

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

En Chimie Séparative Matériaux et Procédés

École doctorale ED 459 Sciences Balard

Unité de recherche UMR 5257 - ICSM

Etude de la formation en solution de clusters de  
plutonium (IV) en présence du ligand acétate

Présentée par Geoffroy CHUPIN

Le 17 Mars 2022

Sous la direction de Philippe MOISY

Devant le jury composé de

Christophe DEN AUWER, Pr, Université Côte d'Azur

Grégory NOCTON, Dr, Ecole Polytechnique

Thierry LOISEAU, Dr, Université de Lille

Valérie VALLET, Dr, Université de Lille

Jerzy ZAJAC, Pr, Université de Montpellier

Dominique GUILLAUMONT, Dr, CEA Marcoule

Christelle TAMAIN, Dr, CEA Marcoule

Matthieu VIROT, Dr, CEA Marcoule

Philippe MOISY, Dr, CEA Marcoule

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

Membre invité

Membre invité

Membre invité

Directeur de thèse



UNIVERSITÉ  
DE MONTPELLIER



## RESUME

---

Les clusters d'actinide (IV) sont des molécules à plusieurs centres métalliques reliés entre eux par des groupes oxo et/ou hydroxo en solution aqueuse (le cœur). Ces espèces se forment en présence d'eau par des réactions de condensation, et sont stabilisées par des ligands organiques ou inorganiques (en surface). Si les structures des clusters sont souvent décrites à l'état solide, elles le sont beaucoup moins en solution. La plupart des clusters observés en solution sont des clusters hexamériques à géométrie octaédrique, complexés à des ligands à fonction carboxylate. Si quelques données existent pour les clusters hexamériques de Th(IV), U(IV) et Np(IV) en solution, très peu d'informations sont rapportées sur Pu(IV). Les données thermodynamiques et cinétiques sur la formation des clusters en solution sont rares. Il en résulte que les clusters ne sont pas pris en compte dans les modèles de spéciation. L'objectif de la thèse est l'étude en solution des clusters de Pu(IV) en présence d'un ligand carboxylate simple, le ligand acétate.

Afin d'identifier l'ensemble des espèces susceptibles de se former en solution, Pu(IV) en présence d'acétate a d'abord été caractérisé par spectroscopie d'absorption Vis-NIR. Huit espèces différentes ont pu être identifiées par spectroscopie Vis-NIR : trois cations aquo ( $\text{Pu}^{3+}$ ,  $\text{Pu}^{4+}$  et  $\text{PuO}_2^{2+}$ ) et cinq espèces d'acétate de Pu(IV). Ces cinq espèces ont ensuite été caractérisées en couplant des approches expérimentales (Vis-NIR, EXAFS et ESI-MS) et théorique par calcul de chimie quantique (DFT). Le cluster hexamérique octaédrique  $\text{Pu}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{AcO})_{12}(\text{H}_2\text{O})_6$  a été identifié en solution. Cette espèce était la structure manquante des clusters hexamérique  $\text{An}_6\text{O}_6(\text{OH})_4(\text{AcO})_{12}$  des An(IV). Les quatre autres espèces qui l'accompagnent sont proposées comme étant des complexes « classiques » monomériques. Connaissant les espèces d'acétate de Pu(IV) formées en solution, leurs fractions ont pu être évaluées par déconvolution et reportées sur un diagramme de distribution des espèces en pL.

## ABSTRACT

---

An(IV) clusters are multiple metallic centers molecules, where actinide atoms are linked by oxo or hydroxo groups. Those species are formed by condensation reactions with water. They are stabilized thanks to organic or inorganic ligands. If the structures of the clusters are well known at solid state, this is not the case in solution. Hexameric cluster with an octahedral shape core is the main structure detected in solution. This structure is stabilized by ligand with carboxylate functions. Information exists for Th(IV), U(IV) and Np(IV) hexanuclear in solution, but few studies are reported for Pu(IV). Thermodynamic and kinetic data on the formation and the stability of clusters are scarce. Consequently, clusters are not taken into account for speciation diagram. The goal of this work is to study the plutonium (IV) clusters behavior in solution with a simple carboxylate ligand, acetate.

In order to detect all potentially formed plutonium with acetate species, solutions were first characterized by Vis-NIR absorption spectroscopy. Large variations of pH and acetate concentrations were used and eight different species are identified: three aquo cations ( $\text{Pu}^{3+}$ ,  $\text{Pu}^{4+}$ ,  $\text{PuO}_2^{2+}$ ) and five plutonium complexes with acetate. Those five acetate complexes were characterized by coupling experimental (Vis-NIR and EXAFS spectroscopy and ESI-MS spectrometry) and theoretical approach through quantum chemistry. As a result,  $\text{Pu}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{AcO})_{12}(\text{H}_2\text{O})_6$  hexameric cluster has been identified, the missing bloc in the An(IV) series with formate, acetate ligands. The four other complexes are attributed to plutonium (IV) acetate monomeric complexes. Species of Pu(IV) with acetate being described, their fractions in solution are evaluated and reported on a speciation diagram on the pL axis.

## REMERCIEMENTS

---

Mes premiers remerciements vont à Christophe Den Auwer et Gregory Nocton pour avoir accepté d'évaluer ce travail de thèse et pour le temps qu'ils y ont consacré. Je remercie également les membres du jury que sont Thierry Loiseau, Valérie Vallet et Jerzy Zajac pour avoir examiné ce travail.

Je souhaite remercier Philippe Moisy pour avoir dirigé mes travaux de thèse. Après vous avoir eu en tant que professeur en master, puis comme directeur de thèse, je veux ici vous adresser mes remerciements pour vos très nombreux conseils scientifiques, votre disponibilité et votre engouement pour la recherche. C'est avec vous que j'ai découvert la chimie du plutonium, c'est quelque chose qui ne s'oublie pas !

Je souhaite remercier Christelle Tamain pour avoir encadré ce travail, sa disponibilité, ses conseils avisés tout au long de ces années de thèse et ses nombreuses relectures du manuscrit.

Je souhaite sincèrement remercier Dominique Guillaumont pour m'avoir suivi et encadré durant ces trois longues années. Cette thèse n'aurait jamais pu voir le jour sans ton aide, tes nombreux conseils, ton soutien dans les moments difficiles, ton écoute, ta bonne humeur, ta patience, et j'en passe ... Si j'y suis arrivé, c'est grâce à toi. Merci.

Je souhaite remercier Philippe Guilbaud pour m'avoir accueilli au LILA. Je vous remercie chaleureusement pour votre écoute, votre soutien et votre disponibilité, ainsi que pour nos discussions vélo (pliant ou pas) ... !

Je souhaite remercier Thomas Dumas, pour m'avoir transmis une partie de son savoir de l'EXAFS. Une science autant qu'un art ! Ce fut un grand plaisir d'avoir pu travailler ensemble, toujours avec le sourire. Ta disponibilité et tes nombreux conseils m'ont permis d'avancer et d'élucider de nombreuses zones d'ombre que je n'aurais su éclairer sans toi.

Je souhaite remercier Laurence Berthon. Grâce à toi, les clusters ont été démasqués par ESI-MS ! Merci pour tes conseils, ta gentillesse, ta patience et pour toutes les discussions en *phase gaz* qu'on a pu avoir. Remerciement spécial pour la recette des pâtes de coings !

Je souhaite remercier Georges Saint-Louis. Cette thèse n'aurait pas été la même si tu n'avais pas été là ! Plus que des remerciements, c'est une accolade de vieux camarades que je souhaite t'adresser ! Ta disponibilité au laboratoire, les analyses ESI-MS, ton humour et les bons moments passés ensemble font que travailler avec toi, c'est la régalaade (à prononcer avec l'accent du sud). Merci !

Je souhaite remercier Claude Berthon pour sa disponibilité au laboratoire et nos nombreuses discussions scientifiques. Je remercie Paul Estevenon pour nos interminables discussions sur les clusters de plutonium, cérium (ou tout ce qui fait des complexes) pendant des heures, bien au-delà du raisonnable ! Quel plaisir de parler sciences avec toi ! Je remercie Laëticia Guerin et Nathalie Boubals pour leur aide au laboratoire et leur patience lors de mes premiers pas en zone radioactive. Je remercie Isabelle Dantille pour son infinie gentillesse et pour m'avoir aiguillé dans les méandres administratifs du service.

Bien sûr, je remercie mes deux compagnons de voyage, Diego et Clovis, avec qui j'ai tant partagé au cours de ces années. Votre soutien et vos encouragements ont été précieux dans les moments difficiles. Et que de pauses café... ! Bien sûr, je remercie la *team des jeunes* avec qui j'ai pu partager cette aventure : Thomass, Félicité, Brandon, Ilyes, Damien, Loïc et Luca. Quel plaisir de vous

connaître ! Je remercie sincèrement Marin et Charly. C'est là une amitié rare, et c'est aussi grâce à elle que j'ai pu aller jusqu'au bout.

Je remercie toute ma famille et surtout mes parents qui m'ont soutenu durant ces dix longues années d'études. J'ai de la chance d'être bien entouré.

Enfin, comment ne pas te remercier toi, Audrey, avec qui je partage ma vie. Ces remerciements seraient trop longs pour dire tout ce que tu m'apportes dans la vie et ton soutien indéfectible durant cette thèse interminable. Me voilà enfin libéré, la vraie vie peut commencer.

# TABLE DES MATIERES

Résumé.....	3
Abstract.....	4
Remerciements.....	5
Abréviations.....	11
<b>Introduction générale.....</b>	<b>12</b>
<b>Chapitre I : Etat de l'art sur la structure, la spéciation et la modélisation moléculaire des clusters d'actinide (IV).....</b>	<b>15</b>
1. Hydratation, hydrolyse et condensation des actinides (IV).....	16
1.1. Hydratation et hydrolyse.....	16
1.2. Condensation.....	17
1.2.1. L'olation.....	17
1.2.2. L'oxolation.....	17
1.3. Complexes polynucléaires, clusters et colloïdes.....	18
2. Les clusters d'actinide (IV).....	19
2.1. Généralités.....	19
2.2. Structure des clusters à l'état solide.....	20
2.2.1. Stœchiométries et géométries du cœur des clusters.....	20
2.2.2. Ligands et sphère de coordination.....	22
3. Comportement en solution des clusters carboxylate de An(IV).....	23
3.1. Comportement des clusters carboxylate de Th(IV).....	23
3.2. Comportement des clusters carboxylate de U(IV).....	24
3.3. Comportement des clusters carboxylate de Np(IV).....	26
3.4. Comportement des clusters carboxylate de Pu(IV).....	27
3.5. Bilan.....	27
4. Complexation des actinides (IV) par les fonctions carboxylates.....	27
4.1. Propriétés du ligand acétate.....	27
4.2. Complexes monomériques de thorium (IV) par les fonctions carboxylates.....	28
4.3. Complexes monomériques d'uranium (IV) par les fonctions carboxylates.....	29
4.4. Complexes monomériques de neptunium (IV) par les fonctions carboxylates.....	29
4.5. Complexes monomériques de plutonium (IV) par les fonctions carboxylates.....	30
5. Méthodes de caractérisation des clusters en solution.....	33
5.1. Caractérisation à partir d'une structure solide.....	34
5.1.1. Identification par comparaison directe.....	34
5.1.2. Identification par comparaison indirecte.....	34
5.2. Caractérisation sans structure solide.....	35

5.2.1.	Caractérisation par structure analogue.....	35
5.2.2.	Caractérisation par couplage multi technique .....	36
6.	Chimie quantique appliquée aux clusters d'actinide (IV) .....	37
6.1.1.	Méthodes de calculs.....	37
6.1.2.	Optimisation de la géométrie des clusters.....	38
6.1.3.	Propriétés calculées.....	38
7.	Conclusion.....	39
	<b>Chapitre 2 : Partie expérimentale et premiers résultats.....</b>	<b>41</b>
1.	Partie expérimentale : Préparation des échantillons et outils analytiques .....	42
1.1.	Spectroscopie d'absorption Vis-NIR.....	42
1.2.	Spectroscopie EXAFS .....	43
1.2.1.	Préparation des échantillons de plutonium pour l'analyse EXAFS.....	43
1.2.2.	Paramètres expérimentaux des analyses EXAFS.....	43
1.2.3.	Traitement des données.....	44
1.2.4.	Analyse des oscillations .....	44
1.3.	Calculs de chimie quantique.....	45
1.4.	Spectrométrie ESI-MS.....	46
1.4.1.	Préparation des échantillons pour l'ESI-MS .....	46
1.4.2.	Paramètres expérimentaux.....	46
1.4.3.	Analyse des données .....	46
2.	Premiers résultats : caractérisation Vis-NIR du plutonium en solution en présence du ligand acétate.....	47
2.1.	Conditions chimiques .....	47
2.2.	Stabilité de Pu(IV) en solution en présence du ligand acétate.....	48
2.2.1.	Stabilité redox de Pu(IV).....	49
2.2.2.	Stabilité face à l'hydrolyse de Pu(IV).....	52
2.2.3.	Bilan .....	52
2.3.	Deconvolution des spectres de Pu(IV) en solution en présence de ligand acétate – Dénombrement des différentes composantes .....	53
2.3.1.	Composantes spectrales de références .....	53
2.3.2.	Identification des spectres des complexes de Pu(IV) complexé par les ions acétates – Méthodologie.....	55
2.4.	Evaluation des fractions des composantes de Pu(IV) en présence du ligand acétate .....	58
2.4.1.	Précision de la méthode de déconvolution.....	58
2.4.2.	Suivi cinétique des échantillons .....	59
2.4.3.	Etablissement du diagramme de distribution des espèces.....	60
3.	Conclusion.....	63

<b>Chapitre 3 : Identification du cluster hexamérique d'acétate de Pu(IV)</b> .....	64
1. Caractérisation en solution par spectroscopie Vis-NIR et EXAFS.....	65
1.1. Caractérisation par spectroscopie Vis-NIR .....	65
1.2. Caractérisation par spectroscopie EXAFS.....	67
2. Simulation des spectres EXAFS de clusters de Pu(IV) avec le ligand acétate à partir de calculs DFT .....	69
2.1. Calculs des paramètres structuraux du cluster hexamérique octaédrique de Pu(IV) avec le ligand acétate par DFT.....	70
2.2. Simulation des spectres EXAFS de $\text{Pu}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{AcO})_{12}(\text{H}_2\text{O})_6$ .....	71
2.3. Simulation des spectres EXAFS avec d'autres clusters.....	74
3. Caractérisation du cluster par spectrométrie ESI-MS.....	78
3.1. Caractérisation ESI-MS de l'hexamère d'acétate de Pu(IV) .....	78
3.2. Optimisation de géométrie par DFT des ions hexamères .....	82
4. Discussion.....	84
5. Conclusion.....	87
<b>Chapitre 4 : Identification des complexes acétate de Pu(IV)</b> .....	88
Partie A : Caractérisation des complexes Pu(IV)-A et Pu(IV)-B .....	89
A.1. Résultats .....	89
A.1.1. Caractérisation par spectroscopie EXAFS .....	89
A.1.2. Caractérisation par spectrométrie ESI-MS .....	94
A.1.3. Bilan .....	95
A.2. Discussion .....	95
Partie B : Caractérisation des complexes Pu(IV)-D et Pu(IV)-E .....	100
B1. Résultats .....	100
B.1.1. Caractérisation par spectroscopie EXAFS .....	100
B.1.2. Caractérisation par spectrométrie ESI-MS .....	113
B.1.3. Formation des espèces Pu(IV)-D et Pu(IV)-E en fonction de la concentration de plutonium .....	116
B.2. Discussion .....	117
Conclusion.....	120
<b>Conclusion générale et perspectives</b> .....	122
<b>Annexes</b> .....	126
Annexe A – Données de la littérature complémentaires.....	127
1. Liste des géométries des clusters à l'état solide .....	127
2. Spectres Vis-NIR de Pu(IV) avec le ligand formiate de la littérature.....	133
3. Spectres Vis-NIR de Pu(IV) avec le ligand acétate de la littérature.....	134
Annexe B – Tableau des conditions chimiques des échantillons .....	136

Annexe C – Matériel et description des outils d’analyse .....	138
1. Produits chimiques utilisés.....	138
2. spectroscopie EXAFS.....	138
3. Spectrométrie ESI-MS.....	140
Annexe D – Equation de $[AcO^-]_{libre}$ .....	142
Annexe E – Composantes isolées par déconvolution des spectres Vis-NIR.....	143
1. Comparaison des composantes d’acétate de Pu(IV) avec les spectres de Pu(IV) avec les ions nitrates .....	143
2. Détails pour l’obtention de la composante Pu(IV)-D .....	143
Annexe F – Suivis cinétiques des échantillons par spectroscopie Vis-NIR .....	145
Annexe G – Conversion des fractions d’atomes de plutonium vers les fractions d’espèces de plutonium .....	154
Annexe H - Ajustements complémentaires des paramètres EXAFS .....	155
1. Etude de Pu(IV)-C – Paramètres d’ajustement pour $N_0=8$ .....	155
2. Etude de Pu(IV)-D – paramètres d’ajustement pour $N_0=9$ .....	155
Annexe I – Oscillations EXAFS ab initio de clusters théoriques .....	156
1. Calculs DFT du cluster trimérique, tétramérique plan, hexamérique plan et octaédrique et 16-mérique de Pu(IV) avec le ligand acétate .....	156
2. Quenching des oscillations Pu-Pu de l’hexamère plan.....	157
3. Superposition des oscillations EXAFS expérimentales et théoriques pour l’identification des complexes.....	158
3.1. Pu(IV)-A / Pu(IV)-B .....	158
3.2. Pu(IV)-E .....	159
3.3. Pu(IV)-D .....	160
Annexe J – Attribution des ions détectés en ESI-MS pour l’étude des complexes Pu(IV)-A, Pu(IV)-B, Pu(IV)-D et Pu(IV)-E .....	161
1. Pu(IV)-D et Pu(IV)-E .....	161
2. Pu(IV)-D et Pu(IV)-E .....	161
Annexe K –Déconvolution des spectres Vis-NIR pour l’étude du complexe Pu(IV)-D .....	163
1. Suivis cinétiques par spectroscopie Vis-NIR .....	163
2. Détails des déconvolutions des spectres Vis-NIR au moment de l’analyse EXAFS. ....	167
3. Déconvolution par PCA des spectres Vis-NIR .....	169
<b>Références</b> .....	173

## ABBREVIATIONS

---

Ac	Acide acétique et acétate
Adj	Adjacent
An	Actinide
DFT	Density Functional Theory
DOTA	Acide 1,4,7,10-tetraazacyclododecane-1,4,7,10-tetraacétique
DRX	Diffraction des Rayons X
DW	Debye Waller
ESI – MS	ElectroSpray Ionisation Mass Spectrometry
EXAFS	Extended X ray Absorption Fine Structure
HEXS	High Energy X-ray Scattering
HF	Hartree-Fock
IR	Infra Rouge
isCID	In-Source Collision-Induced Dissociation
LC-RECP	Large Core Relativistic Effective Core Potential
NC	Nombre de Coordination
Opp	Opposé
PCA	Principal Component Analysis
RECP	Relativistic Effective Core Potential
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
SAXS	Small Angle X-ray Scattering
SC-RECP	Small Core Relativistic Effective Core Potential
SC-XRD	Single Crystal X Ray Diffraction
TF	Transformée de Fourier
Vis-NIR	Visible – Near Infra Red
XANES	X ray Absorption Near Edge Structure

## INTRODUCTION GENERALE

---

La découverte du neptunium<sup>1</sup> et du plutonium<sup>2</sup> dans les années 40 a ouvert la voie à la chimie des éléments transuraniens et des actinides. Mais cette chimie est difficile d'accès à cause de la radioactivité et de la forte toxicité de ces éléments. Des équipements et des installations spécifiques extrêmement coûteuses sont alors nécessaires. Malgré ces barrières, la chimie en solution des actinides est d'un intérêt stratégique et se révèle être d'une grande richesse. Ces éléments peuvent atteindre plusieurs degrés d'oxydation en solution, ils peuvent varier de +III à +VII. Certains degrés d'oxydation peuvent se dismuter et plusieurs valences peuvent coexister en solution. A cette richesse du comportement redox, s'ajoute la complexité de la sphère de coordination, avec un nombre de coordination qui varie de 6 jusqu'à 12 autour des actinides (IV). Comme pour tous les cations métalliques durs, les cations actinides peuvent s'hydrolyser. Les actinides tétravalents An(IV), en particulier Pu(IV), ont la particularité d'être des acides de Lewis durs et sont prédisposés à l'hydrolyse. Ces réactions peuvent conduire à la condensation des cations aquo Pu<sup>4+</sup> et à la formation de colloïdes, comparables à des polymères. Toutefois, ces réactions peuvent être régulées, et des espèces intermédiaires, entre les complexes « classiques » monomériques et le colloïde, peuvent être formés : les complexes polynucléaires et les clusters.

Les complexes polynucléaires et les clusters d'actinide (IV) sont composés de plusieurs centres métalliques (le cœur) reliés entre eux bien souvent en solution aqueuse par des groupes oxo et/ou hydroxo. Les clusters sont de plus stabilisés par des ligands organiques (carboxylate) ou inorganiques (chlorure, sulfate, ...) en surface du cœur. Jusqu'au début des années 80, la formation de complexes polynucléaires d'actinides était peu renseignée et une seule structure d'un cluster de U(IV) était connue.<sup>3-5</sup> Depuis une vingtaine d'année seulement, le nombre de publication relatif à l'étude des clusters a considérablement augmenté, en particulier à l'état solide. Mais ces structures solides ne sont pas nécessairement représentatives des espèces en solution.

La caractérisation des clusters en solution a été rendue possible notamment par le développement des outils d'absorption des rayons X au début des années 2000.<sup>6</sup> Toutefois, cette approche expérimentale nécessite l'accès à un synchrotron, un grand instrument non disponible au laboratoire. De plus, les clusters sont obtenus dans des mélanges, rarement purs. Il faut donc connaître la composition de la solution afin d'interpréter les spectres X. La spectroscopie Vis-NIR s'est alors révélée être une technique de choix pour différencier ces espèces. Si un spectre Vis-NIR de référence est disponible, il est possible d'évaluer la proportion de l'espèce formée en solution. Mais ces données de référence sont peu nombreuses, en particulier pour le plutonium. La chimie théorique peut alors aider à l'interprétation des résultats expérimentaux qui sont souvent peu nombreux et difficiles à analyser.<sup>7</sup> Cet apport pour la caractérisation des clusters est récent. Le grand nombre d'électrons à considérer pour des clusters d'actinide rend les calculs complexes. La possibilité puis l'intérêt de caractériser les clusters par chimie théorique reste à démontrer.

La difficulté à établir la présence des clusters en solution a limité leur identification en solution. Ainsi, les données thermodynamiques et cinétiques de formation sont rares,<sup>8,9</sup> bien que ces clusters peuvent se former et se stabiliser sur de grandes gammes de pH et de concentrations de ligand et d'actinide.<sup>8,10,11</sup> La prise en compte des clusters dans les diagrammes de spéciation est essentielle pour améliorer les connaissances sur le comportement en solution des An(IV). En plus de cet aspect fondamental, les clusters d'actinide (IV) peuvent potentiellement se former dans l'environnement<sup>11-13</sup> et dans les milieux biologiques. Pouvoir être prédictif de leur formation dans ces milieux est primordial.

## Objectif de la thèse et démarche

L'objectif de la thèse est l'étude en solution du plutonium (IV) en présence du ligand acétate. Ce ligand carboxylate « simple » permettra d'identifier de nombreux complexes et clusters susceptibles de se former en solution. La spectrophotométrie Vis-NIR a été retenue pour identifier les espèces d'acétate de Pu(IV) en solution. En effet, les bandes d'absorption de Pu sont sensibles à l'environnement autour du cation. Les espèces formées en solution pourront alors être différenciées. Connaissant la distribution des espèces en solution, la stœchiométrie et la structure des espèces sera résolue par spectroscopie d'absorption X (EXAFS) et par spectrométrie ESI-MS. Pour aider à l'interprétation des résultats obtenues par EXAFS, des calculs de chimie quantique par DFT seront effectués. C'est donc un couplage multi-technique, à la fois expérimental et théorique, qui sera appliqué à l'identification des espèces d'acétate de Pu(IV).

Dans un premier chapitre, un état de l'art sera détaillé sur l'ensemble des clusters rapportés à l'état solide et en solution pour les An(IV). Cet état de l'art sera complété par les données de spéciation disponibles sur les complexes « classiques » monomériques susceptibles de se former avec le ligand acétate. Les différentes techniques et les récents résultats sur l'apport de la chimie quantique pour la caractérisation des clusters seront détaillés.

La préparation des échantillons et les méthodes d'analyses mises en œuvre au cours de cette thèse seront décrites dans le deuxième chapitre. La méthode de déconvolution des spectres Vis-NIR et les premiers résultats obtenus par spectrophotométrie Vis-NIR seront détaillés. Un premier diagramme de distribution des espèces sera proposé. Ce diagramme servira de point de départ à l'étude du plutonium (IV) avec le ligand acétate.

Les espèces formées seront ensuite caractérisées au chapitre trois et quatre. Le chapitre trois sera focalisé sur l'identification du cluster hexamérique d'acétate de Pu(IV). La formation du cluster en solution sera confirmée par mesure spectrophotométrique Vis-NIR. Sa structure en solution sera résolue par spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS), couplé à des études de chimie théorique (DFT). Enfin, le cluster en solution sera analysé par spectrométrie ESI-MS. Le spectre Vis-NIR du cluster hexamérique sera enfin confronté à ceux de la littérature. Au cours du chapitre quatre, les complexes « classiques » monomériques en mélange avec le cluster seront étudiés. La formation de ces espèces sera confirmée par spectrophotométrie Vis-NIR avant qu'elles ne soient analysées par spectroscopie EXAFS et par spectrométrie ESI-MS. Les stœchiométries des espèces monomériques pourront être proposées à partir du diagramme de distribution des espèces établi au chapitre deux. Enfin, les spectres Vis-NIR des complexes monomériques seront comparés à ceux de la littérature.

CHAPITRE I : ÉTAT DE L'ART SUR LA STRUCTURE, LA SPECIATION ET LA  
MODELISATION MOLECULAIRE DES CLUSTERS D'ACTINIDE (IV)

---

# 1 HYDRATATION, HYDROLYSE ET CONDENSATION DES ACTINIDES (IV)

Du fait de leur forte densité électronique et de leur acidité, les actinides (IV) sont prédisposés à l'hydrolyse et donc à la condensation.<sup>14</sup> Ces réactions sont à la base de la formation des clusters à pont oxo et hydroxo d'actinide (IV) étudiés dans cette thèse.

## 1.1. HYDRATATION ET HYDROLYSE

Le ions actinides IV sont des acides durs au sens de Pearson et des acides de Lewis. Lorsque ces ions sont en milieu aqueux, le caractère base de Lewis des molécules d'eau permet la formation des cations aquo  $[M(H_2O)_x]^{4+}$ . Ce phénomène est appelé l'*hydratation*.

Comme la liaison M-OH<sub>2</sub> induit une donation électronique de la molécule d'eau vers le cation métallique, la liaison O-H de l'eau est affaiblie et le proton devient plus acide. Le pouvoir polarisant du cation renforce cette acidité. La molécule d'eau liée est plus acide que la molécule libre. Ainsi, les cations aquo se comportent comme des acides de Brønsted et peuvent être engagés dans des équilibres acido-basiques. Cet équilibre est couramment appelé *équilibre d'hydrolyse* :<sup>15-17</sup>



Dans le tableau I-1 sont rapportés les constantes thermodynamiques absolues  $\log(\beta_{n,m,-y}^0)$  ( $n$  la nucléarité,  $m$  la stœchiométrie en ligand et  $y$  le taux d'hydrolyse) de l'équilibre d'hydrolyse (équation I-1) pour Th(IV), U(IV), Np(IV) et Pu(IV) mesurées avec des concentrations à l'état de trace.<sup>18-20</sup> Les espèces hydroxylées neutres  $An(OH)_4$  peuvent précipiter selon l'équilibre de solubilité I-2 :



Les constantes de solubilité  $K_s$  associées à cet équilibre sont indiquées par Neck *et al.*<sup>20</sup> et sont retranscrites dans le Tableau I-1.

	$\log(\beta_{1,0,-1}^0)$	$\log(\beta_{1,0,-2}^0)$	$\log(\beta_{1,0,-3}^0)$	$\log(\beta_{1,0,-4}^0)$	$\log(K_s(An(OH)_4(am)))$
<b>Th(IV)</b>	$-2,5 \pm 0,5$	$-6,2 \pm 0,5$	$-11,0 \pm 1,0$	$-17,4$	$-54,2 \pm 1,3$
<b>U(IV)</b>	$-0,4 \pm 0,2$	$-1,1 \pm 1,0$	$-3,7 \pm 1,0$	$-11,3 \pm 1,0$	$-60,86 \pm 0,36$
<b>Np(IV)</b>	$0,55 \pm 0,20$	$0,35 \pm 0,30$	$2,8 \pm 1,0$	$-8,3 \pm 1,1$	$-56,7 \pm 0,5$
<b>Pu(IV)</b>	$0,6 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,3$	$-2,3 \pm 0,4$	$-8,5 \pm 0,5$	$-58,5 \pm 0,7$

Tableau I-1: constantes thermodynamiques d'hydrolyse absolues de Th(IV), U(IV), Np(IV) et Pu(IV)<sup>18,19,21</sup> à  $I=0$  M,  $T=298,15$  K et  $P=1,0$  bar (conditions standards). Les constantes  $\beta_{1,0,-y}^0$  correspondent à l'équilibre d'hydrolyse équation I-1 et les constantes de solubilités des phases amorphes selon l'équation I-2.

A partir des valeurs des constantes d'hydrolyses  $\log(\beta_{1,0,-y}^0)$  et de solubilité  $\log(K_s(An(OH)_4(am)))$  du Tableau I-1, le diagramme de spéciation des espèces hydroxylées de Pu(IV) est présenté sur la Figure I-1. Ces constantes sont calculées à partir de concentrations à l'état de traces ( $[Pu] < 10^{-10}$  M), c'est-à-dire que la formation de complexes polynucléaires n'est pas observable, et donc pas considérée. Le domaine d'existence des espèces solvatées de plutonium est compris entre pH=0 et 0,5 avant que la phase amorphe  $Pu(OH)_4(am)$  ne précipite. Il faut noter que les formes

anioniques  $\text{Pu}(\text{OH})_5^-$  et  $\text{Pu}(\text{OH})_6^{2-}$  ne sont pas rapportées car les constantes thermodynamiques font encore l'objet de débats dans la littérature.

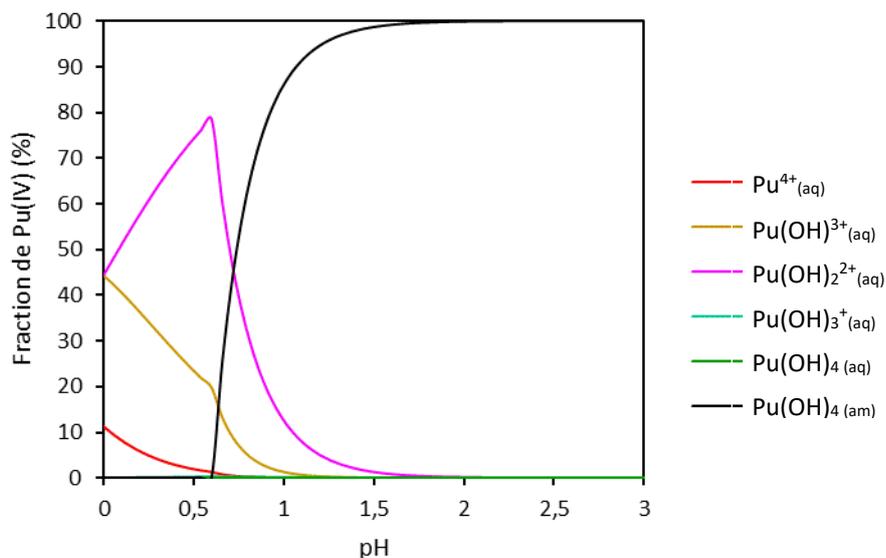


Figure I-1. Diagramme de distribution thermodynamique des espèces hydroxyde de Pu(IV) d'après les constantes rapportées Tableau I-1 (solution de plutonium à l'état de trace).<sup>18-20</sup>

## 1.2. CONDENSATION

Une fois l'espèce  $[\text{An}(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_{z-y}]^{z+}_{(aq)}$  hydroxo formée, cette dernière peut réagir avec un autre cation métallique hydraté. C'est le phénomène de *condensation*.<sup>17</sup> Des complexes à plusieurs centres métalliques sont produits, formant des entités de tailles variables. Les cations sont reliés entre eux via des ligands pontants hydroxo ou oxo, issus de réactions d'olation et d'oxolation.

### 1.2.1. L'olation

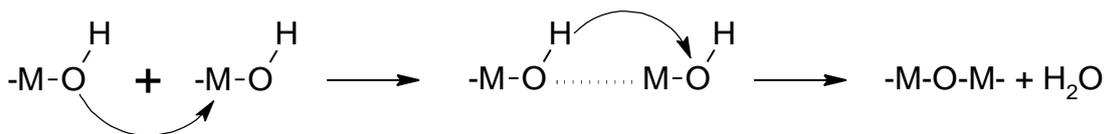
L'olation est la réaction entre un complexe hydrolysé  $[\text{M}(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_{y-z}]^{(z-h)+}$  et un cation hydraté. Cette réaction s'apparente à une substitution nucléophile d'ordre 2,  $\text{S}_{\text{N}2}$ , et suit le mécanisme suivant :



Elle s'accompagne de l'élimination d'une molécule d'eau avec création d'un pont hydroxo  $\mu_2\text{-OH}$  ou  $\mu_3\text{-OH}$  entre les cations. Cette réaction est généralement très rapide de par la forte labilité de la molécule d'eau  $\text{M-OH}_2$ .<sup>17</sup>

### 1.2.2. L'oxolation

Dans le cas où les deux précurseurs sont hydrolysés, une autre réaction s'engage : l'oxolation. La condensation s'effectue en deux étapes :



La première étape du mécanisme est l'attaque nucléophile de l'hydroxo sur le cation métallique du complexe voisin. La deuxième étape est le transfert du proton de l'oxygène pontant complexé vers l'hydroxo non pontant. Cet échange permet le départ d'une molécule d'eau. La liaison oxo est créée.

### 1.3. COMPLEXES POLYNUCLEAIRES, CLUSTERS ET COLLOÏDES

Ces réactions d'olation et d'oxolation se poursuivent jusqu'à ce qu'une réaction de terminaison ait lieu. La terminaison correspond, par exemple, à la complexation des cations métalliques par des ligands (organique ou inorganique).<sup>14</sup>

Si la terminaison a lieu, une espèce avec une nucléarité définie est formée. Il peut s'agir d'un complexe polynucléaire, composé uniquement d'un cœur, ou d'un cluster, composé d'un cœur et d'une surface. Ces notions sont décrites au paragraphe 2 de ce chapitre. Toutefois, si la complexation du cation  $An^{4+}$  avec les ligands est prédominante, les réactions d'olation et d'oxolation ne s'engagent pas et un complexe « classique » monomérique est formé.

Si la terminaison n'a pas lieu, les réactions de condensation se poursuivent, formant une espèce chimique comparable à un polymère (Figure I-2).<sup>22</sup> Ces molécules forment des réseaux continus dans les trois directions de l'espace où les atomes métalliques sont reliés entre eux par des ponts oxo ou hydroxo. Ainsi, le fragment  $M-O-$  ou  $M-OH-$  est assimilé à un monomère. Ces polymères forment une suspension colloïdale, avec pour milieu continu le solvant. Ils sont alors décrits comme des colloïdes d'actinide (IV).

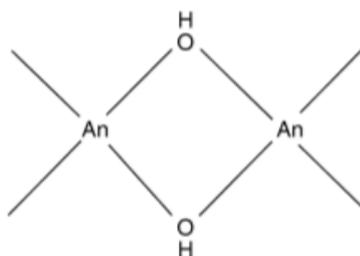


Figure I-2. Ponts hydroxyles dans un polymère hydroxyde d'actinide (IV).<sup>22</sup>

Ainsi la condensation des espèces hydrolysées de  $Pu(IV)$  aboutit à un colloïde hydrolytique en l'absence d'un ligand stabilisateur. La formation d'une telle espèce en solution a des signaux en spectroscopie Vis-NIR différents de ceux du cation aquo  $Pu^{4+}$  (Figure 1-3) avec un maximum d'absorbance à 615 nm et une large déviation de la ligne de base en dessous de 500 nm.<sup>23,24</sup> La structure des colloïdes est inhérente à leur mode de synthèse et aux conditions chimiques en solution.<sup>23</sup> La caractérisation de ces espèces sort du cadre de cette étude mais leur formation éventuelle sera surveillée.

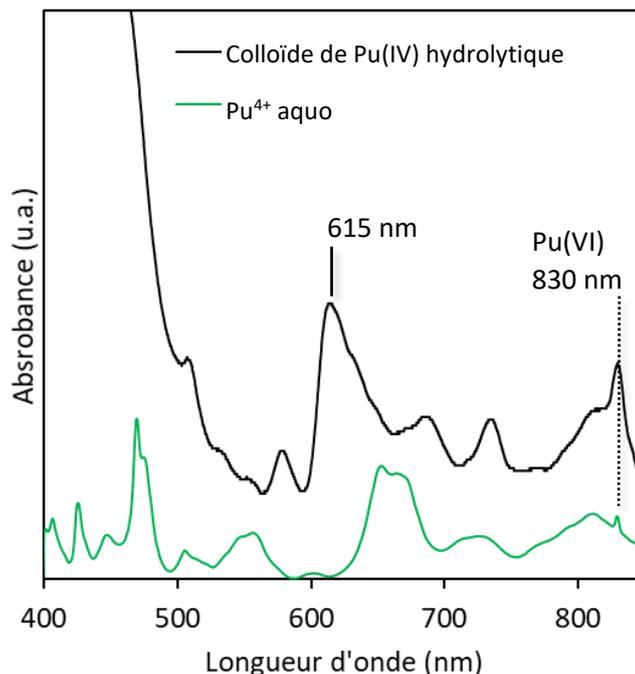


Figure 1-3. Spectres d'absorption Vis-NIR d'un colloïde de Pu(IV) hydrolytique (noir) et du cation aquo Pu<sup>4+</sup> (vert) en milieu HClO<sub>4</sub> 2 M.<sup>23,24</sup>

## 2. LES CLUSTERS D'ACTINIDE (IV)

### 2.1. GENERALITES

Les clusters peuvent se décomposer en deux constituants : le cœur et la surface. Le cœur est constitué d'atomes d'actinide reliés entre eux par des ponts oxo et/ou hydroxo issus des réactions d'olation et d'oxolation. Il existe dans la littérature d'autres clusters dont le cœur n'est pas constitué de pont oxo et hydroxo. Dans le cadre de cette thèse, ces clusters n'ont pas été abordés. Les espèces formées possèdent toutes une formule commune de type [An<sub>n</sub>(O)<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub>] parfois abrégée en [An<sub>n</sub>]. Un exemple est donné sur la Figure I-4 pour un cluster hexamérique de Pu(IV) avec le ligand glycine :<sup>25</sup>

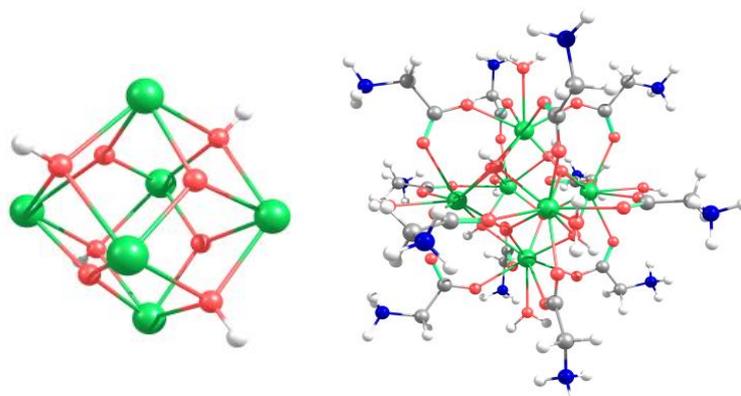


Figure I-4 : Représentation du cœur [Pu<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>] du cluster hexamérique de Pu(IV) avec le ligand glycine (gauche). Représentation complète (cœur et surface) du cluster hexamérique de Pu(IV) avec le ligand glycine de stœchiométrie [Pu<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>3</sub>NCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>12</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] (droite). Vert : plutonium, bleu : azote, gris : carbone, rouge : oxygène, blanc : hydrogène.<sup>25</sup>

La surface est l'ensemble des ligands organiques et/ou inorganiques qui viennent complexer et compléter la sphère de coordination des cations métalliques, situés en surface, et stopper la réaction de condensation pour conduire à des entités finies.<sup>14,26</sup> Dans l'exemple de la Figure I-4, le ligand surfacique est la glycine complexant par sa fonction carboxylate RCOO<sup>-</sup>.<sup>25</sup>

La description globale, cœur plus surface, commune à tous les clusters, est donc  $[An_n(O)_x(OH)_y(L)_m(H_2O)_z]$ .

