

# Synthèse et caractérisation d'espèces d'actinides polynucléaires (IV)

Maeva Munoz<sup>1</sup>, Christelle Tamain<sup>1</sup>, Matthieu Viro<sup>2</sup>,  
Dominique Guillaumont<sup>1</sup>, Valérie Vallet<sup>3</sup>

<sup>1</sup> CEA, DES, ISEC, DMRC, Univ Montpellier, Marcoule, France. <sup>2</sup> ICSM, Univ Montpellier, CEA, CNRS, ENSCM, Marcoule, France. <sup>3</sup> Laboratoire PhLAM, UMR CNRS 8523, Université des Sciences et Technologies de Lille, Villeneuve d'Ascq, France

---

La chimie des actinides (An) est fortement influencée par la formation d'espèces polynucléaires, qui sont d'intérêt pour des domaines tels que l'environnement, le cycle du combustible nucléaire, voire même les milieux biologiques. Les espèces polynucléaires An(IV) se matérialisent sous la forme de clusters comportant plusieurs centres métalliques reliés par des groupes oxo et/ou hydroxo constituant le cœur du cluster, souvent décrit par sa nucléarité N, représentant le nombre d'actinides qui le composent. Ces entités se forment par des réactions de condensation (d'olation et d'oxolation) en présence d'eau et sont stabilisées en surface par des ligands organiques ou inorganiques.<sup>[1]</sup>

À l'état solide, diverses espèces polynucléaires An(IV) ont été identifiées à partir de structures cristallines caractérisées par diffraction des rayons X (DRX), avec des nucléarités allant de 2 à 38. Cependant, l'hexamère composé de 6 atomes de plutonium est souvent observé sous la forme du cœur  $[\text{Pu}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12+}$ . Takao et al. ont étudié la formation de clusters hexanucléaires de Np, U et de Th en solution, en présence de ligands carboxylates.<sup>[2]</sup> Notre équipe a également étudié la formation de clusters hexamériques de Pu dans diverses conditions. Les résultats ont révélé des similitudes dans les spectres UV-Vis associés à cette nucléarité.<sup>[1]</sup> Cependant, les études en solutions aqueuses demeurent insuffisantes, et l'identification de ces espèces polynucléaires en solution reste difficile.

De plus, des études récentes suggèrent que ces espèces pourraient jouer un rôle dans le mécanisme de formation des nanoparticules colloïdales de  $\text{PuO}_2$ .<sup>[3]</sup> En effet, la signature spectroscopique de clusters hexanucléaires de Pu(IV) a été identifiée comme intermédiaire réactif dans ce processus qui est irréversible. Les colloïdes peuvent poser des défis dans le contexte du retraitement des combustibles nucléaires usagés. Comprendre la formation des espèces polynucléaires d'actinides est donc crucial pour comprendre et maîtriser la formation de colloïdes en solution.

Le premier objectif de cette étude est de développer des bases de données spectroscopiques fiables pour faciliter l'identification de ces espèces en solution. La synthèse de cristaux de Pu(IV) caractérisés par DRX sera combinée à la collecte de spectres d'absorption UV-visible et vibrationnels. Cela permettra leur identification en solution, améliorant la compréhension des mécanismes de formation de ces espèces et leur évolution vers la formation de colloïdes. Des résultats préliminaires seront présentés dans le poster.

- [1] Tamain, C.; Dumas, T.; Guillaumont, D.; Hennig, C.; Guilbaud, P. First Evidence of a Water-Soluble Plutonium(IV) Hexanuclear Cluster. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, 2016 (22), 3536–3540.
- [2] Takao, K.; Takao, S.; Scheinost, A. C.; Bernhard, G.; Hennig, C. Formation of Soluble Hexanuclear Neptunium(IV) Nanoclusters in Aqueous Solution: Growth Termination of Actinide(IV) Hydrous Oxides by Carboxylates. *Inorg. Chem.*, **2012**, 51 (3), 1336–1344.
- [3] Cot-Auriol, M.; Viro, M.; Dumas, T.; Diat, O.; Menut, D.; Moisy, P.; Nikitenko, S. I. First Observation of  $[\text{Pu}_6(\text{OH})_4\text{O}_4]^{12+}$  Cluster during the Hydrolytic Formation of  $\text{PuO}_2$  Nanoparticles Using H/D Kinetic Isotope Effect. *Chem. Commun.*, **2022**, 58 (94), 13147–13150.