



HAL
open science

Spéciation du ruthénium dans les phases organiques TBP/TPH (structure et réactivité)

Claire Lefebvre

► **To cite this version:**

Claire Lefebvre. Spéciation du ruthénium dans les phases organiques TBP/TPH (structure et réactivité). Autre. Université Montpellier, 2018. Français. NNT : 2018MONTTS004 . tel-01841349

HAL Id: tel-01841349

<https://theses.hal.science/tel-01841349>

Submitted on 17 Jul 2018

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.

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Chimie Séparative Matériau et Procédés,

Au sein de l'École doctorale Sciences Chimiques Balard (ED 459)

Et de l'Unité de recherche CEA – DEN – DMRC

Spéciation du ruthénium dans les phases organiques TBP/TPH (structure et réactivité)

Présentée par Claire LEFEBVRE

Le 11 janvier 2018

Sous la direction de Marie Christine CHARBONNEL

Et l'encadrement de Thomas DUMAS

Devant le jury composé de

M. LEFEBVRE Gregory, Chargé de Recherche Chimie ParisTech

M. Andreas SCHEINOST, Chargé de recherche HZDR

Mme Isabelle BILLARD, Directrice de Recherche INP Grenoble

M. Daniel MEYER, Directeur de Recherche CEA Marcoule

Mme Marie-Christine CHARBONNEL, Directrice de Recherche CEA Marcoule

M. Thomas DUMAS, Chargé de Recherche CEA Marcoule

M. Nicolas VIGIER, Ingénieur R&D Areva

Rapporteur

Rapporteur

Examinatrice, Présidente du jury

Examineur

Directeur de thèse

Encadrant

Membre invité



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER

Résumé

Aujourd'hui le combustible nucléaire usé est retraité via le procédé PUREX afin de récupérer l'uranium et le plutonium. La séparation de ces actinides des produits de fission repose sur différentes étapes d'extraction liquide-liquide avec le tri-n-butyl-phosphate (TBP) comme extractant. Un modèle a été conçu pour décrire précisément les différentes étapes du retraitement afin d'en optimiser le fonctionnement. Mais les mécanismes à l'échelle moléculaire sont encore mal décrits notamment pour le ruthénium qui est partiellement extrait et retenu en phase organique. Les études précédentes concernant le comportement du ruthénium dans le procédé ont montré que sa chimie était complexe et se sont principalement appuyées sur des données macroscopiques telles que les coefficients de distribution ou des constantes cinétiques. Des lacunes demeurent quant au mode de coordination avec le TBP, la structure et la stabilité des espèces extraites en phase organique, ou encore par rapport à la spéciation dans les conditions de faible acidité ($C^{\text{HNO}_3}_{\text{aq}} < 3 \text{ M}$).

Une analyse de la spéciation du ruthénium en phase aqueuse et en phase organique a donc été entreprise au cours de ce travail. Elle s'appuie sur la combinaison d'outils spectroscopiques (FTIR et EXAFS) et sur l'utilisation de références solides caractérisées par DRX monocristal, FTIR et EXAFS. Cette méthodologie a été développée afin d'améliorer l'interprétation des signaux enregistrés sur les solutions aqueuses et organique de ruthénium.

La méthode de couplage entre les données FTIR, les résultats de dosages potentiométriques en phase aqueuse et les informations obtenues lors de l'ajustement des spectres EXAFS nous a permis d'obtenir des structures moyennes des espèces $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_{5-x-y}]^{3-(x+y)+}$ présentes tant en phase aqueuse qu'en phase organique. Elle a permis de démontrer que dans les conditions d'extraction du procédé, les complexes identifiés en phase aqueuse sont extraits en phase organique sans modification de la sphère de coordination. L'hypothèse d'une coordination directe entre le TBP et le ruthénium a pu être exclue. L'influence de la concentration en acide nitrique ainsi qu'en ions nitrates, sur la spéciation du ruthénium dans les phases aqueuses et organiques a été mise en évidence. Différents équilibres d'extraction sont mis en œuvre selon les conditions chimiques. Pour les solutions à forte acidité ($C^{\text{HNO}_3}_{\text{aq}} = 4 \text{ M}$), des complexes de ruthénium non-hydrolysés avec un nombre de ligands nitrates proche de 3 ont identifiés ($2 < x < 4$ et $z = 0$). Au contraire à faible acidité ($C^{\text{HNO}_3}_{\text{aq}} = 1 \text{ M}$), une forme hydrolysée des complexes du ruthénium, présente en solution aqueuse, est extraite par le solvant. Cette espèce hydrolysée s'avère être un complexe bimétallique de la forme $[(\text{RuNO})_2(\text{NO}_3)_{2x}(\text{H}_2\text{O})_{9-2x}(\mu\text{-OH})]^{(5-2x)+}$.

Enfin l'étude du vieillissement des phases organiques a permis de mettre en évidence des échanges entre les ligands liés au ruthénium et l'acide nitrique solubilisé en phase organique. Ces processus, relativement lents pour une phase organique isolée, sont accélérés lorsque les mesures sont effectuées en présence d'une phase aqueuse, ce qui engendre une augmentation du coefficient de distribution du ruthénium. Ces échanges de ligands dans la sphère de coordination du ruthénium et les variations importantes de spéciation en fonctions des conditions chimiques (C^{H^+} et $C^{\text{NO}_3^-}$) pourraient être à l'origine du phénomène de rétention du ruthénium observé au sein du procédé.

Finalement cette étude offre des voies d'amélioration pour une meilleure prise en compte de la diversité des équilibres impliquant le ruthénium au sein des modèles thermodynamiques, et soutient ainsi le développement de modèles prédictifs des procédés industriels de séparation.

Abstract

Currently, used nuclear fuel is reprocessed using the PUREX process to isolate uranium and plutonium. Separation of these actinides is achieved through multiple steps of liquid-liquid extraction using tri-n-butyl-phosphate (TBP) as the extractant. Work aiming to develop a precise model of the fuel retreatment process in order to optimize it fails to accurately reproduce the ruthenium partial extraction and its retention in organic phase. Molecular mechanisms are still badly understood and hinder these developments. Previous studies had shown that ruthenium chemistry is complex but they mostly rely on macroscopic information as distribution coefficients or rate constants. Deficiencies remain about the coordination mode between TBP and ruthenium, about the structure and stability of extracted species or about the speciation for solutions at low acidities ($C^{\text{HNO}_3}_{\text{aq}} < 3 \text{ M}$).

Ruthenium speciation analysis was undertaken during this work. It relies on the combination of different spectroscopic techniques (FTIR and EXAFS) and on the use of solid reference compounds fully characterized by single crystal XRD, FTIR and EXAFS. This method was developed in order to improve the interpretation of spectroscopic results for ruthenium aqueous and organic phases.

This method coupling FTIR analysis, potentiometric determination in aqueous phase and fit results of EXAFS experimental data allowed us to obtain average structure for $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_{5-x-y}]^{3-(x+y)+}$ species in solution. It was demonstrated that ruthenium coordination sphere was not modified during extraction in process conditions. The hypothesis of a direct link between ruthenium and TBP was excluded. Influence of the nitric acid and nitrate concentrations was highlighted for ruthenium speciation in both aqueous and organic phases. Separate equilibria should be implemented to describe ruthenium extraction depending on chemical conditions. At high acidity ($C^{\text{HNO}_3}_{\text{aq}} = 4 \text{ M}$), non-hydrolyzed ruthenium complexes with an average nitrate number close to 3 were identified ($2 < x < 4$ et $z = 0$). Conversely, at low acidity ($C^{\text{HNO}_3}_{\text{aq}} = 1 \text{ M}$), a hydrolyzed ruthenium compound, observed in aqueous phase, is extracted into the organic phase. This compound was shown to be a bimetallic complex which could be written as $[(\text{RuNO})_2(\text{NO}_3)_{2x}(\text{H}_2\text{O})_{9-2x}(\mu\text{-OH})]^{(5-2x)+}$.

Finally the ageing study of organic phase allowed us to highlight exchanges between the ruthenium ligands and solvated nitric acid. These phenomena are relatively slow for isolated organic phases but are accelerated in the presence of an aqueous phase. An increase of ruthenium distribution coefficient was also observed. These ligand exchanges in ruthenium coordination sphere and the large fluctuations of speciation depending on chemical conditions (C^{H^+} et $C^{\text{NO}_3^-}$) may cause the ruthenium retention noticed in the process.

This study offers opportunities to improve ruthenium extraction equilibria coverage in thermodynamic models and support the development of predictive models for industrial separation processes. .

Sommaire

Liste des abréviations	7
Introduction	9
Chapitre 1 : Etude bibliographique	17
1. Le ruthénium au sein du recyclage du combustible nucléaire usé	19
1.1. Principales propriétés du ruthénium	19
1.2. Le comportement du ruthénium dans le procédé PUREX	20
2. Les complexes de nitrosylruthénium RuNO^{3+} dans les solutions nitriques	22
2.1. Structure générale des complexes de ruthénium	22
2.2. Principaux complexes de ruthénium et notations	23
2.3. Complexes nitrates	24
2.4. Complexes nitrés et mixtes nitrés-nitrates	27
2.5. Les autres espèces dissoutes : Ru(IV) et Ru(VIII)	29
2.5.1. Ru(IV)	29
2.5.2. Ru(VIII)	29
2.6. Conclusions sur la spéciation en phase aqueuse	29
3. Les complexes de nitrosylruthénium dans les phases organiques de TBP	30
3.1. Extraction globale des complexes de nitrosylruthénium	30
3.1.1. Influence de la concentration en acide nitrique	31
3.1.2. Influence de la présence d'uranium	32
3.1.3. Influence de la présence de DBP et d'autres produits de dégradation du TBP	34
3.2. Extraction des différents complexes de nitrosylruthénium	36
3.3. Études du mécanisme d'extraction par le TBP	39
3.3.1. Étude du mécanisme général	39
3.3.2. Mode de coordination entre le ruthénium et le TBP	42
3.3.3. Rétention du ruthénium en phase organique	44
3.4. Conclusions sur la spéciation en phase organique	45
Chapitre 2 : Techniques analytiques et méthodologie	47
1. Introduction	49
2. Techniques analytiques employées pour élucider la structure des complexes	49
2.1. Spectroscopie vibrationnelle dans l'infrarouge	50
2.1.1. Principe et caractéristiques	50
2.1.2. Application à l'étude des complexes de nitrosylruthénium	51
2.2. Diffraction des rayons X	54

2.2.1. Principe _____	54
2.2.2. Cas des complexes de nitrosylruthénium d'intérêt _____	54
2.3. Spectroscopie d'absorption des rayons X _____	56
2.3.1. Principe et caractéristiques _____	56
2.3.2. Extraction du signal EXAFS _____	58
2.3.3. Cas des complexes de nitrosylruthénium _____	60
3. Étude des composés de référence _____	63
3.1. Introduction _____	63
3.2. Description des composés de référence _____	64
3.3. Caractérisation structurale des composés de référence _____	64
3.4. Spectre infrarouge des composés de référence _____	66
3.5. Spectres EXAFS des composés de référence _____	69
4. Méthode d'ajustement des spectres EXAFS _____	71
4.1. Problématique _____	71
4.2. Description de la méthode _____	71
4.2.1. Préambule _____	71
4.2.3. Construction du modèle d'ajustement et restrictions _____	73
4.3. Ajustement des spectres en phase aqueuse _____	76
4.3.1. Phase aqueuse à 4 M acide nitrique _____	76
4.3.2. Phase aqueuse à 1 M acide nitrique _____	79
4.4. Conclusion et perspectives sur la méthode mise en place _____	83
5. Conclusion _____	83
<i>Chapitre 3 : Influence de la concentration en acide nitrique et en ions nitrates sur la spéciation en phase organique _____</i>	86
1. Introduction _____	88
2. Préparation _____	88
3. Étude de la spéciation par FTIR _____	90
3.1. Identification des principaux signaux FTIR _____	91
3.2. Influence de la concentration en acide nitrique dans la solution initiale _____	92
3.3. Influence de la concentration en ion nitrates _____	95
4. Étude de la spéciation par EXAFS _____	97
4.1. Spectres EXAFS à 4 M et à 1 M, analyse des différentes contributions sur les signaux EXAFS _____	97
4.2. Paramètres structuraux obtenus par l'ajustement des spectres EXAFS _____	100
4.2.1. Spéciation en phase organique à 4 M en acide nitrique _____	100
4.2.2. Spéciation en phase organique à 1 M en acide nitrique _____	101
4.3. Influence de la concentration en ions nitrates _____	103

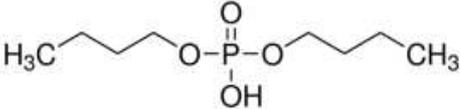
5. Discussion	106
5.1. Influence de l'acidité sur la spéciation du ruthénium	106
5.1.1. Nature du ligand en position axiale	106
5.1.2. Mode de coordination des ligands nitrates	107
6. Données structurales obtenues avec un modèle d'ajustement alternatif	109
6.1. Comparaison des données structurales	109
6.2. Pistes d'améliorations possibles du modèle d'ajustement	112
7. Conclusion	113
Chapitre 4 : Spéciation du ruthénium en phase organique au cours du temps	115
1. Introduction	117
2. Préparation des solutions	118
3. Évolution de la spéciation dans les phases organiques isolées (systèmes monophasiques)	118
3.1. Phase organique équilibrée avec une solution aqueuse à 4 M en HNO ₃	118
3.1.1. Évolution des spectres FTIR	118
3.1.2. Évolution des spectres EXAFS	120
3.2. Phase organique équilibrée avec une solution aqueuse à 1 M en HNO ₃	121
3.2.1. Évolution des spectres FTIR	121
3.2.2. Évolution des spectres EXAFS	123
3.3. Bilan sur l'évolution de la spéciation dans les phases organiques en système monophasique	125
4. Évolution de la spéciation dans les phases organiques au contact avec les phases aqueuses (systèmes diphasiques)	125
4.1. Composition des phases organiques	126
4.2. Phase organique équilibrée avec une solution aqueuse à 4 M en HNO ₃	127
4.2.1. Évolution des spectres FTIR	127
4.2.2. Évolution des spectres EXAFS	130
4.3. Phase organique équilibrée avec une solution aqueuse à 1 M en HNO ₃	131
4.3.1. Évolution des spectres FTIR	131
4.3.2. Évolution des spectres EXAFS	132
5. Discussion sur l'évolution de la spéciation au cours du temps	133
6. Évolution de la spéciation en phase aqueuse au cours du temps (systèmes diphasiques)	134
6.1. Spéciation en phase aqueuse à 4 M en acide nitrique	134
6.2. Spéciation en phase aqueuse à 1 M en acide nitrique	136
7. Conclusion	138

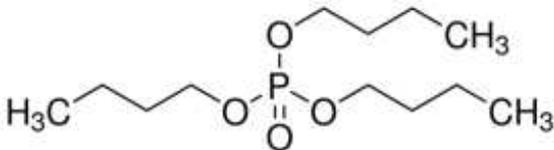
Conclusion générale et perspectives	140
Conclusions générales	142
Extraction du ruthénium en phase organique	143
Influence de la concentration en acide nitrique et en ions nitrates sur la spéciation du ruthénium en phase organique	143
Evolution de la spéciation au cours du temps	143
Perspectives :	144
Annexes	148
Annexe 1 : Cinétiques d'échanges des ligands dans la sphère de coordination du ruthénium (données bibliographiques)	150
Annexe 2 : Coefficients de distribution du ruthénium (données bibliographiques)	154
Annexe 3 : Bandes de vibration des complexes de nitrosylruthénium rapportées dans la littérature	156
Annexe 4 : Caractérisation des 4 composés de référence (méthode de synthèse et données cristallographiques)	159
Annexe 5 : Étude de l'hydrolyse du ruthénium en phase aqueuse nitrique	162
Annexe 6 : Préparation des solutions et conditions d'enregistrement des spectres FTIR et EXAFS	166
Préparation des échantillons en phase organique	166
Conditions d'enregistrement des spectres FTIR	167
Préparation des échantillons EXAFS	167
Conditions d'enregistrement des spectres EXAFS	168
Annexe 7 : Spectres EXAFS des phases diluées	169
Annexe 8 : Caractéristiques FTIR des molécules d'eau et des ligands nitrites	172
Annexe 9 : Bandes de vibration dans le domaine de l'infrarouge reproduites avec des pseudo-fonctions de Voigt	172
Références	176
Liste des figures	182
Liste des tableaux	190
Liste des équations et équilibres chimiques	194

Liste des abréviations

Abréviation

Nom complet

	Di-Butyl-Phosphate
DBP	
DFT	Density Functional Theory, ou théorie de la fonctionnelle de la densité
D_M	Coefficient de Distribution
DRX	Diffraction des Rayons X
ESI-MS	ElectroSpray Ionization Mass Spectroscopy, ou Ionisation par électronébulisation couplée à la spectrométrie de masse
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
FD	Facteur de décontamination
FDW	Facteur de Debye Waller
FT	Fourier Transform, ou Transformée de Fourier
HNO_3	Acide nitrique
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma with Atomic Emission spectroscopy, ou Spectrométrie à plasma à couplage inductif couplée à la spectrométrie d'émission atomique
IR - FTIR	InfraRouge – Fourier Transform InfraRed Spectroscopy, ou Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
MS	Multiple scattering, ou chemin de diffusion multiple

NC	Nombre de coordination
O/A	Ratio volume phase organique/phase aqueuse
PF	Produits de Fission
PUREX	Plutonium and Uranium Refining (/Reduction) by EXtraction
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RPE	Résonance Paramagnétique Electronique
SS	Simple scattering, ou chemin de diffusion simple
	Tri-Butyl-Phosphate
TBP	
TPH	Tétrapropylène hydrogéné
XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure
XAS	X-ray Absorption Spectroscopy, ou spectroscopie d'absorption des rayons X

Introduction

En France, la plus grande partie de l'électricité produite sur le territoire est d'origine nucléaire (comme illustré sur la Figure 1). Le parc nucléaire français comprend actuellement 58 réacteurs répartis sur 19 centrales. Le combustible nucléaire est principalement l'uranium, qui est présent dans les réacteurs sous forme d'oxyde (UOx). Ce combustible comprend 3 à 5 % d'uranium 235 qui est l'isotope fissile de l'uranium. Ce combustible peut également contenir un second oxyde d'actinide, l'oxyde de plutonium, formant alors un combustible mixte, le MOx (Mixed Oxide). Sous l'incidence d'un flux de neutrons, l'uranium 235 ou le plutonium 239 peuvent se scinder en deux atomes plus légers, libérant alors une grande quantité d'énergie récupérée, transportée et finalement transformée en énergie électrique via les turbines et l'alternateur qui sont situés dans la partie non-nucléaire de la centrale. Au-delà de la production d'énergie la fission des actinides, conduit à la production de produits de fission, éléments plus légers s'incorporant ou non dans la matrice oxyde.

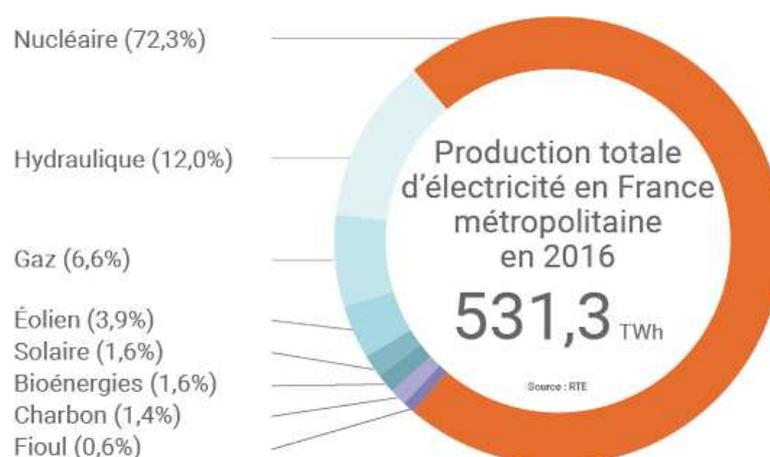


Figure 1 – Mix énergétique français (source EDF).

Le combustible nucléaire séjourne en moyenne 4 ans en réacteur avant d'être déchargé du cœur et d'être refroidi en piscines. La France a fait le choix comme d'autres pays producteurs nucléaires, de recycler ce combustible, afin de réduire le coût et le volume d'un stockage direct des assemblages usés. Ce choix du recyclage a été fait très tôt et se justifie par le fait que le combustible, à sa sortie du réacteur, contient 96% de matières valorisables : 95% sont de l'uranium trop pauvre en isotopes fissiles pour alimenter la réaction en chaîne, et 1% est du plutonium qui peut être utilisé pour la fabrication de combustibles mixtes Mox (Figure 2). Les 4 derniers pourcents sont des produits de fission et des actinides mineurs (environ 0,1 %) dit « déchets ultimes » car non-recyclables actuellement. Les opérations de retraitement sont aujourd'hui réalisées par AREVA dans les usines de La Hague (Cotentin) et permettent le traitement d'environ 1200 tonnes de combustibles usés chaque année. Le procédé PUREX (Plutonium Uranium Refining by Extraction) est le seul procédé industrialisé actuellement dans le monde. Le combustible usé est premièrement dissous dans l'acide nitrique, puis les éléments valorisables (l'uranium et le plutonium) sont séparés des déchets ultimes qui sont, eux, vitrifiés tandis que les matières valorisables retournent alimenter le cycle du combustible nucléaire. Ce procédé permet de réduire très largement la radiotoxicité des déchets ultimes en recyclant le plutonium notamment, et de réduire également de manière drastique le volume des déchets. Néanmoins les produits valorisables doivent être obtenus avec des degrés de pureté très hauts (facteur de

décontamination U-Pu vis-à-vis des produits de fission et des actinides mineurs : 10^7 à 10^8) et avec des rendements de récupération supérieurs à 99,8 %.

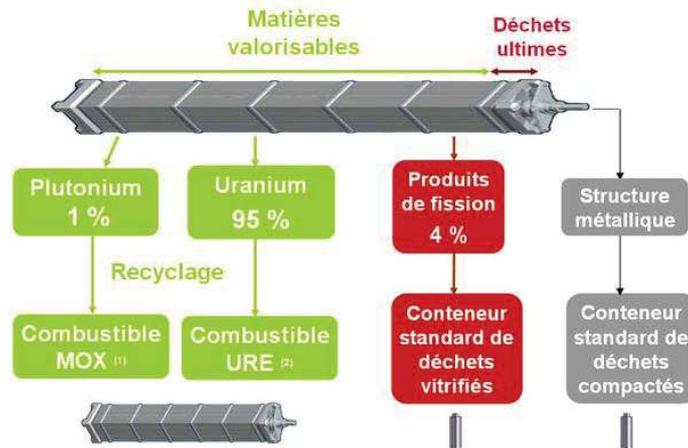


Figure 2 – Composition du combustible nucléaire lors de son retraitement à l'usine de La Hague (source New Areva).

La séparation entre les matières valorisables et les déchets ultimes est basée sur des opérations d'extraction liquide-liquide et qui inclut plusieurs cycles d'extraction et de lavage afin d'atteindre les standards internationaux de purification et de décontamination. L'extraction liquide-liquide repose sur l'interaction privilégiée d'un ou plusieurs métaux avec une molécule extractante présente dans une phase organique immiscible avec la solution de dissolution. Dans le procédé PUREX, l'extractant utilisé est le *tri-n-butyl-phosphate* (TBP) dilué à hauteur de 30% en volume, dans un hydrocarbure aliphatique, le tétrapropylène hydrogéné (TPH). Le TBP, bien qu'il présente de très bonnes propriétés d'extraction de l'uranium et du plutonium, a l'inconvénient d'extraire également plusieurs impuretés telles que le neptunium, le zirconium, le technétium et le ruthénium. La séparation efficace de l'uranium et de plutonium vis-à-vis de ces impuretés est obtenue des cycles de lavage et de purification dédiées.

Le ruthénium est l'un des principaux produits de fission de l'uranium, c'est un métal appartenant à la famille des platinoïdes. La quantité finale de ruthénium dans le combustible utilisé dépend de plusieurs facteurs dont l'enrichissement en isotope fissile, la durée de refroidissement en piscine depuis le déchargement du réacteur, le taux de combustion (burn-up en MWj/t) mais également la présence et le pourcentage de plutonium pour les combustibles mixtes (comme illustré dans le Tableau 1).

Tableau 1 – Masse et activité du ruthénium sur l'ensemble des produits de fission pour différents combustibles après 3 ans de refroidissement avec g et Bq/tcomb : grammes et Becquerels par tonne de combustible initial, et MWj/t : MegaWattjour (énergie produite chaque jour) par tonne de combustible initial.¹

	UOX ₁ (33 000 MWj/t) enrichi à 3,5 % en U ²³⁵		UOX ₂ (45 000 MWj/t) enrichi à 3,7 % en U ²³⁵		UOX ₃ (60 000 MWj/t) enrichi à 4,5 % en U ²³⁵		MOX (43 500 MWj/t) enrichi à 8,2 % en Pu	
	Masse (g/tcomb)	Activité (Bq/tcomb)	Masse (g/tcomb)	Activité (Bq/tcomb)	Masse (g/tcomb)	Activité (Bq/tcomb)	Masse (g/tcomb)	Activité (Bq/tcomb)
Ru	2 164	2,37.10 ¹⁵	3 069	3,37.10 ¹⁵	4 156	4,07.10 ¹⁵	3 655	3,52.10 ¹⁶
Total PF	33 820	2,81.10 ¹⁶	46 080	3,70.10 ¹⁶	61 380	4,81.10 ¹⁶	43 230	4,07.10 ¹⁶
% Ru / PF	6,40 %	8,42 %	6,67 %	9,10 %	6,77 %	8,80 %	8,45 %	15,0 %

Actuellement, la problématique du ruthénium est bien prise en compte dans la conduite du procédé mais des éléments de compréhension phénoménologique manquent afin de mieux évaluer le comportement du ruthénium au sein du procédé et de proposer des modèles de plus en plus prédictifs qui sont un soutien indispensable à la conduite des usines. C'est dans cette optique que la spéciation du ruthénium en phase organique TBP/TPH a été étudiée, afin de proposer des voies pour limiter ou bien prédire plus précisément son extraction et ainsi éventuellement réduire les cycles de purification nécessaires actuellement.



Figure 3 – Photographies des usines de La Hague (UP2-800 et UP3) et de la piscine d'entreposage des assemblages de combustibles usés en attente de retraitement.

Un autre enjeu de la meilleure connaissance de la spéciation du ruthénium en phase organique, ainsi qu'une modélisation pertinente de son comportement dans le procédé PUREX, est sa valorisation potentielle hors du cycle du combustible. Le ruthénium est un métal de la famille des platinoïdes qui sont aujourd'hui classés parmi les ressources stratégiques notamment par la Commission Européenne.

Des études récentes² ont mis en lumière le potentiel du combustible nucléaire usé comme « mine alternative » afin de répondre aux besoins en métaux critiques. Ce retraitement des produits de fission serait un apport important quant à l'objectif premier du recyclage du combustible usé : réduire les volumes, la toxicité et le coût des déchets produits par les centrales nucléaires en France.

Le comportement du ruthénium lors du recyclage du combustible nucléaire usé a fait l'objet de nombreuses études au CEA.^{1,3} Récemment un modèle prédictif du comportement au sein du procédé PUREX de différents produits de fission et actinides mineurs a été mis au point par Moeyaert^{3b,4} afin de répondre aux besoins de l'industriel. Ce modèle permet de tester l'influence des différents paramètres afin de déterminer des conditions de fonctionnement optimales du procédé, de valider la compréhension des mécanismes d'extraction en présence et d'effectuer des analyses de sensibilité, nécessaires lors de l'établissement du dossier de sûreté de l'usine. Néanmoins, si les premières simulations reproduisent l'extraction du ruthénium par le solvant avec satisfaction, les étapes de lavage ne sont pas correctement modélisées. On y observe un phénomène de rétention du ruthénium en phase organique. Même si cette rétention est gérée par l'industriel, il serait intéressant de comprendre son origine. Le but de cette étude est donc d'apporter des éléments de réponse sur la nature des espèces du ruthénium présentes dans la phase organique. Il s'agit également de pouvoir évaluer l'évolution de la spéciation avec la composition chimique du système d'extraction (notamment la concentration en acide nitrique) et avec le temps. Ces informations permettront le développement de modèles plus prédictifs visant l'optimisation du procédé.

Le mémoire s'articulera en 4 chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une revue bibliographique sur la spéciation du ruthénium dans les phases aqueuses nitriques, puis dans les phases organiques contenant du TBP. Les connaissances préalables à cette étude seront discutées, et les points manquants quant à la compréhension de l'extraction du ruthénium seront mis en exergue.

Les techniques analytiques sélectionnées dans cette étude pour compléter les connaissances sur la spéciation du ruthénium en phase organique (problématiques mises en avant au chapitre 1) sont présentées dans le chapitre 2. La démarche mise en place est décrite et repose sur le couplage de 3 techniques complémentaires : la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie d'absorption des rayons X. L'approche originale permettant de proposer un modèle d'ajustement des spectres d'absorption des rayons X expérimentaux y est présentée et est validée par l'étude de la spéciation du ruthénium en milieu acide nitrique.

L'étude spectroscopique de la spéciation du ruthénium dans les phases organiques est l'objet du troisième chapitre. L'influence de l'acidité et de la concentration en ions nitrates sont étudiées. Les points forts et points faibles de la méthode mise en place, du couplage des techniques spectroscopiques et du modèle d'ajustement proposés sont ensuite discutés. Ce chapitre permet de décrire plus précisément la spéciation du ruthénium.

Le quatrième et dernier chapitre présente les résultats obtenus quant à l'étude de l'évolution de la spéciation du ruthénium en phase organique au cours du temps. L'étude a été réalisée au travers de

deux systèmes, soit en système monophasique (absence de la phase aqueuse), soit en système diphasique (présence de la phase aqueuse au contact). La stabilité des espèces identifiées au chapitre 3 y est décrite et l'évolution de la spéciation du ruthénium sont argumentées à partir des modifications des signaux spectroscopiques au cours du vieillissement.

Chapitre 1 : Etude **bibliographique**

1. Le ruthénium au sein du recyclage du combustible nucléaire usé

1.1. Principales propriétés du ruthénium

Le ruthénium a une masse atomique moyenne de $101,07 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, il est constitué de 7 isotopes naturels. Il existe également 5 isotopes radioactifs mais seuls les isotopes ^{103}Ru et ^{106}Ru qui ont une demi-vie plus longue (supérieure à 30 jours), sont généralement considérés dans le cadre des opérations de traitement du combustible nucléaire usé.³⁻⁵

Tableau 2 - Abondance relative des isotopes naturels du ruthénium et temps de demi-vie des isotopes radioactifs.

Isotope	Abondance naturelle relative	Période radioactive
^{96}Ru	5,50 %	
^{97}Ru		2,9 jours
^{98}Ru	1,91 %	
^{99}Ru	12,7 %	
^{100}Ru	12,69 %	
^{101}Ru	17,01 %	
^{102}Ru	31,52 %	
^{103}Ru		39,26 jours
^{104}Ru	18,67 %	
^{105}Ru		4,5 heures
^{106}Ru		373,6 jours
^{107}Ru		4 minutes

Bien que le ruthénium ne représente que 7 à 9 % de la masse des radio-isotopes produits lors de la fission de l'uranium dans les réacteurs, le couple $^{106}\text{Ru}/^{106}\text{Rh}$ (père et fils) est responsable de près de 80% de l'activité γ des effluents de l'usine de La Hague. De même ^{106}Ru , s'il ne représente que 1% de la masse totale en ruthénium dans le combustible nucléaire irradié, constitue à lui seul 10% des émissions $\beta\gamma$ des produits de fission.¹

De structure électronique $[\text{Kr}] 4d^7 5s^1$, le ruthénium a un comportement chimique complexe avec 8 degrés d'oxydation stables de 0 à +VIII, et également un degré -II. Ce dernier est essentiellement observé sous forme de carbonates $\text{Ru}(\text{CO})_4^{2-}$. Ru(0) et Ru(I) sont rares en solution et par conséquent peu décrits dans la littérature. Ru (II) Ru(III) sont les degrés d'oxydation les plus stables et les plus courants en solution.⁵ Ces derniers forment généralement des complexes octaédriques hexacoordonnés avec des ligands π -donneurs azotés tels que le monoxyde d'azote NO, l'ammoniaque

NH_3 ou encore des ligands de type pyridine. Ils peuvent former des complexes avec le monoxyde de carbone, avec le soufre ou le sélénium, ainsi qu'avec l'eau et différents ions halogénures. Ru(V) est très instable, tandis que Ru(VI), Ru(VII) et Ru(VIII) existent principalement sous la forme d'oxo-complexes^{3a} : RuO_3 , RuO_4^{2-} , RuO_4^- et RuO_4 . Par ailleurs à forte concentration, la formation de complexes polynucléaires conduit à proposer des complexes moyens caractérisés par des degrés d'oxydation non-entiers. En phase aqueuse, on retiendra que les principaux états stables du ruthénium sont : 0, +II, +III, +IV, +VI, +VII et +VIII (Figure 1).

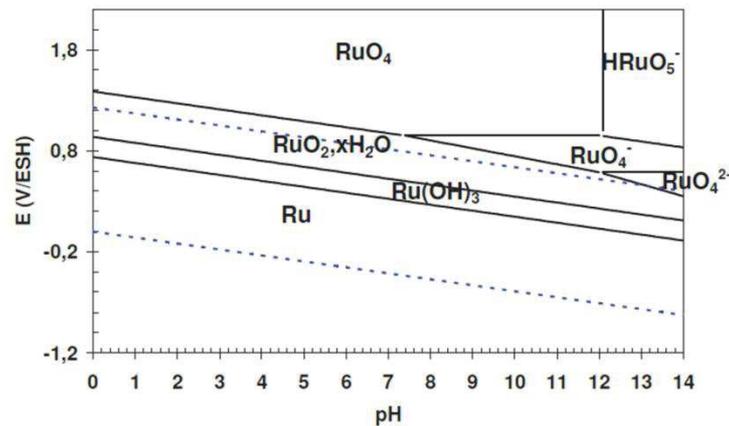


Figure 4 - Digramme potentiel-pH du ruthénium.

Dans les solutions d'acide nitrique 6 M, le ruthénium peut être présent aux degrés +II/+III ou +IV. Le Ru(II) et le Ru(III) existent dans l'acide nitrique sous forme de complexes de nitrosylruthénium RuNO^{3+} avec des ligands nitrates, nitrites, aqua ou hydroxo tandis que le Ru(IV) forme des polymères d'hydroxo-nitrates de Ru(IV).⁵

1.2. Le comportement du ruthénium dans le procédé PUREX

Le ruthénium intervient dans toutes les étapes du procédé de retraitement des combustibles usés sous trois formes : solide, liquide et gazeuse.

Dans les opérations de tête de procédé et particulièrement lors de la dissolution des matrices oxydes dans une solution d'acide nitrique concentré à chaud,⁶ on estime que le ruthénium se répartit de la manière suivante^{3a} :

- Un tiers est dissous dans l'acide nitrique concentré simultanément avec l'uranium, le plutonium et d'autres produits de fission sous forme de complexes de RuNO^{3+}
- Deux tiers restent dans les résidus de dissolution sous forme de colloïdes, de boues ou d'alliages polymétalliques du type Ru-Tc-Mo-Pd-Rh
- Moins de 0,1% du ruthénium se volatilise sous forme de RuO_4

Suite à la dissolution, la solution d'acide nitrique est clarifiée afin d'éliminer les fines.

Les opérations dites de cœur de procédé comprennent les différents cycles de séparation et de purification par extraction liquide-liquide. Lors du premier cycle d'extraction conjointe uranium/plutonium, le caractère partiellement extractible des complexes du ruthénium entraîne une diminution des facteurs de décontamination du flux U/Pu vis-à-vis du Ru. Le ruthénium (dont l'isotope majoritaire est ^{106}Ru qui a une très forte activité spécifique) est présent en phase organique ou à l'interface solution/solvant au sein de particules fines appelées « crasses », ce qui aggrave la dégradation radiolytique du TBP.

Le ruthénium est problématique en partie à cause du Ru(VIII) volatile à température ambiante. Au sein du procédé, le ruthénium peut être oxydé au degré +VIII et s'échapper sous forme gazeuse RuO_4 . Dans les systèmes d'évacuation des effluents gazeux, au contact avec les parois, RuO_4 se condense sous forme de RuO_2 qui peut conduire à une irradiation locale des structures.

Le ruthénium est également problématique lors de la vitrification. Le ruthénium cristallise sous forme de RuO_2 , et comme les autres platinoïdes, se solubilise mal dans la matrice vitreuse permettant un confinement à long terme. Ce phénomène peut provoquer une altération des propriétés de confinement du verre et l'accélération des processus de corrosion des creusets de vitrification.

La Figure 5 schématise les différentes opérations du retraitement dans lesquelles le ruthénium peut poser un problème.

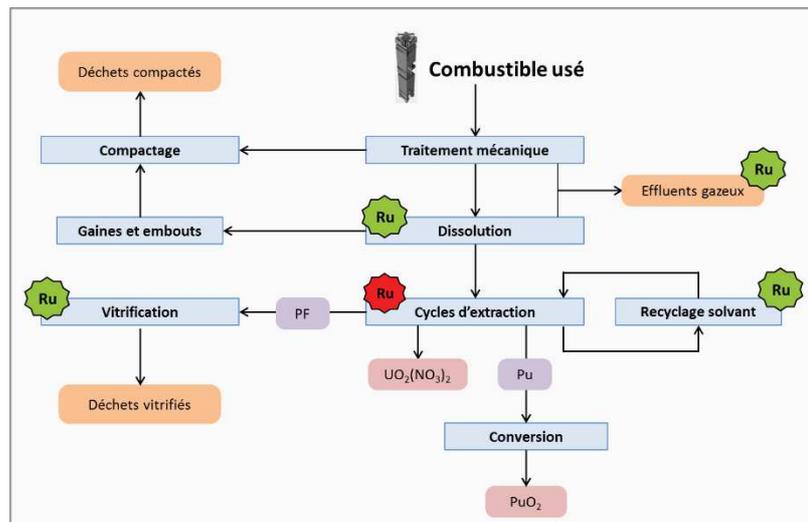


Figure 5 - Principales étapes du procédé PUREX et positionnement de la problématique ruthénium (en rouge : étapes sur lesquelles nous concentrerons notre étude, en vert : autres étapes où le ruthénium représente une problématique importante).

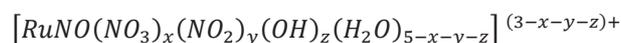
Dans le cadre de cette étude, nous nous concentrerons uniquement sur l'impact du ruthénium lors des cycles de purification par extraction liquide-liquide. Comme évoqué précédemment, le ruthénium partiellement extrait par le TBP contamine les flux d'uranium et de plutonium et participe à la radiolyse du solvant. Nécessitant une régénération du solvant plus efficace, des injections plus fréquentes de solvant frais et différents cycles de purification des flux U et Pu, la présence de ruthénium engendre donc des coûts supplémentaires pour le fonctionnement de l'usine.

La compréhension de sa chimie tant en milieu nitrique que dans le solvant TBP, ainsi qu'une meilleure appréhension des mécanismes d'extraction sont nécessaires afin d'être en mesure de proposer des voies de traitement du ruthénium, ou des voies d'ajustement du procédé pour réduire la contamination en ruthénium du solvant.

2. Les complexes de nitrosylruthénium RuNO^{3+} dans les solutions nitriques

2.1. Structure générale des complexes de ruthénium

Pendant la dissolution du combustible irradié, la part de ruthénium contenu dans la matrice UO_2 qui passe en solution forme une grande variété de complexes de RuNO^{3+} . Ces complexes contiennent des ligands nitrates, nitrites, hydroxo et aquo. La formule générale des complexes est :



En 1962, Bokii⁷ a mis en évidence la structure pseudo-octaédrique des complexes de nitrosylruthénium. La littérature est divisée quant à la répartition des charges au sein du cation RuNO^{3+} . Pendant plusieurs décennies, il a été décrit comme un cation Ru(III) lié à NO , mais des études plus récentes font état d'une liaison entre Ru(II) et NO^+ .

Quand le ligand nitrosyle est lié à un cation métallique, il peut recevoir ou donner une certaine quantité de densité électronique venant du centre métallique.⁸ A cause de cela, le radical NO lié à un cation M^{m+} peut être représenté de différentes manières : NO^+ , NO^\bullet ou NO^- . Enemark⁹ soulignait en 1974 qu'il était difficile de définir de manière irrévocable les degrés d'oxydation exacts du cation métallique et du groupe NO . La notation $(\text{M-NO})^n$ a été introduite afin de décrire ces liaisons M-NO avec n égal au nombre total d'électrons d du métal additionnés aux électrons présents dans les orbitales π^* du ligand NO . Pour RuNO^{3+} , l'expression admise est $(\text{RuNO})^6$ qui peut donner deux interprétations :

- Ru(II) lié à NO^+ (6 électrons d pour Ru et aucun électron π^* pour NO^+)
- Ru(III) lié à NO^\bullet (5 électrons d pour Ru et un électron π^* pour NO^\bullet)

Pour RuNO^{3+} , la configuration généralement acceptée est Ru(II)-NO^+ .^{1, 3a, 7, 10} Ce choix tranché en faveur de Ru(II) plutôt que Ru(III) permet d'être en accord avec les propriétés spectroscopiques des complexes de RuNO^{3+} qui sont très proches de celles des espèces de Ru^{2+} (bas spin, diamagnétisme, spectre RMN ^1H fin, et absence de signal en RPE).

NO est un ligand σ -donneur et π -accepteur (il donne des électrons σ et reçoit des électrons π). La liaison entre Ru et NO repose donc sur 2 types d'échanges : un apport d'électrons σ de la part de NO qui occupent partiellement les orbitales d du métal et une rétrodonation π^* d'électrons d du ruthénium qui occupent les orbitales π^* du NO . L'intensité de ces transferts de densité électronique dépend entre autres de la nature des ligands (π -donneurs, π -accepteurs ou neutres) autour du ruthénium. Une conséquence de ces échanges électroniques est la force de la liaison N-O qui peut varier fortement :

par exemple, une forte rétrodonation π^* va affaiblir la liaison N-O car les électrons du métal viennent peupler une orbitale anti-liante du nitrosyle, et donc vont déstabiliser la liaison N-O. A l'inverse une forte donation σ vient dépeupler une orbitale anti-liante et donc renforcer la liaison N-O.

La position de la bande de vibration $\nu(\text{NO})$ qui dépend directement de la force de liaison, peut être observée en spectroscopie infrarouge. La position de cette bande de vibration permet d'évaluer l'intensité des échanges électroniques entre le groupe nitrosyle et le cation métallique, ainsi que les effets électroniques des ligands en positions axiale et équatoriales.

L'angle Ru-N-O dépend également de la force de la liaison. Bokii⁷ rapporte un angle Ru-N-O de 170° soit une déviation par rapport à la linéarité attendue pour $\text{Ru}(\text{II})=\text{N}=\text{O}$. La structure serait un intermédiaire entre $\text{Ru}(\text{II})=\text{N}=\text{O}$ (angle Ru-N-O de 180°) et $\text{Ru}(\text{III})-\text{N}\equiv\text{O}$ (angle Ru-N-O entre 90 et 150°). Une des conséquences d'une forte rétrodonation π^* est un affaiblissement de la triple liaison N-O et donc une structure plus proche de $\text{Ru}=\text{N}=\text{O}$. Bottomley¹⁰ rapporte également une déviation par rapport à la linéarité (inférieure à 10°). Cette propriété sera importante pour l'étude de ces complexes par EXAFS en influençant notamment l'amplitude des signaux de diffusion multiple dans le fragment Ru-N=O.

Du point de vue de la réactivité, le ligand nitrosyle NO a un fort effet « trans » ce qui se traduit par l'existence d'une position extrêmement labile en trans de ce ligand (position 5 sur la Figure 6)¹¹ mais également l'exclusion de certains ligands de cette position comme les ligands nitrites¹² qui ont eux aussi un fort effet trans antagoniste à celui du nitrosyle.

Généralement dans la littérature, les auteurs séparent les complexes en différentes familles qui sont : les complexes nitrates, les complexes nitrés et les complexes mixtes avec les deux types de ligands.

2.2. Principaux complexes de ruthénium et notations

Les complexes de nitrosylruthénium seront généralement notés RuNO^{3+} . Le ligand nitrosyle est toujours en position axiale tandis que les autres ligands se répartissent dans le plan équatorial (positions 1, 2, 3 et 4) et sur le second site axial (position 5) telles qu'elles apparaissent sur la Figure 6 et qui seront retenues pour l'ensemble de cet exposé.

Concernant les différents ligands de ces complexes :

- Nitrate (ou nitrato) correspond à un ligand NO_3 ; la substitution d'un ligand X par un ion nitrate sera nommée **nitratation**.
- Nitrite (ou nitro) correspond à un ligand NO_2 ; la substitution d'un ligand X par un ion nitrite sera nommée **nitration**.
- Hydroxyde (ou hydroxo) correspond à un ligand OH ; la substitution d'un ligand X par un ion hydroxyde sera nommée **hydrolyse**.
- Aquo correspond à un ligand H_2O ; la substitution d'un ligand X par une molécule d'eau sera nommée **hydratation**.

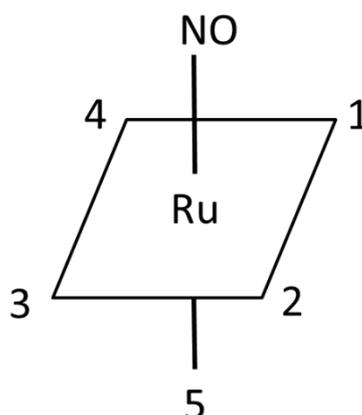


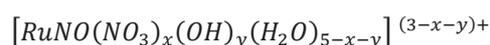
Figure 6 – Représentation schématique des complexes de nitrosylruthénium avec la numérotation des positions des ligands dans plan équatorial et dans l'axe.

Dans notre étude, nous considérerons séparément les espèces purement nitratées et les espèces contenant des ligands nitrites (espèces nitrées et mixtes). Afin d'étudier les proportions en solution de ces différentes familles, les auteurs ont cherché à les séparer par différentes méthodes de séparation (chromatographies sur papier et sur colonne, extraction par solvant et électrophorèse).

Il est important de souligner que les chromatographies requièrent une étape d'élution, qui est problématique car susceptible de déplacer les équilibres entre les différents complexes et donc de faire apparaître des espèces absentes initialement en solution.

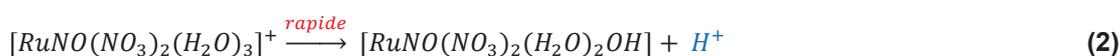
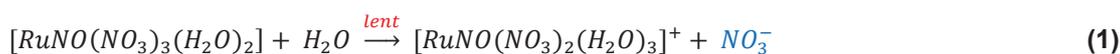
2.3. Complexes nitratés

Les complexes dits « purement nitratés » possèdent la formule générale suivante :



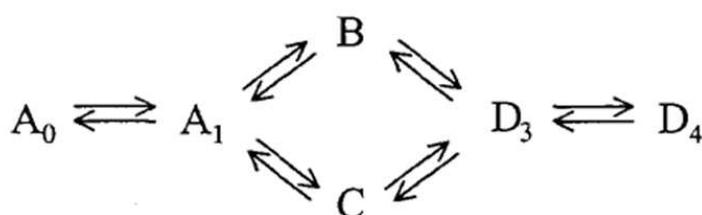
On suppose $x \leq 4$ car l'existence des complexes pentanitratés stables en solution bien qu'évoquée dans la littérature semble peu probable.¹³

Si la concentration en acide nitrique est inférieure à 1 mol/L, les complexes de nitrosylruthénium évoluent vers des formes exemptes de ligands nitrates ($x = 0$), on parle alors d'hydrolyse de ces complexes.¹ Des réactions lentes de dénitratation suivies de déprotonations des molécules d'eau plus rapides se succèdent lors de l'hydrolyse.^{12, 14} Le produit final est $[RuNO(OH)_3(H_2O)_2]$ qui précipite pour un pH compris entre 4,2 et 8,6.¹²



Pour une concentration en acide nitrique supérieure à 1 mol/L les ligands hydroxydes sont souvent considérés absents de la sphère de coordination du ruthénium.¹ Les différents complexes de RuNO^{3+} sont, le plus souvent, désignés à l'aide d'une lettre (A à D) avec en indice un chiffre désignant le nombre de ligands nitrates (Figure 7). Ainsi le complexe A_0 est le complexe non-nitraté, le complexe A_1 est le complexe mononitraté. Les complexes B et C sont des isomères de position, respectivement cis et trans, de complexes dinitratés. Néanmoins, à cause de l'effet trans entre les deux ligands nitrates, le complexe B (complexe cis) sera plus stable que C (complexe trans).¹³ Enfin les complexes D_3 et D_4 sont respectivement les complexes tri- et tétranitratés.

Selon les auteurs de ces travaux, les positions vacantes sont occupées par des ligands H_2O pour les 6 complexes cités précédemment.



A_0	complexe polynucléaire sans NO_3^- dérivé de $[\text{RuNO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$
A_1	2-nitrato $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$
B	2,3-cis nitrato $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]^+$
C	2,4-trans nitrato $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]$
D_3	2,3,4-nitrato $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$
D_4	2,3,4,5-nitrato $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^-$

Figure 7 – Formalisme de notation des différents complexes nitrates de nitrosylruthénium et équilibres décrits dans la littérature.¹³

Les équilibres entre ces différents complexes ont été étudiés en fonction de la concentration en acide nitrique.^{13, 15} Ainsi à forte acidité, ce sont les espèces ayant le plus de ligands nitrates qui prédominent alors que les complexes non-, mono- et dinitratés ont pratiquement disparu à 12 mol/L en HNO_3 . Pour une concentration en acide nitrique de 3 mol/L (conditions chimiques à la sortie des étapes de dissolution), ce sont les complexes faiblement nitrates (A_1 , B et C) qui sont majoritaires. La répartition entre les différentes formes de complexes nitrates du ruthénium est résumée Figure 8.

Rudstam¹⁶ publie également une répartition des complexes de nitrosylruthénium en fonction de la concentration en acide nitrique. Cependant il est important de souligner qu'il ne considère pas les mêmes espèces que Scargill, il ne prend en compte que des espèces neutres dans le partage entre la phase aqueuse et la phase organique. Ces espèces seront nommées selon le modèle A/B/C/D défini ci-dessus afin de conserver le même formalisme de notation (Figure 7). On différenciera les espèces spécifiques à Rudstam par un astérisque. Il est important de noter que Rudstam¹⁶ est le seul à considérer dans son étude des complexes avec des ligands hydroxydes en première sphère de coordination. Cette notation ne repose néanmoins sur aucune caractérisation structurale.

Tableau 3 – Notation courante des complexes nitrates de nitrosylruthénium dans la littérature (pour Scargill¹⁵) et dans notre étude (pour Rudstam¹⁶).

Nombre de ligands NO ₃	Scargill ¹⁵		Rudstam ¹⁶	
	Notation	Formule	Notation	Formule
0	A₀	[RuNO(H ₂ O) ₅] ³⁺	A₀*	[RuNO(OH) ₃ (H ₂ O) ₂]
1	A₁	[RuNO(NO ₃)(H ₂ O) ₄] ²⁺	A₁*	[RuNO(NO ₃)(OH) ₂ (H ₂ O) ₂]
2	B	<i>cis</i> -[RuNO(NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₃] ²⁺	B*/C*	[RuNO(NO ₃) ₂ (OH)(H ₂ O) ₂] ²⁺
	C	<i>trans</i> -[RuNO(NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₃] ²⁺		
3	D₃	[RuNO(NO ₃) ₃ (H ₂ O) ₂]	D₃*	[RuNO(NO ₃) ₃ (H ₂ O) ₂]
4	D₄	[RuNO(NO ₃) ₄ H ₂ O] ⁻	-	-

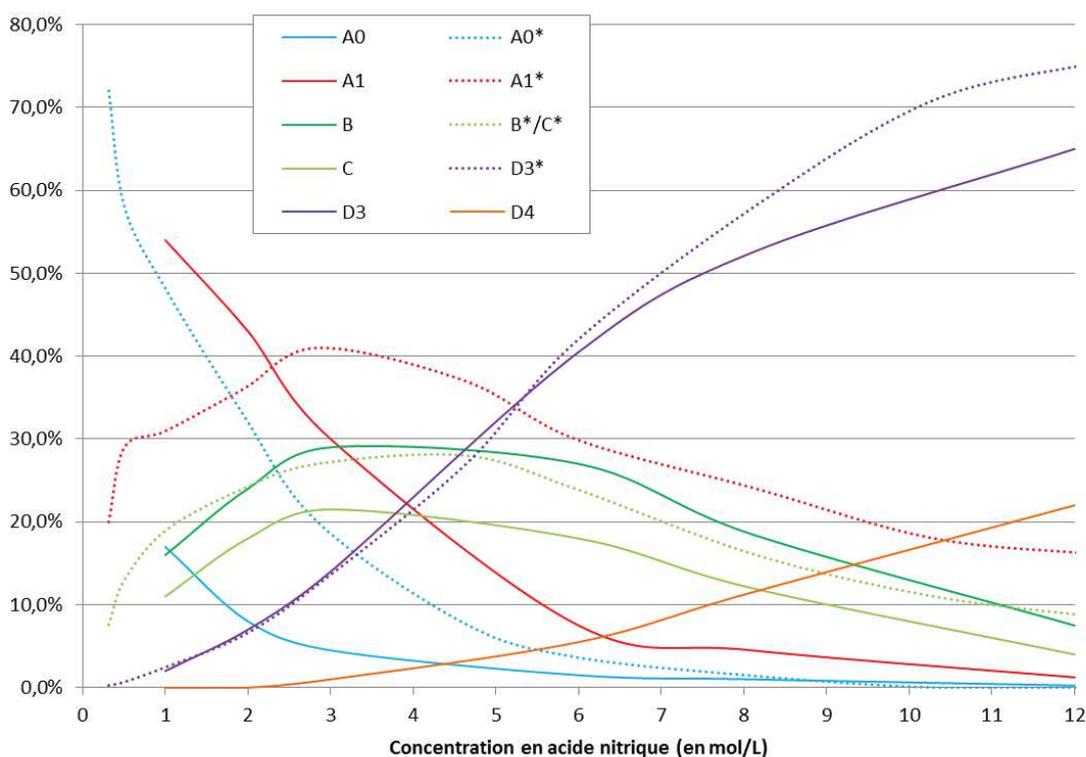


Figure 8 - Répartition à l'équilibre des complexes nitrates de RuNO³⁺ en fonction de la concentration en acide nitrique d'après les travaux de Scargill¹⁵ (lignes pleines) et de Rudstam¹⁶ (en pointillés).

Les proportions relatives pour chacun des complexes sont semblables chez Scargill¹⁵ et Rudstam.¹⁶ Tous deux notent une croissance des espèces avec le plus de ligands nitrates quand la concentration en acide nitrique augmente. Les deux auteurs ont également étudié l'influence de la concentration en acide nitrique sur les constantes de vitesse. Il est important de rapporter que les cinétiques d'échanges sont lentes et les temps de vie des différentes espèces sont généralement élevés

(les données des cinétiques d'échange des ligands sont présentées en Annexe 1). Dans le cas des études d'extraction liquide-liquide, il est possible que les solutions aqueuses soient hors équilibre, ce qui peut expliquer les disparités dans les coefficients de distribution rapportés dans la littérature.

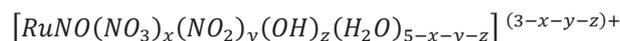
Afin d'être le plus représentatif possible des conditions du procédé, Scargill¹⁵ a également étudié la répartition des différents complexes en l'absence et en présence d'uranium. Dans cette étude, l'ajout de nitrate d'uranyle semble avoir peu d'effet sur la répartition des complexes à 3 M en acide nitrique. Pourtant Mousset^{3a} rapporte une tendance inverse. L'ajout de nitrate d'uranyle a pour conséquence de déplacer les équilibres en faveur de B, C, D₃ et D₄. Des concentrations plus élevées de complexes tri- et tétranitrates sont donc envisagées dans les solutions réelles. Cependant il n'existe pas de données pour des concentrations inférieures ou égales à 1 mol/L en acide nitrique.

2.4. Complexes nitrés et mixtes nitrés-nitrates

Lors de la dissolution du combustible nucléaire irradié, la radiolyse de l'acide nitrique provoque une génération non-négligeable d'acide nitreux HNO₂. HNO₂ est formé par réaction de l'acide nitrique avec des composés azotés tels que NO ou NO₂ selon les équilibres suivants :



En présence d'ions NO₂⁻, les complexes de RuNO³⁺ forment des complexes nitrés. La formule générale de ces complexes sera :



Joon¹⁷ indique que les complexes contenant des nitrites sont 4 fois plus représentés en solution de dissolution que les complexes purement nitrates, il est donc probable que ces complexes soient présents dans les solutions de dissolution de combustibles. Néanmoins il est le seul à affirmer une telle quantité de complexes mixtes en solution sans préciser l'origine de ses données.

Brown¹¹ a étudié plusieurs de ces composés à l'état solide, dont notamment [RuNO(NO₂)₂OH(H₂O)₂] et [RuNO(NO₃)₂(H₂O)₂NO₂]. Les espèces nitrées rapportées dans la littérature sont majoritairement les complexes mono- et dinitrées, les complexes trinitrés étant peu stables et rapidement convertis en dinitrés.^{3a, 18} La littérature relate également l'existence d'espèces tétranitrées.^{11-12, 19} Dans l'acide nitrique, [RuNO(NO₂)₄OH]²⁻ cède facilement deux ligands nitrites.¹¹ Une fois formés, les complexes nitrés ont une plus grande stabilité que leurs homologues nitrates. Selon Brown¹¹ toujours, ils sont également moins bien extraits par le TBP et ne sont pas oxydés en RuO₄ par le cérium(IV).

Boswell²⁰ a étudié les proportions relatives de ces différents complexes en fonction de la concentration en acide nitrique. Quand la concentration en ions nitrates augmente, les complexes purement nitrés disparaissent logiquement au profit des complexes mixtes mononitrés-polynitrates (Figure 9). À 3 mol/L en acide nitrique ce sont les complexes mixtes qui sont les espèces majoritaires.

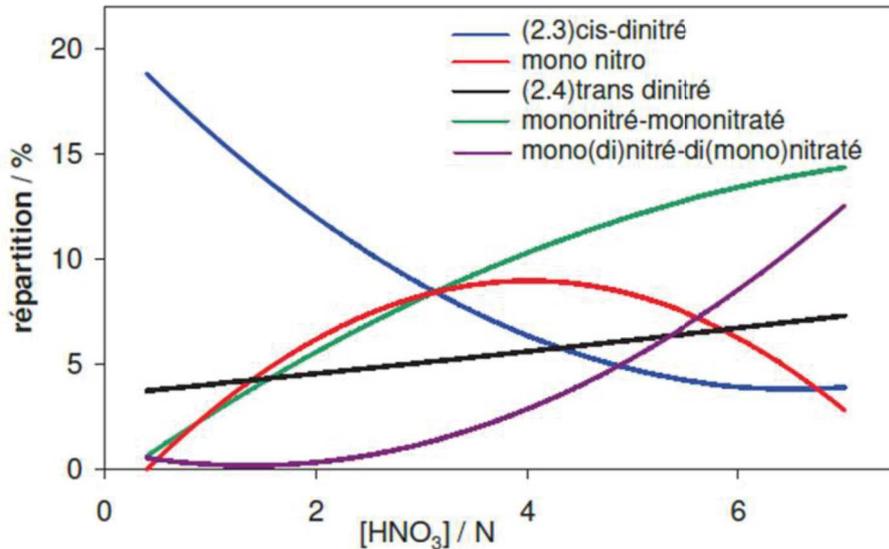


Figure 9 – Répartition des complexes de $RuNO_3^+$ à l'équilibre en fonction de la concentration en acide nitrique (solution âgées de 1 an, $[Ru] < 10^{-2}$ mol/L) d'après les travaux de Boswell.²⁰

Boswell²⁰ a également étudié les cinétiques de conversion des complexes nitrés. Les temps de mise à l'équilibre pour les solutions nitrées sont nettement supérieurs à ceux des mélanges de complexes nitrates : Joon rapporte des durées de plusieurs mois¹⁷ contre 2 à 3 semaines pour les complexes purement nitrates.¹³ La Figure 10 reprend de manière schématique l'ensemble des équilibres qui ont été décrits dans la littérature avec les temps de demi-vies de chacune des espèces.

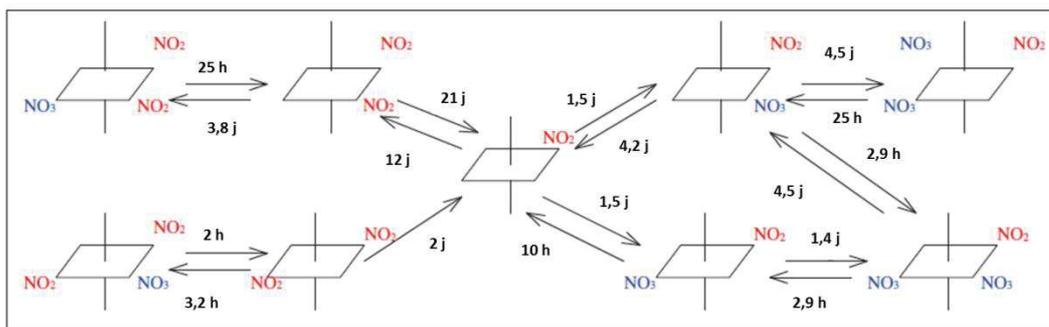


Figure 10 – Résumé des différents équilibres intervenant entre les complexes nitrés et mixtes de $RuNO_3^+$, avec leur demi-vie dans l'acide nitrique à 0,25 et 10 mol/L (température 0°C).²⁰

Il est important de noter qu'aucune substitution directe de NO_2^- par NO_3^- n'intervient. La réaction débute par une substitution d'un ligand nitrite par une molécule d'eau, suivie d'une substitution de cette molécule d'eau par un ligand nitrate. Cette observation semble également valable dans le sens inverse,

un ligand nitrate sera obligatoirement substitué par une molécule d'eau avant d'être remplacé par un nitrite.²⁰

2.5. Les autres espèces dissoutes : Ru(IV) et Ru(VIII)

2.5.1. Ru(IV)

Le ruthénium peut également être présent au degré d'oxydation +IV dans les solutions d'acide nitrique. En milieu HNO_3 , Ru(IV) peut se trouver sous la forme d'espèces polynucléaires en se liant à des atomes d'oxygène pour former des avec des ponts oxo du type Ru – O – Ru.⁵ Maya²¹ rapporte qu'à partir des propriétés spectrales du Ru(IV) dans l'acide nitrique, il est possible de supposer que Ru(IV) est sous la forme de $\text{Ru}_4(\text{OH})_{12}^{4+}$. Cependant comme l'acidité est élevée, il est plus judicieux d'écrire que Ru(IV) est sous la forme de $\text{Ru}_4\text{O}_6^{4+}$, $x.\text{H}_2\text{O}$.^{3a} Malgré l'absence d'informations structurales dans la littérature concernant ces tétramères, il est plausible que les atomes de Ru soient reliés entre eux par des ponts oxo. De plus la proportion de ruthénium présent sous forme de Ru(IV) dans les solutions de dissolution n'est pas rapportée.

2.5.2. Ru(VIII)

Ru(VIII) est présent majoritairement sous forme de tétraoxyde de ruthénium RuO_4 . Bien que moins réactif que OsO_4 , il est volatil à température ambiante et a un fort pouvoir oxydant en laissant un dépôt caractéristique de RuO_2 .^{3a} En solution aqueuse, RuO_4 est sous forme hydratée H_2RuO_5 et se comporte comme une espèce amphotère (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**).

2.6. Conclusions sur la spéciation en phase aqueuse

En solution de dissolution du combustible, le ruthénium est majoritairement présent sous la forme de complexes de nitrosylruthénium RuNO^{3+} de formule générale $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_x(\text{NO}_2)_y(\text{OH})_z(\text{H}_2\text{O})_{5-x-y-z}$. Les degrés d'oxydation +IV et +VIII sont présents en quantités très faibles et ne seront pas considérés dans la suite de notre étude.

Les coefficients x , y et z dépendent des conditions chimiques. Le coefficient z est a priori non-nul si l'acidité du milieu est faible ($[\text{H}^+] < 1 \text{ mol/L}$ selon Carron¹). Le coefficient y est compris entre 0 et 2 mais il est probable qu'en milieu nitrique des complexes nitrés du ruthénium soient présents.¹⁷ Le coefficient x quant à lui dépend directement de la concentration en acide nitrique de la solution. Ainsi pour les solutions de dissolution à 3-4 mol/L en HNO_3 , les espèces les plus probables sont les complexes avec un, deux ou trois ligands nitrates. Néanmoins la littérature ne propose pas de caractérisation structurale des complexes de nitrosylruthénium en phase aqueuse qui viendrait soutenir ces hypothèses.

3. Les complexes de nitrosylruthénium dans les phases organiques de TBP

Nous avons vu précédemment que le ruthénium est présent en solution nitrique sous de nombreuses formes. Les équilibres entre ces différents complexes sont généralement lents. Cette multiplicité d'espèces rend difficile l'identification de celles qui sont extraites en phase organique.

Il est évoqué dans la littérature que les complexes nitrés sont deux fois moins extraits que les complexes nitrates.⁵ Dans les conditions de dissolution du combustible nucléaire (3 à 4 mol/L en HNO_3 et 10^{-2} à 10^{-3} mol/L en HNO_2), il se forme plus de complexes nitrés que de complexes nitrates : 30 à 70% des complexes de nitrosylruthénium seront sous forme de complexes mixtes nitrés-nitrates lors du premier cycle d'extraction,⁵ il est donc probable que les espèces extraites en phase organique soient des complexes nitrates et mixtes nitrés-nitrates.

3.1. Extraction globale des complexes de nitrosylruthénium

Les principaux paramètres qui influent sur l'extraction du ruthénium sont la concentration en acide nitrique, la présence (et la concentration) d'autres cations métalliques dont l'uranium, la présence (et la concentration) d'acide nitreux ainsi que la température. L'extraction du ruthénium par le TBP est exacerbée à basse température.¹⁶ Ainsi en modifiant les conditions opératoires il est possible de minimiser l'extraction du ruthénium, par exemple en travaillant à plus haute température.

La Figure 12 présente les coefficients de distribution globaux du ruthénium rapportés par différents auteurs. Ceux-ci ont été mesurés pour une concentration de TBP en phase organique de 1,1 mol/L soit un pourcentage volumique de 30%, et sans uranium en phase aqueuse, à température ambiante. L'ensemble des données de la littérature sur les coefficients de distribution du ruthénium sont rapportées dans l'Annexe 2.

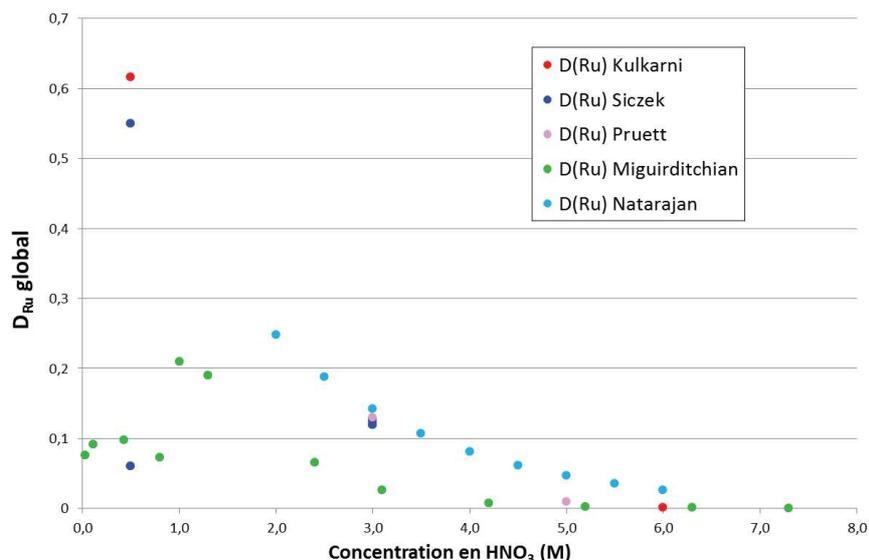


Figure 11 – Influence de la concentration en HNO₃ sur les coefficients de distribution globaux du ruthénium, pour C^{TBP}_{orga} = 1,1 M d'après Kulkarni,²² Pruett,²³ Siczek,¹⁸ Miguiritchian²⁴ et Natarajan.²⁵

Des écarts importants sont constatés en fonction des sources des travaux. Plusieurs raisons pouvant expliquer ces écarts, ont été identifiées par les différents auteurs. Par exemple, la présence d'impuretés dans le solvant pourrait expliquer les écarts entre les données d'extraction obtenues avec le ruthénium à l'état de traces et les données obtenues avec des quantités pondérables.¹⁸ De plus, la présence d'ions chlorures dans les solutions de traceur ¹⁰⁶Ru fréquemment utilisé pour les mesures de D_{Ru}, peut conduire à une augmentation des coefficients de distribution car les complexes chlorés ont une meilleure affinité pour les TBP que les complexes nitrés-nitratés. L'ajout d'un traceur a donc pour conséquence de modifier les équilibres en phase aqueuse. Cet effet du traceur ¹⁰⁶Ru a été récemment mis en évidence dans les travaux de Moeyaert.^{3b}

3.1.1. Influence de la concentration en acide nitrique

L'augmentation de la concentration en acide nitrique entraîne une diminution du coefficient d'extraction D_{Ru} au-delà de 1 M en HNO₃, alors qu'en dessous de cette concentration en acide, D_{Ru} augmente avec l'acidité de la solution (comme illustré sur la Figure 12).