Le cœur est ensuite décrit par sa nucléarité  $n$ , correspondant au nombre de cations métalliques qu'il contient. Une étude bibliographique centrée sur les actinides (IV) montre qu'un grand nombre de valeurs existe :  $n=2, 3, 4, 6, 8, 10, 12, 13, 14, 16, 22, 24$  et  $38$ .

La Figure I-5, construite sur la base d'une recherche bibliographique, renseigne le nombre de publications associé à chaque nucléarité. Il apparaît que les dimères et les hexamères  $n=6$  sont plus représentés par rapport aux autres nucléarités. Enfin, pour les clusters de hautes nucléarités ( $n>10$ ),  $n=38$  est la plus observée. Les clusters d'uranium (IV) et de thorium (IV) sont de loin les plus étudiés dans la série des actinides (IV). Le plutonium (IV) forme des clusters de taille très variable, allant du dimère au 38-mère en passant par les 16 et 22-mères.

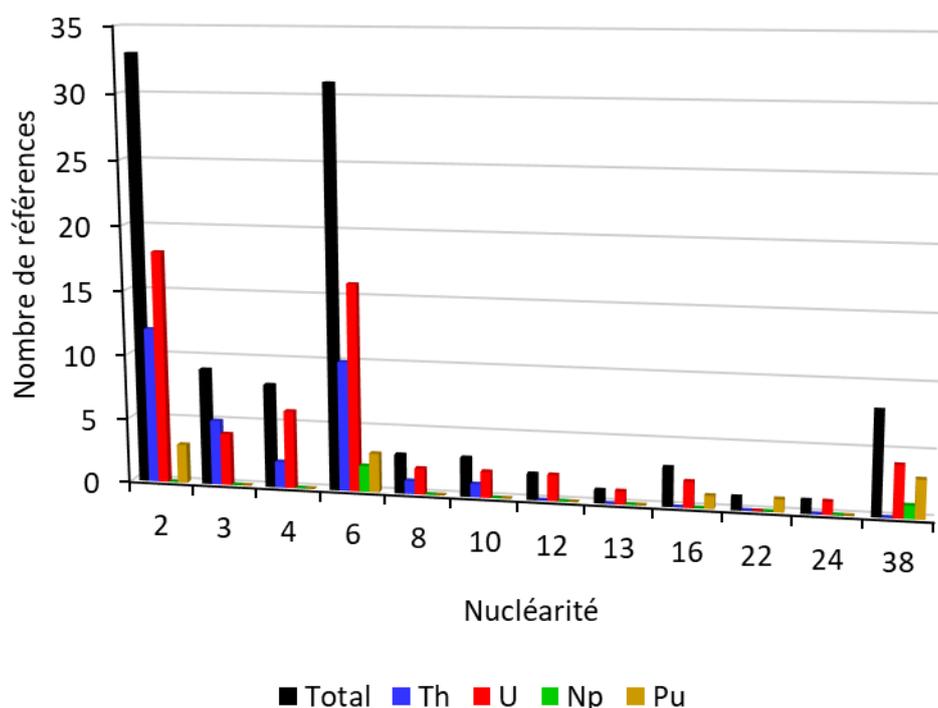


Figure 1-5 : Nombre de publication associé à chaque nucléarité pour les actinides au degré d'oxydation +IV (Th, U, Np, Pu et total). Source : Web of Science, Novembre 2021.

## 2.2. STRUCTURE DES CLUSTERS A L'ETAT SOLIDE

### 2.2.1. Stœchiométries et géométries du cœur des clusters

L'ensemble des géométries observées à l'état solide dans la littérature est rapporté dans l'annexe A-1. Ces structures ont été résolues par DRX sur monocristal. Les clusters dimériques dont la composition du cœur est  $[An_2(\mu_2-O)]$  ont la liaison An- $\mu_2$ -O-An linéaire<sup>27,28</sup> ou coudée.<sup>29</sup> Les clusters dimériques de cœur de stœchiométrie  $[An_2(\mu_2-OH)_2]$ ,<sup>30</sup>  $[An_2(\mu_2-O)]_2$ <sup>31</sup> et  $[An_2(\mu_2-OH)_2(H_2O)]$ <sup>32</sup> ont tous

la liaison An- $\mu_2$ -O(H)-An coudée. Cette nucléarité a été caractérisée pour les éléments An=Th(IV), U(IV) et Pu(IV). Pour les clusters trimériques, les cations métalliques forment un triangle  $[\text{An}_3(\mu_3\text{-OH})_5]$ ,<sup>33</sup>  $[\text{An}_3(\mu_2\text{-OH})_6]$ ,<sup>34</sup>  $[\text{An}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-OH})_3]$ <sup>35</sup> et  $[\text{An}_3(\mu_3\text{-O})]$ ,<sup>36</sup> avec An=Th(IV) et U(IV). Dans le cas des clusters tétramériques, trois géométries différentes ont été observées : tétraèdre  $[\text{An}_4(\mu_4\text{-O})]$ ,<sup>37</sup> losange  $[\text{An}_4\text{O}_2]$ <sup>38</sup> et carré  $[\text{An}_4(\mu_2\text{-O})_4]$ ,<sup>39</sup> avec An=Th(IV) et U(IV).

Pour les clusters hexamériques  $[\text{An}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4]$ ,<sup>25,40,41</sup> avec An=Th(IV), U(IV), Np(IV) et Pu(IV), les actinides forment un octaèdre potentiellement déformé où chacune des faces est capée par des ligands oxo ou hydroxo de façon alternée (Figure 1-6). Les actinides sont pontés entre eux par des liaisons  $\mu_3\text{-O}^{2-}$  ou  $\mu_3\text{-OH}^-$  et deux distances An-An composent la structure : une liaison courte (An-An<sub>adj</sub>) et une longue (An-An<sub>opp</sub>). Cette géométrie pour  $n=6$  est quasi exclusive dans la littérature. Une exception est à noter : un hexamère d'uranium plan, de cœur  $[\text{An}_6(\mu_3\text{-O}_4)]$ , a été synthétisé.<sup>42</sup>

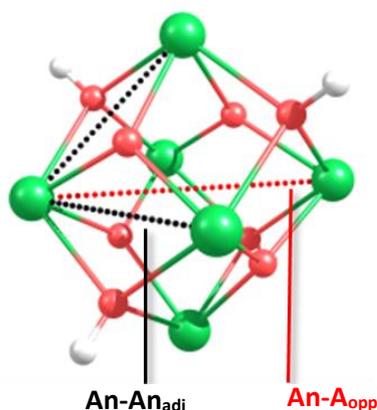


Figure 1-6. Géométrie octaédrique du cœur de stœchiométrie  $[\text{An}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]$ . Vert : actinide, rouge : oxygène, blanc : hydrogène.<sup>8</sup>

Les clusters octamériques n'ont pas de géométrie spécifique. Chacun des composés possède son propre agencement atomique. Les compositions du cœur possibles sont  $[\text{An}_8(\text{O})_4(\text{OH})_8]$ <sup>43</sup> et  $[\text{An}_8(\text{O})_4]$ <sup>44,45</sup> avec An= U(IV) et Th(IV).

La nucléarité  $n=14$  est la juxtaposition d'un cluster hexamérique octaédrique de cœur  $[\text{An}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4]$  avec An=U(IV) et de quatre clusters dimériques  $[\text{An}_2(\mu_2\text{-O})]$  coudés pour former le cœur  $[\text{An}_{14}(\mu_3\text{-O})_8(\mu_3\text{-OH})_4]$ .<sup>46</sup>

Les nucléarités  $n= 10, 13, 16, 22$  et  $24$  correspondent à des associations de clusters hexamériques octaédriques, plus ou moins déformés. Pour les structures  $n=16, 22$  et  $24$ , les actinides au centre du cœur sont reliés entre eux par des ponts  $\mu_4\text{-O}^{2-}$  en coordinance 8. Ceux à l'extérieur sont pontés en  $\mu_3\text{-O}^{2-}$ . Ces nucléarités se retrouvent pour U(IV) et Pu(IV).<sup>42,47,48</sup> Enfin, pour  $n=38$ , la géométrie adoptée est celle de la fluorite  $Fm\bar{3}m$  pour les atomes centraux,<sup>49</sup> identique à la structure cristallographique des  $\text{AnO}_2$ . Les atomes d'actinides au centre du cœur sont reliés entre eux par des ponts  $\mu_4\text{-O}^{2-}$  et en surface du cœur en  $\mu_3\text{-O}^{2-}$  ou  $\mu_3\text{-OH}^-$  (Figure I-7). Ces clusters en  $n=38$  ont été décrits pour U(IV),<sup>42,50,51,51</sup> Np(IV)<sup>52</sup> et Pu(IV).<sup>48,49</sup>

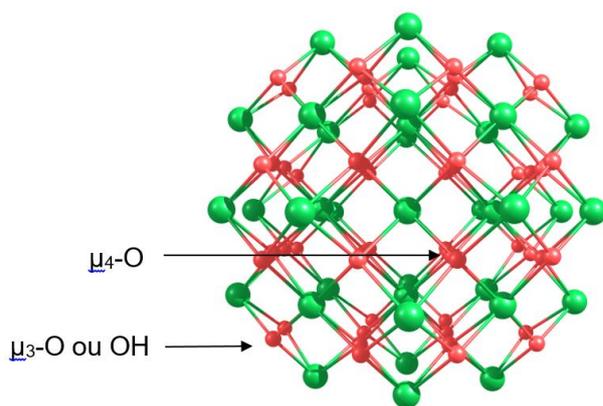


Figure I-7 : Géométrie du cœur des clusters 38-mérique. Vert : actinide, rouge : oxygène.<sup>49</sup>

## 2.2.2. Ligands et sphère de coordination

La sphère de coordination des clusters d'actinide (IV) en surface est complétée par des ligands organiques ou inorganiques. Il a été rapporté que les clusters dimériques sont décrits aussi bien avec de petits ligands inorganiques ( $\text{Cl}^-$ ,<sup>53</sup>  $\text{SO}_4^{2-}$ ,<sup>54</sup>  $\text{NO}_3^-$ ,<sup>30,53</sup> ou  $\text{ClO}_4^-$ <sup>55</sup>) que des ligands organiques plus encombrants (cyclopentadiényle,<sup>27,31</sup> dérivés de la phénanthroline<sup>56</sup>). Les clusters trimériques sont complexés par des ligands organiques de type porphyrine,<sup>34</sup> alcoolates ( $\text{OCMe}_3$ )<sup>36</sup> ou des bases de Schiff dérivées de l'aniline.<sup>37</sup> Pour les clusters tétramériques, les ligands sont majoritairement encombrants et complexent via leur fonction alcoolate, phénolate ou imine.<sup>37-39,56</sup> D'autres exemples sont rapportés avec des ligands plus petits, comme l'ion acétate<sup>38</sup> ou l'ion chlorure<sup>39</sup> mais restent minoritaires.

Pour les clusters hexamériques octaédriques dont la stœchiométrie du cœur est  $[\text{An}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]$  et  $[\text{An}_6\text{O}_8]$ , les ligands sont tous bidentates (carboxylate,<sup>25,40,57</sup> sulfate,<sup>5</sup> phosphate,<sup>58</sup> triflate<sup>59</sup>). Dans ces clusters, les ligands pontent les actinides adjacents via une coordination *syn-syn* (Figure I-8). La quasi-totalité des structures existantes sont complexées avec des carboxylates. La sphère de coordination des An(IV) est complétée par des molécules d'eau. Pour tous les actinides (IV) (Th, U, Np et Pu), le nombre de coordination (NC) des actinides (IV) sur ces structures est généralement de 9, avec quelques exceptions à 8 pour les ligands organiques volumineux (Acide 1,4,7,10-tetraazacyclododecane-1,4,7,10-tetraacétique (DOTA), diphenyl phosphate, dibenzoylémethanate) et les ligands à fonction OTf ( $-\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ).<sup>40,58,60,61</sup>

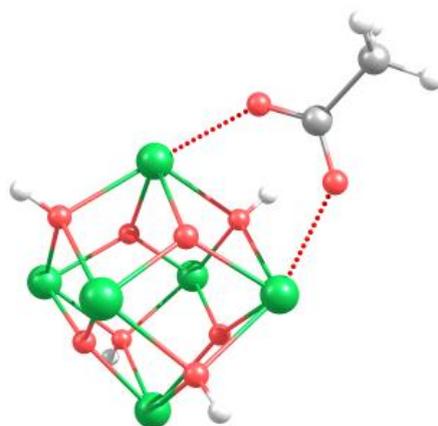


Figure I-8. Description de la coordination *syn-syn* (pointillés rouges) des ligands carboxylates avec l'exemple du ligand acétate pontant deux actinides entre eux. Vert : actinide, rouge : oxygène, gris : carbone, blanc : hydrogène.<sup>62</sup>

Trois études font état d'octamères. Pour chaque structure, un ligand différent est mis en œuvre avec (i) un ligand sélénate pour la stœchiométrie  $[An_8(O)_4(OH)_8]$ <sup>43</sup> avec NC=9 (ii) un ligand organique dérivé du cyclopentadienyl pour  $[An_8(O)_4]$  avec une coordinance mixte de 7 et 8 sur la structure,<sup>45</sup> et (iii) un ligand organique, la 3-hydroxy-salophène pour une structure  $[An_8(O)_4]$ , chélatant par ses fonctions hydroxo et imine avec une coordinance mixte de 8 et 9.<sup>44</sup>

À partir du décimère ( $10 < n < 24$ ), les structures sont majoritairement décrites avec des ligands carboxylates pontants par un mode *syn-syn*.<sup>42,47</sup> Des ligands plus petits (iodure<sup>47</sup> ou pyridine<sup>42</sup>) complètent la sphère de coordination. Seuls les clusters  $[Pu_{16}]$  et  $[Pu_{22}]$  sont complexés uniquement par les ions chlorures, sans carboxylate.<sup>48</sup> Pour ces complexes ( $10 < n < 24$ ), la coordinance peut être mixte avec un nombre de coordination de 8 ou 9,<sup>42</sup> ou être constante à NC=8.<sup>48</sup>

Enfin, les clusters 38-mérique sont tous coordonnés avec des ions chlorures<sup>48-50,52</sup> et deux structures ont été synthétisées avec des ligands carboxylate supplémentaires, pontant les actinides entre eux par un mode *syn-syn*.<sup>50,52</sup> Pour toutes ces structures, tous les actinides (IV) sont en coordinance 8.

### 3. COMPORTEMENT EN SOLUTION DES CLUSTERS CARBOXYLATE DE AN(IV)

---

Une étude bibliographique a permis d'observer que les travaux actuels sur le comportement en solution des clusters d'actinides (IV) concernent majoritairement les hexamères octaédriques complexés par des ligands à fonction carboxylate.

#### 3.1. COMPORTEMENT DES CLUSTERS CARBOXYLATE DE Th(IV)

A notre connaissance, il n'existe qu'une seule étude sur le comportement en solution d'un cluster hexanucléaire de Th(IV) en solution en présence du ligand glycine.<sup>63</sup> Les auteurs ont suivi la formation du cluster par spectroscopie EXAFS en solution en fonction du pH (entre 0,5 et 3,2). L'évolution de la fraction d'espèces du cluster hexamérique en fonction du pH est décrite sur la Figure I-9. Elle a été déterminée par l'intégration du pic Th-Th<sub>adj</sub> sur la transformée de Fourier des oscillations EXAFS. Ces fractions sont confirmées par une analyse par méthode PCA (Principale Component Analysis) des spectres EXAFS. Il est observé sur la Figure I-9 que la fraction d'espèces hexamère augmente avec le pH, jusqu'à atteindre la valeur unitaire à pH=3,2. Ce dernier point correspond à la précipitation de l'espèce à l'état solide. Avant cette valeur de pH, il est rapporté que le cluster hexamérique est en équilibre avec un ou des complexes monomériques de Th(IV). La contribution EXAFS des complexes monomériques de thorium est isolée par déconvolution, mais les auteurs ne font aucun ajustement de données. Il est cependant indiqué que ces complexes monomériques peuvent être des complexes de stœchiométrie  $Th(HGly)(OH)_x^{(3-x)+}$  ou des espèces aquo hydroxylées. Aucune donnée thermodynamique n'est renseignée.

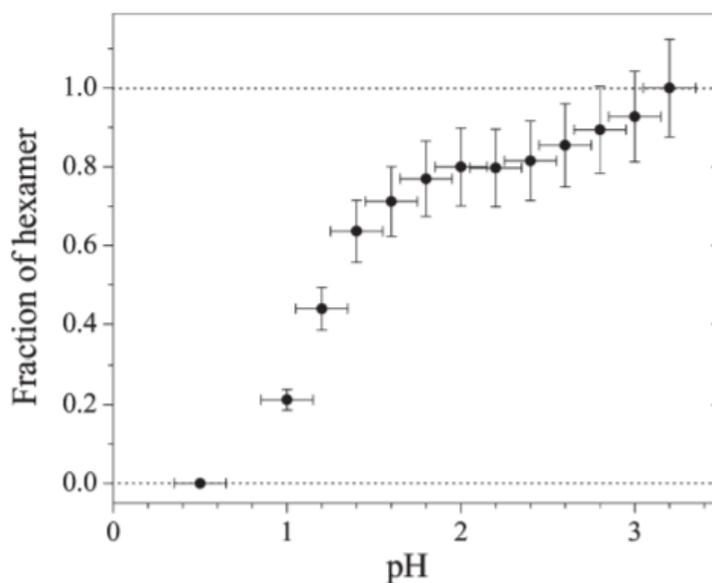


Figure I-9 : Distribution du cluster hexamérique de Th(IV) avec le ligand glycine en solution aqueuse en fonction du pH à  $[Th]=50$  mM et  $[Gly]_{tot}=1$  M, en fraction d'espèces.<sup>63</sup>

### 3.2. COMPORTEMENT DES CLUSTERS CARBOXYLATE DE U(IV)

La première étude rapportée concerne l'uranium (IV) en présence du ligand formiate<sup>64</sup> avec  $[U]=50$  mM et  $[HCOOH]_{tot}=1$  M. La solution est suivie par spectroscopie EXAFS en fonction du pH entre 0,57 et 3,25. La formation du cluster hexamérique  $[U_6O_4(OH)_4(HCOO)_{12}(H_2O)_6]$  est confirmée en solution en comparant les spectres EXAFS des échantillons avec celui de la structure isolée à l'état solide. La composition de la solution en fonction du pH est décrite sur la Figure I-10. La fraction en solution du cluster hexamérique est obtenue en faisant le ratio entre le nombre d'atomes d'uranium adjacent  $N_{U-adj}$ , déterminé par ajustement des spectres EXAFS, et celui attendu pour l'espèce pure  $N_{U-adj}=4$  (structure du cœur du cluster hexamérique octaédrique sur la Figure I-6). Toutefois, il faut préciser que l'EXAFS donne généralement qu'une valeur moyenne, et pas une valeur absolue. De plus, l'interaction U-U ajustée en EXAFS n'est pas uniquement représentative de la couche de diffusion U-U<sub>adj</sub> et peut contenir celle en opposition U-U<sub>opp</sub>. Le nombre attendu d'uranium  $N_U$  est alors potentiellement de  $N_U=5$ . Cependant, ces résultats semblent pouvoir être confirmés par spectroscopie Vis-NIR où la fraction de chacune des espèces est obtenue par méthode PCA. Les auteurs<sup>64</sup> indiquent que deux composantes Vis-NIR peuvent être isolées : une première correspondant à un mélange de complexes monomériques d'uranium (IV) complexés au ligand formiate et une seconde au cluster hexanucléaire, respectivement indiqués  $C_1$  et  $C_2$  sur la Figure I-10. Les auteurs ont déconvolué les spectres Vis-NIR, mais pas les oscillations EXAFS. Il est indiqué que le mélange de complexes monomériques peut correspondre à un mélange entre le cation aquo  $U^{4+}$  et des complexes monomériques avec le ligand formiate  $U(HCOO)_x^{(4-x)+}$ .

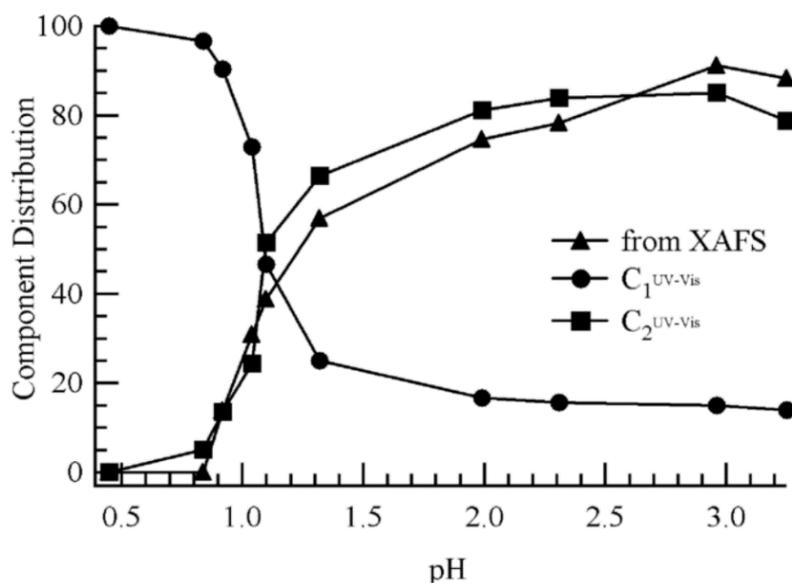


Figure I-10 : Distribution des espèces de U(IV) en présence du ligand formiate en solution en fonction du pH avec  $[U]=50 \text{ mM}$  et  $[HCOO^-]_{\text{tot}}=1 \text{ M}$ . Fractions d'espèces du cluster hexamérique obtenues par EXAFS (triangles) et par spectroscopie d'absorption Vis-NIR (carrés) ; fractions d'espèces du complexe monomérique obtenues par spectroscopie Vis-NIR (ronds).<sup>64</sup>

Falaise *et al.*,<sup>65</sup> ont étudié la formation de l'hexamère de U(IV) en présence du ligand glycine en solution. La formation du cluster hexamérique est suivie par spectroscopie Vis-NIR en solution. Les auteurs ont supposé que le cluster hexamérique était en équilibre avec un mélange des complexes monomériques  $U(HGly)_x(OH)_y(H_2O)_z$  et  $U(OH)_y(H_2O)_z$  sur la base des spectres Vis-NIR, mais aucune description structurale à l'échelle moléculaire de ces espèces n'est proposée. De plus, les spectres présentés dans la publication ne sont pas déconvolués. Les fractions en complexe monomérique et en cluster hexamérique en fonction du pH sont reproduites sur la Figure I-11. Elles sont obtenues en faisant le ratio de l'intensité des bandes à 650 nm et 664 nm. D'après la Figure I-11, le cluster hexamérique est majoritaire dès  $pH=2,1$ , qui est une valeur proche du  $pK_a$  de la fonction carboxylique de l'acide aminé (2,4). Pour  $pH>3$  le cluster hexamérique précipite.

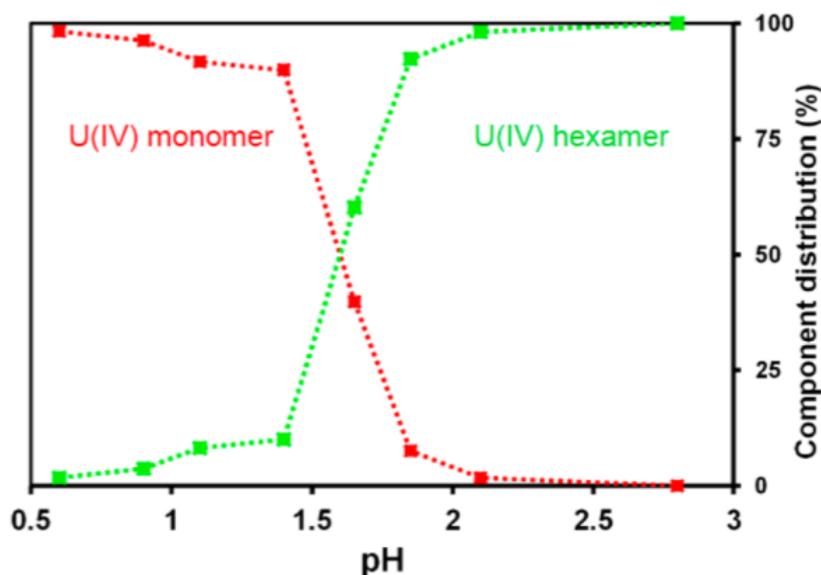


Figure 1-11. Distribution des espèces de U(IV) en présence du ligand glycine en fonction du pH avec  $[U]=70 \text{ mM}$  et  $[Gly]_{\text{tot}}=0,28 \text{ M}$  en fraction d'espèces.<sup>65</sup>

Enfin, le cluster hexamérique  $[U_6O_4(OH)_4(HDOTA)_4(H_2O)_8]$  est stable après redissolution du solide en solution aqueuse jusqu'à  $pH=5,3$ . Toutefois, aucune donnée de solubilité n'est proposée compte tenu de l'oxydation partielle de U(IV) en U(VI) avant que la dissolution complète ne soit réalisée. Pour  $pH>6$ , U(IV) s'oxyde quantitativement en U(VI).

### 3.3. COMPORTEMENT DES CLUSTERS CARBOXYLATE DE NP(IV)

L'équipe de Takao *et al.*<sup>66</sup> a travaillé sur la spéciation en solution des clusters hexamériques de Np(IV) en présence du ligand formiate ou acétate. La spéciation en solution est sondée par spectroscopie Vis-NIR et EXAFS. Les résultats montrent que le cluster hexamérique est en équilibre avec le complexe monomérique hydroxylé  $Np(RCOO)(OH)_2^+$  ( $R=H, CH_3$ ) et les espèces aquo  $Np^{4+}$ , et hydroxo  $Np(OH)^{3+}$  et  $Np(OH)_2^{2+}$ . Les constantes thermodynamiques apparentes de formation des clusters hexamériques sont rapportées dans le Tableau I-2. Les diagrammes de distribution pour Np(IV) en présence du ligand acétate sont rapportés sur la Figure I-12.

Les constantes de complexation sont évaluées à partir des spectres enregistrés par spectroscopie Vis-NIR. Les spectres EXAFS ne sont pas utilisés pour calculer la proportion des différentes espèces en solution. Les quelques points de mesures EXAFS (cinq pour le ligand formiate, deux pour le ligand acétate) ne sont donc pas reportés sur les diagrammes de la Figure I-12. De plus, la structure des complexes en équilibre avec le cluster hexamérique n'est pas caractérisée, bien que les spectres EXAFS soient enregistrés. Enfin, la distribution des espèces de neptunium en présence du ligand acétate dans les solutions analysées par EXAFS est confirmée avec seulement 2 points de mesures. Il est néanmoins constaté qu'augmenter le pH (et donc le pL) favorise le cluster au détriment des complexes monomériques. Les auteurs<sup>66</sup> indiquent aussi qu'accroître la concentration de neptunium en solution étend la zone de prédominance du cluster vers les pH acides (Figure 1-12).

Équilibres	$\log\beta_{6,12,-12}$
$6Np^{4+} + 12HCOO^- + 8H_2O \rightleftharpoons Np_6O_4(OH)_4(HCOO)_{12} + 12H^+$	$\log\beta_{6,12,-12} = 42,7 \pm 1,2$
$6Np^{4+} + 12CH_3COO^- + 8H_2O \rightleftharpoons Np_6O_4(OH)_4(CH_3COO)_{12} + 12H^+$	$\log\beta_{6,12,-12} = 52,0 \pm 0,7$

Tableau I-2 – Constantes de complexation apparentes pour la formation de clusters hexamériques de  $[Np_6O_4(OH)_4(RCOO)_{12}]$ ,  $R=H, CH_3$ .<sup>66</sup>

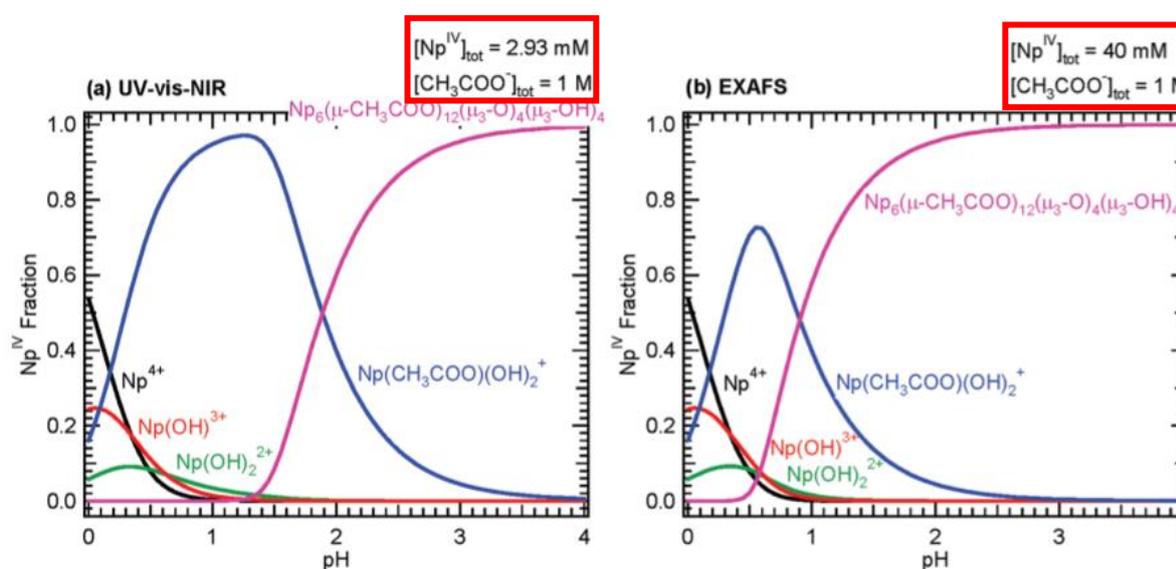


Figure I-12. Diagramme de spéciation de Np(IV) en présence du ligand acétate avec  $[Np]=2,5$  mM et  $[CH_3COO^-]_{tot}=1$  M (gauche) et  $[Np]=25$  mM  $[CH_3COO^-]_{tot}=1$  M entre  $pH=0$  et 4 (droite).<sup>66</sup>

Une seconde étude, menée avec Np(IV) en présence du ligand DOTA par Tamain *et al.*<sup>40</sup> a montré qu'après dissolution du cluster hexamérique  $[\text{Np}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{HDOA})_4(\text{H}_2\text{O})_6]$  en solution aqueuse, le complexe était conservé jusqu'à pH=5,3. A partir de pH=7,2 une nouvelle espèce non identifiée se forme et à pH=8,1 un précipité hydroxyde apparaît. Enfin, la solubilité en phase aqueuse de  $[\text{Np}_6(\text{O})_4(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_8(\text{HDOA})_4]$ , est évaluée à  $s=5,13 \text{ mmol.L}^{-1}$  pour un pH compris entre 3 et 4.

### 3.4. COMPORTEMENT DES CLUSTERS CARBOXYLATE DE PU(IV)

A notre connaissance, la seule étude concernant un cluster de plutonium (IV) en solution est celle de Tamain *et al.*<sup>40</sup> avec le ligand DOTA. La solution est caractérisée par spectroscopie Vis-NIR et EXAFS. Le cluster hexamérique  $[\text{Pu}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{HDOA})_4(\text{H}_2\text{O})_8]$  y est en équilibre avec deux complexes A et B.<sup>40</sup> Le complexe A est un complexe monomérique de stœchiométrie 1:1 potentiellement hydroxylé  $\text{Pu}(\text{H}_2\text{DOTA})(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_y$  et le complexe B n'est pas identifié. L'équilibre entre le complexe monomérique 1:1 et le cluster hexamérique est identique à celui identifié avec Np(IV) en présence du ligand formiate ou acétate par Takao *et al.*<sup>66</sup> La redissolution du cluster hexamérique en solution aqueuse montre que le cluster est conservé jusqu'à pH=5,8. Au-delà, le plutonium forme des colloïdes. Enfin, la solubilité du cluster est évaluée à  $s=4,51 \text{ mmol.L}^{-1}$  pour un pH compris entre 3 et 4.

La cinétique de formation de ce cluster est abordée et un mécanisme est proposé par les auteurs, suggérant que le monomère  $\text{Pu}(\text{H}_2\text{DOTA})(\text{OH})_x^{(2-x)+}$  donne naissance au cluster hexamérique. Après 5 h de réaction le cluster précipite, laissant un second complexe B non identifié seul en solution, dont la concentration est constante. L'étude menée par les auteurs n'a pas conduit à l'évaluation de constantes cinétiques.

### 3.5. BILAN

D'après cette étude bibliographique, les actinides (IV) en solution forment des clusters hexamériques (avec un cœur oxo – hydroxo) principalement en présence de ligands à fonction carboxylate. Les espèces qui sont en équilibre avec ces clusters sont proposées comme étant des complexes monomériques. Toutefois, la stœchiométrie de ces complexes n'est pas toujours déterminée avec précision. Les constantes thermodynamiques de formation des clusters d'actinide (IV) sont rares et il n'existe aucune donnée cinétique sur la formation des clusters en solution.

Pour apporter une connaissance plus approfondie de la spéciation en solution des An(IV) en présence de ligands à fonction carboxylate, une étude bibliographique complémentaire a été réalisée sur les complexes monomériques d'actinide en présence de ligands à fonction carboxylate à chaîne courte, tel que le ligand acétate. L'ion acétate est un ligand modèle de cette famille de ligand à fonction carboxylate, plus stable que l'ion formiate.

## 4. COMPLEXATION DES ACTINIDES (IV) PAR LES FONCTIONS CARBOXYLATES

---

### 4.1. PROPRIETES DU LIGAND ACETATE

Le ligand acétate (Figure I-13) possède une seule fonction carboxylique dont le pKa est dépendant de la force ionique et de la nature des ions en solution. A force ionique nulle, le pKa est de 4,76.<sup>67</sup> Les travaux de Mizera *et al.*<sup>67</sup> ont évalué l'impact des ions NaCl sur la valeur du pKa. Lorsque la force ionique I augmente (Figure I-14), la valeur du pKa atteint un minimum à 4,52 pour  $I=1 \text{ mol.L}^{-1}$  puis augmente avec la force ionique.

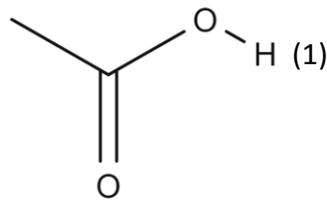


Figure I-13. Site de protonation et de déprotonation de l'acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (1).

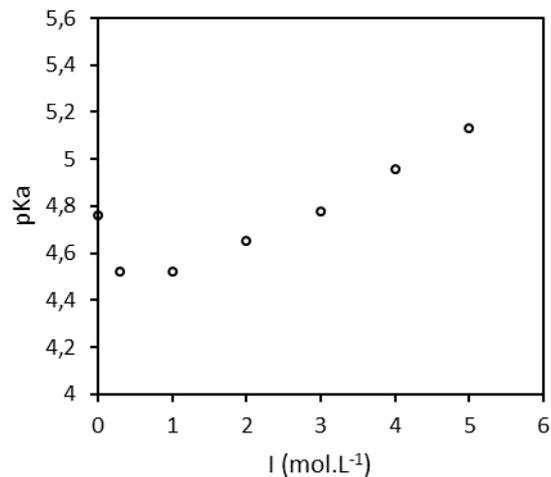
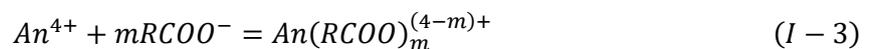


Figure I-14. Impact de la force ionique sur la valeur du  $\text{pK}_a$  de l'acide acétique en milieu NaCl.

Paramonova *et al.*<sup>68</sup> ont fait l'hypothèse que c'est la forme déprotonée acétate qui est complexante vis-à-vis des cations aquo  $\text{Pu}^{4+}$ . Cette même hypothèse est adoptée dans ce travail de thèse. La concentration de ligand sera donc exprimée en concentration d'ion acétate  $[\text{AcO}^-]_{\text{libre}}$  pour ce travail. Le mode de coordination du ligand est soit monodenté, soit bidenté autour du cation. Les informations concernant les actinides en présence du ligand acétate étant peu nombreuses, les données rapportées pour les ligands formiate et propanoate, proches de l'acétate, sont intégrées à cet état de l'art. Les constantes thermodynamiques indiquées dans ce qui suit (Tableaux I-3, I-4 et I-5) correspondent à l'équilibre :



#### 4.2. COMPLEXES MONOMERIQUE DE THORIUM (IV) PAR LES FONCTIONS CARBOXYLATES

Comme indiqué précédemment, la complexation des An(IV) par les ligands  $\text{RCOO}^-$  est limitée à  $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{R}=\text{CH}_3$  et  $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_3$ . Le thorium (IV) est complexé selon une stœchiométrie comprise entre 1:1 à 1:3 pour les ions formiate,<sup>69</sup> comprise entre 1:1 et 1 :5 pour les ions acétate<sup>69-72</sup> et comprise entre 1:1 à 1:4 pour les ions propanoate.<sup>69</sup> Les constantes thermodynamiques sont déduites des techniques de potentiométrie,<sup>69</sup> calorimétrie<sup>71</sup> ou électrophorèse.<sup>70</sup> De plus il n'existe pas de structure à l'état solide de ces complexes. A notre connaissance, une seule étude structurale par EXAFS en solution existe. La distance  $\text{Th(IV)-O}_{\text{Ac}}$  des acétates y est indiquée à 2,52 Å pour un mode de complexation bidentée de l'acétate. Toutefois, il faut noter que le spectre EXAFS est un mélange d'espèces et que la contribution des chemins de diffusion des atomes de carbone n'a pas été intégrée à l'ajustement du spectre, ce qui ne permet pas d'attribuer cette distance aux oxygènes des acétates avec précision. Parmi les espèces observées, aucune n'est hydroxylée. Les constantes thermodynamiques  $\beta_{1,m,0}$  ainsi

que les conditions chimiques de mesures sont indiquées dans le Tableau I-3 avec une bonne précision selon les auteurs.<sup>71,72</sup>

	$\log\beta_{1,1,0}$	$\log\beta_{1,2,0}$	$\log\beta_{1,3,0}$	$\log\beta_{1,4,0}$	$\log\beta_{1,5,0}$	Conditions	Technique	Ref.
Formiate	$3,09 \pm 0,03$	$5,15 \pm 0,05$	$6,73 \pm 0,08$	/	/	(20°C, I=1M, NaClO <sub>4</sub> )	Potentiométrie	69
	$3,88 \pm 0,02$	$6,91 \pm 0,02$	$9,05 \pm 0,05$	/	/	(20°C, I=1M, NaClO <sub>4</sub> )	Potentiométrie	69
Acétate	$3,86 \pm 0,03$	$6,97 \pm 0,02$	$8,94 \pm 0,03$	$10,29 \pm 0,06$	$11,00 \pm 0,07$	(25°C, I=1M, NaClO <sub>4</sub> )	Potentiométrie Calorimétrie	71
	$3,81 \pm 0,02$	$6,83 \pm 0,02$	$8,77 \pm 0,13$	$10,25 \pm 0,19$	$11,51 \pm 0,22$	(25°C, I=1M, NaClO <sub>4</sub> )	Potentiométrie Calorimétrie	72
	$4,73 \pm 0,16$	$8,9 \pm 0,09$	$12,10 \pm 0,11$	$12,96 \pm 0,87$	$14,39 \pm 0,16$	Standard	Electrophorèse capillaire	70
Propanoate	$3,94 \pm 0,03$	$7,25 \pm 0,07$	$9,44 \pm 0,10$	$11,20 \pm 0,14$	/	(20°C, I=1M, NaClO <sub>4</sub> )	Potentiométrie	69

Tableau I-3. Liste des constantes thermodynamiques de complexation  $\log \beta_{1,m,0}$  rapportées dans la littérature pour Th(IV) avec le ligand formiate, acétate et propanoate.

### 4.3. COMPLEXES MONOMERIQUES D'URANIUM (IV) PAR LES FONCTIONS CARBOXYLATES

La seule étude, à notre connaissance, concernant les complexes monomériques de U(IV) est celle de Takao *et al.*<sup>64</sup> avec le ligand formiate. Les complexes monomériques formés accompagnent le cluster hexamère mais ne sont pas caractérisés et la stœchiométrie est inconnue. Aucune constante n'est proposée.<sup>64</sup> Il n'existe à priori aucune autre étude de la complexation de U(IV) par les ligands formiate, acétate, propanoate dans la littérature. Seul le degré d'oxydation +VI est étudié.<sup>70,73,74</sup>

### 4.4. COMPLEXES MONOMERIQUES DE NEPTUNIUM (IV) PAR LES FONCTIONS CARBOXYLATES

D'après la revue proposée par Patil *et al.*<sup>75</sup>, Np(IV) forme un complexe monomérique de stœchiométrie 1:1 avec le ligand formiate et les complexes monomériques 1:1 à 1:8 avec le ligand acétate. Les méthodes utilisées pour observer ces espèces ne sont pas précisées et la stœchiométrie semble issue du modèle des complexes successifs. Les constantes thermodynamiques associées à ces espèces sont reproduites dans le Tableau I-4. Les auteurs de la revue précisent que les constantes thermodynamiques pour le ligand acétate doivent être réévaluées.

