

Chimie de coordination des actinides

Vers les frontières du tableau périodique

Christophe Den Auwer, Philippe Moisy et Éric Simoni

Résumé Les éléments actinides forment une famille chimique distincte dans le bas du tableau périodique. Leur numéro atomique élevé ainsi que leur radioactivité sont deux des caractéristiques majeures de ces quatorze éléments. La chimie des actinides, dont l'essor au XX^e siècle est en lien direct avec les événements qui ont parsemé l'histoire contemporaine, joue un rôle considérable aujourd'hui. L'énergie en est l'enjeu majeur, et la maîtrise des cycles énergétiques le principal défi. Dans cette introduction à la chimie des actinides, qui se veut essentiellement pédagogique, les auteurs comparent leurs propriétés physico-chimiques à celles de deux autres grandes familles des éléments du tableau périodique : les lanthanides et les métaux de transition. Cette présentation, centrée sur la chimie moléculaire et la chimie des solutions aqueuses, est un condensé de notes de cours qui soulignent la richesse de la chimie des actinides, une chimie relativement ouverte aux avancées de la science moderne, car vieille d'un siècle seulement.

Mots-clés Radiochimie, actinides, sciences nucléaires.

Abstract **Actinide coordination chemistry: towards the limits of the periodic table** Actinide elements represent a distinct chemical family at the bottom of the periodic table. Among the major characteristics of this 14 element family is their high atomic numbers and their radioactivity. Actinide chemistry finds its roots in the history of the XXth century and plays a very important role in our contemporary world. Energetic as well as technical challenges are facing the development of nuclear energy. In this pedagogical introduction to actinide chemistry, the authors draw a comparison between the actinides family and the chemistry of two other families, lanthanides and transition metals. This article focuses on molecular and aqueous chemistry. It has been based on class notes aiming to present an overview of the chemical diversity of actinides, and its future challenges for modern science.

Keywords Radiochemistry, actinides, nuclear science.

Une découverte du XX^e siècle

Il est bien souvent admis que le mythe fondateur de la chimie des « éléments rayonnants » (nous précisons ce terme au cours de l'article) se situe en ce mois de février 1896 au cours duquel Henri Becquerel, physicien membre de l'Académie des sciences, rapporte ses résultats concernant les mystérieux rayonnements de sels d'uranium. Depuis cette date, et en fait depuis la découverte des rayons X par Wilhelm Conrad Röntgen l'année précédente, jusqu'à la décennie d'après-guerre (pour schématiser), la chimie des éléments rayonnants – encore appelés radioéléments – a connu un essor considérable, concomitant avec les énormes progrès de la physique atomique et quantique [1]. C'est certainement dès 1898, avec les travaux de Pierre et Marie Curie – dont l'aura publique dépasse largement le cadre purement scientifique –, que la chimie des radioéléments, la radiochimie, prend son essor et devient une discipline à part entière. Il s'agit donc véritablement d'une science du XX^e siècle qui bénéficiera d'une formidable émulation internationale remarquablement concentrée dans le temps et aux enjeux dramatiquement stratégiques à la veille de la Seconde Guerre mondiale. Au cœur de ces études, liées à la stratégie militaire jusqu'à un passé récent, mais également et surtout liées à la production d'énergie pour le présent et le futur, la chimie des éléments actinides* (les actinides pour simplifier) revêt un caractère particulier et peut être considérée comme le principal domaine de recherche de la radiochimie. L'objectif de cet

article est de dresser un portrait succinct mais pédagogique de la chimie de ces éléments.

Alors qu'il serait outrageusement ambitieux de broser ici un historique complet de cette aventure de l'atome, certaines étapes clés méritent cependant d'être soulignées à des fins pédagogiques et dans le but de montrer comment les découvertes d'un groupe relativement limité de chercheurs ont pu être à l'origine d'un développement technologique et stratégique majeur. Les ouvrages cités en

Glossaire

Les termes suivis d'un astérisque* dans le texte sont définis ci-dessous.

Actinides : famille de 14 éléments du tableau périodique correspondant au remplissage des électrons 5f.

Champ cristallin : interaction électrostatique entre les électrons de valence et la charge électrique portée par les ligands.

EXAFS (« extended X-ray absorption fine structure ») : technique d'analyse de spectrométrie d'absorption des rayons X qui utilise principalement le rayon synchrotron.

Isotopes : noyaux de même numéro atomique mais dont le nombre de neutrons diffère.

Polyèdre de coordination : forme géométrique définie par l'ensemble des atomes donneurs des ligands présents en première sphère autour du cation métallique.

Radiolyse : dissociation des molécules d'eau sous l'action de rayonnement ionisant.

Raman : spectroscopie vibrationnelle en régime Raman.

référence dans ce paragraphe forment une bibliographie historique et scientifique complète sur cette période de l'histoire des sciences.

Bien que cette année 1896 soit, comme nous l'avons évoqué, considérée comme une date référence dans l'histoire de la radiochimie, précisons que l'élément uranium avait été découvert dès 1789, à l'Université de Berlin par Klaproth. C'est l'extraordinaire découverte des rayons de Röntgen en 1895 qui mobilisa l'attention du monde de la physique des phénomènes de phosphorescence et aboutit l'année d'après à l'identification de la radioactivité par Henri Becquerel. Dès le début 1898, la doctorante Marie Curie (Marie Sklodowska) s'atèle à la mesure de ces rayonnements ionisants avec Pierre Curie dans les laboratoires de l'École Municipale de Physique et de Chimie Industrielles (voir parmi les dernières parutions le livre de J.-P. Poirier sur la période 1896 à nos jours [2]). Le couple met très vite en évidence une substance contenue dans les minerais de pechblende et de chalcocite dont l'activité est bien supérieure à celle de l'uranium lui-même. L'annonce à l'Académie des sciences de la découverte du radium en décembre 1898, puis du polonium en janvier 1899, marque probablement la naissance de la radiochimie moderne.