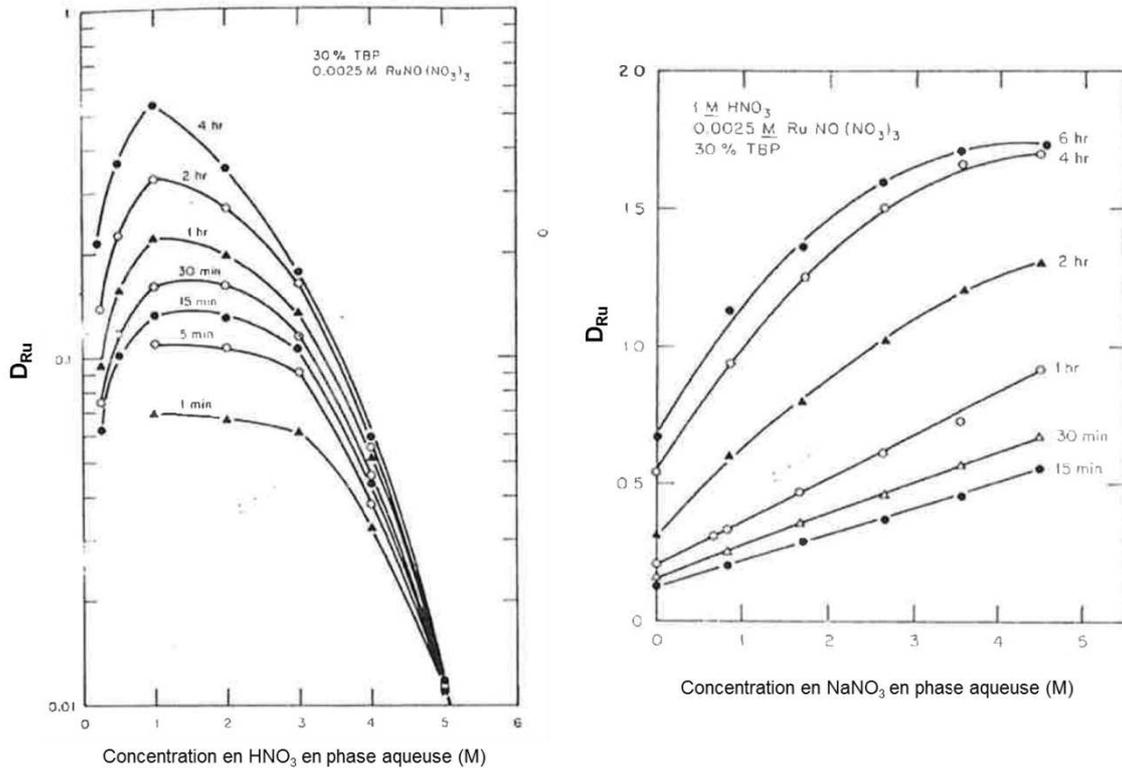


Figure 12 - (à gauche) Influence de la concentration en acide nitrique dans la phase aqueuse sur le coefficient d'extraction D_{Ru} (à droite) Influence de la concentration en ions nitrates dans la phase aqueuse sur le coefficient d'extraction D_{Ru} (extraits des travaux de Pruet²³) pour différents temps de contact.

La forme des isothermes d'extraction serait liée à deux phénomènes antagonistes :

- Si la concentration en HNO_3 phase aqueuse augmente, l'équilibre entre les différents complexes de $RuNO^{3+}$ se déplace en faveur de la formation d'espèces plus nitratées, plus fortement extraites par le TBP
- A concentration en acide nitrique plus élevée, l'extraction de complexes $TBP.HNO_3$ inhibe l'extraction du ruthénium car la concentration en TBP libre dans le solvant diminue

Ces conclusions sont confirmées par le fait que l'ajout de quantités croissantes de sels de nitrate (tels que $NaNO_3$) permet d'accroître le coefficient d'extraction du ruthénium (Figure 12). Dans ce cas, c'est bien le déplacement d'équilibre vers les espèces nitratées de $RuNO^{3+}$ qui sont les formes les plus extractibles.

3.1.2. Influence de la présence d'uranium

Une compétition entre l'extraction du ruthénium et de l'uranium a été mise en évidence par différents auteurs dont Natarajan²⁶ et Fletcher.²⁷ Alors que la charge en uranium dans le solvant augmente, le coefficient de distribution du ruthénium diminue systématiquement (Figure 13). La formation des complexes $UO_2(NO_3)_2(TBP)_2$ influence la quantité de TBP libre en phase organique réduisant la quantité de ruthénium effectivement extrait par le TBP. Cet effet est similaire à celui évoqué

pour l'augmentation de la concentration en acide nitrique.²³ La présence d'espèces $\text{TBP}\cdot\text{HNO}_3$ et $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_2$ réduit la concentration de TBP libre, le rendant indisponible au ruthénium.

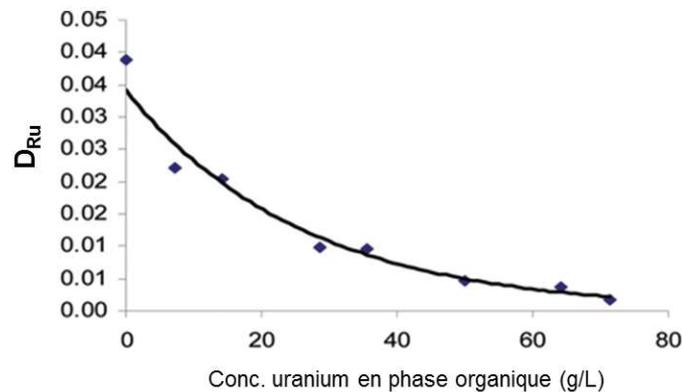


Figure 13 - Coefficient de distribution du ruthénium en fonction de la concentration en uranium dans la phase organique ($[\text{HNO}_3] = 4 \text{ mol/L}$, $[\text{Ru}] = 6.10^{-3} \text{ mol/L}$), extrait des travaux de Natarajan.²⁶

Cependant Ochkin²⁸ indique qu'il est possible qu'une forme non répertoriée du ruthénium puisse être extraite par le solvate $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_2$ sans indiquer sa structure. Il évoque que ce complexe est instable et peut disparaître au cours du temps. Il est important de rappeler que Ochkin²⁸ réalise ses essais d'extraction à partir de solutions aqueuses de nitrate de calcium, donc en absence d'acide. Il est donc probable que cette espèce co-extraite avec l'uranium qu'il évoque soit une espèce hydrolysée du nitrosylruthénium. Cette idée de la possible coextraction du ruthénium et de l'uranium est reprise par Rozen²⁹ en justifiant ce phénomène par la nature solvatante du complexe $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_2$.

Récemment, le CEA²⁴ a réalisé une étude portant sur l'impact de l'acidité et de la teneur en uranium sur l'extraction du ruthénium (expériences réalisées avec le traceur en milieu chlorure), dont les résultats sont présentés sur la Figure 14. Le coefficient de distribution du Ru diminue quand la concentration en uranium dans la phase aqueuse augmente.

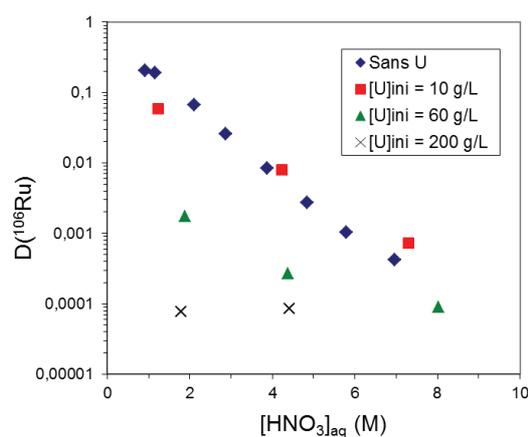


Figure 14 - Variation du coefficient de distribution du ruthénium après extraction par le TBP en fonction de la concentration d'acide nitrique et d'uranium (température 25°C, $[\text{Ru}] = 5.10^{-3} \text{ mol/L}$).²⁴

Ces résultats ont été complétés lors d'une nouvelle campagne de mesures,⁴ le coefficient de distribution du ruthénium a été mesuré en fonction de la saturation en uranium du solvant comme

présenté sur la Figure 15. Comme précédemment, la saturation en uranium provoque une chute de l'extraction du ruthénium. Cela confirme la compétition à l'extraction entre les deux métaux. La modélisation de la baisse de l'extraction du Ru avec la saturation en uranium du solvant a pu être obtenue pour le modèle $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3/\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2/\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3/\text{TBP}$ par Moeyaert^{3b} bien que le modèle ait tendance à légèrement surestimer l'extraction du ruthénium à forte saturation.

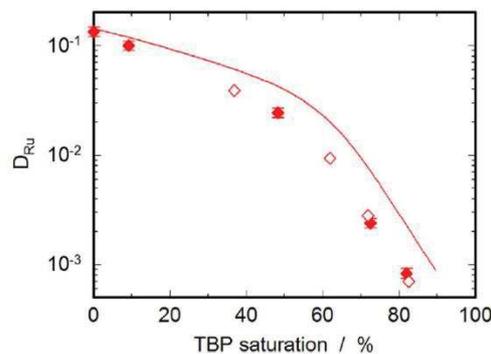


Figure 15 – Influence de la saturation du solvant TBP 30%/TPH en uranium sur le coefficient de distribution du ruthénium ($[\text{HNO}_3] = 3 \text{ M}$, 25°C). ♦ : données expérimentales ◇ : données de la littérature et – : modélisation pour HNO_3 3 M.

Cette étude permet d'exclure la coextraction uranium/ruthénium telle que suggérée par différents auteurs²⁸⁻²⁹ au contraire de celle observée avec le technétium.^{3b, 30}

Il convient de remarquer que si l'ajout de nitrate d'uranyle a été étudié par différents auteurs, l'ajout d'autres sels (notamment d'actinides) n'est pas relaté dans la littérature. Il serait intéressant de vérifier si d'autres cations extraits par le TBP tels que le zirconium, le plutonium ou encore le neptunium peuvent entrer en compétition avec le ruthénium lors de l'extraction, ou alors être co-extraits selon des processus synergiques, même si l'uranium est souvent considéré comme unique simulant de toute la charge métallique dans la solution d'alimentation et dans le solvant.

3.1.3. Influence de la présence de DBP et d'autres produits de dégradation du TBP

Le DBP est le produit majoritaire issu de la radiolyse du solvant : par exemple pour un système TBP- HNO_3 3 M ayant reçu une dose 1,15 MGy les produits de dégradation contiendront 65% de DBP (ou HDBP acide dibutylphosphorique) et 32% de composés phosphates modifiés.⁶

À l'échelle industrielle, les effets du DBP sur l'extraction de l'uranium et du plutonium suivants sont observés :

- Formation de complexes actinides-DBP en phase aqueuse non-extractibles par le TBP
- Mauvaise décontamination des flux vis-à-vis des produits de fission tels que le zirconium ou le niobium qui forment des complexes avec le DBP solubles en phase organique,³¹

mais également mauvaise performance pour la décontamination vis-à-vis du cérium et du ruthénium⁶

- Formation de crasses à l'interface entre les phases aqueuse et organique susceptibles de gêner le transfert de matière, et de ralentir la décantation

Brown³² a réalisé plusieurs essais d'extraction du ruthénium avec un solvant composé de 2% de DBP dans du kérosène à 20°C. Il rapporte des coefficients de distribution très faibles : après 60 minutes de contact avec une solution HNO₃ 1 mol/L, $D_{Ru} \approx 2 \cdot 10^{-4}$ et après 60 minutes de contact avec une solution HNO₃ 3 mol/L, $D_{Ru} \approx 4 \cdot 10^{-5}$. Ainsi l'extraction du ruthénium avec un solvant composé uniquement de DBP serait négligeable et la présence de DBP n'expliquerait pas les mauvais facteurs de décontamination des flux d'uranium et de plutonium vis-à-vis du ruthénium.

Les résultats sont en accord avec une publication antérieure citée par Brown et Fletcher indiquant qu'il n'y avait pas d'effet des produits de dégradation radiolytique du TBP sur l'extraction des complexes de nitrosylruthénium (notamment aucun effet notable de l'addition de 1% de DBP dans un solvant TBP n'a été observé sur l'extraction de ruthénium).³²

Notons que ces études ont été réalisées avec de très faibles teneurs en DBP. Pruett²³, quant à lui, observe une influence de la concentration en DBP dans le solvant sur le coefficient de distribution D_{Ru} même pour de faibles teneurs en DBP. Il note même que lorsque la concentration en DBP dans le solvant TBP augmente, l'extraction du ruthénium est exacerbée (Figure 16).

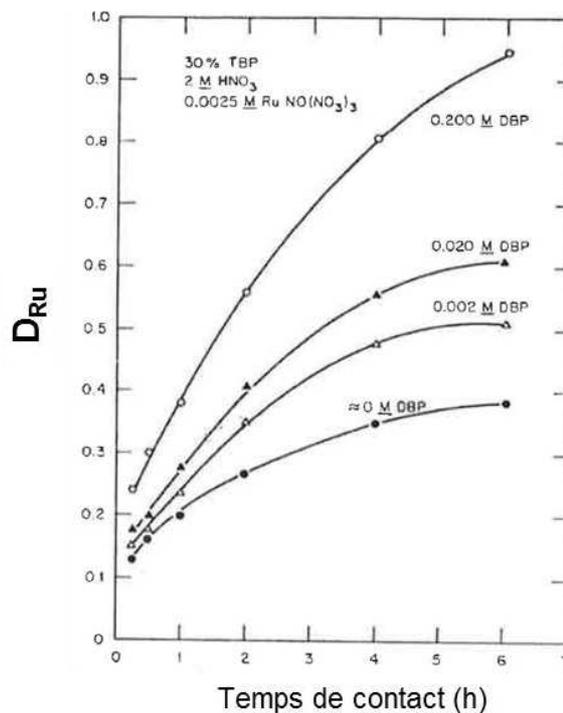


Figure 16 - Influence de la concentration en DBP dans le solvant TBP 30% sur D_{Ru} pour différentes durées de mise en contact des deux phases d'après les travaux de Pruett.²³

Pruett²³ attribue ces résultats à un effet synergique lors de l'extraction entre le TBP et le DBP qui a déjà été mis en évidence pour l'extraction de l'U(VI) par Baes³³ quand le système extractant est composé d'un agent organophosphate neutre et un dialkyl d'acide phosphorique.

La Figure 16 (comme la Figure 12) illustre également que la réaction d'extraction (avec ou sans DBP) n'est pas complète après une heure d'agitation. La réaction d'extraction du Ru est donc lente et si l'équilibre semble presque atteint pour 6 heures d'agitation en l'absence de DBP, il ne l'est pas si le solvant contient 0,2 M de DBP.

Des essais sur l'influence du DBP ont également été menés par le CEA²⁴ mais aucune influence du DBP sur l'extraction du ruthénium n'a été observée (Tableau 4).

Tableau 4 – Influence de la concentration en DBP dans le solvant sur le coefficient de distribution du ruthénium. Solution aqueuse HNO₃ 3,6 mol/L avec Ru seul, et solvant TBP/TPH 30%.²⁴

DBP (mg/L)	0	100	250	500
D_{Ru}	0,0004	0,0005	0,0004	0,0004

En conclusion, les différents travaux qui ont l'influence du DBP sont discordants et des hypothèses contradictoires sont formulées : Pruet²³ semble indiquer que la présence de DBP favorise l'extraction du Ru, tandis que Brown³² et le CEA²⁴ n'ont observé aucune influence de l'ajout de DBP au solvant d'extraction.

Il est néanmoins important de souligner que les conditions sont très différentes entre les trois études. Brown³² utilise un solvant composé de DBP dans du kérosène tandis que Pruet²³ et le CEA²⁴ ajoutent des concentrations croissantes de DBP dans un solvant TBP 30%. L'influence de la présence de DBP sur D_{Ru} n'est visible qu'à concentration élevée en DBP (0,2 M) ou après plusieurs heures de contact entre la solution et le solvant (2 heures minimum) qui sont les conditions opératoires utilisées par Pruet²³ uniquement. Il est donc très difficile de comparer ces différents travaux entre eux, et donc de conclure à ce stade sur l'influence du DBP. Il sera néanmoins important de procéder à un lavage préliminaire du TBP pour éliminer toute trace éventuelle de produit de dégradation dans le solvant utilisé pour les expériences d'extraction afin d'éviter toute contribution éventuelle du DBP dans nos travaux.

3.2. Extraction des différents complexes de nitrosylruthénium

Pour mieux comprendre les évolutions en fonction de la concentration en acide nitrique, les coefficients de distribution des complexes individuels ont été mesurés et sont représentés sur la Figure 17. Ces valeurs de D_{Ru} sont calculées lors de la séparation des espèces par chromatographie en fonction de leur temps de rétention ou par extractions répétées en décorrélant les coefficients individuels du coefficient global.¹⁶

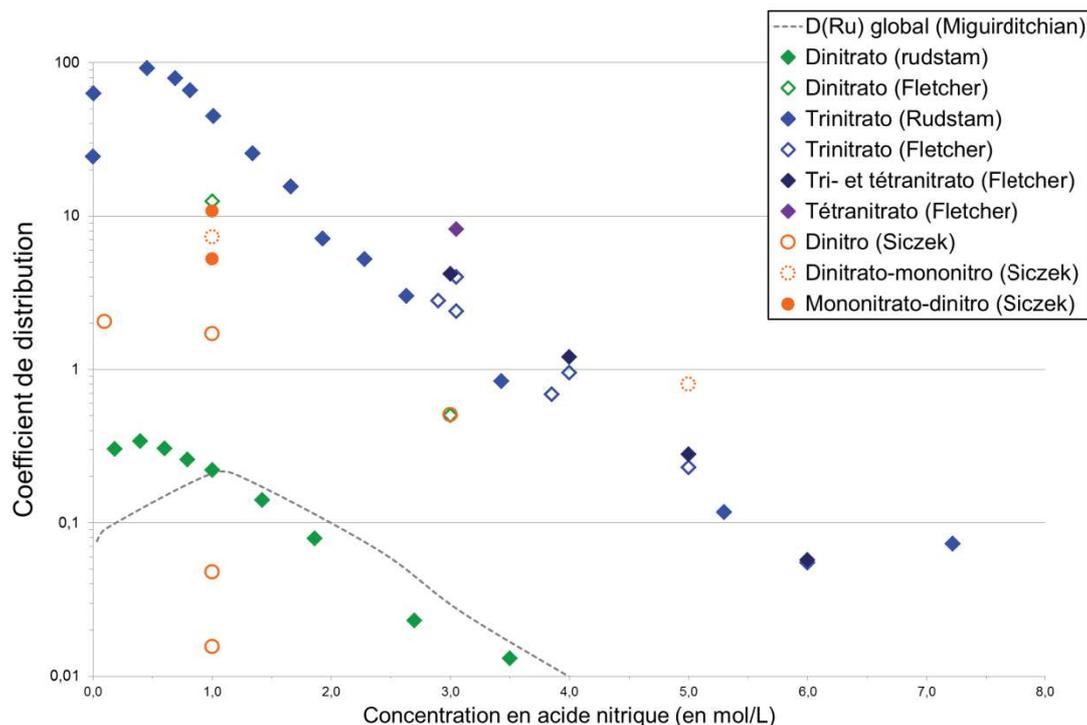


Figure 17 - Variations du coefficient de distribution dans le TBP pour différents complexes de RuNO_3^+ en fonction de la concentration en acide nitrique, d'après Siczek¹⁸, Fletcher²⁷ et Rudstam¹⁶ en comparaison du coefficient de distribution global du ruthénium d'après Miguiditchian.²⁴

Pour les coefficients de distribution des complexes dinitratés (en vert sur la figure 13), on relève un certain écart entre les données de la littérature. Pour les coefficients de distribution des complexes trinitratés (en bleu sur la figure 13), les résultats de Rudstam¹⁶ sont plutôt en accord avec ceux rapportés par Fletcher.²⁷ Les complexes tri- et tétranitratés sont effectivement les complexes ayant la plus grande affinité avec le TBP, toute acidité confondue. L'influence de l'acidité est cohérente pour toutes ces données : quelle que soit l'espèce considérée, quand la concentration en acide nitrique augmente, les coefficients de distribution chutent.

Lors de l'examen des coefficients de distribution globaux du ruthénium (Figure 12), il avait été souligné que D_{Ru} était faible en dessous de 1 mol/L en HNO_3 . La répartition des différents complexes nitrates du nitrosylruthénium en fonction de l'acidité peut expliquer cela. En effet, pour $c_{\text{HNO}_3} < 1$ mol/L, les espèces prédominantes sont les espèces mono- et non-nitratées. Ces espèces sont très faiblement extraites par le TBP, d'où un coefficient global D_{Ru} faible. Tandis que, quand la concentration en acide nitrique augmente, les proportions de complexes di-, tri- et tétranitratés sont plus importantes, donc augmentant le coefficient global d'extraction du ruthénium.

Les coefficients de distribution pour les complexes avec des ligands nitro sont tirés des travaux de Siczek¹⁸ qui répertorie les résultats de nombreux auteurs mais donne très peu d'informations sur les méthodes d'acquisition et les conditions opératoires. À 1 mol/L en acide nitrique, plusieurs valeurs de D sont rapportées pour le complexe mononitré (dont on ne sait pas s'il contient également des ligands nitrates ou hydroxydes). Pour les complexes nitrés, les données les plus précises concernant leurs

coefficients de distribution ont été collectées par Joon.¹⁷ Il a étudié l'extractabilité de différents complexes contenant un ou plusieurs ligands nitrites, par chromatographie sur colonne. La phase stationnaire est imprégnée de TBP, différentes solutions d'acidité nitrique croissante sont utilisées pour l'élution. La quantité de ruthénium ¹⁰⁶Ru contenue dans chaque fraction est analysée par spectrométrie γ . Joon¹⁷ propose des relations empiriques permettant d'évaluer le coefficient de distribution du ruthénium en fonction de la teneur en TBP, présentées dans le Tableau 5.

Tableau 5 – Formalisme des différents complexes nitrés et mixtes nitrés-nitrates employé par Joon¹⁷ et coefficients de distribution des différents complexes nitrés et mixtes, en fonction de la concentration en TBP libre (estimée par $[TBP]_{\text{eff}} = [TBP]_{\text{ini}}^{1-(0,08[HNO_3]_{\text{aq}})}$, en % volumique) et en fonction de la concentration en acide nitrique à l'équilibre.

Complexe	Structure du complexe	Coefficient de distribution D_{Ru} à 20°C
α	1-nitro	$1,3 \cdot 10^{-6} \times [TBP]_{\text{eff}}^3$
β_{12}	1,2-dinitro	$3,1 \cdot 10^{-6} \times [TBP]_{\text{eff}}^3$
β_{13}	1,3-dinitro	$4 \cdot 10^{-6} \times [TBP]_{\text{eff}}^3$
π_{1-2}	1-nitro-2-nitrato	-
π_{1-3}	1-nitro-3-nitrato	$3,5 \cdot 10^{-5} \times (a_{NO_3^-})^{0,5} \times [TBP]_{\text{eff}}^3$
ϕ_{12-3}	1,2-dinitro-3-nitrato	$4,4 \cdot 10^{-5} \times (a_{NO_3^-})^{0,5} \times [TBP]_{\text{eff}}^3$
ϕ_{13-2}	1,3-dinitro-2-nitrato	$9 \cdot 10^{-5} \times (a_{NO_3^-})^{-1} \times [TBP]_{\text{eff}}^3$
ω_{1-23}	1-nitro-2,3-dinitrato	$6,1 \cdot 10^{-4} \times (a_{NO_3^-})^{-1} \times [TBP]_{\text{eff}}^3$

Il est important de noter les proportions relatives de chacun de ces complexes en phase aqueuse auront une influence directe sur le coefficient global d'extraction du ruthénium. Il est probable que certaines mesures des coefficients de distribution du ruthénium ont été faites hors équilibre, ce qui pourrait expliquer les écarts observés dans la littérature. Des études structurales plus approfondies permettraient de mieux expliquer les affinités relatives vis-à-vis du TBP des différents complexes de nitrosylruthénium.

Certains auteurs se sont concentrés sur l'extraction du complexe qui présente a priori la plus grande affinité avec le TBP : le complexe trinitrato $RuNO(NO_3)_3(H_2O)_2$. C'est notamment le cas de Rozen²⁹ qui étudie l'influence de différents paramètres (acidité, concentration en uranium dans la phase aqueuse) sur l'extraction de ce complexe (noté RuT). Il remarque notamment que les protons ne participent pas directement à l'extraction du ruthénium. De plus l'ajout d'agents relargants (tels que les sels de lithium et de sodium, $NaNO_3$, HCl , $HClO_4$ ou encore H_2SO_4) n'affecte pas les coefficients de distribution. Cela permet de supposer que le complexe trinitraté est extrait comme un non-électrolyte tel que :



Fletcher²⁷ observe que les complexes tri- et tétranitrates de RuNO³⁺ ont tendance à former une troisième phase dans le système TBP-diluant-acide nitrique. Cette troisième phase apparaît à forte teneur en ruthénium, quand la concentration en Ru est supérieure à 0,05 mol/L. Cette phase est enrichie en H[RuNO(NO₃)₄(H₂O)] et appauvrie en diluant. Cependant cette observation n'a pas été confirmée dans la littérature plus récente.

Même si la littérature révèle des incohérences au niveau des données d'extraction des différents complexes pris individuellement, il en ressort que les complexes les plus nitrates (tri- et tétranitrates) sont ceux qui possèdent la meilleure affinité avec le solvant TBP 30% dans le TBP.

3.3. Études du mécanisme d'extraction par le TBP

3.3.1. Étude du mécanisme général

Pour estimer la stœchiométrie moyenne des complexes présents en phase organique, la méthode des pentes est généralement utilisée. Elle permet à partir de mesures du coefficient de distribution d'un métal de déterminer le nombre moyen de ligands dans sa sphère de coordination. Cette méthode implique de tracer en coordonnées logarithmiques l'évolution du coefficient d'extraction vis-à-vis d'un paramètre donné : de manière classique, la concentration en extractant.

Si on considère une réaction d'extraction par solvatation sous l'expression suivante :



Si les coefficients d'activités des espèces entrant en jeu dans la réaction sont considérés comme égaux à 1 (ou constants), la constante d'équilibre peut être écrite sous la forme :

$$K'_{ex} = \frac{[\overline{MX_xE_y}]}{[M^{n+}][X^-]^x[E]^y} = \frac{D_M}{[X^-]^x[E]^y} \text{ avec } D_M \text{ le coefficient de distribution du soluté } M^{n+} \text{ non-complexé.}$$

Et en passant par le logarithme :

$$\log D_M = \log K'_{ex} + x.\log([X^-]) + y.\log([\bar{E}]) \quad (9)$$

Si la concentration en anion X⁻ est constante, et le coefficient de distribution D_M mesuré selon la concentration en extractant E, la pente de la courbe $\log D_M = f(\log[\bar{E}])$ permet de déterminer le coefficient stœchiométrique (y) de l'extractant dans le complexe en phase organique. Ici il s'agira de tracer le logarithme du coefficient de distribution du ruthénium en fonction du logarithme de la concentration en TBP, mais plus spécifiquement de la concentration en TBP libre (c'est-à-dire le TBP non-complexé par HNO₃, H₂O ou d'autres espèces métalliques).

Le résultat est obtenu sous la forme d'une fonction affine $\log D_{Ru} = f(\log[TBP]^y)$, avec y correspondant au nombre de molécules de TBP coordonnées aux complexes de nitrosylruthénium. Ce type de mesures a permis entre autres, à Pruet²³ d'obtenir un coefficient y compris entre 2 et 3 quand d'autres auteurs²⁷ ont obtenu un coefficient y compris entre 4 et 5.

Finalement, les coefficients de distribution peuvent être exprimés sous la forme :

$$D_{Ru} = K'_{ex} \cdot [NO_3^-]_{aq}^\alpha \cdot [TBP]^\beta \quad (10)$$

Où K'_{ex} est la constante d'équilibre de la réaction d'extraction, de même que α et β sont le nombre de ligands nitrates et le nombre de molécules de TBP impliquées dans les complexes extraits, ce sont généralement des nombres entiers mais ce n'est pas obligatoire. Cette formule permet de rendre compte à la fois de la dépendance des coefficients de distribution du ruthénium vis-à-vis de la concentration en TBP libre, mais également vis-à-vis de la concentration en nitrates dans la phase aqueuse.

Plusieurs méthodes existent pour estimer $[TBP]_{libre}$ en phase organique. Selon que l'on travaille à forte ou à faible concentration en TBP, les écarts à l'idéalité seront plus ou moins importants et l'expression intervenant dans la loi d'action de masses ne sera pas la même.

On listera très brièvement 3 formules utilisées dans la littérature¹⁸ pour calculer $[TBP]_{libre}$

$$[TBP]_{libre} = C_{orga,initial}^{TBP} - C_{orga}^{HNO_3} \quad (11)$$

$$[TBP]_{libre} = \frac{C_{orga,initial}^{TBP}}{1+0,9 \cdot [HNO_3]^2 + 0,004 \cdot [HNO_3]^4} \quad (12)$$

$$[TBP]_{libre} = \frac{C_{orga,initial}^{TBP}}{(1+K_1 \cdot [NO_3^-]_{aq} \cdot [H^+]_{aq} + (K_2 \cdot [NO_3^-]_{aq}^2 \cdot [H^+]_{aq}^2 (1 + \Delta V)))} \quad (13)$$

Les deux premières expressions supposent la formation d'un complexe majoritaire 1:1 (TBP:HNO₃) et ne considèrent pas le changement de volume dû à la miscibilité partielle de la phase aqueuse dans le solvant. La dernière expression est plus complète, elle considère la formation de deux complexes de TBP avec l'acide nitrique : le complexe 1:1 (constante de formation K_1) et le complexe 1:2 (constante de formation K_2). Le changement de volume durant l'extraction ΔV est également considéré.

La méthode des pentes permet de déterminer le nombre global de molécules d'extractant impliquées dans l'extraction d'un ion métallique, mais ne renseigne pas sur la structure du complexe et notamment sur la position en première ou en seconde sphère de coordination. Différents auteurs ont appliqué la méthode des pentes à l'extraction des complexes de ruthénium par le TBP et ont permis de faire des hypothèses sur le nombre moyen de molécules de TBP intervenant soit dans l'extraction globale du ruthénium ou soit dans l'extraction des complexes individuels de nitrosylruthénium. Le Tableau 16 résume les différentes données disponibles. Le nombre moyen de TBP/ruthénium varie alors de 1,5 jusqu'à 5. ^{16, 18, 27}

Tableau 6 – Synthèse des stœchiométries (moyennes ou individuelles) Ru:mTBP proposées à partir des méthodes des pentes.

Conditions chimiques			Mode évaluation C_{TBP} libre	Nombre TBP/Ru	Référence
Phase organique	Phase aqueuse	T (°C)			
Stoechiométrie globale					
TBP	HNO ₃ 0,5M $C_{Ru} = 10^{-9}M$	-	C_{TBP} totale	1,5	Hallaba ³⁴
TBP 10 à 50%	HNO ₃ 2M $C_{Ru} = 10^{-3}M$	22 ± 1°C	1 complexe TBP- HNO ₃	2,05	Pruett ²³
Dinitrato					
TBP 10 à 30%	HNO ₃ 3M $C_{Ru} = 3,5 \cdot 10^{-3}M$	20°C	1 complexe TBP- HNO ₃	2,22	Brown ³²
TBP 10 à 50%	HNO ₃ 1M $C_{Ru} < 10^{-7}M$	20°C	C_{TBP} totale	1,5	Rudstam ¹⁶
Trinitrato					
TBP 10 à 30%	HNO ₃ 3M $C_{Ru} = 3,5 \cdot 10^{-3}M$	20°C	1 complexe TBP- HNO ₃	2,17	Brown ³²
TBP 10 à 50%	HNO ₃ 1M $C_{Ru} < 10^{-7}M$	20°C	C_{TBP} totale	2,5	Rudstam ¹⁶
TBP 5 à 30%	HNO ₃ 0,5 à 6 M	0°C	1 complexe TBP- HNO ₃	4	Flechter ²⁷
TBP 2,5 à 50%	HNO ₃ 1 à 5 M	T _{amb.}	Plusieurs complexes TBP-HNO ₃ et calcul des activités	2,9	Rozen ²⁹
Tétranitrato					
TBP 10 à 30%	HNO ₃ 2 à 4 M	0°C	1 complexe TBP- HNO ₃	5	Flechter ²⁷
Complexes RuNO(NO₂)_x(NO₃)_y (avec x = 1 ou 2 et y = 1 ou 2)					
TBP à 30%	HNO ₃ 0,5 à 3 M	20°C	Plusieurs complexes TBP-HNO ₃	3,0	Joon ¹⁷

Dans son étude Fletcher²⁷ propose une stœchiométrie des complexes Ru :TBP égale à 4 pour les complexes tri- et tétranitrates. Comme la proportion de complexes tétranitrates est très faible devant celle des trinitrates, le coefficient de distribution mesuré est considéré égal à celui des complexes trinitrates seuls. Il en est déduit que l'extraction des complexes RuNO(NO₃)₃(H₂O)₂ fait intervenir 4 molécules de TBP, ce qui semble concorder avec une liaison hydrogène entre chaque TBP et les 4 atomes d'hydrogène contenus dans les deux H₂O du complexe. Quant aux complexes tétranitrates, ils

sont en phase aqueuse sous forme d'anions $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^-$ qui seraient extraits sous forme de paires d'ions avec l'ion H_3O^+ . Cet ion hydroxonium serait solvaté par 3 molécules de TBP, auxquelles viennent s'ajouter 2 autres molécules de TBP qui solvatent les 2 hydrogènes du ligand aquo du complexe Ru (comme présenté sur la Figure 18). Cela permet de conclure à une réaction d'extraction faisant intervenir 5 molécules de TBP par complexe de Ru.

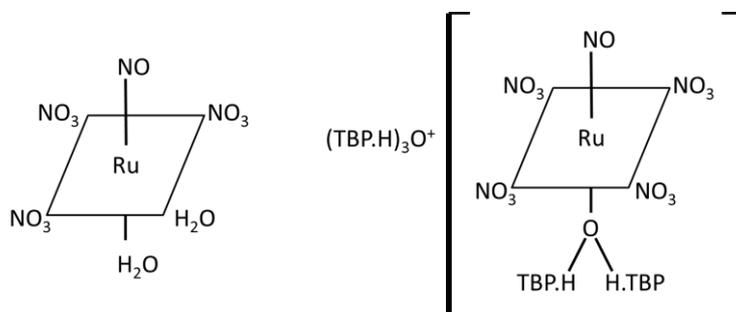


Figure 18 - Liaisons hydrogène entre les molécules de TBP et les ligands aquo ou les ions hydroxonium (complexes de RuNO^{3+} tri- et tétranitrates).

Concernant les complexes nitrés et mixtes nitrates-nitrés, et non plus seulement les complexes purement nitrates, seul Joon¹⁷ évoque la dépendance de leur coefficient de distribution vis-à-vis de la concentration en TBP (voir Tableau 5 au paragraphe 3.2). Une relation entre les coefficients de distributions des complexes nitrés et la concentration en TBP libre au cube est formulée pour tous les complexes qu'ils soient mononitrés, dinitrés ou encore mixtes. Ainsi, cela nous permet de supposer que l'extraction des complexes nitrés et mixtes du ruthénium mobiliserait 3 molécules de TBP par complexe extrait.

3.3.2. *Mode de coordination entre le ruthénium et le TBP*

La littérature propose majoritairement 2 mécanismes pour expliquer l'extraction des complexes de nitrosylruthénium par le TBP.^{18, 27, 35}

La première hypothèse développée par Fletcher²⁷ suppose que les molécules de TBP soient liées en sphère externe par liaison hydrogène aux molécules d'eau ou aux ions H_3O^+ comme décrit la Figure 18. Afin de valider cette hypothèse, les auteurs ont comparé le spectre infrarouge du complexe trinitraté $[\text{Ru}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{TBP})_x$ présent dans le solvant (surnommé D₃ en phase organique) et celui d'un complexe $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3(\text{TBP})_2$ (sous forme d'un liquide rouge foncé) synthétisé par Scargill.³⁶ Entre ces spectres infrarouges, un décalage de la bande de vibration de la liaison P=O, de 1241 à 1183 cm^{-1} (Tableau 7).

Tableau 7 – Attribution des bandes de vibration dans l'infrarouge pour deux complexes de nitrosylruthénium $[\text{Ru}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{TBP})_x$ avec le TBP en sphère externe et $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3(\text{TBP})_2$ avec le TBP en sphère interne.

D_3 OFR.	$\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3(\text{TBP})_2$	Assignment
~3400	—	ν_{OH} from H_2O
1935 m	1930 m	NO
1640 w	—	H_2O
1530 s	1525 s	ν_4 nitrate } monodentate ν_1 nitrate }
1530 s	1263 s	
1241 m, sh	—	P = O bonded to H_2O
—	1183 v.s	P = O bonded to Ru
956 m	952 m	ν_1 nitrate

Other bands found for TBP itself were present in both spectra

Dans le cas du complexe D_3 , la fréquence de vibration $\nu(\text{P}=\text{O})$ est cohérente avec la liaison de la fonction phosphate avec une molécule d'eau tandis que dans le second cas pour $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3(\text{TBP})_2$, la fréquence plus basse indique au contraire que le groupe $\text{P}=\text{O}$ est directement lié au métal Ru. L'absence de cette bande de vibration dans le cas du complexe extrait permet de conclure que le TBP se placerait en sphère externe des complexes du Ru.

Le second mécanisme rapporté dans la littérature^{18, 32, 35} propose à l'inverse une liaison directe entre les molécules de TBP et l'ion métallique (Figure 19). Ces liaisons se formeraient par substitution de ligands aquo dans les complexes de nitrosylruthénium.

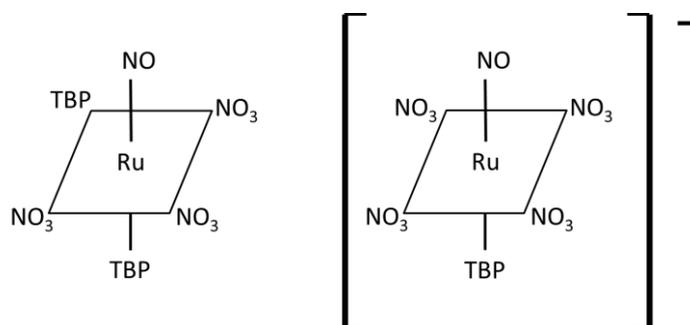


Figure 19 - Substitution des ligands H_2O par des molécules de TBP pour les complexes tri- et tétranitrates de RuNO_3^+ .

Siczek¹⁸ réunit ces deux hypothèses en un seul mécanisme : ce mécanisme se décomposerait en deux étapes. Une première étape serait la formation de liaisons labiles (liaisons H) entre les complexes métalliques et le TBP, puis dans un second temps le TBP entrerait en première sphère de coordination en se substituant à des ligands H_2O .

La littérature reste évasive quant aux méthodes mises en œuvre pour étayer cette hypothèse. De plus il est important de rappeler que Boswell²⁰ a souligné que lors des échanges entre les ligands nitrites et nitrates dans le plan équatorial il y a toujours une étape intermédiaire dans laquelle intervient une molécule d'eau. Les substitutions de ligands se font donc toujours en présence d'eau. C'est un point important à souligner car les quantités d'eau dans les phases organiques de TBP-alcane sont importantes (typiquement de l'ordre de 0,45 M pour un solvant avec 30% de TBP).³⁷ Cette présence

d'eau en phase organique peut ainsi favoriser des substitutions dans la sphère de coordination du ruthénium.

3.3.3. *Rétention du ruthénium en phase organique*

Il est important de souligner que la présence de molécules de TBP en première sphère pourraient provoquer des difficultés à réextraire le ruthénium, et donc sa rétention^{32, 35} en phase organique. Il n'est pas efficacement déséstrait lors des étapes de lavage ni lors des étapes de régénération du solvant. Ainsi il apparait qu'une quantité résiduelle de ruthénium reste dans le solvant, et favoriserait sa dégradation au fur et à mesure des cycles d'extraction.

Joon³⁸ propose deux explications au phénomène de rétention du ruthénium en phase organique de TBP : il évoque la présence de différents composés relativement stables et très fortement extractibles vis-à-vis du TBP, dans les mélanges de complexes de RuNO^{3+} extraits en phase organique. Il identifie les premiers de ces composés comme étant des complexes avec des molécules de TBP en sphère interne. Ces espèces seraient formées pendant l'extraction, avec substitution des ligands aquo par des molécules du solvant. Cette hypothèse est courante dans la littérature, bien que controversée par les mesures infrarouges de Fletcher.²⁷ Dans un second temps, Joon explique qu'il existe dans les solutions de complexes à l'équilibre des espèces ayant une affinité très importante avec le TBP : des dimères de nitosylruthénium avec des ligands pontants nitrates ou hydroxydes. Des propositions de structure pour ces espèces sont décrites Figure 20. Ces espèces sont supposées être quasiment impossibles à éliminer de la phase organique selon Joon³⁸ : $[\text{RuNO}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]_2$, $[\text{RuNO}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_2)(\text{NO}_3)_2]_2 \cdot \text{OH}^-$ et $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)(\text{NO}_3)_2(\text{OH})]_2$.

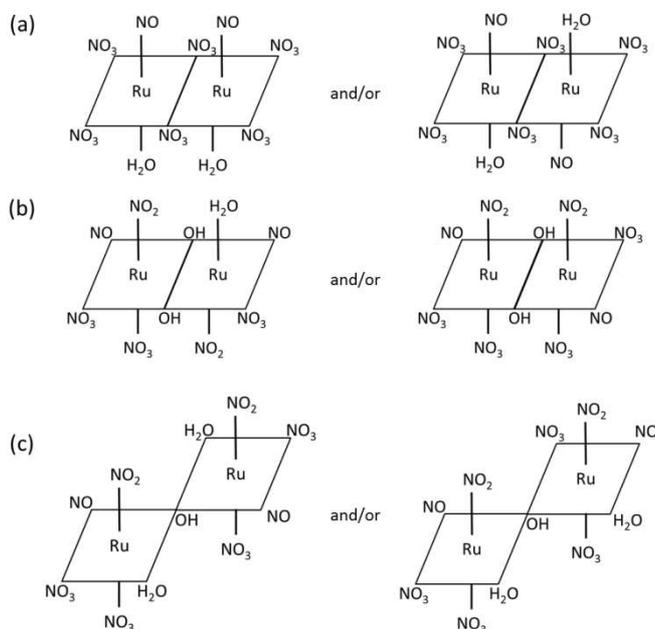


Figure 20 - Structures des dimères de nitosylruthénium (a) avec deux ligands nitrates pontants (b) avec deux ligands hydroxydes et (c) avec un seul ligand hydroxyde pontant proposées par Joon.³⁸

Joon³⁸ précise que ces complexes binucléaires représenteraient près de 0,5% des complexes de RuNO³⁺ dans les solutions de dissolution des combustibles nucléaires irradiés : 0,4 % seraient des dimères de nitrosylruthénium nitrates et 0,1% seraient des dimères nitrés. Ces proportions de dimères sont bien plus importantes que celles des complexes comprenant le TBP en première sphère. Joon³⁸ estime leur proportion dans les solutions de dissolution à 0,05% de la quantité totale de ruthénium.

Néanmoins il est important de souligner que Joon³⁸ est le seul auteur à rapporter l'existence d'espèces binucléaires en phase aqueuse et en phase organique. Il propose leurs formules en se basant sur des calculs de la stœchiométrie de ces complexes et n'apporte pas de preuve structurale de leur existence.

3.4. Conclusions sur la spéciation en phase organique

L'ensemble des études présentées dans ce chapitre nous permet de regrouper les principales hypothèses concernant la spéciation des complexes de nitrosylruthénium en phase organique, après extraction par le TBP. La littérature s'est majoritairement concentrée sur les grandeurs macroscopiques telles que la mesure du coefficient de distribution des complexes de ruthénium mais rapporte peu de données structurales sur les complexes présents en phase organique. Notamment le mode de coordination entre le ruthénium est le TBP n'a pas été formellement identifié.

Les paramètres identifiés comme influençant l'extraction des complexes de nitrosylruthénium sont la concentration en acide nitrique et également la concentration en ions nitrates dans la solution aqueuse initiale, ainsi que la présence d'autres espèces métalliques comme l'uranium. Aucun phénomène de coextraction avec l'uranium ou le plutonium n'a été mis en évidence, de même que l'extraction préférentielle du ruthénium par le produit de dégradation du TBP, le DBP.

Le nombre de molécules de TBP intervenant dans les complexes de nitrosylruthénium extraits en phase organique oscille entre 1,5 et 5 selon les auteurs. De mêmes les espèces extraites en phase organique par le TBP proposées par les auteurs sont variables. On ne retiendra que certaines hypothèses qui semblent prédominer :

- L'extraction du complexe trinitaté $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ qui est une espèce neutre et qui est régulièrement évoquée comme espèce majoritaire en phase organique
- L'extraction du complexe dinitaté $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ qui est une espèce chargée positivement et sera certainement extraite avec un ion nitrate ; ou sous forme hydrolysée $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{OH}]$ à plus faible acidité
- L'extraction du complexe tétranitraté $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^-$ qui est présent à forte concentration en HNO₃ et possède une grande affinité avec le TBP selon Fletcher,²⁷ l'espèce extraite serait l'acide associé $\text{H}[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]$ évoqué à plusieurs reprises dans la littérature^{27, 29} et qui est une espèce neutre.

Chapitre 2 : Techniques analytiques et méthodologie

1. Introduction

La littérature^{16, 23, 27, 35, 38} propose de nombreuses hypothèses quant à la nature des complexes de ruthénium extraits en phase organique. Cependant l'ensemble de ces propositions de structures reposent majoritairement sur des données macroscopiques telles que les coefficients de distribution ou le nombre de molécules d'extractant engagées lors de l'extraction. Mais les données structurales obtenues via des techniques spectroscopiques sont rares. Seul Fletcher²⁷ se repose sur la spectroscopie infrarouge afin d'invalider l'hypothèse d'une liaison directe entre le cation ruthénium et le TBP et supporte alors l'hypothèse de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau liées au ruthénium et le TBP. La spectroscopie infrarouge ainsi que d'autres techniques spectroscopiques telles que l'absorption des rayons X ou encore la diffraction des rayons X sont d'autant de moyens d'obtenir des informations sur la structure des complexes de ruthénium en phase organique. Ce sont des techniques régulièrement utilisées pour la caractérisation de l'environnement de cations métalliques tant en phase aqueuse qu'en phase organique et il a été démontré que leur couplage permet d'obtenir des informations précises, et d'écarter certaines hypothèses quand la résolution de la structure pose problème. Ces techniques sont disponibles au laboratoire pour la spectroscopie infrarouge et la diffraction des rayons X tandis que la spectroscopie d'absorption des rayons X est possible sur une ligne de lumière synchrotron, mais est régulièrement utilisée au laboratoire pour compléter les études de spéciation en solution des actinides et des lanthanides. Le couplage entre ces différentes techniques que vient généralement compléter la DFT a fait l'objet de plusieurs publications entre autres,³⁹ où il est appliqué afin de résoudre la spéciation de cations métalliques (Pu, U, lanthanides et Tc) dans le cas de systèmes d'extraction liquide-liquide.

Ce chapitre va permettre de présenter les différentes techniques qui ont permis au cours de ce travail de renseigner la spéciation du ruthénium. Les techniques et leur possibilité d'application quant à l'étude des complexes de ruthénium, sont décrites et la méthodologie mise en place est ensuite validée par l'application à des composés de référence et à la spéciation en phase aqueuse.

2. Techniques analytiques employées pour élucider la structure des complexes

La première technique présentée dans ce chapitre est la spectroscopie infrarouge. Elle a déjà été mise en avant par Fletcher.²⁷ Elle permet de caractériser les groupes fonctionnels présents dans le milieu étudié et donne ainsi des informations précieuses sur les fonctions chimiques présentes dans la sphère de coordination du cation métallique que l'on souhaite étudier. De plus, il est souvent observé des déplacements sensibles des fréquences de vibration associées à une fonction chimique donnée en fonction de sa complexation ou non avec un cation métallique ou avec un proton. Ces déplacements permettent de caractériser finement l'environnement chimique et parfois de faire des estimations quantitatives des proportions de chacun des états d'une certaine fonction.⁴⁰

2.1. Spectroscopie vibrationnelle dans l'infrarouge

2.1.1. Principe et caractéristiques

La spectroscopie infrarouge est une technique qui repose sur l'absorption d'un rayonnement incident dont la fréquence se situe dans le domaine de l'infrarouge (entre $3 \cdot 10^{11}$ et $4 \cdot 10^{14}$ Hz soit une longueur d'onde comprise entre 1000 et $0.75 \mu\text{m}$), susceptible de faire passer une molécule d'un état d'énergie E_1 à un état d'énergie supérieure E_2 dit état excité.

Les niveaux d'énergies d'une molécule sont discrets et peuvent être découplés de la manière suivante :

- Niveaux d'énergies électroniques (accessibles en spectrophotométrie UV-visible, λ de l'ordre de la dizaine et de la centaine de nanomètres)
- Niveaux d'énergie vibrationnels (accessibles en spectroscopie infrarouge, λ de l'ordre du micromètre à la centaine de micromètres)
- Niveaux d'énergie rotationnels (accessibles en spectroscopie micro-onde ou hertzienne, λ de l'ordre du millimètre)

L'énergie des niveaux électroniques dépend du nombre d'électrons et de la géométrie de la molécule. L'énergie des niveaux vibrationnels quant à elle dépend des noyaux qui composent la molécule : elle dépend de leurs masses et de leur arrangement. Lorsqu'une molécule subit une transition vibrationnelle, il est exclu que son état rotationnel reste inchangé. Les spectres obtenus sont donc des spectres de vibration-rotation car les transitions traduites mettent en jeu des états d'énergie vibrationnels et rotationnels.

Les vibrations au sein de la molécule sont usuellement séparées en deux classes :

- Les vibrations de valence ou d'élongation (symétriques ou asymétriques) qui vont traduire une variation de la longueur de la liaison entre deux atomes
- Les modes de déformation pour lesquels la longueur des liaisons ne varie pas mais ce sont les angles entre les différentes liaisons qui sont impactés

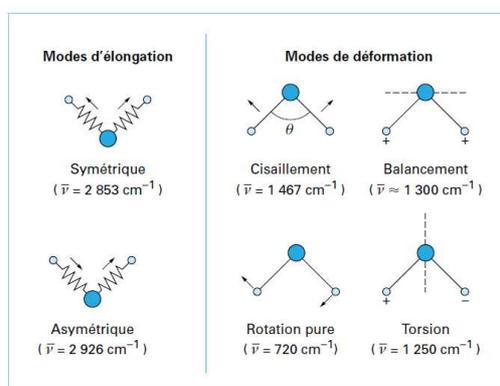


Figure 21 – Principaux modes de vibration d'une molécule (exemple de nombres d'onde donnés pour les vibrations localisées sur un groupe CH₂).

Les fréquences de vibration vont dépendre de la masse des atomes et de la force de la liaison qui les relie. Cependant dans le cas de molécules plus complexes que les molécules diatomiques, on observe qu'une liaison C-H ne vibre pas à la même fréquence si elle appartient à un groupement R_3C-H , R_2C-H ou $R-CH$. Les fréquences de vibration sont alors considérées comme une empreinte d'un groupe chimique particulier.

2.1.2. *Application à l'étude des complexes de nitrosylruthénium*

En plus d'être spécifique d'un groupement chimique, la fréquence d'une bande d'absorption sur un spectre infrarouge reflète l'environnement chimique de ce groupement. Nous avons donc rassemblé les informations qui pourraient nous renseigner sur les principaux groupements susceptibles d'être présents dans la sphère de coordination des complexes de ruthénium : le ligand nitrosyl NO, les ligands H_2O , NO_3 et OH, ainsi que les molécules de TBP.

L'ensemble des données disponibles dans la littérature concernant les bandes de vibration associées à des complexes du ruthénium ont été rassemblées dans l'Annexe 3.

a. Le groupement nitrosyl

La littérature rapporte un grand nombre de valeurs pour la fréquence d'élongation de la liaison N-O du groupe nitrosyle dans le cas des complexes de ruthénium (voir Annexe 3). Nous avons déjà vu au paragraphe 2.1.1 du chapitre 1 que la fréquence de vibration de la liaison N-O dépendait de la force de la liaison N-O (qui est gouvernée par la donation σ de NO vers Ru et la rétrodonation π^* de Ru vers NO). La fréquence d'élongation de la fonction nitrosyle est généralement comprise entre 1900 et 1800 cm^{-1} .

Une remarque, mise en avant par Brown¹¹ et Scargill,⁴¹ indique que la fréquence d'élongation de la liaison N-O est relativement faible quand des groupes NO_2^- sont présents en sphère de coordination du ruthénium, du moins à l'état solide. Brown observe la bande d'absorption relative à $\nu(NO)$ à 1905 cm^{-1} pour $Na_2[RuNO(NO_2)_4OH]$, 2 H_2O et à 1934 cm^{-1} pour un complexe de ruthénium nitrosyle ayant 3 ligands nitrates. Scargill ajoute que cet effet peut être causé par les liaisons hydrogène $RuN-O \cdots H-ORu$ intermoléculaires. Metzker⁴² indique également que l'introduction d'un groupe P-OH au sein d'un complexe de ruthénium nitrosyle tétra-amine, provoque un déplacement de la bande d'absorption attribuée à NO vers les plus basses énergies. Ainsi $\nu(NO)$ se place à 1915 cm^{-1} pour $[RuNO(NH_3)_4(P(OEt)_3)](PF_6)_3$ et à 1885 cm^{-1} pour $[RuNO(NH_3)_4(P(OH)(OEt)_3)](PF_6)_3$. Donc, à l'état solide, la présence de liaisons hydrogène entre les différents complexes de ruthénium, conduit à déplacer la bande de vibration $\nu(NO)$ vers des fréquences plus faibles.

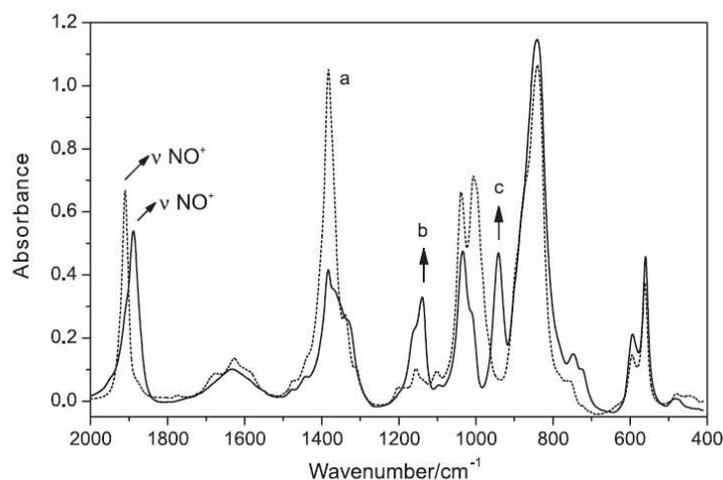


Figure 22 – Spectres FTIR des complexes de $\text{trans-}[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4(\text{P}(\text{OEt})_3)](\text{PF}_6)_3$ à l'état solide. Ligne en pointillés : complexe fraîchement préparé, et ligne pleine : complexe après 8 mois de stockage sous atmosphère contrôlée.⁴²

Cette dernière remarque faite par Metzker⁴² est très importante car elle montre un déplacement de $\nu(\text{NO})$ quand la phosphite $\text{P}(\text{OEt})_3$ est dégradée, c'est-à-dire quand l'un des groupes alkoxy est hydrolysé en OH (Figure 22). Or cette transformation d'un groupe alkoxy en hydroxyde est également observée lors de l'hydrolyse du TBP, un des groupes butoxyde devient un groupement OH. Ainsi il serait possible de pouvoir identifier la dégradation du TBP lié au ruthénium en DBP par un déplacement de $\nu(\text{NO})$ vers les plus basses énergies. Néanmoins, il est également possible qu'un tel déplacement de la bande de vibration du nitrosyle $\nu(\text{NO})$ soit dû à l'hydrolyse et que des ligands hydroxydes soient alors en première sphère de coordination du ruthénium.

b. Le groupement hydroxyde

L'existence de liaisons hydrogène au sein des complexes de ruthénium a également une influence sur les fréquences d'élongation et de déformation des ligands hydroxydes. Ainsi quand les liaisons hydrogène au sein du complexe deviennent plus importantes, $\nu(\text{OH})$ diminue en énergie et $\delta(\text{OH})$ augmente en énergie. Scargill⁴¹ illustre cet effet par l'exemple du complexe tétranitré de RuNO^{3+} anhydre et dihydraté.

Tableau 8 – Bandes de vibration et de déformation des groupements hydroxydes pour les complexes hydroxotétranitro-nitrosylruthénium dihydraté et déshydraté selon les travaux de Scargill.⁴¹

Complexe	$\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}], 2 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$ anhydre
$\delta(\text{OH})$ (en cm^{-1})	995	923
$\nu(\text{OH})$ (en cm^{-1})	3499	3518

Mousset^{3a} rapporte un effet similaire pour des complexes du type $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2\text{A}_2\text{OH}$ (avec $\text{A} = \text{H}_2\text{O}$, NH_3 ou pyridine). Le changement du ligand a une influence sur les fréquences de déformation et d'élongation de la liaison O-H du ligand hydroxyde.

Tableau 9 – Bandes de vibration et de déformation des groupements hydroxydes pour les complexes tétranitro-nitrosylruthénium pour différents groupements en position axiale, en position trans du nitrosyl selon les travaux rapporté par Mousset.^{3a}

Nature du groupe en position axiale	H_2O	NH_3	pyridine
$\delta(\text{OH})$ (en cm^{-1})	971	958	945
$\nu(\text{OH})$ (en cm^{-1})	3322	3470	3525

c. Le groupement P=O du TBP

Fletcher²⁷ a étudié par infrarouge, un complexe de ruthénium avec une molécule de TBP en sphère interne et l'a comparé aux phases organiques équilibrées avec des solutions de nitrosylruthénium.

Pour ce solide synthétisé de formule $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3(\text{TBP})_2$, une bande de vibration très intense est visible à 1183 cm^{-1} (voir Tableau 7). Cette bande de vibration en dessous de 1200 cm^{-1} est absente pour les phases organiques équilibrées avec des solutions aqueuses de nitrosylruthénium. Elle est observée à 1241 cm^{-1} , avec une intensité plus faible, et est attribuée à une liaison P=O quand l'oxygène est lié à une molécule d'eau. Les auteurs émettent alors l'hypothèse de la formation de liaisons hydrogène en sphère externe entre le ruthénium et le TBP.

d. Les groupements nitrates

Les ligands nitrates ont quant à eux des bandes de vibration d'élongation et de déformation spécifiques. La fréquence de ces bandes de vibration dépend de la nature de la liaison, covalente ou ionique dans laquelle l'ion nitrate est engagé. Lorsque NO_3 est sous forme ionique, il possède une symétrie D_{3h} alors que lorsqu'il est engagé dans une liaison covalente, sa symétrie est réduite et devient C_{2v} . De plus la dégénérescence est levée, ainsi un plus grand nombre de bandes sont actives en infrarouge.⁴³ Le Tableau 10 résume l'ensemble des fréquences de vibration des différentes bandes présentes sur les spectres infrarouge pour les nitrates selon qu'ils soient sous forme ionique, covalente ou dans l'acide nitrique. Ces données sont un résumé des travaux de Cohn⁴⁴ et Ferraro^{40a} pour HNO_3 , Gatehouse,⁴⁵ Curtis⁴³ et Topping⁴⁶ pour NO_3 ionique ou covalent.

Tableau 10 – Position des bandes de vibration pour les ions nitrates selon leur symétrie.

Attribution		NO ₃ covalent	NO ₃ ionique	HNO ₃
		Fréquence (en cm ⁻¹)		
Elongation O=N=O	Asymétrique	1530 - 1480	1390 - 1350	1700 - 1620
	Symétrique	1300 - 1250		1330 - 1280
Elongation N-O		1030 - 970	1050	900 - 850
Déformation hors du plan		820 - 780	830 - 820	790 - 750
Torsion O=N=O dans le plan	Symétrique	750 - 710	720 - 700	700 - 680
	Asymétrique	720 - 680		580

Une interprétation fine des spectres infrarouge doit donc nous renseigner sur la nature des différents groupements présents dans la sphère de coordination des complexes de nitrosylruthénium. Cette analyse sera d'autant plus pertinente que la polydispersité des espèces de ruthénium en phase organique sera réduite.

2.2. Diffraction des rayons X

2.2.1. Principe

La cristallographie aux rayons X ou diffractométrie des rayons X (DRX) repose sur la diffraction d'un faisceau de rayons X par la matière cristalline. La longueur d'onde des rayons X étant du même ordre de grandeur que les distances interatomiques, un rayon X incident pourra être diffracté par un réseau cristallin, le cristal jouant le rôle de réseau de diffraction. Le faisceau des rayons diffractés est émis dans des directions spécifiques dépendant de la longueur d'onde du faisceau incident et des dimensions et des orientations du réseau cristallin. La mesure des intensités et des angles des rayons diffractés permet de remonter aux dimensions de la maille, au groupe d'espace (ensemble des symétries) et à la densité électronique au sein de la maille cristalline.

2.2.2. Cas des complexes de nitrosylruthénium d'intérêt

La littérature et les bases de données cristallographiques concernant les composés du ruthénium, et notamment les complexes de nitrosylruthénium, sont riches. Le ruthénium a une affinité très prononcée pour les atomes d'azote, donneurs mous, et les ligands de type pyridine ou autres cycles aromatiques vont facilement se lier au ruthénium. Cependant dans le cadre de notre étude, tant en milieu acide nitrique quand dans un solvant composé de TBP et d'un diluant aliphatique, ces études présentent peu d'intérêt car leurs structures sont très éloignées de notre domaine d'étude. La présence de ligands azotés et aromatiques conduit à des signatures trop spécifiques.

La littérature ne rapporte pas de composés cristallins contenant RuNO^{3+} et du TBP. Les composés qui se rapprochent le plus de notre système dans le cas du ruthénium extrait en phase organique, sont les complexes $\text{trans}[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_x\text{PO}_4)].(\text{NO}_3)_x.(2-x)\text{H}_2\text{O}$ (dont les structures sont présentées Figure 23) et synthétisés par Il'in.⁴⁷ Il'in compare trois composés dont la seule différence est le ligand en position axiale par rapport au ligand nitrosyle : un anion phosphate plus ou moins protoné. Dans les 3 complexes, le ligand phosphate en position *trans* du nitrosyl est monodentate. Il remarque que lorsque le degré de protonation du phosphate augmente, la bande de vibration $\nu(\text{NO})$ se décale vers les hautes énergies : de 1848 pour PO_4^{3-} à 1897 cm^{-1} pour H_2PO_4^- . Cependant aucune tendance claire ne peut être mise en évidence pour la variation des distances Ru-NO, N-O (au sein du nitrosyle) ou encore Ru-OPO₃ en fonction du degré de protonation. Ces distances sont en moyennes 1,73 – 1,15 et 1,99 Å (pour les distances Ru-NO, N-O et Ru-OPO₃ respectivement). De même, il n'y a pas de tendance nette pour l'angle Ru-N-O qui est de 175,7 – 177,2 et 175,4 pour les complexes avec PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} et H_2PO_4^- respectivement.

	1	2		
Bond lengths (Å)			Bond lengths (Å)	
N-O	1.151(2)	1.1506(10)	N(1)-O(1)	1.151(8)
Ru(1)-N	1.7369(16)	1.7361(8)	N(2)-O(2)	1.148(7)
Ru(1)-N(1)	2.1034(12)	2.1032(7)	Ru(1)-N(1)	1.754(6)
Ru(1)-N(2)	2.0923(11)	2.1111(8)	Ru(2)-N(2)	1.710(5)
Ru(1)-O(1)	1.9846(12)	1.9935(6)	Ru(1)-N(11)	2.074(5)
P(1)-O(1)	1.5872(13)	1.5578(7)	Ru(2)-N(21)	2.113(4)
P(1)-O(2)	1.5237(10)	1.5281(7)	Ru(1)-N(12)	2.086(5)
Bond angles (°)			Bond angles (°)	
Ru(1)-N-O	175.70(15)	177.23(7)	Ru(1)-N(11)	1.970(5)
N-Ru(1)-N(1)	91.62(5)	94.92(3)	Ru(2)-O(21)	2.015(4)
N-Ru(1)-N(2)	94.85(5)	92.63(3)	P(1)-O(11)	1.563(5)
N(1)-Ru(1)-N(2)	90.48(5)	92.72(3)	P(2)-O(21)	1.496(5)
Ru(1)-O(1)-P(1)	130.72(7)	131.58(4)	P(1)-O(12)	1.476(4)
O(1)-P(1)-O(3)	105.09(7)	105.43(4)	P(2)-O(22)	1.517(4)
			Ru(1)-N(1)-O(1)	175.4(6)
			Ru(2)-N(2)-O(2)	174.6(6)
			N(1)-Ru(1)-N(11)	95.2(2)
			N(2)-Ru(2)-N(21)	95.5(2)
			N(1)-Ru(1)-N(12)	96.2(3)
			N(2)-Ru(2)-N(22)	94.2(2)
			N(11)-Ru(1)-N(12)	89.1(2)
			N(21)-Ru(2)-N(22)	88.9(2)
			Ru(1)-O(11)-P(1)	137.1(3)
			Ru(2)-O(21)-P(2)	137.3(3)
			O(11)-P(1)-O(13)	107.0(2)
			O(21)-P(2)-O(23)	109.5(3)

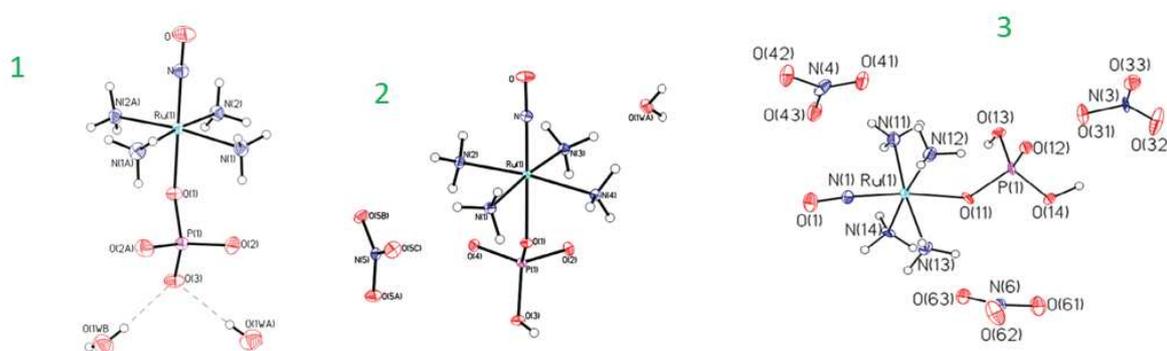


Figure 23 – Distances et angles des composés tétraamines de nitrosylruthénium avec différents ligands phosphate en position axiale, d'après les travaux de Il'in.⁴⁷

Par ailleurs le composé $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$ est connu dans la littérature^{12, 18} comme l'un des composés de ruthénium les plus référencés. Sa structure a été d'abord résolue par Bokii⁷ puis a été déterminée de nouveau par Blake.⁴⁸ Cette dernière étude est présentée sur la Figure 24.

Bond lengths (Å)		Bond angles (°)			
Ru—N(1)	1.7641 (25)	N(1)—Ru—N(2)	91.75 (10)	Ru—N(1)—O(1)	179.14 (23)
Ru—N(2)	2.0923 (21)	N(1)—Ru—N(3)	90.75 (10)	Ru—N(2)—O(21)	119.83 (19)
Ru—N(3)	2.0894 (19)	N(1)—Ru—O(11)	178.05 (11)	Ru—N(2)—O(22)	121.01 (19)
Ru—O(11)	1.9619 (25)	N(2)—Ru—N(2')	88.94 (8)	O(21)—N(2)—O(22)	119.1 (3)
N(1)—O(1)	1.135 (3)	N(2)—Ru—N(3)	89.95 (8)	Ru—N(3)—O(31)	122.61 (13)
N(2)—O(21)	1.219 (4)	N(2)—Ru—N(3')	177.29 (9)	Ru—N(3)—O(32)	120.15 (13)
N(2)—O(22)	1.220 (4)	N(2)—Ru—O(11)	89.64 (9)	O(31)—N(3)—O(32)	117.23 (16)
N(3)—O(31)	1.2265 (19)	N(3)—Ru—N(3')	91.06 (9)	Ru—O(11)—H(1)	108.92 (25)
N(3)—O(32)	1.2135 (20)	N(3)—Ru—O(11)	87.89 (9)	H(1 <i>W</i>)—O(1 <i>W</i>)—H(2 <i>W</i>)	101 (6)
O(11)—H(1)	0.86 (3)				
O(1 <i>W</i>)—H(1 <i>W</i>)	0.68 (5)				
O(1 <i>W</i>)—H(2 <i>W</i>)	0.81 (5)				
Na(1)—O(22)	2.527 (2)				
Na(1)—O(31)	2.424 (2)				
Na(1)—O(1 <i>W</i>)	2.611 (3)				
Na(2)—O(11)	2.437 (2)				
Na(2)—O(31)	2.369 (2)				
Na(2)—O(1 <i>W</i>)	2.359 (3)				

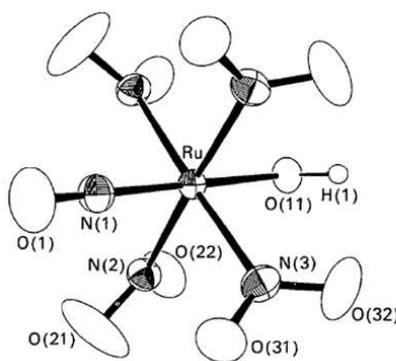


Figure 24 – Angles et distances du composé $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4.\text{OH}].2\text{H}_2\text{O}$ d'après les travaux de Blake.⁴⁸

Cette structure peut servir de référence afin de modéliser les ligands nitrites dans le plan équatorial des complexes de nitrosylruthénium. On peut remarquer sur ce point que les distances entre les atomes du plan équatorial (ici les atomes d'azote des ligands NO_2) sont plus importantes que pour le ligand en position axiale (ici l'atome d'oxygène du ligand hydroxyde).