	$\log\beta_{1,1,0}$	$\log\beta_{1,2,0}$	$\log\beta_{1,3,0}$	$\log\beta_{1,4,0}$	$\log\beta_{1,5,0}$	$\log\beta_{1,6,0}$	$\log\beta_{1,7,0}$	$\log\beta_{1,8,0}$	Conditions	Ref.
Formiate	2,7	/	/	/	/	/	/	/	(25°C, [HCOONa]=0,1 – 0,3 M)	75
Acétate	2,7	4,8	7,5	9,7	12,0	14,7	17,4	20,2	(25°C, 0,5 M NH <sub>4</sub> Cl [H <sup>+</sup> ]=0,1 M)	75

Tableau I-4. Constantes thermodynamiques de complexation  $\log \beta_{1,m,0}$  rapportées dans la littérature pour Np(IV) avec les ligands formiate et acétate.<sup>75</sup>

L'étude de Takao *et al.* concerne la complexation de Np(IV) par spectroscopie Vis-NIR en faisant varier la concentration de formiate ou d'acétate en solution.<sup>9</sup> D'après ces résultats, la constante de formation de l'espèce  $\text{Np}(\text{RCOO})(\text{OH})_2^+$  (R=H, CH<sub>3</sub>) a pu être déterminée. D'autres stœchiométries  $\text{Np}(\text{RCOO})_x(\text{OH})_y$  ont été testées, mais aucune constante thermodynamique de formation ne peut y être associée, selon les auteurs. Les constantes thermodynamiques de complexation apparentes  $\beta_{1,1,-2}$  calculées à I=0,66 M en milieu NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> sont déterminées d'après les équilibres :



Ces complexes sont caractérisés par spectroscopie EXAFS mais il n'y a pas de détermination structurale des espèces formées. Ces résultats sont utilisés pour confirmer l'équilibre entre les complexes monomériques et le cluster hexamérique  $Np_6O_4(OH)_4(RCOO)_{12}$  (R=H, CH<sub>3</sub>). Un ajustement des paramètres EXAFS aurait potentiellement permis de confirmer la stœchiométrie proposée par spectroscopie Vis-NIR.

#### 4.5. COMPLEXES MONOMERIQUE DE PLUTONIUM (IV) PAR LES FONCTIONS CARBOXYLATES

Deux études en solution sont rapportées dans la littérature pour Pu(IV) avec le ligand formiate par spectroscopie Vis-NIR.<sup>76,77</sup> Le spectre enregistré par Bessonov *et al.*<sup>76</sup> est pour Pu(IV) dans  $[HCOO^-]_{tot}=1,05$  M pH=6,0 pL=0,0 (la concentration de plutonium n'est pas précisée). Les spectres enregistrés par Shilov *et al.*<sup>77</sup> sont pour Pu(IV) dans  $[HCOO^-]_{tot}=1,29$  M pH=4,43 pL=0,41  $[Pu]=1,17$  mM et dans l'acide formique pur  $[HCOOH]_{tot}=25,7$  M  $[Pu]=1,66$  mM. Les spectres Vis-NIR enregistrés dans les deux études sont similaires, avec un maximum d'absorbance à 456-457 nm, mais les espèces ne sont pas attribuées (annexe A-2).

Les complexes de Pu(IV) avec le ligand acétate formés en solution semblent souvent en mélange. Les stœchiométries sont déterminées à partir de la potentiométrie, de l'échange d'ion et de la spectroscopie Vis-NIR et correspondent aux complexes  $Pu(AcO)_1^{3+}$ ,  $Pu(AcO)_2^{2+}$ ,  $Pu(AcO)_3^+$ ,  $Pu(AcO)_4$  et  $Pu(AcO)_5^-$ .<sup>68,78-81</sup> Le complexe  $Pu(AcO)_5^-$  observé par Nebel *et al.*<sup>78,79</sup> n'a pas été identifié comme tel par Paramonova *et al.*<sup>68,80,81</sup> dans une gamme de  $[AcO^-]_{libre}$  comparable. De plus, l'hydrolyse de Pu(IV) n'est jamais considérée. Il existe donc une incertitude sur les stœchiométries proposées. Enfin, les travaux d'Alei *et al.*,<sup>82</sup> de Magon *et al.*<sup>83</sup> et de Bessonov *et al.*<sup>84</sup> par spectroscopie Vis-NIR ne discutent pas des stœchiométries et de la structure des complexes qu'ils observent en solution.

Les spectres Vis-NIR de Pu(IV) avec le ligand acétate ont été mesurés par de nombreux auteurs car cette technique est une technique de choix pour déterminer la distribution des espèces. Les résultats de Nebel *et al.*<sup>78</sup> sont rapportés sur la Figure I-15a pour des concentrations d'acétate libre  $[AcO^-]_{libre}$  entre  $3,7 \cdot 10^{-5}$  M et  $3,1 \cdot 10^{-2}$  M (soit un pL entre 4,42 et 1,51) et pour un pH compris entre 0,8 et 3,55. Ces auteurs attribuent les spectres à des mélanges de  $Pu(AcO)_4$  et de  $Pu(AcO)_5^-$ . Les composantes spectrales  $Pu(AcO)_3^+$ ,  $Pu(AcO)_2^{2+}$  et  $Pu(AcO)_1^{3+}$  ne sont pas identifiées par spectroscopie Vis-NIR selon les auteurs, bien que des constantes thermodynamiques soient proposées.

Pour les travaux de Paramonova *et al.*<sup>68,80,81</sup> (Figure 15b), la concentration de ligand total  $[Ac]_{tot}$  est variable, entre 0,04 M et 8,06 M et la teneur en ion acétate  $[AcO^-]_{libre}$  est ajustée par le pH, qui varie de 0,00 à 1,43 par ajout d'acide nitrique. Les valeurs de  $pL = -\log([AcO^-]_{libre})$  balayées par cette étude se situent entre 6,9 et 1,7.<sup>81</sup> La diminution de pL permet à ces auteurs de proposer la formation des espèces successives 1:1, 1:2, 1:3 et 1:4 ( $Pu(AcO)_3^+$ ,  $Pu(AcO)_2^{2+}$ ,  $Pu(AcO)_1^{3+}$  et  $Pu(AcO)_4$ ). Les signaux ont été obtenus entre 472 et 488 nm par déconvolution des spectres expérimentaux (Figure I-15b), dont les maxima d'absorbance sont respectivement à 477, 483, 485 et supérieur à 488 nm. Le maximum du complexe monomérique 1:4 n'est pas dans la gamme de mesure (Figure I-15b). Le complexe monomérique  $Pu(AcO)_5^-$  n'est pas observé par ces auteurs.

Alei *et al.*<sup>82</sup> a enregistré un spectre issu de la dissolution de  $Pu(AcO)_4$  solide dans une solution  $HClO_4$ -AcOH à 0,5 M. Le maximum d'absorbance est à 494,5 nm (spectre reporté annexe A-3). Mais l'espèce identifiée à l'état solide n'est pas nécessairement conservée en solution.

Les travaux de Magon *et al.*<sup>83</sup> ont permis d'enregistrer le spectre de Pu(IV) en milieu acétate à  $[Ac]_{tot}=0,2$  M pH=3,7 pL=1,8  $[Pu]=6,7$  mM, son maximum d'absorption est à 457 nm (annexe A-3). Un spectre similaire a été observé par Bessonov *et al.*<sup>84</sup> avec Pu(IV) en milieu acétate à  $[Ac]_{tot}=1,1$  M pH=4,3 pL=0,52  $[Pu]=2,8$  mM et à  $[Ac]_{tot}=1,16$  M pH=6,0 pL=-0,06 et  $[Pu]=3,9$  mM (Annexe A-3). Ces spectres d'absorption Vis-NIR sont très proches de celui du complexe 1:5 proposé par Nebel *et al.*<sup>85</sup> avec le même maximum d'absorbance ( $\lambda_{max}=456$  nm) et de ceux de Pu(IV) avec le ligand formiate dans des conditions de pH et de pL similaires.<sup>76,77</sup>

L'ensemble des maxima d'absorbance indiqués dans la littérature est rapporté dans le Tableau I-5. Pour un même maximum d'absorbance les espèces proposées peuvent être différentes selon les auteurs; avec par exemple la bande à 477 nm associée à  $Pu(AcO)^{3+}$  pour l'un<sup>81</sup> et à  $Pu(AcO)_4$  pour d'autre.<sup>85</sup> Enfin, la spéciation des solutions préparées par Alei *et al.*<sup>82</sup>, Magon *et al.*<sup>83</sup> et Bessonov *et al.*<sup>84</sup> n'a pas été étudiée et les espèces formées sont inconnues.

Espèces proposées	Maximum d'absorbance (nm)	Epsilon (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	Références
$Pu(AcO)^{3+}$	477	65,0	Paramonova <i>et al.</i> <sup>81</sup>
$Pu(AcO)_2^{2+}$	482	73,2	Paramonova <i>et al.</i> <sup>81</sup>
$Pu(AcO)_3^+$	485	45,0	Paramonova <i>et al.</i> <sup>81</sup>
$Pu(AcO)_4$	≈490	> 30	Paramonova <i>et al.</i> <sup>81</sup>
	477	53,8	Nebel <i>et al.</i> <sup>85</sup>
Dissolution de $Pu(AcO)_4$	494,5	61,3	Alei <i>et al.</i> <sup>82</sup>
$Pu(AcO)_5^-$	456	53,4	Nebel <i>et al.</i> <sup>85</sup>
Pu(IV) dans $[Ac]_{tot}=0,2$ M pH=3,7 pL=1,8 et $[Pu]=6,7$ mM	456	/	Magon <i>et al.</i> <sup>83</sup>
Pu(IV) dans $[Ac]_{tot}=1,1$ M pH=4,3 pL=0,52 et $[Pu]=2,8$ mM	456	/	Bessonov <i>et al.</i> <sup>84</sup>
Pu(IV) dans $[Ac]_{tot}=1,22$ M pH=6,0 pL=-0,06 et $[Pu]=2,8$ mM	456	/	Bessonov <i>et al.</i> <sup>84</sup>

Tableau I-5. Maxima d'absorbance et coefficients d'extinction molaire associés aux différentes espèces supposées de Pu(IV) avec le ligand acétate rapportés dans la littérature. Les spectres obtenus par Paramonova *et al.*<sup>81</sup> sont isolés par déconvolution.

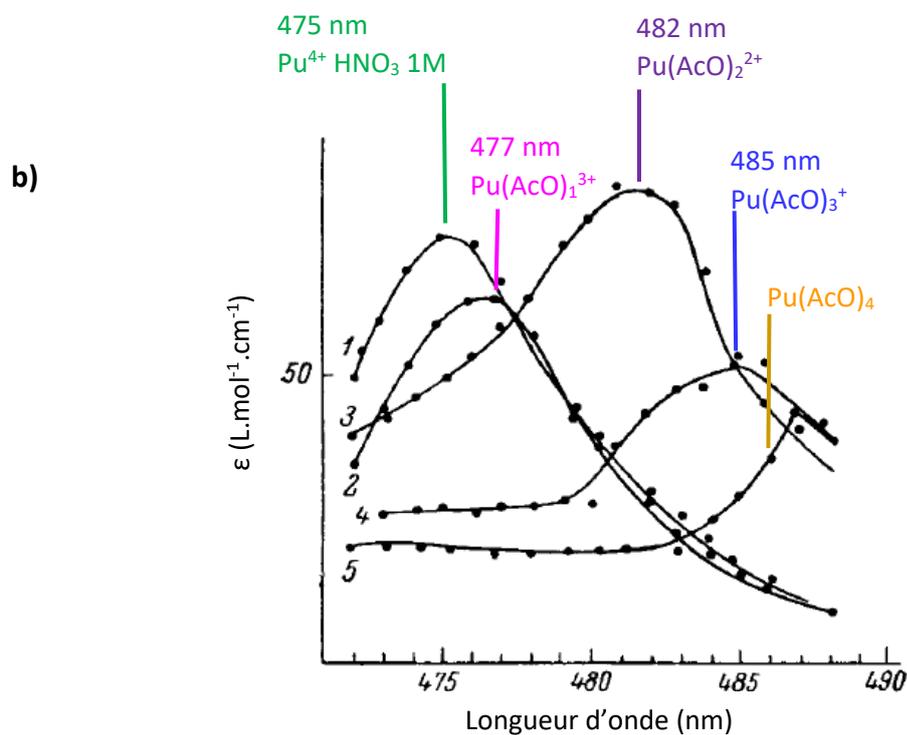
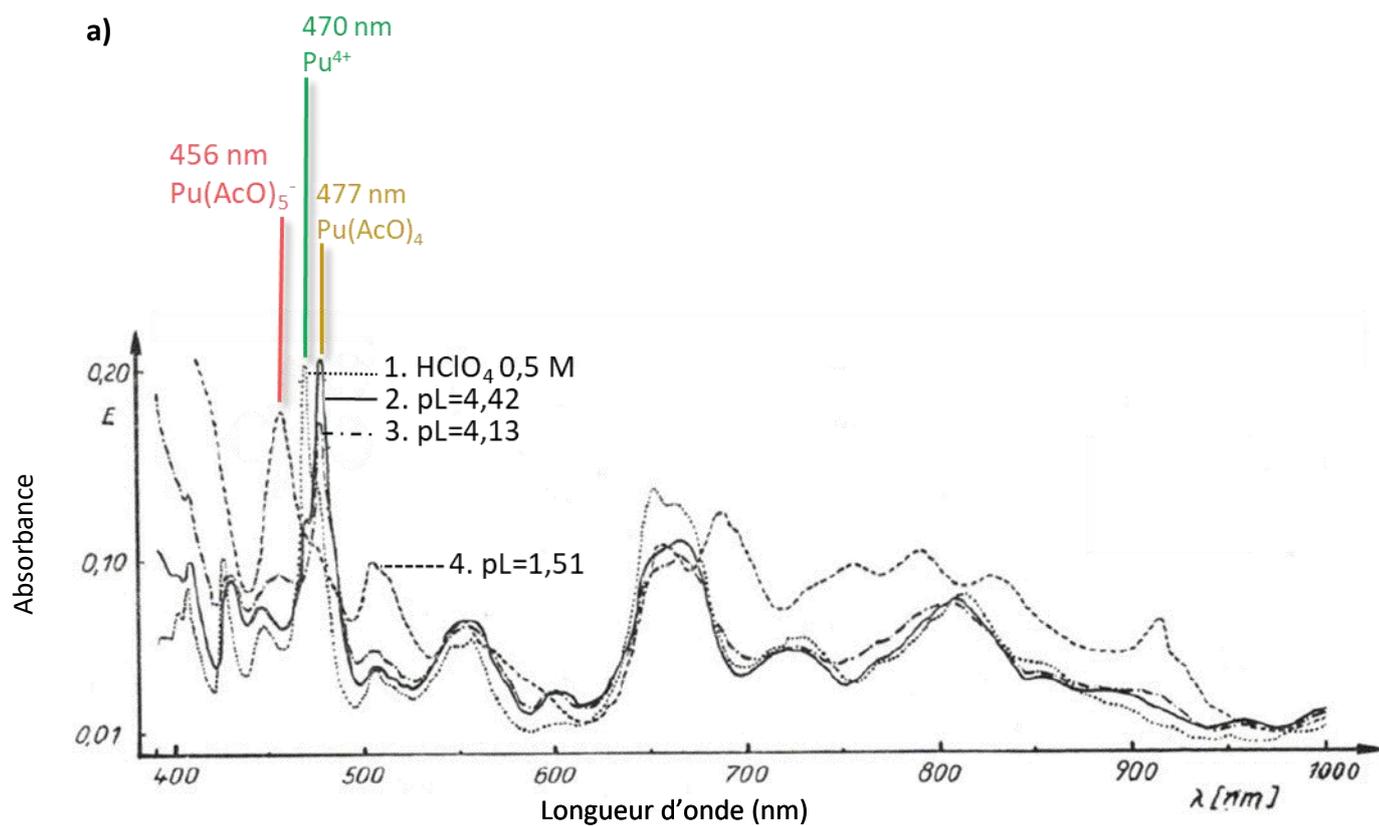


Figure I-15. Spectres d'absorption Vis-NIR de Pu(IV) avec le ligand acétate en fonction du pL proposé par Nebel et al.<sup>85</sup> (a). Les maxima d'absorbances attribués aux espèces Pu<sup>4+</sup>, Pu(AcO)<sub>4</sub> et Pu(AcO)<sub>5</sub> sont respectivement à 470, 477 et 458 nm. Les spectres observés correspondent à des mélanges d'espèces.<sup>85</sup> Spectres d'absorption Vis-NIR déterminés par déconvolution de (1) Pu<sup>4+</sup> - HNO<sub>3</sub> 1M (2) Pu(AcO)<sub>3</sub><sup>+</sup>, (3) Pu(AcO)<sub>2</sub><sup>2+</sup>, (4) Pu(AcO)<sub>3</sub><sup>+</sup> et (5) Pu(AcO)<sub>4</sub> rapportés par Paramonova et al.<sup>81</sup> (b).

Les données thermodynamiques relatives à la formation des complexes monomériques ont été déterminées et sont indiquées dans le Tableau I-6. Les constantes  $\beta_{1,1,0}$  à  $\beta_{1,5,0}$  proposées par Nebel *et al.*<sup>78,79</sup> ont de fortes incertitudes, jusqu'à 70 % pour le complexe monomérique 1:5. Paramonova *et al.*<sup>68,80,81</sup> déterminent les constantes de complexation par échange d'ions et par spectroscopie Vis-NIR. Les constantes déterminées à partir de la spectroscopie Vis-NIR sont toutes plus élevées que celle obtenues par échange d'ion. Les incertitudes sur les constantes sont importantes, jusqu'à 40 % pour  $\log\beta_{1,2,0}$  et  $\log\beta_{1,3,0}$ . Les autres auteurs ne proposent pas de constante thermodynamique.<sup>82,83</sup>

$\log\beta_{1,1,0}$	$\log\beta_{1,2,0}$	$\log\beta_{1,3,0}$	$\log\beta_{1,4,0}$	$\log\beta_{1,5,0}$	Conditions	Technique	Ref.
4,9	9,8	14,6	19,4	22,9 ± 16,2	25°C I=0,5 M	Vis-NIR	Nebel <i>et al.</i> <sup>85</sup>
5,3	9	14	18	22,6	25°C I=0,1 M	Potentiométrie	Nebel <i>et al.</i> <sup>79</sup>
4,9 ± 0,8	8,9 ± 1,5	/	/	/	20°C I=1,0 M	Echange d'ion	Paramonova <i>et al.</i> <sup>68</sup>
4,8 ± 1,1	8,9 ± 3,4	/	/	/	20°C I=1,0 M	Echange d'ion	Paramonova <i>et al.</i> <sup>80</sup>
5,8 ± 0,8	9,7 ± 2,7	12,7 ± 4,8	13,8 ± 3,9	/	20°C I=1,0 M	Vis-NIR	Paramonova <i>et al.</i> <sup>81</sup>

Tableau I-6. Constantes thermodynamiques de complexation  $\log \beta_{1,m,0}$  rapportées dans la littérature pour Pu(IV) en présence du ligand acétate d'après l'équilibre (I-3).

## 5. METHODES DE CARACTERISATION DES CLUSTERS EN SOLUTION

Les techniques de caractérisation classiquement utilisées pour l'identification des clusters en solution aqueuse sont la spectroscopie d'absorption Vis-NIR (Visible Near Infra Red), l'EXAFS (Extended X ray Fine Spectroscopy), l'HEXS (High Energy X Ray Scattering), le SAXS (Small Angle X-ray Spectroscopy), et dans une moindre mesure la spectrométrie ESI-MS (Electro Spray Ionisation Mass Spectrometry) et la RMN (Résonance Magnétique Nucléaire). La liste des clusters d'actinide (IV) étudiés et les techniques associées sont données dans le Tableau I-7. La majorité des études concerne le cluster hexamérique octaédrique de stœchiométrie de cœur  $[An_6O_4(OH)_4]$ . Dans le Tableau I-7, seuls sont indiqués les clusters pour lesquels des informations structurales ont été obtenues. Trois espèces polynucléaires aquo de Th(IV),  $[Th_2(OH)_2]^{6+}$ ,<sup>86</sup>  $[Th_2(OH)_2(Cl)_2(H_2O)_{12}]^{53}$  et  $[Th_5(OH)_{16}(H_2O)_{12}]^{4+,87}$  sont également indiquées, les techniques de caractérisation utilisées peuvent également être employées pour les clusters d'actinide (IV) en solution.

Atome	Système	Techniques					
		Vis-NIR	EXAFS	HEXS	SAXS	ESI-MS	RMN
		Référence					
Th	$[\text{Th}_2(\text{OH})_2]^{6+}$			86			
	$[\text{Th}_2(\text{OH})_2(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]$			53			
	$[\text{Th}_3(\text{OH})_5\text{Cl}_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]$				33		
	$[\text{Th}_5(\text{OH})_{16}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{4+}$		87	87		87	
	$[\text{Th}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{HCOO})_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]$		64				
	$[\text{Th}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{HGly})_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]$		63	86			86
U	$[\text{U}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{HGly})_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]$	65			65		
	$[\text{U}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{HCOO})_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]$	64	64				
	$[\text{U}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{DOTA})_4(\text{H}_2\text{O})_8]$	40	40				
Np	$[\text{Np}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{DOTA})_4(\text{H}_2\text{O})_8]$	40	40				
	$[\text{Np}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_{12}]$	66	66				
	$[\text{Np}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{HCOO})_{12}]$	66	66				
Pu	$[\text{Pu}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_4]$			30			
	$[\text{Pu}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{DOTA})_4(\text{H}_2\text{O})_8]$	40	40				
	$[\text{Pu}_{38}\text{O}_{56}\text{Cl}_{42}(\text{H}_2\text{O})_{20}]$	49,88		49,88			

Tableau I-7. Liste des techniques de caractérisation employées pour la détection des clusters d'actinide (IV) et de trois espèces polynucléaires aquo de Th(IV) ( $[\text{Th}_2(\text{OH})_2]^{6+}$ ,  $[\text{Th}_2(\text{OH})_2(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]$  et  $[\text{Th}_5(\text{OH})_{16}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{4+}$ ) en solution aqueuse.

## 5.1. CARACTERISATION A PARTIR D'UNE STRUCTURE SOLIDE

### 5.1.1. Identification par comparaison directe

La caractérisation de choix est la comparaison des informations spectroscopiques collectées sur les échantillons en solution à celles collectées sur les composés solides dont les structures sont connues. Si la structure est conservée en solution, les données spectrales sont similaires. C'est l'identification par comparaison directe.

Les travaux de Tamain *et al.*<sup>89</sup> ont confirmé par cette approche que les structures des clusters hexamériques  $\text{An}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{DOTA})_4(\text{H}_2\text{O})_8$  ( $\text{An}=\text{U}(\text{IV}), \text{Np}(\text{IV})$  et  $\text{Pu}(\text{IV})$ ) étaient conservées en phase aqueuse en comparant les signaux Vis-NIR enregistrés en solution et en phase solide. De la même manière, les données collectées par absorption X-EXAFS pour les clusters hexamériques de Th(IV) avec le ligand glycine et de Th(IV) et U(IV) avec le ligand formiate sont identiques pour les structures solides et en solution.<sup>63,64</sup> L'identification de l'espèce polynucléaire dimérique aquo de Th(IV),  $\text{Th}_2(\text{OH})_2(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}$  se fait selon la même démarche par HEXS.<sup>53</sup>

### 5.1.2. Identification par comparaison indirecte

Dans certains cas, il n'est pas possible de collecter les mêmes données spectroscopiques pour l'espèce en solution et en phase solide. Les données structurales de l'état solide servent alors à modéliser un signal de référence auquel sera confronté celui obtenu en solution. C'est l'identification par comparaison indirecte.

Ainsi, la conservation des structures du cluster 38-mérique de Pu(IV) et du cluster hexamérique de Th(IV) avec le ligand glycine en solution est vérifiée par HEXS par comparaison du spectre HEXS mesuré et celui simulé à partir la structure cristalline.<sup>49,86</sup> De même, les spectres SAXS simulés des clusters  $U_6O_4(OH)_4(HGly)_{12}(H_2O)_6$  et  $[Th_3(OH)_5Cl_{10}(H_2O)_2]$  d'après les données DRX sur monocristal correspondent aux spectres des échantillons en solution.<sup>33,65</sup>

A défaut de pouvoir simuler un spectre, les structures solides fournissent des distances interatomiques de référence. Ainsi, le cluster dimérique  $Pu_2(OH)_2(NO_3)_6(H_2O)$  a été détecté en solution par HEXS en comparant les distances mesurées avec celles de la structure DRX monocristal.<sup>30</sup>

## 5.2. CARACTERISATION SANS STRUCTURE SOLIDE

### 5.2.1. Caractérisation par structure analogue

Lorsque les structures solides ne sont pas accessibles, il est possible de s'appuyer sur des structures analogues.

Ainsi, l'espèce polynucléaire dimérique aquo de Th(IV)  $[Th_2(OH)_2]^{6+}$  a pu être identifiée par Hu *et al.*<sup>86</sup> en comparant le spectre HEXS de la solution avec celui d'une structure analogue de l'espèce polynucléaire  $Th_2(OH)_2(Cl)_2(H_2O)_{12}$  issue des travaux de Wilson *et al.*<sup>53</sup>

Par spectroscopie EXAFS, les clusters hexamériques octaédriques de cœur de stœchiométrie  $[An_6O_4(OH)_4]$  ont des oscillations caractéristiques quelques soient l'actinide (IV) (Th, U, Np, Pu).<sup>40,63,64,66</sup> Les paramètres EXAFS du signal enregistré peuvent être ajustés à partir des chemins de diffusion de n'importe quelle structure octaédrique analogue de cœur  $[An_6O_4(OH)_4]$ . Ces caractéristiques se présentent sur la transformée de Fourier (Figure I-17) par un pic à  $R - \phi = 4 \text{ \AA}$  (couche de diffusion An-An) et par deux chemins de diffusion Pu-O à  $R - \phi = 1,8 \text{ \AA}$  (couche du groupe  $\mu_3-O^{2-}$ ) et à  $R - \phi = 2 \text{ \AA}$  (couche d'oxygène des groupes  $\mu_3-OH^-$ ,  $O_{eau}$  et  $O_{ligand}$ ). De cette manière, les paramètres EXAFS des oscillations du cluster hexamérique de Np(IV) avec le ligand formiate ou acétate ont pu être ajustées à partir du modèle structural solide du cluster hexamérique octaédrique  $Th_6O_4(OH)_4(HCOO)_{12}(H_2O)_6$ <sup>66</sup>  
(s).

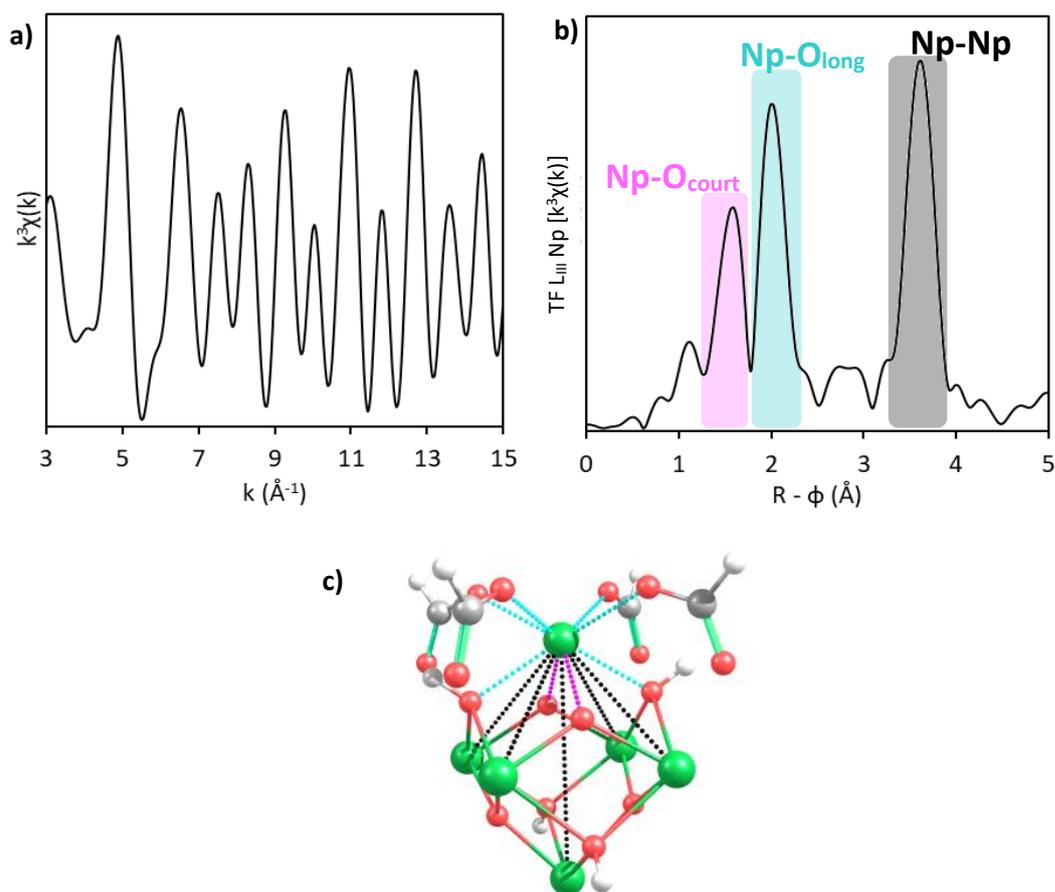


Figure I-16. Oscillations EXAFS pondérées en  $k^3$  au seuil  $L_{III}$  de Np(IV) (a) et transformée de Fourier des oscillations entre 3 et 15  $\text{\AA}^{-1}$  (b) du cluster hexamérique octaédrique  $\text{Np}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{HCOO})_{12}$  de Takao *et al.*<sup>66</sup> Représentation structurale des couches de diffusions atomiques autour de l'un des six atomes de Np(IV) absorbeur : Np-O<sub>court</sub>, (fuschia), Np-O<sub>long</sub> (turquoise) et Np-Np (noir) (c). Les molécules d'eau ne sont pas indiquées car leur présence n'a pas pu être établie dans cette étude. Vert : neptunium, rouge : oxygène, gris : carbone et blanc : hydrogène

## 5.2.2. Caractérisation par couplage multi technique

Lorsqu'aucune structure solide ou analogue n'est disponible, un couplage multi technique peut permettre d'identifier une nouvelle espèce.

La spectroscopie Vis-NIR est la technique la plus adaptée pour observer la complexation du cation en solution (hormis pour Th(IV)). C'est ainsi que Takao *et al.*<sup>66</sup> ont pu identifier les différentes espèces de Np(IV) formées avec le ligand formiate et acétate, et notamment le cluster hexamérique. Les conditions chimiques ont ensuite été adaptées pour former majoritairement le cluster puis le caractériser par spectroscopie Vis-NIR et EXAFS.

La nucléarité du cluster peut être sondée par spectrométrie de masse par ionisation par electrospray (ESI-MS). Cette approche est valable pourvu que les espèces détectées en phase gaz soient représentatives de la solution. Les travaux menés par Walther *et al.*<sup>87,90</sup> ont montré que les ions polynucléaires pentamériques aquo de Th(IV)  $[\text{Th}_5(\text{OH})_x]^{z+}$  pouvaient être détectés par ESI-MS, conformément à ce qui était attendu en solution aqueuse d'après l'HEXS et l'EXAFS. Concernant Pu(IV), la formation d'ions polynucléaires aquo  $\text{Pu}_x(\text{OH})_y^{z+}$ , semble avoir été détectée par ESI-MS (signaux très proches du bruit de fond), mais les espèces n'ont pas été attribuées, que ce soit en solution et en phase gaz. Il existe d'avantage d'études des clusters et complexes polynucléaires par ESI-MS pour Zr(IV) et Hf(IV), éléments analogues aux An(IV). Les espèces polynucléaires de Zr(IV) et Hf(IV) détectées par ESI-

MS sont représentatives des espèces formées en solution, en accord avec les caractérisations SAXS des solutions.<sup>91-93</sup> Malgré tout, l'ESI-MS est peu appliquée aux clusters et aux espèces polynucléaires d'actinides (IV).

Une fois la nucléarité connue, un modèle structural peut être fourni par modélisation moléculaire et plusieurs techniques peuvent être combinées. Ainsi, sachant que l'espèce polynucléaire de Th(IV) en solution est pentamérique par ESI-MS, Walther *et al.*<sup>87</sup> a employé la DFT pour fournir le modèle structural. Les distances calculées sont comparées à celles mesurées par HEXS et EXAFS pour confirmer la structure en solution.<sup>87</sup> Mais rien n'indique que la structure DFT calculée soit la seule envisageable et plusieurs calculs sont nécessaires pour discriminer la bonne structure.

Enfin, des informations complémentaires peuvent être collectées une fois que la structure en solution est confirmée. Knope *et al.*<sup>51</sup> indique que les spectres Vis-NIR des clusters hexamériques octaédriques de U(IV) de cœur  $[U_6O_4(OH)_4]$  ont une double bande d'absorption caractéristique à 650 et 660 nm, celle à 660 nm étant la plus intense des deux. Cette particularité se retrouve en solution.<sup>40,51,65,94,95</sup> Pour finir, la RMN de  $^{17}O$  a permis d'attribuer les signaux à 512 et 522 ppm aux groupements  $\mu_3-O$  et  $\mu_3-OH$  du cluster  $[Th_6O_4(OH)_4(HGly)_{12}(H_2O)_6]$  et celui à 400ppm à l'hydroxo de l'espèce polynucléaire dimérique aquo  $[Th_2(OH)_2]^{6+}$ .<sup>86</sup>

## 6. CHIMIE QUANTIQUE APPLIQUEE AUX CLUSTERS D'ACTINIDE (IV)

---

La chimie quantique peut être utilisée comme un outil de caractérisation structurale des clusters, complémentaire aux techniques expérimentales. Jusqu'à présent, à notre connaissance, seuls quelques clusters de Th(IV) et Pu(IV) et une espèce polynucléaire de Th(IV) ont été étudiés par chimie quantique : un cluster dimérique de Pu(IV),  $Pu_2OCl_2(NO_3)_3$ ,<sup>28</sup> un cluster trimérique de Th(IV)  $[Th_3(OH)_5(H_2O)_2Cl_{10}]$ ,<sup>33</sup> une espèce polynucléaire pentamérique de thorium aquo  $[Th_5(OH)_{16}(H_2O)_{12}]^{4+}$ ,<sup>87</sup> les clusters hexamériques de Th(IV)  $Th_6O_4(OH)_4(H_2O)_6(RCO_2)$  avec  $R=H, CH_3$ , et  $ClCH_2$ <sup>62</sup> et de Pu(IV)  $[Pu_6O_4(OH)_4(DOTA)_8(H_2O)_4]$ <sup>89</sup> ainsi qu'un cluster octamérique de Th(IV)  $[Th_8O_4(OH)_8(H_2O)_{15}(SeO_4)_8]$ .<sup>43</sup> Ces études apportent une caractérisation supplémentaire à celles obtenues en phase solide ou en solution (optimisation de géométrie, calculs des spectres IR, Raman et RMN, structure électronique). Il faut enfin souligner que dans la série des An(IV), la couche électronique  $5f$  se remplit de  $5f^0$  à  $5f^4$  de Th(IV) à Pu(IV). Les clusters de Pu(IV) peuvent alors être difficiles à décrire par chimie quantique en raison de la présence de très nombreux électrons célibataires  $5f$ .

### 6.1.1. Méthodes de calculs

La plupart des calculs sont réalisés avec la méthode DFT. Une seule étude est réalisée au niveau post Hartree-Fock CASSCF (*Complete Active Space Self-Consistent Field*) sur un cluster dimérique de Pu(IV).<sup>96</sup>

Dans tous les calculs, les nombreux électrons de cœur des actinides sont décrits pas des pseudopotentiels effectifs relativistes (RECP). Ces pseudopotentiels permettent d'introduire les effets relativistes scalaires, de diminuer le nombre d'électrons de valence et de réduire le temps de calcul. Deux RECP sont rapportés : petit cœur (SC-RECP)<sup>97-99</sup> ou grand cœur (LC-RECP).<sup>100</sup> Le pseudo-potentiel petit cœur contient les électrons des couches électroniques de numéro quantique  $n < 5$ . Les électrons de valence ( $n \geq 5$ ), dont les électrons  $5f$ , sont explicitement considérés. Le pseudo-potentiel grand cœur contient les électrons des couches  $n < 6$ . Les électrons célibataires  $5f^4$  sont donc inclus dans le cœur et seuls les électrons des couches de valence  $6s6p$  sont explicites. Pour ces systèmes comportant plusieurs atomes d'actinide, la structure électronique des An(IV) est majoritairement modélisée par

un pseudo-potential relativiste scalaire grand cœur (LC-RECP),<sup>33,43,89,101</sup> qui évite le traitement explicite des électrons 5f.<sup>100</sup> A notre connaissance, seuls les travaux sur l'espèce polynucléaire pentamérique de thorium (IV) aquo  $[\text{Th}_5(\text{OH})_{16}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$  et sur le cluster dimérique de plutonium  $\text{Pu}_2\text{OCl}_2(\text{NO}_3)_3$  sont réalisés avec un pseudo-potential relativiste scalaire petit cœur (SC-RECP) prenant en compte explicitement les électrons 5f de valence.<sup>28,87</sup>

### 6.1.2. Optimisation de la géométrie des clusters

Pour les clusters hexamériques octaédriques  $\text{Th}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{RCOO})_{12}(\text{H}_2\text{O})_6$  ( $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$  et  $\text{ClCH}_2$ ), la structure et la taille du cœur  $\text{Th}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$  sont correctement reproduites par DFT avec la fonctionnelle B3LYP, même si les distances  $\text{Th}-\mu_3\text{-OH}^-$  et  $\text{Th}-\text{Th}_{\text{opp}}$  (Figure 1-5) tendent à être surestimées (respectivement jusqu'à 0,12 Å et 0,10 Å).<sup>101</sup> La structure du cluster octamérique de Th(IV) avec le ligand sélénate est également reproduite par DFT, mais la distance  $\text{Th}-\mu_2\text{-OH}^-$  est surévaluée (0,03 Å) et les cinq différentes distances Th-Th de la structure sont surestimées (de 0,06 Å à 0,10 Å) ou sous estimées (de 0,03 Å à 0,13 Å). La structure du cluster hexamérique octaédrique de Pu(IV) avec le ligand DOTA a été optimisée avec un pseudo-potential relativiste scalaire grand-cœur (LC-RECP).<sup>100,102</sup>

Comme pour le cluster hexamérique de thorium,<sup>101</sup> les calculs reproduisent correctement la structure et la géométrie du cœur du cluster. Cependant, les distances  $\text{Pu}-\mu_3\text{-O}^{2-}$  et  $\text{Pu}-\mu_3\text{-OH}^-$  calculées sont plus grandes de 0,07 Å que les résultats de la DRX sur monocristal (SC-XRD).<sup>102</sup> Pour ces trois complexes, l'optimisation de géométrie a permis d'attribuer la position des groupes hydroxo pontant sur la structure, information que ne pouvait fournir avec certitude la caractérisation par DRX sur monocristal. Les travaux de Wacker *et al.*<sup>33</sup> sur l'optimisation de la géométrie du cluster trimérique de Th(IV) avec les ions chlorure montrent que toutes les distances interatomiques sont surévaluées, bien que la reproduction de la structure soit acceptable. Plus récemment, un meilleur accord a été obtenu pour un cluster dimérique de Pu(IV) avec les ions nitrate, par DFT, à partir d'un pseudo-potential relativiste scalaire petit-cœur (SC-RECP), prenant en compte explicitement les huit électrons 5f de valence.<sup>96</sup>

Dans le cas où aucune structure résolue à l'état solide n'est disponible (du composé ou d'un analogue), la DFT peut fournir des géométries de référence pour analyser les données expérimentales. Walther *et al.*<sup>87</sup> ont optimisé la géométrie de plusieurs structures possibles de l'espèce polynucléaire pentamérique de Th(IV) aquo par DFT. En confrontant les distances Pu-Pu avec celles issues des données EXAFS et HEXS, ils ont pu identifier la géométrie de l'espèce polynucléaire pentamérique présente en solution.

### 6.1.3. Propriétés calculées

Des spectres IR et Raman ont été modélisés pour les trois clusters hexamériques  $\text{Th}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{RCO}_2)_{12}(\text{H}_2\text{O})_6$  avec  $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ , et  $\text{ClCH}_2$  et comparés à l'expérience à partir de calculs DFT (B3LYP, DVZP pour H, C, O et ECP78MWB – AVTZ pour Th(IV)).<sup>103</sup> La modélisation des spectres des clusters  $\text{Th}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{HCOO})_{12}(\text{H}_2\text{O})_6$ ,  $\text{Th}_3(\text{OH})_5(\text{Cl})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2$  et du cluster octamérique de Th(IV) avec le ligand sélénate ont permis d'attribuer les bandes de vibration O-H des groupes hydroxo pontants.<sup>33,43,103</sup>

Les spectres RMN de  $^1\text{H}$  du cluster  $\text{Th}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{RCO}_2)_{12}(\text{H}_2\text{O})_6$  avec  $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ , et  $\text{ClCH}_2$  ont été calculés et comparés à l'expérience. Les déplacements chimiques des groupes hydroxo pontant  $\text{Th}-\mu_3\text{-OH}$  sont correctement simulés, bien que légèrement décalés par rapport à ceux obtenus expérimentalement (jusqu'à 2 ppm) car les calculs sont menés sans modèle de solvant (DMSO expérimentalement).<sup>103</sup>

Enfin, les propriétés électroniques de la liaison Pu- $\mu_3$ -O ont été calculées dans le cluster dimérique Pu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> à partir de calculs CASSCF.<sup>28</sup> A partir de ce calcul, il a été possible de déduire que la distance courte Pu- $\mu_3$ -O-Pu (2,04 Å) était due à la formation d'une orbitale moléculaire de type sigma impliquant les orbitales 6*d*, 6*p* et 6*s* du plutonium.

