9	$[(CH_3)_4N][Fe(III)_2(H_2O)_6UMo_{12}O_{42}] \cdot 18H_2O$	93

Dans chaque cas (excepté pour le composé 4), les deux cations externes sont situés sur l'un des trois axes de l'atome central $\{UO_{12}\}$ et chaque cation est coordonné par trois atomes d'oxygène terminaux appartenant à trois atomes de molybdène différents (Figure I. 23).

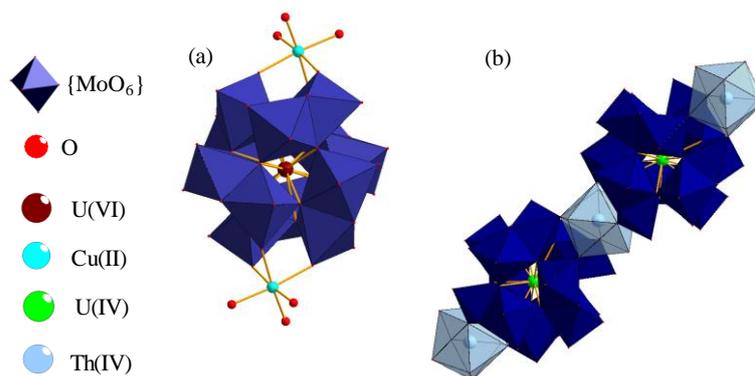


Figure I. 23 : Représentation polyédrique (a) du composé fini $[Cu_2(H_2O)_6UMo_{12}O_{42}]^{4+}$ et (b) du composé infini $[ThUMo_{12}O_{42}]^{4+}$.

1.4.2 Polyoxotungstates d'actinides

La famille des polyoxotungstates est de loin celle des polyoxométallates la plus étudiée pour l'association avec les actinides. Le développement de ce domaine est étroitement lié à celui de la réactivité des lanthanides.

1.4.2.1 Anions bis(pentatungsto) $[An(W_5O_{18})_2]^{8-}$

Le composé le plus simple est obtenu par réaction entre des polyoxotungstates et des actinides pour générer l'entité anionique $[An(W_5O_{18})_2]^{8-}$ (Figure I. 24). Initialement découvert avec $Ce(IV)^{94}$, il a ensuite été synthétisé avec les actinides tétravalents tels que $Th(IV)^{95}$, $U(IV)^{96}$ et $Np(IV)^{97}$. L'anion a une symétrie D_{4d} pour lequel le cation actinide est en environnement antiprisme à base carrée régulier formé par les atomes d'oxygène.

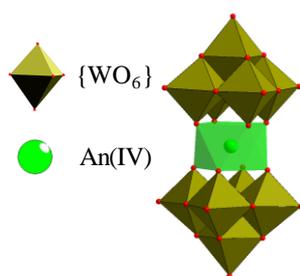


Figure I. 24 : Représentation polyédrique d'un composé de type $[An(W_5O_{18})_2]^{8-}$ avec $An = Th(IV)$, $U(IV)$ ou $Np(IV)$.

Tous ces complexes sont préparés directement à partir de WO_4^{2-} et An^{4+} dans une plage de pH étroite (entre 5,5 et 6,5) en solution aqueuse. Un traitement thermique sous atmosphère inerte à 725 °C du composé $[Th(W_5O_{18})_2]^{8-}$ conduit à la formation de l'oxyde métallique dense Th_xWO_3 ($x \approx 0,1$), dans lequel une réduction partielle du tungstène a été observée. Il fut alors envisagé d'utiliser ce composé comme déchet inerte pour la gestion des actinides.⁹⁸

1.4.2.2 Dérivés de composés monovacants

Les anions dérivés de la configuration de Keggin, $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$, $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$, $[\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ furent les premiers polyoxométallates monolacunaires étudiés pour la complexation avec des lanthanides.

Les premières investigations furent entreprises par Weakley *et al.* en 1971⁹⁹ mais, il fallut attendre la fin des années 70, pour la description d'espèces moléculaires analogues avec les actinides tétravalents thorium et uranium (Figure I. 25).^{83,100,101,102,103}

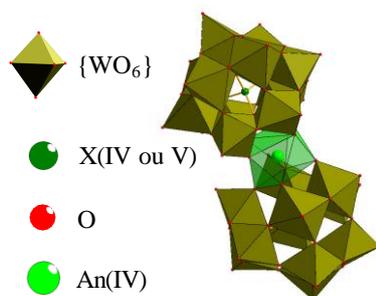


Figure I. 25 : Représentation polyédrique des composés du type $[\text{An}(\text{IV})(\text{XW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{n-}$ avec $\text{An} = \text{U}(\text{IV})$ ou $\text{Th}(\text{IV})$ et $\text{X} = \text{Ge}(\text{IV}), \text{P}(\text{V})$ ou $\text{Si}(\text{IV})$

Des composés similaires comprenant des actinides tri- et tétravalents tels que $\text{Pu}(\text{IV})$, $\text{Am}(\text{III})$, $\text{Cm}(\text{IV})$ et $\text{Cf}(\text{IV})$ ont également été identifiés, bien que les composés à base de $\text{Cm}(\text{IV})$ et de $\text{Cf}(\text{IV})$ subissent une réduction lente en $\text{Cm}(\text{III})$ et $\text{Cf}(\text{III})$.^{104,105} En 2009, Moisy *et al.* rapportèrent la synthèse et la caractérisation de composés de type *sandwich* avec le polyanion de type Dawson, $[\text{An}(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2]^{16-}$ ($\text{An} = \text{Th}(\text{IV}), \text{U}(\text{IV}), \text{Np}(\text{IV}), \text{Pu}(\text{IV})$ et $\text{Am}(\text{IV})$) (Figure I. 26).¹⁰⁶

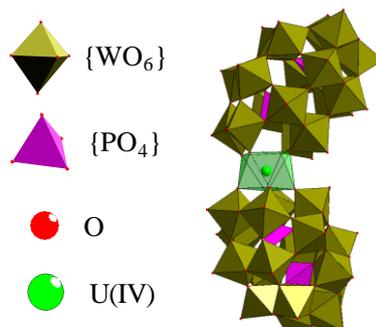


Figure I. 26 : Représentation polyédrique des composés de formule générale $[\text{An}(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2]^{16-}$ (avec $\text{An} = \text{Th}(\text{IV}), \text{U}(\text{IV}), \text{Np}(\text{IV}), \text{Pu}(\text{IV})$ et $\text{Am}(\text{IV})$)

Cette étude fait suite à la découverte de l'anion $[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2]^{16-}$ dans lequel le cérium(IV) adopte une configuration similaire en antiprisme à base carré,¹⁰⁷ qui reprend le modèle archétypal de Weakley avec une configuration de deux entités POM monolacunaires incorporant un hétéro-cation central en coordinance VIII.

Ces deux structures, comme celles déterminées ultérieurement avec des lanthanides(III), possèdent une symétrie C_2 et existent en conformation syn- et anti- (Figure I. 27).

La RMN en solution a montré qu'un seul isomère pouvait être présent à la fois ou, plus probablement, qu'une rotation rapide (par rapport à l'échelle de temps de la RMN) interconvertissait les conformations syn- et anti-.¹⁰⁸ Les tentatives de résolution des énantiomères de ces complexes se sont révélées infructueuses, probablement pour la même raison.

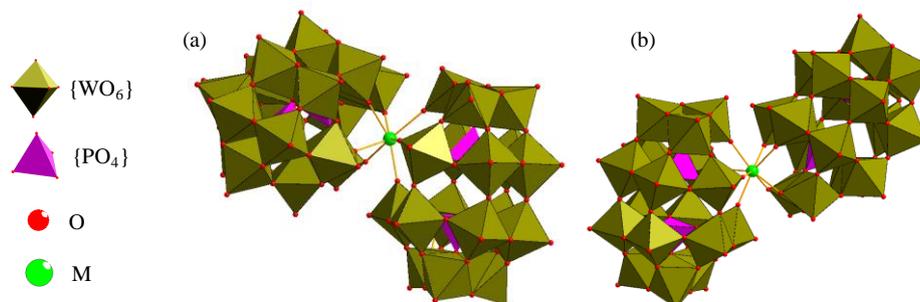


Figure I. 27 : Représentation polyédrique du composé de type $[M(P_2W_{17}O_{61})_2]^{n-}$ en conformation syn (a) et anti (b) (avec $M = U(IV), Th(IV)$ ou $Ce(III)$).

1.4.2.3 Dérivés de composés divacants

La réaction entre le cation uranyle et un polyanion lacunaire tel que $[SiW_{10}O_{36}]^{8-}$ permet la formation de deux espèces dans des proportions approximativement égales, d'après la spectroscopie RMN ^{29}Si et ^{183}W . Les cristaux de l'un de ces complexes ont été caractérisés par diffraction des rayons X et montrent un assemblage tétramérique d'entités $[SiW_{10}O_{36}]^{8-}$ avec des cations uranyle dans le composé $[M(H_2O)_4(UO_2)_4(\mu-OH)_2(SiW_{10}O_{36})_4]^{22-}$ (avec $M = Na^+$ et K^+) (Figure I. 28).¹⁰⁹

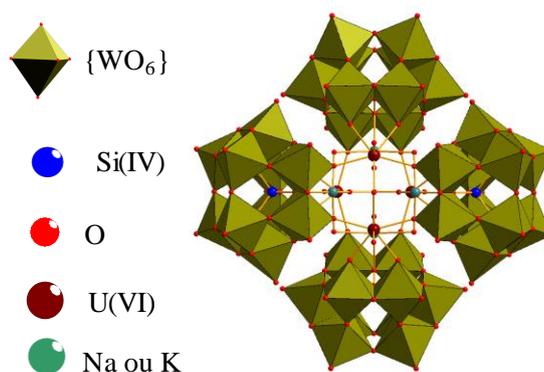


Figure I. 28 : Représentation polyédrique du composé $[M(H_2O)_4(UO_2)_4(\mu-OH)_2(SiW_{10}O_{36})_4]^{22-}$.

Ces quatre motifs $\{SiW_{10}\}$ sont agencés en cercle et complexent deux dimères d'uranyle. Chaque cation uranyle est en coordinence VII (bipyramide à base pentagonale) et lié aux motifs polyanioniques au travers des atomes d'oxygènes lacunaires des polyanions. Un pont μ^2 -hydroxo permet la connexion entre eux. Quatre cations alcalins (Na^+ ou K^+) sont également présents dans le cluster central en coordinence VI.

I.4.2.4 Dérivés de composés trivacants

I.4.2.4.1 Composés de type $[A-XW_9O_{34}]^{n-}$

Des complexes à base d'uranium(IV) et de polyoxométallates de type $[A-XW_9O_{34}]^{n-}$ ont été reportés mais n'ont fait l'objet d'aucune caractérisation structurale, que ce soit par RMN ou diffraction des rayons X. D'après les auteurs, sur la base des analyses élémentaires établies pour ces composés, il est néanmoins possible de considérer que des molécules de formules estimées $[(UO)_3(GeW_9O_{34})_2]^{14-}$ ¹¹⁰ et $[(UO)_3(H_2O)_6(PW_9O_{34})_2]^{12-}$ ¹¹¹ ont été synthétisées avec un arrangement similaire à celui du système $[(Ce^{IV}O)_3(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{12-}$ synthétisé par Knoth *et al.* (Figure I. 29).¹¹²

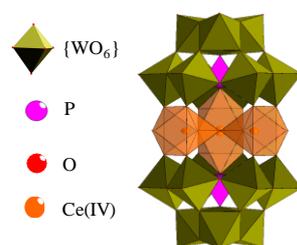


Figure I. 29 : Représentation polyédrique du composé $[(Ce^{IV}O)_3(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{12-}$

Avec l'uranium hexavalent, il se forme des complexes similaires avec les polyanions de type *sandwich*, au sein desquels les cations uranyle sont insérés. Les détails structuraux dépendent de la nature des contre-ions en présence. A titre d'exemple, on peut citer les composés $[Na_2(UO_2)_2(PW_9O_{34})_2]^{12-}$ et $K_2[(UO_2)_2(PW_9O_{34})_2]^{12-}$ qui furent les premiers POMs à incorporer des groupements uranyles (Figure I. 30).¹¹³ Pour la plupart des systèmes incorporant de l'uranyle, ce dernier adopte une géométrie bipyramidale pentagonale.

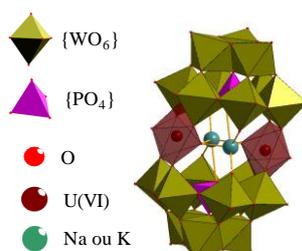


Figure I. 30 : Représentation polyédrique des composés $[X_2(UO_2)_2(PW_9O_{34})_2]^{12-}$ avec $X = Na^+$ ou K^+

Des structures analogues ont été observées notamment dans les composés $[Na_2(UO_2)_2(SiW_9O_{34})_2]^{14-}$ et $[Na_2(UO_2)_2(AsW_9O_{34})_2]^{12-}$ ¹⁰⁹ ainsi que pour l'anion neptunyle(V) dans la molécule $[Na_2(NpO_2)_2(PW_9O_{34})_2]^{14-}$.¹¹⁴ La formation rapide et à haut rendement de ces complexes en solution aqueuse, ainsi que leur transfert dans des solvants non-aqueux ont été envisagés comme voie possible de séparation de cations actinyles.^{113,114} La possibilité d'incorporer un troisième cation uranyle pour former le composé $[(UO_2)_3(PW_9O_{34})_2]^{12-}$ a été démontrée en 2002 et un composé de formule $Na_{10}H_2[(UO_2)_3(PW_9O_{34})_2]$ a été reporté.¹¹⁵ Dans ces derniers, les cations uranyles sont assemblés dans une espèce trinuéclaire avec un partage de pont μ^3 -oxo.

I.4.2.4.2 Composés de type $[B-XW_9O_{34}]^{n-}$ et $[B-XW_9O_{33}]^{n-}$

Pour le moment, aucun dérivé d'actinide de la forme isomérique « B » de $[PW_9O_{34}]^{9-}$ n'a été décrit. Cependant, certains analogues structuraux existent avec les polyanions trivacants $[XW_9O_{33}]^{n-}$ ou $X = As(III), Sb(III), Bi(III), Se(IV)$ et $Te(IV)$, pour lesquels la paire d'électrons non appariée de l'hétéroatome X occupe la position de l'atome d'oxygène terminal du groupement phosphate. Plusieurs POMs incorporant U^{4+} et $[UO_2]^{2+}$ avec deux ou plusieurs entités $\{XW_9O_{33}\}$ ont été rapportés. Parmi ceux-ci, les plus simples sont les polyanions *sandwichs* $[(UO_2)_2(H_2O)_2(XW_9O_{33})_2]^{n-}$ avec $X, n = Sb, 14-$ ou $Te, 12-$ (Figure I. 31).¹¹⁶

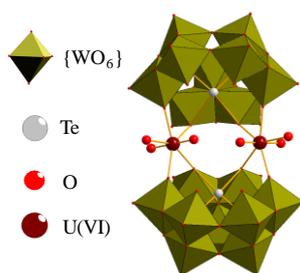


Figure I. 31 : Représentation polyédrique du composé $[(UO_2)_2(H_2O)_2(TeW_9O_{33})_2]^{12-}$

Ces entités anioniques ont idéalement une symétrie C_{2v} . L'agencement antiparallèle des groupes $\{WO_6\}$ doit résulter d'une gêne stérique entre l'oxygène terminal porté par l'uranyle interne et la paire électronique libre des atomes d'antimoine et de tellure.

Un composé d'uranium(IV) avec $[SbW_9O_{33}]^{9-}$ a également été décrit comme un *sandwich* de formule $[U_3(SbW_9O_{33})_2]^{6-}$, mais en l'absence d'informations structurales, la formulation chimique reste indéfinie.¹¹⁰

Bien qu'aucun analogue des complexes d'uranyle avec $[AsW_9O_{33}]^{9-}$ n'ait encore été rapporté, des polyanions contenant trois entités $\{AsW_9O_{33}\}$ ont été synthétisés par voie indirecte à partir de la décomposition partielle du macrocyle $[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$. L'espèce résultante polyanionique $[(UO_2)_3(H_2O)_6(W_3O_6)(AsW_9O_{33})_3]^{15-}$ (Figure I. 32) possède une symétrie C_{3v} avec un groupe d'octaèdres à trois sommets $\{WO_5(H_2O)\}$ capant l'assemblage cyclique d'anions tungstoarsénitiques liés à des cations uranyle isolés.

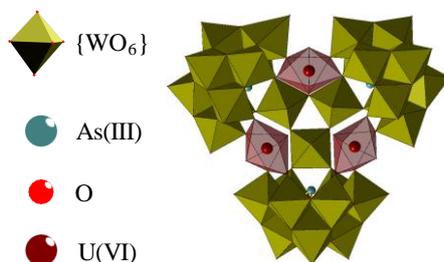


Figure I. 32 : Représentation polyédrique du composé $[(UO_2)_3(H_2O)_6(W_3O_6)(AsW_9O_{33})_3]^{15-}$

La version lacunaire de cet anion, correspondant au composé $[(UO_2)_3(H_2O)_5(W_2O_5)(AsW_9O_{33})_3]^{19-}$, a été isolée à un pH plus élevé (pH 6 contre pH 4 pour le composé précédent).

Elle présente une modification de l'environnement d'un des atomes de tungstène coiffants, qui présente ainsi une géométrie pyramidale à base carrée et non plus octaédrique.

Par analogie avec les autres types de polyoxométallates, les lacunes peuvent être occupées par d'autres cations de métaux de transition. A titre d'exemple, un dérivé incorporant le vanadyle(IV) de formule $(\text{NH}_4)_{17}[(\text{UO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_6\text{As}_3\text{W}_{27}\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_{105}] \cdot 44\text{H}_2\text{O}$ a été synthétisé.¹¹⁷ Ce composé est isostructural au composé $[(\text{UO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_6(\text{W}_3\text{O}_6)(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_3]^{15-}$. Seule la substitution des trois atomes de tungstène pontant par trois atomes de vanadium diffère.

La réaction directe de $[\text{AsW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ avec deux équivalents de $[\text{UO}_2]^{2+}$ conduit à l'espèce polyanionique originale $[(\text{UO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3\{\text{WO}(\text{H}_2\text{O})\}(\text{AsW}_9\text{O}_{33})(\text{AsW}_8\text{O}_{30})_2]^{17-}$ (Figure I. 33).¹⁰⁹ Celle-ci est constituée d'une entité $[\text{AsW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ et de deux entités $[\text{AsW}_8\text{O}_{30}]^{9-}$ liées entre elles par un atome de tungstène. Le motif $\{\text{AsW}_8\text{O}_{30}\}$ peut être considéré comme un dérivé lacunaire d'un motif $[\beta\text{-AsW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ pour lequel, la réorganisation a probablement fourni le groupement $\{\text{WO}_6\}$ pontant les deux entités $\{\text{AsW}_8\text{O}_{30}\}$. Les cations uranyles sont isolés les uns des autres mais interagissent avec les deux motifs $\{\text{AsW}_8\text{O}_{30}\}$ et $\{\text{AsW}_9\text{O}_{33}\}$.

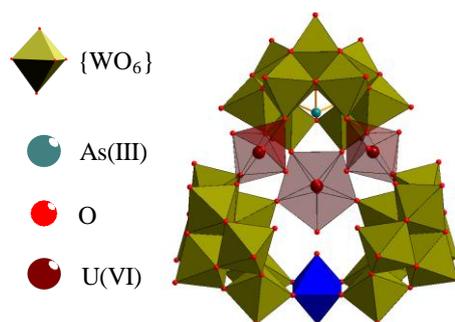


Figure I. 33 : Représentation polyédrique du composé $[(\text{UO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3\{\text{WO}(\text{H}_2\text{O})\}(\text{AsW}_9\text{O}_{33})(\text{AsW}_8\text{O}_{30})_2]^{17-}$ avec en bleu l'octaèdre de tungstène pontant

I.4.2.4.3 Composés de type $[\text{X}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$

Les dérivés trivacants des POMs de type Dawson présentent une gamme de réaction identique à celle de $[\text{B-PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$. La réaction de $\{\text{P}_2\text{W}_{15}\}$ avec des nitrates d'uranyle donne lieu à la formation d'une espèce tétramérique de formule $[(\text{UO}_2)_{12}(\mu^3\text{-O})_4(\mu^2\text{-H}_2\text{O})_{12}(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_4]^{32-}$ (Figure I. 34).¹¹⁸

Ce polyanion a une géométrie tétraédrique idéale, basée sur quatre entités $[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ jouant le rôle de ligands et liées entre elles par quatre trimères $\{(\text{UO}_2)_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3\}$, dans lesquels un pont μ^3 -oxo relie les atomes d'uranium. Un arrangement similaire des groupes uranyles avait déjà été constaté dans le nitrate d'uranyle de formule $[(\text{UO}_2)_3\text{O}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.¹¹⁹

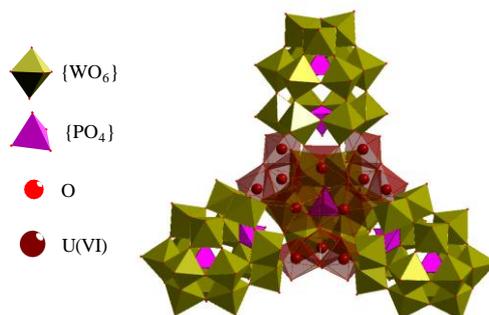


Figure I. 34 : Représentation polyédrique du composé $[(UO_2)_{12}(\mu^3-O)_4(\mu^2-H_2O)_{12}(P_2W_{15}O_{56})_4]^{32-}$

Ce polyanion possède l'un des plus importants rapports atomiques U/W (1/5) observés avec des polytungstates. Il peut ainsi être un bon candidat dans le cadre du stockage de déchets nucléaires. Il est bien évidemment possible d'obtenir une structure analogue (avec U/W = 1/3) pouvant être préparé avec $[B-PW_9O_{34}]^{9-}$ à la place de $[P_2W_{15}O_{56}]^{12-}$.

Un composé de formule $Na_{18}[(U^{IV}O)_3(H_2O)_6(P_2W_{15}O_{56})_2] \cdot 27H_2O$ a été suggéré par Rusu *et al.* en 1999, mais aucune étude structurale n'a été menée.¹¹¹

I.4.2.4.4 Composés de type $[P_5W_{30}O_{110}]^{15-}$

Le tungstophosphate découvert par Preyssler en 1970, était formulé originellement de façon incorrecte comme étant $P_3W_{18}O_{66}$.¹²⁰ Il fallut attendre l'année 1985 pour que la structure du composé $[NaP_5W_{30}O_{110}]^{14-}$ soit identifiée par Pope *et al.* (Figure I. 35).¹²¹

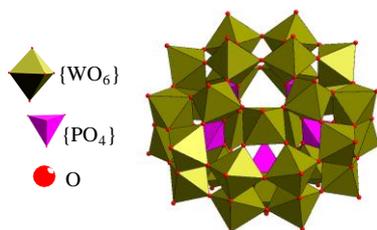


Figure I. 35 : Représentation polyédrique du polyanion $[NaP_5W_{30}O_{110}]^{14-}$

La symétrie de l'anion est assurée par cinq fragments $[PW_6O_{22}]^{3-}$. Le cation sodium encapsulé au centre de la molécule s'est avéré être non labile sur l'échelle de temps de la RMN ^{23}Na et repose sur l'axe C_5 (mais pas dans l'axe du plan équatorial) de l'anion. Dans les conditions hydrothermales, il a été montré que le cation pouvait être remplacé par des cations de tailles similaires ($r \approx 1 \text{ \AA}$), à savoir le calcium(II), quelques cations lanthanides (Y(III), Eu(III)) et l'uranium(IV). De plus, ces études ont montré que la cavité centrale abritait également une molécule d'eau.¹²² La position du cation central et de la molécule d'eau varient avec la nature du cation et, dans une certaine mesure, avec le degré de protonation de l'anion. Il a alors été possible, sous des conditions plus extrêmes (230 °C – 97 h) que celles utilisées initialement, d'incorporer les cations Th^{4+} , Am^{3+} et Cm^{3+} dans la structure.¹²³ Les atomes d'actinides se retrouvent piégés au centre de la cavité qui peut contenir jusqu'à deux cations, liés entre eux par un pont μ^2 -oxo.

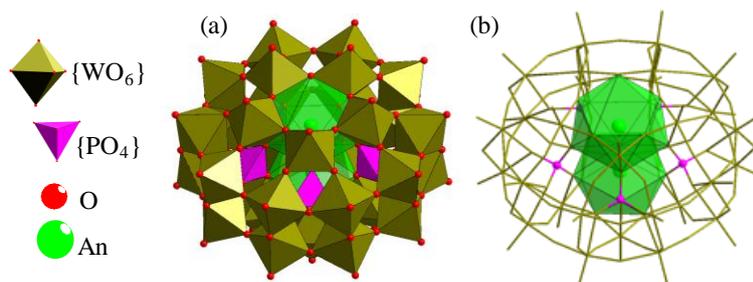


Figure I. 36 : Représentation (a) polyédrique et (b) bâton-polyèdre des composés de type $(\text{NH}_4)_{11}[\text{An}(\text{H}_2\text{O})\text{P}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{An} = \text{U}(\text{IV}), \text{Th}(\text{IV}), \text{Am}(\text{III})$ et $\text{Cm}(\text{III})$

Contrairement aux complexes transuraniens obtenus en utilisant des complexes de type Weakley formule $[\text{An}(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2]^{n-}$ noté ci-dessus, la voltampérométrie cyclique n'a révélé aucun signe d'oxydation de l'état tétravalent.

La même situation avait déjà été constatée pour le complexe au cérium.¹²⁴ L'échange très lent des réactions impliquant l'anion de Preyssler limite la formation de ce complexe pour son utilisation dans la séparation des actinides.

I.5 Conclusion – Orientation de la thèse – Objectifs

Comme mentionné dans ce chapitre, les polyoxométallates sont des systèmes moléculaires très modulables du point de vue de leur structure puisqu'il est possible d'obtenir divers systèmes mono- ou polyvacants, avec plusieurs atomes d'oxygène en position terminale « libre », présents à la périphérie des lacunes. Le caractère fortement nucléophile de ces atomes d'oxygène les rend particulièrement intéressants pour la complexation de cations ou de groupes cationiques qui sont par définition électrophiles. Ces deux aspects (structure et réactivité) permettent de modifier presque à l'infini les propriétés des composés obtenus.^{7,15,54,55,71,125-127}

La plupart des exemples trouvés dans la littérature comprennent des composés de type sandwich, avec l'incorporation d'éléments de transition allant du cation divalent (Fe(II), Co(II),...) au cation hexavalent (Mo(VI), W(VI),...).^{94,128-132}

Comme il a été montré dans de ce chapitre, relativement peu de cations tétravalents du bloc *f* (Ce(IV), Th(IV), U(IV),...) ont été associés avec des polyoxotungstates anioniques. Seules quelques espèces de type « sandwich » avec un rapport métal/polyanion de 1 : 2 telles que les dérivés mono-lacunaires de Keggin $[\text{M}^{\text{IV}}(\text{XW}_{11}\text{O}^{39})_2]^{12-}$, ou Dawson $[\text{M}^{\text{IV}}(\text{XW}_{17}\text{O}_{61})_2]^{16-}$ ont été reportées à ce jour avec des métaux tétravalents.^{94,101,106,111,133,134} Le cœur du projet ANR POMAR sur lequel repose le financement de cette thèse, cherche à concevoir et caractériser de nouvelles espèces incorporant des cations tétravalents du bloc *f*, construites à partir de l'association de polyoxométallates trivacants. Du fait de sa stabilité, la réactivité de l'ion uranyle sera également considérée dans cette étude.

Le Tableau I. 4 regroupe l'ensemble des principaux polyanions trivacants dérivés de l'arrangement Keggin, formés autour des hétéro-éléments $\{\text{Si}^{\text{IV}}\text{O}_4\}$, $\{\text{P}^{\text{V}}\text{O}_4\}$, $\{\text{As}^{\text{III}}\text{O}_3\}$ ou $\{\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4\}$, recensés dans la littérature avec les métaux f tétravalents ou hexavalents (pour l'uranium uniquement).

Tableau I. 4 : Références de la littérature relatant les composés comportant des métaux du bloc f au degré d'oxydation (+IV) ou (+VI) avec des polyoxométallates trivacants (en bleu figure les travaux effectués au sein de notre laboratoire).

	$[\text{Si}^{\text{IV}}\text{W}_9\text{O}_{34}]^{10-}$	$[\text{P}^{\text{V}}\text{W}_9\text{O}_{34}]^{9-}$	$[\text{As}^{\text{V}}\text{W}_9\text{O}_{34}]^{9-}$	$[\text{As}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33}]^{9-}$
Ce(IV)	135	112	136	-
Th(IV)	137	138	-	-
U(IV)	137	111	-	139
U(VI)	109	113	140	109

Nous constatons que les espèces polyanioniques obtenus à partir du motif $[\text{P}^{\text{V}}\text{W}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ combiné à Ce(IV), Th(IV), U(IV) et U(VI), sont déjà bien documentées dans la littérature, ainsi que celles impliquant l'ion uranyle pour les autres dérivés. En revanche, peu de travaux ont mentionnés l'utilisation des motifs insérant les hétéro-éléments $\{\text{Si}^{\text{IV}}\text{O}_4\}$, $\{\text{As}^{\text{III}}\text{O}_3\}$ ou $\{\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4\}$, avec ces métaux f . Dans notre laboratoire, de récentes études ont concerné l'utilisation de polyoxométallates en tant qu'agent de complexation sélectif pour des radionucléides tétravalents (U(IV) et Th(IV)) ou des espèces simulantes (Ce(IV)).^{135,137,141} Les travaux préliminaires réalisés sur le sujet (Figure I. 37), basés sur l'association de ces actinides tétravalents, ont permis de créer de nouvelles associations intéressantes et de montrer les potentialités offertes par cette stratégie d'approche. Le choix s'était porté en premier lieu sur l'utilisation du polyoxométallate trivacant $[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ pour sa préparation facilement accessible et son comportement vis-à-vis de l'isomérisation bien connu. Le polyanion $[\text{AsW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ a aussi été considéré pour la stabilité de son état trivacant en raison de la présence de la paire d'électrons libre de l'arsenic(III), qui empêche la formation d'espèces Keggin plus condensées.¹⁴²⁻¹⁴⁵ Des clusters trinuécléaires (avec $[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$) avec le thorium(IV) ou hexanucléaires (avec $[\text{AsW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$) avec l'uranium(IV) ont ainsi été mis en évidence.

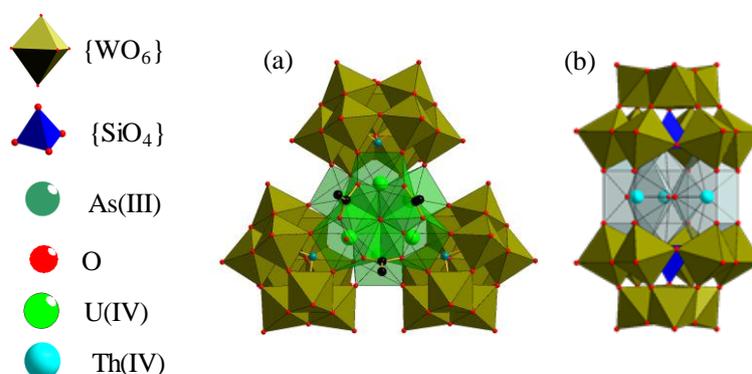


Figure I. 38 : Représentation polyédrique des composés (a) $\text{Na}_{19}[(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_3(\text{OAc})_2(\text{U(IV)})_{5,5}(\mu^3\text{-OH})_4(\mu^3\text{-O})_4\text{O}(\text{U(VI)O})_{0,5}]\cdot 47\text{H}_2\text{O}$ et (b) $\text{Na}_{12}\text{Rb}[\text{Th}_3(\mu^3\text{-O})(\mu^2\text{-OH})_3(\text{SiW}_9\text{O}_{34})_2]\cdot 33\text{H}_2\text{O}$

Ces résultats montrent que les interactions entre des cations tétravalents et des polyoxométallates trivacants permettent la stabilisation et l'isolement de clusters polynucléaires à partir de solutions aqueuses.

Ils indiquent clairement les potentialités de l'association POM-An d'un point de vue fondamental et pourraient ouvrir la voie à d'hypothétiques nouvelles architectures moléculaires intégrant un grand nombre d'éléments actinides agrégés au sein de ces polyoxométallates. L'un des intérêts de ces nouveaux systèmes par rapport aux composés précédemment étudiés, réside dans l'augmentation du rapport An/POM existant dans ces complexes. Elle est due à la présence de lacunes plus nombreuses sur les polyanions trivacants par rapport aux espèces mono vacantes étudiées jusque-là, ce qui permet d'interagir avec une plus grande quantité d'actinides. La poursuite de cette idée ouvrirait la voie à une utilisation économique des matériaux pour l'extraction des actinides, avec une plus faible quantité de ligands polyanioniques nécessaire pour complexer les cations actinides en solutions aqueuse.

Au regard des résultats préliminaires, nous avons choisi de poursuivre ce sujet portant sur l'utilisation de polyoxométallates trivacants pour la complexation de cations trivalents (lanthanides), tétravalents et hexavalents du bloc *f* (cérium, thorium, uranium (+IV et +VI)).

Les résultats présentés au sein de ce manuscrit s'articuleront autour de quatre chapitres. Dans les chapitres II et III, nous détaillerons les résultats issus de la poursuite des travaux du laboratoire sur l'utilisation de polyanions trivacants pour la complexation d'éléments radioactifs (U, Th) ou simulants (Ce).

Nous montrerons que cette stratégie fructueuse a permis d'obtenir des associations polyanions-cations stables dans lesquelles des clusters polynucléaires ont été incorporés.

Le second axe, comprenant les chapitres IV et V, décrira l'utilisation de polyoxométallates cryptants construits à partir de la condensation de motifs polyanioniques polyvacants. Ces macromolécules ont la particularité de posséder des sites de complexations bien définis. Nous présenterons cette fonctionnalité qui peut permettre une complexation mieux contrôlée de cations actinides ou simulants leur cristallochimie.

1. Agency, I. E. Site Électricité de France. Available at: <https://www.edf.fr/groupe-edf/espaces-dedies/l-energie-de-a-a-z/tout-sur-l-energie/produire-de-l-electricite/le-nucleaire-en-chiffres>.
2. Lecomte, M. & Bonin, B. *Traitement-recyclage du combustible nucléaire usé: La séparation des actinides - Application à la gestion des déchets*. (2015).
3. Chartier, D., Donnet, L. & Adnet, J. M. No Title. *Radiochim. Acta* **122**,
4. Jolivet, J. P. *Du cation à l'oxyde: hydroxylation et condensation en solution*. (1997).
5. Berzelius, J. J. Beitrag zur näheren Kenntniss des Molybdäns. *Ann. Phys.* **82**, 369–392 (1826).
6. Keggin, J. F. Structure of the Crystals of 12-Phosphotungstic Acid. *Nature* **132**, 351–351 (1933).
7. Rhule, J. T., Hill, C. L., Judd, D. A. & Schinazi, R. F. Polyoxometalates in Medicine. *Chem. Rev.* **98**, 327–358 (1998).
8. Prudent, R., Moucavel, V., Laudet, B., Barette, C., Lafanechère, L., Hasenknopf, B., Li, J., Bareyt, S., Lacôte, E., Thorimbert, S., Malacria, M., Gouzerh, P., Cochet, C., Identification of Polyoxometalates as Nanomolar Noncompetitive Inhibitors of Protein Kinase CK2. *Chem. Biol.* **15**, 683–692 (2008).
9. Lv, H. Polyoxometalate water oxidation catalysts and the production of green fuel. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 7572 (2012).
10. Mizuno, N., Yamaguchi, K. & Kamata, K. Epoxidation of olefins with hydrogen peroxide catalyzed by polyoxometalates. *Coord. Chem. Rev.* **249**, 1944–1956 (2005).
11. Yamase, T. Photo- and Electrochromism of Polyoxometalates and Related Materials. *Chem. Rev.* **98**, 307–326 (1998).
12. Oms, O., Dolbecq, A. & Mialane, P. Diversity in structures and properties of 3d-incorporating polyoxotungstates. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 7497 (2012).
13. Zheng, S.-T. & Yang, G.-Y. Recent advances in paramagnetic-TM-substituted polyoxometalates (TM = Mn, Fe, Co, Ni, Cu). *Chem. Soc. Rev.* **41**, 7623 (2012).
14. Bessonov, A. ., Fedosseev, A. ., Krupa, J.-C., Shirokova, I. . & Budantseva, N. . Rare earth tungsten bronzes: a new method of synthesis. Perspectives for their application as inert matrices for transmutation of long-life actinide elements. *J. Solid State Chem.* **169**, 182–188 (2002).
15. Pope, M. T. & Müller, A. Polyoxometalate Chemistry: An Old Field with New Dimensions in Several Disciplines. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **30**, 34–48 (1991).
16. Kozhevnikov, I. V., Sinnema, A., Jansen, R. J. J. & van Bekkum, H. 17O NMR determination of proton sites in solid heteropoly acid H₃PW₁₂O₄₀. ³¹P, ²⁹Si and ¹⁷O NMR, FT-IR and XRD study of H₃PW₁₂O₄₀ and H₄SiW₁₂O₄₀ supported on carbon. *Catal. Letters* **27**, 187–197 (1994).
17. Ammam, M. Polyoxometalates: formation, structures, principal properties, main deposition methods and application in sensing. *J. Mater. Chem. A* **1**, 6291 (2013).
18. Papaconstantinou, E. & Hiskia, A. Photochemistry and Photocatalysis by Polyoxometalates. in *Polyoxometalate Molecular Science* 381–416 (Springer Netherlands, 2003).
19. Clemente-Juan, J. M. Magnetic Polyoxometalates: Anisotropic Exchange Interactions in the Moiety of [(NaOH₂)CO₃(H₂O)(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁷⁻. *Inorg. Chem.* **44**, 3389–3395 (2005).

20. Clemente-Juan, J. M., Coronado, E., Galán-Mascarós, J. R. & Gómez-García, C. J. Increasing the Nuclearity of Magnetic Polyoxometalates. Syntheses, Structures, and Magnetic Properties of Salts of the Heteropoly Complexes $[\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PW}_{10}\text{O}_{39})\text{H}_2\text{O}]^{7-}$, $[\text{Ni}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$, and $[\text{Ni}_9(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HPO}_4)]$. *Inorg. Chem.* **38**, 55–63 (1999).
21. Müller, A., Peters, F., Pope, M. T. & Gatteschi, D. Polyoxometalates: Very Large Clusters/Nanoscale Magnets. *Chem. Rev.* **98**, 239–272 (1998).
22. Kortz, U. Polyoxometalates: Fascinating structures, unique magnetic properties. *Coord. Chem. Rev.* **253**, 2315–2327 (2009).
23. Müller, A., Beckmann, E., Bögge, H., Schmidtmann, M. & Dress, A. Inorganic Chemistry Goes Protein Size: A Mo_{368} Nano-Hedgehog Initiating Nanochemistry by Symmetry Breaking. *Angew. Chemie Int. Ed.* **41**, 1162–1167 (2002).
24. Lindqvist. The structure of the hexaniobate ion. *Ark. Kemi* **5**, 247–250 (1952).
25. Jeannin, Y. P. The Nomenclature of Polyoxometalates: How To Connect a Name and a Structure †. *Chem. Rev.* **98**, 51–76 (1998).
26. Rohmer, M.-M., Bénard, M., Blaudeau, J.-P., Maestre, J.-M. & Poble, J.-M. From Lindqvist and Keggin ions to electronically inverse hosts. *Coord. Chem. Rev.* **178–180**, 1019–1049 (1998).
27. Pauling, L. The Molecular Structure of the Tungstosilicates and related compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 2868–2880 (1929).
28. Kepert, D. L. Structures of polyanions. *Inorg. Chem.* **8**, 1556–1558 (1969).
29. Skritek, P. René Brüderlin: Akustik für Musiker. *Österreichische Musik.* **36**, 1003–1004 (1981).
30. Smith, P. M. Thèse, Georgetown university. *Diss. Abst. Int* **B32**, (1972).
31. Y. Sasaki, A. K. *Molecular Structure by Diffraction Methods.* *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1**, (Royal Society of Chemistry, 1973).
32. Herve, G. & Teze, A. Study of .alpha.- and .beta.-enneatungstosilicates and -germanates. *Inorg. Chem.* **16**, 2115–2117 (1977).
33. Johansson, G., Gullman, L.-O., Kjekshus, A. & Söderquist, R. On the Crystal Structure of Some Basic Aluminium Salts. *Acta Chem. Scand.* **14**, 771–773 (1960).
34. Contant, R. & Herve, G. The Heteropolyoxotungstate: Relationships between routes of formation and structures. *Rev. Inorg. Chem.* **22**, 63–111 (2002).
35. Mialane, P. $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{36}(\text{OH})_4\{\text{La}(\text{H}_2\text{O})_4\}_4]^{5+}$: The First $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ Keggin Ion and Its Association with the Two-Electron-Reduced α - $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ Isomer. *Angew. Chemie Int. Ed.* **41**, 2398 (2002).
36. Bottero, J. Mechanism of formation of aluminum trihydroxide from kegginn Al_{13} polymers. *J. Colloid Interface Sci.* **117**, 47–57 (1987).
37. Wu, H. *Chemistry of Acids.* *J. Biol. Chem.* **43**, (1920).
38. Baker, L. C. W. W. & Figgis, J. S. A New Fundamental Type of Inorganic Complex: Hybrid between Heteropoly and Conventional Coordination Complexes. Possibilities for Geometrical Isomerisms in 11-, 12-, 17-, and 18-Heteropoly Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3794–3797 (1970).
39. Contant, R. & Thouvenot, R. A reinvestigation of isomerism in the Dawson structure: syntheses and ^{183}W NMR structural characterization of three new polyoxotungstates $[\text{X}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ (X=P, V, As). *Inorganica Chim. Acta* **212**, 41–50 (1993).
40. Baker, L. C. W. A New General Structural Category of Heteropolyelectrolytes. Unusual Magnetic and Thermal Contraction Phenomena 1. *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2329–2331 (1966).

41. Neiwert, W. A., Cowan, J. J., Hardcastle, K. I., Hill, C. L. & Weinstock, I. A. Stability and Structure in α - and β -Keggin Heteropolytungstates, $[X^{n+}W_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$, X = p-Block Cation. *Inorg. Chem.* **41**, 6950–6952 (2002).
42. Knoth, W. H., Domaille, P. J. & Farlee, R. D. Anions of the type $(RMOH_2)_3W_{18}P_2O_{68}^{9-}$ and $[H_2OC_3]_3W_{18}P_2O_{68}^{12-}$. A reinvestigation of ‘B, beta.- $W_9PO_{34}^{9-}$ ’. *Organometallics* **4**, 62–68 (1985).
43. Contant, R. Relations entre les tungstophosphates apparentes a l’anion $PW_{12}O_{40}^{3-}$. Synthèse et propriétés d’un nouveau polyoxotungstophosphate lacunaire $K_{10}P_2W_{20}O_{70} \cdot 24H_2O$. *Can. J. Chem.* **65**, 568–73 (1987).
44. *Inorganic syntheses.* **27**,
45. T. J. R. Weakley. *Structure and bonding. Structure and bonding* **18**, (1974).
46. P. Souchay, F. Chauveau, P. C. *Bull. Soc. Chim.* 2368 (1968).
47. C. Tourne, G. T. *Bull. Soc. Chim.* **4**, 1124 (1969).
48. A. Teze, P. S. *Rev. Chim. minérale* **7**, 539 (1970).
49. R. Massart, M. P. C. *R. Acad. Sc. Paris* **268**, 1124 (1969).
50. M. Leyrie, M. Fournier, R. M. C. *R. Acad. Sc. Paris* **273**, 1569 (1971).
51. Keita, B. & Nadjo, L. Activation of electrode surfaces. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **191**, 441–448 (1985).
52. Contant, R. & Teze, A. A new crown heteropolyanion $K_{28}Li_5H_7P_8W_{48}O_{184} \cdot 92H_2O$: synthesis, structure, and properties. *Inorg. Chem.* **24**, 4610–4614 (1985).
53. Yi, X., Izarova, N. V. & Kögerler, P. The homometallic polyoxotungstate archetype $\{P_4W_{24}\}$. *Chem. Commun.* **54**, 2216–2219 (2018).
54. Proust, A., B. Matt, R. Villaneau, G. Guillemot, P. Gouzerh, G. IzzetFunctionalization and post-functionalization: a step towards polyoxometalate-based materials. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 7605 (2012).
55. Dolbecq, A., Dumas, E., Mayer, C. R. & Mialane, P. Hybrid Organic–Inorganic Polyoxometalate Compounds: From Structural Diversity to Applications. *Chem. Rev.* **110**, 6009–6048 (2010).
56. Weakley, T. J. R., Evans, H. T., Showell, J. S., Tourné, G. F. & Tourné, C. M. 18-Tungstotetracobaltodiphosphate and related anions: a novel structural class of heteropolyanions. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 139–140 (1973).
57. F. Robert, M. Leyrie, G. Herve. Structure of Potassium Diaquatricuprooetadeeatungstodiarsenate(III)(12-) Undeeahydrate. *Recherche* 358–362 (1982).
58. Loose, I., Droste, E., Bösing, M., Pohlmann, H., Dickman, M.H., Rosu, C., Pope, M.T., Krebs, B., Heteropolymetalate Clusters of the Subvalent Main Group Elements Bi III and Sb III II. *Inorg. Chem.* **38**, 2688–2694 (1999).
59. Fang, X., Anderson, T. M., Neiwert, W. A. & Hill, C. L. Yttrium Polyoxometalates. Synthesis and Characterization of a Carbonate-Encapsulated Sandwich-Type Complex. *Inorg. Chem.* **42**, 8600–8602 (2003).
60. Kortz, U., Savelieff, M. G., Bassil, B. S., Keita, B. & Nadjo, L. Synthesis and Characterization of Iron(III)-Substituted, Dimeric Polyoxotungstates, $[Fe_4(H_2O)_{10}(\beta-XW_9O_{33})_2]^{n-}$ (n=6, X=As(III), Sb(III); n=4, X=Se(IV), Te(IV)). *Inorg. Chem.* **41**, 783–789 (2002).
61. Keita, B., Mbomekalle, I. M., Nadjo, L., Anderson, T. M. & Hill, C. L. Multi-Iron Wells–Dawson Heteropolytungstates. Electrochemical Probing of Siderophoric Behavior in Sandwich-Type Complexes. *Inorg. Chem.* **43**, 3257–3263 (2004).
62. Ritorto, M. D., Anderson, T. M., Neiwert, W. A. & Hill, C. L. Decomposition of A-Type Sandwiches. Synthesis and Characterization of New Polyoxometalates Incorporating Multiple d-Electron-Centered Units. *Inorg. Chem.* **43**, 44–49 (2004).

63. Weakley, T. J. R. & Finke, R. G. Single-crystal x-ray structures of the polyoxotungstate salts $K_{8.3}Na_{1.7}[Cu_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2] \cdot 24H_2O$ and $Na_{14}Cu[Cu_4(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2] \cdot 53H_2O$. *Inorg. Chem.* **29**, 1235–1241 (1990).
64. Nomiya, K., Saku, Y., Yamada, S., Takahashi, W., Sekiya, H. Shinohara, A., Ishimaru, M., Sakai, Y. Synthesis and structure of dinuclear hafnium(IV) and zirconium(IV) complexes sandwiched between 2 mono-lacunary α -Keggin polyoxometalates. *Dalt. Trans.* **2**, 5504 (2009).
65. Ibrahim, M., Haider, Al., Xiang, Y., Bassil, Ba., Carey, A., Rullik, L., Jameson, G. B., Dougmene, F., Mbornekallé, I., Oliveira, P., Mereacre, V., Kostakis, G., Powell, A., Kortz, U. Tetradecanuclear Iron(III)-Oxo Nanoclusters Stabilized by Trilacunary Heteropolyanions. *Inorg. Chem.* **54**, 6136–6146 (2015).
66. Godin, B., Vaissermann, J., Herson, P., Ruhlmann, L., Verdaguer, M., Gouzerh, P. Coordination chemistry of the hexavacant tungstophosphate $[H_2P_2W_{12}O_{48}]^{12-}$: synthesis and characterization of iron(III) complexes derived from the unprecedented $\{P_2W_{14}O_{54}\}$ fragment. *Chem. Commun.* 5624 (2005).
67. Godin, B., Che, Y.G, Vaissermann, J., Ruhlman, L., Verdaguer, M., Gouzerh, P. Coordination Chemistry of the Hexavacant Tungstophosphate $[H_2P_2W_{12}O_{48}]^{12-}$ with Fe(III) Ions: Towards Original Structures of Increasing Size and Complexity. *Angew. Chemie Int. Ed.* **44**, 3072–3075 (2005).
68. Zhang, Z.-M., Yap. S. Y., Wang, Y. H., Qi, Y. F., Wang, E.B. New trimeric polyoxotungstate aggregates based on $[P_2W_{12}O_{48}]^{14-}$ building blocks. *Chem. Commun.* 1650 (2008).
69. Ammam, M., Mbomekalle, I.-M., Keita, B., Nadjjo, L. & Fransær, J. $[As_8W_{48}O_{184}]^{40-}$, a new crown-shaped heteropolyanion: Electrochemistry and electrocatalytic properties towards reduction of nitrite. *Electrochim. Acta* **55**, 3118–3122 (2010).
70. Copping, R. Gaunt, A.J., Sarsfield, M.J., Collison D., Denniss, I.S., Apperley, D.C. Trivalent lanthanide lacunary phosphomolybdate complexes: a structural and spectroscopic study across the series $[Ln(PMo_{11}O_{39})_2]^{11-}$. *Dalt. Trans.* 1256 (2005).
71. Long, D.-L., Tsunashima, R. & Cronin, L. Polyoxometalates: Building Blocks for Functional Nanoscale Systems. *Angew. Chemie Int. Ed.* **49**, 1736–1758 (2010).
72. Pearson, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3533–3539 (1963).
73. Pearson, R. G. Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles. *J. Chem. Educ.* **45**, 581 (1968).
74. Knope, K. E. & Soderholm, L. Solution and Solid-State Structural Chemistry of Actinide Hydrates and Their Hydrolysis and Condensation Products. *Chem. Rev.* **113**, 944–994 (2013).
75. Loiseau, T., Mihalcea, I., Henry, N. & Volkringer, C. The crystal chemistry of uranium carboxylates. *Coord. Chem. Rev.* **266–267**, 69–109 (2014).
76. Rong, C. & Pope, M. T. Lacunary polyoxometalate anions are π -acceptor ligands. Characterization of some tungstoruthenate(II,III,IV,V) heteropolyanions and their atom-transfer reactivity. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 2932–2938 (1992).
77. Varga, M., Török, B. & Molnár, Á. Thermal stability of heteropoly acids and characterization of the water content in the Keggin structure. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **53**, 207–215 (1998).
78. Yong, Y., Zhang, C., Gu, Z., Du, J., Guo, Z., Dong, X., Xie, J., Zhang, G., Liu, X., Zhao, Y., Polyoxometalate-Based Radiosensitization Platform for Treating Hypoxic Tumors by Attenuating Radioresistance and Enhancing Radiation Response. *ACS Nano* **11**, 7164–7176 (2017).

79. Dexter, D. D. & Silverton, J. V. A new structural type for heteropoly anions. The crystal structure of $(\text{NH}_4)_2\text{H}_6(\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3589–3590 (1968).
80. Baidala, P., Smurova, V. S., Torchenkova, E. A. & Spitsyn, V. I. *Dokl. Chem.* 202 (1971).
81. Torchenkova, E. A., Golubev, A. M., Saprykin, A. S., Krot, N. N. & Spitsyn, V. I. *Dokl. Chem.* 430 (1974).
82. Tat'yanina, I. V., Chernaya, T. S., Torchenkova, E. A., Simonov, V. I. & Spitsyn, V. I. *Dokl. Chem.* 387 (1979).
83. Termes, S. C. & Pope, M. T. Stabilization of uranium(IV) in heteropoly anions. *Transit. Met. Chem.* **3**, 103–108 (1978).
84. Pope, M. T. Heteropoly and isopoly anions as oxo complexes and their reducibility to mixed-valence blues. *Inorg. Chem.* **11**, 1973–1974 (1972).
85. Molchanov, V. N., Tatjanina, I. V., Torchenkova, E. A. & Kazansky, L. P. A novel type of heteropolynuclear complex anion: X-ray crystal structure of the polymeric complex anion $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_3\text{UMo}_{12}\text{O}_{42}]$. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 93 (1981).
86. Tat'yanina, I. V., Molchanov, V. N. & Torchenkova, E. A. *Sov. Phys. Crystallogr.* **27**, 142 (1982).
87. Molchanov, V. N. & Torchenkova, E. A. *Sov. J. Coord. Chim.* **29**, 1027 (1984).
88. Molchanov, V. N., Torchenkova, E. A. & Spitsyn, V. I. *Russ. J. Inorg. Chem.* **29**, 1027 (1984).
89. Petrukhina, M. A., Ionov, V. M., Molchanov, V. N., Tat'yanina, I. V. & Torchenkova, E. A. *Sov. J. Coord. Chim.* **14**, 855 (1988).
90. Molchanov, V. N., Tat'yanina, I. V. & Torchenkova, E. A. *Sov. J. Coord. Chim.* **16**, 683 (1990).
91. Petrukhina, M. A., Tat'yanina, I. V. & Torchenkova, E. A. *Sov. J. Coord. Chim.* **16**, 195 (1990).
92. Molchanov, V. N., Tat'yanina, I. V. & Torchenkova, E. A. *Sov. J. Coord. Chim.* **16**, 207 (1990).
93. Petrukhina, M. A., Molchanov, V. N., Tat'yanina, I. V. & Torchenkova, E. A. *Sov. Phys. Crystallogr.* **35**, 220 (1990).
94. Iball, J., Low, J. N. & Weakley, T. J. R. Heteropolytungstate complexes of the lanthanoid elements. Part III. Crystal structure of sodium decatungstocerate–water (1/30). *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* 2021–2024 (1974).
95. Griffith, W. P., Morley-Smith, N., Nogueira, H.I.S., Abdel, G.F., Shoair, G.F., Suriaatmaja, M., White, J.P., Willimans, D.J., Studies on polyoxo and polyperoxo-metalates. *J. Organomet. Chem.* **607**, 146–155 (2000).
96. Golubev, A. M., Kazanskii, L. P., Torchenkova, E. A., Simonov, V. I. & Spitsyn, V. I. *Dokl. Chem.* **221**, 198 (1975).
97. Charushnikova, I. A., Garnov, A. Y., Krot, N. N. & Katsner, S. B. *Radiochemistry* **39**, 424 (1997).
98. Wassermann, K., Pope, M. T., Salmen, M., Dann, J. N. & Lunk, H.-J. Thermal Degradation of Polyoxotungstates—An Effective Method for the Preparation of Tungsten Bronzes. *J. Solid State Chem.* **149**, 378–383 (2000).
99. Peacock, R. D. & Weakley, T. J. R. Heteropolytungstate complexes of the lanthanide elements. Part I. Preparation and reactions. *J. Chem. Soc. A Inorganic, Phys. Theor.* 1836 (1971).
100. Tourné, C. & Tourné, G. *Chim. minérale* **14**, 83 (1977).

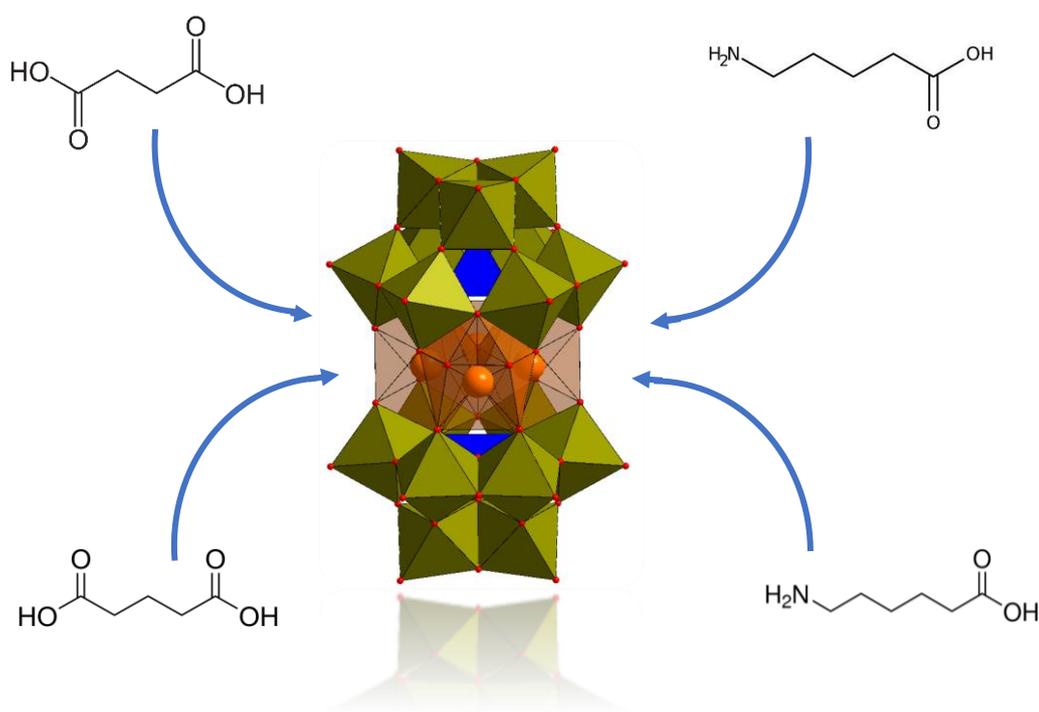
101. Tourné, C. M., Tourné, G. F. & Brianso, M.-C. Bis(undecatungstogermanato)uranate(IV) de césium: $C_{12}[U(GeW_{11}O_{39})_2] \cdot 13-14H_2O$. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **36**, 2012–2018 (1980).
102. Botar, A. V & Weakley, J. R. *Rev. Roum. Chim.* **18**, 1155 (1973).
103. Marcu, G., Rusu, M. & Botar, A. V. *Rev. Roum. Chim.* **19**, 827 (1974).
104. Sprykin, A. S., Shilov, V. P., Spitsyn, V. I. & Krot, N. N. *Dokl. Chem.* **226**, 114 (1976).
105. Kosyakov, V. N., Timofeev, G. A., Erin, E. A. & Andreev, V. I. *Sov. Radiochem.* **19**, 418 (1977).
106. Sokolova, M. N. Synthesis and Structural Examination of Complexes of Am(IV) and Other Tetravalent Actinides with Lacunary Heteropolyanion α -2- $P_2W_{17}O_{61}^{10-}$. *Inorg. Chem.* **48**, 9185–9190 (2009).
107. Molchanov, V. N., Kazanskii, L. P., Torchenkova, E. A. & Simonov, V. I. *Sov. Phys. Crystallogr.* **24**, 96 (1979).
108. Holmes, A. B., Jennings-White, C. L. D. & Kendrick, D. A. Total synthesis of cis-maneonenes-a and -b. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 415 (1983).
109. Kim, K. C., Gaunt, A. & Pope, M. T. New heteropolytungstates incorporating dioxouranium(VI). Derivatives of α - $[SiW_9O_{34}]^{10-}$, α - $[AsW_9O_{33}]^{9-}$, γ - $[SiW_{10}O_{36}]^{8-}$, and $[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$. *J. Clust. Sci.* **13**, 423–436 (2002).
110. Craciun, C. & David, L. Spectroscopic and magnetic investigation of one sandwich-type uranium(IV)–polyoxometalate with Ge(IV) as heteroatom. *J. Alloys Compd.* **323–324**, 743–747 (2001).
111. Rusu, M., Marcu, G., Rusu, D., Roşu, C. & Tomsa, A.-R. Uranium(IV) polyoxotungstophosphates. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **242**, 467–472 (1999).
112. Knoth, W. H., Domaille, P. J. & Harlow, R. L. Heteropolyanions of the types $M_3(W_9PO_{34})_2^{12-}$ and $MM'M''(W_9PO_{34})_2^{12-}$: novel coordination of nitrate and nitrite. *Inorg. Chem.* **25**, 1577–1584 (1986).
113. Kim, K. & Pope, M. T. Cation-Directed Structure Changes in Polyoxometalate Chemistry. Equilibria between Isomers of Bis(9-tungstophosphatodioxouranate(VI)) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 8512–8517 (1999).
114. Gaunt, A. J., May, I., Helliwell, M. & Richardson, S. The First Structural and Spectroscopic Characterization of a Neptunyl Polyoxometalate Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 13350–13351 (2002).
115. Rosu, C. & Rusu, M. The synthesis and the characterization of the uranyl complex of tridentate ligand Keggin. *Rev. Chim.* **53**, 157–159 (2002).
116. Gaunt, A. J., May, I., Copping, R., Bhatt, A., Collison, D., Travis, H., Pope, M.T., A new structural family of heteropolytungstate lacunary complexes with the uranyl, UO_2^{2+} , cation. *Dalt. Trans.* **2**, 3009 (2003).
117. Kim, K.-C. & Pope, M. T. New plenary and lacunary polyoxotungstate structures assembled from nonatungstoarsenate(III) anions and uranyl cations. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2**, 986–990 (2001).
118. Gaunt, A. J., May, I., Collison, D., Travis Holman, K. & Pope, M. T. Polyoxometal cations within polyoxometalate anions. Seven-coordinate uranium and zirconium heteroatom groups in $[(UO_2)_{12}(\mu^3-O)_4(\mu^2-H_2O)_{12}(P_2W_{15}O_{56})_4]^{32-}$ and $[Zr_4(\mu^3-O)_2(\mu^2-OH)_2(H_2O)_4(P_2W_{16}O_{59})_2]^{14-}$. *J. Mol. Struct.* **656**, 101–106 (2003).
119. Åberg, M., The Crystal Structure of Hexaaqua-tri- μ -hydroxo- μ^3 -oxo-triuranyl(VI) Nitrate Tetrahydrate, $[(UO_2)_3(OH)_3(H_2O)_6]NO_3 \cdot 4H_2O$. *Acta Chem. Scand.* **32a**, 101–107 (1978).
120. Preyssler, C. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 30 (1970).

121. Alizadeh, M. H., Harmaker, S. P., Jeannin, Y., Martin-Frere, J. & Pope, M. T. A heteropolyanion with fivefold molecular symmetry that contains a nonlabile encapsulated sodium ion. The structure and chemistry of $[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{14-}$. *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 2662–2669 (1985).
122. Kim, K.-C., Pope, M. T., Gama, G. J. & Dickman, M. H. Slow Proton Exchange in Aqueous Solution. Consequences of Protonation and Hydration within the Central Cavity of Preyssler Anion Derivatives, $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})\supset\text{P}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{n-}$. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 11164–11170 (1999).
123. Antonio, M. R., Williams, C. W. & Soderholm, L. Synthesis and characterization of actinide-exchanged Preyssler heteropolyanions $[\text{AnP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{n-}$ (An=Th, Am, Cm). *J. Alloys Compd.* **271–273**, 846–849 (1998).
124. Antonio, M. R. & Soderholm, L. Cerium Valence in Cerium-Exchanged Preyssler's Heteropolyanion through X-ray Absorption Near-Edge Structure. *Inorg. Chem.* **33**, 5988–5993 (1994).
125. Pope, M. T. & Kortz, U. Polyoxometalates Update based on the original article by Michael T. Pope, Encyclopedia of Inorganic Chemistry © 2005, John Wiley & Sons, Ltd. in *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry* (John Wiley & Sons, Ltd, 2012).
126. Pope, M. & Müller, A. Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity. Springer **10**, (Springer Netherlands, 1994).
127. Pope, M. & Müller, A. Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity. Kluwer, Dordrecht, Müller A., Peters F., Pope MT, ... **10**, (1994).
128. Molina, P. I., Miras, H. N., Long, D.-L. & Cronin, L. Assembly and core transformation properties of two tetrahedral clusters: $[\text{Fe}^{\text{III}}_{13}\text{P}_8\text{W}_{60}\text{O}_{227}(\text{OH})_{15}(\text{H}_2\text{O})_2]^{30-}$ and $[\text{Fe}^{\text{III}}_{13}\text{P}_8\text{W}_{60}\text{O}_{224}(\text{OH})_{12}(\text{PO}_4)_4]^{33-}$. *Dalt. Trans.* **43**, 5190 (2014).
129. Leclerc-Laronze, N., Marrot, J., Haouas, M., Taulelle, F. & Cadot, E. Slow-Proton Dynamics within a Zirconium-Containing Sandwich-Like Complex Based on the Trivacant Anion α - $[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ - Synthesis, Structure and NMR Spectroscopy. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4920–4926 (2008).
130. Bassil, B. S., Dickman, M. H. & Kortz, U. Synthesis and Structure of Asymmetric Zirconium-Substituted Silicotungstates, $[\text{Zr}_6\text{O}_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_3(\beta\text{-SiW}_{10}\text{O}_{37})_3]^{14-}$ and $[\text{Zr}_4\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\beta\text{-SiW}_{10}\text{O}_{37})_2]^{10-}$. *Inorg. Chem.* **45**, 2394–2396 (2006).
131. Stracke, J. J. & Finke, R. G. Electrocatalytic Water Oxidation Beginning with the Cobalt Polyoxometalate $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$: Identification of Heterogeneous CoO_x as the Dominant Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 14872–14875 (2011).
132. Assran, A. S. Alpha and beta isomers of tetrahafnium(iv) containing decatungstosilicates, $[\text{Hf}_4(\text{OH})_6(\text{CH}_3\text{COO})_2(x\text{-SiW}_{10}\text{O}_{37})_2]^{12-}$ (x = α , β). *Dalt. Trans.* **40**, 2920 (2011).
133. Iijima, J. & Naruke, H. Synthesis and structural characterization of $[\text{Ce}^{\text{IV}}(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2]^{16-}$ in the solid state and in aqueous solution. *J. Mol. Struct.* **1040**, 33–38 (2013).
134. Ostuni, A., Bachman, R. E. & Pope, M. T. Multiple Diastereomers of $[\text{Mn}^+(\text{am-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2]^{(20-n)-}$ (M= U^{IV} , Th^{IV} , Ce^{III} ; m = 1, 2). Syn - and Anti - Conformations of the Polytungstate Ligands in $\alpha 11$, $1\alpha 2$, and $\alpha 2\alpha 2$ Complexes. *J. Clust. Sci.* **14**, 431–446 (2003).
135. Duval, S., Trivelli, X., Roussel, P. & Loiseau, T. Influence of the pH on the Condensation of Tetravalent Cerium Cations in Association with $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ Leading to the Formation of a $\text{Ce}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ Core. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 5373–5379 (2016).

136. Alizadeh, M. H., Eshtiagh-Hosseini, H. & Khoshnavazi, R. Synthesis, structure, and characterization of a new sandwich-type arsenotungstocerate, $[\text{As}_2\text{W}_{18}\text{Ce}_3\text{O}_{71}(\text{H}_2\text{O})_3]^{12-}$. *J. Mol. Struct.* **688**, 33–39 (2004).
137. Duval, S., Béghin, S., Falaise, C., Trivelli, X., Rabu, P., Loiseau, T., Stabilization of Tetravalent 4f (Ce), 5d (Hf), or 5f (Th, U) Clusters by the $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ Polyoxometalate. *Inorg. Chem.* **54**, 8271–8280 (2015).
138. Humelnicu, D., Olariu, R.I., Sandu, I., Apostolescu, N., Sandu, A., Arsene, C., New heteropolyoxotungstates and heteropolyoxomolybdates containing radioactive ions (uranyl and thorium) in their structure. *Rev. Chim.* **59**, (2008).
139. Duval, S., Sobanska, S., Roussel, P. & Loiseau, T. B- α - $[\text{AsW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ polyoxometalates incorporating hexanuclear uranium $\{\text{U}_6\text{O}_8\}$ -like clusters bearing the U^{IV} form or unprecedented mixed valence $\text{U}^{\text{IV}}/\text{U}^{\text{VI}}$ involving direct $\text{U}^{\text{VI}} \square \text{O}-\text{UIV}$ bonding. *Dalt. Trans.* **44**, 19772–19776 (2015).
140. Mohadeszadeh, M. A Supramolecular Star-like Tungstoarsenate(V) with Uranyl Cations: $[(\text{NH}_4)_{12}(\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O}))_6(\text{UO}_2(\mu^2\text{-H}_2\text{O}))_6(\alpha\text{-AsW}_9\text{O}_{34})_6]^{18-}$. *J. Clust. Sci.* **22**, 183–192 (2011).
141. Duval, S., Roussel, P. & Loiseau, T. Synthesis of a large dodecameric cerium cluster stabilized by the $[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ polyoxometalate. *Inorg. Chem. Commun.* **83**, 52–54 (2017).
142. Wassermann, K., Dickman, M. H. & Pope, M. T. Self-Assembly of Supramolecular Polyoxometalates: The Compact, Water-Soluble Heteropolytungstate Anion $[\text{As}_{12}^{\text{III}}\text{Ce}_{16}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_{36}\text{W}_{148}\text{O}_{524}]^{76-}$. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **36**, 1445–1448 (1997).
143. Mialane, P., Lisnard, L., Mallard, A., Marrot, J., Antic-Fidancev, E., Aschehoug, P., Vivien, D., Sécheresse, F. Solid-State and Solution Studies of $\{\text{Ln}_n(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})\}$ Polyoxoanions: An Example of Building Block Condensation Dependent on the Nature of the Rare Earth. *Inorg. Chem.* **42**, 2102–2108 (2003).
144. Hussain, F., Gable, R. W., Speldrich, M., Kögerler, P. & Boskovic, C. Polyoxotungstate-encapsulated Gd 6 and Yb 10 complexes. *Chem. Commun.* 328–330 (2009).
145. Hussain, F., Spingler, B., Conrad, F., Speldrich, M., Kogerler, P., Boskovic, C., Patzke, G. Caesium-templated lanthanoid-containing polyoxotungstates. *Dalt. Trans.* **1**, 4423 (2009).

CHAPITRE II :

Fonctionnalisation du polyanion trivacant $\{\text{SiW}_9\text{O}_{34}\}$ incorporant le cérium(IV)



Ce second chapitre vise à poursuivre des travaux antérieurs effectués au sein de notre laboratoire et portant sur la complexation du cérium(IV) par des polyoxométallates trivacants. Les composés obtenus ont montré la présence de ligands acétate sur le cluster central de Ce(IV). Au cours de ce chapitre, d'autres ligands organiques ditopiques complexés au cluster de cérium central ont été substitués aux groupements acétate.

Chapitre II : Fonctionnalisation du polyanion trivacant $\{\text{SiW}_9\text{O}_{34}\}$ incorporant le cérium(IV)

II.1 Introduction – Rappels bibliographiques

Dans le chapitre bibliographique, nous avons indiqué, un travail portant sur la complexation du cérium(IV), ainsi que des actinides Th(IV) et U(IV) avec le polyanion trilacunaire $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ et réalisé dans notre équipe en 2015.¹ Les synthèses avaient été effectuées en solution (milieu acétate à pH 4,7) et avaient résulté en la cristallisation de trois composés construits à partir de l'association sous forme *sandwich* de deux motifs $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ venant complexer un trimère dans le cas du Th(IV) ou un tétramère dans le cas des cations Ce(IV) et U(IV) (Figure II. 1).

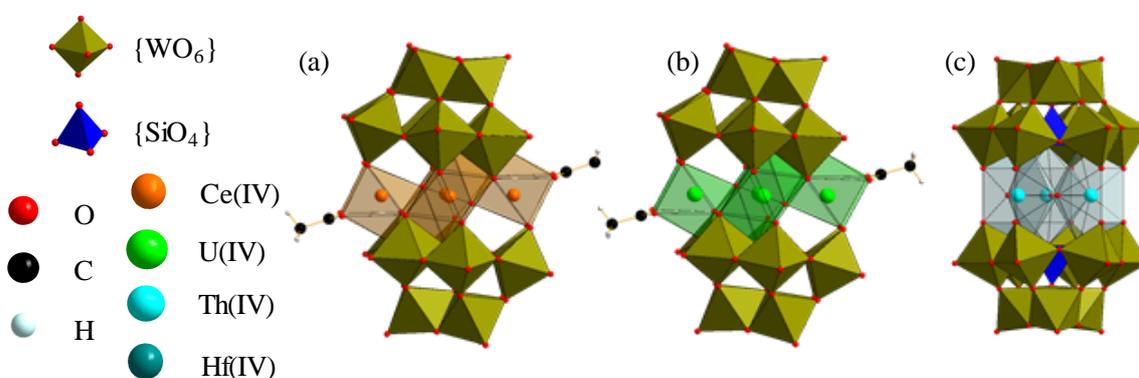


Figure II. 1 : Représentation polyédrique des composés (a) $\text{Cs}_2\text{Na}_8[\text{Ce}_4(\mu^3\text{-O})_2(\text{SiW}_9\text{O}_{34})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 40\text{H}_2\text{O}$, (b) $\text{Cs}_2\text{Na}_7[\text{U}_4(\mu^3\text{-O})_2(\text{SiW}_9\text{O}_{34})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ et (c) $\text{Na}_{12}\text{Rb}[\text{Th}_3(\mu^3\text{-O})(\mu^2\text{-OH})_3(\text{SiW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot 33\text{H}_2\text{O}$.

L'obtention de ces trois molécules avait permis dans un premier temps, de mettre en évidence la capacité des polyanions trivacants à complexer un plus grand nombre d'actinides tétravalents que les polyanions monovacants. La formation de composés isostructuraux avec le cérium(IV) et l'uranium (IV) de formule générale $\{\text{M}_4(\mu^3\text{-O})_2(\text{SiW}_9\text{O}_{34})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\}$ (avec $\text{M} = \text{Ce}, \text{U}$) avait également montré la présence non attendue de ligands acétate en position équatoriale venant compléter la sphère de coordination des cations Ce(IV) ou U(IV) excentrés du cluster central. Ces ligands provenaient du milieu réactionnel (tampon acétate à 1 mol.L^{-1}) et n'étaient pas présents sur le troisième composé comportant un trimère de thorium bien que le mode de synthèse soit identique.

Leur présence constitue une caractéristique intéressante, qui nous a incités à étudier leur substitution par des molécules organiques di-carboxyliques ou amino-carboxyliques aliphatiques pour fonctionnaliser davantage l'architecture polyanionique moléculaire. Cette fonctionnalisation pourrait dès lors permettre d'envisager le greffage de ces polyanions sur des surfaces afin de les immobiliser.

Dans ce chapitre, nous avons donc repris cette étude en remplaçant les groupements acétates du solide $\{\text{Ce}_4(\mu^3\text{-O})_2(\text{SiW}_9\text{O}_{34})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\}$ par d'autres ligands organiques.

II.2 Étude de la complexation du cérium(IV) par le polyanion $[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ associé à des ligands organiques ditopiques

Le protocole de synthèse pour la cristallisation de l'espèce $[\text{Ce}_4(\text{SiW}_9\text{O}_{34})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]^{10-}$ a été reproduit et des ligands acides aliphatiques carboxyliques ont été ajoutés à la place des ligands acétate. Le choix s'est porté sur les ligands di-carboxyliques en C_4 (acide succinique) ou C_5 (acide glutarique) ou des acides amino-carboxyliques en C_5 (acide aminovalérique) ou C_6 (acide aminocaproïque) (Figure II. 2). Les conditions de synthèse ont permis d'identifier cinq nouveaux composés, caractérisés structurellement par diffraction des rayons X, SAXS, spectroscopie infrarouge, ICP-OES, RMN et analyse thermogravimétrique.

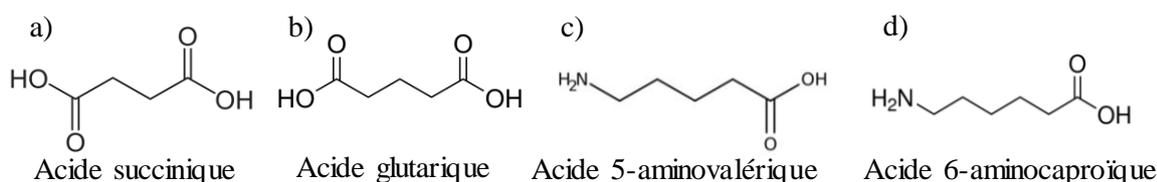


Figure II. 2 : Représentation des ligands organiques utilisés lors de la synthèse des composés (1) (a), (2) (b), (3) (c) et (4) (d).

II.2.1. Synthèses et formation

L'emploi des acides glutarique et succinique ont donné lieu respectivement à la formation des composés $\text{Na}_{10}[\text{Ce}_4(\mu^3\text{-O})_2(\text{SiW}_9\text{O}_{34})_2(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4)_2] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ nommé (1) et $\text{Cs}_{2,5}\text{Na}_{7,5}[\text{Ce}_4(\mu^3\text{-O})_2(\text{SiW}_9\text{O}_{34})_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{-O}_4)_2] \cdot 19,5\text{H}_2\text{O}$ nommé (2). Les composés $\text{K}_4\text{Na}_4[\text{Ce}_4(\mu^3\text{-O})_2(\text{SiW}_9\text{O}_{34})_2(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{-NH}_3)_2] \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ noté (3) et $\text{Na}_4(\text{NH}_4)_4\text{-}[\text{Ce}_4(\mu^3\text{-O})_2(\text{SiW}_9\text{O}_{34})_2(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{-NH}_3)_2] \cdot 24,5\text{H}_2\text{O}$ noté (4) sont formés en présence des acides aminovalérique et aminocaproïque, respectivement.

On observe la cristallisation d'un cinquième solide, nommé (5), de formulation $\text{Cs}_{3,25}\text{Na}_{17,75}[(\text{Ce}_3(\mu^3\text{-O})(\mu^2\text{-OH})_3)(\text{Ce}_6(\mu^3\text{-O})_4(\mu^3\text{-OH})_4)(\text{SiW}_9\text{O}_{34})_4] \cdot 42\text{H}_2\text{O}$ obtenu en présence de la phase (2), pour lequel le ligand organique n'est pas présent au sein de l'entité polyanionique.

Au laboratoire, les synthèses ont été réalisées en solution aqueuse avec un pH initial d'environ 4-4,5 en l'absence d'acétate, avec les ligands dicarboxylates (succinate et glutarate) ou des ligands amino-monocarboxylates (aminovalérate et aminocaproate). Ces molécules organiques sont mélangées dans le milieu réactionnel avec des concentrations adaptées pour converger vers des pH de 4-4,5. Les protocoles de synthèse sont détaillés ci-dessous.

II.2.1.1. Protocole de synthèse du composé (1)

$\text{Na}_{10}[\text{SiW}_9\text{O}_{34}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (1000 mg, 0,373 mmol) est dissous dans 10 mL d'une solution aqueuse d'acide succinique $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (soit 0,5 mmoles) à $\text{pH} = 4$. $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6$ (616 mg, 1,12 mmol) est ajouté à la solution, provoquant l'apparition d'un précipité légèrement jaune. La solution est chauffée à $60\text{-}70 \text{ }^\circ\text{C}$ sous agitation magnétique pendant 30 minutes. Elle est ensuite refroidie à température ambiante et le pH est mesuré à 3,9 à l'aide d'un pH -mètre. Le mélange est ensuite centrifugé et le surnageant jaune pâle est récupéré et laissé à cristalliser par évaporation lente à température ambiante. Après trois jours, des cristaux jaunes de qualités suffisantes pour la diffraction des rayons X sont recueillis pour analyses, puis lavés avec de l'eau distillée et de l'éthanol, et séchés à l'air ($m = 487 \text{ mg}$, $\eta = 44\%$ sur la base du W).

L'examen à la loupe binoculaire et au MEB, a révélé que le composé (1) cristallise sous forme de plaquettes jaunâtres de section parallélépipédique (Figure II. 3) avec des tailles de 100 à 400 μm .

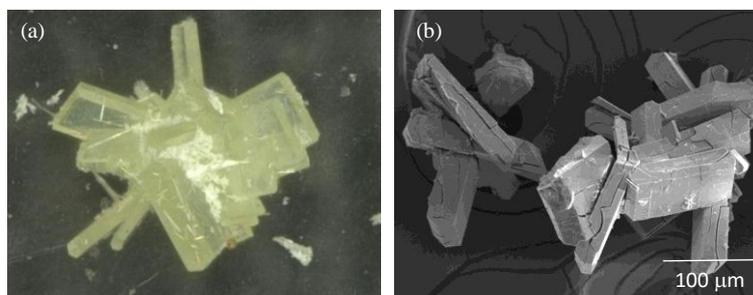


Figure II. 3 : Images du composé (1) à la loupe binoculaire (a) et au MEB (b).

II.2.1.2. Protocole de synthèse du composé (2)

$\text{Na}_{10}[\text{SiW}_9\text{O}_{34}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (500 mg, 0,190 mmol) est dissous dans 8 mL d'une solution aqueuse de glutarate 1 mol.L^{-1} (soit 0,8 mmol) à $\text{pH} = 4$. $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6$ (206 mg, 0,38 mmol) est ajouté à la solution, provoquant l'apparition d'une coloration orange de la solution. La solution est chauffée à $60\text{-}70 \text{ }^\circ\text{C}$ sous agitation magnétique pendant 30 minutes. Le mélange est ensuite refroidi à température ambiante. Le pH est mesuré à l'aide d'un pH -mètre et égal à 4,0. La solution est ensuite centrifugée et est laissée à cristalliser par évaporation lente à température ambiante. Après trois semaines, deux types de cristaux de morphologies différentes apparaissent et sont recueillis. Certains d'entre eux se caractérisent par des formes de plaquettes jaunes et sont attribués au composé noté (2). D'autres avec une forme de baguettes incolores, sont attribués au solide noté (5). Ils ont ensuite été séparés manuellement pour analyses, puis lavés à l'eau distillée, à l'éthanol et séchés à l'air. Cette méthode de synthèse conduit à la formation systématique d'un mélange des cristaux (2) et (5). Aucun protocole de synthèse n'a permis l'obtention du composé (2) seul. En revanche, le composé (5) pur a été préparé à l'aide d'une solution diluée de glutarate de sodium (voir II.2.1.5 ci-dessous) ($m_{(2)} = 211 \text{ mg}$, $\eta_{(2)} = 36\%$ sur la base du W et $m_{(5)} = 87 \text{ mg}$, $\eta_{(5)} = 16\%$ sur la base du W).

L'examen à la loupe binoculaire et l'analyse MEB ont révélé que le composé (2) cristallise sous forme de plaquettes jaunâtres de section parallélépipédique (Figure II. 4) avec des dimensions de 400 à 500 μm .

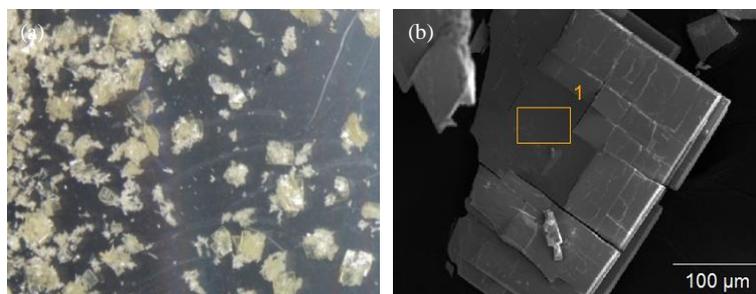


Figure II. 4 : Images du composé (2) à la loupe binoculaire (a) et au MEB (b). Note : le composé (2) est ici présenté pur.

II.2.1.3. Protocole de synthèse du composé (3)

$\text{Na}_{10}[\text{SiW}_9\text{O}_{34}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (1000 mg, 0,373 mmol) est dissous dans 5 mL d'eau. $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6$ (616 mg, 1,12 mmol) est ajouté à la solution, provoquant l'apparition d'un précipité jaune. L'acide 5-aminovalérique (436 mg, 3,72 mmol) et KNO_3 (400 mg, 3,96 mmol) sont ensuite ajoutés au mélange et le pH est ajusté à 4,5 avec NaOH 1 mol.L⁻¹. La solution est chauffée à 60-70 °C sous agitation magnétique pendant 30 minutes. Le mélange est ensuite refroidi à température ambiante. Le pH est mesuré à l'aide d'un pH-mètre et égal à 3,8. La solution est ensuite centrifugée et le surnageant jaune pâle est laissé à cristalliser par évaporation lente à température ambiante. Après quelques jours, des cristaux jaunes adaptés pour l'analyse par diffraction des rayons X commencent à apparaître et sont recueillis par filtration, lavés avec de l'eau distillée et de l'éthanol, puis séchés sous air ($m = 313$ mg, $\eta = 29\%$ sur la base du W).

L'examen à la loupe binoculaire et l'analyse MEB ont révélé que le composé (3) cristallise sous forme de plaquettes transparentes de section parallélépipédique (Figure II. 5) avec des dimensions de 300-500 μm .

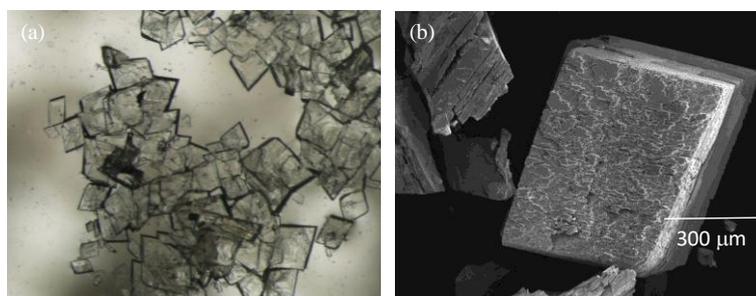


Figure II. 5 : Images du composé (3) à la loupe binoculaire (a) et au MEB (b)

II.2.1.4. Protocole de synthèse du composé (4)

$\text{Na}_{10}[\text{SiW}_9\text{O}_{34}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (800 mg, 0,30 mmol) est dissous dans 5 mL d'eau. $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6$ (493 mg, 0,90 mmol) est ajouté à la solution, provoquant l'apparition d'un précipité jaune. L'acide 6-aminocaproïque (392 mg, 3 mmol) est ajouté au mélange et le pH est ajusté à 4,5 avec NaOH $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La solution est chauffée à 60-70 °C sous agitation magnétique pendant 30 minutes. Le mélange est ensuite refroidi à température ambiante. Le pH est mesuré à l'aide d'un pH-mètre et égal à 3,6. La solution est ensuite centrifugée et le surnageant jaune pâle est laissé à cristalliser par évaporation lente à température ambiante.

Après deux semaines, des cristaux jaunes adaptés pour l'analyse par diffraction des rayons X commencent à apparaître et sont recueillis par filtration, lavés avec de l'eau distillée et de l'éthanol, puis séchés sous air ($m = 287 \text{ mg}$, $\eta = 26\%$ sur la base du W).

L'examen à la loupe binoculaire et l'analyse MEB, ont révélé que le composé (4) cristallise sous forme de baguettes transparentes de section parallélépipédique avec des dimensions de 100-200 μm agencées sous formes « d'oursins » (Figure II. 6).

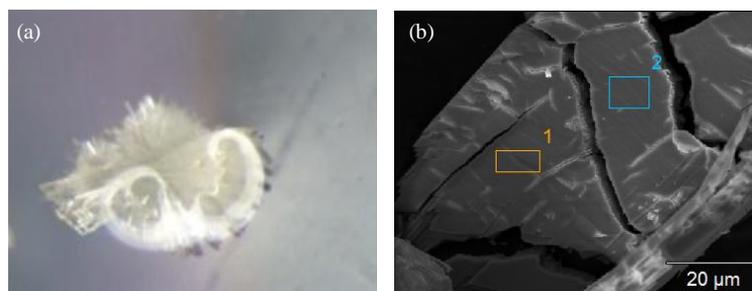


Figure II. 6 : Images du composé (4) à la loupe binoculaire (a) et au MEB (b).

II.2.1.5. Protocole de synthèse du composé (5)

La synthèse du composé 5 apparaît en mélange avec (2) en présence d'acide glutarique. En modifiant la concentration de cet acide dicarboxylique, il a été possible d'obtenir le solide (5) en phase pure. Le protocole de synthèse de la phase (5) utilise une solution de glutarate de sodium plus diluée (0,5 au lieu de $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Il convient de noter qu'en absence totale d'acide glutarique, la brique hexanucléaire de cérium(IV) observée dans le composé (5) n'est pas formée.

$\text{Na}_{10}[\text{SiW}_9\text{O}_{34}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (500 mg, 0,190 mmol) est dissous dans 5 mL d'une solution aqueuse de glutarate $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (soit 2,5 mmol) à $\text{pH} = 4$. $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6$ (206 mg, 0,38 mmol) est ajouté à la solution, provoquant l'apparition d'une coloration orange de la solution. CsNO_3 (30 mg, 0,15 mmol) est ajouté au mélange. Le pH mesuré à l'aide d'un pH-mètre, est égal à 4,0. La solution est chauffée à 60-70 °C sous agitation magnétique pendant 30 minutes. Le mélange est ensuite refroidi et centrifugé, puis laissé à cristalliser par évaporation lente à température ambiante. Après deux semaines, des cristaux appropriés pour l'analyse par diffraction des rayons X commencent à apparaître et sont recueillis, puis lavés avec de l'eau distillée et de l'éthanol, puis séchés à l'air ($m = 173 \text{ mg}$, $\eta = 32\%$ sur la base du W).

Il est intéressant de noter que les composés **(2)** et **(5)** ont été synthétisés dans la même solution tampon (solution aqueuse d'un mélange d'acide glutarique et NaOH pour un pH de 4,0), mais avec des concentrations différentes. Au sein de la synthèse du composé **(2)**, un mélange cristallin des deux composés **(2)** et **(5)** a été obtenu à partir d'une solution de glutarate de sodium (1 mol.L^{-1}) à pH 4,0. Les essais entrepris ont montré qu'il était possible de former une phase pure du composé **(5)** en utilisant une solution d'acide glutarique plus diluée à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (au lieu de 1 mol.L^{-1}) à une valeur de pH identique (4,0) mais avec une concentration plus élevée en réactifs de départ (environ 23 mmol de $\{\text{SiW}_9\text{O}_{34}\}^{10-}$ pour **(2)** et 37 mmol de $\{\text{SiW}_9\text{O}_{34}\}^{10-}$ pour **(5)**).

L'examen à la loupe binoculaire et l'analyse MEB ont révélé que le composé **(5)** cristallise sous forme de fines baguettes transparentes de section parallélépipédique (Figure II. 7) avec des dimensions de 50 à 150 μm .

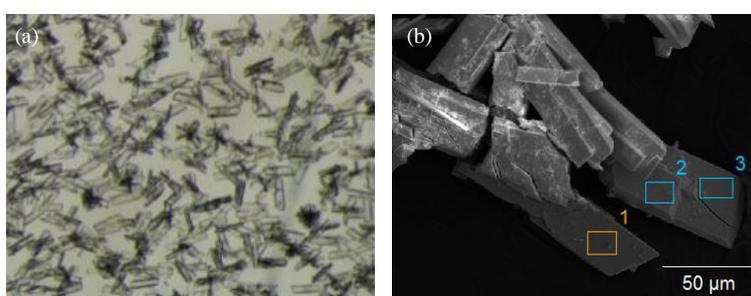


Figure II. 7 : Images du composé **(5)** à la loupe binoculaire (a) et au MEB (b).

II.2.2. Description structurale

L'obtention de monocristaux des composés (1) à (5) a permis leur caractérisation par diffraction des rayons X. Les principales données cristallographiques sont présentées dans les tableaux ci-dessous.

II.2.2.1. Description structurale des composés (1) à (4)

Tableau II. 1 : Paramètres cristallographiques des composés (1), (2), (3) et (4).

