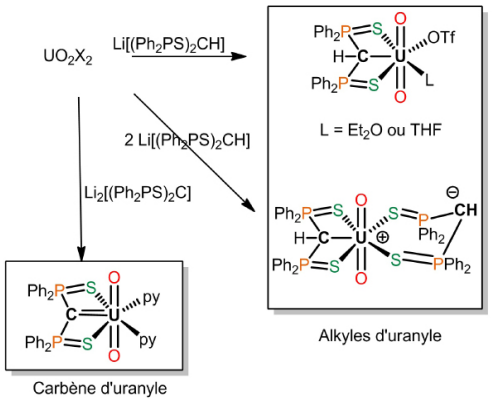
Institut Rayonnement Matière de Saclay
Brèves de l'IRAMIS
N° 202 - Septembre 2011
iramis-i.cea.fr

L'ion uranyle a-t-il des atomes crochus avec le carbone ?

Contact : J-C. Berthet, T : 01 69 08 60 42, J-C. Tourneux, T. Cantat, P. Thuéry, M. Ephritikhine, N. Mézailles.

Au-delà de l'intérêt pour le nucléaire, balayer les idées reçues sur la réactivité et le comportement chimique de l'ion uranyle $\{UO_2\}^{2+}$ est un aspect fondamental sur lequel s'affèrent des chimistes de IRAMIS-SIS2M. Depuis peu, ils cherchent à isoler des composés comportant des liaisons uranium-carbone simple ou multiple. Cette thématique, stagnante depuis presque 150 ans en dépit de nombreux efforts, s'inscrit dans un cadre extrêmement vaste car les composés à liaisons métal-carbone (comme les carbènes Métal=CR_2) sont inextricablement liés aux procédés catalytiques avec lesquels l'industrie transforme les produits de base en solvants, carburants, polymères et autres produits de masse. Le prix Nobel 2005 sur la métathèse des oléfines en est une illustration marquante. Alors que l'ion uranyle associé à deux anions X^- est facilement réduit par les réactifs carbonés anioniques, l'utilisation des anions organiques $\{Ph_2PS\}_2(CH^-)$ et $\{Ph_2PS\}_2(C^{2-})$, peu réducteurs, a permis de stabiliser des espèces alkyle (liaison simple U–C) et carbénique (liaison double U=C) (Figure 1). Des études structurales montrent un raccourcissement notable de la liaison double U=C par rapport à la liaison simple U–C. La réactivité du ligand $\{Ph_2PS\}_2(C^{2-})$ sur cet ion de l'uranium(VI) suggère que la charge anionique reste fortement localisée sur le carbone. Ce point est confirmé par des calculs DFT qui montrent que l'interaction uranyle-carbone est essentiellement électrostatique, avec toutefois une faible covalence assurée par la délocalisation partielle de la charge dans des orbitales 5f et 6d de l'uranium. Ces résultats ouvrent de nouvelles perspectives notamment pour l'étude de la réactivité de l'ion uranyle réputé très stable.

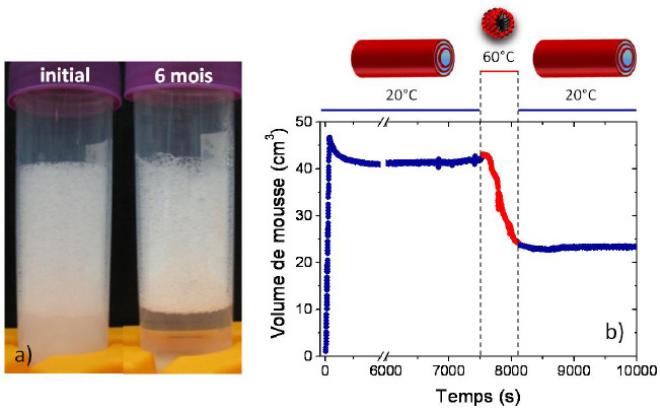


Composés à liaison U-C et U=C de l'ion uranyle.

Mousses ultrastables et thermostimulables à base de tensioactifs verts

Contact : Anne-Laure Fameau. T : 01 69 08 67 73

Dans le contexte actuel du développement de la chimie «verte», nous cherchons à utiliser les propriétés tensioactives de biomolécules d'origine végétale pour formuler des mousses ayant des propriétés supérieures à celles formées à partir de tensioactifs synthétiques. Nous avons choisi d'utiliser un acide gras issu de l'huile de ricin, l'acide gras 12-hydroxy stéarique car il se disperse sous la forme de tubes multilamellaires d'une dizaine de *micromètres* de longueur à température ambiante. A hautes températures, ces tubes fusionnent sous la forme d'assemblages beaucoup plus petits, des micelles sphériques de quelques *nanomètres* de diamètre. Ces solutions à base de tubes ont des propriétés moussantes exceptionnelles puisque les mousses formées sont stables pendant plus de 6 mois, contrairement à celles obtenues avec les tensioactifs classiques (SDS, CTAB). Ce sont les tubes qui stabilisent la mousse et limitent son vieillissement en se concentrant dans les canaux liquides, circulant entre les bulles. Lorsque les mousses sont chauffées, les tubes fusionnent sous forme de micelles *in situ* dans ces canaux liquides, ce qui entraîne une déstabilisation de la mousse en quelques minutes. Les micelles sont effet trop petites pour limiter le vieillissement de la mousse et ne permettent donc pas de la stabiliser. La transition tubes/micelles étant réversible au sein de la mousse, on peut alors stabiliser/déstabiliser une mousse par simple variation de la température autour de la température de transition tubes/micelles. Nous avons ainsi obtenu les premières mousses thermo-sensibles réversibles passant d'un régime ultra-stable à instable en jouant sur les changements morphologiques des auto-assemblages d'acide gras.



a) Photos d'une mousse prises à différents moments.
b) Evolution du volume de mousse en fonction du temps et de la température. La stabilisation/déstabilisation de la mousse est réversible puisqu'une simple variation de la température modifie l'assemblage présent dans la mousse (tube ou micelle) de façon réversible. Par contre, pour retrouver le volume de mousse initial il est nécessaire d'injecter du gaz pour former à nouveau de la mousse.