## 7. CONCLUSION

---

Le cœur des clusters oxo – hydroxo d'actinide (IV) se forme à partir de réactions de condensation via les mécanismes d'olation et d'oxolation. Ces réactions doivent être contrôlées, au risque de former des polymères (colloïdes) d'actinide (IV), en particulier pour Pu(IV). Les nucléarités accessibles aux clusters d'actinide (IV) sont vastes, allant du dimère au 38-mère avec une grande variété de géométries possibles pour chacune d'entre elle. La nucléarité et la géométrie les plus rencontrées à l'état solide et en solution correspondent au cluster hexamérique octaédrique. Les ligands, quant à eux, complexent le cation à la surface du cœur des clusters. Dans ces structures octaédriques, le ligand complexe les cations par un mode de coordination *syn-syn*. Le comportement en solution des clusters oxo – hydroxo hexamériques octaédriques a été décrit principalement en présence de ligand à fonction carboxylate. Ces clusters se forment sur de larges gammes de pH et de concentrations de ligand. Les constantes thermodynamiques de formation des clusters d'actinide (IV) ont été peu mesurées et il n'existe aucune donnée cinétique. De plus, les données sur les complexes monomériques d'actinide (IV) en présence du ligand acétate, ligand modèle des carboxylates, et ses analogues (formiate, propanoate) sont rares. Bien qu'il existe des informations thermodynamiques relatives à Pu(IV) en présence du ligand acétate, ces données semblent contradictoires. Les complexes monomériques ne sont pas précisément identifiés et les données de la littérature sont en désaccord. Enfin, la formation de clusters hexamériques An<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(RCOO)<sub>12</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> en présence de ligand acétate et formiate a été décrite pour Th(IV),<sup>101,104</sup> U(IV)<sup>104</sup> et Np(IV)<sup>9</sup> à l'état solide ou en solution, mais pas pour Pu(IV). Ces éléments étant analogues à Pu(IV), il est envisageable que des clusters puissent exister en solution. Il faut rappeler que la forte toxicité de l'élément plutonium (radiochimique et chimique), la forte tendance à la formation irréversible de colloïdes de Pu(IV) et la chimie redox particulièrement complexe, avec une sphère de coordination variable pour chaque degré d'oxydation, rendent les travaux avec cet élément particulièrement difficile.

L'objectif de la thèse est donc l'étude de la spéciation du plutonium (IV) en présence de ligand acétate en solution aqueuse.

Pour identifier les espèces formées en solution, la méthode la plus efficace est la comparaison des données spectroscopiques d'une structure solide avec celles mesurées en solution. Toutefois, aucune structure solide n'a pu être obtenue au cours de cette thèse. La caractérisation des espèces en solution doit alors se faire par une approche multi-technique. Pour dénombrer les différentes espèces formées en solution, la spectroscopie Vis-NIR est une caractérisation de choix. Ensuite, la spectroscopie EXAFS apporte des informations structurales sur les espèces en solution, en particulier sur les clusters hexamériques dont l'interaction An-An est indiquée par un pic intense à 4 Å sur la TF.

Pour compléter cette approche expérimentale, une approche théorique de type DFT est proposée. En effet, pour les clusters pour lesquels la structure à l'état solide n'est pas disponible, les approches de chimie théorique peuvent fournir un modèle structural et aider à l'interprétation des spectres EXAFS. Pour cela, des paramètres structuraux (*R*,  $\sigma^2$ ) sont calculés par DFT. Cette approche théorique a été décrite pour les complexes monomériques de Pu(IV), mais l'intérêt pour les clusters de Pu(IV) est à démontrer. Enfin, le pseudo-potentiel (grand et petit cœur) sera varier pour étudier l'impact des électrons 5*f*<sup>4</sup> sur la structure des clusters de Pu(IV).

C'est donc une approche multi-technique, à la fois expérimentale et théorique, qui permettra de caractériser la structure des espèces de Pu(IV) avec le ligand acétate formées en solution.

## CHAPITRE 2 : PARTIE EXPERIMENTALE ET PREMIERS RESULTATS

---

# 1. PARTIE EXPERIMENTALE : PREPARATION DES ECHANTILLONS ET OUTILS ANALYTIQUES

La composition isotopique des solutions de plutonium utilisées pour préparer les échantillons est la même pour tous les échantillons, à 0,155 % de  $^{238}\text{Pu}$  ; 77,043 % de  $^{239}\text{Pu}$  ; 21,070 % de  $^{240}\text{Pu}$ , 1,067 % de  $^{241}\text{Pu}$  et 0,665 % de  $^{242}\text{Pu}$ . La liste des produits chimiques utilisés est donnée en Annexe C-1.

## 1.1. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION VIS-NIR

Les échantillons pour la spectroscopie Vis-NIR sont préparés en ajoutant un volume donné de solution mère de Pu(IV) (1) à  $[\text{Pu}]=0,39\text{ M}$  en milieu  $\text{HNO}_3\ 1\text{ M}$  dans une solution d'acétate, dite « solution ligand », tel que le volume total final soit égal à 1 mL. La Figure II-1 détaille les étapes. Tout d'abord, la « solution ligand » est préparée à partir d'une solution d'acide acétique glacial diluée dans l'eau à la concentration de travail. Le pH est ajusté par ajout de  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}_{(s)}$  ou d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$ . C'est le ratio de la concentration d'acétate sur la concentration d'acide acétique qui définit le pH de la solution. Le pH est mesuré par potentiométrie.<sup>a</sup> La « solution ligand » est ensuite divisée en deux (Figure II-1) : le plutonium au degré d'oxydation +IV est ajouté dans la première fraction de « solution ligand » (10  $\mu\text{L}$  de solution mère de Pu(IV) (1) ( $\text{HNO}_3\ 1\text{ M}$ ) dans 990  $\mu\text{L}$  de ligand) et la deuxième fraction de « solution ligand » servira de solution de référence pour la spectroscopie Vis-NIR après ajout de 10  $\mu\text{L}$  d'une solution  $\text{HNO}_3\ 1\text{ M}$  dans 990  $\mu\text{L}$  de ligand. L'absorbance ne devant pas être supérieure à 1, compte-tenu de l'utilisation des fibres optiques, la concentration des échantillons est fixée initialement de l'ordre de 3,5 à 4,5 mM ( $[\text{Pu}]=3,9\text{ mM}$  dans la majorité des échantillons). Cependant, la solution mère de Pu(IV) (1) s'est concentrée au cours de cette étude, de  $[\text{Pu}]=0,39\text{ M}$  à 0,48 M alors que le protocole de synthèse était resté inchangé. Ainsi, dans certains échantillons, la concentration de Pu est de 4,8 mM. Enfin, il a été décidé de ne pas ajuster la force ionique de la solution compte-tenu de la grande variation de concentration des ions acétate. La liste des échantillons réalisés et leurs compositions chimiques est proposée dans l'annexe B.

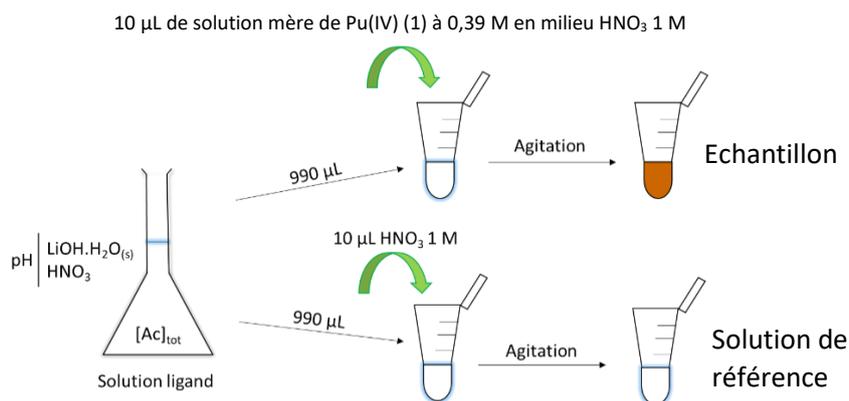


Figure II-1. Méthode de préparation des échantillons de plutonium en présence du ligand acétate à partir de la solution mère de Pu(IV) (1) à 0,39 M en milieu  $\text{HNO}_3\ 1\text{ M}$  pour l'étude par spectroscopie Vis-NIR.

Les mesures sont réalisées avec un spectrophotomètre Carry Agilent – 5000 dans des cuves plastiques ( $l=1\text{ cm}$ ). Le porte cuve est en boîte à gant mais le détecteur n'est pas nucléarisé, la

<sup>a</sup> Potentiomètre fourni par Metrohm, modèle *Ti-Touch* 916. Electrode de pH fourni par Metrohm, modèle *Biotrode* 6.0224.100.

transmission du signal se fait par fibre optique. La température n'est pas contrôlée (température de la boîte à gant, excepté pour l'échantillon 39 cf annexe F) et les spectres sont enregistrés par pas de 1 nm entre 400 et 900 nm. Le traitement des données, décrit à la fin de ce chapitre, nécessite une déconvolution des spectres.

## 1.2. SPECTROSCOPIE EXAFS

### 1.2.1. Préparation des échantillons de plutonium pour l'analyse EXAFS

Les échantillons analysés en EXAFS doivent être purifiés pour ne contenir qu'un seul élément dans la gamme d'énergie étudiée. En effet, le seuil d'absorption est sensible à la structure électronique de l'atome absorbeur. Or, le plutonium est radioactif, et est accompagné de  $^{241}\text{Am}$  issu de sa décroissance radioactive ( $^{241}\text{Pu} \xrightarrow{\beta^-} ^{241}\text{Am}$ ). Il est donc indispensable de purifier la solution mère de Pu(IV) (1) pour pouvoir caractériser les échantillons par EXAFS.

La solution mère de Pu(IV) (1) est purifiée à l'aide d'une résine échangeuse d'anions (AG-MP-1).<sup>105</sup> A la fin du processus de purification, la solution mère de Pu(IV) purifiée (2) est à  $[\text{Pu}]=0,056$  M en milieu  $\text{HNO}_3$  1 M et il est vérifié par spectroscopie Vis-NIR que le plutonium en solution est au degré d'oxydation +IV.

Ainsi, pour obtenir une concentration de plutonium en solution de 3,9 mM ( $[\text{Pu}]=3,9$  mM), un volume plus important de solution mère de Pu(IV) purifiée (2) doit être ajouté à la solution de ligand (70  $\mu\text{L}$  de solution mère de Pu(IV) purifiée (2) dans 930  $\mu\text{L}$  de « solution ligand »). La dilution et l'excès de protons apporté par l'ajout du plutonium sont considérés lors de la préparation des « solutions ligand ». La caractérisation se fait avec 200  $\mu\text{L}$  de solution de plutonium en présence du ligand acétate dans des cellules spécifiques aux échantillons radioactifs.

Les analyses EXAFS sont effectuées sur synchrotron, les échantillons sont préparés bien en amont de la caractérisation. Pour suivre l'évolution des solutions, une fraction de l'échantillon est conservée au laboratoire et est suivie par spectroscopie Vis-NIR au laboratoire en parallèle à la campagne d'analyse EXAFS afin de pouvoir déterminer la spéciation au moment de l'analyse EXAFS. La liste des échantillons préparés pour la caractérisation en EXAFS est donnée en annexe B. La description de l'outils d'analyse est donnée en annexe C-2.

### 1.2.2. Paramètres expérimentaux des analyses EXAFS

Les spectres sont enregistrés au synchrotron SOLEIL, sur la ligne MARS (2,75 eV à 450 mA). La ligne est équipée d'un monochromateur Si(220) à double cristal (DCM) refroidi à l'eau. Deux miroirs platinés, placés avant et après le DCM, permettent la collimation verticale du faisceau X incident. Les spectres sont enregistrés en mode de fluorescence par un détecteur à 13 éléments au germanium HPGe à l'état solide. Les spectres sont enregistrés au seuil  $L_{III}$  de Pu(IV). La Figure II-2 reproduit les principaux dispositifs nécessaires à l'analyse sur la ligne MARS.

1 - Rayon X incident

2 - Cellule EXAFS contenant les échantillons

3 - Détecteur de fluorescence

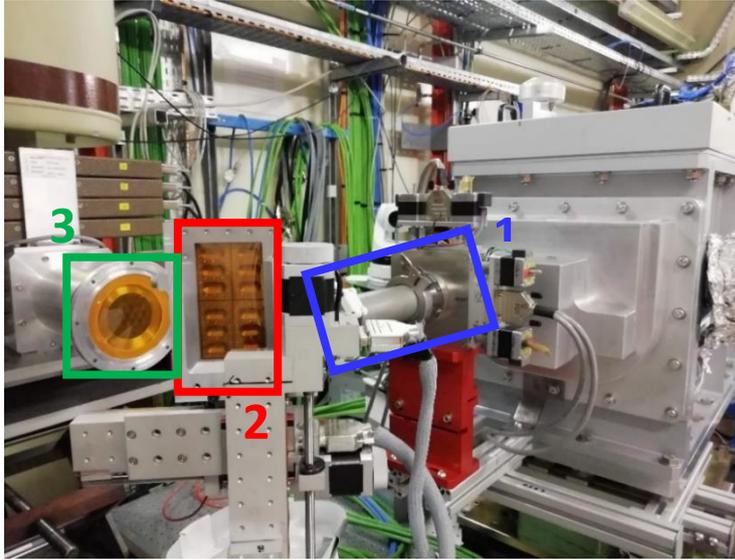


Figure II-2. Dispositif pour l'analyse par absorption X sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL.

### 1.2.3. Traitement des données

Les spectres sont normalisés et fusionnés (trois scans) à partir du logiciel ATHENA.<sup>106</sup> Pour l'échantillon 25 – [Ac]<sub>tot</sub>=1 M pH=4,5 pL=0,45 [Pu]=3,9 mM à t=308 h, le seuil d'énergie  $E_0$  est placé à 18060 eV pour la soustraction du bruit de fond. Pour toutes les autres analyses, le seuil est fixé au sommet de la raie blanche à  $E_0=18067,5$  eV.

### 1.2.4. Analyse des oscillations

#### 1.2.4.1. Objectif de l'analyse

L'expression décrivant les modulations EXAFS du coefficient d'absorption est donnée par l'équation II-1:

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_R \frac{N_R |f_{eff}(k)|}{kR^2} \sin(2kR + \varphi_k) e^{-\frac{2R}{\lambda_k}} e^{-2\sigma^2 k^2} \quad (II - 1)$$

Cette équation est la somme des chemins de diffusion simple à une distance R entre l'atome absorbeur et les  $N_R$  atomes réflecteurs à cette même distance. k est le vecteur d'onde et  $\lambda$  est le libre parcours moyen du photoélectron. Le facteur  $f_{eff}(k)$  est proportionnel à la probabilité de rétrodiffusion élastique du photoélectron de l'atome réflecteur par rapport à l'absorbeur. Cette probabilité est d'autant plus importante que l'atome rétrodiffuseur possède des électrons.<sup>107</sup> Une fois l'onde réfléchi, le photoélectron est déphasé d'une valeur  $\varphi_k$ . Le facteur de Debye-Waller  $\sigma^2$  correspond à l'incertitude (l'écart quadratique moyen) autour de la position R de l'atome réflecteur qui est dû à (i) l'agitation thermique, traduit par une vibration de la liaison et (ii) à un mélange d'espèce en solution, créant plusieurs distances pour une même famille de liaison (désordre statique). Ce facteur est typiquement compris entre 0,002 Å<sup>2</sup> pour les liaisons les plus rigides (liaisons –yles des actinides) et 0,01-0,02 Å<sup>2</sup> pour les liaisons les plus labiles (molécules d'eau pour un complexe en solution aqueuse) et dans le cas d'un mélange. Enfin, le facteur de réduction d'amplitude  $S_0^2$  rend compte de le

réorganisation électronique de l'atome absorbeur après éjection du photoélectron. C'est un paramètre phénoménologique et sa valeur est comprise entre 0,7 et 1,0.

L'objectif de l'analyse EXAFS est d'extraire des informations structurales d'après les paramètres de l'équation II-1. Pour cela, un modèle structural est nécessaire. Connaissant la nature et la position des atomes réflecteurs depuis ce modèle, les amplitudes de rétrodiffusion  $f_{eff}(k)$  et les phases  $\varphi_k$  sont calculées pour chaque chemin de diffusion. Les paramètres  $S_0^2$ ,  $N_R$ ,  $R$  et  $\sigma^2$  sont alors soit ajustés, soit calculés par chimie quantique.

#### 1.2.4.2. Méthode par ajustement

Pour cette approche, les facteurs d'amplitude  $f_{eff}(k)$  et les phases  $\varphi_k$  sont calculés par le logiciel FEFF 8,<sup>6</sup> version implémentée dans le logiciel ARTEMIS.<sup>106</sup> Les paramètres  $S_0^2$ ,  $N_R$ ,  $R$  et  $\sigma^2$  sont ajustés pour reproduire le signal expérimental  $\chi(k)$  à partir des chemins de diffusion du modèle structural sélectionné. Le seuil  $E_0$ , marquant le début des oscillations, est ajusté par le paramètre  $\Delta E_0$  pour corriger le décalage entre les oscillations expérimentales et celles issues du modèle. L'ajustement de ces paramètres ( $S_0^2$ ,  $N_R$ ,  $R$  et  $\sigma^2$  et  $\Delta E_0$ ) est effectué par le logiciel ARTEMIS, basé sur le code de calcul IFEFFIT (Demeter 0.9.26).<sup>106</sup> La bonne estimation du signal est évaluée avec le facteur  $R_f$ , correspondant à l'écart entre le spectre expérimental et calculé, ou par le  $\chi^2$  réduit.

Cependant, même avec le bon modèle structural, si la gamme des oscillations en  $k$  considérée est trop faible, l'ajustement obtenu sera entaché de fortes incertitudes.<sup>108</sup> Enfin, plus le nombre de chemins de diffusion indépendant  $i$  utilisé est important, plus le nombre de paramètres indépendants  $N_{R,i}$ ,  $R_i$  et  $\sigma_i^2$  sera grand. Ainsi, pour un même spectre, des structures différentes pourront fournir des ajustements acceptables.<sup>109</sup>

#### 1.2.4.3. Méthode par calculs DFT

Partant d'une structure optimisée par DFT, les facteurs  $f_{eff}(k)$ ,  $\varphi_k$  et  $\lambda_k$  sont calculés via le logiciel FEFF 9.05.<sup>110</sup> Les distances  $R$  sont données par le calcul DFT. Les facteurs de Debye-Waller  $\sigma^2$  sont estimés à partir du calcul des fréquences de la DFT grâce au module *dmdw*<sup>111</sup> de FEFF 9.05 à la température  $T=300$  K. Le seuil  $E_0$  est calculé par *Self-Consistent Field* (SCF). Les chemins de diffusion (simples et multiples) sont calculés jusqu'à une distance  $R=6$  Å pour un nombre d'onde maximal à  $k=15$  Å<sup>-1</sup>. Le facteur  $S_0^2$  est fixé pour le calcul à 1,0.

Cette approche a pour avantage de ne pas ajuster les paramètres EXAFS, mais de les calculer. En effet, les spectres EXAFS simulés sont directement comparés à l'expérience pour évaluer la validité du modèle. Cette approche s'est montrée fructueuse dans le cas de complexes monomériques de Pu(IV) avec le ligand N,N-dialkyl amide pour déterminer leurs structures en solution.<sup>112</sup> Aucun exemple sur des clusters ou des complexes polynucléaires n'est rapporté dans la littérature. Cette approche est adaptée pourvue que la structure calculée soit représentative de l'espèce en solution. Il faut souligner que seule la contribution vibrationnelle des facteurs de Debye-Waller  $\sigma^2$  est calculée. Cette approximation est justifiée dans le cas d'une espèce pure. Si plusieurs espèces chimiques de géométries ou de stœchiométrie différentes existent en solution, la polydispersité d'une distance peut être due à la distribution des différentes espèces en solution plutôt qu'à la vibration de la liaison.

### 1.3. CALCULS DE CHIMIE QUANTIQUE

L'optimisation des géométries est réalisée au niveau DFT avec le logiciel Gaussian 16.<sup>113</sup> Les électrons de cœur du plutonium (IV) sont décrits par deux pseudopotentiels effectifs relativistes scalaires : petit cœur (RECP60)<sup>97-99</sup> ou grand cœur (RECP82)<sup>100</sup> et les effets spin-orbite ne sont pas pris en compte (description des RECPs au chapitre 1). Les bases atomiques utilisées pour les électrons de

valence sont de qualité triple-zéta.<sup>97</sup> Les paramètres de calculs, tels que la fonctionnelle (hybride B3LYP<sup>114,115</sup> et PBE0<sup>116,117</sup> ou local SVWN5<sup>118,119</sup>), la base atomique des atomes H, O et C (6-31G(d), 6-31G(d,p) et 6-31G+(d,p)), et le milieu (gaz ou solvant) ont été variés. Le solvant (eau) est représenté par un modèle du continuum IEF-PCM implémenté dans Gaussian 16.

Pour les calculs avec un pseudo-potentiel petit-cœur (RECP60) menés sur le complexe  $\text{Pu}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{AcO})_{12}(\text{H}_2\text{O})_6$ , les quatre électrons non appariés  $5f^4$  des six plutoniums du cluster hexamérique sont explicitement considérés. Au vu de cette complexité électronique, l'optimisation avec RECP60 est effectuée avec une base atomique de petite taille, 6-31G(d) pour les atomes légers (H, O et C) et sans modèle de solvant. L'état électronique fondamental est celui de plus haute dégénérescence de spin ( $2S+1=25$ ). L'état fondamental de la fonction d'onde est vérifié grâce au mot clef *stable* de Gaussian 16. Les structures optimisées correspondent à de vraies minima en énergie d'après le calcul de fréquences (pas de valeurs imaginaires).

## 1.4. SPECTROMETRIE ESI-MS

### 1.4.1. Préparation des échantillons pour l'ESI-MS

Les analyses par spectrométrie sont réalisées par ESI-MS Micro TOF Q II, fourni par Bruker et nucléarisé.

Les conditions expérimentales ont été optimisées pour l'analyse ESI-MS. Afin de ne pas saturer ou polluer le détecteur, il faut que la concentration de plutonium en solution soit inférieure ou égale à 1 mM. Les conditions chimiques  $[\text{Ac}]_{\text{tot}}$  et pH sont adaptées pour former les espèces à analyser, dont la présence en solution est vérifiée par spectroscopie Vis-NIR. La solution mère de Pu(IV) (1) est ajoutée dans la « solution ligand ». Le volume ajouté est ajusté pour obtenir la concentration de travail de plutonium souhaitée.

Comme indiqué précédemment, pour la spectroscopie Vis-NIR et l'EXAFS, le pH des solutions était ajusté avec  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ . Or, en milieu acétate, des adduits  $\text{Li}_x\text{AcO}_y^{z+}$  se forment dans le nébuliseur et aveuglent le détecteur car ils ont un facteur de réponse très intense, ce qui rend toute mesure impossible. Pour pallier à ce problème, le pH de la « solution ligand » est ajusté soit avec une solution d'ammoniaque 30 %  $\text{NH}_3$ , qui évite la formation trop importante d'adduit  $(\text{NH}_4)_x(\text{AcO})_y^{z+}$ , soit avec une solution d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$ . La liste des échantillons préparés pour la caractérisation en ESI-MS est donnée en annexe B. Le détail de l'outil d'analyse est donné en annexe C-3.

### 1.4.2. Paramètres expérimentaux

Les spectres de masses sont enregistrés entre 300 et 3000 m/z en mode d'ionisation positif. Le débit d'injection de la solution dans le nébuliseur est à  $360 \mu\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ . La tension du capillaire est maintenue à 4500 V. La pression dans le nébuliseur est à 0,7 bar pour une température de 200°C. Le débit d'injection du  $\text{N}_2$  est à  $5,0 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ . Enfin, le isCID (In-Source Collision Induced Dissociation) est placé à 10 eV.

Des caractérisations en mode d'ionisation négatif ont été testées, mais sans succès.

### 1.4.3. Analyse des données

L'identification des ions formés se fait en comparant le massif isotopique expérimental et théorique. Pour cela, l'isotopie de la solution de plutonium utilisé est précisée (0,155 % de  $^{238}\text{Pu}$  ; 77,043 % de  $^{239}\text{Pu}$  ; 21,070 % de  $^{240}\text{Pu}$ , 1,067 % de  $^{241}\text{Pu}$  et 0,665 % de  $^{242}\text{Pu}$ ). La stœchiométrie est

identifiée lorsque la position en  $m/z$  et l'intensité relative des pics est reproduite. L'exemple de l'identification de l'ion  $\text{Pu}(\text{AcO})_3(\text{H}_2\text{O})^+$  formé en phase gaz est proposé sur la Figure II-3.

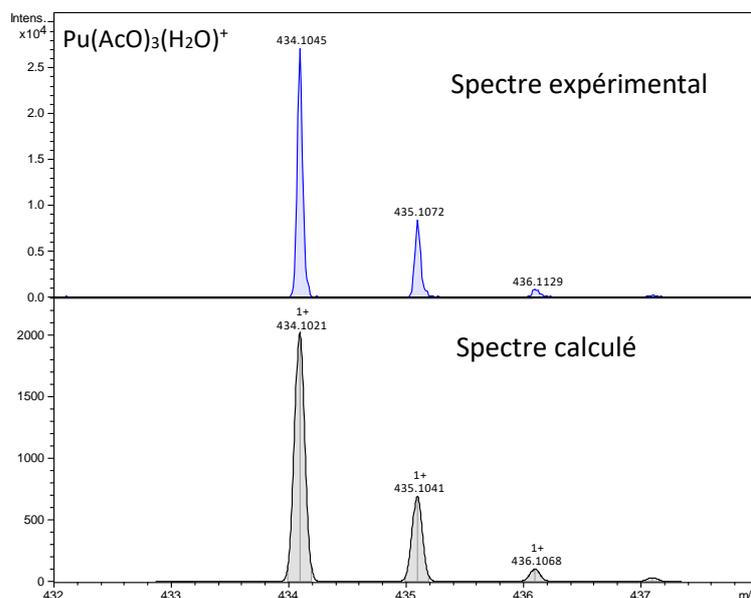


Figure II-3. Spectre ESI-MS de l'ion  $\text{Pu}(\text{AcO})_3(\text{H}_2\text{O})^+$  formé en phase gaz expérimental (haut) et calculé (bas).

## 2. PREMIERS RESULTATS : CARACTERISATION VIS-NIR DU PLUTONIUM EN SOLUTION EN PRESENCE DU LIGAND ACETATE

### 2.1. CONDITIONS CHIMIQUES

Dans un premier temps, le dénombrement des espèces formées en solution ainsi que leur répartition en fonction des conditions chimiques est indispensable. Pour cela, la spectroscopie Vis-NIR est l'outil de choix pour Pu(IV) afin de différencier les complexes formés en solution avec Pu(IV). La concentration de ligand acétate  $[\text{AcO}^-]_{\text{libre}}$  est largement variée afin d'observer toutes les espèces susceptibles de se former en solution. Comme, il a été fait l'hypothèse (chapitre 1) que c'est la forme acétate déprotonée qui est la forme complexante du ligand, alors la concentration d'acétate libre  $[\text{AcO}^-]_{\text{libre}}$  en solution est obtenue d'après l'équation II-2 (cf annexe D) :

$$[\text{AcO}^-]_{\text{libre}} = \frac{[\text{Ac}]_{\text{tot}} - [\text{AcO}^-]_{\text{liée}}}{\left(1 + \frac{10^{-\text{pH}}}{10^{-\text{p}K_a}}\right)} \quad (\text{II} - 2)$$

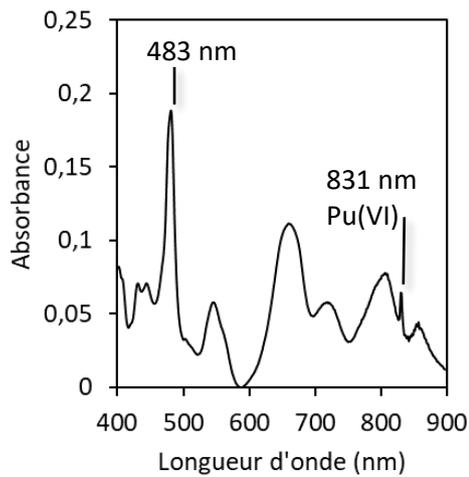
Avec  $[\text{Ac}]_{\text{tot}}$  la concentration totale en ligand en solution et  $[\text{AcO}^-]_{\text{liée}}$  la concentration d'acétate liée au plutonium en solution. La concentration d'acétate libre  $[\text{AcO}^-]_{\text{libre}}$  en solution est alors principalement ajustée par deux paramètres : la concentration de ligand total  $[\text{Ac}]_{\text{tot}}$  et le pH. Toutefois, le calcul du pL nécessite de connaître le  $\text{p}K_a$  de l'acide acétique. La force ionique n'étant pas fixée au cours de cette étude, la valeur du  $\text{p}K_a$  utilisée est à force ionique nulle,  $\text{p}K_a = 4,76$ .<sup>67</sup> Enfin, comme la concentration de plutonium dans les échantillons est très inférieure (3,9 mM et 4,8 mM) à la concentration de ligand total  $[\text{Ac}]_{\text{tot}}$ , l'effet de la concentration de Pu(IV) est négligeable devant la concentration de ligand total  $[\text{Ac}]_{\text{tot}}$  et n'aura pas ou peu d'effet sur l'estimation du pL.

Pour cette étude, la concentration  $[Ac]_{tot}$  est comprise entre  $[Ac]_{tot}=0,16$  M et 10 M. Les valeurs de pH varient entre  $pH=0,8$  et  $pH=5,2$  (pH proche du  $pK_a$  de l'acide acétique). Ces conditions correspondent à des valeurs de  $pL=-\log([AcO^-]_{libre})$  comprises entre  $pL=4,76$  et  $pL=-0,86$ . Les paramètres chimiques sélectionnés peuvent conduire à l'hydrolyse du plutonium, et donc à la formation de clusters et de colloïdes. Les spectres Vis-NIR mesurés seront déconvolués pour isoler les composantes spectrales de chacune des espèces en solution et évaluer la fraction d'atomes de plutonium engagés dans ces espèces pour chaque échantillon. Les fractions d'atomes de plutonium seront converties en fraction d'espèces qui seront représentées sur un diagramme de répartition des espèces en fonction du paramètre  $pL$ .

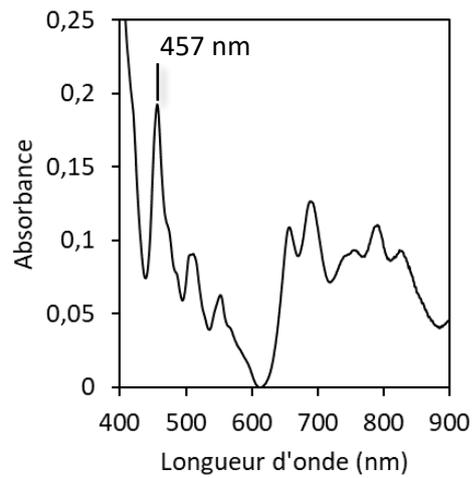
## 2.2. STABILITE DE PU(IV) EN SOLUTION EN PRESENCE DU LIGAND ACETATE

Une première observation des résultats de la spectroscopie Vis-NIR indique la présence de nombreuses espèces en solution car les spectres obtenus sont très différents selon les conditions chimiques. Trois exemples (échantillons 7, 16 et 24) sont proposés sur la Figure II-4. Les maxima d'absorbance sont tous différents : 483 nm pour l'échantillon 7 à  $t= 1995$  h, 457 nm pour l'échantillon 16 à  $t= 86$  h et 489 nm pour l'échantillon 24 à  $t=1033$  h. Dans certaines conditions, il y a formation de Pu(VI) comme en témoigne la bande à 831 nm pour l'échantillon 7 ( $[Ac]_{tot}=2$  M  $pH=0,8$   $pL=3,66$   $[Pu]=4,8$  mM). La présence de Pu(VI) peut être due à une oxydation de Pu(IV) ou à la dismutation de Pu(IV). Ainsi, la stabilité redox de Pu(IV) en présence d'acétate doit être étudiée au préalable.

7 – [Ac]<sub>tot</sub>=2 M pH=0,8 pL=3,66 [Pu]=4,8mM t=1995 h



16 – [Ac]<sub>tot</sub>=1 M pH=3,8 pL=1,01 [Pu]=3,9mM t=86 h



24 – [Ac]<sub>tot</sub>=3 M pH=3,8 pL=0,53 [Pu]=3,9mM t=1033 h

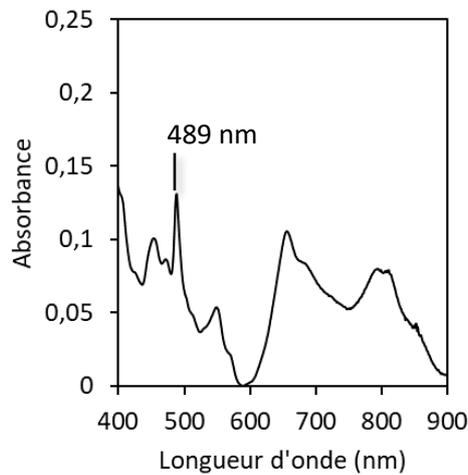
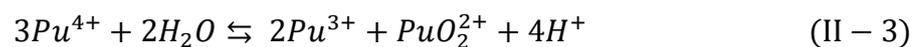


Figure II-4. Spectres d'absorption Vis-NIR des échantillons 7 ([Ac]<sub>tot</sub>=2 M pH=0,8 pL=3,66 [Pu]=4,8 mM) à t=1995 h ; 16 ([Ac]<sub>tot</sub>=1 M pH=3,8 pL=1,01 [Pu]=3,9 mM) à t=86 h et 24 ([Ac]<sub>tot</sub>=3 M pH=3,8 pL=0,53 [Pu]=3,9 mM) à t=1033 h.

### 2.2.1. Stabilité redox de Pu(IV)

Il a été observé pour certains échantillons, dans les conditions faiblement complexantes pour pL=[4,76 – 3,36] (échantillons 1 à 7), les signatures spécifiques de Pu(III) (double bande à 560 nm et 601 nm) et de Pu(VI) (bande vers 831 nm) sur les spectres Vis-NIR. La formation simultanée de Pu(III) et Pu(VI) indique qu'il y a eu dismutation au moins partielle de Pu(IV) :



La Figure II-5 illustre ce comportement redox pour l'échantillon 1 ( $[Ac]_{tot}=0,16M$   $pH=0,8$   $pL=4,76$   $[Pu]=4,8mM$ ) à  $t=644$  h.

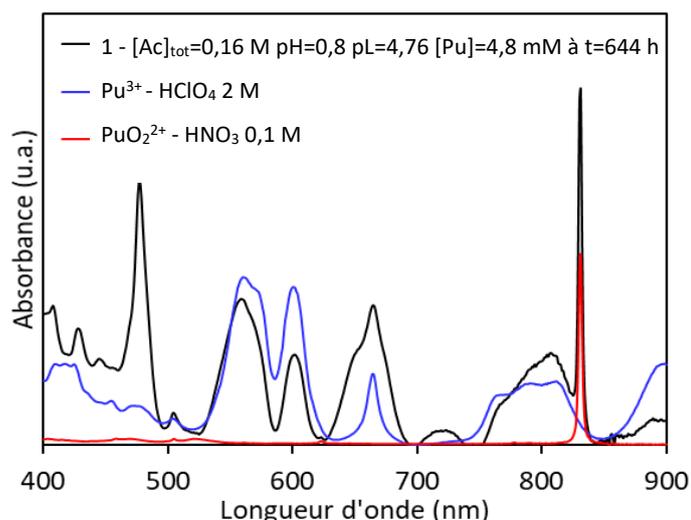


Figure II-5. Spectres d'absorption Vis-NIR de l'échantillon 1 ( $[Ac]_{tot}=0,16 M$ ,  $pH=0,8$  et  $[Pu]=4,8mM$ ) à  $t=644$  h (noir) comparé au spectre de  $PuO_2^{2+}$  en milieu  $HNO_3$   $0,1 M$  (rouge) et au spectre de  $Pu^{3+}$  en milieu  $HClO_4$   $2 M$  (bleu).<sup>24</sup>

Or, sur la Figure II-5, les quantités de Pu(III) et de Pu(VI) formées ne correspondent pas au ratio attendu par la dismutation (2 moles de  $Pu^{3+}$  pour 1 mole de  $PuO_2^{2+}$ ). En effet, si l'hypothèse d'absence de complexation de Pu(III) et de Pu(VI) est faite, et en considérant les coefficients d'absorption molaire de  $PuO_2^{2+}$  aquo ( $\epsilon(831) = 366 L.mol^{-1}.cm^{-1}$ ) et de  $Pu^{3+}$  aquo ( $\epsilon(601) = 38 L.mol^{-1}.cm^{-1}$ )<sup>24</sup> l'absorbance de la bande caractéristique de Pu(VI) ( $A(831)=0,18$ ) est beaucoup trop faible par rapport à celle de Pu(III) ( $A(601)=0,04$ ).

Dans une première étape, il a été décidé de vérifier si les ions aquo  $Pu^{4+}$  et  $PuO_2^{2+}$  sont réduits par le ligand acétate. En effet, il a été rapporté par Alei *et al.*<sup>82</sup> que Pu(IV) et Pu(VI) pouvaient se réduire lentement en Pu(III) en présence d'acétate. Dans une seconde étape, l'effet complexant des ions acétate vis-à-vis de Pu(VI) sera étudié.

Pour étudier l'impact de la complexation de Pu(VI) par les ions acétate deux solutions de Pu(VI) sont préparées au plus proche des conditions expérimentales de celles de Pu(IV) qui se dismute (échantillons 1 à 7), mais avec une concentration de plutonium un peu plus faible  $[Pu(VI)]=1,8$  mM pour conserver une absorbance inférieure à 1. Les deux échantillons Pu(VI)-1 et Pu(VI)-2 sont respectivement à  $[Ac]_{tot}=2 M$   $pH=0,0$   $pL= 4,46$   $[Pu]=1,8$  mM et  $[Ac]_{tot}=2 M$   $pH=1,2$   $pL=3,26$   $[Pu]=1,8$  mM et sont suivis au cours du temps (Figure II-6). Pour l'échantillon Pu(VI)-1, le maximum d'absorbance est rapporté à 831 nm et l'absorbance à 831 nm n'est pas modifiée après 6000 h (Figure II-6a). Il correspond à l'ion aquo  $PuO_2^{2+}$  qui n'est pas complexé par l'acétate. Pour l'échantillon Pu(VI)-2, l'augmentation de la quantité d'acétate à  $pL=3,26$  permet une complexation partielle de Pu(VI) avec l'apparition d'un épaulement à 836 nm (Figure II-6b). Cette bande correspond au complexe  $PuO_2(AcO)^+$  d'après Eberle *et al.*<sup>120</sup> Les bandes à 831 et 836 nm diminuent au cours du temps, jusqu'à disparaître après 6000 h. Celle à 482 nm, correspondant à un complexe Pu(IV) avec le ligand acétate (Tableau I-4), apparaît et s'intensifie dès 890 h. Le ratio des absorbances à 831 nm et 836 nm ( $A(831) / A(836)$ ) est constant au cours du temps ( $5,0 \pm 0,5$ ), ce qui indique que l'équilibre entre le cation aquo  $PuO_2^{2+}$  et le

complexe monomérique  $\text{PuO}_2(\text{AcO})^+$  est conservé. Ainsi, Pu(VI) est réduit en Pu(IV) lorsque Pu(VI) est complexé avec l'acétate.