2.3. Spectroscopie d'absorption des rayons X

2.3.1. Principe et caractéristiques

La spectroscopie d'absorption des rayons X est une technique qui permet de sonder l'environnement local autour d'un atome absorbeur. Il est possible d'accéder à des informations d'ordre électronique sur l'atome absorbeur dont son degré d'oxydation par le biais du spectre XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure) mais également à des informations sur la structure autour de cet atome (nombre d'atomes voisins, leur nature et la distance à laquelle ils se trouvent) via les oscillations EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Cette technique ne nécessite pas d'ordre à grande distance comme c'est le cas pour la diffraction des rayons X et peut donc être appliquée à l'étude des complexes métalliques en solution. Le principe est de faire varier l'énergie du faisceau de rayons X incident à l'échantillon à analyser. Lorsque l'énergie des rayons X incident coïncide avec l'énergie d'ionisation d'un des éléments chimiques contenu dans l'échantillon, il y a alors l'absorption d'un photon X par cet élément, ce qui excite les électrons des niveaux de cœur de l'atome vers les niveaux vacants supérieurs. L'absorption se produit uniquement si l'énergie du photon X incident est supérieure à l'énergie de liaison de l'électron excité. Cette énergie de liaison est spécifique de la nature chimique de

l'atome absorbeur et du niveau électronique (K, L ou M) dont est originaire le photoélectron éjecté vers les niveaux de vide.

Expérimentalement il est possible de différencier 3 domaines sur un spectre d'absorption X (enregistré au seuil K du ruthénium et présenté sur la Figure 25) :

- Le pré-seuil où l'énergie du photon X est inférieure à l'énergie de liaison de l'électron de cœur qui est éjecté, il n'y a donc pas d'absorption
- Le seuil d'absorption où l'énergie du photon X incident est égale à celle de liaison de l'électron de cœur, cet électron est excité et accède aux niveaux vacants supérieurs. Puis quand l'énergie du photon X augmente au-delà de l'énergie de liaison, l'électron de cœur accède aux états du continuum et est rétrodiffusé par les nuages électroniques des atomes voisins de l'atome absorbeur. Cet électron est rétrodiffusé par plusieurs voisins, le régime de diffusion multiple domine dans ce domaine : il débute juste en dessous du seuil d'absorption et s'étend jusqu'à 50 eV après le seuil est nommée XANES
- Les oscillations lointaines qui s'étendent jusqu'à 1000 eV après le seuil, et où l'électron éjecté dans le milieu est principalement rétrodiffusé par un seul atome voisin à la fois, le régime de diffusion simple domine dans cette région mais des chemins de diffusion multiples sont encore visibles. Le signal présente alors des modulations d'amplitude amorties, c'est le domaine EXAFS du spectre

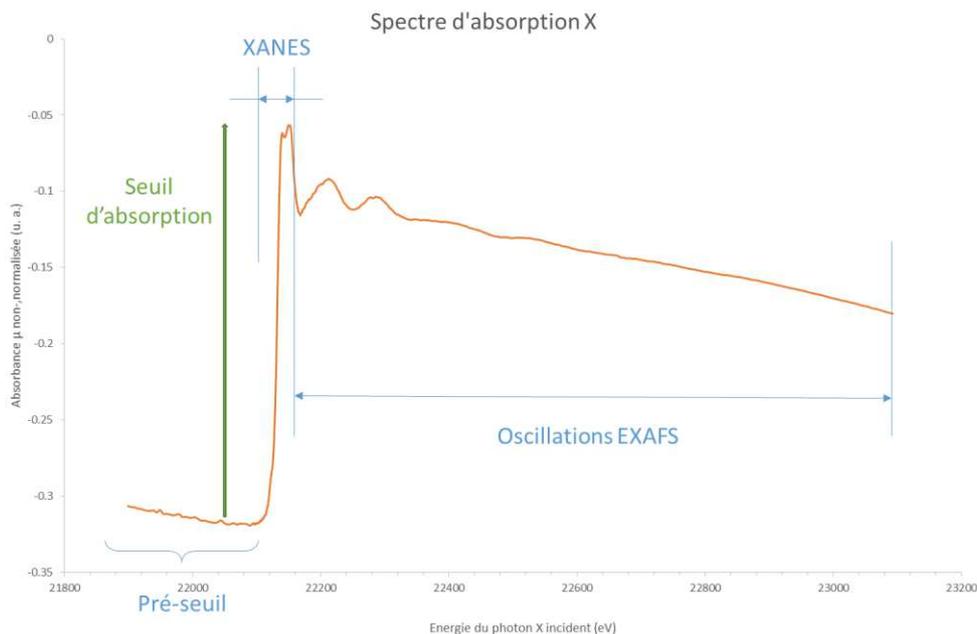


Figure 25 –Spectre d'absorption X d'un complexe de ruthénium en énergie, en l'absence de normalisation, permettant de visualiser le seuil d'absorption, le XANES et les oscillations EXAFS.

Ce sont ces oscillations lointaines qui constituent le spectre EXAFS et qui sont utilisées afin d'obtenir des données sur l'environnement chimique de l'atome absorbeur, en complément de celles fournies dans la région du XANES. L'électron éjecté dans le milieu entre en interaction avec les nuages

électroniques des atomes voisins et l'onde rétrodiffusée va revenir interférer avec l'onde de l'électron et ce sont ces interférences sont à l'origine des oscillations EXAFS (comme illustré Figure 26).

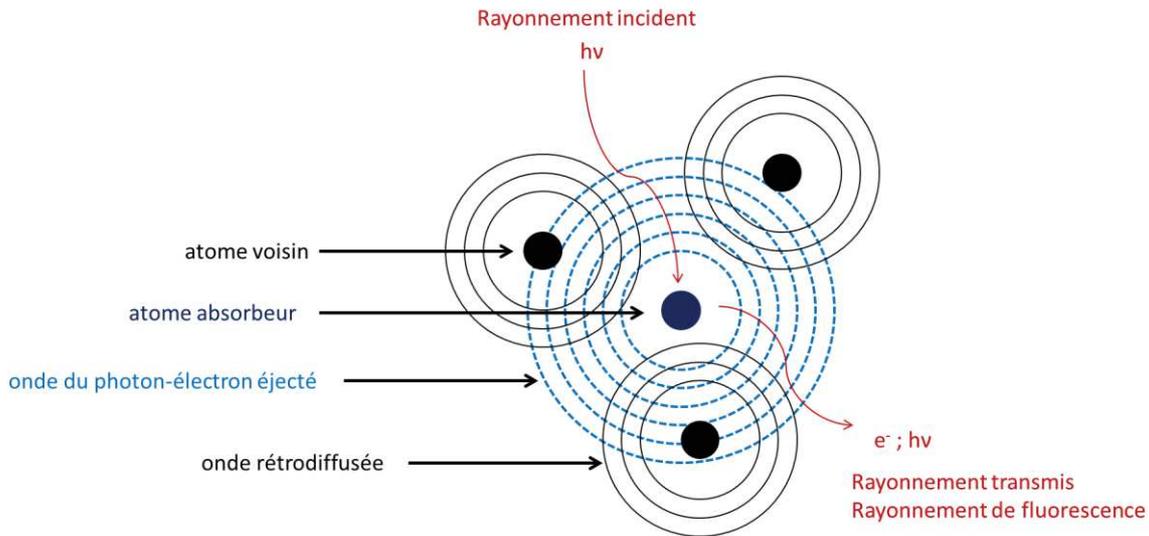


Figure 26 – Principe de la rétrodiffusion du photon-électron donnant les oscillations EXAFS.

Les oscillations EXAFS peuvent être reproduites sous la forme d'une somme de sinusoïdes amorties correspondant à chacune à un des chemins de diffusion. Ces sinusoïdes peuvent être simulées par des programmes lors de l'ajustement des spectres expérimentaux. L'ajustement permet notamment de remonter au nombre et à la nature d'atomes voisins, ainsi qu'à la distance entre l'atome absorbant et ses plus proches voisins.

2.3.2. Extraction du signal EXAFS

Le spectre EXAFS contient des informations structurales mais également un certain nombre de paramètres électroniques qui peuvent être préalablement déterminés à l'aide de composés de référence de structure connue ou bien à l'aide du programme FEFF.⁴⁹ Les paramètres structuraux de ces composés de référence sont connus précisément la plupart du temps par d'autres techniques de spéciation telle que la DRX^{39b} et la spectroscopie infrarouge, et ne sont donc pas ajustés. Les paramètres électroniques ainsi déterminés pourront alors être utilisés pour l'ajustement des spectres de composés dont la structure est, elle, inconnue. Le choix des composés de référence est très souvent délicat, car ces composés doivent être proches tant sur le plan électronique que sur le plan structural, et ne sont malheureusement pas toujours disponibles. Il est parfois possible d'estimer ces paramètres électroniques via des méthodes de calcul *ab initio* et donc de s'affranchir des composés de référence.

L'analyse des oscillations EXAFS débute par leur extraction du signal d'absorbance total. Cette étape d'extraction des oscillations comprend également une normalisation afin d'être en mesure de comparer des spectres enregistrés pour un même élément à des concentrations diverses. L'extraction consiste, entre autres, à s'affranchir du saut d'absorption au niveau du seuil. Cette étape permet la conversion du signal de l'espace des énergies E (eV) vers l'espace des nombres d'onde k (\AA^{-1}).

Ces oscillations EXAFS $\chi(k)$ sont généralement multipliées par k^2 ou k^3 afin d'augmenter l'amplitude des oscillations à plus haute fréquence, observées aux plus grands nombres d'ondes. Mais cela augmente également le rapport signal/bruit aux grands nombres d'onde. Après extraction des oscillations, la conversion vers l'espace réel des distances R (Å) est effectuée en appliquant une Transformée de Fourier au signal EXAFS k^3 , $\chi(k)$ sur une gamme de nombres d'ondes définie (dans la suite de notre étude cette gamme est $3,75 < k < 14$ ou $15,5$ quand les données le permettent). Finalement la fonction de distribution pseudo-radiale est obtenue en fonction de R . Cette fonction de distribution pseudo-radiale représente schématiquement la probabilité de présence des atomes autour de l'atome absorbeur en fonction de leur distance augmentée d'un déphasage ϕ . Il ne s'agit pas de la distance réelle R depuis l'atome absorbeur.

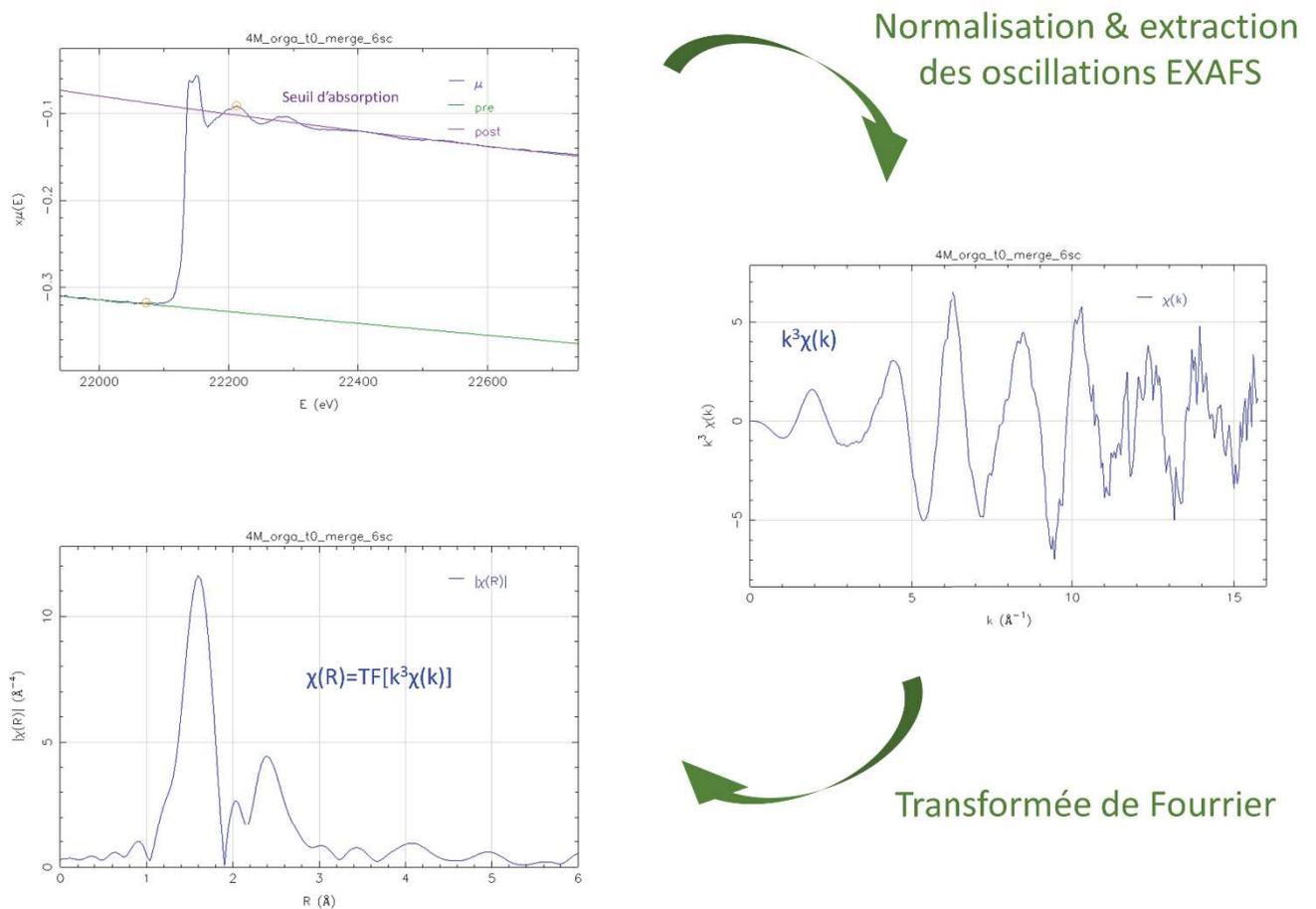


Figure 27 – Principe de visualisation des données EXAFS et leur prétraitement en vue d'un ajustement.

Les données d'absorption X peuvent être obtenues selon deux modes : en transmission et en fluorescence. En transmission, il s'agit de mesurer à l'aide d'une photodiode ou de chambre à ionisation, l'intensité de la lumière transmise après passage au travers de l'échantillon. L'absorbance est définie comme $\mu(E) = \log I_0/I$ avec I_0 l'intensité du rayon X incident et I l'intensité du rayon X transmis, loi classique de la spectroscopie d'absorption reposant sur la loi de Beer-Lambert. Le signal d'absorption X peut également être obtenu en enregistrant via des détecteurs au germanium le signal de

fluorescence réémise (processus radiatif de désexcitation de l'atome absorbeur). Le signal de fluorescence enregistré devra être soigneusement choisi comme celui résultant du remplissage de la lacune créée dans les niveaux de cœur de l'atome absorbeur. Ainsi l'absorbance est la somme de tous les signaux de fluorescence enregistrés normalisé par I_0 l'intensité du photon incident. Ces deux modes de mesure de l'absorbance en fonction de l'énergie du photon incident peuvent être enregistrés en parallèle et le choix de l'un ou de l'autre d'un mode pour l'exploitation du signal repose sur la nature de l'échantillon (solide broyé dans une matrice polymère ou solution sans changement de milieu), sur la présence d'autres éléments chimiques et sur la concentration en élément absorbeur.

2.3.3. Cas des complexes de nitrosylruthénium

Les données obtenues par XAS se rapportant à notre système sont très minces et se rapportent aux travaux de deux auteurs.⁵⁰

Kabin^{50a} a synthétisé un grand nombre de composés cristallins de ruthénium nitrosyle notamment en substituant dans la sphère de coordination du ruthénium les ligands NH_3 par NO_3 , NO_2 et H_2O entre autres. Les travaux sont complets et fournissent une caractérisation des cristaux obtenus par FTIR, DRX et pour un nombre restreints d'entre eux par EXAFS. La spectroscopie d'Absorption X a ici pour but de déterminer la structure de deux composés *fac*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_3]$ (III) et *mer*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_3]$ (IV). Pour faciliter l'interprétation des données, les spectres EXAFS de deux références cristallines dont la structure est connue (et caractérisée par DRX) *trans*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2$ (II) et *trans*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, sont également enregistrés. Les structures schématiques de ces composés sont présentées sur la Figure 28.

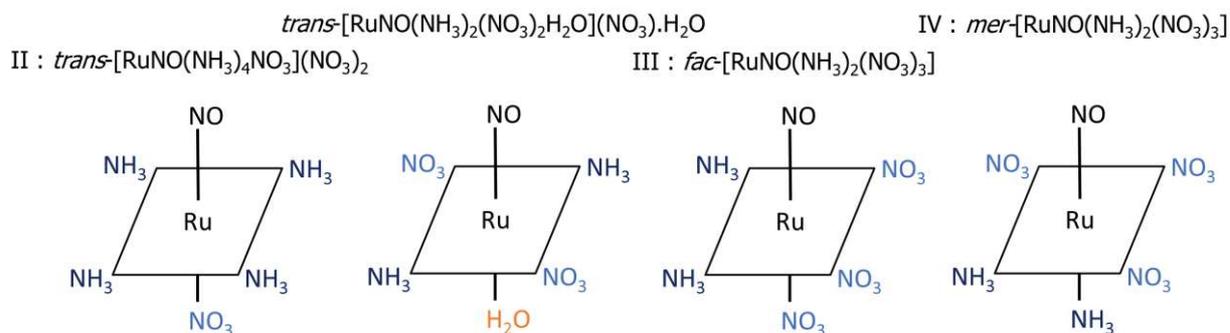


Figure 28 - Structures des composés synthétisés par Kabin et dont les spectres EXAFS ont été enregistrés au seuil K du ruthénium.

Les spectres d'absorption X des composés *trans*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, III et IV sont similaires, tandis que celui du composé II est différent comme cela est visible sur la forme du seuil d'absorption (à gauche sur la Figure 29). Les transformées de Fourier des 4 spectres EXAFS ont la même structure générale avec une première contribution très intense à 1,6 Å et une seconde contribution moins intense à 2,3 Å. C'est cette seconde contribution qui différencie les spectres, son intensité et sa position variant pour chacun des composés. La première contribution correspond aux atomes en première sphère (N du nitrosyle, N des amines et O des nitrates et de H_2O) tandis que la seconde contribution correspond à la seconde sphère (O du nitrosyle et N des nitrates). Si la première

sphère est quasi-identique pour les 3 composés car les nombres de coordinations sont semblables, l'oxygène et l'azote ayant des propriétés de rétrodiffusion très proches, la seconde sphère dépend réellement des ligands en présence. Notamment en présence uniquement de ligands NH_3 , cette seconde contribution est peu intense, comme dans le cas du composé **II** car les atomes d'hydrogène diffusent très faiblement les photoélectrons. La seconde sphère de ce composé comprend uniquement l'atome d'oxygène du ligand nitrosyle et celui du ligand nitrate en position axiale. Pour les composés ayant un mélange de nitrates et d'amines dans leur plan équatorial, la seconde sphère présente des différences en fonction notamment du nombre de nitrates dans ce plan, et du ligand en position axiale.

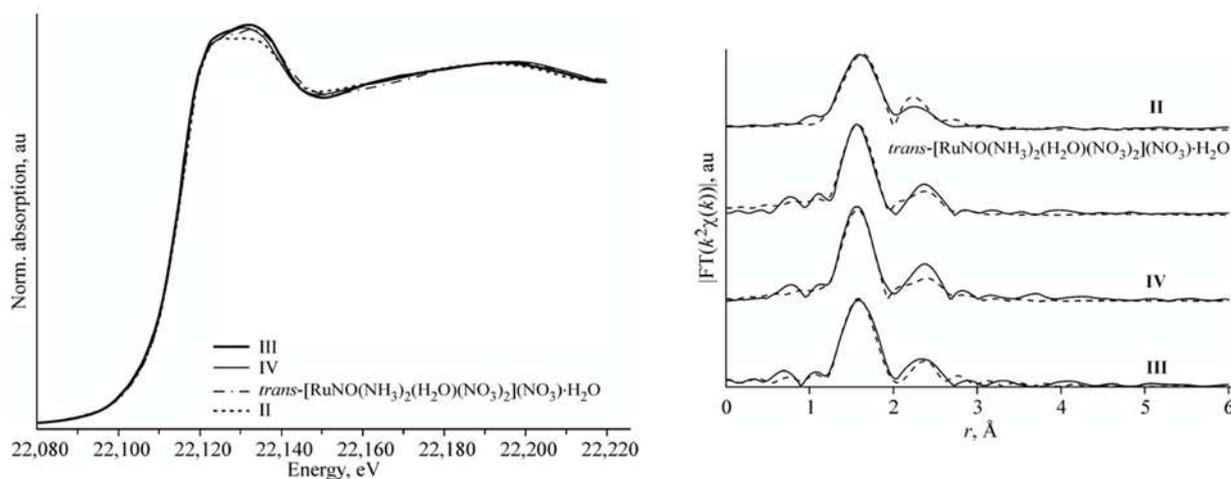


Figure 29 – Transformées de Fourier des spectres EXAFS des composés **II, **III** et **IV**, ainsi que du complexe $\text{trans-}[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_2]\cdot\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$. Les spectres ont été enregistrés au seuil K du ruthénium.**

Dans le Tableau 11, sont comparées les distances calculées par ajustement des spectres EXAFS et les distances mesurées lors de l'analyse par DRX monocristal pour les composés **II** et $\text{trans-}[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_2]\cdot\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$.⁵¹ Les distances obtenues sont très proches. De plus il est intéressant de souligner que les distances entre le ruthénium et les ligands nitrates (Ru-O1, Ru-O2, Ru-O3) sont identiques (2,06 Å) que le ligand soit dans le plan équatorial ou en position axiale. Cette distance est également similaire à Ru-OH₂ si la position axiale est occupée par H₂O. Le facteur de Debye-Waller (FDW) semble avoir été déterminé comme identique pour tous les chemins de diffusion, et celui-ci est assez faible (σ^2 compris entre 0,0009 et 0,0016). Ce qui peut sembler correct pour les atomes de la première sphère (N qui est l'azote du nitrosyle et O1, O2 et O3 qui sont les oxygènes des nitrates), mais qui est plus étonnant pour les atomes de la seconde sphère notamment les atomes d'azote des ligands nitrates.

Tableau 11 – Paramètres principaux obtenus d’après l’ajustement des spectres EXAFS expérimentaux des composés II, III, IV et *trans*-[RuNO(NH₃)₂(H₂O)(NO₃)₂].NO₃.H₂O.

Distances interatomiques R (en Å), facteur de Debye-Waller σ^2 (en Å²) et degré de satisfaction F de l’ajustement (en %). La fréquence de vibration du nitrosyle dans l’infrarouge est également rapportée. N est l’azote du nitrosyle, $O1$, $O2$ et $O3$ correspondent aux oxygènes des ligands nitrates ou H₂O, $N1$ et $N2$ correspondent aux azotes des ligands amines. Les colonnes PCA font référence aux valeurs obtenues par DRX.

Sample	<i>Trans</i> -[RuNO(NH ₃) ₂ (H ₂ O)(NO ₃) ₂].NO ₃ .H ₂ O		II		III	IV
	PCA	EXAFS	PCA	EXAFS	EXAFS	EXAFS
$R(\text{Ru-N})$, Å	1.727(2)	1.749(5)	1.728(3)	1.746(9)	1.758(7)	1.745(7)
$R(\text{Ru-O1})$, Å	2.0323(15)	2.058(6)			2.069(8)	2.054(8)
$R(\text{Ru-O2})$, Å	2.037(2)	2.063(6)	2.044(3)	2.06(1)	2.074(8)	2.058(8)
$R(\text{Ru-O3})$, Å	2.0383(11)	2.064(6)			2.075(8)	2.059(8)
$R(\text{Ru-N1})$, Å	2.087(2)	2.113(6)	2.099(3)	2.12(1)	2.124(8)	2.108(8)
$R(\text{Ru-N2})$, Å	2.098(2)	2.125(6)	2.109(3)	2.13(1)	2.136(8)	2.120(8)
σ^2 , Å		0.0016(5)		0.0010(6)	0.0009(5)	0.0012(8)
F , %	1.66	0.3	1.39	0.6	0.3	0.4
$\nu(\text{NO})$, cm ⁻¹		1923		1927	1937	1926

Dans un compte rendu de conférence, Koster^{50b} a étudié le comportement du ruthénium en milieu HNO₃ afin de modéliser son comportement dans les procédés de retraitement des combustibles nucléaires usés. La méthodologie est proche de celle mise en place dans ce travail, couplant un grand nombre de techniques spectroscopiques afin de mieux décrire l’environnement chimique du Ru. L’EXAFS est utilisé comme sonde de la sphère de coordination du Ru. Les résultats sont malheureusement présentés de façon sommaire. Les spectres EXAFS de deux solutions mères, l’une en milieu nitrate (Figure 30), la seconde en milieu nitrite (Figure 31) sont décrits. Une seconde partie de l’étude a été réalisée en dissolvant Na₂[RuNO(NO₂)₄OH] dans HNO₃ à 7,5 M et RuNO(NO₃)₃(H₂O)₂ dans NaNO₂ 5 M. Les spectres EXAFS ont été enregistrés à $t = 0$, puis après une étape de chauffe à 80°C. Les spectres EXAFS ont été enregistrés à différents intervalles de temps (après 10, 40 et 105 minutes). Ils présentent une évolution dans le temps qui illustre l’existence de substitutions de ligands dans la sphère de coordination du ruthénium. Les spectres expérimentaux ne sont pas présentés dans cette publication, et les auteurs s’accordent sur le fait que l’ajustement du signal EXAFS est complexe car les ligands (NO₃, NO₂, H₂O ou OH) sont liés au ruthénium par un atome d’azote ou d’oxygène qui ont des propriétés de rétrodiffusion similaires. Néanmoins les auteurs suggèrent qu’il est possible d’ajuster certains spectres (mais ne précisent pas dans quelles conditions) avec une interaction Ru-Ru laissant supposer la présence d’espèces dimériques. Ce travail est resté au stade préliminaire et l’interprétation en termes de nombre de coordination et de distances n’est pas ou plus disponible.

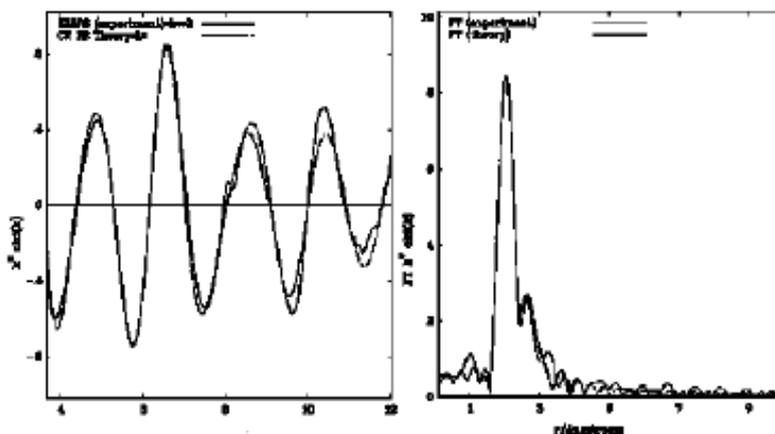


Figure 30 – Spectre EXAFS et la transformée de Fourier associée (Ru K edge) d'une solution de 0,25 M de $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ dans HNO_3 7,5 M.

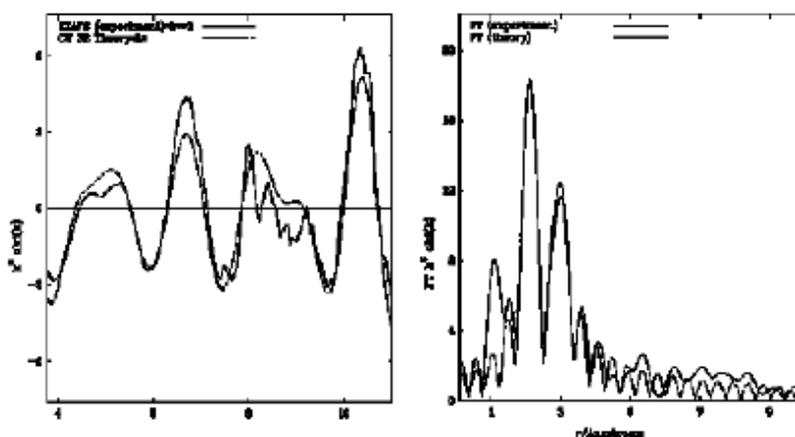


Figure 31 – Spectre EXAFS et la transformée de Fourier associée (Ru K edge) d'une solution de 0,25 M de $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$ dans NaNO_2 5 M.

3. Étude des composés de référence

3.1. Introduction

Comme exposé précédemment, l'ajustement du signal EXAFS nécessite de disposer de composés modèles afin de pouvoir fixer certains des paramètres structuraux et paramètres électroniques lors de l'ajustement des données obtenues pour les composés en solution. Les composés modèles doivent être proches des composés supposés existant en solution, afin que leurs paramètres électroniques puissent être considérés comme identiques, et leur structure doit être connue, établie par exemple, par diffraction des rayons X monocristal. La disponibilité des complexes de ruthénium pouvant être synthétisés sous forme de monocristaux est plutôt restreinte. Ainsi les composés les mieux décrits dans la littérature sont ceux avec le plan équatorial occupé par des ligands amines NH_3 avec différents ligands en position trans du nitrosyle. Certains composés comportent également des ligands nitrates et

nitrites dans le plan équatorial. La présence de ligands azotés simples favorise la cristallisation des complexes.

3.2. Description des composés de référence

Lors de cette étude en phase solide, 4 composés ont été synthétisés et entièrement caractérisés par DRX, par spectroscopie FTIR et par EXAFS (sauf le composé 3). Ces 4 composés comportent 4 amines NH₃ dans le plan équatorial, leur différence réside dans le ligand occupant la position en trans du nitrosyle et dans la nature des contre-ions. Ces 4 composés peuvent être écrits sous la formule [RuNO(NH₃)₃X]^{3+/2+} avec X = H₂O (charge formelle du complexe 3+), OH ou NO₃ (charge formelle du complexe 2+).

Les méthodes de synthèse de ces 4 composés sont détaillées en Annexe 4. Les composés [RuNO(NH₃)₄OH]Cl₂ **1** et [RuNO(NH₃)₄H₂O](NO₃)₃ **2** ont déjà été synthétisés par Il'in⁵² et Kabin^{50a} respectivement. Les synthèses ont été reprises et la description structurale est identique à celle décrite dans ces travaux. Néanmoins les enregistrements des spectres infrarouges et/ou EXAFS sont nouveaux. Les synthèses et les structures des composés **3** et **4**, [RuNO(NH₃)₄H₂O].H₂O.Cl₃ et [RuNO(NH₃)₄NO₃]Cl₂ ont été développées pour les besoins de notre étude. La synthèse d'un cinquième composé avec 4 ligands amines et un ligand NO₂ a été entreprise mais elle n'a pas abouti à un composé cristallin. La synthèse d'un composé avec un ligand phosphate en position axiale a également été entreprise mais en vain malgré de nombreux essais de cristallisation.

3.3. Caractérisation structurale des composés de référence

Les données cristallographiques pour les 4 composés sont reportées en Annexe 4. Les données des composés 3 et 4 ont été ajoutées à la *Cambridge Structural Database* (CSD). Leur méthode de synthèse est également développée en Annexe 4.

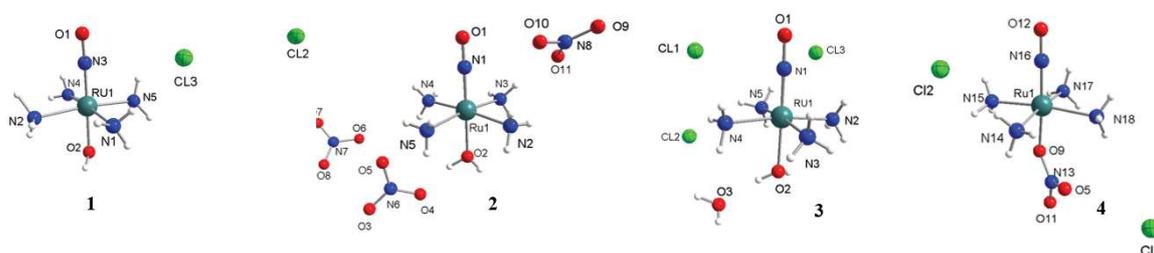


Figure 32 – Structure des composés de référence [RuNO(NH₃)₄OH]Cl₂ (**1**), [RuNO(NH₃)₄H₂O](NO₃)₃ (**2**), [RuNO(NH₃)₄H₂O].H₂O.Cl₃ (**3**) et [RuNO(NH₃)₄NO₃]Cl₂ (**4**).

Les sphères de coordination des 4 composés sont similaires et forment des bipyramides à base carrée dont les sommets équatoriaux sont occupés par des amines et les sommets des pyramides par le ligand nitrosyle et le ligand substitué (ligand en *trans*), différent pour chacun des complexes. Ce ligand est OH pour le composé **1**, H₂O pour les composés **2** et **3**, et NO₃ pour le composé **4** (Figure 32). Les

contre-ions sont des ions chlorures pour les composés **1**, **3** et **4** et des ions nitrates pour le composé **2**. Les distances et caractéristiques d'intérêt sont rapportées dans le Tableau 12.

Tableau 12 – Caractéristiques principales des composés 1, 2, 3 et 4 en phase solide : distances (Ru-NO, Ru-ligand et N-O) et angle d'intérêt Ru-N-O (déterminés par DRX monocristal) et vibration de la liaison NO du ligand nitrosyle (FTIR). X correspond au groupe en position axiale (OH, H₂O et NO₃).

	1	2	3	4
Distances (Å)				
Ru-NO	1,741 (2)	1,726 (2)	1,728 (2)	1,732 (2)
< Ru-NH ₃ >	2,102	2,100	2,096	2,100
Ru-X	1,965 (1)	2,041 (1)	2,045 (1)	2,036 (2)
N-O _{nitrosyle}	1,153 (2)	1,138 (2)	1,139 (2)	1,145 (3)
Angle (°)				
O-N-Ru	172,4 (2)	176,8 (2)	178,0 (2)	179,0 (1)
Vibration d'élongation (cm⁻¹)				
NO _{nitrosyle}	1834	1930	1907	1919

Ces données sont à comparer entre elles afin d'étudier l'influence de la nature chimique du ligand en position *trans* du nitrosyle. La distance moyenne entre le ruthénium et les ligands amines est similaire pour les 4 composés, le ligand en position axiale ayant peu d'effets sur les liaisons dans le plan équatorial du complexe. Au contraire, la nature de ce ligand a une influence importante sur sa distance avec le ruthénium. Les liaisons Ru-X sont plus courtes dans l'ordre : $d(\text{Ru-O})_{\text{OH}} < d(\text{Ru-O})_{\text{NO}_3} < d(\text{Ru-O})_{\text{H}_2\text{O}}$. La nature du ligand en position axiale a également une influence prononcée sur la distance Ru-NO. Les distances sont plus courtes dans l'ordre suivant : $d(\text{Ru-NO})_{\text{H}_2\text{O}} < d(\text{Ru-NO})_{\text{NO}_3} < d(\text{Ru-NO})_{\text{OH}}$. Ces deux tendances s'opposent, en accord avec la classification des ligands en fonction de leur basicité selon Lewis (OH > NO₃ > H₂O dans l'ordre décroissant de basicité). Les échanges électroniques (détaillées au chapitre 1) entre l'atome de ruthénium et le ligand nitrosyle modifient la liaison chimique Ru-NO ce qui induit des modifications structurales et vibrationnelles.

Ainsi un ligand plus basique, donc plus électrodonneur, augmente la rétrodonation π du ruthénium vers le nitrosyle, ce qui tend à allonger la liaison NO, les électrons délocalisés du ruthénium venant remplir une orbitale anti-liante du nitrosyle. La tendance observée pour les distances confirme cet effet. Ces variations sont également observées pour l'angle Ru-N-O. Alors que pour les composés avec un ligand nitrate ou H₂O, les angles sont proches de la linéarité (> 176°), le complexe avec un ligand hydroxyde a un angle plus fermé, proche de 172°. Un angle de 180° permet de traduire le groupement RuNO³⁺ comme Ru²⁺-NO⁺, alors qu'un angle moindre indique plutôt une liaison du type Ru³⁺-NO. Ces observations sont en bon accord avec un affaiblissement de la liaison NO en présence d'un ligand au caractère fortement basique en position axiale.

3.4. Spectre infrarouge des composés de référence

La Figure 33 présente les spectres FTIR des 4 composés de référence synthétisés : $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}]\text{Cl}_2$ 1 (en rouge), $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{O}](\text{NO}_3)_3$ 2 (en noir), $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{O}]\text{H}_2\text{O}.\text{Cl}_3$ 3 (en bleu) et $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{NO}_3]\text{Cl}_2$ 4 (en violet). Pour l'ensemble des composés, la bande de vibration du nitrosyl est située autour de 1900 cm^{-1} . Entre 1650 et 1500 cm^{-1} , les vibrations de déformation $\delta(\text{OH})$, $\delta(\text{H}_2\text{O})$ et $\delta_d(\text{NH}_3)$ forment des massifs larges et peu intenses qui ne sont pas directement utiles à notre étude. Le composé 4 présente une bande de vibration très intense à 1515 cm^{-1} qui correspond à la vibration d'élongation asymétrique $\text{O}=\text{N}=\text{O}$ du ligand nitrate en position axiale. Les composés présentent tous les quatre les bandes caractéristiques des ligands amines $\delta_s(\text{NH}_3)$ vers 1330 et 1280 cm^{-1} (plusieurs bandes parfois confondues car larges) et $\rho(\text{NH}_3)$ vers 850 cm^{-1} . Le composé 1 présente une bande à 1260 cm^{-1} qui correspond cette fois-ci à l'élongation symétrique $\nu_s(\text{O}=\text{N}=\text{O})$ au sein du ligand nitrate.

L'attribution des bandes des vibrations est résumée dans le Tableau 13.

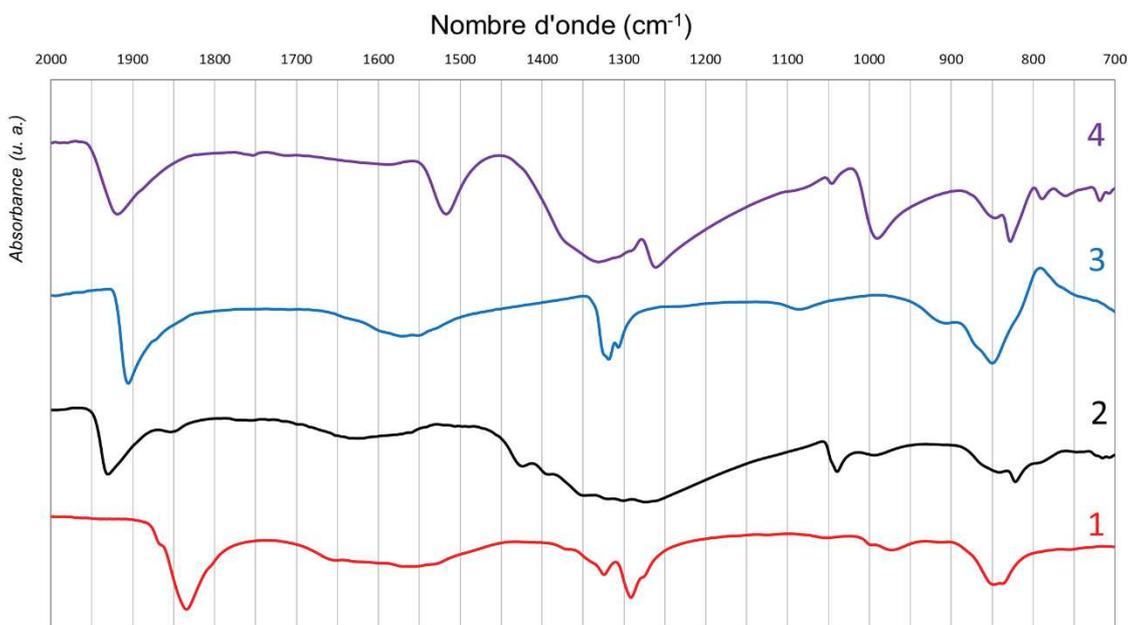


Figure 33 – Spectres FTIR des 4 composés de référence 1 $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}]\text{Cl}_2$ (en rouge), 2 $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{O}](\text{NO}_3)_3$ (en noir), 3 $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{O}]\text{H}_2\text{O}.\text{Cl}_3$ (en bleu) et 4 $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{NO}_3]\text{Cl}_2$ (en violet).

La position de la bande de vibration d'élongation du nitrosyle est liée à la nature du ligand en position axiale, en *trans* du NO : 1834 cm^{-1} pour OH, à 1930 et 1907 cm^{-1} pour H_2O , et finalement à 1919 cm^{-1} pour NO_3 . Comme décrit au chapitre 1, la position de la bande de vibration dépend de la force de la liaison N-O. Ainsi un ligand moins basique que l'hydroxyde favorise moins la rétrodonation π du ruthénium vers le nitrosyle et déstabilise donc moins la liaison N-O, dont la vibration d'élongation est observée à plus haute fréquence. La littérature fait état de différents ligands électrodonneurs tels les ligands phosphates⁴⁷ ou les ions halogénures⁵³ qui induisent un comportement similaire à $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}]\text{Cl}_2$ pour la bande de vibration $\nu(\text{NO})$ (Tableau 14).

Tableau 13 – Attribution des bandes de vibration observées sur les spectres FTIR des 4 composés de référence RuNO(NH₃)₄X avec X = OH, H₂O et NO₃.

Type de vibration	1	2	3	4
$\nu(\text{NO})$	1830	1932 (+ 1847 faible)	1906	1917
$\delta(\text{H}_2\text{O})$ - $\delta(\text{OH})$	(très large) 1650 - 1520	(très large) 1620	(très large) 1560	
$\delta_d(\text{NH}_3)$				1583
$\nu_{\text{asym}}(\text{ONO})$ NO_3				1515
$\delta_s(\text{NH}_3)$ et $\delta_d(\text{NH}_3)$	1320 + 1290	(très large) 1380 - 1200	1321 + 1305	(large) 1330
$\nu_{\text{sym}}(\text{ONO})$ NO_3				1260
$\delta_d(\text{NH}_3)$			1305	
$\nu(\text{N-O}) \text{NO}_3$		1040		1045 + 990
$\rho(\text{NH}_3)$	848 - 837	846 - 821	850	846 - 827

Les deux composés comportant une molécule d'eau en position *trans* n'ont pas la même fréquence pour la vibration d'élongation $\nu(\text{NO})$. La différence entre les composés 2 et 3 est due à la nature des contre-ions (NO_3 pour le premier et Cl pour le second). Cette différence de fréquence peut donc s'expliquer par l'arrangement des anions par rapport au cation nitrosylruthénium par couplage dynamique.⁵⁴ Les anions chlorures sont à une distance plus élevée (de l'ordre de 3,5 Å) du groupement nitrosyle par rapport aux anions nitrates (de l'ordre de 2,9 Å). Ainsi l'interaction entre le contre-ion et le nitrosyle sera favorisée dans le cas des nitrates. Cela peut expliquer un déplacement de la vibration d'élongation du nitrosyle vers les plus hautes énergies.

Tableau 14 – Position de la bande de vibration d'élongation du nitrosyle en fonction de la nature du ligand X en position axiale et des contre-ions des composés rapportés dans la littérature.

X	Contre-ion	ν N-O (cm ⁻¹)	Source
PO ₄	H ₂ O	1848	Il'in ⁴⁷
HPO ₄	NO ₃ .H ₂ O	1879	
H ₂ PO ₄	NO ₃	1897	
NH ₃	Br	1913	Pell ⁵³
Cl	Cl	1880	
Br	Br	1870	
I	I	1862	
OH	Br	1845	
H ₂ O	ClO ₄	1925	
pyridine	BF ₄	1931	Borges ⁵⁵
imidazole	BF ₄	1923	
NH ₃	PF ₆	1913	
P(OH)(OEt) ₂	PF ₆	1885	Metzker ⁴²
P(OEt) ₃	PF ₆	1915	
H ₂ O	NO ₃	1935	Kabin ⁵⁶
NO ₃	NO ₃	1927	
H ₂ O	Cl	1910	Il'in ⁵²
OH	Cl	1846	
OH	Cl	1830	Ce travail
H ₂ O	NO ₃	1932	
H ₂ O	Cl	1906	
NO ₃	Cl	1917	

3.5. Spectres EXAFS des composés de référence

Les spectres EXAFS de $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}]\text{Cl}_2$ **1** et $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{O}](\text{NO}_3)_3$ **2** ont été enregistrés sur la ligne MARS au synchrotron SOLEIL. L'extraction des oscillations EXAFS a été réalisée avec le logiciel Athena.⁵⁷ La transformée de Fourier est effectuée pour ces spectres entre $2,5 < k < 15 \text{ \AA}$. Les ajustements ont été réalisés avec le logiciel Artémis⁵⁷ sur la base des structures cristallographiques. Les spectres des 2 composés sont présentés sur la Figure 34. Comme pour Kabin,^{50a} les deux composés ont un signal similaire. Ils comprennent tous deux, deux contributions principales, en première sphère de coordination à $R + \varphi = 1,6 \text{ \AA}$ et en seconde sphère de coordination à $R + \varphi = 2,4 \text{ \AA}$. La première correspond à la première couche atomique composée de 5 atomes d'azote et 1 atome d'oxygène tandis que la seconde contribution correspond à la seconde couche atomique qui elle se compose uniquement de l'azote du nitrosyle. La contribution minoritaire à $R + \varphi = 2,05 \text{ \AA}$ correspond quant à elle à un effet de la diffusion multiple au sein du nitrosyle. Cette contribution, plus forte dans le cas du composé 2 avec la molécule d'eau en position *trans*, s'explique par une linéarité plus importante des liaisons entre Ru, N et O dans ce composé (angle de 176°) par rapport au composé avec l'hydroxyde (angle RNO de 172°). La présence de ces liaisons linéaires implique un phénomène de diffusion multiple plus intense au sein du nitrosyle et donc une contribution plus marquée sur le spectre EXAFS.

Les données obtenues par l'ajustement des spectres expérimentaux sont rassemblées dans le Tableau 15. Seuls les distances et les facteurs de Debye-Waller (FDW) sont ajustés tandis que les nombres de coordination sont fixés pour correspondre à ceux déterminés par DRX. Les distances sont également contraintes afin qu'elles ne dévient pas de celles déterminées par DRX (moins de $0,1 \text{ \AA}$ de différence entre l'ajustement et la distance issue de la structure cristalline).

Les FDW (notés également σ^2) seront utilisés comme références pour l'ajustement des spectres obtenus pour les solutions aqueuses et organiques et ne seront pas réajustés par la suite. Seuls les chemins de diffusion associées à la position axiale seront utilisés pour l'ajustement des spectres obtenus en solution. Le FDW de l'azote du nitrosyle est faible (0,001) comparé aux autres atomes de la première sphère car la liaison Ru-NO est très forte. Le FDW le plus élevé est celui de l'oxygène du ligand en position axiale (OH ou H₂O), ce qui est logique car c'est le ligand le plus labile. Il en est de même pour les ligands équatoriaux, les groupes NH₃, qui sont également très fortement liées au ruthénium et ont un FDW assez faible. La position axiale est labile en comparaison des positions équatoriales. La position labile en *trans* du nitrosyle est plus réactive favorisant les échanges de ligands en position axiale par rapport à ceux dans le plan équatorial. La probabilité d'occupation de cette position par tel ou tel ligand va dépendre des conditions chimiques en solution. En seconde sphère, on constate que le FDW de l'atome d'oxygène du nitrosyle est plus élevé que celui de l'atome d'azote.

Tableau 15 – Paramètres structuraux et électroniques déterminés par ajustement des spectres expérimentaux pour les composés 1 et 2. Les ajustements ont été réalisés au seuil K du ruthénium, entre 1,1 et 4 Å dans l'espace de R. Les nombres de coordination étaient fixes.

	1			2		
	$S_0^2 = 1$			$S_0^2 = 0.99$		
	$\Delta E^0 = - 5.61 \text{ eV}$			$\Delta E^0 = - 3.19 \text{ eV}$		
	$R_f = 3 \%$			$R_f = 2 \%$		
	NC	R (Å)	σ^2 (Å ²)	NC	R (Å)	σ^2 (Å ²)
Ru-N _{nitrosyle}	1	1,76 (1)	0,002	1	1,75 (1)	0,001
Ru-O _{ligand ax}	1	1,97 (5)	0,006	1	1,98 (2)	0,007
Ru-N _{NH₃}	4	2,10 (1)	0,005	4	2,10 (1)	0,002
Ru-O _{nitrosyle}	1	2,91 (3)	0,004	1	2,88 (2)	0,006

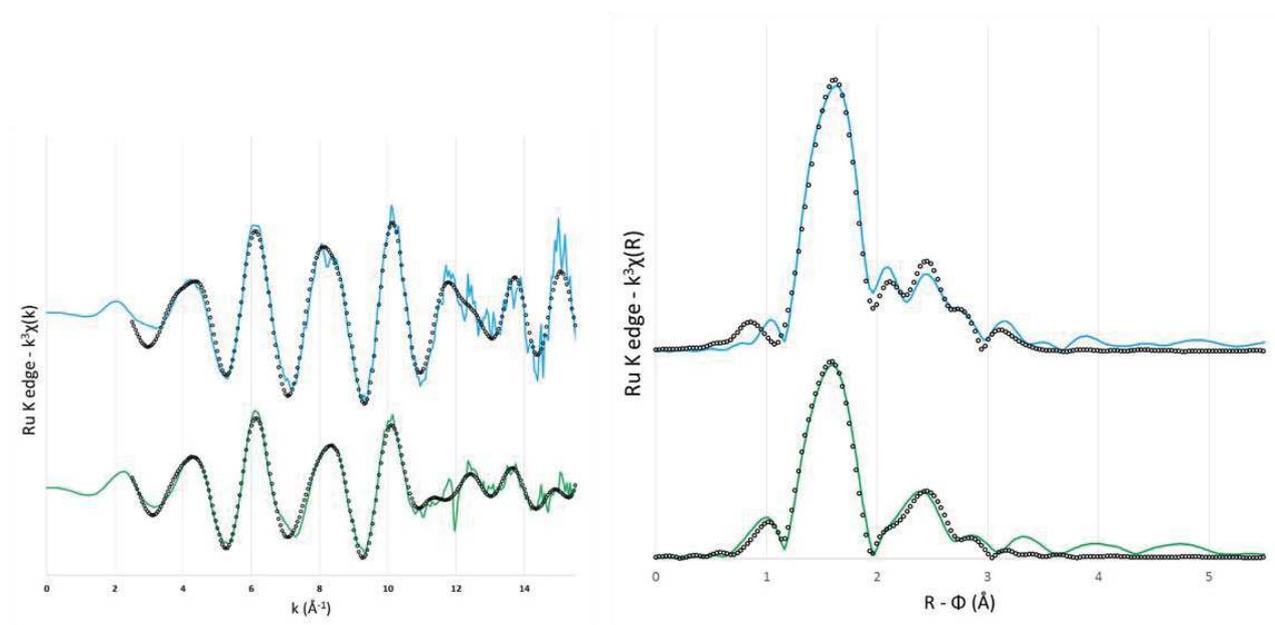


Figure 34 – Spectres EXAFS normalisés et pondérés par k^3 (à gauche) et leurs transformées de Fourier correspondantes (à droite), expérimentaux (courbes pleines) et ajustés (courbes en pointillés) de $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}]\cdot\text{Cl}_2$ (composé 1 en vert) et de $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{O}](\text{NO}_3)_3$ (composé 2 en bleu).

4. Méthode d'ajustement des spectres EXAFS

4.1. Problématique

L'étude bibliographique a permis de mettre en évidence la polydispersité des formes du ruthénium en phase aqueuse, ce qui complique l'ajustement des spectres EXAFS en utilisant un seul modèle moléculaire issu d'une caractérisation structurale par DRX ou par calcul de DFT comme décrit précédemment.^{39a, 39b} Le spectre EXAFS est donc un spectre moyen correspondant aux complexes présents en solution. En l'absence de spectres de référence pour chacune des espèces individuelles, il est difficile de déconvoluer les spectres en solution avec, par exemple, une méthode d'Analyse par Composantes Principales (PCA).

La démarche adoptée lors de ce travail consiste à réaliser une combinaison linéaire de différentes contributions spectrales simulées. Cependant, pour pouvoir simuler ces différentes contributions spectrales, il faut disposer de suffisamment de caractéristiques (notamment structurales déterminées par DRX ou calculées par DFT). Cela n'était pas le cas et une alternative est proposée. Lors de l'étude en phase solide, seul le ligand en position axiale change d'un composé à l'autre, ce qui permet d'obtenir un signal de référence pour cette partie des complexes. Le plan équatorial de ces composés de référence monocristallins, toujours occupé par des ligands amines, n'est pas considéré dans les modèles qui vont suivre.

4.2. Description de la méthode

4.2.1. Préambule

Le signal d'absorption X obtenu expérimentalement en fonction de l'énergie peut également être présenté en fonction du vecteur d'onde k du photoélectron éjecté des niveaux de cœur et qui est exprimé comme une fonction de l'énergie E du photon incident :

$$k = \sqrt{\frac{8\pi^2 m_e (E - E_0)}{h^2}}$$

avec m_e la masse de l'électron et E_0 l'énergie d'ionisation, h étant la

constance de Planck.

Le signal EXAFS est une fonction de ce vecteur d'onde k et s'exprime donc sous la forme suivante :

$$\chi(k) = \sum_j N_j S_0^2(k) F_j(k) e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2r_j/\lambda(k)} \frac{\sin(2kr_j + \phi_j(k))}{kr_j^2} \quad (14)$$

Dans la formule de l'EXAFS (1), deux types de paramètres peuvent être distingués : les paramètres électroniques et les paramètres structuraux. Les paramètres électroniques sont les suivants :

- S_0^2 , terme de réduction de l'amplitude dû aux effets multiélectroniques
- $\lambda(k)$, le libre parcours moyen du photoélectron éjecté

- $F_j(k)$ et $\phi_j(k)$, respectivement la fonction d'amplitude et le facteur de déphasage qui sont des fonctions liées aux propriétés de rétrodiffusion de l'atome voisin associé au chemin de diffusion j

Les paramètres structuraux sont quant à eux :

- σ_j^2 le facteur de Debye-Waller pour le chemin de diffusion j
- r_j la distance effective parcourue par le photoélectron, soit la distance du chemin de diffusion j
- N_j le nombre d'atomes voisins de même nature donnant lieu à un chemin de diffusion j

Le signal EXAFS est donc la somme de l'ensemble des interférences créées par chaque atome voisin de l'atome absorbeur. Chaque contribution correspond à un atome voisin de nature j à une distance r_j et peut être multipliée par N_j qui est le nombre d'atomes de même nature, à la même distance de l'atome absorbeur. Pour notre étude, il est important de rappeler que ce nombre d'atomes N_j dans une couche atomique donnée est assimilé au nombre de coordination (NC) d'un ligand donné.

Au cours de notre étude la fonction S_0^2 sera considérée comme une constante et sera identique pour chaque chemin de diffusion considéré.

Le programme FEFF⁴⁹ permet de calculer les chemins de diffusion à partir des coordonnées atomiques de la structure d'un composé de référence, incluant les chemins de diffusion simples et multiples (impliquant plusieurs atomes). Le programme FEFF⁴⁹ calcule le libre parcours moyen λ ainsi que la fonction d'amplitude F_j et la fonction de phase Φ_j associés à chaque chemin de diffusion. Le calcul de ces paramètres électroniques est nécessaire pour pouvoir extraire des spectres EXAFS expérimentaux les données métriques utiles, à savoir les distances et les nombres de coordination.

Pour l'ajustement des spectres expérimentaux, plusieurs chemins de diffusion calculés par FEFF à partir d'une structure modèle, sont sélectionnés et utilisés comme données d'entrée dans le logiciel Artemis.⁵⁷ Le programme Artemis permet de reproduire le spectre expérimental à partir de la combinaison de ces chemins de diffusion du modèle en minimisant la différence entre l'expérience et le modèle, ceci en ajustant la valeur de certains paramètres tels que la distance, le FDW ou le nombre de coordination d'un atome voisin de l'atome absorbeur. En complément, il est possible d'inclure des opérations mathématiques élémentaires sur les paramètres ajustables et d'inclure des contraintes. La sensibilité de l'ajustement est numériquement exprimée par le R-factor qui représente l'écart entre les données ajustées et expérimentales. Le R-factor est calculé par la méthode des moindres carrés sur l'ensemble des points dans la gamme choisie. Compte tenu des signaux observés expérimentalement, il paraît inutile de chercher à ajuster les données au-delà d'une certaine distance de l'atome absorbeur, généralement nous nous limiterons à 4 Å. Pour les échantillons en solution, un ajustement sera jugé satisfaisant lorsque le R-factor est inférieur à 5%.

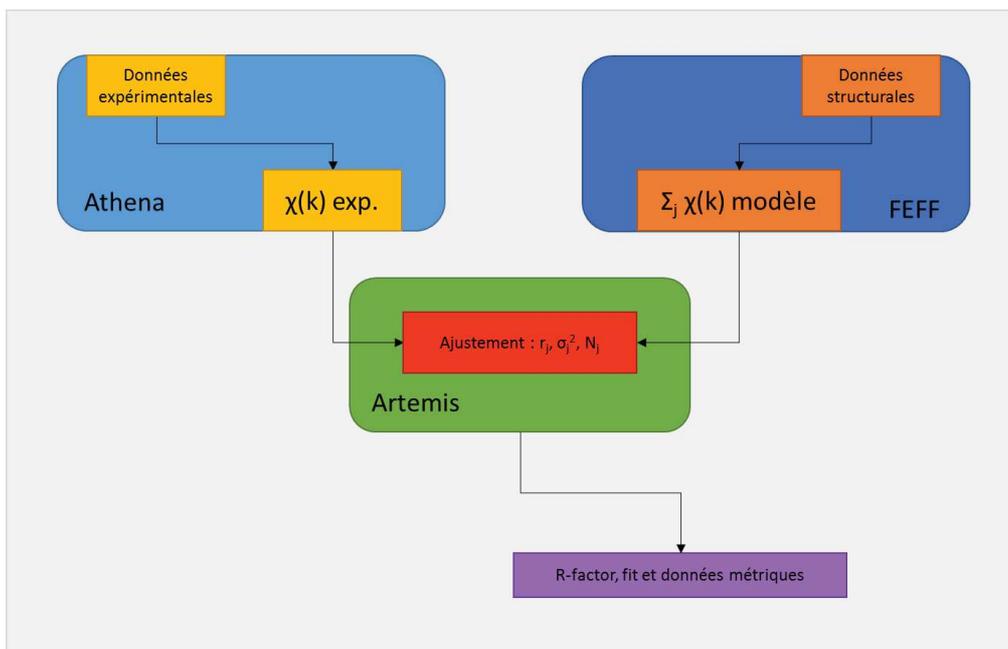


Figure 35 – Infographie présentant l'agencement et les domaines d'action des différents logiciels cités.

Généralement la procédure d'ajustement implique pour chaque atome voisin l'ajustement des paramètres structuraux r_j , σ_j et N_j , soit 3 paramètres variables par atome voisin. La difficulté majeure de notre travail est d'identifier les chemins de diffusion pertinents pour décrire la sphère de coordination du ruthénium dans des solutions contenant des mélanges de complexes (chapitre 1). Il faut donc que le modèle tienne compte de cette polydispersité afin de déterminer des structures (ou stœchiométries) moyennes des complexes en solution.

4.2.3. Construction du modèle d'ajustement et restrictions

On considère le modèle simple d'un complexe de nitrosylruthénium avec 4 ligands dans le plan équatorial qui sont soit des ligands nitrates soit des molécules d'eau et un ligand axial qui peut être une molécule d'eau ou un ion hydroxyde car ils ont tous deux une forte affinité avec cette position. En position axiale vis-à-vis du ligand nitrosyle, il est probable que pour des concentrations en ions nitrates peu élevées elle soit plus facilement occupée par H_2O ou OH .^{12-13, 20} La probabilité que cette position axiale soit occupée par NO_3 décroît dans l'ordre suivant : tétranitrato > trinitrato > dinitrato > mononitrato. Les espèces avec NO_3 en position axiale sont minoritaires et relativement peu stables. Il a été souligné dans le paragraphe sur les composés modèles que la nature du ligand en position axiale a une influence sur les échanges électroniques entre le Ru et le nitrosyle, et donc sur la géométrie du ligand nitrosyle (angle Ru-N-O et distance Ru-NO). Il faut donc considérer un changement dans la configuration du ligand nitrosyle concomitant au changement de ligand en position axiale. La Figure 36 et le Tableau 16 donnent un aperçu de la structure qui a été considérée dans la construction du modèle d'ajustement et des paramètres associés à cette structure.

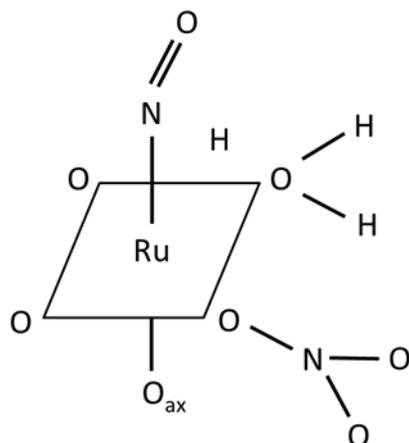


Figure 36 – Représentation schématique d'un complexe moyen de ruthénium qui permet de construire le modèle d'ajustement des spectres EXAFS enregistrés sur les phases organiques.

Tableau 16 – Liste des chemins de diffusion associés à un complexe moyen de ruthénium.

Atome voisin	Paramètres associés
N_{nitrosyl}	$NC_H_2O_{\text{ax}}, NC_OH_{\text{ax}}, \sigma^2_{N_{\text{NO-OH}}}, \sigma^2_{N_{\text{NO-H}_2\text{O}}}, r_{N_{\text{NO-OH}}}, r_{N_{\text{NO-}}}$
$O_{\text{nitrosyle}}$	$NC_H_2O_{\text{ax}}, NC_OH_{\text{ax}}, \sigma^2_{O_{\text{NO-OH}}}, \sigma^2_{O_{\text{NO-H}_2\text{O}}}, r_{O_{\text{NO-OH}}}, r_{O_{\text{NO-}}}$
O_{axial}	$NC_H_2O_{\text{ax}}, NC_OH_{\text{ax}}, \sigma^2_{OH_{\text{ax}}}, \sigma^2_{H_2O_{\text{ax}}}, r_{H_2O_{\text{ax}}}, r_{OH_{\text{ax}}}$
$O_{\text{H}_2\text{O}}$	$NC_H_2O_{\text{eq}}, \sigma^2_{H_2O_{\text{eq}}}, r_{H_2O_{\text{eq}}}$
O_{NO_3}	$NC_NO_3_{\text{eq}}, \sigma^2_{O_NO_3_{\text{eq}}}, r_{O_NO_3_{\text{eq}}}$
N_{NO_3}	$NC_NO_3_{\text{eq}}, \sigma^2_{N_NO_3_{\text{eq}}}, r_{N_NO_3_{\text{eq}}}$

Afin d'ajuster les spectres expérimentaux qui sont un mélange d'espèces avec OH en position axiale (dites espèces hydrolysées) et H₂O en position axiale (dites espèces non-hydrolysées), il faut considérer deux jeux de paramètres. Ce qui amène, même en considérant les paramètres des atomes dans le plan équatorial comme constants quel que soit le ligand en position axiale, à un modèle avec 23 paramètres à ajuster (Tableau 16). Un modèle avec un si grand nombre de paramètres d'ajustement est problématique. Du fait des corrélations entre les paramètres ajustables tels que σ^2 et NC, l'incertitude sur les données structurales obtenues augmente.

Afin de simplifier ce modèle et de réduire l'incertitude sur les résultats obtenus par l'ajustement vis-à-vis des données expérimentales, nous avons entrepris de réduire au maximum le nombre des variables à ajuster en s'appuyant sur les résultats obtenus pour les structures des composés modèles **1** et **2**. La caractérisation combinée de ces composés, par DRX, FTIR et EXAFS (décrite au paragraphe 2 de ce chapitre), permet de fixer les chemins de diffusion associés au nitrosyle et au ligand en position

axiale. Ces chemins de diffusion simples et multiples associés aux ligands dans l'axe de révolution des complexes de Ru (Figure 37) sont directement intégrés au modèle et les DWF sont fixés pour correspondre aux données DRX (voir Tableau 15). Ces 2 groupes de chemins de diffusion sont pondérés par un nombre de coordination global y et $1-y$ tel que y est le nombre de ligands hydroxydes moyens en solution (dans la forme générale des complexes de ruthénium $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_{5-x-y}]^{3-(x+y)}$). Ainsi les 3 premières lignes du Tableau 16 sont substituées par un seul paramètre y . Les nombres de ligands OH et de ligands H₂O sont alors mathématiquement liés entre eux : si y est le nombre de ligands OH, $1-y$ est le nombre de ligands H₂O en position axiale en assumant que seuls ces deux ligands peuvent occuper cette position. Les paramètres à ajuster pour les 3 premières lignes du Tableau 16 se réduisent à seulement 3 paramètres libres : y , r_{OHax} et $r_{\text{H}_2\text{Oax}}$.

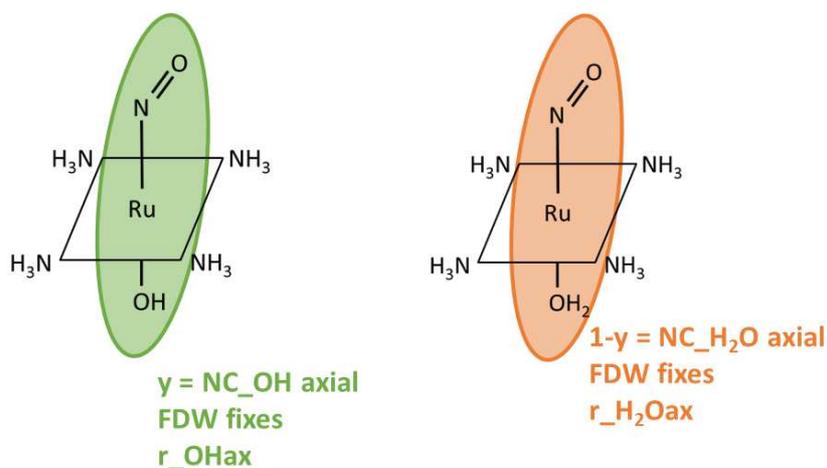


Figure 37 – Représentation schématique des chemins de diffusion obtenus par couplage EXAFS/DRX sur les composés modèles 1 et 2, pour les ligands situés sur l'axe de révolution des complexes de Ru et qui peuvent être utilisés pour ajuster les données en solution.

Il s'agit dans un second temps de réduire également le nombre de paramètres à ajuster pour les ligands du plan équatorial. En l'absence de composés modèles comportant des ligands NO₃ et H₂O en position équatoriale, les chemins de diffusion associés aux atomes des ligands équatoriaux sont modélisés à partir d'une structure adaptée des travaux de Il'in⁵¹ (Figure 38). Pour les ligands H₂O, seul un chemin de diffusion simple lié à l'atome d'oxygène est choisi, il lui est associé 3 paramètres : $\text{NC_H}_2\text{Oeq}$, $\sigma^2_{\text{H}_2\text{Oeq}}$ et $r_{\text{H}_2\text{Oeq}}$. Pour les ligands NO₃ dans le plan équatorial, plusieurs chemins de diffusion simples et multiples sont choisis, tous comprenant l'atome d'oxygène lié au ruthénium et/ou l'atome d'azote central. Pour chacun de ces chemins de diffusion, sont associés également 3 paramètres : $\text{NC_NO}_3\text{eq}$, $\sigma^2_{\text{NO}_3\text{eq}}$ et $r_{\text{NO}_3\text{eq}}$, considérés identiques pour l'ensemble des chemins de diffusion simples et multiples. On notera cependant que dans notre modèle le ligand nitrate est considéré comme invariant en solution, sans déviation par rapport à la structure cristalline de référence, ce qui constitue une approximation importante. Les nombres de coordination des ligands H₂O et des ligands NO₃ dans le plan équatorial étant liés mathématiquement entre eux (leur somme est égale à 4), ces deux paramètres peuvent être réduits à un seul paramètre ajustable dans le modèle, x le nombre de ligands NO₃ dans la forme générale des complexes de ruthénium $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_{5-x-y}]^{3-(x+y)}$.

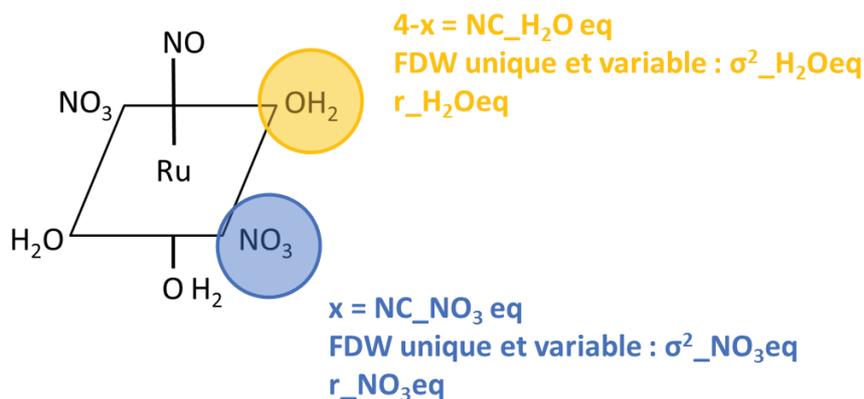


Figure 38 – Représentation schématique des chemins de diffusion obtenus à partir d'une structure adaptée des travaux de Il'in⁵¹, pour les ligands situés dans le plan équatorial des complexes de Ru et qui peuvent être utilisés pour ajuster les données en solution.

