

### Des complexes moléculaires aux polymères de coordination d'actinides

#### De la brique à la charpente, un véritable travail d'architecte

**Résumé** Le développement de nouvelles architectures contenant des assemblages de cations d'actinides associés à des ligands organiques connaît actuellement un très fort engouement. Il vise à acquérir de nouvelles connaissances fondamentales sur les modes de connexion de cette famille d'éléments 5f dans des systèmes moléculaires ou condensés, à ouvrir de nouvelles solutions pour leur gestion de retraitement ou décontamination dans la géosphère, et à parfaire la modélisation des procédés de retraitement du combustible dans lequel ces espèces peuvent apparaître. Avec des exemples s'appuyant sur les éléments thorium, uranium, neptunium ou plutonium, il est possible de décrire des espèces mononucléaires bien définies et stabilisées par divers complexants (nitrate, carboxylate...), puis de suivre leur évolution par l'intermédiaire de réactions contrôlées d'hydrolyse (olation/oxolation) vers des systèmes organisés sous la forme de clusters oxo/hydroxo polynucléaires. L'emploi adéquat de molécules organiques polyfonctionnelles permet la génération de réseaux hybrides infinis de dimensions multiples (1D, 2D, 3D), élaborés par connexion de nœuds inorganiques de centres actinide. Dans certains cas, il en résulte des charpentes mixtes actinide-organique présentant une grande porosité liée à l'existence de systèmes de cavités/tunnels. Ainsi, un travail d'architecte de la matière depuis une brique moléculaire établie jusqu'à l'établissement d'une charpente hybride, peut se réaliser pour les actinides.

**Mots-clés** Actinide, complexe de coordination, cluster polynucléaire, polymère de coordination.

**Abstract** **From molecular complexes to coordinating actinide polymers: from brick to frame, a true architect's job**  
The development of new molecular architecture made of actinide cation assembly connected through organic ligands presents a regain of interest. These researches aim at gathering new fundamental knowledge concerning the coordination modes of the 5f elements in molecular systems, at paving the way to new solutions for reprocessing or decontamination in the environment, and at improving the spent fuel reprocessing process modelling in which these species can be involved. With examples based on the thorium, uranium, neptunium and plutonium elements, it is possible to describe well-defined mononuclear species stabilized by various complexing agents (nitrate, carboxylate, etc.), then to follow their evolution via controlled hydrolysis reactions (olation/oxolation), towards organized assemblies in the form of polynuclear oxo/hydroxo clusters. The appropriate use of poly-functionalized organic molecules allows the generation of infinite hybrid networks with multiple dimensions (1D, 2D, 3D), developed by connection of actinide center inorganic nodes. In some cases, this results in mixed actinide-organic frameworks with a high porosity based on the existence of cavity/tunnel systems. Thus, the work of an architect of matter from an established molecular brick to the generation of a hybrid framework can be carried out for actinides.

**Keywords** Actinide, coordination complex, polynuclear clusters, coordination polymer.

#### Entre la solution et l'oxyde, les clusters d'actinide cherchent leur équilibre de coordination

De configuration électronique générale  $[Rn]5f^n 6d^m 7s^2$ , les actinides apparaissent à la fin du tableau périodique en tant qu'éléments de transition interne correspondant au remplissage de la sous-couche 5f. Les couches 5f et 6d confèrent aux actinides des propriétés physico-chimiques particulièrement riches dont témoignent les variations des degrés d'oxydation observables en solution [1]. Ainsi, de l'uranium au plutonium, les degrés d'oxydation stabilisés en solution aqueuse vont de +III à +VI. Le thorium, en début de série, n'est stable qu'au degré +IV. À partir de l'américium, c'est le degré +III qui gouverne majoritairement leur chimie, à l'image des lanthanides. Nous nous intéressons ici principalement aux degrés d'oxydation +IV dont les propriétés d'acide de Lewis particulièrement fortes confèrent à ces ions un comportement singulier dans la série des éléments f.

#### L'hydrolyse : un moteur pour la formation d'espèces polynucléaires

En solution, les actinides tétravalents ( $An^{4+}$ ) réagissent avec l'eau pour former spontanément des complexes aquo,  $An(H_2O)_x$ . À l'exception de conditions extrêmement acides, les propriétés d'acide de Lewis fort des ions  $An^{4+}$  conduisent à la dissociation d'une ou plusieurs molécules d'eau coordonnées qui perdent un proton. Cette réaction est appelée hydrolyse du cation (figure 1, réaction a), qui prend alors la forme  $An(OH)_x(H_2O)_y^{(4-x)+}$ . Fait remarquable, ce phénomène intervient dès que la concentration de  $H_3O^+$  de la solution est inférieure à  $0,7 \text{ mol L}^{-1}$  pour les ions  $An^{4+}$  et constitue donc la réaction majoritaire observée en solution aqueuse. Le plus souvent, ces complexes hydroxo réagissent entre eux et peuvent polymériser. Cette réaction, appelée condensation, peut se faire par olation (réaction d'un complexe hydrolysé avec un complexe aquo) ou par oxolation (réaction de deux complexes hydrolysés entre eux), respectivement par