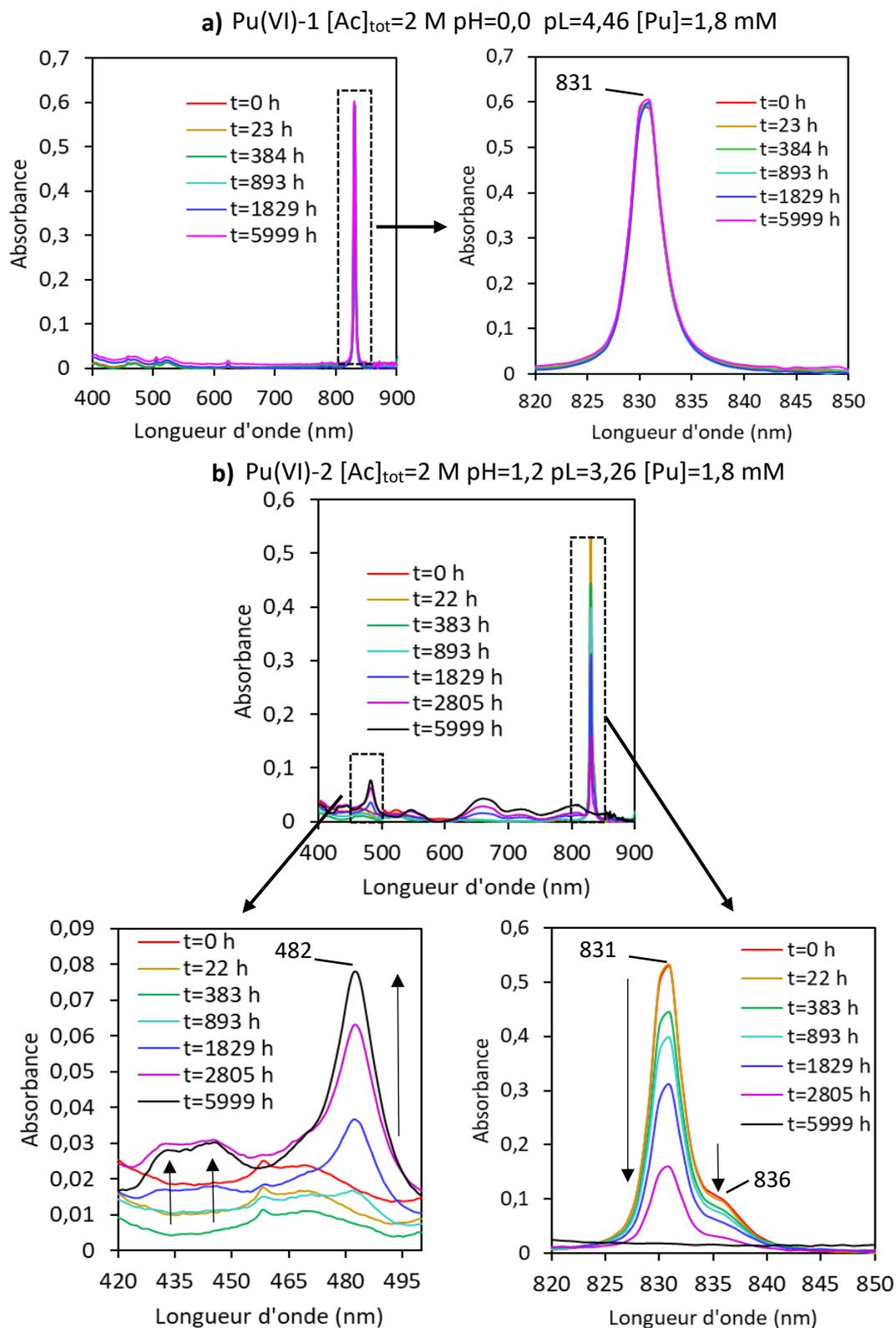


Figure II-6. Suivi cinétique de Pu(VI) en présence du ligand acétate pour l'échantillon Pu(VI)-1  $[\text{Ac}]_{\text{tot}}=2 \text{ M}$   $\text{pH}=0,0$   $\text{pL}=4,46$   $[\text{Pu}]=1,8 \text{ mM}$  (a) et Pu(VI)-2  $[\text{Ac}]_{\text{tot}}=2 \text{ M}$   $\text{pH}=1,2$   $\text{pL}=3,26$   $[\text{Pu}]=1,8 \text{ mM}$  (b).

## 2.2.2. Stabilité face à l'hydrolyse de Pu(IV)

Dans les conditions plus propices à l'hydrolyse qu'à la complexation, des colloïdes de Pu(IV) peuvent se former après plusieurs heures de réaction. Un tel phénomène est observé pour les échantillons 11 ( $[Ac]_{tot}=0,16$  M pH=2,7 pL= 2,86 [Pu]=4,8 mM) à t=1674 h, 25 ( $[Ac]_{tot}=1$  M pH=4,5 pL=0,45 [Pu]=3,9 mM) à t=8971 h, 26 ( $[Ac]_{tot}=1$  M pH=4,5 pL=0,45 [Pu]=4,8 mM) à t=1437 h, et 33 ( $[Ac]_{tot}=1$  M pH=5,0 pL=0,20 [Pu]=3,9 mM) à t=3200 h où un colloïde apparaît. Un exemple de suivi cinétique est proposé sur la Figure II-7. Le spectre enregistré après 3200 h est comparé à celui du colloïde de Pu(IV) hydrolytique.<sup>23</sup> L'augmentation d'absorbance à 615 nm ainsi que l'importante déviation de la ligne de base en dessous de 500 nm indiquent l'évolution des espèces en espèces polynucléaires de type colloïdale.

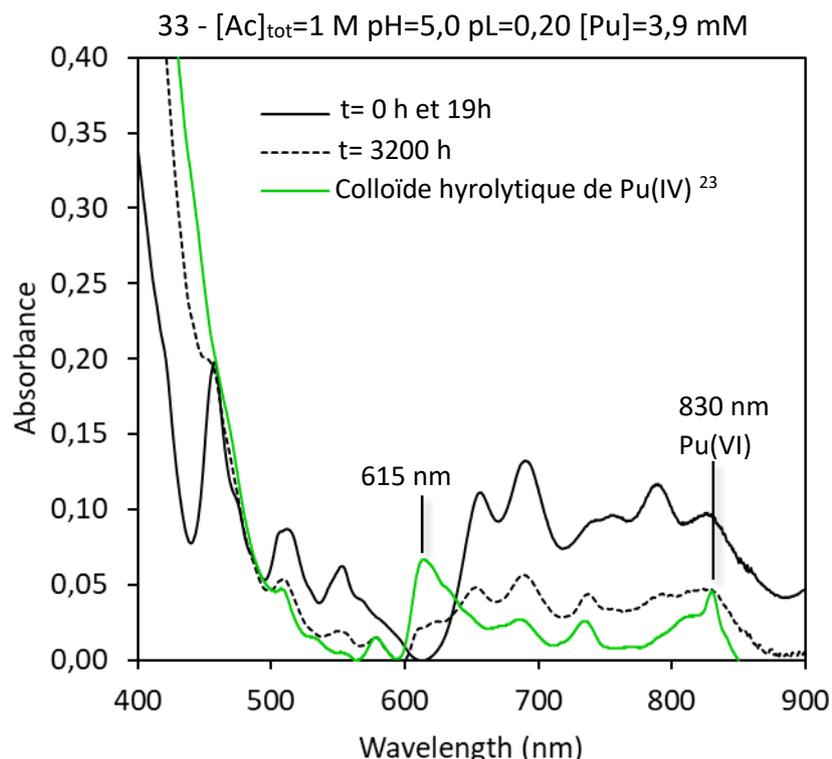


Figure II-7. Evolution de l'échantillon 33 après 3200 h de réaction et comparaison avec le spectre de colloïde hydrolytique de Pu(IV).<sup>23</sup> La bande correspondant au Pu(VI) à 830 nm sur le spectre de référence de colloïde correspond à une concentration très faible.

## 2.2.3. Bilan

Finalement, cette première analyse des spectres Vis-NIR indique qu'une faible fraction de Pu(IV) se dismute en Pu(III) et Pu(VI) en milieux faiblement complexant et acide, mais reste stable et majoritaire dans la majorité des échantillons préparés. En revanche, Pu(VI) est instable en milieu acétate lorsqu'il est complexé et se réduit en Pu(IV). Toutefois, les échantillons où Pu(IV) se dismute seront pris en compte pour l'établissement du diagramme de distribution des espèces car les fractions de Pu(III) et de Pu(VI) seront évaluées.

Enfin, il a été observé que dans les échantillons où l'hydrolyse est trop importante, le plutonium au degré d'oxydation +IV peut évoluer sous forme de colloïde de Pu(IV) après un temps long (de l'ordre du millier d'heure). Comme il est impossible d'évaluer le nombre d'atomes de Pu engagés dans un colloïde, il n'est donc pas possible de quantifier les fractions des différentes espèces dans ces échantillons une fois le colloïde formé. Les échantillons avec formation de colloïde de Pu(IV) ne seront pas intégrés au diagramme de distribution des espèces. Cependant, ces échantillons pourront être

exploités pour la caractérisation des espèces par EXAFS et ESI-MS, afin de s'assurer qu'au moment de l'analyse aucun colloïde ne soit formé en solution.

Le Tableau II-1 rassemble l'ensemble des conditions chimiques où le plutonium (IV) en présence du ligand acétate n'est pas stable soit par dismutation de Pu(IV) soit par formation de colloïde. Les échantillons pour lesquels moins de 2% de Pu(III) est observé ne sont pas indiqués, compte tenu des barres d'erreur de l'analyse.

Echantillon	Pu(VI) et/ou Pu(III)	Colloïde de Pu(IV)
1 - [Ac] <sub>tot</sub> =0,16 M pH=0,8 pL=4,76 [Pu]=4,8 mM	x	
2 - [Ac] <sub>tot</sub> =0,5 M pH=0,8 pL=4,26 [Pu]=4,8 mM	x	
3 - [Ac] <sub>tot</sub> =0,16 M pH=1,3 pL=4,27 [Pu]=4,8 mM	x	
4 - [Ac] <sub>tot</sub> =0,8 M pH=0,8 pL=4,06 [Pu]=4,8 mM	x	
5 - [Ac] <sub>tot</sub> =0,8 M pH=0,8 pL=4,06 [Pu]=3,9 mM	x	
6 - [Ac] <sub>tot</sub> =1 M pH=0,8 pL=3,96 [Pu]=4,8 mM	x	
7 - [Ac] <sub>tot</sub> =2 M pH=0,8 pL=3,66 [Pu]=4,8 mM	x	
11 - [Ac] <sub>tot</sub> =0,16 M pH=2,7 pL=2,86 [Pu]=4,8 mM		x
25 - [Ac] <sub>tot</sub> =1 M pH=4,5 pL=0,45 [Pu]=3,9 mM		x
26 - [Ac] <sub>tot</sub> =1 M pH=4,5 pL=0,45 [Pu]=4,8 mM		x
33 - [Ac] <sub>tot</sub> =1 M pH=5,0 pL=0,20 [Pu]=3,9 mM		x

Tableau II-1. Echantillons pour lesquels la dismutation de Pu(IV) et la formation de colloïde ont été observés à des temps longs.

## 2.3. DECONVOLUTION DES SPECTRES DE PU(IV) EN SOLUTION EN PRESENCE DE LIGAND ACETATE – DENOMBREMENT DES DIFFERENTES COMPOSANTES

Afin d'analyser la composition chimique des différents échantillons, les spectres Vis-NIR sont déconvolués. En effet, selon la loi d'additivité de Beer-Lambert, l'absorbance d'une solution correspond à la somme des absorbances des espèces  $i$  qui la constituent (équation II-4) :

$$A(\lambda) = \sum_i A_i(\lambda) = \sum_i \varepsilon_i(\lambda)[i] = \sum_i \varepsilon_i(\lambda) \frac{x_i^{Pu}}{n_i} [Pu] \quad (II - 4)$$

Avec  $A(\lambda)$  l'absorbance totale du mélange à la longueur d'onde  $\lambda$  et  $A_i(\lambda)$ ,  $\varepsilon_i$ ,  $[i]$ ,  $x_i^{Pu}$  et  $n_i$  respectivement l'absorbance, le coefficient d'extinction molaire, la concentration en unité molaire, la fraction d'atomes de plutonium engagés dans l'espèce  $i$  et le coefficient stœchiométrique en Pu de l'espèce  $i$ . Il est alors possible, par déconvolution, de reproduire le signal expérimental  $A(\lambda)$  en évaluant les fractions  $x_i^{Pu}$  en solution.

### 2.3.1. Composantes spectrales de références

#### 2.3.1.1. Composantes des espèces aquo (non complexées)

L'observation des spectres des différents échantillons indique qu'il faut considérer les espèces  $Pu^{3+}$ ,  $Pu^{4+}$  et  $PuO_2^{2+}$ .

Ainsi, pour évaluer la fraction d'atomes de plutonium engagés dans le cation aquo  $Pu^{4+}$  (non complexé), le signal du cation aquo  $Pu^{4+}$  proposé par Wall *et al.*<sup>24</sup> en milieu  $HClO_4$  2 M sera employé (Figure II-8). Il faut noter que la fraction d'atomes de plutonium engagés dans le cation aquo  $PuO_2^{2+}$  dans cette solution est négligeable. Comme les échantillons présentent des concentrations d'ion nitrate différentes (annexe B) et comme il n'est pas possible d'adapter le spectre de référence à chaque échantillon, il est décidé d'utiliser le spectre de  $Pu^{4+}$  en milieu  $HClO_4$  2 M. L'hypothèse concernant la

formation de complexes Pu(IV) avec les ions nitrates  $\text{NO}_3^-$  sera discutée et confirmée ultérieurement au regard des spectres de la littérature et de la faible concentration d'ions nitrate dans les échantillons.

Le plutonium au degré d'oxydation +IV se dismute en Pu(III) et Pu(VI) en milieu faiblement complexant (Figure II-5). Les spectres Vis-NIR du cation aquo  $\text{Pu}^{3+}$  avec ou sans acétate sont identiques ce qui montre bien que  $\text{Pu}^{3+}$  n'est pas complexé par les ions acétate. Ainsi, seule l'espèce aquo  $\text{Pu}^{3+}$  sera considérée en solution et le spectre utilisé comme référence est emprunté à Wall *et al.*<sup>24</sup> en milieu  $\text{HClO}_4$  2 M. La bande à 831 nm correspond à l'espèce aquo  $\text{PuO}_2^{2+}$  dont le spectre de référence a été réévalué expérimentalement en milieu non complexant  $\text{HNO}_3$  0,1 M. Le maximum d'absorbance est obtenu à 831 nm pour un coefficient  $\epsilon(831) = 366 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . La présence éventuelle d'un complexe acétate de Pu(VI) sera observé à 836 nm, comme indiqué précédemment. Les trois composantes de référence des cations aquo  $\text{Pu}^{3+}$ ,  $\text{Pu}^{4+}$  et  $\text{PuO}_2^{2+}$  sont présentées sur la Figure II-8.

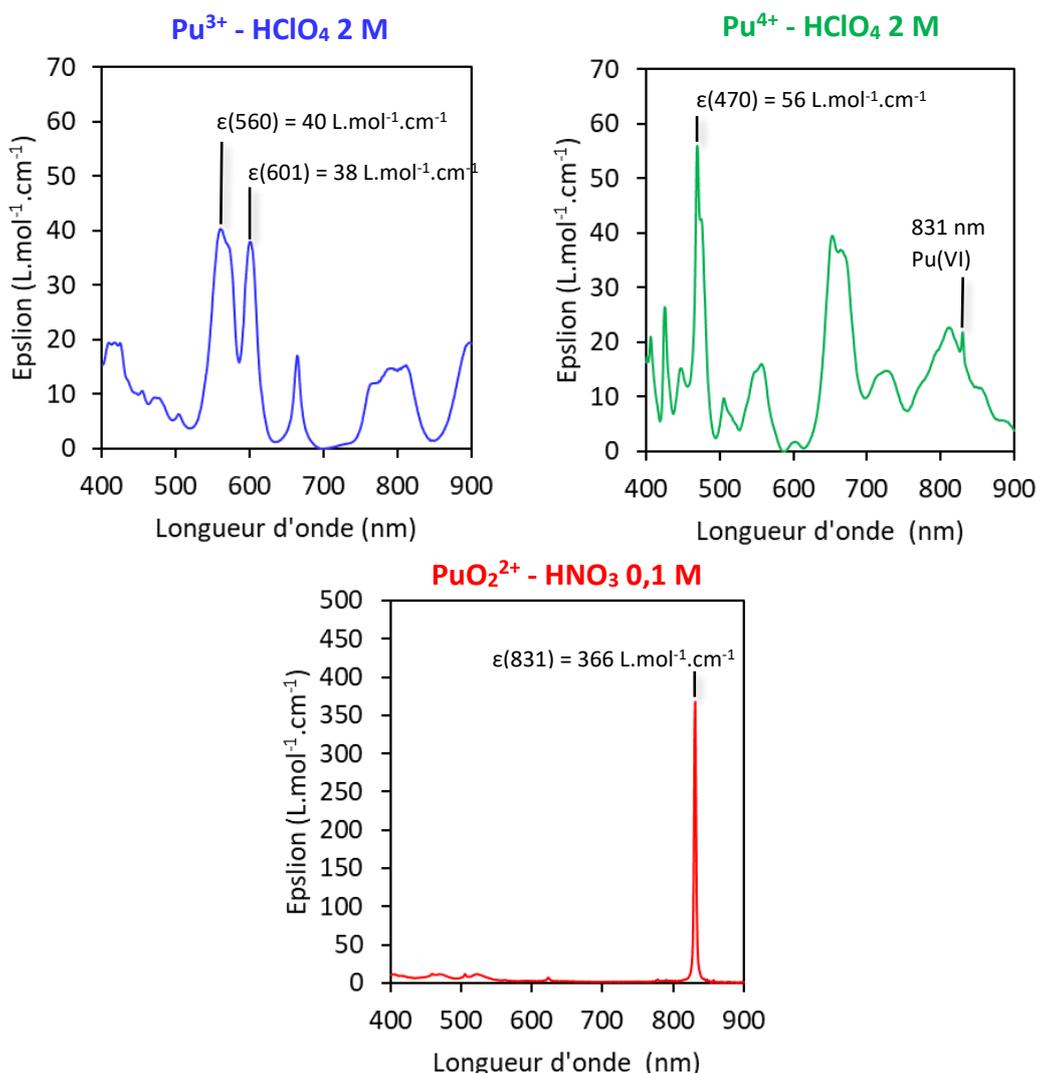


Figure II-8. Spectres de référence des ions aquo  $\text{Pu}^{3+}$  (bleu)<sup>24</sup> et  $\text{Pu}^{4+}$  (vert)<sup>24</sup> en milieu  $\text{HClO}_4$  2 M et  $\text{PuO}_2^{2+}$  (rouge) en milieu  $\text{HNO}_3$  0,1 M utilisés dans cette étude.

### 2.3.1.2. Composante limite Pu(IV)-E

Après la sélection des spectres de références des ions aquo, le spectre du complexe limite est recherché. Pour se faire, il est confirmé que le spectre enregistré pour les concentrations d'acétate libre les plus élevées est identique dans les échantillons 41 ( $[Ac]_{tot}=8\text{ M}$  pH=4,7 pL=-0,57 [Pu]=4,8 mM) à t= 696 h, 42 ( $[Ac]_{tot}=10\text{ M}$  pH=4,7 pL=-0,67 [Pu]=4,8 mM) à t= 1700 h, et 43 ( $[Ac]_{tot}=10\text{ M}$  pH=5,2 pL=-0,86 [Pu]=4,8 mM) à t=1700 h. Cette similitude indique que le complexe limite est vraisemblablement obtenu et le spectre correspond au complexe pur. Il est nommé Pu(IV)-E (Figure II-9) dans la suite de cette étude. Le spectre de Pu(IV)-E ne présente pas les bandes d'absorption de Pu(VI) à 831 nm ni à 836 nm et de Pu<sup>3+</sup> à 560 nm et 610 nm, ce qui semble indiquer l'absence de réactions d'oxydo-réduction. Il n'y a pas non plus de fraction d'atomes de plutonium engagés dans l'ion aquo Pu<sup>4+</sup> (à 470 nm) et pas de colloïde de Pu(IV) hydrolytique (à 615 nm).

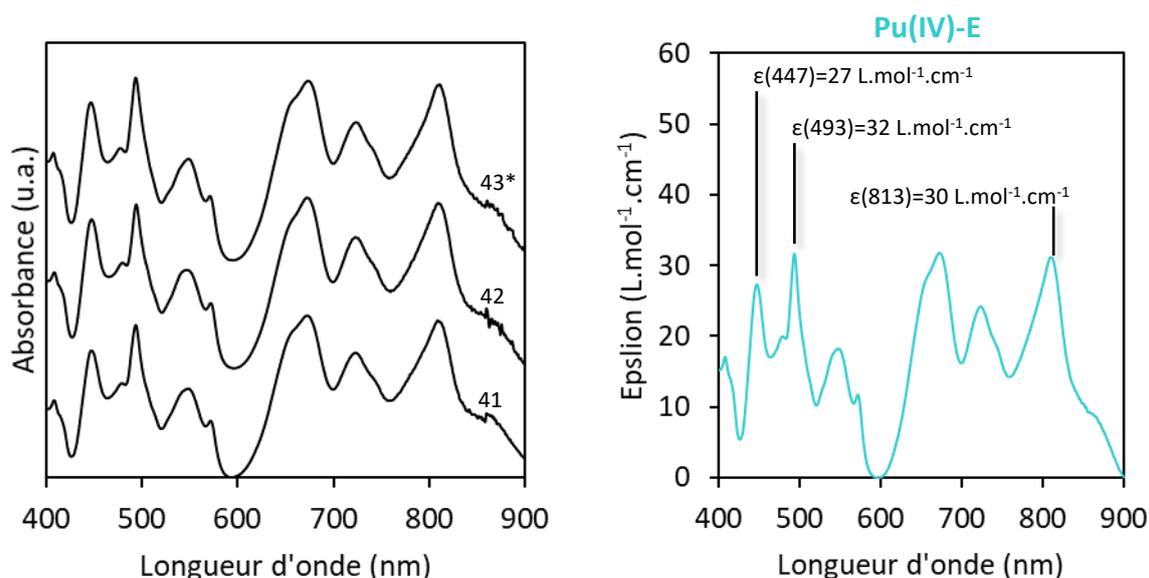


Figure II-9. Spectres Vis-NIR de l'échantillon 41 ( $[Ac]_{tot}=8\text{ M}$  pH=4,7 pL=-0,57 [Pu]=4,8 mM) à t=696 h, de l'échantillon 42 ( $[Ac]_{tot}=10\text{ M}$  pH=4,7 pL=-0,67 [Pu]=4,8 mM) à t=1700 h et de l'échantillon 43 ( $[Ac]_{tot}=10\text{ M}$  pH=5,0 pL=-0,86 [Pu]=4,8 mM) à t=1700 h (gauche). Spectre Vis-NIR de l'espèce limite Pu(IV)-E (droite). \* Décalage en longueur d'onde du spectrophotomètre de 1 nm sur l'échantillon 43. Ce décalage est corrigé sur la figure.

### 2.3.2. Identification des spectres des complexes de Pu(IV) complexé par les ions acétates – Méthodologie.

La méthodologie pour isoler les composantes spectrales comprises entre les ions aquo et le complexe limite Pu(IV)-E consiste à évaluer le résidu, c'est-à-dire la différence entre le spectre expérimental et le spectre calculé à partir des composantes isolées, dans des conditions chimiques  $[Ac]_{tot}$ , pH, [Pu] données :

$$A_{\text{résiduelle}}(\lambda) = A_{\text{exp}}(\lambda) - A_{\text{calculé}}(\lambda)$$

$$A_{\text{résiduelle}}(\lambda) = A_{\text{exp}}(\lambda) - \sum_i \varepsilon_i(\lambda) \frac{x_i^{Pu}}{n_i} [Pu] \quad (\text{II} - 5)$$

Si l'absorbance résiduelle issue de cette différence est significative ( $A_{\text{résiduelle}} \neq 0$ ) un ou plusieurs complexes doivent être présents.

Pour isoler les nouvelles contributions spectrales, il faut d'abord sélectionner un spectre Vis-NIR où il est pressenti (i) qu'au maximum l'une d'entre elles apparaît et (ii) qui présente le minimum de

composantes connues. Ensuite, les fractions d'atomes de plutonium engagés dans les espèces  $i$ ,  $x_i^{Pu}$  déjà identifiées qui constituent le signal sont déterminées en soustrayant au spectre expérimental leurs signaux caractéristiques. Par exemple, pour l'échantillon 37 à  $t=1644$  h, la fraction d'atomes de plutonium engagés dans l'espèce Pu(IV)-E est évaluée à 52 % (Figure II-10). Ensuite, il est fait l'hypothèse que les espèces isolées sont des complexes monomériques. Cette fraction sera corrigée dans le cas d'un cluster (caractérisations décrites chapitre 3 et 4) en  $\frac{x_i^{Pu}}{n_i}$  car l'espèce contribue au signal pour  $n$  atomes.

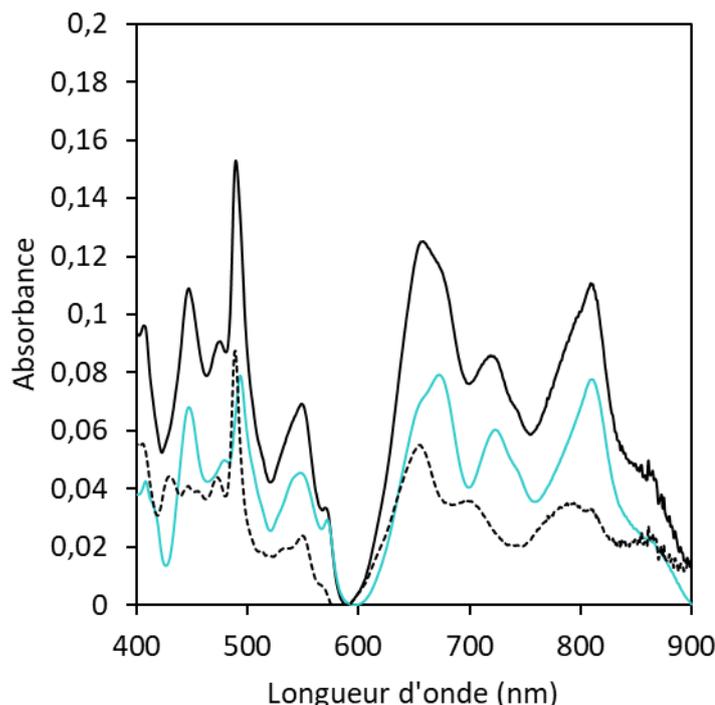


Figure II-10. Evaluation de la fraction d'atomes de Pu engagés dans l'espèce Pu(IV)-E à 52 % pour l'échantillon 37 ( $[Ac]_{tot}=3$  M pH=4,5 pL=-0,02 [Pu]=4,8 mM) à  $t=1644$  h. Spectre expérimental (trait plein noir), résidu (tirets noirs) et Pu(IV)-E (turquoise).

Une fois que toutes ces contributions sont évaluées et retirées, un résidu est obtenu et il doit répondre à plusieurs critères :

- (i) ne pas avoir de valeurs négatives,
- (ii) ne pas être bruité,
- (iii) ne pas présenter de cassure dans le signal
- (iv) ne pas correspondre à une espèce déjà existante.

Si ces critères sont remplis, la nouvelle composante est isolée et est convertie en coefficient d'extinction molaire ( $\epsilon$ ) (équation II-6):

$$\epsilon_i(\lambda) = n_i * \frac{A_{residuelle}(\lambda)}{[Pu](1 - \sum_i x_i^{Pu})} = n_i * \frac{A_{exp}(\lambda) - \sum_i \epsilon_i(\lambda) \frac{x_i^{Pu}}{n_i} [Pu]}{[Pu](1 - \sum_i x_i^{Pu})} \quad (II - 6)$$

Le facteur  $[Pu](1 - \sum_i x_i^{Pu})$  correspond à la concentration de plutonium restante après avoir éliminé les fractions d'atomes de plutonium engagés dans les espèces déjà identifiées. Le coefficient d'extinction molaire  $\epsilon_i$  final doit être multiplié par la nucléarité  $n_i$  s'il s'agit d'un cluster ou d'un

complexe polynucléaire. C'est-à-dire qu'une hypothèse sur la stœchiométrie des espèces est nécessaire. Initialement les complexes sont considérés monomériques  $n_i=1$  et d'autres nucléarité seront envisagées si besoin. Enfin, cette nouvelle composante doit pouvoir être ré-obtenue à l'identique dans des conditions chimiques  $[Ac]_{tot}$ , pH, pL et  $[Pu]$  différentes afin de valider l'existence de ce spectre et confirmer qu'il ne s'agit pas de mélange d'espèces.

En appliquant cette méthodologie, quatre contributions supplémentaires sont isolées en solution : les complexes sont notés Pu(IV)-A, Pu(IV)-B, Pu(IV)-C et Pu(IV)-D (Figure II-11). Comme les concentrations d'ions nitrate  $[NO_3^-]$  sont inférieures à 1 M pour la majorité des échantillons (Annexe B) il est observé que les complexes de Pu(IV) avec les ions nitrates ne sont pas formés.<sup>122</sup> Pour s'en assurer, les spectres isolés de Pu(IV) (A à E) sont comparés aux complexes nitrates de Pu(IV) proposés dans la littérature (annexe E-1). Ces espèces ne sont donc pas des complexes de nitrate de Pu(IV), mais bien d'acétate de Pu(IV). L'annexe E-2 présente l'exemple de la détermination de composante Pu(IV)-D.<sup>122</sup>

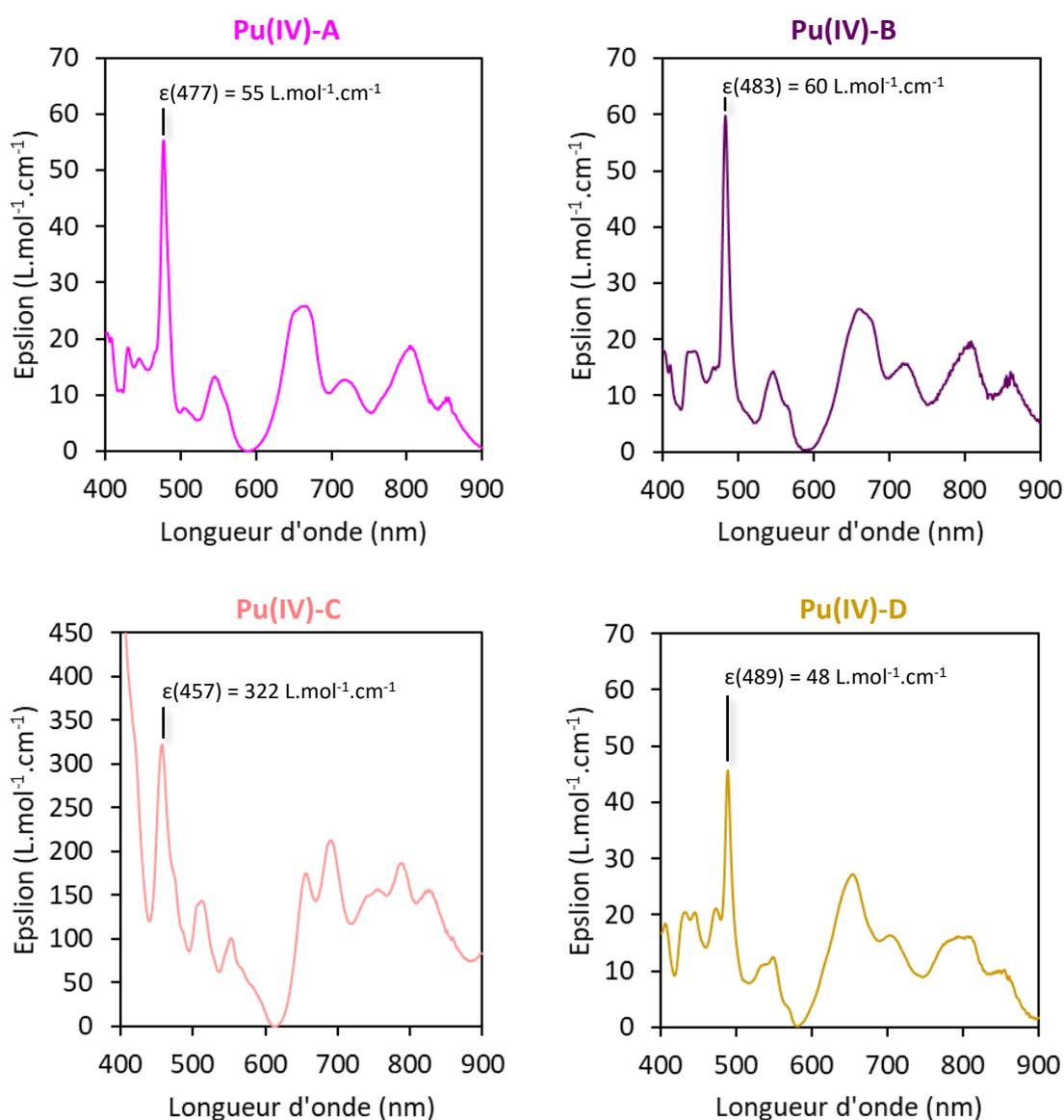


Figure II-11. Spectres d'absorption Vis-NIR des espèces de Pu(IV) avec le ligand acétate isolés par déconvolution: Pu(IV)-A (fuchsia), Pu(IV)-B (violet), Pu(IV)-C (rose) et Pu(IV)-D (jaune).

## 2.4. EVALUATION DES FRACTIONS DES COMPOSANTES DE PU(IV) EN PRESENCE DU LIGAND ACETATE

### 2.4.1. Précision de la méthode de déconvolution

Une fois que les composantes sont isolées, les spectres expérimentaux sont déconvolués. Les composantes sont utilisées pour reconstruire le spectre tel que le résidu soit proche de zéro (équation II-4). La somme des fractions d'atomes de plutonium doit être de 100 % ( $\sum_i x_i^{Pu} = 100\%$ ). Les spectres expérimentaux sont déconvolués avec un minimum de contributions possible. Si une déconvolution avec 5 signaux donne un résultat tout aussi satisfaisant qu'avec 7, la déconvolution avec 5 composantes est privilégiée. Enfin, une erreur de 5% est estimée sur chaque fraction. Un exemple est proposé sur la Figure II-12 et dans le Tableau II-2 pour l'échantillon 2 ( $[Ac]_{tot}=0,5M$   $pH=0,8$   $pL=4,26$   $[Pu]=4,8$  mM). Ce signal est constitué de 5 composantes :  $Pu^{3+}$ ,  $Pu^{4+}$ ,  $PuO_2^{2+}$ ,  $Pu(IV)-A$  et  $Pu(IV)-B$ . Comme le montre le résidu entre 480-490 nm, la déconvolution des données expérimentales peut ne pas être nulle. En effet, il y a un cumul des incertitudes lors de la déconvolution. Même si 8 composantes sont isolées, toutes les espèces qui constituent le système n'ont peut-être pas été identifiées et cette absence peut être compensée par une surestimation de certaines composantes. Ensuite, une hypothèse a été formulée sur les stœchiométries en plutonium des complexes formés et une erreur sur la nucléarité peut largement modifier la composante et les fractions  $x_i^{Pu}$  calculées. En effet, dans le cas d'un cluster, une faible variation sur le résidu isolé en absorbance entraîne un écart important sur le spectre en  $\epsilon$ , car il est multiplié par la nucléarité de l'espèce. Enfin, les composantes isolées sont dépendantes les unes des autres. Une erreur sur l'une d'elle les affecte toutes. Cette erreur peut se retrouver compensée par l'ajout d'une contribution qui n'existerait pas en solution, créant une incertitude sur les fractions  $x_i^{Pu}$  calculées.

2 -  $[Ac]_{tot}=0,5$  M  $pH=0,8$   $pL=4,26$   $[Pu]=4,8$  mM à  $t=1995$  h

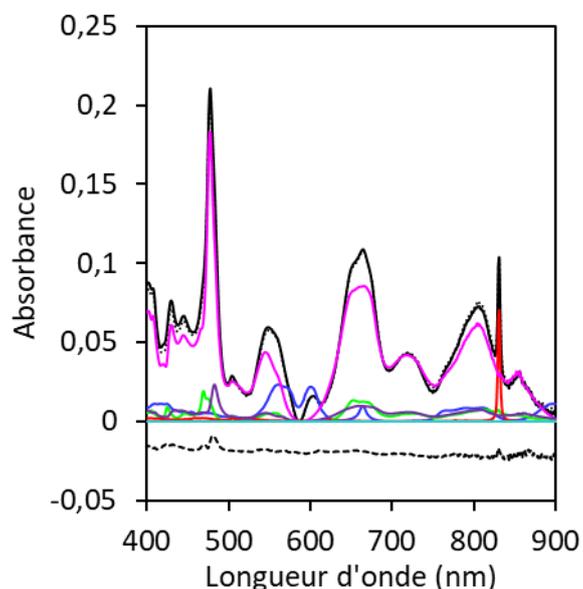


Figure II-12. Spectre Vis-NIR de l'échantillon 2 ( $[Ac]_{tot}=0,5$  M  $pH=0,8$  et  $[Pu]=4,8$  mM) à  $t=1995$  h (noir), déconvolution (pointillés), résidu (tirets noirs),  $Pu^{3+}$  (bleu),  $Pu^{4+}$  (vert),  $PuO_2^{2+}$  (rouge),  $Pu(IV)-A$  (fuchsia) et  $Pu(IV)-B$  (violet). Le résidu est décalé en absorbance pour une meilleure lecture.

$x_{Pu^{3+}}^{Pu}$	$x_{Pu^{4+}}^{Pu}$	$x_{PuO_2^{2+}}^{Pu}$	$x_{Pu(IV)-A}^{Pu}$	$x_{Pu(IV)-B}^{Pu}$
12 %	7 %	4 %	69 %	8 %

Tableau II-2. Fractions d'atomes de plutonium issues de la déconvolution de l'échantillon 2 à  $t=1995$  h avec une incertitude de 5 %.

## 2.4.2. Suivi cinétique des échantillons

Chaque échantillon est suivi en fonction du temps par spectroscopie Vis-NIR et déconvolué. L'ensemble des résultats est reporté en annexe F en fraction d'atomes de plutonium.

L'observation des cinétiques montre que les espèces Pu(IV)-A et Pu(IV)-B sont formées à  $t=0$  h, au moment de l'ajout de la solution mère de plutonium dans la solution de ligand. La formation de ces complexes s'accompagne de la dismutation de Pu(IV) en Pu(VI) et Pu(III) sur des temps plus longs.

La cinétique de formation de l'espèce Pu(IV)-C semble dépendante des conditions de synthèse.

- La cinétique de l'échantillon 8 ( $pH=1,5$   $pL=3,36$ ) est présentée sur la Figure II-13. La formation de l'espèce Pu(IV)-C est issue de la consommation des espèces Pu(IV)-A et Pu(IV)-B, jusqu'à  $t=12$  h, puis la concentration reste constante au moins jusqu'à 100 h. La solution semble avoir atteint un état stationnaire.
- L'observation de l'échantillon 3 ( $pH=1,3$   $pL=4,27$ ) montre que l'espèce Pu(IV)-C peut aussi se former à  $t=0$  h, comme cela a été observé lorsque la concentration d'acétate libre est inférieure à  $pL < 3$ .

Cette différence de cinétique en fonction des conditions chimiques a déjà été observée pour le cluster hexamérique de Pu(IV) avec le ligand DOTA, pour lequel le pH est un paramètre clef. <sup>102</sup>

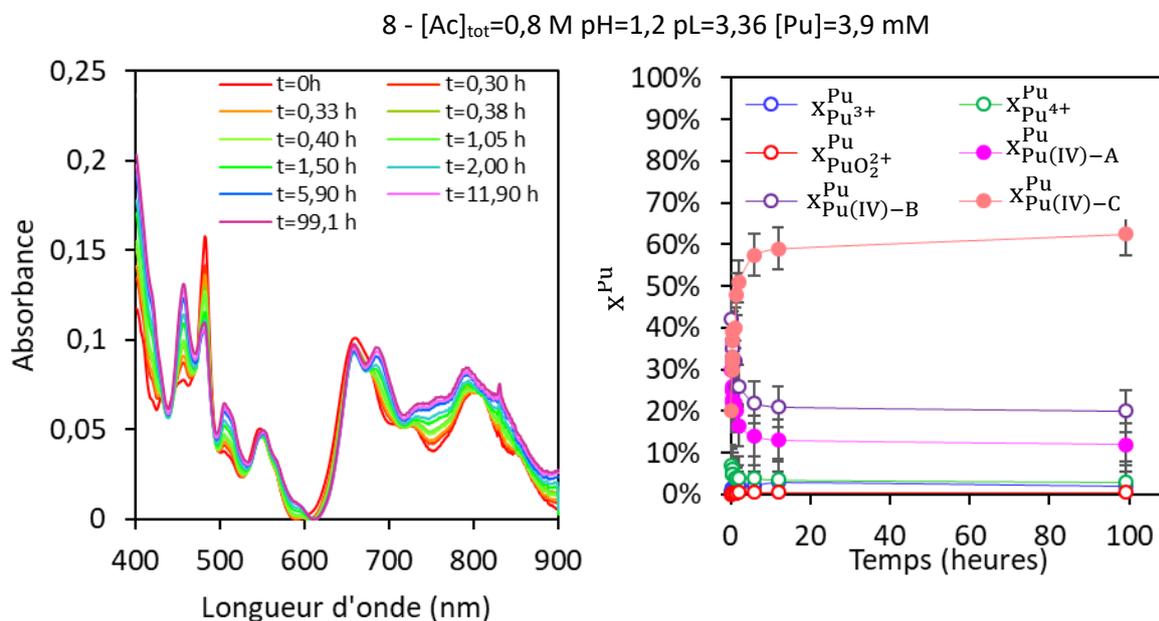


Figure II-13. Suivi cinétique par spectroscopie Vis-NIR de l'échantillon 8 ( $[Ac]_{tot}=0,8$  M  $pH=1,5$   $pL=3,36$   $[Pu]=3,9$  mM) (gauche) et évolution des fractions d'atomes de plutonium issues de la déconvolution des spectres en fonction du temps avec une incertitude de 5 % (droite).