Le modèle ainsi construit a été simplifié et une liste réduite de paramètres ajustables est finalement obtenue. Il faut néanmoins garder à l'esprit que ce modèle qui vise principalement à déterminer les nombres de coordinations moyens de chacun des ligands (NO₃, OH et H₂O) présents dans la sphère de coordination du ruthénium, est fondé sur des hypothèses et des approximations dont il faudra tenir compte dans l'interprétation des résultats.

4.3. Ajustement des spectres en phase aqueuse

Le modèle défini, il est important de s'assurer de sa validité par des tests sur des solutions dont la spéciation est connue. Nous l'avons appliqué à l'ajustement des spectres EXAFS obtenus pour les solutions aqueuses de ruthénium dans l'acide nitrique. La spéciation du ruthénium dans l'acide nitrique a déjà été étudiée par le passé¹⁵⁻¹⁶ (décrites dans le chapitre 1). Les diagrammes de spéciation ainsi déterminés donnent accès au pourcentage de chacun des complexes (non-nitrates, mono-nitrates, dinitrates, trinitrates et tétranitrates) pour différentes concentrations en acide nitrique. Nous pouvons alors déterminer une stœchiométrie moyenne en ligands nitrates à partir de ces diagrammes et la confronter aux résultats de notre modèle.

Les solutions aqueuses sont préparées par dissolution du solide commercial RuNO(NO₃)₃ dans des solutions d'acide nitrique. La solution est alors chauffée à 80°C pendant une heure. Cette procédure permet de s'assurer que les solutions sont à l'équilibre thermodynamique. Le modèle d'ajustement est utilisé pour les spectres EXAFS obtenus pour deux solutions aqueuses avec des concentrations en acide nitrique de 1 M et 4 M.

4.3.1. Phase aqueuse à 4 M acide nitrique

Le spectre EXAFS et la transformée de Fourier correspondante pour la solution aqueuse de nitrosylruthénium ($c^{\text{Ru}}_{\text{aq,initiale}} = 1,23 \text{ M}$) dans l'acide nitrique 4 M sont visibles sur la Figure 39.

Premièrement l'allure globale est similaire à celle des spectres des deux composés solides décrits au paragraphe 2.3. La première contribution intense à $R + \varphi = 1,6 \text{ \AA}$ correspond aux atomes en première sphère : l'atome d'azote du nitrosyle et les atomes d'oxygène des ligands OH, H₂O et NO₃. L'azote du nitrosyle est plus proche que les ligands tant axiaux qu'équatoriaux (1,77 Å pour N_{NO} contre environ 2 Å pour les autres ligands selon la DRX). De ce fait, la contribution de la première sphère est plutôt large. La seconde contribution observée à $R + \varphi = 2,05 \text{ \AA}$ correspond aux pics satellites de la diffusion multiple au sein du nitrosyle. Enfin une contribution plus intense que cette dernière à $R + \varphi = 2,45 \text{ \AA}$ correspond aux atomes présents dans la seconde sphère atomique : l'oxygène du nitrosyle et les azotes des ligands nitrates. La comparaison entre les spectres expérimentaux et ajustés est présentée Figure 39. Les résultats de l'ajustement des paramètres structuraux sont présentés dans le Tableau 17.

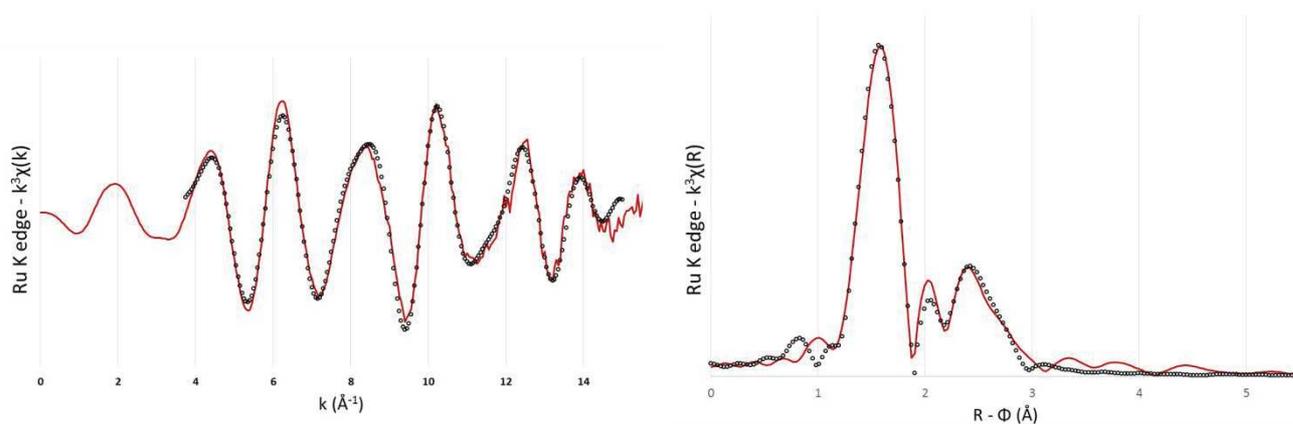


Figure 39 – Spectre EXAFS pondéré par k^3 de la solution aqueuse initiale de ruthénium (concentration 1,20 M en Ru) à 4 M en HNO₃. Spectre enregistré au seuil K du ruthénium.

Tableau 17 – Paramètres déterminés à partir du spectre expérimental de la solution aqueuse de nitrosyle ruthénium 1,20 M dans l'acide nitrique 4 M, par la méthode d'ajustement mise au point lors de ce travail.

$S_0^2 = 1.12$			
$\Delta E^0 = 1.25 \text{ eV}$			
$R_f = 1.6 \%$			
	NC	$\sigma^2 (\text{\AA}^2)$	R (Å)
H₂O eq	1,50 (71)	0,002 (1)	2,12 (3)
NO₃ eq	2,50 (71)	0,001 (1)	2,04 (1)
H₂O axial	0,90 (10)	ND	2,07 (1)
OH axial	0,10 (10)	ND	2,18 (8)

On constate que le modèle permet de bien reproduire les données expérimentales. Pour vérifier les nombres de coordination obtenus, le diagramme de spéciation déterminé par Scargill¹⁵ est utilisé (Figure 40). Le nombre moyen de ligands nitrates est estimé en considérant les pourcentages de

chaque complexe et le nombre de NO_3 dans chaque complexe. Ainsi le nombre moyen de ligands nitrates pour les complexes de nitrosylruthénium est compris entre 2,02 et 2,55 pour HNO_3 4 et 7 M respectivement. La solution expérimentale est à 4 M en acide nitrique mais le solide dissous contient 3 ligands nitrates par atome de ruthénium, la mesure EXAFS est donc effectuée pour une solution à 4 M en acide nitrique mais avec une concentration totale en ions nitrates de 7 M. Le diagramme de spéciation établi par Scargill¹⁵ est exprimé uniquement en fonction de la concentration en acide nitrique. Nous supposons donc que la spéciation en solution étudiée en EXAFS se situe dans un domaine défini entre 4 et 7 M en HNO_3 pour tenir compte des contre-ions nitrates introduits lors de la préparation de la solution.

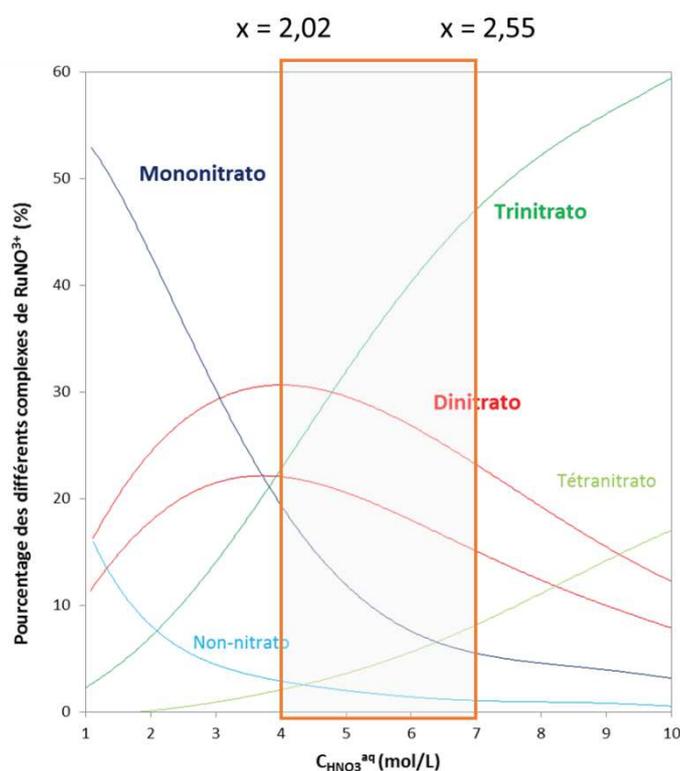


Figure 40 – Diagramme de spéciation en pourcentages des différents complexes de RuNO_3^+ présents en fonction de la concentration en acide nitrique et estimation du nombre moyen x de ligands NO_3 par atome de ruthénium.

Le nombre de ligands nitrates déterminés par la méthode d'ajustement (paramètre x défini dans le paragraphe 4.2.3) est de $2,5 \pm 0,7$ (Tableau 17), ce qui correspond aux valeurs attendues dans la gamme d'acidité considérée (entre 2,02 et 2,55). Les distances et les DWF pour les ligands dans le plan équatorial sont proches des valeurs obtenues pour les ligands NH_3 lors de l'ajustement des spectres EXAFS pour les composés de référence **1** et **2**. La distance Ru-X observée avec le ligand axial est proche de celle déterminée dans les composés **1** et **2** en phase solide (Tableau 15).

Le nombre de ligands OH en position axiale est proche de zéro. Une étude par potentiométrie de l'hydrolyse des complexes de ruthénium a été réalisée afin de déterminer le nombre de ligands OH liés au ruthénium (étude présentée en Annexe 5). En dosant la concentration totale en protons en solution, pour des concentrations en ruthénium croissantes, il a été observé que l'hydrolyse des complexes

pouvait être très importante pour des acidités faibles. Cette étude par potentiométrie montre qu'au-delà de 3 M en acide nitrique, l'hydrolyse des complexes de ruthénium est négligeable. Le modèle établi pour l'ajustement des spectres EXAFS confirme donc les résultats obtenus lors de l'étude par potentiométrie.

4.3.2. Phase aqueuse à 1 M acide nitrique

Le spectre EXAFS et la transformée de Fourier associée de la solution aqueuse de nitrosyle ruthénium dans l'acide nitrique 1 M sont présentés sur la Figure 41. La solution est préparée selon la même méthode qu'à 4 M. Le spectre EXAFS est similaire à celui obtenu à 4 M (3 contributions à $R + \varphi = 1,6, 2,1$ et $2,5 \text{ \AA}$) mais présente également une contribution assez intense à $R + \varphi = 2,8 \text{ \AA}$, contribution qui n'apparaît pas à 4 M en HNO_3 . En appliquant le modèle d'ajustement à la solution aqueuse à 1 M en acide nitrique, cette dernière contribution à $R + \varphi = 2,8 \text{ \AA}$ est mal reproduite (ajustement réalisé en pointillés).

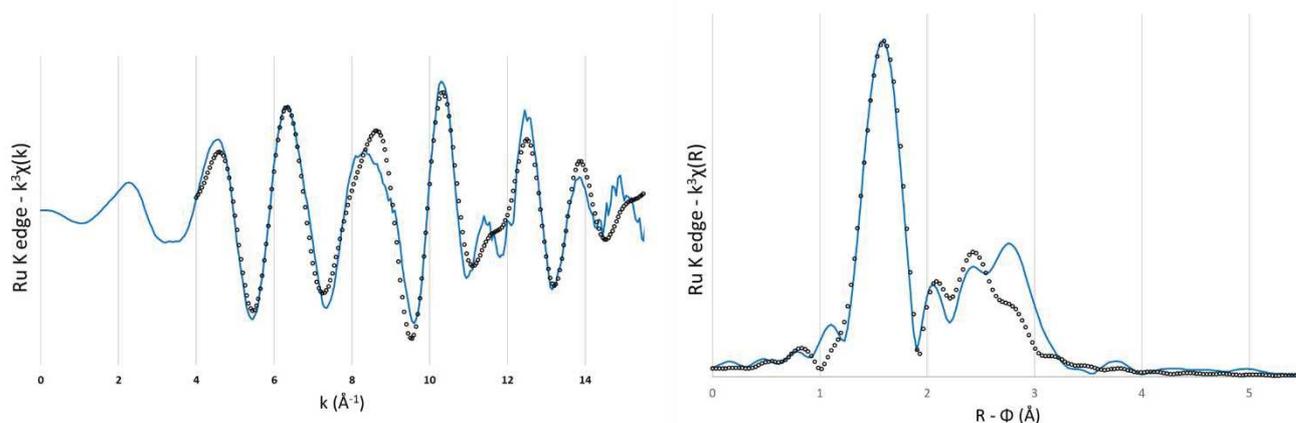


Figure 41 – Transformée de Fourier du spectre EXAFS de la solution aqueuse de nitrosylruthénium à 1M HNO_3 . La ligne pleine correspond au spectre expérimental tandis que la ligne en pointillés correspond à l'ajustement réalisé à l'aide du modèle décrit dans le paragraphe 3.

Cette contribution qui n'est observée qu'à faible acidité (solutions à 1 M HNO_3) est probablement liée à la présence du ligand hydroxyde dans la sphère de coordination du ruthénium mais n'est pas correctement reproduite par le modèle. L'hydrolyse des complexes de ruthénium est négligeable à 4 M mais ce n'est pas le cas à 1 M en HNO_3 comme nous l'avons montré par des dosages potentiométriques de l'acidité totale en solution (cette étude, citée précédemment, est détaillée en Annexe 5).

Pour expliquer l'écart entre le modèle et le spectre expérimental, plusieurs hypothèses structurales ont été testées. Une première hypothèse est que l'intensité des chemins de diffusion multiple entre l'azote et l'oxygène au sein du ligand nitrosyle, ne soit pas correctement reproduite dans le modèle. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons comparé les chemins de diffusion, en fixant leurs paramètres structuraux égaux (distances et DWF identiques) pour les ligands H_2O et OH en position axiale. L'amplitude observée dans le cas du ligand hydroxyde et la position du pic proche de $R + \varphi = 2,8 \text{ \AA}$ pourraient expliquer une contribution dont l'intensité est forte pour les espèces hydrolysées. Mais la différence d'amplitude de cette contribution entre la structure avec un ligand H_2O et celle avec un ligand

OH en position axiale n'est pas suffisante pour expliquer l'intensité de la contribution à $R + \varphi = 2.8 \text{ \AA}$ présente sur le spectre EXAFS expérimental à 1 M en HNO_3 et absente sur celui à 4 M.

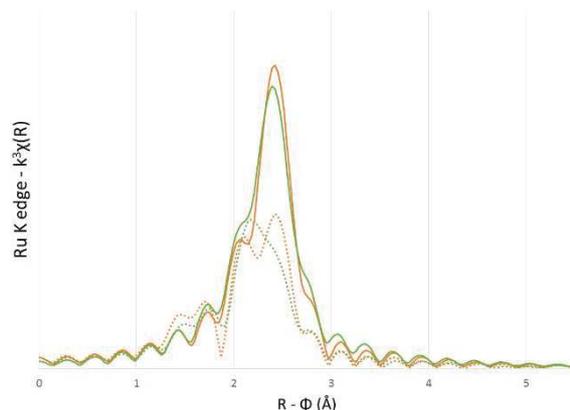


Figure 42 – Contributions axiales des chemins de diffusion multiples internes au nitrosyle [Ru]-N-O-[Ru] en lignes pleines et [Ru]-N-O-N-[Ru] en lignes pointillées dans le cas où le ligand en position *trans* du nitrosyle est OH en orange et dans la cas où ce ligand en position *trans* du nitrosyle est H₂O en vert.

L'amplitude de cette contribution pourrait être attribuée à un atome lourd en seconde sphère du ruthénium. Une seconde hypothèse est donc que cette contribution à $R + \varphi = 2,8 \text{ \AA}$ soit liée à la présence d'un atome de ruthénium en seconde sphère. Différents auteurs^{12-13, 32} rapportent la présence probable d'espèces polymériques. Ces espèces polymériques seraient présentes aux faibles concentrations en acide nitrique et sont généralement confondues avec les complexes exempts de ligands nitrates.^{13, 32} Cependant Fletcher¹² rapporte également la formation d'espèces polymériques avec un ou plusieurs ligands nitrates. Ces espèces sont présentées sous la forme de complexes binucléaires de nitrosylruthénium avec un pont hydroxo entre les deux atomes de ruthénium.

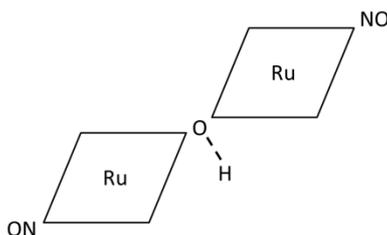


Figure 43 – Représentation schématique des composés binucléaires de nitrosylruthénium avec un pont hydroxo entre les deux centres métalliques, les ligands nitrosyle étant toujours en position *trans* de l'hydroxyde pontant.

La présence de tels complexes est rapportée par Joon³⁸ bien que les structures qu'il propose comportent deux ligands hydroxydes pontants (ces structures sont présentées sur la Figure 22 du chapitre 1). Ce pourrait être ces complexes qui, par leur très grande affinité avec le TBP expliqueraient la mauvaise décontamination du solvant vis-à-vis du ruthénium. Ces complexes binucléaires sont donc supposés exister en phase aqueuse en amont de l'extraction du ruthénium en phase organique.

Afin d'introduire cette contribution en seconde sphère dans notre modèle d'ajustement, la structure cristallographique $K_2[RuNO(NO_2)_3(\mu-OH)]_2$ décrite par Emel'yanov⁵⁸ est utilisée. Les chemins de diffusion associés à ce composé cristallin sont déterminés à l'aide du programme FEFF et seul le chemin de diffusion simple lié au second atome de ruthénium est ajouté à la méthode d'ajustement en lui associant 3 paramètres : NC_dimère, r_dimère et σ^2 _dimère. Nous assumons que tous les ligands OH participent à la formation de dimères ainsi NC_dimère = NC_OHax = y.

Les spectres EXAFS et TF associées ainsi que les ajustements obtenus à l'aide du modèle enrichi d'une contribution du ruthénium en seconde sphère sont présentés sur la Figure 44. Les ajustements sont bons, et la contribution à $R + \varphi = 2,8 \text{ \AA}$ observée sur la TF est maintenant correctement reproduite. Les paramètres structuraux et électroniques déterminés par l'ajustement du spectre expérimental sont présentés dans le Tableau 18.

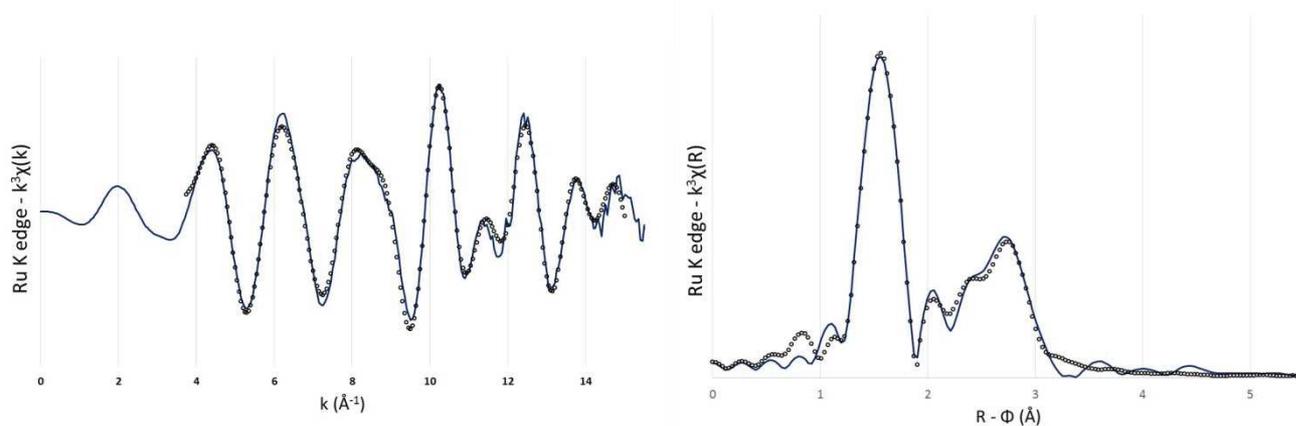


Figure 44 –Spectre EX² pondéré par k³ de la solution aqueuse initiale de ruthénium (concentration 1,08 M en Ru) à 1 M en HNO₃. Spectre enregistré au seuil K du ruthénium. Tableau 18 – Paramètres structuraux et électroniques déterminés à partir du spectre expérimental de la solution aqueuse de nitrosyle ruthénium 1,08 M dans l'acide nitrique 1 M, par la méthode d'ajustement mise au point lors de ce travail.

	$S_0^2 = 1,54$		
	$\Delta E^0 = -8,17 \text{ eV}$		
	$R_f = 1,5 \%$		
	NC	$\sigma^2 (\text{\AA}^2)$	R (\AA)
H₂O eq	2,18 (19)	0,002 (1)	2,02 (1)
NO₃ eq	1,82 (16)	0,004 (1)	2,09 (1)
H₂O axial	0,45 (2)	ND	2,01 (1)
OH axial	0,55 (2)	ND	1,76 (1)
Ru 2nde sphère	0,55 (2)	0,001 (1)	3,12 (1)

Les nombres de coordination calculés par la méthode d'ajustement dans laquelle les espèces dimériques sont considérées confirment la présence d'espèces hydrolysées à hauteur de 55 ± 2 %. Au cours de l'étude de l'hydrolyse des complexes de ruthénium en phase aqueuse (Annexe 5), nous avons calculé que le nombre de ligands OH par complexe de ruthénium est proche de 0,5. Ainsi les résultats obtenus par l'ajustement des spectres EXAFS expérimentaux et par potentiométrie sont concordants. Ces espèces hydrolysées sont présentes sous forme de dimères avec des ponts hydroxydes entre les atomes de ruthénium.

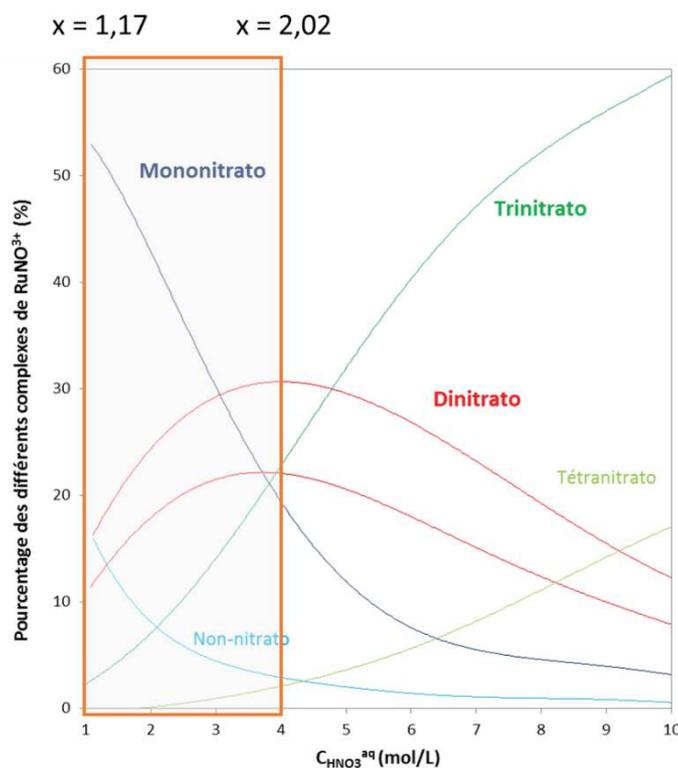


Figure 45 – Diagramme de spéciation en pourcentages des différents complexes de RuNO_3^+ présents en fonction de la concentration en acide nitrique.

La distance entre les deux atomes de ruthénium (3,12 Å) est cohérente avec les données cristallographiques.⁵⁸ La distance entre le ruthénium et l'oxygène de l'hydroxyde est plus courte que dans le cas du composé mononucléaire $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}]\text{Cl}_2$ (1,76 contre 1,98 Å dans le cas du composé modèle) mais reste en accord avec les données cristallographiques. Seul le DWF du ruthénium détonne dans ces résultats, il semble assez faible pour un atome situé en seconde sphère de coordination.

Finalement le nombre de coordination des ligands nitrates obtenu semble en accord avec le diagramme de spéciation établi par Scargill¹⁵ dont l'étude de spéciation donne un nombre moyen de ligands NO_3 compris entre 1,17 et 2,02 pour HNO_3 1 et 4 M respectivement. La valeur déterminée lors de l'ajustement, 1,82, est dans cette gamme. Cette valeur est également inférieure au nombre moyen de ligands nitrates dans la solution aqueuse à 4 M en HNO_3 , ce qui traduit le déplacement des équilibres en faveur des complexes avec plus de ligands nitrates quand la concentration en acide nitrique augmente conformément aux résultats présentés par Scargill et Rudstam.^{31, 32}

4.4. Conclusion et perspectives sur la méthode mise en place

Ces premiers résultats obtenus à l'aide de la méthode d'ajustement développée pour les données EXAFS présentent un accord satisfaisant avec les données de la littérature et les dosages d'acidité. En particulier, les nombres de coordination des ligands nitrates et hydroxydes permettent de rendre compte des mêmes variations de stœchiométrie que celles obtenues par d'autres méthodes. L'ajustement des spectres expérimentaux des solutions aqueuses était une étape préliminaire permettant de valider la méthode. De plus ces résultats ont confirmé l'hydrolyse des complexes de nitrosylruthénium pour une concentration en acide nitrique de 1 M (présence d'un groupement hydroxyde en position *trans* par rapport au nitrosyle). Un autre résultat important est la mise en évidence d'espèces polymériques en solution aqueuse à 1 M en HNO₃, ce qui a nécessité une amélioration de la méthode d'ajustement afin de tenir compte de la contribution d'un atome de ruthénium en seconde sphère. Cette incrémentation de la méthode a permis de reproduire de manière plus fidèle les spectres expérimentaux, confirmant l'importance des dimères dans les solutions aqueuses concentrées.

Cette méthode reste néanmoins perfectible, il s'agirait notamment de mieux introduire dans le modèle les chemins de diffusion associés aux ligands dans le plan équatorial, en se basant notamment sur des structures de référence synthétisées et caractérisées pleinement (DRX, FTIR et EXAFS) en phase solide. De plus le modèle ne prend pas en compte la présence possible d'un ligand nitrate en position axiale lorsque la teneur en ions nitrates augmente, ce qui peut éventuellement provoquer des erreurs sur les nombres de coordination. Enfin des tests plus récents ont montré que le modèle mis en place ici comporte certains biais qui sont susceptibles d'influencer fortement les résultats des ajustements pour les nombres de coordination. En particulier le paramètre NC_NO₃eq est grandement corrélé aux FDW $\sigma^2_{\text{H}_2\text{Oeq}}$, $\sigma^2_{\text{NO}_3\text{eq}}$, $\sigma^2_{\text{dimère}}$ et $r_{\text{dimère}}$ et nous avons constaté que le résultat obtenu pour les nombres de coordination pouvait dépendre des valeurs introduites au début de l'ajustement. Plusieurs minima pour les R-factor sont possibles avec des combinaisons $\sigma^2_{\text{H}_2\text{Oeq}}$, $\sigma^2_{\text{NO}_3\text{eq}}$, $\sigma^2_{\text{Ru dimère}}$ et NC_NO₃eq variables. Finalement il faudrait pouvoir synthétiser un composé de référence dimérique avec des ligands OH pontants et le caractériser, permettant si possible de discriminer s'il y a un ou deux ligands pontants entre les atomes de ruthénium.

L'approche retenue devrait permettre cependant, sans prétendre avoir développé un modèle universel et précis de spéciation des complexes de ruthénium, d'évaluer l'évolution de la spéciation dans les phases aqueuses et organiques dans les systèmes d'extraction en s'appuyant sur les évolutions relatives des nombres de coordination des ligands nitrates et hydroxydes en fonction des conditions chimiques.

5. Conclusion

Parmi les techniques spectroscopiques identifiées dans la littérature, la complémentarité entre la spectroscopie infrarouge, la diffraction des rayons X et la spectroscopie d'absorption X a été démontrée pour la caractérisation des composés de référence [RuNO(NH₃)₄X]ⁿ⁺ (avec X = OH, H₂O et NO₃). Pour l'étude des phases organiques pour le système d'extraction, la spectroscopie infrarouge permet

d'obtenir des données qualitatives sur les complexes de nitrosylruthénium, et particulièrement sur la nature des ligands qui sont liés au cation métallique (ligands nitrosyle et nitrates). De même, l'EXAFS permet d'obtenir des informations quantitatives (telles que les distances et les nombres de coordination) sur la sphère de coordination du ruthénium en fonction des conditions chimiques. Un modèle indicatif a été développé afin de pouvoir déterminer ces paramètres structuraux à partir des spectres EXAFS expérimentaux. Ce modèle doit maintenant être appliqué aux spectres EXAFS enregistrés pour les phases organiques afin rendre compte de l'évolution de la spéciation des complexes de ruthénium dans les conditions d'extraction, de vieillissement et de lavage.

**Chapitre 3 : Influence de
la concentration en acide
nitrique et en ions nitrates
sur la spéciation en phase
organique**

1. Introduction

Dans la littérature les hypothèses sur la spéciation du ruthénium en phase organique sont nombreuses, comme décrit lors du chapitre 1. Notamment quant au rôle du TBP, plusieurs hypothèses sont évoquées^{18, 20, 27} avec soit une liaison directe entre le ruthénium et l'oxygène de la fonction phosphoryle du TBP, soit avec une liaison hydrogène entre les molécules d'eau liées au ruthénium et le TBP (comme illustré sur la Figure 46). Fletcher exclut la première hypothèse par des mesures infrarouges sur un des complexes supposément extraits en phase organique, [RuNO(NO₃)₃(H₂O)₂]. La phase organique sur laquelle a été faite la mesure FTIR résulte de la dissolution d'une poudre de formule chimique déterminée de manière empirique [RuNO(NO₃)₃(H₂O)₂].(H₂O)₂ dans du TBP 100%. Cette méthode n'est pas forcément représentative de ce qui est réellement présent lors de l'extraction des complexes de ruthénium à partir de solutions aqueuses avec notamment l'extraction simultanée d'eau et d'acide nitrique en plus des complexes de nitrosylruthénium, pouvant entraîner des modifications de la sphère de coordination du ruthénium. De plus il est probable que d'autres complexes de ruthénium soient extraits en phase organique, comme les complexes dinitratés ou bien tétranitratés, avec des compensateurs de charge en première ou en seconde sphère de coordination afin d'obtenir des espèces globalement neutres dans le solvant.

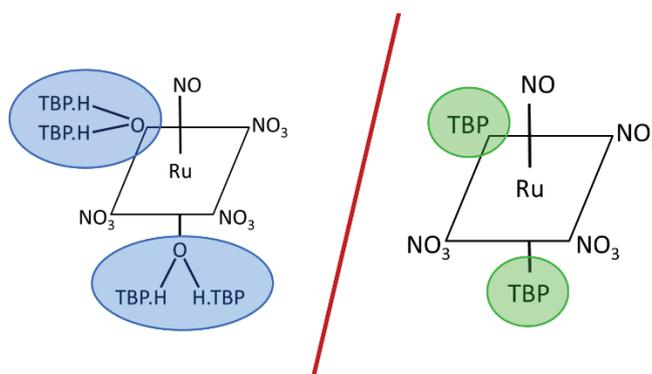


Figure 46 – Représentation schématique des complexes extraits en phase organique selon les différentes hypothèses de la littérature.

À l'aide de la méthode d'ajustement des spectres EXAFS décrite dans le chapitre 2, ainsi que du couplage de la spectroscopie d'absorption des rayons X avec la spectroscopie FTIR, nous avons cherché à caractériser aussi précisément que possible les ligands présents dans la sphère de coordination du ruthénium après l'extraction par le TBP. Les expériences d'extraction ont été faites à partir de différentes solutions aqueuses (HNO₃ 1 M, HNO₃ 4 M et HNO₃ 1 M + LiNO₃ 3 M) afin de pouvoir étudier les effets des conditions chimiques (telles que la concentration en acide nitrique et la concentration en ions nitrates) sur la structure de complexes de ruthénium en phase organique.

2. Préparation

L'extraction du ruthénium par le TBP/TPH 30%vol est réalisée à partir de solutions de ruthénium dans l'acide nitrique. Les solutions aqueuses sont préparées par dissolution du solide commercial

RuNO(NO₃)₃ dans de l'acide nitrique à la concentration désirée. L'acidité finale en solution est dosée par potentiométrie (voir Annexe 5). Trois types de solutions sont préparés pour cette étude : avec une concentration en HNO₃ égale à 4 M, égale à 1 M et égale à 1M avec LiNO₃ 3 M.

Le solvant TBP/TPH est préparé et lavé en amont de l'extraction. Il est ensuite pré-équilibré avec de l'acide nitrique dont la concentration correspond à celle de la solution aqueuse de ruthénium (4 M, 1 M ou 1M + LiNO₃ 3 M). Les expériences d'extraction sont réalisées avec des solutions aqueuses contenant des concentrations croissantes en ruthénium. Les concentrations en ruthénium sont mesurées ICP-AES, en phase aqueuse avant et après extraction ainsi que dans la phase organique. Les bilans de matière sont effectués afin de vérifier les résultats des dosages du ruthénium en phase organique et montrent des écarts classiques inférieurs à 10%.

Les résultats obtenus pour les extractions effectuées à partir de solutions aqueuses à 1 M en HNO₃, 4 M en HNO₃ et 1 M en HNO₃ avec LiNO₃ 3 M sont présentés dans le Tableau 19. Les concentrations initiales en phase aqueuse sont comprises entre 0,060 et 1,25 M en ruthénium, ce qui permet d'obtenir des concentrations finales en phase organique comprises entre 5.10⁻³ et 0,080 M en ruthénium. Les phases organiques sont ensuite analysées par spectroscopie infrarouge et par spectroscopie d'absorption des rayons X. L'ensemble des conditions d'enregistrement des spectres FTIR et EXAFS sont détaillées dans l'Annexe 6.

Tableau 19 – Mesures des coefficients de distribution du ruthénium pour les expériences d'extraction à 4 M en HNO₃, 1M en HNO₃ et à 1 M en HNO₃ avec LiNO₃ 3 M (analyses réalisées par ICP-AES, ND : non-déterminé). L'erreur sur les coefficients de distribution est estimée à +/- 10%.

Composition de la phase aqueuse initiale	$C_{aq,initial}^{Ru}$ (mol/L)	$C_{aq,final}^{Ru}$ (mol/L)	C_{orga}^{Ru} (mol/L)	Bilan matière :	
				$\frac{C_{aq,final}^{Ru} + C_{orga}^{Ru}}{C_{aq,initial}^{Ru}}$ x100	D_{Ru}
HNO ₃ 4 M	0,118	0,113	0,005	101 %	0,044
	0,661	0,569	0,027	90 %	0,047
	1,234	1,176	0,060	100 %	0,051
HNO ₃ 1 M	0,124	0,114	0,010	100 %	0,089
	0,634	0,575	0,052	99 %	0,091
	1,188	1,112	0,083	101 %	0,075
HNO ₃ 1 M + LiNO ₃ 3 M	ND	ND	0,202	ND	ND

La concentration en ruthénium dans la solution aqueuse d'extraction a été volontairement augmentée par rapport aux concentrations attendues dans le procédé (de l'ordre de 5 mM) afin d'obtenir des signaux exploitables lors des mesures spectroscopiques (FTIR, EXAFS). Afin de vérifier que les

résultats obtenus sont représentatifs, des enregistrements EXAFS ont été menés sur des solutions à plus faible teneur en Ru (500 mg/L, soit 0,5 M), les résultats sont présentés en Annexe 7.

Les teneurs en eau et en acide nitrique n'ont pas été mesurées lors de ce travail. Néanmoins d'après les données obtenues à partir du code de calcul PAREX développé par le CEA pour modéliser le procédé PUREX,^{3b, 59} il est possible d'estimer les concentrations dans les phases organiques TBP 30%/TPH, qui sont rapportées dans le Tableau 20.

Tableau 20 – Concentrations estimées en acide nitrique et en eau dans la phase organique contenant 30% de TBP, données pour le système HNO₃/H₂O/TBP.

Composition de la phase aqueuse initiale	$C_{orga}^{H_2O}$ (mol/L)	$C_{orga}^{HNO_3}$ (mol/L)
HNO ₃ 4 M	0,31	0,82
HNO ₃ 1 M	0,47	0,22
HNO ₃ 1 M + LiNO ₃ 3 M	0,30	0,78

Les concentrations en eau et en acide nitrique extraits en phase organique à HNO₃ 4 M et à HNO₃ 1 M + LiNO₃ 3 M sont proches. Comme la concentration en TBP dans la phase organique est de 1,1 M, et que l'on considère le TBP libre comme étant le TBP non engagé dans les solvates TBP.HNO₃, la quantité de TBP libre sera de 0,88 M à 1 M en HNO₃ et de 0,3 M à 4M en HNO₃. Si l'on considère qu'il faut entre 2 et 3 molécules de TBP^{3b, 4} pour extraire un complexe de ruthénium, les concentrations maximales en ruthénium dans la phase organique seront aux alentours de 0,4 M à 1 M et de 0,15 M à 4 M en acide nitrique.

3. Étude de la spéciation par FTIR

La première technique d'étude de la spéciation du ruthénium en phase organique est la spectroscopie infrarouge qui permet, comme décrit dans le chapitre 2, d'obtenir des informations sur les ligands présents autour du ruthénium par analyse des bandes de vibration qui sont autant d'empreintes caractéristiques des groupements chimiques. Les spectres infrarouges sont uniquement enregistrés pour les phases organiques à cause de la sensibilité à l'acide du cristal de l'ATR, mais également à cause du signal prépondérant des molécules d'eau en phase aqueuse, qui masque les bandes de vibration d'intérêt.

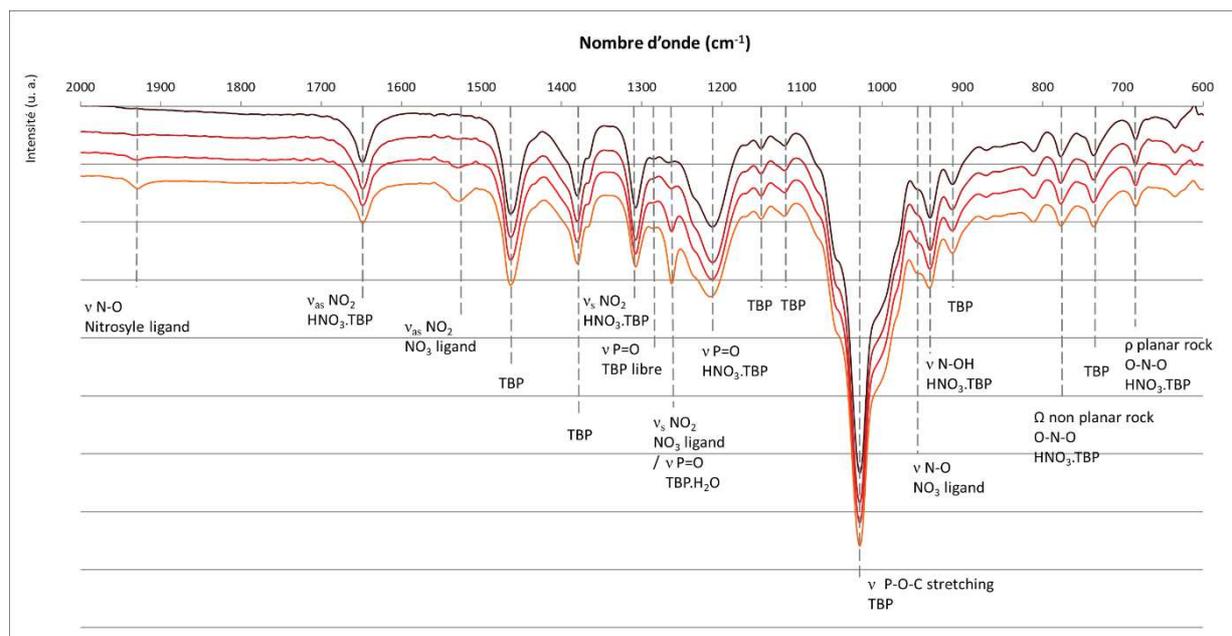
Les conditions d'enregistrement des spectres FTIR sont rapportées dans l'Annexe 6.

3.1. Identification des principaux signaux FTIR

La Figure 47 présente les spectres infrarouges, enregistrés entre 700 et 2000 cm⁻¹, de phases organiques chargées avec des concentrations croissantes de ruthénium (de 0 à 0,060 M pour la concentration finale en phase organique) à partir de solutions aqueuses à 4 M en HNO₃.

Les bandes à 1648, 1305, 920, 770 et 690 cm⁻¹ sont attribuées à l'acide nitrique extrait par le TBP, sous forme de solvates HNO₃.TBP.^{40a} Ces bandes correspondent respectivement aux vibrations d'élongation $\nu_{as}(O=N=O)$ asymétrique et $\nu_s(O=N=O)$ symétrique, d'élongation $\nu(N-OH)$, et aux vibrations de déformations $\omega(O=N=O)$ hors et $\rho(O=N=O)$ dans le plan. Ces bandes sont caractéristiques des ions nitrates liés à l'hydrogène et sont facilement distinguables des bandes des nitrates liés à un cation métallique.^{40a, 60} L'intensité élevée de ces bandes prouve la présence en quantités importantes des solvates HNO₃.TBP en phase organique.

Les vibrations d'élongation $\nu_{as}(O=N=O)$ à 1530 cm⁻¹ et $\nu_s(O=N=O)$ à 1265 cm⁻¹ et la vibration d'élongation $\nu(N-O)$ à 960 cm⁻¹ sont généralement attribuées aux ligands nitrates^{43, 45, 60-61}. L'intensité de ces 3 bandes de vibration augmente avec la concentration en ruthénium en phase organique. Ainsi ces bandes de vibrations peuvent être associées aux nitrates NO₃ coordonnés au ruthénium.



Les bandes de vibrations identifiées à 1464, 1381, 1235, 1153, 1126, 908 et 733 cm⁻¹ sont associées au TBP.⁶² La vibration d'élongation du groupement phosphoryle $\nu(P=O)$ est particulièrement intéressante car celle-ci est généralement située entre 1300 et 1200 cm⁻¹, et peut être déplacée aux alentours de 1180 cm⁻¹ dans le cas d'une liaison directe entre la fonction P=O du TBP et un cation métallique lourd tel qu'un ion lanthanide,^{61b} actinide⁶⁰ ou ruthénium.²⁷ Comme évoqué au chapitre 2, un

composé cristallin (synthétisé lors de travaux précédents³⁶) comprenant une molécule de TBP dans la première sphère de coordination du ruthénium, présente une bande de vibration du phosphoryle à 1183 cm⁻¹. L'absence de cette bande sur les spectres enregistrés même pour les phases organiques les plus chargées en ruthénium ($C_{org}^{Ru}/C_{TBP} \approx 0,6$), est une indication de l'absence de liaison covalente entre le ruthénium et le TBP, et donc l'absence de TBP en première sphère du ruthénium.

Les bandes de vibration de cette fonction $\nu(P=O)$ sont finalement observées à 1280, 1265 et 1210 cm⁻¹. Selon Ferraro^{40a, 60} et Schultz,⁶² ces trois bandes sont respectivement associées à la vibration d'élongation $\nu(P=O)$ lorsque le TBP est libre, lié à de l'eau ou encore lié à de l'acide nitrique (pour les solvates HNO₃.TBP cités précédemment). La seconde bande de vibration $\nu(P=O)$ à 1265 cm⁻¹, est superposée avec la vibration d'élongation symétrique $\nu_s(O=N=O)$ des ligands nitrates liés au ruthénium et donc l'interprétation des variations du spectre infrarouge dans cette zone est difficile. Une augmentation de l'intensité de cette bande de vibration $\nu(P=O)$ à 1235 cm⁻¹ avec la concentration en Ru dans la phase organique pourrait conforter l'hypothèse d'une liaison entre les molécules d'eau (liées au Ru), et les molécules de TBP. Mais l'intensité de la bande de vibration $\nu_s(O=N=O)$ est également liée à l'augmentation du nombre de ligands nitrates liés au ruthénium. Les deux effets ne peuvent donc pas être directement décorrélés même si l'hypothèse d'une liaison hydrogène entre les molécules d'eau liées au ruthénium et le TBP permettrait d'expliquer l'extraction des complexes de ruthénium par le TBP.

Finalement la bande de vibration aux alentours de 1900 cm⁻¹ est attribuée la vibration d'élongation du ligand nitrosyle $\nu(NO)$ que nous utiliserons par la suite pour identifier la nature du ligand en position *trans* du nitrosyle.

3.2. Influence de la concentration en acide nitrique dans la solution initiale

Les spectres infrarouges des phases organiques chargées avec des concentrations croissantes de ruthénium (de 0 à 0,083 M pour la concentration finale en phase organique) à partir de solutions aqueuses à 1 M en HNO₃ ont également été enregistrés entre 600 et 2000 cm⁻¹. Ils sont présentés sur la Figure 48.

Des bandes identiques à celles observées pour une concentration en acide nitrique initiale plus élevée, sont présentes. Cependant des variations dans l'intensité relative et la position de certaines bandes sont visibles, et nous indiquent des différences de spéciation dans les deux systèmes.

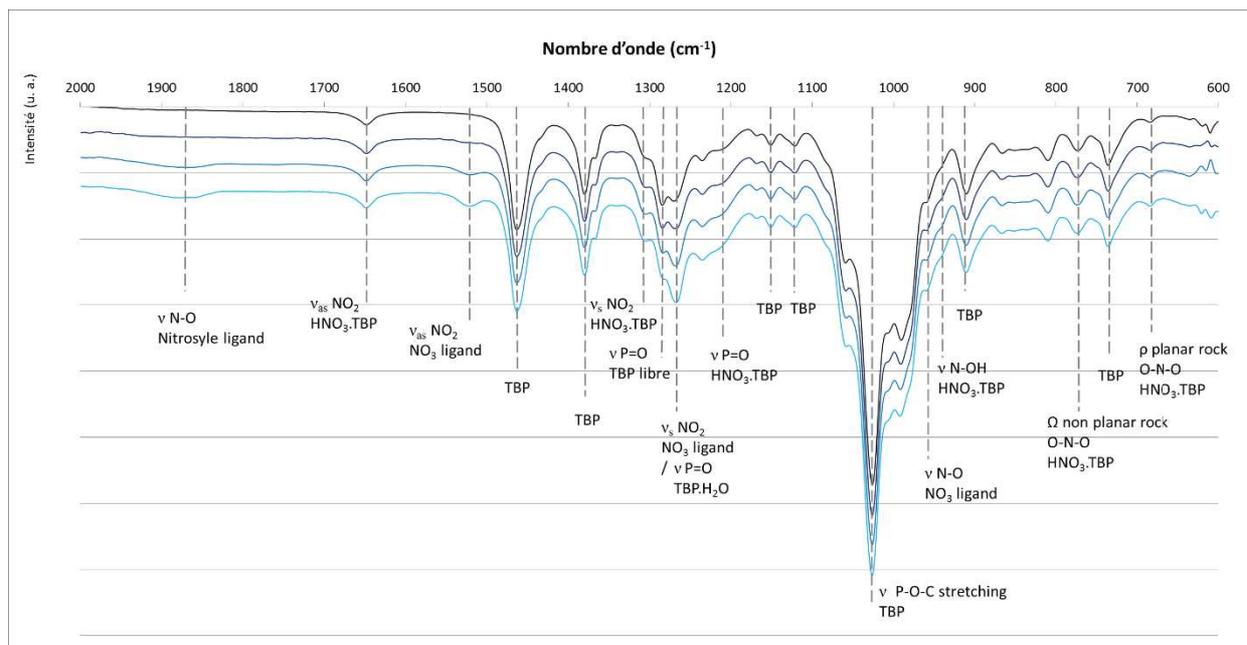


Figure 48 – Spectres FTIR des phases organiques TBP/TPH 30% contenant des concentrations croissantes en ruthénium (0 – 0,010 – 0,052 and 0,083 M respectivement de haut en bas). Extraction réalisée à partir de solutions dans l'acide nitrique 1 M.

Les premières bandes dont l'intensité diminue avec la concentration en HNO₃ dans la phase aqueuse initiale, sont logiquement celles associées aux solvates HNO₃.TBP à 1648, 1305, 1210, 920, 770 et 690 cm⁻¹. Pour plus de clarté, une comparaison entre les systèmes à 1 M et à 4 M en acide nitrique est présentée sur la Figure 49. La concentration en HNO₃ en phase organique est de l'ordre de 0,82 M pour $c^{\text{HNO}_3}_{\text{aq}} = 4 \text{ M}$ et 0,22 M pour $c^{\text{HNO}_3}_{\text{aq}} = 1 \text{ M}$ (Tableau 20), ce qui permet d'expliquer les différences d'intensité pour les signaux associés aux solvates HNO₃.TBP. L'augmentation de l'intensité de la bande de vibration à 1648 cm⁻¹ avec la concentration en acide nitrique extrait en phase organique nous permet d'affirmer que cette bande est principalement associée à la bande d'élongation asymétrique ν_{as}(NO₂) au sein de l'acide nitrique et non à la bande de déformation des molécules d'eau. Afin de s'assurer de l'absence de cette bande de déformation, des spectres FTIR du solvant TBP/TPH 30% contacté avec de l'eau et avec de l'acide en absence de ruthénium ont été enregistrés et sont présentés en Annexe 8.

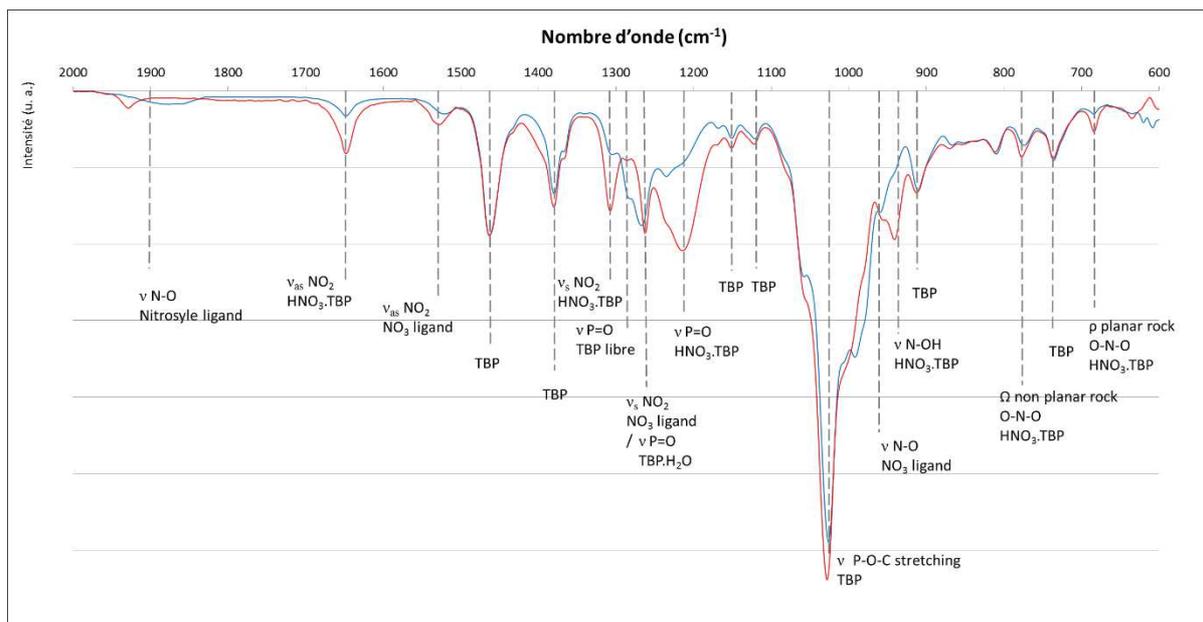


Figure 49 – Spectres FTIR des phases organiques TBP/TPH 30% après extractions du ruthénium de solutions dans HNO₃ à 4 M (en rouge) avec $C^{Ru}_{orga} = 0,060$ M et à partir de solutions dans HNO₃ à 1 M (en bleu) avec $C^{Ru}_{orga} = 0,083$ M.

Par ailleurs, les bandes de vibration associées aux ligands nitrates liés au ruthénium à 1530, 1265 et 960 cm^{-1} sont plus intenses pour $CHNO_3^{aq}$ 4 M que pour $CHNO_3^{aq}$ 1 M. Il est possible de modéliser ces bandes de vibration en infrarouge par des pseudo-fonctions de Voigt⁶³ qui sont des combinaisons linéaires de fonctions gaussiennes et lorentziennes. Les spectres ainsi reproduits sont présentés en Annexe 9. Cette méthode permet de calculer l'aire des bandes de vibration d'élongation asymétriques $v_{as}(NO_2)$ des nitrates à 1530 cm^{-1} (Figure 50) pour HNO₃ 1 et 4 M en fonction de la concentration en ruthénium, et de comparer le nombre de ligands nitrates liés dans les deux systèmes d'extraction. Dans les deux cas, on obtient une fonction linéaire, ce qui signifie que l'aire des bandes de vibration est directement proportionnelle à la concentration en Ru. L'absence de données sur des composés de référence dont le nombre de ligands nitrates est connu restreint l'interprétation à une évolution relative du nombre de ligands NO₃ car il n'est pas possible de normaliser les aires des bandes de vibration. On remarque néanmoins que la pente de la droite obtenue à 4 M est plus importante que celle de la droite à 1 M. Ce qui permet d'affirmer que, dans les phases organiques équilibrées avec des solutions aqueuses à 4 M en HNO₃, les complexes de ruthénium contiennent plus de ligands nitrates que les phases organiques équilibrées avec des solutions aqueuses à 1 M en HNO₃.

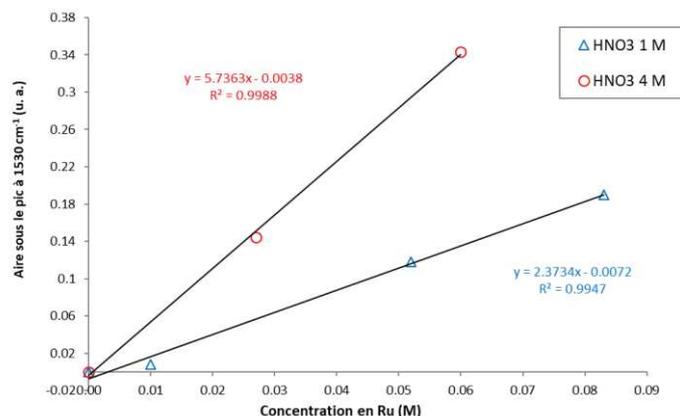


Figure 50 – Aires des bandes de vibration $\nu_{as}(\text{NO}_2)$ des nitrates coordonnés au ruthénium (1530 cm^{-1}) en fonction de la concentration en Ru dans la phase organique, pour des extractions à partir de solutions à 4 M (en rouge) et 1 M (en bleu) en HNO₃.

L'analyse de la position de la bande de vibration d'élongation du ligand nitrosyle $\nu(\text{NO})$ peut nous renseigner sur la nature du ligand en position *trans* comme évoqué au chapitre 2 avec l'étude des composés de référence. Pour les phases organiques équilibrées avec des solutions aqueuses à 4 M en HNO₃, la bande d'élongation $\nu(\text{NO})$ est fine et est observée à 1930 cm^{-1} . Tandis que pour les phases organiques équilibrées avec des solutions aqueuses à 1 M en HNO₃, cette bande est beaucoup plus large et est déplacée vers les plus basses fréquences, entre 1910 et 1850 cm^{-1} . Ainsi la position de la bande $\nu(\text{NO})$ à de faibles nombres d'onde pour HNO₃ 1 M, nous indique que le ligand en position axiale a un fort potentiel électrodonneur, et dans le cas des solutions de ruthénium dans l'acide nitrique, un ligand hydroxyde est le ligand le plus probable pour occuper cette position axiale. Quant aux phases organiques équilibrées avec HNO₃ 4 M, la bande de vibration $\nu(\text{NO})$ observée à 1900 cm^{-1} , nous indique que le ligand majeur en position axiale est un groupement moins électrodonneur, et donc probablement une molécule d'eau (la bande de vibration $\nu(\text{NO})$ est observée à 1932 cm^{-1} pour le composé de référence **2** comme rapporté dans le 11 du chapitre 2).

Ainsi les études en infrarouge montrent que, dans les phases organiques équilibrées avec des solutions aqueuses à 4 M en HNO₃, les complexes de ruthénium ont une molécule d'eau en *trans* du nitrosyle, et un nombre élevé de ligands nitrates. Tandis que pour les phases organiques équilibrées avec des solutions aqueuses à 1 M en HNO₃, une partie des complexes de ruthénium ont un hydroxyde en position axiale, et un nombre moindre de ligands nitrates. Ceci met en évidence l'extraction d'espèces hydrolysées en phase organique TBP/TPH 30% à faible acidité (la présence de ces espèces en phase aqueuse a déjà été soulignée pour des concentrations en acide nitrique inférieures à 4 M, au chapitre 2) et l'extraction d'espèces contenant plus de ligands nitrates à 4 M qu'à 1 M en HNO₃.

3.3. Influence de la concentration en ions nitrates

Dans le but d'étudier indépendamment les effets liés à l'acidité et ceux liés à la concentration en ions nitrates dans la solution aqueuse initiale, la caractérisation d'une phase organique équilibrée avec une solution aqueuse à 1 M en acide et à 4 M en ions nitrates a été réalisée. Pour cela, une solution de

ruthénium a été préparée en ajoutant à une solution à 1 M en HNO₃ des sels de nitrates LiNO₃ à hauteur de 3 M. Le spectre infrarouge de la phase organique est présenté sur la Figure 51 et est comparé aux spectres des phases organiques à 1 M et à 4 M en HNO₃.

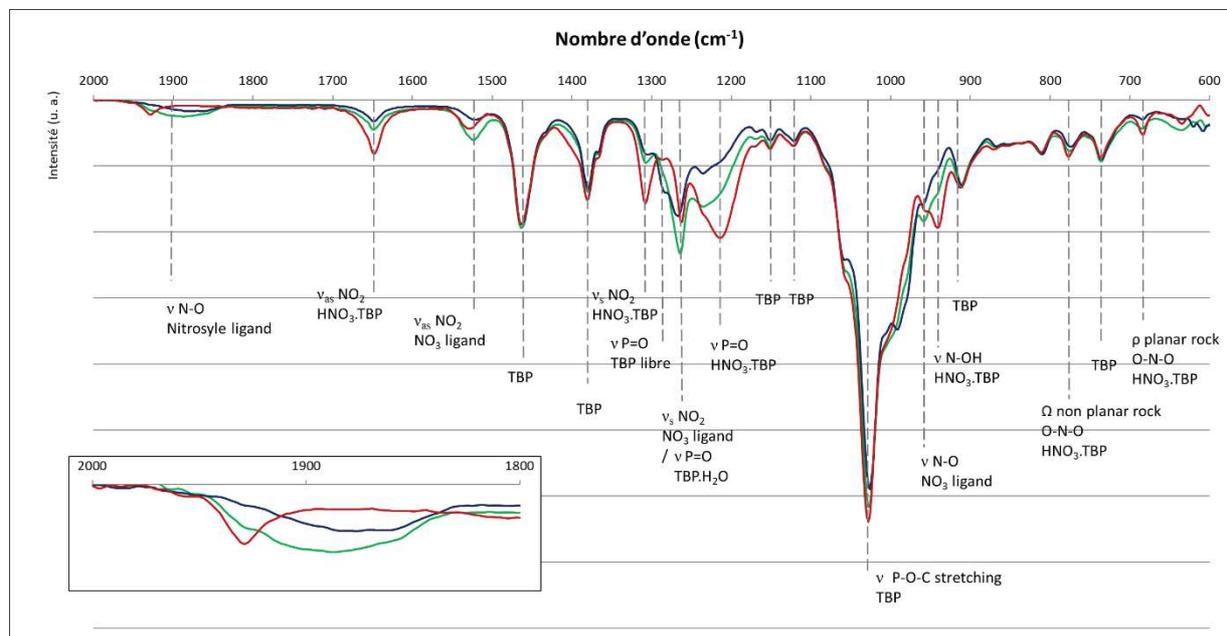


Figure 51 – Spectres FTIR des phases organiques TBP/TPH 30% après extraction du ruthénium. Extractions réalisées à partir de solutions à 4 M en HNO₃ (en rouge), à 1 M en HNO₃ (en bleu) et à 1 M en HNO₃ + 3 M en LiNO₃ (en vert). C^{Ru}_{orga} = 0,060, 0,083 et 0,202 M respectivement.

La bande de vibration du ligand nitrosyle $\nu(\text{NO})$ est particulièrement intéressante. Comme nous l'avons mentionné précédemment, cette bande est fine et supérieure à 1900 cm⁻¹ pour la phase organique équilibrée avec une solution à 4 M en acide nitrique, elle est large et comprise entre 1920 et 1840 cm⁻¹ pour la phase organique équilibrée avec une solution à 1 M en acide nitrique. Ce déplacement est expliqué par un changement de ligand en position axiale. Pour le spectre FTIR enregistré sur la phase organique équilibrée avec une solution de ruthénium dans l'acide nitrique 1 M dopée avec 3 M de LiNO₃, la bande de vibration du nitrosyle est encore plus large qu'à 1 M et est observée entre 1940 et 1840 cm⁻¹. On peut donc supposer une spéciation intermédiaire entre celle présente en phase organique à 1 M en HNO₃ et celle présente à 4 M en HNO₃.

Les positions des autres bandes de vibration caractéristiques des complexes de nitrosylruthénium sont identiques sur les 3 spectres FTIR, avec comme principale différence leur intensité. Les bandes de vibration correspondant aux solvates HNO₃.TBP sont moins intenses pour 1 M HNO₃ avec LiNO₃ 3 M que pour 4 M, mais tout de même plus intenses qu'à 1 M. Cette évolution est cohérente avec les concentrations croissantes d'acide nitrique extrait en phase organique. L'intensité des bandes de vibration associées aux ligands nitrates à 1530, 1265 et 970 cm⁻¹ est largement supérieure pour la phase organique 1 M HNO₃ avec LiNO₃ 3 M par rapport aux deux autres spectres FTIR. Cela confirme que ces conditions favorisent la formation de complexes de nitrosylruthénium fortement nitrates en phase aqueuse, qui seront préférentiellement extraits en phase organique.

Une étude complémentaire de la spéciation du ruthénium en phase organique, à partir de solutions aqueuses à 1 M et 4 M en acide nitrique, est menée par EXAFS afin de consolider ces résultats.

4. Étude de la spéciation par EXAFS

Si la spectroscopie infrarouge permet d'obtenir des informations qualitatives sur les ligands présents en phase organique, la spectroscopie d'absorption des rayons X permet d'obtenir des informations plus précises sur la sphère de coordination ruthénium, soit les nombres de coordination et des informations structurales telles que les distances des ligands par rapport au ruthénium.

La méthode décrite au chapitre 2 est appliquée aux spectres EXAFS enregistrés sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL, sur les phases organiques équilibrées avec des solutions aqueuses à 4 M en HNO₃ (concentration finale en phase organique $c_{\text{Ru}^{\text{orga}}}$ 0,060 M) et à 1 M en HNO₃ (concentration finale en phase organique $c_{\text{Ru}^{\text{orga}}}$ 0,083 M). La préparation des solutions a été réalisée au synchrotron dans un laboratoire attenant. Il a été souligné au paragraphe précédent des différences dans la spéciation du ruthénium pour les phases organiques équilibrées au contact de solutions à forte et faible acidité, nous espérons donc pouvoir quantifier ces différences par des nombres de coordination pour les ligands NO₃, H₂O et OH.

L'ensemble des conditions d'enregistrement et d'ajustement des spectres EXAFS sont rapportées au sein de l'Annexe 6.

4.1. Spectres EXAFS à 4 M et à 1 M, analyse des différentes contributions sur les signaux EXAFS

Il est important de mentionner que les spectres en phase organique sont similaires à ceux enregistrés sur les phases aqueuses correspondantes avant extraction (Figure 52 et Figure 53). Cela suggère qu'il n'y a pas de fortes modifications de la sphère de coordination du ruthénium lors du passage en phase organique. Ceci nous permet de supposer que les ligands (OH, H₂O et NO₃) sont les mêmes en phase organique qu'en phase aqueuse. De plus, cela met de nouveau en évidence l'absence de liaison directe entre le ruthénium et les molécules de TBP. Une telle liaison Ru-TBP serait observée autour de $R + \varphi = 3 \text{ \AA}$, compte tenu de la longueur de la liaison P=O, comme observé dans le cas de l'extraction de l'uranium par le TBP, et présenté dans les travaux de Den Auwer⁶⁴ et de Gaillard.^{39e}

Les transformées de Fourier des phases organiques présentent les mêmes contributions qu'en phase aqueuse, à savoir 3 contributions majoritaires à $R + \varphi = 1,6, 2,1$ et $2,5 \text{ \AA}$ pour les phases équilibrées avec des solutions à 4 M en acide nitrique, avec une contribution supplémentaire à $R + \varphi = 2,8 \text{ \AA}$ pour les phases équilibrées avec des solutions à 1 M en HNO₃. La présence de cette contribution à $2,8 \text{ \AA}$ sur le spectre des phases équilibrées avec des solutions de plus faible acidité peut être attribuée à l'extraction des espèces hydrolysées dimériques en phase organique similaires à celles observées en

phase aqueuse. Cette contribution à $R + \varphi = 2,8 \text{ \AA}$ correspond donc à un atome de ruthénium situé en seconde sphère.

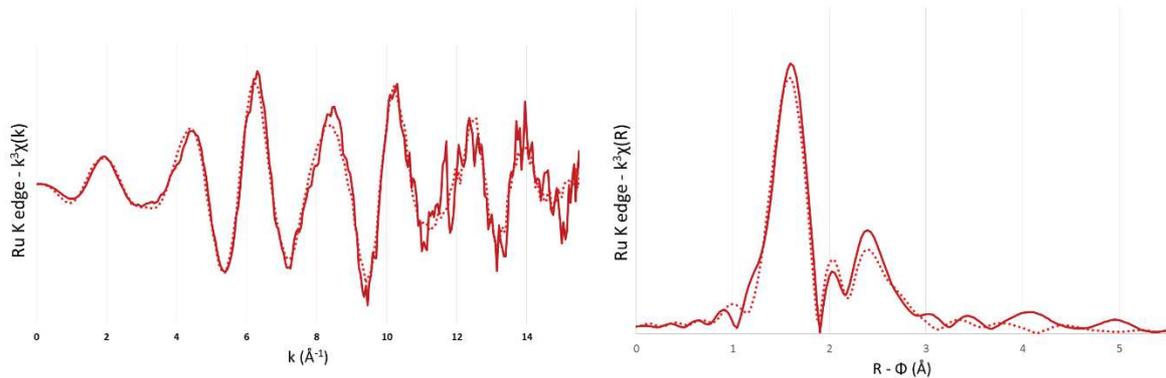


Figure 52 – Spectre EXAFS normalisé et pondéré par k^3 (à gauche) et transformée de Fourier (à droite), de la phase organique (traits pleins) chargée en ruthénium (concentration 0,060 M en Ru) à partir d'une solution aqueuse à 4 M en HNO_3 (spectre en pointillés).

De même qu'en phase aqueuse (chapitre 2, paragraphe 3.3), la première contribution à $R + \varphi = 1,6 \text{ \AA}$ correspond à la première sphère atomique autour du ruthénium composée d'un atome d'azote (du nitrosyle) et de 5 atomes d'oxygène (appartenant aux ligands nitrates, eau et hydroxydes). La seconde contribution à $R + \varphi = 2,1 \text{ \AA}$ correspond quant à elle à des pics satellites des effets de diffusions multiples au sein du ligand nitrosyle. Et la dernière contribution à $2,5 \text{ \AA}$ correspond à la seconde couche atomique autour du ruthénium qui est composée de l'atome d'oxygène du nitrosyle et des atomes d'azote des éventuels ligands nitrates. Cette contribution est également très intense dû aux effets de diffusion multiple au sein du ligand nitrosyle, et du nitrosyle avec l'atome d'oxygène du ligand en position axiale. Pour les deux systèmes d'extraction, on constate que la spéciation des complexes de ruthénium entre la phase aqueuse et la phase organique évolue peu, ce qui sous-entend qu'il n'y a pas de modifications importantes de la sphère de coordination du ruthénium lors du passage en phase organique.

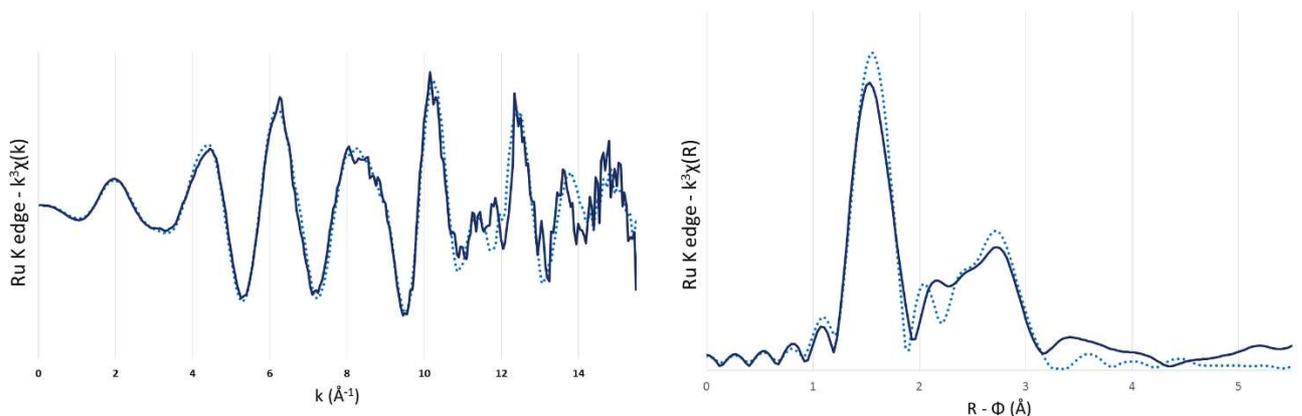


Figure 53 – Spectre EXAFS normalisé et pondéré par k^3 (à gauche) et transformée de Fourier (à droite), de la phase organique (traits pleins) chargée en ruthénium (concentration 0,083 M en Ru) à partir d'une solution aqueuse à 1 M en HNO_3 dont le spectre est présenté en pointillés.