Composé (1)	Composé (2)
Na ₁₀ [Ce ₄ (μ ³ -O) ₂ (SiW ₉ O ₃₄) ₂ (C ₄ H ₅ O ₄) ₂].24H ₂ O	Cs _{2,5} Na _{7,5} [Ce ₄ (μ ³ -O) ₂ (SiW ₉ O ₃₄) ₂ (C ₅ H ₇ O ₄) ₂].19,5H ₂ O
Monoclinique	Monoclinique
<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> = 13,5499(3) Å	<i>a</i> = 13,2090(7) Å
<i>b</i> = 12,9776(3) Å	<i>b</i> = 12,8421(6) Å
<i>c</i> = 26,9266(6) Å	<i>c</i> = 28,4056(14) Å
<i>α</i> = 90 °	<i>α</i> = 90 °
<i>β</i> = 98,2429(13) °	<i>β</i> = 98,754(3) °
<i>γ</i> = 90 °	<i>γ</i> = 90 °
<i>V</i> = 4686,00(18) Å ³	<i>V</i> = 4762,3(4) Å ³

Composé (3)	Composé (4)
K ₄ Na ₄ [Ce ₄ (μ ³ -O) ₂ (SiW ₉ O ₃₄) ₂ (C ₅ H ₈ O ₂ -NH ₃) ₂].29H ₂ O	Na ₄ (NH ₄) ₄ [Ce ₄ (μ ³ -O) ₂ (SiW ₉ O ₃₄) ₂ (C ₆ H ₁₀ O ₂ -NH ₃) ₂].24,5H ₂ O
Triclinique	Triclinique
<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> = 12,8048(9) Å	<i>a</i> = 12,7662(4) Å
<i>b</i> = 13,6116(9) Å	<i>b</i> = 13,7583(5) Å
<i>c</i> = 15,3227(11) Å	<i>c</i> = 15,2105(6) Å
<i>α</i> = 79,826(2) °	<i>α</i> = 79,2760(19) °
<i>β</i> = 74,283(2) °	<i>β</i> = 75,0343(17) °
<i>γ</i> = 65,695(2) °	<i>γ</i> = 65,2698(15) °
<i>V</i> = 2336,5(3) Å ³	<i>V</i> = 2334,98(15) Å ³

Les composés (1) et (2) cristallisent dans une maille monoclinique de groupe d'espace *P*2₁/*n* tandis que les composés (3) et (4) sont décrits dans le groupe d'espace *P* $\bar{1}$ (Tableau II. 1).

Pour les quatre structures, l'unité asymétrique est composée d'un polyanion [α-SiW₉O₃₄]¹⁰⁻, de deux atomes de cérium cristallographiquement indépendants et d'un ligand organique. Le système moléculaire complet est obtenu par l'application d'un centre d'inversion situé entre deux ponts μ³-oxo reliant les atomes de cérium générant un cluster tétranucléaire [Ce₄(μ³-O)₂]. L'entité inorganique est alors constituée de deux sous-unités [SiW₉O₃₄]¹⁰⁻ autour de ce cluster [Ce₄(μ³-O)₂] (Figure II. 8).

Ces tétramères sont toujours coordonnés aux six atomes d'oxygène des lacunes des deux sous unités {SiW₉O₃₄}. Ces quatre motifs ne diffèrent que par la nature des ligands organiques qui y sont liés.

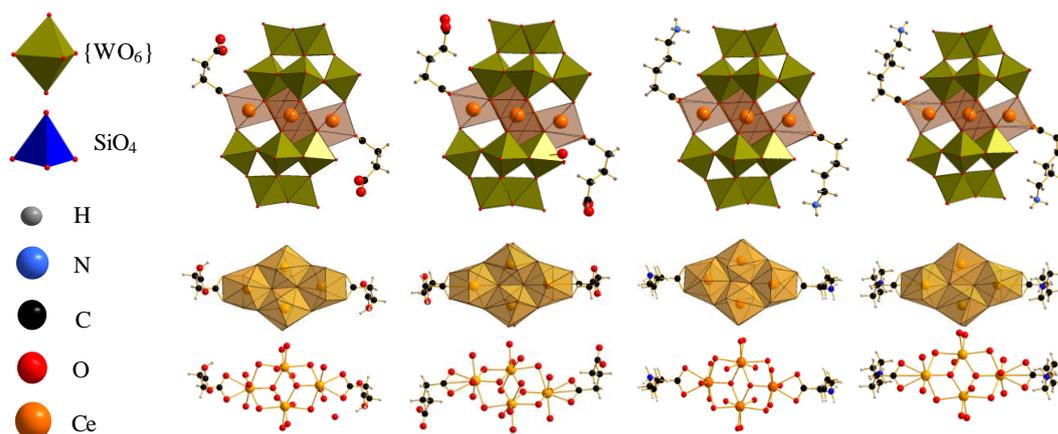


Figure II. 8 : Représentation polyédrique et vue de profil des composés (1) (a), (2) (b), (3) (c) et (4) (d).

Les deux centres cérium indépendants possèdent un nombre de coordination de VIII avec une géométrie Archimédienne de type antiprisme à base carrée, classique pour l'état d'oxydation IV pour cet élément. Par l'application d'un centre d'inversion, deux atomes de cérium sont situés à proximité du centre d'inversion (Ce_{int}) et les deux autres sont plus excentrés (Ce_{ext}) (Figure II. 9).

Le cation interne (Ce_{int}) est coordonné aux deux ponts μ^3 -oxo ($d_{\text{Ce}_{\text{int}}-\text{O}_{\text{moy}}} = 2,209(9) \text{ \AA}$) et aux deux unités $\{\text{SiW}_9\text{O}_{34}\}$ via six atomes d'oxygène ($d_{\text{Ce}_{\text{int}}-\text{O}_{\text{moy}}} = 2,451(8) \text{ \AA}$). Le cation cérium externe (Ce_{ext}) quant à lui, est coordonné aux deux motifs $\{\text{SiW}_9\text{O}_{34}\}$ par l'intermédiaire de cinq atomes d'oxygène provenant des lacunes du polyoxométallate ($d_{\text{Ce}_{\text{ext}}-\text{O}_{\text{moy}}} = 2,417(1) \text{ \AA}$). Sa sphère de coordination est complétée par un pont « μ^3 -oxo » ($d_{\text{Ce}_{\text{ext}}-\text{O}_{\text{moy}}} = 2,158(4) \text{ \AA}$) et par deux atomes d'oxygène provenant du ligand organique doté d'une fonction carboxylate chélatante en position équatoriale ($d_{\text{Ce}_{\text{ext}}-\text{O}_{\text{moy}}} = 2,447(1) \text{ \AA}$) par rapport à l'axe déterminé par la position relative des deux $[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ autour du tétramère $\{\text{Ce}_4(\mu^3\text{-O})_2\}$.

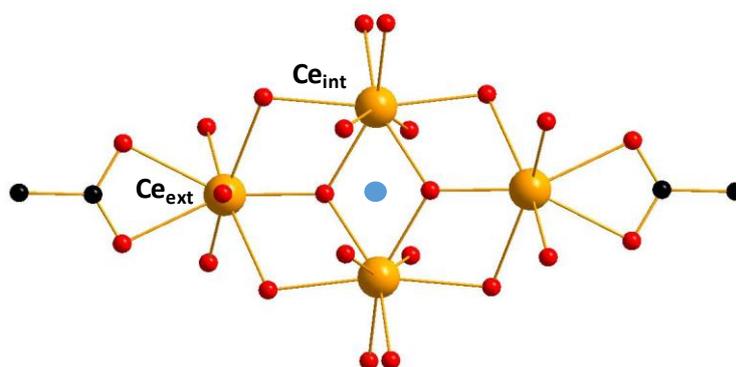


Figure II. 9 : Représentation bâton-polyèdre du tétramère de cérium central des composés (1) à (4). Le centre d'inversion moléculaire est représenté par un cercle bleu.

Il est remarquable de noter que les unités $\{\text{CeO}_8\}$ impliquées dans les sous-groupes tétranucléaires diffèrent de celles existant dans une structure de type fluorine, avec un environnement cubique régulier autour de l'élément métallique (Figure II. 10).

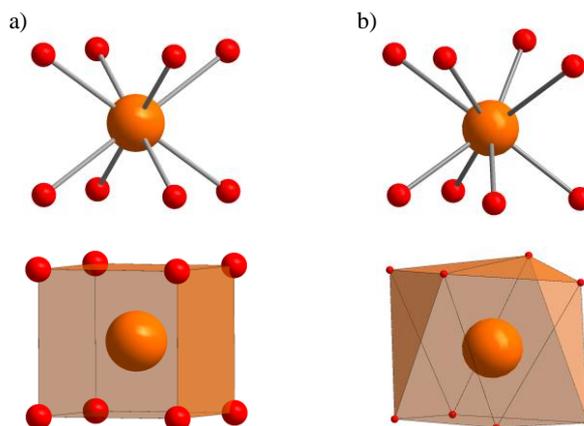


Figure II. 10 : Représentation bâton-polyèdre et polyédrique d'un atome de cérium présent dans une structure de type fluorine (a) et d'un atome de cérium d'un des clusters des composés (1) à (4).

Les différentes distances des liaisons Ce-O relatives aux structures des composés (1)-(4) sont résumées dans le Tableau II. 2. Il est possible de constater que les distances entre les cations cérium et les atomes d'oxygène appartenant à la sphère de coordination, sont proches. Ainsi, la nature des quatre ligands organiques ne semble pas avoir d'influence sur le mode de construction de ces architectures inorganiques.

Dans ces quatre composés, les ligands organiques sont liés au cluster tétramérique de cérium par l'atome de cérium externe par l'intermédiaire d'une fonction carboxylate chélatante avec des distances Ce-O_L moyenne de 2,456 Å, 2,424 Å, 2,449 Å et 2,458 Å pour les composés (1) à (4) respectivement. La seule différence remarquable réside dans les longueurs des liaisons Ce-O des ligands dans les composés (1) et (2). Ces distances diminuent d'une moyenne de 2,456 Å à 2,424 Å lors du passage d'un ligand succinate au glutarate. Cette modification peut être liée à l'augmentation de l'influence de l'effet électronique attracteur -I du groupe carboxylique non-coordonnée du ligand succinate qui est plus proche du groupe carboxylate complexé que dans le cas du ligand glutarate. Cet effet diminue la densité électronique présente sur la fonction carboxylate complexante du ligand succinate et affaiblit donc légèrement l'interaction Ce-O_L, résultant en une augmentation de la distance Ce-O_L pour ce ligand. Cet effet est moins bien marqué pour les deux autres ligands, dû à la plus grande séparation existant entre la fonction ammonium (effet donneur +I) et la fonction carboxylate complexante.

Tableau II. 2 : Distances des liaisons Ce–O des composés (1-4).

	Composé (1)		Composé (2)	
	Ce _{int}	Ce _{ext}	Ce _{int}	Ce _{ext}
M-(O _{POM axial})	2,546(3)-2,564(3)	2,267(4)-2,4145(3)	2,571(18)-2,583(18)	2,27(18)-2,414(20)
M-(O _{POM équatorial})	2,248(4)-2,403(3)	2,497(4)-2,498(3)	2,246(19)-2,420(17)	2,495(17)-2,499(19)
M-(μ ³ -O)	2,228(3)-2,230(4)	2,216(3)	2,223(17)-2,233(17)	2,132(16)
M-(O _L)		2,432(4)-2,480(3)		2,399(15)-2,448(20)
	Composé (3)		Composé (4)	
	Ce _{int}	Ce _{ext}	Ce _{int}	Ce _{ext}
M-(O _{POM axial})	2,566(6)-2,608(6)	2,251(5)-2,432(5)	2,560(4)-2,605(4)	2,254(4)-2,410(4)
M-(O _{POM équatorial})	2,222(5)-2,429(7)	2,488(5)-2,505(7)	2,235(4)-2,418(5)	2,476(4)-2,495(3)
M-(μ ³ -O)	2,208(6)-2,228(4)	2,146(6)	2,216(5)-2,233(3)	2,138(5)
M-(O _L)		2,427(6)-2,471(8)		2,440(4)-2,476(6)

Pour les ligands acides aminés, le groupe amino semble être protoné en accord avec le pH de synthèse utilisé pour les deux molécules (pH = 4,0). Ces fonctions ne sont pas engagées dans une liaison avec les atomes de cérium.

Le même comportement est observé pour les acides ditopiques au sein des composés (1) et (2), pour lesquels la deuxième fonction acide carboxylique est également protonée et reste libre de toute coordination ($d_{C=O} = 1,2095(81)$ Å et $d_{C-OH} = 1,2979(87)$ Å). L'engagement des deux fonctions acides carboxylique nécessiterait d'atteindre des valeurs de pH plus élevées afin de les déprotoner. En effet, les constantes pKa de seconde déprotonation des ligands succinique et glutarique sont de 5,6 et 5,4 respectivement, et ces molécules sont donc monoprotonnées à pH = 4,0. Certains POMOF (Polyoxomelate Organic Framework) ont déjà été synthétisés avec des ligands polytopiques. Dans ces systèmes, plusieurs fonctions ont été impliquées dans des liaisons de coordination avec des cations métalliques pour former des réseaux polydimensionnels, mais ce ne fut pas l'objet de l'étude présentée dans ce travail de thèse.²⁻⁵ Les chaînes alkyles des ligands carboxylates sont positionnées en configuration *anti* les unes par rapport aux autres, et ce, dans tous les composés.

Des calculs de valence de liaisons ont été effectués sur la série des composés (1)-(4), en partant de l'hypothèse d'un degré d'oxydation (III) et (IV) pour le cérium.⁶ L'attribution a été effectuée en fonction de l'adéquation de la valeur obtenue par le calcul et les résultats attendus. Il convient de rappeler que les groupements oxo ont une valeur théorique proche de 2, tandis que les groupements hydroxo et aquo ont des valeurs théoriques respectives de 1,2 et 0,4. Les calculs confirment l'état d'oxydation tétravalent des atomes de cérium ainsi que le caractère oxo des ponts μ³-O (Tableau II. 3).

Tableau II. 3 : Calculs des valences de liaison pour le cérium et l'oxygène dans les composés (1-4).

		Ce ^{III}	Ce ^{IV}	Attribution
Composé (1)	Ce _{int}	4,34	3,83	Ce ⁴⁺
	Ce _{ext}	4,17	3,67	Ce ⁴⁺
	μ ³ -O	2,42	2,13	O ²⁻
Composé (2)	Ce _{int}	4,43	3,89	Ce ⁴⁺
	Ce _{ext}	4,19	3,69	Ce ⁴⁺
	μ ³ -O	2,39	2,10	O ²⁻
Composé (3)	Ce _{int}	4,30	3,79	Ce ⁴⁺
	Ce _{ext}	4,23	3,72	Ce ⁴⁺
	μ ³ -O	2,41	2,13	O ²⁻
Composé (4)	Ce _{int}	4,32	3,80	Ce ⁴⁺
	Ce _{ext}	4,30	3,69	Ce ⁴⁺
	μ ³ -O	2,41	2,12	O ²⁻

La structure complète du composé (1) est maintenue par la présence de dix cations de Na⁺ présents autour de la charpente de l'édifice moléculaire. Les analyses par diffraction des rayons X ont ainsi pu établir une formule générale pour le composé (1) du type Na₁₀[Ce₄(μ³-O)₂(SiW₉O₃₄)₂(C₄H₅O₄)₂]. Sur la base de ces informations, une estimation de la charge du composé a été entreprise, et est récapitulée dans le Tableau II. 4.

Tableau II. 4 : Bilan des charges du composé (1) d'après la diffraction des rayons X.

Formule (DRX) : Na ₁₀ [Ce ₄ (μ ³ -O) ₂ (SiW ₉ O ₃₄) ₂ (C ₄ H ₅ O ₄) ₂]			
Charges positives		Charges négatives	
Nombre	Cations	Nombre	Anions
10	Na ⁺	2	SiW ₉ O ₃₄ ¹⁰⁻
4	Ce ⁴⁺	2	C ₄ H ₅ O ⁻
		4	HO ⁻
Σ = 26		Σ = 26	
Différence : 0			

Nous observons que toutes les charges associées aux atomes ont pu être attribuées par l'analyse structurale par diffraction des rayons X et que le composé (1) est donc électriquement neutre en considérant ces 10 contre-ions de sodium.

Le même raisonnement a été mené pour les composés (2) à (4). Il convient néanmoins de noter que pour les composés (2) à (4), l'électroneutralité de la structure a été assurée par un mélange des cations Na⁺, Cs⁺ et K⁺, visibles par diffraction des rayons X et par la présence possible de cations NH₄⁺ non visibles par diffraction des rayons X pour le composé (4). Ce point sera discuté ultérieurement (partie II.2.3). Seuls dix cations Na⁺ n'ont pas pu être clairement localisés par DRX, en raison de la faible densité électronique de ces cations qui se confond avec celle des molécules d'eau d'hydratation du polyanion. Le nombre total de cations sodium a néanmoins pu être confirmé par analyse ICP-OES (II.2.3).

II.2.2.2. Description structurale du composé (5)

Le composé **(5)** $\text{Cs}_{3,25}\text{Na}_{17,75}[(\text{Ce}_3(\mu^3\text{-O})(\mu^2\text{-OH})_3)(\text{Ce}_6(\mu^3\text{-O})_4(\mu^3\text{-OH})_4)(\text{SiW}_9\text{O}_{34})_4] \cdot 40\text{H}_2\text{O}$ cristallise dans le groupe d'espace triclinique $P\bar{1}$ ($a = 18,7410(11)$ Å, $b = 215447(12)$ Å, $c = 30,6060(16)$ Å, $\alpha = 70,021(3)^\circ$, $\beta = 86,051(3)^\circ$, $\gamma = 66,330(3)^\circ$, $V = 10603,5(11)$ Å³).

Compte tenu des conditions synthétiques utilisées, cette phase n'était pas attendue et n'apparaît pas dans les autres systèmes chimiques **(1)**, **(3)** et **(4)**. Il cristallise conjointement avec le composé **(2)** en utilisant une solution de glutarate de sodium à 1 mol.L⁻¹ et peut ensuite être isolé par un tri manuel des cristaux avec un microscope optique. Néanmoins, ce composé a été synthétisé et cristallisé sous forme pure en utilisant une solution plus diluée de glutarate à 0,5 mol.L⁻¹.

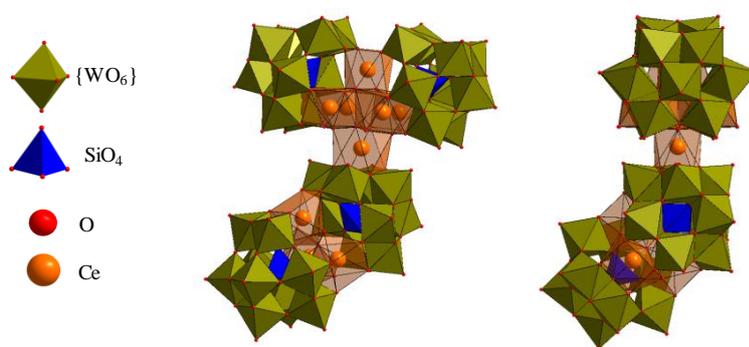


Figure II. 11 : Représentation polyédrique du composé (5).

L'entité anionique moléculaire est constituée de quatre unités $\{\text{SiW}_9\text{O}_{34}\}$ stabilisant deux clusters de cérium avec des nucléarités distinctes (Figure II. 11 et II.12).

Le premier est un cluster hexamérique constitué de cations cérium tétravalent $\{\text{Ce}_6(\mu^3\text{-O})_4(\mu^3\text{-OH})_4\}$ (concernant les atomes Ce1, Ce6 et quatre atomes Ce2) avec quatre ponts $\mu^3\text{-O}$ (courtes distances Ce–O comprises entre 2,174(19) Å et 2,248(13) Å) et quatre ponts $\mu^3\text{-OH}$ (avec des distances Ce–O plus longues variant de 2,385(16) Å et 2,606(19) Å). Cette différence de nature des ponts oxygène (O ou OH) est classiquement rapportée dans la littérature pour la brique hexanucléaire du type $\{\text{M}_6\text{O}_4(\text{OH})_4\}$ avec les métaux tétravalents du bas du tableau périodique (Zr, Hf, Ce, Th, U, Np, Pu).⁷⁻⁸ Les six atomes de cérium de l'hexamère possède un nombre de coordination de VIII avec une géométrie antiprisme à base carrée (Figure II. 12). Ils possèdent trois environnements oxygénés différents. Chaque atome de cérium de l'hexamère est lié à deux ponts hydroxo et deux ponts oxo. Leurs différences d'environnement se situent dans les quatre autres liaisons Ce–O. En effet, la coordinence de l'atome de cérium Ce1 n'est complétée que par deux sous-unités $\{\text{SiW}_9\text{O}_{34}\}$ formant quatre liaisons avec des atomes d'oxygène (distances Ce–O comprises entre 2,340(23) Å et 2,356(17) Å) provenant des lacunes de ces deux polyanions.

Les quatre atomes de cérium Ce2, Ce3, Ce4 et Ce5 qui forment le plan médian de l'hexamère sont liés à l'architecture polyanionique par trois liaisons Ce–O. Parmi ces trois liaisons Ce–O, deux semblent être relativement courtes (de 2,216(22) Å à 2,301(19) Å) tandis que la troisième est très longue (de 2,571(14) Å à 2,614(15) Å) et correspond à un pont μ^4 -O, qui relie ensemble deux atomes de tungstène avec un atome de silicium et un atome de cérium appartenant à l'hexamère. Le dernier atome d'oxygène est attribué à une molécule d'eau en position terminale avec des distances Ce–O comprises entre 2,484(16) Å et 2,515(22) Å.

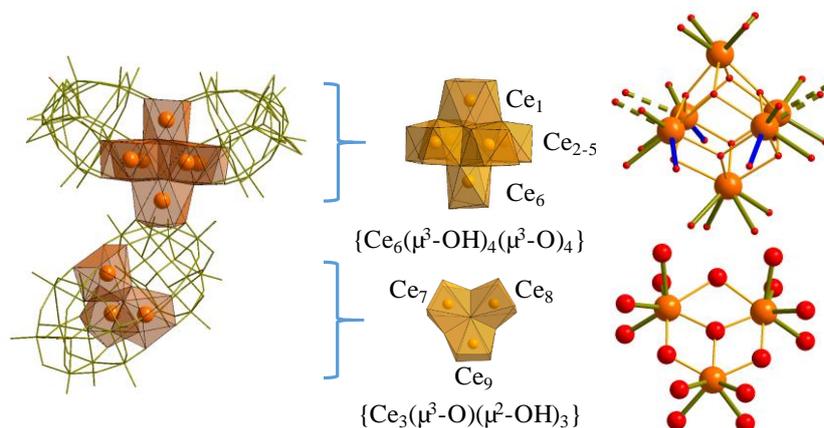


Figure II. 12 : Représentation bâton-polyèdre du composé (5) mettant en évidence le cluster hexamérique $\{\text{Ce}_6(\mu^3\text{-OH})_4(\mu^3\text{-O})\}$ et trimérique $\{\text{Ce}_3(\mu^3\text{-O})(\mu^2\text{-OH})_3\}$ avec en traits pleins verts les liaisons Ce-O_{POM} , en traits pointillés verts les liaisons $\text{Ce-O}_{\text{POM-}\mu^4}$ et en traits bleus les liaisons $\text{Ce-O}_{\text{H}_2\text{O}}$.

Le dernier atome de cérium de l'hexamère, Ce6, est lié à la surface oxo d'une troisième sous-unité polyanionique $\{\text{SiW}_9\text{O}_{34}\}$ par l'intermédiaire de quatre liaisons Ce–O avec des distances comprises entre 2,346(16) Å et 2,450(11) Å. On peut remarquer que ces distances sont plus longues que les Ce-O_{POM} des atomes Ce1,2,3,4,5, ce qui traduit la plus grande nucléophilicité des atomes d'oxygène lacunaires des POM par rapport aux atomes d'oxygène terminaux de la troisième sous-unité $\{\text{SiW}_9\text{O}_{34}\}$. Cet allongement des distances Ce–O_{POM} impacte également les distances Ce– μ^3 -O au sein de l'hexamère. En effet, Les distances Ce6-(μ^3 -O) sont raccourcies de 0,05 Å par rapport aux autres liaisons pontantes Ce– μ^3 -O situées à l'intérieur de l'hexamère alors que les liaisons Ce6-(μ^3 -OH) apparaissent peu modifiées. On peut ainsi définir cette brique hexanucléaire avec la formulation $[(\text{Ce}_6(\mu^3\text{-O})_4(\mu^3\text{-OH})_4)]$.

Le deuxième cluster de cérium est une association de trois atomes de cérium indépendants (Ce7, Ce8 et Ce9) par l'intermédiaire d'un atome central μ^3 -O (distances Ce–O comprises entre 2,1910(24) Å et 2,2422(29) Å) stabilisé par deux unités $\{\text{SiW}_9\text{O}_{34}\}$ pour former un sous-groupe $\{(\text{Ce}_3(\mu^3\text{-O})(\mu^2\text{-OH})_3)(\text{SiW}_9\text{O}_{34})_2\}$ ($d_{\text{Ce-O}_{\text{POM}}}$ comprises entre 2,2829(12) Å et 2,3803(208) Å). Un cluster possédant cette architecture a déjà été reporté dans le solide $[(\text{Ce}_6(\mu^3\text{-O})_4(\mu^3\text{-OH})_4)_2(\text{W}_8\text{O}_{32})(\text{SiW}_9\text{O}_{34})_4]^{32-}$, issu d'un travail précédemment effectué dans notre laboratoire.⁹

Dans cette unité trimérique, les cations cérium ont un nombre de coordination VII avec une géométrie prismatique mono-capée. Chaque cation cérium est lié à l'atome μ^3 -oxo central et à deux atomes d'oxygène pontant μ^2 -O avec des distances Ce–O très variables comprises entre 2,192(15) Å et 2,665(14) Å. Leur sphère de coordination est complétée par quatre liaisons avec les motifs polyanioniques *via* quatre atomes d'oxygène ($d_{\text{Ce-O}_{\text{POM}}}$ comprises entre 2,2829(12) Å et 2,3803(208) Å). Il est ainsi possible de définir cette brique trimérique avec la formulation $[(\text{Ce}_3(\mu^3\text{-O})(\mu^2\text{-OH})_3)]$.

Les calculs de valence des liaisons confirment que deux des atomes d'oxygène sont des ponts hydroxo (somme des valences de liaisons à 1,37) mais le troisième atome d'oxygène (avec des distances Ce–O de 2,47(2) Å et 2,49(2) Å) semble être différent (Tableau II. 5). La somme du calcul de valence de liaison est d'environ 0,65 et reste assez faible pour un pont hydroxo. De plus, les études de diffraction des rayons X montrent que cet atome est très agité (ellipsoïde déformée) et pourrait éventuellement refléter un mélange de H_2O / OH. L'état tétravalent des neuf atomes de cérium est également confirmé par des calculs de valence de liaisons (Tableau II. 5). L'architecture moléculaire complète de ce système s'apparente au composé récemment rapporté par Nomiya *et al.*¹⁰ Leurs travaux montrent la formation d'un cluster de cérium hexamérique entouré de deux unités $\{\text{SiW}_9\text{O}_{34}\}$ et d'une unité $\{\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\}$ provenant de la recombinaison partielle du POM trivacant. Le motif hexamérique rencontré dans l'entité anionique de Nomiya *et al.*¹⁰ diffère de celui du composé (5) par le remplacement des quatre molécules d'eau terminale du plan médian de l'hexamère de cérium par deux ligands acétate pontant (Figure II. 13). Dans le composé (5), la partie $\{\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\}$ est remplacée par la sous-unité $\{(\text{Ce}_3(\mu^3\text{-O})(\mu^2\text{-OH})_3)(\text{SiW}_9\text{O}_{34})_2\}$ mentionnée ci-dessus.

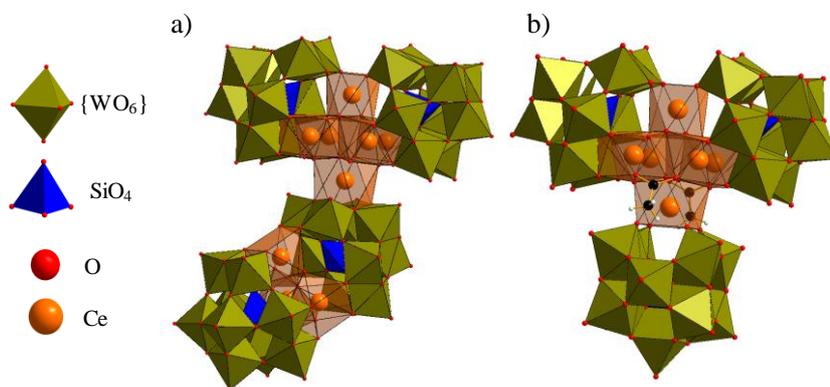


Figure II. 13 : Représentation polyédrique du composé (5) (a) et du composé $K_{18}[(\text{Ce}_6(\mu^3\text{-O})_4(\mu^3\text{-OH})_4(\text{OAc})_2)(\text{SiW}_9\text{O}_{34})_2(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$ reporté par Nomiya et al.

Tableau II. 5 : Calculs des valences de liaison pour le cérium et l'oxygène dans le composé (5).

Composé (5)	Ce ^{III}	Ce ^{IV}	Attribution
Ce ₁	3,63	3,83	Ce ⁴⁺
Ce ₂	3,71	3,91	Ce ⁴⁺
Ce ₃	3,46	3,88	Ce ⁴⁺
Ce ₄	4,41	3,88	Ce ⁴⁺
Ce ₅	4,34	3,82	Ce ⁴⁺
Ce ₆	4,28	3,77	Ce ⁴⁺
Ce ₇	4,28	3,77	Ce ⁴⁺
Ce ₈	4,36	3,84	Ce ⁴⁺
Ce ₉	4,06	3,58	Ce ⁴⁺
μ ³ -O ₁₁₁		1,96	O ²⁻
μ ² -O ₁₁₂		1,37	OH ⁻
μ ² -O ₁₁₃		0,65	OH ⁻ /H ₂ O
μ ² -O ₁₁₄		1,37	OH ⁻

La charge de la molécule est équilibrée avec la présence de 3,25 Cs⁺ et 7 Na⁺ qui ont été localisés par diffraction des rayons X. L'analyse a ainsi permis d'établir une formule générale pour le composé (5) du type Cs_{3,25}Na₇[(Ce₃(μ³-O)(μ²-OH)₃(Ce₆(μ³-O)₄(μ³-OH)₄)(SiW₉O₃₄)₄]. Sur la base de ces informations, une estimation de la charge du composé est récapitulée dans le Tableau II. 6.

Tableau II. 6 : Bilan des charges du composé (5) d'après la diffraction des rayons X.

Formule (DRX) : Cs _{3,25} Na ₇ [(Ce ₃ (μ ³ -O)(μ ² -OH) ₃ (Ce ₆ (μ ³ -O) ₄ (μ ³ -OH) ₄)(SiW ₉ O ₃₄) ₄]			
Charges positives		Charges négatives	
Nombre	Cations	Nombre	Anions
3,25	Cs ⁺	4	SiW ₉ O ₃₄ ¹⁰⁻
7	Na ⁺	5	O ²⁻
9	Ce ⁴⁺	7	HO ⁻
Σ = 46,25		Σ = 57	
Différence : déficit de 10,75 charges positives			

Les 10,75 cations Na⁺ restant, nécessaires à l'électroneutralité de la structure, sont probablement désordonnés et difficiles à positionner au sein du réseau. Ils ont néanmoins été mis en évidence par les mesures EDS et ICP (voir partie II.2.3).

Les valeurs de pH de la synthèse des composés (2) et (5) sont similaires (pH = 4,0) avec un protocole assez proche. Leurs formations distinctes sont dues aux concentrations différentes en solution tampon et en précurseurs. La diminution de la force ionique de la solution pourrait alors favoriser la croissance de clusters avec une plus grande nucléarité comme ceux présents dans le composé (5), pour lequel la présence de ligand glutarate n'est pas observée.

Comme discuté dans la partie synthèse, le ligand glutarate ne joue probablement pas de rôle dans la formation du composé **(5)**, mais servirait de modulateur de pH en favorisant notamment la condensation des cations cérium(IV). Il n'est pas présent dans la sphère de coordination de ces derniers, probablement en raison de sa plus faible concentration dans le milieu réactionnel. Ce type d'assemblage plus condensé n'a cependant pas été observé dans les mêmes conditions de synthèse avec les autres ligands. Au regard des protocoles employés pour les deux composés **(2)** et **(5)**, on peut conclure qu'une augmentation du rapport molaire $[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]/\text{ligand}$ augmente la quantité de polyanions $[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ susceptible de complexer le cérium(IV). Cette modification tendrait à favoriser la formation de phases plus condensées avec la génération des motifs trinuéaire $[\text{Ce}_3]$ et hexanucléaire $[\text{Ce}_6]$ insérés dans quatre unités $[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$, au lieu de motifs tétranucléaires piégées entre deux entités $[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ pour les composés **(1)-(4)**.

II.2.3. Analyse élémentaire

Afin de confirmer et compléter la composition chimique des composés **(1)-(5)**, les cristaux de chacune des phases, ont été dissous dans une solution aqueuse de HNO_3 (2%) et analysés par spectrométrie d'émission optique couplée à un plasma induit (ICP-OES). Ces caractérisations ont permis de déterminer les quantités molaires expérimentales des différents cations Na, Cs, K, Si, Ce et W. Les résultats (Tableau II. 7) ont été comparés à la formule déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal (voir II.2.5).

Tableau II. 7 : Comparaison des quantités molaires par ICP-OES des composés **(1)** à **(5)**.

Composés	Quantité molaire	Cs	K	Na	Ce	Si	W
(1)	DRX : $\text{Na}_{10}\text{Ce}_4\text{Si}_2\text{W}_{18}$	-	-	10	4	2	18
	ICP-OES	-	-	10,6	4,2	2,1	17,8
(2)	DRX : $\text{Cs}_{2,5}\text{Na}_{7,5}\text{Ce}_4\text{Si}_2\text{W}_{18}$	2,5	-	7,5	4	2	18
	ICP-OES	2,8	-	8,2	4,2	2,1	18,3
(3)	DRX : $\text{K}_4\text{Na}_4\text{Ce}_4\text{Si}_2\text{W}_{18}$	-	4	4	4	2	18
	ICP-OES	-	3,8	4,0	3,9	2,2	18,1
(4)	DRX : $\text{Na}_4\text{Ce}_4\text{Si}_2\text{W}_{18}$	-	-	4	4	2	18
	ICP-OES	-	-	4,1	4,0	2,1	18,0
(5)	DRX : $\text{Cs}_{3,25}\text{Na}_{17,75}\text{Ce}_9\text{Si}_4\text{W}_{36}$	3,25	-	17,75	9	4	36
	ICP-OES	2,9	-	18,1	9,2	4,2	36,3

Nous constatons une bonne corrélation entre les quantités des éléments obtenues par analyses ICP-OES et celles observées par diffraction des rayons X.

Pour le composé **(4)**, le nombre de cations Na^+ attribué est en parfaite corrélation avec celui estimé par DRX, mais ne permet toutefois pas de justifier de l'électroneutralité du composé, puisqu'un déficit de 4 charges positives subsiste. Ces charges manquantes ont été attribuées à la présence de cations NH_4^+ non visibles par diffraction des rayons X et ICP-OES, mais détectés par spectroscopie infrarouge (voir partie II.2.4).

II.2.4. Étude de spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouge des composés **(1-5)** ont été comparés avec celui du précurseur polyanionique $[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ afin de mettre en évidence les modifications subies par le polyanion après réaction avec le cérium(IV) (Figure II. 15).

Avant de poursuivre, il convient d'expliciter la nomenclature qui sera utilisée dans la suite de ce manuscrit, afin de différencier les types d'atomes d'oxygène appartenant à une entité polyanionique. Il est en effet d'usage de nommer O_a , un atome d'oxygène reliant une triade $\{\text{W}_3\text{O}_{13}\}$ à l'hétéroélément central, O_b un atome d'oxygène reliant deux atomes métalliques appartenant à deux triades différentes, O_c un atome d'oxygène reliant deux atomes métalliques appartenant à une même triade et O_d un oxygène en position terminale (Figure II. 14).

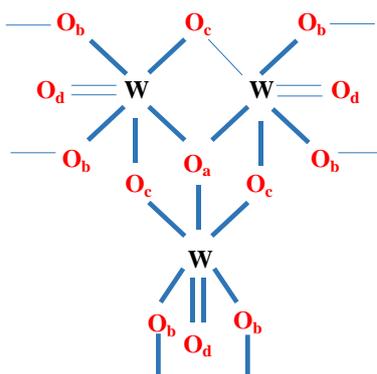


Figure II. 14 : Schéma explicitant la nomenclature de la dénomination des atomes d'oxygène au sein d'une triade $\{\text{W}_3\text{O}_{13}\}$.

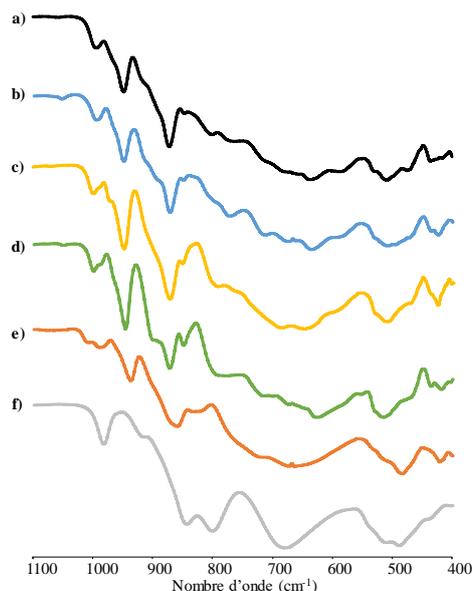


Figure II. 15 : Spectres infrarouge des composés (1) (a), (2) (b), (3) (c), (4) (d), (5) (e) et du polyanion $\text{Na}_{10}[\text{SiW}_9\text{O}_{34}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (f) entre 1100 cm^{-1} et 400 cm^{-1} .

Le Tableau II. 8 présente les principales fréquences de vibration de la sous-unité $\{\text{SiW}_9\text{O}_{34}\}$ dans les différents composés (1)-(5), comparées à celles du précurseur isolé $\text{Na}_{10}[\text{SiW}_9\text{O}_{34}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, dans la gamme $1100\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$, indiquant les informations concernant l'architecture du polyanion. Ce domaine correspond aux vibrations W–O et Si–O. On observe des variations de l'ordre de $15\text{-}25 \text{ cm}^{-1}$ des vibrations W–Ob–W, W–Oc–W et W–Od, qui indiquent une modification du squelette de l'unité $\{\text{SiW}_9\text{O}_{34}\}$, et reflètent la coordination d'éléments hétérométalliques au niveau des lacunes du polyanion $\{\text{SiW}_9\text{O}_{34}\}$.

Tableau II. 8 : Comparaison des principales vibrations (cm^{-1}) des composés (1-5) et du polyanion $\text{Na}_{10}[\text{SiW}_9\text{O}_{34}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

	$\nu_{\text{W-Od}} (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{W-Ob-W}} (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{W-Oc-W}} (\text{cm}^{-1})$
Composé (1)	996	949	873, 769, 713 et 637
Composé (2)	994	950	873, 773, 714 et 674
Composé (3)	1000 et 989	948	873, 793, 698 et 649
Composé (4)	1003 et 988	946	873, 793, 716 et 674
Composé (5)	1011 et 989 (sh)	938	861, 723 et 664
$\{\text{SiW}_9\text{O}_{34}\}$	984	919	885, 802 et 682

De plus, l'allure des spectres des composés (1) à (4) est similaire, confirmant un mode de coordination du cluster de cérium $\{\text{Ce}_4\}$ identique, au sein de l'unité $\{\text{SiW}_9\text{O}_{34}\}$, comme attendu du point de vue structural (Figure II. 16).

Pour les composés **(1)** et **(2)**, la présence de la fonction acide carboxylique peut être observée à 1743 cm^{-1} et 1700 cm^{-1} respectivement, en accord avec une fonction carboxylique protonée, comme observée dans la structure déterminée par diffraction des rayons X (partie II.2.2.1). Pour le composé **(4)**, on observe des bandes faibles à 1446 cm^{-1} , 2933 cm^{-1} , 3050 cm^{-1} et 3240 cm^{-1} caractéristiques de la présence d'ions NH_4^+ . Ceci permet de confirmer la présence d'ions ammonium comme contre-ions comme il avait été envisagé suite au comptage déficitaire de cations alcalins pour assurer l'électroneutralité de la structure.

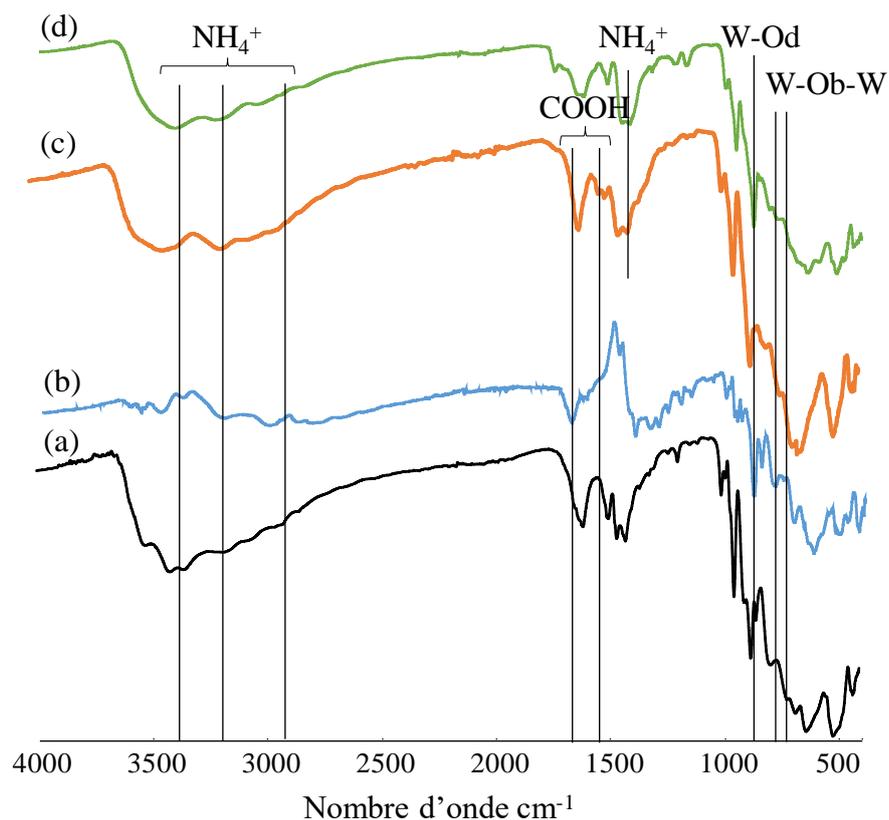


Figure II. 16 : Spectres infrarouge des composés **(1)** (a), **(2)** (b) **(3)** (c) et **(4)** (d).

II.2.5. Comportement thermique

II.2.5.1. Analyse thermogravimétrique des composés (1) à (4)

Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées sur les composés (1) à (4) afin de déterminer leur teneur en eau et molécules organiques (Figure II. 17). La quantité de molécules d'eau a été évaluée en se basant sur l'observation du premier palier de perte de masse, à savoir à 200 °C pour tous les composés. Cette valeur expérimentale (Exp._(ATG)) a été comparée avec celle « théorique » (Théor._(DRX)) correspondant au nombre de molécules d'eau localisées par analyse de diffraction des rayons X sur monocristal.

La masse molaire du composé (1) $\text{Na}_{10}[\text{Ce}_4(\mu^3\text{-O})_2(\text{SiW}_9\text{O}_{34})_2\text{-(C}_4\text{H}_5\text{O}_4)_2]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ est d'environ $5509 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ en faisant l'hypothèse d'un composé anhydre. Une première perte de masse jusqu'à 200 °C indique que le composé (1) a perdu 7,0% de sa masse. La masse molaire précédemment considérée de $5509 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ correspond à 93% (100% - 7,0%) de la masse totale de l'échantillon. Il est donc possible de déterminer la masse molaire hydratée du composé (1), égale à $5923 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

7,0% de la masse molaire hydratée du composé (1) correspond alors à $414 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, soit 23 molécules d'eau (Exp._(ATG) : 7,0%, Théor._(DRX) : 6,4%).

Le même raisonnement a été mené sur les composés (2) à (4). Les composés (2) à (4) contiennent respectivement 19,5 (Exp._(ATG) : 6,2%, Théor._(DRX) : 6,6%), 29 (Exp._(ATG) : 7,6%, Théor._(DRX) : 6,3%) et 24,5 (Exp._(ATG) : 7,5%, Théor._(DRX) : 8,4%) molécules d'eau par rapport à l'unité polyanionique. Il est possible de constater une corrélation relativement bonne entre les valeurs calculées et expérimentales pour les composés (1) à (4).

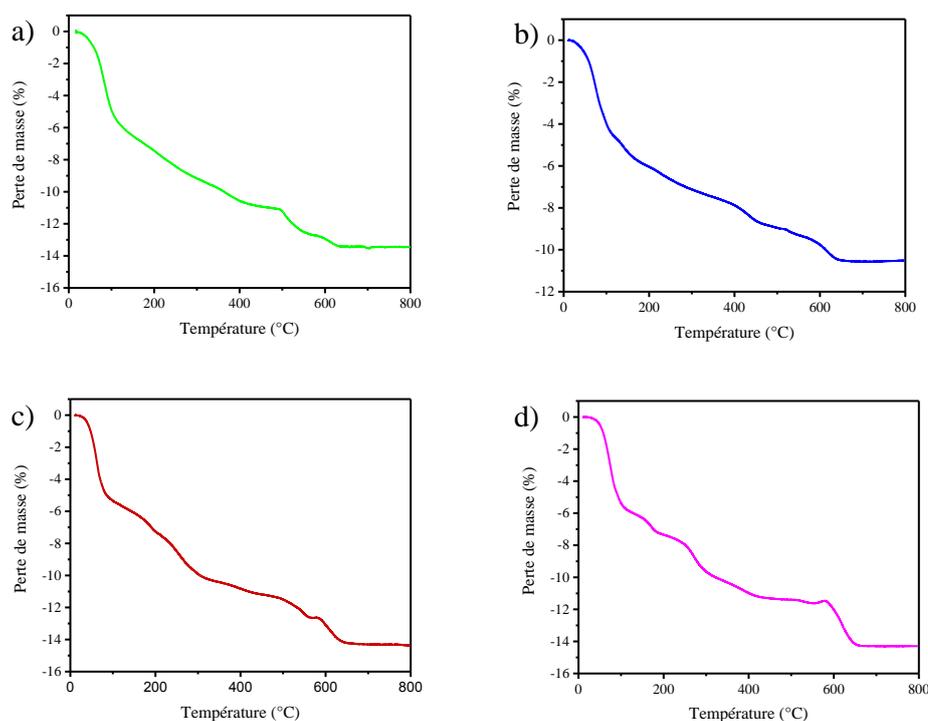


Figure II. 17 : Analyse thermogravimétrique (1 °C/min) des composés (1) (a), (2) (b), (3) (c) et (4) (d).

Une seconde perte de masse visible aux alentours de 450 °C peut être observée. Ce palier (entre ~ 200 °C et 450 °C) correspond à la combustion de la partie organique de chaque molécule. Basé sur le même raisonnement que précédemment, les calculs montrent pour les composés **(1)** à **(4)** une perte de 2,1 (Exp._(ATG): 4,2%, Théor._(DRX): 3,9%), 1,9 (Exp._(ATG): 4,2%, Théor._(DRX): 4,2%), 2,3 (Exp._(ATG): 3,9%, Théor._(DRX): 3,9%) et 1,9 (Exp._(ATG): 4,4%, Théor._(DRX): 4,5%) molécules organiques respectivement.

Les valeurs autour de 2, sont donc en bon accord avec le nombre de ligands organiques observés par unité $\{\text{Ce}_4\text{O}_2(\text{SiW}_9\text{O}_{34})_2(\text{L})_2\}$ à l'issue de l'analyse par diffraction des rayons X.

Finalement, à 600°C, les entités polyanioniques sont complètement décomposées avec la formation des oxydes WO_3 , CeO_2 , SiO_2 .

II.2.5.2. Analyse thermogravimétrique du composé (5)

La masse molaire du composé **(5)** $\text{Cs}_{3,25}\text{Na}_{17,75}[(\text{Ce}_3(\mu^3\text{-O})(\mu^2\text{-OH})_3)(\text{Ce}_6(\mu^3\text{-O})_4(\mu^3\text{-OH})_4)(\text{SiW}_9\text{O}_{34})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ est de $11206 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, en considérant sa forme anhydre ($n = 0$). L'analyse thermogravimétrique montre une première perte de masse de 6,4% à 200°C (Figure II. 18). En appliquant un raisonnement identique à celui effectué pour les composés **(1)** à **(4)**, nous obtenons le nombre de 42 molécules d'eau (Exp._(ATG): 6,4%, Théor._(DRX): 5,2%). Ces résultats sont en bon accord avec les résultats théoriques.

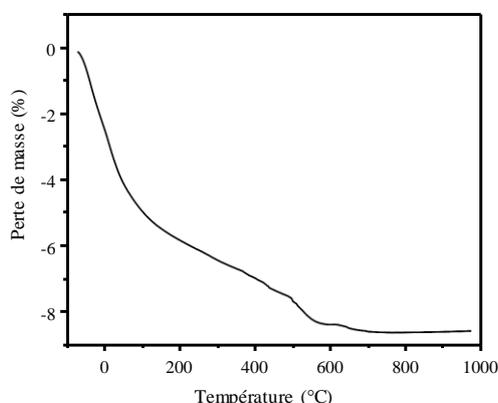


Figure II. 18 : Analyse thermogravimétrique (5 °C/min) du composé (5).

II.2.6. Étude par résonance magnétique nucléaire de ^{183}W et ^{29}Si

II.2.6.1. Matériel et méthode

Les quatre composés **(1)**-**(4)** ont été caractérisés en solution par RMN des noyaux ^{183}W et de ^{29}Si . L'intérêt d'une telle analyse est d'estimer la stabilité en solution des molécules synthétisées en se basant sur le nombre d'environnements chimiques inéquivalents qui est directement relié à la symétrie moléculaire de chaque polyanion analysé.

II.2.6.2. Présentation des spectres RMN de ^{29}Si et ^{183}W

Une étude précédente effectuée avec des ligands acétate¹¹, a montré une symétrie C_{2h} du composé moléculaire avec un plan miroir passant par les deux atomes de silicium centraux et les deux atomes de cérium externes (Figure II. 19). Cependant, les analyses structurales par DRX des composés **(1-4)** ont révélé que le plan miroir précédemment décrit, disparaît en raison de la présence de la partie organique, moins symétrique que l'acétate. Cette rupture de symétrie fait passer le système d'une symétrie C_{2h} à une symétrie C_i dans laquelle le centre d'inversion de l'espèce moléculaire est toujours situé entre les deux atomes de cérium interne (Figure II. 9). Les distances Ce–O des composés **(1)** à **(4)** sont faiblement affectées avec une variation maximale de l'ordre de 0,015 Å par rapport au système possédant les ligands acétates. Néanmoins, en solution, due à la libre rotation autour des liaisons σ , les deux ligands organiques portés par le cluster de cérium redeviennent équivalents régénérant ainsi une symétrie moyenne C_{2h} . Il en résulte donc qu'un seul signal serait attendu en RMN ^{29}Si tandis que cinq signaux devraient être observés en RMN ^{183}W .

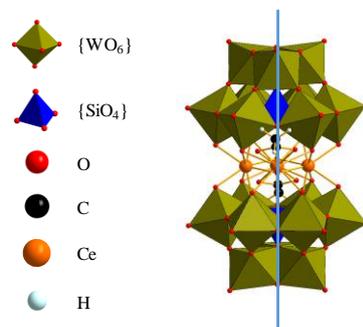


Figure II. 19 : Représentation polyédrique du composé $[\text{Ce}_4(\text{SiW}_9\text{O}_{34})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ avec en trait bleu l'axe de symétrie C_{2h} .

De fait, les composés **(1)** à **(4)** montrent un seul signal modérément fin en RMN ^{29}Si , en accord avec les deux unités équivalentes $\{\text{SiW}_9\text{O}_{34}\}$ présentes dans chaque composé. Ces signaux sont situés à -84,3 ppm, avec des largeurs de trait ($\Delta\nu_{1/2}$) comprises entre 9,2 Hz et 10,7 Hz (Figure II. 20).

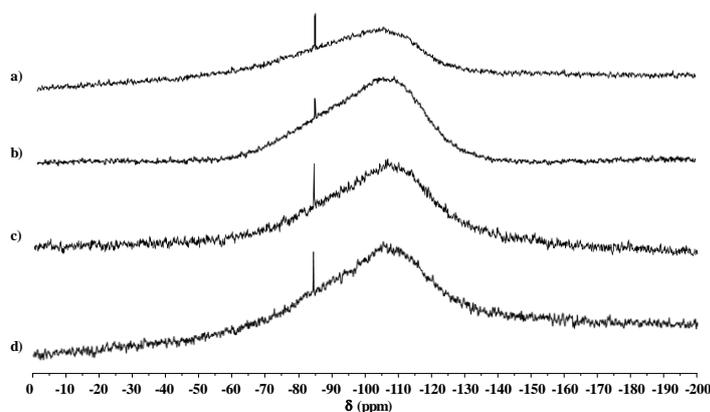


Figure II. 20 : Spectres RMN ^{29}Si des composés **(1)** (a), **(2)** (b), **(3)** (c) et **(4)** (d) dans un solvant $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ (concentration = 1,5 mol.L⁻¹, temps d'acquisitions = 3 h et nombre de scans = 2000).

Les données spectroscopiques (déplacement chimique et intensité) des mesures RMN ^{183}W sont regroupées dans le Tableau II. 9.

Tableau II. 9 : Déplacements chimiques du ^{183}W des composés (1) à (4).

	Ceinture			Couronne		
	δ (ppm)	Intensité relative	$\Delta\nu 1/2$ (Hz)	δ (ppm)	Intensité relative	$\Delta\nu 1/2$ (Hz)
Composé (1)	-170,9	2	5,2	-145,3	1	4,8
	-175,9	2	9,7 ^(a)	-175,9	2	9,7 ^(a)
	-179,7	2	5			
Composé (2)	-172,5	2	5	-145,2	1	5
	-178,6	2	10	-177,3	2	11
	-181,5	2	4			
Composé (3)	-168,3	2	5,8	-145,4	1	5,3
	-177,2	2	5,8	-174,3	2	6,5
	-179,7	2	5,8			
Composé (4)	-168	2	5,5	-147,5	1	4,6
	-177,1	2	5,9	-173,3	2	4,8
	-178,7	2	5,2			

^(a) Ces deux signaux semblent se recouvrir, générant ainsi un signal plus large intégrant quatre atomes de tungstène.

Les spectres RMN ^{183}W présentent des résonances situées dans la région comprise entre -135 ppm et -200 ppm, pour un environnement octaédrique d'ions oxo du tungstène au degré d'oxydation maximal (VI).¹² Dans le cas de la réduction du tungstène dans les polyoxométallates, on devrait observer un déblindage des signaux associés aux atomes de tungstène sur lesquels les électrons sont localisés ou partiellement délocalisés.¹³

Les spectres RMN ^{183}W des composés (1) à (4) présentent cinq pics de résonance distincts avec des déplacements chimiques allant de -145,2 à 181,5 ppm, avec des intensités relatives de 1 : 2 : 2 : 2 : 2. Pour le composé (1), un signal avec une valeur d'intégration de 4 ($\delta = 175,9$ ppm) est issu du recouvrement de deux contributions. Ces déplacements chimiques sont situés dans la gamme habituelle pour des atomes de tungstène en environnement octaédrique avec l'oxygène (Tableau II. 9).⁹ La combinaison des mesures RMN ^{29}Si et ^{183}W est en bon accord avec la symétrie C_{2h} moyenne, en solution, pour les quatre composés (1-4) comme expliqué précédemment. Compte tenu des largeurs des signaux de résonance qui se situent aux alentours de 5 Hz, il est donc difficile de distinguer les pics observés relatifs à la position des atomes de tungstène dans la *ceinture* ou dans la *couronne* du motif polyanionique (Figure II. 21).

Par la suite, nous nommerons *couronne* la triade apicale de tungstène positionnée à l'extrémité de la lacune d'une entité $\{\text{SiW}_9\text{O}_{34}\}$, et *ceinture*, les six atomes de tungstène positionnés au bord de la lacune (voir insert Figure II. 21). Seul le signal d'intensité 1 peut être attribué sans ambiguïté à l'atome de tungstène de la couronne situé sur le plan miroir des unités $\{\text{SiW}_9\text{O}_{34}\}$ (flèche rouge sur la Figure II. 21).

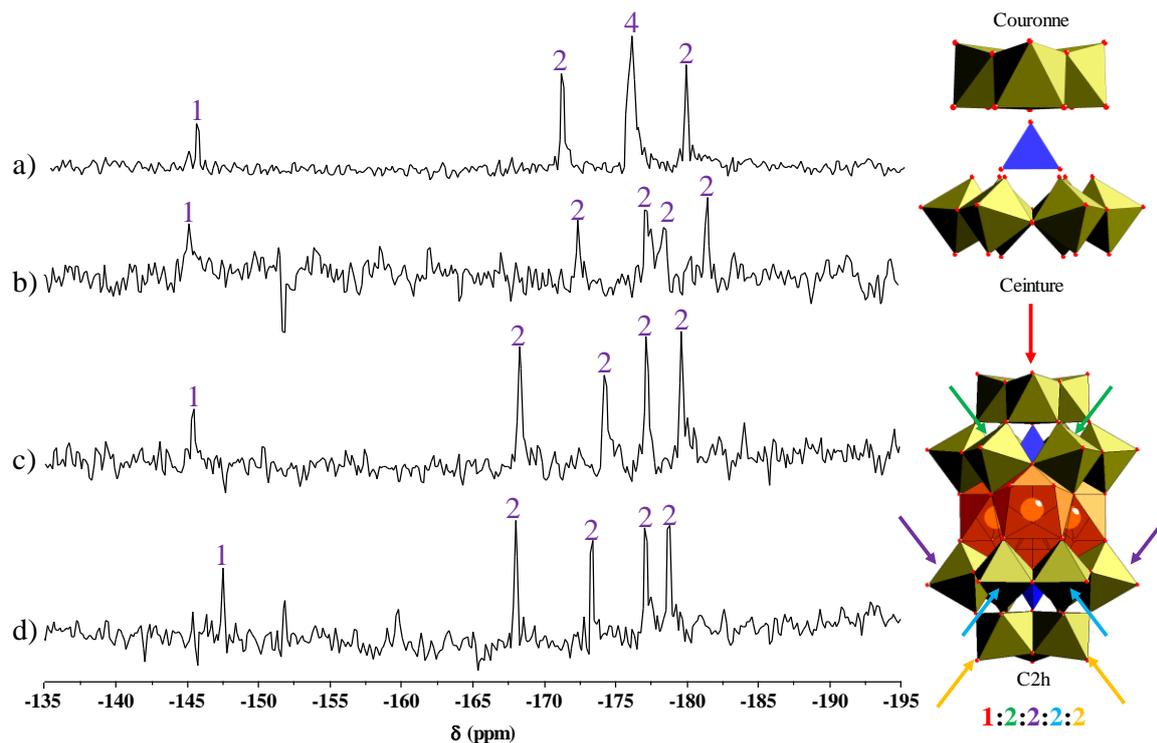


Figure II. 21 : Spectroscopie RMN ^{183}W des composés (1) (a), (2) (b), (3) (c) et (4) (d) dans un solvant $\text{D}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}$. Les chiffres indiquent l'intégration relative du système à 5 pics dans tous les composés. A droite l'insert montre la symétrie moyenne de l'unité moléculaire avec une mise en évidence de la couronne et de la ceinture de chaque sous-unité $\{\text{SiW}_9\text{O}_{34}\}$.

II.2.7. Analyse par diffusion des rayons X aux petits angles

L'utilisation de la diffusion des rayons X aux petits angles (voir détails expérimentaux en Annexe 1) a été réalisée afin d'évaluer la stabilité en solution des espèces $\{\text{Ce}_4\text{O}_2(\text{SiW}_9\text{O}_{34})_2(\text{L})_2\}$ des composés (1) à (5). Cette technique est un outil puissant pour déterminer la taille et la forme géométrique d'espèces dissoutes et attester de leur stabilité au cours du temps en effectuant une analyse quantitative des données de diffusion de rayons X.¹⁴—La Figure II. 22 présente la comparaison entre les courbes de diffusion mesurées (pointillés) et les données simulées (traits pleins) en utilisant les informations récoltées par l'analyse par diffraction des rayons X sur monocristal. La concentration en composés dissous dans le capillaire de SAXS est de l'ordre de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

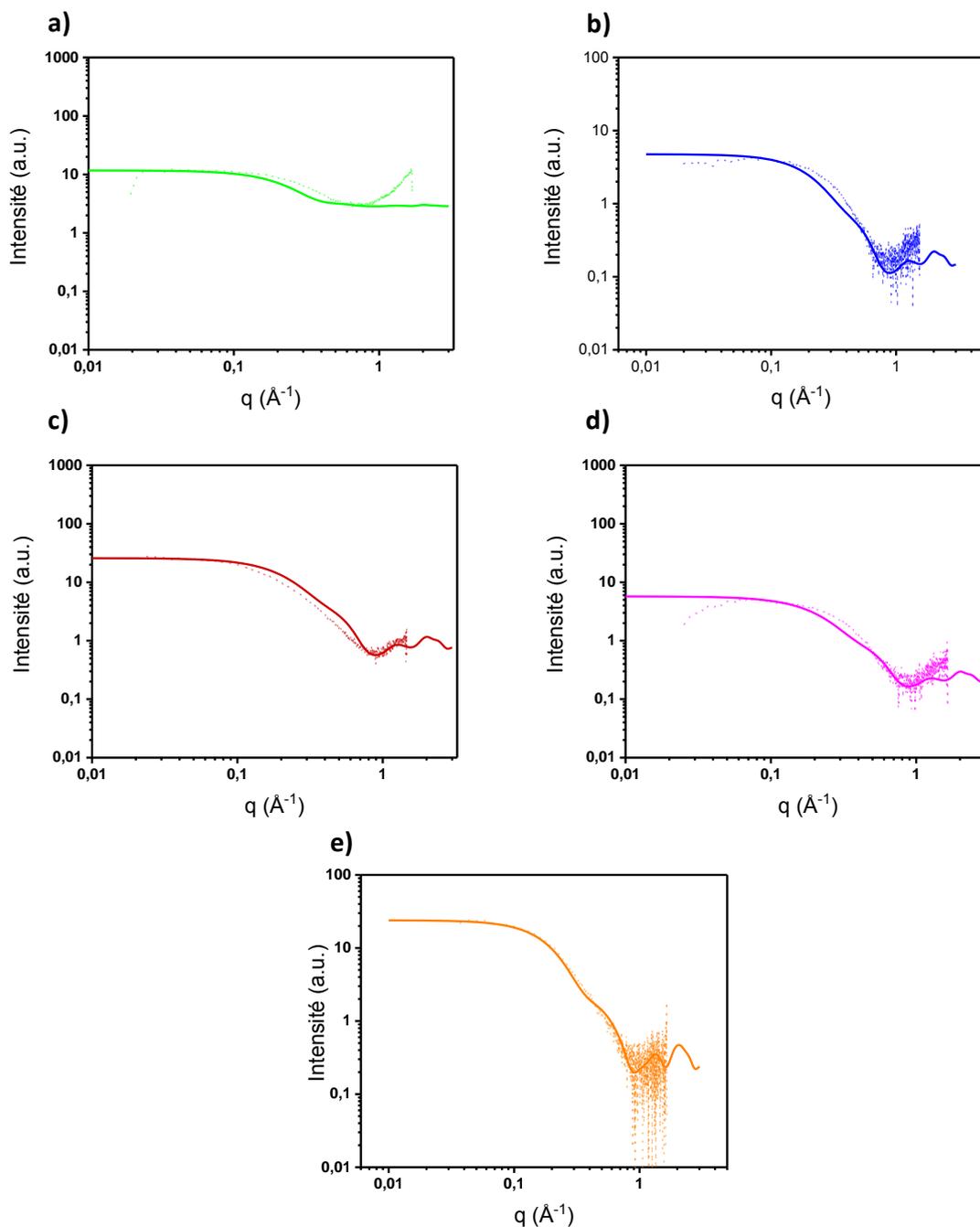


Figure II. 22 : Courbes de diffusion expérimentales (pointillé) et simulées (trait pleins) des rayons X aux petits angles des composés (1) (a), (2) (b) et (3) (c), (4) (d), (5) (e).

Dans la région du SAXS (pour $q < 0,8 \text{ \AA}^{-1}$), les courbes de diffusion observées sont relativement proches de celles de diffusion simulées. Il est possible notamment de constater une bonne corrélation au niveau de la chute d'intensité, autour de la position $q \approx 0,2 \text{ \AA}^{-1}$, indiquant que les dimensions des objets hétéropolyanioniques sont maintenues en solution.

Un léger décalage peut néanmoins être observé pour les composés **(1)** à **(4)**. Cette variation pourrait être due à la rotation, en solution, des ligands organiques dans les quatre systèmes générant une faible déviation expérimentale, par rapport aux simulations construites à partir d'une structure cristalline figée.

En première approximation, il est possible de définir le rayon de giration R_g d'une molécule comme étant le rayon d'une sphère pour lequel le centre est confondu avec le barycentre de la molécule, et le rayon est égal à la distance passant par ce centre et le point le plus éloigné de celui-ci. L'expérience SAXS a ainsi permis d'estimer un rayon de giration R_g expérimental de 8,9 Å relatif à un modèle cylindrique, proche de la géométrie de l'espèce moléculaire polyanionique présente dans les composés **(1)**, **(2)**, **(3)** et **(4)**. Ce rayon a été comparé avec les valeurs des dimensions du polyanion estimées par la diffraction des rayons X. Il est ainsi possible de mesurer un diamètre de 12 Å et une hauteur de 15 Å (incluant le rayon ionique de l'oxygène de 1,3 Å) pour les composés **(1)** à **(4)** (Figure II. 23), soit des valeurs de rayon comprises entre 6 Å et 7,5 Å, inférieures à celles mesurées par SAXS. L'écart important entre les dimensions théoriques et expérimentales associées au polyanion, s'explique probablement par l'encombrement stérique des chaînes alkyles qui fausse le rayon de giration « réel » de la molécule. Il semble montrer que le modèle de cylindre choisi pour l'interprétation de la courbe de diffusion, est approximatif, en raison de la mobilité des ligands organiques. A l'opposé, le choix d'un modèle sphérique donne une valeur plus éloignée de ($R_g = 9,7$ Å), et rend compte de la difficulté de trouver un modèle géométrique correct pour estimer la dimension de cette espèce polyanionique.

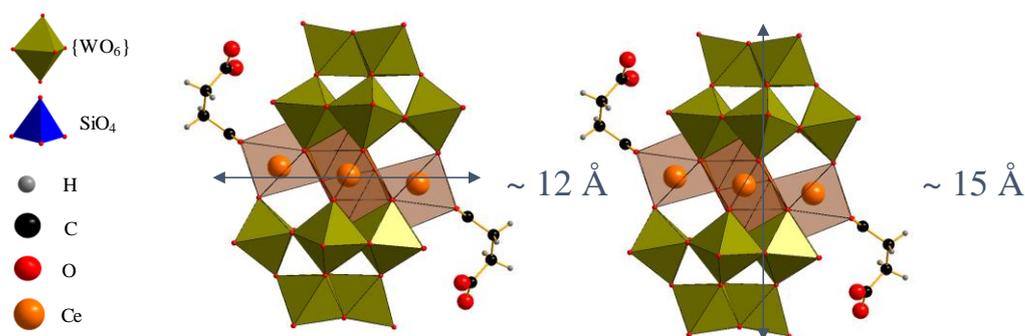


Figure II. 23 : Indications des dimensions du composé **(2)** (à titre d'exemple).

Pour le composé **(5)**, aucune déviation n'est observée pour les deux courbes de diffusion, reflétant la stabilité de l'espèce multi-nucléaire de cérium associée aux unités $\{\text{SiW}_9\text{O}_{34}\}$, $\{(\text{Ce}_3\text{O}(\text{OH})_3)(\text{Ce}_6\text{O}_4(\text{OH})_4)(\text{SiW}_9\text{O}_{34})_4\}$ en solution aqueuse. Cela conforte l'absence de ligands organiques au sein de cette entité inorganique comme observée par la diffraction des rayons X. De plus, cette observation renforce l'argument concernant l'écart des courbes de diffusion expérimentales et calculées, visible sur la série des composés **(1)**-**(4)**, qui est probablement dû à la présence des ligands organiques, non pris en compte dans notre modèle.

L'expérience SAXS a ainsi permis d'estimer un rayon de giration R_g expérimental du composé **(5)** assimilé à une sphère égale à 12,1 Å. Ce rayon a été comparé avec les valeurs des dimensions du polyanion, avec un diamètre maximal de 19 Å et une diagonale de 25 Å (Figure II. 24), estimés par la diffraction des rayons X. Les valeurs de rayon correspondantes sont comprises entre 9,5 Å et 12,5 Å, incluant donc celle du paramètre R_g de 12,1 Å, pour un modèle sphérique. Cette mesure de R_g est bien corrélée à la métrique du motif moléculaire présent dans le composé **(5)**.

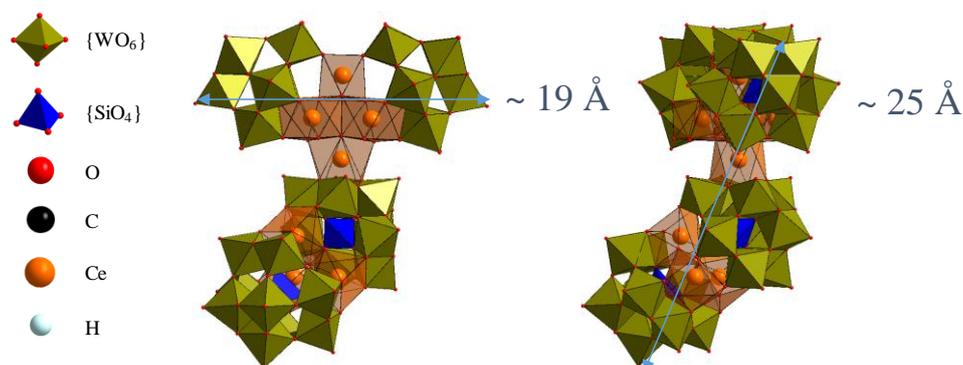


Figure II. 24 : Indications des dimensions du composé **(5)**.

Les résultats obtenus par analyse RMN ont montré la stabilité en solution, due à la mesure, des composés **(1)** à **(4)** sur une période de plusieurs jours. Une analyse SAXS effectuée sur les mêmes échantillons et sur le composé **(5)** placés en capillaire, entre trois semaines et un mois après la première analyse SAXS, n'a montré aucune modification significative des courbes de diffusion, confirmant la stabilité de ces molécules pendant cette période.

II.3 Conclusion du Chapitre II

La présence d'un site potentiel de coordination occupé par un ligand organique donneur-O, sur les atomes externes de cérium(IV) du composé sandwich $[\text{Ce}_4(\mu^3\text{-O})_2(\text{SiW}_9\text{O}_{34})_2(\text{Acétate})_2]^1$, a permis le développement d'une stratégie de synthèse simple, pour modifier la partie organique menant à la formation de quatre nouveaux composés, insérant différents acides alkyldicarboxyliques (succinique ou glutarique) ou alkylaminocarboxyliques (aminovalérique ou aminocaproïque). Ces quatre espèces polyanioniques $\{\text{Ce}_4\text{O}_2(\text{SiW}_9\text{O}_{34})_2(\text{L})_2\}$ sont isostructurales avec l'existence d'une brique centrale tétranucléaire de cérium(IV), et ne diffèrent que par la nature du ligand organique liée à celle-ci.

Un cinquième composé, $\{(\text{Ce}_3\text{O}(\text{OH})_3)(\text{Ce}_6\text{O}_4(\text{OH})_4)(\text{SiW}_9\text{O}_{34})_4\}$, a été isolé au cours de cette étude en présence d'acide glutarique. Il possède une architecture totalement différente du fait de l'absence de ligand organique coordonnée aux cations cérium(IV) et de la co-existence de deux types de briques trinucléaire et hexanucléaire de cérium(IV). A notre connaissance, ce composé est le premier exemple d'un POM contenant deux clusters d'atomes de cérium(IV) différents.

La stratégie de synthèse employée dans ce chapitre permet d'envisager une ouverture vers la fonctionnalisation ou la modulation de ces molécules pour la formation de systèmes plus étendus (mono- ou poly-dimensionnels) ou encore pour greffer ces molécules à l'intérieur des pores de matrice poreuses (MOF, silices mésoporeuses,...).¹⁵⁻¹⁷

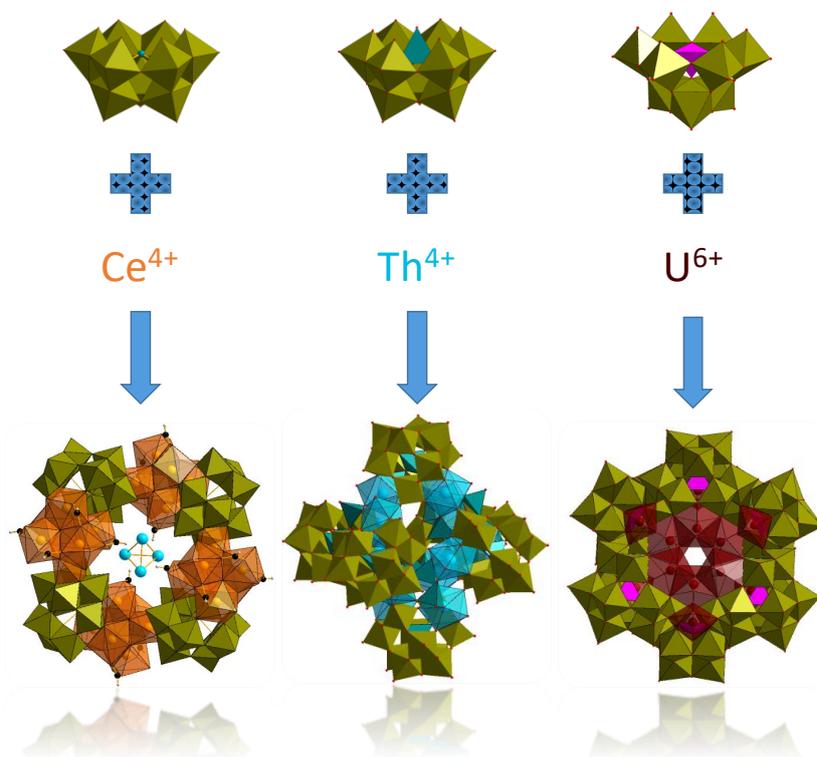
En outre, la fonctionnalisation du polyanion $\{\text{SiW}_9\text{O}_{34}\}$ ayant été démontrée après complexation de Ce(IV), il est possible d'imaginer une même fonctionnalisation avec les composés analogues comportant U(IV) et Th(IV). Dès lors, il pourrait être envisageable de bloquer les systèmes moléculaires fonctionnalisés sur une surface afin de les immobiliser.

1. Duval, S., Béghin S., Falaise, C., Trivelli, X., Rabu, P., Loiseau, T. Stabilization of Tetravalent 4f (Ce), 5d (Hf), or 5f (Th, U) Clusters by the [α -SiW₉O₃₄]¹⁰⁻ Polyoxometalate. *Inorg. Chem.* **54**, 8271–8280 (2015).
2. Nohra, B., El Moll, H., Albelo, L. M., R., Mialane, P., Marrot, J., Mellot-Draznieks, C., O'Keeffe, M., Ngo Biboum, R., Lemaire, J., Keit, B., Nadjo, L., Dolbecq, A. Polyoxometalate-Based Metal Organic Frameworks (POMOFs): Structural Trends, Energetics, and High Electrocatalytic Efficiency for Hydrogen Evolution Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 13363–13374 (2011).
3. He, W.-W., Li, S.L., Zang, H.Y., Yang, G.S., Zhang, S.R., Su, Z.M., Lan, Y.Q., Entangled structures in polyoxometalate-based coordination polymers. *Coord. Chem. Rev.* **279**, 141–160 (2014).
4. Qin, J.-S., Du, D.Y., Guan, W., Bo, X.J., Li, Y.F., Gu, L.P., Su, Z.M., Wang, Y.Y., Lan, Y.Q., Zhou, H.C., Ultrastable Polymolybdate-Based Metal–Organic Frameworks as Highly Active Electrocatalysts for Hydrogen Generation from Water. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 7169–7177 (2015).
5. Du, D.-Y., Qin, J.-S., Li, S.-L., Su, Z.-M. & Lan, Y.-Q. Recent advances in porous polyoxometalate-based metal–organic framework materials. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 4615–4632 (2014).
6. Roulhac, P. L. & Palenik, G. J. Bond Valence Sums in Coordination Chemistry. The Calculation of the Oxidation State of Cerium in Complexes Containing Cerium Bonded Only to Oxygen. *Inorg. Chem.* **42**, 118–121 (2003).
7. Mos, R. B., Nasui, M., Petrisor, T., Gabor, M.S., Varga, R.A., Ciontea, L. Synthesis, crystal structure and thermal decomposition of Zr₆O₄(OH)₄(CH₃CH₂COO)₁₂. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **97**, 137–142 (2012).
8. Martin, N. P., Marz, J., Feuchter, H., Duval, S., Roussel, P., Henry, N., Ikeda-Ohno, A., Loiseau, T., Volkringer, C. Synthesis and structural characterization of the first neptunium based metal–organic frameworks incorporating {Np₆O₈} hexanuclear clusters. *Chem. Commun.* **54**, 6979–6982 (2018).
9. Duval, S., Trivelli, X., Roussel, P. & Loiseau, T. Influence of the pH on the Condensation of Tetravalent Cerium Cations in Association with [α -SiW₉O₃₄]¹⁰⁻ Leading to the Formation of a Ce₆O₄(OH)₄ Core. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 5373–5379 (2016).
10. Matsunaga, S., Inoue, Y., Mihara, K. & Nomiya, K. Synthesis and crystal structure of hexacerium(IV) cluster-containing Keggin polyoxometalate trimer. *Inorg. Chem. Commun.* **80**, 61–64 (2017).
11. Duval, S., Roussel, P. & Loiseau, T. Synthesis of a large dodecameric cerium cluster stabilized by the [SiW₉O₃₄]¹⁰⁻ polyoxometalate. *Inorg. Chem. Commun.* **83**, 52–54 (2017).
12. Chen, Y., Gong, J. & Qu, L. Tungsten-183 nuclear magnetic resonance spectroscopy in the study of polyoxometalates. *Coord. Chem. Rev.* **248**, 245–260 (2004).
13. Acerete, R., Harmalker, S., Hammer, C. F., Pope, M. T. & Baker, L. C. W. Concerning isomerisms and interconversions of 2:18 and 2:17 heteropoly complexes and their derivatives. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 777–779 (1979).
14. Nyman, M. Small-angle X-ray scattering to determine solution speciation of metal-oxo clusters. *Coord. Chem. Rev.* **352**, 461–472 (2017).
15. Laurans, M., Francesca, K., Volatron, F., Izzet, G., Guerin, D., Vuillaume, D., Lenfant, S., Proust, A., Molecular signature of polyoxometalates in electron transport of silicon-based molecular junctions. *Nanoscale* **10**, 17156–17165 (2018).

16. Volatron, F., Noël, J.M., Rinfra, C., Philippe, D., Combellas, C., Kanoufi, F., Proust, A., Electron transfer properties of a monolayer of hybrid polyoxometalates on silicon. *J. Mater. Chem. C* **3**, 6266–6275 (2015).
17. de Viguerie, L., Mouret, A., Brau, H.P., Nardello-Rataj, V., Proust, A., Surface pressure induced 2D-crystallization of POM-based surfactants: preparation of nanostructured thin films. *CrystEngComm* **14**, 8446 (2012).

CHAPITRE III :

Étude de l'association de polyoxométallates trivacants avec des cations tétravalents (Ce(IV) et Th(IV)) et hexavalents (UO_2^{2+})



Ce chapitre illustre six nouveaux composés à base de polyoxométallates trivacants associés au Ce(IV) ou les actinides Th(IV) et U(VI), caractérisés par diverses techniques que ce soit en solution ou sous forme solide. Dans le cas du Ce(IV), l'influence du pH de synthèse est particulièrement discutée.

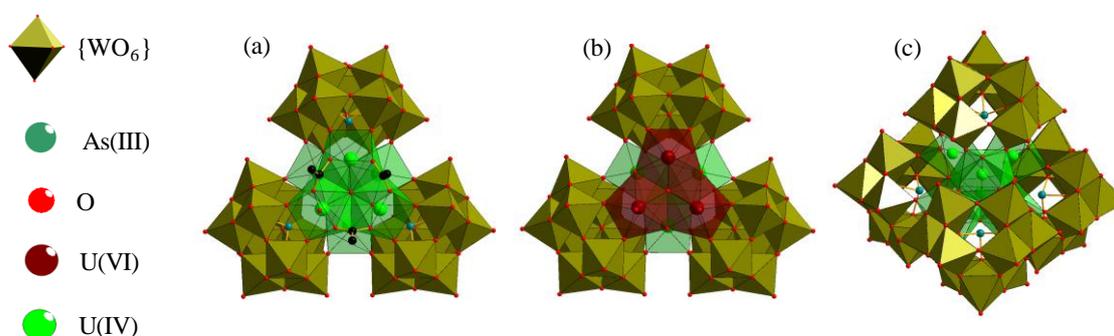
Chapitre III : Étude de l'association de polyoxométallates trivacants avec des cations tétravalents (Ce(IV) et Th(IV)) et hexavalents (UO₂²⁺)

III.1. Introduction – Rappels bibliographiques

Les travaux préliminaires réalisés sur le sujet, basés sur l'association d'actinides tétravalents avec des polyanions, ont permis de créer de nouvelles associations intéressantes et de montrer les potentialités offertes par cette stratégie d'approche. Le choix s'est porté en premier lieu sur l'utilisation du polyoxométallate trivacant [Si^{IV}W₉O₃₄]¹⁰⁻ (voir chapitre II) pour sa synthèse facilement accessible et son comportement vis-à-vis de l'isomérisation bien connu, ainsi que du polyanion [As^{III}W₉O₃₃]⁹⁻. Pour ce dernier, la stabilité de son état trivacant est assurée par la présence de la paire d'électrons libre de l'arsenic(III), qui empêche la formation d'espèces Keggin plus condensées et permet ainsi de jouer plus aisément sur le pH.¹⁻⁴

Généralement, l'augmentation de la nucléarité du cluster central est facilitée lorsque celle-ci est contrôlée par des réactions de condensation par oxolation plutôt que par des réactions d'olation. Ceci est observé pour l'uranium(IV) et le thorium(IV) dans la littérature, qui rapporte l'existence de plusieurs clusters polynucléaires : le plus grand est constitué de 38 atomes d'uranium alors que le thorium est limité à 10 atomes dans une molécule particulièrement instable.⁵⁻⁷

Sur la base des résultats prometteurs présentés dans le chapitre II concernant l'utilisation du polyanion trivacant {Si^{IV}W₉O₃₄} pour la complexation de cluster tétravalents polynucléaires, nous avons souhaité poursuivre nos investigations en utilisant d'autres polyoxométallates trivacants (voir Tableau I. 4 chapitre I). De récentes études effectuées dans notre laboratoire ont montré que l'utilisation du polyanion [As^{III}W₉O₃₃]⁹⁻ permettait de complexer des atomes d'uranium tétravalent en présence d'un milieu tampon acétate à un pH = 4,5 (Figure III. 1).



*Figure III. 1 : Représentation polyédrique des composés
 $Na_{19}[(AsW_9O_{33})_3(OAc)_2(U^{IV})_{5,5}(\mu^3-OH)_4(\mu^3-O)_3O(U^{VI})_{0,5}] \cdot 47H_2O$ (a),
 $Na_{15}[(AsW_9O_{33})_3-(U_3^{IV}(U^{VI}O))_3(\mu^3-OH)_4(\mu^3-O)_4] \cdot 32H_2O$ (b) et
 $Na_{24}[(AsW_9O_{33})_4-(U^{IV})_6(\mu-OH)_4(\mu^3-O)_4] \cdot 42H_2O$ (c).*

Dans ces synthèses, trois composés (a), (b) et (c) ont ainsi été identifiés et ont été isolés séparément en suivant attentivement le processus de cristallisation. L'analyse par diffraction des rayons X a révélé la présence de groupements hexanucléaires d'uranium stabilisés par trois ou quatre motifs polyanioniques. Dans les molécules (a) et (c), l'hexamère n'est constitué que de cations tétravalents. Leurs structures sont similaires mais diffèrent par la présence de trois ligands acétate dans le composé (a) qui ont été remplacés par un motif polyanionique dans la molécule (c). Dans le troisième système (b), l'hexamère d'uranium se distingue en raison de l'existence de cations uranium à valence mixte (IV/VI). Il peut être décomposé en deux sous-groupes contenant respectivement trois cations uranium tétravalents et trois cations uranyles hexavalents. Ces deux groupes sont reliés par six ponts μ^3 -oxo. La sphère de coordination des cations uranium(IV) et uranium(VI) est complétée par trois entités polyanioniques et chacun des atomes d'uranyle(VI) possède un ligand oxygène « yle » en position axiale. Il semblerait, que de telles espèces à valence mixte n'avaient encore jamais été observées pour des composés moléculaires et ne peuvent être trouvées qu'au sein de réseaux d'oxydes d'uranium denses.^{8,9}

Fort de ces résultats, nous avons, dans un premier temps poursuivi l'étude précédente en associant le précurseur {As^{III}W₉O₃₃} avec le cérium(IV). Dans un second temps, nous avons complété les données de la littérature en utilisant d'autres polyanions trivacants {As^VW₉O₃₄} et {P^VW₉O₃₄} pour complexer le thorium(IV) et l'uranium(VI) respectivement. Ce chapitre montre la grande richesse cristallographique de la chimie du cérium(IV) avec l'identification de quatre composés. La formation d'une unique phase originale avec le thorium(IV) et une autre avec l'ion uranyle est également rapportée.

III.2. Étude de la complexation de cérium(IV) par le polyanion trivacant Na₉[B- α -As^{III}W₉O₃₃].13H₂O

Cette partie s'intéresse au modes de complexation du polyanion trivacant [B- α -As^{III}W₉O₃₃]^{x-} avec le cérium(IV), identifiés dans quatre composés cristallisés.

III.2.1. Description du précurseur Na₉[B- α -As^{III}W₉O₃₃].13H₂O

Nous avons employé le polyanion précurseur trivacant Na₉[B- α -As^{III}W₉O₃₃].13H₂O qui se forme en solution aqueuse à un pH voisin de 7 (Figure III. 2).¹⁰ Il résulte de la réaction suivante :

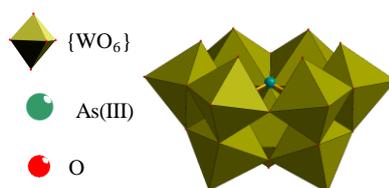
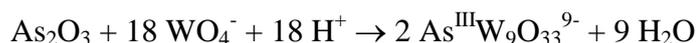


Figure III. 2 : Représentation polyédrique du polyoxométallate trivacant Na₉[B- α -AsW₉O₃₃].13H₂O.

Son protocole de synthèse détaillé est décrit en Annexe 3. Ce polyanion à l'architecture simple présente une lacune provenant du départ de trois centres métalliques de tungstène, entraînant la formation d'une espèce fortement nucléophile. La paire du doublet électronique libre de l'arsenic(III) pointe vers l'extérieur du polyanion (configuration *B*) et confère à cet élément une coordinance III.

III.2.2. Synthèses et formations

L'étude s'est effectuée à l'aide d'une solution aqueuse de nitrate de cérium(IV) contenant le polyanion Na₉[B- α -As^{III}W₉O₃₃] \cdot 13H₂O, en faisant varier le pH dans la gamme de 1-6. Dans ces conditions, quatre composés solides cristallisés distincts ont été identifiés :

- Na₂[{Ce₆(μ^3 -O)₄(μ^3 -OH)₄(HCOO)_{3,5}}₄(As^{III}W₉O₃₃)₄] \cdot 75H₂O noté **(6)**,
- Na₅[(Ce₆(μ^3 -O)₄(μ^3 -OH)₄)(H₂O)₄(As^{III}W₉O₃₃)(HCOO)₈] \cdot 7H₂O noté **(7)**,
- Na₁₅[(Ce₆(μ^3 -O)₄(μ^3 -OH)(μ^2 -H₂O)₃(HCOO)₃(As^VW₉O₃₄)₃] \cdot 63H₂O noté **(8)** et
- Na₄₃[(W₄O₁₀){(Ce₆(μ^3 -O)₄(μ^3 -OH)(μ^4 -O)₃)(As^VW₉O₃₄)₃}₂] \cdot 140H₂O noté **(9)**.

Ces composés possèdent un ou plusieurs clusters hexanucléaires de type [Ce₆O₄(OH)₄] construits par polycondensation de cérium(IV). Dans les composés **(6)** **(7)** et **(8)**, les unités polyanioniques et les ligands formiate stabilisent les hexamères de cérium(IV) tandis que les hexamères ne sont coordonnés que par des unités polyanioniques au sein de **(9)**. En outre, ce dernier peut apparaître comme une dimérisation du composé **(8)** dans lequel deux entités moléculaires interagissent par le biais d'un cluster d'atomes de tungstène.

III.2.2.1. Protocole de synthèse des composés **(6)**, **(7)** et **(8)**

Les composés **(6)**, **(7)** et **(8)** ont été synthétisés en suivant un protocole identique, mais avec une valeur du pH du milieu réactionnel différente.

Na₉[B- α -As^{III}W₉O₃₃] \cdot 13H₂O (250 mg, 9,3 x 10⁻² mmol) est dissous dans 5 mL d'une solution tampon HCOOH/HCOONa (1 mol.L⁻¹). (NH₄)₂Ce^{IV}(NO₃)₆ (256 mg, 0,47 mmol) est ajouté à la solution provoquant l'apparition d'une coloration orangée. La solution est chauffée à 70 °C sous agitation magnétique pendant 15 min puis NH₄NO₃ (28 mg, 0,35 mmol) est ajouté à la solution. Le pH est alors ajusté à 1 pour le composé **(6)**, à 3,5 pour le composé **(7)** et à 5 pour le composé **(8)** à l'aide de quelques gouttes de NaOH (1 mol.L⁻¹). La solution est laissée à chauffer à 70 °C sous agitation magnétique pendant 30 min. Puis elle est ensuite refroidie à température ambiante et filtrée par centrifugation. Le surnageant jaune pâle est récupéré et laissé à cristalliser par évaporation lente à température ambiante. Une semaine plus tard, des cristaux jaune de qualité suffisante pour la diffraction des rayons X sont recueillis par filtration sur verre fritté pour analyses, puis lavés successivement à l'eau distillée, l'éthanol et l'acétone, et séchés à l'air (m₍₆₎ = 124 mg, $\eta_{(6)}$ = 20% ; m₍₇₎ = 229 mg, $\eta_{(7)}$ = 37% ; m₍₈₎ = 74,3 mg, $\eta_{(8)}$ = 12% basé sur W). Notons que les composés **(6)**, **(7)** et **(8)** sont obtenus purs.

L'examen à l'aide de la loupe binoculaire et l'analyse MEB ont révélé que le composé (6) cristallise sous forme de pyramides à base carrée jaunâtre d'environ 100 µm, que le composé (7) cristallise sous forme de grains de riz orange d'environ 200 µm et que le composé (8) cristallise sous forme de baguettes orange de section hexagonale d'environ 200 µm (Figure III. 3).