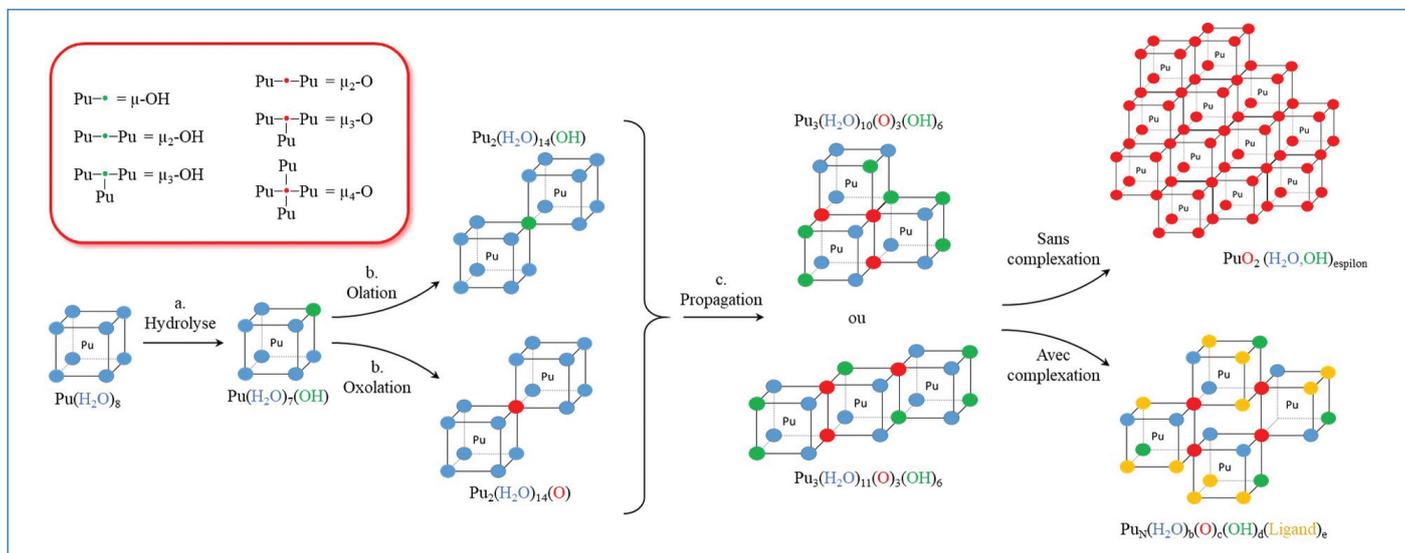


Figure 1 - De l'hydrolyse à la formation de polymères de coordination.

formation de ponts oxo (-O-) ou hydroxo (-OH-) (figure 1, réaction b). Ces réactions successives conduisent *in fine* à la déshydratation des ions  $An^{4+}$  par formation de ponts oxo ou hydroxo de denticité<sup>(1)</sup> supérieure ( $\mu_2$ -OH et  $\mu_2$ -O deviennent  $\mu_3$ -OH et  $\mu_3$ -O)<sup>(2)</sup> lors de la propagation. Puis dans une ultime étape, ces ponts sont substitués par des groupements oxo ( $\mu_4$ -O), ce qui aboutit à la précipitation d'oxydes d'actinide sous forme solide ou colloïdale.

Il est cependant possible d'interférer dans ces réactions à l'aide d'un ligand qui, en limitant l'hydrolyse ou la propagation, permet de contrôler la croissance (figure 1, réaction c). La compétition entre la complexation et l'hydrolyse permet ainsi la formation d'espèces polynucléaires finies dont la dimension et la géométrie varient selon les conditions de synthèse ; ce sont des clusters poly-oxo/hydroxo (désignés par le terme « clusters »<sup>(3)</sup>).

## De la brique...

Ces dernières années, une grande variété d'arrangements et nucléarités<sup>(4)</sup> (N : nombre d'actinides) ont été mises en évidence. Des ligands organiques ou inorganiques ont été mis en œuvre ( $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $R-COO^-$ ...) pour aboutir à des arrangements géométriques d'une grande richesse (figure 2) [2-3]. C'est principalement la synthèse de ces composés sous forme monocristalline et leur étude cristallographique qui ont permis de les révéler et c'est cet aspect structural qui sera traité ici. L'étude de la formation et de la stabilité de ces clusters en solution aqueuse est également traitée dans l'encadré p. 120. Si les études étaient focalisées dans un premier temps sur des simulants de  $Pu^{4+}$  tels que  $U^{4+}$ ,  $Th^{4+}$ ,  $Ce^{4+}$  ou  $Zr^{4+}$ , ce n'est plus le cas aujourd'hui du fait de la limitation de la similitude entre les cations d'une part, et du développement d'outils adaptés à la caractérisation d'éléments fortement radioactifs d'autre part.

À l'origine donc, l'ion aquo  $An(H_2O)_n^{4+}$  est largement décrit en solution mais est finalement mal caractérisé à l'état solide et hydrolysé. Peu d'espèces hydrolysées ont été reportées et toutes sont stabilisées grâce à la complexation d'un ligand organique. Cette espèce présente un ou deux groupements hydroxo dans une sphère de coordination<sup>(5)</sup> complétée par des ligands donneurs. L'empilement de cations  $An^{4+}$  reliés entre eux par des ponts oxo ou hydroxo,  $[An_N(OH)_y(O)_z]^{4N-y-2z}$

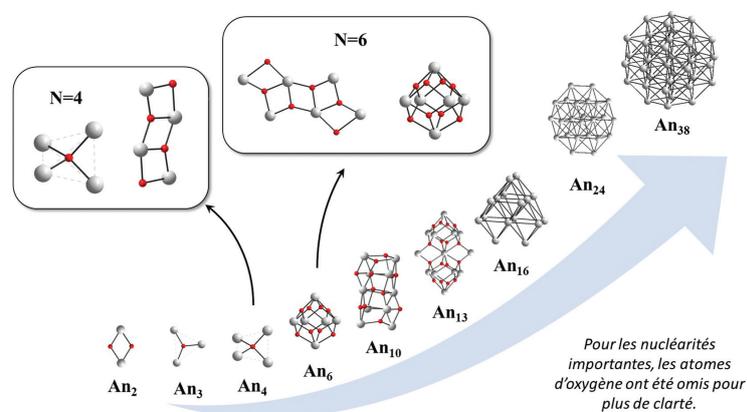


Figure 2 - Diversité des nucléarités décrites dans la littérature pour les actinides (+IV). Il y a plusieurs géométries possibles pour une nucléarité donnée. Par exemple, les différentes géométries rapportées pour les deux nucléarités, N = 4 et N = 6 sont reportées.