S'il n'y a pas de grandes différences sur les spectres EXAFS enregistrés pour les solutions aqueuses initiales et pour les phases organiques après extraction, des modifications sont notables quand la concentration en acide nitrique dans la solution initiale augmente (les transformées de Fourier des spectres EXAFS en phase organique sont présentées sur la Figure 54 pour comparaison).

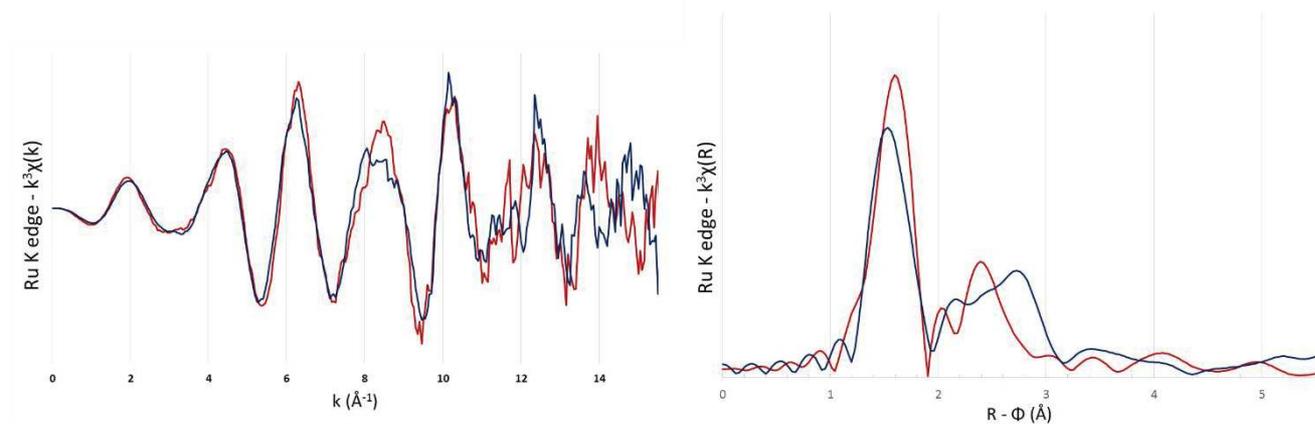


Figure 54 – Spectres EXAFS normalisés et pondérés par k^3 (à gauche) et les transformées de Fourier correspondantes (à droite), des phases organiques équilibrées avec une solution aqueuse à 4 M en HNO₃ en rouge et avec une solution aqueuse à 1 M en HNO₃ en bleu (concentrations finales en Ru de 0,083 M et 0,060 M respectivement).

Pour les phases organiques équilibrées avec des solutions à 4 M en acide nitrique, la contribution correspondant à la première sphère, à $R + \varphi = 1,8 \text{ \AA}$ est plus intense et légèrement décalée vers les plus grandes distances tandis que pour les phases organiques à 1 M en acide nitrique, cette première contribution est plus large. Cela nous permet de conclure que la distribution des distances pour les atomes de la première sphère est plus large dans le cas de plus faible acidité. Quant à la contribution à $R + \varphi = 2,1 \text{ \AA}$, elle est légèrement plus intense et à une distance plus grande pour la phase organique à 1 M en acide nitrique. Cette contribution, plus large et déplacée vers les plus hautes fréquences, illustre le fait que plusieurs types de complexes de ruthénium sont extraits en phase organique dans ces conditions d'acidités, avec soit un ligand OH, soit une molécule d'eau en position axiale. La contribution à $R + \varphi = 2,5 \text{ \AA}$ est plus intense pour la phase organique équilibrée avec une solution à 4 M en HNO₃ que pour celle équilibrée avec une solution à 1 M en HNO₃. Cette contribution correspond entre autres, aux atomes d'azote des ligands nitrates. Le fait que cette contribution soit plus intense à 4 M permet de supposer que le nombre de ligands nitrates est supérieur pour les complexes de ruthénium extraits dans ces conditions.

Il est observé que les espèces dimériques sont absentes pour une concentration initiale de 4 M en HNO₃ tandis qu'elles sont observées dans les phases organiques équilibrées avec des solutions à 1 M en HNO₃ comme en atteste l'absence (ou la présence à 1 M en HNO₃) de la contribution à $R + \varphi = 2,9 \text{ \AA}$. Cela souligne une différence de spéciation en phase organique en fonction de la spéciation initiale en phase aqueuse, ce qui n'est pas un cas habituel dans les systèmes d'extraction liquide-liquide avec le TBP comme extractant. Dans le cas des complexes de ruthénium, les espèces extraites en phase

organiques sont proches de celles en phase aqueuse et leur spéciation dépend directement des conditions chimiques en solution aqueuse.

Le modèle d'ajustement des spectres EXAFS développé au cours de ce travail est utilisé pour ajuster les spectres expérimentaux afin d'obtenir des informations structurales sur les complexes de nitrosylruthénium extraits en phase organique. Il a été souligné dans les conclusions du chapitre 2 que le modèle d'ajustement des spectres EXAFS expérimentaux reste perfectible, il est donc très important de discuter ces résultats avec précaution. Les valeurs des nombres de coordination seront principalement interprétées de manière relative pour rendre compte des tendances de la stœchiométrie des complexes de nitrosylruthénium selon les conditions chimiques.

4.2. Paramètres structuraux obtenus par l'ajustement des spectres EXAFS

4.2.1. Spéciation en phase organique à 4 M en acide nitrique

Les spectres expérimentaux et ajustés sont présentés sur la Figure 55. Les données structurales obtenues lors de l'ajustement sont présentées dans le Tableau 21.

Le nombre de coordination moyen obtenu pour les ligands hydroxydes est $0,05 \pm 0,01$. Cette valeur confirme l'absence en phase organique, de complexes de ruthénium hydrolysés. Ce résultat est conforme avec les interprétations des spectres infrarouges (paragraphe 3.1 de ce chapitre 3, Figure 49) avec notamment la bande de vibration de ligand nitrosyle observée à 1930 cm^{-1} . Ainsi dans ces conditions d'extraction, la position axiale est uniquement occupée par une molécule d'eau.

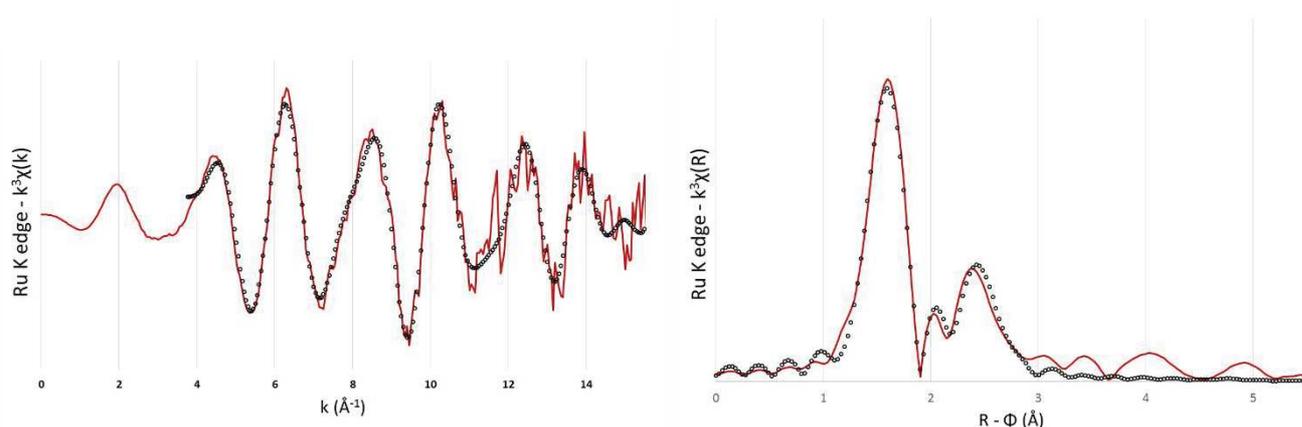


Figure 55 – Spectre EXAFS normalisé et pondéré par k^3 (à gauche) et transformée de Fourier (à droite), de la phase organique chargée en ruthénium ($C^{\text{Ru}}_{\text{orga}} = 0,060 \text{ M}$) à partir d'une solution aqueuse à 4 M en HNO₃. Les courbes pleines sont les points expérimentaux et les courbes en pointillés correspondent aux ajustements.

Le nombre moyen de ligands nitrates liés au ruthénium en phase organique obtenu grâce à notre modèle d'ajustement est $2,98 \pm 0,80$, ce qui semble indiquer la prévalence du complexe trinitrate évoqué dans la littérature^{16, 20, 23, 35}, comme le complexe majoritaire en phase organique. L'ajustement

des spectres EXAFS montre que le nombre de ligands nitrates liés au ruthénium est supérieur pour les complexes en phase organique ($2,98 \pm 0,80$) par rapport à la phase aqueuse initiale ($2,50 \pm 0,71$). Les complexes avec un plus grand nombre de nitrates sont donc préférentiellement extraits par le TBP. Cette hypothèse mentionnée à de nombreuses reprises dans la littérature^{16, 18, 23, 27} est ici confirmée par des données structurales précises.

Tableau 21 – Paramètres structuraux et électroniques déterminés à partir du spectre expérimental de la phase organique chargée en ruthénium (concentration 0,060 M en Ru) à partir d'une solution aqueuse à 4 M en acide nitrique, par la méthode d'ajustement mise au point lors de ce travail.

$S_0^2 = 1.14$			
$\Delta E^0 = 2,80 \text{ eV}$			
$R_f = 2,7 \%$			
	NC	$\sigma^2 (\text{Å}^2)$	R (Å)
H₂O eq	1,02 (80)	0,002 (1)	2,11 (9)
NO₃ eq	2,98 (80)	0,002 (1)	2,04 (3)
H₂O axial	0,95 (1)	ND	2,08(1)
OH axial	0,05 (1)	ND	1,86 (27)

Les distances obtenues à l'aide de notre modèle sont similaires à celles obtenues en phase aqueuse, et correspondent à celles obtenues dans le composé solide. L'incertitude sur la distance entre le ruthénium et l'atome d'oxygène de l'hydroxyde est élevée du fait de la faible contribution de ces ligands dans le spectre EXAFS (faible nombre de coordination, faible amplitude des oscillations, erreur élevée). Les FDW des ligands dans le plan équatorial sont également similaires à ceux obtenus en phase aqueuse et sont adéquats pour des ligands en première sphère de coordination d'un métal de transition en solution.

4.2.2. Spéciation en phase organique à 1 M en acide nitrique

Les spectres expérimentaux et ajustés sont présentés sur la Figure 39. Les données structurales obtenues lors de l'ajustement sont présentées dans le Tableau 22.

Le nombre de coordination obtenu dans ce cas, pour le ligand hydroxyde est $0,43 \pm 0,02$ est légèrement inférieur à celui obtenu lors de l'ajustement du spectre EXAFS de la phase aqueuse correspondante ($0,55 \pm 0,02$). Ce résultat suggère que les complexes de ruthénium hydrolysés, observés en phase aqueuse, sont partiellement extraits en phase organique. Ce résultat est cohérent avec celui obtenu par FTIR précédemment (bande de vibration du ligand nitrosyle comprise entre 1910 et 1840 cm⁻¹). Par ailleurs, le spectre EXAFS démontre que ces espèces hydrolysées sont présentes en phase organique sous forme de dimères, de même qu'en phase aqueuse car la distance entre les deux atomes de ruthénium est identique pour les deux phases. Le FWD obtenu pour l'atome de

ruthénium semble cependant un peu faible (0,002 Å) pour un atome en seconde sphère de coordination, ce qui pourrait suggérer une structure des dimères plus proche de celle des complexes synthétisés par Emel'yanov⁵⁸ avec deux ponts hydroxo et non comme supposé dans un premier temps un seul pont hydroxo comme décrit au chapitre 2. Cette hypothèse de deux ponts hydroxo entre les deux unités de ruthénium implique cependant un ligand hydroxyde dans le plan équatorial. Et cette hypothèse n'est actuellement pas prise en compte dans le modèle.

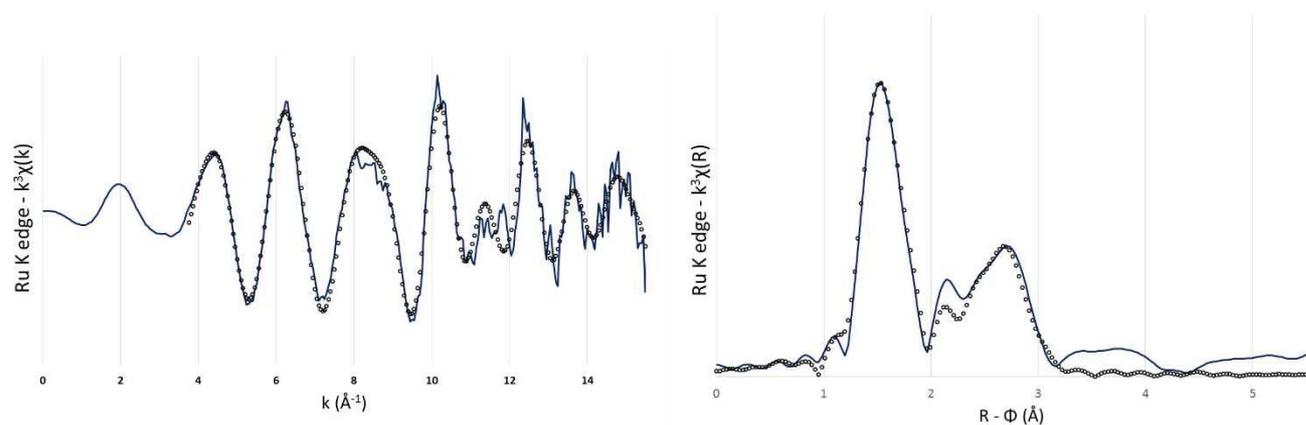


Figure 56 – Spectre EXAFS normalisé et pondéré par k^3 (à gauche) et transformée de Fourier (à droite), de la phase organique chargée en ruthénium (concentration 0,083 M en Ru) à partir d'une solution aqueuse à 1 M en HNO₃. Les courbes pleines sont les points expérimentaux et les courbes en pointillés correspondent aux ajustements.

Tableau 22 – Paramètres structuraux et électroniques déterminés à partir du spectre expérimental de la phase organique chargée en ruthénium (concentration 0,083 M en Ru) à partir d'une solution aqueuse à 1 M, par la méthode d'ajustement mise au point lors de ce travail.

$S_0^2 = 1,69$			
$\Delta E^0 = -8,14 \text{ eV}$			
$R_f = 3,2 \%$			
	NC	$\sigma^2 (\text{Å}^2)$	R (Å)
H₂O eq	1,56 (27)	0,002 (1)	2,00 (1)
NO₃ eq	2,44 (27)	0,003 (1)	2,09 (1)
H₂O axial	0,57 (2)	ND	2,00 (1)
OH axial		ND	1,74 (2)
Ru 2nde sphère	0,43 (2)	0,002 (1)	3,12 (1)

La diminution du nombre moyen de ligands hydroxyde entre la phase aqueuse initiale et la phase organique (de 0,55 à 0,43) est concomitante à l'augmentation du nombre moyen de ligands nitrates en première sphère de coordination du ruthénium (de $2,44 \pm 0,27$ contre $1,82 \pm 0,16$ en solution aqueuse).

A nouveau, ceci démontre une tendance pour l'extraction préférentielle par le TBP des complexes ayant le plus de ligands nitrates par rapport à la forme hydrolysée du Ru. Ce nombre moyen de ligands nitrates reste toutefois plus faible à 1 M en acide nitrique (2,44) qu'à 4 M (2,98). Ce résultat avait été observé en FTIR avec une bande de vibration des ligands nitrates à 1530 cm^{-1} plus intense à 4 M qu'à 1 M (Figure 50) et cela conforte les conclusions formulées suite à l'ajustement des spectres EXAFS.

Ces résultats obtenus par l'ajustement des spectres EXAFS confortent les résultats obtenus par FTIR et indiquent que les espèces extraites majoritairement diffèrent selon les conditions d'acidité. Notamment il a été mis en évidence que pour les conditions de faible acidité, les complexes extraits en phase organique sont partiellement hydrolysés et sous forme de dimères avec un pont hydroxo entre les atomes de ruthénium. De plus ces complexes possèdent un nombre moyen de ligands NO_3 dans le plan équatorial, plus faible que les complexes extraits avec une concentration initiale de 4 M en acide nitrique.

Enfin la comparaison avec les spectres EXAFS obtenus en phase aqueuse montre une augmentation du nombre moyen de ligands nitrates dans la sphère de coordination du ruthénium lors de l'extraction en phase organique, quelle que soit l'acidité initiale en phase aqueuse.

4.3. Influence de la concentration en ions nitrates

Le spectre enregistré pour la phase organique chargée à partir d'une solution aqueuse de ruthénium dans l'acide nitrique 1 M dopée avec LiNO_3 3 M (Figure 57) cumule les signaux caractéristiques des spectres enregistrés pour les phases organiques à 1 M et 4 M en acide nitrique. Ce spectre (en vert sur la Figure 57) présente les contributions déjà décrites aux paragraphes 3.1 et 3.2 de ce chapitre, soit 4 contributions à $R + \phi = 1,6, 2,1, 2,5$ et $2,8\text{ \AA}$. Ces contributions correspondent respectivement à la première couche atomique, à des effets satellites de la diffusion multiple dans le nitrosyle, aux atomes de la seconde couche et enfin aux atomes de ruthénium en seconde sphère correspondant aux espèces hydrolysées dimériques identifiées pour l'extraction à 1 M en acide nitrique.

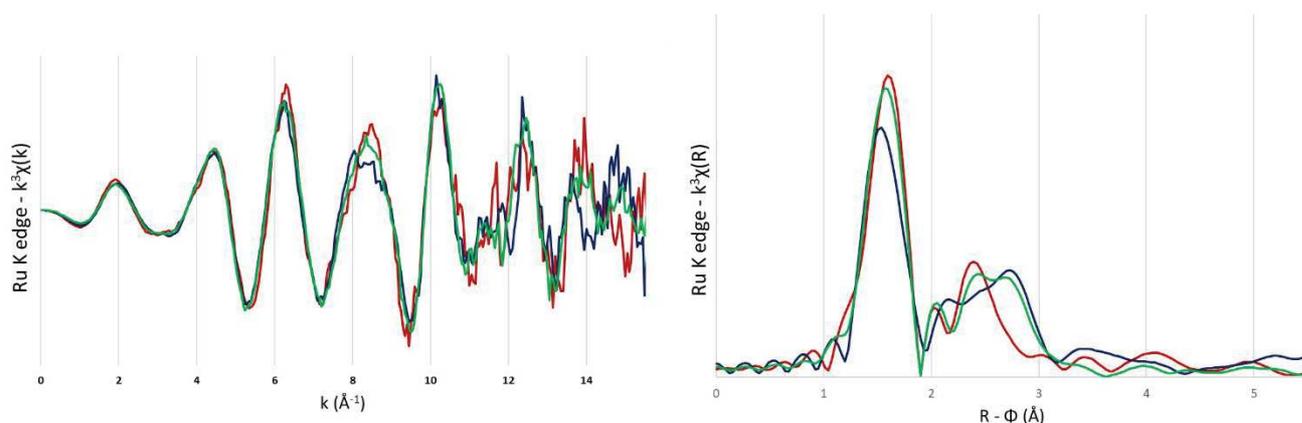


Figure 57 – Spectres EXAFS normalisés et pondérés par k^3 (à gauche) et transformés de Fourier (à droite) pour la phase organique chargée en ruthénium à partir de solutions aqueuses à 4 M en HNO_3 en rouge, à 1 M en HNO_3 en bleu et à 1 M HNO_3 avec LiNO_3 3 M en vert (concentrations finales en phase organique 0,060 M, 0,080 M et 0,202 M en Ru respectivement).

Globalement le spectre EXAFS est similaire à celui obtenu pour HNO₃ 4 M, avec une contribution supplémentaire à 2,8 Å qui indique la présence d'espèces dimériques. Le léger déplacement de la contribution à $R + \varphi = 2,1$ Å vers les plus longues distances suggère la présence au moins partielle d'espèces hydrolysées. Cette hypothèse est cohérente avec le positionnement de la bande de vibration du nitrosyle sur le spectre infrarouge entre 1940 et 1840 cm⁻¹ (Figure 51) qui suppose la coexistence de complexes avec des ligands hydroxydes et avec des molécules d'eau en position axiale, dans la phase organique.

La contribution à $R + \varphi = 2,8$ Å sur la TF du spectre EXAFS de la phase organique pour HNO₃ 1 M + LiNO₃ 3 M confirme l'hydrolyse et la formation de dimères de ruthénium. Par comparaison avec les spectres pour HNO₃ 1 M et 4 M, on constate que cette contribution est intermédiaire. L'intensité de la contribution à 2,5 Å est plus proche de celle à 4 M qu'à celle à 1 M en acide nitrique. Cette contribution ayant été attribuée entre autres à la présence de ligands nitrates dans la sphère de coordination du Ru, un nombre de ligands nitrates supérieur à celui obtenu à 1 M en HNO₃ est attendu pour HNO₃ 1 M + LiNO₃ 3 M.

Les spectres expérimentaux et ajustés sont présentés sur la Figure 58. Les données structurales obtenues lors de l'ajustement du spectre expérimental de la phase organique équilibrée avec la solution HNO₃ 1 M + LiNO₃ 3 M sont présentées dans le Tableau 23. Comme attendu d'après les observations faites sur les spectres FTIR, le nombre de coordination des ligands NO₃ est très élevé (3,18). Les spectres FTIR suggèrent un nombre de ligands nitrates supérieur à 1 M HNO₃ + LiNO₃ 3 M que pour 4 M, tandis que les intensités relatives des contributions à $R + \varphi = 2,5$ Å laissent tout de même supposer un nombre de ligands NO légèrement inférieur.

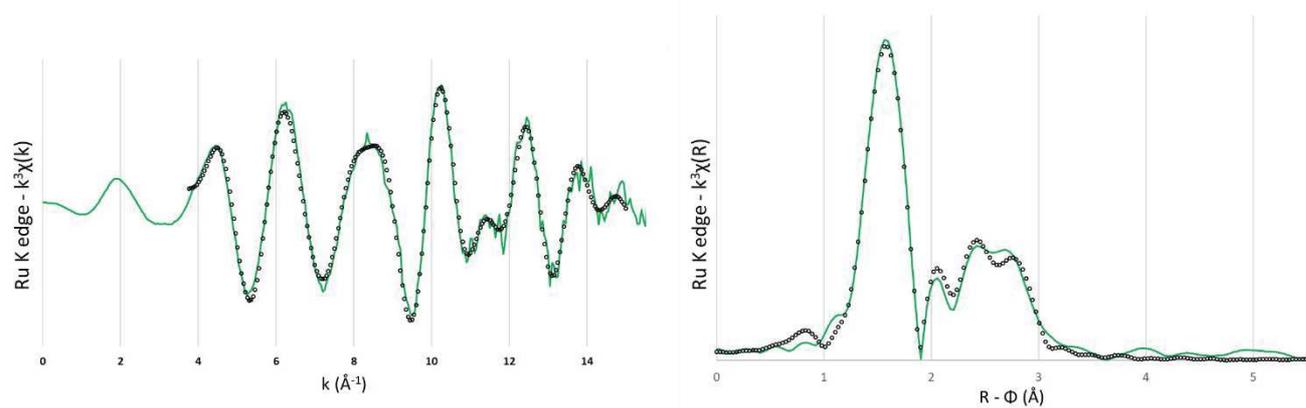


Figure 58 – Spectre EXAFS normalisé et pondéré par k^3 (à gauche) et transformée de Fourier (à droite), de la phase organique chargée en ruthénium ($C^{Ru}_{orga} = 0,202$ M) à partir d'une solution aqueuse à 1 M en HNO₃ + 3 M en LiNO₃. Les courbes pleines sont les points expérimentaux et les courbes en pointillés correspondent aux ajustements.

Tableau 23 – Paramètres structuraux et électroniques déterminés à partir du spectre expérimental de la phase organique chargée en ruthénium ($C_{\text{Ru}_{\text{orga}}} = 0,202 \text{ M}$) à partir d'une solution aqueuse à 1 M en acide nitrique et 3 M en LiNO₃, par la méthode d'ajustement mise au point lors de ce travail.

$S_0^2 = 1,16$			
$\Delta E^0 = -3,44 \text{ eV}$			
$R_f = 1,1 \%$			
	NC	$\sigma^2 (\text{\AA}^2)$	R (\AA)
H₂O eq	0,82 (25)	0,002 (1)	2,01 (2)
NO₃ eq	3,18 (25)	0,002 (1)	2,03 (1)
H₂O axial	0,32 (4)	ND	2,04 (1)
OH axial	0,68 (7)	ND	2,12 (1)
Ru 2nde sphère		0,003 (1)	3,13 (1)

Le nombre de coordination pour les ligands OH et donc pour les atomes de ruthénium en seconde sphère est également très grand (0,68) ce qui laisse supposer que cette contribution est surestimée par le modèle d'ajustement. Cela n'est pas illogique vu que le FDW du second atome de Ru est très faible pour un atome en seconde sphère de coordination, ce qui entraîne une surestimation du nombre de coordination. Il s'agit de garder à l'idée que le modèle d'ajustement est incomplet et ne permet à ce jour, que de déterminer des nombres de coordination « conditionnels » (selon les paramètres ajustables fixés ou contraints). Le modèle est donc perfectible. De plus, les ajustements des nombres de coordination dépendant de manière trop importante des valeurs initiales des paramètres ajustables, nous proposerons par la suite des pistes pour améliorer ce modèle.

Les essais d'extraction avec HNO₃ 1 M + LiNO₃ 3M ont montré des conditions favorables à l'extraction du ruthénium en phase organique. La concentration en phase organique des solvates HNO₃.TBP augmente un peu, ce qui laisse une grande part du TBP disponible pour l'extraction du ruthénium par rapport à l'extraction à 4 M en acide nitrique. La mobilisation du TBP par les solvates HNO₃.TBP inhibe l'extraction des complexes de nitrosylruthénium dans ces conditions de forte acidité. De plus quand la concentration en ions NO₃ augmente en phase aqueuse, les équilibres sont déplacés en faveur de la formation de complexes plus nitrates. Ces ligands étant préférentiellement extraits par le TBP, l'extraction est d'autant favorisée. Ces résultats se manifestent sur les spectres FTIR en phase organique par une bande de vibration associée aux ligands NO des complexes de Ru plus intense, et sur les spectres EXAFS par un nombre de coordination élevé pour les ligands NO₃.

5. Discussion

5.1. Influence de l'acidité sur la spéciation du ruthénium

La spéciation du ruthénium en phase organique a été étudiée via deux techniques spectroscopiques principales : l'infrarouge et l'EXAFS. Les deux techniques donnent des résultats concordants quant à l'absence de liaison Ru-TBP en phase organique, laissant supposer une extraction du ruthénium par l'intermédiaire de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau liées au ruthénium et les molécules de TBP. Néanmoins aucune des deux techniques spectroscopiques ne permet de prouver la formation de ces liaisons hydrogène.

Ces premières études en phase organique par FTIR et par EXAFS ont permis de mieux décrire la structure globale des complexes de ruthénium. Les tendances sont les suivantes :

- La structure des complexes de nitrosylruthénium n'est pas fortement modifiée lors de l'extraction, quelle que soit l'acidité de la phase aqueuse
- Une augmentation sensible du nombre de ligands nitrates dans la sphère de coordination du ruthénium lors de l'extraction est observée (de 1,8 à 2,4 pour 1 M en HNO₃, et de 2,5 à 3 pour 4 M en HNO₃).
- Les complexes hydrolysés sont extraits en phase organique mais le nombre moyen d'hydroxydes diminue lors de l'extraction (de 0,55 à 0,43), suggérant un plus faible coefficient de distribution pour les espèces hydrolysées.

La combinaison des résultats obtenus par FTIR et par EXAFS a permis une analyse plus fine des différences de spéciation en phase organique avec notamment des précisions sur la nature du ligand en position axiale et sur le mode de coordination des ligands nitrates qui sont dans le plan équatorial des complexes de ruthénium.

5.1.1. *Nature du ligand en position axiale*

Pour les expériences d'extraction réalisées à partir de solutions aqueuses à 4 M en HNO₃, les complexes de ruthénium ont une formule générale du type $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_x(\text{H}_2\text{O})_{5-x}]^{(3-x)+}$. La bande de vibration du nitrosyle observée à 1930 cm⁻¹ permet d'exclure la présence de ligands hydroxydes dans la sphère de coordination du ruthénium, la position axiale est donc occupée préférentiellement par une molécule d'eau.

Pour les phases organiques équilibrées avec des solutions aqueuses de ruthénium avec 1 M en HNO₃, les complexes de ruthénium ont une formule générale du type $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_{5-x-y}]^{3-(x+y)+}$. La présence de ligands hydroxydes a été mise en évidence par EXAFS et par FTIR. Les ligands OH occupent la position axiale, dû à la forte affinité de ce ligand pour cette position.⁶⁵ Les spectres EXAFS mettent en évidence une contribution à plus longue distance qui correspond à un second atome de ruthénium en seconde sphère de coordination. Cette observation permet de mettre en évidence la

formation de dimères en phase aqueuse comme cela avait déjà été suggéré dans la littérature¹²⁻¹³ et leur extraction en phase organique.

5.1.2. Mode de coordination des ligands nitrates

Pour les expériences d'extraction réalisées à partir de solutions aqueuses à 4 M en HNO_3 , le nombre moyen de ligands NO_3 proche de 3 en phase organique, met en évidence la prévalence des complexes trinitratés déjà largement suggérée dans la littérature.^{16, 23, 27} Pour 4 M en acide nitrique, la bande de vibration d'élongation asymétrique de ces ligands nitrates est proche de 1530 cm^{-1} , elle est déplacée à 1520 cm^{-1} pour 1 M en HNO_3 , et elle est observée à 1524 cm^{-1} (Figure 59) HNO_3 1 M + LiNO_3 3 M (Figure 59).

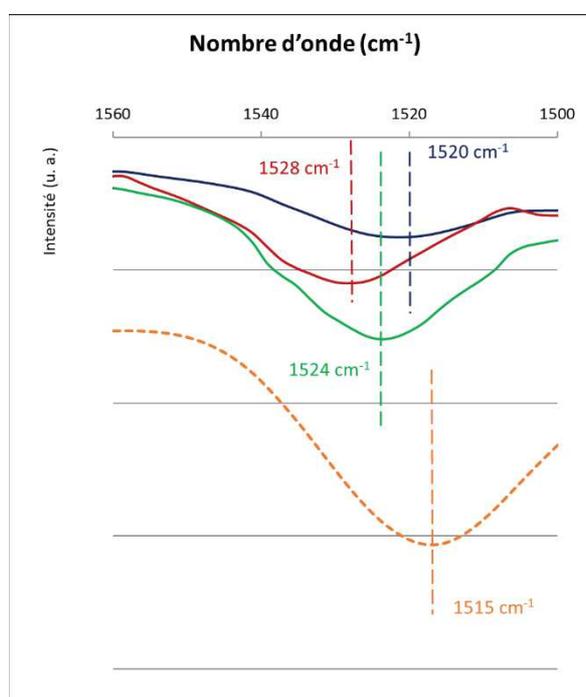


Figure 59 – Position de la bande d'élongation asymétriques $\nu_{as}(\text{O}=\text{N}=\text{O})$ dans le cas d'une phase organique équilibrée avec une solution à 4 M en HNO_3 (en rouge), équilibrée avec une solution à 1 M en HNO_3 (en bleu) et équilibrée avec une solution à 1 M en HNO_3 et 3 M en LiNO_3 (en vert). Comparaison avec le solide monocristallin $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{NO}_3]\text{Cl}_2$ (en orange).

Pour expliquer ce déplacement vers les plus hautes énergies quand la concentration en acide nitrique augmente, nous formulons deux hypothèses.

- La première hypothèse est la présence de NO_3 en position axiale.
- Une seconde hypothèse est la formation de liaison hydrogène entre les ligands nitrates liés au ruthénium et les molécules d'acide nitrique des solvates $\text{HNO}_3 \cdot \text{TBP}$.

Afin d'étudier la première hypothèse, nous disposons de données infrarouge de composés de référence en phase solide avec des ligands nitrates dans le plan équatorial et dans l'axe de rotation des

complexes de nitrosylruthénium, afin de comparer la position de la bande de vibration $\nu_{as}(\text{NO}_2)$. Les données de la littérature concernant les fréquences de vibration des ligands nitrates liés au ruthénium sont reportées dans le Tableau 24.

L'étude en phase solide avait permis de synthétiser et de caractériser le composé $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{NO}_3]\cdot\text{Cl}_2$ (composé 4) dont le spectre FTIR présente une bande de vibration $\nu_{as}(\text{NO}_2)$ à 1515 cm^{-1} . Dans la littérature, Il'in⁵¹ propose la structure d'un composé avec des ligands nitrates dans le plan équatorial, $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}]\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, qui présente une bande de vibration $\nu_{as}(\text{NO}_2)$ à 1515 cm^{-1} . De même Kabin⁵⁶ rapporte différentes fréquences pour cette bande de vibration $\nu_{as}(\text{NO}_2)$ pour les ligands nitrates qu'ils soient en position axiale ou bien simultanément dans le plan équatorial et en position axiale ($\nu_{as}(\text{NO}_2)$ observée entre 1537 et 1501 cm^{-1}). La présence de deux bandes de vibration sur le spectre FTIR du dernier composé ayant des ligands NO_3 en position axiale et dans le plan équatorial pourrait suggérer que les ligands nitrates ont une fréquence de vibration différente selon leur position dans les complexes de ruthénium.

Tableau 24 – Fréquences de la bande d'élongation asymétrique O=N=O des ligands nitrates liés au ruthénium dans les composés solides, rapportées dans la littérature.

Composé	Position des ligands	Référence	Fréquence (en cm^{-1})
$[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}]\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$	2 équatoriaux	Il'in ⁵¹	1515
<i>trans</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2$	1 axial	Kabin ⁵⁶	1527
<i>fac</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_3]$	1 axial, 2 équatoriaux		1537 / 1501
<i>trans</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{NO}_3]\text{Cl}_2$	1 axial	Tamain ⁵⁴	1515

Les données de la littérature montrent que la fréquence de vibration tend à diminuer quand le ligand nitrate est en position axiale par rapport aux complexes dans lesquels ce ligand est dans le plan équatorial. En phase organique, la tendance est inversée : la fréquence des ligands NO_3 tend à diminuer lorsque la concentration en ions nitrates en solution augmente, et que donc la probabilité que ce ligand soit en position axiale augmente également. Ces résultats expérimentaux semblent infirmer la première hypothèse.

Ferraro,^{40a} quant à lui, observe un déplacement de la bande de vibration d'élongation asymétrique des nitrates dans l'acide nitrique en phase organique, vers les plus hautes énergies quand une seconde molécule de HNO_3 est liée par liaison hydrogène en sphère externe des solvates $\text{TBP}\cdot\text{HNO}_3$. Les déplacements observés par Ferraro pour les bandes de vibrations $\nu_{as}(\text{NO}_2)_{\text{HNO}_3}$ et $\nu_{sym}(\text{NO}_2)_{\text{HNO}_3}$ lors de la liaison avec HNO_3 en sphère externe, sont compris entre 6 et 30 cm^{-1} . Ces déplacements sont équivalents à ceux que nous avons pu observer (10 cm^{-1} environ) pour la bande de vibration des ligands nitrates liés au ruthénium.

Les variations de la position de la bande de vibration $\nu_{as}(\text{NO}_2)$ des ligands NO₃ semble ainsi indiquer que les complexes de nitrosylruthénium nitrates, présents en phase organique, interagissent avec les solvates HNO₃.TBP selon la concentration en acide extrait par le solvant.

6. Données structurales obtenues avec un modèle d'ajustement alternatif

6.1. Comparaison des données structurales

Les premiers résultats obtenus par la méthode d'ajustement mise au point lors de cette étude (et décrite dans le paragraphe 3 du chapitre 2), suggèrent une extraction préférentielle des complexes de nitrosylruthénium trinitrate [RuNO(NO₃)₃(H₂O)₂]. Ce modèle permet de déterminer une spéciation moyenne en phase aqueuse, concordante avec des études de spéciations antérieures, et en phase organique avec des résultats conformes à ceux obtenus par FTIR. Cependant il présente le désavantage de fortement dépendre des paramètres initiaux, en particulier pour l'ajustement des nombres de coordination. Il est donc important de conserver un regard critique sur valeurs numériques.

Nous avons pu observer que lorsque l'ajustement d'un spectre expérimental aboutit à des valeurs pour les nombres de coordination qui ne sont pas cohérentes avec la réalité en solution, cela est souvent associé à des distances et/ou des FDW qui ne sont pas non plus vraisemblables. La démarche est alors de comparer les différents ajustements entre eux, pour valider ou non, l'ajustement avec un regard critique sur la représentativité des résultats obtenus vis-à-vis de la spéciation réelle.

Avec le modèle proposé et décrit dans ce travail, la plus grande incertitude résidait sur le nombre de coordination moyen des ligands nitrates. En effet les ligands nitrates sont décrits au sein du modèle par un jeu de trois paramètres ($\text{NC_NO}_3\text{eq}$, $\sigma^2\text{NO}_3\text{eq}$ et $\text{R_NO}_3\text{eq}$ d'après le chapitre 2). Le groupement nitrate est considéré comme rigide, le modèle ne prend pas en compte les variations de l'angle Ru-O-N(O₂), et une variation unique de la distance $\text{R_NO}_3\text{eq}$ est associée pour les chemins de diffusion de l'atome d'oxygène en première sphère et de l'atome d'azote en seconde sphère de coordination. Ce manque de flexibilité sur le ligand peut expliquer en partie les incertitudes sur la détermination du nombre de coordination moyen associés. Un second modèle d'ajustement a été utilisé avec notamment une contribution des ligands nitrates qui dissocie les atomes d'azote et d'oxygène. Des paramètres différents pour l'atome d'oxygène et pour l'atome d'azote ont été introduits pour cela. De façon intéressante, ce second volet de résultats permet de mieux reproduire la contribution des atomes de Ru en seconde sphère de coordination.

Les spectres expérimentaux et ajustés à l'aide de ce second modèle sont présentés sur la Figure 60 et sur la Figure 61 pour 4 M et 1 M en HNO₃ respectivement. Les données structurales obtenues lors de l'ajustement sont présentées dans le Tableau 25 et dans le Tableau 26.

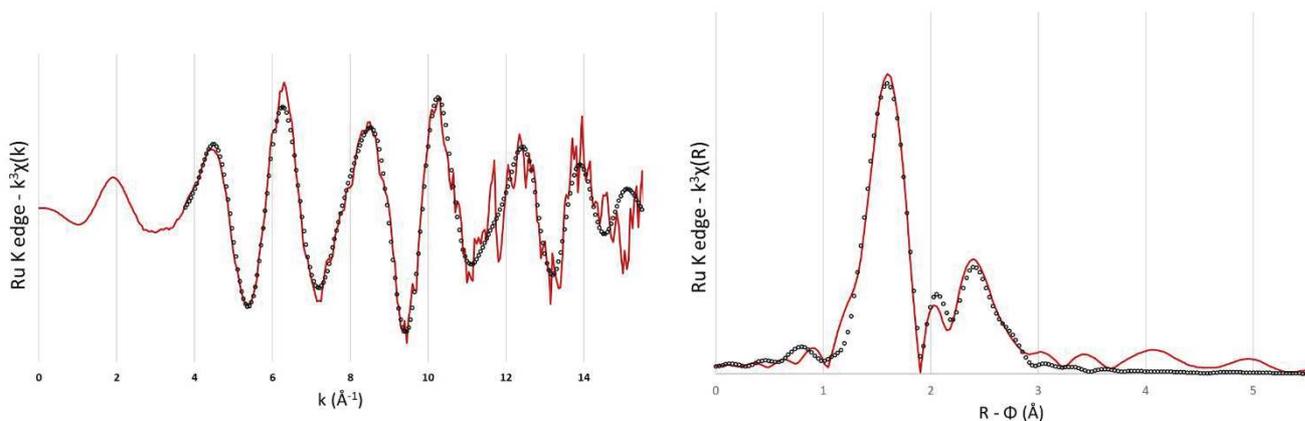


Figure 60 – Spectre EXAFS normalisé et pondéré par k^3 (à gauche) et transformée de Fourier (à droite), de la phase organique chargée en ruthénium (concentration 0,060 M en Ru) à partir d'une solution aqueuse à 4 M en HNO_3 . Les courbes pleines sont les points expérimentaux et les courbes en pointillés correspondent aux ajustements.

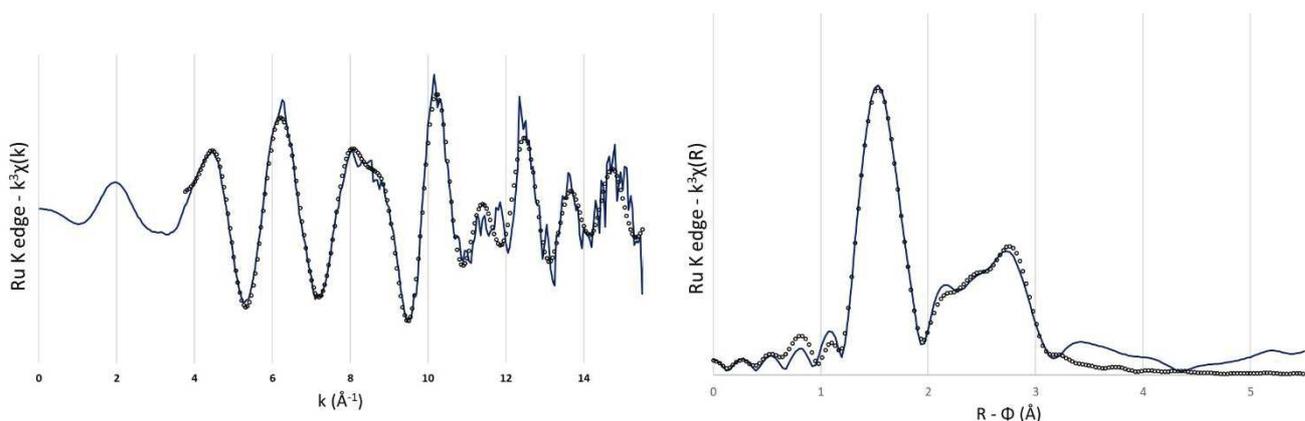


Figure 61 – Spectre EXAFS normalisé et pondéré par k^3 (à gauche) et transformée de Fourier (à droite), de la phase organique chargée en ruthénium (concentration 0,083 M en Ru) à partir d'une solution aqueuse à 1 M en HNO_3 . Les courbes pleines sont les points expérimentaux et les courbes en pointillés correspondent aux ajustements.

Les résultats obtenus à l'aide de ce second modèle n'aboutissent pas à des complexes moyens neutres contrairement au premier modèle (à 4 M, pas de ligand OH et 3 ligands NO_3 et à 1 M, 0,5 ligands OH et 2,5 ligands NO_3 en moyenne). Néanmoins si les données de la littérature rapportent principalement l'extraction de complexes de ruthénium neutres par le TBP, certains auteurs proposent également la présence en seconde sphère de ligands NO_3 non-coordonnés au ruthénium si les complexes sont chargés positivement (nombre total de ligands NO_3 et de ligands OH inférieur à 3) et la présence d'acide protoné en seconde sphère si les complexes de ruthénium sont chargés négativement (nombre total de ligands NO_3 et de ligands OH supérieur à 3).

Tableau 25 – Comparaison des données structurales obtenues lors de l'ajustement du spectre expérimental de la phase organique TBP 30%/TPH chargée en ruthénium (concentration 0,060 M en Ru) à partir d'une solution aqueuse à 4 M en acide nitrique avec 2 modèles d'ajustement. Spectre enregistré au seuil K du ruthénium.

	1er modèle			2ème modèle		
	NC	σ^2 (Å ²)	R (Å)	NC	σ^2 (Å ²)	R (Å)
	S₀² = 1,14			S₀² = 1,13		
	$\Delta E^0 = 2,80$ eV			$\Delta E_0 = 3,41$ eV		
	R_f = 2,7 %			R_f = 1.1 %		
H₂O eq	1,02 (80)	0,002 (1)	2,11 (9)	1,30 (56)	0,004 (1)	2,05 (3)
NO₃ eq	2,98 (80)	0,002 (1)	2,04 (3)	2,70 (56)	0,002 (1)	2,07 (2)
H₂O axial	0,95 (1)	ND	2,08(1)	0,98 (1)	ND	2,07 (1)
OH axial	0,05 (1)	ND	1,86 (27)	0,02 (9)	ND	1,84 (39)

Tableau 26 - Comparaison des données structurales obtenues lors de l'ajustement du spectre expérimental de la phase organique TBP 30%/TPH chargée en ruthénium (concentration 0,083 M en Ru) à partir d'une solution aqueuse à 1 M en acide nitrique. Spectre enregistré au seuil K du ruthénium.

	1er modèle			2ème modèle		
	NC	σ^2 (Å ²)	R (Å)	NC	σ^2 (Å ²)	R (Å)
	S₀² = 1,69			S₀² = 1,32		
	$\Delta E^0 = -8,14$ eV			$\Delta E_0 = -1,82$ eV		
	R_f = 3,2 %			R_f = 1,4 %		
H₂O eq	1,56 (27)	0,002 (1)	2,00 (1)	2,35 (13)	0,002 (1)	2,10 (1)
NO₃ eq	2,44 (27)	0,003 (1)	2,09 (1)	1,65 (13)	0,001 (1)	2,00 (1)
H₂O axial	0,57 (2)	ND	2,00 (1)	0,63 (8)	ND	2,05 (1)
OH axial		ND	1,74 (2)		ND	2,4 (2)
Ru 2nde sphère	0,43 (2)	0,002 (1)	3,12 (1)	0,37 (5)	0,001 (1)	3,14 (1)

Néanmoins les deux modèles rendent compte des mêmes tendances quant à la structure des complexes extraits en phase organique pour des concentrations initiales en solution aqueuse de 1 M et

de 4 M en acide nitrique : les complexes extraits à 4 M sont plus riches en ligands nitrates que ceux extraits à 1 M en HNO₃, tandis que les complexes hydrolysés dimériques ne sont extraits qu'à faible acidité et sont totalement absents à plus forte concentration en acide.

6.2. Pistes d'améliorations possibles du modèle d'ajustement

Le modèle d'ajustement des spectres EXAFS se doit de mieux prendre en compte les atomes en seconde sphère, en particulier les atomes de ruthénium, afin de mieux rendre compte de leur nombre de coordination absolu. Il s'agit entre autres de disposer de modèles en phase solide avec des molécules d'eau et/ou des ligands NO₃ dans le plan équatorial avec une caractérisation par FTIR, EXAFS et DRX de ces composés. Cela permettrait de fixer les DWF de ces ligands dans le modèle d'ajustement des spectres des phases organiques de manière analogue à ce qui a été proposé pour la position axiale. Une meilleure prise en compte des ligands dans le plan équatorial peut également être introduire à l'aide de calculs de chimie théorique si les composés ne peuvent pas être synthétisés. Une telle méthode d'ajustement reposant sur des calculs *ab initio* de données structurales (distances et FDW) afin de reproduire les données expérimentales en solution, a déjà été utilisée pour déterminer la structure du plutonium en phase organique dans les travaux de Acher^{39b, 66}. Des calculs des spectres EXAFS *ab initio* pourraient être validés en les appliquant dans un premier temps aux composés dont on connaît exactement la structure en phase solide (par DRX monocristal) et en vérifiant les DWF calculés par rapport à ceux obtenus par ajustement des spectres EXAFS des composés cristallins. Puis cette méthode de calcul peut être transposée aux complexes modèles dont on souhaite optimiser la structure et dont on souhaite fixer les FDW dans le modèle d'ajustement.

Une seconde piste d'amélioration est de considérer que pour les complexes de nitrosyl ruthénium extraits à partir de solutions à 4 M en acide nitrique et à 1 M en acide nitrique avec LiNO₃ 3 M, la probabilité qu'un ligand NO₃ occupe la position axiale n'est pas négligeable, il s'agit donc de prendre en compte les chemins de diffusion relatif aux atomes d'oxygène et d'azote de ce ligand NO₃ en position *trans* du ligand nitrosyle. Le spectre EXAFS du composé solide [RuNO(NH₃)₄NO₃]Cl₂ (composé **4**) a été enregistré. Il s'agirait maintenant d'ajuster les chemins de diffusion correspondant au ligand NO₃ et de les incorporer au modèle d'ajustement en ajoutant un nombre de coordination NC_NO₃ax de manière analogue à la procédure mise en place pour les ligands OH et H₂O en position axiale. Pour les chemins de diffusion issus de l'ajustement du spectre EXAFS du composé **4**, les DWF seraient fixes. Les seuls paramètres ajoutés au modèle sont la distance et le nombre de coordination des ligands NO₃ en position axiale.

Il est également possible de simplifier le modèle et de ne plus ajuster les distances et le DWF pour les atomes d'oxygène dans le plan équatorial. Si l'on suppose que le plan équatorial est uniquement occupé par des molécules d'eau ou des ligands NO₃, on peut introduire dans notre modèle un seul chemin de diffusion correspondant à un atome d'oxygène avec un nombre de coordination de 4. La différence entre les molécules H₂O et les ligands NO₃ étant uniquement considérée en seconde sphère via les chemins de diffusion correspondant aux atomes d'azote des ligands nitrates.

Plusieurs de ces options ont été testées et les résultats les plus robustes ont été présentés dans ce manuscrit. La même méthode est appliquée à l'ensemble des spectres présentés afin de pouvoir comparer les données structurales et de définir des tendances en fonction des conditions chimiques. Le modèle présenté ici est en voie de perfectionnement mais cela nécessite encore des études fondamentales sur les signatures des ligands tant en position axiale que dans le plan équatorial. La description précise par EXAFS de la polydispersité des espèces en solution en général, et en particulier dans le cas du ruthénium, nécessite l'enrichissement des modèles d'ajustement pour proposer des structures les plus « absolues » possibles.

7. Conclusion

Ce chapitre a permis de mettre en évidence la complémentarité des techniques spectroscopiques identifiées au chapitre précédent afin d'apporter de nouveaux éléments sur la spéciation des complexes de ruthénium extraits en phase organique. La prédominance en phase organique, dans les conditions de plus forte acidité du complexe [RuNO(NO₃)₃(H₂O)₂] a été confirmée. Ce complexe est identique à celui proposé par Moeyaert⁴ pour la modélisation des profils d'extraction du ruthénium au sein du procédé PUREX. À plus faible acidité, la présence de complexes hydrolysés sous forme de dimères a été mise en évidence pour la première fois. Nous avons montré également que l'hydrolyse du ruthénium implique la formation de dimères avec un pont hydroxo entre les deux atomes de ruthénium. L'absence de liaison directe entre les complexes de ruthénium et le TBP dans la phase organique à l'équilibre, a été prouvée par le biais de la spectroscopie FTIR et de l'EXAFS.^{18, 23, 35}

Contrairement aux extractions classiques de cations métalliques par le TBP qui peuvent être exprimées par un équilibre unique sur toute la gamme d'acidité rencontrée dans le procédé PUREX, comme par exemple l'extraction d'uranium(VI),



L'extraction du ruthénium devra être décrite par plusieurs équilibres dans les modèles thermodynamiques. Pour les acidités faibles, outre l'existence du complexe majeur [RuNO(NO₃)₃(H₂O)₂], il sera nécessaire d'introduire l'existence d'un ou plusieurs complexes de formule du type [Ru₂(NO)₂(NO₃)_{2x}(H₂O)_{9-2x}(μ-OH)]^{(5-2x)+}.

Il est important de considérer que les concentrations en ruthénium tant en phase organique qu'en phase aqueuse sont volontairement élevées, dans nos expériences, afin d'obtenir des signaux exploitables (particulièrement en FTIR). Il faut rappeler qu'au sein du procédé PUREX, dans les étapes d'extraction liquide-liquide, la concentration en ruthénium est de 5 mM dans la phase aqueuse. Il serait très intéressant de comparer les résultats obtenus lors de cette étude (solutions dopées en ruthénium) avec ceux obtenus pour des solutions plus diluées. Lors d'une dernière session d'expérience au synchrotron Soleil (en mai 2017), les spectres EXAFS ont été enregistrés sur les phases aqueuses et organiques dans des conditions de concentration en ruthénium proches du procédé, pour des

concentrations en acide nitrique de 1 et 4 M. Ces spectres sont présentés et discutés sommairement en Annexe 7.

Finalement, le modèle d'ajustement des spectres EXAFS mis au point au cours de ce travail a été validé pour l'estimation de la spéciation en phase aqueuse, et a permis d'avoir une meilleure connaissance de l'évolution des complexes présents en phase organique en fonction des conditions initiales en phase aqueuse. Les nombres de coordination pour les ligands NO₃, OH et H₂O obtenus à l'aide du modèle sont des nombres moyens, mais ils sont une première estimation de la stœchiométrie des complexes en phase organique en lien avec une détermination structurale. Ils viennent confirmer et préciser les hypothèses de la littérature notamment sur la prédominance lors de l'extraction du complexe trinitraté.^{16, 23, 27, 35}

Les travaux présentés dans ce chapitre ont fait l'objet de deux publications⁶⁷ :

Lefebvre, C., Dumas, T., Tamin, C., Ducres T., Solari P. L. and Charbonnel M.-C., Addressing ruthenium speciation in tri-n-butyl-phosphate solvent extraction process by Fourier Transform Infrared, Extended X-ray Absorption Fine Structure and Single Cristal X-ray Diffraction. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2017**, 56 (39), p. 11292-11301.

Lefebvre, C., Dumas, Solari P. L. and Charbonnel M.-C., Speciation of ruthenium in organic TBP/TPH organic phases : A study about acidity of nitric solutions. *Procedia Chemistr*, **2016**, 21, p. 54-60.

Chapitre 4 : Spéciation du ruthénium en phase organique au cours du temps

1. Introduction

L'évolution au cours du temps de la spéciation des complexes de nitrosylruthénium en phase organique contenant du TBP est évoquée dans la revue de Siczek et Steindler¹⁸ ainsi que par Pruett,²³ Maya,³⁵ et Joon.³⁸ Cette hypothèse d'une modification de la sphère de coordination du ruthénium au cours du temps a été avancée afin d'expliquer la formation d'espèces ayant une très forte affinité avec le TBP et étant retenue en phase organique lors des différentes étapes de lavage. L'ensemble des auteurs propose une substitution des ligands en première sphère (généralement une molécule d'eau) par une molécule de TBP avec la formation d'une liaison covalente entre cette dernière et le cation ruthénium.

Cette hypothèse d'une évolution de la spéciation au cours du temps pour les complexes de ruthénium extraits en phase organique a récemment été mise en avant par Moeyaert⁴ lors de ses travaux visant à modéliser le comportement du ruthénium au sein du procédé PUREX. Le modèle d'extraction développé pour décrire les profils d'extraction du ruthénium obtenus expérimentalement lors d'essais réalisés sur une solution de dissolution de combustible usé en mélangeurs-décanteurs, repose sur la formation de deux espèces en phase organique $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{TBP})_2$ et $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{TBP})_3$. Les profils de concentrations sont correctement reproduits pour les étapes d'extraction du ruthénium en phase organique. Cependant le modèle ne parvient pas à reproduire avec la même justesse les profils obtenus lors des étapes de lavage opérées avec des solutions aqueuses de concentration en acide nitrique plus faible (environ 2 M). Le modèle thermodynamique ne rend donc pas compte du phénomène de rétention en phase organique. Le modèle considère des complexes globaux sans introduire la possibilité de substitution des ligands OH, H₂O et NO₃ dans la sphère de coordination des complexes de ruthénium extraits en phase organique.

Afin de mieux comprendre le comportement des complexes de nitrosylruthénium extraits en phase organique, il est nécessaire de préciser la nature des espèces qui se sont formées en phase organique (études décrites dans le chapitre 3) mais également d'étudier leur stabilité relative au cours du temps. Dans le paragraphe 3 du chapitre 3, les nombres de coordination moyens pour les espèces extraites à 1 M et à 4 M en acide nitrique ont été déterminés à l'aide d'un modèle d'ajustement des spectres EXAFS (dont la construction a été détaillée au chapitre 2). La même méthodologie que celle mise en place au chapitre 3 a été utilisée pour l'étude de l'évolution de la spéciation au cours du temps en observant les modifications intervenant dans la sphère de coordination du ruthénium par spectroscopie FTIR et par spectroscopie EXAFS.

Lors de cette étude, les phases organiques équilibrées avec des solutions aqueuses de ruthénium à différentes concentrations en acide nitrique sont conservées en système monophasique (phase organique isolée) ou en système diphasique (phases aqueuses et organiques conservées au contact). Cette étude permettra d'observer les équilibres (qui sont supposés lents^{13, 16, 20, 65}) entre les complexes de nitrosylruthénium, tant en phase organique qu'en phase aqueuse, mais aussi plus globalement les équilibres d'extraction entre les deux phases.

2. Préparation des solutions

Les solutions étudiées dans ce chapitre sont préparées de manière identique à celles décrites dans le chapitre 3. Pour l'étude en système monophasique, les deux phases sont séparées à l'issue de l'expérience d'extraction et seule la phase organique est conservée tandis que pour l'étude en système diphasique, les deux phases sont conservées au contact, sans agitation. Ainsi deux études sont menées parallèlement, sur deux systèmes distincts :

- Une étude de l'évolution de la spéciation des complexes de nitrosylruthénium au cours du temps, dans la phase organique isolée de la phase aqueuse (système monophasique)
- Une étude de l'évolution de la spéciation des complexes de nitrosylruthénium au cours du temps, dans la phase organique gardée au contact de la phase aqueuse sans agitation (système diphasique)

Des échantillons de phase organique (et de phase aqueuse en volume équivalent) sont prélevés régulièrement afin d'enregistrer les spectres FTIR et également de mesurer la concentration en ruthénium pour le système diphasique. La concentration en ruthénium est mesurée en phase organique et en phase aqueuse par ICP-AES dont le mode opératoire est décrit en Annexe 6. Comme au chapitre 3, les systèmes d'extraction sont reproduits pour une concentration en HNO_3 à 4 M et égale à 1 M en phase aqueuse initiale, afin de comparer la spéciation des complexes de ruthénium en fonction des conditions chimiques. Enfin les spectres EXAFS sont enregistrés à la fin des expériences de vieillissement (7 mois) sur les deux systèmes (phase organique isolée –système monophasique – et phases organique et aqueuse gardées au contact –système diphasique–), sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL.

L'ensemble des conditions d'enregistrement des spectres FTIR et EXAFS sont rapportées en Annexe 6.

3. Évolution de la spéciation dans les phases organiques isolées (systèmes monophasiques)

3.1. Phase organique équilibrée avec une solution aqueuse à 4 M en HNO_3

3.1.1. Évolution des spectres FTIR

Comme illustré sur la Figure 62, le spectre FTIR d'une phase organique équilibrée avec une solution aqueuse de ruthénium à 4 M en acide nitrique évolue avec le temps, entre 600 et 2000 cm^{-1} . Si les modifications du spectre FTIR sont mineures, elles témoignent néanmoins d'une modification de la spéciation des complexes de nitrosylruthénium au cours du temps.

L'intensité des bandes de vibrations à 1530, 1265 et 960 cm^{-1} augmente sensiblement avec le temps, ces bandes correspondent respectivement à l'élongation asymétrique $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ et symétrique $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ ainsi qu'à l'élongation $\nu(\text{N-O})$ des ligands nitrates liés au ruthénium (Figure 63). On suppose donc que le nombre de ces ligands NO_3 dans la sphère de coordination du ruthénium tend à augmenter avec le temps.

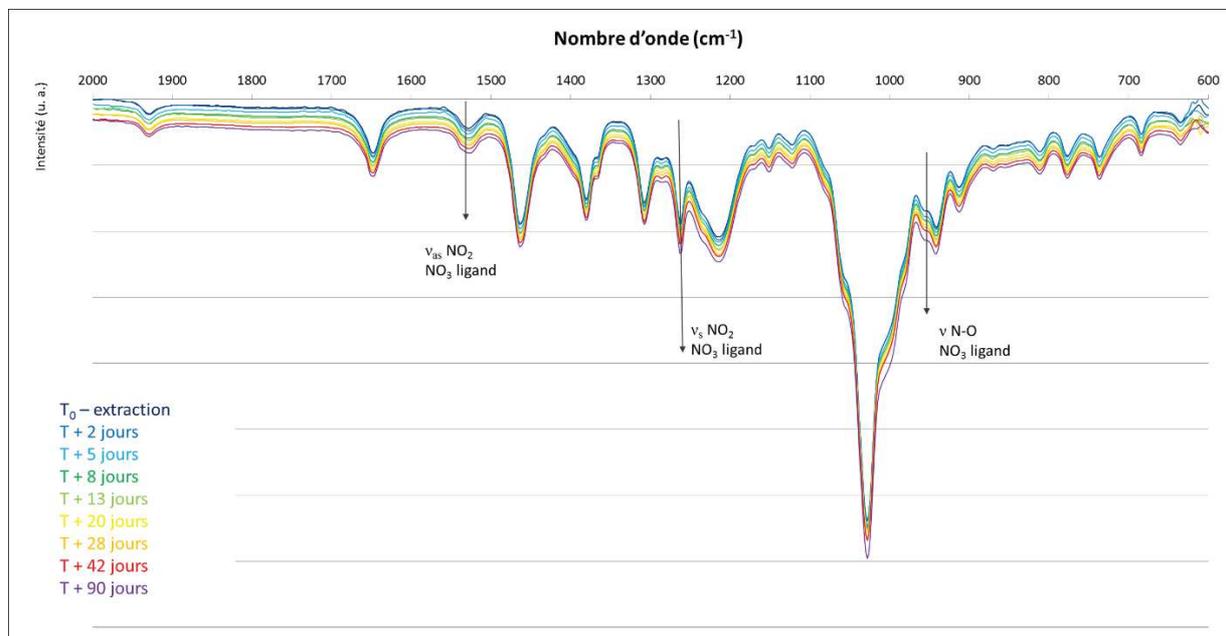


Figure 62 – Évolution au cours du temps du signal FTIR pour une phase organique à 4 M en HNO_3 ($C_{\text{Orga}}^{\text{Ru,initiale}} = \text{Ru } 0,060 \text{ M}$) isolée de la phase aqueuse.

La bande de vibration du ligand nitrosyle $\nu(\text{NO})$ ne varie pas au cours du temps, ce qui indique que les espèces identifiées au chapitre 3 comme étant des complexes trinitratés de nitrosylruthénium avec probablement une molécule d'eau en position axiale sont relativement stables dans le temps, avec une légère augmentation du nombre de coordination des ligands nitrates.

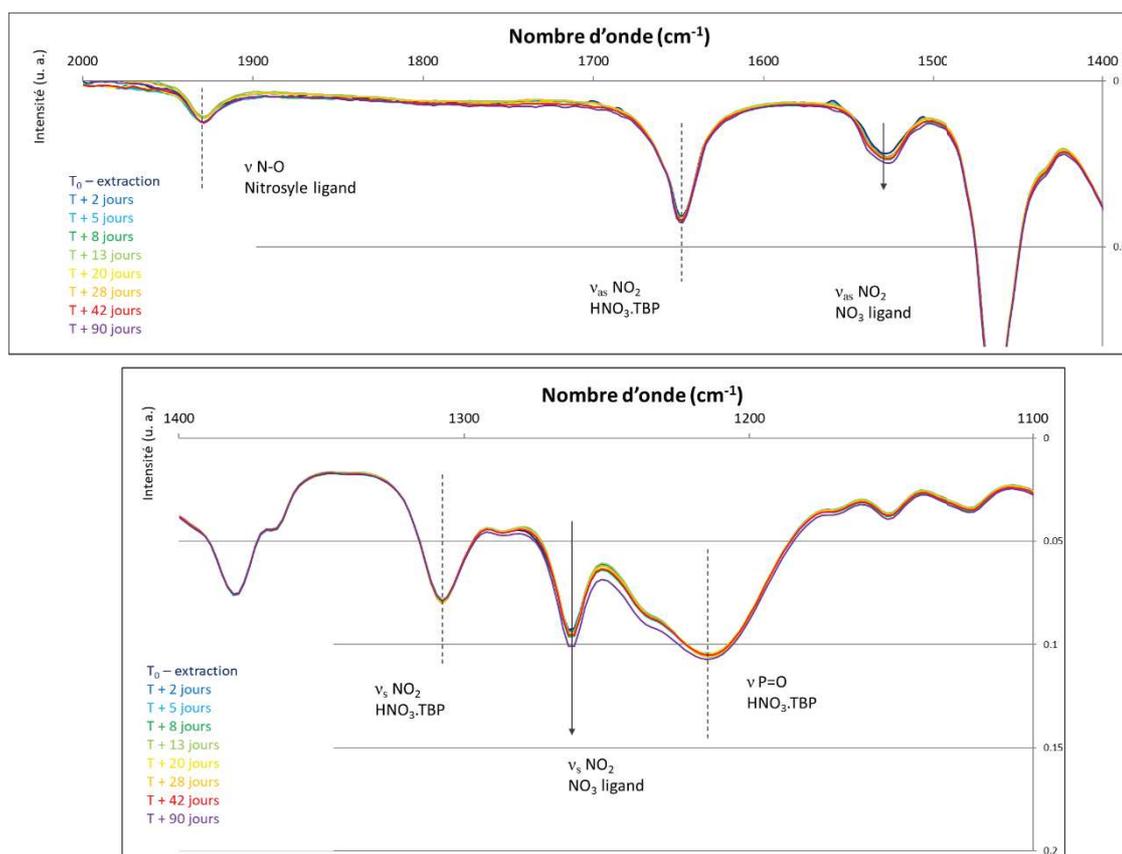


Figure 63 – Évolution des bandes de vibration d'élongation des ligands NO_3 au cours du temps pour une phase organique à 4 M en HNO_3 ($C_{\text{orga}}^{\text{Ru, initiale}} = 0,060 \text{ M}$) isolée de la phase aqueuse.

Les bandes de vibration correspondant aux modes d'élongation de la liaison P=O du TBP ne changent pas au cours du vieillissement, ce qui indique l'absence d'évolution du mode de coordination du TBP au cours du temps. Aucune bande n'est observée à une fréquence inférieure à 1200 cm^{-1} qui correspondrait à la formation de liaison covalente entre le ruthénium et les molécules de TBP²⁷ (substitution d'une molécule d'eau). Les interactions par liaison hydrogène entre les molécules d'eau liées du ruthénium et le TBP ne seraient donc pas modifiées au cours du temps.

3.1.2. Évolution des spectres EXAFS

L'évolution du spectre EXAFS de la phase organique équilibrée avec une solution aqueuse à 4 M en acide nitrique et conservée de manière isolée est présentée sur la Figure 64. Comme pour le spectre FTIR, il est notable que le spectre EXAFS de la phase organique présente peu de changements par rapport au spectre initial. Une diminution globale de l'intensité du signal est observée mais elle peut provenir des conditions d'enregistrement sur la ligne (diminution de l'intensité du faisceau incident).

Néanmoins l'absence de modifications infirme les résultats obtenus avec les spectres FTIR où le nombre de coordination des ligands nitrates liés au ruthénium semblait augmenter au cours du temps. L'ajustement des spectres EXAFS devrait permettre de lever le doute sur une éventuelle évolution, bien que très légère, de la spéciation en phase organique à 4 M en HNO_3 . Seule une faible proportion des complexes trinitratés semble évoluer vers des formes tétranitrates.

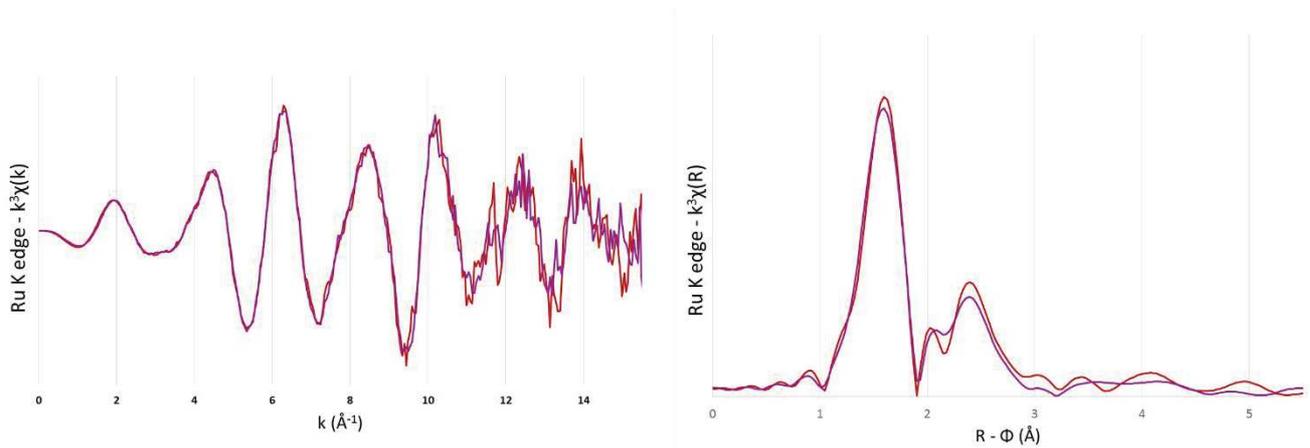


Figure 64 – Évolution du spectre EXAFS au cours du temps pour une phase organique à 4 M en HNO_3 ($C_{\text{orga}}^{\text{Ru, initiale}} = \text{Ru } 0,060 \text{ M}$) gardée isolée. En rouge (–), le spectre pour la phase organique fraîche, en violet (–) après 7 mois de vieillissement. Spectre EXAFS normalisé et pondéré par k^3 (à gauche) et transformée de Fourier (à droite).