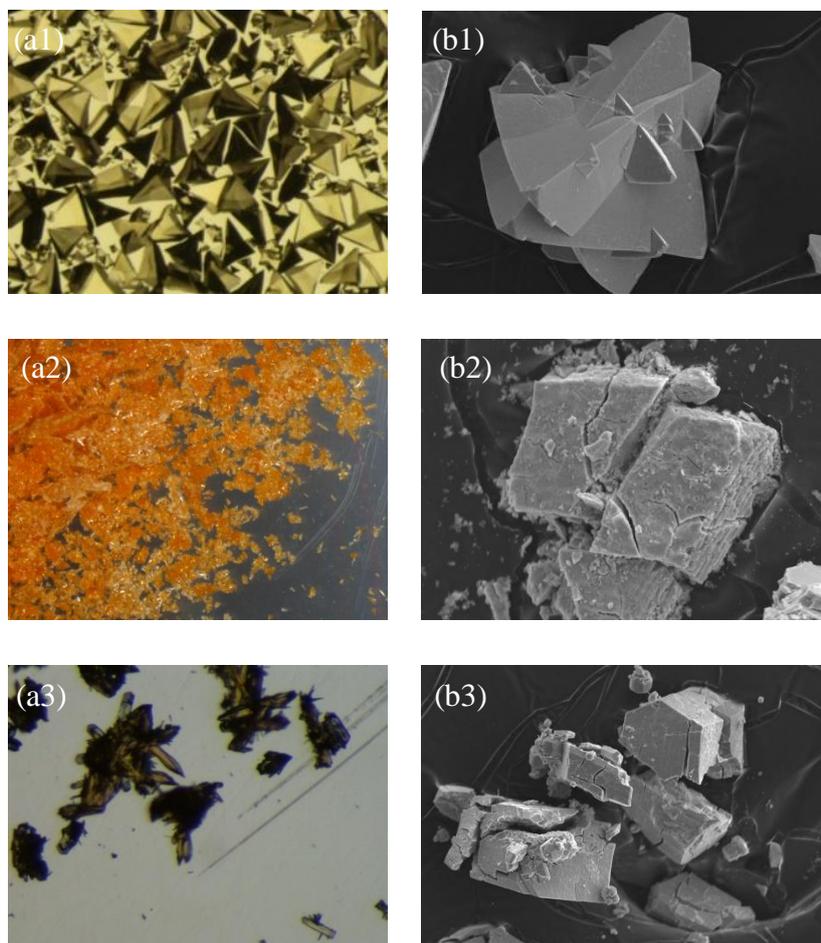


Figure III. 3 : Photographie à la loupe binoculaire ((a1), (b1) et (c1)) et au MEB ((b1), (b2) et (b3)) des composés (6), (7) et (8) respectivement.

III.2.2.2. Protocole de synthèse du composé (9)

Na₉[B- α -As^{III}W₉O₃₃].13H₂O (250 mg, 9,26 x 10⁻² mmol) est dissous dans 10 mL d'eau. (NH₄)₂Ce^{IV}(NO₃)₆ (256 mg, 0,47 mmol) est ajouté à la solution provoquant l'apparition d'une coloration orangée. La solution est chauffée à 70 °C sous agitation magnétique pendant 15 min puis NaCOOH (320 mg, 4,7 mmol) est ajouté à la solution. Le pH est ensuite ajusté à 5 à l'aide de quelques gouttes de NaOH (1 mol.L⁻¹). La solution est laissée à chauffer à 70 °C sous agitation magnétique pendant 30 min. Puis elle ensuite refroidie à température ambiante et filtrée par centrifugation. Le surnageant jaune pâle est récupéré et placé dans une étuve à 80 °C pendant 12h. Des cristaux orange apparaissent alors. Ils sont récupérés par filtration sur verre fritté, puis lavés successivement avec l'eau distillée, l'éthanol et l'acétone, et séché à l'air (m₍₉₎ = 15,3 mg, $\eta_{(9)}$ = 2,7% basé sur le W).

L'examen à la loupe binoculaire et l'analyse MEB ont révélé que le composé (9) cristallise sous forme de parallélépipède d'environ 200 μm (Figure III. 4).

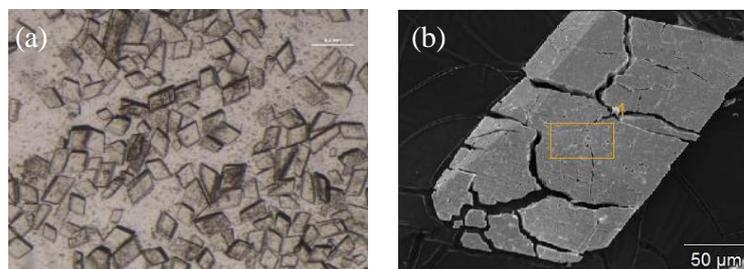


Figure III. 4 : Photographies à la loupe binoculaire (a) et au MEB (b) du composé (9).

III.2.3. Description structurale

L'obtention de monocristaux des composés (6) à (9) a permis leur caractérisation par diffraction des rayons X.

III.2.3.1. Description structurale du composé (6)

Le composé $\text{Na}_2[\{\text{Ce}_6(\mu^3\text{-O})_4(\mu^3\text{-OH})_4(\text{HCOO})_{3,5}(\text{As}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33})\}_4]$ (6) cristallise dans une maille quadratique de groupe d'espace $I\bar{4}$ ($a = b = 24,7106(15)$ Å, $c = 23,2547(14)$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 14199,6(15)$ Å³). L'unité asymétrique est composée d'une unité $[\text{B-}\alpha\text{-As}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33}]^{9-}$, d'un hexamère de Ce(IV) et de quatre ligands formiates. Le système moléculaire complet peut être obtenu par application d'un axe 4 et d'un centre d'inversion. L'entité moléculaire est alors constituée de quatre sous-unités $[\text{B-}\alpha\text{-As}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ liées entre elles par quatre hexamères de Ce(IV) formant ainsi une couronne (Figure III. 5).

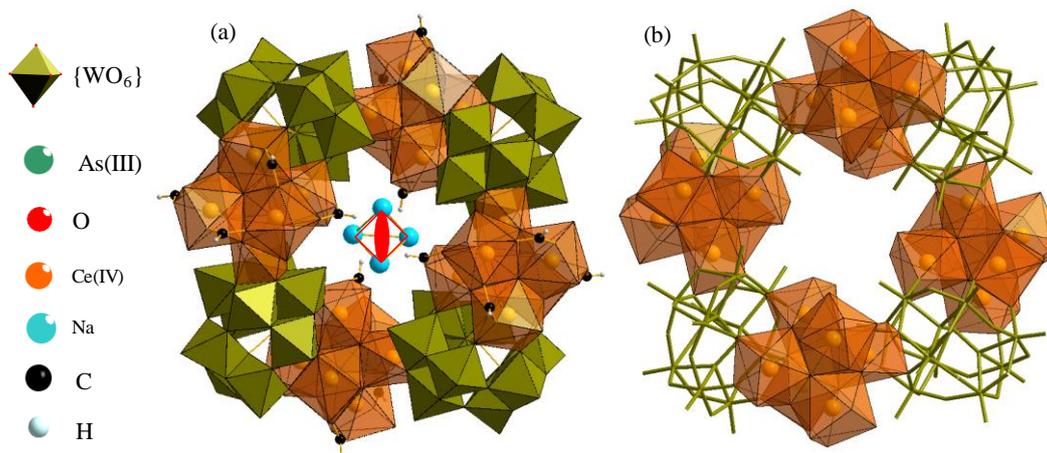


Figure III. 5 : Représentation polyédrique (a) et bâton-polyèdre (b) du composé (6). Le centre d'inversion et l'axe 4 sont dessinés en rouge.

L'analyse par diffraction des rayons X a montré la présence d'un hexamère de Ce(IV) au sein duquel tous les atomes de cérium sont cristallographiquement indépendants.

Les centres Ce(IV) possèdent pour cinq d'entre eux (Ce1,2,4,5,6) un nombre de coordination VIII avec une géométrie Archimédienne de type antiprisme à base carrée. Le dernier atome de Ce(IV) (Ce3) dispose d'une coordinance IX avec une géométrie d'antiprisme à base carrée monocapé (Figure III. 6).

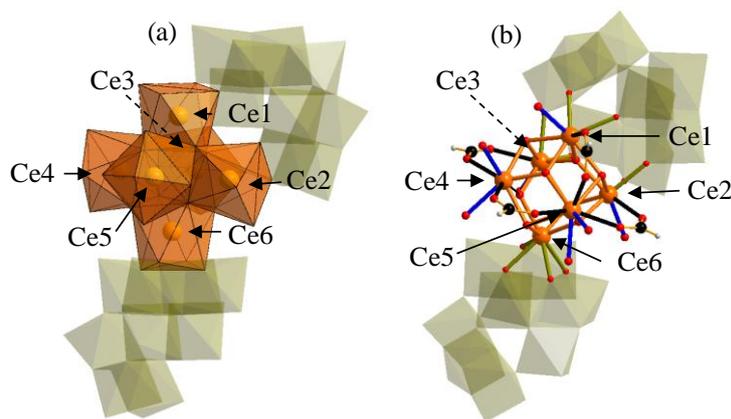


Figure III. 6 : Représentation polyédrique (a) et bâton-polyèdre (b) selon c de l'hexamère de cérium du composé (6) avec en trait orange les liaisons Ce–O_{Ce}, en traits noirs les liaisons Ce–O_{COOH}, en traits verts les liaisons Ce–O_[AsW₉O₃₃] et en trait bleu les liaisons Ce–O_{H₂O}.

Le cation Ce1 est lié aux lacunes d'une entité polyanionique au travers de deux ponts μ^2 -oxo ($d_{\text{Ce1-O}} = 2,320(12) \text{ \AA}$ et $2,348(12) \text{ \AA}$) et aux autres atomes de Ce(IV) du cluster *via* quatre atomes d'oxygènes ($d_{\text{Ce1-O}}$ comprises entre $2,233(11) \text{ \AA}$ et $2,447(12) \text{ \AA}$, réparties entre deux ponts oxo (valence des liaisons comprise entre 1,94 et 1,99) et deux ponts hydroxo (valence des liaisons comprise entre 1,21 et 1,30) comme pour l'intégralité des atomes de cérium de l'hexamère). Sa sphère de coordination est complétée par deux atomes d'oxygène provenant de molécules d'eau ($d_{\text{Ce1-O}} = 2,3912(120) \text{ \AA}$ et $2,3935(133) \text{ \AA}$).

Le cation Ce2 est lié au cluster central *via* quatre atomes d'oxygène ($d_{\text{Ce2-O}}$ comprises entre $2,175(12) \text{ \AA}$ et $2,437(12) \text{ \AA}$). Sa sphère de coordination est complétée par deux ligands formiates ($d_{\text{Ce2-O}} = 2,382(14) \text{ \AA}$ et $2,406(15) \text{ \AA}$) et deux molécules d'eau en position terminale ($d_{\text{Ce2-O}} = 2,398(16) \text{ \AA}$ et $2,473(13) \text{ \AA}$).

Le cation Ce3 en coordinance IX, est en interaction avec les autres atomes de Ce(IV) au travers de quatre atomes d'oxygène ($d_{\text{Ce3-O}}$ comprises entre $2,247(12) \text{ \AA}$ et $2,525(12) \text{ \AA}$). Sa sphère de coordination est complétée par trois liaisons Ce–O_{formiates} ($d_{\text{Ce3-O}}$ comprises entre $2,363(14) \text{ \AA}$ et $2,421(15) \text{ \AA}$) et deux molécules d'eau ($d_{\text{Ce3-O}} = 2,446(17) \text{ \AA}$ et $2,626(15) \text{ \AA}$).

Les cations Ce4 et Ce5 ont des environnements très proches. Ils sont tous deux liés à un motif [B- α -As^{III}W₉O₃₃]⁹⁻ au travers de deux ponts μ^2 -oxo (valence des liaisons comprise entre 1,96 et 1,98 ; avec des distances comprises entre $2,317(12) \text{ \AA}$ et $2,354(12) \text{ \AA}$).

Ils sont en interaction avec les autres cations du cluster *via* quatre atomes d'oxygènes pontant (avec des distances comprises entre 2,188(12) Å et 2,471(12) Å). Enfin, leurs sphères de coordination sont complétées par un atome d'oxygène provenant du ligand formiate ($d_{\text{Ce4-O}} = 2,404(12)$ Å et $d_{\text{Ce5-O}} = 2,445(35)$ Å) et par une molécule d'eau en position terminale ($d_{\text{Ce4-O}} = 2,453(12)$ Å et $d_{\text{Ce5-O}} = 2,463(14)$ Å).

Pour finir, le cation Ce6 est quant à lui coordonné aux motifs polyanioniques à la surface et non au niveau de la lacune, par quatre atomes d'oxygène pontant ($d_{\text{Ce6-O}}$ comprises entre 2,341(12) Å et 2,471(12) Å) et aux autres atomes du cluster de Ce(IV) au travers de quatre atomes d'oxygène au travers de deux ponts oxo (valence des liaisons comprise entre 1,97 et 2,01) ($d_{\text{Ce6-O}} = 2,210(12)$ Å et $2,219(12)$ Å) et de deux ponts hydroxo (valence des liaisons comprise entre 1,14 et 1,24) ($d_{\text{Ce6-O}} = 2,358(12)$ Å et $2,355(12)$ Å).

Les calculs de valence des liaisons¹¹ effectués sur l'ensemble des cations de l'hexamère confirment la nature tétravalente des centres Ce(IV) et le degré d'oxydation qui tend plutôt vers III pour l'arsenic (Tableau III. 1).

Tableau III. 1 : Calculs des valences de liaisons pour le cérium et l'arsenic dans le composé (6).

		Ce ^{III} /As ^{III}	Ce ^{IV} /As ^V	Attribution
(6)	Ce1	4,40	3,88	Ce ⁴⁺
	Ce2	4,25	3,74	Ce ⁴⁺
	Ce3	4,17	3,68	Ce ⁴⁺
	Ce4	4,33	3,82	Ce ⁴⁺
	Ce5	4,17	3,68	Ce ⁴⁺
	Ce6	4,11	3,62	Ce ⁴⁺
	As	3,48	3,49	As ³⁺

Chaque hexamère de Ce(IV) porte quatre ligands formiates (Figure III. 7). Le carbone C1 est présent à taux partiel (50%) tandis que les trois autres atomes de carbone (C2, C3 et C4) sont présents à taux plein (avec $d_{\text{C-OCe}}$ comprise entre 1,17(6) Å et 1,41(5) Å). Chaque entité moléculaire étant constituée de quatre hexamères de Ce(IV), il s'ensuit que le composé (6) possède 14 ligands formiates adoptant une connexion en mode bidentate entre deux atomes de cérium(IV) adjacents. Il est à souligner que le motif hexamérique est identique à celui observé dans d'autres composés et correspond à une entité [Ce₆O₄(OH)₄] dans lesquels les atomes de cérium(IV) sont liés par des ponts μ^3 de O/OH en alternance. Ce motif hexamérique n'est pas original et a été bien décrit dans la littérature.¹²

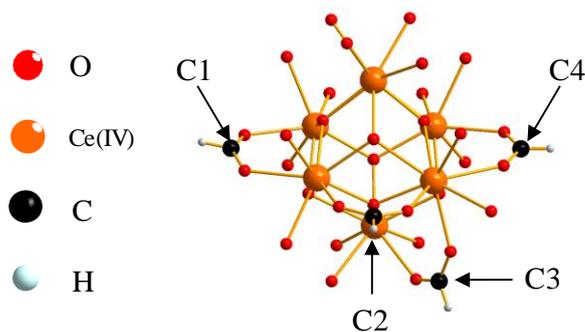


Figure III. 7 : Représentation bâton-polyèdre du cluster central de Ce(IV) du composé (6) avec les ligands formiates.

Deux atomes de sodium désordonnés sur 4 positions (avec un taux de présence de 50%) formant ainsi un tétraèdre sont également présents au centre de l'entité moléculaire, au niveau du centre d'inversion et de l'axe 4 ($d_{\text{Na-Na}}$ comprises entre 3,00(2) Å et 3,94(2) Å) (Figure III. 8). Ce tétraèdre de sodium est en interaction directe avec les clusters de Ce(IV) *via* quatre atomes d'oxygène ($d_{\text{Na-O}} = 2,67(2)$ Å).

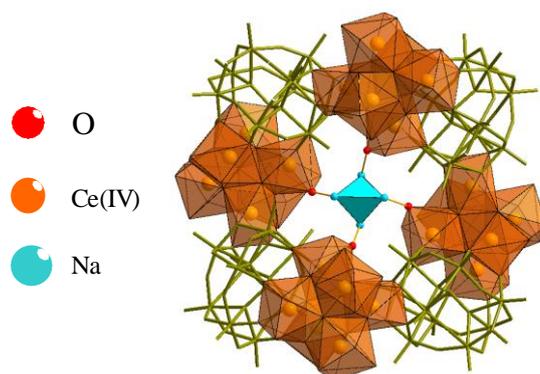


Figure III. 8 : Représentation polyédrique du composé (6) mettant en évidence l'agencement du cœur de Na.

Les analyses par diffraction des rayons X ont ainsi permis d'établir une formule générale du type Na₂[{Ce₆(μ³-O)₄(μ³-OH)₄(HCOO)_{3,5}(As^{III}W₉O₃₃)}₄]. Sur la base de ces informations, une estimation de la charge du composé est récapitulée dans le Tableau III. 2.

Tableau III. 2 : Bilan des charges du composé (6) d'après la diffraction des rayons X.

Formule (DRX) : Na ₂ [{Ce ₆ (μ ³ -O) ₄ (μ ³ -OH) ₄ (HCOO) _{3,5} (AsW ₉ O ₃₃)} ₄]			
Charges positives		Charges négatives	
Nombre	Cations	Nombre	Anions
2	Na ⁺	4	AsW ₉ O ₃₃ ⁹⁻
24	Ce ⁴⁺	16	OH ⁻
		16	O ²⁻
		14	HCOO ⁻
Σ = 98		Σ = 98	
Différence : 0			

On constate que toutes les charges positives ont pu être attribuées par diffraction des rayons X afin d'assurer l'électroneutralité du composé (6).

III.2.3.2. Description structurale du composé (7)

Le composé $\text{Na}_5[(\text{Ce}_6(\mu^3\text{-O})_4(\mu^3\text{-OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HCOO})_8(\text{As}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33}))]\cdot y\text{H}_2\text{O}$ (7) cristallise dans une maille triclinique de groupe d'espace $P\bar{1}$ ($a = 11,9097(8)$ Å, $b = 15,2185(9)$ Å, $c = 21,8082(13)$ Å, $\alpha = 90,152(3)^\circ$, $\beta = 101,470(3)^\circ$, $\gamma = 101,060(3)^\circ$, $V = 3798,38(38)$ Å³). L'entité moléculaire est constituée d'un seul motif $[\text{B-}\alpha\text{-As}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ lié à un hexamère de Ce(IV) (Figure III. 9).

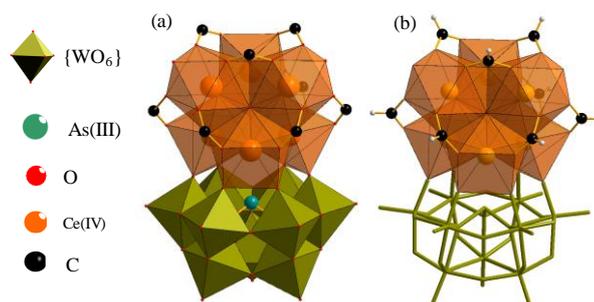


Figure III. 9 : Représentation polyédrique (a) et bâton-polyèdre (b) du composé (7).

Au sein de cette entité de Ce(IV), tous les atomes de cérium sont cristallographiquement indépendants. Deux d'entre eux (Ce1 et Ce2) sont en coordination IX et disposent d'une géométrie d'antiprisme à base carrée mono-capée. Les quatre autres (Ce3, Ce4, Ce5 et Ce6) ont un nombre de coordination de VIII et adoptent une géométrie Archimédienne de type antiprisme à base carrée (Figure III. 10).

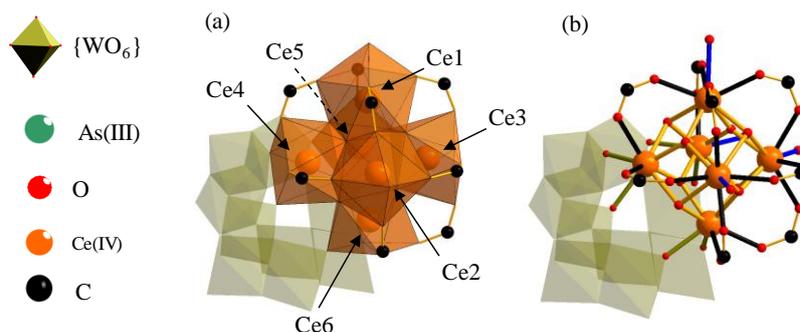


Figure III. 10 : Représentation polyédrique (a) et bâton-polyèdre (b) selon c de l'hexamère de cérium du composé (7) avec en trait orange les liaisons Ce-O_{Ce}, en traits noirs les liaisons Ce-O_{COOH}, en traits verts les liaisons Ce-O_{AsW9O33} et en trait bleu les liaisons Ce-O_{H₂O}.

Les cations Ce1 et Ce2 sont coordonnés aux autres atomes de cérium du cluster central *via* quatre atomes d'oxygène dont deux oxo (valence des liaisons comprise entre 1,96 et 2,11) et deux ponts hydroxo (valence des liaisons comprise entre 1,32 et 1,37). Il en va de même pour tous les atomes de cérium de cet hexamère ($d_{\text{Ce-O}}$ comprises entre 2,21(2) Å et 2,45(2) Å).

Leur sphère de coordination est complétée par quatre liaisons avec les ligands formiates chacun ($d_{\text{Ce-O}}$ comprises entre 2,40(2) Å et 2,51(2) Å) et par une molécule d'eau chacun ($d_{\text{Ce-O}} = 2,62(2)$ Å).

Le cation Ce3 est lié aux autres atomes de cérium par quatre atomes d'oxygène (avec des distances comprises entre 2,17(2) Å et 2,49(2) Å) et sa sphère de coordination est complétée par trois atomes d'oxygène appartenant aux ligands formiates (avec des distances comprises entre 2,39(2) Å et 2,46(2) Å) par une molécule d'eau ($d_{\text{Ce-O}} = 2,43(3)$ Å).

Les cations Ce4 et Ce5 sont liés aux autres atomes de cérium par quatre atomes d'oxygène chacun (avec des distances comprises entre 2,24(2) Å et 2,434(16) Å) et sont en outre en interaction avec l'entité polyanionique $[\text{B-}\alpha\text{-As}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ au travers de deux ponts μ^2 -oxo (valence des liaisons comprise entre 1,96 et 1,98 ; avec des distances comprises entre 2,31(2) Å et 2,315(16) Å). Ils possèdent également un ligand formiate chacun dans leur environnement ($d_{\text{Ce4-O}} = 2,40(2)$ Å et ($d_{\text{Ce5-O}} = 2,44(2)$ Å). Enfin, leur sphère de coordination est complétée par une molécule d'eau dans le cas de Ce4 ($d_{\text{Ce4-O}} = 2,48(3)$ Å) et par un second atome d'oxygène provenant d'un ligand formiate pour Ce5 ($d_{\text{Ce5-O}} = 2,44(2)$ Å).

Pour terminer, le cation Ce6 est connecté aux autres cations Ce(IV) du cluster central par quatre atomes d'oxygène pontant ($d_{\text{Ce6-O}}$ comprises entre 2,22(2) Å et 2,45(2) Å) et à deux atomes d'oxygène du ligand ($d_{\text{Ce6-O}} = 2,40(2)$ Å et 2,45(2) Å). Deux molécules d'eau viennent compléter sa sphère de coordination ($d_{\text{Ce6-O}} = 2,30(2)$ Å et 2,33(2) Å).

Le cluster de Ce(IV) est stabilisé par huit ligands formiates ($d_{\text{C-O-Ce}}$ comprises entre 1,23(3) Å et 1,31(4) Å) (Figure III. 11) adoptant un mode de connexion bidentate.

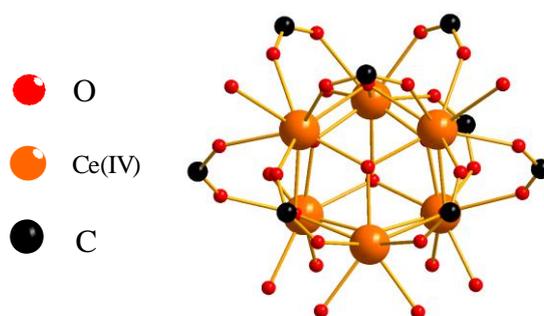


Figure III. 11 : Représentation bâton-polyèdre du cluster central de Ce(IV) du composé (7) avec les ligands formiates.

Des calculs de valence des liaisons effectués sur l'ensemble des cations de l'hexamère confirment la nature tétravalente des centres Ce(IV) et le degré d'oxydation de III pour l'arsenic (Tableau III. 3).

Tableau III. 3 : Calculs des valences de liaisons pour le cérium et l'arsenic dans le composé (7).

		Ce ^{III} /As ^{III}	Ce ^{IV} /As ^V	Attribution
(7)	Ce1	4,25	3,74	Ce ⁴⁺
	Ce2	4,33	3,82	Ce ⁴⁺
	Ce3	4,05	3,57	Ce ⁴⁺
	Ce4	4,25	3,74	Ce ⁴⁺
	Ce5	4,22	3,72	Ce ⁴⁺
	Ce6	4,21	3,71	Ce ⁴⁺
	As	3,58	3,59	As ³⁺

La structure complète de la molécule est maintenue par la présence de 5 atomes de Na⁺ présent autour de la charpente de l'édifice moléculaire. Les analyses par diffraction des rayons X ont établi une formule générale pour le composé (7) du type Na₅[(Ce₆(μ³-O)₄(μ³-OH)₄)(H₂O)₄(AsW₉O₃₃)(HCOO)₈]. Sur la base de ces informations, une estimation de la charge du composé est récapitulée dans le Tableau III. 4.

Tableau III. 4 : Bilan des charges du composé (7) d'après la diffraction des rayons X.

Formule (DRX) : Na ₅ [(Ce ₆ (μ ³ -O) ₄ (μ ³ -OH) ₄)(H ₂ O) ₄ (AsW ₉ O ₃₃)(HCOO) ₈]			
Charges positives		Charges négatives	
Nombre	Cations	Nombre	Anions
5	Na ⁺	1	AsW ₉ O ₃₃ ⁹⁻
6	Ce ⁴⁺	4	OH ⁻
		4	O ²⁻
		8	COOH ⁻
Σ = 29		Σ = 29	
Différence : 0			

On observe un bon accord pour l'équilibre des charges positives provenant de cinq cations sodium et négatives provenant de l'entité polyanionique, à partir de l'analyse structurale par diffraction des rayons X, afin de respecter l'électroneutralité du composé (7).

III.2.3.3. Description structurale du composé (8)

Le composé Na₁₅[(Ce₆(μ³-O)₄(μ³-OH)(μ²-H₂O)₃(HCOO)₃(As^VW₉O₃₄)₃].yH₂O (8) cristallise dans une maille triclinique de groupe d'espace $P\bar{1}$ ($a = 18,4280(11)$ Å, $b = 19,3651(12)$ Å, $c = 26,7250(15)$ Å, $\alpha = 105,118(3)^\circ$, $\beta = 98,135(3)^\circ$, $\gamma = 112,226(3)^\circ$, $V = 8209,4(1)$ Å³). Le composé moléculaire consiste en un hexamère de Ce(IV) complexé par trois entités polyanioniques trivacantes [As^VW₉O₃₄]⁹⁻ et trois ligands formiate monodentate (Figure III. 12). On observe l'oxydation de l'hétéroélément arsenic du polyanion précurseur [As^{III}W₉O₃₃]⁹⁻ en [As^VW₉O₃₄]⁹⁻. Le mécanisme d'oxydation de ce polyanion sera décrit ultérieurement.

Le changement de degré d'oxydation de l'arsenic s'accompagne d'un changement de coordinance, qui passe ainsi de trigonale pour As^{3+} à tétraédrique pour As^{5+} . Ce dernier adopte en sus dans sa sphère de coordination un quatrième atome d'oxygène. Cette oxydation s'accompagne d'une variation des distances As–O ($d_{\text{As-O}}$ comprises entre 1,7845 Å et 1,8050 Å pour As(III) et $d_{\text{As-O}}$ comprises entre 1,6795 Å et 1,7169 Å pour As(V)). Notons que ce changement de coordinance n'affecte pas la charge globale de la molécule anionique étant donnée qu'elle s'accompagne de l'ajout d'un oxygène supplémentaire.

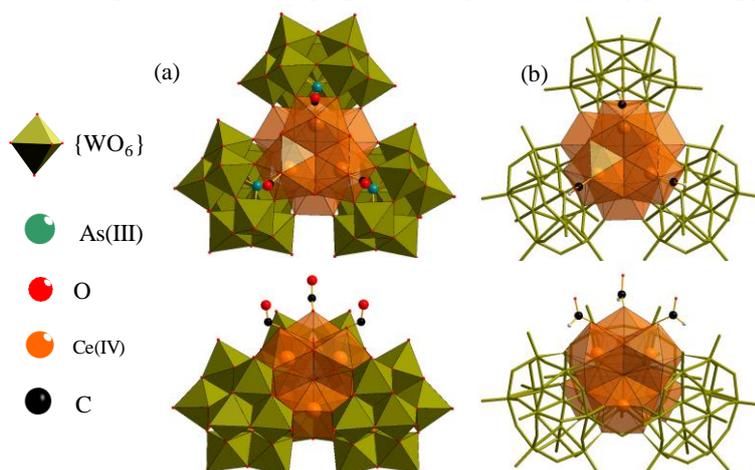


Figure III. 12 : Représentation polyédrique (a) et bâton-polyèdre (b) du composé (8).

Tout comme le composé (7), l'analyse par diffraction des rayons X a montré la présence d'un unique hexamère de Ce(IV) au sein duquel tous les atomes de cérium sont cristallographiquement indépendants.

Trois centres Ce(IV) (Ce1, Ce2 et Ce3) sont en coordinance IX et disposent d'une géométrie de prisme tri-capé. Les trois autres (Ce4, Ce5 et Ce6) ont un nombre de coordinance de VIII et adoptent une géométrie Archimédienne de type antiprisme à base carrée (Figure III. 13).

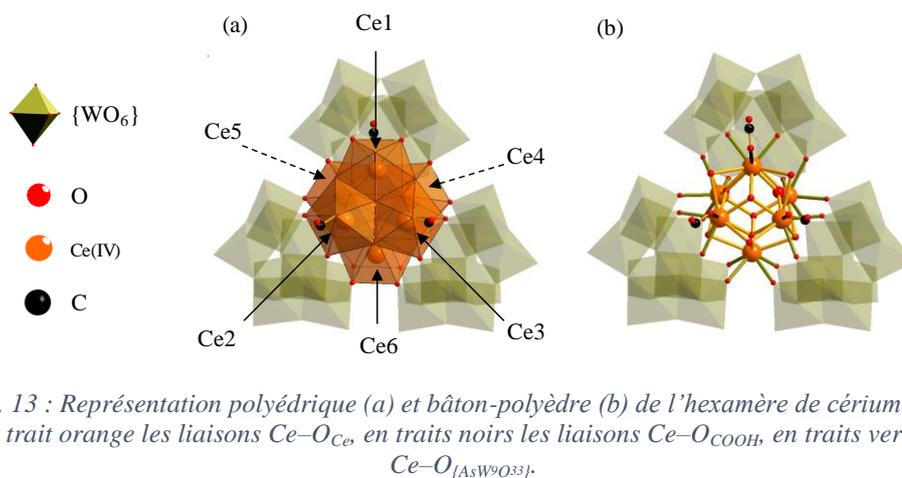


Figure III. 13 : Représentation polyédrique (a) et bâton-polyèdre (b) de l'hexamère de cérium du composé (8) avec en trait orange les liaisons Ce-O_{Ce} , en traits noirs les liaisons $\text{Ce-O}_{\text{COOH}}$, en traits verts les liaisons $\text{Ce-O}_{[\text{AsW}_9\text{O}_{33}]}$.

Les cations Ce1, Ce2 et Ce3 sont liés avec les autres Ce(IV) de l'hexamère *via* six atomes d'oxygène (avec des distances comprises entre 2,2178(1) Å et 2,7501(1) Å). Ils sont également en interaction avec les lacunes des motifs polyanioniques [As^VW₉O₃₄]⁹⁻ grâce à deux ponts μ²-oxo (valence des liaisons comprise entre 1,94 et 2,17) avec des distances comprises entre 2,3204(2) et 2,3524(1) Å. Un atome d'oxygène provenant d'un ligand formiate monodentate en position apicale (avec des distances comprises entre 2,3949(1) Å et 2,4197(2) Å) vient compléter leur sphère de coordination.

Chaque cation Ce4, Ce5 et Ce6 est relié aux motifs [As^VW₉O₃₄]⁹⁻ au travers de quatre ponts μ²-oxo (valence des liaisons comprise entre 1,96 et 2,09) (avec des distances comprises entre 2,2931(1) Å et 2,3661(2) Å) et aux autres cations du cluster central par quatre atomes d'oxygène. Deux de ces atomes d'oxygène sont μ³-pontants (avec des distances comprises entre 2,112(2) Å et 2,297(2) Å). Les deux autres atomes d'oxygène pontant sont également en interaction avec l'atome d'arsenic central (distances comprises entre 2,702(2) Å et 2,747(2) Å) et sont apparus lors de l'oxydation de l'hétéroélément.

Les calculs de valence des liaisons effectués sur l'ensemble des cations de l'hexamère confirment la nature tétravalente des centres Ce(IV) et permettent de mettre en évidence une oxydation de l'arsenic passant du degré d'oxydation III à V (Tableau III. 5).

Tableau III. 5 : Calculs des valences de liaisons pour le cérium et l'arsenic dans le composé (8).

		Ce ^{III} /As ^{III}	Ce ^{IV} /As ^V	Attribution
(8)	Ce1	4,17	3,68	Ce ⁴⁺
	Ce2	4,33	3,82	Ce ⁴⁺
	Ce3	4,28	3,75	Ce ⁴⁺
	Ce4	4,23	3,79	Ce ⁴⁺
	Ce5	4,33	3,82	Ce ⁴⁺
	Ce6	4,28	3,76	Ce ⁴⁺
	As	4,92	4,93	As ⁵⁺

L'oxydation de As(III) en As(V) au cours de la synthèse est assez remarquable. Il est raisonnable de supposer que l'espèce oxydante est le cérium(IV) ($E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,44 \text{ V}$, $E^\circ(\text{As}^{5+}/\text{As}^{3+}) = 0,58 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{W}^{6+}/\text{W}^{5+}) = -0,029 \text{ V}$). Or, comme le montre les calculs de valence des liaisons, tous les atomes de cérium de l'hexamère sont restés sous leur forme 4+. Dans les conditions de synthèse du composé (8) (à pH 5), les atomes de cérium responsables de cette réaction d'oxydo-réduction seraient alors restés en solution. Ceci peut-être corroboré par le rendement du composé (8) ($\eta_{(8)} = 12\%$) plus faible que celui des composés (6) ($\eta_{(6)} = 20\%$) et (7) ($\eta_{(7)} = 37\%$).

Trois ligands formiates monodentates viennent stabiliser cet hexamère de Ce(IV) ($d_{\text{C-Oc}} = 1,1890(1) \text{ Å}$, $1,1794(1) \text{ Å}$ et $1,2351(1) \text{ Å}$). Le pH du milieu réactionnel (pH = 5) est supérieur à celui du pKa du couple HCOOH/HCOONa (pH = 3,75) et induit une configuration des formiates sous leur forme déprotonnée.

La structure complète de la molécule est maintenue par la présence de 15 atomes de sodium présent autour de la charpente de l'édifice moléculaire. Les analyses par diffraction des rayons X ont conduit à une formule générale pour le composé **(8)** du type Na₁₅[(Ce₆(μ³-O)₄(μ³-OH)(μ²-H₂O)₃(HCOO)₃(As^VW₉O₃₄)₃]. Sur la base de ces informations une estimation de la charge du composé est récapitulée dans le Tableau III. 6, avec une formulation électroniquement neutre.

Tableau III. 6 : Bilan des charges du composé **(8)** d'après la diffraction des rayons X.

Formule (DRX) : Na ₁₅ [(Ce ₆ (μ ³ -O) ₄ (μ ³ -OH)(μ ² -H ₂ O) ₃ (HCOO) ₃ (As ^V W ₉ O ₃₄) ₃].yH ₂ O			
Charges positives		Charges négatives	
Nombre	Cations	Nombre	Anions
15	Na ⁺	3	As ^V W ₉ O ₃₄ ⁹⁻
6	Ce ⁴⁺	1	OH ⁻
		4	O ²⁻
		3	HCOO ⁻
Σ = 39		Σ = 39	
Différence : 0			

III.2.3.4. Description structurale du composé **(9)**

Le composé Na₄₃[(W₄O₁₀){(Ce₆(μ³-O)₄(μ³-OH)(μ⁴-O)₃(As^VW₉O₃₄)₃}]₂.yH₂O **(9)** cristallise dans une maille triclinique de groupe d'espace $P\bar{1}$ ($a = 18,593(11)$ Å, $b = 19,610(11)$ Å, $c = 27,813(16)$ Å, $\alpha = 99,623(16)$ °, $\beta = 104,982(16)$ °, $\gamma = 108,769(14)$ °, $V = 8921,0(9)$ Å³). L'entité moléculaire est constituée de deux motifs hexamériques de Ce(IV) identiques au composé **(8)**, entourés chacun par trois briques (As^VW₉O₃₄) et liés entre eux par une entité hexamérique inattendue de tungstène (Figure III. 14).

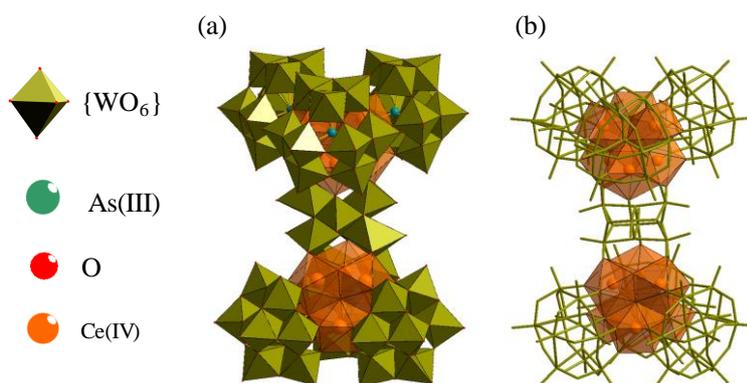


Figure III. 14 : Représentation polyédrique (a) et bâton-polyèdre (b) du composé **(9)**.

Du point de vue cristallographique, les deux hexamères sont identiques et reliés par un centre d'inversion, ainsi seul six atomes de cérium sont cristallographiquement indépendants.

Trois centres Ce(IV) (Ce1, Ce2 et Ce3) sont en coordinance VIII, en géométrie Archimédienne de type antiprisme à base carrée. Les trois autres centres Ce(IV) (Ce 4, Ce5 et Ce6) sont en coordinance IX et adoptent une géométrie de prisme tri-capé (Figure III. 15).

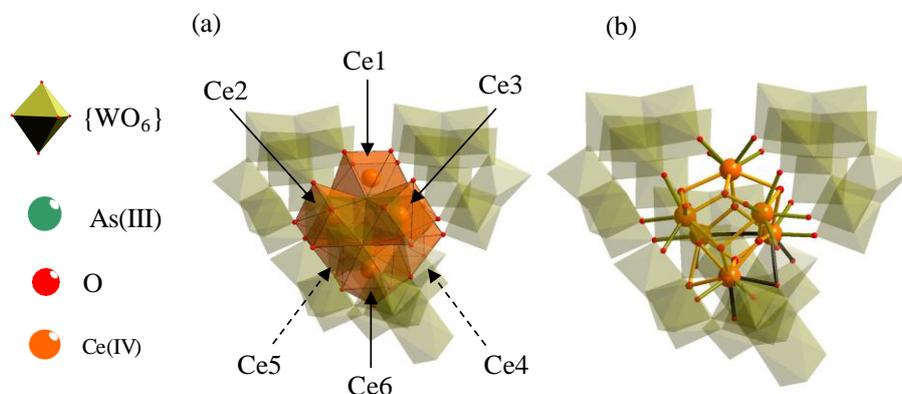


Figure III. 15 : Représentation polyédrique (a) et bâton-polyèdre (b) de l'hexamère de cérium du composé (9) avec en trait orange les liaisons $\text{Ce}-\text{O}_{\text{Ce}}$, en traits noirs les liaisons $\text{Ce}-\text{O}_{\text{Wcentraux}}$, en traits verts les liaisons $\text{Ce}-\text{O}_{[\text{AsW}_9\text{O}_{33}]}$.

Les cations Ce1, Ce2 et Ce3 sont connectés avec les motifs polyanioniques $[\text{AsW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ grâce à quatre ponts μ^3 -oxo (valence des liaisons comprise entre 1,98 et 2,29) ($d_{\text{Ce}-\text{O}}$ distances comprises entre 2,280(12) Å et 2,35(2) Å). Ils sont également en interaction avec les autres cations Ce(IV) de l'hexamère *via* quatre atomes d'oxygène pontant (avec des distances comprises entre 2,104(14) Å et 2,774(16) Å). Notons que l'un de ces atomes d'oxygène est lié à l'hétéroélément central des motifs $[\text{As}^{\text{V}}\text{W}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ et provient de l'oxydation de As(III) en As(V) ($d_{\text{As}-\text{O}}$ comprises entre 1,665(10) Å et 1,687(12) Å).

Le cation Ce4 est lié aux lacunes d'un motif $[\text{AsW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ par deux ponts μ^2 -oxo (valence des liaisons comprise entre 1,96 et 2,10) ($d_{\text{Ce4}-\text{O}} = 2,28(2)$ Å et 2,29(2) Å). Il est en interaction avec le cluster central de tungstène *via* un atome d'oxygène pontant ($d_{\text{Ce4}-\text{O}} = 2,378(13)$ Å) et deux ponts μ^3 -hydroxo (valence des liaisons comprise entre 1,17 et 1,32) ($d_{\text{Ce4}-\text{O}} = 2,75(2)$ Å et 2,77(2) Å).

Sa sphère de coordination est complétée par les interactions qu'il entretient avec l'hexamère de Ce(IV) au travers de quatre atomes d'oxygène pontant (avec des distances comprises entre 2,23(2) Å et 2,75(2) Å) comprenant l'atome d'oxygène issu de l'oxydation de l'hétéroélément arsenic(V).

Les cations Ce5 et Ce6 sont liés aux lacunes du précurseur polyanionique par deux ponts μ^3 -oxo (valence des liaisons comprise entre 1,98 et 2,19 ; distances comprises entre 2,30(2) Å et 2,310(17) Å). Ils sont reliés au cluster central de tungstène *via* deux atomes d'oxygène pontant ($d_{\text{Ce}-\text{O}}$ comprises entre 2,344(17) Å et 2,71(2) Å). Enfin, ils interagissent avec les autres atomes de cérium de l'hexamère au travers de cinq atomes d'oxygène (avec des distances comprises entre 2,192(16) Å et 2,705(13) Å).

Les calculs de valence des liaisons effectués sur l'ensemble des cations de l'hexamère confirment la nature tétravalente des centres Ce(IV) (Tableau III. 7).

Tableau III. 7 : Calculs des valences de liaisons pour le cérium et l'arsenic dans le composé (9).

		Ce ^{III} /As ^{III}	Ce ^{IV} /As ^V	Attribution
(9)	Ce1	4,34	3,82	Ce ⁴⁺
	Ce2	4,32	3,80	Ce ⁴⁺
	Ce3	4,26	3,75	Ce ⁴⁺
	Ce4	4,24	3,72	Ce ⁴⁺
	Ce5	4,12	3,63	Ce ⁴⁺
	Ce6	4,15	3,65	Ce ⁴⁺
	As	4,93	4,94	As ^V

Les calculs de valence de liaisons effectués sur les atomes d'arsenic des motifs polyanioniques révèlent que ces centres métalliques ont subi une oxydation au cours de la synthèse, passant du degré d'oxydation III au degré d'oxydation V, comme dans le composé (8). Avec le même raisonnement, seuls les cations Ce(IV) sont susceptibles d'avoir oxydé l'atome d'arsenic central du précurseur {As^{III}W₉O₃₃}.

Un cluster central de six atomes de tungstène lie les deux hexamères de Ce(IV) ensemble. Deux des six centres W(VI) sont présents à taux plein ; les quatre autres sont présents à taux partiels (30% - 70%), conduisant à trois configurations différentes dues à l'occupation statistique des atomes de tungstène (Figure III. 16).

Ces taux ont été obtenus par affinement des données de diffraction des rayons X et correspondent à des valeurs de R_I minimales. Il en ressort que l'hexamère est en réalité constitué de quatre centres tungstène conduisant à formuler ce cluster {W₄O₁₀}. Les atomes de tungstène sont liés aux hexamères de Ce(IV) par des atomes d'oxygène pontant (d_{W-O} comprises entre 1,87(3) Å et 1,98(2) Å).

Ces distances sont plus longues que celles de W-O_{Ce} observées entre les centres tungstène et les atomes d'oxygène lacunaire des motifs polyanioniques [As^VW₉O₃₄]⁹⁻ liés aux centres Ce(IV) de l'hexamère (d_{W-O} comprises entre 1,77(3) Å et 1,82(2) Å).

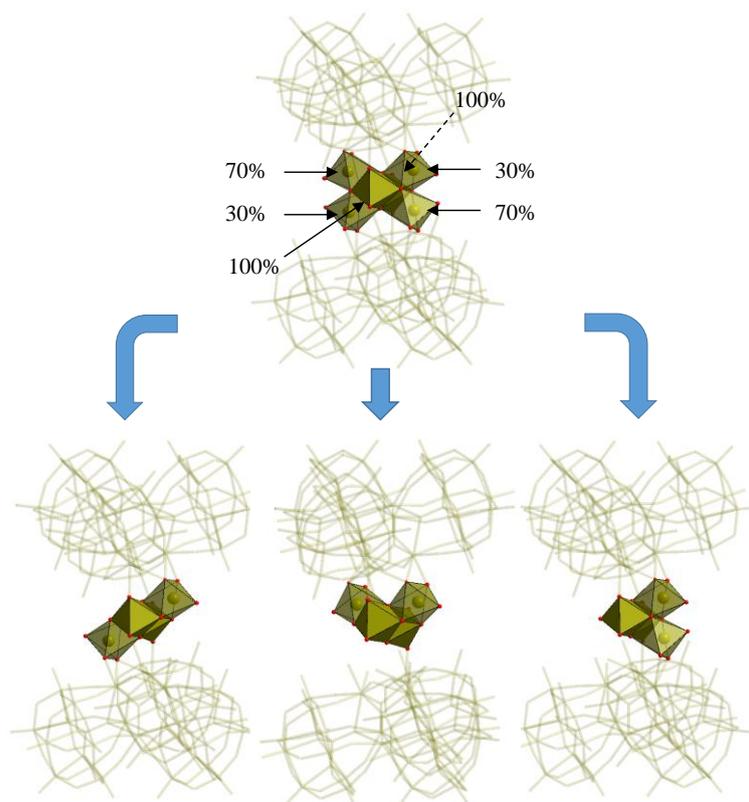


Figure III. 16 : Représentation polyédrique et bâton-polyèdre du composé (9) indiquant les positions possibles des quatre atomes de tungstène corrélées à un désordre statistique.

La structure complète de la molécule est maintenue par la présence de 43 atomes de sodium présents autour de la charpente de l'édifice moléculaire. La formule générale du composé (9) déduite des analyses par diffraction des rayons X est la suivante : Na₄₃[(W₄O₁₀){(Ce₆(μ³-O)₄(μ³-OH)(μ⁴-O)₃)(AsW₉O₃₄)₃]₂]. L'estimation de la charge globale du composé est indiquée dans le Tableau III. 8.

Tableau III. 8 : Bilan des charges du composé (9) d'après la diffraction des rayons X.

Formule (DRX) : Na ₄₃ [(W ₄ O ₁₀){(Ce ₆ (μ ³ -O) ₄ (μ ³ -OH)(μ ⁴ -O) ₃)(AsW ₉ O ₃₄) ₃] ₂]			
Charges positives		Charges négatives	
Nombre	Cations	Nombre	Anions
43	Na ⁺	6	As ^V W ₉ O ₃₄ ⁹⁻
12	Ce ⁴⁺	2	OH ⁻
		14	O ²⁻
		1	W ₄ O ₁₀ ⁴⁻
Σ = 88		Σ = 88	
Différence : 0			

Toutes les charges positives et négatives ont ainsi été attribuées par diffraction des rayons X, et attestent de l'électronéutralité du composé (9).

III.2.4. Analyses élémentaire

Afin de confirmer et compléter la composition chimique des molécules synthétisées, des cristaux de chacune des phases, ont été dissous dans une solution aqueuse de HNO₃ (2%) et analysés par spectrométrie d'émission optique couplée à un plasma induit (ICP-OES). Des analyses par spectroscopie des rayons X à dispersions d'énergie (MEB-EDS) sur les cristaux des quatre composés ont également été effectuées. Ces caractérisations ont permis de déterminer les quantités molaires des cations Na, As, Ce et W. Ces valeurs ont été comparées à la formule déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal.

Tableau III. 9 : Comparaison des quantités molaires par ICP-OES des composés (6), (7), (8) et (9).

Composés	Quantité molaire	Na	Ce	As	W
(6)	DRX : Na ₂ Ce ₁₄ As ₄ W ₃₆	2	14	4	36
	ICP-OES	2,4	14,3	4,1	36,2
	EDS	3,1	14,8	5,2	37,3
(7)	DRX : Na ₅ Ce ₆ AsW ₉	5	6	1	9
	ICP-OES	5,2	6,4	1,1	9,3
	EDS	6,2	5,7	1,3	8,7
(8)	DRX : Na ₁₅ Ce ₆ As ₃ W ₂₇	15	6	3	27
	ICP-OES	15,1	6,3	3,0	27,5
	EDS	14,2	6,1	2,8	27,5
(9)	DRX : Na ₄₃ Ce ₁₂ As ₆ W ₅₈	43	12	6	58
	ICP-OES	42,9	12,4	6,4	58,6
	EDS	42,3	11,3	6,4	58,7

Les résultats d'analyse élémentaire (Tableau III. 9) montrent une bonne corrélation entre les quantités molaires obtenues par analyse élémentaire et celles attendues à partir de l'analyse par diffraction des rayons X. Il est ainsi possible de conclure que les composés (6), (7), (8) et (9) ont pour formule respectives :

- Na₂[{Ce₆(μ³-O)₄(μ³-OH)₄(HCOO)_{3,5}}₄(As^{III}W₉O₃₃)₄].yH₂O
- Na₅[(Ce₆(μ³-O)₄(μ³-OH)₄(H₂O)₄(As^{III}W₉O₃₃)(HCOO)₈].yH₂O
- Na₁₅[(Ce₆(μ³-O)₄(μ³-OH)(μ²-H₂O)₃(HCOO)₃(As^VW₉O₃₄)₃].yH₂O
- Na₄₃[(W₄O₁₀)₂{(Ce₆(μ³-O)₄(μ³-OH)(μ⁴-O)₃(As^VW₉O₃₄)₃}₂].yH₂O

III.2.5. Étude de spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouge des composés **(6)**, **(7)**, **(8)** et **(9)** ont été comparés avec celui du précurseur polyanionique $[\text{B-}\alpha\text{-As}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ afin de mettre en évidence les modifications subies par le polyanion après réaction avec le Ce(IV) (Figure III. 17).

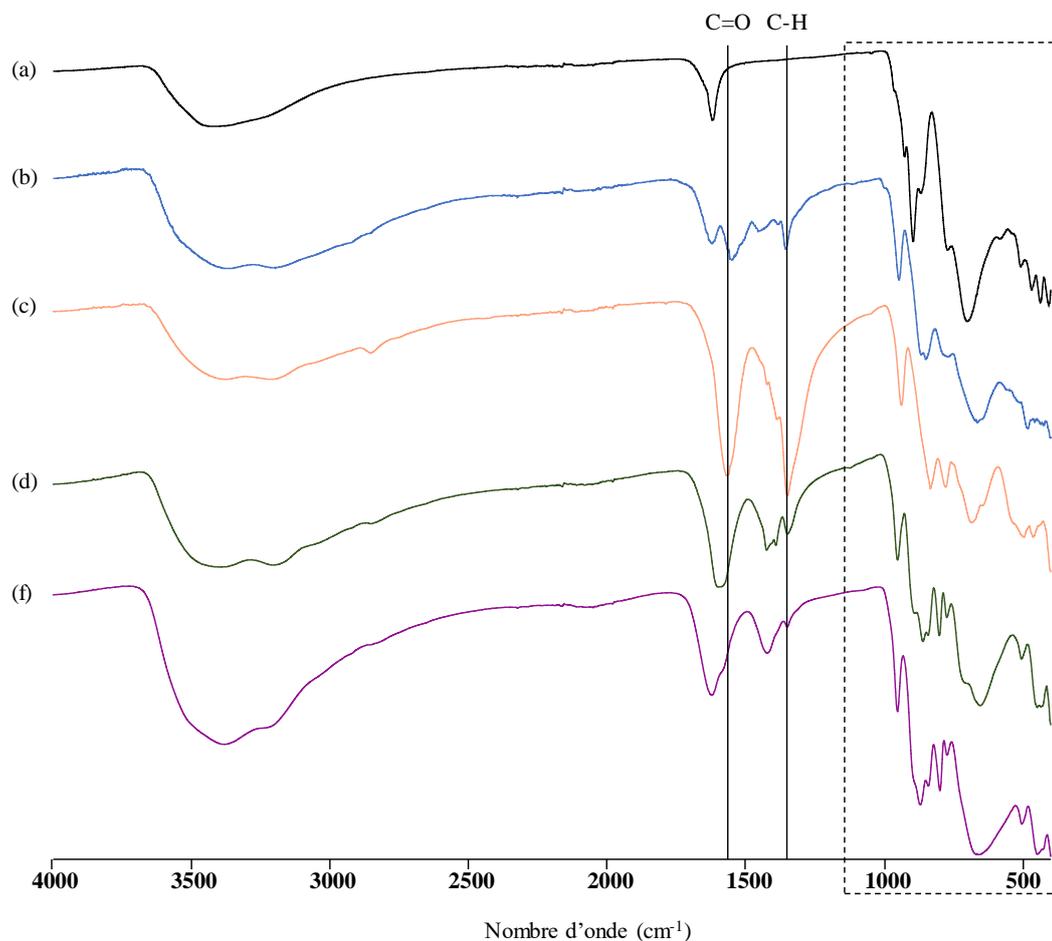


Figure III. 17 : Spectres infrarouge des polyanions $\text{Na}_9[\text{B-}\alpha\text{-As}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (a) et des composés **(6)** (b), **(7)** (c), **(8)** (d) et **(9)** (f) entre 4000 et 400 cm^{-1} . La zone encadrée correspond à l'empreinte du polyoxométallate.

Le Tableau III. 10 présente la comparaison des principales fréquences de vibration de la sous-unité $\{\text{As}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33}\}$ dans le précurseur polyanionique et dans les composés **(6)**, **(7)**, **(8)** et **(9)**. Les vibrations W–O correspondants à l'entité polyanionique $\{\text{AsW}_9\text{O}_{33}\}$ peuvent être observées dans la zone 1100-400 cm^{-1} . Il apparaît que le spectre infrarouge du précurseur polyanionique $\text{Na}_9[\text{B-}\alpha\text{-AsW}_9\text{O}_{33}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ a été modifié par la complexation avec les cations Ce(IV).

Tableau III. 10 : Comparaison des principales vibrations (cm⁻¹) du polyanion Na₉[B-α-AsW₉O₃₃]·13H₂O et des composés (6), (7), (8) et (9). La terminologie Od, Ob et Oc reprend celle décrite au chapitre II.

	W–Od	W–Ob–W	W–Oc–W
Na ₉ [B-α-AsW ₉ O ₃₃]·13H ₂ O	928	866	775, 700, 580
(6)	946	866, 849	780, 660, 560
(7)	938	834	780, 685, 640, 540
(8)	950	861, 840	775, 710, 650
(9)	950	870, 840	775, 660

La vibration W–Od visible à 928 cm⁻¹ a subi un décalage vers le bleu d'environ 20 cm⁻¹ après complexation avec Ce(IV) (Figure III. 18). Les vibrations W–Ob–W à 866 cm⁻¹ ne semblent que très peu affectées par la complexation avec le cérium. Il est néanmoins possible de constater l'apparition d'une seconde bande de vibration à 849 cm⁻¹ pour le composé (6) et à 840 cm⁻¹ pour les composés (8) et (9). Ces bandes sont proches de la bande de vibration relative à la liaison W–Ob–W et sont corrélées à la complexation de cations Ce(IV) qui viennent dissymétriser cette liaison. En effet, certains atomes d'oxygène pontant des atomes de tungstène appartiennent également à la sphère de coordination du cérium. Cette dissymétrisation n'est pas visible au sein du composé (7) et n'est observée que pour les liaisons W–Ob–W où l'atome d'oxygène est aussi en interaction avec des cations cérium.

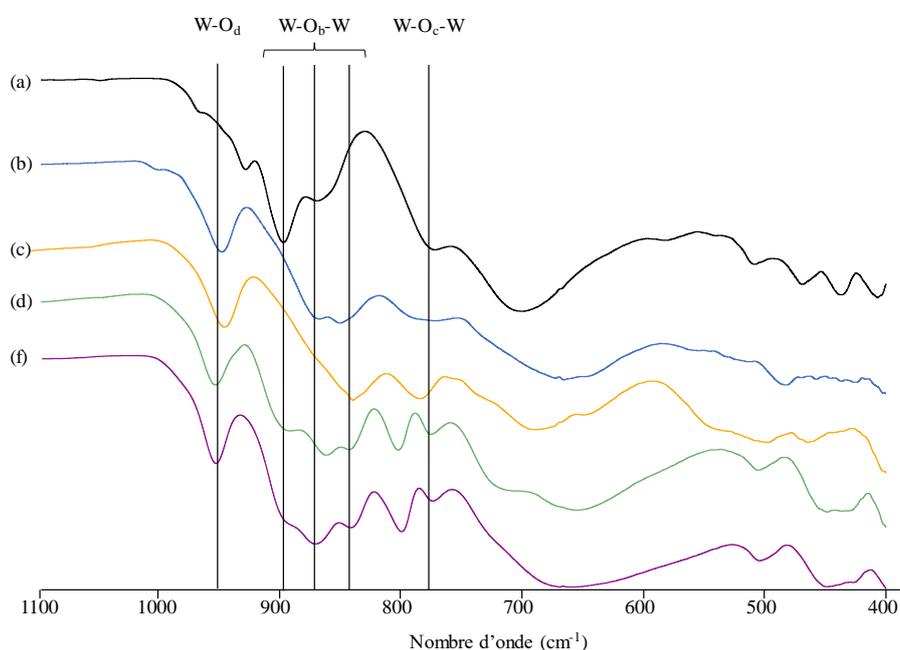


Figure III. 18 : Spectres infrarouge des polyanions Na₉[B-α-As^{III}W₉O₃₃]·13H₂O (a) et des composés (6) (b), (7) (c), (8) (d) et (9) (f) entre 1100 et 400 cm⁻¹.

La complexation de cations Ce(IV) affecte peu la vibration W–Oc–W au nombre d'onde 775 cm⁻¹, mais modifie davantage celle présente à 700 cm⁻¹ avec un décalage vers le bleu de 40 cm⁻¹ par rapport au précurseur.

La présence de ligands formiate bidentate liés aux cations cérium dans les composés (6), (7) et (8) est attestée par la présence de deux vibrations : une première située à 1680 cm^{-1} relative à la vibration de la liaison C=O et une seconde à 1360 cm^{-1} correspondant à la liaison C-H.

III.2.6. Comportement thermique

Des analyses thermogravimétriques ont été effectuées sur les quatre composés (6), (7), (8) et (9) afin de déterminer leur teneur en eau (Figure III. 19). Le nombre de molécules d'eau a été évalué en se basant sur l'observation du premier palier de perte de masse, jusqu'à $300\text{ }^\circ\text{C}$.

Cette valeur expérimentale a été comparée avec celle « théorique » déterminée à partir de la composition moléculaire du composé obtenue par la diffraction des rayons X sur monocristal, qui a permis de localiser un certain nombre de molécules d'eau.

La masse molaire du composé (6) $\text{Na}_2[\{\text{Ce}_6(\mu^3\text{-O})_4(\mu^3\text{-OH})_4(\text{HCOO})_{3,5}(\text{AsW}_9\text{O}_{33})\}_4]\cdot y\text{H}_2\text{O}$ est d'environ $13600\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ en faisant l'hypothèse d'un composé complètement anhydre ($y = 0$).

Pour le composé (6), une première perte de masse jusque $300\text{ }^\circ\text{C}$ indique une valeur de 9,1% ce qui implique que la masse molaire précédemment considérée de $13600\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ correspond à 90,9% ($100\% - 9,1\%$) de la masse totale de l'échantillon. La masse molaire totale du composé hydratée (6) est donc égale à $14961\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. La différence des masses molaires des formes hydratée et anhydre est de $1361\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ soit 76 molécules d'eau (Exp.(ATG) : 9,1%, Théor.(DRX) : 8,6% soit 72 H_2O). Le même raisonnement a été mené sur les composés (7), (8) et (9).

Les analyses des trois autres courbes thermogravimétriques montrent que les composés (7), (8) et (9) contiennent respectivement 7 (Exp.(ATG) : 7,4%, Théor.(DRX) : 6,6%, soit 6 H_2O), 63 (Exp.(ATG) : 10,4%, Théor.(DRX) : 9,1% soit 55 H_2O) et 140 (Exp.(ATG) : 10,7%, Théor.(DRX) : 9,9% soit 130 H_2O) molécules d'eau.

La seconde perte de masse a lieu jusqu'à $400\text{ }^\circ\text{C}$. Au cours de cette étape, les ligands formiates restant et les atomes d'hydrogène des ponts hydroxo des composés sont évacués. Les pertes correspondantes sont égales respectivement à 14 (Exp.(ATG) : 4,9%, Théor.(DRX) : 5,2%), 7 (Exp.(ATG) : 2,5%, Théor.(DRX) : 2,9%) et 3,8 (Exp.(ATG) : 1,3%, Théor.(DRX) : 1,0%) ligands formiates pour les composés (6), (7) et (8). Elles sont assez proches des valeurs déterminées par diffraction des rayons X (égaux à 14, 8 et 3 pour les composés (6), (7) et (8), respectivement).

Finalement, au-delà de $650\text{ }^\circ\text{C}$, la partie inorganique se transforme pour générer les oxydes CeO_4 , As_2O_3 et WO_3 . On remarque une augmentation de la masse de 1% au-delà de $600\text{ }^\circ\text{C}$ pour le composé (9). Ce comportement est probablement dû au fait que l'analyse a été réalisée avec une faible quantité de matière (1,9 mg) à cause du faible rendement de cristallisation de la réaction ($\eta_9 = 2,7\%$). Il en résulte une augmentation de la très faible masse du résidu, qui pourrait être liée à l'incertitude de la mesure de la balance du système ATG.

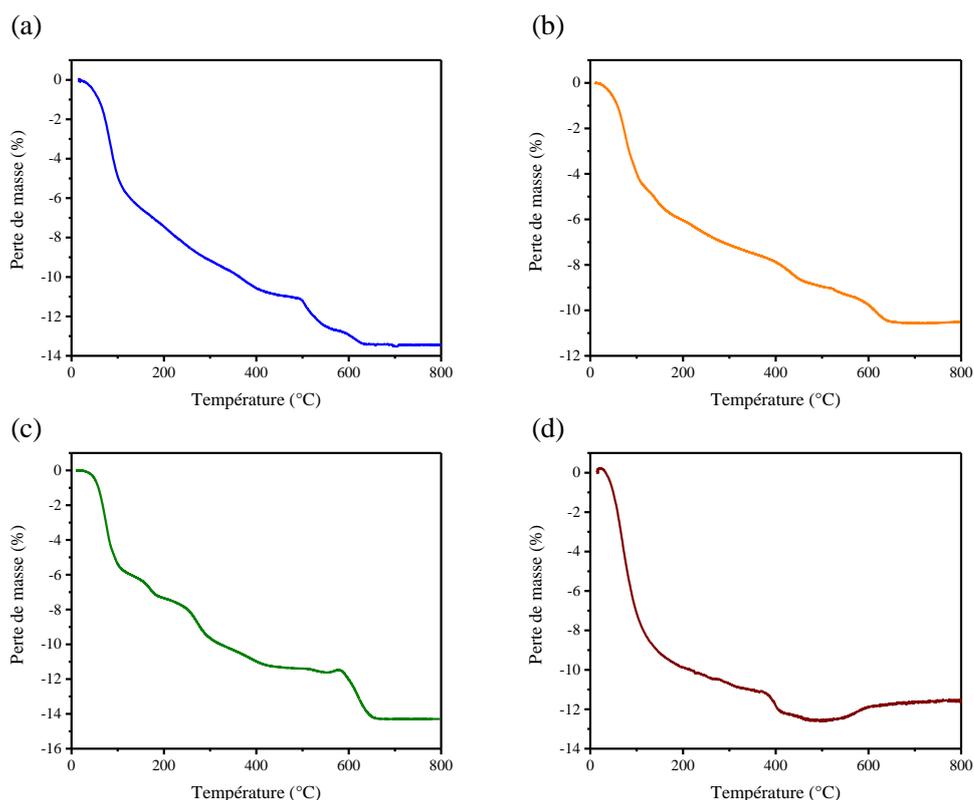


Figure III. 19 : Courbes thermogravimétriques (5 °C/min sous air) des composés (a) (6), (b) (7), (c) (8) et (d) (9).

III.2.7. Analyse par diffusion des rayons X aux petits angles

Des tentatives d'analyses SAXS ont été menées sur des solutions contenant les quatre composés (6), (7), (8) et (9). Malheureusement de grandes difficultés de dissolution des cristaux ont été rencontrées avec les composés (6) et (7) dans l'eau, empêchant toute expérimentation probante d'analyse SAXS. Ce problème de solubilisation est probablement imputable au faible nombre de cations alcalins responsables de l'électroneutralité de ces deux composés (2 Na⁺ pour le composé (6) et 7 Na⁺ pour le composé (7)), à l'inverse des composés (8) et (9) (15 Na⁺ pour le composé (8) et 43Na⁺ pour le composé (9)). En outre, le très faible rendement du composé (9) (de l'ordre de 2,7%) n'a pas permis d'obtenir une quantité suffisante de matière permettant une analyse SAXS convenable. Seul le composé (8) a pu être analysé (condition expérimentale : 0,144 mmol.L⁻¹).

Dans la région du SAXS (pour $q < 0,8 \text{ \AA}^{-1}$), la courbe de diffusion observée est similaire à celle simulée à partir du modèle structural obtenu par diffraction des rayons X sur monocristal (Figure III. 20). Il y a en particulier un bon accord de la position de la chute d'intensité, autour de $q \approx 0,2 \text{ \AA}^{-1}$, indiquant que les paramètres géométriques du composé (8) sont maintenus en solution. Ainsi, il est possible de conclure que l'intégrité de l'espèce $[(\text{Ce}_6(\mu^3\text{-O})_4(\mu^3\text{-OH})(\mu^2\text{-H}_2\text{O})_3(\text{HCOO})_3(\text{As}^{\text{V}}\text{W}_9\text{O}_{34})_3)]^{15-}$ est conservée en solution aqueuse après dissolution des cristaux.

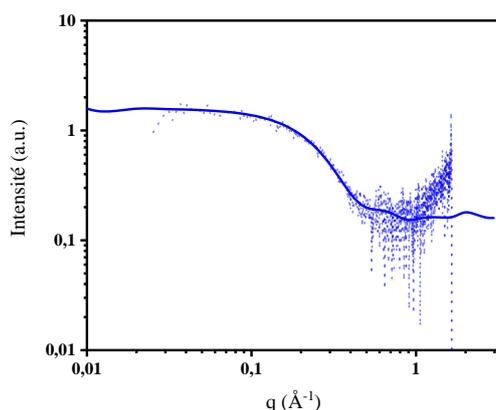


Figure III. 20 : Courbes de diffusion expérimentales (pointillé) et simulées (trait pleins) des rayons X aux petits angles de la solution contenant le composé (8) dissous.

L'expérience SAXS a permis en outre d'estimer un rayon de giration R_g expérimental égal à 8,5 Å. Le polyanion du composé (8) peut être assimilé à un cylindre avec un diamètre d'environ 19 Å et une hauteur de 10 Å (Figure III. 21), soit des valeurs de rayon comprises entre 5,0 Å et 9,5 Å. Le paramètre R_g estimé par le SAXS se situe entre les deux valeurs limites, proches de celui du rayon de 9,5 Å, correspondant à la taille maximale du motif observé dans le composé (8). Ce constat reflète la bonne stabilité de ce système moléculaire en solution aqueuse, après dissolution.

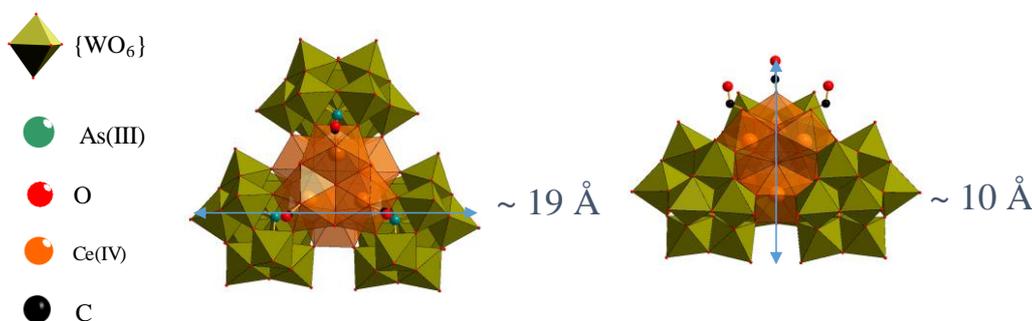


Figure III. 21 : Dimensions de l'espèce anionique $[(\text{Ce}_6(\mu^3\text{-O})_4(\mu^3\text{-OH})(\mu^2\text{-H}_2\text{O})_3(\text{HCOO})_3(\text{As}^{\text{V}}\text{W}_9\text{O}_{34})_3)]^{15-}$ présente dans le composé (8).

III.2.8. Bilan de l'étude de la complexation de cérium(IV) par le polyanion trivacant $\text{Na}_9[\text{B-}\alpha\text{-As}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$

Cette étude portant sur la réactivité de polyoxométallates trivacants de type $\text{Na}_9[\text{B-}\alpha\text{-As}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ en fonction du pH a permis d'identifier quatre nouveaux composés cristallisés avec les formulations chimiques:

- $\text{Na}_2[\{\text{Ce}_6(\mu^3\text{-O})_4(\mu^3\text{-OH})_4(\text{HCOO})_{3,5}\}_4(\text{As}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33})_4]\cdot 75\text{H}_2\text{O}$,
- $\text{Na}_5[(\text{Ce}_6(\mu^3\text{-O})_4(\mu^3\text{-OH})_4)(\text{H}_2\text{O})_4(\text{As}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33})(\text{HCOO})_8]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$,
- $\text{Na}_{15}[(\text{Ce}_6(\mu^3\text{-O})_4(\mu^3\text{-OH})(\mu^2\text{-H}_2\text{O})_3(\text{HCOO})_3(\text{As}^{\text{V}}\text{W}_9\text{O}_{34})_3)]\cdot 63\text{H}_2\text{O}$ et
- $\text{Na}_{43}[(\text{W}_4\text{O}_{10})\{(\text{Ce}_6(\mu^3\text{-O})_4(\mu^3\text{-OH})(\mu^4\text{-O})_3)(\text{As}^{\text{V}}\text{W}_9\text{O}_{34})_3\}_2]\cdot 140\text{H}_2\text{O}$.

Ces composés ont été synthétisés et caractérisés avec succès au cours de ce travail. Les analyses élémentaires et la spectroscopie infrarouge confirment la présence des cations Ce⁴⁺. Les calculs de valence des liaisons mettent en évidence le fait que les atomes de cérium(IV) restent sous leurs formes tétravalentes, ce qui n'est pas le cas des atomes As(III) des composés (8) et (9) qui subissent une oxydation au cours de la synthèse et passent à l'état As(V).

Il est intéressant de noter que le pH joue un rôle crucial dans ce type de synthèse étant donné que les composés (6), (7) et (8) ont été synthétisés en suivant un même protocole. Seul le pH du milieu réactionnel a été modifié (pH = 1 pour (6), pH = 3 pour (7) et pH = 5 pour (8)) pour ce système. Le composé (9) a été synthétisé avec un protocole de synthèse différent mais avec les mêmes précurseurs polyanioniques et la même source de Ce(IV). Seul le milieu réactionnel diffère (tampon formiate pour (6), (7) et (8) et milieu aqueux pour (9)) et le pH (pH = 6 pour le composé (9)).

Dans ces quatre composés, les atomes de cérium(IV) s'arrangent sous forme de briques hexanucléaires, avec un mélange de géométries antiprisme à base carrée ou antiprisme à base carrée mono-capé. Ces briques diffèrent de celles généralement observées dans la littérature où les six atomes constitutifs possèdent tous la même coordination, soit VIII, soit IX.

Dans nos quatre molécules, nous pouvons souligner quelques différences. L'unité hexanucléaire de Ce(IV) semble en effet, s'adapter à l'environnement des briques [B- α -As^{III}W₉O₃₃] comme l'atteste l'existence de configurations distinctes en fonction du degré d'oxydation de l'arsenic (Figure III. 22). Dans les composés (6) et (7), pour lesquels l'arsenic est resté au degré d'oxydation III, nous avons deux configurations légèrement différentes. Sur ces dernières, les polyèdres autour des atomes de cérium sont reliés deux à deux par mise en commun d'arêtes simples. La coordination des atomes de cérium dans les deux hexamères diffèrent néanmoins puisqu'un atome de cérium est en coordination IX dans le composé (6) pour deux dans le composé (7). De plus, les atomes de cérium en coordination IX ont une géométrie antiprisme à base carrée mono-capé.

Pour les composés (8) et (9), contenant l'arsenic au degré d'oxydation V, on observe un mode de connexion des polyèdres de cérium(IV) bien distincts avec la mise en commun de deux arêtes adjacentes. En considérant le modèle d'un octaèdre, nous pouvons observer que les trois atomes de cérium de même coordination sont disposés dans une configuration faciale. Contrairement aux deux premiers systèmes, les atomes de cériums en coordination IX ont une géométrie de prisme tri-capé. Cette géométrie est probablement due à l'atome d'oxygène de l'arsenic(V) qui vient déformer l'environnement du cérium.

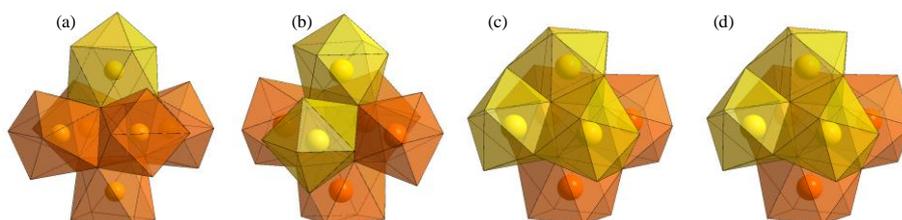


Figure III. 22 : Représentation polyédrique de l'hexamère de Ce(IV) dans les composés (6) (a), (7) (b), (8) (c) et (9) (d). Les Ce(IV) en coordinance VIII figurent en orange et les Ce(IV) en coordinance IX figurent en jaune.

La comparaison des rapports molaires Ce/POM des quatre composés semble confirmer ces deux tendances. Pour les composés (6) et (7), ce rapport est égal à 1 alors qu'il est égal à 2 pour les composés (8) et (9). Partant de ces deux types d'hexamères et de ces rapports, il est possible de corréler l'augmentation du pH avec la formation des différents composés.

En effet, si l'on compare les deux premiers composés qui contiennent le même type d'hexamère de cérium(IV), l'augmentation du pH de synthèse de 1 à 3,5 pour les composés (6) et (7) respectivement induit la complexation d'un plus grand nombre des ligands formiate ($\text{pK}_a(\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-) = 3,7$) autour des atomes de cérium de l'hexamère, soit de 3,5 formiates pour (6) et 8 formiates pour (7) par unité $\{\text{As}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33}\}$. Ce nombre plus élevé de ligands formiate dans le composé (7) pourrait être à l'origine de la formation d'une structure moléculaire simple associant une unité $\{\text{Ce}_6\text{O}_4(\text{OH})_4\}$ avec une unité $\{\text{B-}\alpha\text{-AsW}_9\text{O}_{33}\}$, alors qu'une entité cyclique à 2×4 unités est observée dans le composé (6). Un comportement intéressant a également lieu entre les composés (8) et (9) obtenus à des pH plus élevés de 5 et 6 respectivement. Dans le composé (8), les trois atomes de cérium en coordinance IX sont liés à trois ligands formiate alors que dans le composé (9), ces trois ligands ont été substitués par un cluster de tungstène $\{\text{W}_4\text{O}_{10}\}$. Ce dernier provient probablement d'une décomposition partielle du précurseur polyanionique à $\text{pH} = 6$ et vient interagir avec les cations cérium(IV). Ces quatre systèmes représentent une illustration de la capacité des polyanions trivacants à complexer un plus grand nombre de cations tétravalents que des systèmes monovacants.

Dans le but de poursuivre ces travaux, nous avons fait réagir le polyanion trivacant $\text{Na}_9[\text{B-}\alpha\text{-As}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ avec le thorium(IV), en premier lieu, en nous inspirant des travaux décrits dans cette première partie de chapitre. Malheureusement, malgré nos diverses tentatives et tests (changement de réactifs et/ou de tampon, variation de la stœchiométrie, utilisation de la voie hydrothermale, variation de la température, etc.), aucune cristallisation n'a pu être observée à partir de la combinaison $\text{Th(IV)} / [\text{B-}\alpha\text{-As}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33}]^{9-}$. C'est pourquoi nous avons poursuivi nos recherches avec l'utilisation d'un autre polyoxométallate trivacant, $\text{Na}_8[\text{H-B-}\alpha\text{-As}^{\text{V}}\text{W}_9\text{O}_{34}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, qui offre une structure proche de celle du motif $\text{Na}_9[\text{B-}\alpha\text{-As}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ rapporté dans les composés (6) et (7) et identique au motif polyanionique oxydé décrit dans les composés (8) et (9).

L'association de la brique $[\text{H-B-}\alpha\text{-As}^{\text{V}}\text{W}_9\text{O}_{34}]$ avec le thorium(IV) fait l'objet de la partie III.3 suivante.

III.3. Étude de la complexation de Th(IV) par le polyanion trivacant Na₈[H-B- α -AsW₉O₃₄] \cdot 11H₂O

III.3.1. Description du précurseur Na₈[H-B- α -As^VW₉O₃₄] \cdot 11H₂O

Le polyanion précurseur trivacant Na₈[H-B- α -As^VW₉O₃₄] \cdot 11H₂O est formé en solution aqueuse à pH 8,4 (Figure III. 23) à partir de la réaction suivante¹³:

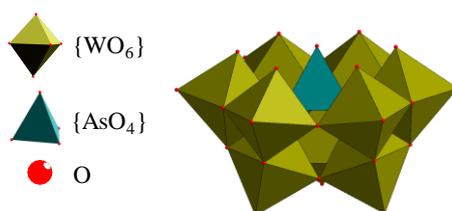
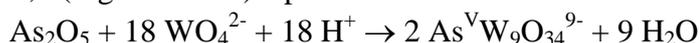


Figure III. 23 : Représentation polyédrique du précurseur anionique [H-B- α -As^VW₉O₃₄]⁸⁻.

Ce polyanion fortement nucléophile, présente une lacune provenant du départ de trois centres métalliques de tungstène, avec un centre tétraédrique AsO₄, pour lequel un des atomes d'oxygène pointe vers l'extérieur du motif (configuration B). Son protocole de synthèse détaillé est décrit en Annexe 3.

En solution aqueuse, la complexation du thorium(IV) avec le précurseur Na₈[H-B- α -As^VW₉O₃₄] \cdot 11H₂O a conduit à la formation d'un nouveau composé cristallisé K_{3,5}Na_{34,5}[K₄{Th₃(H₂O)₃(As^VO(μ^2 -O)₃)₂}{Th₃(H₂O)₂(As^VO(μ^2 -O)₃)₂}]₃(As^VW₁₀O₃₈)₆] \cdot 83H₂O (noté **10**).

III.3.2. Protocole de synthèse du composé (10)

Na₈[H-B- α -As^VW₉O₃₄] \cdot 11H₂O (0,25 g, 9,4 x 10⁻⁵ mol) est dissous dans une solution tampon CH₃COOH/CH₃COONa (1 mol.L⁻¹) (pH = 4,75). ThCl₄ (0,07 g, 1,88 x 10⁻⁴ mol) et KCl (5 mg, 6,71 x 10⁻⁵ mol) sont ensuite ajoutés, et la solution résultante est chauffée à 70 °C pendant 1 h sous agitation magnétique dans un bécher. Elle est finalement refroidie à température ambiante et la solution limpide est laissée à cristalliser par évaporation lente du solvant pendant trois semaines. Dans cette période, de fréquentes filtrations par centrifugation doivent être effectuées avant de se débarrasser de précipités fins cristallisés et abondants d'acétate de sodium (fiche PDF 00-029-1159).

Des cristaux du composé (**10**) apparaissent après trois semaines et cristallisent sous forme de cube transparent et incolore d'arêtes d'environ 100 μ m (Figure III. 24). Ils sont récupérés par filtration sur verre fritté, lavés à l'éthanol et à l'acétone et laissés sécher sous air (m = 31,7 mg, η = 10,2 %).

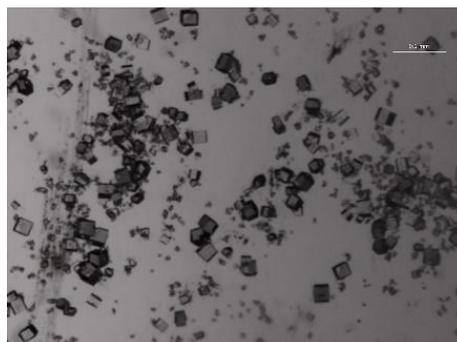


Figure III. 24 : Photographie à la loupe binoculaire du composé (10).

III.3.3. Description structurale du composé (10)

Le composé (10) cristallise dans une maille triclinique de groupe d'espace $P\bar{1}$ ($a = 23,1620(10)$ Å, $b = 23,1674(11)$ Å, $c = 38,8726(15)$ Å, $\alpha = 83,470(2)^\circ$, $\beta = 86,9896(18)^\circ$, $\gamma = 60,3900(17)^\circ$, $V = 18017,3(13)$ Å³). La structure est assez surprenante, puisque nous ne retrouvons pas le précurseur initial $\{\text{As}^{\text{V}}\text{W}_9\text{O}_{34}\}$. De fait, le système moléculaire est composé de six entités $\{\alpha\text{-As}^{\text{V}}\text{W}_{10}\text{O}_{38}\}$ stabilisées par quatre motifs $\{\text{Th}_3\text{As}_2\text{O}_n\}$ (avec $n = 25$ ou 26). Les six briques $\{\alpha\text{-As}^{\text{V}}\text{W}_{10}\text{O}_{38}\}$ sont positionnées au sommet d'un octaèdre. Quatre des huit faces de ce polyèdre sont occupées par les entités $\{\text{Th}_3\text{As}_2\text{O}_n\}$, dont le barycentre est disposé aux sommets d'un tétraèdre (Figure III. 25).

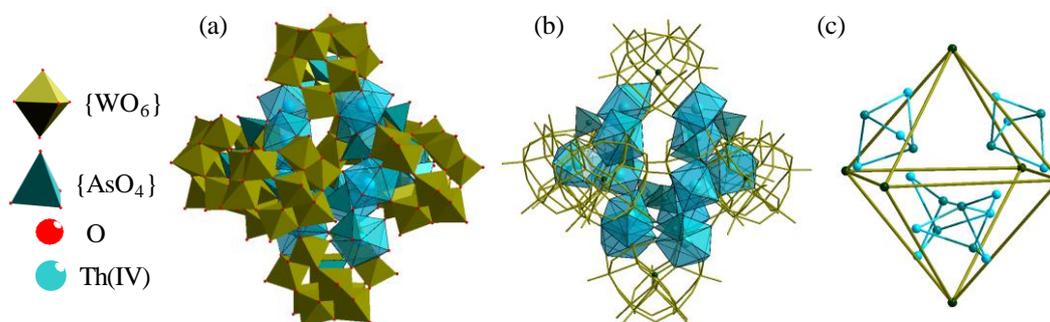


Figure III. 25 : Représentation (a) polyédrique, (b) polyédrique et bâton-polyèdre et (c) schématique du composé (10).

Les six unités polyanioniques $[\alpha\text{-As}^{\text{V}}\text{W}_{10}\text{O}_{38}]^{11-}$ observées au sein de ce composé sont di-vacantes et proviennent d'un réarrangement atomique du précurseur trivacant $[\text{B-}\alpha\text{-As}^{\text{V}}\text{W}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ initialement utilisé au cours de la synthèse. Cette modification importante de l'entité polyanionique, tant du point de vue de la nucléarité que du caractère isomérique, peut s'expliquer certainement par le domaine de pH utilisé lors de la synthèse. Le précurseur polyanionique $[\text{B-}\alpha\text{-As}^{\text{V}}\text{W}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ obtenu à $\text{pH} = 8$, est utilisé pour la synthèse du composé (10) dans une solution aqueuse à $\text{pH} = 4,75$ (tampon acétate). Au sein de la chimie des polyoxométallates, une telle acidification entraîne généralement un mécanisme de condensation.

Dans le cas présent, ce processus coïncide également avec une décomposition partielle du précurseur trivacant et à sa réorganisation, autour de l'unité tétraédrique $\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4$, en une espèce plus stable dans ces conditions et condensée à 10 atomes de tungstène autour du cation $\text{As}(\text{V})$ central.

A titre de comparaison, des travaux antérieurs menés par Proust *et al.* en 2006,¹⁴ ont montré qu'un fragile équilibre existe entre les entités $[\text{A-}\alpha\text{-As}^{\text{V}}\text{W}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ et $[\alpha\text{-As}^{\text{V}}\text{W}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ et qu'en solution aqueuse à un pH voisin de 5, un réarrangement structural est possible.¹⁵ En considérant la valeur du pH de 4,75 de la synthèse (= pKa ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$)), il apparaît probable que la conversion d'une entité $[\text{As}^{\text{V}}\text{W}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ en $[\text{As}^{\text{V}}\text{W}_{10}\text{O}_{38}]^{11-}$ observée dans le composé (**10**) puisse se réaliser (Figure III. 26).

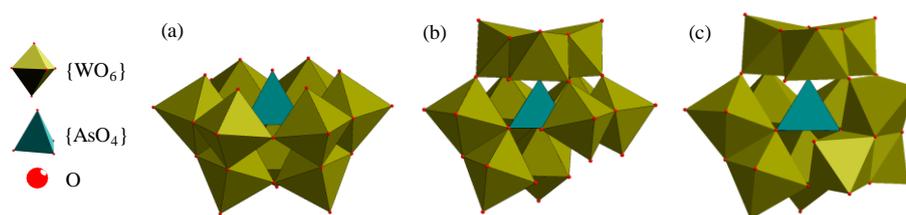


Figure III. 26 : Représentation polyédrique de (a) $[\text{B-}\alpha\text{-As}^{\text{V}}\text{W}_9\text{O}_{34}]^{9-}$, de (b) $[\alpha\text{-As}^{\text{V}}\text{W}_{10}\text{O}_{38}]^{11-}$ et de $[\beta\text{-AsW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$.

Les douze atomes de thorium(IV) de l'entité moléculaire sont répartis au sein de quatre motifs $\{\text{Th}_3\text{As}_2\text{O}_n\}$ (avec $n = 25$ ou 26) (Figure III. 27).

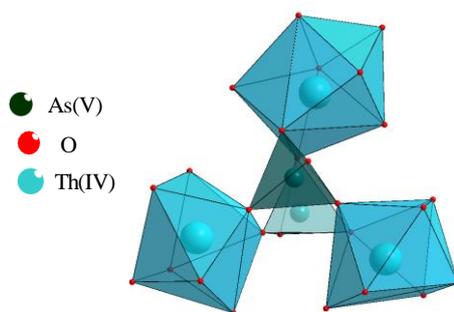


Figure III. 27 : Représentation polyédrique d'un motif $\{\text{Th}_3\text{As}_2\text{O}_n\}$ (avec $n = 25$ ou 26).

Ces quatre fragments sont constitués de trois atomes de thorium interagissant deux à deux par l'intermédiaire de deux unités tétraédriques $\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4$. Trois de ces motifs offrent une configuration similaire (Figure III. 28).

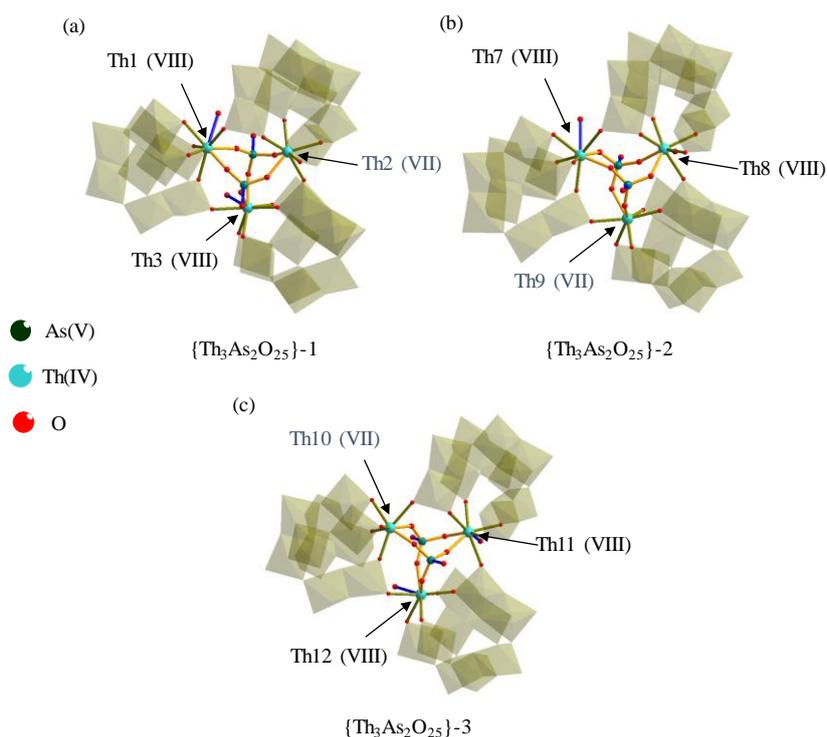


Figure III. 28 : Représentation bâton-polyèdre des motifs (a) $\{\text{Th}_3\text{As}_2\text{O}_n\}$ -1, (b) $\{\text{Th}_3\text{As}_2\text{O}_n\}$ -3 et (c) $\{\text{Th}_3\text{As}_2\text{O}_n\}$ -4. Les traits verts représentent les liaisons Th- O_{POM} , les traits jaunes les liaisons Th- O_{As} et les traits bleus les liaisons Th- $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ et As- $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$. Les chiffres romains entre parenthèses représentent les nombres de coordination des atomes de thorium.

Les fragments notés $\{\text{Th}_3\text{As}_2\text{O}_{25}\}$ -1, $\{\text{Th}_3\text{As}_2\text{O}_{25}\}$ -2 et $\{\text{Th}_3\text{As}_2\text{O}_{25}\}$ -3 possèdent chacun un atome de thorium(IV) en coordination VII (Th2, Th9 et Th10) adoptant une configuration de prisme mono-capé. Ces atomes sont liés aux entités polyanioniques par cinq atomes d'oxygène ($d_{\text{Th-O}_{\text{POM}}}$ comprises entre 2,298(15) Å et 2,493(12) Å) et aux unités $\{\text{AsO}_4\}$ par deux atomes d'oxygène ($d_{\text{Th-O}}$ comprises entre 2,3134(14) Å et 2,37(2) Å).

Les deux autres atomes de thorium(IV) des fragments $\{\text{Th}_3\text{As}_2\text{O}_{25}\}$ -1, $\{\text{Th}_3\text{As}_2\text{O}_{25}\}$ -2 et $\{\text{Th}_3\text{As}_2\text{O}_{25}\}$ -3 sont en coordination VIII et adoptent une géométrie classique d'antiprisme à base carrée. Ils sont liés aux entités polyanioniques $[\alpha\text{-As}^{\text{V}}\text{W}_{10}\text{O}_{38}]^{11-}$ via cinq atomes d'oxygène (avec des distances comprises entre 2,319(15) Å et 2,53(2) Å) et sont en interaction avec les unités $\{\text{AsO}_4\}$ par l'intermédiaire de deux atomes d'oxygène pontant (avec des distances comprises entre 2,27(3) Å et 2,43(2) Å). Leurs sphères de coordination sont complétées par une molécule d'eau ($d_{\text{Th-O}_{\text{H}_2\text{O}}}$ comprises entre 2,65(2) Å et 2,70(2) Å).

