

La chimie de l'uranium : des avancées importantes

Dans le cadre de la production d'énergie en France et dans le monde, le choix du recours au nucléaire demande une meilleure compréhension de la chimie moléculaire des **actinides**, en particulier des processus **redox** impliqués dans les procédés de **traitement** du **combustible usé**, dans la migration des actinides dans l'environnement et dans la mise au point de **combustibles** plus performants. Ce besoin a réveillé un intérêt grandissant pour la chimie de l'**uranium** dans le panorama scientifique mondial. En effet, l'étude de la chimie de l'uranium n'exige pas de conditions aussi restrictives que celle de ses voisins : le **neptunium** et le **plutonium** fortement **radioactifs**. Elle présente, cependant, de nombreuses similitudes et peut donc fournir des informations structurales fondamentales sur les actinides en général. L'uranium, comme ses voisins, subit des réactions d'**hydrolyse**, d'**oxydation** et de **dismutation** qui rendent très complexe la chimie de ces espèces dans l'eau.

L'uranium dans tous ses états

Les chercheurs du laboratoire Reconnaissance ionique et chimie de coordination

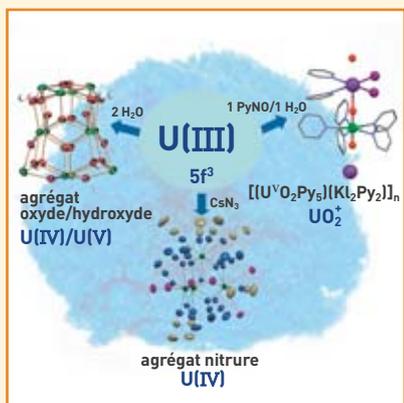


Figure 1.

La réaction de **U(III)** avec l'eau (H_2O) a permis d'isoler plusieurs agrégats dans lesquels des atomes d'uranium au degré d'oxydation **V** ou **IV** sont maintenus ensemble par des groupes O^{2-} (ions oxyde) et OH^- (ions hydroxyde) [G. NOCTON *et al.*, *Angew. Chem., Intl. Ed. Engl.*, 46, 2007, p. 7574], alors que la réaction avec un mélange d'eau et d'oxyde de pyridine (PyNO) a rendu possible l'isolation du premier **complexe** stable d'uranyle au degré d'oxydation **V** [L. NATRAJAN *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 2006, p. 7152]. La réaction avec les ions azoture conduit, quant à elle, à un rare exemple d'agrégat d'ions uranium(**IV**) reliés par des groupes nitrure (N^3) et azoture (N_3), et donc très riche en azote [G. NOCTON *et al.*, *Angew. Chem., Intl. Ed. Engl.*, 47, 2008, p. 3040].

de l'Institut nanosciences et cryogénie du CEA (Inac/RICC) explorent la chimie de l'uranium en milieu non aqueux pour mieux appréhender les mécanismes moléculaires mis en jeu dans les réactions d'extraction sélective, d'hydrolyse et de formation d'**agrégats**. En milieu anhydre, des espèces fugaces ou inusuelles peuvent être préparées et leur réactivité étudiée en s'affranchissant de la complexité du milieu aqueux.

Des premières recherches en milieu anhydre, réalisées au RICC, ont permis de mettre en corrélation des différences structurales et électroniques observées dans l'interaction de l'uranium(**III**) et des **lanthanides(III)** avec des molécules azotées ou soufrées et l'efficacité de ces molécules dans la séparation **An(III)/Ln(III)** par extraction liquide-liquide. Les résultats obtenus ont livré des informations majeures pour la mise au point d'extractants plus performants.

Des travaux récents, menés au RICC sur la réactivité redox de l'uranium **trivalent** **U(III)** en milieu organique avec des molécules telles que l'eau ou l'ion azoture (N_3) en quantité **stœchiométrique**, ont conduit à des agrégats d'uranium très intéressants (figure 1). Ceux produits dans la réaction avec l'eau **modélisent** bien les **nanoparticules** solubles d'**oxydes** d'actinides impliquées dans la migration des actinides dans l'environnement ou responsables de problèmes d'agrégation dans le cycle de traitement du combustible. Les agrégats formés dans la réaction avec CsN_3 sont des précurseurs moléculaires potentiels pour le développement de nouveaux combustibles plus performants.