L'enchaînement des découvertes qui vont suivre – l'identification des rayonnements α et β par E. Rutherford (ce qui lui permettra plus tard de modéliser la structure de l'atome, donnant naissance à la représentation proposée par N. Bohr), la découverte de la transmutation spontanée par E. Rutherford et F. Soddy (qui montrera ensuite l'existence des isotopes), l'identification du neutron par Chadwick, la découverte d'isotopes* radioactifs artificiels et de la transmutation par I. et F. Joliot-Curie, jusqu'à la découverte de la fission en 1938 – marque les étapes d'une aventure unique de ce siècle. La tournure des événements internationaux dès la période 1936-39 va alors décider des nouvelles orientations de la radiochimie et de la physique atomique. La « course à la bombe » va en effet s'avérer comme un événement stratégique majeur de la guerre. Deux dates clés sont sans doute à retenir dans cette course à la puissance atomique : dès 1939, la découverte simultanée par plusieurs équipes dont E. Fermi à New York et F. Joliot et I. Joliot-Curie à Paris, de la possibilité d'une réaction de fission en chaîne (un brevet au nom du CNRS sera déposé par F. Joliot en 1939) ; en février 1941, la découverte du plutonium par G.T. Seaborg à Berkeley, qui fait suite à la découverte par McMillan en 1940 dans le même laboratoire du premier élément artificiel, le neptunium. Sur le front stratégique de l'effort de guerre, la création du « MAUD Committee » en Angleterre en 1940, puis du « Manhattan Project » aux États-Unis en 1944 (dont le fer de lance sera la création du Los Alamos National Laboratory au Nouveau Mexique) témoignent de l'enjeu considérable de la course à l'atome pour les puissances en jeu. Exemple de cette relation à l'histoire, les batailles successives de l'eau lourde, avec pour finalité la destruction de l'usine de production Norsk Hydro de Norvège.

À la création du CEA dès 1945 par le général de Gaulle, fait suite la construction au fort de Châtillon de la première pile atomique française, ZOE (Z : zéro, O : oxyde d'uranium, E : eau lourde), qui divergera le 15 décembre 1948.

Un demi-siècle s'est écoulé depuis la découverte de la radioactivité pour faire entrer la radiochimie et la physique nucléaire dans l'ère de la production d'énergie. Les choix politiques et stratégiques ont ensuite décidé des grands axes de développement pour un nucléaire civil.

Une position intermédiaire entre la chimie des métaux de transition et la chimie des lanthanides

Tous les isotopes d'éléments de numéro atomique supérieur à 83 (bismuth) sont instables naturellement : ce sont des radioisotopes. Cette liste inclut donc tous les isotopes de la famille des éléments actinides. Parmi ces derniers, seuls le thorium, le protactinium et l'uranium sont dits « naturels », dans le sens où certains de leurs isotopes ont une durée de vie supérieure à l'âge de la Terre. Beaucoup d'autres isotopes de la classification périodique sont également radioactifs et trouvent une application en radiothérapie, marquage, datation, etc. Enfin, il est important de noter que la radioactivité de ces éléments (alpha, bêta et gamma) est susceptible de modifier considérablement les propriétés chimiques des actinides en solution, suite aux phénomènes de radiolyse*. Il est ainsi nécessaire de prendre systématiquement en compte l'existence des espèces susceptibles de se former, et de s'accumuler, suite à la radiolyse du milieu.

Structure électronique

De configuration électronique générale $[Rn]5f^n6d^m7s^2$, les actinides commencent avec le thorium ($Z = 90$) et finissent avec le lawrencium ($Z = 103$) (figure 1). Ils apparaissent dans le tableau périodique alors que les orbitales 4f et 5d sont totalement remplies et sont ainsi considérés comme constituant une famille d'éléments de transition interne correspondant au remplissage de la sous-couche 5f (pour les atomes dans leurs états fondamentaux). Depuis leur découverte, ces éléments ont été considérés comme une famille analogue aux quatorze lanthanides (de configuration électronique $[Xe]4f^n5d^m6s^2$) et leurs propriétés physico-chimiques ont souvent été comparées. Cependant, du point de vue de leur comportement chimique, si la famille des lanthanides est relativement homogène, il n'en est pas de même pour celle des actinides. En effet, il est maintenant admis que les premiers éléments de la série jusqu'à l'américium présentent des propriétés identiques à celles de l'uranium et complètement différentes de celles des premiers lanthanides. En revanche, la deuxième partie, du curium au lawrencium, a des propriétés voisines de celles des lanthanides.

La comparaison du comportement physico-chimique des actinides avec celui des lanthanides peut se justifier par l'analogie de leur structure électronique. En effet, chacune des séries est constituée d'éléments correspondant au remplissage d'une sous-couche nf. Ces orbitales (4f pour les

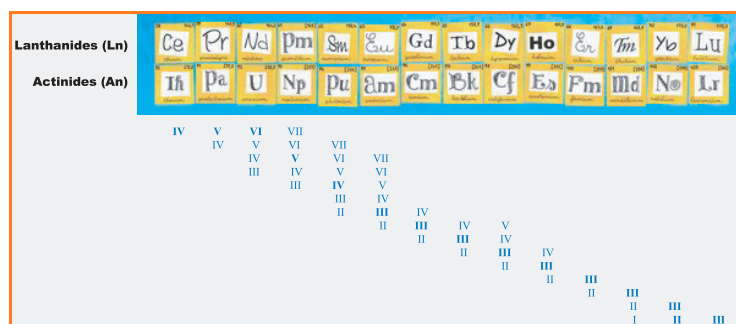


Figure 1 - Degrés d'oxydation formels des ions actinides. Le degré le plus stable est représenté en gras.

lanthanides, 5f pour les actinides) présentent une faible extension radiale et sont ainsi protégées des interactions avec les ligands par les couches saturées $5s^2$ et $5p^6$ pour les lanthanides et $6s^2$ et $6p^6$ pour les actinides. Par conséquent, ces électrons nf n'interagissent que faiblement avec les électrons des ligands voisins et leurs propriétés électroniques sont très peu affectées par l'environnement. Cependant, il existe une différence importante entre les deux séries : les orbitales 4f sont beaucoup plus localisées que les orbitales 5f, pouvant ainsi être considérées comme des orbitales de cœur. Cette faible extension des électrons 4f explique parfaitement que le degré d'oxydation des lanthanides est principalement +III. *A contrario*, les électrons 5f, moins localisés, participent un peu plus à la liaison chimique et les interactions entre les électrons 5f et les ligands sont plus importantes que dans le cas des lanthanides. Plus précisément, cette relative délocalisation est significative pour les éléments de la première moitié des actinides, du protactinium à l'américium. En effet pour ces derniers, les énergies des orbitales 5f, 6d, 7s et 7p sont suffisamment proches pour s'hybrider, rendant possible un recouvrement spatial entre celles-ci et les orbitales de valence des ligands. Il est ainsi souvent difficile de distinguer le caractère ionique ou covalent de ce type de liaison. Cela a pour principale conséquence une multiplicité des degrés d'oxydation (de +II à +VII) et donc des propriétés d'oxydoréduction complexes et variées, qui apparente nettement plus ces éléments aux métaux de transition qu'aux lanthanides (figure 1).

De plus, dans la série, l'augmentation du numéro atomique Z induit une attraction coulombienne qui stabilise les orbitales 5f. Celle-ci est responsable de la diminution relativement régulière de la taille des ions actinides le long de la série, avec l'augmentation de Z (contraction actinidique). Les électrons 5f étant de plus en plus localisés, ils interagissent moins avec l'environnement et le comportement chimique des éléments au-delà de l'américium devient plus proche de celui des lanthanides.