Le dernier motif $\{\text{Th}_3\text{As}_2\text{O}_{26}\}$ se distingue par la géométrie archimédienne de type antiprisme à base carrée, adoptée par les trois atomes de thorium(IV) avec une coordination de VIII (Figure III. 29). Chaque atome de thorium(IV) est lié aux entités polyanioniques $[\text{A-}\alpha\text{-As}^{\text{V}}\text{W}_{10}\text{O}_{38}]^{11-}$ par cinq atomes d'oxygène pontant ($d_{\text{Th-O}_{\text{POM}}}$ comprises entre 2,31(2) Å et 2,45(2) Å) et aux unités AsO_4 via deux atomes d'oxygène ($d_{\text{Th-O}}$ comprises entre 2,29(3) Å et 2,37(2) Å). Une molécule d'eau vient compléter la sphère de coordination de ces atomes de thorium(IV) ($d_{\text{Th-O}_{\text{H}_2\text{O}}}$ comprises entre 2,69(3) Å et 2,77(3) Å).

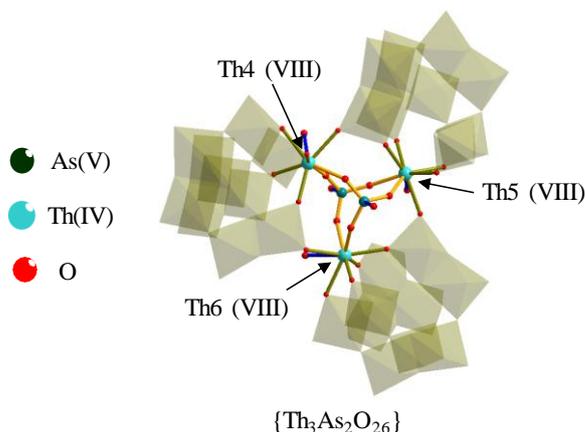


Figure III. 29 : Représentation bâton-polyèdre du motif $\{\text{Th}_3\text{As}_2\text{O}_{26}\}$. Les traits verts représentent les liaisons $\text{Th}-\text{O}_{\text{POM}}$, les traits jaunes les liaisons $\text{Th}-\text{O}_{\text{As}}$ et les traits bleus les liaisons $\text{Th}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ et $\text{As}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$. Les chiffres romains entre parenthèses représentent les nombres de coordination des atomes de thorium.

Il est surprenant qu'une molécule aussi symétrique cristallise dans un groupe d'espace $P\bar{1}$. En examinant la différence entre les trois groupements $\{\text{Th}_3\text{As}_2\text{O}_{25}\}$ et le quatrième groupement $\{\text{Th}_3\text{As}_2\text{O}_{26}\}$, on peut supposer que la molécule d'eau supplémentaire de ce dernier vient briser la symétrie du composé, empêchant sa cristallisation dans un groupe d'espace de symétrie plus élevée.

La présence des fragments $\{\text{Th}_3\text{As}_2\text{O}_n\}$ (avec $n = 25$ ou 26) du composé **(10)**, contenant des groupements tétraédriques $\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4$ vient appuyer la décomposition partielle du précurseur arsénitungstique. A notre connaissance, le composé **(10)** est le premier polyoxométallate présentant une association de cations Th(IV) et As(V) au sein d'un même composé moléculaire. La présence de 12 atomes de thorium au sein du polyanion en fait également le système moléculaire incorporant le plus grand nombre d'atomes de thorium décrit dans la littérature à ce jour.

Cette molécule présente un système « hôte-invité » qui peut être décrit en considérant que la partie polyanionique du composé **(10)** (c'est-à-dire les unités $\{\text{AsW}_{10}\text{O}_{38}\}$) et les fragments $\{\text{Th}_3\text{As}_2\text{O}_n\}$ (avec $n = 25$ ou 26) forment une cavité « hôte » au sein de laquelle viennent se loger des cations potassium « invités » (Figure III. 30).

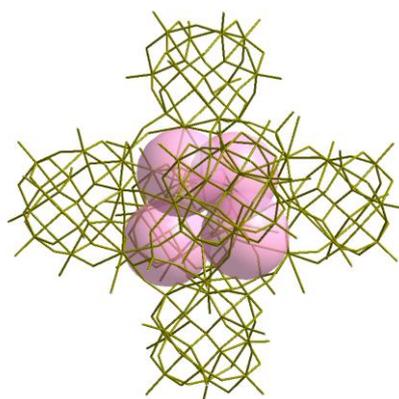


Figure III. 30 : Représentation bâton-polyèdre du composé **(10)**. Les sphères compactes roses représentent les atomes de potassium.

Ce cluster invité est constitué de quatre atomes de potassium bien localisés (Figure III. 31). Trois d'entre eux (K1, K3 et K4) possèdent une coordinance VII (avec des distances K-O comprises entre 2,679(2) Å et 3,223(2) Å). Le dernier atome de potassium K2 a une coordinance IX (avec des distances comprises entre 2,75(2) Å et 3,29(2) Å). Cet atome de potassium K2 est également en interaction avec les trois autres centres potassium, alors que les atomes K1, K3 et K4 n'interagissent pas les uns avec les autres.

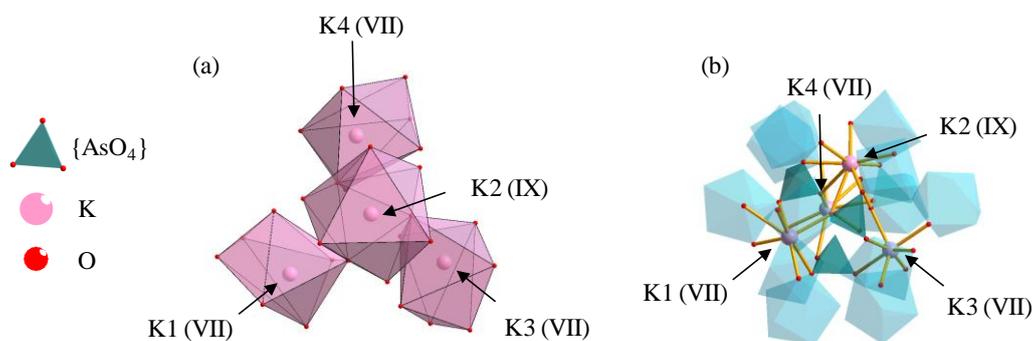


Figure III. 31 : Représentation (a) polyédrique et (b) bâton-polyèdre du cluster central de K. Les chiffres romains entre parenthèses représentent le nombre de coordination.

Sur la base des observations structurales, ce cluster de potassium pourrait jouer le rôle de matrice pour la stabilisation de l'espèce polyanionique hautement condensée.

Dans la chimie des polyoxométallates il est classiquement observé que la cohésion des architectures moléculaires soit assurée par l'intercalation de cations alcalins. Dans le cas du composé **(10)**, le réseau cristallin est maintenu par la présence de cations potassium supplémentaires (Figure III. 32). Les cations K5, K6 et K7 sont présents à taux plein tandis que le cation K8 est présent à taux partiel (0,50). Ces 3,5 cations lient ensemble les fragments polyanioniques *via* des ponts oxygène (avec des distances K-O comprises entre 2,66(2) Å et 3,42(2) Å) selon la direction [001] pour générer un assemblage de chaînes infinies alternant les cations potassium avec les espèces polyanioniques.

Au sein de ces chaînes, on observe une séquence A-B-A-B des cations potassium interagissant avec les molécules polyanioniques, ayant lieu entre deux paires K5-K6 et deux paires K7-K8. Dans les deux autres directions [100] et [010], les chaînes susmentionnées n'interagissent qu'avec des cations sodium (certains d'entre eux ayant des taux d'occupation partiels) avec des distances très variables en raison de ces taux d'occupation et de désordres avec les molécules d'eau présentes dans le réseau.

La résolution structurale a permis d'attribuer 53 molécules d'eau visibles à la périphérie des motifs moléculaires du composé **(10)**.

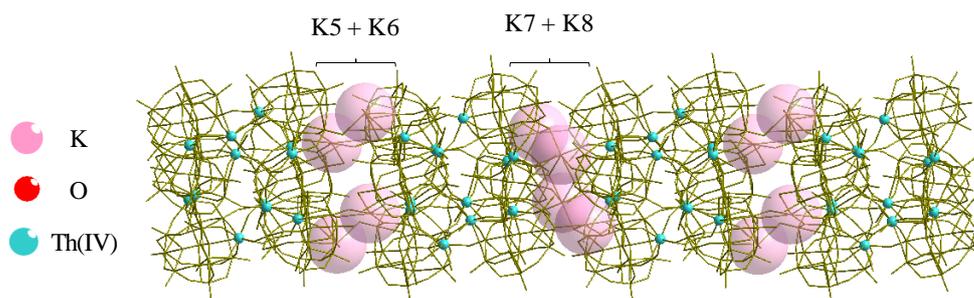


Figure III. 32 : Représentation bâton-polyèdre de l'agencement tridimensionnel du composé (10) selon de la direction [001].

L'analyse structurale par diffraction des rayons X a ainsi permis d'établir une formule générale du type :

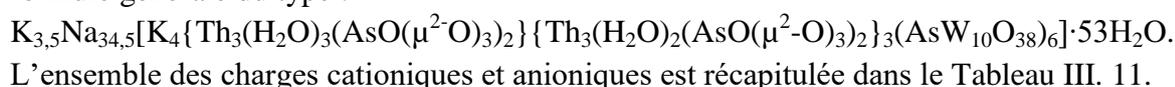


Tableau III. 11 : Bilan des charges du composé (10) d'après l'analyse par diffraction des rayons X.

Formule (DRX) :			
K_{3,5}Na_{34,5}[K₄{Th₃(H₂O)₃(AsO(μ²-O)₃)₂}{Th₃(H₂O)₂(AsO(μ²-O)₃)₂}_3(As^VW₁₀O₃₈)₆].53H₂O			
Charges positives		Charges négatives	
Nombre	Cations	Nombre	Anions
7,5	K ⁺	6	As ^V W ₁₀ O ₃₈ ¹¹⁻
34,5	Na ⁺	24	O ²⁻
12	Th ⁴⁺		
8	AsO ²⁺		
Σ = 106		Σ = 114	
Différence : déficit de 8 charges positives			

Nous constatons un déficit de 8 charges positives manquantes afin d'obtenir la neutralité du système cristallin. Elles ont été attribuées arbitrairement à des cations Na⁺, qui n'ont pas pu être localisés dans le réseau cristallin du composé. Cela n'est pas surprenant compte tenu de leur très faible densité électronique combiné à un possible désordre avec les molécules d'eau du réseau.

III.3.4. Analyse élémentaire

Afin de confirmer et compléter la composition chimique du composé (10), des cristaux ont été dissous dans une solution aqueuse de HNO₃ (2%) et analysés par spectrométrie d'émission optique couplée à un plasma induit (ICP-OES). Des analyses par spectroscopie des rayons X à dispersions d'énergie (MEB-EDS) sur les cristaux des quatre composés ont également été effectuées. Ces caractérisations ont permis de déterminer les quantités molaires des cations Na, K, As, W et Th. Ces valeurs ont été comparées à la formule déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal (Tableau III. 12).

Tableau III. 12 : Composition molaire Na, K, As, Th et W mesurée par ICP-OES et EDS pour le composé (10).

Quantité molaire	Na	K	As	W	Th
DRX : K _{7,5} Na _{34,5} Th ₁₂ As ₆ W ₅₄	34,5	7,5	6	54	12
ICP-OES	44,5	7,9	6,2	56,2	12,3
EDS	42,4	8,1	7,0	55,2	11,4

On mesure une quantité plus importante de cations alcalins (surtout pour Na) comparée à celle observée par l'analyse DRX. Cela n'est pas surprenant dans le sens où huit cations Na⁺ sont manquants dans l'analyse DRX afin d'équilibrer la charge du polyanion. Les résultats ICP convergent donc vers un nombre de sodium de 42,5 par polyanion, valeur cible, proche de celle mesurée (44,5). Les atomes de potassium seraient tous révélés par l'analyse DRX, avec des quantités molaires très similaires (DRX : 7,5 ; ICP : 7,9).

Dans ces conditions, la formulation suivante du composé (10) peut-être proposée :
K_{3,5}Na_{42,5}[K₄{Th₃(H₂O)₃(AsO(μ²-O)₃)₂}{Th₃(H₂O)₂(AsO(μ²-O)₃)₂}₃(As^VW₁₀O₃₈)₆].53H₂O

III.3.5. Étude de spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge du composé (10) a été comparé avec celui du précurseur polyanionique [B-α-AsW₉O₃₄]⁹⁻ afin de mettre en évidence les modifications importantes subies par le polyanion après réaction avec le thorium(IV) (Figure III. 33).

Le spectre du composé (10) est modifié par la complexation avec le thorium(IV). En effet, le précurseur polyanionique trivacant [As^VW₉O₃₄]⁹⁻ se réarrange au cours de la synthèse pour générer le polyanion di-vacant [As^VW₁₀O₃₈]¹¹⁻.

Cette modification implique des différences notables pour les valeurs des vibrations As-O et W-O par rapport au précurseur.

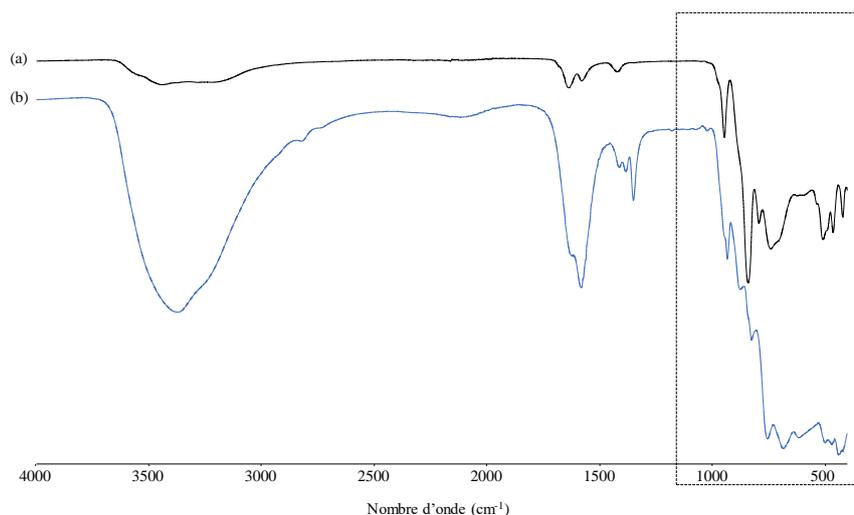


Figure III. 33 : Spectres infrarouge du polyanion $\text{Na}_8[\text{H-B-}\alpha\text{-AsW}_9\text{O}_{34}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (a) et du composé **(10)** (b) entre 4000 et 400 cm^{-1} . La zone encadrée correspond à l'empreinte du polyoxométallate.

Pour le spectre du précurseur $[\text{As}^{\text{V}}\text{W}_9\text{O}_{34}]^{9-}$, la vibration As-O située à 880 cm^{-1} se recouvre avec celle de la vibration W-Ob-W à 840 cm^{-1} , alors qu'elle apparaît bien définie à 878 cm^{-1} dans le composé **(10)** (Figure III. 34). La vibration W=Od située à 946 cm^{-1} sur le spectre du précurseur $[\text{As}^{\text{V}}\text{W}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ apparaît doublée et se scinde en deux bandes de vibration à 947 cm^{-1} et 932 cm^{-1} pour le composé **(10)**. Enfin, les bandes de vibration W-Ob-W et W-Oc-W localisées respectivement à 840 cm^{-1} , 792 cm^{-1} et 741 cm^{-1} , 700 cm^{-1} dans le précurseur $[\text{As}^{\text{V}}\text{W}_9\text{O}_{34}]^{9-}$, sont décalées respectivement à 814 cm^{-1} , 825 cm^{-1} et 755 cm^{-1} , 685 cm^{-1} dans le composé **(10)**, confirmant la différence entre ces deux espèces polyanioniques.

Notons la présence d'un pic à 1416 cm^{-1} pouvant rendre compte de la présence d'acétate de sodium résiduel, non visible par diffraction des rayons X. Cette impureté provient certainement de la solution de synthèse des cristaux, qui n'ont pas été rincés avant analyse afin de ne pas perdre la faible quantité de matière disponible.

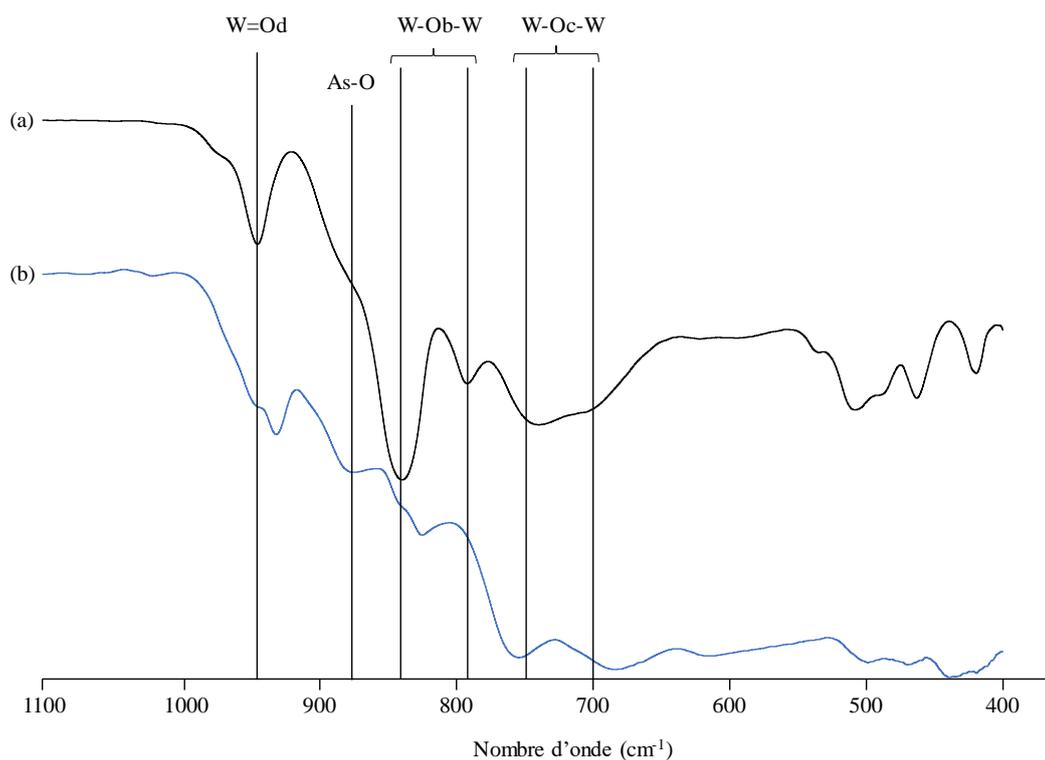


Figure III. 34 : Spectres infrarouge du polyanion $\text{Na}_8[\text{H-B-}\alpha\text{-AsW}_9\text{O}_{34}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (a) et du composé (10) (b) entre 1100 et 400 cm^{-1} .

On note la présence d'un pic à 1416 cm^{-1} , caractéristique d'une vibration C–H, pouvant rendre compte de la présence d'acétate de sodium résiduel, non visible par diffraction des rayons X. Cette impureté provient certainement de la solution de synthèse des cristaux, qui n'ont pas été rincés avant analyse afin de ne pas perdre la faible quantité de matière disponible pour les analyses.

III.3.6. Comportement thermique

Une analyse thermogravimétrique a été effectuée sur le composé **(10)** afin de déterminer sa teneur en eau (Figure III. 35). Le nombre de molécules d'eau a été évalué en se basant sur l'observation du premier palier de perte de masse, à savoir à 200 °C. Cette valeur expérimentale (Exp._(ATG)) a été comparée avec celle « théorique » (Théor._(DRX)) déterminée par la composition moléculaire de **(10)** obtenue par la diffraction des rayons X sur monocristal.

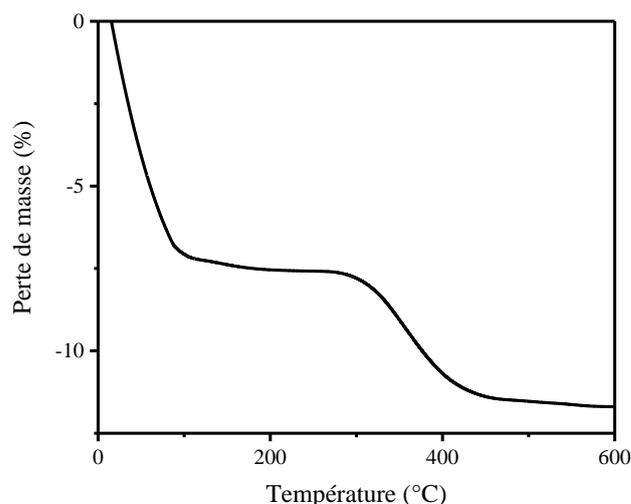


Figure III. 35 : Analyse thermogravimétrique (5 °C/min sous air) du composé **(10)**.

La masse molaire du composé **(10)** $\text{K}_{3,5}\text{Na}_{42,5}[\text{K}_4\{\text{Th}_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{AsO}(\mu^2\text{-O})_3)_2\}\{\text{Th}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{AsO}(\mu^2\text{-O})_3)_2\}_3(\text{As}^{\text{V}}\text{W}_{10}\text{O}_{38})_6]$ est d'environ $18400 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour sa forme anhydre. Le palier de température situé à 200 °C indique que le composé **(10)** a perdu 7,5% de sa masse. La masse molaire précédemment considérée de $18400 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ correspond à 92,5% (100% - 7,5%) de la masse totale de l'échantillon. La masse molaire hydratée du composé **(10)** est égale à $19891 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. La masse molaire hydratée de 7,5% du composé **(10)** correspond alors à $1491 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, soit 83 molécule d'eau (Exp._(ATG) : 7,5%, Théor._(DRX) : 4,8%).

La seconde perte de masse entre 300 et 400°C correspond à la présence de ligands acétates (impuretés observées en spectroscopie infrarouge) qui co-cristallise en petite quantité avec le composé **(10)**.

III.3.7. Analyse par diffusion des rayons X aux petits angles

La diffusion des rayons X aux petits angles a été mesurée afin d'évaluer la stabilité du composé **(10)** en solution aqueuse. Des cristaux du composé **(10)** ont été dissous dans l'eau à une concentration de 2×10^{-7} mol.L⁻¹ ; la solution aqueuse résultante a été placée dans un capillaire de 1,5 mm. La contribution du signal de diffusion du capillaire et du solvant a été soustraite en utilisant une référence contenant uniquement le solvant.

L'expérience SAXS montre une différence importante entre la courbe de diffusion expérimentale et celle générée à partir du modèle structural obtenu par diffraction des rayons X sur monocristal (Figure III. 36). Elle indique que les paramètres géométriques du composé **(10)** ne sont pas maintenus en solution, et suppose ainsi une dégradation de l'entité moléculaire.

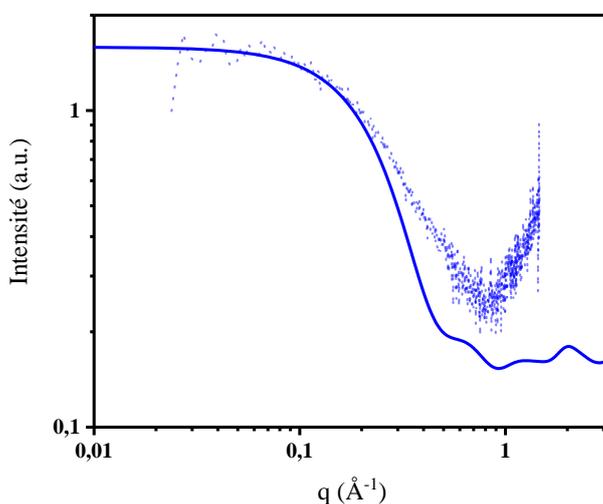


Figure III. 36 : Courbes de diffusion expérimentale (pointillé) et simulée (trait pleins) des rayons X aux petits angles du composé **(10)**.

L'hypothèse d'un réarrangement structural a été envisagée. Plusieurs structures issues de la littérature, dont certaines ont été synthétisés dans notre laboratoire, qui implique l'unité polyanionique {SiW₉O₃₃} ou {AsW₉O₃₃}, et insérant des actinides(IV) avec différents rapports POM/An ont été testées. Certains de ces modèles structuraux sont répertoriés avec l'uranium(IV), que nous avons substitué avec le thorium pour notre analyse. Nous avons considéré les espèces [Th₃(μ³-O)(μ²-OH)₃(SiW₉O₃₄)₂]¹³⁻ (POM/Th = 2/3)¹⁶, Na₁₅[(AsW₉O₃₃)₃-(U^{IV}(U^{VI}O)₃(μ³-OH)₄(μ³-O)₄)]·32H₂O (POM/Th = 3/6)¹⁷ et Na₂₄[(AsW₉O₃₃)₄-(U^{IV})₆(μ-OH)₄(μ³-O)₄].42H₂O (POM/Th = 4/6)¹⁷ (Figure III. 37). Ces différents modèles génèrent des courbes de diffusion très différentes de celles observées et ne peuvent donc, pas être pris en compte pour notre expérience.

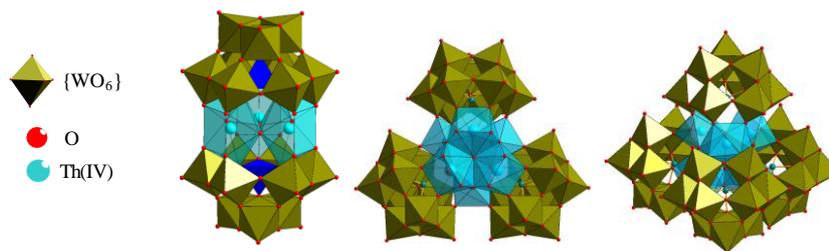


Figure III. 37 : Représentation polyédrique de diverses structures existantes simulées pour déterminer la corrélation des données expérimentales au SAXS.

Un autre motif polyanionique avec une sous-unité mononucléaire de thorium (en coordination VIII), présent dans l'espèce $[\text{Th}(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})]^{10-}$, qui a été isolé au cours de cette thèse (mais non décrite dans le présent ouvrage) a ensuite été considéré (Figure III. 38).

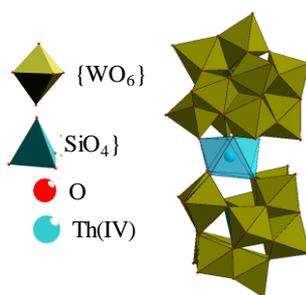


Figure III. 38 : Représentation polyédrique du modèle structural $\{\text{Th}(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})\}$ utilisé pour la simulation de la courbe de diffusion des rayons X.

Pour notre analyse, nous avons remplacé le silicium central par l'arsenic. Le modèle structural résultant a été confronté pour l'analyse des courbes de diffusion expérimentales et calculées, qui sont alors très similaires (Figure III. 39). Cette observation nous permet de suggérer l'existence de motif de type « sandwich » incorporant une unité mononucléaire de thorium(IV) en présence de la sous-unité mono-vacante $\{\text{XW}_{11}\text{O}_{39}\}$.

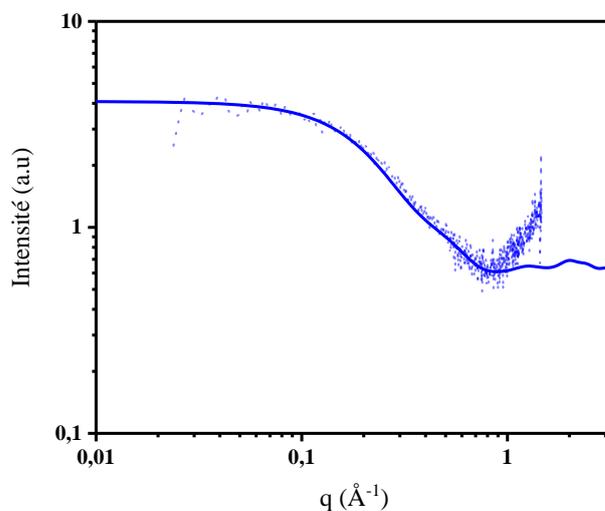


Figure III. 39 : Courbes de diffusion expérimentale (pointillé) et simulée (trait pleins) des rayons X aux petits angles du composé (10).

Ainsi, dans ces conditions de mesure, l'entité moléculaire $K_{3,5}Na_{42,5}[K_4\{Th_3(H_2O)_3(AsO(\mu^2-O)_3)_2\}\{Th_3(H_2O)_2(AsO(\mu^2-O)_3)_2\}_3(As^V W_{10}O_{38})_6]$ n'est pas stable en solution et se réarrange au cours du temps, entraînant la formation d'une autre espèce, qui impliquerait la présence de la sous-unité mono-vacante en $\{XW_{11}O_{39}\}$, au lieu de la forme di-vacante $\{XW_{10}O_{38}\}$, attendue par l'analyse DRX.

Comme discuté dans la partie III.3.3, un équilibre chimique existe entre les entités $[AsW_9O_{34}]^{9-}$, $[AsW_{10}O_{38}]^{11-}$ et $[AsW_{11}O_{39}]^{7-}$, à un pH voisin de 5. Nous observons ainsi la transformation du précurseur de départ $\{AsW_9O_{34}\}$ vers l'unité $\{AsW_{10}O_{38}\}$ (présente dans le composé **(10)**), qui se réarrangerait ensuite pour générer l'espèce de type $\{AsW_{11}O_{39}\}$ lors du processus de re-dissolution pour la mesure SAXS.

III.3.8. Bilan de l'étude de la complexation du thorium(IV) par le polyanion trivacant $Na_8[H-B-\alpha-As^V W_9O_{34}] \cdot 11H_2O$

Le polyoxométallate trivacant $[H-B-\alpha-As^V W_9O_{34}]^{8-}$ a été utilisé avec succès afin d'effectuer la complexation du thorium(IV) pour former le composé **(10)** de formule $K_{3,5}Na_{34,5}[K_4\{Th_3(H_2O)_3(AsO(\mu^2-O)_3)_2\}\{Th_3(H_2O)_2(AsO(\mu^2-O)_3)_2\}_3(As^V W_{10}O_{38})_6] \cdot 83H_2O$. Cette molécule inattendue est constituée d'unités di-vacantes $\{As^V W_{10}O_{38}\}$ connectées à douze atomes de Th(IV).

Les briques $\{As^V W_{10}O_{38}\}$ sont issues de la décomposition partielle du précurseur $[B-\alpha-As^V W_9O_{34}]^{9-}$ due au pH de synthèse utilisé (pH = 4), plus acide que celui de la synthèse du réactif polyanionique (pH = 8,4).

A notre connaissance, la littérature ne présente aucun système polyanionique moléculaire qui comporte autant de cation thorium que le composé **(10)**.

Néanmoins, les analyses effectuées par diffusion des rayons X ont montré que le système d'étude n'est pas stable en solution. Une décomposition et un réarrangement de l'entité moléculaire semble être observés, entraînant probablement la formation d'une espèce monomérique de type « sandwich » engageant la sous unité mono-vacante $\{As^V W_{11}O_{39}\}$. Les travaux de Proust *et al.* avaient déjà mis en avant l'existence de tels processus de transformation des unités suivant la séquence $\{AsW_9O_{34}\} \rightarrow \{AsW_{11}O_{39}\}$.¹⁴ L'unité $\{As^V W_{10}O_{38}\}$ isolée dans le composé **(10)** est probablement issue d'un phénomène similaire. L'instabilité de cette molécule en solution, en fait un candidat difficilement maîtrisable pour une utilisation comme complexant d'éléments tétravalents.

Ces résultats inattendus concernant la complexation du thorium(IV) par le polyanion trivacant $[H-B-\alpha-As^V W_9O_{34}]^{8-}$, nous ont incités à poursuivre nos études par la complexation de l'uranium(IV). Malheureusement, malgré de nombreuses tentatives expérimentales (pH, concentration, stoechiométrie, ...), aucun composé cristallisé n'a pu être isolé à ce jour.

Cependant, avec l'uranium hexavalent $[UO_2]^{2+}$, Mohadeszadeh a rapporté en 2011, la synthèse d'un nouveau composé, le polyanion $[(NH_4)_{12}(UO_2(H_2O))_6(UO_2(\mu^2-H_2O))_6(\alpha-As^V W_9O_{34})_6]^{18-}$.¹⁸ Le mode de préparation de cette molécule est atypique, mais dérive tout de même de l'utilisation d'un arsenicotungstate.

Le système de Mohadeszadeh est obtenu à partir de la décomposition de [Na₂{(UO₂)₂(As^VW₉O₃₄)₂}]¹²⁻, précédemment isolé par Pope¹⁹, en présence du sel de cérium(IV), (NH₄)₄Ce(SO₄)₄·2H₂O, à pH 3,5.

Bien qu'une description structurale soit proposée dans l'article, il ne nous a pas été possible de retrouver le fichier CIF pour une analyse minutieuse. Ce composé est construit à partir de l'agencement de six motifs {As^VW₉O₃₄} situé aux sommets d'un octaèdre et complexe un total de douze cations uranyle. L'originalité de ce motif polyanionique ainsi qu'une certaine ressemblance avec le composé **(10)** (disposition des briques polyanioniques au sommet d'un octaèdre) nous a incité à poursuivre nos recherches afin d'obtenir un composé analogue mais par une voie de synthèse « classique » et maîtrisée sans ajout de sulfate de cérium, en partant du polyanion trivacant {PW₉O₃₄}.

III.4. Étude de la complexation d'uranyle par le polyanion trivacant Na₉[A-α-PW₉O₃₄]·7H₂O

La littérature a déjà fait mention de travaux ultérieurs concernant la complexation de l'uranium(IV) et uranium(VI) avec le polyanion Na₉[A-α-PW₉O₃₄]·7H₂O.^{20,21} Il a ainsi été rapporté la formation d'une structure « sandwich » incorporant deux ions uranyles, qui permettait éventuellement d'ouvrir la voie à la formation d'assemblages plus complexes, comme celui décrit par Mohadeszadeh (Figure III. 40).

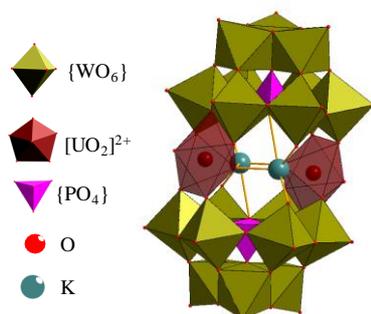


Figure III. 40 : Représentation polyédrique du composé Na₁₂[(UO)₃(H₂O)₆(PW₉O₃₄)₂]·21H₂O²⁰

III.4.1. Description structurale du précurseur Na₉[A-α-PW₉O₃₄]·7H₂O

Le polyanion précurseur trivacant Na₉[A-α-PW₉O₃₄]·7H₂O est formé en solution aqueuse à un pH voisin de 9 (Figure III. 41).²² Il résulte de la réaction suivante :

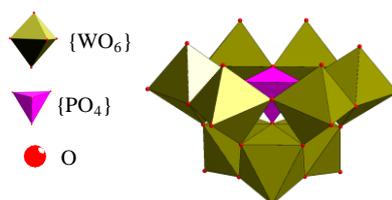


Figure III. 41 : Représentation polyédrique du précurseur anionique Na₉[A-α-PW₉O₃₄]⁹⁻.

Ce polyanion très fortement nucléophile se caractérise par une lacune provenant du départ de trois centres métalliques de tungstène. Il se différencie néanmoins du polyanion $\{\text{B-}\alpha\text{-As}^{\text{V}}\text{W}_9\text{O}_{34}\}$ (utilisé dans la partie III.3) par l'isomérisation A concernant l'orientation du tétraèdre central PO_4 , pour lequel tous les atomes d'oxygène sont pontants avec les atomes de tungstène. Il offre donc une lacune avec six atomes d'oxygène « libres », susceptibles de se lier avec des hétéro-cations.

III.4.2. Synthèses et formations

Le protocole de synthèse détaillé du polyanion précurseur $\text{Na}_9[\text{A-}\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ est décrit en Annexe 3. L'étude de la complexation d'uranyle à une solution aqueuse contenant le polyanion $\text{Na}_9[\text{A-}\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a permis d'identifier un nouveau composé cristallisé, $\text{Na}_{11}\text{K}_{19}[\text{K}_6\text{C}\{(\text{UO}_2)_3(\mu^2\text{-OH})_3\}_2\{\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})\}_6(\text{P}^{\text{V}}\text{W}_9\text{O}_{34})_6] \cdot 91\text{H}_2\text{O}$ (**11**).

III.4.3. Protocole de synthèse du composé (11)

$\text{Na}_9[\text{A-}\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,25 g, $1,04 \times 10^{-4}$ mol) et $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (0,104 g, $2,07 \times 10^{-4}$ mol) sont dissous dans 5 mL d'une solution de KCl (0,05 mol.L⁻¹). Le pH de la solution est relevé à l'aide d'un pH-mètre et égal à 3,5. Le mélange est ensuite chauffé à 70 °C pendant 30 min sous agitation magnétique dans un pilulier fermé. La solution se trouble en jaune. Elle est finalement laissée refroidir à température ambiante avant d'être filtrée par centrifugation dès refroidissement afin de se débarrasser du précipité et ainsi éviter la formation de cristaux dans celui-ci. Les premiers cristaux jaunes avec une forme caractéristique de parallélépipède d'environ 300 μm de longueur (Figure III. 42), apparaissent après quelques heures ($m = 50,3$ mg, $\eta = 14,8$ % massique basé sur le PW_9O_{34}).

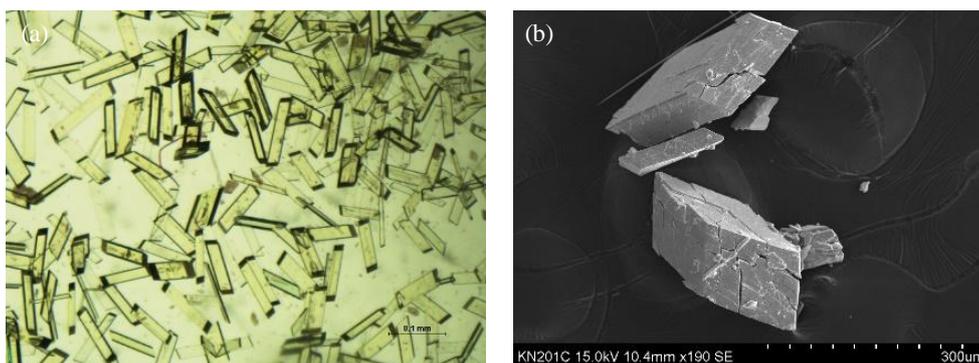


Figure III. 42 : Photographie à la loupe binoculaire (a) et au MEB (b) du composé (**11**).

III.4.4. Description structurale

L'obtention de monocristaux du composé (**11**) a permis sa caractérisation par diffraction des rayons X.

III.4.4.1. Description structurale du composé (11)

Le composé $\text{Na}_{11}\text{K}_{19}[\text{K}_6\text{C}\{(\text{UO}_2)_3(\mu^2\text{-OH})_3\}_2\{\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})\}_6(\text{PW}_9\text{O}_{34})_6]$ (11) cristallise dans une maille triclinique avec le groupe d'espace $P\bar{1}$ ($a = 20,0109(10)$ Å, $b = 20,9297(8)$ Å, $c = 21,1667(10)$ Å, $\alpha = 104,7166(17)^\circ$, $\beta = 112,7398(20)^\circ$, $\gamma = 92,4098(20)^\circ$, $V = 7809,73(57)$ Å³). L'unité asymétrique est composée de trois unités $[\text{A-}\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ et de six groupements uranyle. Le système moléculaire complet peut être obtenu par application d'un centre d'inversion situé au centre de la molécule. L'entité inorganique moléculaire est alors constituée de six sous-unités $[\text{A-}\alpha\text{-P}^{\text{V}}\text{W}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ liées entre elles par douze groupes uranyle $[\text{UO}_2]^{2+}$ (Figure III. 43).

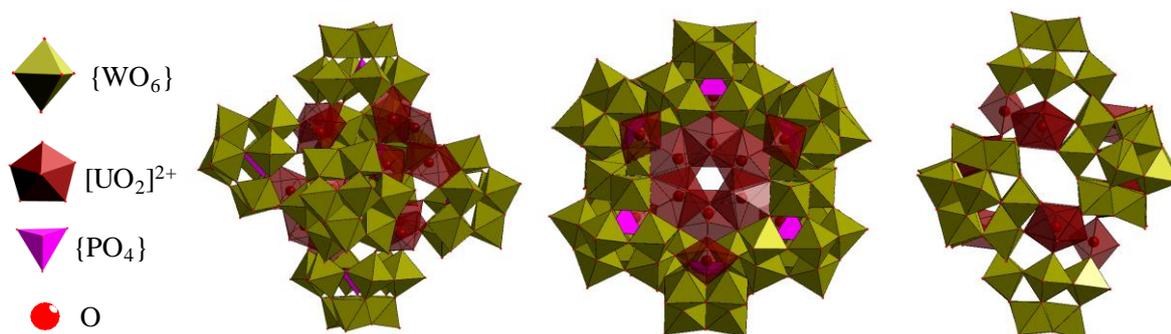


Figure III. 43 : Représentation polyédrique du composé (11).

Le composé (11) peut être décrit à partir de l'agencement des six sous-unités $[\text{A-}\alpha\text{-P}^{\text{V}}\text{W}_9\text{O}_{34}]^{9-}$, occupant les sommets d'un octaèdre. Les douze groupes uranyle se présentent sous la forme de deux trimères et de 6 monomères. Les deux trimères sont disposés sur deux faces opposées de l'octaèdre et chaque monomère vient occuper une des six faces restantes (Figure III. 44).

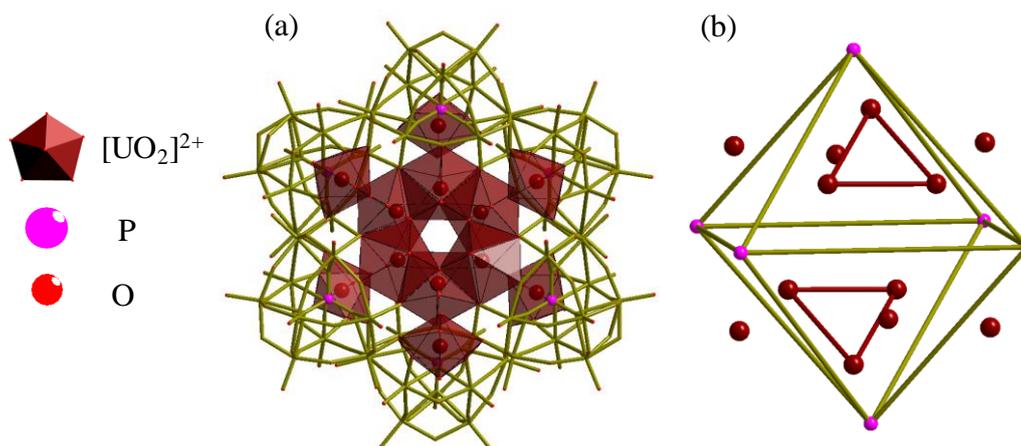


Figure III. 44 : Représentation (a) polyédrique et (b) schématique de l'agencement des motifs $[\text{UO}_2]^{2+}$ dans le composé (11).

Les cations uranium(VI) constitutifs de ces deux trimères d'uranyle sont en coordination VII et adoptent une géométrie classique de bipyramide à base pentagonale.

Ils sont en interaction avec les motifs polyanioniques $[\text{A-}\alpha\text{-P}^{\text{V}}\text{W}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ via des atomes d'oxygène pontant ($d_{\text{U(VI)-O}_{\text{POM}}}$ comprises entre 2,3209(1) Å et 2,5531(1) Å). Dans ces trimères, les centres uranyles sont liés deux à deux par des ponts μ^2 -hydroxo (avec des distances comprises entre 2,2932(1) Å et 2,3125(1) Å). Enfin, deux atomes d'oxygène « yle » en position axiale viennent compléter leurs sphères de coordination (avec des distances comprises entre 1,7726(1) Å et 1,7929(1) Å ; Figure III. 45).

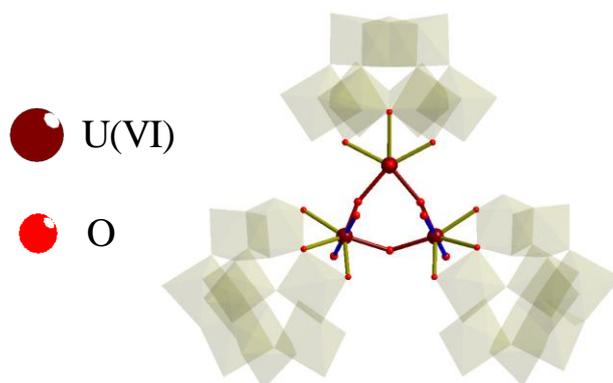


Figure III. 45 : Représentation polyédrique d'un des trimères du composé (II). Trait vert : liaisons U-O_{POM} , trait rouge : liaisons U-O_U et trait noir : liaisons U=O « yle ».

Les six autres cations uranyle apparaissent sous forme mononucléaire au sein de l'architecture polyanionique. Ils sont aussi présents en coordinance VII, avec une géométrie classique de type bipyramide à base pentagonale.

Ils sont liés aux entités polyanioniques $[\text{A-}\alpha\text{-P}^{\text{V}}\text{W}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ par quatre atomes d'oxygène ($d_{\text{U(VI)-O}_{\text{POM}}}$ comprises entre 2,3298(1) Å et 2,3610(1) Å). Leur sphère de coordination est complétée par deux atomes d'oxygène « yle » (avec des distances comprises entre 1,7493(1) Å et 1,7854(1) Å) et également par une molécule d'eau terminale ($d_{\text{U-OH}_2\text{O}}$ comprises entre 2,2685(1) Å et 2,4886(1) Å) (Figure III. 46).

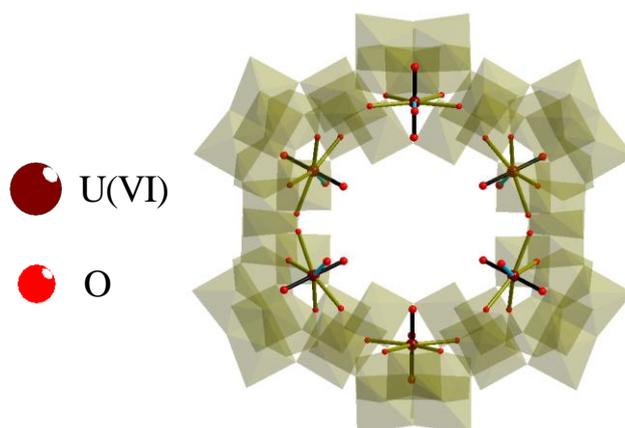


Figure III. 46 : Représentation polyédrique des six cations uranyle isolés. Trait verts : liaisons U-O_{POM} ; Traits noirs : liaisons « yle » et traits bleus clairs : liaisons $\text{U-O}_{\text{H}_2\text{O}}$.

Le centre de la molécule est occupé par douze cations potassium qui s'arrangent sous forme de deux cycles crénelés, constitués de six centres potassium chacun (Figure III. 47). Ces atomes de potassium sont désordonnés sur deux groupes de six positions avec un taux d'occupation 50%-50%. Il est remarquable de noter la présence de six atomes d'oxygène « yle » des trimères d'uranyle, qui lient deux atomes de potassium désordonnés entre eux ($d_{\text{K-O}} = 2,721(8) \text{ \AA}$ à $2,863(12) \text{ \AA}$) à un atome d'uranium appartenant à un trimère d'uranium ($d_{\text{U-O}} = 1,787(11) \text{ \AA}$ à $1,798(11) \text{ \AA}$).

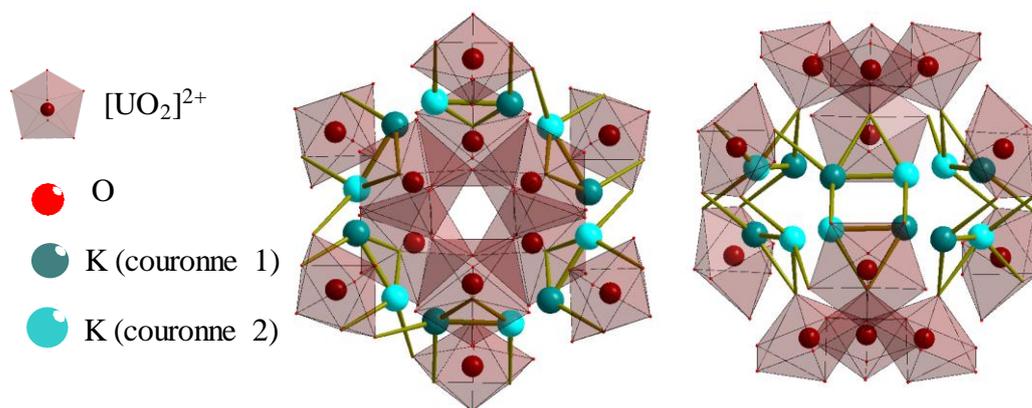


Figure III. 47 : Représentation polyédrique et bâton-polyèdre de l'agencement des potassiums en fonction de la couronne à laquelle ils appartiennent au sein du composé (II).

Onze cations Na^+ et dix-neuf K^+ ont également pu être localisés en périphérie des motifs polyanioniques (Figure III. 48). Ces cations contrebalancent la charge négative des entités anioniques et sont également responsables de la cohésion du matériau en maintenant les motifs entre eux sous forme d'un réseau 3D. En outre, ces cations partagent leur environnement avec 50 molécules d'eau qui ont pu être localisées.

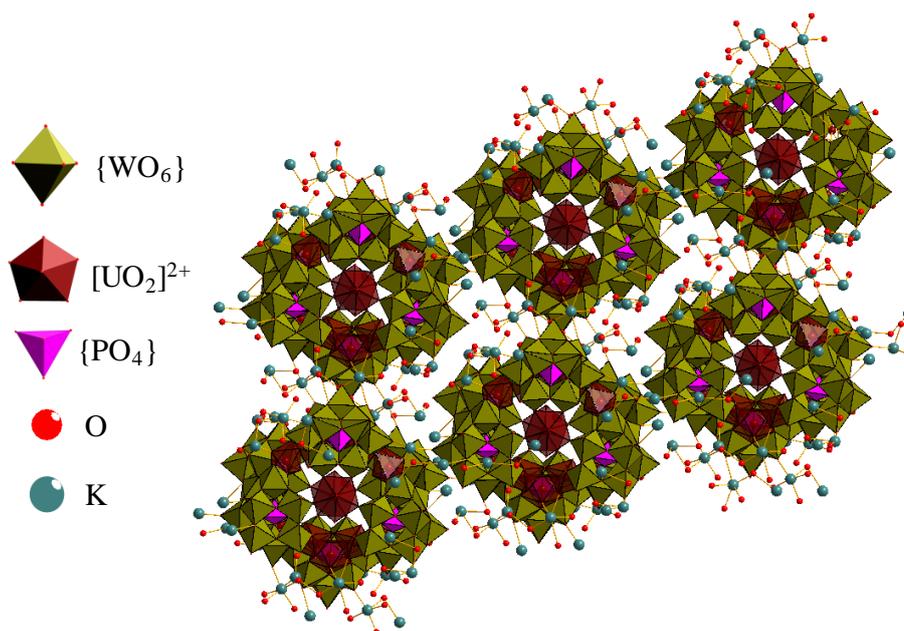


Figure III. 48 : Représentation polyédrique selon b de l'agencement des motifs du composé (II).

Les analyses par diffraction des rayons X ont ainsi permis d'établir une formule générale neutre du type Na₁₁K₁₉[K₆C{(UO₂)₃(μ²-OH)₃}₂{UO₂(H₂O)}₆(PW₉O₃₄)₆].50H₂O (Tableau III. 13) pour le composé **(11)**.

Tableau III. 13 : Bilan des charges du composé **(11)** d'après la diffraction des rayons X.

Formule (DRX) : Na ₁₁ K ₁₉ [K ₆ C{(UO ₂) ₃ (μ ² -OH) ₃ } ₂ {UO ₂ (H ₂ O)} ₆ (PW ₉ O ₃₄) ₆].450H ₂ O			
charges positives		charges négatives	
nombre	cations	nombre	anions
11	Na ⁺	6	[PW ₉ O ₃₄] ⁹⁻
25	K ⁺	6	OH ⁻
12	[UO ₂] ²⁺		
Σ = 60 +		Σ = 60 -	
Charge neutre			

III.4.5. Analyses élémentaire

Les quantités molaires des différents cations Na, K, P, U et W présents dans le composé **(11)**, ont été mesurées par spectrométrie d'émission optique couplée à un plasma induit (ICP-OES) et comparées aux valeurs observées dans la structure cristalline obtenue par diffraction des rayons X. Le protocole d'analyse s'est effectué à partir de cristaux dissous dans une solution aqueuse de HNO₃ (2%). Une analyse par spectroscopie des rayons X à dispersions d'énergie (MEB-EDS) sur les cristaux du composé **(11)** a également été réalisée.

Tableau III. 14 : Comparaison des quantités molaires des éléments Na, K, P, U et W par ICP-OES et EDS du composé **(11)**.

Quantité molaire	Na	K	P	W	U
DRX : Na ₁₁ K ₂₅ P ₆ W ₅₄ U ₁₂	11	25	6	54	12
ICP-OES	10,2	27,5	6,2	53,4	11,7
EDS	12,1	22,7	6,3	55,2	12,3

Les résultats (Tableau III. 14) montrent une bonne corrélation entre les données obtenues par analyse élémentaire et celles attendues au vu des résultats de la diffraction des rayons X. La formulation chimique du composé **(11)** du type Na₁₁K₁₉[K₆C{(UO₂)₃(μ²-OH)₃}₂{UO₂(H₂O)}₆(PW₉O₃₄)₆].50H₂O se trouve donc confirmer.

III.4.6. Étude spectroscopique

III.4.6.1. Matériels et méthodes

Le spectre RAMAN du composé (**11**) sous forme solide a été mesuré à température ambiante, à l'aide du spectromètre RAMAN Horiba XploRA Plus™ dans la gamme 100-1100 cm^{-1} . L'acquisition est effectuée sur un total de 20 accumulations de 3 s chacune, avec un grossissement x 100 et une source laser de lumière verte ($\lambda = 532 \text{ nm}$).

III.4.6.2. Analyse infrarouge et RAMAN du composé (**11**)

Les analyses infrarouge et RAMAN ont été réalisées sur le composé (**11**) et sur l'espèce $[\text{A-}\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$, afin de mettre en évidence les modifications subies par le précurseur polyanionique après réaction avec l'uranyle (Figure III. 49).

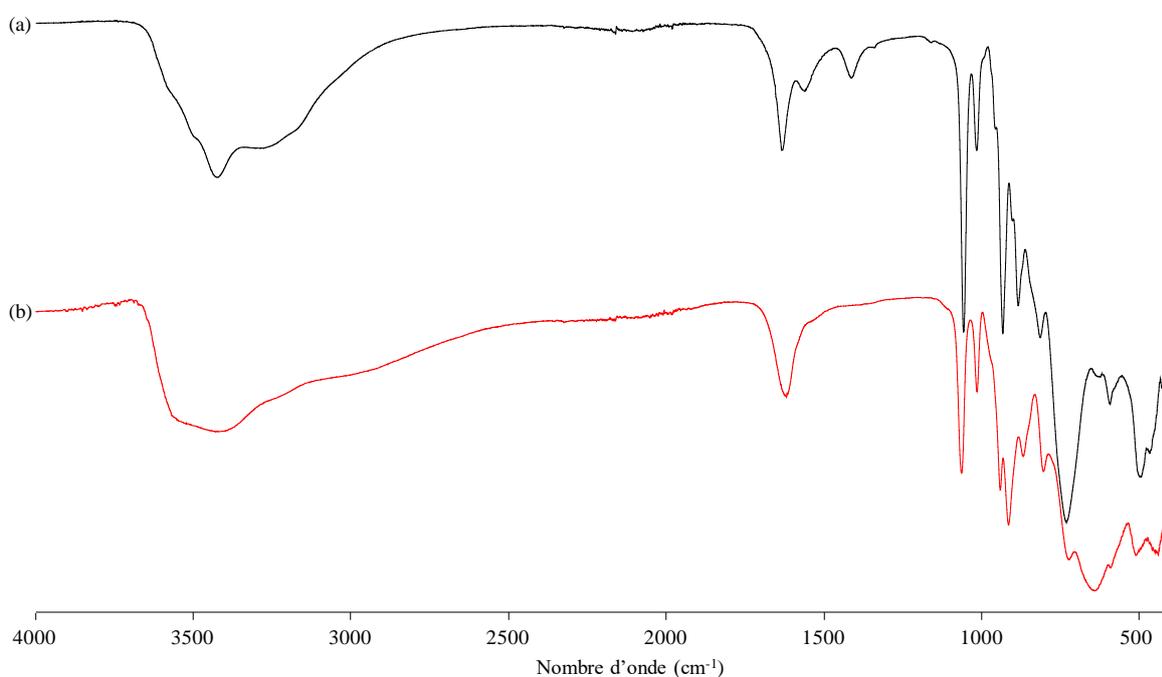


Figure III. 49 : Spectre infrarouge du polyanion $\text{Na}_9[\text{A-}\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (a) et du composé (**11**) (b) entre 4000 et 400 cm^{-1} .

Le spectre infrarouge du précurseur apparaît légèrement modifié par la complexation avec le cation uranyle. La vibration P–O à 1055 cm^{-1} est légèrement décalée à 1062 cm^{-1} tandis que celle à 1015 cm^{-1} ne subit aucun déplacement (Figure III. 50). La bande de vibration à 930 cm^{-1} caractéristique d'une liaison W–Od est légèrement décalée à 940 cm^{-1} , reflétant la complexation des ions uranyles. Il en est de même pour la vibration à 884 cm^{-1} caractéristique d'une liaison W–Ob–W décalée à 873 cm^{-1} et celle à 812 cm^{-1} caractéristique d'une liaison W–Oc–W décalée à 802 cm^{-1} . Une bande de vibration à 910 cm^{-1} apparaît sur le spectre infrarouge du composé (**11**). Cette bande est liée à la vibration U–O_{yle} dans les groupes $[\text{UO}_2]^{2+}$.

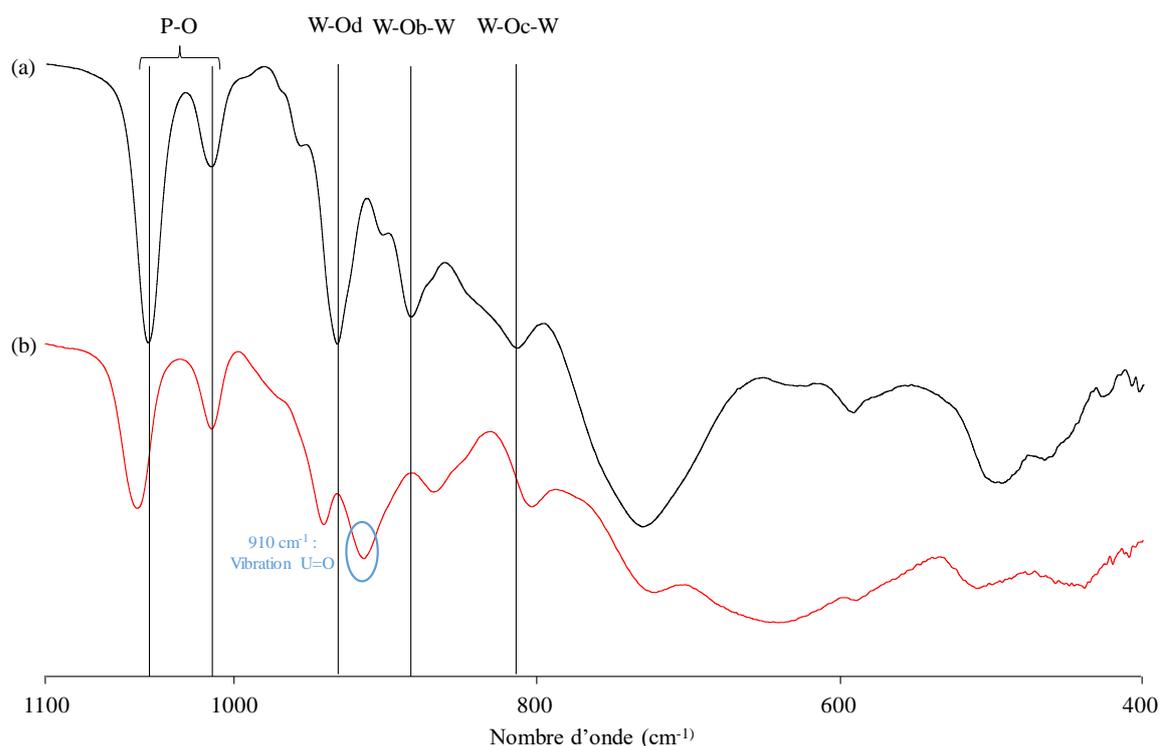


Figure III. 50 : Spectre infrarouge du polyanions $\text{Na}_9[\text{A-}\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34}]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (a) et du composé (II) (b) entre 1100 et 400 cm^{-1} .

Le spectre RAMAN montre une bande de forte intensité située à 968 cm^{-1} correspondant à la vibration W–O (Figure III. 51). Les bandes de vibration à 660 cm^{-1} et 680 cm^{-1} correspondant aux vibrations des liaisons P–O tandis que celle à 794 cm^{-1} est attribuée à la vibration de la liaison O=U=O observée pour les groupes cationiques $[\text{UO}_2]^{2+}$.

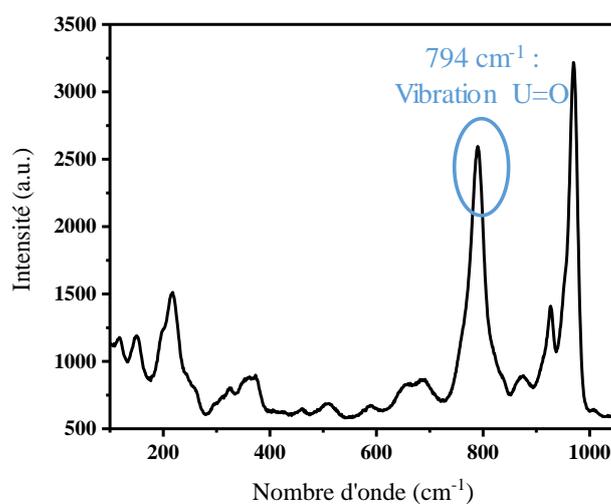


Figure III. 51 : Spectre RAMAN du composé (II) entre 100 et 1100 cm^{-1} .

L'utilisation des formules empiriques de Bartlett²⁴ (eq.1) et (eq.2) (pour la spectroscopie infrarouge et RAMAN respectivement) qui corrélient le nombre d'onde des vibrations infrarouge et RAMAN des liaisons « U=O_{yle} » avec les distances interatomiques « U=O_{yle} » a permis de déterminer une distance théorique « U=O_{yle} » de 1,78 Å pour l'infrarouge et de 1,82 Å pour le RAMAN.

$$d_{(U=O)} = 9141 \times \nu_3^{-\frac{2}{3}} + 80,4 \text{ (eq.1)}$$

$$d_{(U=O)} = 10650 \times \nu_1^{-\frac{2}{3}} + 57,5 \text{ (eq.2)}$$

Ces deux distances calculées sont en accord relatif avec les distances « U=O_{yle} » observées par diffraction des rayons X. Ces dernières étaient comprises dans le domaine 1,7493(1) – 1,7929(1) Å, et donc légèrement plus faibles en comparaison avec la valeur haute, obtenue par spectroscopie RAMAN.

III.4.7. Comportement thermique

L'analyse thermogravimétrique a été effectuée sur le composé (11) afin de déterminer sa teneur en eau (Figure III. 52). Le nombre de molécules d'eau a été évalué en se basant sur l'observation du palier de perte de masse à 300 °C. Cette valeur expérimentale (Exp._(ATG)) a été comparée avec celle déterminée à partir de la composition moléculaire de (11) obtenue par la diffraction des rayons X sur monocristal (Théor._(DRX)).

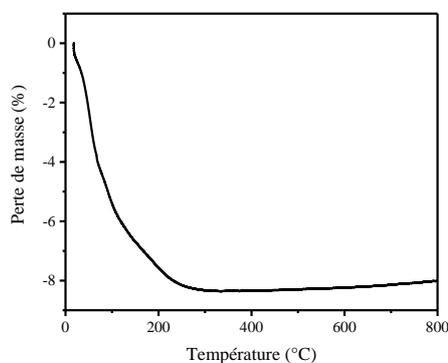


Figure III. 52 : Analyse thermogravimétrique (5 °C/min sous air) du composé (11).

La masse molaire du composé (11) $\text{Na}_{11}\text{K}_{19}[\text{K}_6\text{C}\{(\text{UO}_2)_3(\mu^2\text{-OH})_3\}_2\{\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})\}_6(\text{PW}_9\text{O}_{34})_6]\cdot y\text{H}_2\text{O}$ est d'environ 18061 g.mol⁻¹ pour sa forme anhydre (y = 0). Une première perte de masse jusque 300 °C laisse entrevoir que le composé (11) a perdu 8,3% de sa masse, ce qui sous-entend que la masse molaire précédemment considérée de 18061 g.mol⁻¹ correspond à 91,7% (100% - 8,3%) de la masse totale de l'échantillon. La masse molaire hydratée du composé (11) est donc égale à 19695 g.mol⁻¹. La différence des masses molaires hydratées et anhydres est de 1634 g.mol⁻¹, correspondant à 91 molécules d'eau (Exp._(ATG) : 8,3%, Théor._(DRX) : 8,7%). La formule finale du composé (11) peut donc s'écrire : $\text{Na}_{11}\text{K}_{19}[\text{K}_6\text{C}\{(\text{UO}_2)_3(\mu^2\text{-OH})_3\}_2\{\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})\}_6(\text{PW}_9\text{O}_{34})_6]\cdot 91\text{H}_2\text{O}$.

III.4.8. Propriétés photo-électroniques et photoluminescentes du composé (11)

Les orbitales $5f$ du cation uranyle $[\text{U}^{\text{VI}}\text{O}_2]^{2+}$ sont exemptes d'électrons. Ceci implique qu'aucune transition électronique $f-f$ ne peut se produire. Les transitions électroniques observées à partir de 420 nm sont donc obligatoirement dues à la présence d'un transfert de charge entre les électrons des orbitales $2p$ des atomes d'oxygène et des orbitales $5f$ du cation uranium.^{25,26}

Les propriétés de photoluminescence du composé (11) ont été mesurées à température ambiante à l'aide du spectromètre PerkinElmer Lambda 650. Les spectres ont été enregistrés à l'état solide (Figure III. 53) et en solution aqueuse (Figure III. 55) ($[\text{U}]_{\text{C-POM}} = 0,372 \text{ mmol.L}^{-1}$) sous excitation à une longueur d'onde de 365 nm, et ont été comparées au nitrate d'uranyle, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2] = 8 \text{ mmol.L}^{-1}$).

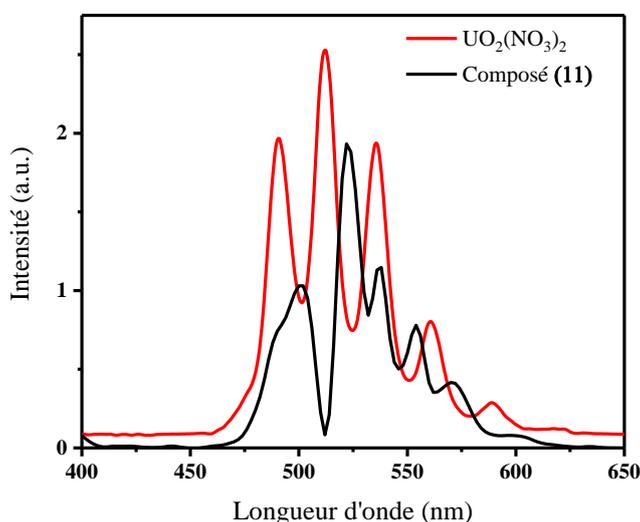


Figure III. 53 : Spectre d'émission à l'état solide après excitation à 365 nm du nitrate d'uranyle et du composé (11) (température ambiante).

Le spectre d'émission à l'état solide du composé (11), montre cinq bandes à 500 nm, 525 nm, 535 nm, 550 nm et 570 nm, caractéristiques du cation uranyle. Le signal le plus intense se situe à 525 nm. Ces bandes sont décalées vers le rouge par rapport à celles du nitrate d'uranyle, comme cela a été reporté dans la littérature pour des composés incorporant l'ion uranyle.²⁵ La structure vibronique classique du groupement $[\text{UO}_2]^{2+}$ a été observée et correspond aux transitions des états singulets $\text{S}_{11} \rightarrow \text{S}_{00}$ et $\text{S}_{11} \rightarrow \text{S}_{01-02-03-04}$ (Figure III. 54).²⁷

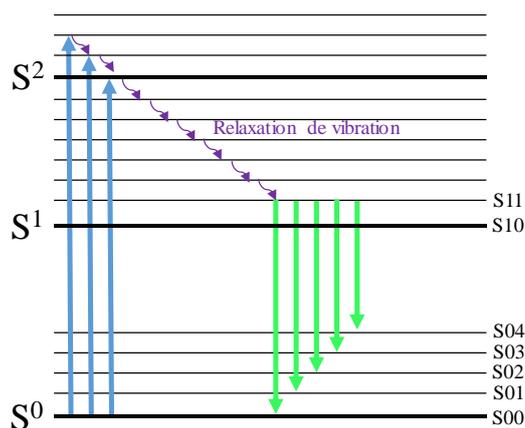


Figure III. 54 : Diagramme de Perrin-Jablonski mettant en évidence les transitions vibroniques du groupement $[\text{UO}_2]^{2+}$.

La signature vibronique du composé **(11)** montre un changement notable par rapport à notre référence du nitrate d'uranyle. Les différences observées entre les deux spectres d'émission pourraient être liées à une convergence de la bande due à la formation de trimères des cations uranyle dans le composé **(11)**. Ce phénomène a déjà été observé pour des agglomérats de cations d'uranyle.²⁸

Les mesures effectuées sur le nitrate d'uranyle montrent clairement cinq bandes d'émissions situées à 490 nm, 510 nm, 535 nm, 560 nm et 590 nm (Figure III. 55). Le spectre du composé **(11)** en solution aqueuse, montre la présence de cinq bandes d'émission à 485 nm, 500 nm, 525 nm, 550 nm et 570 nm. On observe un décalage vers le bleu (d'environ 10-15 nm) par rapport à celles du nitrate d'uranyle de référence ainsi qu'une chute d'intensité importante. Ceci provient probablement d'une part à la présence de molécules d'eau dans la sphère de coordination des cations uranyle présents dans le composé **(11)**, qui entraînent une décroissance radiative de l'énergie d'émission *via* les liaisons U-OH_2 et, d'autre part, à la différence de concentration en U(VI) entre la référence du nitrate d'uranyle ($[\text{UO}_2]^{2+} = 8 \text{ mmol.L}^{-1}$) et le composé **(11)** ($[\text{UO}_2]^{2+} = 4,46 \text{ mmol.L}^{-1}$).

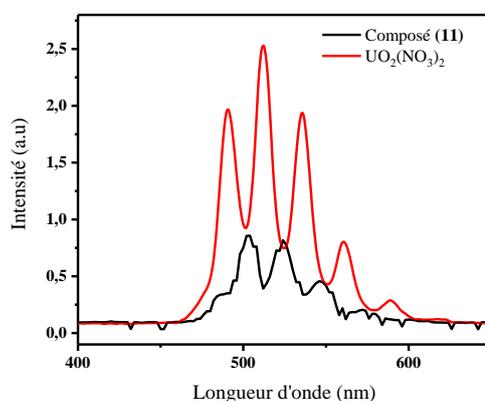


Figure III. 55 : Spectre d'émission en solution aqueuse après excitation à 365 nm du nitrate d'uranyle et du composé **(11)**.

III.4.9. Analyse par diffusion des rayons X aux petits angles

Dans la région du SAXS (pour $q < 0,8 \text{ \AA}^{-1}$), la courbe de diffusion observée est similaire à celle simulée grâce aux données obtenues par diffraction des rayons X sur monocristal (Figure III. 56). Il y a en particulier un bon accord de la position de la chute d'intensité, autour de $q \approx 0,2 \text{ \AA}^{-1}$, indiquant que les paramètres géométriques du composé (**11**) sont maintenus en solution. Ainsi, on peut en conclure que l'intégrité de l'espèce $[\text{K}_6\text{C}\{(\text{UO}_2)_3(\mu^2\text{-OH})_3\}_2\{\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})\}_6(\text{PW}_9\text{O}_{34})_6]$ est conservée en solution aqueuse après dissolution des cristaux au cours de l'expérience SAXS.

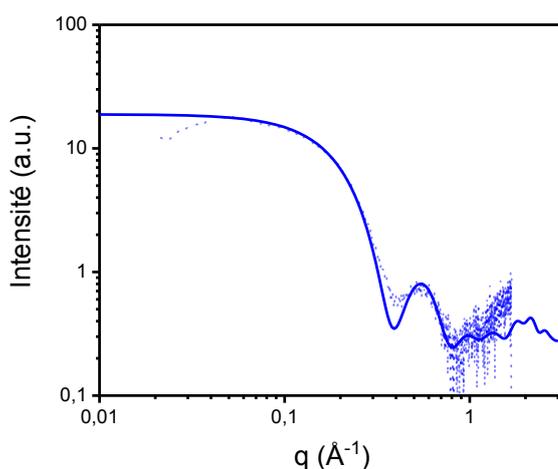


Figure III. 56 : Courbes de diffusion expérimentales (pointillé) et simulées (trait pleins) des rayons X aux petits angles du composé (**11**).

L'expérience SAXS a permis d'estimer un rayon de giration R_g expérimental égal à $11,9 \text{ \AA}$. Le polyanion du composé (**11**) peut être assimilé avec un diamètre moyen d'environ 23 \AA (Figure III. 57), soit une valeur de rayon égale à $11,5 \text{ \AA}$. Le paramètre R_g estimé par le SAXS est donc en bon accord avec la valeur attendue, témoignant de la stabilité du système en solution.

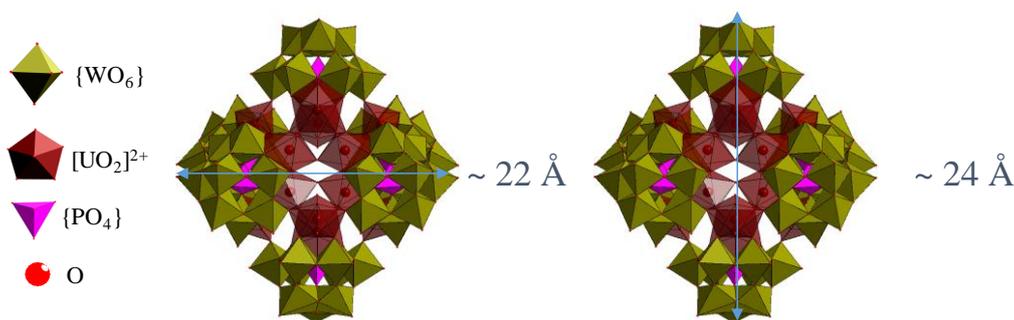


Figure III. 57 : Représentation des dimensions du composé (**11**).

III.4.10. Bilan de l'étude de la complexation d'uranyle par le polyanion trivacant Na₉[A- α -PW₉O₃₄] \cdot 7H₂O

Cette étude portant sur la réactivité de polyoxométallates trivacants de type Na₉[A- α -PW₉O₃₄] \cdot 7H₂O a permis d'isoler un nouveau composé de formule Na₁₁K₁₉[K₆⊂{(UO₂)₃(μ^2 -OH)₃}]₂{UO₂(H₂O)}₆(PW₉O₃₄)₆ \cdot 91H₂O. Les analyses élémentaires et la spectroscopie infrarouge confirment la présence de douze atomes d'uranium(VI) arrangés sous forme de deux trimères et de six atomes d'uranium(VI) isolés et complexés par six entités [A- α -PW₉O₃₄]⁹⁻.

Cet assemblage est construit autour d'un cœur constitué de douze cations potassium localisés sur deux cycles crénelés de six centres potassium chacun. Ces atomes de potassium sont désordonnés en deux groupes avec un taux d'occupation 50%-50%. Compte tenu des travaux précédemment effectués par Pope²⁰ en présence de sodium ou seul un composé sandwich a été formé, les cations potassiums présents dans le composé **(11)** jouent probablement un rôle d'élément assembleur dans la formation de cette association supramoléculaire.

La structure du polyanion du composé **(11)** apparaît très proche de celle décrite par Mohadeszadeh, avec un système de douze ions uranyles encapsulés par six unités {AsW₉O₃₄}. En effet, seul trois paramètres semblent distinguer les deux composés :

- la nature du précurseur pour lequel l'arsenic(V) (dans {AsW₉O₃₄}) est substitué par le phosphore(V) (dans {PW₉O₃₄}),
- les contre-cations présents au cœur de l'assemblage polyanionique dans lequel l'ammonium est remplacé par le potassium.

Compte tenu de ces différentes observations, une poursuite de ces travaux pourrait concerner l'étude de l'influence de cations alcalins ou alkylammoniums sur la formation de ces composés. En effet, une augmentation de la taille des cations insérés au centre de la molécule permettrait éventuellement d'obtenir des entités de plus grande nucléarité.

III.5. Conclusion du Chapitre III

L'association des trois polyanions {As^{III}W₉O₃₃}, {As^VW₉O₃₄} et {PW₉O₃₄} avec le cérium(IV), le thorium(IV) et l'uranium(VI) a conduit à l'obtention de plusieurs composés avec des structures très variées.

Dans la première partie, l'influence du pH sur la réactivité du précurseur Na₉[B- α -As^{III}W₉O₃₃] \cdot 13H₂O avec le cérium a permis de moduler la formation de quatre composés (**6-9**) stabilisant des briques hexanucléaires de cérium(IV). Bien que toutes ces molécules aient une architecture différente, le pH (sur la plage 1 \rightarrow 6) n'a pas modifié la nucléarité du cluster de cérium. Cependant, ce paramètre joue un rôle significatif sur le degré d'oxydation de l'arsenic (III \rightarrow V) pour l'unité {AsW₉O_{33/34}} qui conserve son état trivacant, vis-à-vis du cérium(IV). Ce processus permet ainsi de complexer un plus grand nombre de cations tétravalents avec cette brique, alors que nous avons observé des clusters de plus basses nucléarités avec l'unité {SiW₉O₃₄}, étudiée dans le chapitre II, ou encore avec une unité mono-vacante qui n'induit la complexation que d'un seul centre monomérique.

La réactivité de [H-B- α -AsW₉O₃₄] \cdot 11H₂O et Na₉[A- α -PW₉O₃₄] \cdot 7H₂O avec le thorium et le groupe uranyle respectivement, a conduit à la formation des deux macromolécules polyanioniques (**10**) et (**11**) avec une topologie similaire. En effet, on observe la complexation de douze radionucléides avec six briques polyanioniques {(As/P)W₉O₃₄}, situées sur les sommets d'un octaèdre. Les deux composés possèdent ainsi un rapport actinide/tungstène (Th/W = 1/5 et U/W = 2/9). Bien que les analyses par diffusion des rayons X aient montré que le composé (**11**) est stable en solution, l'expérience SAXS effectuée sur l'espèce présente dans (**10**) a permis de remarquer une décomposition partielle ainsi qu'un réarrangement de l'entité moléculaire, impliquant probablement la formation d'une espèce monomérique de type « sandwich ». Cette entité moléculaire pourrait alors s'apparenter à un intermédiaire réactionnel. L'obtention et la stabilité de telles molécules restent néanmoins très difficilement prédictibles, rendant ces systèmes difficiles pour une utilisation au sein de procédés de retraitement de combustibles.

Ces résultats nous permettent malgré tout de compléter la littérature et de mettre à jour notre tableau de références des principaux polyanions trivacants associant des actinides ou du cérium(IV) présentés au chapitre I partie I. 4 (Tableau III. 15).

Tableau III. 15 : Référence des composés comportant des métaux f(IV) ou (VI) avec des polyoxométallates trivacants (en bleu figure les travaux effectués au sein de notre laboratoire lors d'études antérieures).

	[SiW ₉ O ₃₄] ¹⁰⁻	[PW ₉ O ₃₄] ⁹⁻	[AsW ₉ O ₃₄] ⁹⁻	[AsW ₉ O ₃₃] ⁹⁻
Ce(IV)	12	29	30	Cette étude
Th(IV)	16	31	Cette étude	-
U(IV)	16	21	-	17
U(VI)	32	20 Cette étude	18	32

De façon plus générale, les résultats présentés dans les chapitres II et III, dans lesquels des polyanions trivacants ont été associés avec des cations tétravalents ou hexavalents du bloc *f*, permettent de mettre en évidence la difficulté de prévoir avec exactitude la nature des espèces qu'il était possible d'obtenir.

Pour pallier ce problème et tenter d'aboutir à la formation d'espèces plus prédictibles et ainsi avoir une meilleure maîtrise des processus mis en jeu, le choix a été fait par la suite de s'intéresser à la complexation d'actinides par des polyoxométallates de type cryptant, dérivés de l'association de briques polyanioniques polyvacantes $\{\text{XW}_9\text{O}_{33/34}\}$.

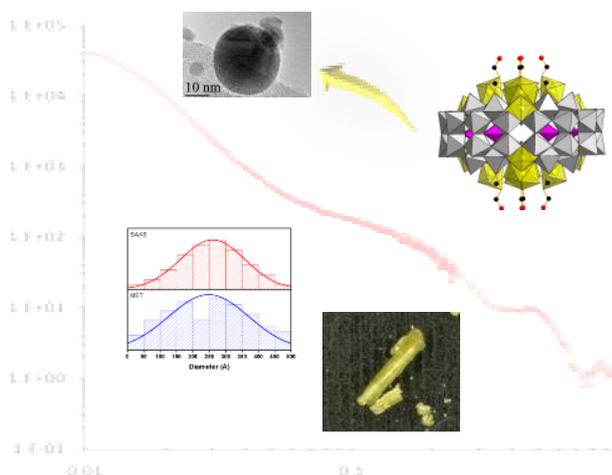
1. Wassermann, K., Dickman, M. H. & Pope, M. T. Self-Assembly of Supramolecular Polyoxometalates: The Compact, Water-Soluble Heteropolytungstate Anion[As₁₂Ce₁₆^{III}(H₂O)₃₆W₁₄₈O₅₂₄]⁷⁶⁻. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **36**, 1445–1448 (1997).
2. Mialane, P., Lisnard, L., Mallard, A., Marrot, J., Antic-Fidancev, E., Aschehoug, P., Vivien, D., Sécheresse, F., Solid-State and Solution Studies of {Ln_n(SiW₁₁O₃₉)} Polyoxoanions: An Example of Building Block Condensation Dependent on the Nature of the Rare Earth. *Inorg. Chem.* **42**, 2102–2108 (2003).
3. Hussain, F., Gable, R. W., Speldrich, M., Kögerler, P. & Boskovic, C. Polyoxotungstate-encapsulated Gd₆ and Yb₁₀ complexes. *Chem. Commun.* 328–330 (2009).
4. Hussain, F., Spingler, B., Conrad, F., Speldrich, M., Kögerler, P., Boskovic, C., Patzke, G., Caesium-templated lanthanoid-containing polyoxotungstates. *Dalt. Trans.* **1**, 4423 (2009).
5. Biswas, B., Mougél, V., Pécaut, J. & Mazzanti, M. Base-Driven Assembly of Large Uranium Oxo/Hydroxo Clusters. *Angew. Chemie Int. Ed.* **50**, 5745–5748 (2011).
6. Falaise, C., Volkringer, C., Vigier, J.P., Beaurain, A., Roussel, P., Rabu, P., Loiseau, T., Isolation of the Large {Actinide}₃₈ Poly-oxo Cluster with Uranium. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 15678–15681 (2013).
7. Woidy, P. & Kraus, F. [Th₁₀(μ³-O₄)(μ⁴-O₄)(NH₃)₃₂](NO₃)₈·19.6NH₃ - The Largest Thorium Complex from Solution known to Date. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **640**, 1547–1550 (2014).
8. Benard, P., Louer, D., Dacheux, N., Brandel, V. & Genet, M. U(UO₂)(PO₄)₂, a New Mixed-Valence Uranium Orthophosphate: Ab Initio Structure Determination from Powder Diffraction Data and Optical and X-ray Photoelectron Spectra. *Chem. Mater.* **6**, 1049–1058 (1994).
9. Burns, P. C., Finch, R. J., Hawthorne, F. C., Miller, M. L. & Ewing, R. C. The crystal structure of ianthinite, [U₂⁴⁺(UO₂)₄O₆(OH)₄(H₂O)₄](H₂O)₅: a possible phase for Pu⁴⁺ incorporation during the oxidation of spent nuclear fuel. *J. Nucl. Mater.* **249**, 199–206 (1997).
10. C. Tourné. A. Revel, G. T. and M. V. *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C* **277**, 643 (1973).
11. Roulhac, P. L. & Palenik, G. J. Bond Valence Sums in Coordination Chemistry. The Calculation of the Oxidation State of Cerium in Complexes Containing Cerium Bonded Only to Oxygen. *Inorg. Chem.* **42**, 118–121 (2003).
12. Duval, S., Trivelli, X., Roussel, P. & Loiseau, T. Influence of the pH on the Condensation of Tetravalent Cerium Cations in Association with [α-SiW₉O₃₄]¹⁰⁻ Leading to the Formation of a Ce₆O₄(OH)₄ Core. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 5373–5379 (2016).
13. Bi, L.-H., Huang, R.D., Peng, J., Wang, E.B., Wang, Y.H., Hu, C.W. Rational syntheses, characterization, crystal structure, and replacement reactions of coordinated water molecules of [As₂W₁₈M₄(H₂O)₂O₆₈]¹⁰⁻ (M = Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni or Zn) †. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 121–129 (2001).
14. Contant, R., Thouvenot, R., Dromzée, Y., Proust, A. & Gouzerh, P. Synthesis and Structural Chemistry of Tungstoarsenates(V). *J. Clust. Sci.* **17**, 317–331 (2006).
15. Roland, C., Jean-Marc, F., Gilbert, H. & André, T. *C. R. Acad. Sc. Paris* **C278**, 199 (1974).

16. Duval, S., Béghin, S., Falaise, C., Trivelli, X., Rabu, P., Loiseau, T., Stabilization of Tetravalent 4f (Ce), 5d (Hf), or 5f (Th, U) Clusters by the [α-SiW₉O₃₄]¹⁰⁻ Polyoxometalate. *Inorg. Chem.* **54**, 8271–8280 (2015).
17. Duval, S., Sobanska, S., Roussel, P. & Loiseau, T. B-α-[AsW₉O₃₃]⁹⁻ polyoxometalates incorporating hexanuclear uranium {U₆O₈}-like clusters bearing the U^{IV} form or unprecedented mixed valence U^{IV}/U^{VI} involving direct U^{VI} O–U^{IV} bonding. *Dalt. Trans.* **44**, 19772–19776 (2015).
18. Mohadeszadeh, M. A Supramolecular Star-like Tungstoarsenate(V) with Uranyl Cations: [(NH₄)₁₂(UO₂(H₂O))₆(UO₂(μ²-H₂O))₆(α-AsW₉O₃₄)₆]¹⁸⁻. *J. Clust. Sci.* **22**, 183–192 (2011).
19. Khoshnavazi, R., Eshtiagh-hossieni, H., Alizadeh, M. H. & Pope, M. T. Syntheses and structures determination of new polytungstoarsenates [Na₂As₂W₁₈U₂O₇₂]¹²⁻ and [MAs₂W₁₈U₂O₇₂]¹³⁻. *Polyhedron* **25**, 1921–1926 (2006).
20. Kim, K. & Pope, M. T. Cation-Directed Structure Changes in Polyoxometalate Chemistry. Equilibria between Isomers of Bis(9-tungstophosphatodioxouranate(VI)) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 8512–8517 (1999).
21. Rusu, M., Marcu, G., Rusu, D., Roșu, C. & Tomsa, A.-R. Uranium(IV) polyoxotungstophosphates. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **242**, 467–472 (1999).
22. Finke, R. G., Droege, M., Hutchinson, J. R. & Gansow, O. Trivacant heteropolytungstate derivatives: the rational synthesis, characterization, and tungsten-183 NMR spectra of P₂W₁₈M₄(H₂O)₂O₆₈¹⁰⁻ (M = cobalt, copper, zinc). *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1587–1589 (1981).
23. Gaunt, A. J., May, I., Coppig, R., Bhatt, A.I., Collison, D., Danny Fox, O., Travis Holman, K., Pope, M.T. A new structural family of heteropolytungstate lacunary complexes with the uranyl, UO₂²⁺, cation. *Dalt. Trans.* **2**, 3009 (2003).
24. Bartlett, J. R. & Cooney, R. P. On the determination of uranium-oxygen bond lengths in dioxouranium(VI) compounds by Raman spectroscopy. *J. Mol. Struct.* **193**, 295–300 (1989).
25. Borkowski, L. A. & Cahill, C. L. Crystal Engineering with the Uranyl Cation I. Aliphatic Carboxylate Coordination Polymers: Synthesis, Crystal Structures, and Fluorescent Properties. *Cryst. Growth Des.* **6**, 2241–2247 (2006).
26. Borkowski, L. A. & Cahill, C. L. Crystal Engineering with the Uranyl Cation II. Mixed Aliphatic Carboxylate/Aromatic Pyridyl Coordination Polymers: Synthesis, Crystal Structures, and Sensitized Luminescence. *Cryst. Growth Des.* **6**, 2248–2259 (2006).
27. Rabinowitch, E. & Belford, R. L. *Spectroscopy and Photochemistry of Uranyl Compounds*. (Elsevier, 1964).
28. Clark, D. L., Clark, D., L., Conradson, S., Donohoe, R.J., Keogh, W., Morris, D., Palmer, P., Rogers, R., Drew Tait, C., Chemical Speciation of the Uranyl Ion under Highly Alkaline Conditions. Synthesis, Structures, and Oxo Ligand Exchange Dynamics. *Inorg. Chem.* **38**, 1456–1466 (1999).
29. Knoth, W. H., Domaille, P. J. & Harlow, R. L. Heteropolyanions of the types M₃(W₉PO₃₄)₂¹²⁻ and MM'M''(W₉PO₃₄)₂¹²⁻: novel coordination of nitrate and nitrite. *Inorg. Chem.* **25**, 1577–1584 (1986).
30. Alizadeh, M. H., Eshtiagh-Hosseini, H. & Khoshnavazi, R. Synthesis, structure, and characterization of a new sandwich-type arsenotungstocerate, [As₂W₁₈Ce₃O₇₁(H₂O)₃]¹²⁻. *J. Mol. Struct.* **688**, 33–39 (2004).

31. Humelnicu, D., Olariu, R.I., Sandu, I., Apostolescu, N., Sandu, A., Arsene, C., New heteropolyoxotungstates and heteropolyoxomolybdates containing radioactive ions (uranyl and thorium) in their structure. *Rev. Chim.* **59**, (2008).
32. Kim, K. C., Gaunt, A. & Pope, M. T. New heteropolytungstates incorporating dioxouranium(VI). Derivatives of α -[SiW₉O₃₄]¹⁰⁻, α -[AsW₉O₃₃]⁹⁻, γ -[SiW₁₀O₃₆]⁸⁻, and [As₄W₄₀O₁₄₀]²⁸⁻. *J. Clust. Sci.* **13**, 423–436 (2002).

CHAPITRE IV :

Les polyanions cryptants : outils pour la capture contrôlée d'uranium (U^{4+} et UO_2^{2+}) en solution ?