permet ensuite la formation de cluster. La sphère de coordination est complétée par les ligands qui limitent le phénomène d'hydrolyse et la polymérisation (figure 1). Pour les nucléarités comprises entre 2 et 5, les synthèses sont généralement fortuites et la sphère de coordination est complétée par des ligands variés allant du nitrate, chlorure, triflate aux grosses molécules organiques de type porphyrine, en passant par les acides carboxyliques divers. De nombreuses structures de dimères ont été recensées avec les unités structurales suivantes :  $[An_2(OH)_2]^{6+}$ ,  $[An_2O]^{6+}$ ,  $[An_2O_2]^{4+}$ . Les trimères forment des triangles dont le nombre et la nature des ponts peuvent varier :  $[Th_3(OH)_6]^{6+}$  où les actinides sont reliés par deux ponts hydroxo,  $[Th_3(O)_3]^{6+}$  dans lequel un pont  $\mu_2$ -oxo forme chaque côté du triangle, et  $[U_3(O)]^{10+}$  dont le seul pont  $\mu_3$ -oxo central coordonne les trois actinides simultanément. Pour les nucléarités de 4, trois géométries distinctes ont été décrites (voir figure 2) :

- un tétraèdre,  $[An_4(O)]^{14+}$ , avec un seul pont  $\mu_4$ -oxo central ;
- un plan carré,  $[An_4(O)_4]^{8+}$ , où les quatre ponts  $\mu_2$ -oxo forment les côtés du carré ;
- un losange,  $[An_4(O)_2]^{12+}$ , avec deux  $\mu_3$ -oxo au centre de deux triangles adjacents.

Les clusters à six centres métalliques (N = 6),  $[An_6(OH)_4(O)_4]^{12+}$  ou  $[An_6(O)_8]^{8+}$  ou  $[An_6(OH)_8]^{16+}$ , sont de très loin les plus représentés [2, 4-6]. Les six cations dessinent une géométrie

octaédrique avec des ponts  $\mu_3$ -oxo et hydroxo au centre des huit faces. Ces entités moléculaires hexanucléaires sont principalement stabilisées par des ligands présentant des fonctions acide carboxylique qui coordonnent deux cations le long des arêtes de l'octaèdre. Curieusement, une autre structure a également été observée avec une géométrie d'octaèdre dépliée (figure 2) [7]. Ce motif octaédrique est donc particulièrement stable et continue d'apparaître dans les structures de nucléarités supérieures.

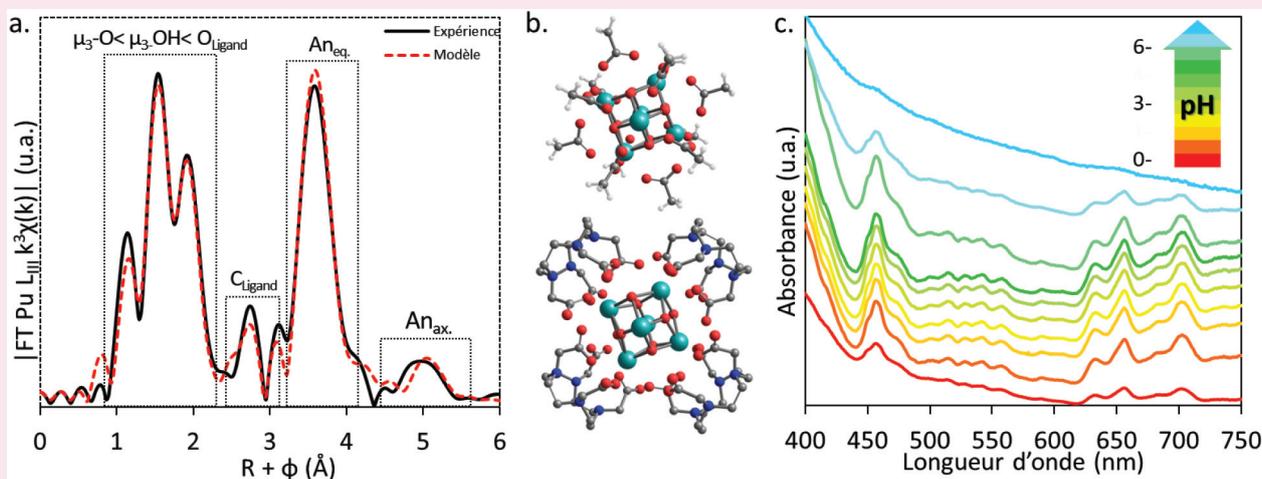
### ...en passant par des systèmes moléculaires à nucléarité élevée...

À partir de 2008, les équipes américaines de Soderholm et Burns ont franchi un palier significatif avec l'identification inattendue de clusters moléculaires géants comprenant 38 centres cationiques Pu(IV) (ou  $\{Pu_{38}\}$ ), en isolant les espèces  $Li_{14}[Pu_{38}O_{56}Cl_{54}(H_2O)_8] \cdot 20H_2O$  et  $Li_2[Pu_{38}O_{56}Cl_{42}(H_2O)] \cdot 15H_2O$  [8]. Leurs deux arrangements cristallins consistent en un assemblage d'un motif central  $[Pu_{14}O_{28}]$ , identique à celui rencontré dans la structure fluorine des oxydes d'actinide (ici  $PuO_2$ ). Chacune des faces du cœur cubique  $[Pu_{14}O_{28}]$  est décorée par six sous-unités tétranucléaires  $[Pu_4(O,H_2O,Cl)_x]$ , au sein desquelles la coordinance du plutonium(IV) est complétée par les groupements chlorure et aquo à la périphérie. La particularité de ces espèces réside dans leur

préparation, réalisée exclusivement en milieu aqueux par addition d'une solution de LiCl sur une solution colloïdale de plutonium(IV), par exemple. Des entités moléculaires analogues seront ensuite obtenues avec les actinides parents uranium(IV) et neptunium(IV) en explorant d'autres voies de synthèse, s'appuyant sur l'emploi de solvants organiques (tétrahydrofurane, acétonitrile, pyridine, isopropanol...) et en jouant sur l'effet de l'hydrolyse par ajout contrôlé d'eau. Une série de clusters  $[U_{38}O_{56}]$  a ainsi été obtenue par chauffage modéré (70-130 °C) en présence d'acide benzoïque, qui stabilise ces entités moléculaires en se fixant à la périphérie par l'intermédiaire de la pince carboxylate [7, 9]. Un autre type de cluster  $[U_{38}O_{56}]$  fut obtenu à l'aide de la réaction lente d'estérification d'un alcool (isopropanol) et d'un acide carboxylique produisant une quantité contrôlée d'eau, à l'origine des réactions d'oxolation pour la formation de cette espèce moléculaire polynucléaire [10]. Pour cette dernière, on observe la présence de molécules d'isopropanol en périphérie du cluster  $[U_{38}O_{56}]$  se substituant aux groupements benzoate. Enfin, les protocoles de synthèse ont été dupliqués avec succès en utilisant le tétrachlorure de neptunium(IV) ; les entités  $[Np_{38}O_{56}]$  ont ainsi été mises en évidence dans des systèmes polynucléaires stabilisés par l'acide benzoïque ou isopropanol [11]. Pour le moment, la nucléarité de 38 semble être le nombre le plus élevé pour les espèces moléculaires d'actinide.

