

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES**N° d'ordre : 42531****NOM/PRENOM DU CANDIDAT : MARTIN Nicolas**

Ecole doctorale : SMRE:Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement
Laboratoire : Unité de Catalyse et Chimie du Solide
Discipline : Chimie des matériaux
Si cotutelle, établissement partenaire :

JURY :

- Directeur(s) de thèse : Dr. Thierry Loiseau ; Pr. Christophe Volkringer
- Rapporteurs : Pr. Nicolas Dacheux ; Pr. Pierre Mialane
- Examineurs : Dr. Philippe Moisy

SOUTENANCE : 07/12/2017 à 14h Amphi Glorieux**TITRE DE LA THESE :**

Synthèse et étude cristallographique de carboxylates d'actinides tétravalents (Th, U, Np) : polymères de coordination et entités moléculaires à haute nucléarité

RESUME :

La compréhension du comportement des actinides dans l'environnement est un enjeu important et très complexe en raison des nombreux phénomènes intervenant dans les processus chimiques. Parmi eux, nous pouvons citer la complexation, notamment via les fonctions carboxylates issues des substances humiques présentes dans les sols. En milieu aqueux, les actinides au degré d'oxydation IV sont très sensibles à l'hydrolyse impactant alors leur mobilité. Au cours de ce travail de thèse, nous avons étudié la réactivité de ces actinides(IV) (Th, U et Np) en présence de ligands organiques de type carboxylate aromatique, afin d'enrichir nos connaissances sur les entités formées.

Plus de quarante nouveaux composés à base d'actinides(IV) et d'acides polycarboxyliques ont été synthétisés. Leurs structures cristallographiques ont été déterminées par DRX sur monocristal et leurs descriptions sont rapportées. Le contrôle de l'hydrolyse de ces métaux au sein de nos composés a été effectué par une variation de l'acidité en milieu aqueux ou par ajout contrôlé de quantités d'eau dans des solvants organiques. Certains des composés présentés sont construits autour d'assemblages polynucléaires possédant entre 2 et 38 centres métalliques. Pour ces derniers ($\{U_{38}\}$ et $\{Np_{38}\}$), une nouvelle voie de synthèse a été investiguée. Au cours de l'étude de ces différents composés, nous avons mis en évidence les analogies ou les différences existant entre ces actinides, et avons enrichi notamment nos connaissances sur la cristallographie du neptunium(IV). Enfin, nous avons montré la capacité de ligands N- et O- donateurs à complexer simultanément l'uranium(IV) avec d'autres métaux di- (Mn) ou trivalent (Ln).

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES**N° order : 42531****NAME/SURNAME OF THE CANDIDATE : MARTIN Nicolas**

Doctoral School : SMRE:Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Laboratory : Unité de Catalyse et Chimie du Solide

Discipline : Chimie des matériaux

In case of co-tutorial thesis, provide the partner institution :

THESIS COMMITTEE :

- Thesis supervisor(s) : Dr. Thierry Loiseau ; Pr. Christophe Volkringer
- Referees : Pr. Nicolas Dacheux ; Pr. Pierre Mialane
- Examiners : Dr. Philippe Moisy

DEFENSE : 07/12/2017 14h Amphi Glorieux**TITLE OF THE THESIS :**

Synthesis and crystallochemical study of tetravalent actinides (Th, U, Np) based carboxylates : coordination polymers and molecular entities with high nuclearity

ABSTRACT:

Understanding the behavior of actinides in the environment is an important and very complex issue due to phenomena involved in chemical processes. Among them, one can mention the complexation, via carboxylate functions from the humic substances present in the soils. In an aqueous medium, actinides at the oxidation state IV are very sensitive to the hydrolysis process impacting their mobility. This thesis focuses the reactivity of these actinides (IV) (Th, U and Np) in the presence of organic ligands with aromatic carboxylate functions, in order to improve our knowledge about entities formed and linked to such organic linkers.

More than forty new compounds based on actinides (IV) and polycarboxylic acids have been synthesized. Their crystallographic structures were determined by single crystal XRD and their descriptions are reported. The control of the hydrolysis of these metals within our compounds has been managed by varying the acidity in aqueous medium or by addition of controlled amount of water in organic solvents. Some of the compounds presented are built from polynuclear moieties having from 2 to 38 metal centers. For the latter ($\{U_{38}\}$ and $\{Np_{38}\}$), a new synthetic pathway was investigated. During the study of these different compounds, we have demonstrated the analogies or the differences existing between these actinides, and have improved our knowledge on the crystallochemistry of neptunium (IV). Finally, we proved the ability of N- and O-donor ligands to simultaneously complex the uranium (IV) with other di- (Mn) or trivalent (Ln) metals.