Enfin, les espèces Pu(IV)-D et Pu(IV)-E semblent issues de la disparition au cours du temps de l'espèce Pu(IV)-C (Figure II-14). La cinétique de formation de ces espèces est dépendante des conditions chimiques et peuvent aller jusqu'à plus de 500 h, comme observé pour les échantillons 37 à 43 avec un pL inférieur à 0,0.

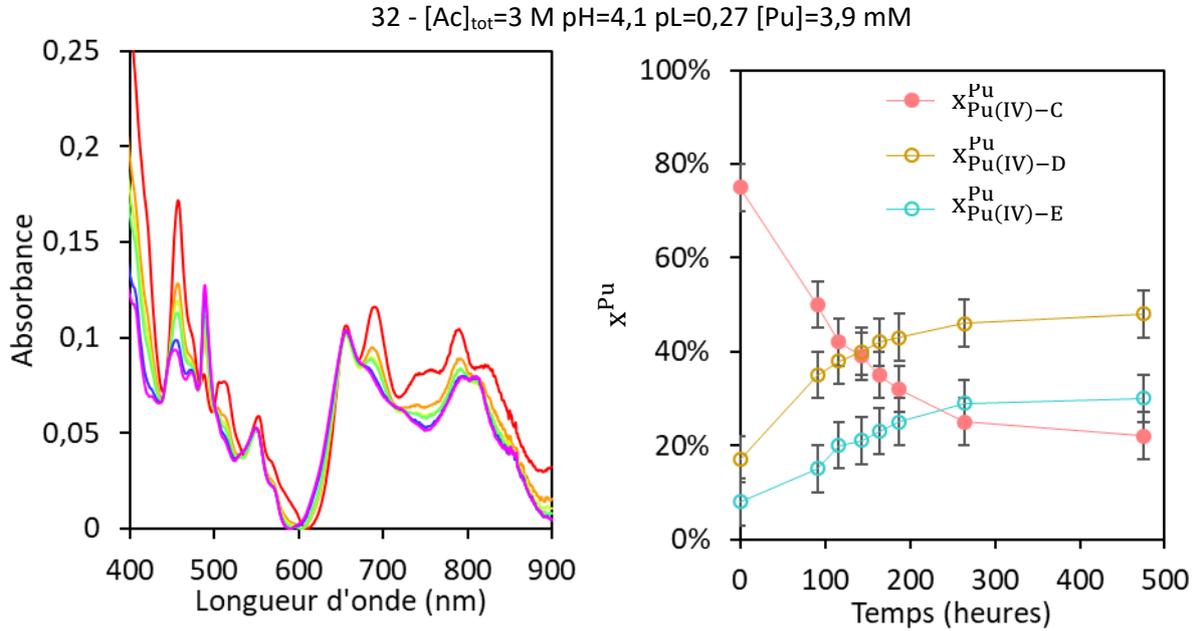


Figure II-14. Suivi cinétique par spectroscopie Vis-NIR de l'échantillon 32 ([Ac]<sub>tot</sub>=3 M pH=4,1 pL=0,27 [Pu]=3,9 mM) (gauche) et évolution des fractions d'atomes de plutonium en fonction du temps avec une incertitude de 5 % (droite)

### 2.4.3. Etablissement du diagramme de distribution des espèces

En s'appuyant sur les données de la littérature, les espèces Pu(IV)-A, Pu(IV)-B, Pu(IV)-D et Pu(IV)-E sont considérées comme étant des complexes monomériques alors que l'espèce Pu(IV)-C est supposée être un cluster hexamérique (Takao *et al.*<sup>66</sup>). Les travaux exposés dans les chapitres 3 et 4 apporteront des éléments de discussion de ces hypothèses. Sur cette base, tous les facteurs de la déconvolution impliquant la stœchiométrie ( $\varepsilon_i, x_i^{Pu}$ ) sont recalculés.

Les fractions obtenues par déconvolution des spectres Vis-NIR sont des fractions d'atomes de plutonium  $x^{Pu}$ . Pour établir un diagramme de distribution des espèces, il faut convertir ces fractions d'atomes de plutonium  $x^{Pu}$  vers des fractions d'espèces de plutonium  $x^{espèce Pu}$ . Cette conversion est détaillée en annexe G.

Enfin, compte-tenu de l'absence de complexation de Pu(III) et de Pu(VI) par les ions acétates et de la faible proportion de ces deux ions aquo, les fractions d'espèces de plutonium aux degrés d'oxydation +III et +VI sont retranchées afin de focaliser cette discussion seulement sur le plutonium au degré d'oxydation +IV. La normalisation au degré d'oxydation +IV est réalisée selon l'équation II-8 :

$$[espèces Pu(IV)] = [espèces Pu] \left( 1 - x_{Pu^{3+}}^{espèce Pu} - x_{PuO_2^{2+}}^{espèce Pu} \right) \quad (II - 6)$$

$$x_i^{espèce Pu(IV)} = \frac{[espèce i]}{[espèces Pu(IV)]} = \frac{[espèce Pu] x_i^{espèce Pu}}{[espèces Pu] \left( 1 - x_{Pu^{3+}}^{espèce Pu} - x_{PuO_2^{2+}}^{espèce Pu} \right)} \quad (II - 7)$$

$$x_i^{espèce Pu(IV)} = \frac{x_i^{espèce Pu}}{1 - x_{Pu^{3+}}^{espèce Pu} - x_{PuO_2^{2+}}^{espèce Pu}} \quad (II - 8)$$

En reprenant l'exemple de l'échantillon 2 présenté sur la Figure II-12, les fractions calculées à t=1995 h exprimées en pourcentage d'espèces de Pu(IV) sont reportées dans le Tableau II-3.

$x_{Pu^{3+}}^{espèce Pu}$	$x_{Pu^{4+}}^{espèce Pu}$	$x_{PuO_2^{2+}}^{espèce Pu}$	$x_{Pu(IV)-A}^{espèce Pu}$	$x_{Pu(IV)-B}^{espèce Pu}$
12 %	7 %	4 %	69 %	8 %
X	$x_{Pu^{4+}}^{espèce Pu(IV)}$	X	$x_{Pu(IV)-A}^{espèce Pu(IV)}$	$x_{Pu(IV)-B}^{espèce Pu(IV)}$
	8 %		82 %	10 %

Tableau II-3. Transformation des fractions d'espèces de plutonium obtenues par déconvolution de l'échantillon 2 ( $[Ac]_{tot} = 0,5 M$   $pH=0,8$   $[Pu]=4,8 mM$ ) à t=1995 h vers la fraction d'espèces de plutonium au degré d'oxydation +IV  $x^{espèce Pu(IV)}$ .

L'ensemble des fractions d'espèces de plutonium (IV)  $x_i^{espèce Pu(IV)}$  est présenté dans le Tableau II-4 et sur la Figure II-15 avec une concentration de plutonium de  $[Pu]=3,9 mM$  et  $[Pu]=4,8 mM$  en fonction de pL. Les échantillons reportés sur le diagramme de distribution correspondent au point de mesure Vis-NIR le plus éloignée dans le temps. Les courbes sont données à titre indicatif, pour guider les yeux et aider la lecture du diagramme.

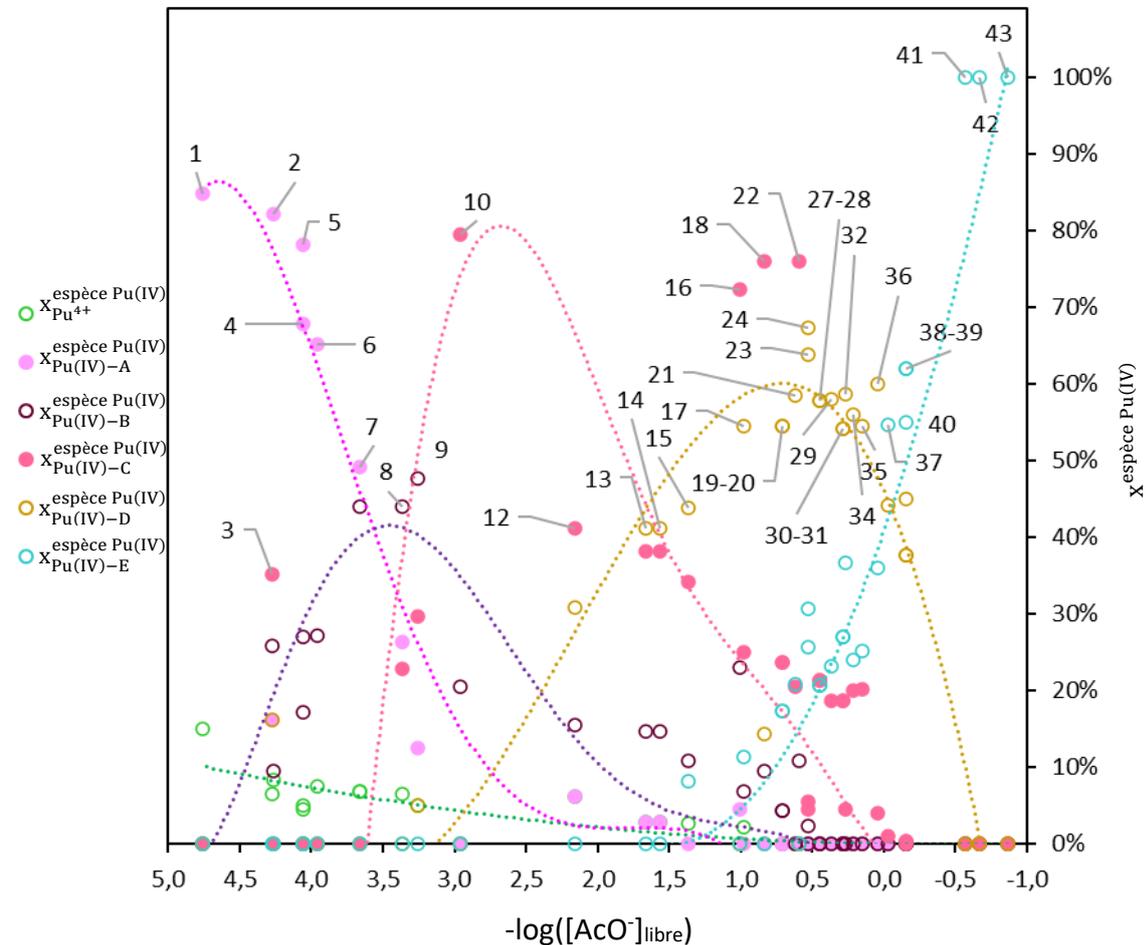


Figure II-15. Diagramme de distribution des espèces de Pu(IV) en présence d'ions acétate en fonction du pL à  $[Pu]=3,9 mM$  et  $4,8 mM$  et  $pKa (I=0 M)=4,76$ . Chaque échantillon est numéroté et renvoie au Tableau II-4. La distribution est indiquée en fraction d'espèces de Pu(IV),  $x^{espèce Pu(IV)}$  avec une incertitude de 5 %. Les courbes en pointillés sont renseignées pour la lecture du graphique, à titre indicatif.

Echantillon	Temps	pL	$x_{Pu^{4+}}^{espèce Pu(IV)}$	$x_{Pu(IV)-A}^{espèce Pu(IV)}$	$x_{Pu(IV)-B}^{espèce Pu(IV)}$	$x_{Pu(IV)-C}^{espèce Pu(IV)}$	$x_{Pu(IV)-D}^{espèce Pu(IV)}$	$x_{Pu(IV)-E}^{espèce Pu(IV)}$
1 - [Ac] <sub>tot</sub> =0,16 M pH=0,8 [Pu]=4,8mM	644 h	4,76	15 %	85 %	0 %	0 %	0 %	0 %
2 - [Ac] <sub>tot</sub> =0,5M pH=0,8 [Pu]=4,8 mM	1995 h	4,26	8 %	82 %	10 %	0 %	0 %	0 %
3 - [Ac] <sub>tot</sub> =0,16 M pH=1,3 [Pu]=4,8 mM	1627 h	4,27	6 %	16 %	26 %	35 %	16 %	0 %
4 - [Ac] <sub>tot</sub> =0,8 M pH=0,8 [Pu]=4,8 mM	503 h	4,06	5 %	68 %	27 %	0 %	0 %	0 %
5 - [Ac] <sub>tot</sub> =0,8 M pH=0,8 [Pu]=3,9 mM †	954 h	4,06	5 %	78 %	17 %	0 %	0 %	0 %
6 - [Ac] <sub>tot</sub> =1 M pH=0,8 [Pu]=4,8 mM	1995 h	3,96	8 %	65 %	27 %	0 %	0 %	0 %
7 - [Ac] <sub>tot</sub> =2 M pH=0,8 [Pu]=4,8 mM	1995 h	3,66	7 %	49 %	44 %	0 %	0 %	0 %
8 - [Ac] <sub>tot</sub> =0,8 M pH=1,5 [Pu]=3,9 mM †	99 h	3,36	7 %	26 %	44 %	23 %	0 %	0 %
9 - [Ac] <sub>tot</sub> =2 M pH=1,2 [Pu]=3,9 mM	97 h	3,26	5 %	13 %	48 %	30 %	5 %	0 %
10 - [Ac] <sub>tot</sub> =0,8 M pH=1,9 [Pu]=4,8 mM	99 h	2,96	0 %	0 %	21 %	79 %	0 %	0 %
11 - [Ac] <sub>tot</sub> =0,16 M pH=2,7 [Pu]=4,8 mM	1674 h	2,86				Colloïde		
12 - [Ac] <sub>tot</sub> =2 M pH=2,3 [Pu]=3,9 mM	815 h	2,16	6 %	6 %	15 %	41 %	31 %	0 %
13 - [Ac] <sub>tot</sub> =2 M pH=2,8 [Pu]=3,9 mM	812 h	1,67	3 %	3 %	15 %	38 %	41 %	0 %
14 - [Ac] <sub>tot</sub> =2 M pH=2,9 [Pu]=3,9 mM †	1003 h	1,57	3 %	3 %	15 %	38 %	41 %	0 %
15 - [Ac] <sub>tot</sub> =2 M pH=3,1 [Pu]=3,9 mM	837 h	1,37	3 %	0 %	11 %	34 %	44 %	8 %
16 - [Ac] <sub>tot</sub> =1 M pH=3,8 [Pu]=3,9 mM	89 h	1,01	0 %	5 %	23 %	72 %	0 %	0 %
17 - [Ac] <sub>tot</sub> =2 M pH=3,5 [Pu]=3,9 mM	839 h	0,98	2 %	0 %	7 %	25 %	55 %	11 %
18 - [Ac] <sub>tot</sub> =1 M pH=4,0 [Pu]=3,9 mM	69 h	0,83	0 %	0 %	10 %	76 %	14 %	0 %
19 - [Ac] <sub>tot</sub> =2 M pH=3,8 [Pu]=3,9 mM	816 h	0,71	0 %	0 %	4 %	24 %	55 %	17 %
20 - [Ac] <sub>tot</sub> =2 M pH=3,8 [Pu]=3,9 mM	284 h	0,71	0 %	0 %	4 %	24 %	55 %	17 %
21 - [Ac] <sub>tot</sub> =2 M pH=3,9 [Pu]=3,9 mM †	985 h	0,62	0 %	0 %	0 %	21 %	59 %	21 %
22 - [Ac] <sub>tot</sub> =1 M pH=4,3 [Pu]=3,9 mM	3669 h	0,59	0 %	0 %	11 %	76 %	0 %	0 %
23 - [Ac] <sub>tot</sub> =3 M pH=3,8 [Pu]=3,9 mM	458 h	0,53	0 %	0 %	0 %	6 %	64 %	31 %
24 - [Ac] <sub>tot</sub> =3 M pH=3,8 [Pu]=3,9 mM †	1033 h	0,53	0 %	0 %	2 %	4 %	67 %	26 %
25 - [Ac] <sub>tot</sub> =1 M pH=4,5 [Pu]=3,9 mM †	8971 h	0,45				Colloïde		
26 - [Ac] <sub>tot</sub> =1 M pH=4,5 [Pu]=4,8 mM	1437 h	0,45				Colloïde		
27 - [Ac] <sub>tot</sub> =2 M pH=4,1 [Pu]=3,9 mM	858 h	0,45	0 %	0 %	0 %	21 %	58 %	21 %
28 - [Ac] <sub>tot</sub> =2 M pH=4,1 [Pu]=3,9 mM	215 h	0,45	0 %	0 %	0 %	21 %	58 %	21 %
29 - [Ac] <sub>tot</sub> =2 M pH=4,2 [Pu]=3,9 mM	834 h	0,37	0 %	0 %	0 %	19 %	58 %	23 %
30 - [Ac] <sub>tot</sub> =2 M pH=4,3 [Pu]=3,9 mM	934 h	0,29	0 %	0 %	0 %	19 %	54 %	27 %
31 - [Ac] <sub>tot</sub> =2 M pH=4,3 [Pu]=3,9 mM	3532 h	0,29	0 %	0 %	0 %	19 %	54 %	27 %
32 - [Ac] <sub>tot</sub> =3 M pH=4,1 [Pu]=3,9 mM	475 h	0,27	0 %	0 %	0 %	4 %	59 %	37 %
33 - [Ac] <sub>tot</sub> =1 M pH=5,0 [Pu]=3,9 mM	3200 h	0,20				Colloïde		
34 - [Ac] <sub>tot</sub> =2 M pH=4,4 [Pu]=3,9 mM	960 h	0,22	0 %	0 %	0 %	20 %	56 %	24 %
35 - [Ac] <sub>tot</sub> =2M pH=4,5 [Pu]=3,9 mM †	985 h	0,15	0 %	0 %	0 %	20 %	55 %	25 %
36 - [Ac] <sub>tot</sub> =3 M pH=4,3 [Pu]=3,9 mM	475 h	0,04	0 %	0 %	0 %	4 %	60 %	36 %
37 - [Ac] <sub>tot</sub> =3 M pH=4,5 [Pu]=4,8 mM	1644 h	-0,02	0 %	0 %	0 %	1 %	44 %	55 %
38 - [Ac] <sub>tot</sub> =4 M pH=4,5 [Pu]=4,8 mM	1660 h	-0,15	0 %	0 %	0 %	0 %	38 %	62 %
39 - [Ac] <sub>tot</sub> =4 M pH=4,5 [Pu]=4,8 mM	1652 h	-0,15	0 %	0 %	0 %	0 %	38 %	62 %
40 - [Ac] <sub>tot</sub> =4 M pH=4,5 [Pu]=3,9 mM †	742 h	-0,15	0 %	0 %	0 %	0 %	45 %	55 %
41 - [Ac] <sub>tot</sub> =8 M pH=4,7 [Pu]=4,8 mM	696 h	-0,57	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	100 %
42 - [Ac] <sub>tot</sub> =10 M pH=4,7 [Pu]=4,8 mM	1700 h	-0,67	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	100 %
43 - [Ac] <sub>tot</sub> =10 M pH=5,2 [Pu]=4,8 mM	1700 h	-0,86	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	100 %

Tableau II-4. Fractions d'espèces de plutonium (IV) évaluées par déconvolution des spectres Vis-NIR dans les échantillons étudiés à [Pu]=3,9 mM et 4,8 mM. Le temps indiqué correspond au dernier point enregistré pour chaque échantillon.  
† Echantillon préparé à partir de la solution mère de Pu(IV) purifié (2) à 0,056 M en milieu HNO<sub>3</sub> 1 M. Les autres échantillons sont préparés à partir de la solution mère de Pu(IV) (1) à 0,39 M / 0,48 M en milieu HNO<sub>3</sub> 1 M.

Cette distribution indique que pour une même valeur de pL, plusieurs répartitions des espèces semblent possibles (Figure II-15).

A  $pL=[1,0-0,5]$ , les échantillons 16, 18 et 22 ( $[Ac]_{tot}=0,8$  M pH=1,9 et  $[Ac]_{tot}=1$  M pH=3,8 ; 4,0 ; 4,3) ont une fraction de l'espèce **Pu(IV)-C** supérieure à 70 % alors que les échantillons 9, 17, 19, 20 et 21 sont composés à moins 25 % de cette même espèce ( $[Ac]_{tot}=2$  M et pH=1,2 ; 3,1 ; 3,5 ; 3,8 ; 3,8). Dans la zone  $pL=[5-4]$ , l'échantillon 3 à  $[Ac]_{tot}=0,16$  M pH=1,3  $pL=4,27$  présente une fraction de l'espèce **Pu(IV)-C** égale à 35 % alors que les points 1, 2, 4, 5 et 6 ( $[Ac]_{tot}=0,16$  M ; 0,5 M ; 0,8 M ; 0,8 M ; 1,0 M à pH=0,8) sont majoritairement composés de l'espèce **Pu(IV)-A** avec une fraction supérieure à 65 %. Il n'a pas été possible de prouver que ces mesures sont des artefacts et il est donc nécessaire de les faire apparaître même s'il est difficile d'expliquer l'écart de comportement.

A  $pL=[0,5-0,3]$  les points 29, 30, 31, 34 et 35 ( $[Ac]_{tot}=2$  M pH=4,2 ; 4,3 ; 4,3) font apparaître l'espèce **Pu(IV)-C** à hauteur de 20 % en solution alors que pour les échantillons 23, 24 et 32 ( $[Ac]_{tot}=3$  M pH=3,8 ; 3,8 et 4,1), moins de 6 % de l'espèce **Pu(IV)-C** est formée en solution. Ces échantillons étant reproduits expérimentalement, ils semblent bien avoir une réalité chimique et doivent être pleinement considérés.

### 3. CONCLUSION

---

L'approche méthodologique proposée pour l'étude de la complexation de Pu(IV) par le ligand acétate couple des approches expérimentales (spectroscopie Vis-NIR, EXAFS) et théorique (DFT).

Au cours de ce chapitre les protocoles expérimentaux ainsi que les premiers résultats suite à la déconvolution des spectres Vis-NIR sont présentés et analysés. La déconvolution a permis l'identification de huit composantes spectrales Vis-NIR, dont trois sont attribuées aux espèces aquo ( $Pu^{3+}$ ,  $Pu^{4+}$ ,  $PuO_2^{2+}$ ) et cinq sont attribuées à des complexes de plutonium (IV) avec l'acétate (**Pu(IV)-A**, **Pu(IV)-B**, **Pu(IV)-C**, **Pu(IV)-D** et **Pu(IV)-E**). La dismutation de Pu(IV) en Pu(III) et Pu(VI) et la formation de colloïdes de Pu(IV) sera surveillée. Les spectres Vis-NIR enregistrés au cours du temps ont été déconvolués et les échantillons arrivés à un état supposé stationnaire ont été reporté sur un axe en pL.

Ce diagramme de distribution est le point de départ de cette étude. La distribution des espèces n'est pas « classique » en fonction du pL. Pour une même valeur de pL, plusieurs compositions sont parfois possibles. Pour mieux interpréter ce diagramme de distribution, la stœchiométrie et la structure des différentes espèces doit être déterminée. L'espèce **Pu(IV)-C** est supposée être un cluster d'acétate de Pu(IV) tandis que les espèces **Pu(IV)-A**, **Pu(IV)-B**, **Pu(IV)-D** et **Pu(IV)-E** sont supposées être des complexes « classiques » monomériques. La caractérisation de ces espèces est discutée aux chapitres suivants.

## CHAPITRE 3 : IDENTIFICATION DU CLUSTER HEXAMERIQUE D'ACETATE DE Pu(IV)

---

# 1 CARACTERISATION EN SOLUTION PAR SPECTROSCOPIE VIS-NIR ET EXAFS

---

L'objectif de ce chapitre est de caractériser la stœchiométrie et la structure de l'espèce **Pu(IV)-C**. Pour cela, les conditions chimiques de pH et pL sont ajustées pour former majoritairement cette espèce en solution et permettre sa caractérisation par une approche multi-technique : spectroscopies Vis-NIR et EXAFS, spectrométrie ESI-MS et calcul de chimie quantique (DFT).

## 1.1. CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE VIS-NIR

Afin de caractériser l'espèce **Pu(IV)-C** en solution, l'échantillon 25 ( $[Ac]_{tot}=1$  M pH=4,5 pL=0,45 [Pu]=3,9 mM) est analysé, d'une part, avec des mesures EXAFS au synchrotron SOLEIL, et d'autre part, avec des mesures de spectroscopie Vis-NIR. Chaque spectre Vis-NIR est ensuite déconvolué en fraction d'atomes de plutonium  $x^{Pu}$ . Les résultats sont présentés sur la Figure III-1. A t=308 h, la mesure EXAFS est effectuée et les atomes de plutonium sont engagés à 93 % dans l'espèce **Pu(IV)-C**, à 4% dans l'espèce **Pu(IV)-B** et à 3 % dans le cation aquo  $Pu^{3+}$ . Toutefois, d'après le résidu (Figure III-2a), la fraction d'atomes de plutonium engagés dans l'espèce **Pu(IV)-C** semble surestimée probablement du fait d'une diminution de la concentration de plutonium [Pu] : de 3,9 mM à 3,5 mM. En effet, un meilleur résidu est obtenu pour  $[Pu]_{probable}=3,5$  mM (Figure III-2b). Ensuite, la composante **Pu(IV)-C** étant largement majoritaire, il est difficile d'identifier les espèces mineures en solution et les fractions d'atomes de plutonium engagés dans les espèces **Pu(IV)-B** et  $Pu^{3+}$  sont dans le domaine de l'incertitude.

Une analyse de cet échantillon à t= 956 h et 8971 h montre que l'échantillon 25 a continué d'évoluer jusqu'à la formation de colloïde de Pu(IV). C'est la raison pour laquelle cet échantillon n'apparaît pas dans le diagramme de distribution des espèces au chapitre 2 (Figure II-15). Néanmoins, comme au moment de l'analyse EXAFS il a été observé que les atomes de plutonium dans l'échantillon 25 sont majoritairement engagés dans l'espèce **Pu(IV)-C**, cet échantillon peut être utilisé pour l'identification de cette espèce. Il est à noter que le spectres Vis-NIR de l'échantillon 25 à t=308 h ne présente pas les caractéristiques spectrales d'un colloïde hydrolytique de Pu(IV).<sup>23</sup>

25 -  $[Ac]_{tot}=1\text{ M}$   $pH=4,5$   $pL=0,45$   $[Pu]=3,9\text{ mM}$

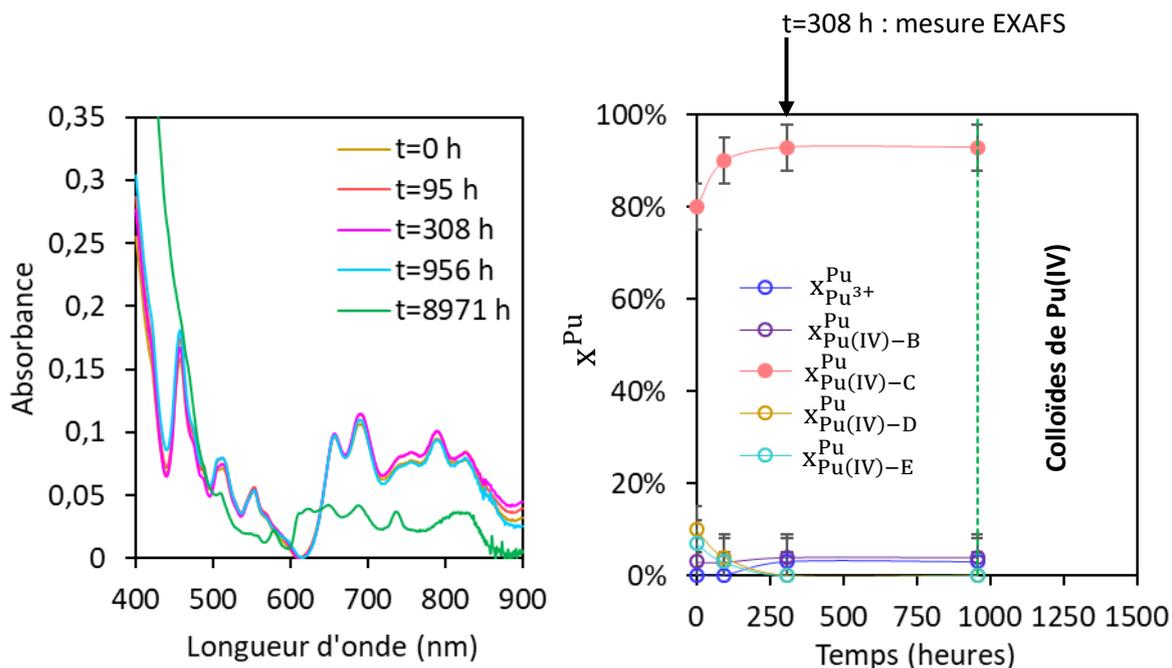


Figure III-1. Suivi cinétique de l'échantillon 25 ( $[Ac]_{tot}=1\text{ M}$   $pH=4,5$   $pL=0,45$   $[Pu]=3,9\text{ mM}$ ) par spectroscopie Vis-NIR (gauche). Evolution des fractions d'atomes de plutonium obtenues par déconvolution en fonction du temps avec une incertitude de 5 % (droite). L'analyse EXAFS a été réalisée sur l'échantillon 25 à  $t=308\text{ h}$ . A  $t=8971\text{ h}$ , la formation d'un colloïde de Pu(IV) est observée.

25 -  $[Ac]_{tot}=1\text{ M}$   $pH=4,5$   $pL=0,45$   $[Pu]=3,9\text{ mM}$   $t=308\text{ h}$

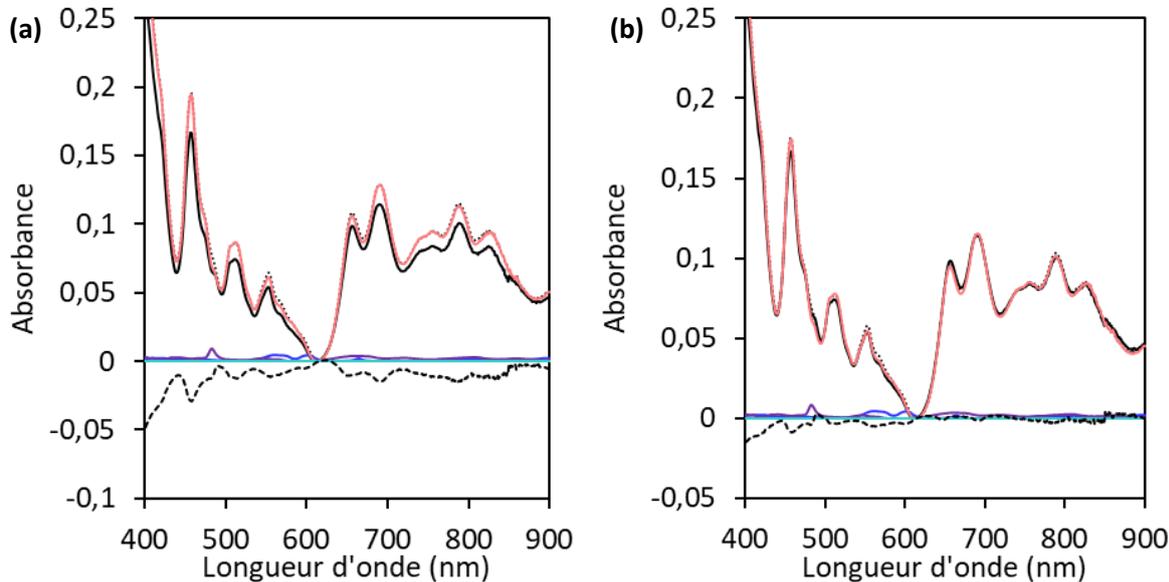


Figure III-2. Déconvolution de l'échantillon 25 ( $[Ac]_{tot}=1\text{ M}$   $pH=4,5$   $pL=0,45$ ) à  $t=308\text{ h}$  pour  $[Pu]=3,9\text{ mM}$  (a) et pour  $[Pu]_{probable}=3,5\text{ mM}$  (b) au moment de l'analyse EXAFS. Spectre expérimental (noir), déconvolution (pointillés noirs), résidu (tirets noirs),  $Pu^{3+}$  (bleu), Pu(IV)-B (violet) et Pu(IV)-C (rose).

$x_{Pu^{3+}}^{Pu}$	$x_{Pu(IV)-B}^{Pu}$	$x_{Pu(IV)-C}^{Pu}$
3 %	4 %	93 %

Tableau III-1. Fractions d'atomes de plutonium  $x^{Pu}$  issues de la convolution de l'échantillon 25 à  $t=308\text{ h}$  avec une incertitude de 5 %.

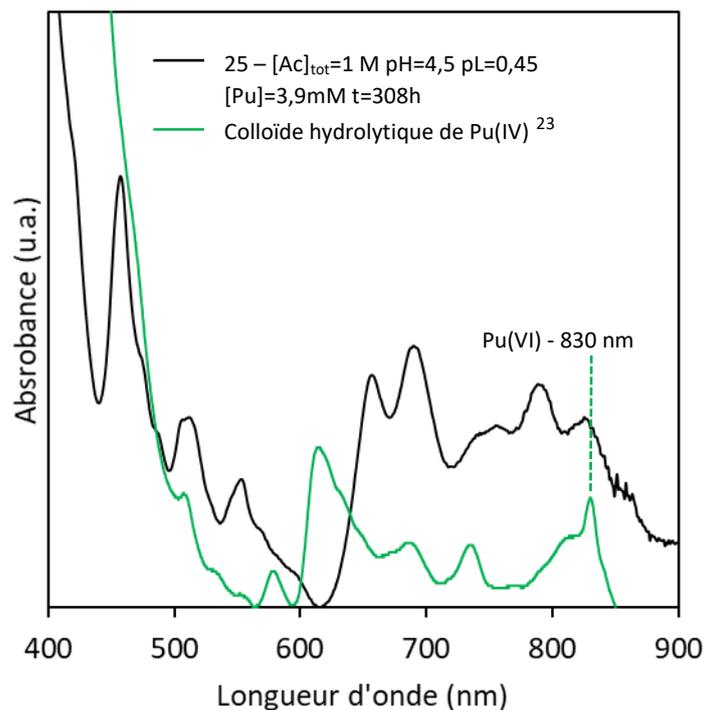


Figure III-3. Comparaison du spectre de l'échantillon 25 ( $[Ac]_{tot}=1\text{ M}$   $pH=4,5$   $pL=0,45$   $[Pu]=3,9\text{ mM}$ ) à  $t=308\text{ h}$  par rapport au spectre de colloïde hydrolytique de Pu(IV).<sup>23</sup>

## 1.2. CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE EXAFS

Les oscillations EXAFS de l'échantillon 25 à  $t=308\text{ h}$ , au seuil  $L_{III}$  sont présentées sur la Figure III-4. Le degré d'oxydation +IV du plutonium est confirmé par la position du seuil à  $E_0=18067,5\text{ eV}$ .<sup>123</sup>

D'après les oscillations EXAFS (Figure III-4), une première contribution domine les oscillations EXAFS entre  $k = 2\text{ \AA}^{-1}$  et  $8\text{ \AA}^{-1}$ . Il en résulte un signal double sur la transformée de Fourier à  $1,2\text{ \AA} < R - \phi < 1,8\text{ \AA}$  et à  $1,8\text{ \AA} < R - \phi < 2,5\text{ \AA}$ . Le chemin de diffusion prédominant après  $k > 8\text{ \AA}^{-1}$  se traduit par un pic entre  $3,4\text{ \AA}$  et  $4,1\text{ \AA}$  sur la transformée de Fourier. Tout d'abord, le fait que le pic à  $R - \phi = 3,8\text{ \AA}$  sur la transformée de Fourier soit créé par les oscillations prédominantes après  $k > 8\text{ \AA}^{-1}$ , indique que l'atome rétrodiffuseur possède une forte densité électronique, donc un grand numéro atomique  $Z$ , qui ne peut être que du plutonium.<sup>107</sup>

Le spectre expérimental est ajusté sur la base du modèle structural DRX du cluster hexamérique de Th(IV) avec le ligand formiate<sup>104</sup>  $Th_6O_4(OH)_4(HCOO)_{12}(H_2O)_6$ , comme proposé par Takao *et al.*<sup>9</sup> pour le cluster formiate ou acétate hexamérique octaédrique de Np(IV). Pour l'ajustement du spectre de l'espèce Pu(IV)-C, les nombres de coordination  $N$  sont également fixés par rapport à la structure cristallographique du cluster  $Th_6O_4(OH)_4(HCOO)_{12}(H_2O)_6$  (Figure III-5) avec deux oxygènes courts ( $Pu-O_{court}$ ) et sept oxygènes longs ( $Pu-O_{long}$ ). Le nombre de coordination (NC) est égale à 9. Le chemin  $Pu-O_{court}$  correspond à la liaison  $Pu-\mu_3-O^{2-}$ ; le chemin  $Pu-O_{long}$  aux liaisons  $Pu-\mu_3-OH^-$ ,  $Pu-O_{Ac}$  du ligand et  $Pu-OH_2$  de l'eau. Deux distances Pu-Pu existent sur la structure octaédrique : une courte  $Pu-Pu_{adj}$  et une longue  $Pu-Pu_{opp}$  (Figure III-5). Le facteur d'amplitude est fixé à  $S_0^2 = 1,0$  et les autres paramètres ( $\sigma^2$ ,  $\Delta E_0$ ,  $R$ ) sont ajustés. Enfin, les chemins de diffusion multiples Pu-O-C et Pu-O-Pu ont été inclus dans l'ajustement. Les résultats de l'ajustement des paramètres sont donnés sur la Figure III-4 et dans le Tableau III-2.

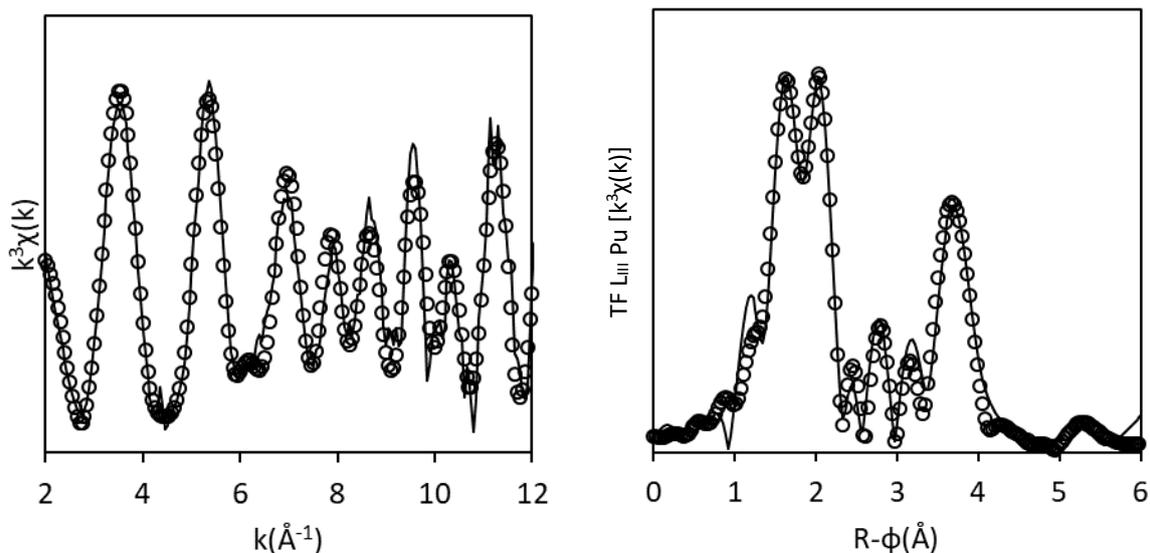


Figure III-4. Oscillations EXAFS pondérées en  $k^3$  au seuil  $L_{III}$  du plutonium de l'échantillon 25 ( $[Ac]_{tot}=1\text{ M}$   $pH=4,5$   $pL=0,45$   $[Pu]=3,9\text{ mM}$ ) à  $t=308\text{ h}$  (gauche) et transformée de Fourier des oscillations entre 2 et 12 Å (droite). Spectre expérimental (trait noir) et résultat de l'ajustement (cercles).

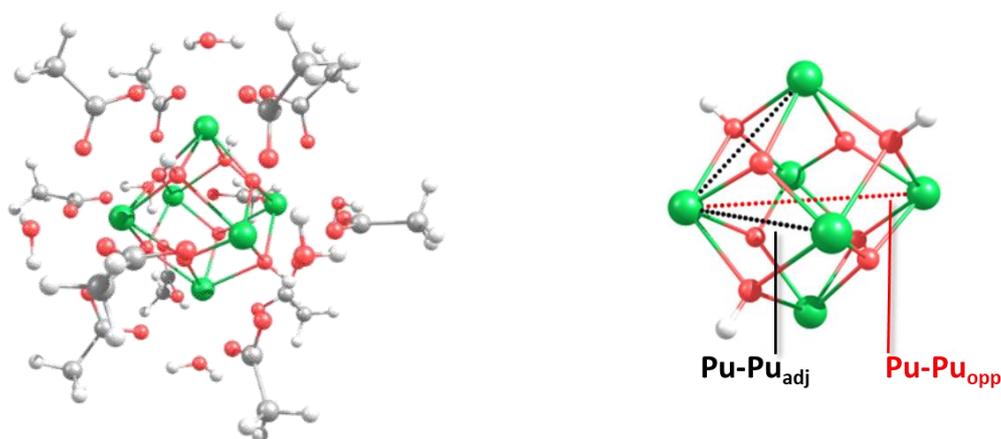


Figure III-5. Modèle structural du cluster hexamérique octaédrique de Pu(IV) avec le ligand acétate  $Pu_6O_4(OH)_4(AcO)_{12}(H_2O)_6$  basé sur la structure cristalline du cluster de Th(IV) avec le ligand formiate  $Th_6O_4(OH)_4(HCOO)_{12}(H_2O)_6$  <sup>26</sup> (gauche) et structure du cœur du cluster hexamérique octaédrique de Pu(IV) (droite). Vert : plutonium, rouge : oxygène, blanc : hydrogène.