### Les clusters d'actinides : comme des poissons dans l'eau ?

Dès 2009, des études combinant spectroscopie visible et EXAFS<sup>(6)</sup> ont confirmé la présence en solution de clusters hexanucléaires (Th, U et Np) stabilisés par les anions glycinate, formiate et acétate [13]. Depuis, des clusters de plutonium en solution ont également été mis en évidence [14]. Le signal EXAFS permet de caractériser la structure du cluster par identification des distances dans la sphère de coordination des An(IV) (figure a). Pour ces clusters, deux distances courtes (ponts  $\mu_3$ -O) et six distances An-O plus longues ( $\mu_3$ -OH,  $H_2O$  et ligands) sont observées. En seconde sphère de coordination, deux distances An-An sont identifiées : quatre liaisons An-An courtes et une cinquième liaison plus longue conformément à la structure octaédrique du cluster. Il est ensuite possible d'identifier le cluster en spectrophotométrie, de mesurer sa concentration et d'étudier des paramètres tels que le pH (figure c), la concentration en ligand ou en actinide et sa cinétique de formation. Ces paramètres impactent la stabilité des clusters en solution mais il semble aussi que la nature du ligand soit primordiale. Par exemple, la DOTA, un ligand polyaminocarboxylate, favorise la formation de clusters hexanucléaires qui restent stables pour des gammes de pH allant de 0,5 à 6 [6]. Dans ce cas, la nature polydentate du ligand (4 carboxylates), la géométrie (orientation des carboxylates) et la présence de fonctions amine (propriétés acido-basiques) sont autant de facteurs qui stabilisent le cluster (figure b). À l'inverse, un cluster hexanucléaire analogue formé avec un ligand formate ( $CH_3COO^-$ ), ne sera stable que dans un domaine de pH limité ( $2 < pH < 4$ ) [13]. L'identification de ces espèces en solution est un enjeu crucial car il est ici question du rôle des fonctions carboxylates – présentes dans des composés tels que les peptides, les protéines ou dans la matière organique naturelle – et la prise en compte de clusters est susceptible de modifier certains modèles thermodynamiques établis initialement sur la base de complexes monomères.



a) Fonction de distribution pseudo radiale (EXAFS) d'un cluster hexanucléaire en solution aqueuse (en noir) et simulation obtenue à partir de la structure cristallographique (en rouge). b) Exemples de clusters hexanucléaires  $[An_6(OH)_4(O)_4]^{12+}$  stabilisés par les ligands formiate (en haut) et DOTA (en bas). c) Spectres d'absorption visible obtenus pour un cluster hexanucléaire à différents pH montrant la stabilité du cluster stabilisé par la DOTA en fonction des conditions chimiques.

Cependant, au cours de la dernière décennie, la littérature s'est enrichie de plusieurs espèces intermédiaires entre l'hexamère et l'entité  $[An_3O_5]^{6-}$ , notamment pour la chimie de l'uranium(IV). Il a ainsi été identifié des espèces avec des nucléarités diverses  $\{U_{10}\}$ ,  $\{U_{12}\}$ ,  $\{U_{13}\}$ ,  $\{U_{16}\}$ ,  $\{U_{24}\}$ , qui possèdent pour la plupart d'entre elles des cœurs avec des arrangements de type fluorine  $[U_nO_{2n}]$  (par exemple  $[UO_2]$  pour  $\{U_{13}\}$ ,  $[U_4O_8]$  pour  $\{U_{16}\}$  ou  $[U_6O_{12}]$  pour  $\{U_{24}\}$ ) [7]. Malgré le travail pionnier sur le cluster  $\{Pu_{38}\}$ , la chimie du plutonium(IV) est moins étudiée en raison des difficultés de manipulation. Mais de récentes études ont permis l'identification de nouvelles espèces du type  $\{Pu_{16}\}$  et  $\{Pu_{22}\}$ , avec chacune des cœurs fluorine respectivement de  $[Pu_4O_8]$  et  $[Pu_6O_{12}]$  [12]. Dans ces séries de clusters d'actinide, il est intéressant de constater que le réseau de cations peut se définir à partir de la combinaison d'un certain nombre de sous-unités correspondant à la brique hexamère  $[An_6(O,OH)_8]$ . Cette observation suggère un mécanisme réactionnel se réalisant à partir de l'assemblage de ces unités hexamères, présentes en solution, comme brique de base pour la construction de molécules à nucléarité plus élevée. Enfin, cette chimie moléculaire n'est pas observée avec le thorium(IV), du fait de son caractère d'acide de Lewis plus faible. Pour celui-ci, les plus gros clusters sont rapportés dans les espèces  $\{Th_8\}$  ou  $\{Th_9\}$  [2].

### ... à la charpente

Dans un certain nombre de cas, ces entités moléculaires, avec une nucléarité multiple, peuvent s'associer via des ligands organiques polyfonctionnels pontants conduisant à la formation de réseaux hybrides infinis de type polymère de coordination ou MOF (« metal-organic framework »). Les clusters deviennent alors la brique élémentaire d'espèces plus complexes.