La spéciation des complexes de nitrosylruthénium n'évolue que très peu dans le temps, ceci permettant de conclure que les complexes extraits en phase organique pour cette concentration initiale en HNO_3 , les complexes non-hydrolysés et possédant 3 ligands nitrates, sont particulièrement stables.

3.2. Phase organique équilibrée avec une solution aqueuse à 1 M en HNO_3

Il avait été observé au chapitre 3, qu'un changement des conditions chimiques dans la solution initiale entraînait un changement de spéciation des complexes extraits en phases organiques, avec notamment l'extraction de complexes hydrolysés, formant des dimères, en phase organique pour des solutions de ruthénium dans l'acide nitrique 1 M. Il s'agit à présent de vérifier la stabilité des complexes extraits en phase organique.

3.2.1. Évolution des spectres FTIR

L'évolution au cours du temps du spectre FTIR pour la phase organique après extraction à 1 M en acide nitrique et isolée (système monophasique) est présentée sur la Figure 65. Les évolutions spectrales sont plus nombreuses que pour la phase organique obtenue à 4 M en acide nitrique. Les complexes de ruthénium extraits en phase organique sont donc moins stables que pour une concentration en acide nitrique supérieure.

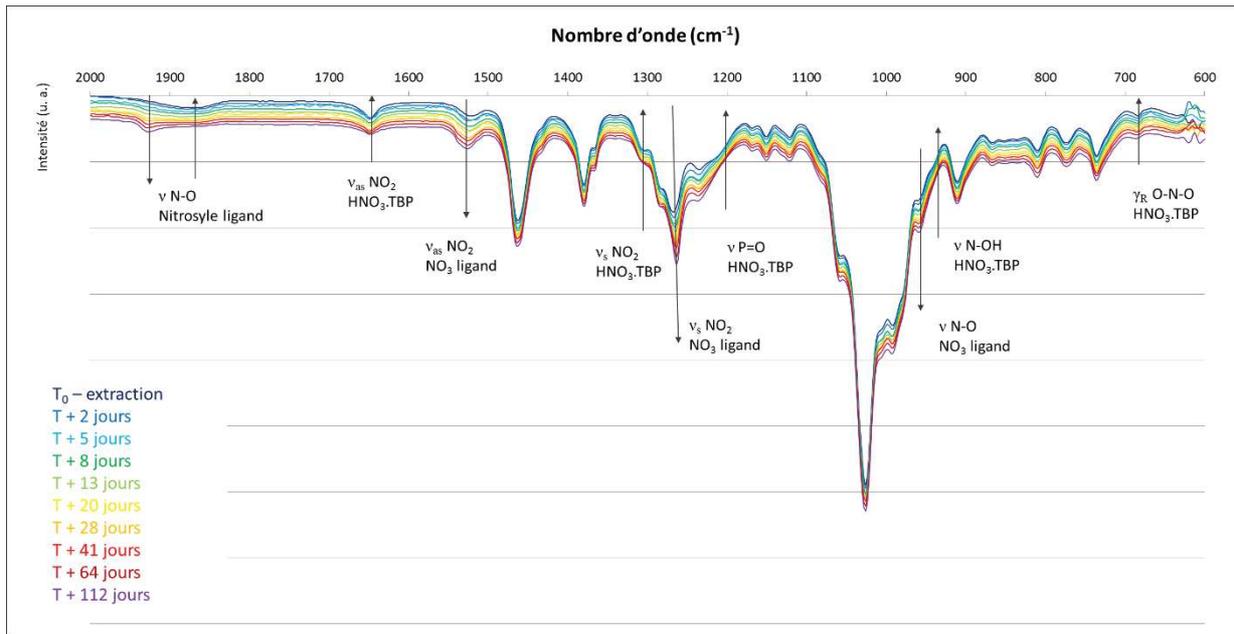


Figure 65 – Évolution au cours du temps du signal FTIR pour une phase organique à 1 M en HNO_3 ($C_{\text{orga}}^{\text{Ru,initiale}} = 0,083 \text{ M}$) isolée de la phase aqueuse.

En particulier, on observe sur la Figure 66 que la bande de vibration correspondant au ligand nitrosyle $\nu(\text{NO})$ se déplace vers les plus hautes fréquences au cours du temps. La bande de vibration initialement large, observée entre 1910 et 1850 cm^{-1} , décroît au cours du temps tandis qu'une nouvelle bande de vibration apparaît à 1930 cm^{-1} dont l'intensité croît progressivement. Cette nouvelle bande de vibration apparaît à la même fréquence que la bande de vibration $\nu(\text{NO})$ observée pour les phases organiques équilibrées avec des solutions à 4 M en acide nitrique (Figure 50 au chapitre 3). Le positionnement de cette bande à une fréquence supérieure à 1900 cm^{-1} est attribué à la présence en position axiale d'une molécule d'eau par opposition aux phases organiques à 1 M en HNO_3 où cette position axiale est occupée (partiellement) par un ligand hydroxyde. Une substitution progressive des ligands hydroxydes par des molécules d'eau est donc observée au cours du temps dans les phases organiques équilibrées avec des solutions à 1 M en HNO_3 .

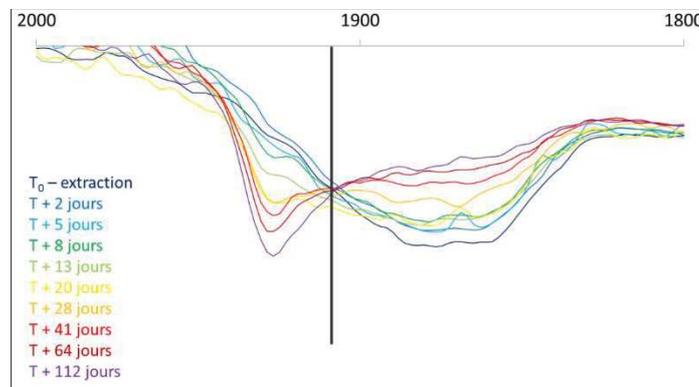
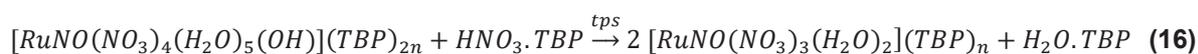


Figure 66 – Évolution de la bande de vibration d'élongation du ligand nitrosyle au cours du temps pour une phase organique équilibrée avec une solution aqueuse à 1 M HNO_3 ($C_{\text{orga}}^{\text{Ru,initiale}} = 0,083 \text{ M}$) isolée de la phase aqueuse (système monophasique).

En parallèle, les bandes de vibration associées aux solvates $\text{HNO}_3\cdot\text{TBP}$ en phase organique ($1650, 1305, 1210, 930$ et 680 cm^{-1}) voient leur intensité décroître au cours du vieillissement. De manière concomitante, l'intensité des bandes de vibration associées aux ligands nitrates liés au ruthénium ($1530, 1265$ et 955 cm^{-1}) augmente avec le temps. Le nombre de ligands NO_3 dans la sphère de coordination du ruthénium augmente donc.

Tout comme l'évolution de la fréquence de vibration de la bande $\nu(\text{NO})$ du ligand nitrosyle, l'augmentation de l'intensité des bandes de vibration associées aux ligands NO_3 suppose un changement de spéciation dans la première sphère de coordination du ruthénium, le nombre moyen de ligands nitrates augmente tandis que le nombre moyen de ligands hydroxydes occupant la position axiale, diminue. Néanmoins les bandes de vibration associées à la liaison $\text{P}=\text{O}$ sont toujours observées aux mêmes fréquences et nous permettent de conclure que le mode de coordination entre les complexes de nitrosylruthénium et les molécules de TBP ne change pas au cours du temps. Aucune bande de vibration inférieure à 1200 cm^{-1} n'est observée, excluant la présence de TBP en première sphère de coordination du ruthénium.²⁷

La variation en intensité des bandes de vibration correspondant aux solvates $\text{HNO}_3\cdot\text{TBP}$ et aux ligands nitrates permet de proposer une équation de substitution des ligands dans la sphère de coordination du ruthénium au cours du temps sous la forme :



Les nombres de coordination moyens initiaux pour les ligands NO_3 (2) et H_2O (2) sont arbitrairement définis à partir des résultats d'ajustement des spectres EXAFS pour la phase organique équilibrée avec une solution aqueuse de ruthénium à 1 M en acide nitrique (Tableau 23 au chapitre 3).

La présence sur les spectres FTIR de points isobestiques à 1910 cm^{-1} (observé sur la Figure 66) ainsi qu'à 1220 et 945 cm^{-1} suggère une présence de seulement deux types de complexes. Néanmoins il est difficile de conclure quant à l'augmentation effective des solvates $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{TBP}$ présents en phase organique car la bande caractéristique $\nu(\text{P}=\text{O})$ associée à ces solvates à 1265 cm^{-1} se superpose avec la bande de vibration d'élongation symétrique $\nu_s(\text{NO}_2)$ des ligands NO_3 dont l'intensité elle-aussi augmente également avec le temps.

3.2.2. Évolution des spectres EXAFS

Les spectres EXAFS d'une phase organique équilibrée avec une solution de ruthénium à 1 M en acide nitrique enregistrés juste après extraction et après 7 mois de vieillissement sont présentés sur la Figure 67. On observe des changements d'intensité pour l'ensemble des pics caractéristiques des complexes hydrolysés de ruthénium à $R + \varphi = 1,6, 2,1, 2,5$ et $2,8\text{ \AA}$. Globalement le spectre EXAFS de la phase organique après 7 mois de vieillissement tend à se rapprocher de celui pour la phase organique équilibrée avec une solution aqueuse à 4 M en HNO_3 (présenté sur la Figure 64 du chapitre 4 et sur la Figure 57 du chapitre 3). On note l'augmentation de l'intensité de la contribution à $2,5\text{ \AA}$ attribuée aux atomes d'azote des ligands nitrates. Le nombre de ligands NO_3 dans la sphère de coordination du ruthénium a effectivement augmenté au cours du temps comme observé en FTIR par l'étude des

bandes de vibrations associées aux ligands nitrates. On note également la diminution de la contribution à $R + \varphi = 2,8 \text{ \AA}$ associées aux complexes dimériques en phase organique. Une diminution de la part des complexes avec un ligand hydroxyde en position axiale est déduite du déplacement de la contribution à $R + \varphi = 2,1 \text{ \AA}$ vers les plus faibles distances.

Ces évolutions suggèrent que la spéciation des complexes de ruthénium extraits en phase organique à partir d'une solution à 1 M, tend à se rapprocher du complexe non-hydrolysé de nitrosylruthénium trinitaté.

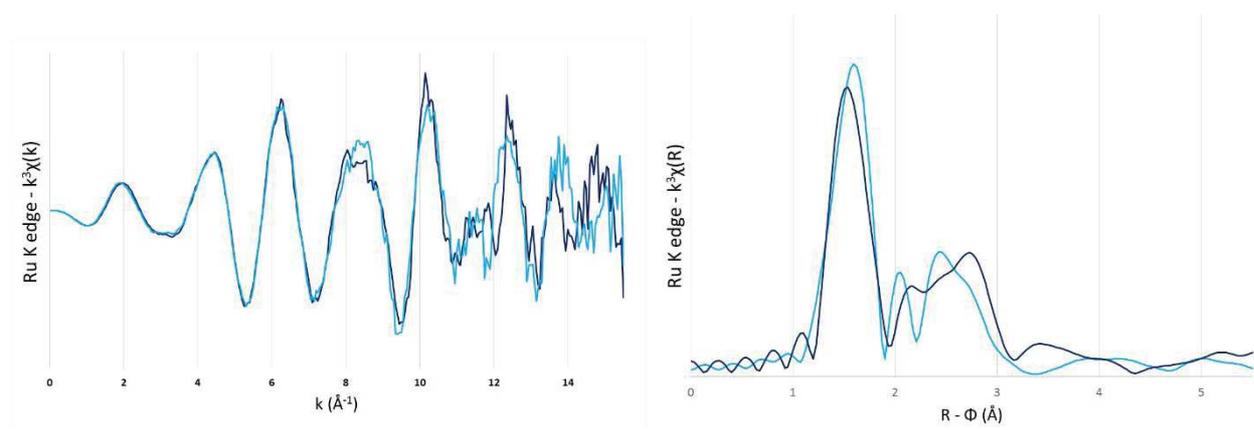


Figure 67 – Évolution du spectre EXAFS au cours du temps pour une phase organique à 1 M en HNO_3 ($C^{\text{Ru}}_{\text{orga, initiale}} = 0,083 \text{ M}$) gardée isolée. En bleu foncé (–), le spectre pour la phase organique fraîche, en bleu clair (–) après 7 mois de vieillissement. Spectre EXAFS normalisé et pondéré par k^3 (à gauche) et transformée de Fourier (à droite).

Ainsi l'évolution des spectres EXAFS et infrarouge montre que le nombre moyen de coordination pour les ligands OH diminue au cours du vieillissement tandis que le nombre moyen de coordination des ligands NO_3 augmente. Les espèces dimériques se formant à partir des espèces hydrolysées, une substitution du ligand hydroxyde par une molécule d'eau en position axiale dans les complexes de ruthénium, entraîne une diminution des espèces dimériques en phase organique. L'équation de modification proposée au paragraphe 3.2.1 de ce même chapitre qui illustre les changements intervenant dans la sphère de coordination du ruthénium à 1 M en acide nitrique peut être illustrée de manière schématique sur la Figure 68.

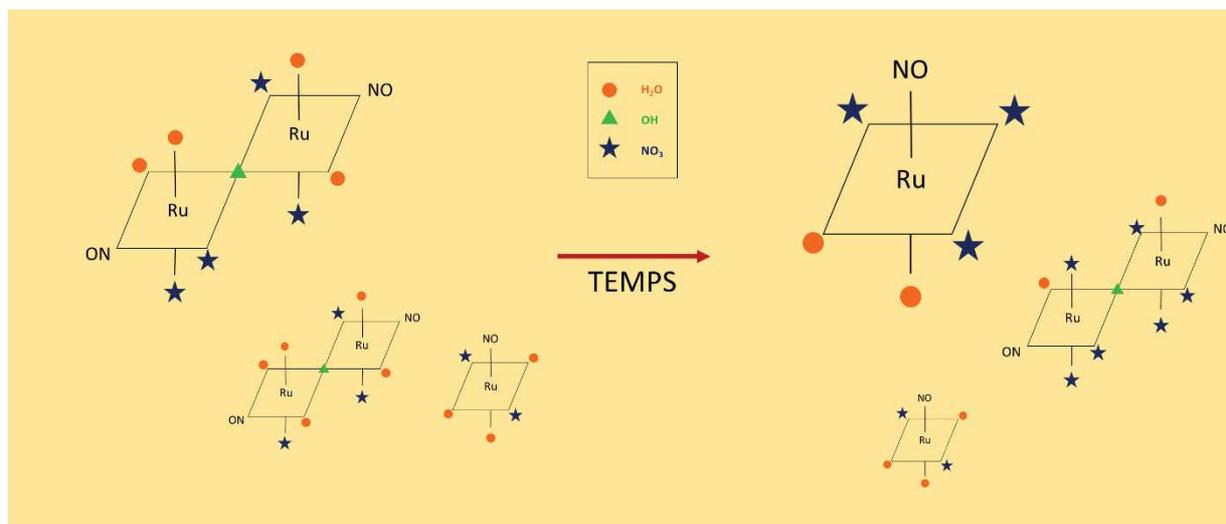


Figure 68 – Évolution schématique de la spéciation en phase organique isolée pour les faibles acidités.

Les espèces majoritaires sont celles représentées avec une taille supérieure.

3.3. Bilan sur l'évolution de la spéciation dans les phases organiques en système monophasique

En système monophasique, on observe deux tendances d'évolution en fonction de la concentration en acide nitrique dans la phase aqueuse initiale. Pour les phases organiques équilibrées avec HNO_3 4 M, la spéciation des complexes de nitrosylruthénium est stable au cours du temps. Les spectres FTIR et EXAFS présentent très peu de modifications. Au contraire pour les phases organiques équilibrées avec HNO_3 1 M, la spéciation des complexes extraits en phase organique évolue au cours du temps, le nombre moyen de ligands nitrates augmente tandis que le nombre moyen de ligands hydroxydes diminue. Dans sa globalité, la spéciation à 1 M en HNO_3 tend à se rapprocher de celle présente en phase organique à 4 M en HNO_3 , c'est-à-dire vers une prédominance des complexes non-hydrolysés de nitrosylruthénium trinitratés. Ces complexes déjà largement présents en phase organique à 4 M sont très stables dans le temps.

4. Évolution de la spéciation dans les phases organiques au contact avec les phases aqueuses (systèmes diphasiques)

En parallèle de l'étude de vieillissement menée sur les phases organiques isolées (en système monophasique), une étude a été réalisée avec les mêmes phases organiques conservées au contact de la phase aqueuse utilisée lors de l'expérience d'extraction sans agitation. Autrement dit, les deux phases ne sont pas séparées à l'issue de l'extraction. Les signaux FTIR et EXAFS sont enregistrés au cours du temps pour ces systèmes diphasiques.

4.1. Composition des phases organiques

La concentration en complexes de ruthénium a été mesurée dans chaque phase à différents intervalles de temps, par ICP-AES. Les résultats sont présentés dans le Tableau 27. Ainsi le coefficient de distribution du ruthénium augmente au cours du temps comme illustré sur la Figure 69. L'équilibre entre les deux phases n'est donc pas atteint à l'issue de l'extraction (le temps de contact entre les deux phases est d'une heure). Cela suggère que l'équilibre apparent obtenu pour les temps courts, due à l'extraction des espèces ayant la plus grande affinité avec la phase organique, n'est pas réellement l'équilibre thermodynamique du système.

Tableau 27 – Concentrations en ruthénium mesurées par ICP-AES en phases aqueuses et organiques, ainsi que le bilan matière et le coefficient de distribution pour les expériences de vieillissement réalisées à partir de solutions à 1 M et 4 M en HNO₃. L'erreur relative sur les mesures est de +/- 10%.

Composition de la phase aqueuse initiale	Temps (jours)	$C_{aq,final}^{Ru}$ (mol/L)	C_{orga}^{Ru} (mol/L)	Bilan matière :	D_{Ru}
				$\frac{C_{aq,final}^{Ru} + C_{orga}^{Ru}}{(C_{aq,final}^{Ru} + C_{orga}^{Ru})_{t=0}}$	
HNO ₃ 4 M	0	1,18	0,060		0,05
	5	1,15	0,081	100%	0,07
	13	1,20	0,089	104,0%	0,07
	28	1,14	0,099	100,1%	0,09
	42	1,14	0,109	101,1%	0,10
HNO ₃ 1 M	0	1,11	0,083		0,08
	13	1,04	0,116	97,0%	0,11
	28	1,09	0,181	106,5%	0,17
	64	1,24	0,197	120,5%	0,16

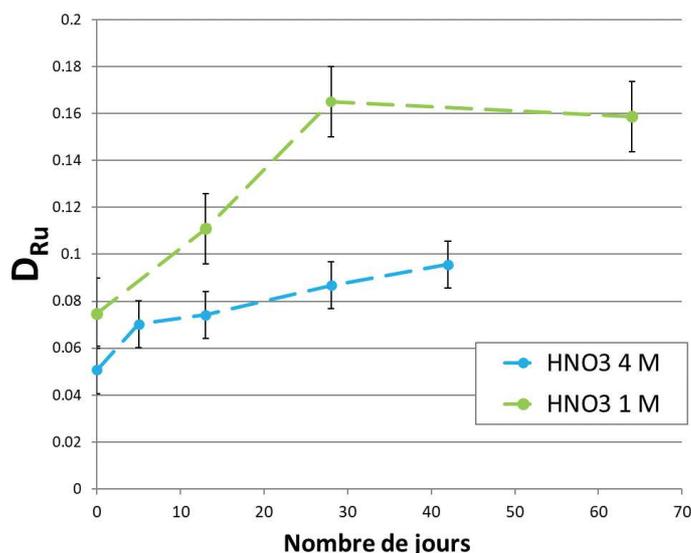


Figure 69 – Évolution du coefficient de distribution des complexes de nitrosylruthénium en fonction du temps. En vert (–) l'évolution de D_{Ru} pour une phase organique à 1 M en HNO_3 avec $C_{Ru,initial}^{Ru} = 1,19$ M. En bleu (–) l'évolution de D_{Ru} pour une phase organique à 4 M en HNO_3 avec $C_{Ru,initial}^{Ru} = 1,23$ M.

Pour justifier cette extraction lente de complexes de ruthénium en phase organique, il faut considérer une diminution simultanée de la concentration en acide nitrique en phase organique. Aux plus fortes acidités, la quantité de TBP libre (c'est-à-dire engagé ni dans l'extraction des complexes de ruthénium, ni dans les solvates $TBP \cdot HNO_3$) est faible. Si l'on suppose que 2 à 3 molécules de TBP permettent l'extraction des complexes de ruthénium,⁴ il s'agit de libérer des molécules de TBP auparavant engagées dans les solvates $TBP \cdot HNO_3$ afin que celles-ci puissent extraire le ruthénium.

Les mesures spectroscopiques suivantes, réalisées en phase organique et en phase aqueuse, vont permettre de mieux caractériser ces phénomènes à l'échelle moléculaire.

4.2. Phase organique équilibrée avec une solution aqueuse à 4 M en HNO_3

4.2.1. Évolution des spectres FTIR

L'évolution des spectres FTIR au cours du temps pour une phase organique équilibrée avec une solution aqueuse de ruthénium à 4 M en acide nitrique conservée au contact de la phase aqueuse, est présentée sur la Figure 70. Par rapport à la phase organique isolée, des modifications claires des spectres FTIR au cours du temps sont observées.

La bande de vibration $\nu(NO)$ du ligand nitrosyl croit en intensité mais ne se déplace pas en fréquence (Figure 71). Ceci est cohérent avec l'augmentation de la concentration en complexes de nitrosylruthénium. L'augmentation de la concentration en ruthénium expliquerait également l'augmentation en intensité des bandes de vibrations des ligands nitrates au cours du temps (1530, 1265 et 955 cm^{-1}). L'intensité des bandes de vibration associées aux solvates $HNO_3 \cdot TBP$ en phase organique à 1650, 1305, 1210, 930 et 680 cm^{-1} diminue au cours du temps.

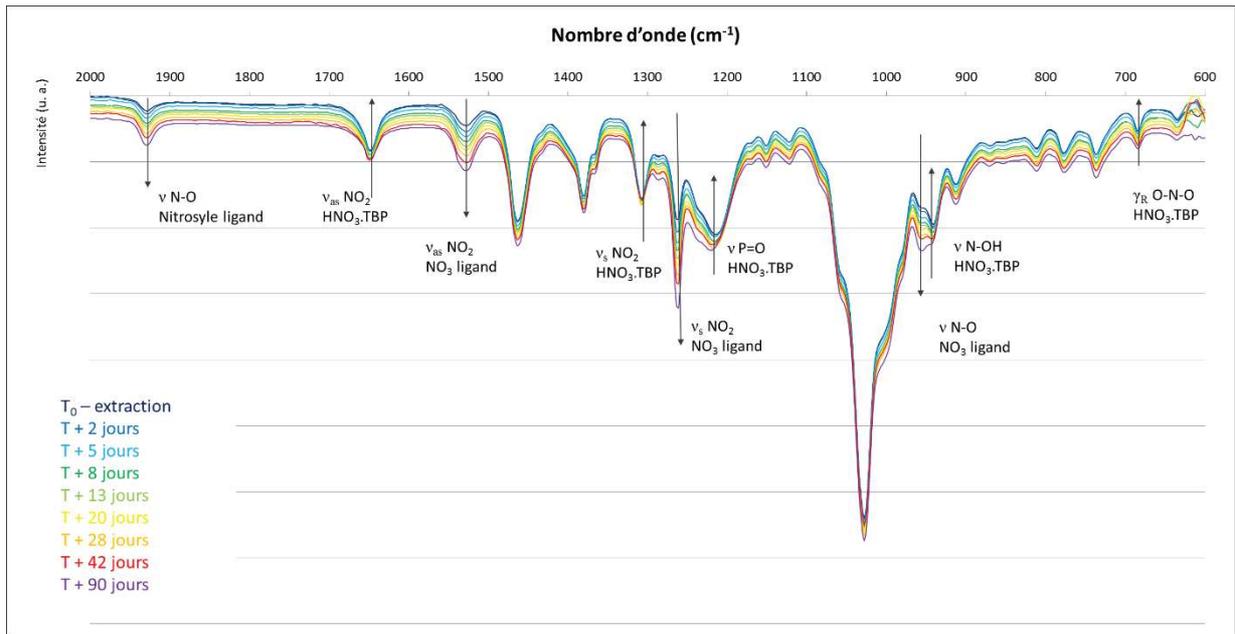


Figure 70 – Évolution au cours du temps du signal FTIR pour une phase organique à 4 M en HNO_3 ($C_{\text{orga}}^{\text{Ru,initiale}} = \text{Ru } 0,060 \text{ M}$) gardée en contact avec la phase aqueuse.

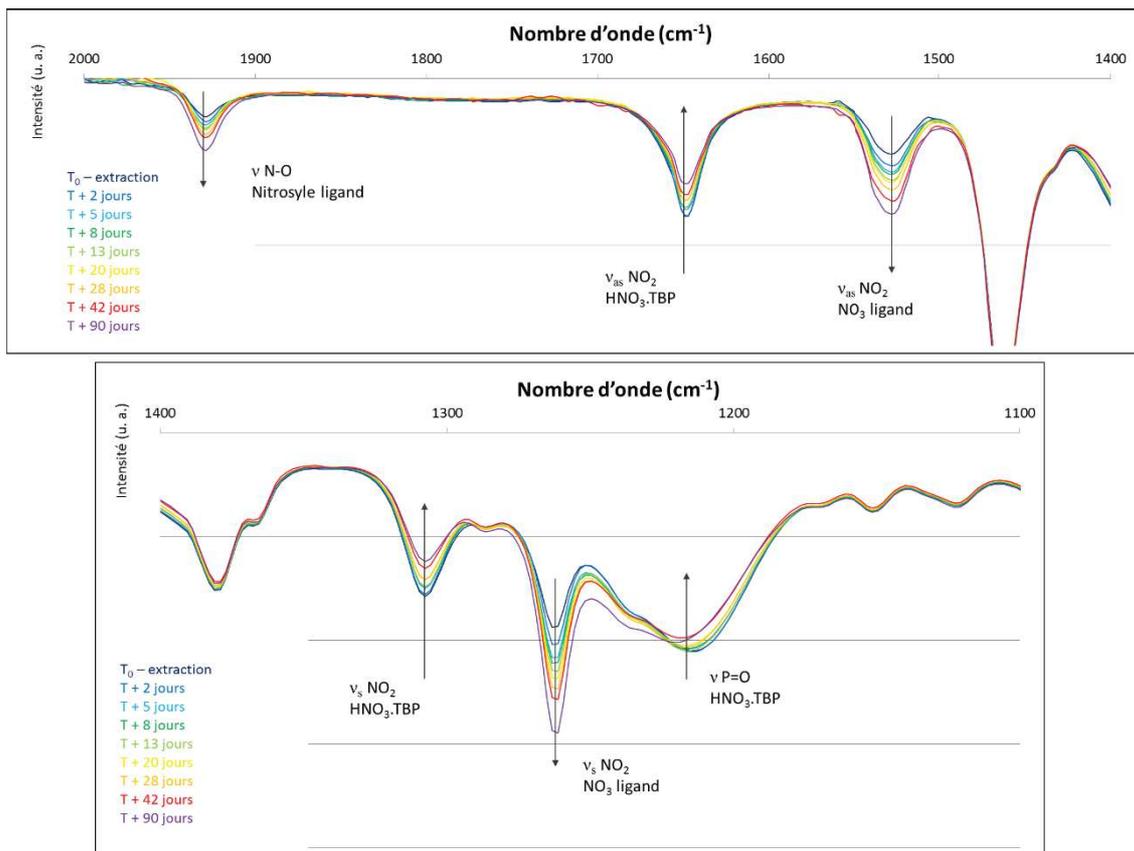


Figure 71 – Évolution des bandes de vibration d'élongation des ligands nitrosyle et NO_3 , ainsi que les bandes associées aux solvates TBP.HNO_3 au cours du temps pour une phase organique équilibrée avec une solution aqueuse à 4 M en HNO_3 ($C_{\text{orga}}^{\text{Ru,initiale}} = 0,060 \text{ M}$) au contact de la phase aqueuse.

Afin de vérifier l'évolution des bandes de vibration au cours du temps en rapport avec la concentration en ruthénium en phase organique, l'aire des bandes de vibration associées au ligand nitrosyle et aux ligands nitrates est tracée en fonction de la concentration en ruthénium sur la Figure 72. L'aire des bandes de vibration a été calculée à l'aide de pseudo-fonctions de Voigt (voir Annexe 9). Dans le cas d'une augmentation de la concentration en ruthénium par extraction à partir de solutions aqueuses ayant des concentrations en ruthénium initiales croissantes (spectres présentés sur la Figure 47 du chapitre 3), les pentes des 2 droites associées aux ligands nitrosyle et nitrates sont similaires. Alors que dans le cas de l'expérience de vieillissement, l'extraction progressive de ruthénium en phase organique conduit à une pente plus importante pour la bande de vibration des ligands NO₃, ce qui suggère que l'augmentation de la concentration en ruthénium en phase organique est associée à une croissance du nombre de ligands nitrates en première sphère de coordination du ruthénium.

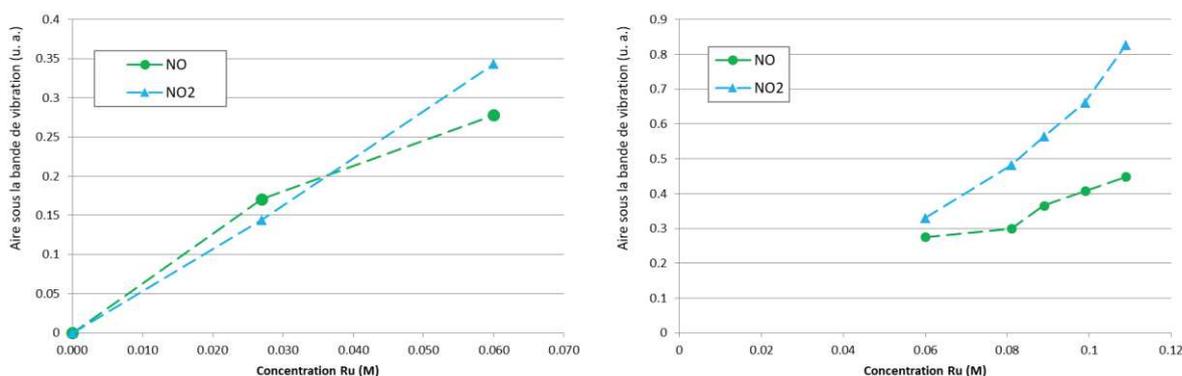
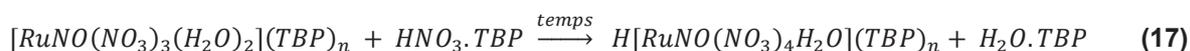


Figure 72 – Aires des bandes de vibration $\nu(\text{NO})$ du ligand nitrosyle (à 1929 cm^{-1} , en vert) et $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ des nitrates liés au ruthénium (à 1530 cm^{-1} , en bleu) en fonction de la concentration en Ru dans la phase organique, pour des phases organiques équilibrées avec des solutions contenant des concentrations croissantes de ruthénium (à gauche) et pour une phase organique au cours du temps (à droite).

Cette augmentation de l'intensité de la bande de vibration à 1530 cm^{-1} est similaire à celle observée pour le système monophasique à 1 M en HNO₃. Ainsi, pour un système diphasique à 4 M, en parallèle de l'extraction progressive de ruthénium en phase organique, la sphère de coordination du ruthénium évolue dans le temps, avec une réaction de substitution des ligands qui pourrait être formulée comme suit :



Afin de respecter l'électroneutralité du complexe en phase organique, on suppose que l'on forme de l'acide de nitrosylruthénium tétranitraté H[RuNO(NO₃)₄H₂O]. Cette espèce a déjà été citée dans la littérature^{27, 29} comme étant le complexe extrait aux très grandes concentrations en acide nitrique et possédant une grande affinité avec le TBP, et peut également être formée en phase organique pour des temps longs.

La diminution d'intensité des bandes de vibration des solvates HNO₃.TBP et l'augmentation de celle des bandes de vibration des ligands nitrates est cohérente avec la réaction proposée. Si l'augmentation de la concentration en complexes de nitrosylruthénium en phase organique au cours du

temps est indéniable et prouve que l'équilibre entre les deux phases n'est pas atteint après l'extraction, l'hypothèse d'une réaction de substitution au sein de la sphère de coordination du ruthénium est toujours envisagée simultanément.

L'étude de l'évolution au cours du temps de la spéciation du ruthénium au sein de la phase organique, est complétée par l'enregistrement du spectre EXAFS de la solution après plusieurs mois de vieillissement.

4.2.2. Évolution des spectres EXAFS

Les spectres EXAFS de la phase organique initiale et après 7 mois de vieillissement, au contact de la phase aqueuse (système diphasique), sont présentés sur la Figure 73.

Les deux spectres présentent les mêmes contributions à $R + \varphi = 1,6, 2,1, \text{ et } 2,5 \text{ \AA}$ qui correspondent respectivement aux atomes de la première couche atomique (atome d'azote du nitrosyle et atomes d'oxygène des ligands NO_3 et H_2O), à la diffusion multiple dans le ligand nitrosyle et aux atomes de la seconde couche atomique (atome d'oxygène du nitrosyle et atomes d'azote des ligands NO_3). Les deux spectres ont la même intensité globale, l'augmentation de la concentration en ruthénium extrait en phase organique n'a pas d'influence directe sur l'allure générale du spectre. La principale différence entre les deux spectres est l'augmentation de l'intensité de la contribution à $R + \varphi = 2,5 \text{ \AA}$ qui indique que le nombre d'atomes d'azote en seconde sphère tend à augmenter au cours du temps, observation cohérente avec l'étude FTIR qui indiquait une augmentation du nombre de ligands nitrates.

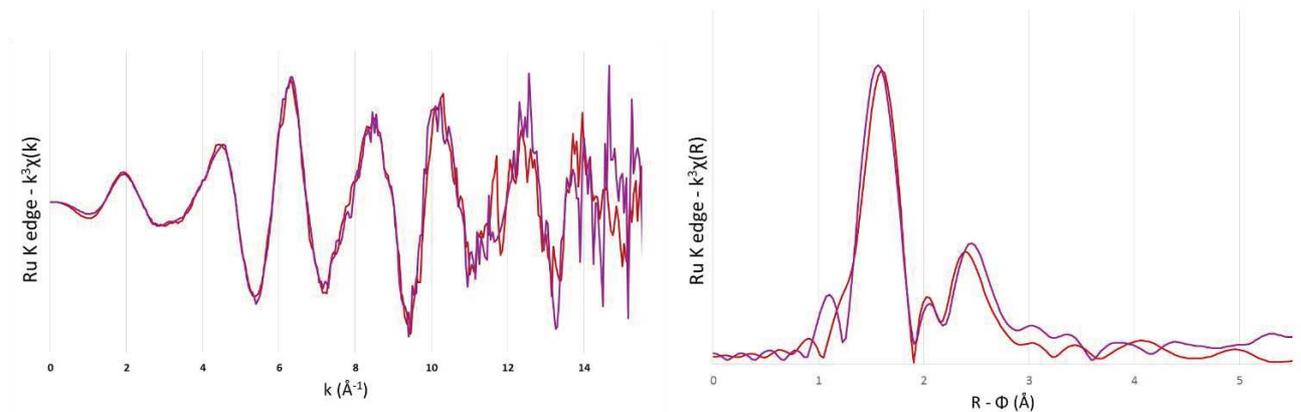


Figure 73 – Évolution du spectre EXAFS au cours du temps pour une phase organique à 4 M en HNO_3 ($C_{\text{Orga}}^{\text{Ru, initiale}} = 0,060 \text{ M}$) en contact avec la phase aqueuse. En rouge (–), le spectre pour la phase organique fraîche, en violet (–) après 7 mois de vieillissement. Spectre EXAFS normalisé et pondéré par k^3 (à gauche) et transformée de Fourier (à droite).

Deux phénomènes simultanés apparaissent : l'augmentation de la concentration en ruthénium dans la phase organique et une modification de la spéciation des complexes de ruthénium présents en phase organique avec une substitution des molécules d'eau par des ligands nitrates. Cette réaction de substitution dans la sphère de coordination du ruthénium se fait aux dépens des solvates $\text{HNO}_3 \cdot \text{TBP}$ dont la concentration diminue en phase organique au cours du temps.

4.3. Phase organique équilibrée avec une solution aqueuse à 1 M en HNO_3

Comme pour la phase organique équilibrée avec une solution aqueuse de ruthénium à 4 M en acide nitrique, le coefficient de distribution du ruthénium augmente au cours du temps (Figure 69). Nous avons examiné les changements qui s'opèrent dans la sphère de coordination du ruthénium en phase organique conservée au contact de la phase aqueuse d'extraction à 1 M en HNO_3 , en parallèle à cette augmentation de la concentration en ruthénium.

4.3.1. Évolution des spectres FTIR

L'évolution avec le temps du spectre FTIR d'une phase organique équilibrée avec une solution aqueuse de nitrosylruthénium à 1 M en acide nitrique, au contact de la phase aqueuse (système diphasique) est présentée sur la Figure 74.

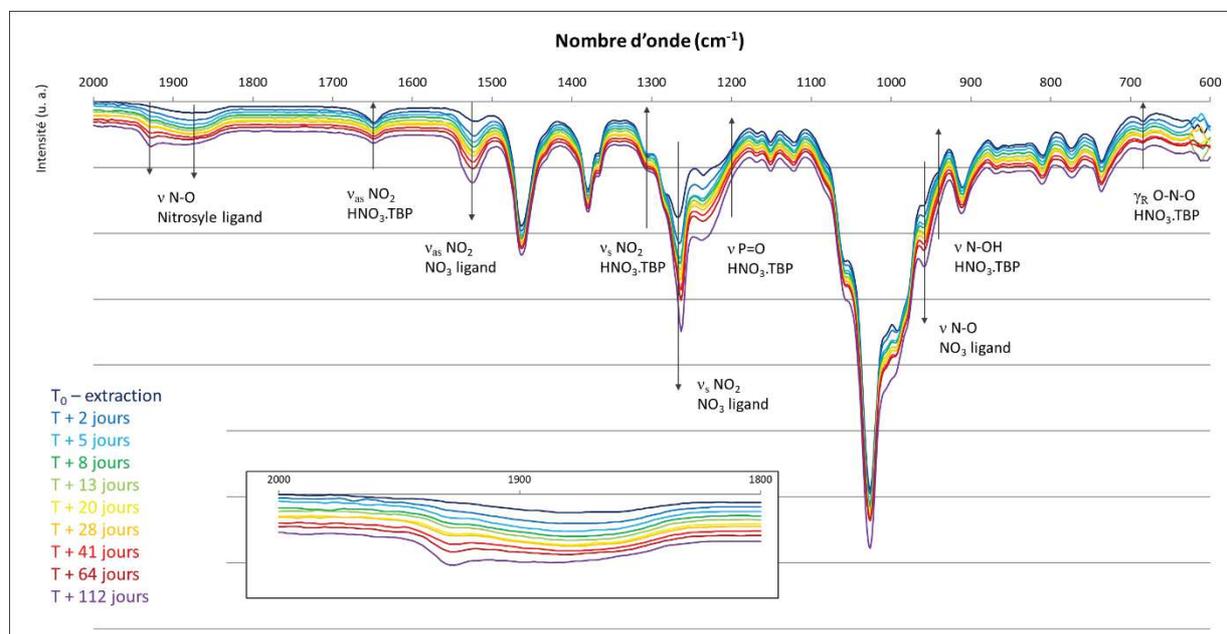


Figure 74 – Évolution au cours du temps du signal FTIR pour une phase organique à 1 M en HNO_3 ($C_{\text{Orga}}^{\text{Ru, initiale}} = 0,083 \text{ M}$) gardée en contact avec la phase aqueuse.

Différentes évolutions sont visibles avec notamment une augmentation en intensité des bandes de vibration associées aux ligands nitrates à 1530, 1265 et 960 cm^{-1} . Ceci est en accord avec l'augmentation de la concentration en ruthénium en phase organique avec le temps. De même que pour le système monophasique, l'augmentation de l'intensité des bandes de vibration des ligands NO_3 est concomitante à une diminution des bandes de vibrations attribuées aux solvates $\text{HNO}_3.\text{TBP}$ en phase organique, observées à 1650, 1305, 1210, 930 et 680 cm^{-1} . Cela suggère des échanges de ligands identiques à ceux observés pour la phase organique isolée, avec substitution des ligands H_2O dans le plan équatorial par des ligands NO_3 , et substitution des ligands OH en position axiale par des molécules d'eau. Ce remplacement du ligand OH par une molécule d'eau dans l'axe du ligand nitrosyle a une influence sur la bande de vibration $\nu(\text{NO})$ qui subit deux modifications importantes : l'intensité de la

bande entre 1910 et 1830 cm^{-1} augmente avec le temps et une seconde bande de vibration à 1925 cm^{-1} apparaît et croît également. La bande de vibration $\nu(\text{NO})$ à une fréquence supérieure à 1900 cm^{-1} est attribuée à la présence d'une molécule d'eau en position *trans* du ligand nitrosyle. Ainsi les mêmes substitutions que pour la phase organique isolée sont observées. Conjointement à ces modifications de la sphère de coordination du ruthénium, une extraction continue des complexes de nitrosylruthénium hydrolysés en phase organique est observée.

Deux étapes peuvent être distinguées d'après l'évolution de la bande de vibration $\nu(\text{NO})$: premièrement lors des dix jours suivants l'extraction, seule l'intensité de la bande entre 1910 et 1830 cm^{-1} croît, indiquant l'extraction continue des formes hydrolysées des complexes de ruthénium, puis après 13 jours, la bande de vibration à 1925 cm^{-1} apparaît, suggérant la formation de complexes non-hydrolysés à partir des complexes extraits en phase organique initialement.

4.3.2. Évolution des spectres EXAFS

Les spectres EXAFS d'une phase organique équilibrée avec une solution aqueuse à 1 M en acide nitrique juste après extraction et après 7 mois de vieillissement, au contact de la phase aqueuse (système diphasique) sont présentés sur la Figure 75.

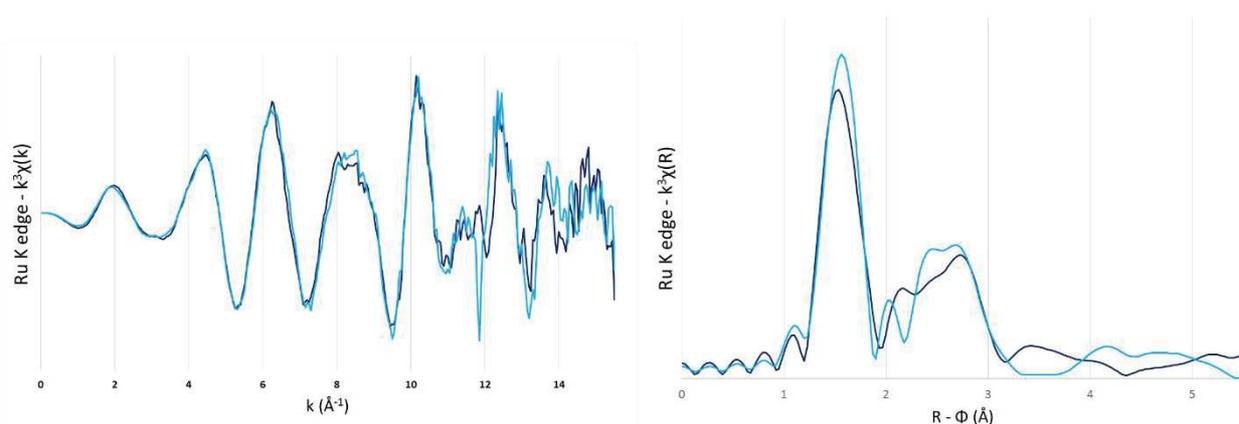


Figure 75 – Évolution du spectre EXAFS au cours du temps pour une phase organique à 1 M en HNO_3 ($C_{\text{orga}}^{\text{Ru,initiale}} = 0,083 \text{ M}$) gardée en contact avec la phase aqueuse. En bleu foncé (–), le spectre pour la phase organique fraîche, en bleu clair (–) après 7 mois de vieillissement. Spectre EXAFS normalisé et pondéré par k^3 (à gauche) et transformée de Fourier (à droite).

La contribution à $R + \varphi = 2,1 \text{ \AA}$, qui correspond aux effets de la diffusion multiple au sein du ligand nitrosyle, est décalée vers les distances plus faibles. Ce décalage est attribué à une diminution de la proportion des complexes hydrolysés dans l'ensemble des complexes extraits en phase organique, ce qui est en accord avec une substitution progressive des ligands OH en position axiale par une molécule d'eau. Les contributions à $R + \varphi = 2,5$ et $2,8 \text{ \AA}$ sont cependant toutes deux plus intenses après 7 mois de vieillissement. La première contribution à $R + \varphi = 2,5 \text{ \AA}$ est attribuée aux atomes de la seconde couche atomique dont les atomes d'azote des ligands nitrates. Une augmentation de l'intensité de cette contribution corrobore donc une augmentation du nombre moyen de ligands nitrates dans la sphère de coordination des complexes de ruthénium. L'augmentation de la contribution à $R + \varphi = 2,8 \text{ \AA}$ qui

correspond quant à elle aux atomes de ruthénium en seconde sphère, indiquant la présence d'espèces dimériques, permet de conclure à la présence de ces dimères après plusieurs mois.

De même qu'observé sur les spectres FTIR, les complexes de ruthénium subissent des substitutions de ligands dans leur sphère de coordination tandis que de nouveaux complexes hydrolysés sont extraits, permettant de compenser les échanges de ligands observés pour la phase organique isolée. Ainsi deux types de complexes s'accumulent de manière conjointe : les complexes trinitratés avec une molécule d'eau en position axiale et les complexes hydrolysés qui forment des dimères.

5. Discussion sur l'évolution de la spéciation au cours du temps

L'analyse de l'évolution au cours du temps de la spéciation en phase organique pour les complexes de ruthénium a permis de mettre en évidence les changements de spéciation au cours du vieillissement, suggérés par la littérature.^{18, 23, 32, 35, 38} Cependant contrairement aux hypothèses de ces auteurs, aucune substitution des ligands NO₃ ou H₂O permettant l'introduction d'une molécule de TBP dans la sphère de coordination du ruthénium n'a été observée. Ainsi la formation notable de liaison directe entre le ruthénium et le TBP est à exclure, même pour les temps longs. L'hypothèse la plus probable permettant d'expliquer l'extraction des complexes de ruthénium est la formation de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau coordonnées au ruthénium et les molécules de TBP.

L'étude a été scindée en deux parties pour mieux discerner les évolutions au cours du temps des phases organiques isolées (système monophasique) de celles de ces mêmes phases organiques en contact avec la phase aqueuse (système diphasique). Pour le système monophasique, des modifications majeures de la spéciation du ruthénium sont uniquement observées pour les faibles acidités. La spéciation dans les phases organiques équilibrées avec des solutions à 4 M en HNO₃ est stable, les complexes majoritaires qui sont trinitratés et sont non-hydrolysés ne subissent pas ou très peu de substitution au cours du temps. Pour le système diphasique, des modifications de la sphère de coordination des complexes de ruthénium apparaissent pour les deux conditions d'acidité étudiées et la concentration en ruthénium en phase organique augmente au cours du temps, mettant en évidence les équilibres lents entre les deux phases.

Pour la phase organique à 1 M en système monophasique, les complexes hydrolysés dimériques disparaissaient progressivement pour laisser place à des espèces ayant un plus grand nombre de ligands nitrates dans le plan équatorial et une molécule d'eau en position axiale. La spéciation du ruthénium semble évoluer vers la forme la plus stable en phase organique soit [RuNO(NO₃)₃(H₂O)₂].

Dans le cas du système diphasique, il a été démontré que la spéciation en phase organique était dépendante de la spéciation en phase aqueuse et notamment de la concentration relative des différents complexes de nitrosylruthénium. Certains complexes sont favorablement extraits en phase organique en fonction de leur affinité avec le TBP. À partir de ce postulat, nous supposons un mécanisme en deux temps qui explique, à la fois, les changements observés dans la sphère de coordination du ruthénium

en phase organique et l'augmentation des coefficients de distribution. En premier lieu, à la suite de l'extraction en phase organique des espèces ayant la plus grande affinité avec le TBP, la phase aqueuse est hors équilibre. Les réarrangements lents dans la sphère de coordination du ruthénium en phase aqueuse interviennent et une partie des espèces ayant une bonne affinité avec l'extractant se reforment. La phase aqueuse étant toujours en contact avec la phase organique, ces espèces sont extraites vers la phase organique, déplaçant à nouveau les équilibres en phase aqueuse. La concentration en ruthénium en phase organique augmente donc du fait des réarrangements en phase aqueuse.

Les équilibres identifiés en phase organique pour le système monophasique interviennent également pour le système diphasique. En particulier à 1 M en acide nitrique, les complexes hydrolysés sont progressivement convertis en complexes non-hydrolysés avec un nombre plus important de ligands nitrates dans leur sphère de coordination. Ces complexes hydrolysés sont néanmoins toujours observés après 7 mois dans le cas du système diphasique car extraits continuellement depuis la phase aqueuse. A 4 M en acide nitrique, a priori, il n'y a pas ou peu de modification de la sphère de coordination des complexes initialement extraits en phase organique. Il est néanmoins possible que les complexes extraits en phase organique aient un nombre de ligands NO_3 croissant.

6. Évolution de la spéciation en phase aqueuse au cours du temps (systèmes diphasiques)

6.1. Spéciation en phase aqueuse à 4 M en acide nitrique

Afin de confirmer les réarrangements qui s'opèrent en phase aqueuse suite à l'extraction des espèces ayant la plus grande affinité avec le TBP, les spectres EXAFS des solutions aqueuses ont été enregistrés avant et après contact avec la phase organique, ainsi qu'après 7 mois de vieillissement au contact de la phase organique. Ces spectres sont présentés sur les Figure 76 et Figure 77 pour les solutions de ruthénium à 4 M en acide nitrique.

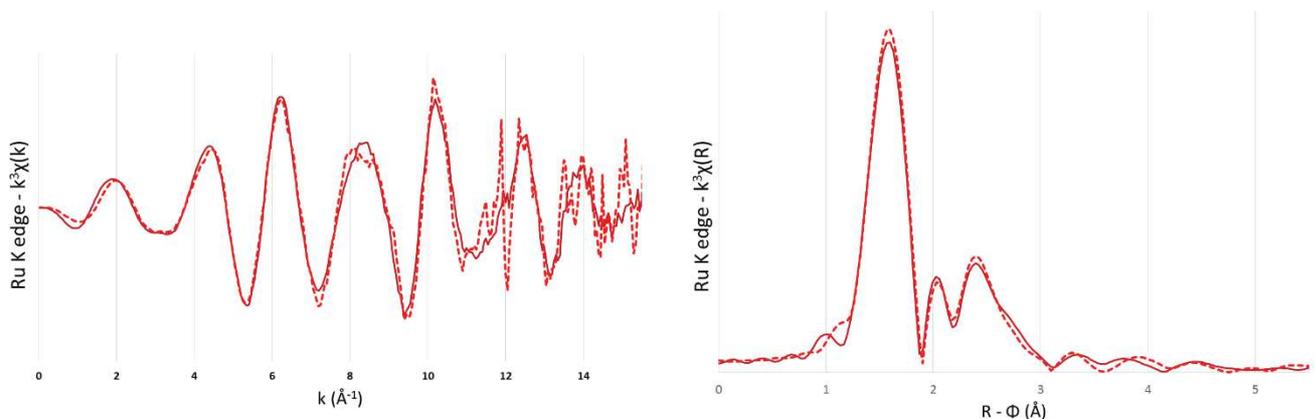


Figure 76 – Spectres EXAFS normalisés et pondérés par k^3 (à gauche) et transformées de Fourier correspondante (à droite) de la phase aqueuse à 4 M en acide nitrique avant extraction (en traits pleins –), et juste après contact avec la phase organique (en traits pointillés --).

On observe qu'à 4 M en acide nitrique, l'extraction ne provoque pas de grandes modifications sur le spectre EXAFS de la phase aqueuse. Les mêmes contributions sont observées à $R + \varphi = 1,6, 2,1$ et $2,5 \text{ \AA}$. La contribution à $R + \varphi = 1,6 \text{ \AA}$ est légèrement plus intense après le contact avec la phase organique, de même que la contribution à $R + \varphi = 2,5 \text{ \AA}$ tandis que la contribution à $R + \varphi = 2,1$ conserve la même intensité. La spéciation en phase aqueuse n'est donc pas profondément modifiée par l'extraction.

Les modifications principales qui interviennent au cours du temps dans la phase aqueuse en contact avec la phase organique (Figure 77) sont les suivantes : les contributions à $R + \varphi = 2,1$ et $2,5 \text{ \AA}$ ont une intensité légèrement plus faible, et celle à $R + \varphi = 2,5 \text{ \AA}$ est légèrement décalée vers les plus courtes distances. Cette dernière contribution a été attribuée aux ligands nitrates et indique donc une diminution du nombre de ligands NO_3 lié au ruthénium. Ainsi après extraction, la phase aqueuse est mise hors équilibre, des équilibres lents interviennent en solution et permettent de régénérer les espèces avec un nombre élevé de ligands nitrates (a priori 3). La tendance à produire des espèces avec un nombre plus élevé de ligands NO_3 en sphère de coordination, est en compétition avec l'extraction favorable de ces complexes en phase organique d'où un appauvrissement progressif de la phase aqueuse en ruthénium, et plus précisément en complexes de ruthénium avec un nombre de ligands NO_3 supérieur à 2. Ce mécanisme permet d'expliquer la stabilisation après 30 jours environ du coefficient de distribution du ruthénium. Les équilibres en solution aqueuse ne permettent plus de régénérer des complexes avec suffisamment de ligands NO_3 pour être extraits en phase organique.

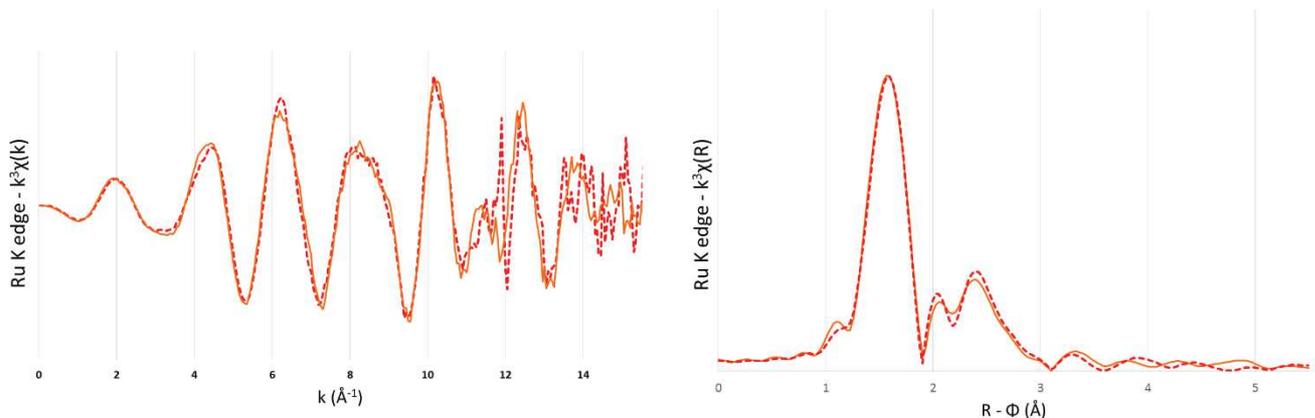


Figure 77 – Évolution du spectre EXAFS au cours du temps pour une phase aqueuse conservée au contact de la phase organique (système diphasique). En traits pointillés (- -), le spectre pour la phase aqueuse juste après l'extraction et en traits pleins (-) après 7 mois de vieillissement. Spectre EXAFS normalisé et pondéré par k^3 (à gauche) et transformée de Fourier (à droite).

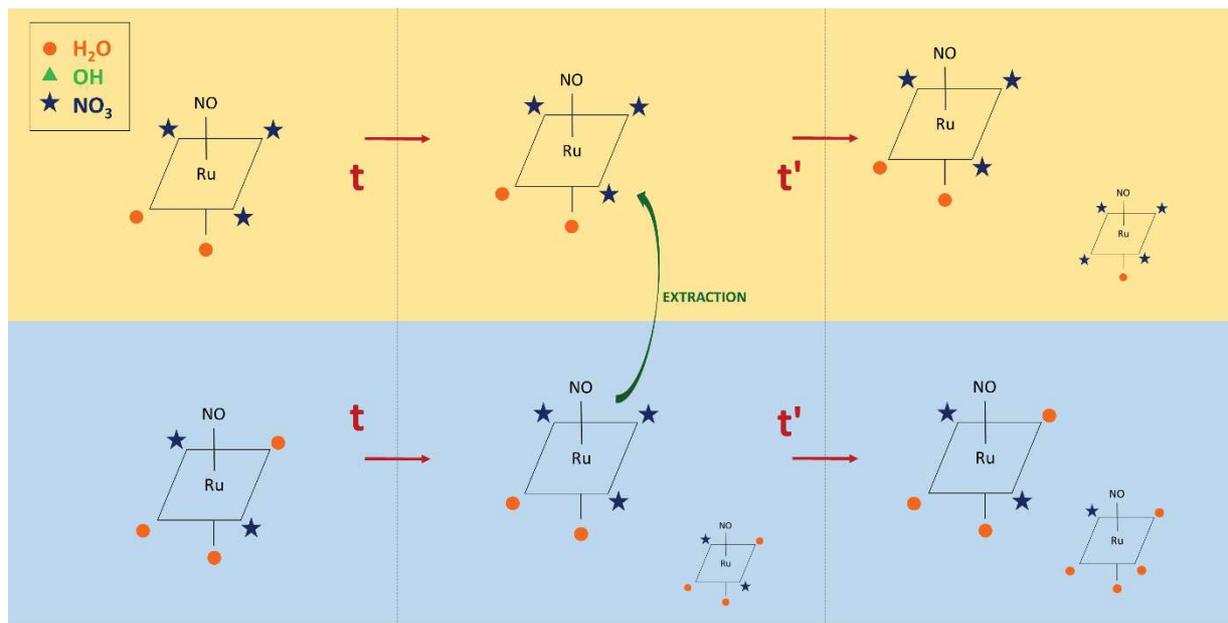


Figure 78 – Évolution schématique de la spéciation en phase organique et en phase aqueuse pour le système diphasique à 4 M en acide nitrique. Les flèches rouges donnent les évolutions avec le temps.

Les espèces majoritaires sont celles représentées avec une taille supérieure.

La partie supérieure, en jaune, est la phase organique. Comme développé dans le paragraphe 4.2, la spéciation en phase organique à 4 M en système diphasique est assez stable, bien qu'il soit possible qu'au cours du temps, un enrichissement de la sphère de coordination des complexes de ruthénium en ligands NO_3 puisse être observé. La phase aqueuse, ici représentée en bleu, est appauvrie après l'extraction en complexes ayant un grand nombre de ligands nitrates dans le plan équatorial, qui ont été extraits en phase organique. La solution est alors hors-équilibre. Les échanges lents entre les espèces dans la solution vont alors agir afin de revenir à l'équilibre, notamment en produisant à nouveau des espèces avec un nombre moyen de ligands nitrates plus élevés que celles qui sont restées en phase aqueuse. Cependant ces espèces sont immédiatement transférées en phase organique. Cela entraîne progressivement une stabilisation de la phase aqueuse autour d'espèces ayant un nombre faible de ligands nitrates.

6.2. Spéciation en phase aqueuse à 1 M en acide nitrique

Les modifications qui interviennent dans la phase aqueuse à 1 M en acide nitrique sont bien plus importantes qu'à 4 M en acide nitrique. Elles sont directement observées sur les spectres EXAFS des solutions aqueuses qui ont été enregistrés avant et après contact avec la phase organique, ainsi qu'après 7 mois de vieillissement au contact de la phase organique. Ces spectres sont présentés sur les Figure 79 et Figure 80.

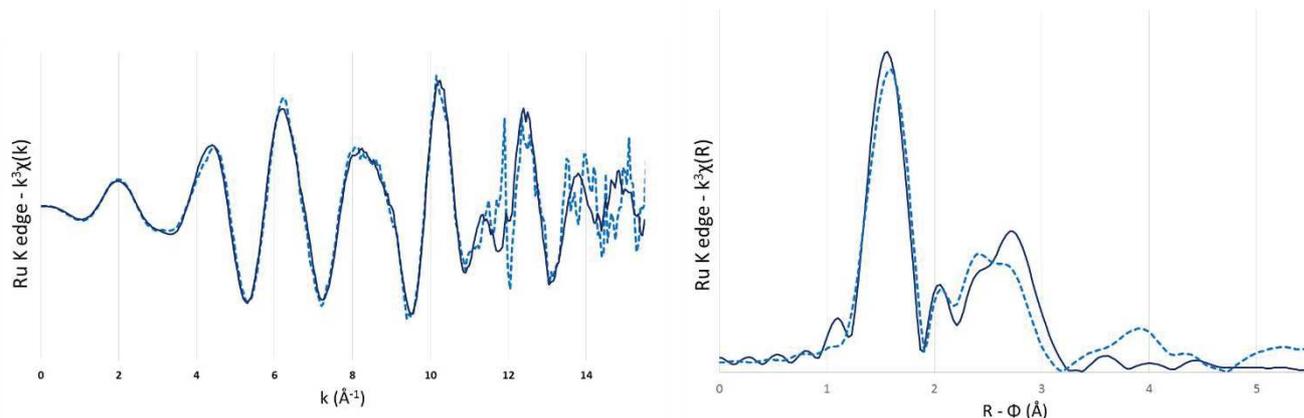


Figure 79 – Spectres EXAFS normalisés et pondérés par k^3 (à gauche) et transformées de Fourier correspondante (à droite) de la phase aqueuse à 1 M en acide nitrique avant extraction (en traits pleins –), et juste après contact avec la phase organique (en traits pointillés --).

Pour la phase aqueuse après extraction, la contribution à $R + \varphi = 2,5 \text{ \AA}$ est plus intense tandis que la contribution à $R + \varphi = 2,8 \text{ \AA}$ est amoindrie par rapport au spectre EXAFS de la même solution avant l'extraction. Ces contributions attribuées respectivement aux ligands nitrates et aux atomes de ruthénium en seconde sphère de coordination, permettent de conclure qu'une proportion importante des espèces extraites en phase organique sont des complexes dimérisés.

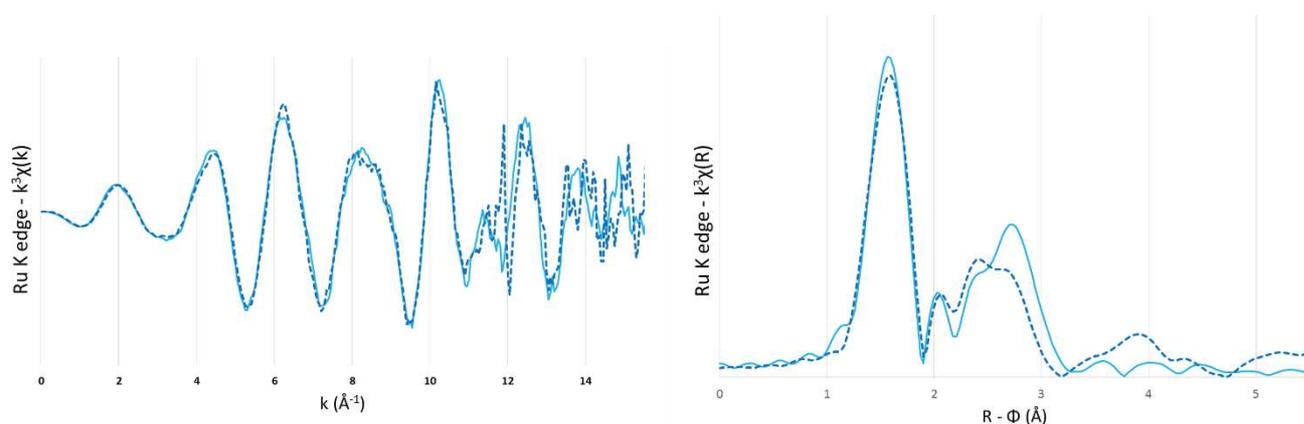


Figure 80 – Évolution du spectre EXAFS au cours du temps pour une phase aqueuse conservée au contact de la phase organique (système diphasique). En traits pointillés (--), le spectre pour la phase aqueuse juste après l'extraction et en traits pleins (–) après 7 mois de vieillissement. Spectre EXAFS normalisé et pondéré par k^3 (à gauche) et transformée de Fourier (à droite).

Au cours du vieillissement, les équilibres lents qui régissent les échanges de ligands dans la sphère de coordination du Ru, en phase aqueuse tendent à régénérer les complexes dimériques. Cela se traduit sur le spectre EXAFS par une augmentation de l'intensité de la contribution à $R + \varphi = 2,8 \text{ \AA}$ qui correspond aux atomes de ruthénium en seconde sphère. Le nombre moyen de ligands nitrates par atome de ruthénium semble diminuer au cours du temps comme suggéré par l'intensité plus faible de la contribution à $R + \varphi = 2,5 \text{ \AA}$ après 7 mois de vieillissement. Cela est cohérent avec un réarrangement des ligands dans la sphère de coordination après la phase d'extraction initiale. La phase aqueuse hors

équilibre est plus riche en complexe ayant plus de ligands NO_3 qu'initialement et plus pauvre en espèces dimériques. Les complexes ayant le plus de ligands nitrates et qui ne sont pas hydrolysés peuvent être alors directement extraits en phase organique. On a donc, comme à 4 M en HNO_3 un appauvrissement progressif des complexes les plus nitrates en phase aqueuse.

Une représentation schématique des différents équilibres intervenant tant en phase aqueuse qu'en phase organique est présentée sur la Figure 81.

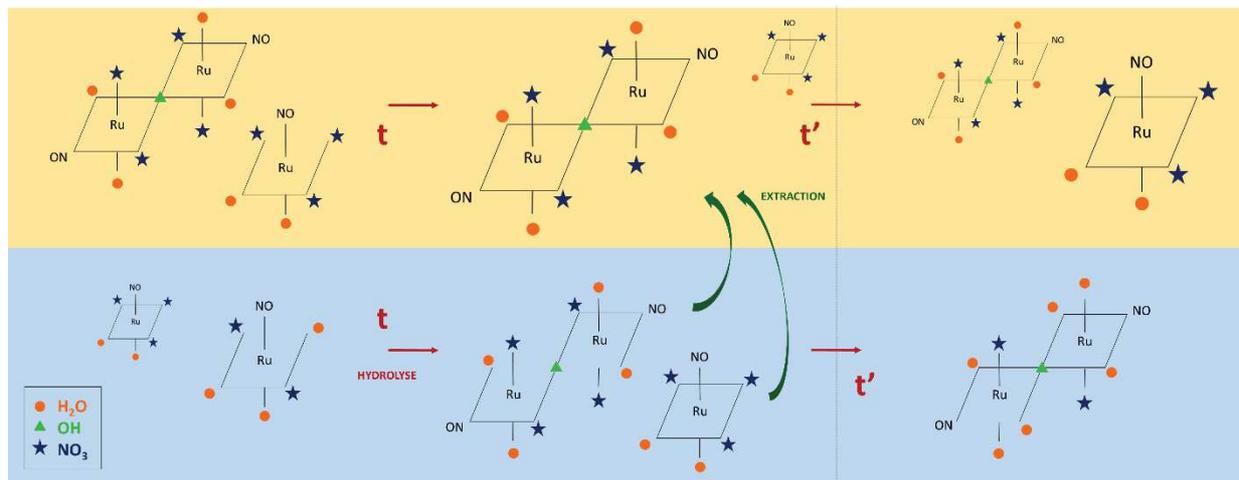


Figure 81 – Évolution schématique de la spéciation en phase organique et en phase aqueuse pour le système diphasique à 1 M en acide nitrique. Les flèches rouges donnent les évolutions avec le temps.

Les espèces majoritaires sont celles représentées avec une taille supérieure.

La partie supérieure, en jaune, est la phase organique, et la partie inférieure, en bleue, est la phase aqueuse. Parmi les espèces restant en phase aqueuse après l'expérience d'extraction, on constate une diminution sensible du nombre de dimères. La phase aqueuse est hors équilibre et des échanges lents vont intervenir afin de reformer des espèces dimériques et avec un nombre moyen de ligands NO_3 proche de deux. Ces espèces vont alors être favorablement extraites dans la phase organique. Au cours du temps, la spéciation en phase aqueuse s'oriente donc vers la formation des espèces dimériques, pauvres en ligands nitrates, certainement formées lors des réarrangements mais qui n'ont aucune affinité pour le solvant. Les évolutions en phase aqueuse décrites dans ce paragraphe sont illustrées de manière schématique sur la Figure 81, de même apparaissent sur cette figure, les modifications intervenant en phase organique décrites au paragraphe 4.3.

7. Conclusion

Les études menées lors du vieillissement de la phase organique isolée ou en présence de phase aqueuse (en système monophasique ou en système diphasique) ont permis de confronter les hypothèses de la littérature visant à expliquer les phénomènes de rétention des complexes de ruthénium en phase organique à des résultats spectroscopiques obtenus par FTIR et par EXAFS. Le couplage des deux techniques fournit une nouvelle fois, des résultats concordants, mettant en évidence, dans les deux systèmes, une évolution en fonction du temps de la spéciation des complexes de ruthénium.

