

Synthèse de composés polymétalliques alliant métaux de transition, lanthanides et actinides naturels par voie moléculaire et auto-assemblage

K. Ruffray

► **To cite this version:**

K. Ruffray. Synthèse de composés polymétalliques alliant métaux de transition, lanthanides et actinides naturels par voie moléculaire et auto-assemblage. 15èmes Journées Scientifiques de Marcoule (JSM - 2015), Jun 2015, Bagnols sur Cèze, France. cea-02489540

HAL Id: cea-02489540

<https://hal-cea.archives-ouvertes.fr/cea-02489540>

Submitted on 24 Feb 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Synthèse de composés polymétalliques alliant métaux de transition, lanthanides et actinides naturels par voie moléculaire et auto-assemblage

Nom, Prénom : Ruffray Kévin
Responsable CEA : Daniel Meyer
Directeur universitaire : Daniel Meyer
Laboratoire d'accueil : DEN/MAR/ICSM/LHYS
Date de début de thèse : 24/10/2012

Contrat : CEA-CTBU
Organisme co-financeur : -
Université d'inscription : ENSCM
Ecole doctorale : ED459
Master : Ingénieur ESCOM / Chimie inorganique (UCB Lyon 1)

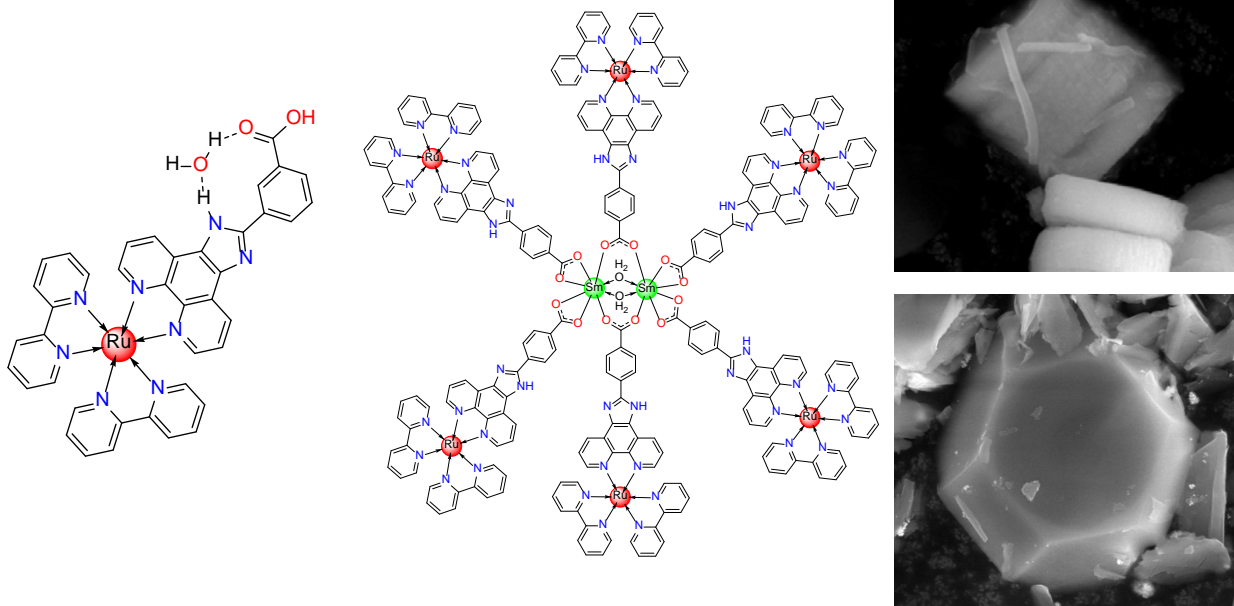
Inscrit dans une démarche fondamentale, ce projet se propose d'étudier certains aspects de la chimie de composés polymétalliques à base de lanthanides et d'actinides naturels (U, Th) mis en présence de métaux de transition. Le but de ce projet de recherche porte sur la synthèse de nouvelles espèces hétérométalliques précurseurs de matériaux incluant métaux d et f selon deux axes : une première voie moléculaire, et une seconde voie par auto-assemblage.