Une autre avancée significative a été la découverte au RICC d'un composé contenant l'ion uranyle au **degré d'oxydation** (V) UO_2^+ , obtenu par oxydation de l'uranium(**III**). En effet, la chimie des actinides à hauts degrés d'oxydation (V, VI) joue un rôle crucial dans la mise au point de nouvelles stratégies de séparation du combustible usé et dans le développement de stratégies de dépollution. Dans le milieu naturel, l'uranium existe sous deux formes majoritaires : l'uranyle(VI) UO_2^{2+} soluble et l'uranium(**IV**) insoluble (donc pas mobile), mais des espèces fugaces d'uranyle(V) peuvent également être impliquées dans les processus de **réduction** biologique ou minérale de l'uranyle(VI) qui génèrent des espèces polymétalliques solubles. La chimie de l'uranyle(V) est aussi essentielle comme

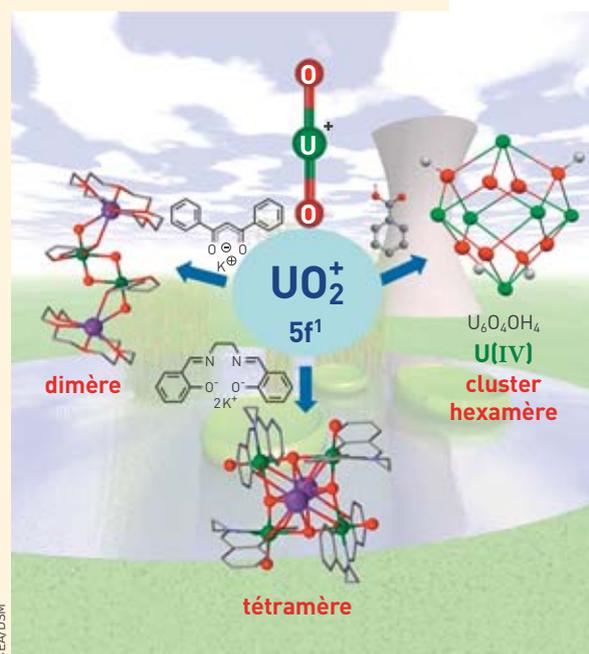


Figure 2.

Les premiers complexes polynucléaires (**dimère** et **tétramère**) stables de l'uranium(V) ont été isolés en milieu anhydre [G. NOCTON *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 2008, p. 16633; V. MOUGEL *et al.*, *Angew. Chem.*, 2009, p. 1843]. Ces espèces ont permis d'élucider le mécanisme de dismutation. La réaction avec des acides organiques mène à des composés d'uranium(**IV**) solubles qui modélisent bien les espèces responsables de la migration des actinides [V. MOUGEL *et al.*, *Chem. Commun.*, 46, 2010, p. 8648; B. BISWAS *et al.*, *Angew. Chem., Intl. Ed.*, 50, 2011, p. 5745].

modèle de la chimie du neptunyle(V) NpO_2^+ . La chimie de l'uranyle(V), espèce considérée jusqu'alors trop instable – du fait de sa tendance à dismuter – pour être isolée, était complètement inexplorée. Au cours de la réaction de dismutation, deux uranyles(V) réagissent l'un avec l'autre pour former un uranyle(VI) et un uranium(**IV**). Récemment, les chimistes grenoblois ont réussi à bloquer cette réaction et à stabiliser des complexes polymétalliques d'uranyle(V), ouvrant la voie à une étude systématique de la réactivité et des propriétés électroniques et magnétiques de ces composés (figure 2). Ces travaux devraient permettre d'identifier les chemins réactionnels menant à des composés insolubles d'uranium.

> Marinella Mazzanti

Institut nanosciences et cryogénie (Inac)
Direction des sciences de la matière
CEA Centre de Grenoble