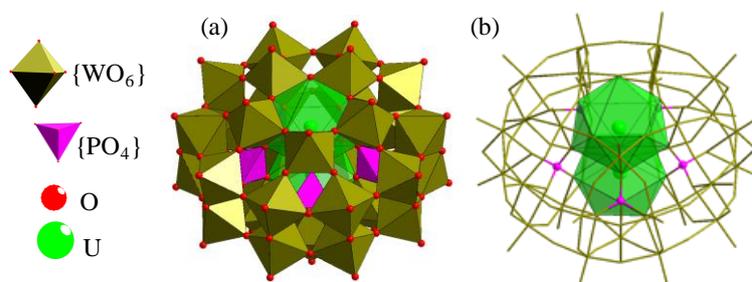


Ce chapitre décrit l'étude de la complexation d'uranium tétravalent (U^{4+}) ou hexavalent (UO_2^{2+}) par des polyoxométallates cryptants dérivés de polyanioniques vacantes. Quatre systèmes originaux ont été identifiés et sont rapportés dans ce chapitre. Le comportement en solution de ces différents systèmes sera particulièrement discuté, notamment par l'emploi de la diffusion des rayons X aux petits angles avec la mise en évidence de processus d'agrégation.

Chapitre IV : Les polyanions cryptants : outils pour la capture contrôlée d'uranium (U^{4+} et UO_2^{2+}) en solution ?

IV.1. Introduction – Rappels bibliographiques

L'approche usuelle concernant l'étude de la complexation d'actinides passe généralement par l'étude de polyoxométallates polyvacants « classiques », tels que les dérivés de la famille des silicotungstates, des arsenotungstates ou encore des phosphotungstates, comme nous l'avons exposé dans les chapitres II et III. Dans la littérature, il n'existe que très peu de données, rendant compte de l'utilisation de polyoxométallates plus complexes, tels que des cryptants, pour l'incorporation d'actinides.¹ A notre connaissance, la seule étude traitant de la complexation d'actinides tétravalents au sein de macromolécules inorganiques cryptantes, concerne l'utilisation de l'anion de Preyssler $[P_5W_{30}O_{110}]^{15-}$, dans lequel un cation uranium (IV) a été piégé (Chapitre I.3.3).² Cette complexation a été réalisée par l'équipe de Pope *et al.* en 1996, par voie hydrothermale à 120 °C en partant d'une solution contenant l'uranium(IV) et le polyanion $[P_5W_{30}O_{110}]^{15-}$. Ce travail montrait la formation du composé $(NH_4)_{11}[U(H_2O)P_5W_{30}O_{110}] \cdot 12H_2O$, caractérisé par un désordre des atomes d'uranium encapsulés au sein de la cavité. Ces derniers se retrouvent délocalisés sur deux lacunes au centre du polyanion, avec un taux d'occupation de 75/25 (Figure IV. 1).



L'utilisation de polyoxométallates cryptants pour la complexation d'actinides tétravalents a ainsi été peu explorée dans la littérature, bien qu'il semblerait possible de contrôler de façon précise la coordination de ces cations. Ce constat a motivé la présente étude investiguant la réactivité des polyanions cryptants de type $[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$ ou $[P_8W_{48}O_{184}]^{40-}$,³ avec l'uranium au degré d'oxydation (IV) et (VI) (Tableau IV. 1).

Tableau IV. 1 : État de l'art de l'emploi des cryptants $[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$ ou $[P_8W_{48}O_{184}]^{40-}$ avec l'uranium dans la littérature.

Polyanions	$[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$		$[P_8W_{48}O_{184}]^{40-}$	
	U^{4+}	$[UO_2]^{2+}$	U^{4+}	$[UO_2]^{2+}$
Résultats antérieurs	Étude en solution uniquement et problèmes de modélisation ⁴	Décomposition partielle du cryptant ⁵	-	-

Ce tableau montre qu'aucun composé cristallisé à base du polyanion cryptant $[P_8W_{48}O_{184}]^{40-}$ associé à de l'uranium(IV) n'est décrit dans la littérature. Au laboratoire, des essais ont été entrepris afin de complexer des cations U(IV) avec ce polyanion. Bien que de nombreux tests aient été menés (changement de réactifs et/ou de solvant, variation de la stœchiométrie, variation du pH, synthèse hydrothermale etc.), aucun composé n'a été identifié. Seule la formation d'un précipité a été observée et identifiée au polyanion précurseur.

L'association de l'uranium hexavalent avec l'espèce macrocyclique $[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$ n'est cependant pas nouvelle et a déjà fait l'objet de quelques travaux. En 2001, Pope *et al.* ont montré que la réaction entre l'acétate d'uranyle, $UO_2(MeCO_2)_2 \cdot 2H_2O$, avec le polyanion $[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$ à pH 6,6 ou entre le nitrate d'uranyle, $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ et $[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$ à pH 7 entraîne la décomposition de ce cryptant polyanionique menant à la formation du composé lacunaire $[(UO_2)_3(H_2O)_5As(III)_3W_{29}O_{104}]^{19-}$ (Figure IV. 2).⁵

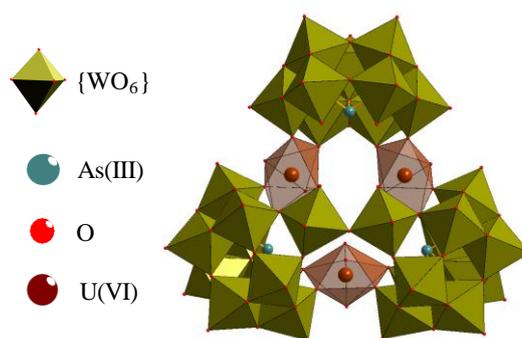


Figure IV. 2 : Représentation polyédrique du composé $[(UO_2)_3(H_2O)_5As(III)_3W_{29}O_{104}]^{19-}$.

Il est constitué de l'agglomération de trois entités $\{B-\alpha-AsW_9O_{33}\}$ liées ensemble deux à deux, par trois bipyramides d'uranyle à base pentagonale $\{UO_2(O)_5\}$. Deux des trois unités $\{B-\alpha-AsW_9O_{33}\}$ sont reliées également par deux octaèdres $\{WO_6\}$, par mise en commun de sommets. Dans cette étude, ils ont montré que la réaction entre $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ et $[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$ à pH 4 conduit à l'obtention d'un deuxième composé distinct $[(UO_2)_3(H_2O)_6As_3W_{30}O_{105}]^{15-}$ (Figure IV. 3), restant néanmoins assez proche du précédent.

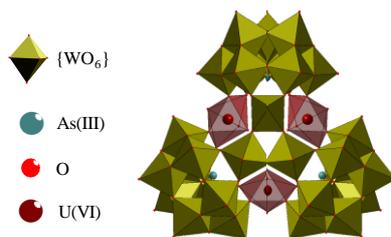


Figure IV. 3 : Représentation polyédrique du composé $[(UO_2)_3(H_2O)_5As(III)_3W_{29}O_{104}]^{19-}$.

En effet, ce composé est construit par la condensation de trois entités $\{B-\alpha-AsW_9O_{33}\}$ liées par trois bipyramides d'uranyle à base pentagonale $\{UO_2(O)_5\}$. Cette fois, on observe la présence de trois octaèdres $\{WO_6\}$ (au lieu de deux) qui connectent les trois unités $\{B-\alpha-AsW_9O_{33}\}$ entre elles, par mise en commun de sommets. Ces deux composés mettent en évidence la difficulté pour stabiliser l'architecture du motif cryptant $[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$ lors de l'incorporation de cation uranyle.

L'année suivante, Pope *et al.* tentèrent d'incorporer un cation uranium(IV) au sein du polyanion $[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$ et aboutirent à la formation du composé $[Na(UO_2)_3(OH)(H_2O)_6As_4W_{40}O_{140}(WO)]^{18-}$ (Figure IV. 4).⁴ Partant d'un protocole de synthèse incorporant UCl_4 , ils constatèrent l'oxydation de l'uranium(IV) en uranyle $[UO_2]^{2+}$ au sein de leur composé final. Au cours de cette même étude, ils suggérèrent néanmoins la possibilité de complexer l'uranium(IV) au sein du cryptant $[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$, mais échouèrent à caractériser par diffraction des rayons X leur solide cristallisé, en raison de désordres cationiques importants présents au sein de la molécule $[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$.

En se basant sur les environnements, la coordination et l'évolution des distances au cours de l'affinement, ils constatèrent que les atomes d'uranium incorporés au sein du polyanion cryptant étaient désordonnés sur deux sites cristallographiques indépendants. Il convient, outre la présence d'un désordre important au sein des cations uranyles dans cet arrangement, de noter la présence de quatre unités pyramidales à base carrée $\{WO_5\}$ additionnelles et isolées, connectées aux centres uranyles, et désordonnées sur deux positions montrant ainsi la complexité de ce système chimique.

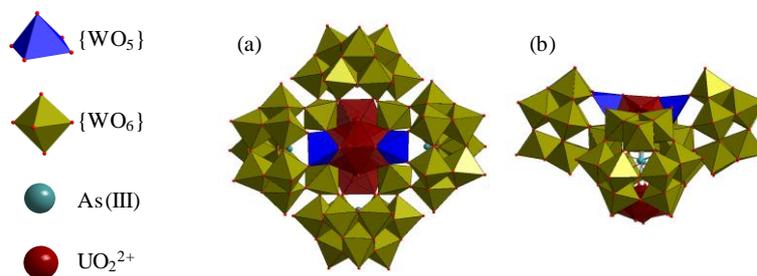


Figure IV. 4 : Représentation polyédrique (a) vue de face et (b) vue de côté du composé $[Na(UO_2)_3(OH)(H_2O)_6As_4W_{40}O_{140}(WO)]^{18-}$ isolé par Pope et al..

Fort de ce constat, nous avons dans un premier temps décidé de reprendre le travail initialement entrepris par Pope *et al.* en 2002 en nous intéressant à la complexation du cation uranium(IV) par le cryptant $[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$.

IV.1.2. Étude spectroscopique préliminaire

La littérature rapporte, en solution, une interaction spécifique de l'uranium(IV) avec des polyanions à base de tungstène(VI), pour lesquels on observe un transfert d'électron entre U^{IV} et W^{VI} , via la liaison $U^{IV}-O-W^{VI}$.¹⁴ Le maximum d'absorption correspondant à ce transfert de charge U^{4+}/W^{6+} est visible à 490 nm en solution aqueuse. Il faut souligner que cette valeur se distingue de l'intervalle 650-730 nm, qui correspond à la région du maximum d'intensité des transitions des bandes $f-f$, caractéristiques de la présence d'uranium(IV).

Cette propriété a été mise à profit afin de suivre par spectroscopie UV-Visible, l'ajout d'uranium(IV) dans une solution aqueuse contenant le cryptant $Na_{27}[NaAs_4W_{40}O_{140}] \cdot 60H_2O$ dissout dans un volume d'eau de 10 mL, avec une concentration molaire de $4,31 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Les tests ont été effectués en faisant varier la quantité molaire d'uranium(IV) ajoutée par entité $\{As_4W_{40}O_{140}\}$ avec un rapport augmentant de 1 à 10 équivalents (Figure IV. 6).

L'intensité de l'épaule caractéristique associé à cette transition, située à 490 nm, a ainsi été mesurée en fonction de la concentration molaire d'uranium(IV). Cette valeur varie linéairement en fonction de l'ajout d'uranium(IV) jusqu'au rapport $[U^{4+}]/[As_4W_{40}O_{140}]^{28-} = 6$. Au-delà de cette valeur, un changement de pente apparaît, puis l'intensité de l'épaule à 490 nm augmente avec une pente d'un tiers. Il est ainsi possible de considérer que l'uranium(IV) interagit directement avec le cryptant macrocyclique, jusqu'à un rapport U/POM = 6.

Ensuite, il semblerait que l'uranium ne soit plus en interaction directe avec la molécule de cryptant, ce qui affecterait l'augmentation de la transition associée au transfert de charge $U^{IV}-W^{VI}$.

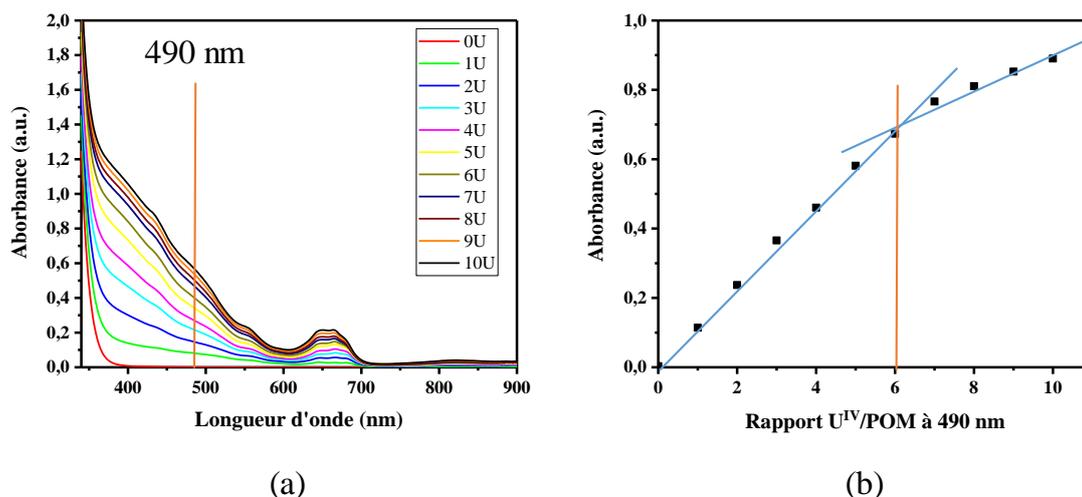


Figure IV. 6 : (a) Suivi UV-visible de l'addition d'uranium(IV) à une solution de $[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$ ($4,31 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) et (b) graphique d'absorbance à 490 nm du transfert de charge de la transition U^{IV}/W^{VI} .

A partir de ces résultats spectroscopiques, une série de synthèses a été effectuée en faisant varier la quantité d'uranium(IV) introduite en solution aqueuse pour des rapports molaires de un à six équivalents par molécule de [As₄W₄₀O₁₄₀]²⁸⁻. Dans cette gamme de rapports stœchiométriques, l'association de l'uranium (sous forme UCl₄) avec le sel Na₂₇[NaAs₄W₄₀O₁₄₀].60H₂O a permis d'isoler trois composés cristallisés différents. Des analyses par diffraction des rayons X ont été menées systématiquement sur les cristaux des molécules obtenus pour les différents rapports molaires U(IV)/POM, allant de 1 à 6. Elles ont conduit à l'obtention de trois systèmes cristallisés distincts ayant pour formule respective :

- Na₅(NH₄)₂₀[{U₂(μ²-OH)₃(μ²-O)}As₄W₄₀O₁₄₀].53H₂O, appelé composé **(12)** et obtenu pour un à trois équivalents d'uranium ajoutés,
- Na_{7,5}(NH₄)_{17,5}[{U₂(μ²-O)(HCOO)₃}As₄W₄₀O₁₄₀].78.5H₂O, appelé composé **(13)** et obtenu pour quatre et cinq équivalents d'uranium ajoutés,
- Na₁₃(NH₄)₇[{U₄(μ²-O)₂(HCOO)₄}As₄W₄₀O₁₄₀].73.5H₂O appelé composé **(14)** et obtenu pour six équivalents ou plus d'uranium ajouté.

IV.1.3. Synthèse et formation

En considérant les résultats obtenus par l'étude spectroscopique UV-Vis, trois rapports U/POM ont été retenus pour la synthèse des composés **(12)**, **(13)** et **(14)**, en vue de l'analyse des monocristaux par diffraction des rayons X. Un rapport U/POM = 1 conduisant à la formation du composé **(12)**, un rapport U/POM = 4 conduisant à la formation du composé **(13)** et un rapport U/POM = 6 conduisant à la formation du composé **(14)**. L'ensemble des protocoles de préparation des composés **(12)** à **(14)** est détaillé ci-dessous.

IV.1.3.1. Synthèse du composé (12)

Le composé Na₅(NH₄)₂₀[{U₂(μ²-OH)₃(μ²-O)}As₄W₄₀O₁₄₀].53H₂O a été synthétisé avec le protocole suivant : UCl₄ (protocole de synthèse de UCl₄ disponible en Annexe 2) (16 mg, 0,043 mmol) est dissous dans 5 mL d'eau et une solution aqueuse de 20 mL de NaCl (0,2 mol.L⁻¹) contenant Na₂₇[NaAs₄W₄₀O₁₄₀].60H₂O (500 mg, 0,043 mmol) est ajoutée. La solution se colore en marron et est laissée 10 minutes sous agitation magnétique vigoureuse à température ambiante. Ensuite, HCOONa (425 mg, 6,25 mmol) est ajouté et le pH est ajusté à 4 et suivi à l'aide d'un pH-mètre par ajout de quelques gouttes de HCOOH (2 mol.L⁻¹). La solution est agitée magnétiquement vigoureusement pendant une heure avant addition de NH₄Cl (675 mg, 12,6 mmol). L'ajout de NH₄Cl est préconisé dans le protocole de synthèse initié par Pope *et al.*, pour lequel ils constatent une cristallisation favorisée en présence de ce réactif. La solution limpide est finalement laissée reposer à température ambiante. Après 24 heures, des cristaux marrons de la phase **(12)**, apparaissent. Ils sont récupérés par filtration sur verre fritté puis lavés à l'eau et à l'éthanol (m = 62 mg, η = 12% basé sur le As₄W₄₀).

L'examen à la loupe binoculaire et l'analyse MEB révèlent une cristallisation sous forme de plaquettes marrons de section parallélépipédique avec une dimension d'une centaine de micromètres pour le composé **(12)** $Na_5(NH_4)_{20}[U_2(\mu^2-OH)_3(\mu^2-O)]AsW_{40}O_{140}] \cdot 53H_2O$ (Figure IV. 7).

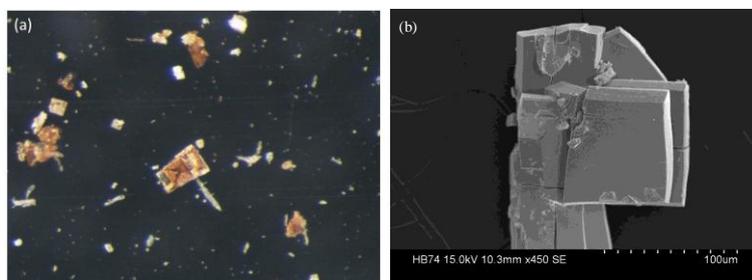


Figure IV. 7 : Images du composé **(12)** à la loupe binoculaire (a) et au MEB (b)

IV.1.3.2. Synthèse du composé **(13)**

Le protocole de synthèse du composé $Na_{7,5}(NH_4)_{17,5}[U_2(\mu^2-O)(HCOO)_3]As_4W_{40}O_{140}] \cdot 78,5H_2O$ est décrit ci-après : UCl_4 (64 mg, 0,172 mmol) est dissous dans 5 mL d'eau et une solution aqueuse de 20 mL de $NaCl$ ($0,2 \text{ mol.L}^{-1}$) contenant $Na_{27}[NaAs_4W_{40}O_{140}] \cdot 60H_2O$ (500 mg, 0,043 mmol) est ajoutée. La solution se colore en marron et est laissée 10 minutes sous agitation magnétique vigoureuse à température ambiante. Ensuite, $HCOONa$ (425 mg, 6,25 mmol) est ajouté et le pH est ajusté à 4, sous contrôle d'un pH-mètre, par ajout de quelques gouttes de $HCOOH$. La solution est ensuite laissée à température ambiante sous agitation magnétique vigoureuse avant ajout de NH_4Cl (675 mg, 12,6 mmol), puis est laissée à température ambiante. Après 24 heures, des cristaux marrons apparaissent. Ils sont récupérés par filtration sur verre fritté puis lavés à l'eau et à l'éthanol ($m = 85 \text{ mg}$, $\eta = 16\%$ basé sur le As_4W_{40}).

L'examen à la loupe binoculaire et l'analyse MEB révèlent que le composé **(13)** $Na_{7,5}(NH_4)_{17,5}[U_2(\mu^2-O)(HCOO)_3]As_4W_{40}O_{140}] \cdot 78,5H_2O$ cristallise sous la forme de plaquettes marrons de section parallélépipédique avec une taille de quelques centaines de micromètres (Figure IV. 8).

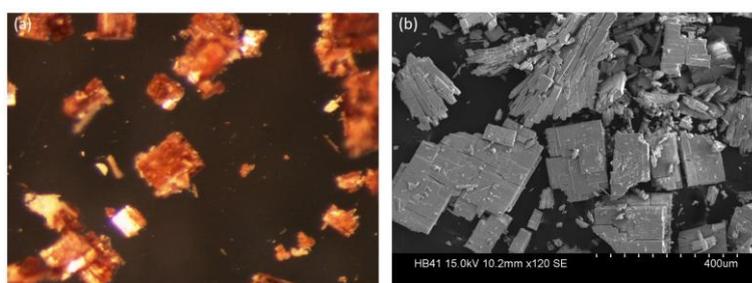


Figure IV. 8 : Images du composé **(13)** à la loupe binoculaire (a) et au MEB (b).

IV.1.3.3. Synthèse du composé (14)

Le composé $Na_{13}(NH_4)_7[\{U_4(\mu^2-O)_2(HCOO)_4\}As_4W_{40}O_{140}] \cdot 73,5H_2O$ a été synthétisé en utilisant le protocole de synthèse suivant : UCl_4 (64 mg, 0,172 mmol) est dissous dans 2,5 mL d'eau et une solution aqueuse de 10 mL de $NaCl$ (0,2 mol.L⁻¹) contenant $Na_{27}[NaAs_4W_{40}O_{140}] \cdot 60H_2O$ (330 mg, 0,028 mmol) est ajoutée. La solution se colore en marron et est laissée 10 minutes sous agitation magnétique vigoureuse à température ambiante. Ensuite, $HCOONa$ (425 mg, 6,25 mmol) est ajouté et le pH est ajusté à 4 par ajout de quelques gouttes de $HCOOH$ (2 mol.L⁻¹) à l'aide d'un pH-mètre. La solution est laissée sous agitation vigoureuse magnétique pendant une heure avant addition de NH_4Cl (165 mg, 3,08 mmol) puis, elle est laissée reposer à température ambiante. Après 24 heures, des cristaux marrons apparaissent. Ils sont récupérés par filtration sur verre fritté puis lavés à l'eau et à l'éthanol ($m = 55$ mg, rendement = 10% basé sur le As_4W_{40}).

L'examen à la loupe binoculaire et l'analyse MEB révèlent que le composé (14) $Na_{7,5}(NH_4)_{17,5}[U_2(\mu^2-O)(HCOO)_3]As_4W_{40}O_{140}] \cdot 78,5H_2O$ cristallise sous la forme de plaquettes rougeâtres de section parallélépipédique avec une dimension d'une centaine de micromètre (Figure IV. 9).

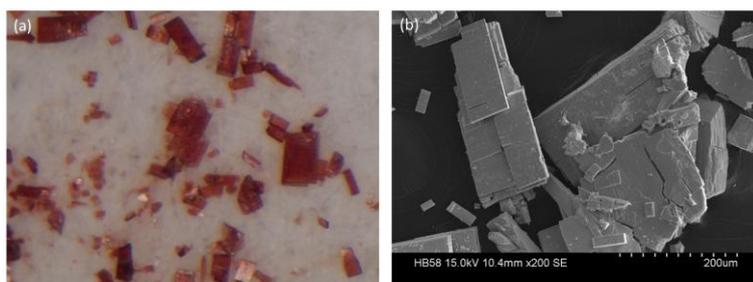


Figure IV. 9 : Images du composé (14) à la loupe binoculaire (a) et au MEB (b).

IV.1.4. Description structurale

L'obtention de monocristaux des composés (12) à (14) a permis leur caractérisation par diffraction des rayons X.

IV.1.4.1. Description structurale du composé (12)

Les données cristallographiques de la structure cristalline du composé (12) $Na_5(NH_4)_{20}[\{U_2(\mu^2-OH)_3(\mu_2-O)\}As_4W_{40}O_{140}] \cdot 53H_2O$ indiquent un réseau tétragonal (groupe d'espace $I\bar{4}$) avec les paramètres de maille suivants : $a = b = 19,8185(5)$ Å, $c = 26,1867(6)$ Å et $V = 10285,4(6)$ Å³.

Au sein de ce composé, l'unité asymétrique est constituée d'un motif $\{As^{III}W_9O_{33}\}$ avec un pont $\{WO_6\}$ et un cation uranium avec un taux d'occupation de 50%. Le système moléculaire complet est ensuite obtenu par application d'une rotation d'un angle de 90° suivie d'une inversion.

Il convient avant tout de noter que l'architecture du polyanion cryptant est maintenue au cours de la synthèse, comme l'atteste la conservation des liaisons W–O au sein du polyanion précurseur $\{As_4W_{40}O_{140}\}$ et du composé **(12)** (d_{W-O} comprises entre 1,71(8) Å et 2,38(2) Å), et une distance moyenne W–O_{lacunaire} égale à 1,74 Å).

Pour ces liaisons W–O, on distingue les liaisons W–O_d terminales (comprises entre 1,7180(229) Å et 1,7505(221) Å), les liaisons W–O_c pontantes au sein d'une triade $\{W_3O_{13}\}$ (comprises entre 1,7906(188) Å et 1,9745(204) Å), les liaisons W–O_b, correspondant à un oxygène pontant entre deux atomes de tungstène de deux triades différentes $\{W_3O_{13}\}$ (comprises entre 1,8344(211) Å et 2,0297(209) Å) et les liaisons W–O_a, correspondant à un oxygène pontant lié directement à l'hétéroélément central As^{III} (comprises entre 2,3111(160) Å et 2,3822(241) Å).

Les deux atomes d'uranium apparaissent désordonnés avec un taux d'occupation à 0,5 sur les quatre sites de complexation S2, induisant la formation de deux architectures différentes due à l'occupation statistique des atomes d'uranium (Figure IV. 10). Le rapport final U/POM est donc de 2/1 ($U_2 \subset As_4W_{40}O_{140}$), tandis que les concentrations initiales U/POM du mélange des réactifs étaient de 1/1. De plus, ce composé **(12)** se forme également pour des rapports initiaux U/POM supérieurs de 2/1 et de 3/1. On n'observe donc pas de corrélation directe entre la quantité d'uranium ajoutée en solution et le rapport U/POM présent dans le composé final.

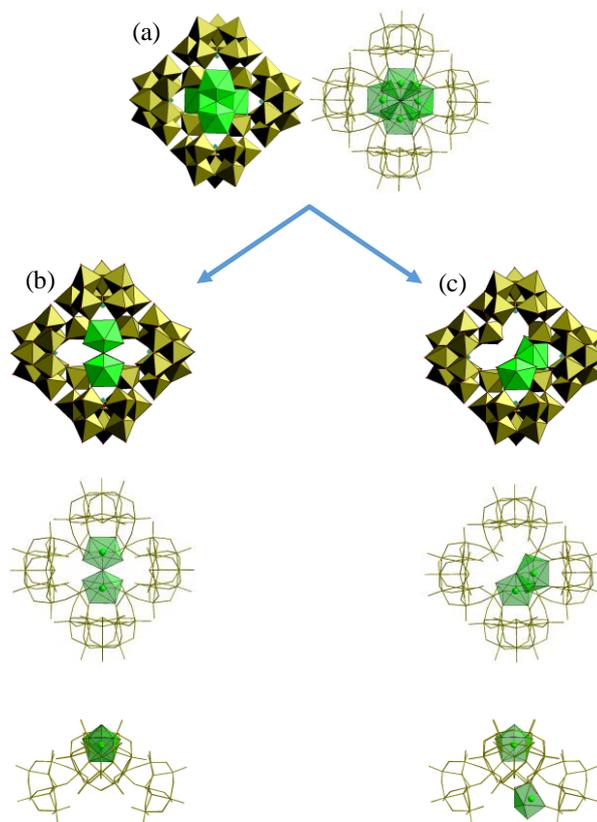


Figure IV. 10 : Représentation polyédrique et bâton-polyèdre du composé **(12)** indiquant le désordre statistique des quatre atomes d'uranium sur les sites S2 (a), (b) position haut-haut et (c) position haut-bas des cations uranium du composé **(12)** selon la direction c (images du haut) et selon a (images du bas).

L'atome d'uranium occupe une seule position cristallographique, avec un taux d'occupation de 50%, délocalisé sur les quatre sites S2. Ce taux a été déterminé par des essais de calculs d'affinements de la structure visant à le faire varier de façon arbitraire. Il en est ressorti que les données convergeaient vers un taux d'occupation de 50%.

Un taux plus faible ou plus élevé entraînait en effet une augmentation de la valeur du paramètre R_f . L'atome d'uranium est présent en coordination X pour former un antiprisme carré à faces coiffées. Il est coordonné par deux atomes d'oxygène provenant chacun d'un des motifs $\{As^{III}W_9O_{33}\}$ ($d_{U-O} = 2,38(2) \text{ \AA}$ et $2,393(19) \text{ \AA}$) et par deux atomes d'oxygène provenant du motif pontant $\{WO_6\}$ ($d_{U-O} = 2,46(2) \text{ \AA}$ et $2,48(2) \text{ \AA}$). Trois atomes d'oxygène désordonnés lient deux atomes d'uranium entre eux pour former un dimère avec des distances allant de $2,042(12) \text{ \AA}$ à $2,43(4) \text{ \AA}$, attribuables à un pont oxo (taux d'occupation de 50%) et deux ponts hydroxo (l'un à un taux d'occupation de 100% et l'autre à un taux d'occupation de 50%).

Trois molécules d'eau présentes à taux partiels (50%) viennent compléter la sphère de coordination de l'uranium avec des distances U–O de $2,500(15) \text{ \AA}$, $2,54(9) \text{ \AA}$ et $2,56(7) \text{ \AA}$. (Figure IV. 11).

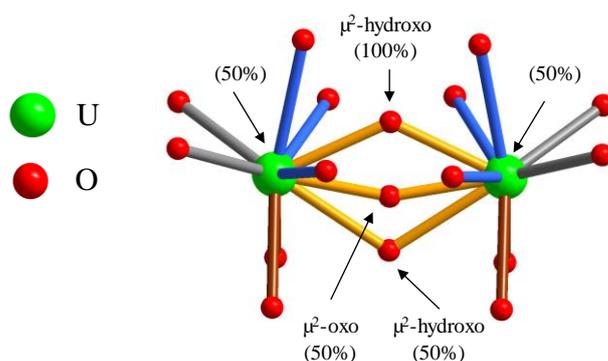


Figure IV. 11 : Représentation bâton-polyèdre du dimère d'uranium du composé (12) avec en trait gris la liaison U–O_{POM}, en trait marron la liaison U–O_{WO6}, en trait orange la liaison U–O–U et en trait bleu la liaison U–O_{H₂O}. Les taux d'occupation sont donnés entre parenthèse.

Des essais d'affinement de la structure ont été effectués afin de modéliser le désordre au centre de la macromolécule, à la périphérie du site de complexation S1, entre plusieurs atomes de sodium. On observe alors un désordre important avec un atome de sodium Na^+ central présent à un taux d'occupation de 55% et quatre autres atomes de sodium attenants avec des taux d'occupation de 45%, pour un total de $2,35 Na^+$ localisé sur un total de 5 positions (Figure IV. 12).

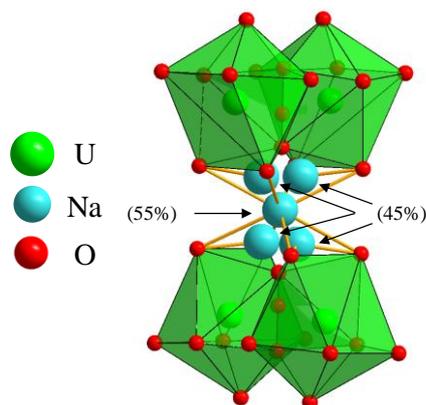


Figure IV. 12 : Représentation polyédrique et bâton-polyèdre des cations Na^+ présent sur le site de complexation S1. Les taux d'occupation sont donnés entre parenthèses.

Des calculs de valence des liaisons sur l'atome d'uranium ont permis de déterminer une valence de 4,35 confirmant ainsi son degré d'oxydation +IV.¹⁵ La charge négative (25-) de la molécule $\{U_2(\mu^2-OH)_3(\mu_2-O)\}As_4W_{40}O_{140}$ est quant à elle contrebalancée par la présence de plusieurs atomes de sodium.

Cinq d'entre eux ont été localisés par diffraction des rayons X sur monocristal à la périphérie des entités $\{AsW_9O_{33}\}$ tandis que les autres présentent un désordre avec des molécules d'eau du solvant, rendant impossible leur localisation précise au sein de la maille.

Les analyses par diffraction des rayons X ont ainsi permis d'établir une formule générale du type : $Na_5\{U_2(\mu^2-OH)_3(\mu_2-O)\}As_4W_{40}O_{140}$. Sur la base de ces informations une estimation de la charge du composé est récapitulée dans le Tableau IV. 2.

Tableau IV. 2 : Bilan des charges du composé (13) d'après la diffraction des rayons X.

Formule (DRX) : $Na_5\{U_2(\mu^2-OH)_3(\mu_2-O)\}As_4W_{40}O_{140}$			
Charges positives		Charges négatives	
Nombre	Cations	Nombre	Anions
5	Na^+	1	$As_4W_{40}O_{140}^{28-}$
2	U^{4+}	3	OH^-
		1	O^{2-}
$\Sigma = 13$		$\Sigma = 33$	
Différence : déficit de 20 charges positives			

On observe un déficit de 20 charges positives manquantes afin d'obtenir l'électronéutralité du système cristallin. Ces charges manquantes ont été attribuées à des cations Na^+ ou NH_4^+ qui n'ont pas été localisés par DRX, dans le réseau cristallin du composé. Cela n'est pas surprenant compte tenu de leur très faible densité électronique et du désordre possible avec les molécules d'eau du réseau. Ce désordre rend cependant, délicat la description du réseau à l'échelle du cristal.

Le composé **(12)** apparaît comme une seule entité moléculaire $\{U_2(\mu^2-OH)_3(\mu^2-O)\}As_4W_{40}O_{140}$ sans interactions visibles (du point de vue cristallographique) entre les molécules. Cette absence d'interaction entre les unités polyanioniques empêche donc de décrire avec précision l'organisation 3D du solide.

IV.1.4.2. Description structurale du composé (13)

Le composé **(13)** $Na_{7,5}(NH_4)_{17,5}[\{U_2(\mu^2-O)(HCOO)_3\}As_4W_{40}O_{140}] \cdot 78,5H_2O$ cristallise dans un réseau triclinique (groupe d'espace $P\bar{1}$) avec les paramètres de maille suivants : $a = 19,5645(7)$ Å, $b = 26,6677(10)$ Å, $c = 38,3039(1)$ Å, $V = 19074,3(13)$ Å³ et $\alpha = 106,064(2)^\circ$, $\beta = 96,373(2)^\circ$, $\gamma = 90,129(2)^\circ$.

Son unité asymétrique est constituée de deux molécules de $\{As_4W_{40}O_{140}\}$ cristallographiquement indépendantes et complexant chacune deux atomes d'uranium de manière similaire. La stœchiométrie résultante est de deux atomes d'uranium pour une espèce $\{As_4W_{40}O_{140}\}$ ($U_2 \subset As_4W_{40}O_{140}$), ce qui est assez éloigné de celle attendue par le rapport molaire des réactifs utilisés au cours de la synthèse, avec un rapport de 4U/1POM.

On observe une modification de l'architecture du cryptant, en comparaison avec l'entité $\{As_4W_{40}O_{140}\}$ utilisée comme précurseur, en raison d'une rotation de 180° d'un des quatre motifs $\{As^III W_9 O_{33}\}$ (Figure IV. 13). Cette rotation entraîne la suppression de deux sites de complexation de type S2. Les deux atomes d'uranium du dimère sont situés sur la partie non-modifiée de la molécule, tandis que les sites de complexation des autres unités $\{As^III W_9 O_{33}\}$ se retrouvent occupés par des atomes de sodium. Cette rotation d'un des motifs $\{As^III W_9 O_{33}\}$ n'influence néanmoins pas les distances W–O par rapport au précurseur $[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$ avec des distances W–O de la charpente polyanionique comprises entre 1,73 (4) Å et 2,49 (3) Å. Il est intéressant de noter un accroissement de la distance moyenne W–O_{lacunaire} par rapport à celle du composé **(12)** (d'une moyenne de 1,74 Å pour le composé **(12)** à une moyenne de 1,76 Å pour le composé **(13)**).

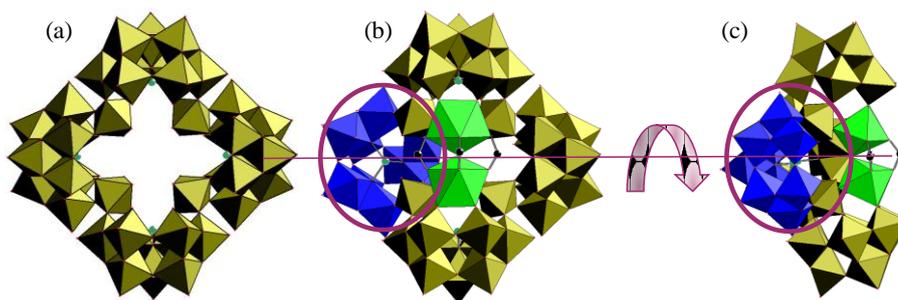


Figure IV. 13 : Représentation polyédrique du polyanion cryptant $[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$ (a) et du composé **(13)** vue de face selon c (b) et vue de profil (c).

Des calculs de valence des liaisons sur les atomes d'uranium ont permis de déterminer un degré d'oxydation moyen de 4,30, proche de celui de l'état tétravalent des atomes d'uranium. Les deux atomes d'uranium tétravalent indépendants occupent les positions S2 voisins (taux d'occupation à 100%) pour former une sous-unité dimérique (Figure IV. 14).

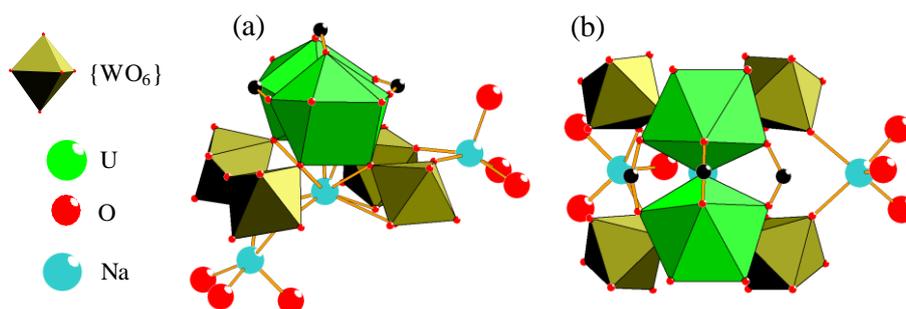


Figure IV. 14 : Représentation polyédrique (a) vue de profil et (b) vue de dessus du dimère d'uranium du composé (13).

Ils possèdent une coordination VIII et forment un antiprisme à base carrée. Ils sont liés entre eux par un pont μ^2 -oxo ($d_{U-O} = 2,0934(185)$ Å et $2,0871(206)$ Å) pointant au centre de la cavité, dans laquelle se trouve un atome de sodium (site de complexation S1) et par trois ligands formiate bidentate avec des distances U–O comprises entre $2,398(18)$ Å et $2,55(2)$ Å (Figure IV. 15).

La sphère de coordination de l'uranium est complétée par deux atomes d'oxygène appartenant aux entités $\{AsW_9O_{33}\}$ avec des distances U–O variant de $2,334(18)$ Å à $2,379(18)$ Å et par deux atomes d'oxygène liés aux deux motifs pontant $\{WO_6\}$ ($d_{U-O} = 2,3600(212)$ Å et $2,3332(214)$ Å).

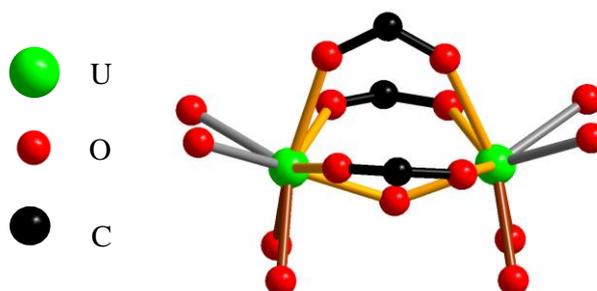


Figure IV. 15 : Représentation bâton-polyèdre de l'occupation des sites de complexation S2 dans le composé (13) avec en trait gris les liaisons $U-O_{POM}$, en trait marron les liaisons $U-O_{\{WO_6\}}$ et en trait orange les liaisons $U-O_{formiate}$ et $U-oxo-U$.

Au sein de cette structure, deux entités moléculaires 1 et 2 du composé (12) interagissent par l'intermédiaire de plusieurs atomes de sodium de façon à ce que les deux molécules s'empilent dans une conformation tête-à-tête formant ainsi un dimère (Figure IV. 16) et (Figure IV. 17).

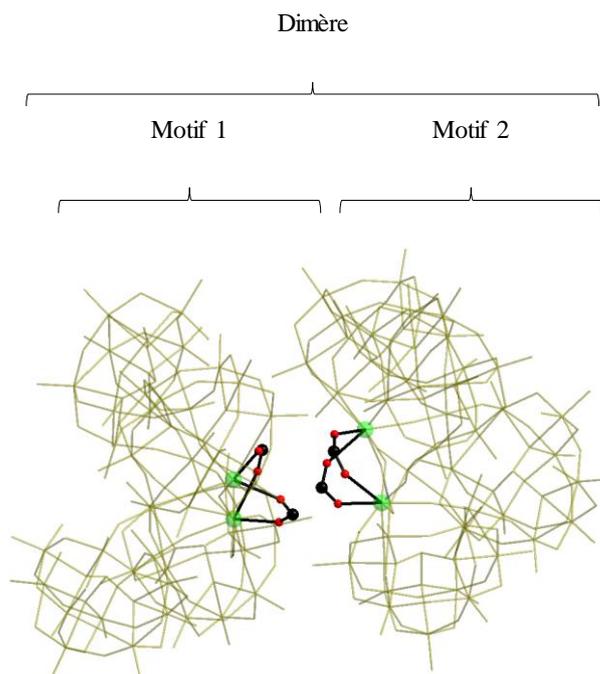


Figure IV. 16 : Représentation bâton de l'empilement au sein du composé (13).

L'analyse structurale a également montré que les motifs cristallographiquement indépendants $[U_2(\mu^2-O)(HCOO)_3]As_4W_{40}O_{140}$ 1 et 2 étaient en interaction par l'intermédiaire de deux atomes de sodium localisés au niveau des lacunes du fragment $\{As^{III}W_9O_{33}\}$ ayant subi une rotation.

Ces deux atomes de sodium (pyramide à base carrée en rouge pour cet atome de sodium) présentent une coordinence V avec une géométrie pyramidale à base carrée remarquable (distance Na–O comprise entre 2,2720(3) Å et 2,3605(2) Å). La base carrée de ces atomes est constituée de quatre atomes d'oxygène venant de la lacune du fragment $\{As^{III}W_9O_{33}\}$ et le sommet de la pyramide appartient à un fragment $\{As^{III}W_9O_{33}\}$ du motif voisin interagissant par l'intermédiaire de distances courtes Na–O_{POM} de 2,24(2) Å et 2,26(2) Å. Cette interaction Na–O_{POM} renforce la cohésion de l'entité dimérique $\{[As_4W_{40}O_{140}]_2\}$ représentée Figure IV. 17.

La présence d'un second atome de sodium en coordinence VI avec une géométrie octaédrique (représenté en violet sur la Figure IV. 17) entraîne, par des liaisons Na–O de distances 2,54(4) Å et 2,60(4) Å, la génération d'un réseau de chaînes infinies développées le long de l'axe *b* (Figure IV. 17).

D'autres atomes de sodium (couleur bleue Figure IV. 17) en coordinence V (Na–O = 2,2881(337) – 2,3815(228) Å) et VI (Na–O = 2,2870(396) – 2,5941(606) Å) sont également en interaction directe avec la surface du dimère polyanionique $\{[As_4W_{40}O_{140}]_2\}$ sans pour autant être liés à un autre cryptant.

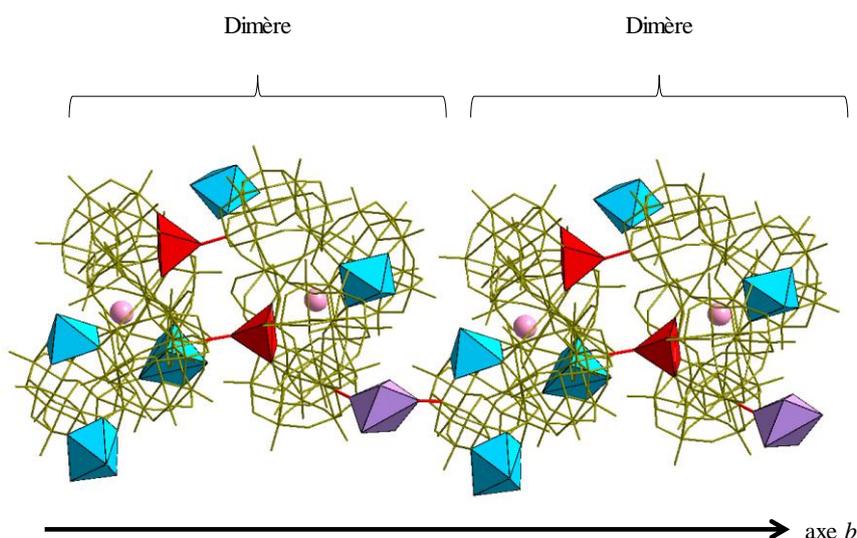


Figure IV. 17 : Représentation de l'interaction Na-POM le long de l'axe b. Les polyèdres rouges et violets représentent les atomes de sodium pontant les unités polyanioniques. Les polyèdres bleus représentent les cations sodium en interaction à la surface de l'entité $\{As_4W_{40}\}$. Les sphères roses représentent les atomes de sodium présent sur les sites de coordination S1.

Comme mentionné précédemment, la stœchiométrie $U/\{As_4W_{40}O_{140}\}$ observée par diffraction des rayons X (2 :1), est inférieure à celle utilisée lors de la synthèse (4 :1). L'existence de l'atome de sodium mentionné ci-dessus dans le site de complexation S2 pourrait être un frein à l'établissement de liaisons entre l'uranium et l'entité $\{As_4W_{40}O_{140}\}$. Il induirait l'adaptation de l'architecture $\{As_4W_{40}O_{140}\}$ avec la rotation d'un angle de 180° d'un des motifs $\{As^{III}W_9O_{33}\}$ conduisant ainsi à la stœchiométrie « U_2 » spécifique au lieu du « U_4 » attendu.

Les analyses par diffraction des rayons X ont ainsi permis d'établir une formule générale du type : $Na_{7,5}[\{U_2(\mu^2-O)(HCOO)_3\}As_4W_{40}O_{140}]$. L'estimation de l'équilibre des charges du composé (13) est récapitulée dans le Tableau IV. 3.

Tableau IV. 3 : Bilan des charges du composé (13) d'après la diffraction des rayons X.

Formule (DRX) : $Na_{7,5}[\{U_2(\mu^2-O)(HCOO)_3\}As_4W_{40}O_{140}]$			
Charges positives		Charges négatives	
Nombre	Cations	Nombre	Anions
7,5	Na^+	1	$As_4W_{40}O_{140}^{28-}$
2	U^{4+}	3	$HCOO^-$
		1	O^{2-}
$\Sigma = 15,5$		$\Sigma = 33$	
Différence : déficit de 15,5 charges positives			

Il est possible de constater un déficit de 15,5 charges positives manquantes afin de respecter la neutralité du système cristallin. Par analogie avec le composé (12), ces charges manquantes ont été attribuées à des cations Na^+ ou NH_4^+ , non localisés dans le réseau cristallin par diffraction des rayons X.

IV.1.4.3. Description structurale du composé (14)

Le composé **(14)** $Na_{13}(NH_4)_7[\{U_4(\mu^2-O)_2(HCOO)_4\}As_4W_{40}O_{140}] \cdot 73,5H_2O$ cristallise dans un réseau orthorhombique (groupe d'espace $Pmmn$) avec les paramètres de maille suivants : $a = 23,184(2) \text{ \AA}$, $b = 29,532(3) \text{ \AA}$, $c = 14,5168(13) \text{ \AA}$, $V = 9939,2(16) \text{ \AA}^3$.

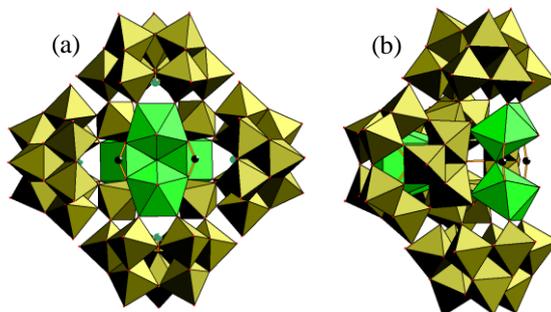


Figure IV. 18 : Représentation polyédrique (a) vue de face et (b) vue de profil du composé (14).

L'unité asymétrique de ce système est constituée d'un motif $\{As^{III}W_9O_{33}\}$ et d'une unité $\{WO_6\}$ pontant deux atomes d'uranium cristallographiquement indépendants. L'unité moléculaire complète $\{U_4 \subset As_4W_{40}O_{140}\}$ est alors obtenue en appliquant deux miroirs perpendiculaires passant par les atomes d'arsenic de chaque motif $\{As^{III}W_9O_{33}\}$ et un atome d'uranium (Figure IV. 18).

Il en résulte que les quatre sites de complexations S2 du cryptant sont tous occupés à un taux d'occupation de 100% par quatre atomes d'uranium organisés en deux dimères identiques. Comme observé pour les composés précédents **(12)** et **(13)**, nous constatons un écart entre le rapport des atomes d'uranium et l'espèce $\{As_4W_{40}O_{140}\}$ (4/1) et la stœchiométrie des réactifs de départ du mélange réactionnel, qui est de 6U pour 1POM.

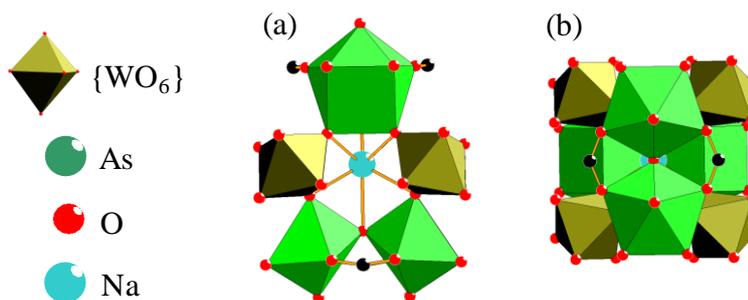


Figure IV. 19 : Représentation polyédrique (a) vue de profil et (b) vue de dessus des sites de complexation S1 et S2 du composé (14).

Les distances W–O sont du même ordre de grandeur que celle du polyanion précurseur (d_{W-O} comprise entre $1,72(4) \text{ \AA}$ et $2,43(5) \text{ \AA}$). De façon encore plus marquée que pour le composé **(13)**, un accroissement des liaisons W– $O_{lacunaire}$ d'une moyenne de $1,74 \text{ \AA}$ pour le composé **(12)** à $1,79 \text{ \AA}$ pour le composé **(14)** est observé. Cette augmentation semble directement corrélée au nombre de cations uranium coordonnés sur les sites de complexation S2.

Dans chacune des deux sous-unités dinucléaires, les atomes d'uranium sont en coordinance VIII. Ils sont liés par un pont μ^2 -oxo ($d_{U-O} = 2,089(6)$ Å et $2,105(6)$ Å) orienté vers l'intérieur de la cavité et par deux ligands formiates bidentate pontant ($d_{U-O} = 2,411(17)$ Å et $2,462(17)$ Å) positionnés légèrement à l'extérieur de la cavité (Figure IV. 20). La sphère de coordination de chaque atome d'uranium est complétée par deux atomes d'oxygène provenant du précurseur polyanionique $\{As^{III}W_9O_{33}\}$ avec une distance U–O de $2,405(13)$ Å et $2,378(12)$ Å et deux atomes d'oxygène provenant du motif pontant $\{WO_6\}$ avec des distances de $2,366(12)$ Å à $2,386(13)$ Å.

Finalement, une molécule d'eau vient compléter la sphère de coordination de chaque atome d'uranium ($d_{U-O} = 2,45(2)$ Å). (Figure IV. 20). La densité électronique observée sur le site de complexation S1 a été attribuée arbitrairement à un cation Na^+ . En effet, cet atome est entouré par les huit atomes d'oxygène appartenant aux motifs pontant $\{WO_6\}$ avec une distance moyenne Na–O de $2,785$ Å, et par les deux ponts oxo du dimère d'uranium (avec une distance Na–O de $2,63(3)$ Å et $2,67(3)$ Å) (Figure IV. 20).

De plus, les analyses élémentaires et infrarouge (voir ci-dessous) attestent de la présence à la fois d'ions sodium et ammonium au sein de ce composé. Il est donc de ce fait difficile de conclure quant à la nature de ces cations.

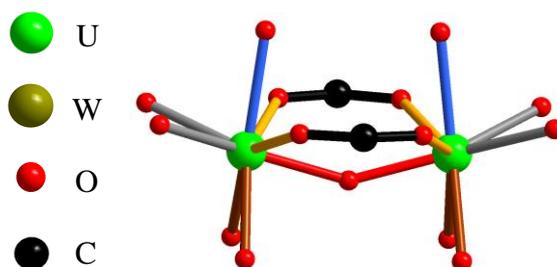


Figure IV. 20 : Représentation bâton-polyèdre d'un des dimère d'uranium du composé (**14**) avec en trait gris les liaisons U–O_{POM}, en trait marron les liaisons U–O_{WO₆}, en trait rouge les liaisons U–O–U, en trait orange les liaisons U–O_{formate} et en trait bleu les liaisons U–OH₂.

Un examen approfondi du réseau du composé révèle l'existence de plusieurs interactions Na–POM générant un réseau 3D. Les cations sodium forment deux types d'entités reliant les cryptants ensemble (Figure IV. 21). L'environnement immédiat de ces atomes de sodium semble être proche d'une géométrie octaédrique, même s'il est difficile de l'évaluer formellement en raison du désordre dû aux molécules d'eau dans leur sphère de coordination. Les distances Na–POM au sein de ce composé sont comprises entre $2,26(2)$ Å et $2,43(5)$ Å pour la première paire de cations sodium (en rouge sur la Figure IV. 21) et entre $1,92(5)$ Å et $2,96(6)$ Å pour la deuxième paire de cations sodium (en bleu sur la Figure IV. 21). Dans ce dernier dimère, les distances ont une plus grande amplitude probablement imputable au désordre des molécules d'eau liées aux cations alcalins.

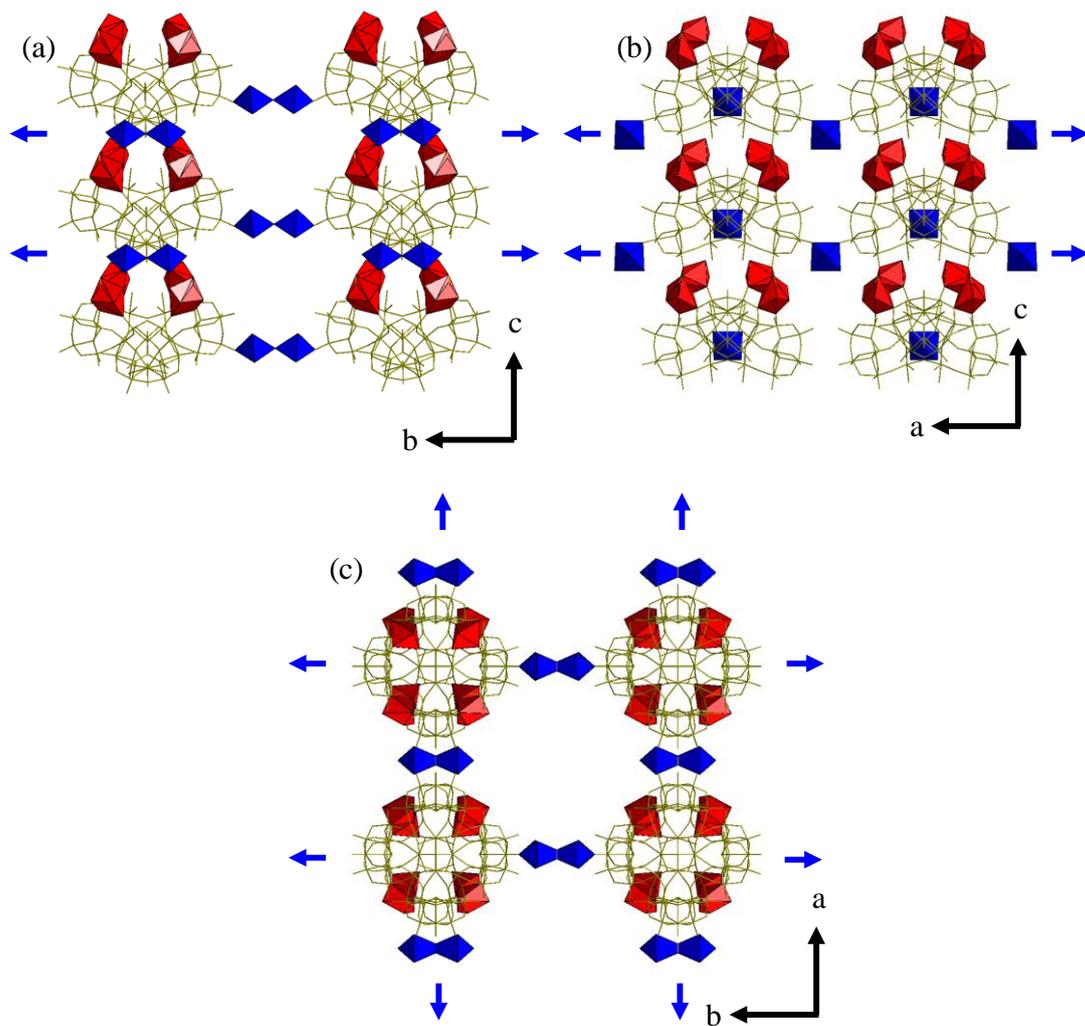


Figure IV. 21 : Représentation bâton-polyèdre de l'interaction Na-POM le long des axes a (a), b (b) et c (c). Les polyèdres rouges et bleus représentent les deux différents dimères de sodium et les flèches bleues indiquent les directions des empilements polyanioniques.

Des calculs de valence des liaisons¹⁵ sur les atomes d'uranium ont permis de déterminer un degré d'oxydation moyen de 4,35 confirmant ainsi l'état tétravalent des atomes d'uranium. Les analyses par diffraction des rayons X ont ainsi permis d'établir une formule générale du type : $Na_{13}[\{U_4(\mu^2-O)_2(HCOO)_4\}As_4W_{40}O_{140}]$. L'équilibre des charges est récapitulé dans le Tableau IV. 4.

Tableau IV. 4 : Bilan des charges du composé (14) d'après la diffraction des rayons X.

Formule (DRX) : $Na_{13}[U_4(\mu^2-O)_2(HCOO)_4]As_4W_{40}O_{140}$			
Charges positives		Charges négatives	
Nombre	Cations	Nombre	Anions
13	Na^+	1	$As_4W_{40}O_{140}^{28-}$
4	U^{4+}	4	$HCOO^-$
		2	O^{2-}
$\Sigma = 29$		$\Sigma = 36$	
Différence : 7			

On observe un déficit de 7 charges positives manquantes afin d'obtenir la neutralité du système cristallin. Celles-ci ont été attribuées à des cations Na^+ ou NH_4^+ , non localisés dans le réseau cristallin.

IV.1.5. Analyse élémentaire

Afin de confirmer et compléter la composition chimique des molécules synthétisées, des cristaux de chacune des phases, ont été dissous dans une solution aqueuse de HNO_3 (2%) et analysés par spectrométrie d'émission optique couplée à un plasma induit (ICP-OES). Cette analyse a permis de déterminer les quantités molaires des cations Na, As, U et W. Celles-ci ont été comparées à la formule déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal, et figurent dans le Tableau IV. 5 ci-dessous.

Tableau IV. 5 : Comparaison des quantités molaires par ICP-OES des composés (12), (13) et (14).

Composés	Quantité molaire	Na	As	W	U
(12)	DRX : $Na_5As_4W_{40}U_2$	5	4	40	2
	ICP-OES	4,7	4,2	40,7	2,1
(13)	DRX : $Na_{7,5}As_4W_{40}U_2$	7,5	4	40	2
	ICP-OES	8,8	4,2	40,4	2,4
(14)	DRX : $Na_{13}As_4W_{40}U_4$	13	4	40	4
	ICP-OES	12,8	3,9	40,1	4,0

Les quantités molaires déterminées par analyse ICP-OES pour les atomes de Na, As, W et U sont en bon accord avec celles issues de l'examen structural diffraction des rayons X. Cela permet de confirmer les formules établies par la diffraction des rayons X ainsi que la pureté des phases cristallines récupérées. On peut remarquer un écart assez significatif (pouvant aller jusqu'à 20%) concernant l'analyse de la quantité d'uranium.

Il est certainement dû au fait que le nombre d'atomes à analyser par composé est faible (deux pour les composés (12) et (13) et quatre pour le composé (14)).

Ainsi, une faible variation de la quantité d'uranium se traduit par un écart important. La même observation peut être faite pour le composé **(13)**, dans lequel un écart d'environ 20% est également constaté entre la quantité de sodium révélée par diffraction des rayons X et celle mesurée par analyse élémentaire.

Cela peut s'expliquer par le fait que les données obtenues par diffraction des rayons X ne permettent pas toujours de conclure quant à la présence d'un cation sodium ou d'un cation NH_4^+ .

La présence des cations NH_4^+ dans les trois composés **(12-14)** a été attestée par spectroscopie infrarouge (voir partie I.1.6 ci-dessous). Leur nombre a été déduit de celui des cations sodium déterminé par diffraction des rayons X. Il en découle les formulations chimiques des composés **(12)**, **(13)** et **(14)**:

- $Na_5(NH_4)_{20}[\{U_2(\mu^2-OH)_3(\mu_2-O)\}As_4W_{40}O_{140}]$
- $Na_{7,5}(NH_4)_{17,5}[\{U_2(\mu^2-O)(HCOO)_3\}As_4W_{40}O_{140}]$
- $Na_{13}(NH_4)_7[\{U_4(\mu^2-O)_2(HCOO)_4\}As_4W_{40}O_{140}]$

IV.1.6. Analyses infrarouge

Le Tableau IV. 6 présente la comparaison des principales fréquences de vibration de la sous-unité $\{As_4W_{40}O_{140}\}$ dans les différents composés **(12)**, **(13)** et **(14)** avec celles du précurseur isolé $Na_{28}[As_4W_{40}O_{140}] \cdot 60H_2O$, en distinguant les liaisons W–Od terminales, W–Oc pontantes au sein d'une triade $\{W_3O_{13}\}$ et W–Ob, correspondant à un oxygène pontant entre deux atomes de tungstène de deux triades différentes $\{W_3O_{13}\}$ (voir terminologie chapitre II). Les vibrations W–O correspondant à l'entité polyanionique $[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$ peuvent être observées dans la zone 1100-400 cm^{-1} .

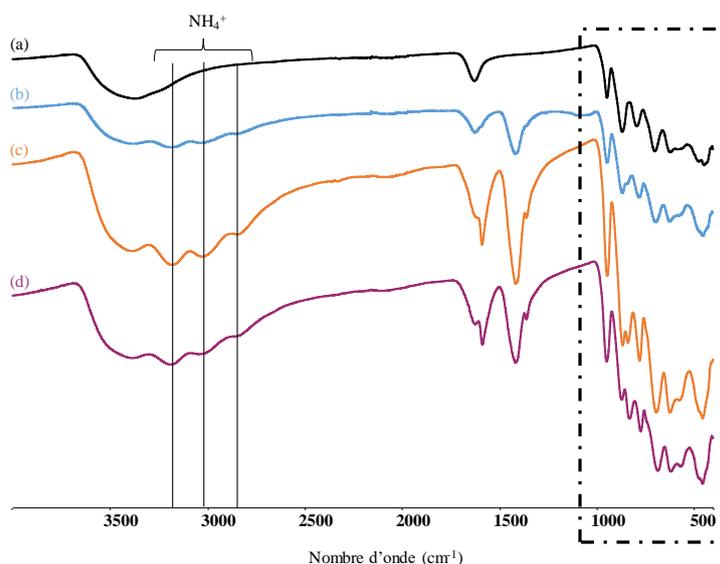


Figure IV. 22 : Spectres infrarouge du polyanion précurseur $Na_{28}[As_4W_{40}O_{140}] \cdot 60H_2O$ (a) et des composés **(12)** (b), **(13)** (c) et **(14)** (d) dans la zone comprise entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} . Le cadre noir représente l'empreinte du polyanion.

Les vibrations W–Od à 946 cm⁻¹ et les vibrations W–Ob–W à 866 cm⁻¹ semblent peu affectées par la complexation de l'uranium. On observe l'apparition d'une seconde bande de vibration à 842 cm⁻¹ pour le composé **(12)**, 838 cm⁻¹ pour le composé **(13)** et 829 cm⁻¹ pour le composé **(14)**, proche de la bande de vibration relative à la liaison W–Ob–W. Elle est liée à la complexation d'un cation uranium et vient di-symétriser la vibration W–Ob–W. Cette vibration est associée aux liaisons W–O_{lacunaire} complexant les atomes d'uranium. De plus, en comparant l'intensité de cette bande entre les trois composés, il ressort que le rapport d'intensité entre cette vibration et celle de W–Ob–W voisine à 866 cm⁻¹, suit l'accroissement du nombre de cations uranium coordonnés à la macromolécule [As₄W₄₀O₁₄₀]²⁸⁻. Cette augmentation est en relation directe avec les distances W–O_{lacunaire} qui varient d'une moyenne de 1,76 Å à une valeur moyenne plus grande de 1,82 Å lorsque les atomes de tungstène interagissent avec les cations uranium.

La complexation des cations uranium affecte également les vibrations W–Oc–W avec les nombres d'onde de 792 cm⁻¹ et de 699 cm⁻¹ avec un décalage progressif (du composé **(12)** au composé **(14)**) vers le bleu de 15-20 cm⁻¹ par rapport au précurseur. Les bandes de vibration de la zone comprise entre 620 cm⁻¹ et 500 cm⁻¹ ne semblent pas particulièrement affectées par la coordination de l'uranium.

Les cations NH₄⁺ ne sont pas localisés dans les structures cristallines, mais suggérés à partir de l'analyse élémentaire, afin de respecter l'électroneutralité des structures cristallines. Dans les trois composés **(12)**, **(13)** et **(14)**, ceux-ci sont visibles, *via* la vibration N–H à 1416 cm⁻¹ et apparaissent aussi dans la région des pics à 3391 cm⁻¹, 3194 cm⁻¹, 3013 cm⁻¹, 2841 cm⁻¹. Ces vibrations ne sont pas observées sur le spectre du polyanion cryptant précurseur, Na₂₈[As₄W₄₀O₁₄₀].60H₂O car les cations NH₄⁺ ont été ajoutés au cours de la synthèse des composés **(12)** à **(14)**. La présence de ligands formiate coordonnés aux cations uranium dans les composés **(13)** et **(14)** est attestée par deux vibrations : une première est située à 1680 cm⁻¹ relative à la liaison C=O et une seconde à 1360 cm⁻¹ correspondant à la liaison C–H.

Tableau IV. 6 : Comparaison des principales vibrations (cm⁻¹) de la partie polyanionique des composés **(12)**, **(13)** et **(14)** et du polyanion cryptant [As₄W₄₀O₁₄₀]²⁸⁻.

	W–Od	W–Ob–W	W–Oc–W
Composé (12)	944	866 et 842	779, 694, 621 et 576
Composé (13)	944	865 et 838	778, 691, 620 et 572
Composé (14)	947	869 et 829	772, 684, 617 et 566
As ₄ W ₄₀ O ₁₄₀	946	866	792, 699, 620 et 558

Avec Ob : atome d'oxygène pontant entre deux atomes de tungstène appartenant à deux trimères {W₃O₁₃} différents
Oc : atome d'oxygène pontant entre deux atomes de tungstène au sein d'une même triade {W₃O₁₃}
et Od : oxygène terminal appartenant à un octaèdre {WO₆}.

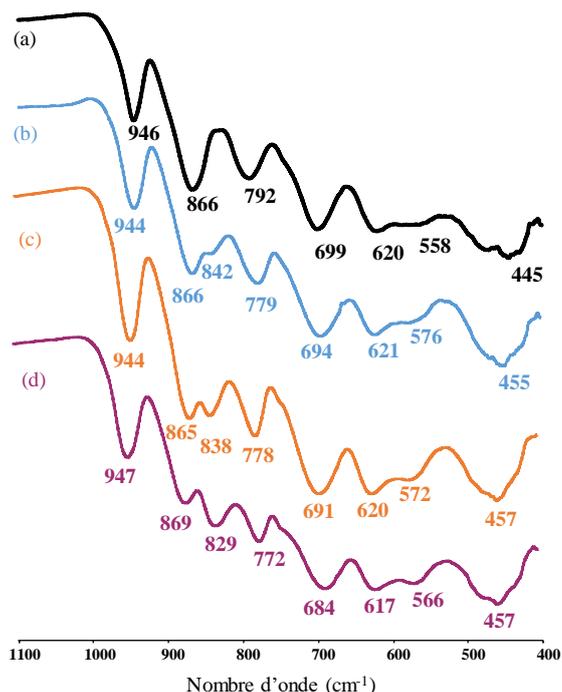


Figure IV. 23 : Spectres infrarouge du polyanion précurseur $Na_{28}[As_4W_{40}O_{140}] \cdot 60H_2O$ (a) et des composés (12) (b), (13) (c) et (14) (d) dans la zone comprise entre 1100 cm^{-1} et 400 cm^{-1} .

IV.1.7. Comportement thermique

L'analyse thermique des composés (12), (13) et (14) montre typiquement une perte de masse importante entre 20 °C et 350 °C pour chacun d'entre eux (Figure IV. 24). Compte tenu de leur composition, cette première perte de masse est attribuée au départ des molécules d'eau d'hydratation. Cette valeur expérimentale a été comparée avec celle déterminée par la diffraction des rayons X sur monocristal.

La masse molaire du composé (12) $Na_5(NH_4)_{20}[\{U_2(\mu^2-OH)_3(\mu^2-O)\}As_4W_{40}O_{140}] \cdot nH_2O$ est de $10920\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ en faisant l'hypothèse d'un composé complètement anhydre. Une première perte de masse jusqu'à 250 °C laisse entrevoir que le composé (12) a perdu 8,0% de sa masse ce qui sous-entend que la masse molaire précédemment considérée de $10920\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ correspond à 92% ($100\% - 8,0\%$) de la masse totale de l'échantillon. La masse molaire hydratée du composé (12) est donc égale à $10920 + 8,0/100 \times 10920 = 11794\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. 8,0% de la masse molaire hydratée du composé (12) correspond alors à $944\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ soit 53 molécules d'eau (Exp.(ATG) : 8% ; Théor.(DRX) : 5,9%). Le même raisonnement a été mené sur les composés (13) et (14).

Les résultats montrent que les composés (13) et (14) contiennent 78,5 (Exp.(ATG) : 11,3% ; Théor.(DRX) : 6%) et 73,5 (Exp.(ATG) : 10,3% ; Théor.(DRX) : 10,1%) molécules d'eau respectivement. La différence entre les valeurs observées et calculées pour les composés (12) et (13) est imputable au fait que toutes les molécules d'eau n'ont pas pu être localisées par diffraction des rayons X, et ce malgré une collecte à 100 K .

Néanmoins, pour le composé **(14)**, la différence entre les valeurs observées et calculées est relativement faible et montre que la rampe de température (5 °C/min) utilisée est adaptée pour ce type d'étude.

La seconde perte de masse a lieu jusqu'à 600°C. Au cours de cette étape, les ligands formiate restants, les cations ammoniums (se décomposant à environ 400 °C) et les atomes d'hydrogène des ponts hydroxo des composés sont évacués. Les pertes sont en accord avec les valeurs calculées d'ammonium, de formiate et de ligands hydroxo présents dans les trois composés (Exp.(ATG) : 2,1% ; Théor.(DRX) : 3%), (Exp.(ATG) : 3% ; Théor.(DRX) : 3,5%) et (Exp.(ATG) : 2,6% ; Théor.(DRX) : 3%) pour **(12)**, **(13)** et **(14)**, respectivement. Finalement, au-delà de 600°C, la partie oxo-inorganique restante se transforme pour générer les oxydes simples U_3O_8 (formé sous air dès 700 °C), As_2O_3 et WO_3 .

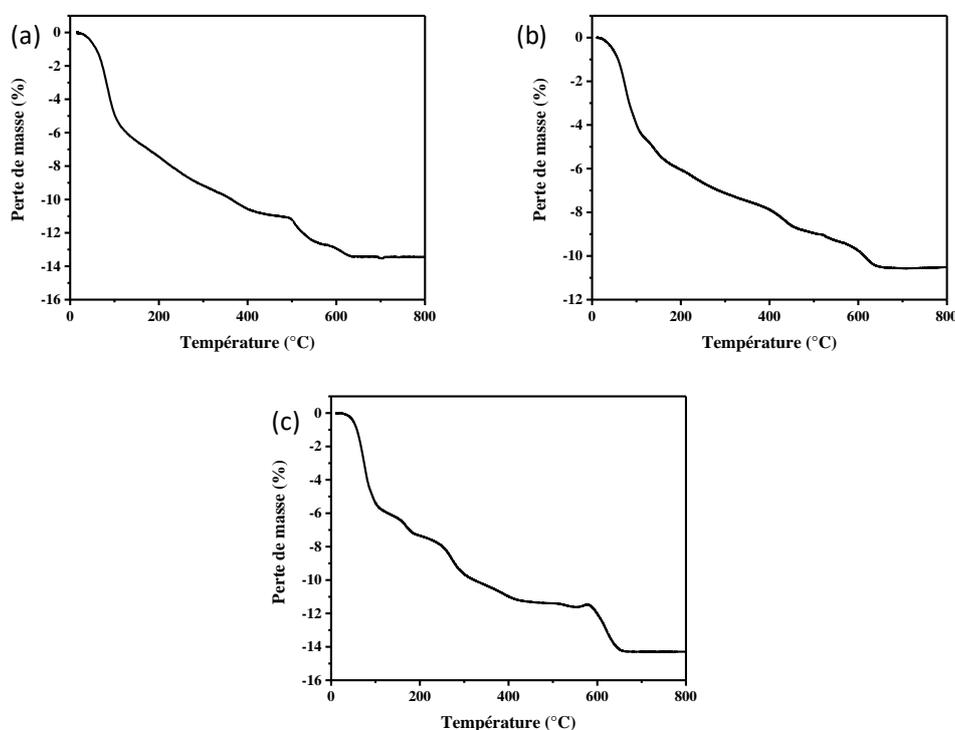


Figure IV. 24 : Analyse thermogravimétrique (5 °C/min sous air) des composés **(12)** (a), **(13)** (b) et **(14)** (c).

IV.1.8. Analyse par diffusion des rayons X aux petits angles

IV.1.8.1. Préambule

La nature paramagnétique et radioactive des cations uranium tétravalent ($[Rn]7s^25f^2$), rend difficile le suivi par RMN de la stabilité en solution des composés, d'autant plus lorsqu'il s'agit d'étudier le ^{183}W dont l'abondance isotopique faible (14,4%), contraint à dissoudre de grandes quantités de matière et favorise alors des processus de précipitation. Afin de s'affranchir de ce problème, l'utilisation de la diffusion des rayons X aux petits angles afin d'évaluer la stabilité en solution d'entités de type polyoxométallate a été envisagée.

IV.1.8.2. Résultats et discussion

Dans la région du SAXS (pour $q < 0,8 \text{ \AA}^{-1}$), la courbe de diffusion observée est similaire à celle simulée grâce aux données obtenues par diffraction des rayons X sur monocristal (Figure IV. 25). Il y a en particulier un bon accord de la position de la chute d'intensité, autour de $q \approx 0,2 \text{ \AA}^{-1}$, indiquant que les paramètres géométriques des composés sont maintenus en solution. Ainsi, on peut en conclure que l'intégrité des espèces $\{U_n \subset As_4 W_{40} O_{140}\}$ sont conservées en solution aqueuse après dissolution des cristaux. De plus, une seconde analyse SAXS réalisée après trois semaines, montre aucun changement expérimental significatif, ce qui montre la stabilité de ces molécules pendant cette période.

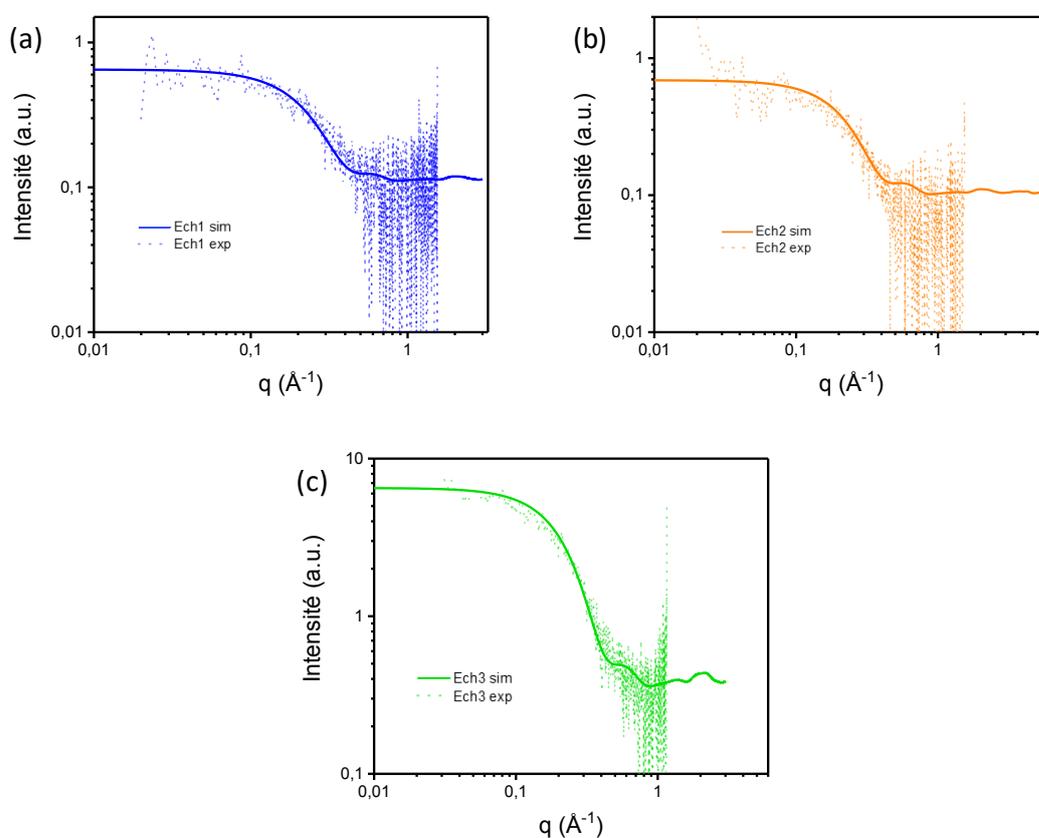


Figure IV. 25 : Courbes de diffusion expérimentales (pointillé) et simulées (trait pleins) des rayons X aux petits angles des composés (12) (a), (13) (b) et (14) (c).

L'expérience SAXS a permis d'estimer un rayon de giration R_g expérimental des composés (12), (13) et (14) égal à $6,5 \text{ \AA}$. Ce rayon a été comparé avec les valeurs des dimensions du polyanion estimées par la diffraction des rayons X. Il est ainsi possible de mesurer un diamètre de 20 \AA et une épaisseur de 13 \AA pour l'espèce $\{As_4 W_{40} O_{140}\}$ (Figure IV. 26), soit des valeurs de rayon comprises entre $6,5 \text{ \AA}$ et 10 \AA .

La valeur du R_g expérimental se situe à la limite basse des dimensions de la molécule qui ont été déterminées par diffraction des rayons X sur monocristal. Le paramètre R_g déterminé par la mesure SAXS ne permet pas de prendre en compte les atomes d'oxygène terminaux du polyanion. Ces derniers sont en effet confondus avec les molécules d'eau du solvant dont la contribution est éliminée lors de la mesure.

Le rayon de giration apparaît donc légèrement plus petit que les dimensions moyennes du polyanion analysé, mais semble malgré tout en bon accord avec les paramètres géométriques obtenus par la diffraction des rayons X sur monocristal.



Figure IV. 26 : Dimensions du cryptant $[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$.

La comparaison des intensités des données de diffusion des trois composés révèle que la courbe du composé **(14)** présente une intensité presque dix fois plus importante que celle des deux autres molécules, alors que la concentration initiale souhaitée des trois molécules en solution est identique et égale à 25 mM. Ces observations suggèrent que le composé **(14)** est donc plus concentré en solution que les deux autres systèmes présentés dans cette étude. Les composés **(12)** et **(13)** ne seraient donc pas totalement dissous en solution.

Afin d'expliquer ce point, on peut remarquer que les contre-cations des espèces **(12)** et **(13)** sont en majeure partie des ions ammoniums, alors que la charge du composé **(14)** est principalement balancée par des atomes de sodium. Dans la chimie des polyanions en milieu aqueux, les cations ammonium tendent à diminuer la solubilité des espèces polyanioniques comparés aux cations sodium. Ceci pourrait donc expliquer la plus grande intensité du signal SAXS pour le composé **(14)** par rapport aux deux autres molécules.

L'exaltation de l'intensité du signal du composé **(14)** peut s'expliquer par une seconde hypothèse. La complexation d'un nombre plus important d'atomes d'uranium que dans les composés **(12)** et **(13)** entraîne une augmentation de la densité électronique et donc une plus grande intensité par diffusion des rayons X. Il est très hautement probable que ces deux phénomènes contribuent à l'augmentation du signal de diffusion du composé **(14)**.

IV.1.9. Étude de précipitation d'uranium par le cryptant $[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$

Sur la base des informations recueillies concernant la composition et la stabilité en solution (confirmée par l'étude SAXS) des trois composés (12), (13) et (14), nous avons étudié les rendements de réactions de précipitation de l'uranium tétravalent à l'aide du cryptant $[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$ qui semble être un bon candidat.

Il est admis, et fréquemment observé dans la chimie des polyoxométallates, que l'utilisation de gros cations tels que le césium précipite la plupart des polyanions chargés négativement présents en solution. Ce constat a motivé le choix de l'utiliser afin de précipiter les solutions de synthèse de nos trois composés. Pour cela des expériences ont été effectuées en se basant sur les protocoles de synthèse des composés (12), (13) et (14).

Ces derniers détaillés partie IV.1.2 ont été repris et un ajout *in-situ* de chlorure de césium a été effectué. Cet ajout correspond à 28 équivalents de la quantité de matière de polyanion (106 mg, 0,63 mmol) ce qui permet d'équilibrer sa charge pour favoriser la précipitation. Après quelques minutes sous agitation, un précipité marron se forme. Le précipité recueilli et les solutions surnageantes ont ensuite été analysés par ICP et EDS afin de déterminer la quantité d'uranium extraite par la molécule de cryptant. Les rendements de précipitation ont été calculés (basé sur la quantité de cryptant) à 63% pour le composé (12), 74% pour le composé (13) et 73% pour le composé (14).

IV.1.9.1. Analyse infrarouge des précipités d'extraction

Les spectres infrarouge des trois précipités indiquent des bandes de vibrations à 946, 866, 699 et 620 cm^{-1} proches de celle du cryptant $[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$, ce qui montre sa présence dans le solide récupéré (Figure IV. 27).

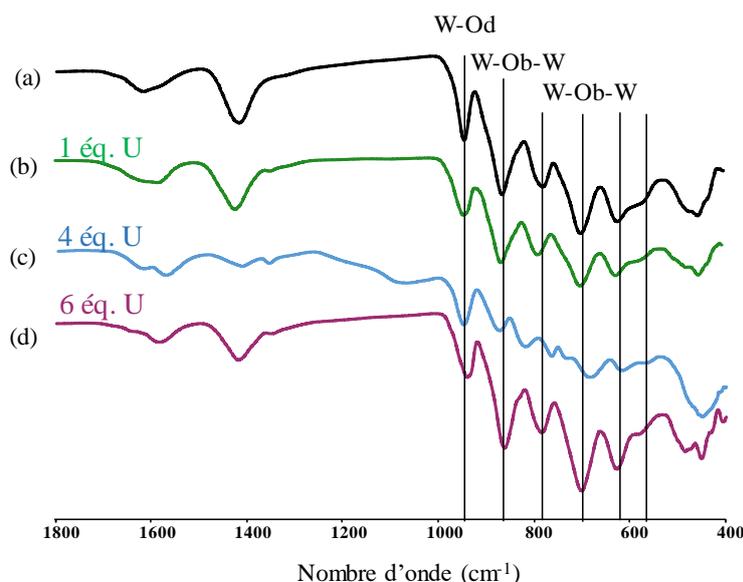


Figure IV. 27 : Spectres infrarouge du précurseur $[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$ (a) et des poudres de précipitation des composés (12) (b), (13) (c) et (14) (d).

IV.1.9.2. Analyse par spectroscopie à rayons X à dispersions d'énergie des précipités d'extraction

Une analyse sur les solides récupérés a été menée afin de déterminer les rapports molaires W/U par spectroscopie des rayons X à dispersions d'énergie (*MEB-EDS*). Ces résultats (Tableau IV. 7) ont été comparés à ceux obtenus par diffraction des rayons X pour ces mêmes stœchiométries.

Tableau IV. 7 : Comparaison des rapports molaires W/U dans les précipités des composés (12), (13) et (14), mesurés par EDS et DRX.

Précipités	W/U (EDS)	W/U (DRX)
Composé (12)	20,8 ± 0,3	20
Composé (13)	19,8 ± 0,2	20
Composé (14)	10,5 ± 0,2	10

Il est possible de constater qu'il existe une très bonne corrélation des rapports molaires W/U entre les données récoltées par EDS et celles de la DRX. Il s'avère ainsi que les précipités présents au fond de la solution respectent la stœchiométrie des composés cristallisés.

IV.1.9.3. Analyse élémentaire des solutions surnageantes

Des mesures de spectrométrie d'émission optique couplée à un plasma induit (ICP-OES) ont été conduites sur les surnageants des solutions, afin de déterminer la quantité d'uranium non complexée par le cryptant. Les résultats de ces analyses sont regroupés dans le Tableau IV. 8.

Tableau IV. 8 : Détermination par ICP-OES des quantités d'uranium présentes dans les solutions surnageantes des différents composés.

	Quantité U^{4+} initiale	Quantité U^{4+} restant en solution	Pourcentage massique non précipité
Composé (12)	5 mg	0,7 mg	14%
Composé (13)	20 mg	4,7 mg	24%
Composé (14)	30,7 mg	9,0 mg	29%

On observe qu'une fraction relativement faible de l'uranium initialement ajouté en solution n'a pas été complexé par le cryptant et reste en solution. Une valeur de 14% massique d'uranium en solution est mesurée pour le composé (12) (rapport 1U/1POM) ; elle s'accroît jusqu'à 29% massique pour le composé (14) (rapport 6U/1POM). En corrélation avec les analyses sur les précipités (voir paragraphe IV.1.9.2), ces résultats permettent d'attester des rendements de précipitation intéressants lorsque le polyanion cryptant $[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$ est employé comme extractant de l'uranium (IV).

IV.1.10. Étude de séparation de Ln(III) et An(IV) par le cryptant [As₄W₄₀O₁₄₀]²⁸⁻

Des études précédentes de la littérature ont montré que le cryptant [As₄W₄₀O₁₄₀]²⁸⁻ avait été utilisé pour la complexation d'autres types de cations.¹⁷ A titre d'exemple, plusieurs publications mentionnent son utilisation avec les cations trivalents, tels que les lanthanides.

Le composé incorporant le néodyme(III) H₃K₇Na₆[Nd₃As₄W₄₁O₁₄₁OH(H₂O)₁₀].60H₂O est ainsi le plus bel exemple.¹⁸ L'association du néodyme avec l'espèce [As₄W₄₀O₁₄₀]²⁸⁻ génère une structure à base de chaînes dimériques ou polymériques, constituées d'un assemblage de cryptants, liés entre eux par les lanthanides par l'intermédiaire de ponts O–Nd–O. Mentionnons également le composé insérant le samarium(III), Na₄₀[Sm(Sm₂-OH)₂[As₄W₄₀O₁₄₀(H₂O)₁₁]] synthétisé par Wassermann *et al.* en 2001, au sein duquel des unités (Sm^{III}⊂As₄W₄₀O₁₄₀) sont connectées entre elles par interaction des lanthanides présents dans les sites de complexation S2 (Figure IV. 28).¹⁷

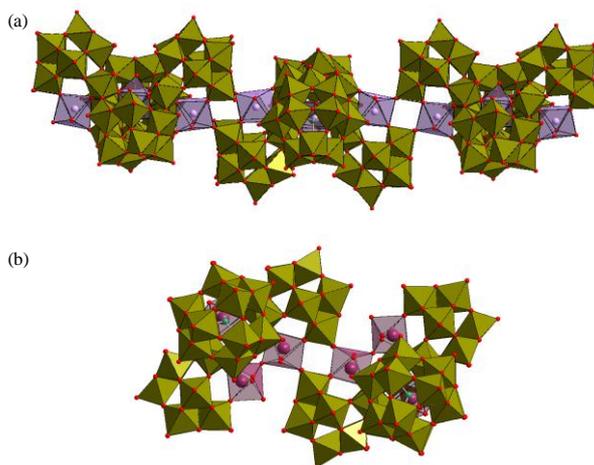


Figure IV. 28 : Représentation polyédrique linéaire d'un assemblage (a) de motifs H₃K₇Na₆[Nd₃As₄W₄₁O₁₄₁OH(H₂O)₁₀].60H₂O et (b) Na₄₀[H₂O]₁₁Sm(Sm₂OH)₂[As₄W₄₀O₁₄₀].

Dans le cadre de cette étude, les lanthanides trivalents suscitent un intérêt en envisageant le fait qu'ils se retrouvent en tant que produits de fission à l'issue des réactions nucléaires ayant lieu au sein du combustible et qu'ils sont des substitués (du point de vue cristallographique) de certains éléments radiotoxiques tels que les actinides mineurs trivalents (Cm^{III}, Am^{III} etc.).¹⁹ Nous avons ainsi utilisé le néodyme trivalent afin d'effectuer une étude de la compétition de la complexation entre des cations tri- et tétravalents. L'idée sous-jacente est d'évaluer la sélectivité et l'utilisation possible de ce cryptant pour la séparation de solution contenant un mélange de cations Ln(III)/An(IV), et par extension un mélange An(III)/An(IV).

La procédure utilisée est similaire à celle précédemment employée durant les tests d'extraction/précipitation. Une solution de 10 mL de NaCl (0,2 mol.L⁻¹) a été préparée en mélangeant une quantité équimolaire de Nd^{III} (Nd(NO₃)₂.6H₂O, 56,8 mg, 0,129 mmol) et de U^{IV} (UCl₄, 49,0 mg, 0,129 mmol) correspondant à 6 équivalents de chaque cation par

rapport à la quantité de matière de cryptant $[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$ (soit 0,0216 mmol). Le but est de pouvoir saturer les quatre sites de coordination S2 de la molécule comme décrit dans la synthèse du composé (14). Les quantités de cryptant ($[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$ 250 mg, $2,160 \times 10^{-5}$ mol) et de Cs^+ (CsCl 98 mg, 0,58 mmol) ont été maintenues constantes par rapport aux études précédentes (paragraphe IV.1.2) de façon à pouvoir se retrouver dans la même gamme de concentration.

Lors de l'ajout du chlorure de césium, on observe un précipité avec une masse de 203 mg, soit un rendement de précipitation égal à 80 % massique en se basant sur la quantité de cryptant.