Un point important est à souligner, concernant les effets relativistes (effet correctif à une description classique du cortège électronique), conséquence de la valeur importante du numéro atomique de ces actinides ($Z > 90$). Les corrections relativistes sur la structure électronique de ces éléments (autre que le couplage spin-orbite) sont issues des effets directs (dus à la « variation de masse » des électrons, s'accompagnant d'une stabilisation énergétique) et des effets indirects, dont on doit tenir compte pour les électrons de valence 5f, même si leur vitesse moyenne n'est pas proche de celle de la lumière. La conséquence la plus notable, pour un noyau de charge élevée, est la contraction de la distribution de charge (le « rayon de l'orbitale » diminue lorsque la « masse » de l'électron augmente avec sa vitesse), d'autant plus significative pour les couches à faible moment angulaire. Les orbitales de cœur, qui présentent une amplitude importante près du noyau, se contractent et voient leur énergie se stabiliser. En revanche, les orbitales d ou f, plus diffuses, ne s'approchent pas autant du noyau et sont donc peu sensibles à cet effet direct. Cependant, comme les électrons de cœur écrantent la charge nucléaire, le potentiel résultant, agissant sur les électrons de valence 5f, est moins attractif. Ces effets – dits indirects – s'opposant aux effets directs, il est souvent difficile de prédire les conséquences de la prise en compte des corrections relativistes. Toutefois, pour les couches de haut moment angulaire, comme la sous-couche 5f, la contribution des effets indirects, dus à

la redistribution de charge, semble la plus importante. L'extension radiale de ces orbitales sera donc légèrement plus grande, compte tenu de ces corrections relativistes. Les énergies de liaison associées seront, dans ce cas, plus élevées.

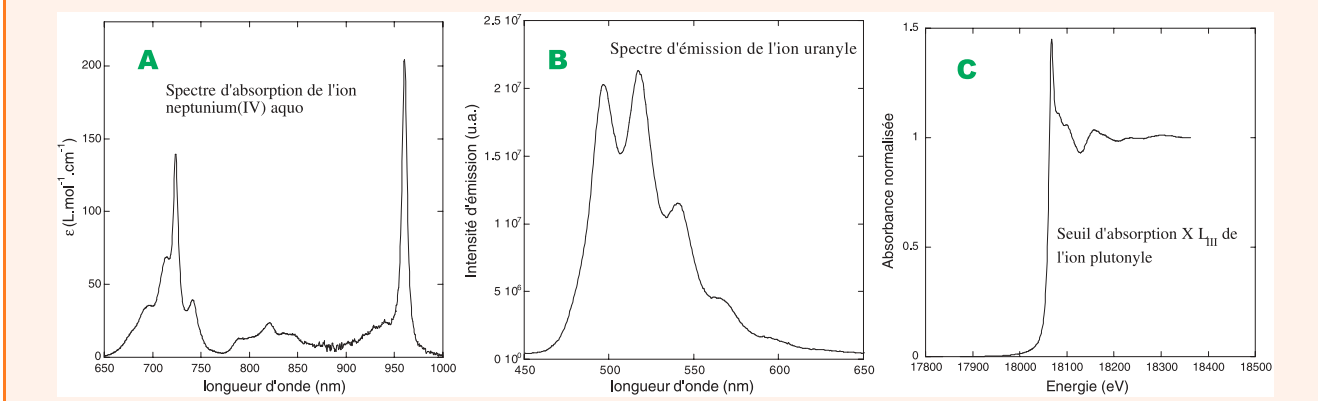
Spectroscopie et électrons f

De nombreuses mesures spectroscopiques permettant de sonder ces électrons, plus ou moins engagés dans des liaisons, ont mis en évidence les caractéristiques électroniques décrites ci-dessus. Un exemple significatif est donné ici.

La spectroscopie optique, UV-vis-IR (de 200 à 1 000 nm), a été l'une des méthodes la plus employée pour sonder les électrons 5f des actinides en phase condensée et apporter ainsi les données indispensables à la compréhension de leur comportement. La plupart des études systématiques dans ce domaine ont été réalisées sur les ions actinides (et lanthanides isoélectroniques pour fournir des éléments de comparaison) incorporés dans des structures cristallines iono-covalentes, dans lesquelles l'environnement de l'ion est parfaitement défini. Les propriétés spectrales (spectres d'absorption et d'émission) ont pu être interprétées à l'aide du modèle phénoménologique du champ cristallin* appliqué aux niveaux de l'ion libre. Dans ce cadre, les spectres optiques recueillis sont issus des transitions entre états électroniques résultant d'une configuration f^n dans un champ de ligands de symétrie connue. De façon simplifiée, un ensemble de quelques paramètres est nécessaire pour bien décrire toutes les interactions mises en jeu dans un tel système et calculer ainsi les énergies de chaque niveau électronique. Ces interactions sont principalement le couplage spin-orbite, la répulsion inter-électronique et le champ de ligand. L'ajustement de l'énergie, calculée pour chaque niveau, avec les « niveaux expérimentaux » issus de l'analyse des spectres optiques, permet de déterminer la valeur de ces paramètres phénoménologiques. Ce type d'investigation a été mené du protactinium au curium (trivalents et/ou tétravalents) et sur les lanthanides trivalents. Les résultats principaux sont : i) la constante de couplage spin-orbite est environ deux fois plus importante pour les actinides que pour les lanthanides – ceci est parfaitement en accord avec la différence de numéro atomique entre ces deux familles ; ii) les valeurs des paramètres rendant compte de la répulsion inter-électronique sont plus faibles pour les éléments 5f que pour les 4f. Les électrons 5f sont donc plus « éloignés » les uns des autres que ne le sont les électrons 4f. Cette comparaison met clairement en évidence que les orbitales 5f sont, au moins pour ce type de composés iono-covalents, plus diffuses que les orbitales 4f ; iii) les valeurs des paramètres, associés à l'interaction entre l'ion f et les ligands, sont plus importantes pour l'ion 5f que pour l'ion 4f. Ici encore, il est mis en évidence une extension radiale plus importante pour les éléments 5f que pour les 4f. Les électrons 5f sont plus « proches » des ligands et interagissent donc plus avec les électrons de valence des ions environnants, contrairement aux électrons 4f qui sont relativement confinés autour du noyau et ne « voient » pratiquement pas ces ligands [3-4]. Un dernier point important, conséquence de cette différence d'extension radiale, est à souligner. Dans le cas des éléments 5f, il peut se produire un fort couplage entre les orbitales 5f diffuses et les modes de vibration du milieu environnant. Ceci donne lieu à la présence de nombreuses raies vibroniques, qui