Ces études ont permis d'exclure la formation de liaison directe entre le Ru et le TBP proposée dans la littérature, même aux échelles de temps longues, et ont mis en évidence la stabilité en phase organique des complexes trinitratés non-hydrolysés. Si ces complexes sont majoritaires initialement, la spéciation n'évolue pas ou très peu au cours du temps en phase organique, tandis qu'à l'inverse, si ces complexes ne sont que minoritaires, alors la spéciation en phase organique va tendre vers leur formation. Notamment pour les plus faibles acidités, les complexes hydrolysés formant des dimères disparaissent progressivement au profit de complexes trinitratés.

Un résultat important est également la mise en évidence de l'augmentation croissante du coefficient de distribution des complexes de ruthénium. L'étude comparée des effets du vieillissement pour les systèmes monophasiques et diphasiques met en évidence l'importance des échanges de ligands qui s'opèrent en phase aqueuse après l'extraction, conduisant à la reformation des espèces ayant une bonne affinité avec le TBP. Les deux phénomènes de réarrangement de la sphère de coordination des complexes de nitrosylruthénium ont lieu simultanément en phase organique et en phase aqueuse.

Pour cette étude de l'évolution de la spéciation au cours du temps tant en phase organique qu'en phase aqueuse, les spectres EXAFS devront être ajustés, grâce au modèle d'ajustement décrit au chapitre 2 notamment. Cela permettra d'obtenir des données plus quantitatives sur les nombres de coordination des différents ligands dans la sphère de coordination du ruthénium, nombres de coordination dont les évolutions au cours du temps ont été décrites de manière qualitative au sein de ce chapitre. Comme nous l'avons précisé, le modèle nécessite encore d'être amélioré afin de réduire les corrélations entre les différents paramètres ajustés. De plus le traitement des signaux FTIR à l'aide de fonction de Voigt afin de décrire plus finement les évolutions dans le temps des différentes bandes de vibration a été entrepris de manière exploratoire et doit encore être amélioré afin de consolider les résultats qui pourront être obtenus par l'ajustement des spectres EXAFS. Le couplage des deux techniques spectroscopiques a été démontré au cours de ce travail comme particulièrement riche afin de décrire la spéciation des complexes de nitrosylruthénium.

Finalement, pour implanter ces phénomènes dans les modèles thermodynamiques, il sera nécessaire de mener des études cinétiques sur les réactions de substitutions observées en phase organique.

Conclusion générale et perspectives

Conclusions générales

Le but de cette étude de la spéciation du ruthénium en phase organique TBP/TPH est d'apporter de nouveaux éléments de compréhension sur le comportement du ruthénium au sein du procédé PUREX, avec l'objectif à terme, de définir les modèles thermodynamiques permettant de décrire la composition des solutions en tout point du procédé et d'anticiper les écarts. L'étude de spéciation entreprise au cours de ces travaux, qui accompagne le développement de tels modèles est importante car elle permet de mieux comprendre les phénomènes chimiques mis en jeu à l'échelle moléculaire afin de pouvoir en tirer des modèles thermodynamiques à l'échelle macroscopique qui soient robustes et prédictifs. Ces modèles sont un support à l'exploitation du procédé, à l'optimisation de ces conditions de fonctionnement mais également au développement de procédés futurs.

Lors de cette étude différentes techniques spectroscopiques ont été mises en jeu afin d'élucider la spéciation du ruthénium tant en solution aqueuse nitrique qu'en phase organique. La formule générale des complexes de ruthénium maintes fois suggérée dans la littérature $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_x(\text{NO}_2)_y(\text{OH})_z(\text{H}_2\text{O})_{5-x-y-z}]^{3-(x+y+z)+}$ a été vérifiée. Ce travail a permis d'évaluer les nombres de coordination x et z de chacun des ligands présents dans la sphère de coordination du ruthénium. L'absence de ligands nitrites a été supposée et vérifiée mais l'influence de la concentration en acide nitreux n'a pas été étudiée au cours de ce travail.

La polydispersité des espèces en phase aqueuse et en phase organique rend difficile l'interprétation des spectres enregistrés en EXAFS. Il a donc été nécessaire de développer un modèle d'ajustement des spectres afin de pouvoir estimer des nombres de coordinations moyens de chaque ligand. Pour construire un tel modèle, nous nous sommes appuyés sur des composés de référence dont la structure a été déterminée par DRX monocristal. La stratégie mise en place dans ce travail a donc été basée sur la mise en œuvre de synthèses et caractérisations par DRX, FTIR et EXAFS de 4 composés de référence en phase solide $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{X}]^{2+/3+}$ avec $\text{X} = \text{H}_2\text{O}, \text{NO}_3$ et OH . Les composés sont de structures similaires à l'exception de la nature du ligand en position axiale vis-à-vis du ligand nitrosyle. Il a ainsi été possible d'inclure dans un modèle d'ajustement des spectres EXAFS expérimentaux les chemins de diffusion correspondant aux ligands dans l'axe de révolution des complexes de ruthénium. Les ligands dans le plan équatorial sont pris en compte dans le modèle à partir d'une structure cristallographique de la littérature. Afin de valider la représentativité de ce modèle, il a été testé sur les spectres enregistrés sur les phases aqueuses à 1 et 4 M en acide nitrique. La spéciation du ruthénium dans ces solutions obtenue par EXAFS a été comparée aux diagrammes de spéciation proposés dans la littérature, et à des mesures d'acidité libre en solution réalisées par potentiométrie. Un bon accord entre les résultats de l'ajustement du spectre EXAFS et ceux obtenus par d'autres méthodes, est observé pour la détermination des coefficients x et z . Bien que l'incertitude sur la valeur absolue de ces coefficients soit élevée, les nombres de coordination ainsi déterminés rendent compte de manière satisfaisante de l'évolution de la spéciation selon les conditions chimiques. Ce modèle est donc adapté à l'analyse des phases organiques en complément de l'étude de la spéciation en phase organique menée par spectroscopie infrarouge.

Les principaux résultats obtenus en phase organique sont résumés par la suite. Le couplage entre la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie d'absorption des rayons X a permis d'obtenir l'ensemble de ces conclusions. Ce couplage est également très utile car si le modèle d'ajustement des spectres EXAFS dépend trop fortement des paramètres ajustables initiaux, les spectres FTIR permettent, quant à eux, de vérifier que les nombres de coordination moyens calculés à l'aide du modèle sont cohérents avec ce qui est observé en solution.

Extraction du ruthénium en phase organique

Nous avons pu constater qu'il n'y a pas de forte modification de la sphère de coordination du ruthénium lors de l'extraction de la phase aqueuse vers la phase organique, a priori la nature des ligands présents (NO_3 , H_2O et OH) dans la sphère de coordination du ruthénium reste inchangée lors de l'extraction.

Aucune liaison directe entre le ruthénium et le TBP n'a été observée quelles que soient les conditions initiales en phase aqueuse. L'hypothèse probable permettant d'expliquer l'extraction des complexes de nitrosylruthénium en phase organique est la formation de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau (ou les ligands hydroxydes) liées au ruthénium et le TBP.

Influence de la concentration en acide nitrique et en ions nitrates sur la spéciation du ruthénium en phase organique

La spéciation du ruthénium en phase organique dépend des conditions chimiques de la phase aqueuse initiale comme l'acidité et la concentration en ions nitrates. Il est observé que les espèces hydrolysées qui se forment à plus faible acidité en phase aqueuse sont extraites en phase organique TBP 30 %/TPH. Ces espèces ayant un ligand hydroxyde en position axiale vis-à-vis du ligand nitrosyle, forment, en phase aqueuse et en phase organique, des dimères avec un pont hydroxo entre les deux atomes de ruthénium. Néanmoins le nombre de coordination associé à ces ligands hydroxydes diminue lors de l'extraction, suggérant une affinité moindre de ces dimères pour le solvant TBP 30 %/TPH.

Le nombre moyen de ligands nitrates liés au ruthénium augmente lors de l'extraction, nous permettant de conclure à une grande affinité des espèces plus fortement nitratées pour le solvant TBP. Pour une concentration en acide nitrique initiale de 4 M, le complexe majoritaire mis en évidence est $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2$, espèce qui a été proposée par Moeyaert^{3b,4} afin de modéliser les profils d'extraction du ruthénium au sein du procédé PUREX.

Evolution de la spéciation au cours du temps

L'étude de l'évolution de la spéciation du ruthénium a permis de démontrer que les complexes $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2$ sont très stables dans le temps. S'ils sont majoritaires en phase organique initialement, la spéciation en phase organique évolue peu au cours du temps, tandis que dans le cas contraire, des réarrangements en sphère de coordination vont tendre à former ces complexes. La

formation de liaison directe entre le ruthénium et le TBP a pu être totalement exclue même aux temps longs.

L'augmentation de la concentration en ruthénium en phase organique au cours du temps a également été mise en évidence en présence de phase aqueuse. C'est une preuve que le système n'est pas à l'équilibre à l'issue des expériences d'extraction, sur l'échelle des temps longs. L'extraction d'espèces en phase organique tend à déplacer les équilibres en phase aqueuse. Des réarrangements lents de la sphère de coordination du ruthénium en phase aqueuse permettent de reformer des espèces ayant une bonne affinité avec le solvant et extraites par le TBP. En parallèle, en phase organique, des substitutions de ligands dans la sphère de coordination du ruthénium sont également observées. Une étude cinétique reste néanmoins nécessaire afin de pouvoir introduire ces équilibres au sein du modèle thermodynamique. La mise en évidence des évolutions de la sphère de coordination du ruthénium au cours du temps est alors une piste qui reste à creuser.

Si cette étude qui a permis d'éclaircir le comportement du ruthénium lors des étapes d'extraction au sein du procédé PUREX doit être poursuivie, la démarche de coupler les résultats obtenus par FTIR et par EXAFS est très pertinente. Le modèle utilisé pour l'ajustement des spectres EXAFS peut être amélioré afin d'offrir une vision plus complète et précise de la spéciation du ruthénium en fonction des conditions chimiques. Ce modèle devrait permettre à terme de déterminer la nature des dimères, de conclure sur la présence éventuelle et dans quelles conditions de ligands nitrites et d'étudier l'influence de la concentration en ruthénium sur la spéciation globale en solution.

Perspectives :

Une des premières ouvertures de ce travail est donc l'amélioration du modèle d'ajustement des spectres EXAFS. Le modèle développé au cours de ces travaux a permis de dessiner des tendances pour la variation des nombres de coordination des différents ligands mais reste une première étape afin de pouvoir qualifier de manière absolue la spéciation du ruthénium en solution nitrique et en phase organique. Il s'agit notamment d'améliorer la prise en compte, dans ce modèle d'ajustement, des ligands situés dans le plan équatorial. Il faut intégrer aux modèles les chemins de diffusion associés à ces ligands en leur attribuant des paramètres ajustables judicieusement choisis. Afin d'obtenir ces chemins de diffusion avec une plus grande finesse, la synthèse de nouveaux composés de référence peut être une piste. La synthèse de monocristaux avec des ligands nitrates dans le plan équatorial, récemment proposée dans la littérature,⁶⁸ pourrait être très enrichissante. Si la synthèse de ces composés en phase solide aboutit, leur caractérisation complète par DRX, EXAFS et FTIR pourra être menée. Les spectres EXAFS et FTIR peuvent apporter de nouvelles informations sur les signaux observés sur les spectres des phases aqueuses et organiques et dont l'analyse peut être affinée. Il est également possible également d'améliorer le modèle en lui ajoutant des chemins de diffusion résultant de structures optimisées par des calculs de chimie théorique. Cela pourrait être une solution envisageable pour obtenir des chemins de diffusion de référence pour des composés avec une ou plusieurs molécules d'eau dans le plan équatorial, dont aucune synthèse n'est rapportée dans la littérature.

L'étude sur le comportement à long terme des phases organiques peut également être enrichie. Une première nécessité est de finaliser l'ajustement des spectres EXAFS enregistrés lors d'une session d'expériences sur la ligne MARS. Les apports d'un modèle plus robuste permettraient de confirmer quantitativement en termes de nombres de coordination moyens les observations faites sur les spectres expérimentaux au chapitre 4. De plus cette étude de l'évolution de la spéciation au cours du temps peut être enrichie d'une étude cinétique sur les substitutions de ligands qui s'opèrent dans la sphère de coordination du ruthénium, à l'aide notamment d'un réacteur sous agitation continue qui permettrait de maintenir une homogénéisation constante du milieu. Cela serait particulièrement intéressant dans le cas du système diphasique.

L'influence des ions nitrites sur la spéciation du ruthénium en phase organique doit également être envisagée. Cette étude a été entreprise lors des derniers mois de cette thèse, et des acquisitions de spectres FTIR et EXAFS ont notamment été réalisées, dont l'analyse doit encore être menée afin d'obtenir des informations sur la structure des complexes nitrés de nitrosylruthénium en phase organique TBP/TPH. Cette étude doit être complétée par un dosage précis des ions nitrites en phase aqueuse et en phase organique. L'ajustement des spectres EXAFS pourra permettre au modèle d'être incrémenté des chemins de diffusion correspondant aux ligands nitrites, qui pourraient venir se substituer aux ligands nitrates ou aux molécules d'eau dans le plan équatorial.

Une des ouvertures les plus importantes pour la compréhension du procédé est l'étude de la spéciation du ruthénium dans les conditions des étapes de lavage. Lors des étages d'extraction, lorsque le ruthénium est extrait en phase organique, un phénomène de rétention est observé. L'enregistrement des spectres EXAFS dans les conditions d'extraction, puis de lavage ($C^{\text{HNO}_3_{\text{aq}}} 2 \text{ M}$) a été fait lors d'une dernière session d'expériences sur la ligne MARS en mai 2017. L'investigation de la structure des espèces qui demeurent en phase organique dans les conditions de lavage serait très enrichissante quant à l'optimisation des conditions d'opération du procédé. Les spectres des phases organiques après lavage, et des phases aqueuses de lavage ont été enregistrés pour nous permettre de déterminer la structure des espèces qui sont retenues par le solvant. Une première analyse qualitative des spectres EXAFS nous a permis d'observer l'hydrolyse des complexes extraits en phase organique au contact de la solution de lavage de plus faible acidité et donc la dés extraction préférentielle de ces complexes dimériques. Mais des études complémentaires sont encore nécessaires afin d'expliquer les coefficients de distribution du ruthénium 5 fois supérieurs à ceux mesurés pour une même concentration en acide nitrique lors d'expériences d'extraction. On constate donc que les changements brusques d'acidité en phase aqueuse au sein du procédé PUREX, ont une influence sur la spéciation du ruthénium. Ces changements de spéciation, qualitativement observés par EXAFS ont vraisemblablement un impact important sur les coefficients de distribution du ruthénium et pourraient expliquer le mécanisme de rétention en phase organique.

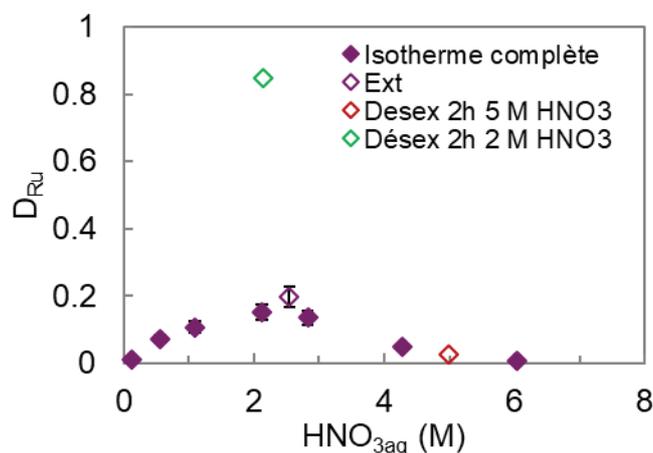


Figure 82 – Coefficient de distribution du ruthénium en fonction de l'acide nitrique, mesuré dans les conditions du procédé pour les étapes d'extraction (point évidé violet) et pour les étapes de lavage (points évidés rouge et vert).

Les mêmes problématiques d'extraction et de rétention du ruthénium sont susceptibles d'apparaître dans les nouveaux procédés d'extraction qui sont basés sur une séparation de l'uranium et du plutonium sans rédox, et donc sur des variations de l'acidité de la solution lors des étapes d'extraction et de lavage. De plus, en parallèle de ces recherches sur les procédés du futur, des études ont été entreprises au CEA afin d'identifier des complexants du ruthénium en phase aqueuse afin d'en inhiber l'extraction par le TBP. La meilleure connaissance de la spéciation du ruthénium dans les solutions d'extraction initiales et dans les solutions utilisées lors des étapes de lavage doit permettre d'orienter les recherches sur une ou plusieurs familles de molécules complexantes sans impacter d'aucune sorte l'extraction de l'uranium et du plutonium par le TBP.

Annexes

Annexe 1 : Cinétiques d'échanges des ligands dans la sphère de coordination du ruthénium (données bibliographiques)

Le Tableau 28 rapporte les constantes de vitesse (en h^{-1}) et les temps de demi-vie des espèces initiales (en h) en fonction de la concentration en acide nitrique. Les vitesses des réactions d'hydratation apparaissent comme indépendantes de la concentration en acide nitrique tandis que les réactions de nitration sont favorisées par une augmentation de la concentration en HNO_3 . La conversion du complexe mononitraté A_1 en complexe trans-dinitaté C est plus rapide que celle de A_1 en B (complexe cis-dinitaté) à cause d'un effet favorable trans. Ce même effet trans permet d'expliquer que la conversion de B en D_3 (complexe trinitaté) soit rapide. Pour expliquer néanmoins les cinétiques également rapides de conversion de C en D_3 et de D_3 en C, il faut considérer alors un effet cis-nitrato. La plus grande vitesse de réaction sera pour la conversion de D_4 (complexe tétranitraté) en D_3 par conjugaison des effets trans et cis (D'après le Tableau 28, le temps de demi-vie de D_4 est de moins de 5 minutes à 8,1 mol/L en HNO_3 contre 16 heures pour B).

Tableau 28 - Constantes de vitesse (en h^{-1}) et temps de demi-vie des espèces initiales (en h) en fonction de l'acidité pour des solutions d'acide nitrique concentré

d'après les travaux de Scargill¹³ ($[\text{Ru}] = 10^{-3} \text{ mol/L}$, température 25°C , solutions âgées de 2 semaines)

$C^{\text{HNO}_3}_{\text{aq}} \text{ (M)}$	6,1		8,1	
	k	$t_{1/2}$	k	$t_{1/2}$
$A_1 \rightarrow B$	0,099 h^{-1}	7,0 h	0,18 h^{-1}	3,85 h
$B \rightarrow A_1$	0,042 h^{-1}	16,50 h	0,043 h^{-1}	16,05 h
$A_1 \rightarrow C$	0,49 h^{-1}	1,43 h	0,81 h^{-1}	0,86 h
$C \rightarrow A_1$	0,26 h^{-1}	2,69 h	0,27 h^{-1}	2,57 h
$B \rightarrow D_3$	1,07 h^{-1}	0,65 h	1,95 h^{-1}	0,36 h
$D_3 \rightarrow B$	0,67 h^{-1}	1,04 h	0,70 h^{-1}	0,99 h
$C \rightarrow D_3$	4,44 h^{-1}	0,16 h	8,64 h^{-1}	0,08 h
$D_3 \rightarrow C$	2,19 h^{-1}	0,32 h	2,24 h^{-1}	0,31 h
$D_3 \rightarrow D_4$	1,02 h^{-1}	0,68 h	4,08 h^{-1}	0,17 h
$D_4 \rightarrow D_3$	6,12 h^{-1}	0,11 h	16,2 h^{-1}	0,04 h

Rudstam¹⁶ a également calculé les cinétiques de conversion des différents complexes en se basant sur la méthode des extractions répétées (Tableau 29). Rudstam ne différenciant pas les isomères de position du complexe dinitaté, les valeurs de constantes cinétiques proposées peuvent donc être considérées comme des moyennes de constantes de nitration $A_1 \rightarrow B$ et $A_1 \rightarrow C$ (ou les

réactions inverses pour les constantes d'hydratation). Cette étude ne permet donc pas de mettre en évidence, de la même manière que Scargill¹³, les effets trans- et cis-nitrato.

Les gammes d'acidité des deux séries étant différentes, la comparaison est délicate. Notons cependant que les deux auteurs trouvent des temps de demi-vie pour les complexes dinitratés (B et C chez Scargill¹³, et B* chez Rudstam¹⁶) du même ordre de grandeur (moins d'une heure) lors de leur conversion en complexe trinitratés (D₃).

La vitesse de nitration est d'autant plus grande que la concentration en acide nitrique est élevée, tandis que les vitesses d'hydratation sont indépendantes de la concentration en HNO₃.

Tableau 29 – Effet de l'acidité sur les constantes cinétiques k (en h⁻¹) et sur les temps de demi-vie t_{1/2} (en h)

d'après les travaux de Rudstam¹⁶ ([Ru] < 10⁻⁷ mol/L, température 20°C)

C ^{HNO₃} _{aq} (M)	0,95		1,92		3,8		7,11	
	k	t _{1/2}						
A ₀ * → A ₁ *	0,15 h ⁻¹	4,62 h	0,84 h ⁻¹	0,83 h	-	-	-	-
A ₁ * → A ₀ *	0,25 h ⁻¹	2,82 h	0,28 h ⁻¹	2,51 h	-	-	-	-
A ₁ * → B*	0,28 h ⁻¹	2,46 h	-	-	-	-	-	-
B* → A ₁ *	0,5 h ⁻¹	1,38 h	-	-	-	-	-	-
B* → D ₃ *	0,14 h ⁻¹	4,81 h	0,35 h ⁻¹	1,99 h	0,78 h ⁻¹	0,89 h	3,18 h ⁻¹	0,22 h
D ₃ * → B*	1,5 h ⁻¹	0,46 h	1,14 h ⁻¹	0,61 h	1,08 h ⁻¹	0,64 h	1,2 h ⁻¹	0,58 h

De manière générale, les cinétiques d'échanges sont parfois très lentes et les temps de vie des différentes espèces sont élevés. Dans le cas des études d'extraction liquide-liquide, il est possible que les solutions aqueuses soient hors équilibre, ce qui peut provoquer des disparités dans les coefficients de distribution rapportés dans la littérature.

Brown¹¹ a étudié plusieurs de ces composés à l'état solide, dont notamment [RuNO(NO₂)₂OH(H₂O)₂] et [RuNONO₂(NO₃)₂(H₂O)₂]. Les espèces nitrées rapportées dans la littérature sont majoritairement les complexes mono- et dinitrées, les complexes trinitrés étant eux très peu stables et rapidement convertis en dinitrés^{3a, 18}. La littérature relate également l'existence d'espèces tétranitrées^{11-12, 19}. Une fois formés, les complexes nitrés ont une plus grande stabilité que leurs homologues nitrés. Selon Brown¹¹, ils sont également moins bien extraits par le TBP et ne sont pas oxydés en RuO₄ par Ce(IV).

Dans l'acide nitrique, [RuNO(NO₂)₄OH]²⁻ cède facilement deux ligands nitrites¹¹, selon la réaction ci-dessous; le complexe dinitré évolue au cours du temps au profit du complexe mononitré ou non-nitré. Cette réaction a été étudiée dans HNO₃ 3 M, les résultats figurent dans le Tableau 30.





Tableau 30 – Décomposition du complexe $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2$ dans l'acide nitrique 3 mol/L contenant 0,08 mol/L de sulfate cérique (température : 20°C, $c_{\text{Ru}} = 1,13 \cdot 10^{-3}$ mol/L).¹¹

Répartitions des complexes nitrés de RuNO^{3+} (en %)

Temps de vieillissement (heures)	dinitré	mononitré	non-nitré
5	87,5	12,5	0,0
18	60,0	32,4	7,6
48	22,0	69,0	9,0
192	9,5	78,5	12,0
336	12,0	67,6	20,4

Mousset^{3a} indique que les constantes de vitesse k_1 et k_2 valent respectivement $0,7 \text{ j}^{-1}$ et $0,034 \text{ j}^{-1}$. Cependant l'auteur ne précise pas s'il s'agit de complexes nitrés purs ou s'ils contiennent également des ligands NO_3^- .

Boswell²⁰ a étudié les proportions relatives de ces différents complexes en fonction de la concentration en acide nitrique. Quand la concentration en ions nitrates augmente, les complexes purement nitrés disparaissent logiquement au profit des complexes mixtes mononitrés-polynitrés (Figure 9). À 0,25 mol/L en HNO_3 , les complexes cis-dinitrés prédominent, tandis qu'à 3 mol/L les espèces majoritaires sont les complexes mixtes.

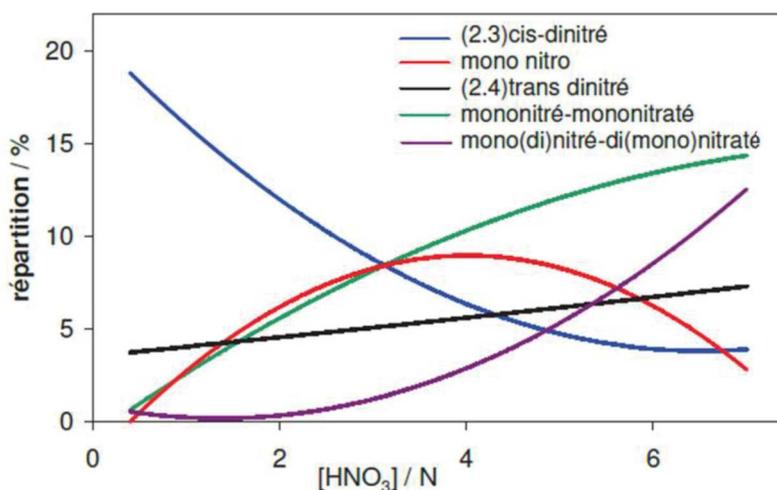


Figure 83 : Répartition des complexes de RuNO^{3+} à l'équilibre en fonction de la concentration en acide nitrique (solution âgée de 1 an, $c_{\text{Ru}} < 10^{-2}$ mol/L) d'après les travaux de Boswell.²⁰

Boswell a également étudié les cinétiques de conversion des complexes nitrés pour des concentrations d'acide nitrique de 0,45 M et 10 M (Tableau 31 et Tableau 32). Les temps de mise à

l'équilibre pour de telles solutions sont nettement supérieurs à ceux des mélanges de complexes nitrates : Joon rapporte des durées de plusieurs mois¹⁷ contre 2 à 3 semaines pour les complexes purement nitrates¹³.

Tableau 31 – Cinétiques de conversion des complexes nitrés et mixtes nitrés-nitrates dans l'acide nitrique 0,45 mol/L à 0°C.²⁰

Complexe initial	Produit	Constante de vitesse	Temps de demi-réaction
mononitro	espèce pentahydratée	0,058 j ⁻¹	12,0 j
1,2-cis-dinitro	mononitro	0,033 j ⁻¹	21,0 j
1,3-trans-dinitro	mononitro	0,347 j ⁻¹	2,0 j
1-nitro-2-nitrato	mononitro	0,165 j ⁻¹	4,2 j
1-nitro-3-nitrato	mononitro	0,069 h ⁻¹	10,0 h
1,2-dinitro-3-nitrato	1,2-cis-dinitro	0,028 h ⁻¹	24,8 h
1,3-dinitro-2-nitrato	1,3-trans-dinitro	0,346 h ⁻¹	2,0 h
1-nitro-2,3-dinitrato	1-nitro-2-nitrato 1-nitro-3-nitrato	0,239 h ⁻¹	2,9 h
1-nitro-2,4-dinitrato	1-nitro-2-nitrato	0,462 h ⁻¹	1,5 h

Tableau 32 – Cinétiques de conversion des complexes nitrés et mixtes nitrés-nitrates dans l'acide nitrique 10 mol/L à 0°C.²⁰

Complexe initial	Produit	Constante de vitesse	Temps de demi-réaction
mononitro	1-nitro-2-nitrato 1-nitro-3-nitrato	0,465 j ⁻¹	1,5 j
1,2-cis-dinitro	1,2-dinitro-3-nitrato	0,182 j ⁻¹	3,8 j
1,3-trans-dinitro	1,3-dinitro-2-nitrato	0,217 h ⁻¹	3,2 h
1-nitro-2-nitrato	1-nitro-2,3-dinitrato 1-nitro-2,4-dinitrato	0,154 j ⁻¹	4,5 j
1-nitro-3-nitrato	1-nitro-2,3-dinitrato	0,495 j ⁻¹	1,4 j

On remarque des temps de demi-vie des espèces initiales de l'ordre de la journée, alors qu'ils étaient généralement inférieurs à une heure dans le cas des complexes purement nitrates (Tableau 28 et Tableau 29). On pourrait considérer que les espèces nitrées et mixtes nitrées-nitrates sont plus stables que les espèces ne contenant que des ligands nitrates, mais il faut noter que Boswell²⁰ a réalisé ces études à 0°C pour ralentir les échanges et permettre l'analyse par chromatographie inverse. L'influence de la concentration en acide nitrique sur les vitesses de réaction n'a pas été analysée par Boswell.

Annexe 2 : Coefficients de distribution du ruthénium (données bibliographiques)

Tableau 33 – Coefficients de distribution globaux du ruthénium (tous complexes confondus) rapportés dans la littérature.

$C_{\text{Ru,initial}}^{\text{Ru}}$ (M)	$C_{\text{aq,initial}}^{\text{HNO}_3}$ (M)	C^{TBP} (M)	Diluant	D_{Ru}	$C_{\text{aq,initial}}^{\text{U(VI)}}$ (M)	Référence
3.10 ⁻³	3,00	1,1	Kérosène	0,12		Brown ³²
10 ⁻⁴				0,127		
1.10 ⁻⁵				0,126		
1.10 ⁻⁶				0,12		
1,5.10 ⁻⁸	0,50	0,546	Kérosène	0,2		Hallaba ³⁴
		0,728		0,3		
		1,09		0,55		
		2,18		0,8		
1,65.10 ⁻³	0,50	0,546	Kérosène	0,02		Siczek ¹⁸
		0,728		0,03		
		1,09		0,06		
		2,18		0,24		
0,0025	3,00	1,1	n-dodécane	0,13		Pruett ²³
	5,00			0,01		
Traces	1,00	1,0	Kérosène	0,26	0,2 M	Shen ⁶⁹
	4,00			0,012		
9,89.10 ⁻³	0,50	1,1	n-dodecane	0,616	0,385 M	Kulkarni ²²
	6,00			0,001		
	3,50			0,005		
0,010	2,00	1,1	Heavy Normal Parafine	0,249		Natarajan ²⁶
	2,50			0,188		
	3,00			0,142		
	3,50			0,108		
	4,00			0,081		
	4,50			0,062		
	5,00			0,047		

$C_{aq,initial}^{Ru}$ (M)	$C_{aq,initial}^{HNO_3}$ (M)	C^{TBP} (M)	Diluant	D_{Ru}	$C_{aq,initial}^{U(VI)}$ (M)	Référence
	5,50			0,035		
	6,00			0,027		
	1			0,21		
	1,3			0,19		
	2,4			0,066		
	3,1			0,026		
	4,2			0,008		
$4,95 \cdot 10^{-3}$	5,2	1,1	TPH	0,0027		Miguirditchian ²⁴
	6,3			0,001		
	7,3			0,0004		
	0,032			0,076		
	0,11			0,092		
	0,43			0,098		
	0,8			0,073		

Annexe 3 : Bandes de vibration des complexes de nitrosylruthénium rapportées dans la littérature

Tableau 34 – Positions de plusieurs modes de vibration infrarouge pour des complexes de ruthénium nitrosyle cités dans la littérature.

Complexe	$\nu_{\text{N-O}}$	$\nu_{\text{Ru-NO}}$ & $\delta_{\text{Ru-N-O}}$	Ligand NO_3	Ligand NO_2	Ligand H_2O	Ligand OH	Références
$\text{RuNO}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1838						
$[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2]$	1873						
$\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1905						
RuNOCl_3	1916						Brown ¹¹
$\text{K}_2[\text{RuNOCl}_5]$	1919						
supposément $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_2\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	1931						
solide dont le ratio $\text{RuNO}/\text{NO}_3 = 1:3$	1934						
$\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1897			1444 1334	ν 3606- 3545 δ 1620	ν 3499 δ 995	
$\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$	1905			1441 1340		ν 3518 δ 923	Scargill ⁴¹
$[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}]\text{Cl}_2$						ν 3455 δ 971	
$\text{RuNO}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$					ν 3200 δ 1633		
Complexe trinitraté en phase TBP	1945		1508 1265 968 783 765 1518		3140 1670-1620		Scargill ¹³
Complexe tétranitraté en phase TBP	1945		1265 965 783 763		3134 1673		
Complexe trinitraté en phase TBP	1935		1530 956				Fletcher ²⁷

Complexe	$\nu_{\text{N-O}}$	$\nu_{\text{Ru-NO}}$ & $\delta_{\text{Ru-N-O}}$	Ligand NO_3	Ligand NO_2	Ligand H_2O	Ligand OH	Références
$\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3\text{TBP}_2$	1930		1525 1263 952				
Complexe RuNO formé dans TBP- HNO_2	1949		1541 1271 785	1033			Fletcher ⁷⁰
Complexe RuNO dans HNO_3 4M après un an de vieillissement à la lumière, t° ambiante	1920		1295	1000	1620		Boswell ²⁰
$[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_5].\text{Br}_3$	1913						
<i>trans</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}].\text{Cl}_2$	1880						
<i>cis</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}].\text{Cl}_2$	1899						
<i>trans</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{Br}].\text{Br}_2$	1870						
<i>cis</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{Br}].\text{Br}_2$	1902	v 599					Pell ⁵³
<i>trans</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}].\text{Br}_2$	1845						
<i>cis</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}].\text{Br}_2$	1861						
<i>trans</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{O}].(\text{ClO}_4)_3$	1925						
<i>cis</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{O}].(\text{ClO}_4)_3$	1928						
$\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})$	1873					v 3322 δ 971	
$\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2(\text{OH})$	1867					v 3470 δ 958	Mousset ^{3a}
$\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2(\text{pyridine})_2(\text{OH})$	1850					v 3525 δ 945	
$\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2(\text{TBPO})_2(\text{OH})$	1830						
<i>trans</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{PO}_4].2\text{H}_2\text{O}$	1848	v 663-501 δ 415				v 3525 δ 945	
<i>trans</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{HPO}_4].\text{NO}_3.\text{H}_2\text{O}$	1879	v 640-520 δ 400	1360-1350 715				Il'in ⁴⁷
<i>trans</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{PO}_4)].2\text{NO}_3$	1897	v 695-504 δ 400	1350 727				
<i>trans</i> - $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4(\text{P}(\text{OEt})_3)].(\text{PF}_6)_3$	1915						Metzker ⁷¹

Complexe	$\nu_{\text{N-O}}$	$\nu_{\text{Ru-NO}}$ & $\delta_{\text{Ru-N-O}}$	Ligand NO_3	Ligand NO_2	Ligand H_2O	Ligand OH	Références
<i>trans</i> - [RuNO(NH ₃) ₄ (P(OH)(OEt) ₂)]·(PF ₆) ₃	1885						
<i>trans</i> - [RuNO(NH ₃) ₄ (pyridine)]·(BF ₄) ₃	1931	ν 619 δ 532					
<i>trans</i> - [RuNO(NH ₃) ₄ (imidazole)]·(BF ₄) ₃	1923	ν 620 δ 522					Borges ⁵⁵
[RuNO(NH ₃) ₅]·(PF ₆) ₃	1913						
K ₂ [RuNOCl ₅]	1915 1904	ν 606 δ 588					
K ₂ [RuNOBr ₅]	1888 1880	ν 606 δ 573					Miki ⁷²

Annexe 4 : Caractérisation des 4 composés de référence (méthode de synthèse et données cristallographiques)

Cette étude des complexes de ruthénium en phase solide,⁵⁴ et l'ensemble des expérimentations ont été réalisés par Tracie Ducres lors de son stage de fin d'étude sous la supervision de Christelle Tamain, au sein du laboratoire d'accueil à Marcoule.

Les monocristaux ont été analysés sur des portes échantillons de type MicroMount (brevet déposé par MiTeGen) insérés dans la base d'un goniomètre. Les données sont collectées sur un diffractomètre Nonius FR590 quatre cercles équipé d'un détecteur Brucker Apex II et d'un cryostat Oxford Cryosystem permettant de collecter les intensités de diffraction à basse température (150 K) et limiter ainsi l'agitation thermique atomique. L'instrument est équipé d'un tube RX en molybdène ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) qui est contrôlé par le logiciel APEX2.⁷³ Les intensités sont extraites à l'aide du programme SAINT-Plus.⁷⁴ Les paramètres de la maille cristalline sont affinés à partir de l'ensemble des données et une correction empirique de l'absorption est réalisée avec le logiciel SADABS.⁷⁵ La détermination de la structure et l'affinement sont effectués grâce au logiciel SHELX-97.⁷⁶ Les atomes de ruthénium (atome lourd) sont localisés par méthode directe, tandis que les atomes plus légers (O, N, Na, Cl) sont positionnés par analyses successives des cartes de densité électronique. Tous les atomes, hors hydrogène, ont été localisés de manière anisotrope. Les atomes d'hydrogène ont été positionnés (dans la mesure du possible) par analyse des cartes de densité électronique en imposant des contraintes sur les distances M-H.

Les méthodes de synthèse des monocristaux analysés par DRX sont détaillées ci-après selon différents modes opératoires adaptés de la littérature. L'ensemble des données cristallographiques et les détails des ajustements réalisés sont rapportés dans le Tableau 35.

Les structures des composés **3** et **4** ont été ajoutées à la *Cambridge Structural Database* (CSD). L'ensemble de données ainsi que des informations supplémentaires peuvent donc être retrouvées dans cette base de données sous les références CCDC 1530585, 1530586, 1530599 et 1530587 pour les composés **1**, **2**, **3** et **4** respectivement.

Synthèse de $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}]\text{Cl}_2$ (1) : synthèse de l'in⁵²

0,4 g de $[\text{RuNO}(\text{Cl})_5]\text{K}_2$ sont dissous dans 15 mL d'eau. La solution est chauffée à 80 °C puis du $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ est ajouté en deux fois avec un rapport 1 : 10,4. Après 90 minutes de chauffage dans un récipient fermé de manière non hermétique, la solution est mise à évaporer à température ambiante. Une fois le solide cristallisé, le complexe formé est filtré et lavé avec de l'éthanol puis de l'acétone. Finalement les cristaux sont séchés à l'air.

Synthèse de $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{O}](\text{NO}_3)_3$ (2) : d'après Kabin⁵⁶

0,09 g de $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}]\text{Cl}_2$ sont dissous dans 3 mL d'eau. 3 mL d'acide nitrique à 6 M sont ajoutés

à la solution. La solution est laissée évaporer à l'air libre. Après 3 jours, le solide (mélange de poudre et de cristaux) obtenu est filtré et lavé avec de l'éthanol puis avec de l'anhydride acétique. Le solide est finalement séché à l'air.

Synthèse de $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{O}]\text{NaCl}_4$ (3) : d'après Gomes⁷⁷

0,020 g de $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}]\text{Cl}_2$ sont dissous dans un mélange de 0,2 mL d'acide chlorhydrique à 37 % et de 3 mL d'eau préalablement dégazé avec de l'azote. 0,2 g de NaNO_2 sont ajoutés puis le milieu est chauffé à 60°C durant 20 min. Le chauffage est arrêté et la solution mise à évaporer. Le solide obtenu sous forme de poudre est filtré et lavé avec de l'éthanol. Les eaux mères sont laissées à évaporer pour récupérer des cristaux analysables en DRX monocristal. L'ensemble des solides récupérés sont séchés à l'air.

Synthèse de $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{NO}_3]\text{Cl}_2$ (4) : d'après Kabin^{50a}

0,15 g de $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}]\text{Cl}_2$ sont dissous dans 5 mL d'eau et la solution est chauffée à 90 °C. Une solution chaude d'acide nitrique concentré (87 %) est ajoutée. La solution est maintenue à 90°C pendant 5 minutes dans un récipient fermé de manière non hermétique. Elle est ensuite refroidie à température ambiante et laissée évaporer à l'air libre. Après 3 jours, les cristaux obtenus sont filtrés, lavés avec de l'éthanol puis avec de l'anhydride acétique. Ils sont finalement séchés à l'air.



Figure 84 – Photographies de certains des composés synthétisés par Tamain⁵⁴

Tableau 35 – Données cristallographiques des composés de référence

$[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{O}]\text{HCl}_2$	$[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{O}](\text{NO}_3)_3$	$[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{O}]\text{H}_2\text{O}.\text{Cl}_3$	$[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}]\text{Cl}_2$
1	2	3	4

Température		150 K	150 K	150 K	150 K
Forme		aiguilles	prismes	hexagones plats	prismes
Couleur		jaune	jaune	jaune	jaune
Taille	μ	20 x 80 x 100	100 x 200 x 50	70 x 70 x 20	100 x 80 x 50
	m				
Formule		Ru ₁ N ₅ O ₂ H ₁₃ Cl ₂	Ru ₁ N ₈ O ₁₁ H ₁₄	Ru ₁ N ₅ O ₃ H ₁₆ Cl ₃	Ru ₁ N ₆ O ₄ H ₁₂ Cl ₂
Paramètres de maille	a	11,3875 (8) Å	18,2545 (5) Å	6,5703 (5) Å	6,5556 (12) Å
	b	7,3095 (5) Å	18,2545 (5) Å	14,9654 (12) Å	22,441 (4) Å
	c	11,0607 (7) Å	15,1061 (4) Å	11,4295 (9) Å	7,0207 (13) Å
	α	90°	90°	90°	90°
	β	109,136 (2)°	90°	100,085 (3)°	92,915 (4)°
	γ	90°	90°	90°	90°
Réseau		monoclinique	tétragonal	monoclinique	monoclinique
Groupe d'espace		C ₂	I4 ₁ /a	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n
Z		4	16	4	4
Volume de maille	(Å ³)	869,79 (10)	5033,8 (3)	1106,47 (10)	1031,5 (3)
		0,928	1,040		
R factor [I > 2 σ (I)]	R ₁	0,0194	0,0228	0,0271	0,0353
	R ₂ ^{ω}	0,0422	0,0410	0,0433	0,0715
R factor (all data)	R ₁	0,0219	0,0352	0,0413	0,0498
	R ₂ ^{ω}	0,0435	0,0456	0,0452	0,0760

Annexe 5 : Étude de l'hydrolyse du ruthénium en phase aqueuse nitrique

Objectif :

Pour évaluer la présence potentielle de ligands OH dans la sphère de coordination des complexes de ruthénium, on va chercher à mesurer les protons relâchés lors de l'hydrolyse des complexes de ruthénium. La concentration finale en solution est alors mesurée par dosage potentiométrique avec de la soude. On suppose que la réaction d'hydrolyse des complexes de ruthénium est la suivante (d'après les équilibres (1) et (2) présentés au chapitre 1, paragraphe 2.3) :



Ainsi la différence entre la concentration en acide nitrique initiale et la concentration totale en protons mesurée lors du dosage, nous permet de mesurer le nombre de ligand Oh dans la sphère de coordination du ruthénium. En divisant ce nombre de ligands OH par la concentration en ruthénium, on obtient finalement le pourcentage de complexes hydrolysés en solution.

Mode opératoire :

Les solutions aqueuses de ruthénium sont préparées en dissolvant le solide commercial $RuNO(NO_3)_3$ (Alfa Aesar, teneur en Ru > 33,1 %) dans de l'acide nitrique de concentration choisie : 1, 2, 3 ou 4 M. Ces solutions sont bien agitées pour s'assurer de la dissolution complète du solide, puis sont chauffées à 80°C pendant une heure sous agitation modérée. Cette étape de chauffe permet de s'assurer que les solutions sont à l'équilibre thermodynamique. Les solutions préparées ont des concentrations de ruthénium croissantes, de 5 à 120 g/L théoriquement.

Le dosage d'acidité totale $[H^+]_{aq}$ est réalisé après la mise à l'équilibre. La concentration en protons est mesurée par dosage potentiométrique avec une solution de soude NaOH à 0,1 M, avec 3 mesures par échantillon. Pour les solutions de ruthénium, le dosage est réalisé après mélange d'un volume expérimental de 50 ou 100 μ L dans de l'oxalate d'ammonium saturé. L'ajout d'ions oxalates (méthode de dosage CETAMA) permet de complexer les cations métalliques dont le ruthénium²³ et donc de s'affranchir de leurs effets sur la mesure du point équivalent en solution.

La concentration en ruthénium en solution est mesurée par ICP-AES, les solutions expérimentales sont diluées d'un facteur 1000 à 10000 en fonction de leur concentration initiale supposé, dans de l'acide nitrique 0,3 M. Cette forte dilution permet de s'affranchir des effets de milieu, et d'obtenir des échantillons dont les concentrations sont dans la gamme d'étalonnage de l'appareil : 0,5 à 20 mg/L.

Résultats :

On remarque que l'hydrolyse est négligeable à 4 M en acide nitrique, tandis que 1 M, 2 M et 3M en acide nitrique, une partie des complexes sera hydrolysée, et aura donc un ligand hydroxyde en position axiale.

On considère que le complexe moyen de ruthénium présent en solution peut s'écrire sous la forme : $[RuNO(NO_3)_x(OH)_z(H_2O)_{5-x-z}]^{3-(x+z)+}$ avec x et z les nombres de coordinations moyens correspondants aux ligands nitrates et hydroxydes respectivement. Alors pour calculer z à partir des courbes d'hydrolyse présentées sur la Figure 85, il s'agit de diviser la différence entre $[H^+]_{avec\ Ru}$ et $[H^+]_{sans\ Ru}$ par la concentration en ruthénium pour le point considéré.

On observe que selon le domaine de concentrations, le nombre moyen de ligands OH ainsi calculé est différent. C'est notamment le cas à 1 M et à 2 M en acide nitrique où on remarque un changement du nombre z moyen pour une concentration en ruthénium supérieure à 1,03 M et 0,33 M respectivement.

Ainsi à 4 M il n'y a aucun ligand OH dans la sphère de coordination du ruthénium. Tandis que pour la solution à 1 M en HNO_3 dont le spectre EXAFS est présenté sur la Figure 44 au chapitre 2, le nombre moyen de ligands hydroxydes dans la sphère de coordination du ruthénium sera proche de 0,5.

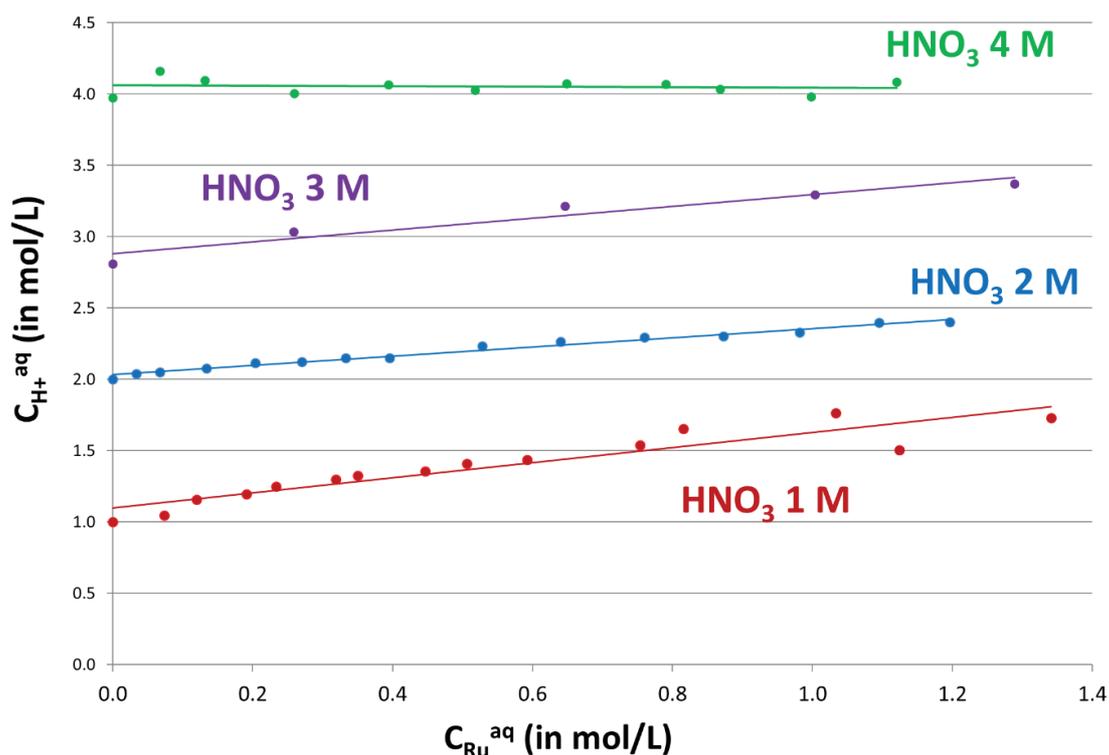


Figure 85 – Mise en évidence de l'hydrolyse des complexes de nitrosylruthénium par mesure de la concentration totale en protons dans les solutions aqueuses à différentes concentrations en HNO_3 .

Tableau 36 – Résultats des mesures de l'acidité totale en solution par potentiométrie et détermination du nombre moyen de ligand OH par complexe de ruthénium.

Les conditions d'enregistrement des spectres EXAFS discutés dans le chapitre 2, paragraphe 4.3 sont surlignées en vert.

Expériences	C^{Ru}_{aq}	Acidité	Δ acidité	Δ acidité/ C^{Ru}_{aq}	Valeur z
HNO ₃ 1 M	0,07	1,05	0,048	0,650	0,8 à 1
	0,12	1,16	0,157	1,312	
	0,19	1,19	0,195	1,019	
	0,23	1,25	0,250	1,069	
	0,32	1,30	0,297	0,932	
	0,35	1,33	0,325	0,927	
	0,45	1,36	0,356	0,797	
	0,51	1,41	0,410	0,810	
	0,59	1,44	0,435	0,734	
	0,75	1,54	0,538	0,713	
	0,82	1,66	0,655	0,803	
	1,03	1,76	0,765	0,740	
	1,09	1,50	0,505	0,462	0,5
	1,17	1,95	0,950	0,813	
	1,34	1,73	0,730	0,544	
1,47	1,71	0,713	0,485		
1,76	1,81	0,812	0,460		
HNO ₃ 2 M	0,03	2,04	0,038	1,144	0,5
	0,07	2,05	0,050	0,752	
	0,13	2,08	0,075	0,563	
	0,20	2,11	0,114	0,559	
	0,26	2,12	0,125	0,482	
	0,33	2,15	0,148	0,445	
	0,39	2,15	0,151	0,390	0,3 à 0,4
	0,53	2,23	0,232	0,440	
	0,64	2,27	0,265	0,414	
	0,78	2,29	0,294	0,379	
0,87	2,30	0,301	0,345		
0,98	2,33	0,330	0,336		
1,10	2,40	0,397	0,362		
1,20	2,40	0,403	0,337		
HNO ₃ 3 M	0,26	3,04	0,04	0,142	0,3
	0,65	3,21	0,21	0,332	

Expériences	C^{Ru}_{aq}	Acidité	Δ acidité	Δ acidité/ C^{Ru}_{aq}	Valeur z
	1,00	3,29	0,29	0,294	
	1,29	3,37	0,37	0,288	
	0,07	4,16	0,16		
	0,13	4,10	0,10		
	0,26	4,01	0,01		
	0,39	4,06	0,06		
	0,52	4,03	0,03		
	0,65	4,07	0,07		
HNO ₃ 4 M	0,79	4,07	0,07		0
	0,87	4,04	0,04		
	1,00	3,98	-0,02		
	1,12	4,08	0,08		
	1,20	3,94	-0,06		
	1,46	3,98	-0,02		
	1,74	3,97	-0,03		

Annexe 6 : Préparation des solutions et conditions d'enregistrement des spectres FTIR et EXAFS

Préparation des échantillons en phase organique

Les phases organiques sont préparées par extraction du ruthénium par un solvant contenant 30%vol de TBP dans un diluant, le TPH. L'extraction est réalisée à partir de solutions de ruthénium dans l'acide nitrique. Les solutions aqueuses sont préparées par dissolution du solide commercial $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ (teneur minimal en Ru 33,1%, fournit par Alfa Aesar). Comme évoqué dans le chapitre 1, les équilibres entre les différentes espèces du Ru sont nombreux et les cinétiques souvent lentes, la mise à l'équilibre des solutions peut prendre quelques jours à plusieurs mois.^{13, 16, 20, 32} Afin de s'assurer que les solutions aqueuses soient à l'équilibre, celles-ci sont chauffées à 80°C pendant une heure et laissées refroidir.⁷⁸ L'acidité finale est dosée par potentiométrie avec de la soude à 0,1 M (voir Annexe 5).

Le solvant TBP/TPH est préparé par mélange de l'extractant et du diluant pur en proportions volumiques respectives 30/70. Le solvant est lavé afin d'éliminer les impuretés acides liées à l'hydrolyse. Chaque lavage est réalisé par agitation d'un volume équivalent de solvant et de solution de lavage pendant 10 minutes suivis de 5 minutes de centrifugation. Les solutions de lavage sont dans l'ordre : NaOH à 0,1 M, Na_2CO_3 à 0,3 M puis eau distillée. Le solvant est ensuite pré-équilibré avec une solution d'acide nitrique de même concentration que la solution aqueuse de ruthénium utilisée pour l'extraction.

Lors de l'extraction, le solvant pré-équilibré est mis en contact avec la solution aqueuse de ruthénium pour un ratio de volume O/A (volume de phase organique/volume de phase aqueuse) de 1. Le temps de contact est d'une heure, à une température de 25°C. Les deux phases sont ensuite centrifugées et séparées. La concentration en ruthénium est mesurée en phase aqueuse et en phase organique par ICP-AES. La gamme de travail de l'ICP-AES pour les échantillons de ruthénium est comprise entre 0,5 et 20 mg/L. Ainsi toutes les solutions aqueuses doivent être diluées dans le milieu utilisé pour l'analyse – HNO_3 0,3 M – en amont de la mesure. Des facteurs de dilution compris entre 1000 et 10000 sont appliqués. Le minimum est une dilution d'un facteur 1000 afin de s'affranchir des effets de milieu.

Les phases organiques sont également analysées par ICP-AES. L'analyse est réalisée en phase aqueuse, le ruthénium étant réextrait du solvant lors de l'étape de dilution en mettant en contact un faible volume de phase organique avec 1000 fois son volume équivalent de solution HNO_3 à 0,3 M. Avec un tel rapport O/A, nous avons montré que l'ensemble du ruthénium est réextrait vers la phase aqueuse. La concentration en ruthénium est ainsi mesurée en phase aqueuse avant et après extraction ainsi que dans la phase organique. Les bilans de matière sont effectués afin de vérifier les résultats des dosages du ruthénium en phase organique et montrent des écarts classiques inférieurs à 10%.

Conditions d'enregistrement des spectres FTIR

Les spectres FTIR ont été enregistrés sur un spectromètre FT-IR Bruker Equinox 55 équipé d'une cellule de réflexion totale atténuée (dispositif ATR : Attenuated Total Reflectance) et du logiciel OPUS 6.5 pour l'acquisition et le traitement des spectres. L'ensemble des spectres ont été enregistrés entre 650 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} et 32 scans par échantillon. Les échantillons de phases organiques ont été préparés par des expériences d'extraction liquide-liquide dont le mode opératoire est détaillé au paragraphe précédent.

Préparation des échantillons EXAFS

Les échantillons analysés en EXAFS sont préparés comme décrit dans le premier paragraphe. Les phases aqueuses et les phases organiques sont échantillonnées après extraction à hauteur d'environ 500 μL . Les échantillons sont introduits à l'aide d'une seringue dans les cellules EXAFS en prenant soin d'éviter la présence de toute bulle d'air.

Les cellules EXAFS ont un volume de 200 μL . Elles se composent d'une partie centrale en Teflon avec 3 alvéoles surmontées chacune d'un orifice pour l'injection de l'échantillon et refermé par une vis, de deux fenêtres en Kapton et deux parois externes en inox avec chacun 3 ouvertures permettant au faisceau de traverser l'échantillon. L'étanchéité est assurée par des joints toriques en Viton et par le serrage des vis entourant les alvéoles. L'ensemble peut être monté et démonté à l'aide de vis qui permettent l'assemblage de la cellule. Seules les fenêtres en Kapton sont des consommables dans notre cas, et les cellules sont démontées, nettoyées avec de l'eau et de l'éthanol puis remontées après chaque session d'enregistrement.

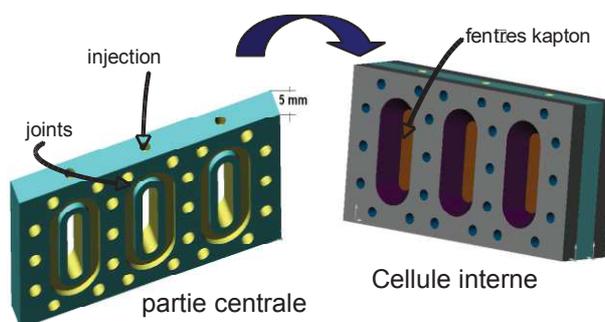


Figure 86 – Représentation schématique d'une cellule EXAFS

Les cellules sont ensuite montées sur un cadre en Teflon, qui peut comprendre 4 cellules. Chaque cellule pouvant contenir 3 échantillons, l'ensemble permet l'analyse de 12 échantillons sans devoir changer de support. Le cadre se compose d'une cale centrale en Teflon (visible en blanc sur la Figure 87), ainsi que deux cadres extérieurs en Teflon (ou en inox), assemblés par des vis avec des joints plats en HFPV (fluorure d'hexafluoropropylènevinylidène) entre chaque partie. Des feuilles de Kapton peuvent être introduites entre les cadres extérieurs et la partie centrale contenant la cale et les cellules afin de constituer une seconde barrière de confinement dans le cas des échantillons radioactifs (analyses courantes au sein du laboratoire).

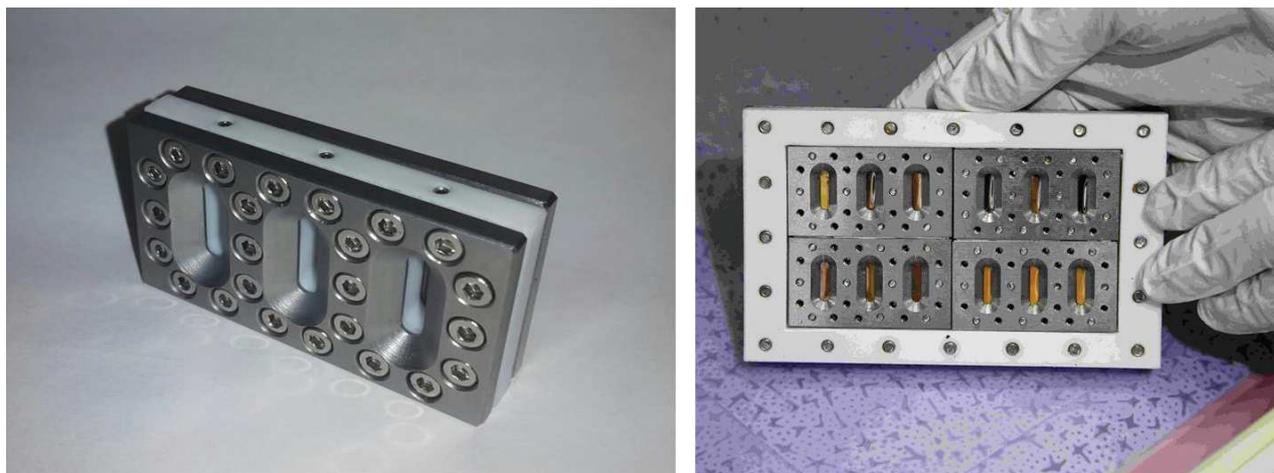


Figure 87 – Photographies d’une cellule EXAFS montée sans les fenêtres Kapton (à gauche) et d’un cadre sur lequel ont été montées 4 cellules EXAFS (à droite).

Les échantillons sont soigneusement numérotés et leur position dans le cadre est identifiée.

Conditions d’enregistrement des spectres EXAFS

L’ensemble des données EXAFS ont été enregistrées au seuil K du ruthénium (22 keV) sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL (Saint Aubin, France).⁷⁹ La ligne MARS est équipée d’un monochromateur DCM (*Double Cristal Monochromator*) avec un double cristal de Si(220) avec une focalisation horizontale, ainsi que deux miroirs réflecteurs avec une focalisation verticale, montés sur des pistes au platine. L’ensemble est refroidi par un circuit d’eau. La calibration en énergie du monochromateur est réalisée au seuil K du rhodium (23,22 keV). L’ensemble des spectres ont été enregistrés en transmission avec une détection par des chambres à ionisation et en fluorescence avec un détecteur au germanium. Les enregistrements ont été réalisés à température ambiante. Après la calibration en énergie, la position du seuil d’absorption a été positionnée pour chaque spectre, au zéro de la dérivée seconde de la fonction d’absorption selon l’énergie. Pour tous les échantillons, le positionnement du seuil (22,1335 keV) confirme l’état d’oxydation +III du ruthénium en solution par comparaison avec les solides de référence $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_6$ et $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_6$. Le signal EXAFS a été extrait du spectre d’absorption par soustraction du background via une fonction linéaire avant seuil et une combinaison de fonctions cubiques après le seuil, puis normalisé. Les fonctions de distribution pseudo-radiales $k^3\chi(R)$ sont obtenues en appliquant une transformée de Fourier sur la fonction $k^3\chi(k)$ entre 3,5 et 15 \AA^{-1} . L’extraction du signal est réalisée à l’aide du logiciel Athena.⁵⁷ Les spectres sont ajustés à l’aide du programme Artemis⁵⁷ entre 1,1 et 4 \AA à l’aide de chemins de diffusion basés sur les structures cristallines. Les paramètres de phase et d’amplitude sont calculés avec le programme FEFF.⁴⁹

Annexe 7 : Spectres EXAFS des phases diluées

Au sein du procédé PUREX la concentration en ruthénium dans la phase aqueuse est voisine de 500 mg/L, soit 5 mM environ. Avec de telles concentrations et les coefficients de distribution du ruthénium de l'ordre de 0,10, il aurait été difficile d'enregistrer les spectres FTIR et d'observer les signaux caractéristiques des complexes de ruthénium. C'est pour cette raison que l'étude présentée a été réalisée en dopant les solutions en ruthénium (en phase aqueuse et par conséquent en phase organique) entre 10 g/L (environ 0,1 M) et 100 g/L (environ 1 M) permettant d'atteindre des concentrations en phase organique de l'ordre de 0,1 M au maximum.

Néanmoins, l'EXAFS est une méthode d'étude de la spéciation en solution qui permet de travailler avec des concentrations beaucoup plus faibles, jusqu'à 10^{-4} M. Cela a permis de réaliser les analyses dans les deux gammes de concentration avec un bon rapport signal/bruit. Une étude exploratoire a donc été réalisée lors de la dernière session d'expérience sur la ligne MARS (mai 2017), et les spectres EXAFS des phases aqueuses et des phases organiques ont été enregistré dans un domaine de concentrations plus proches des conditions observées dans le procédé PUREX. Les spectres ont été enregistrés pour les systèmes à 1 M en HNO_3 , 1 M en HNO_3 et à 1 M en HNO_3 + 3 M en LiNO_3 . Les spectres EXAFS enregistrés sur les phases organiques sont présentés sur la Figure 88 pour HNO_3 4 M, sur la Figure 89 pour HNO_3 1 M et sur la Figure 90 pour HNO_3 1 M + LiNO_3 3 M. Les spectres enregistrés pour les phases organiques équilibrées avec les solutions diluées sont comparés sur chaque figure avec le spectre EXAFS enregistré sur la phase organique correspondante à plus forte concentration en ruthénium et dont les variations respectives ont été discutées au chapitre 3.

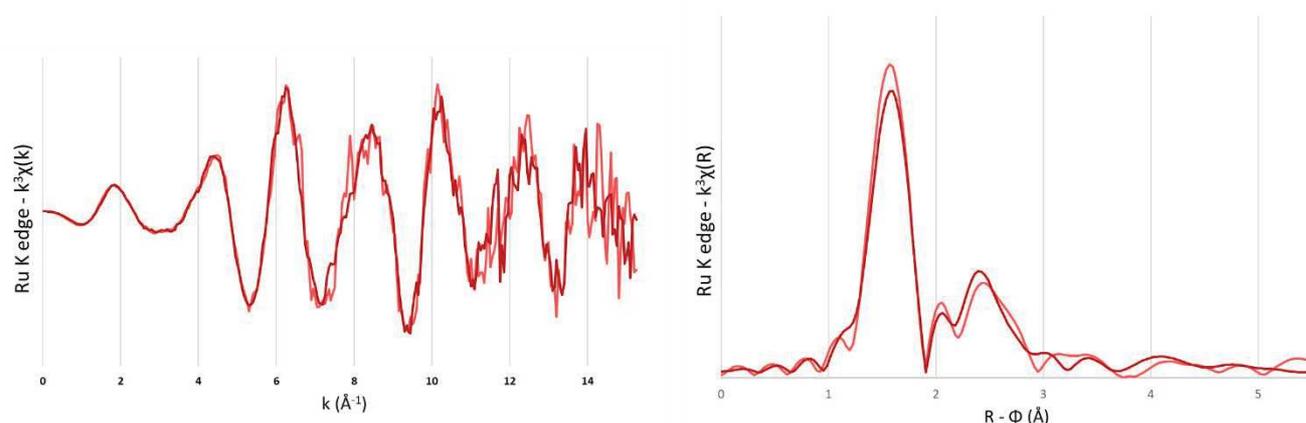


Figure 88 – Spectres EXAFS normalisés et pondérés par k^3 (à gauche) et transformés de Fourier (à droite), de la phase organique après extraction à 4 M en HNO_3 , à partir de solutions aqueuses concentrée en ruthénium ($C^{\text{Ru}}_{\text{orga}} = 0,060$ M en rouge foncé) et diluée ($C^{\text{Ru}}_{\text{aq}} = 5,0$ mM, en rouge pâle).

hydrolysées soient présentes tant en phase aqueuse qu'en phase organique, mais sous forme de monomères comme prises en compte premièrement dans le modèle d'ajustement (voir chapitre 2). On peut remarquer par contre que les intensités de la contribution à $R + \varphi = 2,5 \text{ \AA}$ est similaire dans le cas des phases concentrées et des phases diluées (en comparant son intensité avec celle du pic à $R + \varphi = 1,8 \text{ \AA}$, entre autres sur la Figure 89). Cela suggère que le nombre moyen de nitrates par atome de ruthénium est le même quelle que soit la concentration. Une étude approfondie de l'influence du rapport des concentrations entre les ions nitrates et le ruthénium demeure importante.

Afin de rendre compte de la spéciation dans les conditions proches du procédé, le modèle d'ajustement doit maintenant être appliqué aux spectres EXAFS de ces phases organiques chargées avec de plus faibles concentrations en ruthénium. Il est nécessaire dans ce cas de permettre au modèle de différencier les nombres de coordination associés aux ligands hydroxydes en position axiale et aux atomes de ruthénium en seconde sphère. Il s'agirait également de prendre en compte deux types de ligands hydroxydes, l'un pontant et l'autre simple avec des chemins diffusion différents. L'ajustement des spectres EXAFS expérimentaux permettra de déterminer le nombre moyen de ligands nitrates et hydroxydes pour les complexes de ruthénium présents dans les phases organiques. À plus long terme, il serait très intéressant d'enregistrer les spectres EXAFS sur des solutions réelles, la ligne MARS permettant de recevoir des échantillons radioactifs. Ces mesures permettraient d'accéder à la spéciation des complexes de ruthénium dans les conditions exactes du procédé PUREX.

Annexe 8 : Caractéristiques FTIR des molécules d'eau et des ligands nitrites

Afin de s'assurer que les attributions des bandes de vibrations soient correctes, et pour éviter certaines confusions, nous nous sommes assurés premièrement que la bande de vibration à 1650 cm^{-1} correspond bien à la vibration d'élongation asymétrique $\nu_s(\text{O}=\text{N}=\text{O})$ des solvates $\text{HNO}_3\cdot\text{TBP}$ en phase organique. Pour cela nous avons enregistré le spectre FTIR de différents solvants TBP 30%/TPH en l'absence de ruthénium. Les trois phases organiques ont d'abord été lavées 3 fois avec respectivement NaOH à 0,1 M, NaCO_3 à 0,3 M et de l'eau afin de s'assurer de l'absence d'impuretés liées à la dégradation du solvant. Les trois phases organiques ont ensuite été équilibrées pendant 30 minutes avec un volume équivalent d'eau distillée ou d'acide nitrique 1 M et 4 M. Une bande de vibration est observée 1647 cm^{-1} , et elle correspond bien à $\nu_s(\text{NO}_2)$ car elle est plus intense quand la concentration en acide nitrique dans la solution aqueuse augmente, et elle n'apparaît pas quand le solvant a été contacté avec de l'eau distillée.