Le chemin  $Pu-\mu_3-O^{2-}$  est ajusté à une distance de 2,20 Å pour  $N=2$ . Le chemin  $Pu-O_{long}$  des ligands hydroxo, acétate et aquo est obtenu en moyenne à 2,39 Å pour  $N=7$ . La distance  $Pu-C$  des acétates est de 3,36 Å pour  $N=4$ . Enfin, les longueurs des deux chemins  $Pu-Pu$ ,  $Pu-Pu_{adj}$  et  $Pu-Pu_{opp}$  (Figure III-5), sont respectivement de 3,77 Å et 5,35 Å. Ces distances sont proches de celles obtenues pour le cluster hexamérique octaédrique  $Np_6O_4(OH)_4(AcO)_{12}$  en solution<sup>9</sup> et pour le cluster hexamérique octaédrique de Pu(IV) avec le ligand DOTA en phase solide.<sup>102</sup> En effet, la distance  $Pu-\mu_3-O^{2-}$  et  $Pu-Pu_{adj}$  sont égales à 2,22 Å et 3,80 Å pour le cluster hexamérique octaédrique de Np(IV) avec le ligand acétate (EXAFS) et de 2,20 Å et 3,78 Å pour le cluster hexamérique octaédrique de Pu(IV) avec le ligand DOTA (DRX sur monocristal). De plus, ces distances sont typiques de ce qui peut être rapporté pour les clusters hexanucléaires d'actinides (IV) à l'état solide par DRX et en solution par EXAFS.<sup>8,9,102,104,124,125</sup> Les facteurs de Debye-Waller (DW) des chemins  $Pu-Pu_{adj}$  et  $Pu-Pu_{opp}$  sont de 0,006

Å<sup>2</sup> et 0,005 Å<sup>2</sup>. Ils sont similaires à ceux obtenus pour le cluster hexamérique octaédrique de Np(IV) avec l'anion acétate (respectivement 0,0055 Å<sup>2</sup> et 0,0064 Å<sup>2</sup>).<sup>9</sup> Dans le cas de Np(IV), les auteurs<sup>9</sup> n'ont pas pu établir si les molécules d'eau étaient présentes autour de Np(IV). La même incertitude s'applique pour cette solution de Pu(IV) en présence d'anions acétate. Ainsi, un second ajustement avec NC=8, sans molécule d'eau, est effectué en fixant le nombre d'oxygène à longue distance Pu-O<sub>long</sub> à 6 (au lieu de 7). Les résultats obtenus ne montrent pas de changements significatifs sur les distances R et les facteurs de Debye-Waller  $\sigma^2$  par rapport à l'ajustement précédent avec NC=9 (annexe H-1).

EXAFS								
Shell	Meilleurs paramètres d'ajustement			Np <sub>6</sub> O <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>12</sub>		Pu <sub>6</sub> O <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> (DOTA) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>8</sub>		
	S <sub>0</sub> <sup>2</sup> = 1,0			EXAFS		SC-XRD		
	$\Delta E_0 = 6,3$ eV							
	Rf = 1,5 %							
	N <sup>a</sup>	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	R(Å)	N	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	R(Å)	N	R(Å)
An- $\mu_3$ -O <sup>2-</sup>	2	0,003 (1)	2,19 (1)	1,9	0,0056	2,22	2	2,202 (7)
An-O ( $\mu_3$ -OH <sup>-</sup> , O <sub>Ac</sub> , OH <sub>2</sub> )	7	0,009 (1)	2,39 (1)	5,6	0,0076	2,43	6	2,36 (1)
An-C	4	0,006 (2)	3,35 (2)	3,6	0,0056	3,43	2	3,34 (1)
An-An <sub>adj</sub>	4	0,006 (1)	3,77 (1)	3,6	0,0055	3,80	4	3,761 (5)
An-An <sub>opp</sub>	1	0,005 (4)	5,35 (4)	1,0	0,0064	5,39	1	5,312 (5)

Tableau III-2. Paramètres d'ajustement EXAFS pour la solution 25 ([Ac]<sub>tot</sub>=1 M pH=4,5 pL=0,45 [Pu]=3,9 mM) à t=308 h comparés aux paramètres structuraux du cluster hexamérique octaédrique de Np(IV) avec le ligand acétate<sup>9</sup> (distances et facteurs de Debye-Waller depuis l'EXAFS en solution) et de Pu(IV) avec le ligand DOTA<sup>102</sup> (distances depuis la structure DRX sur monocristal – SC-XRD). <sup>a</sup> Nombre de coordination fixé.

## 2. SIMULATION DES SPECTRES EXAFS DE CLUSTERS DE PU(IV) AVEC LE LIGAND ACETATE A PARTIR DE CALCULS DFT

Le spectre EXAFS de la structure du cluster hexamérique octaédrique est simulé à partir de calculs *ab initio*, en déterminant les paramètres structuraux (R,  $\sigma^2$ ) par DFT. L'objectif est de déterminer si ce spectre peut être reproduit par les calculs sans ajustement. Enfin, les spectres EXAFS d'autres clusters avec une nucléarité ou géométrie différente seront calculés, afin de vérifier que seule la structure hexamérique octaédrique puisse reproduire le signal expérimental.

## 2.1. CALCULS DES PARAMETRES STRUCTURAUX DU CLUSTER HEXAMERIQUE OCTAEDRIQUE DE PU(IV) AVEC LE LIGAND ACETATE PAR DFT

La géométrie du cluster hexamérique octaédrique de stœchiométrie  $\text{Pu}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{AcO})_{12}(\text{H}_2\text{O})_6$  est optimisée en faisant varier la taille du pseudo-potentiel, petit-cœur (SC-RECP) et grand-cœur (LC-RECP), la base atomique sur les atomes légers (6-31G(d), 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p)), la fonctionnelle (B3LYP, PBE0 et SVWN5) et le milieu (phase gaz ou solvato dans l'eau).

Les distances moyennes Pu-O et Pu-Pu de la structure du cluster hexanucléaire octaédrique (Figure III-5) optimisée par les différents niveaux de calculs sont rapportées dans le Tableau III-3 et sont comparées aux résultats de l'ajustement du spectre EXAFS. Certaines des distances obtenues par EXAFS représentent une moyenne. C'est le cas des distances Pu-O<sub>OH</sub>, Pu-OH<sub>2</sub>, Pu-O<sub>Ac</sub>, toutes rassemblées à 2,39 Å. Pour tous les niveaux de calculs, toutes les distances interatomiques sont surestimées par rapport aux résultats de l'ajustement EXAFS, mais l'accord reste raisonnable. Cette surestimation des distances par le calcul est également observée dans la littérature.<sup>101,102,126</sup>

Avec un pseudo-potentiel grand cœur (RECP82), les distances optimisées varient peu avec le changement des paramètres de calcul. En effet, l'ajout d'un modèle de solvant n'a pas d'impact significatif sur la structure du cœur. L'augmentation de la taille de la base atomique des atomes légers (H, C, O) de 6-31G(d) à 6-31G(d,p) ne modifie pas les distances calculées et l'ajout d'une fonction diffuse (6-31G+(d,p)) n'apporte pas de changements notables sur la structure de l'hexamère. Pour les composés d'actinide, les fonctionnelles locales donnent des distances plus courtes.<sup>101</sup> Cet effet est visible avec la fonctionnelle SVWN5 (RECP82/SVWN5/6-31G(d)) sur les distances Pu-Pu<sub>adj</sub> et Pu-Pu<sub>opp</sub> respectivement à 3,82 Å et 5,41 Å, soit un écart de 0,05 Å et 0,06 Å avec l'EXAFS ; contre 3,88 Å et 5,49 Å avec la fonctionnelle B3LYP (RECP82/B3LYP/6-31G(d)). Cependant, malgré ce meilleur accord, le calcul des fréquences de vibration qui en est issu peut être moins bon.<sup>127</sup> En conséquence, le calcul des facteurs de Debye-Waller qui en découle peut être moins fiable. Les fonctionnelles B3LYP et PBE0 donnent quant à elles des résultats similaires.

L'utilisation d'un pseudo-potentiel petit cœur (RECP60) fait apparaître deux familles de distances Pu-Pu<sub>adj</sub> : une courte Pu-Pu<sub>adj-court</sub> (3,82 Å) et une longue Pu-Pu<sub>adj-long</sub> (3,90 Å). La structure du cœur de l'octaèdre est détaillée sur la Figure III-6. Ce résultat n'est pas observé lorsque les électrons 5f sont gelés (RECP82). Ce dédoublement n'est pas non plus rapporté par l'ajustement de l'EXAFS car l'écart entre les deux distances calculées (2 %) est trop faible pour être perceptible par cette technique. Ainsi, prendre explicitement en compte les électrons 5f<sup>4</sup> du plutonium « réajuste » la structure octaédrique (Figure III-6).

Expérimental		DFT						
		RECP60	RECP82					
EXAFS		B3LYP	B3LYP		PBE0	SVWN5		
		6-31G(d)	6-31G(d)	6-31G(d,p)	6-31G+(d,p)	6-31G(d)	6-31G(d)	
		gaz	gaz	gaz	eau	eau	gaz	gaz
		Distances (Å)						
<b>Pu-μ<sub>3</sub>-O<sup>2-</sup></b>	2,19	2,25	2,27	2,27	2,27	2,28	2,26	2,25
<b>Pu- μ<sub>3</sub>-OH<sup>-</sup></b>	2,39*	2,43	2,47	2,47	2,47	2,48	2,45	2,42
<b>Pu-O<sub>Ac</sub></b>	2,39*	2,45	2,47	2,47	2,47	2,47	2,45	2,43
<b>Pu-OH<sub>2</sub></b>	2,39*	2,64	2,65	2,65	2,67	2,63	2,62	2,54
<b>Pu-Pu<sub>adj-court</sub></b>	3,77	3,82	3,88	3,88	3,88	3,90	3,85	3,82
<b>Pu-Pu<sub>adj-long</sub></b>	3,77	3,90	3,88	3,88	3,88	3,90	3,85	3,82
<b>Pu-Pu<sub>opp</sub></b>	5,35	5,43	5,49	5,49	5,49	5,52	5,45	5,41
Liaison		σ (Å <sup>2</sup> )						
<b>Pu-μ<sub>3</sub>-O<sup>2-</sup></b>	0,003	0,0053	0,0036	0,0037	0,0037	0,0037	0,0035	0,0033
<b>Pu- μ<sub>3</sub>-OH<sup>-</sup></b>	0,009*	0,0063	0,0055	0,0056	0,0057	0,0058	0,0051	0,0049
<b>Pu-O<sub>Ac</sub></b>	0,009*	0,0076	0,0067	0,0067	0,0068	0,0070	0,0063	0,0056
<b>Pu-OH<sub>2</sub></b>	0,009*	0,0123	0,0105	0,0108	0,0123	0,0122	0,0095	0,0072
<b>Pu-Pu<sub>adj</sub></b>	0,006	0,0046	0,0036	0,0036	0,0036	0,0035	0,0034	0,0035
<b>Pu-Pu<sub>opp</sub></b>	0,005	0,0056	0,0051	0,0051	0,0051	0,0050	0,0049	0,0050

Tableau III-3. Distances interatomiques moyennes et facteurs de Debye-Waller pour le cluster hexamérique octaédrique de Pu(IV) avec le ligand acétate de stœchiométrie Pu<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(ACO)<sub>12</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> calculés par DFT avec un RECP petit et grand cœur et avec ou sans un modèle de solvant IEF-PCM (eau). \* : les chemins de diffusion Pu-μ<sub>3</sub>OH<sup>-</sup>, Pu-O<sub>Ac</sub> et Pu-OH<sub>2</sub> ne sont pas différenciés par ajustement des paramètres EXAFS

## 2.2. SIMULATION DES SPECTRES EXAFS DE PU<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(ACO)<sub>12</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>

La méthode de calcul des paramètres EXAFS est détaillée au chapitre 2 (paragraphe 1.2.4.3). Les paramètres structuraux (σ<sup>2</sup>, R) sont calculés à partir de la structure optimisée par DFT et des fréquences de vibration. Aucun ajustement des données n'est donc fait. Comme il est fait lors d'un ajustement EXAFS, le facteur R<sub>f</sub> est évalué entre les points expérimentaux et théoriques par l'équation II-2 :

$$R_f = \frac{\sum_{k=1}^n (U_{EXP,i} - U_{DFT,i})^2}{\sum_{k=1}^n U_{EXP,i}^2} \quad (\text{II} - 2)$$

où U est l'amplitude de la transformée de Fourier, TF L<sub>III</sub>Pu [k<sup>3</sup>χ(k)] à R-φ (Å) donné et n le nombre total de point sur la transformée de Fourier dans la gamme considérée.

Pour chaque niveau de calcul (Tableau III-3), un spectre EXAFS est simulé. Les oscillations calculées et les TF associées sont comparées au spectre expérimental (Figure III-6). Les facteurs de Debye-Waller *ab initio*  $\sigma^2$  sont indiqués dans le Tableau III-3. Seule la partie vibrationnelle est calculée. En effet, cette contribution est attendue majoritaire si un seul complexe prédomine en solution. Les oscillations EXAFS sont raisonnablement reproduites, quel que soit le niveau de calcul.

D'après le calcul du facteur  $R_f$  (Figure III-6), le meilleur accord entre expérience et théorie est obtenue avec le pseudo-potentiel petit cœur (RECP60/B3LYP/6-31G(d)). En effet, l'intensité du pic vers 3,8 Å sur la TF est très bien décrite à ce niveau de calcul. Ce pic correspond à la couche de diffusion Pu-Pu<sub>adj</sub>. Dans le calcul avec le pseudo-potentiel petit cœur RECP60, l'oscillation Pu-Pu<sub>adj</sub> est partiellement atténuée à cause de la déformation du cœur du cluster, comme décrit sur la Figure III-7 et dans le Tableau III-4. Deux distributions de distance Pu-Pu<sub>adj</sub> apparaissent, une courte Pu-Pu<sub>adj-court</sub> (de 3,81 Å à 3,84 Å) et une longue Pu-Pu<sub>adj-longue</sub> (3,90 Å). Cet écart, jusqu'à 0,09 Å, est suffisamment important pour créer un déphasage et ainsi atténuer l'oscillation finale de la couche Pu-Pu<sub>adj</sub>. Cet effet n'est pas observé avec un pseudo-potentiel grand cœur car l'octaèdre n'est pas déformé. Il en résulte que l'intensité de la couche Pu-Pu sur la transformée de Fourier est beaucoup plus importante avec RECP82 qu'avec RECP60.

Cependant, la simulation du signal expérimental avec un pseudo-potentiel grand cœur est tout à fait satisfaisante. Ce résultat est d'importance, car les calculs avec les électrons 5*f* gelés sont beaucoup plus facilement réalisables pour ce type d'édifice que si les 24 électrons célibataires des six atomes de Pu(IV) sont explicitement pris en compte. De plus, le choix de la fonctionnelle, de la base atomique et du modèle de solvant n'a que peu d'impact sur la simulation du spectre EXAFS.

Le bon accord entre spectre simulé et expérimental semble confirmer la présence du cluster hexanucléaire octaédrique. Il reste encore à vérifier que d'autres nucléarités ou géométries ne permettent pas de reproduire le spectre expérimental.

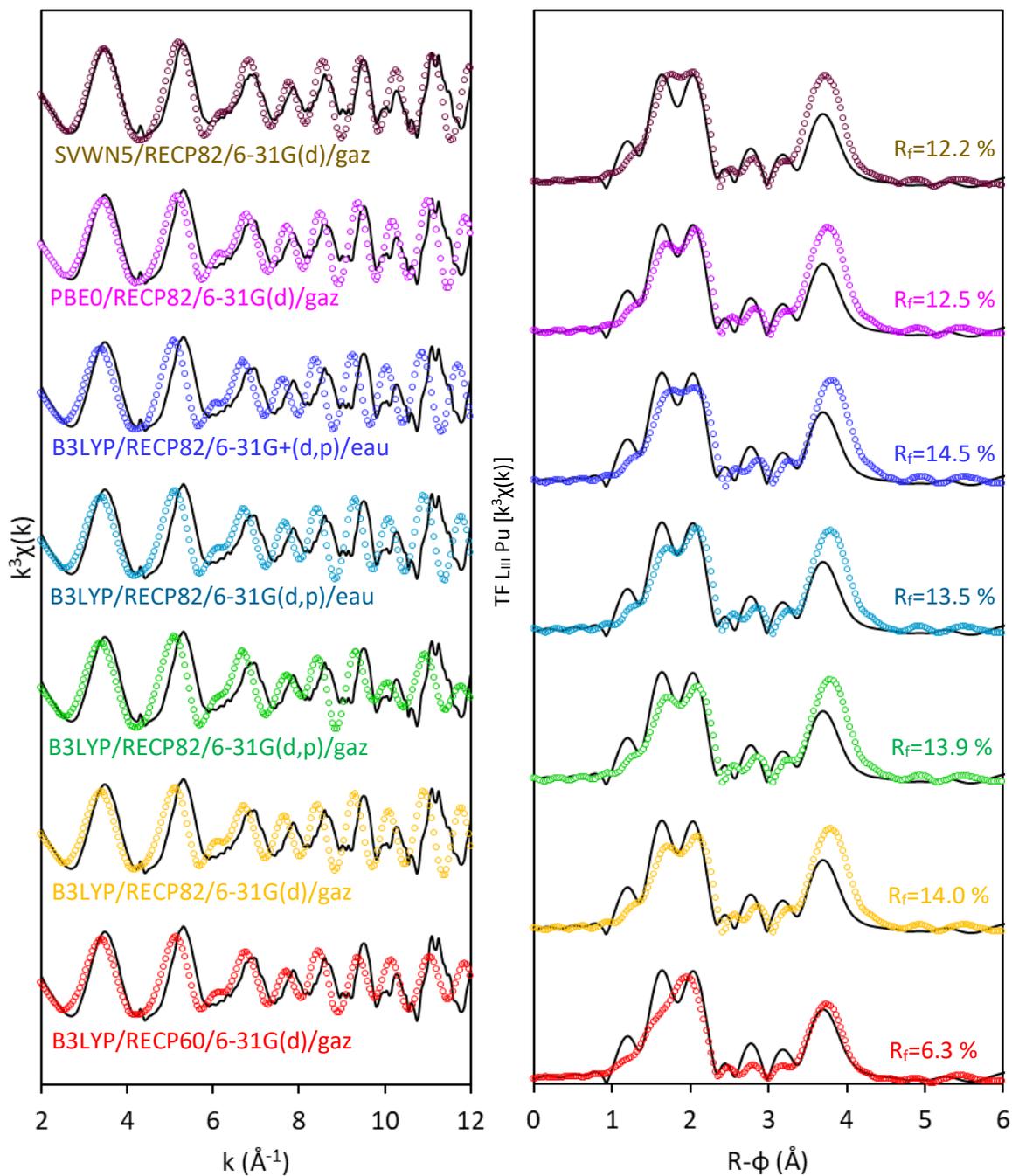


Figure III-6. Oscillations EXAFS pondérées en  $k^3$  calculées au seuil  $L_{III}$  du plutonium (gauche) et transformée de Fourier des oscillations entre  $2 \text{ \AA}^{-1}$  et  $12 \text{ \AA}^{-1}$  (droite) comparées aux données expérimentales (lignes noires). Les calculs DFT sont menés avec un pseudo-potential grand cœur et petit cœur, avec ou sans modèle de solvant IEF-PCM (eau). Le facteur  $R_f$  est calculé entre  $1,4 \text{ \AA}$  et  $6,0 \text{ \AA}$

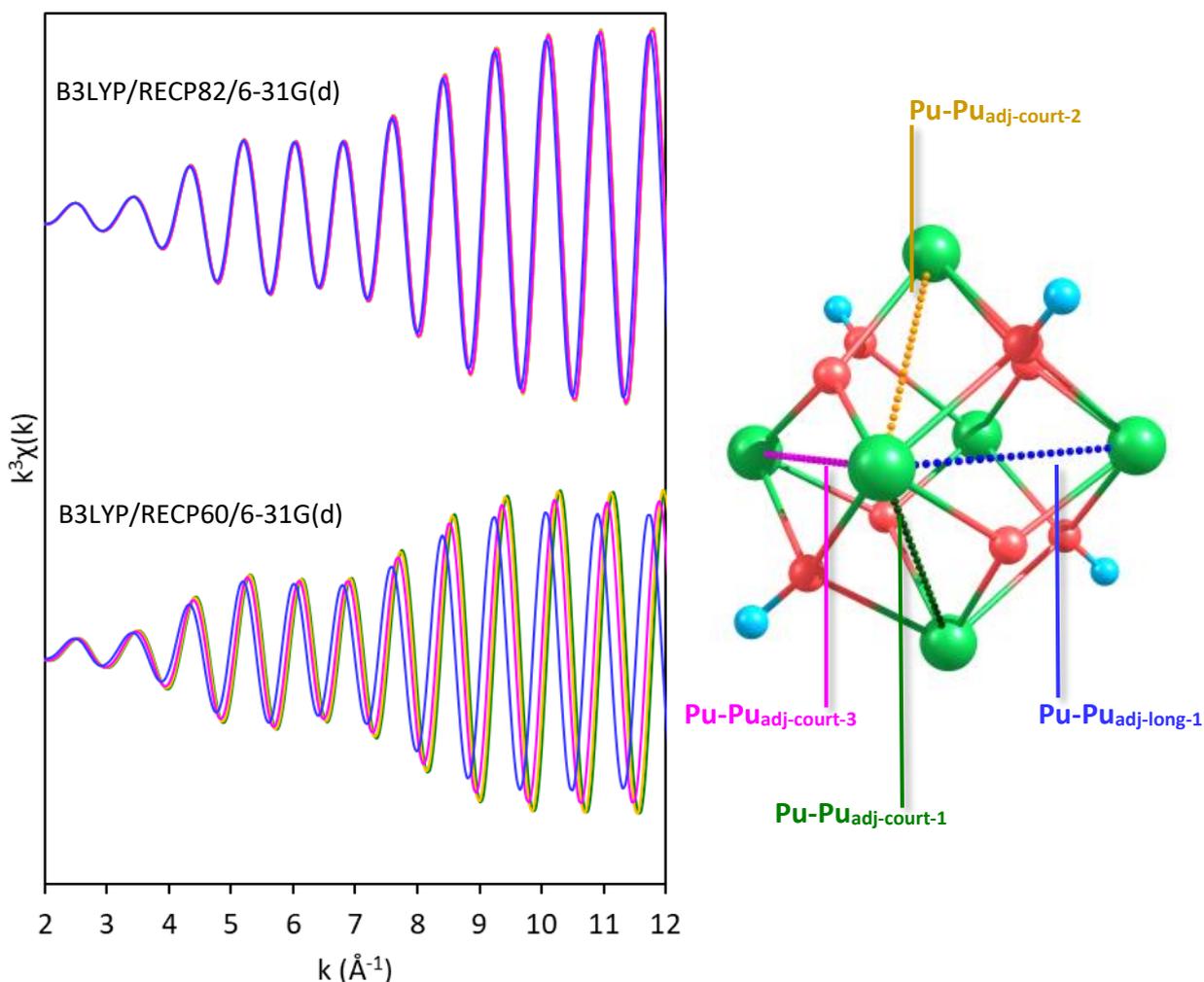


Figure III-7. Oscillations EXAFS de la couche Pu-Pu<sub>adj</sub> issues de la structure du cluster hexamérique octaédrique de stœchiométrie Pu<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(AcO)<sub>12</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> optimisé par DFT avec un pseudo-potential grand-cœur (B3LYP/RECP82/6-31G(d)) et petit-cœur (B3LYP/RECP60/6-31G(d)) (gauche). Description des distances Pu-Pu<sub>adj-court</sub> et Pu-Pu<sub>adj-long</sub> dans la structure du cœur de l'hexamère (droite).

(Å)	Pu-Pu <sub>adj-court-1</sub>	Pu-Pu <sub>adj-court-2</sub>	Pu-Pu <sub>adj-court-3</sub>	Pu-Pu <sub>adj-long-1</sub>
<b>B3LYP/RECP60/6-31G(d)</b>	3,81	3,82	3,84	3,90
<b>B3LYP/RECP86/6-31G(d)</b>	3,88	3,88	3,88	3,90

Tableau III-4. Distances correspondantes à la structure du cluster hexamérique d'acétate de Pu(IV) Pu<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(AcO)<sub>12</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> optimisées avec un pseudo-potential petit cœur (RECP 60) et grand cœur (RECP82).

### 2.3. SIMULATION DES SPECTRES EXAFS AVEC D'AUTRES CLUSTERS

Les structures utilisées comme point de départ sont issues de clusters de U(IV) à ligands carboxylates ou analogues et ponts  $\mu_3$  oxo qui ont été observées à l'état solide par DRX monocristal. Les clusters sélectionnés dans la littérature sont : un cluster trimérique U<sub>3</sub>O(btc)(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> avec le

ligand 1,3,5-benzenetricarboxylate,<sup>128</sup> un cluster tétramérique plan  $U_4O_2(O_2CNEt_2)_{12}$  avec le ligand diethylcarbamate,<sup>129</sup> un cluster hexamérique plan  $U_6O_4(PhCOO)_{16}(Py)_4$  et un cluster 16-mérique  $U_{16}O_{15}(OH)_8(PHCOO)_{26}(Py)_2$ , tous deux avec le ligand benzoate.<sup>130</sup>

Ces structures ont été utilisées pour construire celles de Pu(IV) avec le ligand acétate avec les stœchiométries suivantes :  $Pu_3O(CH_3COO)_9(OH)(H_2O)_2$ ,  $Pu_4O_2(CH_3COO)_{12}$ ,  $Pu_6O_4(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4$  et  $Pu_{16}O_{15}(OH)_8(CH_3COO)_{26}(H_2O)_2$  (Figure III-8).

Ces géométries sont optimisées par DFT avec un pseudo-potentiel grand coeur, RECP82/B3LYP/6-31G(d,p). Les distances interatomiques obtenues après optimisation de géométrie par DFT sont données en annexe I-1. Les spectres EXAFS simulés et les facteurs  $R_f$  calculés sont reproduits sur la Figure III-9.

Les structures du cluster hexamérique octaédrique et du cluster 16-mérique permettent de reproduire le spectre expérimental avec le meilleur facteur  $R_f$  (respectivement 13,9 % et 9,8 %). Ensuite, l'interaction Pu-Pu sur la TF du cluster hexamérique plan est à peine observée. Ceci est contre intuitif au vu de la nucléarité de l'espèce. De plus, la contribution Pu-Pu s'accroît en passant du cluster trimérique au cluster tétramérique puis au cluster hexamérique octaédrique. La perte d'intensité de l'interaction Pu-Pu du cluster hexamérique plan est due aux interférences entre les oscillations Pu-Pu<sub>opp</sub>, Pu-Pu<sub>adj-long</sub> et Pu-Pu<sub>adj-court</sub>. En effet, la structure du cluster hexamérique plan a plusieurs distances Pu-Pu (Figure III-8) : Pu-Pu<sub>adj-court</sub>, Pu-Pu<sub>adj-long</sub> et Pu-Pu<sub>opp</sub> qui est la plus courte à 3,70 Å. Une description détaillée de ces interférences est proposée en annexe I-2. La structure du cluster tétramérique plan présente elle aussi ces trois distances (Pu-Pu<sub>adj-court</sub>, Pu-Pu<sub>adj-long</sub> et Pu-Pu<sub>opp</sub>), mais la perte d'intensité des oscillations Pu-Pu n'est pas constatée. Enfin, la structure du cluster trimérique n'a qu'une seule distance Pu-Pu à 4,03 Å. Les oscillations EXAFS du cluster trimérique, tétramériques plan et hexamérique plan, en particulier l'interaction Pu-Pu, sont donc trop éloignées du résultat expérimental pour être acceptables.

Cependant, les deux contributions Pu-O sur la transformée de Fourier du cluster 16-mérique ne sont plus aussi distinctes que ce qui est observé expérimentalement. Le spectre du cluster 16-mérique simulé est comparé au signal du colloïde hydrolytique de Pu(IV) (Figure III-10).<sup>121</sup> Le même épaulement sur la bande Pu-O à  $R-\phi = 2$  Å est observé sur la TF du cluster 16-mère et du colloïde hydrolytique indiquant un meilleur accord.

Ainsi, les structures des clusters trimérique, tétramérique plan, hexamérique plan, hexamérique octaédrique et 16-mérique peuvent être différenciées par EXAFS. Le signal du cluster de stœchiométrie  $Pu_6O_4(OH)_4(AcO)_{12}(H_2O)_6$  ne peut pas être reproduit par les autres nucléarité ou les autres géométries testées.

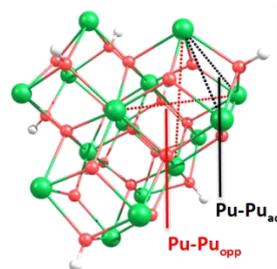
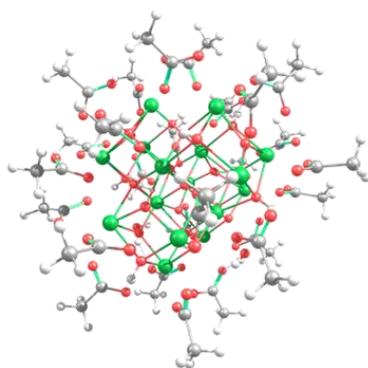
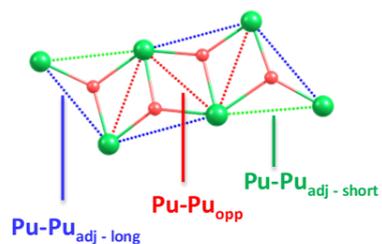
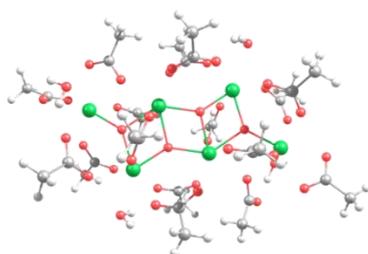
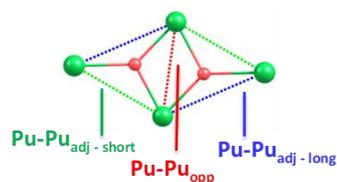
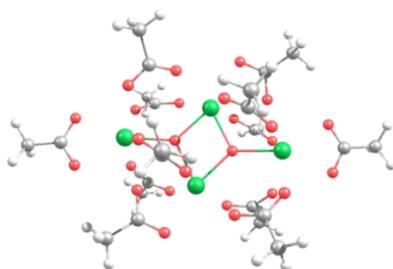
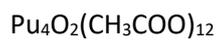
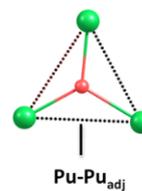
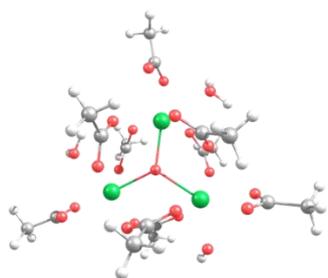
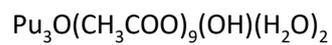


Figure III-8. Géométries optimisées du cluster trimérique  $\text{Pu}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_9(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ , tétramérique plan  $\text{Pu}_4\text{O}_2(\text{CH}_3\text{COO})_{12}$ , hexamérique plan  $\text{Pu}_6\text{O}_4(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$  et du cluster 16-mérique  $\text{Pu}_{16}\text{O}_{15}(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_{26}(\text{H}_2\text{O})_2$  de Pu(IV) avec le ligand acétate (gauche). Structures des cœurs avec les différentes distances Pu-Pu (droite). Vert : plutonium, rouge : oxygène, gris : carbone, blanc : hydrogène.

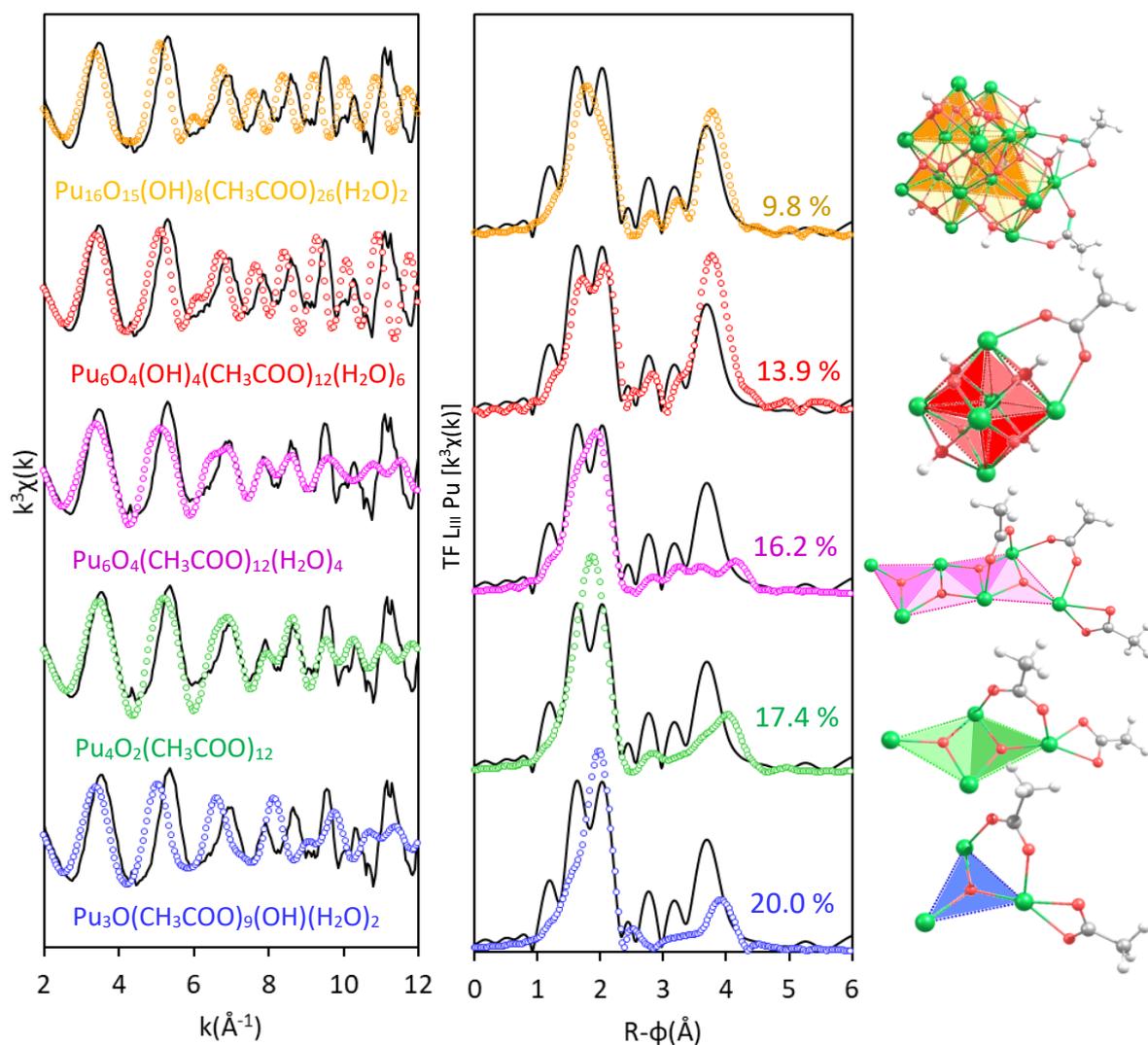


Figure III-9. Oscillations EXAFS pondérées en  $k^3$  au seuil  $L_{III}$  du plutonium (gauche) et transformée de Fourier des oscillations entre  $2 \text{ \AA}^{-1}$  et  $12 \text{ \AA}^{-1}$  pour le cluster trimérique de stœchiométrie  $Pu_3O(CH_3COO)_9(OH)(H_2O)_2$  (cercles bleus), tétramérique plan  $Pu_4O_2(CH_3COO)_{12}$  (cercles verts), hexamérique plan  $Pu_6O_4(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4$  (cercles roses), hexamérique octaédrique  $Pu_6O_4(OH)_4(CH_3COO)_{12}(H_2O)_6$  (cercles rouges) et 16-mérique  $Pu_{16}O_{15}(OH)_8(CH_3COO)_{26}(H_2O)_2$  (cercles oranges) (droite). Les calculs DFT sont au niveau B3LYP/RECP82/6-31G(d,p)/gaz. Les données expérimentales de l'échantillon 25 à  $t=308$  h sont indiquées en lignes noires. Le facteur  $R_f$  est calculé entre  $1,4 \text{ \AA}$  et  $6,0 \text{ \AA}$ .

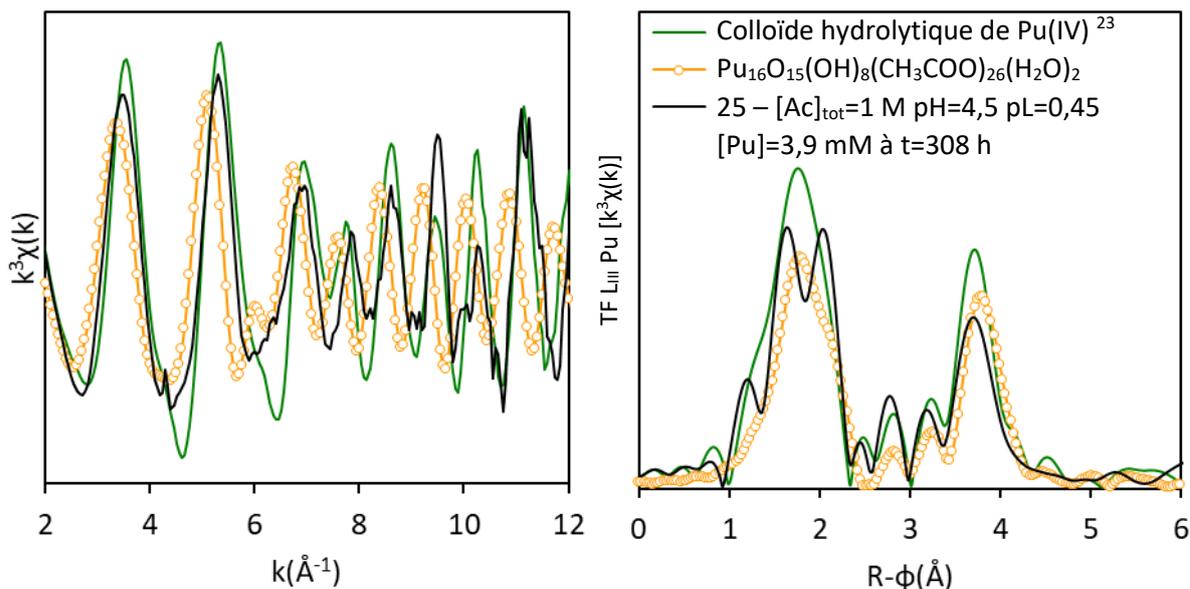


Figure III-10. Oscillations EXAFS pondérées en  $k^3$  au seuil  $L_{III}$  du plutonium (gauche) et transformée de Fourier des oscillations entre 2 et  $12 \text{ \AA}^{-1}$  (droite) du spectre expérimental à  $t=308 \text{ h}$  (noir), du colloïde de Pu(IV) hydrolytique<sup>23</sup> (vert) et du cluster 16-mérique (orange) simulé en DFT au niveau B3LYP/RECP82/6-31G(d,p)/gaz.

### 3. CARACTERISATION DU CLUSTER PAR SPECTROMETRIE ESI-MS

La présence du cluster hexamérique a pu être établie en solution en couplant la caractérisation EXAFS aux calculs DFT. L'objectif est de déterminer si cette espèce hexamérique peut être détectée par ESI-MS. Cette technique n'a encore jamais été appliquée à la caractérisation des clusters d'actinide (IV).

#### 3.1. CARACTERISATION ESI-MS DE L'HEXAMERE D'ACETATE DE PU(IV)

Une solution de Pu(IV) en présence du ligand acétate est préparée à  $[\text{Ac}]_{\text{tot}}=0,8 \text{ M}$   $\text{pH}=1,9$   $\text{pL}=2,96$   $[\text{Pu}]=3,9 \text{ mM}$  (échantillon 10) afin de former majoritairement le cluster hexamère Pu(IV)-C en solution. Pour ne pas saturer/polluer le spectromètre avec un excès de plutonium, cette solution est diluée vingt-cinq fois dans son milieu de synthèse pour donner l'échantillon 44 ( $[\text{Ac}]_{\text{tot}}=0,8 \text{ M}$   $\text{pH}=1,9$   $\text{pL}=2,96$   $[\text{Pu}]=0,2 \text{ mM}$ ). Cette dilution peut conduire à un déplacement des équilibres, en particulier avec des espèces polynucléaires, et donc à la modification de la spéciation en solution. Pour vérifier que l'espèce Pu(IV)-C est conservée après dilution, l'échantillon 44 est caractérisé par spectroscopie Vis-NIR et ESI-MS simultanément. Pour se faire, l'échantillon est divisé en deux fractions : l'une est analysée par Vis-NIR et l'autre en ESI-MS. Ces deux analyses se font immédiatement après dilution, c'est-à-dire à  $t=0 \text{ h}$ .