La spectroscopie : un outil indispensable

Pour sonder les différents niveaux orbitaux des actinides, la spectroscopie est une technique indispensable. L'énergie des photons « sonde » détermine les niveaux des transitions explorées, conduisant à des informations soit de type structural (sphère de coordination, symétrie), soit d'ordre électronique (degré d'oxydation, covalence, etc.). La spectrophotométrie UV-proche IR (domaine énergétique de 1 à 15 eV) est par exemple connue pour caractériser la formation de complexes d'actinide en milieu aqueux grâce aux transitions 5f-5f et 5f-6d. La *figure A* montre en exemple le spectre d'absorption du neptunium(IV) en milieu acide chlorhydrique. De plus, certains actinides peuvent émettre de la lumière sous l'action d'un faisceau laser pulsé. Cette méthode est tout à fait sélective et relativement sensible. L'analyse de ce signal de fluorescence (énergie, déclin en fonction du temps) permet de déterminer le nombre d'espèces différentes et leur forme chimique (première sphère de coordination autour de l'ion actinide). Par exemple, l'ion transdioxo uranyle (UO_2^{2+}), excité à 255 nm, présente un spectre de fluorescence caractéristique (*figure B*), relativement intense, de 450 à 650 nm correspondant à la désexcitation de la configuration $\alpha_1^1 \delta_u^1$ vers la configuration fondamentale α_1^2 (cf. *figure 3*). À plus haute énergie, dans le domaine des rayons X dits « durs » (vers 17 000-18 000 eV), la spectroscopie d'absorption des rayons X, et en particulier le domaine en énergie de l'EXAFS*, au seuil L_{III} des actinides, permet de décrire la sphère de coordination du cation métallique. À ces informations viennent s'ajouter celles du XANES (« X-ray absorption near edge structure ») qui permet de sonder les états de valence du cation métallique en partant d'orbitales de cœur. Ainsi le spectre d'absorption X de l'ion plutonyle dans le tributylphosphate présenté sur la *figure C* est une signature de la structure transdioxo du plutonium au degré d'oxydation VI. Un modèle structural et électronique peut être obtenu en combinant l'ensemble de ces techniques à différentes énergies. De nos jours, il est essentiel de coupler ces données expérimentales aux calculs de la chimie théorique qui permettent d'affiner les modèles.



rendent parfois difficile l'interprétation des données des spectres optiques.

Quelques propriétés d'oxydoréduction

Nous l'avons vu, l'ensemble des propriétés électroniques des couches 5f et 6d confère aux actinides des propriétés chimiques particulièrement riches. En témoigne par exemple les variations des potentiels d'ionisation des couches de valence en fonction du numéro atomique [5]. Ainsi et très schématiquement, la série peut être divisée en deux parties, comme le montre la *figure 1*. Dans la première, de l'uranium au plutonium, les degrés d'oxydation stabilisés en solution aqueuse vont de +III à +VI (au degré d'oxydation +V, l'uranium aquo n'a jamais été observé). Le thorium, en début de série, n'est stable qu'au degré +IV. Dans la deuxième partie, de l'américium (ou plus significativement du curium) au lawrencium, c'est le degré +III qui gouverne majoritairement la chimie de ces éléments.

Afin d'illustrer cette variété, le cas du plutonium est particulièrement notable car susceptible d'exister sous cinq degrés d'oxydation en solution aqueuse. Comme l'indique la valeur très négative du potentiel standard d'oxydoréduction du couple Pu(III)/Pu(0) , le plutonium sous sa forme métallique est extrêmement « avide » d'oxygène, ce qui rend ce métal pyrophorique et complexe à transformer et manipuler. Les quatre principaux degrés d'oxydation (de +III à +VI) sont multihydratés en milieu acide non complexant, avec des polyhydrates radicalement différents pour les degrés +III et +IV d'une part (souvent prismatique), +V et +VI d'autre part (toujours bipyramidal), avec la formation d'espèces transdioxo cationiques de géométrie bipyramidale PuO_2^+ et

PuO_2^{2+} . La forme chimique admise actuellement au degré d'oxydation +VII est AnO_3^+ en milieu acide et AnO_4^- en milieu fortement basique. Les valeurs des potentiels des couples oxydoréducteurs +III à +VI sont très proches et situées vers 1,0 V/ENH. La proximité de la valeur de potentiel des trois couples oxydoréducteurs Pu(VI)/Pu(V) , Pu(V)/Pu(IV) et Pu(IV)/Pu(III) confère à cet élément la propriété exceptionnelle d'exister en solution acide sous les quatre degrés d'oxydation simultanément, d'où résulte une très grande complexité de comportement d'oxydoréduction. De l'intervention des protons pour les couples Pu(V)/Pu(IV) et Pu(VI)/Pu(IV) résulte l'instabilité et la dismutation des espèces +IV et +V suivant l'acidité du milieu. C'est d'ailleurs en partie à cause de cette contrainte de dismutation de Pu(IV) que la majorité des opérations sont réalisées en milieu acide, avec une concentration en proton supérieure à une mole par litre, lors du retraitement du combustible nucléaire. Il est également primordial de prendre en compte la cinétique de ces processus d'oxydoréduction. En effet, la rupture ou la formation des liaisons transdioxo sont cinétiquement lentes par rapport à la cinétique de transfert de charge. Ainsi et de façon très schématique, il est possible de classer les couples oxydoréducteurs en deux familles : les couples d'oxydoréduction dits rapides et ceux dits lents. Les premiers concernent les couples Pu(IV)/Pu(III) et Pu(VI)/Pu(V) pour lesquels seul un transfert de charge est réalisé. Les seconds concernent les couples Pu(IV)/Pu(V) et Pu(IV)/Pu(III) pour lesquels une réaction chimique (formation ou rupture des liaisons transdioxo) cinétiquement lente est couplée au transfert de charge. Si cette notion de cinétique reste qualitative, il est essentiel de la considérer car c'est ce contrôle cinétique des réactions qui permet le déroulement

ou non des différentes réactions d'oxydoréduction rencontrées avec le plutonium, et les actinides en général.

Dans le cas de l'uranium, les degrés d'oxydation stables ou métastables en milieu acide non complexant sont +IV (U^{4+}), +V (UO_2^+) et +VI (UO_2^{2+}). Comme dans le cas du plutonium, l'instabilité du degré d'oxydation +V de l'uranium, en fonction de l'acidité, conduit à l'accumulation de U(IV) et U(VI) suite à sa dismutation. Il est important de noter que le potentiel standard d'oxydoréduction du couple U(VI)/U(IV) est nettement inférieur à celui du couple Pu(IV)/Pu(III), et par conséquent, l'uranium au degré d'oxydation +IV est capable de réduire le plutonium jusqu'au degré d'oxydation +III. C'est d'ailleurs la réaction principale permettant de séparer le plutonium de l'uranium lors de l'étape de dés-extraction réductrice dans le procédé PUREX [6].