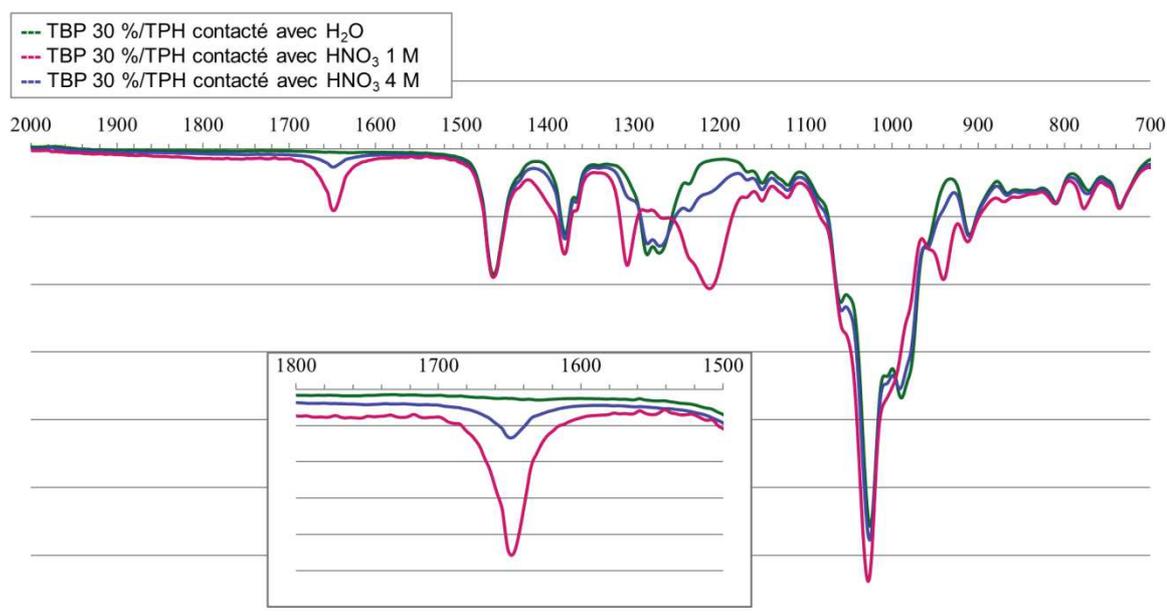


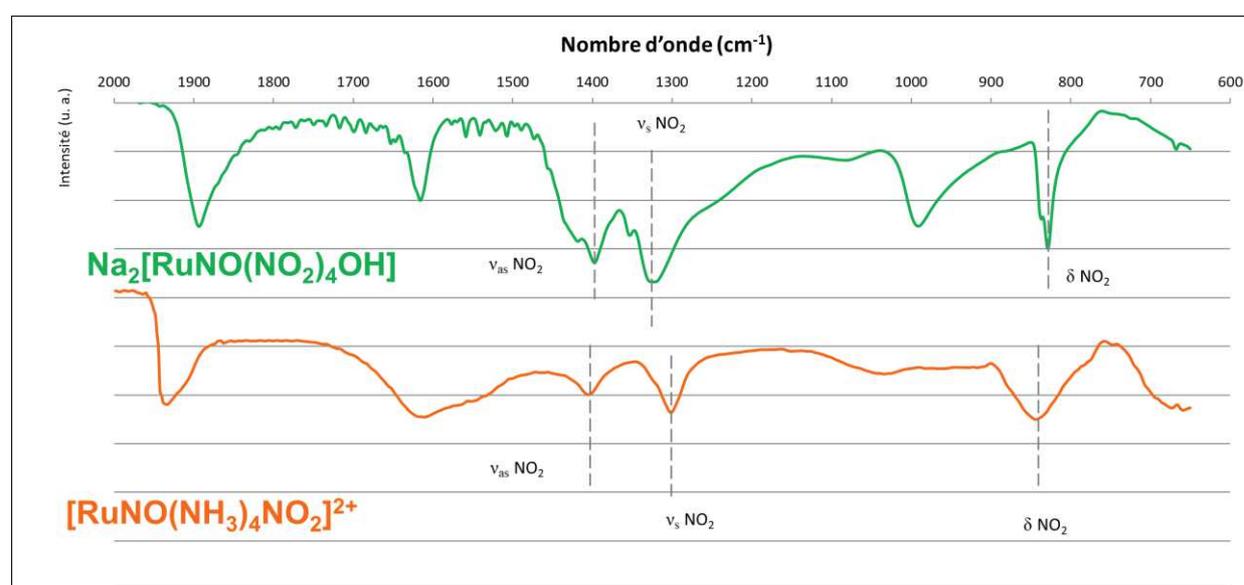
Figure 91 – Spectres infrarouge des phases organiques TBP 30%/TPH équilibrées avec de l'eau (en vert), avec HNO_3 1 M (en bleu) et avec HNO_3 4 M (en pourpre). Zoom sur la région entre 1800 et 1500 cm^{-1} .

Quant aux différentes bandes de vibration qui ont été attribuées aux ligands nitrates liés au ruthénium, on souhaite s'assurer qu'elles ne sont pas confondues avec d'éventuelles bandes de vibration de ligands nitrites. En effet, à partir de l'analyse des spectres FTIR des phases organiques à 1 M et 4 M en HNO_3 , nous avons exclu la présence de ligands NO_2 dans la sphère de coordination du ruthénium. Les bandes caractéristiques de ces ligands nitrites sont aux alentours de 1430 cm^{-1} pour

l'élongation asymétrique, et vers 1315 cm^{-1} pour l'élongation asymétrique du groupe NO_2 . Aucune de ces deux bandes qui apparaissent pourtant dans l'ensemble des complexes nitrés cités dans la littérature, n'est observée sur les spectres FTIR de nos phases organiques, confirmant l'absence de ligands nitrites dans les conditions chimiques étudiées.

Tableau 37 - Bandes de vibrations FTIR observées pour les ligands NO_2 de différents composés de nitrosylruthénium dans la littérature.

Complexe	Elongation asymétrique NO_2	Elongation symétrique NO_2	Déformation NO_2	Référence
$\text{RuNO}(\text{NO}_3)_2\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_2$	1430	1315	833	Brown ¹¹
$\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2$	1439	1321	825	
$\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}].(\text{H}_2\text{O})_2$	1430, 1398	1350, 1330	828	Mercer ⁸⁰
$\text{Ag}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$	1425, 1400	1335, 1330	825	
$\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}].(\text{H}_2\text{O})_2$	1444	1334	830	Scargill ⁴¹
$\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$	1441	1340		
$\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}].(\text{H}_2\text{O})_2$	1396	1321	829	Tamain ⁵⁴
$[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{NO}_2]^{2+}$	1406	1303	846	



Annexe 9 : Bandes de vibration dans le domaine de l'infrarouge reproduites avec des pseudo-fonctions de Voigt

Une pseudo-fonction de Voigt est une combinaison linéaire entre une fonction gaussienne et une fonction lorentzienne. En spectroscopie d'absorption, une raie correspond à une transition entre deux niveaux électroniques distincts. Sur le spectre, devrait alors apparaître une bande infiniment étroite mais dans les faits, la raie est souvent élargie du fait du mouvement des molécules (effet Doppler-Fizeau) et des effets de collision et de rotation des molécules. La fonction gaussienne permet de reproduire l'effet lié au mouvement (effet Doppler) tandis que la fonction lorentzienne permet de tenir compte de l'élargissement au niveau de la base du pic dû aux collisions. Généralement, l'utilisation d'un produit de convolution de ces deux fonctions permet de reproduire rigoureusement les bandes de vibration, c'est ce qu'on appelle une fonction de Voigt.⁶³ Mais son utilisation est malaisée et on lui préférera généralement une pseudo-fonction de Voigt qui est la somme de ces deux fonctions avec un coefficient permettant de donner le pourcentage de chacune de ces fonctions.

La formule générale d'une pseudo-fonction de Voigt s'écrit sous la forme :

$$PV(\nu) = \left[(1 - f) \cdot \frac{2A}{\sigma} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left(-4 \ln 2 \cdot \frac{(\nu - \nu_0)^2}{\sigma^2}\right) + f \cdot \frac{2A}{\pi \cdot \sigma} \cdot \frac{1}{1 + 4 \cdot \frac{(\nu - \nu_0)^2}{\sigma^2}} \right]$$

Avec en violet, la contribution gaussienne et en vert la contribution lorentzienne. Le coefficient f est le pourcentage de lorentzienne dans la fonction totale.

Un solveur a été défini sous Excel afin de minimiser la différence entre le spectre simulé par un ensemble de fonctions de Voigt, et le spectre FTIR expérimental. Les paramètres ajustables sont l'intensité A , le pourcentage de lorentzienne f , ν_0 le nombre d'onde central de la fonction, et σ la largeur à mi-hauteur. La minimisation est réalisée par la méthode des moindres carrés. Afin d'obtenir une simulation cohérente, les positions des bandes de vibration sont introduites en données d'entrée. Le nombre de fonctions utilisées pour reproduire le spectre expérimental est contraint afin de correspondre exactement au nombre de bandes de vibration identifiées. L'aire de chacune des fonctions de Voigt utilisée pour reproduire le spectre est calculée.

Une déviation de la ligne de base peut être introduite dans la méthode de simulation en ajoutant aux fonctions de Voigt, une fonction affine qui correspond à la différence d'intensité entre les deux extrémités du domaine spectral que l'on souhaite reproduire, divisée par le nombre de points expérimentaux.

Cette méthode est d'abord appliquée à la bande de vibration attribuée $\nu_{as}(\text{NO}_2)$ des ligands NO_3 liés au ruthénium à 1529 cm^{-1} et à la bande de déformation $\delta(\text{CH}_2)$ des chaînes alkyles du TBP, voisine à 1462 cm^{-1} . La reproduction à l'aide de deux fonctions de Voigt du spectre infrarouge d'une phase

organique de ruthénium à 4 M en HNO_3 est illustrée sur la Figure 93, sur le domaine entre 1600 et 1400 cm^{-1} . L'accord entre le spectre expérimental (en points noirs) et le spectre simulé (en rouge) est bon.

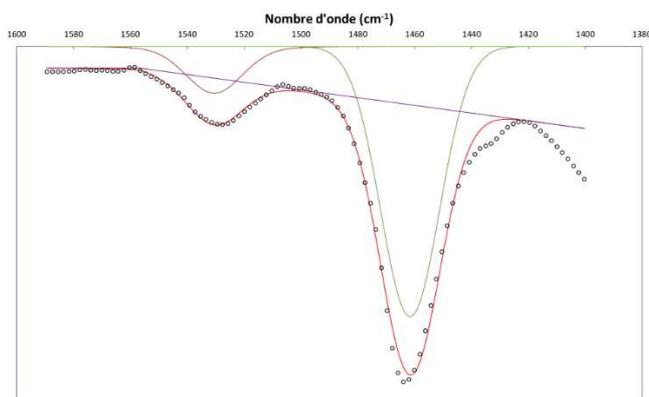


Figure 93 – Reproduction des bandes de vibration $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ des ligands NO_3 liés au ruthénium et $\delta(\text{CH}_2)$ des chaînes alkyles du TBP à partir de deux fonctions de Voigt ($C^{\text{Ru}}_{\text{orga}} = 0,060 \text{ M}$, $C^{\text{HNO}_3}_{\text{aq,initial}} = 4 \text{ M}$).

La méthode est ensuite appliquée sur le domaine compris entre 2000 et 1850 cm^{-1} où est observée la bande de vibration d'élongation $\nu(\text{NO})$ du ligand nitrosyle. Cette bande de vibration est également très bien reproduite par une fonction de Voigt comme illustré sur la Figure 94.

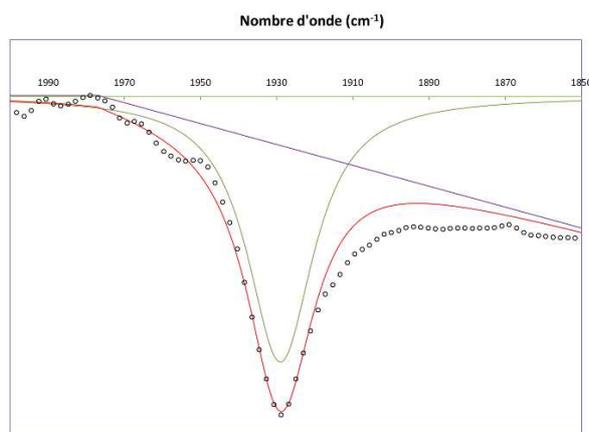


Figure 94 – Reproduction de la bande de vibration $\nu(\text{NO})$ du ligand nitrosyle lié au ruthénium à partir d'une fonction de Voigt ($C^{\text{Ru}}_{\text{orga}} = 0,060 \text{ M}$, $C^{\text{HNO}_3}_{\text{aq,initial}} = 4 \text{ M}$).

Références

1. Carron, V. Etude du mécanisme d'oxydation des formes dissoutes du ruthénium dans les solutions d'acide nitrique Thèse de l'Université Grenoble I, 2000.
2. Bourg, S.; Poinssot, C., Could spent nuclear fuel be considered as a non-conventional mine of critical raw materials? *Progress in Nuclear Energy* **2017**, *94*, 222-228.
3. (a) Mousset, F. Electro-volatimisation du ruthénium en milieu nitrique. Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 2004; (b) Moeyaert, P. Étude expérimentale et modélisation des équilibres d'extraction des produits de fission et actinides mineurs par les monoamides. Thèse de l'Université Montpellier 2, **2016**.
4. Moeyaert, P.; Miguiditchian, M.; Masson, M.; Dinh, B.; Hérés, X.; De Sio, S.; Sorel, C., Experimental and modelling study of ruthenium extraction with tri-n-butylphosphate in the purex process. *Chemical Engineering Science* **2017**, *158*, 580-586.
5. Swain, P.; Mallika, C.; Srinivasan, R.; Mudali, U. K.; Natarajan, R., Separation and recovery of ruthenium: a review. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2013**, *298* (2), 781-796.
6. Monographie DEN, *Le traitement-recyclage du combustible nucléaire usé*. Editions Le Moniteur; **2008**.
7. Bokii, G. B.; Ang-nu, W.; Khodashova, T. S., The crystal structure of potassium tetranitrohydroxynitrosorutheniate $K_2[RuNO(OH)(NO_2)_4]$. *Journal of Structural Chemistry* **1962**, *3* (2), 149-158.
8. Rose, M. J.; Mascharak, P. K., Photoactive ruthenium nitrosyls: Effects of light and potential application as NO donors. *Coordination Chemistry Reviews* **2008**, *252* (18-20), 2093-2114.
9. Enemark, J. H.; Feltham, R. D., Principles of structure, bonding and reactivity for metal nitrosyl complexes. *Coordination Chemistry Reviews* **1974**, *13* (4), 339-406.
10. Bottomley, F., Nitrosyl complexes of ruthenium. *Coordination Chemistry Reviews* **1978**, *26* (1), 7-32.
11. Brown, P. G. M., Nitro complexes of nitrosylruthenium. *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* **1960**, *13* (1-2), 73-83.
12. Fletcher, J.; Jenkins, I.; Lever, F.; Martin, F.; Powell, A.; Todd, R., Nitrate and nitro complexes of nitrosylruthenium. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1955**, *1* (6), 378-401.
13. Scargill, D.; Lyon, C. E.; Large, N. R.; Fletcher, J. M., Nitrateaquo complexes of nitrosylruthenium. *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* **1965**, *27* (1), 161-171.
14. Jenkins, I. L.; Wain, A. G., The proton dissociation and hydrolysis of trinitratonitrosylruthenium in aqueous solutions. *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* **1956**, *3* (1), 28-37.
15. Scargill, D. C., *Chromatographic Methods for the Separation of Nitrate- and Nitro-Complexes of nitrosylruthenium*; Atomic Energy Research Establishment: R - 4583. Harwell, Berkshire, **1964**.
16. Rudstam, G., Studies on Nitrosylruthenium complexes in Nitric Acid using repeated extractions. *Acta Chemica Scandinavica* **1959**, *13* (8), 1481-1501.
17. Joon, K., RuNO-nitro Complexes : Conversion Rates and Extraction Coefficients. *Solvent Extraction Research Proceedings of the 5th International Conference on solvent extraction chemistry (5th ICSEC)* **1969**.
18. Siczek, A. A.; Steindler, M. J., Chemistry of ruthenium and zirconium in the PUREX solvent-extraction process. *Atomic Energy Review* **1978**, *16* (4), 575-618.
19. (a) Kabin, E. V.; Emel'yanov, V. A.; Torgov, V. G.; Tkachev, S. V.; Us, T. V.; Korda, T. M., Behavior of nitrite forms of nitrosylruthenium on extraction and back extraction of heterometallic Ru/Zn complexes with trioctylphosphine oxide. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **2013**, *58* (8), 994-1003; (b) Torgov, V. G.; Shul'man, R. S.; Us, T. V.; Stoyanov, E. S.; Korda, T. M.;

- Emel'yanov, V. A., Extraction of heterometal ruthenium(II) complexes by diphenyl(dibutylcarbamoylmethyl)phosphine oxide from nitrate-nitrite solutions. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **2007**, *52* (6), 953-959.
20. Boswell, G. G. J.; Soentono, S., Ruthenium nitrosyl complexes in Nitric acid solutions. *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* **1981**, *43* (7), 1625-1632.
 21. Maya, L., Ruthenium(IV) in nitric acid media. *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* **1979**, *41* (1), 67-71.
 22. Kulkarni, P. G.; Gupta, K. K.; Gurba, P. B.; Janardan, P.; Changrani, R. D.; Dey, P. K.; Manchanda, V. K., Solvent extraction behaviour of some fission product elements with N,N-dihexyl octanamide and tri-n-butyl phosphate under simulated PUREX process conditions. *Radiochimica Acta* **2006**, *94* (6-7), 325-329.
 23. Pruett, D. J., The Solvent-Extraction Behavior of Ruthenium 1. The Nitric-Acid Tri-n-butyl Phosphate System. *Radiochimica Acta* **1980**, *27* (2), 115-120.
 24. Miguiditchian, M.; Chareyre, L. *Communication par note technique*; CEA Marcoule: **2014**.
 25. Natarajan, R.; Dhamodharan, K.; Sharma, P. K.; Pugazhendi, S.; Vijayakumar, V.; Pandey, N. K.; Rao, R. V. S., Optimization of Flowsheet for Scrubbing of Ruthenium during the Reprocessing of Fast Reactor Spent Fuels. *Separation Science and Technology* **2013**, *48* (16), 2494-2498.
 26. Natarajan, R.; Dhamodharan, K.; Sharma, P. K.; Pugazhendi, S.; Vijayakumar, V.; Pandey, N.; Rao, R. C., Optimization of Flowsheet for Scrubbing of Ruthenium during the Reprocessing of Fast Reactor Spent Fuels. *Separation Science and Technology* **2013**, *48* (16), 2494-2498.
 27. Fletcher, J. M.; Lyon, C. E.; Wain, A. G., Partition coefficients of nitratonitrosylruthenium complexes between nitric acid and TBP phases. *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* **1965**, *27* (8), 1841-1851.
 28. Ochkin, A. V.; Obruchnikov, A. V.; Smelov, V. S.; Chubukov, V. V., Coextraction of nitrosylruthenium and uranium(VI) nitrates in the system TBP-HNO₃-UO₂(NO₃)₂. *Soviet Radiochemistry* **1989**, *31* (6), 759-763.
 29. Rozen, A. M.; Kartasheva, N. A.; Nikolotova, Z. N., Extraction of nitrosoruthenium by tributylphosphate. *Radiochemistry* **1995**, *37* (3), 213-219.
 30. (a) Moeyaert, P. *Etude expérimentale et modélisation des équilibres d'extraction des produits de fission (Tc, Ru, Cs, Eu, Sr) et actinides mineurs (Am) par les monoamides - Revue bibliographique*; CEA: 2014; pp 1-124; (b) Pruett, D. J., The solvent extraction behavior of technetium. *Radiochimica Acta* **1981**, *28*, 153-157; (c) Pruett, D. J., *The solvent extraction of heptavalent technetium and rhenium by tributyl phosphate*. Oak Ridge National Laboratory: TM-8668. Oak Ridge, Tennessee, **1984**; (d) Macasek, F. C., Extraction of pertechnetate anion as a ligand in metal complexes with tributylphosphate. *Journal of Radioanalytical Chemistry* **1979**, *51* (1); (e) Jassim, T. N.; Liljenzin, J. O.; Persson, G., Synergistic effect of uranyl-nitrate on the extraction of pertechnetate and perhenic acids by TBP solutions from nitric acid. *Radiochimica Acta* **1983**, *33* (2-3), 163-167.
 31. Pai, S. A.; Shukla, J. P.; Subramanian, M. S., Extraction behavior of uranium, zirconium and ruthenium with gamma-irradiated sulfoxides and tri-n-butyl-phosphate. *Journal of Radioanalytical Chemistry* **1982**, *74* (1-2), 31-38.
 32. Brown, P. G. M.; Fletcher, J. M.; Wain, A. G., *Nitrato NitrosylRuthenium Complexes And Their Extraction From Nitric Acid Systems By Tributyl Phosphate*; Atomic Energy Research Establishment: R - 2260. Harwell, Berkshire, **1957**.
 33. Baes, C. F., Synergistic effects in organophosphate extraction systems. *Nuclear Science and Engineering* **1963**, *16* (4), 405-412.
 34. Hallaba, E.; Azzam, R. A. I., On the Extraction Chemistry of Nitrosylruthenium Nitrato Complexes from aqueous nitric acid. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1962**, *314* (1-2), 53-60.
 35. Maya, L., Chemistry of extractable nitrosyl ruthenium species in the system nitric acid-tributyl phosphate-dodecane. *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* **1981**, *43* (2), 385-390.

36. Scargill, D.; Fletcher, J. M. C., Nitratonitrosylruthenium Complexes. *Proceedings of the Chemical Society* **1961**, (July).
37. Dannus, P.; Sorel, C., *A New Concept to Estimate Density of Concentrated Solutions Containing Nitric Acid and Actinide Nitrates*. International Conference on nuclear criticality safety **1999**.
38. Joon, K.; Den Boef R.; Neeffjes, G. A., *Highly TBP-Extractable Dimeric- And TBP-Compounds In The Nitrate And Nitro-Series Of Aquo-RuNO*; Institutt for Atomenergi Kjeller Research Establishment: KR - 143. Kjeller, Norway, **1971**.
39. (a) Moeyaert, P.; Dumas, T.; Guillaumont, D.; Kvashnina, K.; Sorel, C.; Miguiditchian, M.; Moisy, P.; Dufrière, J.-F., Modeling and Speciation Study of Uranium(VI) and Technetium(VII) Coextraction with DEHiBA. *Inorganic Chemistry* **2016**, *55* (13), 6511-6519; (b) Acher, E.; Hacene Cherkaski, Y.; Dumas, T.; Tamain, C.; Guillaumont, D.; Boubals, N.; Javierre, G.; Hennig, C.; Solari, P. L.; Charbonnel, M.-C., Structures of Plutonium(IV) and Uranium(VI) with N,N-Dialkyl Amides from Crystallography, X-ray Absorption Spectra, and Theoretical Calculations. *Inorganic Chemistry* **2016**, *55* (11), 5558-5569; (c) Yaita, T.; Shiwaku, H.; Suzuki, S.; Okamoto, Y.; Shimada, A.; Assefa, Z.; Haire, R. G., XAFS and spectroscopic characterization for the structure and electronic structure of Ce-DMDPhPDA complexes in methanol. *Physica Scripta* **2005**, *2005* (T115), 302; (d) Billard, I.; Ouadi, A.; Gaillard, C., Is a universal model to describe liquid-liquid extraction of cations by use of ionic liquids in reach? *Dalton Transactions* **2013**, *42* (17), 6203-6212; (e) Gaillard, C.; Boltoeva, M.; Billard, I.; Georg, S.; Mazan, V.; Ouadi, A.; Ternova, D.; Hennig, C., Insights into the Mechanism of Extraction of Uranium (VI) from Nitric Acid Solution into an Ionic Liquid by using Tri-n-butyl phosphate. *ChemPhysChem* **2015**, *16* (12), 2653-2662; (f) Den Auwer, C.; Revel, R.; Charbonnel, M. C.; Presson, M. T.; Conradson, S. D.; Simoni, E.; Le Du, J. F.; Madic, C., Actinide coordination sphere in various U, Np and Pu nitrate coordination complexes. *Journal of Synchrotron Radiation* **1999**, *6* (2), 101-104.
40. (a) Ferraro, J. R.; Borkowski, M.; Chiarizia, R.; McAlister, D. R., FT-IR spectroscopy of nitric acid in TBP/octane solution. *Solvent Extraction and Ion Exchange* **2001**, *19* (6), 981-992; (b) Gillens, A. R.; Powell, B. A., A novel technique for the rapid determination of tributyl phosphate degradation from alkaline hydrolysis in aqueous and organic phases using FTIR-ATR and verification of this technique by gas chromatography. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2016**, *307* (3), 1891-1899; (c) Gillens, A. R.; Powell, B. A., Rapid quantification of TBP and TBP degradation product ratios by FTIR-ATR. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2013**, *296* (2), 859-868.
41. Scargill, D., Deformation frequencies of OH groups in nitrosylruthenium complexes. *Journal of the Chemical Society* **1961**, 4444-4446.
42. Metzker, G.; Toledo, J. C., Jr.; Lima, F. C. A.; Magalhaes, A.; Cardoso, D. R.; Franco, D. W., Nitric Oxide as an Activation Agent for Nucleophilic Attack in trans- Ru(NO)(NH₃)₄{P(OEt)₃}₃(PF₆)₃. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2010**, *21* (7), 1266-1273.
43. Curtis, N. F.; Curtis, Y. M., Some nitrate-amine nickel(II) compounds with monodentate and bidentate nitrate ions. *Inorganic Chemistry* **1965**, *4* (6), 804-8.
44. Cohn, H.; Ingold, C. K.; Poole, H. G., 819. Infra-red spectrum of nitric and of deuterium nitric acid vapour. Completion of identification of the fundamental frequencies. Entropy of nitric acid. Barrier resisting rotation of the hydroxyl group. *Journal of the Chemical Society* **1952**, 4272-4282.
45. Gatehouse, B. M.; Livingstone, S. E.; Nyholm, R. S., Infrared spectra of some nitrate-coordination complexes. *Journal of the Chemical Society* **1957**, 4222-4225.
46. Topping, G., Infra-red assignments and force constants in metal-nitrate complexes. *Spectrochimica Acta* **1965**, *21* (10), 1743-1751.
47. Il'in, M. A.; Makhinya, A. N.; Baidina, I. A.; Tkachev, S. V., Synthesis, crystal structure and acidic properties in aqueous solution of phosphate ammine complexes of ruthenium nitrosyl. *Inorganica Chimica Acta* **2014**, *413*, 90-96.
48. Blake, A. J.; Gould, R. O.; Johnson, B. F. G.; Parisini, E., Na₂Ru(NO₂)₄(NO)(OH).2H₂O - A redetermination. *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications* **1992**, *48*, 982-984.

49. Rehr, J. J.; Albers, R. C., Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. *Reviews of Modern Physics* **2000**, 72 (3), 621-654.
50. (a) Kabin, E. V.; Emel'yanov, V. A.; Baidina, I. A.; Nedoseykina, T. I.; Vorob'yov, V. A., XRD and EXAFS study of nitrate ammine complexes of nitrosyl ruthenium. *Journal of Structural Chemistry* **2010**, 51 (1), S73-S80; (b) Koster, A. L.; May, I.; Sharrad, C. A.; Wright, D.; Owens, I. F.; Charnock, J. M.; Hennig, C. *Ruthenium Speciation in Model Nuclear Fuel Process Solutions*; Proceedings of Atalante 2004 Conference: **2004**.
51. Il'in, M. A.; Kabin, E. V.; Emel'yanov, V. A.; Baidina, I. A.; Vorob'yov, V. A., Trans-dinitro- and trans-dinitrato-ruthenium complexes $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2(\text{OH})]$ and $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Journal of Structural Chemistry* **2009**, 50 (2), 328-334.
52. Il'in, M. A.; Emel'yanov, V. A.; Belyaev, A. V.; Makhinya, A. N.; Tkachev, S. V.; Alferova, N. I., New method for the synthesis of trans-hydroxotetraamminenitrosoruthenium(II) dichloride and its characterization. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **2008**, 53 (7), 1070-1076.
53. Pell, S.; Armor, J. N., Preparation and characterization of a new series of cis-nitrosyl ruthenium complexes *Inorganic Chemistry* **1973**, 12 (4), 873-877.
54. Tamain, C.; Ducres, T.; Dumas, T. *Communication par Note Technique CEA*; 2015.
55. Borges, S. D. S.; Davanzo, C. U.; Castellano, E. E.; Zukerman-Schpector, J.; Silva, S. C.; Franco, D. W., Ruthenium nitrosyl complexes with N-heterocyclic ligands. *Inorganic Chemistry* **1998**, 37 (11), 2670-2677.
56. Kabin, E. V.; Emel'yanov, V. A.; Vorob'yev, V. A.; Alferova, N. I.; Tkachev, S. V.; Baidina, I. A., Reaction of trans- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})]\text{Cl}_2$ with nitric acid and synthesis of ammine(nitrate)nitrosoruthenium complexes. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **2012**, 57 (8), 1146-1153.
57. Ravel, B.; Newville, M., ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation* **2005**, 12 (4), 537-541.
58. Emelyanov, V. A.; Gromilov, S. A.; Baidina, I. A.; Virovets, A. V.; Belyaev, A. V., Formation of a Dimer with a Double Hydroxo Bridge in Nitric Acid Solutions of the Nitrosotetrahydroxo Complex of Ruthenium(II). Crystal Structure of $\text{K}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_3(\mu\text{-OH})_2]$. *Journal of Structural Chemistry* **2002**, 43 (1), 147-152.
59. Mokili, B.; Poitrenaud, C., Modelling of nitric acid and water extraction from aqueous solutions containing a salting-out agent by tri-n-butyl-phosphate. *Solvent Extraction and Ion Exchange* **1995**, 13 (4), 731-754.
60. Borkowski, M.; Ferraro, J. R.; Chiarizia, R.; McAlister, D. R., FT-IR study of third phase formation in the U(VI) or Th(IV)/ HNO_3 , TBP/alkane systems. *Solvent Extraction and Ion Exchange* **2002**, 20 (3), 313-330.
61. (a) Ferraro, J. R., The nature of the nitrate in the TBP solvates $\text{M}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TBP}$, $\text{M}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}$ and $\text{MO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1959**, 10 (3), 319-322; (b) Ferraro, J. R.; Cristallini, C.; Fox, I., Spectral studies of the rare earth complexes of the type $\text{M}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TBP}$. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1967**, 29 (1), 139-148.
62. Schulz, W. W.; Navratil, J. D.; Talbot, A. E., *Science and Technology of Tributyl Phosphate Volume I*. **1984**.
63. (a) Bradley, M. *Curve Fitting in Raman and IR Spectroscopy: Basic Theory of Line Shapes and Applications*; Thermo Fisher Scientific: Madison, WI, USA, **2007**; (b) Stancik, A. L.; Brauns, E. B., A simple asymmetric lineshape for fitting infrared absorption spectra. *Vibrational Spectroscopy* **2008**, 47 (1), 66-69; (c) Meier, R. J., On art and science in curve-fitting vibrational spectra. *Vibrational Spectroscopy* **2005**, 39 (2), 266-269.
64. Den Auwer, C.; Lecouteux, C.; Charbonnel, M. C.; Madic, C.; Guillaumont, R., XAS study of actinide and lanthanide solvent extraction compounds—I. $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TIBP})_2$ and $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_2$ (with TIBP = tri-isobutylphosphate and TBP = tributylphosphate). *Polyhedron* **1997**, 16 (13), 2233-2238.

65. Fletcher, J. M.; Brown, P. G. M.; Gardner, E. R.; Hardy, C. J.; Wain, A. G.; Woodhead, J. L., Nitrosylruthenium nitrate complexes in aqueous nitric acid. *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* **1959**, *12* (1-2), 154-173.
66. Acher, E.; Dumas, T.; Tamain, C.; Boubals, N.; Solari, P. L.; Guillaumont, D., Inner to outer-sphere coordination of plutonium(IV) with N,N-dialkyl amide: influence of nitric acid. *Dalton Transactions* **2017**, *46* (12), 3812-3815.
67. (a) Lefebvre, C.; Dumas, T.; Charbonnel, M. C.; Solari, P. L., Speciation of Ruthenium in Organic TBP/TPH Organic Phases: A Study about Acidity of Nitric Solutions. *Procedia Chemistry* **2016**, *21* (Supplement C), 54-60; (b) Lefebvre, C.; Dumas, T.; Tamain, C.; Ducres, T.; Solari, P. L.; Charbonnel, M.-C., Addressing Ruthenium Speciation in Tri-n-butyl-phosphate Solvent Extraction Process by Fourier Transform Infrared, Extended X-ray Absorption Fine Structure, and Single Crystal X-ray Diffraction. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2017**, *56* (39), 11292-11301.
68. Vorobyev, V. A.; Emelyanov, V. A.; Baidina, I. A.; Piryazev, D. A., First example of crystal structure of the nitrosoruthenium(II) trinitrate complex. *Journal of Structural Chemistry* **2017**, *58* (5), 975-982.
69. Shen, C. H.; Bao, B. R.; Bao, Y. Z.; Wang, G. D.; Qian, J.; Cao, Z. B., Extraction of U(VI), Th(IV) and some fission-products from nitric-acid medium by sulfoxides and effect of gamma-irradiation on the extraction. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry-Articles* **1994**, *178* (1), 91-98.
70. Fletcher, J. M., Complexes derived from RuNO(III) and Ru(IV). *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* **1958**, *8*, 277-287.
71. Metzker, G.; Toledo, J. C., Jr.; Lima, F. C. A.; Magalhaes, A.; Cardoso, D. R.; Franco, D. W., Nitric Oxide as an Activation Agent for Nucleophilic Attack in trans-Ru(NO)(NH₃)₄{P(OEt)₃}(PF₆)₃. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2010**, *21* (7), 1266-1273.
72. Miki, E., Infrared studies of transition-metal nitrosyl (¹⁴NO and ¹⁵NO) complexes - nitrosylruthenium(III) nitrosylchromium(II) and nitrosylcobalt(II) complexes. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1968**, *41* (8), 1835-+.
73. Bruker APEX2, Bruker AXS Inc: Madison, WI, **2013**.
74. Bruker Saint-Plus, *Data Reduction Software*. Bruker AXS Inc: Madison, WI, **2001**.
75. Bruker SADABS, *Program for Empirical Absorption Correction*. Bruker AXS Inc: Madison, WI, **2001**.
76. Sheldrick, G., A short history of SHELX. *Acta Crystallographica Section A* **2008**, *64* (1), 112-122.
77. Gomes, M. G.; Davanzo, C. U.; Silva, S. C.; Lopes, L. G. F.; Santos, P. S.; Franco, D. W., cis- and trans-nitrosyltetraammineruthenium(II). Spectral and electrochemical properties and reactivity. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1998**, (4), 601-608.
78. Salvatores, A.; Lombart, G.; Raymond, M. *Communication par note technique*; CEA Marcoule, **2010**.
79. Sitaud, B.; Solari, P. L.; Schlutig, S.; Llorens, I.; Hermange, H., Characterization of radioactive materials using the MARS beamline at the synchrotron SOLEIL. *Journal of Nuclear Materials* **2012**, *425* (1), 238-243.
80. Mercer, E. E.; McAllister, W. A.; Durig, J. R., An Infrared Study of the Directive Influences by Ligands in Nitrosylruthenium Complexes. *Inorganic Chemistry* **1966**, *5* (11), 1881-1886.

Liste des figures

Figure 1 – Mix énergétique français (source EDF).	11
Figure 2 – Composition du combustible nucléaire lors de son retraitement à l'usine de La Hague (source New Areva).	12
Figure 3 – Photographies des usines de La Hague (UP2-800 et UP3) et de la piscine de stockage des assemblages de combustibles usés en attente de retraitement.	13
Figure 4 - Digramme potentiel-pH du ruthénium.	20
Figure 5 - Principales étapes du procédé PUREX et positionnement de la problématique ruthénium (en rouge : étapes sur lesquelles nous concentrerons notre étude, en vert : autres étapes où le ruthénium représente une problématique importante).	21
Figure 6 – Représentation schématique des complexes de nitrosylruthénium avec la numérotation des positions des ligands dans plan équatorial et dans l'axe.	24
Figure 7 – Formalisme de notation des différents complexes nitrates de nitrosylruthénium et équilibres décrits dans la littérature. ¹³	25
Figure 8 - Répartition à l'équilibre des complexes nitrates de $RuNO^{3+}$ en fonction de la concentration en acide nitrique d'après les travaux de Scargill ¹⁵ (lignes pleines) et de Rudstam ¹⁶ (en pointillés).....	26
Figure 9 – Répartition des complexes de $RuNO^{3+}$ à l'équilibre en fonction de la concentration en acide nitrique (solution âgées de 1 an, $[Ru] < 10^{-2}$ mol/L) d'après les travaux de Boswell. ²⁰	28
Figure 10 – Résumé des différents équilibres intervenants entre les complexes nitrés et mixtes de $RuNO^{3+}$, avec leur demi-vie dans l'acide nitrique à 0,25 et 10 mol/L (température 0°C). ²⁰	28
Figure 11 – Influence de la concentration en HNO_3 sur les coefficients de distribution globaux du ruthénium, pour $C^{TBP}_{orga} = 1,1$ M d'après Kulkarni, ²² Pruetz, ²³ Siczek, ¹⁸ Miguiditchian ²⁴ et Natarajan. ²⁵	31
Figure 12 - (à gauche) Influence de la concentration en acide nitrique dans la phase aqueuse sur le coefficient d'extraction D_{Ru} (à droite) Influence de la concentration en ions nitrates dans la phase aqueuse sur le coefficient d'extraction D_{Ru} (extraits des travaux de Pruetz ²³) pour différents temps de contact.	32
Figure 13 - Coefficient de distribution du ruthénium en fonction de la concentration en uranium dans la phase organique ($[HNO_3] = 4$ mol/L, $[Ru] = 6 \cdot 10^{-3}$ mol/L), extrait des travaux de Natarajan. ²⁶	33
Figure 14 - Variation du coefficient de distribution du ruthénium après extraction par le TBP en fonction de la concentration d'acide nitrique et d'uranium (température 25°C, $[Ru] = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/L). ²⁴	33
Figure 15 – Influence de la saturation du solvant TBP 30%/TPH en uranium sur le coefficient de distribution du ruthénium ($[HNO_3] = 3$ M, 25°C). ♦ : données expérimentales ◇ : données de la littérature et – : modélisation pour HNO_3 3 M.	34

Figure 16 - Influence de la concentration en DBP dans le solvant TBP 30% sur D_{Ru} pour différentes durée de mise en contact des deux phases d'après les travaux de Pruett. ²³	35
Figure 17 - Variations du coefficient de distribution dans le TBP pour différents complexes de $RuNO^{3+}$ en fonction de la concentration en acide nitrique, d'après Siczek ¹⁸ , Fletcher ²⁷ et Rudstam ¹⁶ en comparaison du coefficient de distribution global du ruthénium d'après Miguiditchian. ²⁴	37
Figure 18 - Liaisons hydrogène entre les molécules de TBP et les ligands aquo ou les ions hydroxonium (complexes de $RuNO^{3+}$ tri- et tétranitrates).	42
Figure 19 - Substitution des ligands H_2O par des molécules de TBP pour les complexes tri- et tétranitrates de $RuNO^{3+}$	43
Figure 20 - Structures des dimères de nitrosylruthénium (a) avec deux ligands nitrates pontants (b) avec deux ligands hydroxydes et (c) avec un seul ligand hydroxyde pontant proposées par Joon. ³⁸	44
Figure 21 – Principaux modes de vibration d'une molécule (exemple de nombres d'onde donnés pour les vibrations localisées sur un groupe CH_2).	50
Figure 22 – Spectres FTIR des complexes de $trans-[RuNO(NH_3)_4(P(OEt)_3)](PF_6)_3$ à l'état solide. Ligne en pointillés : complexe fraîchement préparé, et ligne pleine : complexe après 8 mois de stockage sous atmosphère contrôlée. ⁴²	52
Figure 23 – Distances et angles des composés tétraamines de nitrosylruthénium avec différents ligands phosphate en position axiale, d'après les travaux de Il'in. ⁴⁷	55
Figure 24 – Angles et distances du composé $Na_2[RuNO(NO_2)_4OH].2H_2O$ d'après les travaux de Blake. ⁴⁸	56
Figure 25 – Spectre d'absorption X d'un complexe de ruthénium en énergie, en l'absence de normalisation, permettant de visualiser le seuil d'absorption, le XANES et les oscillations EXAFS.	57
Figure 26 – Principe de la rétrodiffusion du photon-électron donnant les oscillations EXAFS.	58
Figure 27 – Principe de visualisation des données EXAFS et leur prétraitement en vue d'un ajustement.	59
Figure 28 - Structures des composés synthétisés par Kabin et dont les spectres EXAFs ont été enregistrés au seuil K du ruthénium.	60
Figure 29 – Transformées de Fourier des spectres EXAFS des composés II, III et IV, ainsi que du complexe $trans-[RuNO(NH_3)_2(H_2O)(NO_3)_2].NO_3.H_2O$. Les spectres ont été enregistrés au seuil K du ruthénium.	61
Figure 30 – Spectre EXAFS et la transformée de Fourier associée (Ru K edge) d'une solution de 0,25 M de $[RuNO(NO_3)_3(H_2O)_2]$ dans HNO_3 7,5 M.	63
Figure 31 – Spectre EXAFS et la transformée de Fourier associée (Ru K edge) d'une solution de 0,25 M de $Na_2[RuNO(NO_2)_4OH]$ dans $NaNO_2$ 5 M.	63
Figure 32 – Structure des composés de référence $[RuNO(NH_3)_4OH]Cl_2$ (1), $[RuNO(NH_3)_4H_2O](NO_3)_3$ (2), $[RuNO(NH_3)_4H_2O]H_2O.Cl_3$ (3) et $[RuNO(NH_3)_4NO_3]Cl_2$ (4).	64

Figure 33 – Spectres FTIR des 4 composés de référence 1 $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}]\text{Cl}_2$ (en rouge), 2 $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{O}](\text{NO}_3)_3$ (en noir), 3 $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{O}]\text{H}_2\text{O}.\text{Cl}_3$ (en bleu) et 4 $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{NO}_3]\text{Cl}_2$ (en violet).....	66
Figure 34 – Spectres EXAFS normalisés et pondérés par k^3 (à gauche) et leurs transformées de Fourier correspondantes (à droite), expérimentaux (courbes pleines) et ajustés (courbes en pointillés) de $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}]\text{Cl}_2$ (composé 1 en vert) et de $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{O}](\text{NO}_3)_3$ (composé 2 en bleu).....	70
Figure 35 – Infographie présentant l'agencement et les domaines d'action des différents logiciels cités.	73
Figure 36 – Représentation schématique d'un complexe moyen de ruthénium qui permet de construire le modèle d'ajustement des spectres EXAFS enregistrés sur les phases organiques.	74
Figure 37 – Représentation schématique des chemins de diffusion obtenus par couplage EXAFS/DRX sur les composés modèles 1 et 2, pour les ligands situés sur l'axe de révolution des complexes de Ru et qui peuvent être utilisés pour ajuster les données en solution.....	75
Figure 38 – Représentation schématique des chemins de diffusion obtenus à partir d'une structure adaptée des travaux de Il'in ⁵¹ , pour les ligands situés dans le plan équatorial des complexes de Ru et qui peuvent être utilisés pour ajuster les données en solution.	76
Figure 39 – Spectre EXAFS pondéré par k^3 de la solution aqueuse initiale de ruthénium (concentration 1,20 M en Ru) à 4 M en HNO_3 . Spectre enregistré au seuil K du ruthénium.....	77
Figure 40 – Diagramme de spéciation en pourcentages des différents complexes de RuNO^{3+} présents en fonction de la concentration en acide nitrique et estimation du nombre moyen x de ligands NO_3 par atome de ruthénium.....	78
Figure 41 – Transformée de Fourier du spectre EXAFS de la solution aqueuse de nitrosylruthénium à 1M HNO_3 . La ligne pleine correspond au spectre expérimental tandis que la ligne en pointillés correspond à l'ajustement réalisé à l'aide du modèle décrit dans le paragraphe 3.	79
Figure 42 – Contributions axiales des chemins de diffusion multiples internes au nitrosyle $[\text{Ru}]\text{-N-O-}[\text{Ru}]$ en lignes pleines et $[\text{Ru}]\text{-N-O-N-}[\text{Ru}]$ en lignes pointillées dans le cas où le ligand en position trans du nitrosyle est OH en orange et dans la cas où ce ligand en position trans du nitrosyle est H_2O en vert.	80
Figure 43 – Représentation schématique des composés binucléaires de nitrosylruthénium avec un pont hydroxo entre les deux centres métalliques, les ligands nitrosyle étant toujours en position trans de l'hydroxyde pontant.	80
Figure 44 – Spectre EXAFS pondéré par k^3 de la solution aqueuse initiale de ruthénium (concentration 1,08 M en Ru) à 1 M en HNO_3 . Spectre enregistré au seuil K du ruthénium. Tableau 18 – Paramètres structuraux et électroniques déterminés à partir du spectre expérimental de la solution aqueuse de nitrosyle ruthénium 1,08 M dans l'acide nitrique 1 M, par la méthode d'ajustement mise au point lors de ce travail.	81
Figure 45 – Diagramme de spéciation en pourcentages des différents complexes de RuNO^{3+} présents en fonction de la concentration en acide nitrique.	82

Figure 46 – Représentation schématique des complexes extraits en phase organique selon les différentes hypothèses de la littérature.	88
Figure 47 – Spectres FTIR des phases organiques TBP/TPH 30% comprenant des concentrations croissantes en ruthénium (0 – 0,005 – 0,027 and 0,060 M respectivement de haut en bas). Extraction réalisée à partir de solutions dans l'acide nitrique 4 M.	91
Figure 48 – Spectres FTIR des phases organiques TBP/TPH 30% comprenant des concentrations croissantes en ruthénium (0 – 0,010 – 0,052 and 0,083 M respectivement de haut en bas). Extraction réalisée à partir de solutions dans l'acide nitrique 1 M.	93
Figure 49 – Spectres FTIR des phases organiques TBP/TPH 30% après extractions du ruthénium de solutions dans HNO ₃ à 4 M (en rouge) avec C ^{Ru} _{orga} = 0,060 M et à partir de solutions dans HNO ₃ à 1 M (en bleu) avec C ^{Ru} _{orga} = 0,083 M.	94
Figure 50 – Aires des bandes de vibration $\nu_{as}(\text{NO}_2)$ des nitrates coordonnés au ruthénium (1530 cm ⁻¹) en fonction de la concentration en Ru dans la phase organique, pour des extractions à partir de solutions à 4 M (en rouge) et 1 M (en bleu) en HNO ₃	95
Figure 51 – Spectres FTIR des phases organiques TBP/TPH 30% après extraction du ruthénium. Extractions réalisées à partir de solutions à 4 M en HNO ₃ (en rouge), à 1 M en HNO ₃ (en bleu) et à 1 M en HNO ₃ + 3 M en LiNO ₃ (en vert). C ^{Ru} _{orga} = 0,060, 0,083 et 0,202 M respectivement.	96
Figure 52 – Spectre EXAFS normalisé et pondéré par k^3 (à gauche) et transformée de Fourier (à droite), de la phase organique (traits pleins) chargée en ruthénium (concentration 0,060 M en Ru) à partir d'une solution aqueuse à 4 M en HNO ₃ (spectre en pointillés).	98
Figure 53 – Spectre EXAFS normalisé et pondéré par k^3 (à gauche) et transformée de Fourier (à droite), de la phase organique (traits pleins) chargée en ruthénium (concentration 0,083 M en Ru) à partir d'une solution aqueuse à 1 M en HNO ₃ dont le spectre est présenté en pointillés. ...	98
Figure 54 – Spectres EXAFS normalisés et pondérés par k^3 (à gauche) et les transformées de Fourier correspondantes (à droite), des phases organiques équilibrées avec une solution aqueuse à 4 M en HNO ₃ en rouge et avec une solution aqueuse à 1 M en HNO ₃ en bleu (concentrations finales en Ru de 0,083 M et 0,060 M respectivement).	99
Figure 55 – Spectre EXAFS normalisé et pondéré par k^3 (à gauche) et transformée de Fourier (à droite), de la phase organique chargée en ruthénium (C ^{Ru} _{orga} = 0,060 M) à partir d'une solution aqueuse à 4 M en HNO ₃ . Les courbes pleines sont les points expérimentaux et les courbes en pointillés correspondent aux ajustements.	100
Figure 56 – Spectre EXAFS normalisé et pondéré par k^3 (à gauche) et transformée de Fourier (à droite), de la phase organique chargée en ruthénium (concentration 0,083 M en Ru) à partir d'une solution aqueuse à 1 M en HNO ₃ . Les courbes pleines sont les points expérimentaux et les courbes en pointillés correspondent aux ajustements.	102
Figure 57 – Spectres EXAFS normalisés et pondérés par k^3 (à gauche) et transformées de Fourier (à droite) pour la phase organique chargée en ruthénium à partir de solutions aqueuses à 4 M en HNO ₃ en rouge, à 1 M en HNO ₃ en bleu et à 1 M HNO ₃ avec LiNO ₃ 3 M en vert	

(concentrations finales en phase organique 0,060 M, 0,080 M et 0,202 M en Ru respectivement).	103
Figure 58 – Spectre EXAFS normalisé et pondéré par k^3 (à gauche) et transformée de Fourier (à droite), de la phase organique chargée en ruthénium ($C_{orga}^{Ru} = 0,202$ M) à partir d'une solution aqueuse à 1 M en HNO_3 + 3 M en $LiNO_3$. Les courbes pleines sont les points expérimentaux et les courbes en pointillés correspondent aux ajustements.	104
Figure 59 – Position de la bande d'élongation asymétriques $\nu_{as}(O=N=O)$ dans le cas d'une phase organique équilibrée avec une solution à 4 M en HNO_3 (en rouge), équilibrée avec une solution à 1 M en HNO_3 (en bleu) et équilibrée avec une solution à 1 M en HNO_3 et 3 M en $LiNO_3$ (en vert). Comparaison avec le solide monocristallin $[RuNO(NH_3)_4NO_3]Cl_2$ (en orange).	107
Figure 60 – Spectre EXAFS normalisé et pondéré par k^3 (à gauche) et transformée de Fourier (à droite), de la phase organique chargée en ruthénium (concentration 0,060 M en Ru) à partir d'une solution aqueuse à 4 M en HNO_3 . Les courbes pleines sont les points expérimentaux et les courbes en pointillés correspondent aux ajustements.	110
Figure 61 – Spectre EXAFS normalisé et pondéré par k^3 (à gauche) et transformée de Fourier (à droite), de la phase organique chargée en ruthénium (concentration 0,083 M en Ru) à partir d'une solution aqueuse à 1 M en HNO_3 . Les courbes pleines sont les points expérimentaux et les courbes en pointillés correspondent aux ajustements.	110
Figure 62 – Évolution au cours du temps du signal FTIR pour une phase organique à 4 M en HNO_3 ($C_{orga}^{Ru,initiale} = Ru$ 0,060 M) isolée de la phase aqueuse.	119
Figure 63 – Évolution des bandes de vibration d'élongation des ligands NO_3 au cours du temps pour une phase organique à 4 M en HNO_3 ($C_{orga}^{Ru,initiale} = 0,060$ M) isolée de la phase aqueuse.	120
Figure 64 – Évolution du spectre EXAFS au cours du temps pour une phase organique à 4 M en HNO_3 ($C_{orga}^{Ru,initiale} = Ru$ 0,060 M) gardée isolée. En rouge (–), le spectre pour la phase organique fraîche, en violet (–) après 7 mois de vieillissement. Spectre EXAFS normalisé et pondéré par k^3 (à gauche) et transformée de Fourier (à droite).	121
Figure 65 – Évolution au cours du temps du signal FTIR pour une phase organique à 1 M en HNO_3 ($C_{orga}^{Ru,initiale} = 0,083$ M) isolée de la phase aqueuse.	122
Figure 66 – Évolution de la bande de vibration d'élongation du ligand nitrosyle au cours du temps pour une phase organique équilibrée avec une solution aqueuse à 1 M HNO_3 ($C_{orga}^{Ru,initiale} = 0,083$ M) isolée de la phase aqueuse (système monophasique).	122
Figure 67 – Évolution du spectre EXAFS au cours du temps pour une phase organique à 1 M en HNO_3 ($C_{orga}^{Ru,initiale} = 0,083$ M) gardée isolée. En bleu foncé (–), le spectre pour la phase organique fraîche, en bleu clair (–) après 7 mois de vieillissement. Spectre EXAFS normalisé et pondéré par k^3 (à gauche) et transformée de Fourier (à droite).	124
Figure 68 – Évolution schématique de la spéciation en phase organique isolée pour les faibles acidités. Les espèces majoritaires sont celles représentées avec une taille supérieure.	125

Figure 69 – Évolution du coefficient de distribution des complexes de nitrosylruthénium en fonction du temps. En vert (–) l'évolution de D_{Ru} pour une phase organique à 1 M en HNO_3 avec $C_{Ru,initial}^{Ru} = 1,19$ M. En bleu (–) l'évolution de D_{Ru} pour une phase organique à 4 M en HNO_3 avec $C_{Ru,initial}^{Ru} = 1,23$ M.	127
Figure 70 – Évolution au cours du temps du signal FTIR pour une phase organique à 4 M en HNO_3 ($C_{orga}^{Ru,initial} = Ru$ 0,060 M) gardée en contact avec la phase aqueuse.	128
Figure 71 – Évolution des bandes de vibration d'élongation des ligands nitrosyle et NO_3 , ainsi que les bandes associées aux solvates $TBP.HNO_3$ au cours du temps pour une phase organique équilibrée avec une solution aqueuse à 4 M en HNO_3 ($C_{orga}^{Ru,initial} = 0,060$ M) au contact de la phase aqueuse.	128
Figure 72 – Aires des bandes de vibration $\nu(NO)$ du ligand nitrosyle (à 1929 cm^{-1} , en vert) et $\nu_{as}(NO_2)$ des nitrates liés au ruthénium (à 1530 cm^{-1} , en bleu) en fonction de la concentration en Ru dans la phase organique, pour des phases organiques équilibrées avec des solutions contenant des concentrations croissantes de ruthénium (à gauche) et pour une phase organique au cours du temps (à droite).	129
Figure 73 – Évolution du spectre EXAFS au cours du temps pour une phase organique à 4 M en HNO_3 ($C_{orga}^{Ru,initial} = 0,060$ M) en contact avec la phase aqueuse. En rouge (–), le spectre pour la phase organique fraîche, en violet (–) après 7 mois de vieillissement. Spectre EXAFS normalisé et pondéré par k^3 (à gauche) et transformée de Fourier (à droite).	130
Figure 74 – Évolution au cours du temps du signal FTIR pour une phase organique à 1 M en HNO_3 ($C_{orga}^{Ru,initial} = 0,083$ M) gardée en contact avec la phase aqueuse.	131
Figure 75 – Évolution du spectre EXAFS au cours du temps pour une phase organique à 1 M en HNO_3 ($C_{orga}^{Ru,initial} = 0,083$ M) gardée en contact avec la phase aqueuse. En bleu foncé (–), le spectre pour la phase organique fraîche, en bleu clair (–) après 7 mois de vieillissement. Spectre EXAFS normalisé et pondéré par k^3 (à gauche) et transformée de Fourier (à droite).	132
Figure 76 – Spectres EXAFS normalisés et pondérés par k^3 (à gauche) et transformés de Fourier correspondante (à droite) de la phase aqueuse à 4 M en acide nitrique avant extraction (en traits pleins –), et après contact avec la phase organique (en traits pointillés --).	134
Figure 77 – Évolution du spectre EXAFS au cours du temps pour une phase aqueuse conservée au contact de la phase organique (système diphasique). En traits pointillés (--), le spectre pour la phase aqueuse juste après l'extraction et en traits pleins (–) après 7 mois de vieillissement. Spectre EXAFS normalisé et pondéré par k^3 (à gauche) et transformée de Fourier (à droite).	135
Figure 78 – Évolution schématique de la spéciation en phase organique et en phase aqueuse pour le système diphasique à 4 M en acide nitrique. Les flèches rouges donnent les évolutions avec le temps. Les espèces majoritaires sont celles représentées avec une taille supérieure.	136

Figure 79 – Spectres EXAFS normalisés et pondérés par k^3 (à gauche) et transformées de Fourier correspondante (à droite) de la phase aqueuse à 1 M en acide nitrique avant extraction (en traits pleins –), et après contact avec la phase organique (en traits pointillés --).	137
Figure 80 – Évolution du spectre EXAFS au cours du temps pour une phase aqueuse conservée au contact de la phase organique (système diphasique). En traits pointillés (--), le spectre pour la phase aqueuse juste après l'extraction et en traits pleins (–) après 7 mois de vieillissement. Spectre EXAFS normalisé et pondéré par k^3 (à gauche) et transformée de Fourier (à droite).	137
Figure 81 – Évolution schématique de la spéciation en phase organique et en phase aqueuse pour le système diphasique à 1 M en acide nitrique. Les flèches rouges donnent les évolutions avec le temps. Les espèces majoritaires sont celles représentées avec une taille supérieure.	138
Figure 82 – Coefficient de distribution du ruthénium en fonction de l'acide nitrique, mesuré dans les conditions du procédé pour les étages d'extraction (point évidé violet) et pour les étapes de lavage (points évidés rouge et vert).	146
Figure 83 : Répartition des complexes de $RuNO^{3+}$ à l'équilibre en fonction de la concentration en acide nitrique (solution âgée de 1 an, $c_{Ru} < 10^{-2}$ mol/L) d'après les travaux de Boswell. ²⁰	152
Figure 84 – Photographies de certains des composés synthétisés par Tamain ⁵⁴	160
Figure 85 – Mise en évidence de l'hydrolyse des complexes de nitrosylruthénium par mesure de la concentration totale en protons dans les solutions aqueuses à différentes concentrations en HNO_3	163
Figure 86 – Représentation schématique d'une cellule EXAFS	167
Figure 87 – Photographies d'une cellule EXAFS montée sans les fenêtres Kapton (à gauche) et d'un cadre sur lequel ont été montées 4 cellules EXAFS (à droite).	168
Figure 88 – Spectres EXAFS normalisés et pondérés par k^3 (à gauche) et transformées de Fourier (à droite), de la phase organique après extraction à 4 M en HNO_3 , à partir de solutions aqueuses concentrée en ruthénium ($C_{Ru_{orga}}^{Ru} = 0,060$ M en rouge foncé) et diluée ($C_{Ru_{aq}}^{Ru} = 5,0$ mM, en rouge pâle).	169
Figure 89 – Spectres EXAFS normalisés et pondérés par k^3 (à gauche) et transformées de Fourier (à droite), de la phase organique après extraction à 1 M en HNO_3 , à partir de solutions aqueuses concentrée en ruthénium ($C_{Ru_{orga}}^{Ru} = 0,083$ M en bleu foncé) et diluée ($C_{Ru_{aq}}^{Ru} = 5,0$ mM, en bleu pâle).	170
Figure 90 – Spectres EXAFS normalisés et pondérés par k^3 (à gauche) et transformées de Fourier (à droite), de la phase organique après extraction à 1 M en HNO_3 + 3M en $LiNO_3$, à partir de solutions aqueuses concentrée en ruthénium ($C_{Ru_{orga}}^{Ru} = 0,202$ M, en vert foncé) et diluée ($C_{Ru_{aq}}^{Ru} = 5,0$ mM, en vert clair).	170
Figure 91 – Spectres infrarouge des phases organiques TBP 30 %/TPH équilibrées avec de l'eau (en vert), avec HNO_3 1 M (en bleu) et avec HNO_3 4 M (en pourpre). Zoom sur la région entre 1800 et 1500 cm^{-1}	172

Figure 92 – Spectres infrarouge des composés de référence synthétisés à l'état solide, $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (en vert) et $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{NO}_2]^{2+}$ (en orange). Les positions des bandes de vibration associées aux ligands NO_2 ont été annotées. 173

Figure 93 – Reproduction des bandes de vibration $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ des ligands NO_3 liés au ruthénium et $\delta(\text{CH}_2)$ des chaînes alkyles du TBP à partir de deux fonctions de Voigt ($C^{\text{Ru}}_{\text{orga}} = 0,060 \text{ M}$, $C^{\text{HNO}_3}_{\text{aq,initial}} = 4 \text{ M}$). 175

Figure 94 – Reproduction de la bande de vibration $\nu(\text{NO})$ du ligand nitrosyle lié au ruthénium à partir d'une fonction de Voigt ($C^{\text{Ru}}_{\text{orga}} = 0,060 \text{ M}$, $C^{\text{HNO}_3}_{\text{aq,initial}} = 4 \text{ M}$). 175

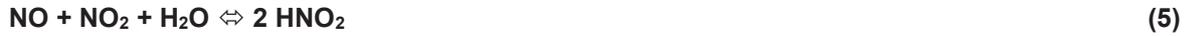
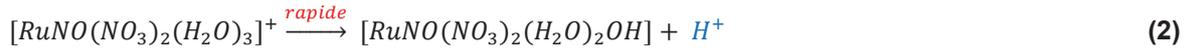
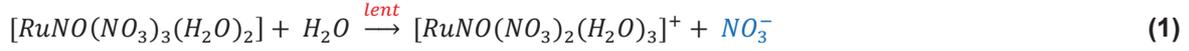
Liste des tableaux

Tableau 1 – Masse et activité du ruthénium sur l'ensemble des produits de fission pour différents combustibles après 3 ans de refroidissement avec g et C_i/t_{comb} : grammes et Curies par tonne de combustible initial, et MWj/t : MegaWattjour (énergie produite chaque jour) par tonne de combustible initial. ¹	13
Tableau 2 - Abondance relative des isotopes naturels du ruthénium et temps de demi-vie des isotopes radioactifs	19
Tableau 3 – Notation courante des complexes nitrés de nitrosylruthénium dans la littérature (pour Scargill ¹⁵) et dans notre étude (pour Rudstam ¹⁶).....	26
Tableau 4 – Influence de la concentration en DBP dans le solvant sur le coefficient de distribution du ruthénium. Solution aqueuse HNO_3 3,6 mol/L avec Ru seul, et solvant TBP/TPH 30%. ²⁴	36
Tableau 5 – Formalisme des différents complexes nitrés et mixtes nitrés-nitrés employé par Joon ¹⁷ et coefficients de distribution des différents complexes nitrés et mixtes, en fonction de la concentration en TBP libre (estimée par $[TBP]_{eff} = [TBP]_{ini}^{1-(0,08[HNO_3]_{aq})}$, en % volumique) et en fonction de la concentration en acide nitrique à l'équilibre.	38
Tableau 6 – Synthèse des stœchiométries (moyennes ou individuelles) Ru:mTBP proposées à partir des méthodes des pentes.	40
Tableau 7 – Attribution des bandes de vibration dans l'infrarouge pour deux complexes de nitrosylruthénium $[Ru(NO_3)_3(H_2O)_2](TBP)_x$ avec le TBP en sphère externe et $RuNO(NO_3)_3(TBP)_2$ avec le TBP en sphère interne.	43
Tableau 8 – Bandes de vibration et de déformation des groupements hydroxydes pour les complexes hydroxotétranitro-nitrosylruthénium dihydraté et déshydraté selon les travaux de Scargill. ⁴¹	52
Tableau 9 – Bandes de vibration et de déformation des groupements hydroxydes pour les complexes tétranitro-nitrosylruthénium pour différents groupements en position axiale, en position trans du nitrosyl selon les travaux rapporté par Mousset. ^{3a}	53
Tableau 10 – Position des bandes de vibration pour les ions nitrates selon leur symétrie.	54
Tableau 11 – Paramètres principaux obtenus d'après l'ajustement des spectres EXAFS expérimentaux des composés II, III, IV et trans- $[RuNO(NH_3)_2(H_2O)(NO_3)_2].NO_3.H_2O$	62
Tableau 12 – Caractéristiques principales des composés 1, 2, 3 et 4 en phase solide : distances (Ru-NO, Ru-ligand et N-O) et angle d'intérêt Ru-N-O (déterminés par DRX monocristal) et vibration de la liaison NO du ligand nitrosyle (FTIR). X correspond au groupe en position axiale (OH, H_2O et NO_3).	65
Tableau 13 – Attribution des bandes de vibration observées sur les spectres FTIR des 4 composés de référence $RuNO(NH_3)_4X$ avec $X = OH, H_2O$ et NO_3	67

Tableau 14 – Position de la bande de vibration d'élongation du nitrosyle en fonction de la nature du ligand X en position axiale et des contre-ions des composés rapportés dans la littérature.	68
Tableau 15 – Paramètres structuraux et électroniques déterminés par ajustement des spectres expérimentaux pour les composés 1 et 2. Les ajustements ont été réalisés au seuil K du ruthénium, entre 1,1 et 4 Å dans l'espace de R. Les nombres de coordination étaient fixes.	70
Tableau 16 – Liste des chemins de diffusion associés à un complexe moyen de ruthénium.	74
Tableau 17 – Paramètres déterminés à partir du spectre expérimental de la solution aqueuse de nitrosyle ruthénium 1,20 M dans l'acide nitrique 4 M, par la méthode d'ajustement mise au point lors de ce travail.	77
Figure 44 – Spectre EXAFS pondéré par k^3 de la solution aqueuse initiale de ruthénium (concentration 1,08 M en Ru) à 1 M en HNO_3 . Spectre enregistré au seuil K du ruthénium. Tableau 18 – Paramètres structuraux et électroniques déterminés à partir du spectre expérimental de la solution aqueuse de nitrosyle ruthénium 1,08 M dans l'acide nitrique 1 M, par la méthode d'ajustement mise au point lors de ce travail.	81
Tableau 19 – Mesures des coefficients de distribution du ruthénium pour les expériences d'extraction à 4 M en HNO_3 , 1 M en HNO_3 et à 1 M en HNO_3 avec LiNO_3 3 M (analyses réalisées par ICP-AES, ND : non-déterminé). L'erreur sur les coefficients de distribution est estimée à +/- 10%.	89
Tableau 20 – Concentrations estimées en acide nitrique et en eau dans la phase organique contenant 30% de TBP, données pour le système $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{TBP}$	90
Tableau 21 – Paramètres structuraux et électroniques déterminés à partir du spectre expérimental de la phase organique chargée en ruthénium (concentration 0,060 M en Ru) à partir d'une solution aqueuse à 4 M en acide nitrique, par la méthode d'ajustement mise au point lors de ce travail.	101
Tableau 22 – Paramètres structuraux et électroniques déterminés à partir du spectre expérimental de la phase organique chargée en ruthénium (concentration 0,083 M en Ru) à partir d'une solution aqueuse à 1 M, par la méthode d'ajustement mise au point lors de ce travail.	102
Tableau 23 – Paramètres structuraux et électroniques déterminés à partir du spectre expérimental de la phase organique chargée en ruthénium ($C_{\text{Ru}_{\text{orga}}}^{\text{Ru}} = 0,202$ M) à partir d'une solution aqueuse à 1 M en acide nitrique et 3 M en LiNO_3 , par la méthode d'ajustement mise au point lors de ce travail.	105
Tableau 24 – Fréquences de la bande d'élongation asymétrique O=N=O des ligands nitrates liés au ruthénium dans les composés solides, rapportées dans la littérature.	108
Tableau 25 – Comparaison des données structurales obtenues lors de l'ajustement du spectre expérimental de la phase organique TBP 30%/TPH chargée en ruthénium (concentration 0,060 M en Ru) à partir d'une solution aqueuse à 4 M en acide nitrique avec 2 modèles d'ajustement. Spectre enregistré au seuil K du ruthénium.	111

Tableau 26 - Comparaison des données structurales obtenues lors de l'ajustement du spectre expérimental de la phase organique TBP 30%/TPH chargée en ruthénium (concentration 0,083 M en Ru) à partir d'une solution aqueuse à 1 M en acide nitrique. Spectre enregistré au seuil K du ruthénium.	111
Tableau 27 – Concentrations en ruthénium mesurées par ICP-AES en phases aqueuses et organiques, ainsi que le bilan matière et le coefficient de distribution pour les expériences de vieillissement réalisées à partir de solutions à 1 M et 4 M en HNO ₃ . L'erreur relative sur les mesures est de +/- 10%.	126
Tableau 28 - Constantes de vitesse (en h ⁻¹) et temps de demi-vie des espèces initiales (en h) en fonction de l'acidité pour des solutions d'acide nitrique concentré.....	150
Tableau 29 – Effet de l'acidité sur les constantes cinétiques k (en h ⁻¹) et sur les temps de demi-vie t _{1/2} (en h).....	151
Tableau 30 – Décomposition du complexe RuNO(NO ₂) ₂ OH(H ₂ O) ₂ dans l'acide nitrique 3 mol/L contenant 0,08 mol/L de sulfate cérique (température : 20°C, c _{Ru} = 1,13.10 ⁻³ mol/L). ¹¹	152
Tableau 31 – Cinétiques de conversion des complexes nitrés et mixtes nitrés-nitrates dans l'acide nitrique 0,45 mol/L à 0°C. ²⁰	153
Tableau 32 – Cinétiques de conversion des complexes nitrés et mixtes nitrés-nitrates dans l'acide nitrique 10 mol/L à 0°C. ²⁰	153
Tableau 33 – Coefficients de distribution globaux du ruthénium (tous complexes confondus) rapportés dans la littérature.....	154
Tableau 34 – Positions de plusieurs modes de vibration infrarouge pour des complexes de ruthénium nitrosyle cités dans la littérature.....	156
Tableau 35 – Données cristallographiques des composés de référence	160
Tableau 36 – Résultats des mesures de l'acidité totale en solution par potentiométrie et détermination du nombre moyen de ligand OH par complexe de ruthénium.	164
Tableau 37 - Bandes de vibrations FTIR observées pour les ligands NO ₂ de différents composés de nitrosylruthénium dans la littérature.	173

Liste des équations et équilibres chimiques



$$\log D_M = \log K'_{ex} + x \cdot \log([X^-]) + y \cdot \log([\bar{E}]) \quad (9)$$

$$D_{Ru} = K'_{ex} \cdot [NO_3^-]_{aq}^\alpha \cdot [TBP]^\beta \quad (10)$$

$$[TBP]_{libre} = C_{orga,initial}^{TBP} - C_{orga}^{HNO_3} \quad (11)$$

$$[TBP]_{libre} = \frac{C_{orga,initial}^{TBP}}{1+0,9.[HNO_3]^2+0,004.[HNO_3]^4} \quad (12)$$

$$[TBP]_{libre} = \frac{C_{orga,initial}^{TBP}}{(1+K_1.[NO_3^-]_{aq}.[H^+]_{aq}+(K_2.[NO_3^-]_{aq}^2.[H^+]_{aq}^2(1+\Delta V))} \quad (13)$$

$$\chi(k) = \sum_j N_j S_0^2(k) F_j(k) e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2r_j/\lambda(k)} \frac{\sin(2kr_j + \phi_j(k))}{kr_j^2} \quad (14)$$