L'analyse infrarouge effectuée sur le précipité montre quelques disparités entre le spectre du polyanion précurseur $[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$ et celui du précipité, probablement dues à la complexation des cations néodyme et/ou uranium. Néanmoins, l'architecture du cryptant semble être maintenue, comme l'atteste la bonne corrélation entre les pics polyanioniques (correspondant aux vibrations W-Od, W-Ob-W et W-Oc-W) de la zone comprise entre 1100 et 400 cm^{-1} (Figure IV. 29). Notons tout de même la présence d'une variation de la bande relative à la vibration W-Ob-W visible à 842 cm^{-1} entre le spectre avec six équivalents d'uranium et celui avec six équivalents d'uranium plus six équivalents de néodyme. Cet écart est imputable à la diminution de la distance de la liaison W-O lorsque ce même atome de tungstène est lié à un atome de néodyme (liaison W-O moyenne = 1,92(38) Å et liaison W-O_{Nd} moyenne = 1,87(22) Å).

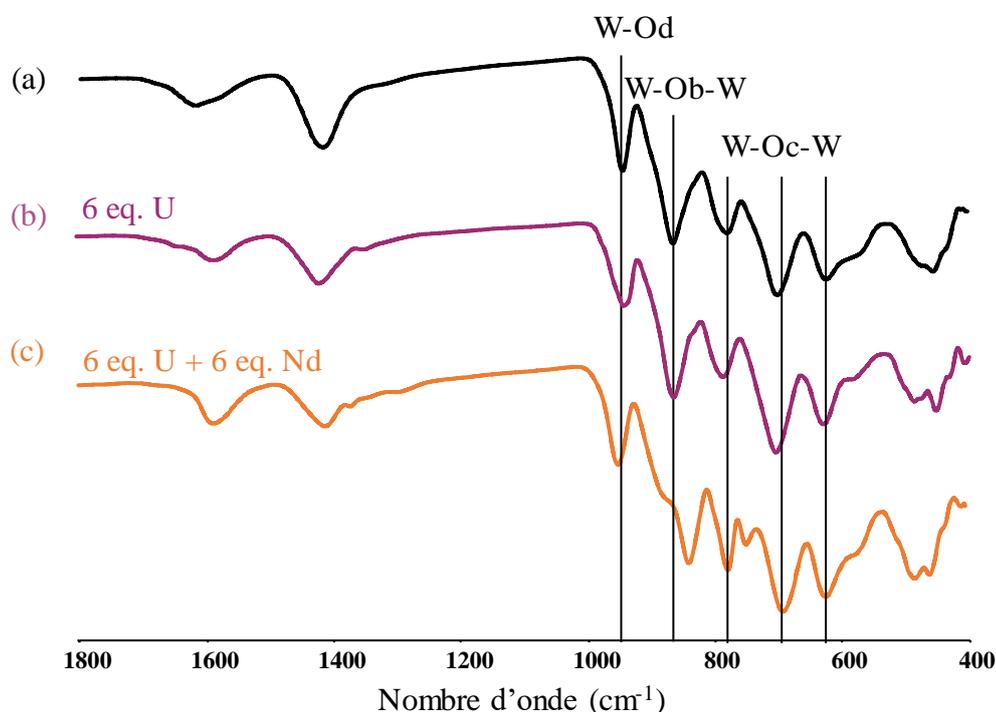


Figure IV. 29 : Spectres infrarouge (a) du précurseur polyanionique $[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$ et (b) du solide précipité avec mélange équimolaire Nd^{3+} et U^{4+} .

Des analyses EDS effectuées sur le précipité indiquent que le cryptant complexe préférentiellement le néodyme (91% molaire) par rapport à l'uranium (9% molaire). De plus, le rapport $W/(Nd+U)$ correspond à quatre sites de coordination S2 entièrement occupés. Les analyses ICP effectuées sur le surnageant révèlent également que la plupart des cations uranium (96% molaire) sont restés en solution et que seule une faible proportion de néodyme (19%) n'a pas été complexée par le cryptant.

De façon surprenante, le cryptant semble favoriser la complexation avec Nd^{3+} , pourtant moins chargé que U^{4+} . Au regard de travaux précédents initiés par Pope *et al.*¹⁷, on suppose que le mode de coordination des cations Nd^{3+} favorise la formation d'espèces polymériques similaires à celles présentées dans la Figure IV. 28. Au sein des composés (13) et (14), la sphère de coordination des cations U^{4+} est constituée de ligands formiates qui empêchent la formation du même type d'agrégation. Par conséquent il est possible d'envisager que la formation d'espèces polymériques avec le cation Nd^{3+} soit favorisée, au détriment des espèces discrètes contenant l'uranium, qui sont généralement plus solubles dans l'eau.

IV.1.11. Bilan de l'étude de la complexation de l'uranium(IV) par le cryptant $[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$

Trois composés construits autour des propriétés de coordination du cryptant $[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$ ont été synthétisés. Ils contiennent entre deux et quatre atomes d'uranium occupant les sites de coordination S2 au sein du motif $[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$. La corrélation entre les analyses effectuées à l'état solide et en solution, en particulier le SAXS, montre que les trois espèces $\{U_{2ou4} \subset As_4W_{40}O_{140}\}$ sont stables en solution.

Les essais d'extraction par précipitation de solution contenant l'uranium(IV) seul ou un mélange uranium(IV)/néodyme(III) avec $[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$ ont démontré que le cryptant polyanionique pouvait être un extractant intéressant. Lorsqu'il est seul en solution, l'uranium est extrait avec des rendements massiques allant de 71% à 86% suivant la quantité d'uranium présent.

De façon surprenante dans le mélange uranium(IV)/néodyme(III), le cation trivalent a été majoritairement piégé par précipitation. Cela s'explique probablement par la formation d'agrégats moléculaires polymériques en solution (par l'intermédiaire de liaisons $O_{POM}-Nd-O_{POM}$), ce qui accroît la stabilité des composés formés et diminue d'autant leurs solubilités. Ce comportement de sélectivité vis-à-vis du néodyme (qui peut jouer le rôle de simulant cristalochimique d'actinides trivalents) pourrait ouvrir une voie intéressante vers l'utilisation de macromolécules inorganiques pour la purification ou la séparation d'actinides de valences mixtes dans le cadre du retraitement du combustible nucléaire. Une poursuite de ces travaux serait de transposer cette étude dans une infrastructure dédiée à l'étude d'actinides trivalents hautement radiotoxiques.

On peut enfin souligner que cette étude a fait l'objet d'un article dans la revue *CrystEngComm* en 2018 (pp. 5500-5509), et illustré la page de couverture du numéro 37.

IV.3. Étude de la complexation d'uranium(VI) par le cryptant

[P₈W₄₈O₁₈₄]⁴⁰⁻

Pour la suite de cette étude, nous nous sommes intéressés à une autre classe de cations actinides, au degré d'oxydation +VI, qui se caractérise par un environnement avec deux liaisons axiales métal-oxygène « yle », pour former un groupe cationique [AnO₂]ⁿ⁺ (chapitre I.3.3.).

A notre connaissance, plusieurs études portant sur les hétéropolyoxométallates polyvacants et complexant des actinyles ont été publiées au cours des deux dernières décennies mais, seuls quelques-unes traitent avec succès, de l'utilisation de polyoxométallates macrocycliques.^{4,20} L'exemple le plus récent a été publié en 2008 par Kortz *et al.*. Il montre qu'un cryptant {P₈W₃₆} (formé *in-situ* à partir de l'unité {H₆P₄W₂₄O₉₄}) stabilise deux groupes tétranucléaires de peroxyde d'uranyle {(UO₂)₄(O₂)₄(H₂O)₂} (Figure IV. 30).²¹ Ce composé avec une architecture en fer à cheval, est le résultat de la condensation de trois entités hexavacantes de type Dawson autour de ces deux tétramères d'uranyle. En raison des conditions de synthèse, chaque tétramère est stabilisé par des ligands peroxydes pontant les groupes uranyles entre eux et plusieurs groupements [PO₄]³⁻ provenant de la décomposition *in-situ* du précurseur phosphotungstique utilisé {H₆P₄W₂₄O₉₄}.

Une autre molécule cryptante, [(UO₂)₃(H₂O)₆As₃W₃₀O₁₀₅]¹⁵⁻ a été obtenue en 2002 par Pope *et al.*, pour laquelle, la formation *in-situ* du macrocycle [As₃W₃₀O₁₀₅]²¹⁻ à partir de la décomposition du cryptant [As₄W₄₀O₁₄₀]²⁸⁻ a été observée.⁴ Il est à noter que l'encapsulation d'ion uranyle n'a jamais été reporté dans le cryptant [As₄W₄₀O₁₄₀]²⁸⁻.

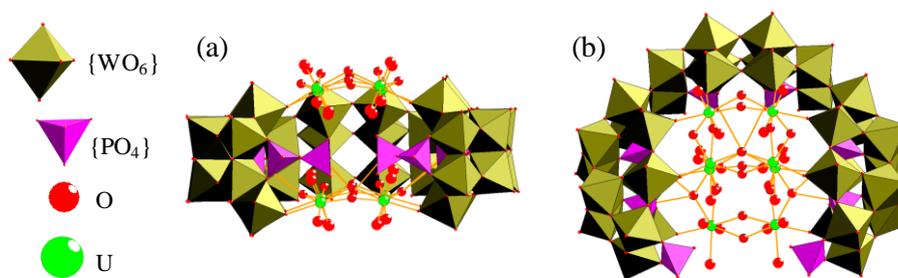


Figure IV. 30 : Représentation polyédrique du composé
 $K_6Li_{19}(Li(H_2O)K_4(H_2O)_3((UO_2)_4(O_2)_4(H_2O)_2)_2(PO_3OH)_2P_6W_{36}O_{136})(H_2O)_{74}$ synthétisé par Kortz *et al.* (a) selon b et (b) selon c.

Nous avons ainsi testé la réactivité du cryptant [As₄W₄₀O₁₄₀]²⁸⁻ avec l'ion uranyle et seuls des précipités jaunes ont été observés dans les conditions de synthèse des composés (12), (13) ou (14). D'autres essais ont été effectués mais n'ont permis de former que des précipités sans aucune phase cristalline. Notre choix s'est donc porté sur l'utilisation d'un autre macrocycle dérivé de l'association de briques de Dawson, [P₈W₄₈O₁₈₄]⁴⁰⁻, proche de celui décrit par Kortz pour l'insertion d'ions uranyle, sous forme peroxyde. Cette partie se propose d'étudier l'interaction de cette entité polyanionique avec l'ion uranyle {UO₂}²⁺.

IV.1.12. Description structurale et réactivité du précurseur $[P_8W_{48}O_{184}]^{40-}$

Le polyanion cryptant $[P_8W_{48}O_{184}]^{40-}$ est un macrocycle résultant de la condensation de quatre polyoxométallates hexavacants de type Dawson $[P_2W_{12}O_{48}]^{14-}$ (Figure IV. 31). La stabilité de ce composé en solution aqueuse sur une plage de pH inhabituellement grande (de 1 à 8) et sa grande cavité centrale (diamètre d'environ 10 Å) sont des caractéristiques attrayantes.³ La littérature a montré que plusieurs clusters polynucléaires ont été encapsulés au sein de la cavité du polyanion.

Cependant, la réactivité de ce macrocycle n'est pas si simple au regard du nombre relativement restreint de cations $3p$ (Al^{III} , Ga^{III}), $3d$ (Fe^{II} , Cu^{II} , Mn^{II} , V^V), $4d$ (Mo^V , W^{VI}) ou $4f$ (Ln^{III}) ayant pu être incorporés à l'intérieur de la cavité centrale de la molécule.²²⁻²⁶

Il faut souligner que les cations lanthanides n'ont jamais été insérés en grande quantité au sein de ce composé ($Ln_n \subset P_8W_{48}O_{184}$, avec $n_{max} = 4$), à contrario des cations métalliques $3d-4d$ (jusqu'à $n_{max} = 20$ pour $Cu_{20} \subset P_8W_{48}O_{184}$). Ce fait est probablement imputable au rayon ionique plus important et à la complexité plus élevée de la sphère de coordination des lanthanides et à la difficulté pour ces cations de substituer certains contre-ions potassium insérés dans la lacune de $\{P_8W_{48}O_{184}\}$ (ces atomes de potassium inhérents au précurseur sont mentionnés dans l'étude préliminaire ci-dessous et dans la description structurale IV.4.4).

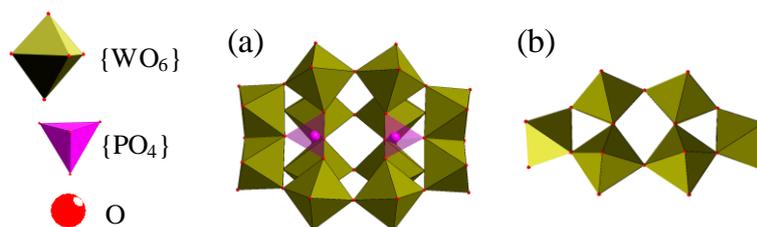


Figure IV. 31 : Représentation polyédrique du fragment polyanionique $[P_2W_{12}O_{48}]^{14-}$ (a) selon b et (b) selon c.

De ce point de vue, l'encapsulation directe de cations uranyles $[UO_2]^{2+}$ à l'intérieur de la cavité du polyanion cryptant $[P_8W_{48}O_{184}]^{40-}$ pourrait représenter un défi. En effet, à notre connaissance, aucune étude de ce type, concernant l'association de cations uranyles dans la cavité du macrocycle n'a été réalisée. (Figure IV. 32).

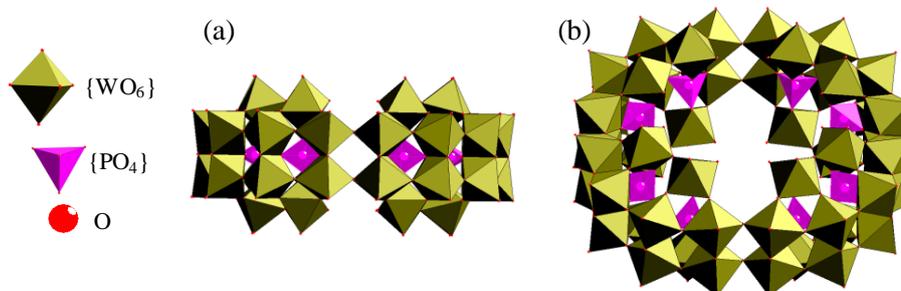


Figure IV. 32 : Représentation polyédrique du polyanion cryptant $[P_8W_{48}O_{184}]^{40-}$ (a) selon b et (b) selon c.

IV.1.13. *Étude préliminaire de l'association {UO₂}²⁺/{P₈W₄₈O₁₈₄}*

Le polyanion cryptant K₂₈Li₅H₇[P₈W₄₈O₁₈₄]·92H₂O a été synthétisé en suivant le protocole de la littérature (synthèse détaillée disponible en Annexe 3).²⁷

K₂₈Li₅H₇[P₈W₄₈O₁₈₄]·92H₂O (0,050 g, 3,37 x 10⁻³ mmol) et LiCl (0,050 g, 1,185 mmol) sont dissous dans 5 mL d'une solution aqueuse tampon HCOOH/HCOONa (1 mol.L⁻¹, 5 mmol) à pH = 3,7 à l'aide d'un agitateur magnétique. Le sel d'uranium UO₂(NO₃)₂·6H₂O (13,3 mg, 2,65 x 10⁻² mmol) est ensuite ajouté à la solution, qui est chauffée à 70 °C pendant 1 heure dans une enceinte fermée en téflon.

A l'issue du chauffage, des cristaux de couleur jaune sont visibles au fond de la cellule et ont été filtrés, puis séchés à température ambiante. Ces cristaux ont été analysés par diffraction des rayons X.

Malheureusement, la diffraction des rayons X sur monocristal conjuguée à une attribution minutieuse des densités électroniques, a révélé une relativement faible quantité de groupements uranyles (environ 5,2 éq/P₈W₄₈O₁₈₄) insérés au sein de l'entité [P₈W₄₈O₁₈₄]⁴⁰⁻, qui reste intacte. De plus, la résolution structurale du système cristallin obtenue par cette méthode s'est avérée très complexe en raison de la présence d'un grand nombre d'atomes de potassium, apportés par le précurseur polyanionique, qui viennent s'insérer sur les sites de complexation. Cette situation indique une compétition entre les cations potassium et uranyle pour la complexation avec le cryptant générant un désordre qui s'est avéré trop complexe à modéliser avec suffisamment de précision.

Afin de tenter de s'affranchir de la compétition entre les cations potassium et uranyle, la voie hydrothermale a été privilégiée en condition douce (100 < T < 200°C, sous pression autogène). L'énergie apportée au système par cette méthode de synthèse pourrait favoriser l'insertion des cations uranyles au sein de la cavité du macrocycle.

De plus, un ajout important de cations lithium en solution aqueuse a été effectué de façon à maximiser la solubilité du polyanion et tenter d'entraîner un échange de certains atomes de potassium impliqués dans le désordre structural observé par la synthèse classique en solution.

En utilisant cette voie hydrothermale, la formation d'un composé avec une teneur en ion uranyle plus riche (jusqu'à 7,2 au lieu de 5,2 éq/P₈W₄₈O₁₈₄) de formulation (K_{11,3}Li_{8,1}Na₂₂)[(UO₂)_{7,2}(HCOO)_{7,8}(P₈W₄₈O₁₈₄)Cl₈]·89H₂O et nommé composé **(15)** dans la suite de ce manuscrit pour plus de commodité, a pu être obtenu. L'étude structurale de ce composé particulier fait l'objet de cette partie.

IV.1.14. *Synthèse et formation du composé (15)*

Le composé **(15)** a été synthétisé par voie hydrothermale en utilisant le protocole suivant : K₂₈Li₅H₇[P₈W₄₈O₁₈₄]·92H₂O (50 mg, 3,37 x 10⁻³ mmol) et LiCl (200 mg, 4,74 mmol) sont dissous dans 5 mL d'une solution tampon HCOOH/HCOONa (1 mol.L⁻¹, 5 mmol) à pH = 3,7 à l'aide d'un agitateur magnétique. Le nitrate d'uranyle UO₂(NO₃)₂·6H₂O (13,3 mg, 2,65 x 10⁻² mmol) est ajouté à la solution, chauffée à 160 °C pendant 30 heures dans un autoclave en téflon (bombe hydrothermale type Parr – 23 mL).

La solution est ensuite filtrée sur verre fritté et les cristaux sont récupérés et lavés avec de l'eau et de l'éthanol ($m = 23$ mg, $\eta = 39\%$ basé sur le W). Au-delà de 160 °C, seule une fine poudre de couleur noire non identifiée est apparue.

L'examen à la loupe binoculaire a révélé que le composé **(15)** cristallise sous forme de baguettes jaunes d'environ 400 - 1000 μm de longueur (Figure IV. 33).

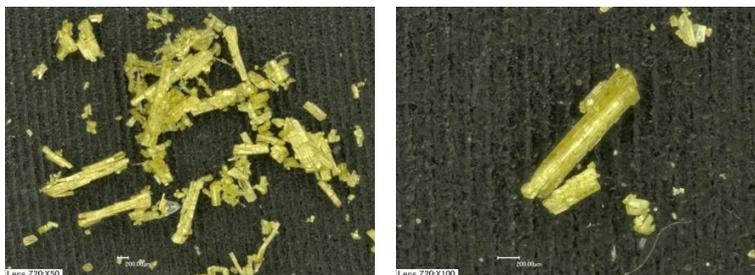


Figure IV. 33 : Photographie à la loupe binoculaire du composé **(15)**.

IV.1.15. Description structurale du composé **(15)**

L'espèce $[P_8W_{48}O_{184}]^{40-}$, offre un total de huit sites de complexation (Figure IV. 34). La particularité de ces sites est la géométrie pentagonale plane, compatible avec la possible condensation d'un groupement cationique uranyle qui adopte classiquement ce type de coordinance. La distance entre le centre de ces pentagones plans et un atome d'oxygène lié au tungstène est d'environ $2,3$ Å. Les distances U-O dans l'uranyle sont égales, à $2,35$ Å en moyenne, ce qui montre bien la faisabilité d'une incorporation d'ions uranyle au sein de ces sites de complexations. Ce motif polyanionique est donc susceptible de complexer au total huit atomes d'uranyle.

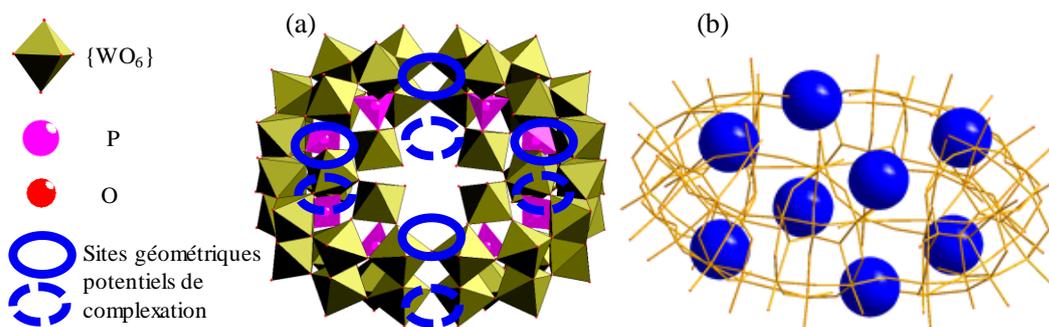


Figure IV. 34 : Représentation polyédrique (a) et bâton-polyèdre (b) des sites géométriques potentiels de complexation du cryptant **(15)**.

Le composé **(15)** obtenu par voie hydrothermale, cristallise dans la symétrie quadratique avec le groupe d'espace $I4/m$ ($a = b = 32,2440(12)$ Å, $c = 16,1510(6)$ Å, $V = 16791,8(14)$ Å³). L'unité asymétrique est constituée d'une unité $\{P_2W_{12}O_{48}\}$, de deux cations uranium hexavalent distincts cristallographiquement et de deux moitiés de ligands formiate.

L'application d'un axe C_4 et d'un plan miroir perpendiculaire à cet axe et passant par les atomes de phosphore de l'unité asymétrique donnent naissance à la macromolécule (15) complète, incorporant jusqu'à 7,2 cations uranyles $\{UO_2\}^{2+}$ (Figure IV. 35).

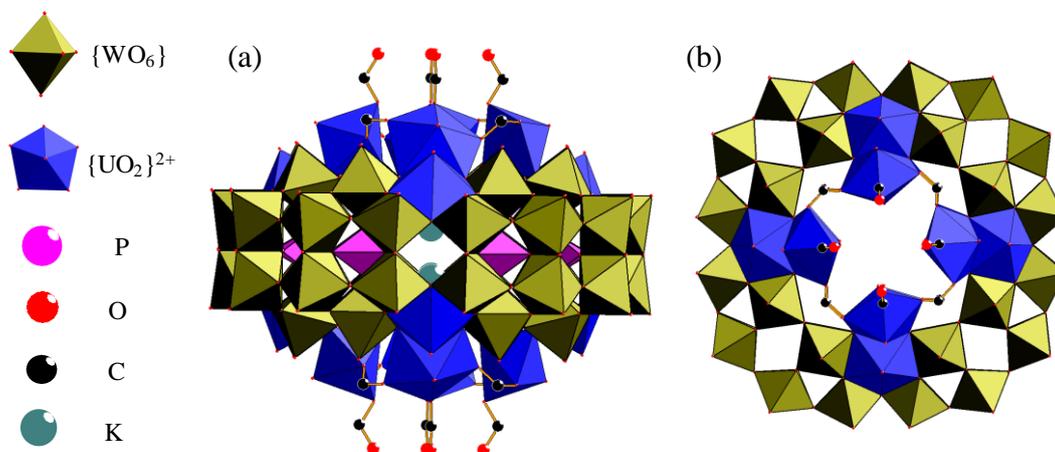


Figure IV. 35 : Représentation polyédrique (a) selon l'axe b et (b) selon l'axe c du composé (15).

L'étude par diffraction des rayons X a révélé que l'ensemble des groupes uranyles ne se situent pas au centre de la molécule comme cela pouvait être attendu en examinant les résultats obtenus précédemment pour plusieurs composés insérant des métaux de transition du bloc d ou semi-métaux du bloc p .²²⁻²⁶ En revanche, on observe deux groupes de cations uranyles, qui forment une couronne de part et d'autre du plan cyclique du motif $[P_8W_{48}O_{184}]^{40-}$.

On comptabilise un total de seize positions distinctes pour les cations uranyle. Huit de ces positions, libellés U1 (polyèdre bleue Figure IV. 36), apparaissent en interaction directe avec les atomes d'oxygène de l'architecture du polyanion, au niveau des sites de complexation pentagonaux précédemment décrits. Les huit autres sites, libellés U2 (polyèdre de couleur rouge brique foncée Figure IV. 36) sont plus excentrés et n'interagissent avec la molécule que par l'intermédiaire des groupements uranyles U1. Ces huit positions pour lesquelles les cations uranyles U2 ont été localisés, sont plus surprenantes et n'étaient pas attendues de prime abord.

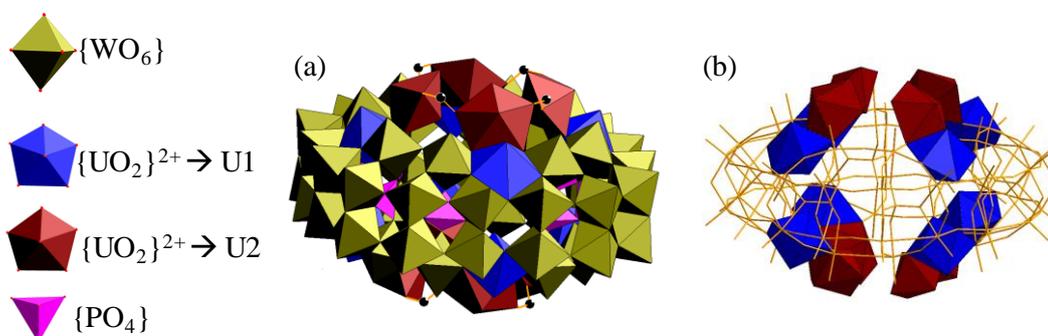


Figure IV. 36 : Représentation (a) polyédrique et (b) bâton-polyèdre du composé (15).

Les analyses par diffraction des rayons X indiquent que les centres uranyles U1 et U2 sont désordonnés sur deux sites potentiels de complexation avec un taux d'occupation modélisé à 0,25 et 0,65 respectivement. Ces taux ont été déterminés par affinement des données obtenues par diffraction des rayons X et correspondent aux valeurs pour lesquelles le facteur/coefficient de corrélation R_I est minimal (Figure IV. 38).

Les groupements uranyle U1 sont en coordinence VII et sont coordonnés dans leur plan équatorial par cinq atomes d'oxygène (longueur de liaison U–O comprise entre 2,088(8) Å et 2,651(9) Å) du cycle polyanionique $\{P_8W_{48}O_{184}\}$, complété par deux liaisons perpendiculaires attribuées à des connexions de type « U–O_{yle} » terminale avec des distances comprises entre 1,92(6) Å et 1,95(1) Å afin d'obtenir une sphère de coordination avec une géométrie bipyramidale à base pentagonale.

Le taux d'occupation faible de ces centres uranyles U1 (0,25) est corrélé avec la présence de cations potassium complexés au centre de la cavité du macrocycle et dont le taux d'occupation a de ce fait été fixé à 0,75.

En effet, l'analyse par diffraction des rayons X a montré que ces cations potassium sont situés sur le même site cristallographique que l'atome d'oxygène « yle » des groupes cationiques U1 dirigé vers le centre de la cavité (Figure IV. 37). Il n'a malheureusement pas été possible de modéliser séparément ces deux atomes désordonnés. Une contrainte sur les paramètres de position (x,y,z) a été appliquée pour forcer ces deux atomes à occuper le même site cristallographique avec les taux d'occupation précédemment mentionnés. Il est probable que cette contrainte, conjointement avec le taux d'occupation relativement faible du groupement uranyle U1 (0,25) ait généré les distances anormalement longues ($\sim 1,94$ Å) mesurées pour les deux liaisons U = O.

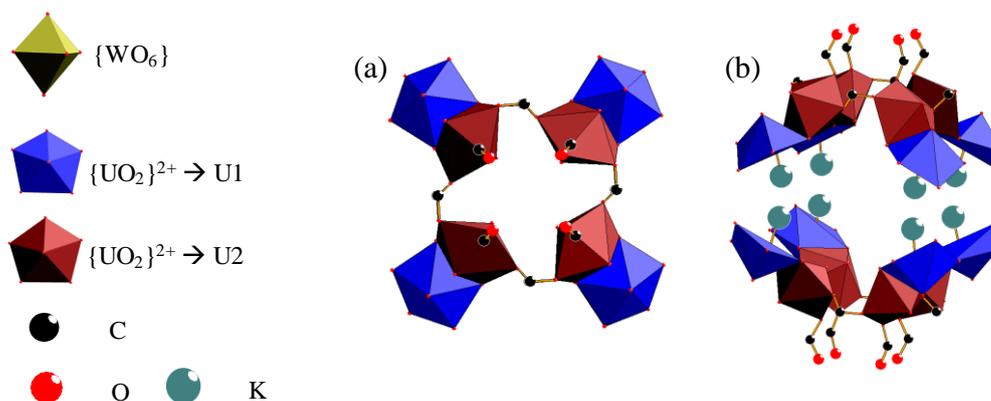


Figure IV. 37 : Représentation polyédrique (a) selon c et (b) selon b du cœur du composé (15).

Sur les huit autres sites cristallographiques, les atomes d'uranium U2 ne semblent pas avoir un taux d'occupation entier, car la valeur de leur densité électronique modélisée, ne correspondait pas à un taux d'occupation entier pour un cation uranyle. Afin de déterminer la valeur de ce taux d'occupation, des essais de simulation ont été menés à l'aide du logiciel Olex² ²⁸ en faisant varier le taux d'occupation et en relation avec la variation du coefficient de corrélation R_1 et sur la valeur des résidus de densités électroniques non attribuées (Figure IV. 38).

Le coefficient de corrélation R_1 varie de 6,82% (pour un taux d'occupation de 1) à 5,23% (pour un taux d'occupation de 0,40) et atteint un minimum de 3,85% (pour un taux d'occupation de 0,60). La valeur des résidus de densités électroniques maximales non attribuées varie de 5,4 (pour un taux d'occupation de 1) à 14,4 (pour un taux d'occupation de 0,40) avec un minimum de 4,1 (pour un taux d'occupation de 0,70).

La valeur des résidus de densités électroniques minimales non attribuées varie de 15,5 (en valeur absolue pour un taux d'occupation de 1) à 3,8 (en valeur absolue pour un taux d'occupation de situé entre 0,40 et 0,65) De ce fait, le choix a été fait de fixer le taux d'occupation de cet atome d'uranium U2 à un taux de 0,65 (moyenne des trois précédents taux minimum).

Le même raisonnement a été utilisé sur les atomes d'uranium U1, même si l'attribution du taux d'occupation s'en est trouvée facilitée du fait des différences plus significatives quant à la variation du facteur de corrélation en fonction du taux d'occupation.

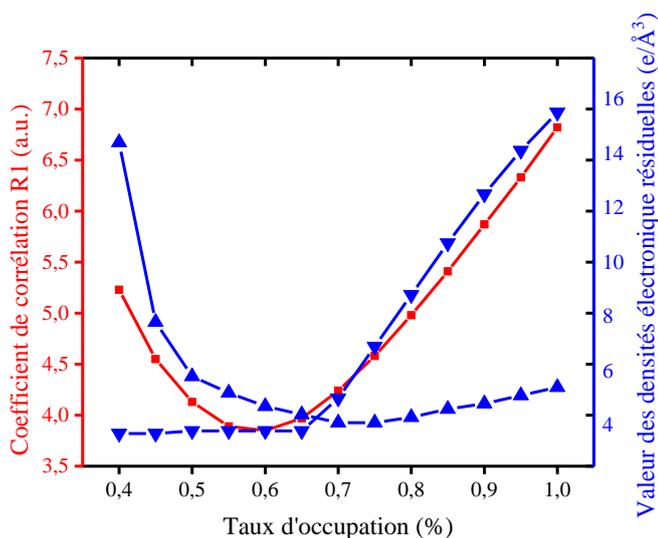


Figure IV. 38 : Évolution du coefficient de corrélation R_1 (trait rouge) et de la valeur des densités électroniques résiduelles (en valeurs absolue) maximale (trait bleu avec triangle vers le haut) et minimale (trait bleu avec triangle vers le bas) en fonction du taux d'occupation de l'atome d'uranium U₂.

Les atomes d'uranium U2 sont en coordinence VIII. Leur sphère de coordination est constituée d'atomes d'oxygène avec une géométrie bipyramidale à base pentagonale (longueur de la liaison U–O comprise entre 1,776(14) Å et 2,474(15) Å). Parmi les cinq atomes d'oxygène situés dans le plan équatorial, deux appartiennent au polyoxométallate et sont aussi communs aux deux groupements uranyles U1 et U2 (d_{U1-O} comprises entre 2,3195(18) Å et 2,3219(14) Å et d_{U2-O} comprises entre 2,0743(14) Å et 2,0918(19) Å). Les trois autres sont issus de la coordination des cations uranyles U2 par des ligands formiates ayant le même taux d'occupation que le cation U2 (0,65) avec des distances U2–formiate allant de 2,370(15) Å à 2,474(15) Å. Ces molécules formiates relient deux centres uranyles dans un mode bidentate pontant avec des distances C–O de 1,2469(515) Å.

La sphère de coordination du cation U2 est complétée par deux atomes d'oxygène axiaux avec des distances « U-O_{yle} » de 1,776(14) Å et 1,795(13) Å. Elles sont plus courtes que dans le groupe U1 et plus proches des distances « U-O_{yle} » typiquement observées dans de tels groupes cationiques.²⁹ En outre, ces atomes d'oxygène « yle » sont eux-mêmes liés à des atomes de potassium (d_{O-K} comprises entre 2,357(12) Å et 2,916(15) Å). Enfin, un atome de chlore est également inclus dans la sphère de coordination du cation U2 (d_{U-Cl} = 2,425(14) Å). Cet atome de chlore est également lié à un atome de potassium (d_{Cl-K} = 2,758(4) Å).

Le taux d'occupation final des atomes d'uranium donne un total de 7,2 atomes incorporé (U1 : 0,25 x 8 + U2 : 0,65 x 8 = 7,2) par unité {P₈W₄₈O₁₈₄}, et a ensuite été validé par l'analyse élémentaire (voir partie IV.1.16).

Un cation potassium est également présent dans la petite cavité définie par la *couronne* [(UO₂)₄-(HCOO)₄] (construite à partir des connexions U2-formiate) avec des distances allant de 2,764(14) Å à 2,935(14) Å. Il pourrait agir sur la *couronne* comme une matrice, stabilisant ainsi ce cluster d'uranyle (Figure IV. 39).

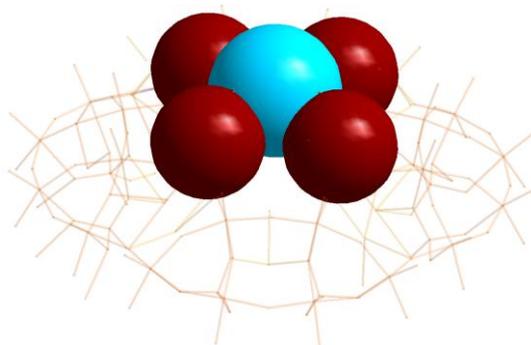


Figure IV. 39 : Représentation bâton-polyèdre et sphérique de la couronne [(UO₂)₄](sphères marrons) avec au centre le cation K⁺ (sphère bleue).

Nous avons tenté de limiter la quantité de potassium piégé au sein du macrocycle {P₈W₄₈O₁₈₄}, en utilisant une plus grande quantité de cations lithium dans le protocole de synthèse afin d'aider à la solubilisation des matériaux. L'augmentation de la quantité de lithium (jusqu'à 4,71 mmol de LiCl pour 3,37.10⁻³ mmol de {P₈W₄₈} soit un rapport LiCl/POM = 1400) n'a pas permis d'éliminer cet atome de potassium en particulier, soulignant ainsi son rôle probable en tant qu'élément assembleur de cette couronne d'atomes d'uranyle.

Plusieurs molécules d'eau et quatre cations sodium ont été localisés dans la cavité centrale du macrocycle. Ces cations sodium sont liés à quatre atomes d'oxygène provenant du motif polyanionique (d_{Na-O} comprises entre 2,543(12) Å et 2,521(22) Å) et deux situés en position terminale provenant des groupes uranyles (d_{Na-O} = 2,249(18) Å).

Huit anions chlorure, présents à taux plein sur une position générale du groupe d'espace *I4/m* et proches de l'atome de U2 (d_{U-Cl} = 2,425(3) Å) ont été révélés par analyse DRX. Ils interagissent avec l'atome d'oxygène « yle » des deux groupes uranyle U1 et U2 avec une très courte distance de 1,690(13) Å pour « U2-O_{yle} » et une plus longue de 2,7588(6) Å avec « U1-O_{yle} ».

Ces anions chlorure proviennent probablement de la source de LiCl utilisée au cours de la synthèse. Le nombre d'atome de chlore a été confirmée par analyse EDS. Les analyses par diffraction et analytiques suggèrent la présence d'un atome de chlore présent à taux plein, mais la courte distance U–Cl de 1,69 Å pourrait sous-entendre que cet atome serait à taux d'occupation partiel. Par soucis d'homogénéité avec les résultats analytiques, nous avons choisi de le laisser à taux plein.

L'organisation au sein du cristal du composé **(15)** révèle que les molécules cycliques s'empilent le long de l'axe *c* (Figure IV. 40), par l'intermédiaire de plusieurs ligands formiates directement liés à la couronne d'uranyle $[(UO_2)_4-(HCOO)_4]$ pour former des chaînes infinies. Les distances U2–O_{formiate} sont d'une moyenne de 2,452(15) Å avec le même taux d'occupation de 0,65 que la couronne $[(UO_2)_4-(HCOO)_4]$.

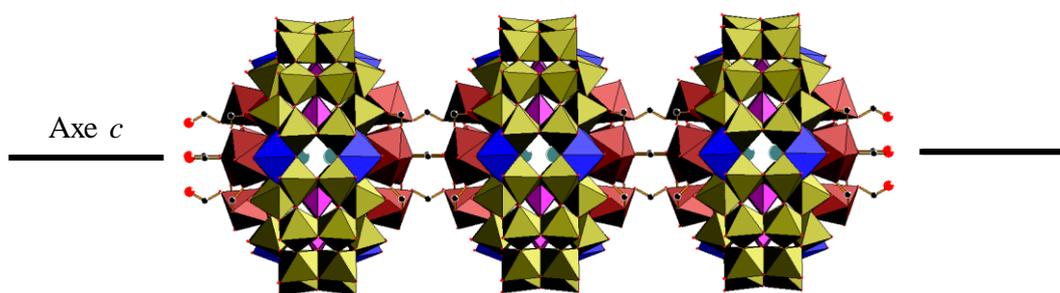


Figure IV. 40 : Représentation polyédrique de l'empilement du composé **(15)** selon l'axe *c*.

La justification du taux d'occupation de 0,65 pour les ligands formiate liés au cation U2 provient de la résolution structurale par diffraction des rayons X. D'un point de vue chimique, ces ligands formiate ne peuvent être présents sans les cations uranyle U2 de la couronne car ils ne seraient dans ce cas liés à aucun atome. Les quatre cations uranyle U2 de la couronne et les ligands formiate qui leur sont coordonnés forment un seul groupe statistique, avec un taux corrélé, établi à 0,65.

Néanmoins, une seconde interprétation plus réaliste peut être envisagée d'un point de vue statistique. En effet, les macrocycles du composé **(15)** peuvent être reliés entre eux par un à quatre ponts formiate (avec un taux d'occupation moyen proche de 2/3) afin de former des chaînes infinies qui évoluent selon l'axe *c*. Dans les deux cas, il est logique d'avoir le même taux d'occupation (qui reflète une moyenne) pour les groupes cationiques U2 et les ligands formiates qui leurs sont directement liés.

Il s'ensuit que chaque motif polyanionique est porteur de huit formiates présents à un taux de 0,65 pontant les atomes U2 pour former les *couronnes* (uranyles en rouge sur la Figure IV. 37) et de huit ligands formiates présents à un taux de 0,65 mais partagés entre deux motifs polyanioniques, venant ponter les entités $\{U_{7,2}P_8W_{48}\}$, pour un total de 7,8 formiates ($8 \times 0,65 + 8 \times 0,65/2 = 7,8$) (Figure IV. 41).

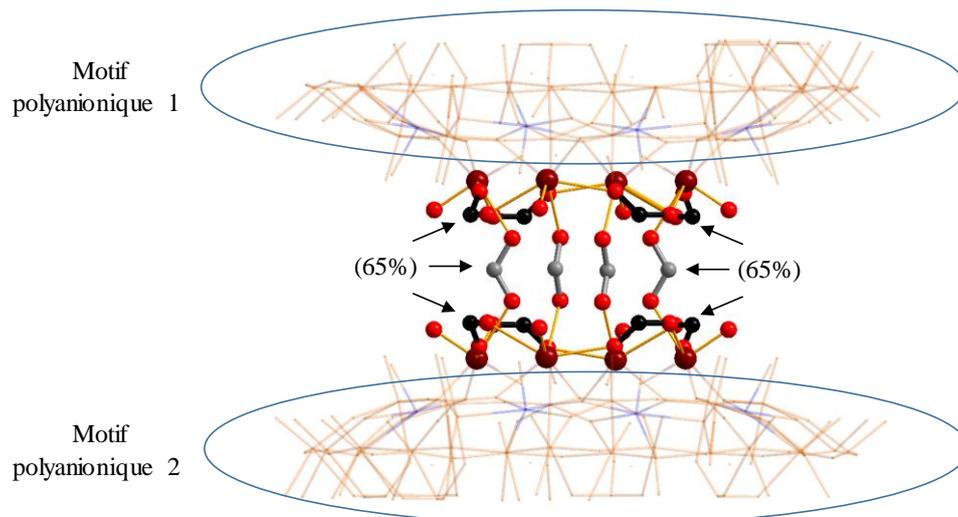


Figure IV. 41 : Représentation bâton-polyèdre de l'agencement des ligands formiates entre deux motifs polyanionique. En noir figurent les formiates liants appartenant à un seul motif et en gris les formiates appartenant à deux motifs. Le taux d'occupation de chaque formiate est indiqué entre parenthèse.

Selon les axes a et b , les entités cycliques du composé **(15)** interagissent *via* des atomes d'oxygène de surface du polyanion avec plusieurs cations potassium et sodium ($d_{Na-O(moyenne)} = 2,363 \text{ \AA}$ et $d_{K-O(moyenne)} = 2,396 \text{ \AA}$).

D'après les données obtenues par diffraction des rayons X sur monocristal, la formule du composé **(15)** a pu être estimée comme étant la suivante : $(K_{11,3}Na_{22})[(UO_2)_{7,2}(HCOO)_{7,8}(P_8W_{48}O_{184})Cl_8]$. L'équilibre des charges du composé est récapitulé dans le Tableau IV. 9.

Tableau IV. 9 : Bilan des charges du composé **(15)** d'après la diffraction des rayons X

Formule (DRX) : $(K_{11,3}Na_{22})[(UO_2)_{7,2}(HCOO)_{7,8}(P_8W_{48}O_{184})Cl_8]$			
Charges positives		Charges négatives	
Nombre	Cations	Nombre	Anions
11,3	K^+	7,8	$HCOO^-$
22	Na^+	1	$[P_8W_{48}O_{184}]^{40-}$
7,2	$[UO_2]^{2+}$	8	Cl^-
$\Sigma = 47,7 +$		$\Sigma = 55,8 -$	
Déficit de 8,1 charges positives			

Le motif polyanionique $[P_8W_{48}O_{184}]^{40-}$ est chargé 40-. La charge du composé **(15)** est assurée par les cations sodium et potassium situés dans le réseau. Un total de 22 cations sodium et de 11,3 cations potassium a été localisé par diffraction des rayons X et dont le nombre a été confirmé par analyse élémentaire. Néanmoins, compte tenu de la charge globale de la partie anionique égale à 40-, les cations n'ont pas été tous identifiés à partir des données de diffraction à cause du désordre avec des molécules d'eau du solvant. Les charges positives nécessaires à la neutralité du système cristallin ont été attribuées arbitrairement à des cations lithium pour lesquels la faible densité électronique rend difficile leur localisation.

IV.1.16. Analyse élémentaire du composé (15)

Afin de confirmer et compléter la composition chimique du composé (15), des cristaux de chacune des phases, ont été dissous dans une solution aqueuse de HNO_3 (2%) et analysés par spectrométrie d'émission optique couplée à un plasma induit (ICP-OES). Cette analyse a permis de déterminer les quantités molaires des cations K, Na, P, U, W et Cl.

Le lithium n'a malheureusement pas pu être quantifié par ICP-OES du fait de sa masse molaire extrêmement faible comparée à celle des autres atomes présents en solution (W et U en tête) et la résolution de notre appareil ne nous permettait pas d'obtenir des résultats probants pour ce type d'analyse.

Ces résultats (Tableau IV. 10) ont été comparés à la formule déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal.

Tableau IV. 10 : Comparaison des quantités molaires par ICP-OES du composé (15).

Composé	Quantité molaire	K	Na	P	W	U	Cl
(15)	DRX : $K_{11,3}Na_{22}P_8W_{48}U_{7,2}Cl_8$	11,3	22	8	48	7,2	8
	ICP-OES	11,5	22,2	8,1	47,8	7,4	7,9

On observe une bonne corrélation entre les données obtenues par diffraction des rayons X et celles obtenues par analyse ICP-OES. Compte tenu du bon accord entre l'ICP et la DRX pour les éléments K, Na et Cl, il paraît raisonnable de supposer que la charge positive manquante (8,1) est attribuable à des cations Li^+ , apportés dans le processus de synthèse par $LiCl$, présent en large excès.

En conséquence, il en résulte une formulation chimique complète du composé (15) du type $(K_{11,3}Li_{8,1}Na_{22})[(UO_2)_{7,2}(HCOO)_{7,8}(P_8W_{48}O_{184})Cl_8]$.

IV.1.17. Analyse spectroscopique du composé (15)

Des analyses spectroscopiques infrarouge et RAMAN, ont été menées sur le composé (15) et sur le cryptant $\{P_8W_{48}O_{184}\}$ (Figure IV. 42). Le spectre infrarouge est légèrement modifié par la complexation avec le cation uranyle. Les trois vibrations P–O à 1132, 1081 et 1014 cm^{-1} sont décalées à 1126, 1083 et 1015 cm^{-1} . Un dédoublement de cette bande P–O à 1015 cm^{-1} apparaît, et serait attribué à la complexation de l'uranyle bien que ce dernier n'interagisse pas directement *via* une liaison U–O_{Phosphate}. Une bande de vibration à 850 cm^{-1} apparaît sur le spectre infrarouge du composé (15). Cette bande pourrait être liée à la vibration U–O_{yle} dans les groupes $[UO_2]^{2+}$. Enfin, la présence du ligand formiate est également visible avec la vibration de la liaison C–O à 1585 cm^{-1} et les vibrations d'élongation C–H à 1387, 1351 et 1329 cm^{-1} .

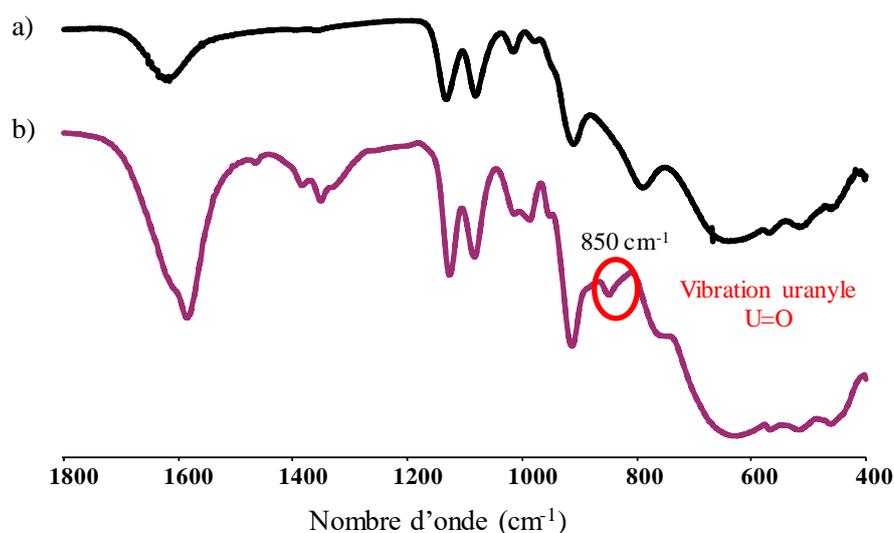


Figure IV. 42 : Spectres infrarouge (a) du polyanion précurseur $[P_8W_{48}O_{184}]^{40-}$ et (b) du composé (15).

Sur la Figure IV. 43, le spectre RAMAN montre une bande de forte intensité située à 963 cm^{-1} correspondant à la vibration de la liaison W–O. La bande à 669 cm^{-1} est attribuée à la vibration de la liaison P–O et celle à 797 cm^{-1} correspond à la vibration de la liaison O=U=O, déjà observée pour les groupes cationiques $[UO_2]^{2+}$, et en accord avec des travaux antérieurs (Figure IV. 43).³⁰

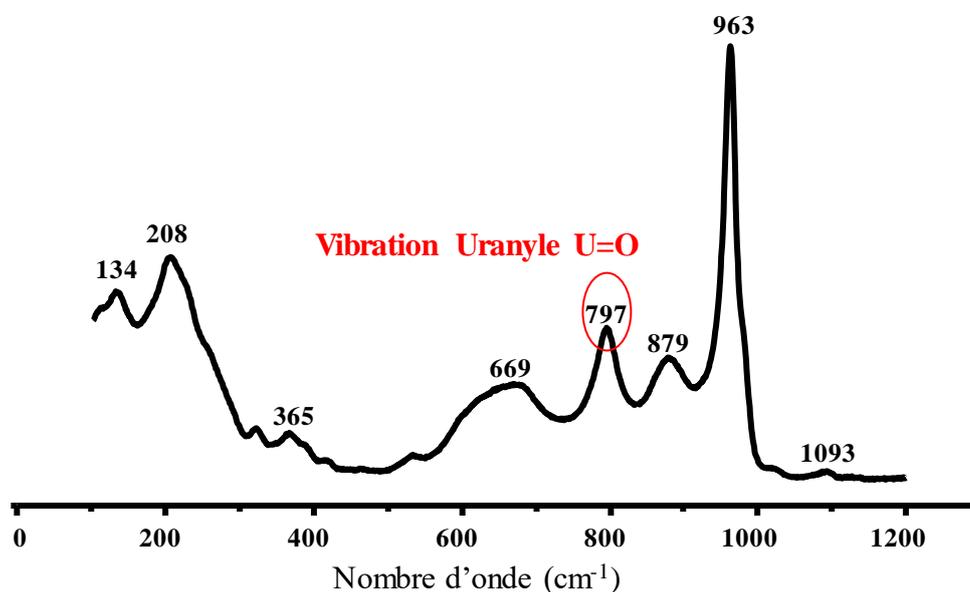


Figure IV. 43 : Spectre RAMAN du composé (15).

Les formules empiriques (I) et (II) (pour la spectroscopie infrarouge et RAMAN respectivement) développées par Bartlett *et al.*³¹ corrélient le nombre d'onde des vibrations infrarouge et RAMAN avec les distances des liaisons « U=O_{yle} ».

Leur utilisation a permis de déterminer une distance calculée « U=O_{yle} » de $1,82\text{ \AA}$ pour l'infrarouge et de $1,81\text{ \AA}$ pour le RAMAN.

$$d_{(U=O)} = 9141 \times \nu_3^{-\frac{2}{3}} + 80,4 \quad \text{(I)}$$

$$d_{(U=O)} = 10650 \times \nu_1^{-\frac{2}{3}} + 57,5 \quad \text{(II)}$$

Ces deux distances calculées sont en bon accord avec celles observées grâce aux données obtenues par diffraction des rayons X, et égales à 1,776(14) Å et 1,795(13) Å. Les longueurs de liaison « U1=O_{yle} » observées par l'analyse structurale semblent être anormalement longues (environ 1,92(6) Å et 1,95(12) Å). Cela peut être imputable comme précisé au paragraphe IV.1.15, au désordre l'atome d'uranyle U1, qui est substitué avec un cation potassium, générant d'importantes variations de longueurs de liaison. Ces distances allongées « U=O_{yle} » les rendent probablement inadaptées pour être corrélées à ce processus de calcul. En conséquence, les nombres d'onde calculés associés aux vibrations U=O_{yle} pour le centre uranyle U1 ne prennent pas en compte le désordre avec le potassium qui induit des distances trop longues pour la liaison uranyle.

IV.1.18. Comportement thermique du composé (15)

L'analyse thermogravimétrique du composé (K_{11,3}Li_{8,1}Na₂₂)[(UO₂)_{7,2}(HCOO)_{7,8}(P₈W₄₈O₁₈₄)Cl₈]·nH₂O a été réalisée afin de déterminer le nombre de molécules d'eau (Figure IV. 44). Les calculs expérimentaux (Exp._(ATG)) ont été effectués sur la base des deux pertes de masse du premier et second plateau (de 25°C à 250 °C et de 250°C à 400 °C respectivement) et comparés aux valeurs calculées (Théor._(DRX)) obtenues à partir de l'étude par diffraction des rayons X. La première perte de masse entre 25°C et 250°C correspond au départ des molécules d'eau du réseau et la seconde perte située entre 250°C et 400°C est attribuée à la dégradation de la partie organique (ligands formiates).

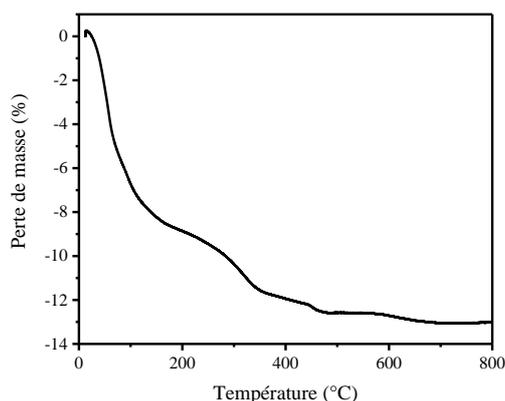
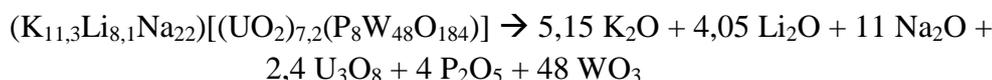


Figure IV. 44 : Analyse thermogravimétrique (5 °C/min sous air) du composé (15).

La masse molaire du composé (K_{11,3}Li_{8,1}Na₂₂)[(UO₂)_{7,2}(HCOO)_{7,8}(P₈W₄₈O₁₈₄)Cl₈]·nH₂O est d'environ 15598 g.mol⁻¹ pour sa forme anhydre. La première perte de masse est de 9,4% jusqu'à 250 °C. La masse molaire précédemment considérée de 15598 g.mol⁻¹ correspond à 90,6% (100% - 9,4%).

La masse molaire totale hydratée du composé **(15)** est donc égale à $15598 + 9,4/100 \times 15598 = 17064 \text{ g.mol}^{-1}$. La valeur de 9,4% de la masse molaire hydratée du composé **(15)** correspond alors à 1604 g.mol^{-1} soit 89 molécules d'eau (Exp._(ATG) : 9,4 % ; Théor._(DRX) : 5,4 %). Le même raisonnement a été mené sur le second palier (entre 250 °C et 400 °C) a permis de déterminer la perte de 9,5 ligands formiate par unité $\{P_8W_{48}O_{184}\}$. Par DRX, on trouve seulement 7,8 ligands formiates dans l'architecture du composé **(15)**. Le nombre de ligands formiates déterminé par la mesure thermogravimétrique (ca. 9,5) est donc légèrement plus grand que celui obtenu par l'analyse structurale (Exp._(ATG) : 2,5 % ; Théor._(DRX) : 2,0 %).

Finalement, la dernière perte de masse, débutant aux alentours de 600 °C, est due à l'effondrement de l'architecture moléculaire. En effet, selon la formule déterminée par diffraction des rayons X, la partie oxo-inorganique du polyanion se décompose selon l'équation suivante :



Le total des masses molaires du résidu calculée est égal à 15003 g.mol^{-1} et correspond à 88% de la masse molaire totale de l'échantillon (ca. 17064 g.mol^{-1}).

IV.1.19. Propriétés photo-électroniques et photoluminescentes du composé **(15)**

Les propriétés de photoluminescence du composé **(15)** ont été mesurées à température ambiante et enregistrées à l'état solide et en solution aqueuse ($[U]_{\text{POM}} = 0,784 \text{ mmol.L}^{-1}$) sous excitation à une longueur d'onde de 365 nm (Figure IV. 45 et Figure IV. 46), et ont été comparées au nitrate d'uranyle, $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ($[UO_2(NO_3)_2] = 15 \text{ mmol.L}^{-1}$).

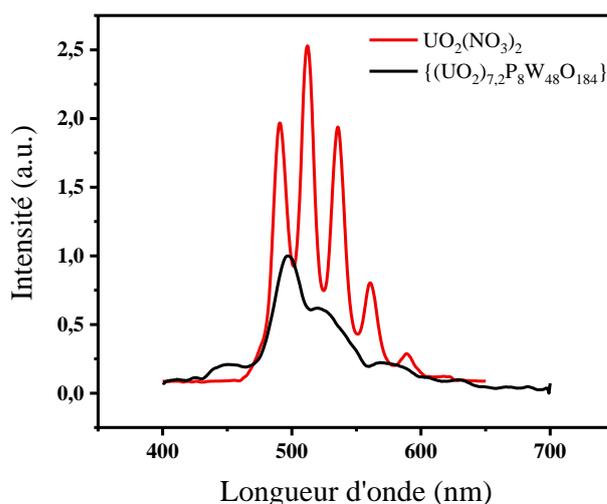


Figure IV. 45 : Spectre d'émission à l'état solide après excitation à 365 nm du nitrate d'uranyle et du composé **(15)** (température ambiante).

Son spectre d'émission à l'état solide montre quatre bandes à 455 nm, 500 nm, 525 nm et 570 nm caractéristiques du cation uranyle. Elles sont décalées vers le rouge par rapport à celles du nitrate d'uranyle, ce qui a déjà été reporté dans la littérature pour des composés incorporant l'ion uranyle.³² Le signal le plus intense se situe à 500 nm, mais reste assez faible comparé au nitrate d'uranyle. La structure vibronique classique du groupement $[UO_2]^{2+}$ a été observée et correspond aux transitions $S_{11} \rightarrow S_{00}$ et $S_{11} \rightarrow S_{01-02-03-04}$.³⁴

La signature vibronique du composé (**15**) montre un changement notable par rapport à notre référence du nitrate d'uranyle. On effect, au lieu des cinq pics clairement définis du nitrate d'uranyle, le composé (**15**) présente un chevauchement de ses bandes, pour lesquelles on discerne quatre bandes (à 455 nm, 500 nm, 525 nm et 570 nm). Les différences observées entre les deux spectres d'émission pourraient être liées à la combinaison des bandes due à la condensation des cations uranyle dans le composé $\{U_{7,2}P_8W_{48}O_{184}\}$. Ce phénomène a déjà été observé pour des agglomérats de cations d'uranyles.³⁵

Les mesures effectuées en solution aqueuse montrent clairement trois bandes d'émission pour le nitrate d'uranium situées à 405 nm, 415 nm et 425 nm, caractéristiques de la présence de cation uranyle (Figure IV. 46). Le spectre du composé (**15**) montre la présence de cinq bandes d'émission à 400 nm, 420 nm, 430 nm, 470 nm et 480 nm. Mis à part un décalage vers le rouge (d'environ 5 nm) pour les bandes d'émission du composé $\{U_{7,2}P_8W_{48}O_{184}\}$ par rapport à celles du nitrate d'uranyle, leurs intensités sont similaires.

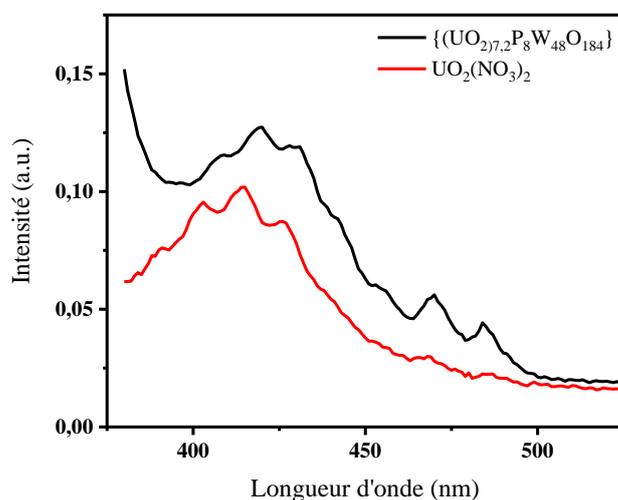


Figure IV. 46 : Spectre d'émission en solution aqueuse après excitation à 365 nm du nitrate d'uranyle et du composé (**15**).

IV.1.20. Analyse en solution par diffusion des rayons X aux petits angles et par RMN DOSY du composé (15)

Afin d'évaluer le comportement en solution du composé (15), une étude par RMN ^{31}P a été menée (Figure IV. 47). Le composé (15) présente un axe 4 et un plan de symétrie passant par les huit centres phosphore de la molécule qui sont donc équivalents et un seul signal devrait être visible en RMN ^{31}P .

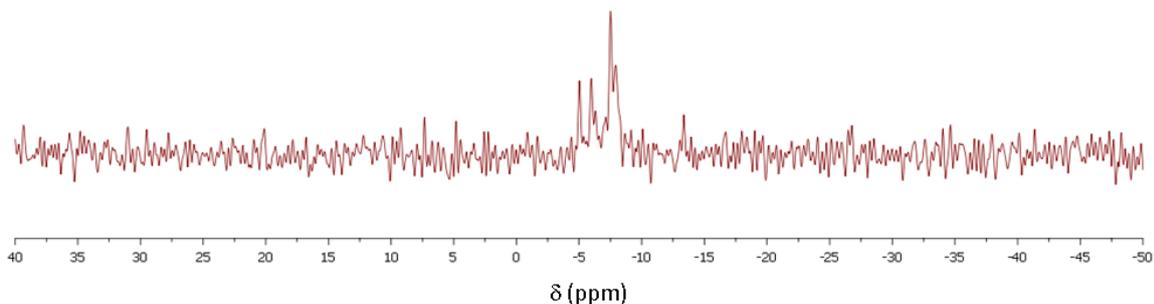


Figure IV. 47 : Spectre RMN ^{31}P du composé (15).

Or, comme le montre l'analyse du spectre RMN ^{31}P , plusieurs signaux (au moins 4) sont visibles entre -5 et -10 ppm, ce qui indique la présence d'au moins quatre environnements différents. Cela est imputable au désordre dû aux atomes d'uranium sur les positions U1 et U2 présents au sein de cette entité et il n'est pas possible de statuer sur la stabilité ou non du composé (15) en solution.

Pour tenter d'avoir plus de renseignements sur le comportement en solution du composé (15), une étude par diffusion des rayons X aux petits angles en solution aqueuse a été envisagée, et ensuite modélisée en s'appuyant sur les données cristallographiques obtenues par diffraction des rayons X (Figure IV.48). Des cristaux du composé (15) ($8,84 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) ont été dissous dans une solution aqueuse, puis placés dans un capillaire en verre de diamètre de 1,5 mm.

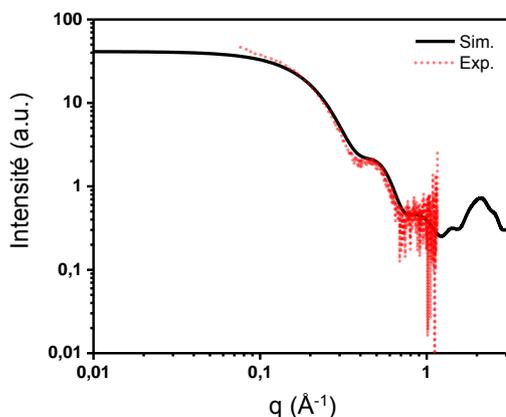


Figure IV. 48 : Courbes de diffusion des rayons X : expérimentale (pointillé) et simulée (ligne pleine) du composé (15).

Dans la région du SAXS (pour $q < 0,8 \text{ \AA}^{-1}$), la courbe de diffusion obtenue présente une évolution similaire à la courbe de diffusion simulée en considérant un modèle cylindrique. La corrélation entre les courbes, en particulier au niveau de la chute d'intensité autour de $q \approx 0,2 \text{ \AA}^{-1}$, indique que les paramètres structuraux de l'entité polyanionique sont maintenus en solution et reflètent bien une molécule de forme sphérique. Le rayon de giration R_g estimé à $10,6 \text{ \AA}$ est étroitement lié à la taille de l'unité moléculaire (rayon = 11 \AA) déterminée par la diffraction des rayons X (Figure IV. 49). De plus, des données SAXS ont été collectées six mois plus tard et aucune modification des courbes de diffusion n'a été observée, révélant la stabilité de la macromolécule en solution aqueuse pendant cette période.

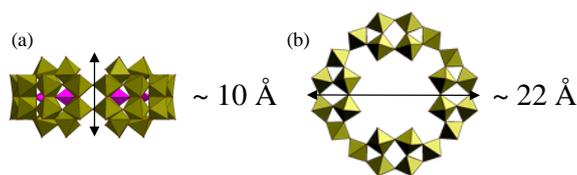


Figure IV. 49 : Représentation des dimensions du cryptant $[P_8W_{48}O_{184}]^{40-}$.

L'absence de palier pour $q < 0,5 \text{ \AA}^{-1}$ semble suggérer l'existence d'un processus d'agrégation. D'autres analyses ont été effectuées, notamment en faisant varier la distance entre la source et le détecteur (en passant de 35 cm à 135 cm) de façon à pouvoir mettre en évidence ce processus d'agrégation (Figure IV. 50). Les mesures SAXS dans la région à faible q , commençant à $q < 0,1 \text{ \AA}^{-1}$, montrent une exaltation du signal de diffusion indiquant la présence de particules agrégées de plus grande dimension que le motif moléculaire révélé par l'analyse structurale. Aux vues des informations obtenues par l'analyse des données de diffraction, le mode d'assemblage le plus évident des entités **(15)** s'effectue par l'intermédiaire des ponts formiate (décrits dans la partie structurale IV.4.4) selon la direction c , pouvant générer, en solution, un système de fragments de chaînes plus ou moins longues. Ce processus d'agrégation potentiel a été considéré en premier lieu.

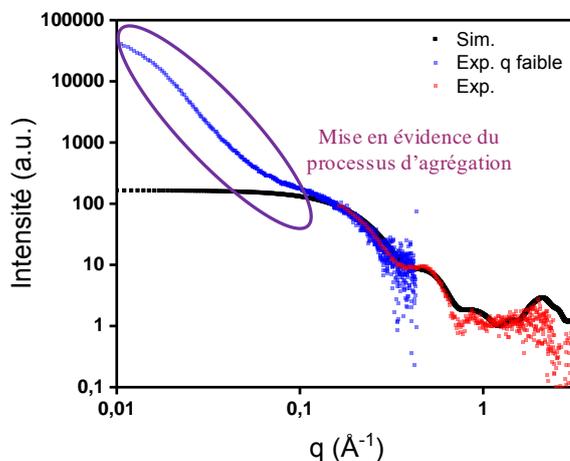


Figure IV. 50 : Courbes de diffusion des rayons X : expérimentale (pointillé) et simulée (ligne pleine) du composé **(15)** à q faible (bleu) et élevé (rouge).

Des essais de simulation ont été menés afin de comparer la courbe expérimentale avec des courbes simulées (Figure IV. 51). Cette modélisation des données de diffusion a été effectuée à l'aide d'un modèle cylindrique construit à partir de l'agrégation linéaire de six à dix entités (**15**). Elle montre que l'hypothèse selon laquelle le processus d'agrégation peut être attribuable à l'existence de chaînes linéaires s'est révélée fautive.

En effet, comme le montre les courbes Figure IV. 51, l'écart significatif entre les courbes simulées et expérimentales exclut ce processus d'agrégation linéaire. D'autres hypothèses et études ont alors été envisagées.

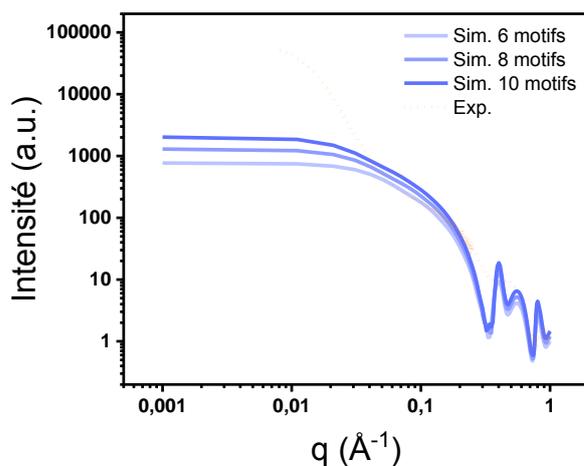


Figure IV. 51 : Courbes de diffusion des rayons X : expérimentale (pointillé) et simulée (ligne pleine) de chaînes de plusieurs motifs du composé (**15**).

Une expérience de mesure de diffusion par DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy) a été réalisée afin de tenter de déterminer le coefficient de diffusion de la molécule en solution, sur la base des signaux associés aux protons des ligands formiate complexés aux atomes d'uranium. La RMN 1H DOSY est un outil puissant permettant de caractériser des entités dynamiques en accédant à leur coefficient de diffusion en solution.³⁶⁻³⁸

L'étude du composé (**15**) a été effectuée en le dissolvant dans l'eau qui va ici jouer le rôle de référence interne du fait de son abondance. Chaque signal proton sur le spectre est associé à une molécule. Il suffit ensuite de faire varier les gradients de champs et de regarder leur influence sur l'intensité du signal considéré. On peut dès lors tracer une corrélation $\log(I/I_0) = cste \times G$ qui permet d'extraire (de la constante) le coefficient de diffusion associé au signal proton considéré et donc à une molécule donnée. (voir Annexe 1 pour plus de détails).

Dans notre système, seul deux signaux protons distincts sont présents sur le spectre RMN 1H . Il s'agit d'après leur déplacement chimique des protons de l'eau ($\delta=4.69$ ppm) et de l'espèce contenant les ligands formiates ($\delta=1.85$ ppm).

Le coefficient de diffusion de ces deux molécules a ainsi été mesuré à $508 \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ et à $318 \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ pour H_2O et le composé contenant les ligands formiates respectivement. On peut préciser qu'à ce stade, il n'est pas possible de savoir si ces ligands sont libres ou liés aux atomes d'uranyle du composé **(15)**.

A partir du modèle de Stokes-Einstein,³⁹ qui implique d'assimiler les entités à étudier à des sphères, il est possible de corrélérer le coefficient de diffusion D de l'entité étudiée à son rayon hydrodynamique R_H puis, à sa masse molaire M (éq.(III) et (IV) ci-dessous).⁴⁰

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R_H} \quad \text{(III)} \quad R_H = \sqrt[3]{\frac{3M}{4\pi r N_A}} \quad \text{(IV)}$$

avec k : la constante de Boltzmann, T : la température, D : le coefficient de diffusion en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$, η : la viscosité du milieu en $\text{kg}.\text{m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (dans notre expérience, η est égal à $0,884 \times 10^{-6} \text{kg}.\text{m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (eau) et la température est de 298 K) et R_H : le rayon hydrodynamique en m.

A l'aide des équations (III) et (IV) et, en considérant les masses volumiques de la référence (H_2O) et des espèces diffusantes comme étant égales, on peut obtenir une relation liant les coefficients de diffusion de la référence (D_{ref}) avec ceux des autres espèces étudiées (D_x) avec leurs masses molaires respectives (M_{ref} et M_x) selon l'équation (V).

$$\frac{D_{ref}}{D_x} = \sqrt[3]{\frac{M_x}{M_{ref}}} \quad \text{(V)}$$

A l'aide des valeurs des coefficients de diffusion obtenues pour H_2O et l'espèce contenant les ligands formiates, on détermine une masse molaire égale à $73 \text{g}.\text{mol}^{-1}$. Cette valeur est très faible et apparait très éloignée de la masse molaire de l'entité polyanionique ($M_{cp(15)} = 14000 \text{g}.\text{mol}^{-1}$) et beaucoup plus proche d'un ligand formiate libre ($M_{HCOO} = 45 \text{g}.\text{mol}^{-1}$).

La mesure ^1H DOSY semble ainsi montrer que, en solution, les ligands liés aux atomes d'uranyle du composé **(15)** se dé-coordonnent. Ainsi, les ligands formiates ne peuvent plus assurer la cohésion de l'empilement des motifs **(15)** selon l'axe c (Figure IV. 40-partie IV.1.15). Ceci confirme que ces chaînes ne sont pas maintenues en solution et que l'agrégation observée lors de la mesure SAXS ne peut se faire sous cette forme.

Le processus d'agrégation a ensuite été considéré à partir de la valeur de la pente de la courbe de diffusion en SAXS, calculée égale à 4,1. Une telle valeur est en accord avec un modèle de sphère. Un rayon de giration R_g égal à 129Å a été extrait de cette courbe expérimentale (Figure IV. 51). Il apparait bien plus important que celui de la macromolécule seule ($R_g = 10,6 \text{Å}$), confirmant ainsi l'agrégation de plusieurs espèces moléculaires **(15)**. Ces dernières chargées négativement (environ 25-) sont censées se repousser empêchant ainsi la formation de très grands agrégats.

Dans le modèle d'agrégation considéré, les interactions entre les entités discrètes du composé (**15**) permettant la formation d'une sphère rugueuse, pourraient provenir des nombreux cations alcalins présents autour des macromolécules, diminuant la densité de charge négative.

Elles permettraient alors le processus d'agrégation, malgré la polarité élevée du solvant aqueux qui devrait normalement dissocier de telles espèces chargées. Un tel phénomène, avait déjà été signalé, par exemple avec le polyanion apparenté $\{Cu_{20}P_8W_{48}\}$. Il avait été démontré par des analyses MET et DLS que les cations alcalins établissaient le lien entre les motifs polyanioniques, en diminuant leur répulsion électronique pour former des espèces sphériques de type « *blackberry* » avec un rayon d'environ 400 Å.⁴¹

Afin d'étudier le comportement de ce processus d'agrégation, une étude de l'influence de la nature du solvant a été réalisée par SAXS (Figure IV. 52). Des cristaux du composé (**15**) ($20,6 \text{ mmol.L}^{-1}$) ont été dissous et placés dans un capillaire de 1,5 mm, dans des solutions aqueuses contenant soit $LiNO_3$ (50 mmol.L^{-1}), soit du nitrate de tétraméthylammonium ($TMA-NO_3$) (50 mmol.L^{-1}).

Les résultats ont été comparés à une solution aqueuse ne contenant aucun des deux sels, $LiNO_3$ ou $TMA-NO_3$, précédents. La valeur d'intensité étant maximale pour la solution aqueuse seule, il est donc raisonnable de conclure qu'il s'agit de celle présentant les agrégats les plus importants, suivie par la solution aqueuse contenant le TMA, tandis qu'en présence de $LiNO_3$ le processus d'agrégation reste marginal, comme l'atteste la présence du palier déjà observé aux petites valeurs de q ($q < 0,5 \text{ \AA}^{-1}$).

Il semble donc que la taille du cation joue un rôle important dans le processus d'agrégation et que les cations de petites tailles tendent à inhiber la formation d'agrégats. En effet, un cation trop petit ne peut raisonnablement pas imposer suffisamment de distance entre les entités (**15**) pour permettre la stabilisation de grands agrégats. La répulsion électrostatique prend alors le pas et les espèces sont plus dispersées. Le cation tétraméthylammonium, plus gros que le lithium, semble ainsi plus adapté au maintien de ce processus et se rapproche ainsi de l'influence du sodium ou du potassium présent dans le composé (**15**) seul.

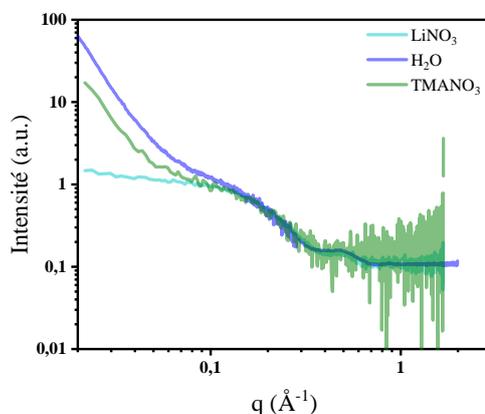


Figure IV. 52 : Comparaison des résultats expérimentaux de la diffusion des rayons X du composé (**15**) dans les solutions aqueuses seules ou, avec $LiNO_3$ ou $TMA-NO_3$.

IV.1.21. Mise en évidence du processus d'agrégation par microscopie électronique en transmission du composé (15)

Une étude par microscopie électronique en transmission a été réalisée sur un échantillon du composé (15) afin de mettre en évidence l'existence du processus d'agrégation en solution. L'étude a été réalisée sur un microscope MET jumelé FEI Tecnai G2-20. Quelques cristaux de (15) ont été dissous dans 5 mL d'eau puis passés 1 minute dans un bac à ultrasons pour leur dissolution. Une goutte de solution est ensuite prélevée puis déposée sur une grille de carbone pour analyse.

Les images MET montrent la présence de nombreuses particules sphériques agrégées (Figure IV. 53). Ces dernières sont fortement poly-dispersées avec une taille de particules possédant un diamètre allant de quelques nanomètres à 50 nm.

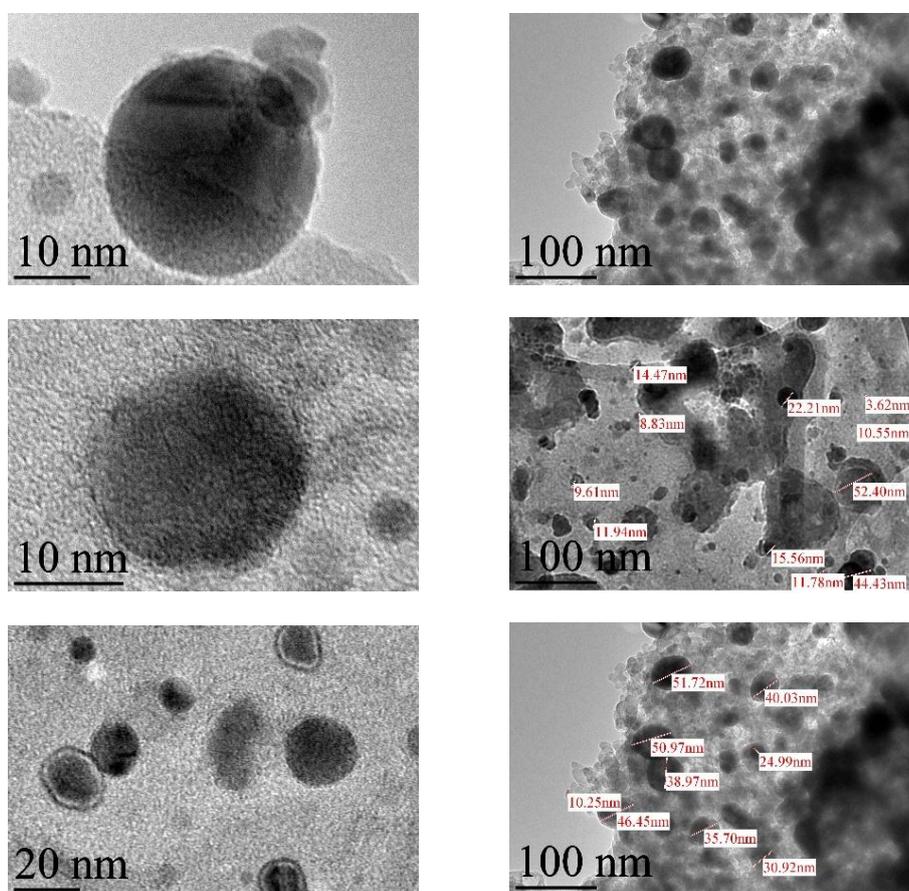


Figure IV. 53 : Photographies MET des sphères d'agrégats présentes dans la solution du composé (15).

Sur la base de cette polydispersité, un graphique de distribution granulométrique a été édité en effectuant des mesures manuelles des tailles de particules obtenues par MET sur plus d'une dizaine de photographies, soit plus d'une centaine de particules inventoriées (Figure IV. 54). Elle tend à montrer que le plus grand nombre de particules semble posséder un diamètre d'une valeur comprise entre 15 nm et 35 nm. Ce graphique a été comparé à une courbe de distribution de polydispersité obtenue par la modélisation via un modèle de sphère du processus d'agrégation des mesures SAXS.

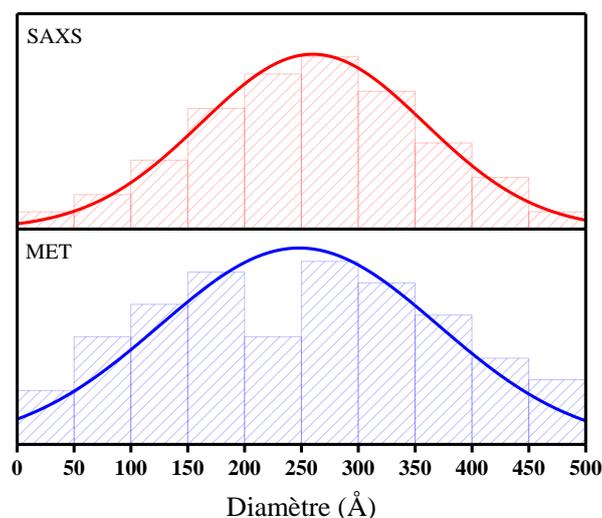


Figure IV. 54 : Distribution granulométrique de la taille des particules de (15).

La comparaison des deux graphiques SAXS et MET, montre une bonne corrélation entre les deux mesures et indique que plusieurs espèces agrégées semblent exister simultanément dans les échantillons de solution aqueuse du composé (15). Le diamètre moyen obtenu par ces différentes mesures est de 250 Å, ce qui est en accord avec le rayon de giration des particules agrégées du composé (15) estimé par SAXS ($R_{GSAXS} = 129$ Å, soit un diamètre $D_{SAXS} = 258$ Å).

Sur la base de ce rayon, il est possible d'évaluer le volume de la sphère d'agrégation comme étant approximativement égale à 9.10^6 Å³. En outre, en considérant le volume de la maille comme étant égal à 16792 Å et en considérant le fait qu'il y a deux motifs par maille, on peut estimer le volume pris par le motif polyanionique (15) et son cortège de cations alcalins comme étant égal à 8396 Å. Cette valeur permet d'émettre l'hypothèse selon laquelle les agglomérats de type « *blackberry* » pourrait résulter de la condensation d'environ 1070 unités du motif $\{U_{7,2}P_8W_{48}O_{184}\}$ rencontré dans le composé (15) (Figure IV. 55).

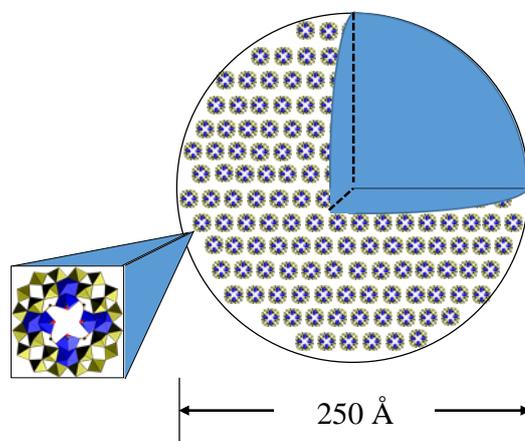


Figure IV. 55 : Mise en évidence de la structure type « *blackberry* » de l'agrégation des motifs (15).

IV.1.22. Bilan de l'étude de la complexation d'U(VI) par le cryptant [P₈W₄₈O₁₈₄]⁴⁰⁻

Le polyoxométallate macrocyclique [P₈W₄₈O₁₈₄]⁴⁰⁻ a été utilisé avec succès afin de complexer jusqu'à 7,2 cations uranyle par unité. Ces derniers sont désordonnés sur deux sites cristallographiques différents, situés au-dessus et en-dessous de la couronne de l'entité [P₈W₄₈O₁₈₄]⁴⁰⁻. Les analyses chimiques ainsi que la spectroscopie infrarouge et RAMAN confirment la présence du cation uranyle avec certaines distances « U–O_{yle} » classiques (1,776(14) Å – 1,795(13) Å) bien que certaines distances anormalement plus longues (1,92(6) Å – 1,95(2) Å) ait été révélées par les analyses en diffraction des rayons X, en raison du désordre avec les cations potassium.

L'organisation structurale du composé montre la formation de chaînes monodimensionnelles construites par l'empilement d'unités pontées par des ligands formiate. Les études en solution aqueuse du système par mesure SAXS confirment la stabilité de l'entité moléculaire. Les chaînes monodimensionnelles construites par coordination des ponts formiates à l'état solide sont décomposées en solution au profit de la formation d'espèces polydisperses agrégées sous forme sphérique stable avec un rayon de moyen de 129 Å. Il est probable que la cohésion de ces agrégats sphériques est assurée par la présence de nombreux cations sodium et potassium présents au sein d'un arrangement supramoléculaire de type « *blackberry* », qui contiendrait en moyenne 1070 unités {U_{7,2}P₈W₄₈O₁₈₄} du composé (**15**).

IV.4. Conclusion du Chapitre IV

Cette étude sur la réactivité d'actinides en présence de polyoxométallates cryptants a permis de mettre en évidence la faisabilité technique de la complexation d'uranium (IV ou VI) par des cryptants polyanioniques.

Dans une première partie, quatre composés cristallisés ont été synthétisés et caractérisés avec succès. Trois de ces molécules ont été obtenues par réaction entre l'uranium (IV) et le polyanion cryptant [As₄W₄₀O₁₄₀]²⁸⁻. Elles contiennent entre deux et quatre atomes d'uranium (soit un rapport maximal U/W de 1/10) et montrent l'adaptabilité du système polyanionique. Les caractérisations en solution, notamment par SAXS, ont permis de montrer la stabilité de ce système en solution ainsi que l'utilisation potentielle de ce cryptant comme séparateur de Ln(III) et d'An(IV).

Dans la seconde partie, le polyanion macrocyclique [P₈W₄₈O₁₈₄]⁴⁰⁻ a été utilisé pour la complexation d'atomes d'uranium (VI). L'étude a révélée qu'un maximum de 7,2 cations uranyle pouvait être complexé par le polyanion macrocyclique sur deux sites cristallographiques distincts. Les études en solution ont révélé que d'un point de vue organisationnel, les particules s'agrégeaient sous la forme de sphères stables dont le rayon de giration est égal à 129 Å. Ce processus d'agrégation ne semble pas évoluer sur une période de six mois, les particules étant toujours visibles sur les mesures SAXS.

Le Tableau IV. 11 résume les résultats obtenus avec les deux états d'oxydation de l'uranium (IV et VI) en association avec les deux cryptants [As₄W₄₀O₁₄₀]²⁸⁻ et [P₈W₄₈O₁₈₄]⁴⁰⁻. Les travaux antérieurs issus de la littérature, sont également indiqués.

Tableau IV. 11 : Récapitulatif des composés obtenus avec l'emploi des cryptants [As₄W₄₀O₁₄₀]²⁸⁻ et [P₈W₄₈O₁₈₄]⁴⁰⁻.

Polyanions	[As ₄ W ₄₀ O ₁₄₀] ²⁸⁻		[P ₈ W ₄₈ O ₁₈₄] ⁴⁰⁻	
	U ⁴⁺	[UO ₂] ²⁺	U ⁴⁺	[UO ₂] ²⁺
Résultats antérieurs	Étude en solution uniquement et problèmes de modélisation ⁴	Décomposition partielle du cryptant ⁵	-	-
Résultats de cette étude	3 nouveaux composés comportant entre 2 et 4 cations d'uranium	Aucun résultat	Aucun résultat	1 nouveau composé comportant 7,2 uranyles

Les études effectuées sur ces deux cryptants ont permis de compléter les études préliminaires de la littérature, à l'exception de l'incorporation de l'uranium tétravalent au sein de {P₈W₄₈O₁₈₄}, qui n'a pas été démontrée pour le moment.

On peut en revanche s'interroger sur le facteur limitant du nombre d'ions uranyle incorporés dans le cryptant $\{P_8W_{48}O_{184}\}$, puisque l'examen structural du motif montre la possibilité d'insérer jusqu'à 16 cations uranyle, et seuls 7,2 cations uranyle ont été quantifiés dans l'unité (soit $U/W = 0,15$), en raison de la présence persistante des ions potassium.

Les moyens du déplacement de l'équilibre $K^+ \rightarrow UO_2^{2+}$ restent toujours à l'étude, afin d'accroître le nombre de cations uranyle insérés dans le cryptant $\{P_8W_{48}O_{184}\}$.

Dans les deux cas présentés ci-dessus, le précurseur polyanionique utilisé conserve son architecture et reste stable en solution en présence d'uranium. Les études d'extractions avec $\{As_4W_{40}O_{140}\}$ ainsi que le processus d'agrégation du dérivé de $\{P_8W_{48}O_{184}\}$ font de ces deux cryptants de bons candidats pour une utilisation comme agent de séparation. Une poursuite de ces travaux en utilisant des actinides mineurs (sous forme tri-, tétra- ou hexavalente) issus du cycle du combustible pourrait-être envisagée.

Les résultats décrits dans ce chapitre nous ont confortés dans l'utilisation de macromolécules disposant de sites de complexation bien définis. Nous avons alors choisi d'étudier, dans le prochain chapitre, un autre polyanion avec une architecture moléculaire proche de celle du précurseur $\{As_4W_{40}O_{140}\}$, que l'on trouve dans $\{Na_2Sb_8W_{36}O_{132}(H_2O)_4\}$.