#### Association de cluster avec $N = 1$ : vers le polymère

Lorsque le ligand pontant lie des monomères composés d'un seul actinide ( $N = 1$ ), un réseau souvent infini de dimension variable appelé polymère de coordination est formé. Diverses études récentes décrivent les nombreuses topologies possibles obtenues par association d'un cation actinide avec des ligands organiques ou inorganiques, illustrant la richesse de la chimie de coordination des actinides. Au sein de ces ligands, les polyacides carboxyliques sont largement représentés, et parmi eux, l'acide oxalique  $H_2C_2O_4$ , le diacide le plus simple et le plus petit, joue un rôle particulier. En effet, cette molécule est dotée de propriétés acide-base, redox et surtout complexantes uniques, en particulier vis-à-vis des actinides aux degrés d'oxydation III et IV. L'acide oxalique présente un intérêt particulier pour la radiochimie puisqu'il est utilisé en tant qu'agent précipitant permettant l'isolation et la purification d'actinides (III et IV). Les composés ainsi formés sont des précurseurs d'oxydes  $AnO_2$  ou  $An_2O_3$ , matériaux constitutifs du combustible nucléaire, obtenus par simple traitement thermique grâce à la bonne labilité thermique des oxalates. Dans la suite, nous avons choisi d'illustrer cette partie autour des composés oxalate.

Les ions oxalate sont des ligands rigides qui présentent des modes de coordination versatiles et nombreux entraînant la formation d'architectures structurales variées présentant des dimensions différentes : 0D association finie de monomère ; 1D si obtention de chaîne linéaire ; 2D si formation de feuillet ; 3D en cas de synthèse d'un composé présentant un réseau

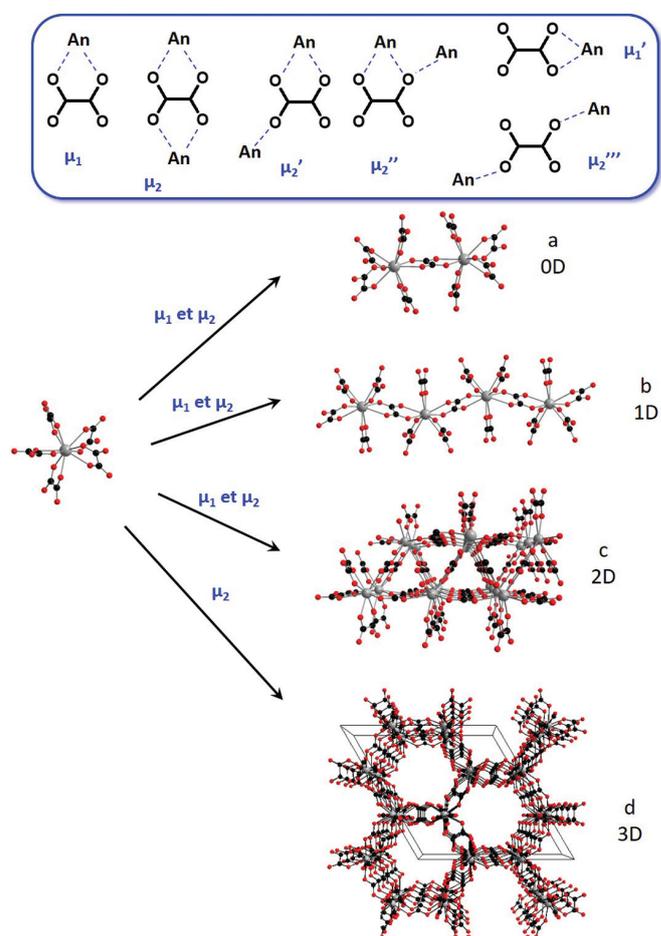


Figure 3 - Association du monomère  $[An(C_2O_4)_5]$  en fonction de la denticité du ligand oxalate autorisant la formation (a) d'un dimère  $[Th_2(C_2O_4)_9]^{10-}$  dans  $M_3Ca[Th(C_2O_4)_{4.5}] \cdot nH_2O$ , (b) d'une chaîne linéaire infinie  $[An(C_2O_4)_4]^{4-}$  dans  $K_4[An(C_2O_4)_4] \cdot 4H_2O$  ( $An(IV) = U, Th$ ) et  $[C(NH_2)_3]_4[An(C_2O_4)_4] \cdot 2H_2O$  ( $An(IV) = Th, U, Np, Pu$ ), (c) de feuillet  $[U_2(C_2O_4)_6]^{4-}$  dans  $Na_2U_2Fe(C_2O_4)_6(H_2O)_4$ , (d) d'un arrangement 3D en nid d'abeille dans  $H_2Np_2(C_2O_4)_5 \cdot nH_2O$  ou  $(NH_4)_2U_2(C_2O_4)_5 \cdot nH_2O$  (d'après [15]).

infini dans les trois dimensions de l'espace [15]. En guise d'exemple, pour les  $An(IV)$ , différents arrangements obtenus par association de  $[An(C_2O_4)_5]^{6-}$  sont présentés figure 3. Outre l'analyse fondamentale de ces structures, il y a un réel avantage pour les opérations de procédés de retraitement (notamment lors de la conversion en oxyde) à comprendre l'architecture de ces composés puisque de par leur structure différente, ils présentent des caractéristiques morphologiques et donc des propriétés physico-chimiques distinctes. La conservation de la morphologie entre le précurseur oxalate et l'oxyde correspondant fait que la structure du composé oxalate contribue à orienter le comportement lors des opérations de fabrication du combustible (pastillage/frittage). Le choix de la phase oxalate formée n'est donc pas anodin.