L'analyse des données thermodynamiques indique que contrairement au plutonium et à l'uranium, le neptunium au degré d'oxydation +V est le plus stable en milieu acide. En revanche, comme dans le cas de l'uranium, le degré d'oxydation +III est métastable. Cette métastabilité est liée pour l'essentiel à l'oxydation par les traces d'oxygène, compte tenu de la faible valeur de potentiel standard d'oxydoréduction du couple Np(IV)/Np(III), et la stabilisation de Np(IV) en solution aqueuse par la présence de ligand. Le potentiel standard d'oxydoréduction du couple Np(VI)/Np(VI), en milieu acide non complexant, a été évalué à près de 2,04 V/ENH, c'est-à-dire environ 200 mV plus faible que celui du plutonium, d'où une stabilité accrue.

Enfin, le cas de l'américium est particulier dans la mesure où le potentiel standard d'oxydoréduction du couple Am(IV)/Am(III) est très élevé (de l'ordre de 2,34 V/ENH), ce qui le rend très instable au degré d'oxydation +IV. Cette instabilité conduit à la formation de Am(III) et Am(V) par dismutation. L'américium au degré d'oxydation +V étant également instable, il se dismute pour former Am(VI) et Am(IV). Dans le cas particulier de l'américium, et aussi de ^{238}Pu , il faut préciser que l'auto absorption des radiations alpha, suite à la décroissance radioactive, conduit à l'instabilité des hauts degrés d'oxydation (+VI et +V).

Une chimie de coordination étonnamment riche

L'une des propriétés les plus remarquables des actinides du début de série est probablement leur propension à former des oxocations de forme linéaire (on parle alors de cations transdioxo). Seuls l'osmium de la série des métaux « 5d » et le ruthénium de la série des métaux « 4d » (lorsqu'il est stabilisé par certains ligands comme des porphyrines) présentent également cette propriété. On parlera alors d'ions actinyles, le suffixe *yle* signifiant la présence d'une forme AnO_2^{n+} (An : actinide). Pour comparaison, le vanadium au degré d'oxydation +IV forme un cation monooxo VO^{2+} , et au degré d'oxydation +V, un cation dioxo mais coudé, VO_2^+ . Seuls les éléments uranium à américium peuvent former des cations actinyles ; l'élément protactinium semble ne pouvoir former qu'une espèce monooxo dans certaines conditions, cette propriété étant toujours sujet à débat [7]. Les deux espèces les plus connues de cette série *actinyle* sont l'uranyle UO_2^{2+} avec l'uranium au degré d'oxydation +VI et le neptunyle NpO_2^+ avec le neptunium au degré d'oxydation +V. Ce sont également les formes les plus stables en milieu aqueux de ces deux éléments. La covalence de cette liaison actinyle est à l'origine d'une forte anisotropie axiale et il en résulte une chimie de coordination dite du plan équatorial

dans lequel des ligands vont pouvoir venir compléter la sphère de coordination de l'oxocation. On parlera de polyèdres de coordination* de type bipyramidal avec des coordinences du type 5+2 ou 6+2 (2 représentant les deux oxygènes *yles*).

Aux degrés d'oxydation +III et +IV (+IV étant le degré le plus stable en milieu aqueux de l'ion plutonium, comme le montre la *figure 1*), on rencontre des polyèdres de coordination plus isotropes en première approximation, avec des coordinences bien souvent supérieures à 8.

Dans les trois paragraphes suivants, nous allons tenter de dresser un panorama très large des principales géométries rencontrées en chimie de coordination des actinides. Cette description n'est en rien exhaustive et les exemples choisis ont pour but d'illustrer les différents polyèdres qui peuvent être rencontrés. Pour une lecture plus complète sur la chimie de coordination des actinides, citons par exemple la revue de Bagnall [8], ainsi que la série nouvellement rééditée de *Chemistry of the Actinide Elements* [9] pour un état des lieux exhaustif de la physico-chimie des actinides.

Une très forte tendance à l'hydrolyse

Parmi les complexes des actinides qu'il est nécessaire de considérer lors des opérations de retraitement des combustibles nucléaires, les complexes hydroxo (formés lors des réactions d'hydrolyse) ont une place particulière. Ils peuvent en effet donner lieu à la formation d'un réseau macromoléculaire colloïdal, quasiment inerte à toute réaction chimique, qui est de plus susceptible de sédimenter. Compte tenu de ces contraintes, la totalité des opérations chimiques mettant en œuvre du plutonium sont réalisées à l'aide de solutions dont l'acidité est suffisamment importante pour éviter l'hydrolyse de l'élément.

Il est admis que la tendance à l'hydrolyse suit la variation du potentiel ionique, c'est-à-dire que l'intensité de l'interaction augmente, d'une part avec la charge localisée sur le centre métallique (+4 (An^{4+}), +3,3 (AnO_2^{2+}), +3 (An^{3+}) et +2,3 (AnO_2^+)) [10] pour un élément donné d'autre part avec le numéro atomique pour les ions au degré d'oxydation +III ou +IV. Il est important de noter également que le mécanisme d'hydrolyse fait intervenir dans une première étape le transfert d'un proton appartenant à une molécule d'eau coordonnée en première sphère vers une molécule d'eau située en seconde sphère de coordination. Dans une seconde étape, ce proton sera expulsé de la seconde sphère de coordination vers le milieu réactionnel. Enfin, il a été observé que l'hydrolyse des cations les moins hydrolysables (An^{3+} et AnO_2^+) conduit à la formation d'espèces monomères, alors que l'hydrolyse des cations les plus acides (An^{4+} et AnO_2^{2+}) donne lieu à des phénomènes polymères.

Structure, propriétés et chimie de coordination des ions actinyles aux degrés d'oxydation +V et +VI

Il faut relier cette propension à former des ions transdioxo aux propriétés électroniques des électrons 5f. En effet, la liaison *yle* est extrêmement covalente (elle est d'ailleurs généralement très courte, entre 1,7 et 1,9 Å). Elle se compose de quatre orbitales moléculaires liantes occupées ($\pi_g, \pi_u, \sigma_g, \sigma_u$), formant ainsi une liaison mettant en jeu les orbitales 2p de l'oxygène et 5f de l'actinide pour les deux liaisons σ , les orbitales 2p de l'oxygène et 6d de l'actinide