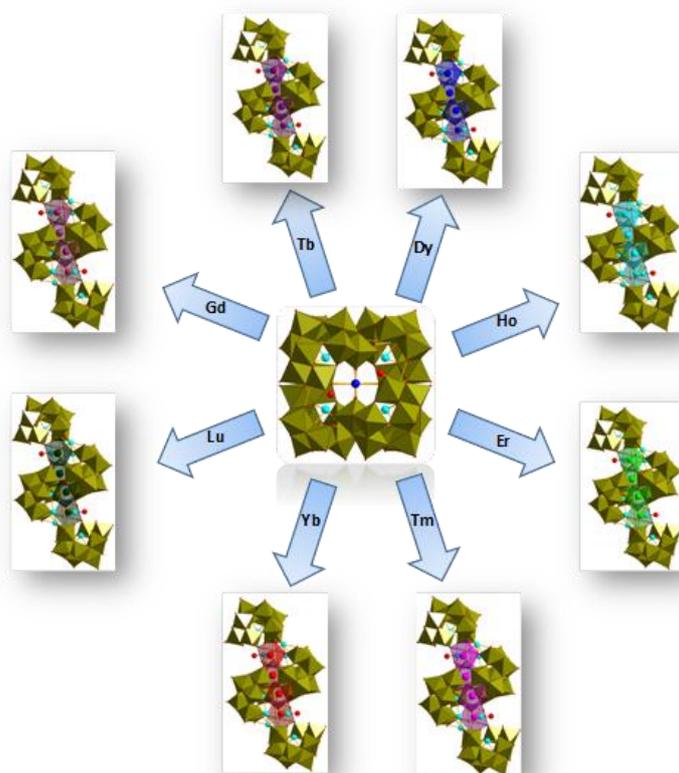
1. Leyrie, M., Martin-frere, J. & Hervé, G. *Comptes Rendus l'Académie des Sci. - Ser. IIC - Chem.* **279**, 895 (1974).
2. Dickman, M. H., Gama, G. J., Kim, K.-C. & Pope, M. T. The structures of europium(III)- and uranium(IV) derivatives of $[P_5W_{30}O_{110}]^{15-}$: Evidence for cryptohydration *J. Clust. Sci.* **7**, 567–583 (1996).
3. Contant, R. & Teze, A. A new crown heteropolyanion $K_{28}Li_5H_7P_8W_{48}O_{184}\cdot 92H_2O$: synthesis, structure, and properties. *Inorg. Chem.* **24**, 4610–4614 (1985).
4. Kim, K. C., Gaunt, A. & Pope, M. T. New heteropolytungstates incorporating dioxouranium(VI). Derivatives of α - $[SiW_9O_{34}]^{10-}$, α - $[AsW_9O_{33}]^{9-}$, γ - $[SiW_{10}O_{36}]^{8-}$, and $[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$. *J. Clust. Sci.* **13**, 423–436 (2002).
5. Kim, K.-C. & Pope, M. T. New plenary and lacunary polyoxotungstate structures assembled from nonatungstoarsenate(III) anions and uranyl cations. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2**, 986–990 (2001).
6. Leyrie, M.; Hervé, G. Synthesis and chemical behaviour of a new heteropolytungstate: $(MnAs_4W_{40}O_{140})^{(28-n)-}$, an inorganic cryptate ($Mn^+=Na^+$, K^+ , Ba^{2+}). *Nouv J Chem (New J. Chem.)* **2**, 233–237 (1978).
7. Xue, G., Liu, B., Hu, H., Yang, J., Wang, J., Fu, F., Large heteropolymetalate complexes formed from lanthanide (Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd), nickel cations and cryptate $[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$: synthesis and structure characterization. *J. Mol. Struct.* **690**, 95–103 (2004).
8. Hill, C. L. & Prosser-McCarthy, C. M. Homogeneous catalysis by transition metal oxygen anion clusters. *Coord. Chem. Rev.* **143**, 407–455 (1995).
9. Pope, M. & Müller, A. *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity.* Springer **10**, (Springer Netherlands, 1994).
10. Liu, J., Guo, J., Zhao, B., Xu, G. & Li, M. Synthesis and characterization of novel heteropolytungstoarsenate containing lanthanum $(LaAs_4W_{40}O_{140})^{25-}$ and its derivatives $(LaAs_4W_{40}O_{140}M_2)^n-$. *Transit. Met. Chem.* **18**, 205–208 (1993).
11. Lin, Z., Izarova, N. V., Mehari, F. T. & Kortz, U. Palladium(II) Incorporation in the All-Inorganic Cryptand $[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$: Synthesis and Structural Characterization of $[Pd_2Na_2KAs_4W_{40}O_{140}(H_2O)]^{21-}$. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **644**, 1379–1382 (2018).
12. Xue, G., Liu, B., Wang, W., Wang, J., Wang, D., Novel large heteropolymetalate complexes formed from Ni(II) and cryptate $[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$. **46**, 8–15 (2003).
13. Liu, J., Guo, J., Zhao, B., Xu, G. & Li, M. Synthesis and characterization of novel heteropolytungstoarsenate containing lanthanum. **208**, 205–208 (1993).
14. L. Bion, P. Moisy, F. Vaufrey, C. M. Coordination of U^{4+} in the complex $U(P_2W_{17}O_{61})^{16-}$ in solid state and in aqueous solution. *Radiochim. Acta* **78**, 73–82 (1997).
15. Brese, N. E. & O'Keeffe, M. Bond-valence parameters for solids. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **47**, 192–197 (1991).
16. Nyman, M. Small-angle X-ray scattering to determine solution speciation of metal-oxo clusters. *Coord. Chem. Rev.* **352**, 461–472 (2017).
17. Wassermann, K. & Pope, M. T. Large Cluster Formation through Multiple Substitution with Lanthanide Cations (La, Ce, Nd, Sm, Eu, and Gd) of the Polyoxoanion $[(B-\alpha-AsO_3W_9O_{30})_4(WO_2)_4]^{28-}$. Synthesis and Structural Characterization †. *Inorg. Chem.* **40**, 2763–2768 (2001).
18. Ritchie, C. & Boskovic, C. Disassembly and Reassembly of Polyoxometalates: The Formation of Chains from an Adaptable Precursor. *Cryst. Growth Des.* **10**, 488–491 (2010).

19. Lecomte, M. & Bonin, B. *Traitement-recyclage du combustible nucléaire usé: La séparation des actinides - Application à la gestion des déchets*. (2015).
20. Gaunt, A. J., May, I., Collison, D., Travis Holman, K. & Pope, M. T. Polyoxometal cations within polyoxometalate anions. Seven-coordinate uranium and zirconium heteroatom groups in [(UO₂)₁₂(μ³-O)₄(μ²-H₂O)₁₂(P₂W₁₅O₅₆)₄]³²⁻ and [Zr₄(μ³-O)₂(μ²-OH)₂(H₂O)₄(P₂W₁₆O₅₉)₂]¹⁴⁻. *J. Mol. Struct.* **656**, 101–106 (2003).
21. Mal, S. S., Dickman, M. H. & Kortz, U. Actinide Polyoxometalates: Incorporation of Uranyl-Peroxo in U-Shaped 36-Tungsto-8-Phosphate. *Chem. - A Eur. J.* **14**, 9851–9855 (2008).
22. Pichon, C., P. Mialane, Dolbecq, A., Marrot, J., Rivière, E., Keita, B., Nadjjo, L., Sécheresse, F. Characterization and Electrochemical Properties of Molecular Icosanuclear and Bidimensional Hexanuclear Cu(II) Azido Polyoxometalates. *Inorg. Chem.* **46**, 5292–5301 (2007).
23. Müller, A., Pope, M.T., Todea, A.T., Bogge, H., Slageren, J., Dressel, M., Gouzerh, P., Thouvenot, R., Tsukerblat, B., Bell, A. Metal-Oxide-Based Nucleation Process under Confined Conditions: Two Mixed-Valence V6-Type Aggregates Closing the W48 Wheel-Type Cluster Cavities. *Angew. Chemie* **119**, 4561–4564 (2007).
24. Mal, S. S. & Kortz, U. The Wheel-Shaped Cu₂₀ Tungstophosphate [Cu₂₀Cl(OH)₂₄(H₂O)₁₂(P₈W₄₈O₁₈₄)]²⁵⁻ Ion. *Angew. Chemie Int. Ed.* **44**, 3777–3780 (2005).
25. Mal, S. S., Nsouli, N. H., Dickman, M. H. & Kortz, U. Organoruthenium derivative of the cyclic [H₇P₈W₄₈O₁₈₄]³³⁻ anion: [{K(H₂O)}₃{Ru(p-cymene)(H₂O)}₄P₈W₄₉O₁₈₆(H₂O)₂]²⁷⁻. *Dalton Trans.* **11**, 2627–30 (2007).
26. Ismail, A. H., Bassil, B. S., Yassin, G. H., Keita, B. & Kortz, U. {W 48 } Ring Opening: Fe₁₆ -Containing, Ln₄ -Stabilized 49-Tungsto-8-Phosphate Open Wheel [Fe₁₆O₂(OH)₂₃(H₂O)₉(P₈W₄₉O₁₈₉)Ln₄(H₂O)₂₀]¹¹⁻. *Chem. - A Eur. J.* **18**, 6163–6166 (2012).
27. Klemperer, W. G. Introduction to Early Transition Metal Polyoxoanions. in *Inorganic Syntheses* (ed. Kirschner, S.) **26**, 71–85 (John Wiley & Sons, Inc., 2007).
28. Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A. K. & Puschmann, H. OLEX2 : a complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Crystallogr.* **42**, 339–341 (2009).
29. Burns, P. C. U⁶⁺ Minerals and inorganic compounds: insights into an expanded structural hierarchy of crystal structures. *Can. Mineral.* **43**, 1839–1894 (2005).
30. Gaunt, A. J. *et al.* A new structural family of heteropolytungstate lacunary complexes with the uranyl, UO₂²⁺, cation. *Dalt. Trans.* **2**, 3009 (2003).
31. Bartlett, J. R. & Cooney, R. P. On the determination of uranium-oxygen bond lengths in dioxouranium(VI) compounds by Raman spectroscopy. *J. Mol. Struct.* **193**, 295–300 (1989).
32. Borkowski, L. A. & Cahill, C. L. Crystal Engineering with the Uranyl Cation I. Aliphatic Carboxylate Coordination Polymers: Synthesis, Crystal Structures, and Fluorescent Properties. *Cryst. Growth Des.* **6**, 2241–2247 (2006).
33. Borkowski, L. A. & Cahill, C. L. Crystal Engineering with the Uranyl Cation II. Mixed Aliphatic Carboxylate/Aromatic Pyridyl Coordination Polymers: Synthesis, Crystal Structures, and Sensitized Luminescence. *Cryst. Growth Des.* **6**, 2248–2259 (2006).
34. Rabinowitch, E. & Belford, R. L. *Spectroscopy and Photochemistry of Uranyl Compounds*. (Elsevier, 1964).

35. Clark, D. L., Conradson, S.D., Donohoe, J., Webster Keogh, D., Morris, D.E., Palmer, P., Rogers, R., Drew Trait, C., Chemical Speciation of the Uranyl Ion under Highly Alkaline Conditions. Synthesis, Structures, and Oxo Ligand Exchange Dynamics. *Inorg. Chem.* **38**, 1456–1466 (1999).
36. Terazzi, E., Torelli, S., Rivera, J.P., Bénech, J.M., Bourgogne, C., Donnio, D., Guillon, D., Imbert, D., Bunzli, J.C.G., Pinto, A., Jeannerat, D., Piguet, C. Molecular Control of Macroscopic Cubic, Columnar, and Lamellar Organizations in Luminescent Lanthanide-Containing Thermotropic Liquid Crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 888–903 (2005).
37. Greenwald, M., Wessely, D., Goldberg, I. & Cohen, Y. Bis(bipyridine)-phenanthroline double-stranded helicates of the metals: zinc(II), silver(I) and copper(I) helicates. *New J. Chem.* **23**, 337–344 (1999).
38. Fernández, I., Martínez-Viviente, E. & Pregosin, P. S. Multinuclear PGSE Diffusion and Overhauser NMR Studies on a Variety of Salts in THF Solution. *Inorg. Chem.* **44**, 5509–5513 (2005).
39. Einstein, A. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Ann. Phys.* **322**, 549–560 (1905).
40. Floquet, S., Brun, S., Lemonnier, J.F., Henry, M., Delsuc, M.A., Prigent, Y., Cadot, E., Taulelle, F. Molecular Weights of Cyclic and Hollow Clusters Measured by DOSY NMR Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 17254–17259 (2009).
41. Liu, G., Liu, T., Mal, S. S. & Kortz, U. Wheel-Shaped Polyoxotungstate $[Cu_{20}Cl(OH)_{24}(H_2O)_{12}(P_8W_{48}O_{184})]^{25-}$ Macroanions Form Supramolecular “Blackberry” Structure in Aqueous Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 10103–10110 (2006).

CHAPITRE V :

Étude de la réactivité du composé $\{\text{Sb}_8\text{W}_{36}\text{O}_{132}\}$ avec des lanthanides trivalents comme simulants d'actinides



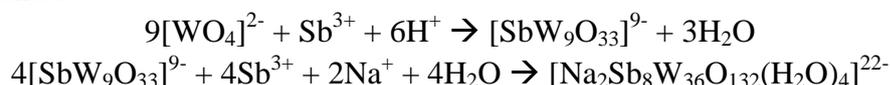
L'étude faisant l'objet de ce chapitre décrit la synthèse et la caractérisation de huit composés, résultant de la complexation de huit lanthanides(III) par un antimonitungstate. De façon surprenante, le polyanion complexant résulte de la décomposition in-situ d'un polyoxométallate macromoléculaire. Les caractérisations des composés isostructuraux ainsi que leur comportement en solution sont détaillés.

Chapitre V : Étude de la réactivité du composé $\{\text{Sb}_8\text{W}_{36}\text{O}_{132}\}$ avec des lanthanides trivalents comme simulants d'actinides

V.1. Introduction – Rappels bibliographiques

Suite à l'étude sur la complexation d'actinides par des polyoxométallates cryptants présentée dans le chapitre IV, nous nous sommes intéressés à la réactivité de l'entité $[\text{Na}_2\text{Sb}_8\text{W}_{36}\text{O}_{132}(\text{H}_2\text{O})_4]^{22-}$. Ce polyanion peut être vu comme un analogue, d'un point de vue structural, du polyanion cryptant $\{\text{As}_4\text{W}_{40}\text{O}_{140}\}$ qui a fait l'objet de l'étude décrite dans le chapitre précédent. Ils consistent tous deux en l'agglomération de quatre unités $\{\text{B-XW}_9\}$ ($\text{X} = \text{As(III)}, \text{Sb(III)}$) connectées par l'intermédiaire de quatre groupements pontants antimoine(III) (dans le cas de $[\text{Na}_2\text{Sb}_8\text{W}_{36}\text{O}_{132}(\text{H}_2\text{O})_4]^{22-}$) ou *cis*- WO_2 (dans le cas de $[\text{As}_4\text{W}_{40}\text{O}_{140}]^{28-}$). Contrairement au polyanion $[\text{Na}_2\text{Sb}_8\text{W}_{36}\text{O}_{132}(\text{H}_2\text{O})_4]^{22-}$ constitué de fragments $\{\text{B-}\beta\text{-SbW}_9\}$, la structure de $[\text{As}_4\text{W}_{40}\text{O}_{140}]^{28-}$ est composée d'unité de type $\{\text{B-}\alpha\text{-AsW}_9\}$.

L'antimonitungstométallate $[\text{Na}_2\text{Sb}_8\text{W}_{36}\text{O}_{132}(\text{H}_2\text{O})_4]^{22-}$, noté $\{\text{Sb}_8\text{W}_{36}\text{O}_{132}\}$ dans la suite de ce manuscrit, fut découvert pour la première fois en 1997 par Krebs et *al.*¹ Il résulte de la condensation à pH 6,5 de quatre entités trilacunaires $[\text{Sb}^{(\text{III})}\text{W}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ liées entre elles par quatre groupements pontant $\{\text{SbO}_4\}$. Sa formation peut être décrite selon les équations suivantes :



La structure tétramérique de $[\text{Na}_2\text{Sb}_8\text{W}_{36}\text{O}_{132}(\text{H}_2\text{O})_4]^{22-}$ cristallise dans le groupe d'espace $I\bar{4}2m$. Chacun des quatre groupements $\{\text{SbO}_4\}$ connectant deux unités $\{\text{SbW}_9\text{O}_{33}\}$ est construit à partir d'un atome Sb(III) adoptant une coordination V avec une géométrie bipyramidale à base triangulaire en incluant la paire électronique non-liante (Figure V. 1).

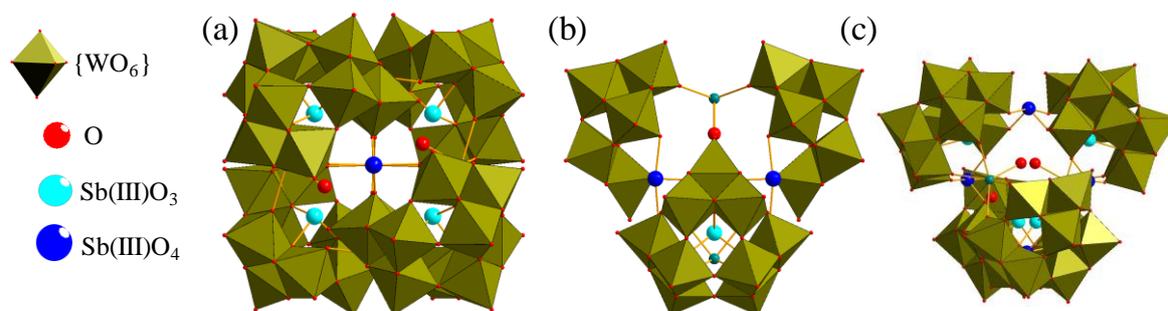


Figure V. 1 : Représentation polyédrique du polyanion $[\text{Na}_2\text{Sb}_8\text{W}_{36}\text{O}_{132}(\text{H}_2\text{O})_4]^{22-}$ (a) selon le plan [100], (b) selon le plan [110] et (c) selon le plan [011].

Le fragment $\{SbW_9O_{33}\}$ est du type $\{B-\beta-SbW_9\}$ (voir définition chapitre I) et consiste en l'assemblage de trois motifs $\{W_3O_{13}\}$ condensé autour d'un atome Sb(III) central, qui adopte une géométrie tétraédrique en considérant trois atomes d'oxygène et la paire électronique non-liante. C'est un isomère rotationnel du polyanion $[\alpha-SbW_9O_{33}]^{9-}$ dans lequel l'une des triades subi une rotation d'un angle 60° (Figure V. 2).

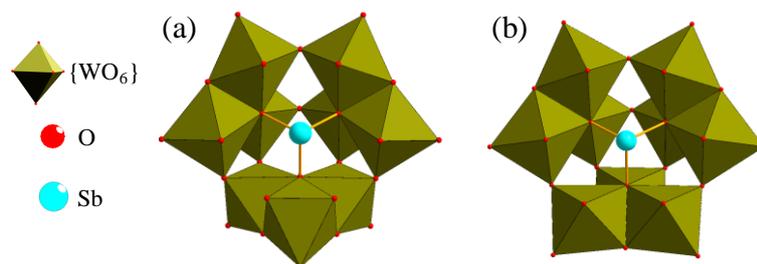


Figure V. 2 : Représentation polyédrique de (a) un fragment $\{B-\beta-SbW_9O_{33}\}$ du polyanion $[Na_2Sb_8W_{36}O_{132}(H_2O)_4]^{22-}$ et (b) du polyanion $\{B-\alpha-SbW_9O_{33}\}$.

Concernant le polyanion $[Na_2Sb_8W_{36}O_{132}(H_2O)_4]^{22-}$, nous pouvons noter que sa stabilisation est imputable à la présence de deux atomes de sodium, chacun interagissant avec les lacunes de deux unités $\{B-\beta-SbW_9O_{33}\}$. L'architecture moléculaire complète de ce macrocycle s'approche d'un tétraèdre où chaque brique trivacante occupe un sommet (Figure V. 3). Les deux atomes de sodium apparaissent proches du milieu de deux arêtes opposées de ce tétraèdre.

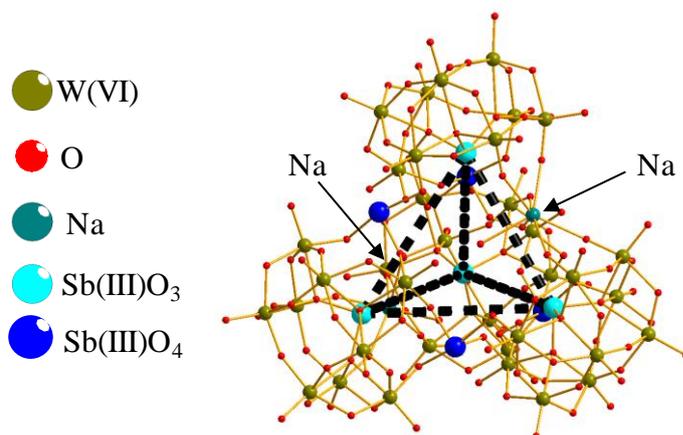


Figure V. 3 : Représentation bâton-polyèdre du polyanion $[Na_2Sb_8W_{36}O_{132}(H_2O)_4]^{22-}$ avec en pointillés noir le tétraèdre central.

Les atomes d'oxygène impliqués dans le réseau formant le polyanion $[Na_2Sb_8W_{36}O_{132}(H_2O)_4]^{22-}$ sont comparables à ceux présents dans le précurseur $[Sb^{(III)}W_9O_{33}]^{9-}$, avec des longueurs de liaison moyenne de $1,74 \text{ \AA}$ pour les liaisons $W-O_{\text{terminale}}$, entre $1,93 \text{ \AA}$ et $2,29 \text{ \AA}$ pour les liaisons $W-O_W$, et $1,97 \text{ \AA}$ pour les liaisons $Sb-O$.

Chacune de ces sous-unités $\{\text{SbW}_9\text{O}_{33}\}$ est liée par un deuxième type d'atome Sb(III) pontant en coordinance V avec deux liaisons courtes dans le plan équatorial ($d_{\text{Sb-O}} = 1,91(2) \text{ \AA}$), deux liaisons plus longues pour les atomes d'oxygène apicaux ($d_{\text{Sb-O}} = 2,34(2) \text{ \AA}$).

Le doublet électronique pointe librement vers un des sommets du plan trigonal de la bipyramide. Dans l'espèce $[\text{Na}_2\text{Sb}_8\text{W}_{36}\text{O}_{132}(\text{H}_2\text{O})_4]^{22-}$, nous pouvons espérer substituer les atomes de sodium localisés en périphérie par d'autres cations, par analogie avec le processus de piégeage d'hétéroéléments dans l'entité $[\text{As}_4\text{W}_{40}\text{O}_{140}]^{28-}$. Les lacunes issues du départ des atomes de sodium seraient alors des sites de coordination privilégiés pour l'encapsulation de métaux.

En suivant la stratégie de synthèse établie précédemment – chapitre IV –, des tests ont été effectués (variation de la concentration, de la stœchiométrie et du milieu réactionnel) afin d'associer cette espèce $[\text{Na}_2\text{Sb}_8\text{W}_{36}\text{O}_{132}(\text{H}_2\text{O})_4]^{22-}$ avec les actinides tétravalents uranium(IV) et thorium(IV), ainsi que les ions uranyles $[\text{UO}_2]^{2+}$. Malheureusement, au cours de ces travaux de thèse, ces essais ont conduit systématiquement à la formation d'un précipité pulvérulent blanc qui apparaît en quelques heures, sans observer la présence de cristaux. Suite à l'échec de ces tentatives pour incorporer des cations tétravalents, nous avons souhaité poursuivre avec la complexation de lanthanides trivalents, pouvant servir de simulants cristalochimiques d'actinides transuraniens (Np(III), Pu(III), Am(III), Cm(III)).

Cette étude s'est révélée, en revanche, fructueuse et surprenante. Les cations lanthanides de la seconde partie de la série (du gadolinium au lutétium) ont été incorporés au sein d'un polyanion différent du précurseur initial. Il a été en effet, observé une reconfiguration structurale du motif de départ $[\text{Na}_2\text{Sb}_8\text{W}_{36}\text{O}_{132}(\text{H}_2\text{O})_4]^{22-}$ pour former une entité de formule générale $\text{Na}_{22}[\{\text{Sb}_3(\mu^3\text{-O})_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2(\text{SbW}_{10}\text{O}_{38})_2(\text{SbW}_8\text{O}_{32})_2]$, pour chacune des lanthanides du gadolinium au lutétium.

La transformation du précurseur polyanionique n'est pas un fait nouveau. En effet, dans des travaux de 2015 réalisé par Wang *et al.*, les cations Dy(III) et Cu(II) ont été associés au polyanion $[\text{Na}_2\text{Sb}_8\text{W}_{36}\text{O}_{132}(\text{H}_2\text{O})_4]^{22-}$ et montré qu'en solution aqueuse, le polyanion se réorganise avec la production du composé $\{\text{K}_2\text{Dy}_2\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{SbW}_9\text{O}_{33})_2\}$ (Figure V. 5), dans lequel les motifs $\{\text{SbW}_9\text{O}_{33}\}$ sont isolés. Les raisons de ce réarrangement structural ne sont pas expliquées.²

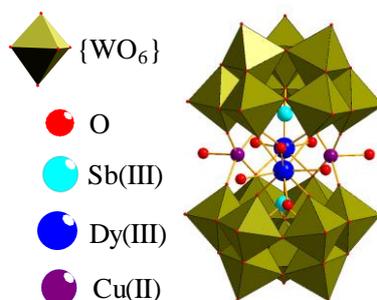


Figure V. 4 : Représentation polyédrique du composé $\{\text{K}_2\text{Dy}_2\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{SbW}_9\text{O}_{33})_2\}$.

Ce composé est constitué de deux entités trilacunaires $\{\text{B-}\alpha\text{-SbW}_9\text{O}_{33}\}$ liées ensemble par un cœur $\{\text{DyCu}_2\}$ et un cation Dy^{3+} . De plus, deux cations K^+ sont présents entre le motif $\{\text{DyCu}_2\}$ et le cation Dy^{3+} formant ainsi un cœur $3p\text{-}3d\text{-}4f$ $\{\text{K}_2\text{Dy}_2\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_8\}$. Les études électrochimiques et UV-Vis révélèrent que le composé $\{\text{K}_2\text{Dy}_2\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{SbW}_9\text{O}_{33})_2\}$ était stable dans une solution tampon à $\text{pH} = 4$.²

Bien que peu d'exemples existent dans la littérature rendant compte de la complexation de cations d ou f par le polyanion $[\text{Na}_2\text{Sb}_8\text{W}_{36}\text{O}_{132}(\text{H}_2\text{O})_4]^{22-}$, il existe quelques composés formés à partir du polyanion $\{\text{SbW}_9\text{O}_{33}\}$. A titre d'exemple, il convient de noter le composé $\text{Na}_{10}[\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{Zn}_3\text{O}_{66}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 48\text{H}_2\text{O}$, décrit par Kortz *et al.* en 2001 et au sein duquel trois cations Zn(II) sont complexés par deux motifs $[\text{B-}\alpha\text{-SbW}_9\text{O}_{33}]^9$ (Figure V. 5).

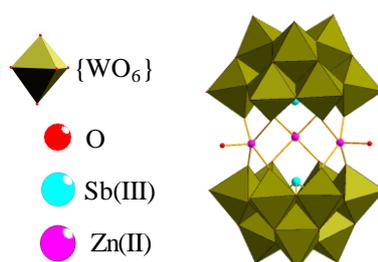


Figure V. 5 : Représentation polyédrique du composé $\text{Na}_{10}[\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{Zn}_3\text{O}_{66}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 48\text{H}_2\text{O}$.

Citons également les composés $[\text{Ce(III)}(\text{H}_2\text{O})_8][\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{B-}\beta\text{-SbW}_9\text{O}_{33})_2] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_7][\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{B-}\beta\text{-SbW}_9\text{O}_{33})_2] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ (avec $\text{Ln} = \text{Tb(III)}, \text{Dy(III)}, (\text{Lu(III)} \text{ et } \text{Y(III)})$) synthétisés par Zhao *et al.* en 2015 et formés à partir du précurseur polyanionique $\text{Na}_9[\text{B-}\alpha\text{-SbW}_9\text{O}_{33}] \cdot 19,5\text{H}_2\text{O}$.^{3,4} Ces deux types de composés de type sandwich montrent la possibilité de complexer des métaux d et f au degré d'oxydation (III) avec des polyanions de type $\{\text{SbW}_9\text{O}_{33}\}$. Il convient en outre de mentionner une étude récente de 2018 de Zhao *et al.*, dans laquelle ils montrèrent, en présence de différents picolinate, la formation de réseaux 0D, 1D et 3D d'entités $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{picolinate})_4(\text{B-}\beta\text{-SbW}_9\text{O}_{33})_2]^{10-}$ reliés ensemble par des cations lanthanides(III) ($\text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ et Er^{3+}).⁵

Il est intéressant de noter que dans les études présentées ci-dessus, une isomérisation de la forme α à la forme β du précurseur polyanionique $[\text{B-}\alpha\text{-SbW}_9\text{O}_{33}]^9$ s'est opérée au cours de la synthèse. Cette isomérisation avait déjà été rapportée lors de travaux précédents^{6,7} et atteste de l'évolution complexe du système d'étude.

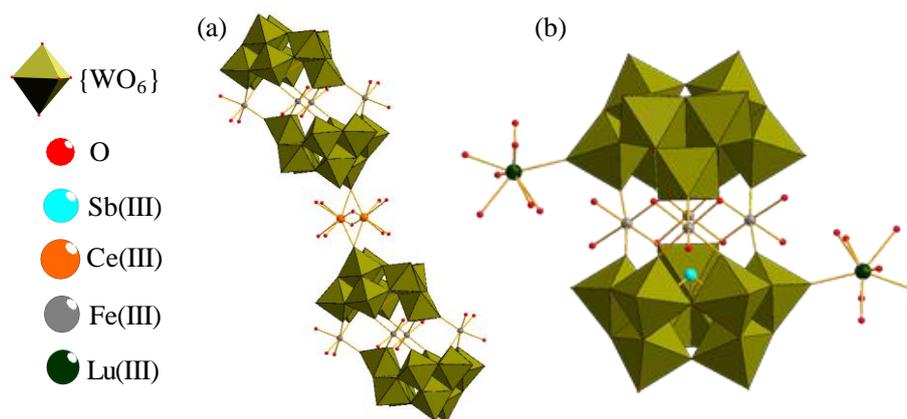


Figure V. 6 : Représentation polyédrique des composés (a) $[\text{Ce}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})_8][\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_{10+(\text{B}-\beta\text{-SbW}_9\text{O}_{33})_2}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ et (b) $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_7][\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{B}-\beta\text{-SbW}_9\text{O}_{33})_2] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$.

Comme le montre ces divers travaux, un réarrangement du polyanion précurseur était attendu. Néanmoins, dans ces conditions, l'obtention de nouveaux composés incorporant les lanthanides de la fin de la série (du Gd au Lu) et l'impossibilité d'obtenir des cristaux avec les lanthanides du début de la série ou des actinides (U(IV) et Th(IV)), questionnent sur l'influence du rayon ionique et donc de la possibilité de transposer ces résultats comme simulant d'actinides(III).

V.2. Étude de la complexation de lanthanides(III) par le polyanion



V.2.1. Synthèse et formation

Le protocole de synthèse détaillé du polyanion $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_{10}\text{Na}_{12}[\text{Na}_2\text{Sb}_8\text{W}_{36}\text{O}_{132}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 72\text{H}_2\text{O}$ et celui de son précurseur $\text{Na}_9[\text{B}-\alpha\text{-SbW}_9\text{O}_{33}] \cdot 19,5\text{H}_2\text{O}$ sont décrits en Annexe 3, et se base sur les travaux de Krebs *et al.*¹

L'utilisation de la macromolécule $\{\text{Sb}_8\text{W}_{36}\text{O}_{132}\}$ sur l'ensemble de la série des lanthanides(III) a conduit à la formation de plusieurs systèmes rendant compte de la complexation des éléments situés dans la deuxième partie de la série du tableau périodique (du gadolinium au lutétium).

Bien que des études et des tests plus étendus (changement de réactifs, variation de la stœchiométrie, mise en place de synthèses hydrothermales etc.) aient été menés avec les lanthanides du début de la série (du lanthane à l'euporium), aucun composé analogue n'a été obtenu et seule la formation inattendue du métatungstate de sodium de formule $[\text{NaW}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$ a pu être observée systématiquement (Figure V. 7).⁸

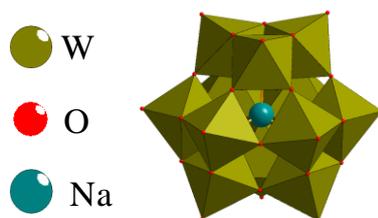


Figure V. 7 : Représentation polyédrique du métatungstate de sodium $[\text{NaW}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$.

En présence de lanthanides Gd-Lu, l'apparition d'une famille de phases montre un réarrangement structural du polyanion $[\text{Na}_2\text{Sb}_8\text{W}_{36}\text{O}_{132}(\text{H}_2\text{O})_4]^{22-}$. Cette phase est constituée de deux fragments $\{\text{SbW}_{10}\text{O}_{37}\}$ et de deux fragments $\{\text{SbW}_8\text{O}_{31}\}$, connectés ensemble par deux trimères d'antimoine $\{\text{Sb}_3\text{O}_2\}$, possédant chacun deux ponts $\mu^3\text{-oxo}$. La formulation générale de cet arrangement est du type $\{\text{Sb}_{10}\text{W}_{36}\text{O}_{140}\}$.

Cette étude a ainsi permis l'obtention et la caractérisation de huit nouveaux composés de type $\{\text{Ln}_4\text{Sb}_{10}\text{W}_{36}\text{O}_{140}\}$:

- $\{\text{Gd}_4\text{Sb}_{10}\text{W}_{36}\text{O}_{140}\}$ nommé composé **(16)**
- $\{\text{Tb}_4\text{Sb}_{10}\text{W}_{36}\text{O}_{140}\}$ nommé composé **(17)**
- $\{\text{Dy}_4\text{Sb}_{10}\text{W}_{36}\text{O}_{140}\}$ nommé composé **(18)**
- $\{\text{Ho}_4\text{Sb}_{10}\text{W}_{36}\text{O}_{140}\}$ nommé composé **(19)**
- $\{\text{Er}_4\text{Sb}_{10}\text{W}_{36}\text{O}_{140}\}$ nommé composé **(20)**
- $\{\text{Tm}_4\text{Sb}_{10}\text{W}_{36}\text{O}_{140}\}$ nommé composé **(21)**
- $\{\text{Yb}_4\text{Sb}_{10}\text{W}_{36}\text{O}_{140}\}$ nommé composé **(22)**
- $\{\text{Lu}_4\text{Sb}_{10}\text{W}_{36}\text{O}_{140}\}$ nommé composé **(23)**

V.2.1.1. Synthèse des composés $\{\text{Ln}_4\text{Sb}_{10}\text{W}_{36}\text{O}_{140}\}$

L'ensemble des huit composés $\{\text{Ln}_4\text{Sb}_{10}\text{W}_{36}\text{O}_{140}\}$ a été synthétisé de manière analogue. Seule la nature du sel de lanthanide(III) a varié.

$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_{10}\text{Na}_{12}[\text{Na}_2\text{Sb}_8\text{W}_{36}\text{O}_{132}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 72\text{H}_2\text{O}$ (250 mg, $2,26 \cdot 10^{-2}$ mmol) est dissous dans une solution aqueuse de NaCl (0,2 M). Un sel du lanthanide(III) est ensuite ajouté à la solution, soit sous forme $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6$, soit sous forme $\text{LnCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$. A titre d'exemple pour le gadolinium(III), $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (25,5 mg, $5,65 \cdot 10^{-2}$ mmol) est alors ajouté à la solution qui est portée à 70 °C sous agitation magnétique pendant 1 h. HCOONa (300 mg, 4,4 mmol) est ensuite ajouté. La solution est maintenue chauffée sous agitation magnétique pendant 15 min avant d'être mise à refroidir à température ambiante. Après trois à quatre jours, des cristaux blancs apparaissent. La solution est laissée à cristalliser pendant une semaine supplémentaire, puis les cristaux sont récupérés par filtration sur verre fritté, lavés à l'eau distillée et à l'éthanol et laissés sécher à température ambiante ($m_{(16)} = 208$ mg, $\eta_{(16)} = 83\%$ basé sur le $\{\text{Sb}_8\text{W}_{36}\}$; tous les rendements sont compris entre 24% et 86%).

Pour les huit composés, les examens à la loupe binoculaire (Figure V. 8) et au MEB (Figure V. 9) révèlent une cristallisation sous forme de baguettes légèrement jaunâtre de plusieurs millimètres de longueur.

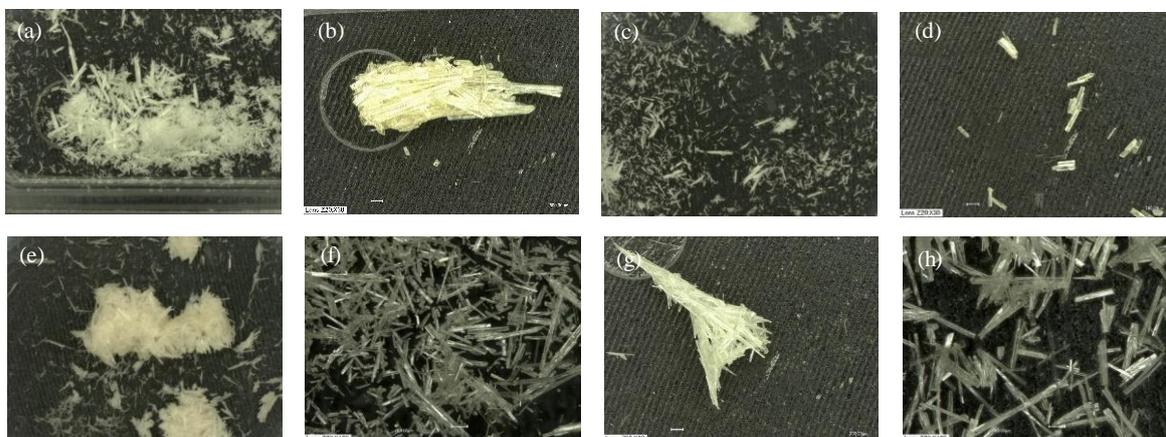


Figure V. 8 : Photographies à la loupe binoculaire des composés $\{Ln_4Sb_{10}W_{36}O_{140}\}$ avec $Ln = Gd$ (a), Tb (b), Dy (c), Ho (d), Er (e), Tm (f), Yb (g) et Lu (h).

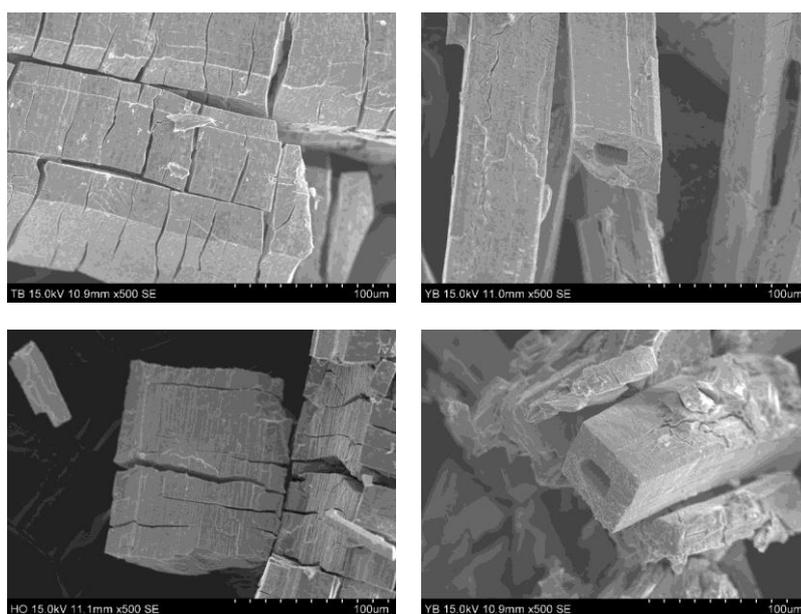


Figure V. 9 : Photographies MEB des composés $\{Ln_4Sb_{10}W_{36}O_{140}\}$.

V.2.2. Description structurale

V.2.2.1. Avant-propos

Étant donné que les huit composés sont isostructuraux, la description structurale qui va suivre va se focaliser sur le système incorporant le gadolinium $\{Gd_4Sb_{10}W_{36}O_{140}\}$. Les distances mentionnées ci-dessous seront donc celles de cette molécule. Des tableaux regroupant les distances moyennes des sept autres membres de la série sont néanmoins présentés afin de permettre au lecteur d'avoir un regard exhaustif sur l'ensemble des molécules décrites dans ce chapitre.

V.2.2.2. Description structurale des composés $\{\text{Ln}_4\text{Sb}_{10}\text{W}_{36}\text{O}_{140}\}$

L'obtention de monocristaux des composés $\{\text{Ln}_4\text{Sb}_{10}\text{W}_{36}\text{O}_{140}\}$ a permis leur caractérisation par diffraction des rayons X. Les principaux paramètres cristallographiques sont présentés ci-dessous (Tableau V. 1).

Tableau V. 1 : Paramètres cristallographiques des composés $\{\text{Ln}_4\text{Sb}_{10}\text{W}_{36}\text{O}_{140}\}$.

Composé (16)	Composé (17)	Composé (18)	Composé (19)
Triclinique	Triclinique	Triclinique	Monoclinique
$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
$a = 12,8344(3) \text{ \AA}$	$a = 12,8966(11) \text{ \AA}$	$a = 12,8888(13) \text{ \AA}$	$a = 28,9355(13) \text{ \AA}$
$b = 19,0947(5) \text{ \AA}$	$b = 18,6882(14) \text{ \AA}$	$b = 18,736(2) \text{ \AA}$	$b = 12,8556(6) \text{ \AA}$
$c = 21,7211(6) \text{ \AA}$	$c = 22,0931(18) \text{ \AA}$	$c = 24,231(2) \text{ \AA}$	$c = 29,4342(14) \text{ \AA}$
$\alpha = 93,8185(12)^\circ$	$\alpha = 89,283(4)^\circ$	$\alpha = 81,572(5)^\circ$	$\alpha = 90^\circ$
$\beta = 98,2429(13)^\circ$	$\beta = 85,112(4)^\circ$	$\beta = 78,903(5)^\circ$	$\beta = 97,6365(15)^\circ$
$\gamma = 101,2539(13)^\circ$	$\gamma = 78,439(4)^\circ$	$\gamma = 71,046(5)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 5207,1(2) \text{ \AA}^3$	$V = 5197,7(7) \text{ \AA}^3$	$V = 5408,2(10) \text{ \AA}^3$	$V = 10851,9(9) \text{ \AA}^3$

Composé (20)	Composé (21)	Composé (22)	Composé (23)
Triclinique	Triclinique	Triclinique	Triclinique
$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a = 12,954(5) \text{ \AA}$	$a = 12,8640(7) \text{ \AA}$	$a = 12,9385(6) \text{ \AA}$	$a = 12,8128(8) \text{ \AA}$
$b = 19,502(8) \text{ \AA}$	$b = 18,5923(12) \text{ \AA}$	$b = 19,4879(8) \text{ \AA}$	$b = 18,6699(11) \text{ \AA}$
$c = 22,387(9) \text{ \AA}$	$c = 22,0297(14) \text{ \AA}$	$c = 22,2534(11) \text{ \AA}$	$c = 24,1850(16) \text{ \AA}$
$\alpha = 95,14(2)^\circ$	$\alpha = 89,252(3)^\circ$	$\alpha = 95,254(3)^\circ$	$\alpha = 81,561(3)^\circ$
$\beta = 100,591(16)^\circ$	$\beta = 84,888(3)^\circ$	$\beta = 100,521(2)^\circ$	$\beta = 78,870(3)^\circ$
$\gamma = 109,332(15)^\circ$	$\gamma = 78,417(3)^\circ$	$\gamma = 109,303(2)^\circ$	$\gamma = 71,171(2)^\circ$
$V = 5176(4) \text{ \AA}^3$	$V = 5141,0(6) \text{ \AA}^3$	$V = 5136,3(4) \text{ \AA}^3$	$V = 5350,5(6) \text{ \AA}^3$

Les composés $\{\text{Ln}_4\text{Sb}_{10}\text{W}_{36}\text{O}_{140}\}$ (avec Ln = Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), Yb(III) et Lu(III)) cristallisent dans une maille triclinique de groupe d'espace $P\bar{1}$ à l'exception de $\{\text{Ho}_4\text{Sb}_{10}\text{W}_{36}\text{O}_{140}\}$ qui cristallise dans une maille monoclinique de groupe d'espace $P2_1/n$ avec un volume double (Tableau V. 1). Au sein des sept composés de groupe d'espace $P\bar{1}$, l'unité asymétrique est constituée d'une entité $[\text{SbW}_{10}\text{O}_{37}]^{11-}$ et d'une entité $[\text{SbW}_8\text{O}_{31}]^{11-}$, de trois atomes d'antimoine supplémentaires et de deux atomes de lanthanide cristallographiquement indépendants. Le système moléculaire complet est obtenu par l'application d'un centre d'inversion situé à l'intersection des droites passant par les atomes de Ln(III) (Figure V. 12). L'entité inorganique moléculaire est alors formée de deux sous-unités $\{(\text{SbW}_{10}\text{O}_{37})(\text{SbW}_8\text{O}_{31})\}$ liées ensemble par six groupes $\{\text{SbO}_4\}$ et par quatre cations Ln(III) (Figure V. 10).

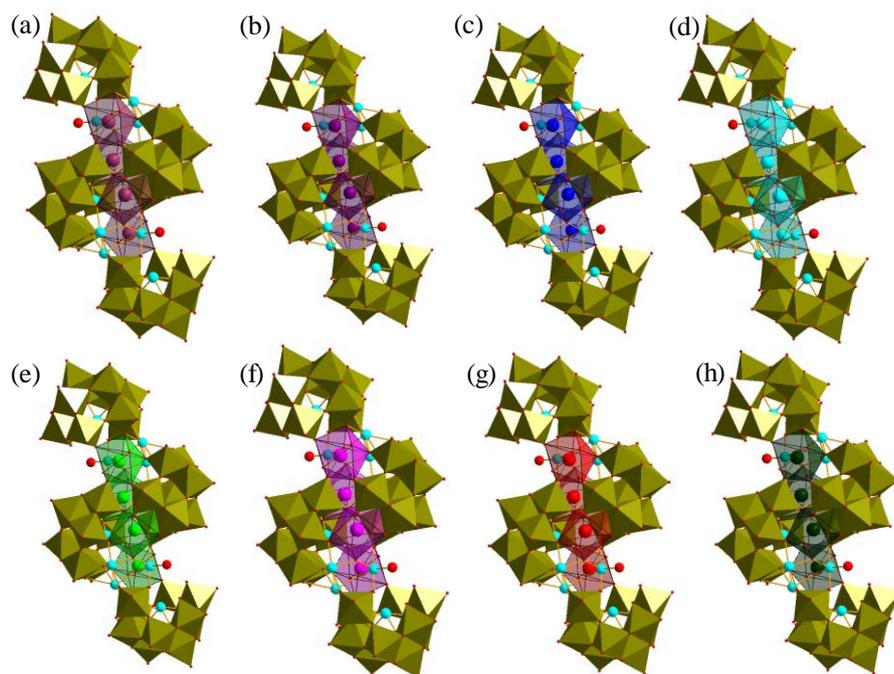


Figure V. 10 : Représentation polyédrique selon a des composés $\{\text{Ln}_4\text{Sb}_{10}\text{W}_{36}\text{O}_{140}\}$ avec $\text{Ln} = \text{Gd}$ (a), Tb (b), Dy (c), Ho (d), Er (e), Tm (f), Yb (g) et Lu (h).

Les deux sous-unités $\{\text{SbW}_{10}\text{O}_{37}\}$ et $\{\text{SbW}_8\text{O}_{31}\}$ résultent de la décomposition du précurseur $[\text{Na}_2\text{Sb}_8\text{W}_{36}\text{O}_{132}(\text{H}_2\text{O})_4]^{22-}$ dont les quatre motifs $\{\text{B}-\beta\text{-SbW}_9\}$ se réorganisent pour former ces deux types de polyanions distincts (Figure V. 11). Ce réarrangement induit une légère variation des distances $\text{Sb}-\text{O}$ ($d_{\text{Sb}-\text{O}}$ comprises entre 1,93(2) Å et 1,97(2) Å pour le motif $\{\text{B}-\beta\text{-SbW}_9\}$ initial, $d_{\text{Sb}-\text{O}}$ comprises entre 1,9740(10) Å et 2,0163(12) Å pour $\{\text{SbW}_8\text{O}_{31}\}$ et $d_{\text{Sb}-\text{O}}$ comprises entre 1,9607(11) Å et 2,0065(13) Å pour $\{\text{SbW}_{10}\text{O}_{37}\}$). Les distances $\text{Sb}-\text{O}$ sont plus longues pour $\{\text{SbW}_8\text{O}_{32}\}$. Cela peut s'expliquer par le fait qu'au sein de $\{\text{SbW}_8\text{O}_{32}\}$, la lacune est comblée par un atome $\text{Gd}(\text{III})$ dont le rayon ($\sim 1,05$ Å) est supérieur à celui d'un atome de $\text{W}(\text{VI})$ ($\sim 0,51$ Å) qui occupe originellement cet espace, et qui vient donc interagir avec un atome d'oxygène du tétraèdre central $\{\text{SbO}_3\}$ ($d_{\text{Gd}-\text{O}} = 2,6900(94)$ Å).

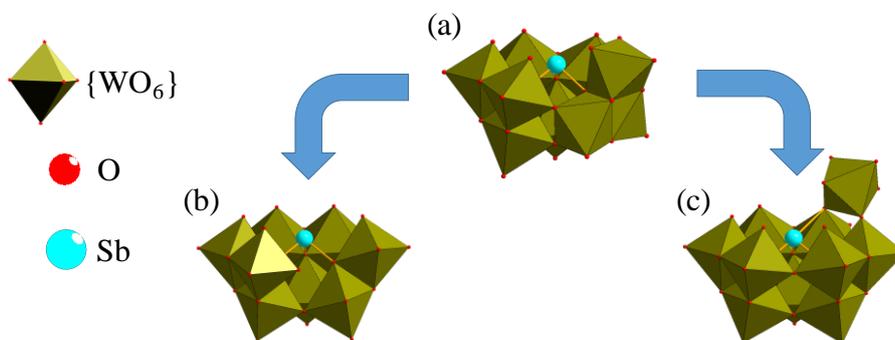


Figure V. 11 : Représentation polyédrique du motif $\{\text{B}-\beta\text{-SbW}_9\}$ (a) et comparaison avec les motifs $\{\alpha\text{-SbW}_8\text{O}_{31}\}$ (b) et $\{\alpha\text{-SbW}_{10}\text{O}_{37}\}$ (c) présents dans l'architecture des systèmes $\{\text{Ln}_4\text{Sb}_{10}\text{W}_{36}\text{O}_{140}\}$.

Les deux centres cristallographiquement indépendants Gd(III) possèdent un nombre de coordination de VIII avec une géométrie de type prisme trigonal bi-capé. Un des deux atomes de Gd(III) est situé à proximité du centre d'inversion (Gd_{int}), l'autre étant plus excentré (Gd_{ext}) (Figure V. 12).

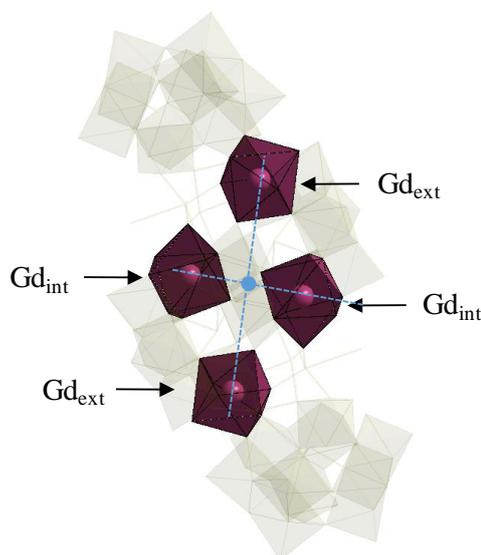


Figure V. 12 : Représentation polyédrique du composé (16). Le centre d'inversion moléculaire est représenté par un cercle bleu.

Le cation interne (Gd_{int}) est coordonné à un motif polyanionique $\{\text{SbW}_8\text{O}_{31}\}$ via quatre atomes d'oxygène ($d_{\text{Ln}_{\text{int}}-\text{O}}$ compris entre 2,2839(87) Å et 2,6900(94) Å) et au second motif $\{\text{SbW}_8\text{O}_{31}\}$ au travers de deux atomes d'oxygène ($d_{\text{Gd}_{\text{int}}-\text{O}} = 2,3098(110)$ Å et 2,4262(99) Å). Sa sphère de coordination est complétée par un pont μ^3 -oxo liant deux atomes d'antimoine ($d_{\text{Gd}_{\text{int}}-\text{O}} = 2,5049(92)$ Å) et par une molécule d'eau en position terminale ($d_{\text{Gd}_{\text{int}}-\text{O}} = 2,4648(117)$ Å) (Figure V. 13).

Le Tableau V. 2 liste les distances moyennes $\text{Ln}_{\text{int}}-\text{O}$ des différents composés $\{\text{Ln}_4\text{Sb}_{10}\text{W}_{36}\text{O}_{140}\}$ en fonction de la nature du lanthanide(III).

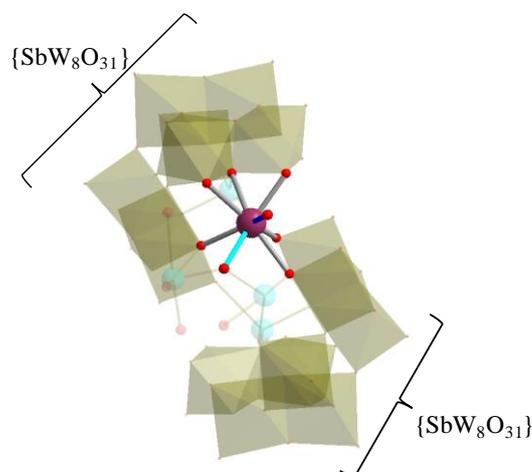


Figure V. 13 : Représentation polyédrique de l'environnement de Gd_{int} dans le composé (16) avec en traits gris la liaison $\text{Gd}-\text{O}_{\{\text{SbW}_8\text{O}_{31}\}}$, en trait bleu la liaison $\text{Gd}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ et en trait turquoise la liaison $\text{Gd}-\text{O}_{\text{sb}}$.

Tableau V. 2 : Distances moyennes des liaisons $Ln_{int}-O$ des composés $\{Ln_4 \subset Sb_{10}W_{36}O_{140}\}$.

Ln_{int}	Gd (composé (16))	Tb (composé (17))	Dy (composé (18))	Ho (composé (19))
$M-(O_{\{SbW_8O_{32}\}})$	2,3990(2)	2,3766(1)	2,3805(1)	2,3618(2)
$M-(\mu^3-O_{Sb})$	2,5049(2)	2,4418(1)	2,7462(1)	2,4521(2)
$M-(O_{H_2O})$	2,4648(2)	2,3516(2)	2,4196(2)	2,4011(1)
Ln_{int}	Er (composé (20))	Tm (composé (21))	Yb (composé (22))	Lu (composé (23))
$M-(O_{\{SbW_8O_{32}\}})$	2,3514(1)	2,3399(2)	2,3513(1)	2,3382(2)
$M-(\mu^3-O_{Sb})$	2,4186(2)	2,3961(2)	2,4052(2)	2,4088(2)
$M-(O_{H_2O})$	2,4049(2)	2,3394(2)	2,3417(1)	2,3737(1)

Le cation lanthanide externe (Gd_{ext}), est coordonné par deux atomes d'oxygène provenant des lacunes d'un des motifs $\{SbW_8O_{31}\}$ ($d_{Gd_{int}-O} = 2,2892(106)$ Å et $2,3796(108)$ Å) et un atome d'oxygène provenant du second motif $\{SbW_8O_{31}\}$ ($d_{Gd_{int}-O} = 2,3356(88)$ Å). Ce cation est également lié à un motif $\{SbW_{10}O_{37}\}$ via deux atomes d'oxygène ($d_{Gd_{int}-O} = 2,4463(97)$ Å et $2,3483(110)$ Å).

Sa sphère de coordination est finalement complétée par un pont μ^3 -oxo liant deux atomes d'antimoine ($d_{Gd_{int}-O} = 2,4556(108)$ Å) et par deux molécules d'eau en positions terminales ($d_{Gd_{int}-O} = 2,4246(97)$ Å et $2,4320(133)$ Å) (Figure V. 14).

Le Tableau V. 3 rassemble les distances moyennes $Ln_{ext}-O$ des différents composés $\{Ln_4 \subset Sb_{10}W_{36}O_{140}\}$ en fonction de la nature du lanthanide(III).

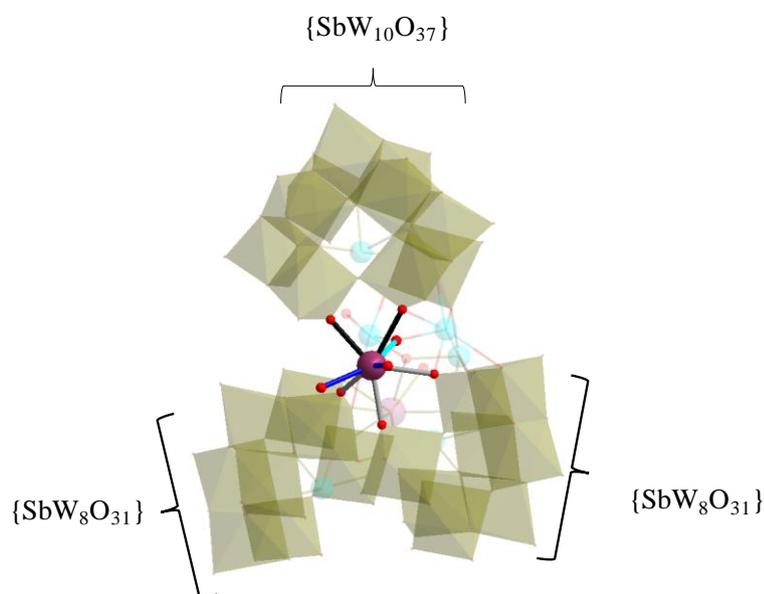


Figure V. 14 : Représentation polyédrique de l'environnement de Gd_{ext} dans le composé (16) avec en traits noirs les liaisons $Gd-O_{\{SbW_{10}O_{37}\}}$, en traits gris les liaisons $Gd-O_{\{SbW_8O_{31}\}}$, en trait bleu la liaison $Gd-O_{H_2O}$ et en trait turquoise la liaison $Gd-O_{Sb}$.

Chapitre V : Étude de la réactivité du composé $\{Sb_8W_{36}O_{132}\}$ avec des lanthanides trivalents
comme simulants d'actinides

Tableau V. 3 : Distances moyennes des liaisons $Ln_{ext}-O$ des composés $\{Ln_4 \subset Sb_{10}W_{36}O_{140}\}$.

Ln_{ext}	Gd (composé (16))	Tb (composé (17))	Dy (composé (18))	Ho (composé (19))
M-(O _{SbW₈O₃₁})	2,3348(2)	2,2935(2)	2,3016(2)	2,2896(1)
M-(O _{SbW₁₀O₃₇})	2,3973(2)	2,3661(2)	2,3672(2)	2,3636(1)
M-(μ ³ -O _{Sb})	2,4556(2)	2,4516(1)	2,4273(1)	2,4241(2)
M-(O _{H₂O})	2,4283(1)	2,3787(1)	2,4046(1)	2,3773(1)
Ln_{ext}	Er (composé (20))	Tm (composé (21))	Yb (composé (22))	Lu (composé (23))
M-(O _{SbW₈O₃₁})	2,2877(2)	2,2796(1)	2,2468(1)	2,2685(2)
M-(O _{SbW₁₀O₃₇})	2,3175(2)	2,3394(2)	2,2912(2)	2,3165(1)
M-(μ ³ -O _{Sb})	2,4225(1)	2,4382(2)	2,4278(2)	2,4091(2)
M-(O _{H₂O})	2,3514(1)	2,3697(2)	2,3764(2)	2,3376(2)

De manière générale, la variation des distances Ln–O semble suivre une décroissance progressive à mesure que l'on parcourt la série des lanthanides. (Figure V. 15). Ces résultats sont à première vue cohérents avec la diminution du rayon ionique des lanthanides lorsque le numéro atomique augmente (contraction des lanthanides). Il convient néanmoins de noter que cette décroissance progressive n'est pas continue et que des disparités existent. C'est notamment le cas des composés $\{Tb_4 \subset Sb_{10}W_{36}O_{140}\}$, $\{Tm_4 \subset Sb_{10}W_{36}O_{140}\}$ et $\{Yb_4 \subset Sb_{10}W_{36}O_{140}\}$ pour lesquelles les distances Ln–O_{H₂O} et Ln–O_{POM} semblent être légèrement sous évaluées. Cette discontinuité peut s'expliquer par la qualité des données obtenues par diffraction des rayons X, qui est assez variable pour les composés étudiés (R_{int} compris entre 4,47% et 11,26%).

Cette tendance vers la diminution progressive pourrait expliquer que les éléments de la première partie de la série du tableau périodique (du lanthane à l'euprium, également nommés *terres cériques*) avec des rayons ioniques plus grands, compris entre 1,160 Å (pour le lanthane) et 1,066 Å (pour l'euprium), n'aient pas pu être incorporés au sein du précurseur $\{Sb_8W_{36}O_{132}\}$ contrairement aux lanthanides de la deuxième partie de la série qui possèdent des rayons ioniques plus petits compris entre 1,053 Å pour le gadolinium et 0,977 Å pour le lutécium.

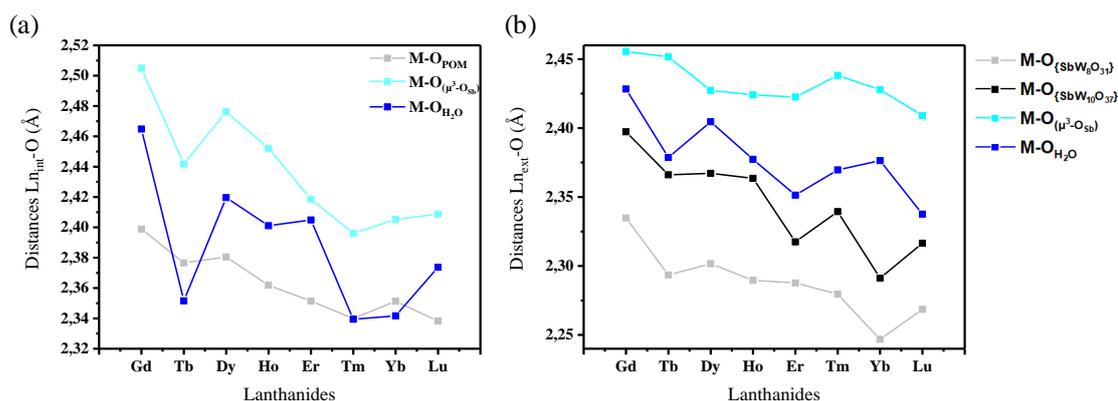


Figure V. 15 : Variations des distances (a) $\text{Ln}_{\text{int}}-\text{O}$ et (b) $\text{Ln}_{\text{ext}}-\text{O}$ en fonction du lanthanide considéré et de la nature de la liaison.

La structure des composés $\{\text{Ln}_4\subset\text{Sb}_{10}\text{W}_{36}\text{O}_{140}\}$ est maintenue par la présence d'un trimère d'antimoine $\{\text{Sb}_3\text{O}_3\}$ connectant les motifs polyanioniques $\{\text{SbW}_{10}\text{O}_{37}\}$ et $\{\text{SbW}_8\text{O}_{31}\}$ ainsi que les deux centres Gd_{int} et Gd_{ext} (Figure V. 16).

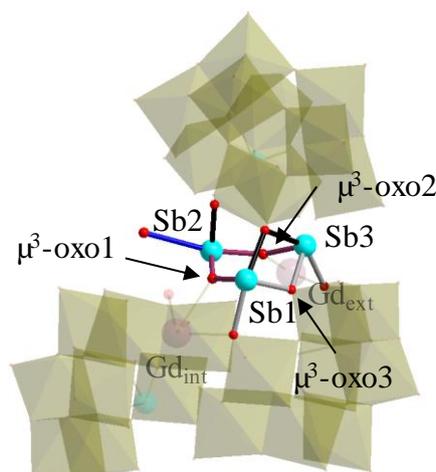


Figure V. 16 : Représentation bâton-polyèdre du trimère d'antimoine dans le composé (16) avec en trait violet les liaisons $\text{Sb}-\text{O}_{\text{Gd}}$, en traits noirs les liaisons $\text{Sb}-\text{O}_{\{\text{SbW}_{10}\text{O}_{37}\}}$, en traits gris les liaisons $\text{Sb}-\text{O}_{\{\text{SbW}_8\text{O}_{31}\}}$ et en trait bleu la liaison $\text{Sb}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$.

Le centre Sb1 en coordination IV, est lié aux lacunes d'une des briques $\{\text{SbW}_8\text{O}_{31}\}$ par deux atomes d'oxygène pontant ($d_{\text{Sb1}-\text{O}} = 2,0479(101)$ Å et $2,1598(99)$ Å), puis à l'entité $\{\text{SbW}_{10}\text{O}_{37}\}$ par un troisième atome d'oxygène ($d_{\text{Sb1}-\text{O}} = 2,1620(99)$ Å), et finalement à l'atome Sb2 par un quatrième atome d'oxygène ($d_{\text{Sb1}-\text{O}} = 1,9956(105)$ Å). L'atome Sb2 (coordination IV) est en interaction avec l'unité $\{\text{SbW}_{10}\text{O}_{37}\}$ grâce à un atome d'oxygène (avec une distance $2,0137(98)$ Å). Il est également lié à Gd_{int} au travers d'un pont $\mu^3\text{-oxo}$ ($d_{\text{Sb2}-\text{O}} = 1,9565(109)$ Å) lui-même lié à l'atome Sb1 puis, avec Sb3 grâce à un oxygène pontant ($d_{\text{Sb2}-\text{O}} = 1,9823(96)$ Å). Enfin, une molécule d'eau ($d_{\text{Sb2}-\text{O}} = 2,8312(125)$ Å) vient compléter la sphère de coordination de ce cation. Le troisième cation antimoine de ce trimère, Sb3, est lui aussi en coordination IV.

Il interagit avec les unités $\{SbW_8O_{31}\}$ ($d_{Sb3-O} = 2,1560(102)$ Å) et $\{SbW_{10}O_{37}\}$ ($d_{Sb3-O} = 2,2284(105)$ Å) *via* deux atomes d'oxygène μ^3 -oxo (lié par ailleurs à l'atome Sb1). L'atome Sb3 est également lié une seconde fois à l'entité $\{SbW_{10}O_{37}\}$ par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène de sa lacune (distances $d_{Sb3-O} = 2,1658(108)$ Å). Sa sphère de coordination est complétée par une liaison avec l'atome Gd_{ext} *via* un pont μ^3 -O, en interaction également avec le motif $\{SbW_{10}O_{37}\}$ et le centre Sb2 (avec une distance $d_{Sb3-O} = 2,0004(98)$ Å).

Des calculs de valence de liaisons sur les atomes d'antimoine appartenant à l'unité trimérique du composé $\{Gd_4 \subset Sb_{10}W_{36}O_{140}\}$ montrent qu'ils sont tous présents au degré d'oxydation (III) (Tableau V. 4). Les calculs sur les sept autres composés $\{Ln_4 \subset Sb_{10}W_{36}O_{140}\}$ ont conduit au même résultat.

Tableau V. 4 : Calculs des valences de liaisons des atomes d'antimoine du composé (16).

Composé (16)	Sb ^{III}	Sb ^V	Attribution
Sb1	2,961	2,723	Sb ³⁺
Sb2	2,916	2,759	Sb ³⁺
Sb3	3,075	2,422	Sb ³⁺

Les quatre sous-unités $\{B-\beta-SbW_9\}$ du précurseur $[N(CH_3)_4]_{10}Na_{12}[Na_2Sb_8W_{36}O_{132}(H_2O)_4] \cdot 72H_2O$ se décomposent partiellement pour former deux types de polyanions distinct, $\{SbW_8O_{31}\}$ et $\{SbW_{10}O_{37}\}$.

Au sein du réseau, plusieurs cations sodium ont pu être localisés en périphérie des motifs polyanioniques précédemment décrits (Figure V. 17). Ces cations contrebalancent la charge négative des entités anioniques (voir ci-dessous) et sont responsables de la cohésion du matériau en maintenant les polyanions entre eux dans un réseau 3D.

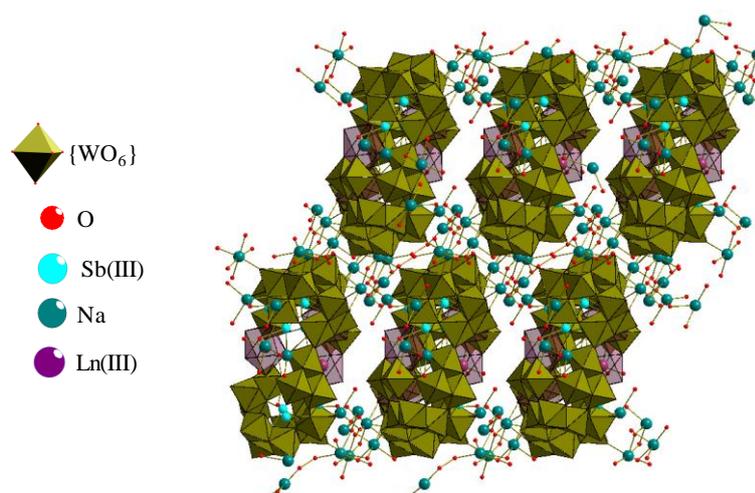


Figure V. 17 : Représentation polyédrique selon c de l'agencement des motifs $\{Gd_4 \subset Sb_{10}W_{36}O_{140}\}$.

Les analyses par diffraction des rayons X ont ainsi établi une formule générale du type $Na_{22}[\{Sb_3(\mu^3-O)_2Gd(H_2O)Gd(H_2O)_2\}_2(SbW_{10}O_{37})_2(SbW_8O_{31})_2]$. L'équilibre des charges est explicité dans le Tableau V. 5.

Tableau V. 5 : Bilan des charges du composé (16) d'après la diffraction des rayons X.

Formule (DRX) : $Na_{22}[\{Sb_3(\mu^3-O)_2Gd(H_2O)Gd(H_2O)_2\}_2(SbW_{10}O_{37})_2(SbW_8O_{31})_2]$			
Charges positives		Charges négatives	
Nombre	Cations	Nombre	Anions
4	Gd^{3+}	2	$[SbW_8O_{32}]^{11-}$
6	Sb^{3+}	2	$[SbW_{10}O_{38}]^{11-}$
22	Na^+	4	O^{2-}
$\Sigma = 52 +$		$\Sigma = 52 -$	
Charge neutre			

La structure du composé $\{Gd_4\subset Sb_{10}W_{36}O_{140}\}$ est caractérisée par une charge globale neutre. L'ensemble des cations et anions constituant ce système a pu être intégralement attribué par diffraction des rayons X. Le même raisonnement est effectué sur les sept autres composés molécules de ce chapitre. Les cations attribués par l'analyse en diffraction des rayons X sont visibles Tableau V. 6.

Tableau V. 6 : Cations attribués par diffraction des rayons X des composés $\{Ln_4\subset Sb_{10}W_{36}O_{140}\}$.

Composés	Cations attribués par DRX
(17)	22 Na^+
(18)	22 Na^+
(19)	18 Na^+
(20)	21 Na^+
(21)	18 Na^+
(22)	11 Na^+
(23)	22 Na^+

Contrairement aux composés (16), (17), (18) et (23), l'ensemble des charges positives des quatre autres molécules (19), (20), (21) et (22) n'a pas pu être complètement attribué. La présence des charges manquantes (correspondant à des cations sodium) a néanmoins été confirmée avec les analyses par EDS et ICP (voir partie V.2.3).

V.2.3. Analyse élémentaire

Afin de compléter les formules générales précédemment établies, des analyses par ICP-OES et par MEB-EDS ont été effectuées. Ces caractérisations ont permis de déterminer les quantités molaires des différents cations Na, Sb, W et Ln (avec Ln = Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), Yb(III) et Lu(III)). Ces valeurs ont été comparées à celles obtenues par diffraction des rayons X en se basant sur la formule obtenue pour le composé (16), à savoir un nombre de 22 Na^+ , étant donné qu'il s'agit du composé pour lequel l'électroneutralité est respectée. Les données sont disponibles dans le Tableau V. 7 ci-dessous.

Chapitre V : Étude de la réactivité du composé $\{Sb_8W_{36}O_{132}\}$ avec des lanthanides trivalents comme simulants d'actinides

Tableau V. 7 : Comparaison des quantités molaires des éléments Na, Ln, Sb et W dans les composés $\{Ln_4 \subset Sb_{10}W_{36}O_{140}\}$ mesurés par ICP-OES et EDS et comparés aux formules DRX.

Composés	Quantité molaire	Na	Ln	Sb	W
(16)	DRX : $Na_{22}Gd_4Sb_{10}W_{36}$	22	4	10	36
	ICP-OES	22,2	4,1	10,4	36,3
	EDS	20,4	5,1	11,2	37,4
(17)	DRX : $Na_{22}Tb_4Sb_{10}W_{36}$	22	4	10	36
	ICP-OES	23,4	4,5	10,6	36,7
	EDS	18,9	4,3	12,2	38,5
(18)	DRX : $Na_{22}Dy_4Sb_{10}W_{36}$	22	4	10	36
	ICP-OES	23,5	4,3	10,3	36,1
	EDS	19,6	5,2	12,1	37,3
(19)	DRX : $Na_{18}Ho_4Sb_{10}W_{36}$	22	4	10	36
	ICP-OES	22,0	4,4	10,6	36,8
	EDS	17,4	5,1	11,6	37,6
(20)	DRX : $Na_{21}Er_4Sb_{10}W_{36}$	22	4	10	36
	ICP-OES	22,1	4,2	10,4	36,1
	EDS	19,7	4,8	11,1	37,5
(21)	DRX : $Na_{18}Tm_4Sb_{10}W_{36}$	22	4	10	36
	ICP-OES	22,2	4,6	10,4	36,9
	EDS	20,9	4,4	12,4	37,1
(22)	DRX : $Na_{11}Yb_4Sb_{10}W_{36}$	22	4	10	36
	ICP-OES	22,5	4,1	10,5	36,6
	EDS	20,4	4,8	11,4	37,4
(23)	DRX : $Na_{22}Lu_4Sb_{10}W_{36}$	22	4	10	36
	ICP-OES	22,3	4,2	10,9	36,4
	EDS	21,5	4,3	11,7	36,3

Ces résultats montrent une corrélation entre les données obtenues par analyse élémentaire et celles attendues compte tenu de la formule déterminée par diffraction des rayons X, en particulier en ce qui concerne la quantité de Na^+ . Il est ainsi possible de conclure que les composés de type $\{Ln_4 \subset Sb_{10}W_{36}O_{140}\}$ ($Ln = Gd(III) \rightarrow Lu(III)$) possèdent une formulation chimique du type $Na_{22}[\{Sb_3(\mu^3-O)_2Ln(H_2O)Ln(H_2O)_2\}_2-(SbW_{10}O_{38})_2(SbW_8O_{32})_2]$ avec les huit terres rares utilisées.

V.2.4. Étude par spectroscopie infrarouge

V.2.4.1. Analyse infrarouge des composés $\{\text{Ln}_4\text{Sb}_{10}\text{W}_{36}\text{O}_{140}\}$

Les spectres infrarouge des composés $\{\text{Ln}_4\text{Sb}_{10}\text{W}_{36}\text{O}_{140}\}$ ont été comparés avec celui du précurseur polyanionique $[\text{Na}_2\text{Sb}_8\text{W}_{36}\text{O}_{132}(\text{H}_2\text{O})_4]^{22-}$ afin de mettre en évidence les modifications importantes subies par le polyanion après réaction avec les lanthanides(III) (Figure V. 18).

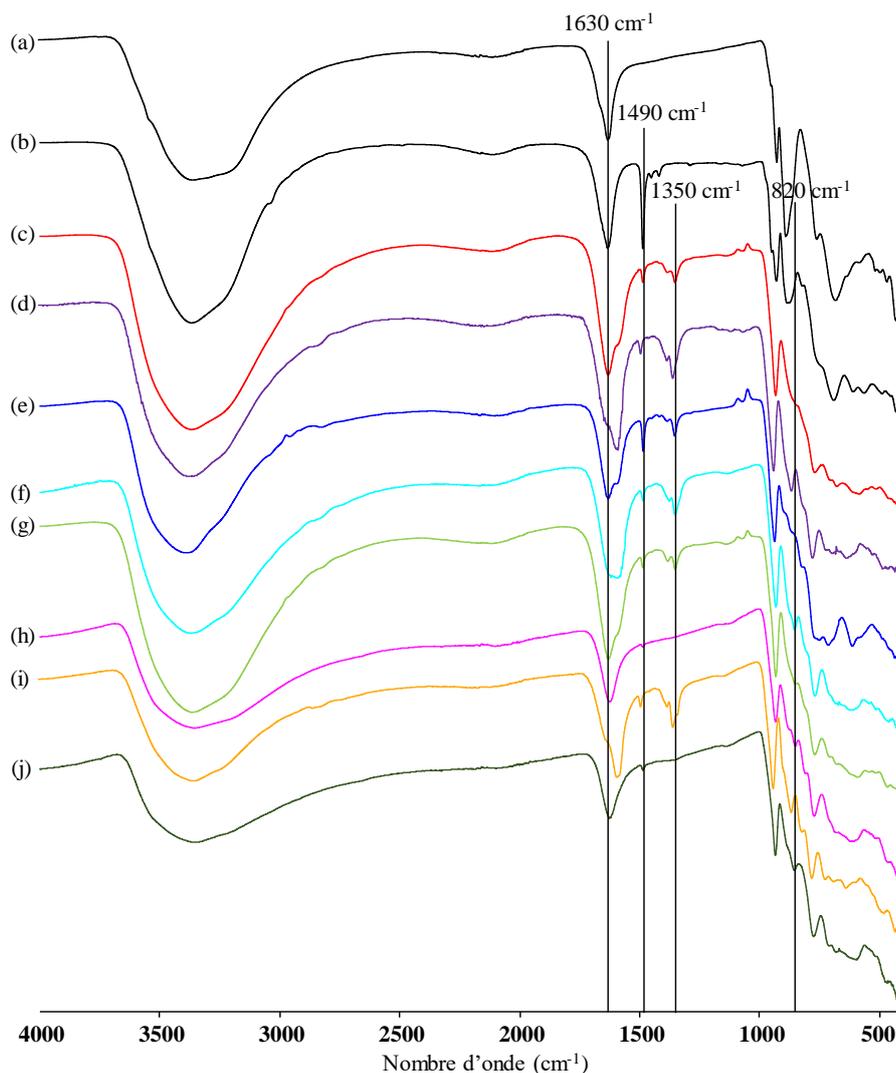


Figure V. 18 : Spectres infrarouge des polyanions $\text{Na}_9[\text{SbW}_9\text{O}_{33}] \cdot 19,5\text{H}_2\text{O}$ (a) et $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_{10}\text{Na}_{12}[\text{Na}_2\text{Sb}_8\text{W}_{36}\text{O}_{132}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 72\text{H}_2\text{O}$ (b) et des composés $\{\text{Ln}_4\text{Sb}_{10}\text{W}_{36}\text{O}_{140}\}$ avec $\text{Ln} = \text{Gd}$ (c), Tb (d), Dy (e), Ho (f), Er (g), Tm (h), Yb (i) et Lu (j) entre 4000 et 400 cm^{-1} .

Il est possible de constater pour l'ensemble des huit composés ainsi que pour le polyanion $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_{10}\text{Na}_{12}[\text{Na}_2\text{Sb}_8\text{W}_{36}\text{O}_{132}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 72\text{H}_2\text{O}$, l'existence d'une bande large et de forte intensité entre 3200 cm^{-1} et 3500 cm^{-1} , et d'une bande de forte intensité vers 1630 cm^{-1} . Ces bandes sont attribuées aux molécules d'eau, déjà présentes au sein du polyanion précurseur.

La bande à 820 cm^{-1} correspondant à la vibration de la liaison Sb–O, est bien visible pour l'ensemble des échantillons analysés. Des bandes à 1490 cm^{-1} et 1350 cm^{-1} sont visibles avec une forte intensité pour le polyanion $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_{10}\text{Na}_{12}[\text{Na}_2\text{Sb}_8\text{W}_{36}\text{O}_{132}(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 72\text{H}_2\text{O}$ et avec une intensité plus faible pour les composés $\{\text{Ln}_4\text{C}\text{Sb}_{10}\text{W}_{36}\text{O}_{140}\}$, mais absentes pour le polyanion $\text{Na}_9[\text{SbW}_9\text{O}_{33}]\cdot 19,5\text{H}_2\text{O}$.

Elles sont dues à la présence de chlorure de tétraméthylammonium, utilisé au cours de la synthèse du précurseur $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_{10}\text{Na}_{12}[\text{Na}_2\text{Sb}_8\text{W}_{36}\text{O}_{132}(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 72\text{H}_2\text{O}$ à partir de $\text{Na}_9[\text{SbW}_9\text{O}_{33}]\cdot 19,5\text{H}_2\text{O}$. L'ion tétraméthylammonium peut donc également être présent en faible quantité comme contre ion dans les composés de la série $\{\text{Ln}_4\text{C}\text{Sb}_{10}\text{W}_{36}\text{O}_{140}\}$. Il n'a cependant pas été décelé par diffraction des rayons X, peut-être en raison de désordres au sein du réseau. Ce cation n'est pas non plus observable par ICP-OES ou EDS.

La bande aux alentours de 850 cm^{-1} est absente pour le précurseur polyanionique. Mais elle est visible sur les huit composés $\{\text{Ln}_4\text{C}\text{Sb}_{10}\text{W}_{36}\text{O}_{140}\}$ et rend compte de la présence de vibrations symétriques d'élongation Ln–O et donc de l'incorporation de cations lanthanide dans le polyanion.^{9,10}

Le Tableau V. 8 regroupe les principales fréquences de vibration (dans la gamme $1100\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ correspondant aux liaisons W–O et Sb–O) des sous-unités $\{\text{SbW}_{10}\text{O}_{37}\}$ et $\{\text{SbW}_8\text{O}_{31}\}$ dans les différents composés $\{\text{Ln}_4\text{C}\text{Sb}_{10}\text{W}_{36}\text{O}_{140}\}$. Elles sont comparées à celles des précurseurs isolés $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_{10}\text{Na}_{12}[\text{Na}_2\text{Sb}_8\text{W}_{36}\text{O}_{132}(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 72\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Sb}^{(\text{III})}\text{W}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ (Figure V. 19). Comme attendu, l'analyse montre que le squelette de l'unité $\{\text{SbW}_9\text{O}_{33}\}$ a été fortement modifié, et reflète le changement de $\{\text{SbW}_9\text{O}_{33}\}$ en $\{\text{SbW}_{10}\text{O}_{37}\}$ et $\{\text{SbW}_8\text{O}_{31}\}$.

Tableau V. 8 : Comparaison des principales vibrations (cm^{-1}) des composés $\{\text{Ln}_4\text{C}\text{Sb}_{10}\text{W}_{36}\text{O}_{140}\}$ et du motif $\{\text{SbW}_9\text{O}_{33}\}$. La terminologie Od, Ob et Oc est indiquée dans le chapitre II.

Composés	$\nu_{\text{W-Od}} (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{W-Ob-W}} (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{W-Oc-W}} (\text{cm}^{-1})$
$\{\text{SbW}_9\}$	920	890	767, 715
$\{\text{Sb}_8\text{W}_{36}\}$	985	865	775, 745
(16)	933	846	766, 707, 672, 609
(17)	928	854	765, 711, 682, 620
(18)	934	868	767, 711, 689, 611
(19)	929	852	765, 708, 682, 608
(20)	930	849	769, 709, 678, 615
(21)	930	849	771, 708, 684, 619
(22)	931	855	770, 713, 677, 625
(23)	931	853	773, 708, 680, 622

Les spectres des composés de la série $\{\text{Ln}_4\text{Sb}_{10}\text{W}_{36}\text{O}_{140}\}$ sont similaires, indiquant le même mode de coordination des cations trivalents avec les unités $\{\text{SbW}_{10}\text{O}_{37}\}$ et $\{\text{SbW}_8\text{O}_{31}\}$ dans les huit entités hétéropolyanioniques.

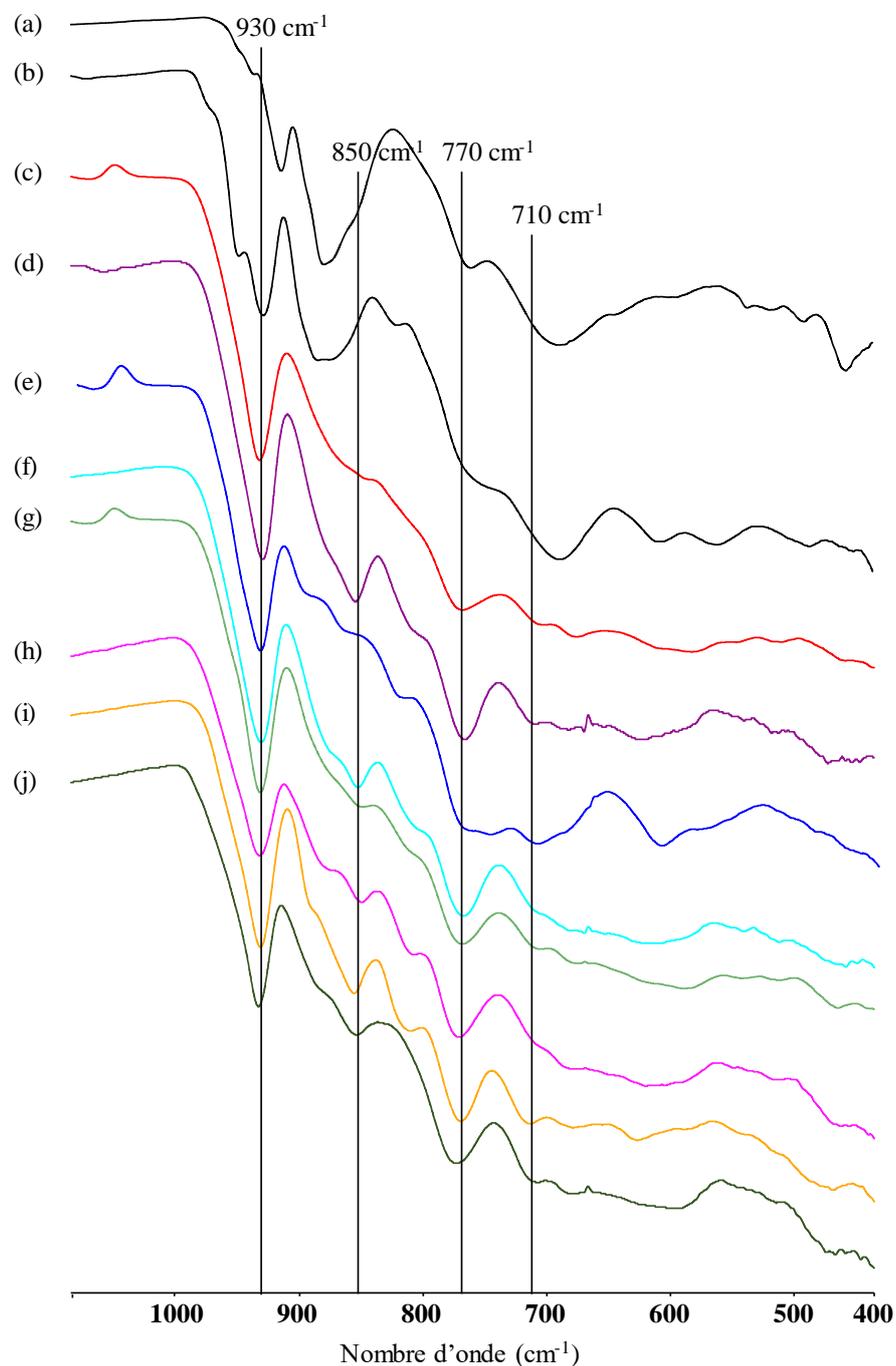


Figure V. 19 : Spectres infrarouge des polyanions $\text{Na}_9[\text{SbW}_9\text{O}_{33}] \cdot 19,5\text{H}_2\text{O}$ (a) et $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_{10}\text{Na}_{12}[\text{Na}_2\text{Sb}_8\text{W}_{36}\text{O}_{132}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 72\text{H}_2\text{O}$ (b) et des composés $\{\text{Ln}_4\text{Sb}_{10}\text{W}_{36}\text{O}_{140}\}$ avec $\text{Ln} = \text{Gd}$ (c), Tb (d), Dy (e), Ho (f), Er (g), Tm (h), Yb (i) et Lu (j) entre 1100 et 400 cm^{-1} .

V.2.5. Comportement thermique

Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées sur les huit composés de la série $\{Ln_4 \subset Sb_{10}W_{36}O_{140}\}$ afin de déterminer leur teneur en eau (Figure V. 20).

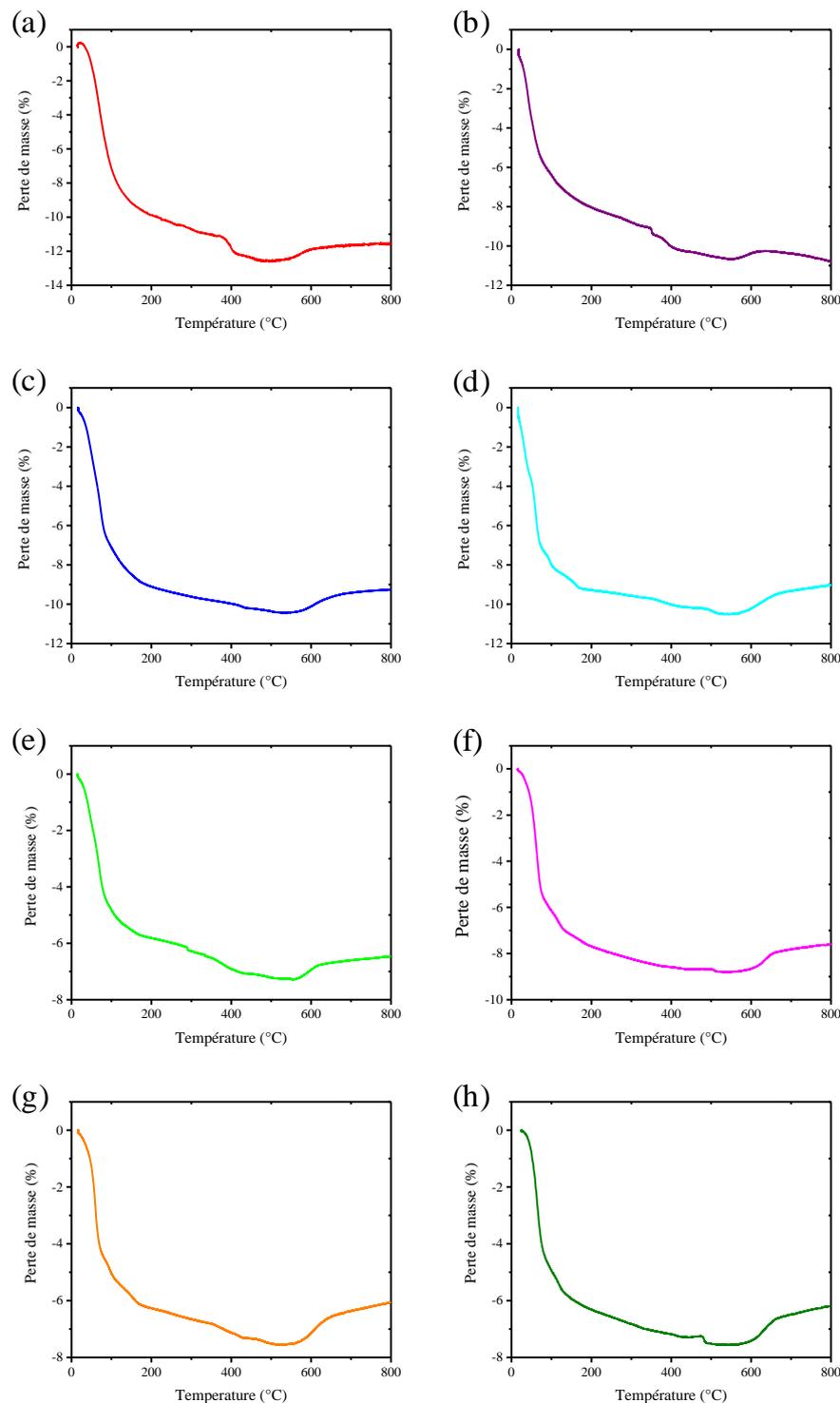


Figure V. 20 : Analyse thermogravimétrique (5 °C/min sous air) des composés $\{Ln_4 \subset Sb_{10}W_{36}O_{140}\}$ avec $Ln = Gd$ (a), Tb (b), Dy (c), Ho (d), Er (e), Tm (f), Yb (g) et Lu (h).

Le nombre de molécules d'eau a été évalué en se basant sur l'observation du premier palier de perte de masse, à savoir à 200 °C pour tous les échantillons. Cette valeur expérimentale a été comparée avec celle « théorique » du nombre de molécules d'eau qui ont été localisées par la diffraction des rayons X sur monocristal.

En prenant comme référence le composé (16) avec le gadolinium, sa masse molaire $Na_{22}[\{Sb_3(\mu^3-O)_2Gd(H_2O)Gd(H_2O)_2\}_2(SbW_{10}O_{38})_2(SbW_8O_{32})_2]$ est de 10616 g.mol⁻¹, pour sa forme anhydre. La première perte de masse jusqu'à 200 °C est de 9,8%, soit une valeur de 90,2% (100% - 9,8%) pour la masse molaire précédemment considérée de 10616 g.mol⁻¹. La masse molaire hydratée du composé $\{Gd_4\subset Sb_{10}W_{36}O_{140}\}$ est donc égale à 11769 g.mol⁻¹. 9,8% de la masse molaire hydratée du composé $\{Gd_4\subset Sb_{10}W_{36}O_{140}\}$ correspond alors à 1153 g.mol⁻¹ soit 64 molécules d'eau. Le tableau V.9 résume les calculs effectués en suivant le même raisonnement pour les sept autres composés de cette famille.