#### Vers des réseaux hybrides organisés tridimensionnels à charpente ouverte : association de clusters avec $N > 1$

La cristallographie des actinides associés à des ligands organiques autres que les oxalates (principalement O-donneur du type acide carboxylique) est très documentée dans la littérature et concerne particulièrement l'utilisation d'actinides légers, tels que le thorium et l'uranium naturels [16]. Ces investigations ont notamment suivi l'engouement des recherches sur la synthèse de systèmes hybrides organiques-inorganiques de type polymères de coordination poreux (PCP) ou charpentes MOF, offrant des réseaux tridimensionnels de cavités et de tunnels bien définis, avec des

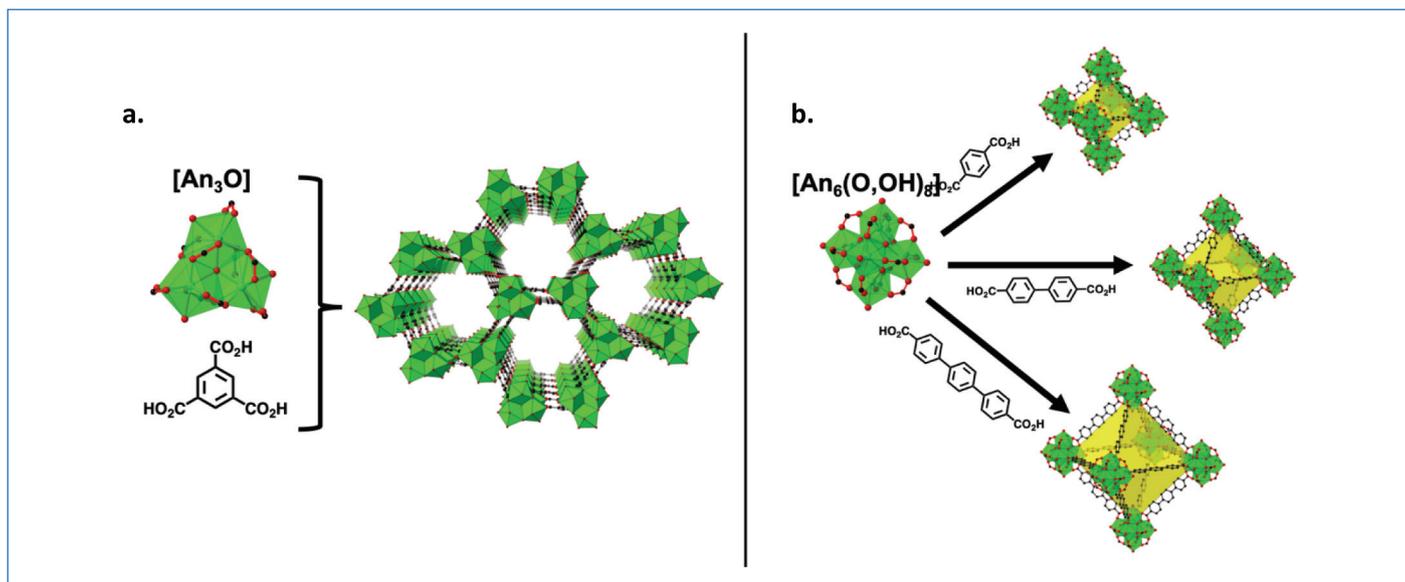


Figure 4 - a) Représentation de la structure du trimésate d'uranium(IV)  $[U_3O(btc)_3(OH)(H_2O)] \cdot (solvant)_x$ , montrant une charpente en « nid d'abeille », construite à partir de l'unité trinucéaire liée par l'intermédiaire du groupement trimésate. b) Vue schématique du motif polydentrique hexanucléaire  $[An_6(O,OH)_8]^{2-}$  ( $An = Th^{4+} \rightarrow Pu^{4+}$ ) associé à différents ligands acide dicarboxylique (1,4-benzènedicarboxylique (haut), 4,4'-biphényledicarboxylique (milieu) et terphényldicarboxylique (bas)) pour la génération de réseaux 3D, délimitant des cavités octaédriques (topologie de charpente MOF du type UiO-n).

propriétés de porosité exceptionnelles. Ces matériaux cristallisés connaissent ainsi un succès retentissant depuis plus de vingt ans, en raison de leurs innombrables propriétés, extrêmement attrayantes dans des domaines très variés (adsorption et séparation moléculaire, catalyse, nanomédecine...). Cette chimie s'applique à un très grand nombre de métaux du tableau périodique, et notamment aux actinides. Pour ces derniers, on note, à partir de 2003, les désignations de « uranium (ou uranyl)-organic framework » (UOF), « thorium-organic framework » (TOF), « transuranium metal-organic framework » (TRU-MOF), ou encore le terme générique « actinide-organic framework » (AnOF) pour les solides cristallisés répondant à la définition des polymères de coordination incorporant les métaux 5f.

Les polymères de coordination incorporant l'ion uranyle ( $UO_2^{2+}$ ) constituent certes la plus importante bibliothèque de composés de type AnOF, en raison du degré d'oxydation hexavalent stable pour cet élément et de la très grande variété de ligands polycarboxylates employés [17]. Cependant, nous nous intéresserons plus particulièrement ici à l'emploi des actinides tétravalents pour la génération d'édifices tridimensionnels. Ils permettent un type de coordinance proche de celui rencontré avec les lanthanides, caractérisé par des polyèdres de coordination d'antiprismes à base carrée ou prismes trigonaux capés. Cette géométrie est ainsi propice à la génération de charpentes tridimensionnelles à l'aide de ligands polycarboxylates. Les premiers exemples concernent des polymères de coordination 3D oxyfluorés, reportés en 2003 et 2008, avec l'utilisation du thorium(IV) associé aux ligands 3,5-pyridinedicarboxylate et 1,3,5-benzènetricarboxylate (trimésate), laissant apparaître un réseau hexagonal de tunnels arrangés en nid d'abeille. En présence d'uranium(IV), un type de réseau hexagonal similaire a été isolé avec le ligand trimésate [16]. Il s'agit d'un assemblage de briques de construction trinucéaires d'uranium(IV) mettant en commun un pont central  $\mu_3$ -oxo, et qui occupent chaque nœud de l'édifice hexagonal alvéolaire, reliées entre elles par les molécules de trimésate. La charpente résultante  $[U_3O(btc)_3(OH)(H_2O)] \cdot (solvant)_x$  délimite ainsi un système de

tunnels 1D avec une taille de 11 Å (figure 4), piégeant des molécules d'eau et de solvants (ici *N,N*-diméthylformamide), employés au cours de la synthèse.