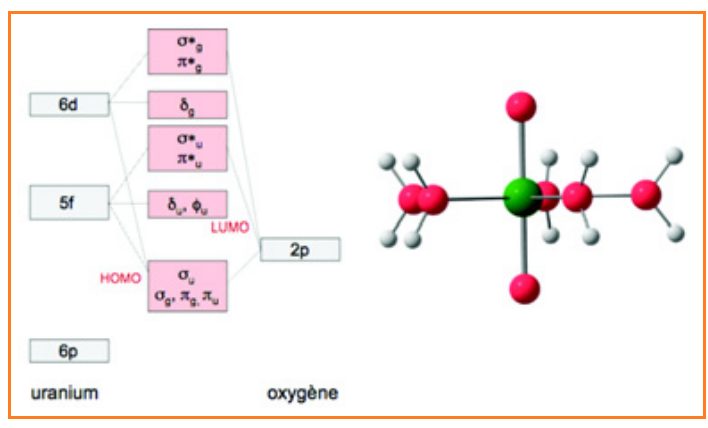


Figure 2 : À droite : schéma du diagramme d'orbitales moléculaires de l'uranyle (pas de mise en échelle en énergie) ; À gauche : géométrie d'un ion actinyle, ici l'ion uranyle aquo (d'après un calcul de chimie quantique, D. Guillaumont, communication privée).

pour les deux liaisons π , et deux orbitales non liantes δ_u et ϕ_u composées des orbitales 5f de l'actinide [11] (figure 2). Cette participation des orbitales 5f à une liaison chimique est remarquable si on considère l'absence d'un tel phénomène pour les homologues lanthanides (cf. le § « Une position intermédiaire... »). La stabilité de cette liaison actinyle décroît lorsque le numéro atomique augmente de l'uranium à l'américium, car d'une part le nombre d'électrons de l'actinide augmente, ce qui a pour effet de remplir les orbitales antiliantes et ainsi de déstabiliser la liaison, et d'autre part, les orbitales 5f sont stabilisées par l'effet électro-attracteur du noyau, ce qui a tendance à diminuer leur recouvrement avec les orbitales 2p de l'oxygène.

Les composés les plus étudiés sont sans nul doute les complexes de l'uranyle, étant donnée la grande stabilité de cette forme de l'uranium et la faible activité radiologique de l'uranium naturel. En chimie organométallique également, les composés de l'uranium ont fait l'objet de très nombreuses études que nous ne détaillerons pas ici [12]. Il est généralement admis qu'en milieu acide non complexant, l'ion uranyle aquo est formé de deux liaisons y/e autour de 1,76-1,78 Å et de cinq (entre cinq et six selon les auteurs) molécules d'eau dans le plan équatorial vers 2,42-2,45 Å. Ces données structurales ont été dérivées de mesures de diffusion des rayons X, de spectroscopie Raman* (en diffusion Raman, la bande de vibration symétrique de la liaison y/e se situe autour de 800 cm^{-1} et cette valeur dépend des ligands équatoriaux), de mesures EXAFS* ou encore de calculs de chimie quantique [13]. Pour comparaison, l'ion neptunyle aquo possède une liaison y/e d'environ 1,80-1,85 Å ; cette elongation de la liaison axiale est bien en accord avec le passage d'un degré d'oxydation +VI pour l'uranium à +V pour le neptunium. Les molécules d'eau (cinq-six) se situent vers 2,42-2,45 Å dans le plan équatorial. Comparons avec le plutonium au degré d'oxydation +V : 1,81 et 2,47 Å (il semble qu'il y ait diminution du nombre de molécules d'eau dans le plan équatorial de cinq à quatre) ; et au degré d'oxydation +VI : 1,74 et 2,40 Å [14]. Ces valeurs ont été obtenues par mesures EXAFS et montrent bien, dans leur gamme d'incertitude (généralement 0,02 Å), la similarité des sphères de coordination des espèces aquo de l'uranium au plutonium pour les degrés d'oxydation +V et +VI.

En milieu complexant, ce sont très probablement les carbonates d'uranyle qui ont fait l'objet des plus nombreuses études étant donnée leur importance en géochimie. Les

adduits mono- $\text{UO}_2(\text{CO}_3)$, bi- $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ ou tricarbonato $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ sont connus, la dernière espèce présentant une saturation par les carbonates bidentes du plan équatorial de l'ion uranyle : on est en présence d'une coordination 6+2, ou encore bipyramide hexagonale (une coordination très fréquente pour l'uranyle). Cette coordination 6+2 est également la géométrie du nitrate d'uranyle, composé commercial bien connu comme point d'entrée de la chimie aqueuse de l'U(VI) : $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [15]. Dans le cas des carbonates solides (présence de carbonates bidentes ou monodentes pontants), les espèces forment bien souvent une structure en feuillets dans laquelle les ions uranyles sont perpendiculaires aux plans des feuillets. C'est le cas de la rutherfordine (UO_2CO_3), l'une des formes les plus connues de carbonates d'uranyle [16] (figure 3). Les équivalents neptunyle et plutonyle sont également connus.

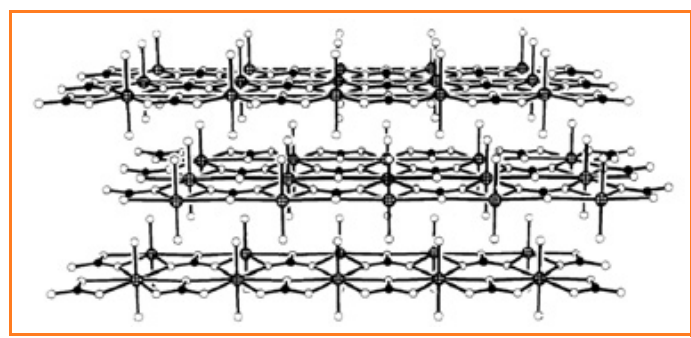


Figure 3 - Schéma de la structure de la rutherfordine, d'après [16].

Cette organisation architecturale en trois dimensions est également une caractéristique des « nanoclusters » de peroxyde (ou espèces mixtes peroxyde-hydroxyde) d'uranyle ou de neptunyle. L'assemblage des unités bipyramidales engendre ainsi des objets nanométriques qui peuvent atteindre plusieurs dizaines d'unités et former des sphères ou des tubules [17].

Mentionnons pour finir l'importance de quelques ligands pour leur rôle dans l'industrie électronucléaire actuelle : les nitrates et surtout les organophosphates. Les complexes mixtes nitrate/tributylphosphate ($\text{OP}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, ou TBP) jouent en effet un rôle clé dans le procédé de retraitement des combustibles nucléaires tel que mis en œuvre à l'usine de la Hague : le procédé PUREX. Dans ce procédé, après dissolution du combustible dans l'acide nitrique, le complexe $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_2$ est formé et extrait de façon concomitante avec l'analogue de Pu(IV), ce qui permet l'extraction sélective de l'uranium et du plutonium du reste du combustible (voir par exemple [18] pour un panorama des procédés du cycle de l'électronucléaire).