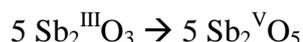
Tableau V. 9 : Comparaison des quantités de molécules d'eau obtenues par analyse thermogravimétrique et diffraction des rayons pour les composés $\{Ln_4\subset Sb_{10}W_{36}O_{140}\}$.

Composés	Perte de masse Expérimentale (ATG)		Perte de masse Théorique (DRX)	
	Pourcentage	Nombre molécules d'eau	Pourcentage	Nombre molécules d'eau
(16)	9,8%	64	11,0%	72
(17)	8,0%	54	8,6%	56
(18)	9,1%	61	9,5%	62
(19)	9,3%	63	9,9%	61
(20)	5,8%	38	8,3%	54
(21)	7,7%	52	7,1%	46
(22)	6,3%	42	6,7%	44
(23)	6,3%	42	7,2%	47

Pour chaque molécule, les pertes de masses imputables aux molécules d'eau déterminées par ATG sont du même ordre de grandeur que celles attendues au vu de l'étude par diffraction des rayons X.

On observe sur chaque analyse un palier visible à partir de 550 °C jusque 800 °C qui indique un gain de masse du composé anhydre à hauteur de 1,4 %, soit environ 148 g.mol⁻¹. Cette augmentation a été attribuée à l'oxydation des cations antimoine(III) en (V).

En effet, dix atomes de Sb(III) sont présents dans les composés $\{Ln_4\subset Sb_{10}W_{36}O_{140}\}$, ce qui entraîne au-delà de 550 °C une oxydation sous air:



Le gain est donc de 10 atomes d'oxygène par unité $\{Ln_4\subset Sb_{10}W_{36}O_{140}\}$, soit une masse molaire d'environ 160 g.mol⁻¹, proche de la valeur calculée à 148 g.mol⁻¹. Le même raisonnement sur les sept autres composés $\{Ln_4\subset Sb_{10}W_{36}O_{140}\}$ a conduit à un résultat similaire.

V.2.6. Analyse par diffusion des rayons X aux petits angles

Dans la région du SAXS ($q < 0,8 \text{ \AA}^{-1}$), la courbe de diffusion observée est identique à celle simulée grâce aux données obtenues par diffraction des rayons X sur monocristal (Figure V. 21). Il y a en particulier un bon accord de la position de la chute d'intensité, autour de $q \approx 0,2 \text{ \AA}^{-1}$, indiquant que les paramètres géométriques des composés sont maintenus en solution. Ainsi, on peut en conclure que l'intégrité des espèces $\{\text{Ln}_4\text{Sb}_{10}\text{W}_{36}\text{O}_{140}\}$ est conservée en solution aqueuse après dissolution des cristaux.

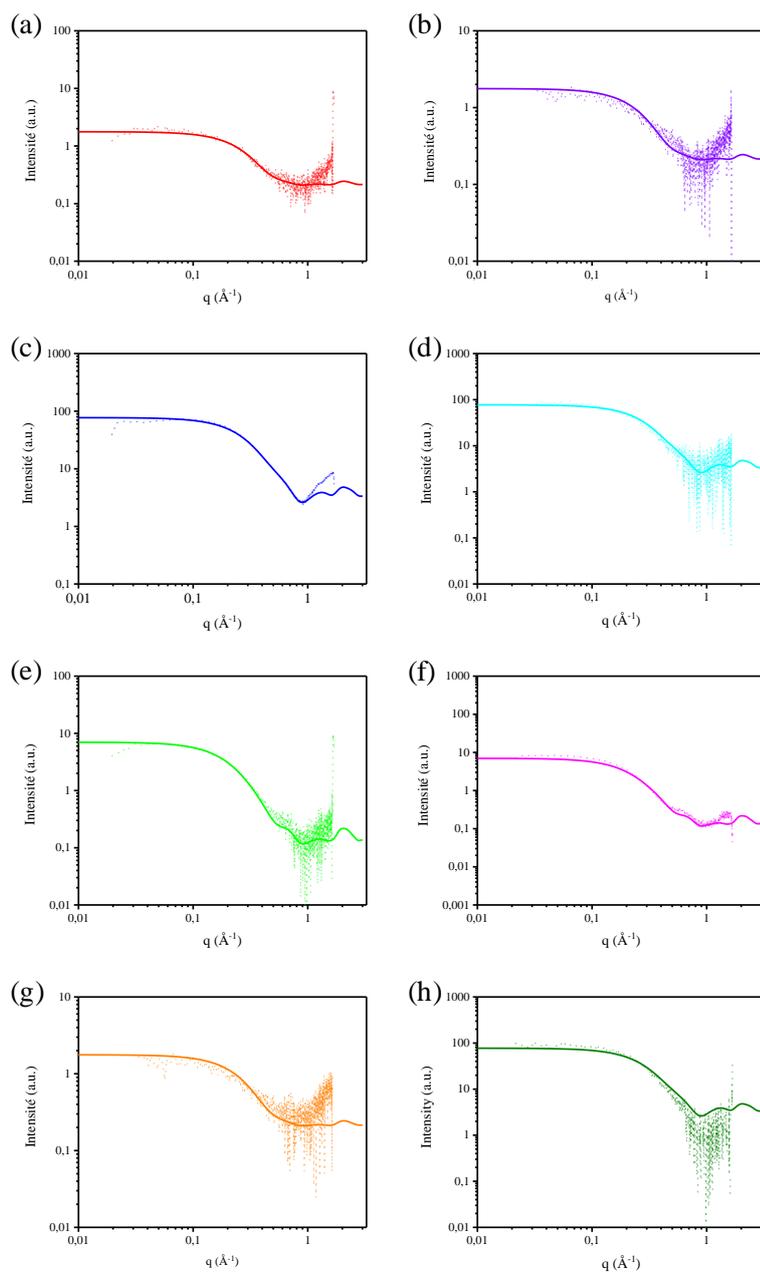


Figure V. 21 : Courbes de diffusion expérimentales (pointillé) et simulées (trait pleins) des rayons X aux petits angles des composés $\{\text{Ln}_4\text{Sb}_{10}\text{W}_{36}\text{O}_{140}\}$ avec $\text{Ln} = \text{Gd}$ (a), Tb (b), Dy (c), Ho (d), Er (e), Tm (f), Yb (g) et Lu (h).

L'expérience SAXS a en outre permis d'estimer un rayon de giration R_g expérimental des composés $\{Ln_4\subset Sb_{10}W_{36}O_{140}\}$ égal à 13,1 Å. Ce rayon est comparé aux valeurs des dimensions du polyanion assimilé à un modèle cylindrique, proche de la géométrie de l'espèce moléculaire polyanionique et estimées par la diffraction des rayons X.

Les composés $\{Ln_4\subset Sb_{10}W_{36}O_{140}\}$ possèdent un diamètre d'environ 16 Å et une hauteur de 27 Å (Figure V. 22), soit des valeurs de rayons comprises entre 8,0 Å et 13,5 Å. Le paramètre R_g de 13,1 Å estimé par le SAXS est donc en bon accord avec les valeurs attendues. Il semble montrer que le modèle de cylindre choisi pour l'interprétation de la courbe de diffusion est correct et confirme, en outre, le maintien de l'intégrité des molécules en solution.

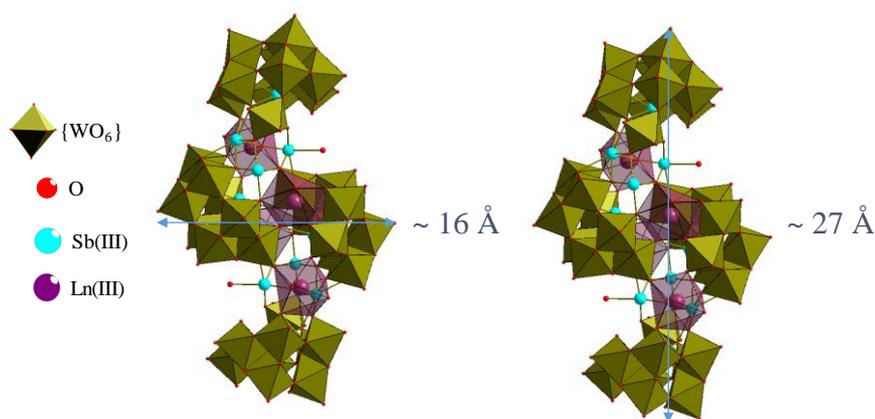


Figure V. 22 : Représentation des dimensions des composés $\{Ln_4\subset Sb_{10}W_{36}O_{140}\}$.

V.3. Conclusion du Chapitre V

Cette étude sur la réactivité du composé $[N(CH_3)_4]_{10}Na_{12}[Na_2Sb_8W_{36}O_{132}(H_2O)_4] \cdot 72H_2O$ avec les lanthanides a mené à la formation de huit composés isostructuraux qui ont été caractérisés. Ils possèdent tous une formule générale $Na_{22}[\{Sb_3(\mu^3-O)_2Ln(H_2O)Gd(H_2O)_2\}_2(SbW_{10}O_{37})_2(SbW_8O_{31})_2]$ avec $Ln = Gd(III) \rightarrow Lu(III)$. Les analyses par diffraction des rayons X montrent un réarrangement inattendu résultant d'une décomposition partielle du polyanion précurseur $[N(CH_3)_4]_{10}Na_{12}[Na_2Sb_8W_{36}O_{132}(H_2O)_4] \cdot 72H_2O$. Cette dernière entraîne la formation d'entités $\{SbW_{10}O_{37}\}$ et $\{SbW_8O_{31}\}$. L'analyse SAXS a montré la stabilité des systèmes formés en solution.

Malheureusement, l'obtention de composés incorporant les lanthanides du début de la série (du lanthane à l'euprium) s'est révélée impossible, ne conduisant qu'à la formation de métatungstate de sodium $[NaW_{12}O_{40}]^{7-}$. La nature du lanthanide(III) joue donc un rôle prépondérant dans la formation de ce type d'édifice moléculaire.

La rationalisation de ce comportement Figure V. 23 montre qu'un changement s'effectue lors du passage de l'euporium (élément de plus grand numéro atomique n'ayant pas pu être complexé) au gadolinium (élément de plus petit numéro atomique ayant pu être complexé). Tous les rayons ioniques supérieurs à celui du Gd(III) ($r = 1,053 \text{ \AA}$) ne peuvent se complexer avec le polyanion nouvellement formé $\{Sb_{10}W_{36}O_{140}\}$.

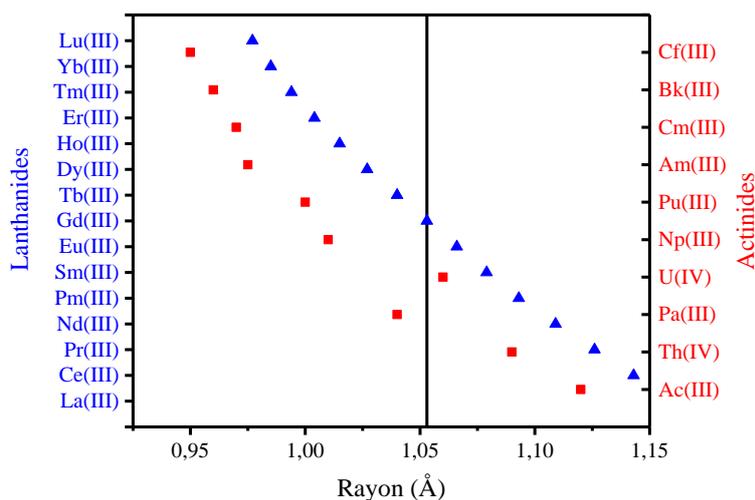


Figure V. 23 : Rayons ioniques des lanthanides et des actinides en fonction de leur degré d'oxydation III ou IV.^{11,12} (la barre verticale correspond au rayon ionique de Gd(III)).

Cette étude préliminaire avec les lanthanides apparaît néanmoins intéressante pour la poursuite de ce travail. La Figure V. 24 présente également les rayons ioniques d'actinides trivalents et tétravalents. Sur la base du modèle avec les lanthanides, il apparaît normal que l'uranium(IV) et le thorium(IV) qui ont un rayon ionique supérieur au gadolinium n'aient pas pu être complexés. Cependant, il semble possible de pouvoir associer à notre précurseur les actinides dont le rayon ionique est plus petit (théoriquement, du protactinium au californium).

1. Bösing, M., Loose, I., Pohlmann, H. & Krebs, B. New Strategies for the Generation of Large Heteropolymetalate Clusters: The β -B-SbW₉ Fragment as a Multifunctional Unit. *Chem. - A Eur. J.* **3**, 1232–1237 (1997).
2. Yao, S. Yan, J.H., Duan, H., Jia, Q.Q., Zhang, Z.M., Wang, E. Heterometallic 3d–4f cluster-containing polyoxotungstate obtained by partial disassembly of preformed large clusters. *RSC Adv.* **5**, 76206–76210 (2015).
3. Chen, L., Cao, J., Li, X., Ma, X., Luo, J., Zhao, J. The first purely inorganic polyoxotungstates constructed from dimeric tungstoantimonate-based iron–rare-earth heterometallic fragments. *CrystEngComm* **17**, 5002–5013 (2015).
4. Ma, X., Song, K., Cao, J., Gong, P., Li, H., Chen, L., Zhao, J. Synthesis, structure and electrochemical properties of a Fe III –Ce III heterometallic sandwich-type tungstoantimonate with novel 2-D infinite structure $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_8][\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{B}-\beta\text{-SbW}_9\text{O}_{33})_2] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$. *Inorg. Chem. Commun.* **60**, 65–70 (2015).
5. Chen, Y., Sun, L., Chang, S., Chen, L. & Zhao, J. Synergistic Effect between Different Coordination Geometries of Lanthanides and Various Coordination Modes of 2-Picolinic Acid Ligands Tuning Three Types of Rare 3d–4f Heterometallic Tungstoantimonates. *Inorg. Chem.* **57**, 15079–15092 (2018).
6. Dolbecq, A., Compain, J.D., Mialane, P., Marrot, J., Rivière, E., Sécheresse, F. ChemInform Abstract: Water Substitution on Iron Centers: From 0D to 1D Sandwich Type Polyoxotungstates. *ChemInform* **39**, 3371–3378 (2008).
7. Hussain, F., Reicke, M. & Kortz, U. The Hybrid Organic-Inorganic 2-D Material $(\text{CsNa}_2[\{\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\}_3(\text{H}_2\text{O})_4(\beta\text{-XW}_9\text{O}_{33})] \cdot 7\text{H}_2\text{O})_\infty$ (X = AsIII, SbIII) and Its Solution Properties. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2733–2738 (2004).
8. Jolivet, J. P. *Du cation à l'oxyde : hydroxylation et condensation en solution.* (1997).
9. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.* (John Wiley & Sons, Inc., 2008).
10. Herzberg, G. Molecular Structure. *Phys. Today* **5**, 33–33 (1952).
11. Shannon, R. D. & Prewitt, C. T. Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **25**, 925–946 (1969).
12. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751–767 (1976).

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Conclusion générale et perspectives

Les travaux présentés dans ce manuscrit concernaient la réactivité et la cristallographie de polyoxométallates trivacants de type Keggin ainsi que de dérivés plus complexes issus de la condensation de polyanions polyvacants, de type Dawson, par exemple. Ces différents types de molécules ont été associés à des radionucléides (uranium et thorium) ainsi qu'à des cations de la série des lanthanides, pouvant simuler la cristallographie des actinides.

Les premières études ont porté sur la complexation de cérium(IV) par le polyanion trivacant $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ en présence de ligands ditopiques aliphatiques de type dicarboxylate ou amino-carboxylate. Cette stratégie de synthèse simple a conduit à la formation de quatre complexes de type « sandwich » stabilisant un tétramère de cérium(IV). La partie oxo-inorganique de ces composés est isostructurale, lesquels ne se différencient que par la nature des quatre ligands organiques qui complètent la coordination des atomes de cérium(IV) du tétramère. De façon surprenante, un composé à l'architecture plus condensée a en parallèle été découvert. Il se caractérise par l'absence de ligands organiques et par l'existence de deux clusters de cérium polynucléaires distincts, un trimère $\{\text{Ce}_3(\mu^2\text{-OH})_3(\mu^3\text{-O})\}$ et un hexamère $\{\text{Ce}_6(\mu^3\text{-O})_4(\mu^3\text{-OH})_4\}$. Cette étude ouvre ainsi la voie à la fonctionnalisation de polyoxométallates incorporant des cations tétravalents (avec une possible extension aux actinides) par des molécules organiques complexantes. De tels objets permettraient d'envisager la formation de systèmes étendus ou encore le greffage de ces entités moléculaires à l'intérieur de matrices poreuses (zéolithes, silices mésoporeuses, MOFs).

En poursuivant nos travaux focalisés sur l'utilisation d'autres polyanions trivacants, nous avons étudiés la réactivité des précurseurs $[\text{B-}\alpha\text{-As}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33}]^{9-}$, $[\text{B-}\beta\text{-As}^{\text{V}}\text{W}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ et $[\text{A-}\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$. L'association du polyoxométallate $[\text{B-}\alpha\text{-As}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ avec le cérium(IV) a montré des capacités pour le piégeage de clusters polynucléaires dans quatre configurations obtenues par simple modification du pH de synthèse ($1 < \text{pH} < 6$). Chacune d'elle présente un ou plusieurs hexamères de cérium(IV) du type $\{\text{Ce}_6\text{O}_8\}$, stabilisés par la brique polyanionique $[\text{B-}\alpha\text{-As}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33}]^{9-}$. L'existence de ce cluster hexanucléaire se démarque des résultats décrits dans la littérature, qui recense majoritairement des composés de type « sandwich » avec un seul centre tétravalent.

La réaction des deux autres unités $[\text{B-}\beta\text{-As}^{\text{V}}\text{W}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ et $[\text{A-}\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ a été réalisée en présence de potassium, respectivement avec le thorium(IV) et l'uranyle(VI). Ces synthèses ont permis l'obtention de deux macromolécules contenant six unités polyanioniques qui stabilisent douze centres actinides thorium(IV) ou l'uranyle(VI). Les deux composés possèdent une architecture octaédrique dans laquelle les polyanions sont placés au sommet et les actinides stabilisés au niveau des faces. Dans ces deux cas, un cluster de potassium est présent comme « invité » au centre de cet octaèdre. Le rapport An/POM présent dans ces deux molécules est de 2/1.

Les analyses par SAXS ont montré que la molécule incorporant le thorium(IV) se décompose en entités stables plus petites, probablement de type « sandwich 1 : 2 » alors que le système contenant l'uranyle reste inchangé sous sa forme macromoléculaire polyanionique. Bien que fondamentalement intéressantes, ces molécules montrent que la maîtrise du nombre de cations pouvant être incorporés au sein de ces unités trivacantes est délicate. La prévision du type de molécule pouvant être obtenu ainsi que sa stabilité rend leur utilité au sein de processus de retraitement limitée. La poursuite de cette étude pourrait alors consister à travailler sur la nature du groupe de cations « invité » au centre de la molécule. La substitution du potassium par des cations alcalins de plus grand rayons ou des cations alkylammoniums permettrait d'avoir une augmentation de la taille du polyanion « hôte » et peut-être ainsi de mieux contrôler le nombre d'actinides pouvant être stabilisés.

Pour tenter d'établir un meilleur contrôle concernant l'incorporation d'actinides au sein de polyoxométallates, nous nous sommes orientés vers l'utilisation de molécules « cages » telles que $[\text{As}_4\text{W}_{40}\text{O}_{140}]^{28-}$ et $[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{40-}$ qui possèdent des sites de complexation bien définis. Dans ces derniers, nous avons complexé plusieurs atomes d'uranium sous forme tétra- ou hexavalente. Avec le cryptant $[\text{As}_4\text{W}_{40}\text{O}_{140}]^{28-}$, trois composés contenant de deux à quatre atomes d'uranium(IV), stable en solution, ont été isolés. La stabilité et la sélectivité du cryptant a permis son utilisation comme agent séparateur dans des solutions aqueuses contenant des mélanges contenant l'uranium(IV) et des lanthanides(III), démontrant ainsi l'adaptabilité de ce système polyanionique.

Le composé macrocyclique $[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{40-}$ fut quant à lui utilisé avec des cations uranyle(VI), en présence de formiates, permettant la complexation d'un total de 7,2 groupes $[\text{UO}_2]^{2+}$ à l'intérieur du macrocycle. Cette molécule, agencée sous forme de chaînes à l'état solide présente la particularité de se dissoudre et de former des agrégats sphériques polydispersés de type « *blackberry* ». Les résultats obtenus avec les deux cryptants se sont avérés conformes à nos prédictions. Dès lors, une poursuite de ces travaux paraît envisageable en les transposant aux éléments transuraniens. Cela permettrait d'une part de pouvoir séparer des actinides tri- et tétra-valents et d'autre part de capturer les formes actinyles couvrant ainsi une large gamme d'éléments à des degrés d'oxydation divers.

Les précédents travaux ayant confirmé l'intérêt des polyanions macrocycliques cryptants, nous avons étendu l'étude sur un système dont la structure est proche, le polyanion $[\text{Na}_2\text{Sb}_8\text{W}_{36}\text{O}_{132}(\text{H}_2\text{O})_4]^{22-}$. Nos investigations se sont révélées infructueuses pour la complexation d'éléments actinides avec cette entité moléculaire. En conséquence, nos tentatives se sont portées sur l'association de lanthanides trivalents (simulants d'actinides), lesquelles ont permis l'identification d'une série de huit molécules isostructurales, avec les terres rares allant du gadolinium(III) au lutétium(III). Les études structurales ont montré une décomposition et un réarrangement du macrocycle, entraînant la formation des briques $\{\text{SbW}_{10}\text{O}_{37}\}$ et $\{\text{SbW}_8\text{O}_{31}\}$.

Aucun lanthanide de début de la série (du lanthane à l'euporium) n'a pu être incorporé, probablement en raison de la plus grande taille du rayon ionique. Néanmoins, l'examen de l'échelle des rayons ioniques des cations insérés, permet d'envisager l'incorporation d'actinides trivalents dont le rayon ionique est inférieur à celui du gadolinium.

Les études présentées dans ce manuscrit ouvrent des perspectives intéressantes du point de vue fondamental. Elles démontrent que les interactions entre des cations tri-, tétra- et hexavalents avec des polyoxométallates trivacants ou macrocycliques permettent la formation et la stabilisation de clusters polynucléaires en solution aqueuse. Ces résultats pourraient éventuellement ouvrir la voie à l'utilisation de ce type de matériau pour le retraitement de déchets nucléaires en solution. En effet, comme il a été montré, l'un des avantages de ces systèmes d'études par rapport à la littérature est l'augmentation du rapport An/POM. Ceci permettrait d'envisager une utilisation intéressante des polyoxométallates pour la complexation des actinides.

Certains des polyanions moléculaires présents dans ce manuscrit sont construits autour de clusters hexamériques « classiques » pour des cations tétravalents. Pour tenter de stabiliser des clusters de nucléarité plus importante, plusieurs pistes sont envisageables. En effet, la littérature foisonne d'exemples, notamment avec les métaux *d*, de polyanions stabilisant des clusters constitués de plus de vingt centres métalliques.¹⁻⁴ Les conditions synthétiques de ces molécules tournent généralement autour de l'utilisation de polyanions hexavacants, de pH de synthèse assez élevés (supérieurs à 7) ou encore de l'utilisation de la synthèse hydrothermale. Adapter ces approches avec les cations actinides tétravalents pourrait ainsi permettre la stabilisation de clusters de grande nucléarité, comme il en existe avec des groupements carboxylate ou alcoolate, avec des briques constituées de 38 centres uranium^{5,6}

Une thématique développée ces dernières années par Peter Burns consiste à utiliser la voie peroxyde pour synthétiser des nano-clusters d'uranyles à des échelles de pH très variables. L'association des polyoxométallates polyvacants en présence d'uranyle et de peroxyde semblerait être une approche intéressante qui a déjà pu porter ses fruits comme l'a montré Ulrich Kortz avec le polyanion $\{P_6W_{36}O_{136}\}$.⁷

Il reste tout de même de nombreux travaux à effectuer pour transposer efficacement ces données dans des conditions réelles de retraitement de déchets radioactifs.

1. Godin, B., Chen, Y.G., Vaissermann, J., Ruhlmann, L., Verdaguer, M., Gouzerh, P., Coordination Chemistry of the Hexavacant Tungstophosphate $[\text{H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]^{12-}$ with FeIII Ions: Towards Original Structures of Increasing Size and Complexity. *Angew. Chemie Int. Ed.* **44**, 3072–3075 (2005).
2. Bassil, B. S., Ibrahim, M., Al-Oweini, R., Asano, M., van Tol, J., Dalal, N.S., Choi, K.Y., Ngo Biboum, R., Keita, B., Nadjjo, L., Kortz, U., A Planar $\{\text{Mn}_{19}(\text{OH})_{12}\}^{26+}$ Unit Incorporated in a 60-Tungsto-6-Silicate Polyanion. *Angew. Chemie Int. Ed.* **50**, 5961–5964 (2011).
3. Zheng, S.-T., Zhang, J., Clemente-Juan, J. M., Yuan, D.-Q. & Yang, G. Poly(polyoxotungstate)s with 20 Nickel Centers: From Nanoclusters to One-Dimensional Chains. *Angew. Chemie Int. Ed.* **48**, 7176–7179 (2009).
4. Ritchie, C., Boyd, T., Long, D.-L., Ditzel, E. & Cronin, L. Grafting ligands to direct the self-assembly of Co/Ni²⁺ substituted polyoxometalate clusters. *Dalt. Trans.* 1587 (2009).
5. Falaise, C., Volkringer, C., Vigier, J.P., Beaurain, A., Roussel, P., Rabu, P., Loiseau, T., Isolation of the Large {Actinide} 38 Poly-oxo Cluster with Uranium. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 15678–15681 (2013).
6. Martin, N. P., Volkringer, C., Henry, N., Trivelli, X., Stoclet, G., Ikeda-Ohno, A., Loiseau, T., Formation of a new type of uranium(IV) poly-oxo cluster $\{\text{U}_{38}\}$ based on a controlled release of water *via* esterification reaction. *Chem. Sci.* **9**, 5021–5032 (2018).
7. Mal, S. S., Dickman, M. H. & Kortz, U. Actinide Polyoxometalates: Incorporation of Uranyl-Peroxo in U-Shaped 36-Tungsto-8-Phosphate. *Chem. - A Eur. J.* **14**, 9851–9855 (2008).

ANNEXES

Annexe 1 : Techniques de caractérisation

Les composés étudiés au cours de cette thèse et mis en évidence dans le présent manuscrit ont été caractérisés par diverses techniques d'analyses. La détermination des structures des composés a été réalisée à l'aide de la diffraction des rayons X. Les autres techniques utilisées sont : les méthodes spectroscopiques (UV-visible, Infrarouge et Raman), la diffusion des rayons X aux petits angles, l'analyse thermogravimétrique, la microscopie électronique à balayage et l'analyse chimique élémentaire (ICP ou EDS). Une brève description des principes fondamentaux de ces techniques fait l'objet de cette première annexe.

A-1 Diffraction des rayons X sur monocristal

Les structures des composés ont été déterminées par diffraction X sur monocristal. Au préalable, les cristaux sont choisis à l'aide d'un microscope optique et testés pour vérifier leur qualité vis-à-vis de la diffraction et l'absence de macles. Deux diffractomètres sont disponibles au laboratoire :

- Un diffractomètre Bruker APEXII DUO, équipé d'un détecteur bidimensionnel APEXII 4K CCD, muni de deux micro-sources de rayons X ; l'un d'entre elle est au molybdène ($\lambda_{K\alpha}=0,71073 \text{ \AA}$) et l'autre au cuivre ($\lambda_{K\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$), d'une puissance de fonctionnement de 30W.
- Un diffractomètre Bruker APEXII Quazar, équipé du même type de détecteur, mais avec une micro-source à l'argent ($\lambda_{K\alpha} = 0,56087 \text{ \AA}$) d'une puissance de fonctionnement de 50 kW.

Le cristal est collé à l'extrémité d'une plume fixée sur une tête goniométrique (Figure 1) qui permet de régler le cristal au centre du diffractomètre et ainsi le maintenir dans le faisceau de rayons X. Les diffractomètres sont équipés d'un système de refroidissement permettant de faire des collectes sous courant d'azote à une température de 100 K. Ce dernier est utilisé principalement lorsque les cristaux sont instables à température ambiante, et servent également à diminuer l'agitation thermique des atomes.



Figure 1 : Tête goniométrique d'un diffractomètre à rayons X sur monocristal

La détermination structurale consiste à attribuer une densité électronique à un atome, dans une maille cristallographique, à partir des intensités de la diffraction des rayons X. L'acquisition des données est réalisée à l'aide d'un des deux diffractomètres cités précédemment. Les intensités diffractées par les plans atomiques sont mesurées pour toutes les familles (hkl) indépendantes par rapport à la symétrie du système cristallin. Pour chaque plan (hkl) en position de diffraction, la condition de Bragg est satisfaite :

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (\text{I})$$

Le rayonnement diffracté est caractérisé par son amplitude qui est une grandeur scalaire : F_{hkl} . La relation entre F_{hkl} , appelé facteur de structure, et les positions atomiques est donnée par l'équation :

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)) \quad (\text{II})$$

Avec :

- N = nombre d'atomes dans la maille
- f_j = facteur de diffusion de l'atome j
- x_j, y_j, z_j = coordonnées de l'atome j

La densité électronique au point (x, y, z) est proportionnelle à la transformée de Fourier des facteurs de structure. Elle s'écrit sous la forme d'une série de Fourier :

$$\rho(xyz) = \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \exp[-2\pi i(xh + yk + zl)] \quad (\text{III})$$

Les positions atomiques correspondent aux maximums de la densité électronique. Les mesures expérimentales donnent accès à l'intensité diffractée qui est proportionnelle au carré du facteur de structure :

$$I_{hkl} \approx k|F_{hkl}|^2 \quad (\text{IV})$$

Les logiciels de pilotage des diffractomètres déterminent une stratégie, à partir des paramètres de maille et du groupe de Laue, déterminés lors d'un test, afin de compléter au mieux le jeu de données.

Dans tous les cas, les intensités sont extraites et corrigées du facteur Lp (Lorentz-Polarisation), à l'aide du programme SaintPlus 7.53a [SAINT-2008]. Les corrections d'absorption sont appliquées avec le programme SADABS 2.10 [SHELD-2008] qui est basé sur la méthode empirique de Blessing.

Les données sont finalement traitées par la chaîne de programme SHELXTL essentiellement basées sur les versions antérieures SHELX-76, SHELXS-86 et SHELXL-93 permettant ainsi d'aboutir à définir la structure du composé.

SHELXTL est composé de cinq programmes majeurs :

- XPREP qui analyse les données corrigées par SADABS et permet la détermination du groupe d'espace. Il prépare également les fichiers d'instructions nécessaires à l'exécution de XS et XL. C'est également à cette étape qu'est déterminé le R_{int} . Il s'agit d'un facteur de désaccord entre la moyenne d'une réflexion (hkl) et l'ensemble des mesures de cette réflexion et de ses équivalentes pour un réseau ponctuel donné. Elle doit être la plus proche de 0 possible.

- XS propose une solution de structure basée sur l'interprétation automatique des cartes de Patterson ou sur une méthode directe permettant de localiser les atomes les plus lourds.
- XL permet ensuite d'affiner la solution précédente par la méthode des moindres carrés. Outre la confirmation de la position des atomes les plus lourds, les cycles d'affinement et de calculs des cartes de Fourier-différence permettent de localiser progressivement les atomes les plus légers de la structure.
- XP permet de représenter graphiquement la structure obtenue.
- XCIF prépare les tables de données cristallographiques et les listes des distances et des angles inter atomiques pour le format CIF.

Le modèle cristallographique proposé est validé par le calcul des facteurs de reliabilité R_1 et ωR_2 qui représentent l'erreur relative moyenne des facteurs de structure :

$$R_1 = \frac{\sum |F_{calc}| - |F_{obs}|}{\sum |F_{obs}|} \quad (\text{V})$$

$$\omega R_2 = \left(\frac{\sum (w(F_{obs}^2 - F_{calc}^2)^2)}{\sum (w(F_{obs}^2)^2)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{VI})$$

Avec :

F_{calc} = facteur de structure calculé

F_{obs} = facteur de structure observé

ω = facteur de pondération

A-2 Diffraction des rayons X sur poudre

Les phases sont identifiées à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 ADVANCE (A25), muni d'un détecteur linéaire lynxeye. La longueur d'onde utilisée est celle du cuivre ($\lambda_{K\alpha} = 1,54184 \text{ \AA}$ – Figure 2). Dans cette configuration, le porte échantillon est fixe alors que le tube RX et le détecteur sont mobiles, chacun se déplaçant d'un angle θ par rapport au plan du porte échantillon. L'avantage de ce montage est que le porte échantillon reste horizontal, ce qui empêche la poudre de s'écouler et facilite le montage d'autres dispositifs expérimentaux autour du porte échantillon, tels qu'un four ou une chambre à atmosphère contrôlée.



Figure 2 : Photographie du diffractomètre BRUKER D8 ADVANCE à montage θ/θ

L'ensemble de logiciels DIFFRAC^{PLUS} contient le programme EVA qui permet l'identification des phases présentes dans l'échantillon. Le diagramme mesuré sur le produit inconnu est comparé de manière informatique à toutes les fiches d'une base de données. La base de données la plus complète à l'heure actuelle (2019) est la *Powder Diffraction File* (PDF) de l'ICDD (*International Centre for Diffraction Data*). L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet de distinguer les différentes formes allotropiques d'un même composé et d'identifier les différentes phases présentes dans une préparation.

A-3 Diffusion des rayons X aux petits angles

1. Notions théoriques

La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS : *Small Angle X-ray Scattering*) peut être utilisée afin de déterminer les caractéristiques structurales et géométriques de solides dissous en solution. De manière plus globale, c'est une technique qui permet d'étudier les inhomogénéités présentes dans un matériau à une échelle allant de 1 à 300 nm. Les photons X incidents interagissent avec les électrons, et donnent des informations sur la fluctuation de la densité électronique de matériaux hétérogènes (Figure 3).

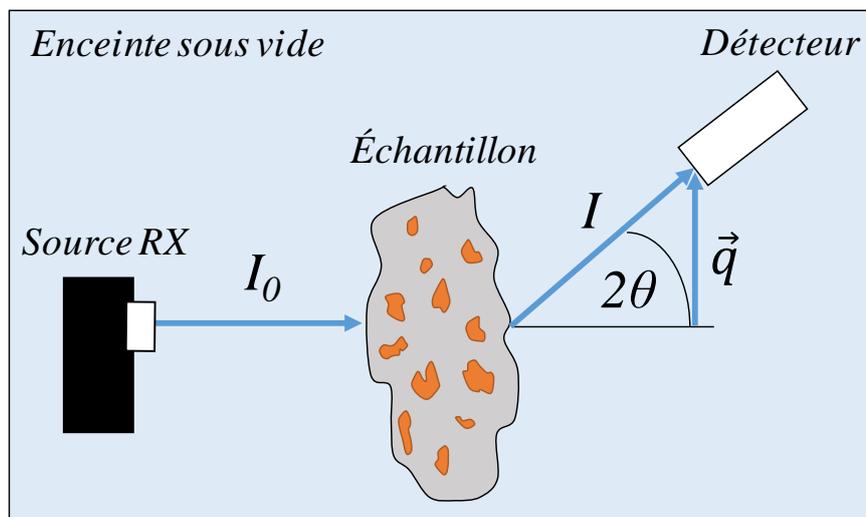


Figure 3 : Schéma de principe d'un appareil SAXS

L'intensité mesurée $I(q)$ par la mesure SAXS est liée à la densité électronique ρ de l'échantillon, au facteur de forme $F(q)$ (qui dépend de la nature de la particule diffusante) et au facteur de structure $S(q)$ (qui dépend de l'agencement des particules entre elles) (Figure 4). Il est classiquement établi de travailler dans des milieux fortement dilués ($10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) qui permettent de s'affranchir du facteur de structure. L'intensité est alors directement proportionnelle à la densité électronique de la particule diffusante et à son facteur de forme.

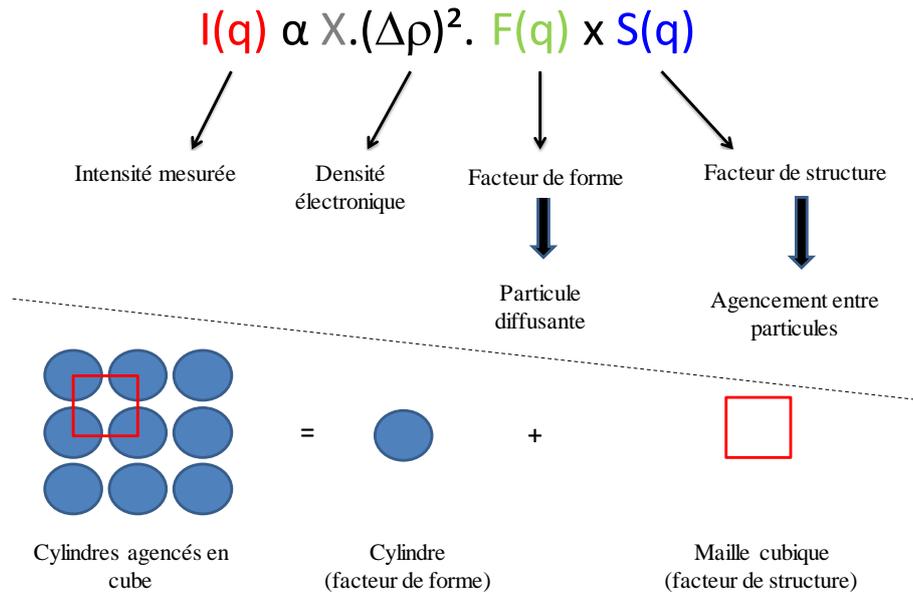


Figure 4 : Représentation des différentes contributions du signal SAXS

Dans la pratique, un faisceau monochromatique de rayon X de vecteur d'onde $\vec{k}_{incident}$ est envoyé sur l'échantillon à analyser. Étant donné qu'il s'agit d'une interaction élastique, le transfert d'énergie est nul, ce qui induit que le module du vecteur d'onde diffusé $\vec{k}_{diffusé}$ est égal au module du vecteur d'onde incident : $|\vec{k}_{incident}| = |\vec{k}_{diffusé}|$ (Figure 5). Il s'ensuit que le vecteur de diffusion $\|\vec{q}\|$ est alors défini par :

$$\|\vec{q}\| = \frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda} \tag{VII}$$

avec :

θ : angle de diffusion

λ : longueur d'onde du faisceau incident

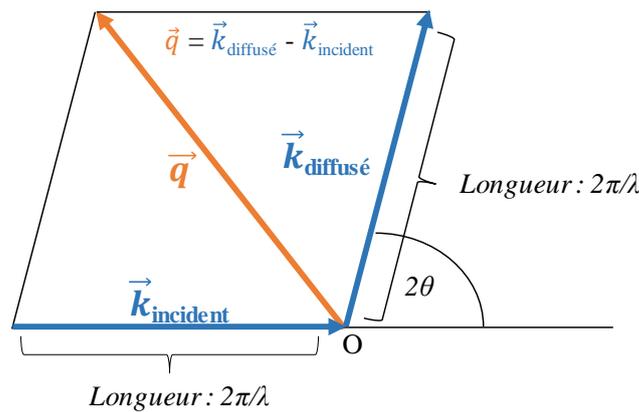


Figure 5 : Schéma explicitant la valeur du vecteur de diffusion q

L'amplitude de l'angle de diffusion est reliée à la distribution de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ (nombre d'électrons par unité de volume à la position \vec{r}) de la particule diffuseuse par une transformée de Fourier. Un élément de volume dV à \vec{r} contient $\rho(\vec{r})dV$ électrons.

L'amplitude de diffusion du volume irradié total V est donnée par :

$$A(\vec{q}) = A_e \cdot \int \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r} \quad (\text{VIII})$$

avec : A_e : amplitude de diffusion d'un seul électron
 $\rho(\vec{r})$: densité électronique

L'intensité de diffusion d'une seule particule $I_0(\vec{q})$ est donnée par le produit de son amplitude $A(\vec{q})$ par son complexe conjugué $A(\vec{q})^*$:

$$I_0(\vec{q}) = A(\vec{q}) \cdot A(\vec{q})^* = I_e \cdot \iint \rho(\vec{r})\rho(\vec{r}') e^{-i\vec{q}(\vec{r}-\vec{r}')} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (\text{IX})$$

Avec : I_e : intensité diffusé d'un électron donné par la formule de Thomson :

$$I_e(\theta) = I_p \times 7,9 \cdot 10^{-26} \times \frac{1}{d^2} \times \frac{1 + \cos^2\theta}{2} \quad (\text{X})$$

avec : I_p : intensité primaire
 d : distance entre l'échantillon et le détecteur

Lors des analyses SAXS exposées dans le présent manuscrit, les particules à analyser sont dissoutes dans une solution aqueuse avec des concentrations de l'ordre de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Plusieurs approximations peuvent être avancées pour simplifier nos équations :

- Les particules sont statistiquement isotropes et aucun ordre à longue distance n'existe. Autrement dit, il n'y a aucune interaction entre les particules à grandes distances.
- Les particules sont intégrées dans une matrice aqueuse. La matrice est considérée comme étant homogène avec une densité électronique égale à ρ_0 . Dans ce cas, la densité électronique $\rho(\vec{r})$ doit être remplacée par la différence de densité électronique $\Delta\rho = \rho - \rho_0$, qui peut prendre des valeurs positives ou négatives.

Dans ces conditions, l'intensité de diffusion devient :

$$I_0(q) = 4\pi \int \Delta\rho r^2 \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (\text{XI})$$

avec : $\Delta\rho$: différence de densité électronique entre l'échantillon et le solvant

Aux faibles valeurs de q , autrement dit pour $qr \ll 1$, le facteur $\frac{\sin(qr)}{qr} \cong 1$, ce qui donne :

$$I_0(q) = I_0(0) \left(1 - \frac{q^2 R_g^2}{3} \right) \quad (\text{XII})$$

avec : R_g : rayon de giration défini par :

$$R_g^2 = \frac{\int \rho(\vec{s}) s^2 d\vec{s}}{\int \rho(\vec{s}) d\vec{s}} \quad (\text{XIII})$$

avec : \vec{s} : vecteur pris du centre de gravité de $\rho(\vec{r})$

Étant donné que pour des valeurs de $qr \ll 1$, on a $1 - x = e^{-x}$, l'expression de $I_0(q)$ devient :

$$I_0(q) = I_0(0) \exp\left[-\frac{R_g^2 q^2}{3}\right] \quad (\text{XIV})$$

Cette équation est nommée loi de Guinier. Il s'agit de la relation la plus utilisée en SAXS puisqu'elle permet de relier le rayon de giration R_g^2 et l'intensité $I_0(0)$ à partir des données récoltées dans la région des petits angles.

En pratique, on va utiliser le logarithme népérien de la loi de Guinier :

$$\ln[I_0(q)] = \ln(I_0(0)) - \frac{R_g^2 q^2}{3} \quad (\text{XV})$$

En traçant $\ln(I_0(q)) = f(q^2)$ il est ainsi possible de remonter à $\ln(I_0(0))$ (ordonnée à l'origine) et à R_g^2 (proportionnel à la valeur de la pente).

2. Matériels et méthodes

Les mesures ont été effectuées à température ambiante, à l'aide de l'appareil SAXS Xeus 2.0 (Xenocs) (Figure 6) en collaboration avec Grégory Stoclet, Maître de Conférences au laboratoire UMET (UMR CNRS 8207) de l'Université de Lille. Ce système est équipé d'une micro-source utilisant du Cu K α comme source de radiation ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) avec une collimation ponctuelle (taille du faisceau : $300 \times 300 \mu\text{m}^2$). La distance entre l'échantillon et le détecteur est d'environ 35 cm. La calibration est effectuée à l'aide de b \acute{e} h \acute{e} nate d'argent (carboxylate d'argent à très longue chaîne, AgC₂₂H₄₃O₂) comme étalon.



Figure 6 : Photographie du banc SAXS Xeus 2.0 (Xenocs) du laboratoire UMET.

Des cristaux des composés à analyser sont dissous dans l'eau à une concentration de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Les solutions sont ensuite placées dans des capillaires en verre de 1,5 mm de diamètre. Avant d'effectuer les analyses, la contribution du signal de diffusion du capillaire et du solvant est soustraite en utilisant une référence contenant uniquement le solvant. Les données de diffusion expérimentales ont été comparées à des courbes modèles de diffusion simulées, calculées à l'aide du logiciel SolX et modélisés par le logiciel FoxTrot¹⁵⁻¹⁷ à partir des fichiers CIF contenant les positions atomiques des structures cristallines des différents composés (Figure 7).

Capillaires d'échantillons

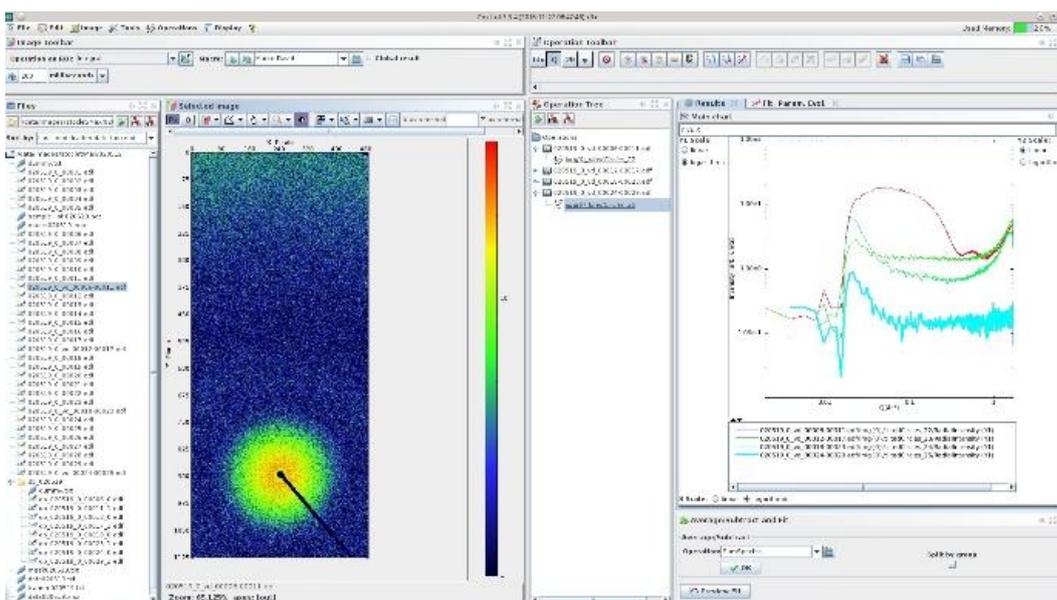
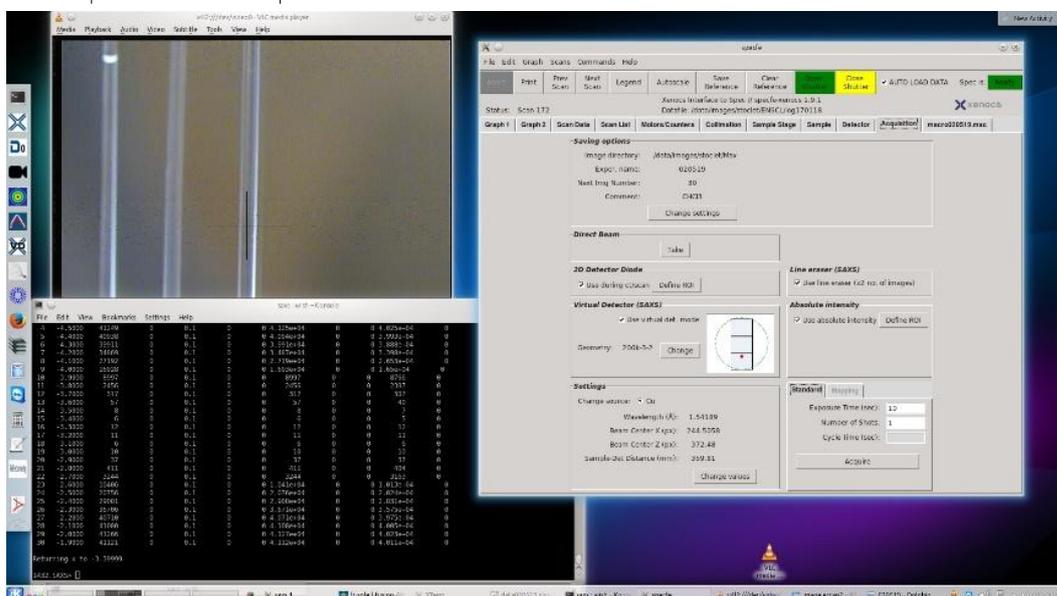


Figure 7 : Captures d'écrans des interfaces des logiciels SolX et FoxTrot utilisés pour la modélisation des courbes de diffusion SAXS.

A-4 Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouge des composés sous forme solide ont été mesurés à température ambiante, à l'aide du spectromètre Perkin Elmer Spectrum Two™ entre 4000 et 400 cm^{-1} , équipé d'une réflectance totale atténuée en diamant (ATR).

A-5 Spectrométrie d'émission optique à plasma induit

L'ICP-OES (Inductive Coupled Plasma / Optical Emission Spectrometry) est une méthode d'analyse par spectrométrie d'émission optique dont la source est un plasma généré par couplage inductif. Le rôle du plasma est de casser les liaisons moléculaires pour produire des ions et atomes libres et d'exciter ces particules. Après leur passage dans le cœur du plasma, celles-ci émettent un rayonnement lumineux en retournant à des états de niveau d'énergie moins élevés. Ces rayonnements sont caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon.

L'appareillage est constitué de :

- Une source de nébulisation / atomisation / excitation de l'échantillon, elle comprend un générateur H.F., torche et nébuliseur,
- Un dispositif dispersif (monochromateur et/ou polychromateur) pour analyser le rayonnement émis par l'échantillon,
- Un ensemble électronique / informatique pour la gestion des spectromètres et l'exploitation des données.

A-6 Analyse thermogravimétrique

Les expériences thermogravimétriques ont été réalisées sur un thermoanalyseur TGA 92 SETARAM sous air avec une vitesse de chauffage de 5 °C/min à partir de la température ambiante jusqu'à 800 °C.

A-7 Calcul des valences de liaison

Le calcul des valences de liaison est une méthode empirique basée sur l'étude d'un grand nombre de structures cristallines et de concepts de liaison chimique. Les électrons de valence d'un atome sont supposés être distribués sur les différentes liaisons que forme l'atome avec ses voisins. La force de la liaison, et par conséquent sa longueur, vont dépendre de la valence de l'atome et de sa coordinance. Pour des composés inorganiques, celle-ci correspond à son état d'oxydation.

Soit v_{ij} la valence d'une liaison entre deux atomes, la valence total V_i de l'atome i est défini comme étant la somme de toutes les valences v_{ij} des liaisons que cet atome forme avec ses voisins selon la formule :

$$V_i = \sum_j v_{ij} \quad (\text{XVI})$$

avec :

$$v_{ij} = e^{\frac{R_{ij}-d_{ij}}{b}} \quad (\text{XVII})$$

où d_{ij} est la distance entre les atomes i et j , et b et R_{ij} sont des paramètres caractéristiques de la nature de la liaison. Les paramètres R_{ij} sont issus de la littérature avec des tables référençant les éléments du tableau périodique.¹

A-8 Résonance magnétique nucléaire

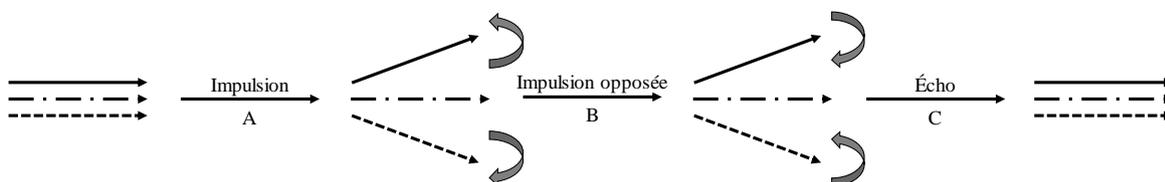
Pour l'étude par RMN de ^{183}W , il est nécessaire d'effectuer un enregistrement sur des solutions concentrées du polyanion à étudier. Le noyau ^{183}W est relativement peu sensible : il possède un spin $I = 1/2$, une abondance naturelle de 14,3% et un faible rapport gyromagnétique $1,128 \times 10^{-7} \text{ rad.s}^{-1}.\text{T}^{-1}$. Les mesures ont été effectuées sur un spectromètre Bruker 400 MHz dans des tubes de 5 mm avec un temps d'acquisition de 164 ms et près de 18000 scans pour la RMN ^{183}W . La référence utilisée, conformément aux recommandations de l'IUPAC, est une solution à 2 mol.L^{-1} en Na_2WO_4 dans D_2O ($\delta = 0 \text{ ppm}$). Les solides à analyser sont dissous dans un mélange 90 : 10 $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ (0,6 mL) pour une concentration de l'ordre de $\sim 25 \text{ mmol.L}^{-1}$ en polyanion.

A-9 Résonance magnétique nucléaire diffusionnelle

La RMN diffusionnelle, également nommée RMN DOSY,² est une technique appliquée dans de nombreux domaines tels que la chimie supramoléculaire (afin d'estimer la sphère de solvatation), la biologie pour l'attribution des signaux dans un mélange complexe de molécules ou encore afin d'étudier l'influence des paires d'ions.³

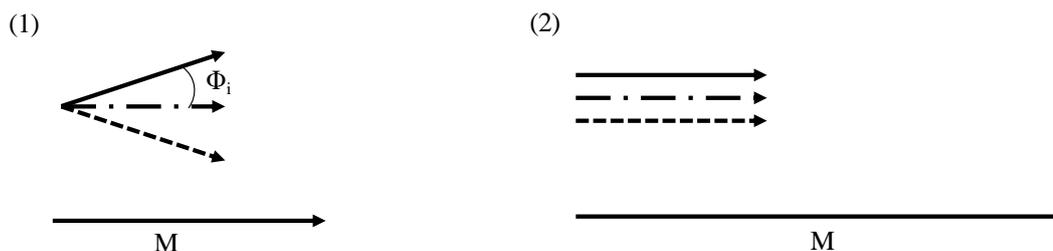
La séquence PGSE (Pulse Gradient Spin Echo) repose sur la séquence de spin écho décrit par Hahn *et al.* et adaptée pour des impulsions de gradient de champ.⁴

La séquence peut être illustrée par le schéma suivant :



Lorsque trois spins de noyaux identiques magnétiquement sont basculés sur le plan traverse xy , ils précessent en phase et sont dit isochromatiques. Après une première impulsion, les spins précessent de manière déphasée puisqu'ils subissent un gradient de champ (A). Après un temps Δ , une seconde impulsion inverse de la première est effectuée (B). Les spins sont ramenés en phase et sont de nouveau isochromatiques (C). L'intégralité du signal est récupérée dans le cas où aucun phénomène de diffusion n'intervient.

La diffusion des molécules apparaît pendant le temps Δ entre les deux impulsions A et B. La molécule se déplaçant, l'impulsion inverse n'est pas d'intensité égale à cause du gradient de champ. Ainsi, les spins ne sont pas tous rephasés et un déphasage noté Φ_i intervient. Or, suivant le schéma ci-dessous, si M est la somme vectorielle des trois moments magnétiques, M est plus petit dans le cas d'un déphasage des moments magnétiques (1).



Les spins portés par une molécule subissent la première impulsion d'intensité g . Un temps Δ s'écoule avant la seconde impulsion, inverse de la première, d'intensité g' . Or, la molécule diffuse selon l'axe z , g' n'est pas égale à $-g$. Par conséquent le déphasage Φ_i apparaît et baisse l'intensité du signal détecté. Les signaux RMN de spins portés par des molécules de masse faible (coefficient de diffusion élevé) ne sont pas détectés à l'issue de cette séquence. Dans le même temps, des spins portés par des molécules de masse élevée ne sont pas ou peu affectés et leurs signaux RMN restent inchangés.

La méthode DOSY (Diffusion Ordered SpectroscopY) consiste en une série de séquence PGSE pendant lesquelles le gradient de champ est appliqué de manière progressive (de 2% à 95% pour des expériences classique). A 2%, seules les molécules de masse très faible sont perturbées ; à 95% plus aucun signal n'est a priori détecté.

L'intégral de chaque pic peut être décrit de la manière suivante :

$$I = I_0 \times \exp \left(-D \times (2\pi\gamma G\delta)^2 \times \frac{\Delta - \delta}{3} \right) \quad (\text{XVIII})$$

avec :

I : intégral du signal considéré

I_0 : intégral sans gradient de champ

D : coefficient de diffusion en m^2/s

γ : rapport gyromagnétique du noyau considéré

δ : durée de l'impulsion du gradient de champ

Δ : durée entre deux impulsions du gradient de champ

Avec plusieurs acquisitions il est possible de tracer $\ln(I)$ en fonction de G^2 et ainsi de déterminer le coefficient de diffusion des protons du pic considéré.

Pour nos expériences, l'appareil utilisé est un Bruker AvanceII-400. Les enregistrements sont effectués à température ambiante sans flux d'air. La séquence correspondante est un programme *ledpgd2s* utilisant l'écho stimulé, des gradients bipolaires et un délai pour filtrer l'effet des courants de Foucault longitudinaux. Les quatre impulsions de gradient ont une durée de 2 ms et une forme sinusoïdale. Leur amplitude augmente linéairement de 2,5 à $50 \text{ G}\cdot\text{cm}^{-1}$ en 32 étapes. Le délai de diffusion Δ est égal à 100 ms. Le nombre de scans est de 16 ou plus. Un élargissement des pics de 5 Hz est utilisé. Les coefficients de diffusion sont obtenus par un traitement avec le package Bruker qui analyse la diminution du logarithme népérien de l'intensité normalisée du pic sélectionné comme une fonction du coefficient de diffusion et de l'intensité du gradient au carré :

$$\ln \left(\frac{I}{I_0} \right) = -(\gamma\delta)^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right) DG^2 \quad (\text{XIX})$$

Annexe 2 : Protocole de synthèse de UCl_4

UCl_4 est obtenu par chloration d'un oxyde d'uranium avec l'hexachloropropène, en suivant le protocole suivant. UO_3 (5 g, 17,4 mmol) est chauffé à 350 °C pendant 8h afin d'obtenir une poudre totalement déshydratée. La poudre doit passer d'une couleur jaune à une couleur orangée. Les 5 g d' UO_3 déshydratés sont ensuite dissous dans 25 mL d'hexachloropropène (Aldrich) placé dans un schlenk de 200 mL, placé dans un montage à reflux sous atmosphère inerte (azote) (Figure 8). La base du schlenk est mise à chauffer jusqu'à atteindre 170-210 °C.

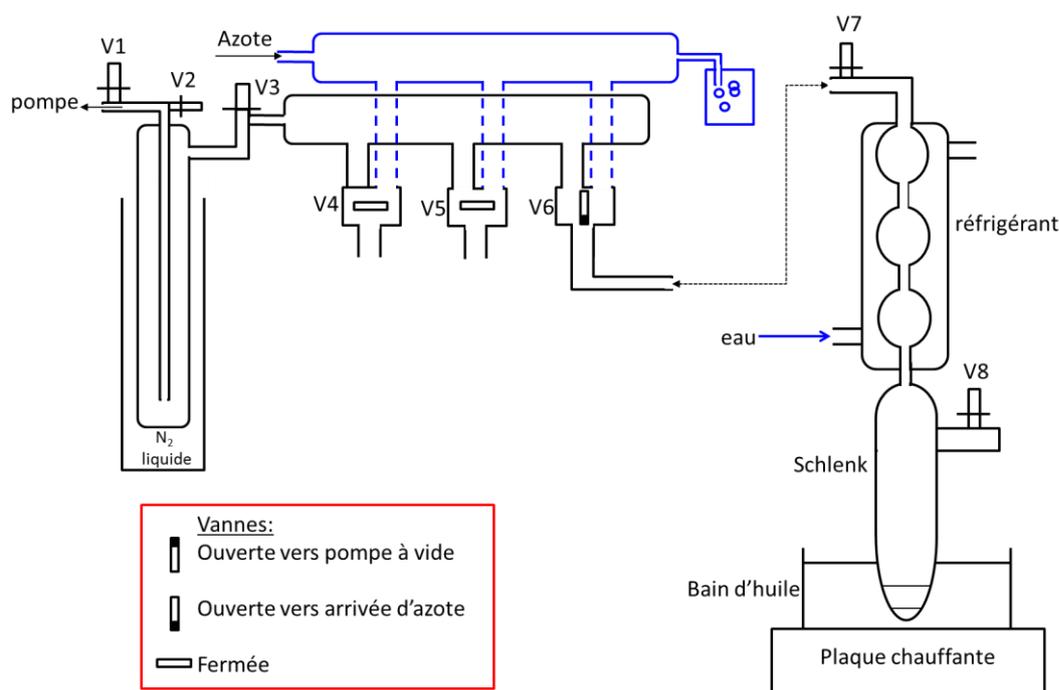


Figure 8 : Schéma du montage à reflux utilisé lors de la synthèse de UCl_4

La réaction très exothermique se déclenche alors et une montée brutale et rapide (moins de cinq secondes) du mélange (UO_3 /hexachloropropène) dans le schlenk se produit. La température atteinte doit alors être maintenue pendant 4h. La solution est ensuite refroidie et filtrée (toujours sous atmosphère inerte). La fine poudre verte d' UCl_4 résultante, est alors lavée avec 40 mL de dichlorométhane, chauffé 1h à 60 °C. Elle est finalement récupérée, placée dans un pilulier et mis sous argon.

Annexe 3 : Protocoles de synthèse des polyanions précurseurs

Les composés présentés dans ce manuscrit ont été obtenus à partir de précurseurs polyanioniques synthétisés à l'aide de protocoles disponibles dans la littérature. Néanmoins, pour certains, des adaptations et des ajustements de ces protocoles ont dû être nécessaires. La présente partie décrit l'ensemble des protocoles de synthèses des divers précurseurs polyanioniques utilisés au cours de ce travail de thèse.

A-1 Synthèses des arsénotungstates

1. $Na_{27}[NaAs_4W_{40}O_{140}] \cdot 60H_2O$

$Na_2WO_4 \cdot 4H_2O$ (13,2 g, 40 mmol) et $NaAsO_2$ (0,52 g, 4 mmol) est dissous dans 20 mL d'eau à l'aide d'un agitateur magnétique. La solution est portée à 80°C sous agitation vigoureuse pendant 30 min. 8,2 mL de HCl (6M) est alors ajouté goutte-à-goutte. Le pH final est d'environ 4. La solution est ensuite laissée à cristalliser à 0 °C pendant une journée. Les cristaux blancs sont ensuite récupérés par filtration sur verre fritté, lavés à l'éthanol et à l'acétone et laissés sécher à température ambiante ($m = 8$ g, $\eta = 69$ %).

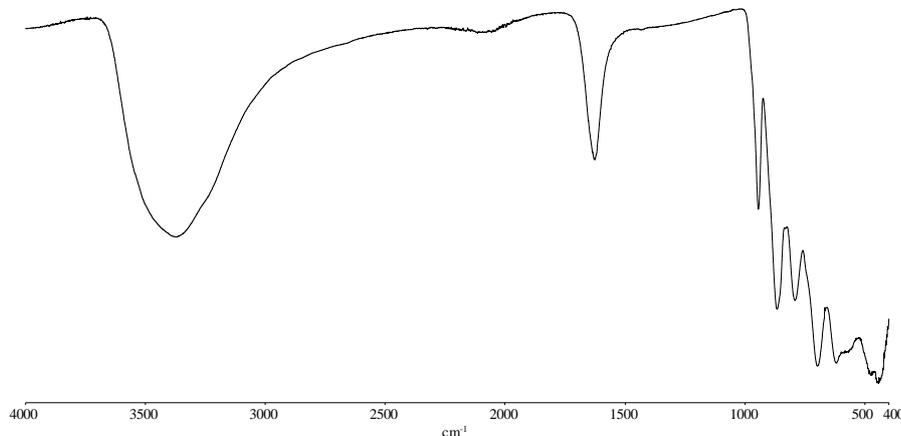


Figure 9 : Spectre infrarouge du polyanion $Na_{27}[NaAs_4W_{40}O_{140}] \cdot 60H_2O$

2. $B\text{-Na}_9[\alpha\text{-AsW}_9\text{O}_{33}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$

$\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (15 g, 45 mmol) et NaAsO_2 (0,65 g, 5 mmol) est dissous dans 25 mL d'eau bouillante à l'aide d'un agitateur magnétique. Le pH est ajusté à 7 avec 4,25 mL de HCl. La solution est laissée bouillir sous agitation vigoureuse pendant 30 min. Elle est ensuite laissée refroidir à température ambiante. Les premiers cristaux blancs apparaissent après 24h. Ils sont ensuite récupérés par filtration sur verre fritté, lavés à l'éthanol et à l'acétone et laissés sécher à température ambiante ($m = 11,77$ g, $\eta = 87$ %).

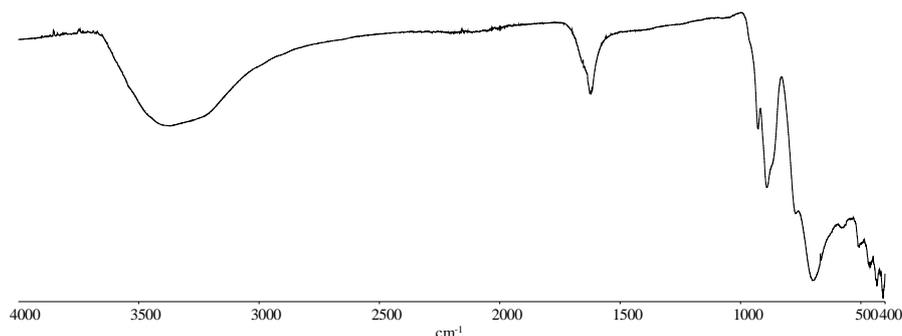


Figure 10 : Spectre infrarouge du polyanion $B\text{-Na}_9[\alpha\text{-AsW}_9\text{O}_{33}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$

3. $A\text{-Na}_8[\alpha\text{-HAsW}_9\text{O}_{34}]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$

$\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (30 g, 82 mmol) et As_2O_5 (1,8 g, 8 mmol) est dissous dans 40 mL d'eau à l'aide d'un agitateur magnétique. Le pH est ajusté à 8,4 avec de l'acide acétique glaciale. Après quelques secondes, la solution devient trouble et après quelques minutes un précipité blanc apparaît. La solution est maintenue sous agitation vigoureuse pendant 30 min, puis elle est filtrée sur verre fritté, et le précipité est récupéré. Il est lavé à l'éthanol, puis à l'acétone et finalement laissés sécher à température ambiante ($m = 9,6$ g, $\eta = 32$ %).

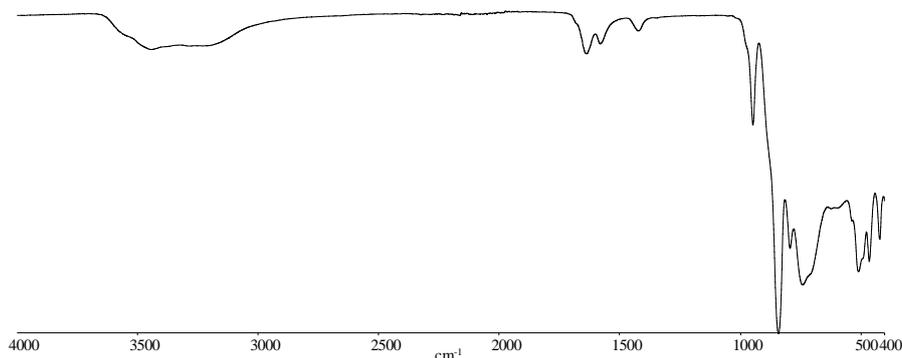


Figure 11 : Spectre infrarouge du polyanion $A\text{-Na}_8[\alpha\text{-HAsW}_9\text{O}_{34}]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$

A-2 Synthèses des silicotungstates

1. $K_8[\beta_2\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$

Na_2SiO_3 (2,2 g, 18 mmol) est dissous dans 20 mL d'eau à l'aide d'un agitateur magnétique (solution A). $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (36,4 g, 0,1 mol) est dissous dans 60 mL d'eau à l'aide d'un agitateur magnétique (solution B). 22 mL d'HCl (6M) est ajouté au goutte-à-goutte à la solution B. Le pH doit se situer entre 5 et 6. La solution est maintenue sous agitation vigoureuse et à un pH compris entre 5 et 6 pendant 100 min. KCl (18 g, 0,24 mol) est ajoutée sous agitation douce. La solution est maintenue sous agitation douce pendant 15 min. Elle est ensuite filtrée sur verre fritté et le précipité est récupéré. Il est dissous dans 170 mL d'eau et le composé insoluble est récupéré par filtration. KCl (16 g, 0,21 mol) est alors ajouté au filtrat sous agitation douce. La solution est filtrée et le précipité est récupéré, lavé à l'éthanol et à l'acétone, et avec une solution de KCl (2M) puis laisser sécher à l'air ($m = 32,7$ g, $\eta = 90$ %).

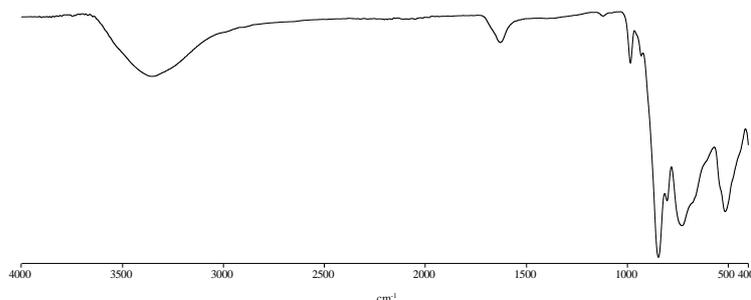


Figure 12 : Spectre infrarouge du polyanion $K_8[\beta_2\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$

2. $K_8[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$

$K_8[\beta_2\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (3 g, 1 mmol) est dissous dans 30 mL d'eau à l'aide d'un agitateur magnétique. Le pH est ajusté rapidement à 9,1 par addition de K_2CO_3 (2M) puis est maintenu constant pendant 16 min. KCl (8 g, 0,1 mol) est ensuite ajoutée à la solution. Le pH est maintenu constant à 9,1 pendant la précipitation avec ajout de K_2CO_3 . La solution est ensuite filtrée sur verre fritté, lavée avec KCl (1M), puis lavée à l'éthanol et à l'acétone et laisser sécher à l'air ($m = 1,1$, $\eta = 70$ %).

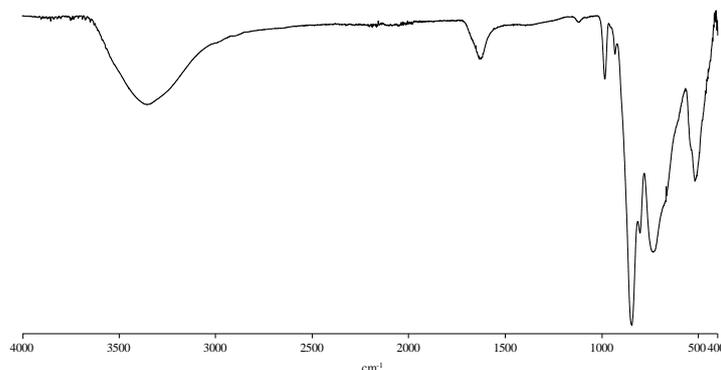


Figure 13 : Spectre infrarouge du polyanion $K_8[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$

3. $Na_9[\beta-HSiW_9O_{34}] \cdot 23H_2O$

$Na_2WO_4 \cdot 4H_2O$ (36,4 g, 82 mmol) et Na_2SiO_3 (2,2 g, 18 mmol) sont dissous dans 40 mL d'eau portée à 80 °C sous agitation magnétique (solution A). 26 mL de HCl (6M) est ajouté à la solution A en 30 min. La solution est maintenue à 80 °C jusqu'à ce que le volume final soit d'environ 60 mL. La solution est filtrée et le filtrat est récupéré. Na_2SiO_3 (10 g, 82 mmol) est dissous dans 30 mL d'eau (solution B). La solution B est versée doucement dans la solution A. Un précipité se forme. La solution est maintenue sous agitation pendant 1h avant d'être filtrée sur verre fritté. Le précipité est récupéré et dissous dans 200mL de NaCl (4M). La solution est filtrée sur verre fritté, le précipité récupéré puis lavé à l'éthanol et à l'acétone et finalement séché à l'air ($m = 12,7$, $\eta = 35 \%$).

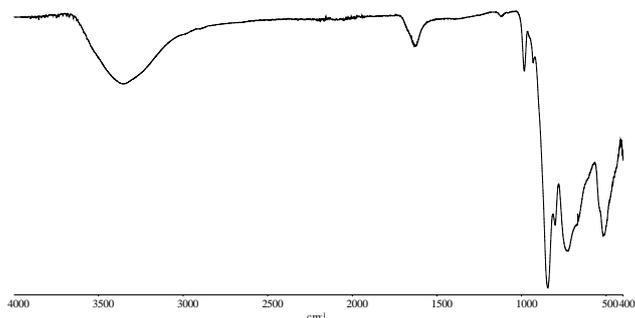


Figure 14 : Spectre infrarouge du polyanion $Na_9[\beta-HSiW_9O_{34}] \cdot 23H_2O$

A-3 Synthèses des phosphotungstates

1. $Na_9[A-PW_9O_{34}] \cdot 10H_2O$

$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (0,12 g, 0,036 mol) est dissous dans 15 mL d'eau à l'aide d'un agitateur magnétique. Une fois le solide dissous, l'acide phosphorique (85%) (400 μ L, 0,006 mol) est ajouté goutte à goutte à la solution sous agitation magnétique. Après l'ajout complet de l'acide, le pH de la solution mesuré à l'aide d'un pH-mètre est de 9,4. L'acide acétique glacial (2,25 mL, 0,04 mol) est ajouté goutte à goutte à la solution sous forte agitation. Pendant l'ajout, il y a formation de grandes quantités de précipité blanc.

Le pH final de la solution est de 8,4. La solution est ensuite agitée pendant 1h. Le précipité est récupéré et séché par filtration sous vide sur un fritté de porosité moyenne.

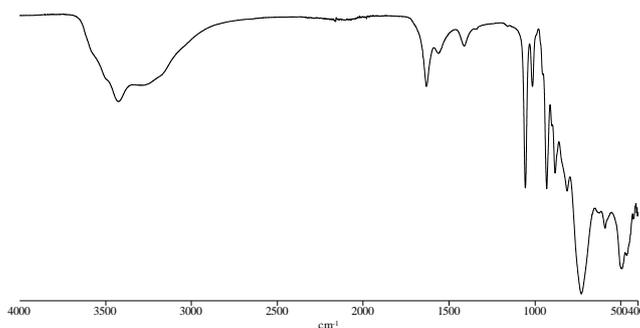


Figure 15 : Spectre infrarouge du polyanion $Na_9[A-PW_9O_{34}] \cdot 10H_2O$

2. $K_6[\alpha-P_2W_{18}O_{62}] \cdot 14H_2O$

$Na_2WO_4 \cdot 4H_2O$ (30 g, 82 mmol) est dissous dans 35 mL d'eau à l'aide d'un agitateur magnétique. 25 mL de HCl (4M) et 25 mL de H_3PO_4 (4M) sont ajoutés goutte-à-goutte dans la solution qui se trouble en jaune. Une fois que la solution trouble est redevenue limpide, la solution est mise à reflux pendant 24h. Une coloration jaune plus intense apparaît après cette période. La solution est laissée au repos à température ambiante. KCl (15 g, 0,2 mol) est ajoutée à la solution. Le précipité est filtré sur verre fritté puis redissous dans 65 mL d'eau. La solution limpide est ensuite chauffée à 80 °C pendant 72h puis mise au réfrigérateur à 4 °C. Les premiers cristaux apparaissent au bout d'une semaine. La solution est ensuite filtrée sur verre fritté, les cristaux sont récupérés, lavés à l'éthanol et à l'acétone et laissés sécher à température ambiante ($m = 17,6$ g, $\eta = 60$ %).

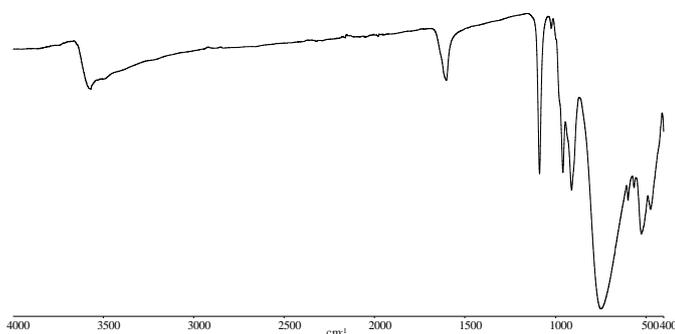


Figure 16 : Spectre infrarouge du polyanion $K_6[\alpha-P_2W_{18}O_{62}] \cdot 14H_2O$

3. $Na_{12}[\alpha-P_2W_{15}O_{56}] \cdot 20H_2O$

$K_6[\alpha-P_2W_{18}O_{62}] \cdot 14H_2O$ (3,85 g, 0,8 mmol) et $NaClO_4$ (3,5 g, 29 mmol) est dissous dans 15 mL d'eau à l'aide d'un agitateur magnétique. La solution est maintenue sous agitation à 70 °C pendant 20 min puis est laissée refroidir plusieurs heures dans un bain d'eau froide. Après 3h, elle est filtrée sur verre frittée et le filtrat est récupéré (solution A). Na_2CO_3 (1,06 g, 10 mmol) est dissous dans 10 mL d'eau sous agitation magnétique (solution B). La solution B est ensuite ajoutée à la solution A qui est mise sous agitation pendant 10 min. La solution résultante est alors filtrée et le précipité est récupéré, lavé avec NaCl dans de l'eau puis à l'éthanol avant d'être laissé sécher à température ambiante ($m = 2,4$ g, $\eta = 61$ %).

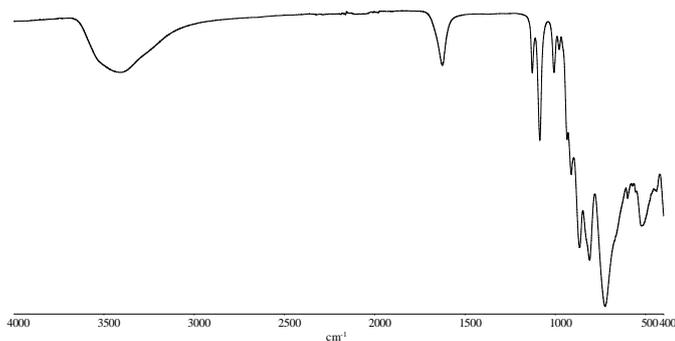


Figure 17 : Spectre infrarouge du polyanion $Na_{12}[\alpha-P_2W_{15}O_{56}] \cdot 20H_2O$

4. $K_{12}[\alpha-H_2P_2W_{12}O_{48}] \cdot 24H_2O$

$K_6[\alpha-P_2W_{18}O_{62}] \cdot 14H_2O$ (5 g, 1 mmol) est dissous dans 18 mL d'eau à l'aide d'un agitateur magnétique (solution A). $NH_2C(CH_2OH)_3$ (3 g, 23,6 mmol) est dissous dans 12 mL d'eau à l'aide d'un agitateur magnétique (solution B). Les solutions A et B sont mélangées ensemble (solution C) pendant 30 min à température ambiante. KCl (5 g, 67 mmol) est ajouté à la solution laissée sous agitation magnétique. K_2CO_3 (3,5 g, 25,3 mmol) est dissous dans 12 mL d'eau (solution D). Les solutions C et D sont mélangées ensemble vigoureusement pendant 15 min. La solution est ensuite filtrée sur verre fritté. Le précipité obtenu est récupéré, lavé à l'éthanol et à l'acétone puis laissé sécher à température ambiante ($m = 4,4$ g, $\eta = 89$ %).

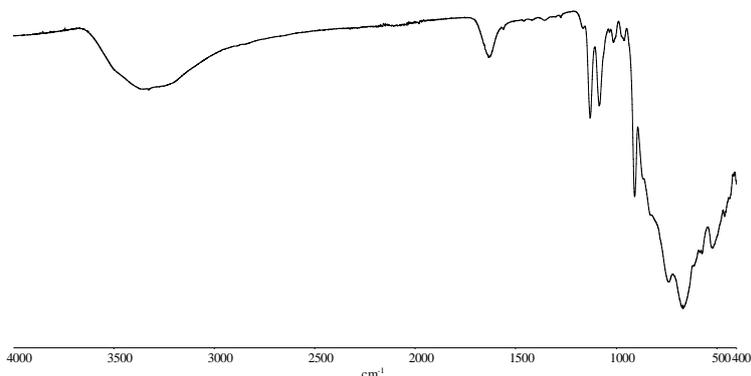


Figure 18 : Spectre infrarouge du polyanion $K_{12}[\alpha-H_2P_2W_{12}O_{48}] \cdot 24H_2O$

5. $K_{28}Li_5H_7[P_8W_{48}O_{184}] \cdot 92H_2O$

$K_6[\alpha-P_2W_{18}O_{62}] \cdot 14H_2O$ (4 g, 0,82 mmol), LiOH (3 g, 0,125 mol), LiCl (3 g, 70 mmol) est dissous dans 150 mL d'eau sous agitation vigoureuse. De l'acide acétique glaciale (8,5 g, 0,14 mol) est ajouté à la solution qui est laissée sous agitation à température ambiante pendant 1h, puis est ensuite laissée reposée à température ambiante. Les premiers cristaux blancs apparaissent au bout de deux semaines. Ils sont récupérés, lavés à l'éthanol et à l'acétone puis laissés sécher à température ambiante ($m = 1,08$, $\eta = 27$ %).

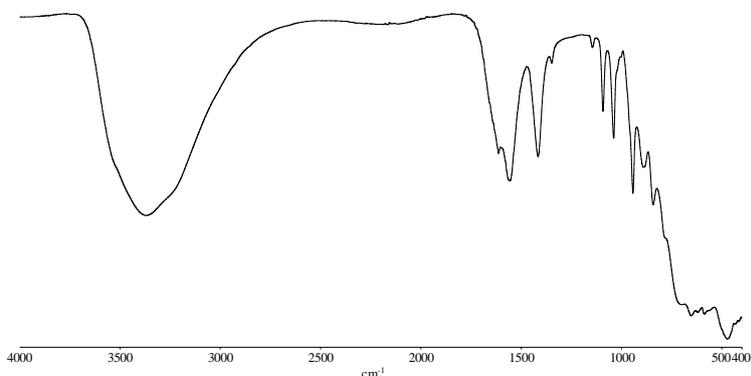


Figure 19 : Spectre infrarouge du polyanion $K_{28}Li_5H_7[P_8W_{48}O_{184}] \cdot 92H_2O$

A-4 Synthèses des antimonitungstates

1. $B\text{-Na}_9[\alpha\text{-SbW}_9\text{O}_{33}]\cdot 19,5\text{H}_2\text{O}$

$\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (40 g, 0,11 mol) est dissous dans 80 mL d'eau bouillante sous agitation magnétique (solution A). Sb_2O_3 (1,96 g, 6,7 mmol) est dissous dans 10 mL d'HCl (37%) (solution B). La solution B est versée précautionneusement dans la solution A (pH 7,5). La solution résultante est mise à reflux pendant 1h puis est laissée refroidir à température ambiante puis laissée reposer à température ambiante pour cristalliser. Les premiers cristaux blancs apparaissent au bout de deux jours. Ils sont récupérés, lavés à l'éthanol et à l'acétone puis laissés sécher à température ambiante ($m = 17,6$ g, $\eta = 44$ %).

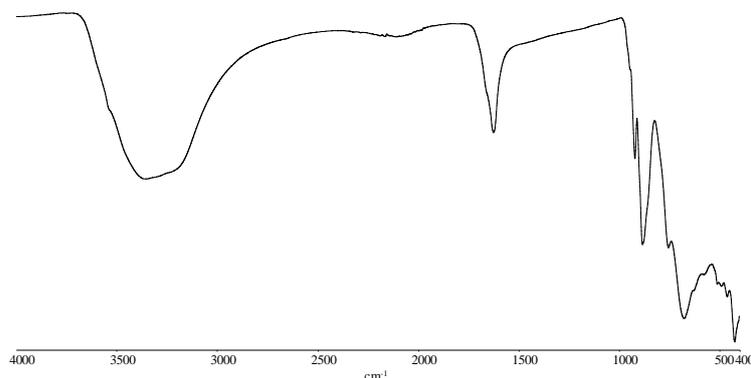


Figure 20 : Spectre infrarouge du polyanion $B\text{-Na}_9[\alpha\text{-SbW}_9\text{O}_{33}]\cdot 19,5\text{H}_2\text{O}$

2. $(N(\text{CH}_3)_4)_{10}\text{Na}_{12}[\text{Sb}_8\text{W}_{36}\text{O}_{132}(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 72\text{H}_2\text{O}$

$\text{Na}_9[\text{SbW}_9\text{O}_{33}]\cdot 19,5\text{H}_2\text{O}$ (15,6 g, 6 mmol) est dissous dans 30 mL d'eau bouillante sous agitation magnétique. SbCl_3 (1,20 g, 5,2 mmol) est ajouté à la solution qui est ensuite mise à reflux pendant 1h à pH 6,5. La solution est laissée refroidir à température ambiante puis $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$ (6,8 g, 60 mmol) est ajouté à la solution. Le précipité obtenu est récupéré, lavé à l'éthanol et à l'acétone puis laissé sécher à température ambiante ($m = 5,62$, $\eta = 36$ %).

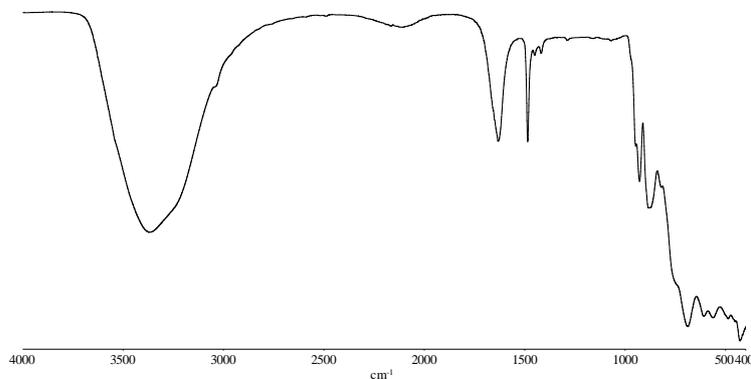


Figure 21 : Spectre infrarouge du polyanion $(N(\text{CH}_3)_4)_{10}\text{Na}_{12}[\text{Sb}_8\text{W}_{36}\text{O}_{132}(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 72\text{H}_2\text{O}$

1. Brese, N. E. & O'Keeffe, M. Bond-valence parameters for solids. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **47**, 192–197 (1991).
2. Johnson, C. S. Diffusion ordered nuclear magnetic resonance spectroscopy: principles and applications. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **34**, 203–256 (1999).
3. Allouche, L., Marquis, A. & Lehn, J.-M. Discrimination of Metallosupramolecular Architectures in Solution by Using Diffusion Ordered Spectroscopy (DOSY) Experiments: Double-Stranded Helicates of Different Lengths. *Chem. - A Eur. J.* **12**, 7520–7525 (2006).
4. Hahn, E. L. Nuclear Induction Due to Free Larmor Precession. *Phys. Rev.* **77**, 297–298 (1950).

Résumé

La recherche de molécules permettant l'extraction et la stabilisation d'actinides est un sujet majeur de la chimie associée au domaine du retraitement des combustibles usés dans l'industrie nucléaire. Parmi les espèces chimiques, les polyoxométallates vacants, par leurs propriétés modulables d'un point de vue structural et fortement nucléophiles se posent comme de bons candidats pour la complexation des cations métalliques. Dans ce contexte, l'association de polyoxotungstates trivacants vis-à-vis d'actinides tétravalents et hexavalents (thorium(IV), uranium(IV et VI)) et de lanthanides considérés comme simulants d'actinides mineurs a été investiguée. Les études ont concerné la réactivité des précurseurs trivacants de type $\{\text{SiW}_9\text{O}_{34}\}$, $\{\text{As}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33}\}$, $\{\text{As}^{\text{V}}\text{W}_9\text{O}_{34}\}$ et $\{\text{PW}_9\text{O}_{34}\}$ avec les éléments 4f (Ce(IV) et 5f (Th(IV), U(VI)), qui ont donné lieu à la complexation de clusters hexanucléaires $\{\text{Ce}_6\text{O}_8\}$ ou de systèmes polyanioniques incorporant jusqu'à 12 centres actinides Th(IV) ou U(VI). Les espèces de type cryptant $\{\text{As}_4\text{W}_{40}\text{O}_{140}\}$ et $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}\}$ ont permis d'encapsuler respectivement jusqu'à 4 cations uranium(IV) ou 7,2 cations uranyles par molécules. Le troisième cryptant testé $\{\text{Na}_2\text{Sb}_8\text{W}_{36}\text{O}_{132}(\text{H}_2\text{O})_4\}$ n'a pas permis la complexation d'actinides. Il se réorganise néanmoins, en formant une entité polyanionique contenant les espèces $\{\text{SbW}_{10}\text{O}_{37}\}$ et $\{\text{SbW}_8\text{O}_{31}\}$ lors de la réaction avec les lanthanides trivalents (Gd \rightarrow Lu). Au total, 23 composés cristallisés ont été caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal. Les différents assemblages moléculaires ont fait l'objet de caractérisations physico-chimiques (IR, ATG). Leurs stabilités, notamment en solution aqueuse, ont été mises en évidence par la diffusion des rayons X (SAXS).

Mots-clés : Polyoxométallates, cristallographie, actinides, lanthanides, complexes de coordination, SAXS

Abstract

The research of molecules for the extraction and stabilization of actinides is a key topic in the field of chemistry related to the reprocessing of spent fuels in the nuclear industry. Among the chemical species, vacant polyoxometalates, owing to their modular structural properties and high nucleophilia, are good candidates for the complexation of metal cations. In this context, the association of trivacant polyoxotungstates with tetravalent and hexavalent actinides (thorium(IV), uranium(IV and VI)) and lanthanides considered as minor actinide simulants was investigated. The studies concerned the reactivity of trivacant precursors $\{\text{SiW}_9\text{O}_{34}\}$, $\{\text{As}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33}\}$, $\{\text{As}^{\text{V}}\text{W}_9\text{O}_{34}\}$ and $\{\text{PW}_9\text{O}_{34}\}$ with 4f elements (Ce(IV)) and 5f (Th(IV), U(VI)), which resulted in the complexation of hexanuclear clusters $\{\text{Ce}_6\text{O}_8\}$ or polyanionic systems incorporating up to 12 actinides Th(IV) or U(VI) centers. Cryptand species $\{\text{As}_4\text{W}_{40}\text{O}_{140}\}$ and $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}\}$ have encapsulated up to 4 uranium(IV) cations or 7.2 uranyl cations per molecule respectively. The third cryptant tested $\{\text{Na}_2\text{Sb}_8\text{W}_{36}\text{O}_{132}(\text{H}_2\text{O})_4\}$ did not allow actinide complexation. It nevertheless reorganizes, forming a polyanionic entity containing the species $\{\text{SbW}_{10}\text{O}_{37}\}$ and $\{\text{SbW}_8\text{O}_{31}\}$ during the reaction with trivalent lanthanides (Gd \rightarrow Lu). A total of 23 crystallized compounds were characterized by single crystal X-ray diffraction. The various molecular assemblies have been subjected to physico-chemical characterizations (IR, TGA). Their stability, particularly in aqueous solution, has been demonstrated by X-ray scattering (SAXS).

Key-words: Polyoxometalates, crystallography, actinides, lanthanides, coordination compounds, SAXS