La stratégie d'interconnexion d'unités polynucléaires bien définies, par l'intermédiaire de molécules organiques polydentates de type carboxylate, a ensuite été suivie avec succès avec le motif hexanucléaire  $[An_6O_4(OH)_4]$ , préalablement investigué en solution et cristallisant dans des assemblages moléculaires. Cette brique est bien connue dans la topologie des composés MOF et constitue le nœud inorganique de la structure de type UiO-66, découverte par une équipe de chercheurs norvégiens à Oslo en 2008. Initialement observée avec le zirconium(IV) associé à des ligands aromatiques carboxylates ditopiques de longueurs variables (comprenant 1, 2 ou 3 cycles benzéniques), cette architecture se décline aussi avec le hafnium(IV) et le cérium(IV). Le solide originel incorporant un élément actinide a été décrit avec l'uranium(IV), en utilisant le protocole de synthèse du composé au zirconium. L'article pionnier [18] rapporte l'emploi d'acide téréphtalique, 2,6-naphtalènedicarboxylique ou 4,4'-biphényledicarboxylique, en présence d'une source  $UCl_4$ , qui donne lieu à la formation de cristaux octaédriques, typiques de la topologie UiO-66, en conditions solvothermales. L'édifice résultant  $([U_6O_4(OH)_4(L)_6(H_2O)_6]) \cdot (solvant)_x$ ;  $L =$  ligand ditopique) présente un assemblage de nœuds hexanucléaires  $[U_6O_4(OH)_4(H_2O)_6]$ , interconnectés par les ligands ditopiques, dans un réseau cubique, avec un empilement rappelant celui observé dans l'archétype *ZnS-Blende* (cubique face centrée). L'arrangement de ces hexamères délimite deux types de cavités (tétraédriques et octaédriques), avec des dimensions corrélées à la taille du ligand organique espaceur (de 5,4 à 14 Å) (figure 4). Le motif inorganique hexanucléaire étant décrit avec les actinides tétravalents parents (Th, Np et Pu), cette charpente UiO-66 a donné lieu à plusieurs investigations. Ainsi, très logiquement, le matériau analogue a été identifié avec le thorium(IV) [19] en utilisant des ligands organiques dicarboxylates aromatiques similaires. Le premier composé MOF incorporant un élément transurannique fut mis en œuvre avec le neptunium (à partir d'une source

de  $^{237}\text{NpCl}_4$ , en déployant une méthode de synthèse solvo-thermale (solvant : *N,N*-diméthylformamide) [20] en condition douce ( $T = 130\text{ }^\circ\text{C}$ ). Le motif  $[\text{Np}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]$  fut ainsi identifié à l'état solide en association avec des groupements dicarboxylate. Ce n'est que très récemment que le dernier membre de cette famille UiO-66 fut découvert en utilisant une source de nitrate de plutonium(IV) ( $^{239}\text{Pu}$ ) [21] dans les conditions de chauffage similaires. Pour certains d'entre eux, les surfaces spécifiques ont été mesurées et des valeurs de 730 et 709  $\text{m}^2\text{ g}^{-1}$  ont été respectivement estimées pour les téréphthalates de thorium(IV) et plutonium(IV), montrant des capacités d'adsorption moléculaires significatives. En association avec des groupements bidentates (carboxylate), cette brique particulière hexanucléaire ( $\text{An}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ ) constitue donc un invariant pour les métaux tétravalents du bas du tableau périodique, notamment pour les actinides ( $\text{Th}^{4+} \rightarrow \text{Pu}^{4+}$ ). Il est fascinant de constater que cette espèce moléculaire observée en solution peut se retrouver comme brique de construction au sein de réseaux étendus pour la génération de composés MOF. Plus particulièrement, la topologie cubique face centrée du type UiO-66 est relativement flexible quant à la nature du métal rentrant dans la composition du nœud hexamère. Cette modularité peut ainsi être mise à profit pour une utilisation de ces solides poreux MOF, comme matrice de confinement d'actinides. Il a été montré [17] que cette charpente peut piéger des actinides (par exemple des cations uranyle) à proximité du motif hexanucléaire, en jouant sur les défauts de la structure, corrélés à des lacunes de ligands organiques, inhérentes à ce type de réseau. Une autre stratégie consiste à procéder à l'échange des cations de la brique hexamère. Par exemple, le solide type UiO-66 à base de  $\text{U}^{4+}$  peut être échangé jusqu'à 95 % par le cation voisin  $\text{Th}^{4+}$ , par simple imprégnation du solide de départ dans une solution de  $\text{ThCl}_4$  dans le *N,N*-diméthylformamide. Ces expériences ouvrent la voie d'applications innovantes pour les polymères de coordination poreux insérant les actinides, offrant des potentialités intéressantes pour leur capture dans des environnements contaminés.

## Au-delà de l'hydrolyse

Cette revue succincte a montré l'extraordinaire complexité topologique des espèces d'actinides stabilisées par différents ligands, à partir de systèmes moléculaires à nucléarités multiples vers des assemblages multidimensionnels. La diversité de la chimie de coordination des actinides ne s'arrête pas à ces quelques illustrations. On peut en effet citer une autre spécificité dérivant de cette chimie, avec l'élaboration de clusters géants d'ions uranyle ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) liés entre eux par des ponts peroxyde. Ce mode de connexion permet de former une myriade de motifs moléculaires possédant une large gamme de nucléarités, allant de 16 à 124 centres uranyle, décrits dans des entités construites autour d'une cage nanométrique, le plus souvent [3]. Le ligand peroxyde possède également la propriété de former des ponts avec les ions  $\text{An}^{4+}$ . Jusqu'alors, la formation de ces ponts peroxyde conduisait uniquement à l'assemblage de structures moléculaires de petite taille ( $N = 2$  ou  $3$ ). Cependant, il est apparu récemment qu'un enchaînement de ponts peroxyde, d'ions  $\text{Th}^{4+}$  et d'ions sulfate permet la formation de fils moléculaires [22]. À l'image des clusters de peroxyde d'uranyle, cette nouvelle famille de polymères de coordination sera probablement l'objet de futures études.