La chimie de coordination des degrés d'oxydation +III et +IV

La chimie de coordination des degrés d'oxydation +III et +IV fait apparaître des polyèdres de coordination généralement plus isotropes, pouvant bien souvent s'apparenter à des prismes capés, antiprismes ou encore dodécaèdres trigonaux. Les nombres de coordination sont généralement supérieurs à 7 et peuvent aller jusqu'à 12 pour les cations les plus gros comme le Th(IV). Bien que la structure de ces espèces soit relativement moins bien connue que celles des actinyles (l'uranium et le neptunium au degré d'oxydation +IV, les deux éléments les plus étudiés, sont moins stables en

milieu aqueux que sous leur forme y/e , l'U(III) est extrêmement instable), c'est essentiellement les éléments du début de la série qui ont fait l'objet d'études structurales. Le thorium est sans conteste le plus étudié de cette famille étant donnée sa stabilité au degré d'oxydation +IV d'une part et sa faible activité radiologique d'autre part.

Les ions aquo ont été largement étudiés, aux degrés d'oxydation +III et +IV, puis comparés à la série des lanthanides. S'il est difficile de connaître avec précision la structure de l'ion aquo (mesures de diffusion de neutrons, de rayons X et surtout d'EXAFS), il est souvent possible de cristalliser la forme aquo de l'ion à l'aide de gros contre-ions comme les triflates ($CF_3SO_3^-$) ou l'étylsulfate. C'est ce qui a été réalisé pour la série des ions lanthanide(III) [19]. Dans ce cas, la sphère de coordination du cation peut s'apparenter à un prisme trigonal tricapé (coordination de 9) dans laquelle les six distances prismatiques sont environ 0,1 Å plus courtes que les distances de ligands capés. De façon remarquable, trois équivalents actinide(III) ont également été synthétisés : Pu(III) [20], Am(III) et Cm(III) [21]. La figure 4 montre la structure obtenue par diffraction des rayons X pour le Pu(III). Dans les trois cas, de façon analogue aux lanthanides, la sphère de coordination s'apparente à un prisme trigonal tricapé. Au degré d'oxydation +IV, seules des mesures en solution sont disponibles [12].

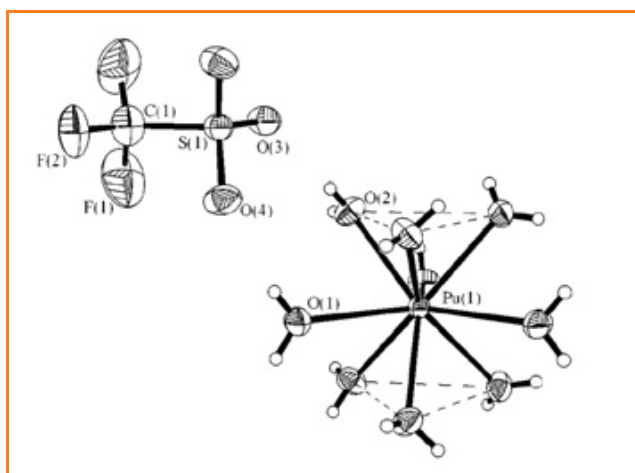


Figure 4 - Structure du complexe $[Pu(H_2O)_9][CF_3SO_3]_3$ (ellipsoïdes 40 %), d'après [20].

En milieux complexant comme les carbonates, la comparaison avec les hauts degrés d'oxydation est intéressante. Ainsi par exemple, les formes saturées en ligands carbonates bidentes de Pu(IV) et Th(IV) sont comparables. La coordination est de 10 et la sphère de coordination peut s'apparenter à un dodécaèdre trigonal déformé [22-23] ou, par analogie avec les complexes actinyles décrits ci-avant, à une bipyramide à base hexagonale (deux des carbonates jouant le rôle des ligands axiaux). Remarquablement, il existe une forme limite de coordination 12 pour le thorium, le plus gros des cations actinides. C'est la tulokite $Na_6BaTh(CO_3)_6 \cdot 6H_2O$, découverte dans les années 1990 dans le massif de Khibinski. Le polyèdre de coordination est un icosaèdre [24].

Pour finir cette illustration des différentes formes polyédriques propres aux actinides, prenons l'exemple des méthylmalonates ($HOOC-MeCH-COOH$) de Th(IV) et U(IV). Il y a quatre ligands méthylmalonate bidentes par cation actinide, d'où résulte une coordination de 8 avec une géométrie d'antiprisme cubique [25]. Les complexes de

malonate existent également mais une molécule d'eau vient compléter l'antiprisme par « capping » de l'une des faces. La coordination est alors de 9.

Une curiosité : les degrés d'oxydation +VII

Les formes de neptunium et de plutonium au degré d'oxydation +VII ont pu être identifiées en solution basique et dans le solide. Il s'agit dans tous les cas de formes pouvant être formellement décrites comme tétraoxo, formant des bipyramides tétraogonales. En solution basique, la structure de Np(VII) a été déterminée par mesures EXAFS [26]. Dans le solide, plusieurs structures obtenues par diffraction des rayons X ont été publiées et montrent (à un degré de distorsion variable avec la forme centrosymétrique bipyramidale) la présence de groupements $[An(OH)_2(O)_4]^{3-}$. Les quatre distances An-O sont typiquement comprises entre 1,85 et 1,90 Å et An-OH entre 2,30 et 2,40 Å [27]. À ce jour, seules ces quelques structures sont disponibles pour les actinides au degré d'oxydation +VII. Pour comparaison, le manganèse au degré d'oxydation +VII (le plus élevé pour les métaux de transition) forme l'espèce oxoanionique permanganate MnO_4^- bien connue (tout comme le pertechnétate et le perrhénate), de structure tétraédrique.

Conclusion

Nous avons souhaité montrer à quel point la chimie moléculaire des éléments actinides est un domaine scientifiquement riche et encore largement inexploré. Cet article se veut avant tout un outil pédagogique au service des jeunes chercheurs désirant s'investir dans ce domaine spécifique de la chimie de coordination. Il s'agissait également de présenter cet état de l'art comme un enjeu de la physico-chimie moderne, car décrire le comportement électronique de ces éléments dit lourds est à la base non seulement d'une meilleure compréhension des systèmes électroniques relativistes, mais également, en R & D, des procédés physico-chimiques associés aux futurs développements énergétiques.

Il apparaît ainsi que la famille des actinides possède des propriétés physico-chimiques lui conférant une diversité de formes chimiques particulièrement riche. En marge de cette présentation, précisons que la chimie du solide (métaux purs, alliages, composés céramique, verres, etc.) forment également des composés aux propriétés spécifiques (voir par exemple les nombreuses études sur le comportement des phases du plutonium métal). Cette diversité est la conséquence directe des propriétés des orbitales 5f et 6d, proportionnellement plus délocalisées que leurs homologues 4f.

La chimie des actinides, nous l'avons vu, est une science jeune d'un siècle et dont les perspectives de développement sont associées à la question énergétique des décennies à venir. Il convient donc d'accroître nos connaissances à caractère fondamental. Un défi qui doit mobiliser l'ensemble de la communauté des radiochimistes.

