

Le protactinium : une chimie complexe en solution aqueuse

M. Maloubier [1], J. Aupiais [2], H. Oher [1], C. Le Naour [1]

[1] Université Paris-Saclay, CNRS/IN2P3, IJCLab, 91405 Orsay, France

[2] CEA, DAM, 91297 Arpajon, France

melody.maloubier@ijclab.in2p3.fr

Le protactinium suscite un regain d'intérêt, notamment pour ses applications potentielles dans divers domaines en dehors du nucléaire civil (réacteurs à combustible thorium et accumulation de ^{231}Pa dans les résidus miniers d'uranium). Parmi celles-ci, il est étudié pour sa pertinence en océanographie, où le rapport $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ est crucial, ainsi qu'en criminalistique nucléaire ou géochronologie, où le rapport $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$ trouve son importance. L'irradiation du ^{231}Pa ou du ^{232}Th est également envisagée pour la production de ^{230}U à des fins médicales, notamment pour la thérapie alpha ciblée. Quelle que soit l'application envisagée, une meilleure compréhension des propriétés chimiques de cet élément est essentielle. [1]

Le protactinium, à son degré d'oxydation +V, se distingue des autres actinides du début de la série par l'absence de liaison di-oxo dans ses composés en phase condensée. Jusqu'à présent, seule une liaison mono-oxo courte a été observée dans les milieux oxalique et sulfurique, tandis que de purs fluoro complexes sont identifiés en milieu HF.[2] Cette particularité demeure encore largement incomprise à ce jour.

Dans le but de mieux comprendre la complexation de Pa(V) en solution aqueuse plusieurs approches sont utilisées. Les constantes de complexation, ainsi que la charge du complexe formé, sont déduites à l'échelle des ultra-traces permettant de s'affranchir des phénomènes de polymérisation. Que ce soit par extraction liquide-liquide combinée à la spectrométrie gamma ou par électrophorèse capillaire (EC-ICP-MS), seules des compositions moyennes et des charges de complexes sont obtenues. Les structures des complexes sont quant à elles déterminées à l'échelle du millimolaire grâce à des techniques spectroscopiques telles que la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie d'absorption X. Cependant les données structurales actuelles sur les complexes de Pa(V) sont plutôt rares, en particulier pour prédire la présence ou non de cette liaison mono-oxo. Des difficultés expérimentales apparaissent lorsqu'il s'agit d'isoler des quantités significatives de cet actinide, en particulier du fait de sa propension remarquable à l'hydrolyse et à la polymérisation. Ainsi l'apport des calculs théoriques est également essentiel afin de pouvoir par exemple ajuster les spectres EXAFS mais également de caractériser l'environnement de coordination du cation avec les ligands et les molécules d'eau, et de déterminer la stabilité relative des complexes formés. [3]

Récemment, la spectroscopie d'absorption X haute résolution (HERFD-XAS) a été utilisée pour la première fois aux seuils M_4 et L_{III} du protactinium sur des complexes connus de Pa(V) : PaF_7^{2-} et $\text{PaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ afin de vérifier l'impact de la présence (ou l'absence) d'une liaison mono-oxo sur les spectres XANES.

Ce projet est financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR-21-CE29-0027)

[1] C. Le Naour, M. Maloubier, J. Aupiais, Radiochim. Acta 2022, 110, 481-493.

[2] M. Mendes, S. Hamadi, C. Le Naour, J. Roques, A. Jeanson, C. Den Auwer, P. Moisy, S. Topin, J. Aupiais, C. Hennig, M.V. Di Giandomenico, Inorg. Chem. 2010, 49, 9962-9971.

[3] H.Oher, J. Delafoulhouze, E. Renault, V. Vallet, R. Maurice, Phys. Chem. Chem. Phys. 2023, 25, 10033-10041.