## Notes et références

- (1) *Denticité* : nombre d'atomes d'un ligand pouvant se lier à un atome central.
- (2)  $\mu_i$  : préfixe associé à un ligand pontant indiquant le nombre *i* de cations métalliques coordonnés à ce ligand.
- (3) *Cluster* : assemblage composé de plusieurs centres métalliques liés entre eux soit par des liaisons métal-métal, soit par un ligand pontant.
- (4) *Nucléarité* : nombre d'atomes d'actinide constitutifs du cluster.
- (5) *Sphère de coordination* : ensemble des atomes liés au cation métallique considéré.
- (6) *EXAFS* (« extended X-ray absorption fine structure ») : technique d'analyse de spectrométrie d'absorption des rayons X qui utilise principalement le rayonnement synchrotron.
- [1] G.T. Seaborg, Overview of the actinide and lanthanide (the *f*) elements, *Radiochim. Acta*, **1993**, 61, p. 115-22.
- [2] K.E. Knope, L. Soderholm, Solution and solid-state structural chemistry of actinide hydrates and their hydrolysis and condensation products, *Chem. Rev.*, **2013**, 113, p. 944-94.
- [3] J. Qiu, P.C. Burns, Clusters of actinides with oxide, peroxide, or hydroxide bridges, *Chem. Rev.*, **2013**, 113, p. 1097-120.
- [4] K.E. Knope, L. Soderholm, Plutonium(IV) cluster with a hexanuclear  $[\text{Pu}_6(\text{OH})_4\text{O}_4]^{12+}$  core, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, p. 6770-72.
- [5] K.E. Knope *et al.*, Mononuclear to polynuclear  $\text{U}^{\text{IV}}$  structural units: effects of reaction conditions on U-furoate phase formation, *Chem. Eur. J.*, **2020**, 26, p. 5872-86, <https://doi.org/10.1002/chem.201905759>
- [6] C. Tamain, T. Dumas, C. Hennig, P. Guilbaud, Coordination of tetravalent actinides ( $\text{An} = \text{Th}^{\text{IV}}, \text{U}^{\text{IV}}, \text{Np}^{\text{IV}}, \text{Pu}^{\text{IV}}$ ) with DOTA: from dimers to hexamers, *Chem. Eur. J.*, **2017**, 23, p. 6864-75.
- [7] L. Chatelain, R. Faizova, F. Fadaei-Tirani, J. Pécaut, M. Mazzanti, Frontispiece: structural snapshots of cluster growth from  $\{\text{U}_6\}$  to  $\{\text{U}_{38}\}$  during the hydrolysis of  $\text{UCl}_4$ , *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58, p. 3021-26.
- [8] L. Soderholm, P.M. Almond, S. Skanthakumar, R.E. Wilson, P.C. Burns, The structure of the plutonium oxide nanocluster  $[\text{Pu}_{38}\text{O}_{56}\text{Cl}_{54}(\text{H}_2\text{O})_8]^{14-}$ , *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, p. 298-302.
- [9] C. Falaise *et al.*, Isolation of the large {actinide}<sub>38</sub> poly-oxo cluster with uranium, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, p. 15678-81.
- [10] N.P. Martin *et al.*, 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.*, **2018**, 9, p. 5021-32.
- [11] N.P. Martin *et al.*,  $\{\text{Np}_{38}\}$  clusters: the missing link in the largest poly-oxo cluster series of tetravalent actinides, *Chem. Commun.*, **2018**, 54, p. 10060-63.
- [12] G.E. Sigmon, A.E. Hixon, Extension of the plutonium oxide nanocluster family to include  $\{\text{Pu}_6\}$  and  $\{\text{Pu}_{22}\}$ , *Chem. Eur. J.*, **2019**, 25, p. 2463-66.
- [13] K. Takao, S. Takao, A.C. Scheinost, G. Bernhard, C. Hennig, Formation of soluble hexanuclear neptunium(IV) nanoclusters in aqueous solution: growth termination of actinide(IV) hydroxides by carboxylates, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, p. 1336-44.
- [14] C. Tamain, First evidence of a water-soluble plutonium(IV) hexanuclear cluster, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, 22, p. 3536-40.
- [15] F. Abraham, B. Arab-Chapelet, M. Rivenet, C. Tamain, S. Grandjean, Actinide oxalates, solid state structures and applications, *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, 266-267, p. 28-68.
- [16] T. Loiseau, I. Mihalcea, N. Henry, C. Volkringer, The crystal chemistry of uranium carboxylates, *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, 266-267, p. 69-109.
- [17] E.A. Dolgoplova *et al.*, Multifaceted modularity: a key for stepwise building of hierarchical complexity in actinide metal-organic frameworks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139, p. 16852-61.
- [18] C. Falaise *et al.*, Three-dimensional MOF-type architectures with tetravalent uranium hexanuclear motifs ( $\text{U}_6\text{O}_8$ ), *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, p. 5324-31.
- [19] C. Falaise, J.-S. Charles, C. Volkringer, T. Loiseau, Thorium terephthalates coordination polymers synthesised in solvothermal DMF/ $\text{H}_2\text{O}$  system, *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, p. 2235-42.
- [20] N.P. Martin *et al.*, Synthesis and structural characterization of the first neptunium based metal-organic frameworks incorporating  $\{\text{Np}_6\text{O}_8\}$  hexanuclear clusters, *Chem. Commun.*, **2018**, 54, p. 6979-82.
- [21] A.M. Hastings *et al.*, Advancement of actinide metal-organic framework chemistry via synthesis of Pu-UiO-66, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142, p. 9363-71.
- [22] L. Bonato *et al.*, Deciphering the crystal structure of a scarce 1D polymeric thorium peroxy sulfate, *Chem. Eur. J.*, **2019**, 25, p. 9580-85.

**Christelle TAMAIN\* et Thomas DUMAS,**

Chercheurs au CEA, DES, ISEC, DMRC, Univ. de Montpellier, Marcoule, France.

**Christophe VOLKRINGER,**

Membre Junior de l'Institut Universitaire de France, professeur à Centrale Lille Institut, Unité de Catalyse et Chimie du Solide – UMR 8181.

**Thierry LOISEAU\*,**

Chargé de mission à l'Institut de chimie du CNRS, directeur de recherche au CNRS, Unité de Catalyse et Chimie du Solide – UMR 8181, Université de Lille.

\* [christelle.tamain@cea.fr](mailto:christelle.tamain@cea.fr) ; [thierry.loiseau@univ-lille.fr](mailto:thierry.loiseau@univ-lille.fr)