Références

- [1] Fernandez B., *De l'atome au noyau. Une Approche historique de la physique atomique et de la physique nucléaire*, Ed. Ellipses, Paris, 2006.
- [2] Poirier J.-P., *Marie Curie et les conquérants de l'atome, 1896-2006*, Ed. Pygmalion, Paris, 2006.
- [3] Carnall W.T., Crosswhite H., Crosswhite H.M., Energy level structure and transition probabilities of the trivalent lanthanides in LaF_3 , *Argonne National Laboratory Report*, ANL-89-39, 1977.
- [4] Carnall W.T., Crosswhite H.M., Optical spectra of actinide ions in compound and in solution, *Argonne National Laboratory Report*, ANL-84-90, 1985.

- [5] Seaborg G.T., *Radiochim. Acta*, **1993**, 61, p. 115.
 [6] Schulz W.W., Burger L.L., Navratil J.D., *Science and Technology of Tributylphosphate*, Vol. III, CRC Press, Boca Raton (FL), **1990**.
 [7] Le Naour C., Trubert D., Di Giandomenico M., Fillaux C., Den Auwer C., Moisy P., Hennig C., *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, p. 9542.
 [8] Bagnall K.W., *The Actinides, Comprehensive Coordination Chemistry*, G. Wilkinson (ed), vol. 7, **1987**, Pergamon Press, Oxford.
 [9] *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, L.R. Moss, N.M. Edelstein, J. Fuger (eds), Springer, Dordrecht, Pays-Bas, **2006**.
 [10] Runde W., Plutonium, a historical review, S.H. Hecker (ed), *Los Alamos Science*, **2000**, 26, p. 392.
 [11] a) Denning R., *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111, p. 34125; b) Kaltsoyannis N., *Chem. Soc. Rev.*, **2003**, 32, p. 9.
 [12] Ephritikhine M., *Dalton Trans.*, **2006**, p. 2501.
 [13] a) Antonio M.R., Soderholm L., Williams C.W., Blaudeau J.-P., Bursten B.E., *Radiochim. Acta*, **2001**, 89, p. 17; b) Den Auwer C., Simoni E., Conradson S.D., Madic C., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, p. 3843.
 [14] Conradson S.D., *Appl. Spectroscopy*, **1998**, 52, p. 252A.
 [15] Taylor J.C., Mueller M.H., *Acta Cryst.*, **1965**, 19, p. 536.
 [16] D'après la revue sur les carbonates d'actinide par Clark D.L., Hobart D.E., Neu M.P., *Chem. Rev.*, **1995**, 95, p. 25.
 [17] Burns P.C., Kubatko K.A., Sigmon G., Fryer B.J., Gagnon J.E., Antonio M.R., Soderholm L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, p. 2135.
 [18] Choppin G.R., Liljenzin J.-O., Rydberg J., *Radiochemistry and Nuclear Chemistry*, Butterworth-Heinemann Ltd, Oxford, **1995**.
 [19] Hay B.P., *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, p. 2876.
 [20] Matonic J.H., Scott B.L., Neu M.P., *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, p. 2638.
 [21] a) Lindqvist-Reis P., Apostolidis C., Rebizant J., Morgenstern A., Klenze R., Walter O., Fanghänel T., Haire R.G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, p. 919; b) Skanthakumar S., Antonio M.R., Wilson R.E., Soderholm L., *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, p. 3485.
 [22] Clark D.L., Conradson S.D., Keogh D.W., Palmer P.D., Scott B.L., Tait C.D., *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, p. 2893.
 [23] Clark D.L., Hobart D.E., Neu M.P., *Chem. Rev.*, **1995**, 95, p. 25.

- [24] Jamnova N.A., Pushcharovskii D.I., Voloshin A.V., *Doklady Akademii Nauk SSSR*, **1990**, 310, p. 99.
 [25] Zhang Y.J., *Polyhedron*, **2000**, 19, p. 1757.
 [26] Williams C.W., Blaudeau J.-P., Sullivan J.-C., Antonio M.R., Bursten B., Soderholm L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, p. 4346.
 [27] Grigoriev M.S., Krot N.N., *Acta Cryst.*, **2007**, E63, il76.



C. Den Auwer



P. Moisy



E. Simoni

Christophe Den Auwer (auteur correspondant) est chercheur et **Philippe Moisy**, directeur de recherche, au CEA Marcoule*.

Éric Simoni est professeur à l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay**.

* CEA Marcoule, DEN/DRCP/SCPS, 30207 Bagnols-sur-Cèze.
 Courriel : christophe.denauger@cea.fr

** Institut de Physique Nucléaire d'Orsay, Université Paris-Sud 11, 91405 Orsay.

Formulation des solides divisés Des procédés aux propriétés d'usage

Coordonné par Léa Metlas-Komunjer

La matière solide divisée, très présente dans la nature et dans plusieurs domaines de la vie de tous les jours, connaît des particularités dans son comportement : elle est similaire au liquide dans son écoulement, et sera solide après un stockage prolongé ou inadapté.



De part cette forte présence, la chimie de la matière divisée connaît un développement sans précédent. La matière divisée trouve ses applications en industrie pharmaceutique, cosmétique, alimentaire, par la production d'aérosols, de poudres prêtes à l'emploi (médicaments, comprimés), d'aliments cryogénés, de matériaux céramiques, d'émulsions cosmétiques, d'huiles de forages (industrie).

Cet ouvrage fait le point sur les connaissances actuelles et a pour objectif de favoriser les échanges entre chercheurs, équipementiers et industriels.

Volume n°14, collection 'Cahiers de Formulation'
 Avril 2009, 978-2-7598-0367-5, 170 pages, 34 €



www.edpsciences.org

**BON DE COMMANDE
à renvoyer à :**
 EDP Sciences - BP 112
 91944 Les Ulis Cedex A

	Titre					Prix unitaire	Quantité	Total
Formulation des solides divisés						34 €	x _____	= _____ €
Frais de port*	1 livre	2 livres	3 livres	4 livres	5 livres ou plus			
France métropolitaine	+4 €	+5 €	+6 €	+7 €		Gratuit	+ _____ €	
DOM et Europe	+7 €	+9 €	+11 €	+13 €				
TOM et reste du monde	+9 €	+12 €	+15 €	+18 €				
						TOTAL GÉNÉRAL	= _____ €	

* Aucune commande ne pourra être expédiée sans ajout des frais de port.

AC_Mai09

Nom / Prénom : _____
 Adresse : _____
 Tét : _____
 Code Postal : _____ Ville : _____ Pays : _____

Paiement au choix : par chèque à l'ordre d'EDP Sciences (à joindre à la commande)
 par carte bancaire : Visa Eurocard American Express
 N° de carte : _____
 Date d'expiration : ____/____/____ CCV (3 derniers chiffres au dos de la carte) : _____

Date : ____/____/____
 Signature : _____