I. Voie moléculaire

La conception de molécules électroniquement photo-actives a significativement gagné en intérêt ces dernières années. Le défi à relever consiste à développer des systèmes robustes, dans lesquels l'absorption d'un photon peut initier des phénomènes de transfert électronique qui conduisent à l'oxydoréduction d'un centre métallique, et par conséquent à la formation et à la stabilisation d'un état d'oxydation autrement considéré comme instable. Un des points clé réside dans le développement d'un moteur photo-physique permettant une séparation de charge transférable à un système RedOx. Cette approche conjointe de photochimie et d'électrochimie ouvre la voie au stockage de l'énergie photonique. Dans cette optique, plusieurs systèmes ont été reportés de par le monde, comportant des éléments de transitions stabilisés à des degrés d'oxydation variés. L'inclusion de métaux f dans ces systèmes permettrait d'ouvrir une chimie d'oxydoréduction des éléments f très fermée, due aux propriétés intrinsèques de ces éléments.

Dans le but d'obtenir des systèmes possédant une activité photo-électrochimique, deux familles de ligands ont été développées : une première constituée de dérivés de la dipyridophenazine (dppz) ; une seconde constituée de dérivés de la phénylimidazophénantroline (pip). Chaque membre des deux familles a été coordonné à une unité $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$ servant de photo-sensibilisateur, et les propriétés électrochimiques et de luminescence de ces composés ont été étudiées, dans l'objectif de déterminer quel composé satisfait au mieux les besoins d'un moteur physique de séparation de charge.

Par la suite, la complexation de ces composés à des métaux f a été entreprise. Initialement menées sur le lanthane (III) f^0 , l'objectif est d'effectuer la réduction du métal f ($\text{Ln}^{\text{III} \rightarrow \text{II}}$, $\text{An}^{\text{IV} \rightarrow \text{III}}$, $\text{U}^{\text{VI} \rightarrow \text{V}}$) par transfert électronique intramoléculaire à l'aide du ruthénium (II) photo-activé. Dans le cas où le degré d'oxydation du métal f serait modifié, cela permettrait de poursuivre sur des études sur un système catalytique.



Figures 1 à 4 : complexe $[Ru(bpy)_2(m-cpip)][H_2O]^{2+}$ (à gauche), structure supposée du complexe $Sm[(\mu-p-cpip)Ru]_3$ (au centre), images MEB des polymères de DHBQ de (Ce,Fe) (en haut à droite) et de (Ce,Ir) (en bas à droite)

II. Voie par auto-assemblage

De nos jours, les soucis liés à l'aval du cycle du combustible et au traitement des déchets sont au cœur des problématiques des sociétés modernes. Par conséquent, une profonde connaissance des propriétés physiques et chimiques du combustible usagé est nécessaire pour toute nouvelle avancée dans ces domaines. C'est pourquoi, nous avons besoin d'un modèle de combustible usagé qui puisse être manipulé de manière plus sécuritaire que le matériau en lui-même, fortement radioactif à cause de la présence de produits de fission à la fois constitués d'éléments d et f.

Basé sur les précédents travaux du laboratoire sur des polymères de coordination de métaux f à base de 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone (DHBQ), cette étude a pour but la synthèse de nouveaux matériaux précurseurs d'oxydes mixtes homogènes hétérométalliques d-f, en intégrant les métaux de transition dans la matrice du polymère de coordination du métal f. La synthèse des polymères de métaux f (Ce, Pr, Nd, Th) effectuée, l'intégration de métaux de transition (Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt) dans le réseau a été tentée. L'étude de ces composés a mené à de précieuses informations sur la réactivité des ions d et f face au ligand organique. De plus, la morphologie des objets ainsi formés peut être modifiée et contrôlée en fonction des diverses conditions de réaction utilisées : modification de la morphologie sur un ou plusieurs axes, changement de taille des objets, cristallisation spontanée du polymère, etc.

Ces polymères peuvent alors être calcinés pour mener à des oxydes hétérométalliques d-f, qui sont actuellement étudiés pour déterminer l'éventuelle migration des métaux de transition dans le réseau durant la calcination, ou encore un changement de morphologie de l'objet, et enfin si cette méthode permet ou non d'obtenir un oxyde homogène d-f, qui serait un modèle fiable et non ou peu radioactif du combustible usagé.