Le spectre Vis-NIR est reproduit sur la Figure III-11 et est déconvolué. Les résultats indiquent que le cluster hexamérique de plutonium est majoritaire puisque les atomes de Pu sont engagés à 90 % dans l'espèce Pu(IV)-C, 5 % dans l'espèce Pu(IV)-B et 5 % dans l'espèce Pu(IV)-D (tableau III-5). D'après le résidu, la concentration de plutonium semble surestimée et la valeur attendue à  $[\text{Pu}]=0,2 \text{ mM}$  (Figure III-11a) est probablement  $[\text{Pu}]_{\text{probable}}=0,16 \text{ mM}$  (Figure III-11b).

Le spectre de masse obtenu par ESI-MS en mode positif est reproduit sur la Figure III-12. Le spectre présente uniquement des ions hexamères et monomères, séparés en trois zones d'intérêts :

celle des ions hexamères monochargés (entre 2150 et 2300  $m/z$ ), hexamères dichargés (entre 1100 et 1200  $m/z$ ) et ions monomères monochargés (entre 300 et 450  $m/z$ ). Une zone intermédiaire entre 450 et 800  $m/z$  correspond à des adduits ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{AcO}^-$ ) et des complexes polynucléaires de Fe(III) avec le ligand acétate. La présence de fer est potentiellement liée à une pollution du plutonium en boîte-à-gants ou en chaînes blindées. Cette dernière zone ne sera pas détaillée. Il faut bien noter que cette technique permet d'observer des espèces après ionisation en phase gaz.

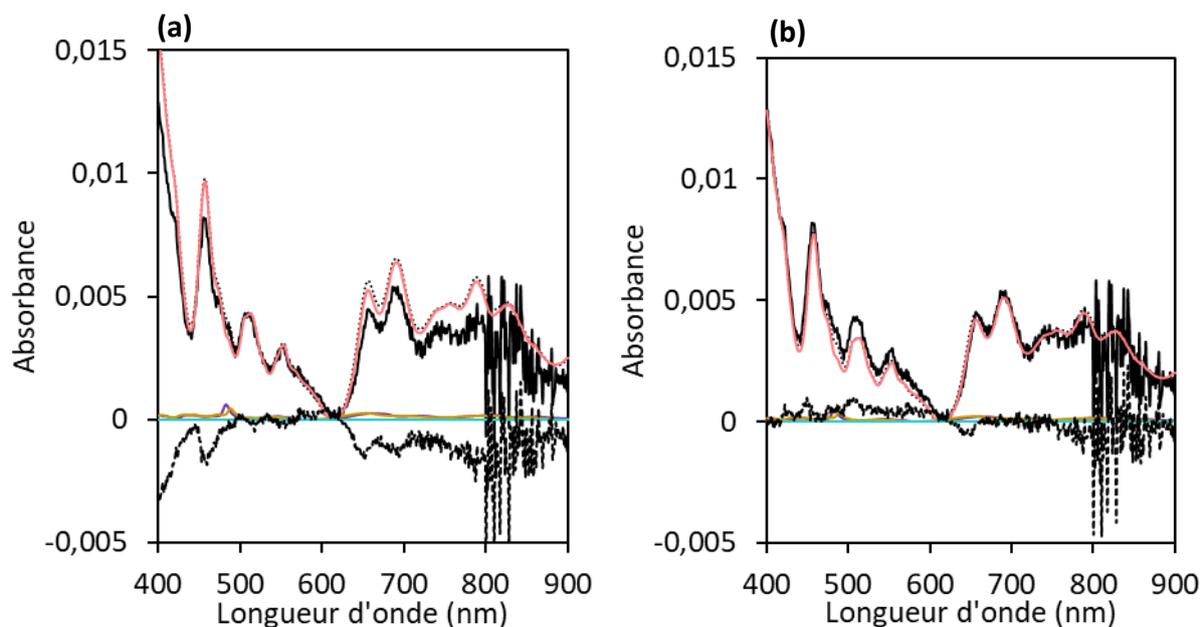


Figure III-11. Déconvolution du spectre Vis-NIR de l'échantillon 44 ( $[\text{Ac}]_{\text{tot}}=0,8 \text{ M}$   $\text{pH}=1,9$   $\text{pL}=2,96$ ) pour  $[\text{Pu}]=0,2 \text{ mM}$  (a) et  $[\text{Pu}]_{\text{probable}}=0,16 \text{ mM}$  (b), à  $t=0 \text{ h}$  au moment de l'analyse par spectrométrie de masse ESI-MS. Spectre expérimental (noir), déconvolution (pointillés noirs), résidu (tirets noirs), Pu(IV)-B (violet), Pu(IV)-C (rose) et Pu(IV)-D (jaune).

$x_{\text{Pu(IV)-B}}^{\text{Pu}}$	$x_{\text{Pu(IV)-C}}^{\text{Pu}}$	$x_{\text{Pu(IV)-D}}^{\text{Pu}}$
5 %	90 %	5 %

Tableau III-5. Fractions d'atomes de plutonium issues de la déconvolution du spectre Vis-NIR de l'échantillon 44 à  $t=0 \text{ h}$  avec une incertitude de 5 %.

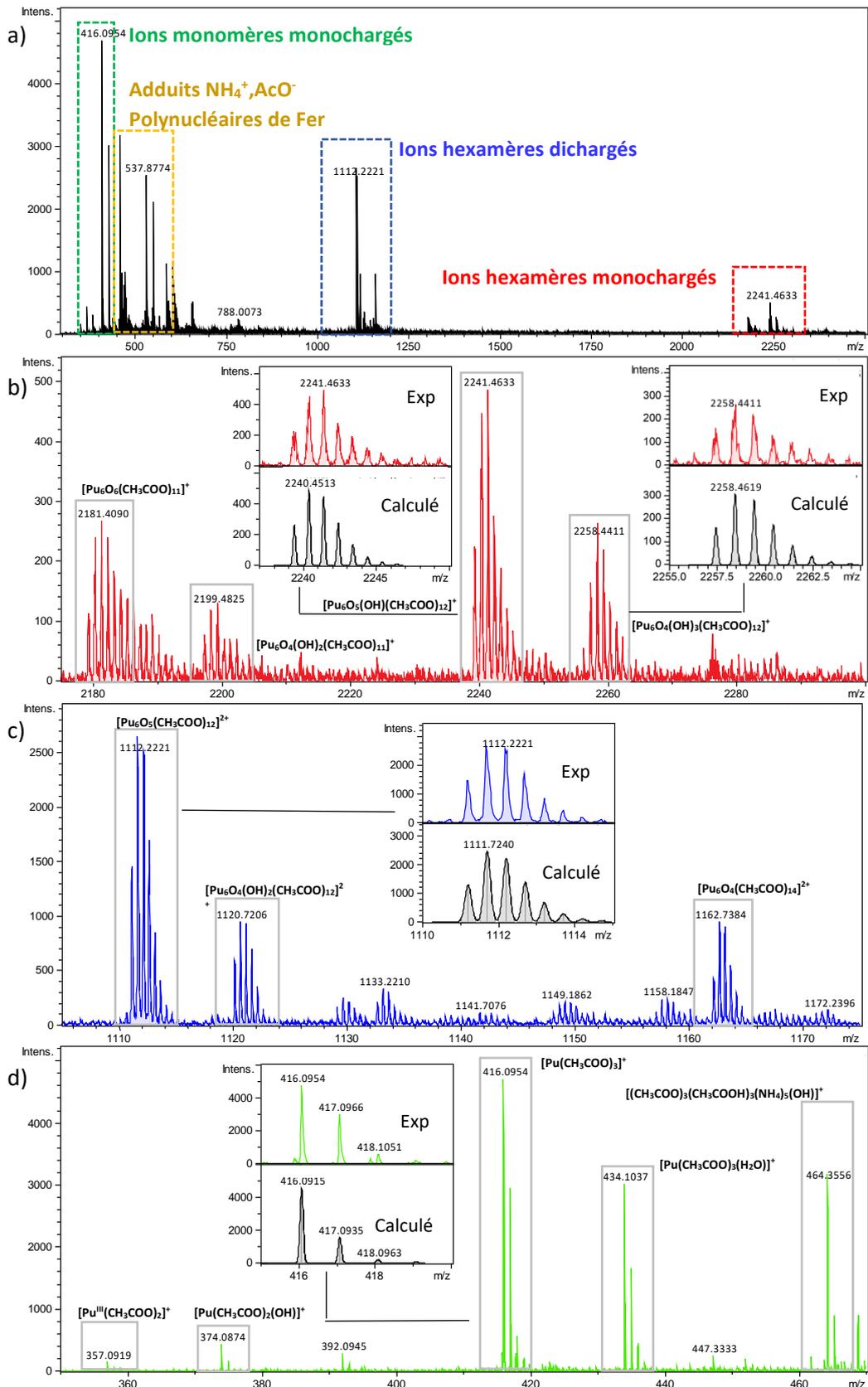


Figure III-12. Spectres ESI-MS en mode positif de l'échantillon 44 ( $[Ac]_{tot}=0,8$  M pH=1,9 pL=2,96 et  $[Pu]=0,2$  mM) à  $t=0$  h. Analyse ESI-MS en mode d'ionisation positif entre (a) 300 et 3000 m/z. Le spectre est agrandi entre (b) 2170 et 2300m/z, (c) 1100 et 1180 m/z et (d) 350 et 470 m/z. La tension du capillaire est maintenue à 4500 V. La pression dans le nébuliseur est à 0,7 bar pour une température de 200°C. Le débit d'injection du  $N_2$  est à 5,0 L.min<sup>-1</sup> et iCID est à 10 eV. La mesure ESI-MS est simultanée avec l'analyse Vis-NIR.

L'ensemble des ions détectés est indiqué dans le Tableau III-6.

Pour les ions hexamères monochargés, les espèces détectées sont de stoechiométries  $[\text{Pu}_6\text{O}_x(\text{OH})_y(\text{CH}_3\text{COO})_{11,12}]^+$  (Figure III-12). Ces ions hexamères peuvent se former après la protonation de groupes hydroxo  $\text{OH}^-$  du cœur du cluster et le départ des molécules d'eau ainsi formées. La charge de l'édifice est compensée par la formation de groupes oxo  $\text{O}^{2-}$  supplémentaires. Pour les ions  $[\text{Pu}_6\text{O}_5(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_{11}]^+$  et  $[\text{Pu}_6\text{O}_6(\text{CH}_3\text{COO})_{11}]^+$ , il semble y avoir en plus le départ d'un ligand acétate  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . Les ions hexamères dichargés  $[\text{Pu}_6\text{O}_x(\text{OH})_y(\text{AcO})_{12,14}]^{2+}$  présentent tous le départ d'un groupe oxo  $\text{O}^{2-}$  ou hydroxo  $\text{OH}^-$  du cœur, mais pas de ligand acétate. Au contraire, le ratio ligand sur métal peut augmenter, comme pour l'ion  $[\text{Pu}_6\text{O}_4(\text{CH}_3\text{COO})_{14}]^{2+}$  (1162  $m/z$ ) avec 14 acétates au lieu de 12 initialement. Ainsi, il est surprenant d'observer que tous ces ions sont formés suite au départ des groupements pontant  $\mu_3\text{-O}^{2-}$  ou  $\mu_3\text{-OH}^-$  plutôt que par le départ des ligands acétate. En conclusion, les seules espèces polynucléaires de plutonium observées en phase gaz correspondent à celle correspondant à un cluster hexamère. Il est donc possible d'observer en ESI-MS les ions issus d'un cluster hexamérique comme Pu(IV)-C. Toutefois, il est surprenant que ça soit plutôt le cœur du cluster qui conduise à l'ionisation et pas le départ du ligand en surface du cluster, bien que cela ait déjà été observée pour le cluster hexamérique de Hf(IV)  $[\text{Hf}_6(\mu\text{-OH})_6(\mu\text{-O}_2)_6(\text{OH})_{12}]^{6-}$ .<sup>91</sup>

D'après les résultats présentés sur la Figure III-12 et dans le Tableau III-6, les pics les plus intenses du spectre sont les monomères  $[\text{Pu}(\text{CH}_3\text{COO})_3]^+$  et  $[\text{Pu}(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})]^+$  à 416 et 434  $m/z$ . Un ion avec du plutonium au degré d'oxydation +III est à 357  $m/z$ . Ce degré d'oxydation n'est pas détecté par déconvolution Vis-NIR. Cet ion s'est potentiellement formé lors de l'étape de nébulisation et le passage en phase gaz. Ensuite, il est intéressant de noter que les ions monomériques les plus présents correspondent à une seule stoechiométrie (complexe 1:3), alors qu'à priori la solution est un mélange de deux espèces différentes en solution Pu(IV)-B à 5 % et Pu(IV)-D à 5 % en fraction d'atomes de plutonium. Ces ions mononucléaires peuvent venir de la dégradation du cluster hexamérique Pu(IV)-C dans la chambre d'ionisation, être formés à partir d'autres complexes monomériques dans la chambre d'ionisation ou encore être présents dès le départ dans la solution avec des rendements d'ionisation très importants.

Formule	m/z observé	m/z calculé
$[\text{Pu}_6\text{O}_4(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO})_{12}]^+$	2258,4411	2258,4619
$[\text{Pu}_6\text{O}_5(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_{12}]^+$	2240,4977	2240,4513
$[\text{Pu}_6\text{O}_5(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_{11}]^+$	2198,4365	2198,4407
$[\text{Pu}_6\text{O}_6(\text{CH}_3\text{COO})_{11}]^+$	2180,4643	2180,4302
$[\text{Pu}_6\text{O}_4(\text{CH}_3\text{COO})_{14}]^{2+}$	1162,7384	1162,7399
$[\text{Pu}_6\text{O}_3(\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_{12}]^{2+}$	1129,7199	1129,7346
$[\text{Pu}_6\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_{12}]^{2+}$	1120,7206	1120,7203
$[\text{Pu}_6\text{O}_5(\text{CH}_3\text{COO})_{12}]^{2+}$	1111,6876	1111,7240
$[\text{Fe}_3(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_6]^+$	555,8829	555,8896
$[\text{Fe}_3(\text{O})(\text{CH}_3\text{COO})_6]^+$	537,8774	537,8791
$[(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{CH}_3\text{COOH})_3(\text{NH}_4)_5(\text{OH})]^+$	464,3556	464,2774
$[\text{Pu}(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})]^+$	434,1037	434,1021
$[\text{Pu}(\text{CH}_3\text{COO})_3]^+$	416,0954	416,0915
$[\text{Pu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{OH})]^+$	374,0874	374,0810
$[\text{Pu}^{\text{III}}(\text{CH}_3\text{COO})_2]^+$	357,0919	357,0782

Tableau III-6. Liste des ions observés en  $m/z$  par ESI-MS en mode positif comparé aux ions calculés suite à l'analyse de l'échantillon 44 ( $[\text{Ac}]_{\text{tot}}=0,8 \text{ M}$   $\text{pH}=1,9$   $\text{pL}=2,96$   $[\text{Pu}]=0,2 \text{ mM}$ ) à  $t=0 \text{ h}$ .

### 3.2. OPTIMISATION DE GEOMETRIE PAR DFT DES IONS HEXAMERES

L'objectif des calculs dans cette partie est de décrire la géométrie associée aux stœchiométries des ions observés par ESI-MS et d'évaluer dans quelle mesure la structure du cœur est conservée. Pour cela, les structures des ions monochargés et dichargés hexanucléaires observés en ESI-MS ont été optimisées par DFT. Les calculs sont effectués avec la fonctionnelle B3LYP, la base atomique 6-31G(d,p) pour les atomes H, C et O et l'utilisation d'un pseudo-potentiel grand cœur RECP82. Les calculs se font en phase gaz, ce qui reproduit les conditions de formation dans le spectromètre de masse. L'absence de fréquences imaginaires assure que les géométries optimisées sont bien des minima stables.

L'optimisation de géométrie est effectuée sur les ions monochargés de masse  $m/z=2257$   $[\text{Pu}_6\text{O}_4(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO})_{12}]^+$ ;  $m/z=2239$   $[\text{Pu}_6\text{O}_5(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_{12}]^+$  ;  $m/z=2198$   $[\text{Pu}_6\text{O}_5(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_{11}]^+$  et  $m/z=2179$   $[\text{Pu}_6\text{O}_6(\text{CH}_3\text{COO})_{11}]^+$  et sur l'ion dichargé  $m/z=1111$   $[\text{Pu}_6\text{O}_5(\text{CH}_3\text{COO})_{12}]^{2+}$ . La structure de départ de ces ions correspond à celle du cluster neutre, optimisée avec la même méthode RECP82/B3LYP/6-31G(d,p). La position des groupements oxo, hydroxo et acétate éliminés a été choisie de manière à équilibrer le déficit de charge sur la structure. Les structures optimisées sont décrites sur la Figure III-13.

Les distances optimisées sont rapportées dans le Tableau III-7. Malgré le départ des groupes oxo et hydroxo du cœur, la structure octaédrique semble être conservée pour tous les ions. Les distances Pu-Pu<sub>adj</sub> et Pu-Pu<sub>opp</sub> restent proches de celles de la structure neutre, avec une variation maximale de 0,03 Å pour les ions monochargés. L'ion hexanucléaire dichargé est sensiblement plus déformé avec un écart de 0,04 Å (Pu-Pu<sub>adj</sub>) et de 0,08 Å (Pu-Pu<sub>opp</sub>). La distance Pu- $\mu_3\text{-O}^{2-}$  est conservée pour tous les édifices, avec une variation maximale de 0,02 Å pour l'espèce dichargée par rapport au complexe neutre. Les distances Pu-O<sub>Ac</sub> monodentées sont toutes plus courtes de 0,08 Å pour les ions monochargés et de 0,12 Å pour l'ion dichargé. Le départ des groupes  $\mu_3\text{-O}^{2-}$  et  $\mu_3\text{-OH}^-$  augmente la charge de Mulliken sur l'atome de plutonium (compris entre 1,77 et 1,86) par rapport au complexe neutre (1,73). Cette augmentation de charge peut repousser les atomes de plutonium entre eux et raccourcir la liaison Pu-O<sub>Ac</sub> monodenté, comme cela est observé sur les structures optimisées. Malgré le départ des groupes oxo et hydroxo et la déformation de la structure, la géométrie octaédrique est conservée et semble stable. Enfin, le départ d'un ligand acétate sur la structure de l'ion  $[\text{Pu}_6\text{O}_6(\text{CH}_3\text{COO})_{11}]^+$  conduit à une réorganisation partielle de la surface du cluster. L'espace libéré par ce départ est occupé par un acétate voisin, qui passe d'une coordination *syn-syn* (pontant deux Pu) à une coordination bidente sur un seul atome de plutonium.

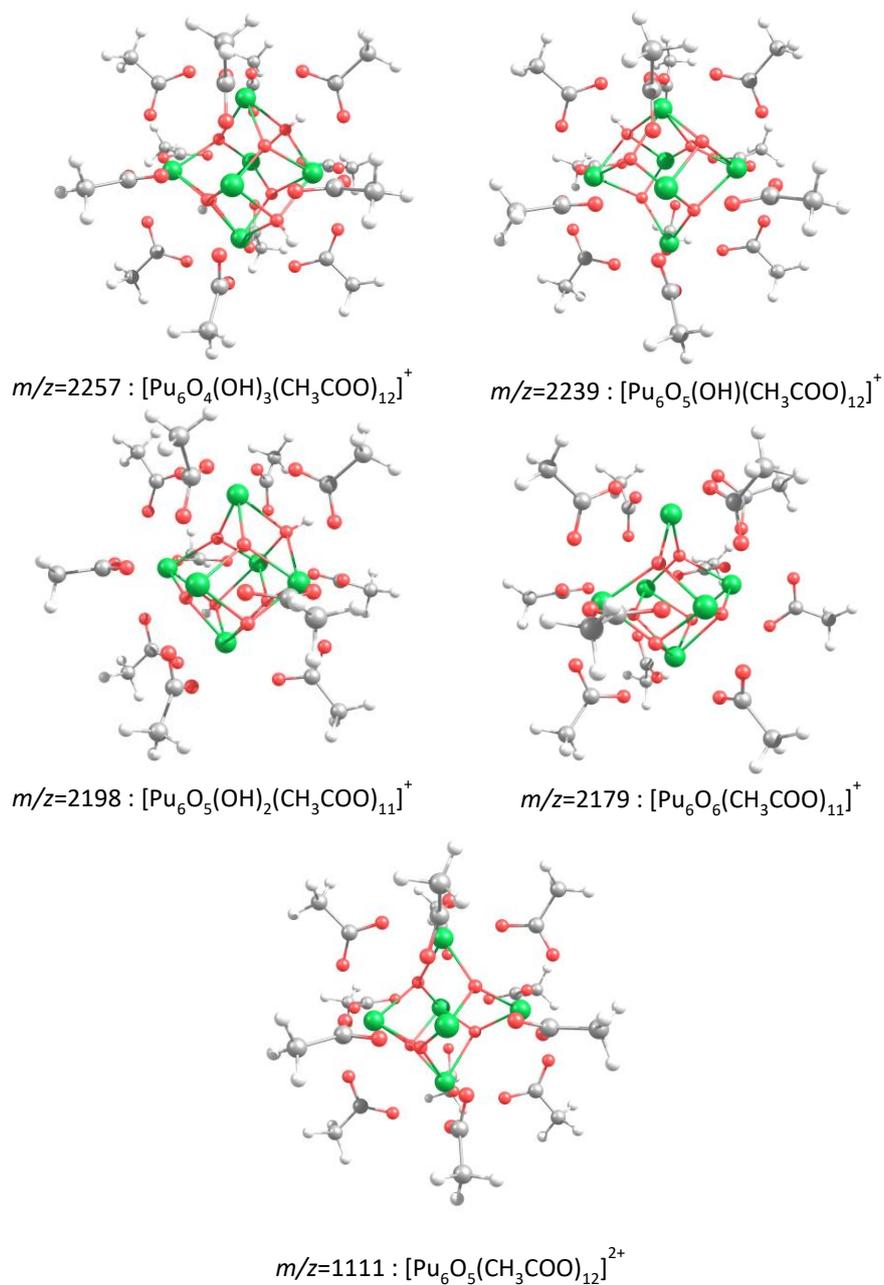


Figure III-13. Structures optimisées par DFT des ions hexanucléaires de plutonium avec le ligand acétate observés par ESI-MS (B3LYP/RECP82/6-31G(d,p)). Vert : plutonium, rouge : oxygène, gris : carbone, blanc : hydrogène.

(Å)	$\text{Pu}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{AcO})_{12}(\text{H}_2\text{O})_6$	$[\text{Pu}_6\text{O}_4(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO})_{12}]^+$	$[\text{Pu}_6\text{O}_5(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_{12}]^+$
<b>Pu-<math>\mu_3</math>-O<sup>2-</sup></b>	2,27	2,27	2,28
<b>Pu-<math>\mu_3</math>-OH<sup>-</sup></b>	2,47	2,44	2,44
<b>Pu-OH<sub>2</sub></b>	2,65	/	/
<b>Pu-O<sub>Ac</sub> – Mono</b>	2,47	2,39	2,38
<b>Pu-Pu<sub>adj</sub></b>	3,88	3,87	3,90
<b>Pu-Pu<sub>opp</sub></b>	5,49	5,51	5,52
(Å)	$[\text{Pu}_6\text{O}_5(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_{11}]^+$	$[\text{Pu}_6\text{O}_6(\text{CH}_3\text{COO})_{11}]^+$	$[\text{Pu}_6\text{O}_5(\text{CH}_3\text{COO})_{12}]^{2+}$
<b>Pu-<math>\mu_3</math>-O<sup>2-</sup></b>	2,28	2,27	2,29
<b>Pu-<math>\mu_3</math>-OH<sup>-</sup></b>	2,48	/	/
<b>Pu-OH<sub>2</sub></b>	/	/	/
<b>Pu-O<sub>Ac</sub> – Mono</b>	2,39	2,39	2,35
<b>Pu-O<sub>Ac</sub> – Bid</b>	/	2,52	/
<b>Pu-Pu<sub>adj</sub></b>	3,85	3,87	3,92
<b>Pu-Pu<sub>opp</sub></b>	5,46	5,47	5,57

Tableau III-7. Distances interatomiques moyennes calculées par DFT (B3LYP/RECP82/6-31G(d,p) pour le cluster hexamérique octaédrique Pu(IV)-C et les ions hexanucléaires observés par ESI-MS.

## 4. DISCUSSION

Tout d'abord, le complexe **Pu(IV)-C** se forme majoritairement à  $[\text{Ac}]_{\text{tot}}=1$  M avec un pH qui se rapproche du pKa de l'acide acétique (pH entre 3,8 – 4,5 soit un pL entre 1,01 et 0,45).<sup>67</sup> Or, il a été rapporté que les clusters hexamériques octaédriques de U(IV) et Th(IV) avec le ligand formiate sont formés en solution pour une composition similaire ( $[\text{HCOOH}]_{\text{tot}}=1$  M à pH=3,25 - 3,50<sup>104</sup> et à pL=0,62 - 0,44). De même, les clusters hexamères de Np(IV) avec les ligands formiate ou acétate sont également obtenus avec des compositions similaires ( $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{tot}}=[\text{HCOOH}]_{\text{tot}}=1$  M à pH=2,43 et à pL=1,00 (formiate) ou à pH=3,0 et à pL=1,41 (acétate)).<sup>9</sup> Les pH dans ces deux études sont également proches du pKa des ligands formiate et acétate ( $\text{pKa}_{(\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-)}=3,75$  et  $\text{pKa}_{(\text{AcOH}/\text{AcO}^-)}=4,76$  à force ionique nulle). Ainsi, les conditions chimiques sélectionnées pour la formation de l'espèce **Pu(IV)-C** sont proches de celles pour lesquelles les clusters hexamériques octaédriques d'actinide (IV) ont déjà été observés.

Ensuite, le spectre d'absorption Vis-NIR de l'espèce **Pu(IV)-C** (échantillon 25) est comparé à ceux de la littérature mesurés dans des conditions chimiques similaires. Le spectre Vis-NIR est similaire à ceux observés par Shanov *et al.*<sup>77</sup> et Bessonov *et al.*<sup>76</sup> avec le ligand formiate (Figure III-14a et b) et par Bessonov *et al.*<sup>84</sup> pour le plutonium (IV) avec le ligand acétate (Figure III-14c). Il faut noter que dans ces études, les spectres n'avaient pas été attribués par les auteurs. Le spectre expérimental est également similaire à celui rapporté par Nebel *et al.*<sup>85</sup> (Figure III – 15, spectre N°4), qu'il a attribué au complexe monomérique  $\text{Pu}(\text{AcO})_5^-$ . Les deux spectres ont le même maximum en longueur d'onde à 457 nm, la même « levée » en absorbance en dessous de 450 nm et la même double bande d'absorption à 656 et 691 nm. Enfin, la comparaison du spectre expérimental avec celui du cluster hexanucléaire de Pu(IV) avec le ligand DOTA ( $\text{Pu}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{HDOTA})_4(\text{H}_2\text{O})_8$  sur la Figure III-16)<sup>102</sup> indique un maximum d'absorbance (avec une bande large) à la même longueur d'onde 457 nm avec un épaulement à 474-478 nm, et une double bande à 655 et 703 nm pour  $\text{Pu}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{HDOTA})_4(\text{H}_2\text{O})_8$  proche de celle de **Pu(IV)-C** située à 656 et 591 nm. Toutefois, entre 500 et 600 nm et 720 nm et 770 nm les bandes sont différentes. La comparaison des spectres Vis-NIR ne permet pas d'établir la

structure de l'espèce en solution, en revanche montre que cette espèce a déjà été observée dans la littérature et qui est selon ces travaux un cluster hexamérique.

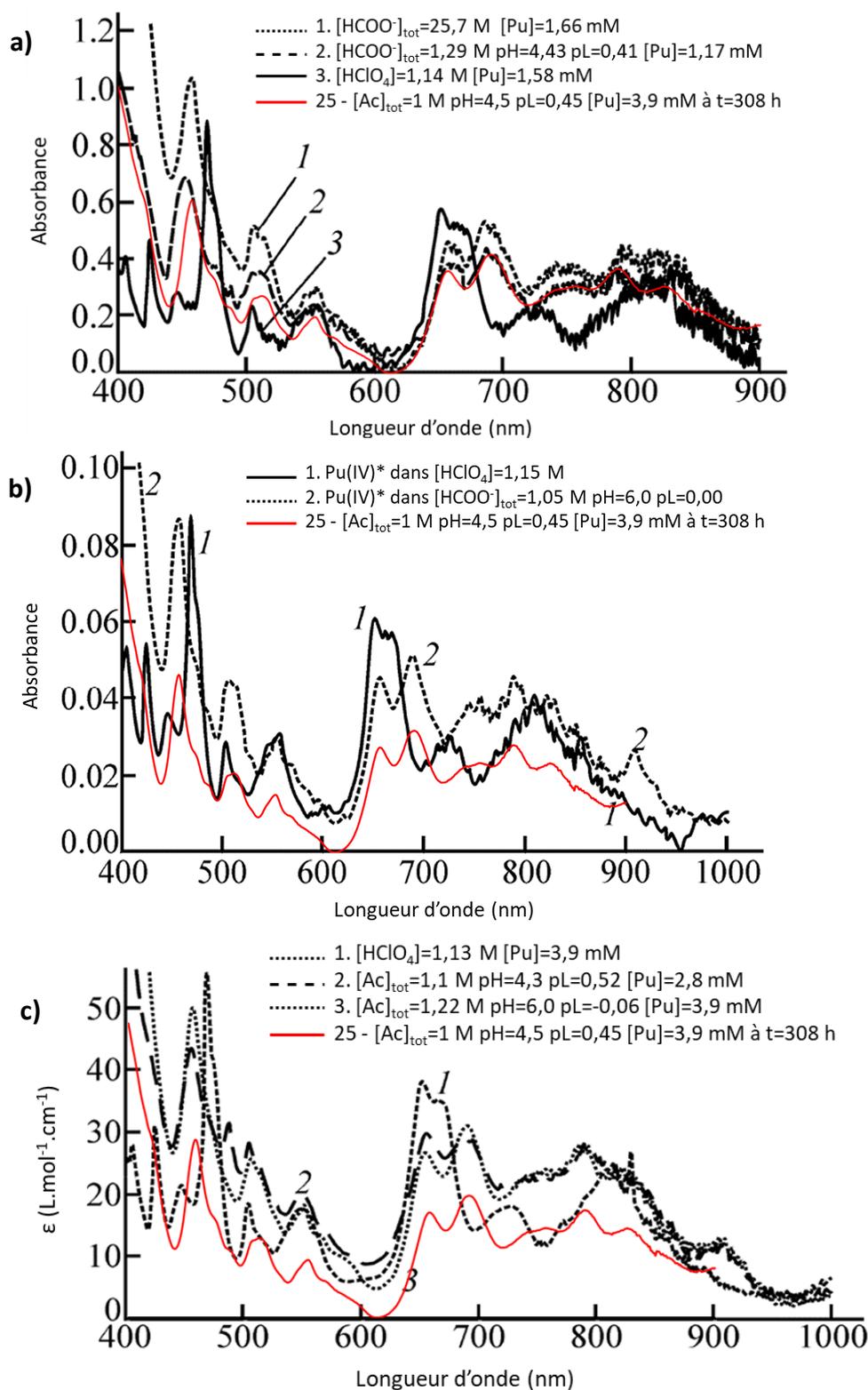


Figure III-14. Superposition du spectre expérimental de la solution 25 ( $[\text{Ac}]_{\text{tot}}=1 \text{ M}$   $\text{pH}=4,5$   $\text{pL}=0,45$   $[\text{Pu}]_{\text{réelle}}=3,5 \text{ mM}$ ) à  $t=308 \text{ h}$  (rouge) avec ceux obtenus de Pu(IV) avec le ligand formiate par Shilov et al.<sup>77</sup> (a) et Bessonov et al.<sup>76</sup> (b) et le ligand acétate par Bessonov et al.<sup>84</sup> (c). Asterique \* : la concentration de plutonium n'est pas précisée par les auteurs.

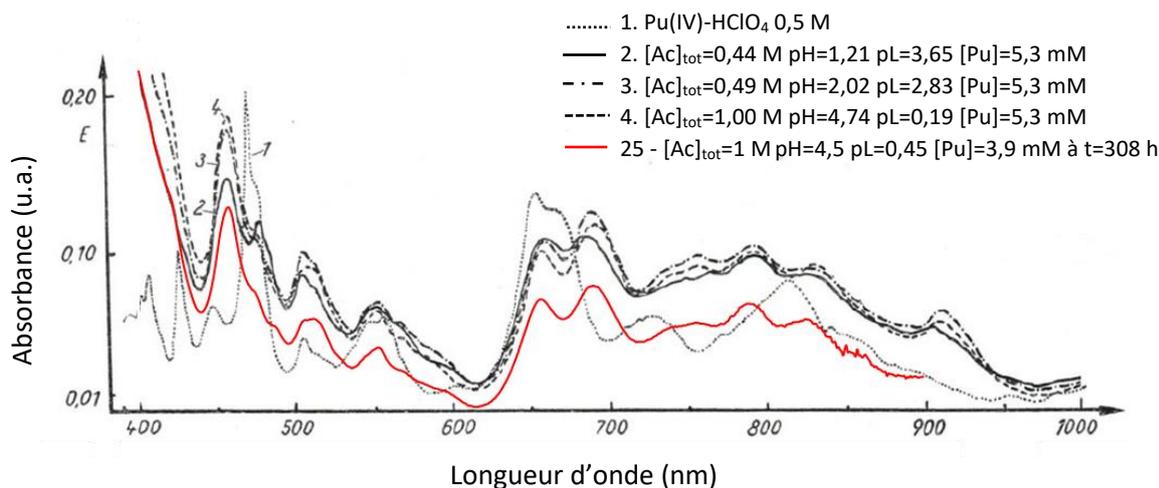


Figure III-15. Superposition du spectre expérimental de la solution 25 ( $[Ac]_{tot}=1\text{ M}$   $pH=4,5$   $pL=0,45$   $[Pu]=3,9\text{ mM}$ ) à  $t=308\text{ h}$  (rouge) avec ceux obtenus par Nebel et al.<sup>85</sup> Le calcul du pL pour les résultats de Nebel et al.<sup>85</sup> est réalisé avec  $pKa=4,52^{67}$  pour  $l=0,5\text{ M}$ .

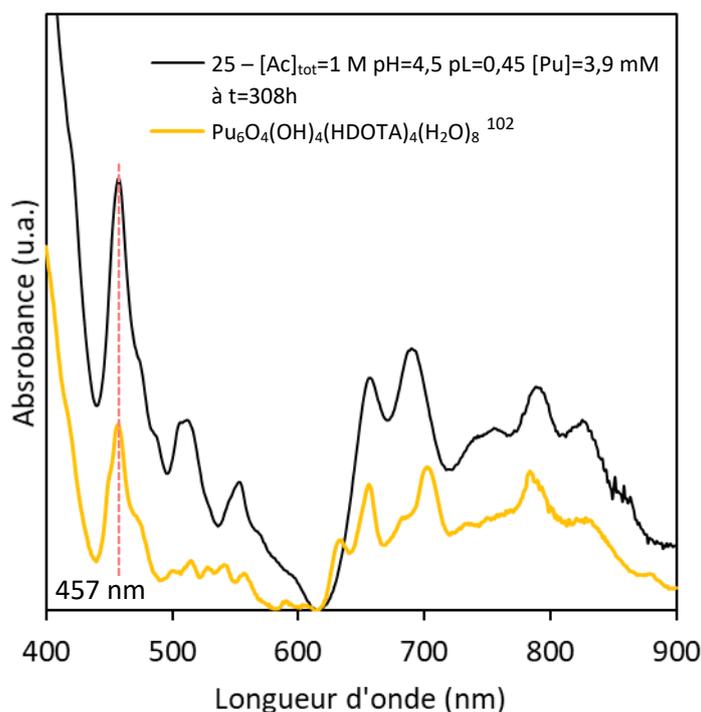


Figure III-16. Spectre d'absorption Vis-NIR de l'échantillon 25 ( $[Ac]_{tot}=1\text{ M}$   $pH=4,5$   $[Pu]=3,9\text{ mM}$ ) à  $t=308\text{ h}$  (noir) comparé au spectre du complexe hexanucléaire DOTA de Pu(IV)  $Pu_6O_4(OH)_4(DOTA)_4(H_2O)_8$  (jaune).<sup>102</sup>

La caractérisation de l'espèce Pu(IV)-C par spectroscopie EXAFS et DFT montre clairement que cette espèce est un cluster hexamérique octaédrique. L'utilisation de ces deux techniques a permis de décrire à l'échelle moléculaire cet édifice avec beaucoup de précision.

Cette connaissance de la structure tridimensionnelle du cluster en solution permet une comparaison avec les clusters déjà décrits dans la littérature, suite à des mesures DRX monocristal. On observe ainsi que cette structure est très proche des autres hexamères d'actinides (IV) en solution,<sup>8-</sup>

<sup>10,102,104</sup> et en particulier des clusters hexamériques octaédriques de U(IV), Th(IV) et Np(IV) avec le ligand acétate ou formiate et le cluster hexamérique de Pu(IV) avec le ligand DOTA (Figure III-17).<sup>9,104</sup>

Toutefois, l'interprétation des spectres EXAFS par calcul de chimie quantique a montré que la structure du cœur du cluster octaédrique pouvait être déformée lorsque les électrons  $5f^4$  sont explicitement pris en compte. Ce phénomène ne semble pas avoir été observé sur la structure du complexe hexamère DOTA de Pu(IV).<sup>102</sup> Seule une caractérisation par DRX du cluster hexamérique d'acétate de Pu(IV) pourrait confirmer cette déformation « invisible » en EXAFS.

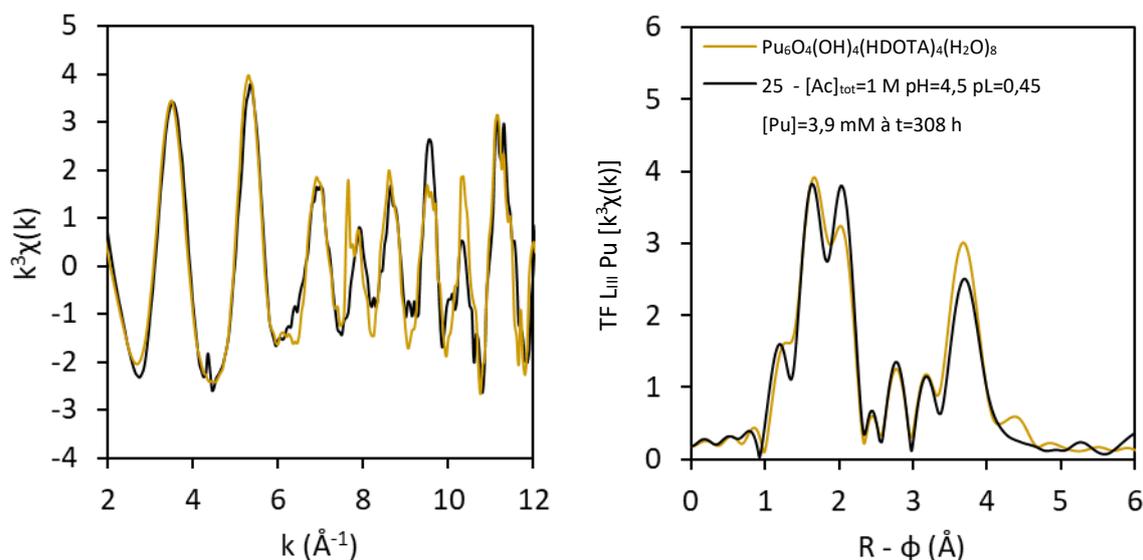


Figure III-17. Comparaison des oscillations EXAFS pondérées en  $k^3$  au seuil  $L_{III}$  du plutonium (gauche) de l'échantillon 25 ( $[Ac]_{tot}=1$  M  $pH=4,5$   $pL=0,45$   $[Pu]=3,9$  mM) à  $t=308$  h (noir) et du cluster  $Pu_6O_4(OH)_4(HDOTA)_4(H_2O)_8$ <sup>102</sup> (jaune) et transformée de Fourier correspondante entre 2 et  $12 \text{ \AA}^{-1}$  (droite).

## 5. CONCLUSION

L'espèce **Pu(IV)-C** est identifiée comme étant un cluster hexamérique octaédrique de Pu(IV) avec le ligand acétate en couplant les approches expérimentales (spectroscopies Vis-NIR et EXAFS et spectrométrie ESI-MS) et théorique (DFT). La chimie quantique a aidé à l'interprétation du spectre EXAFS de l'espèce **Pu(IV)-C**. Cet apport de la chimie théorique pour l'EXAFS était jusqu'à présent limité aux complexes « classiques » monomériques. Tout d'abord, l'analyse DFT montre que l'approximation des électrons  $5f$ -gelés est acceptable pour décrire la géométrie de ces édifices, ce qui permet un gain de temps de calcul. Les spectres EXAFS *ab initio* simulés confirment la stœchiométrie du cluster  $Pu_6O_4(OH)_4(CH_3COO)_{12}(H_2O)_6$  et sa géométrie octaédrique. Les spectres *ab initio* du cluster trimérique, tétramérique plan, hexamérique plan et du cluster 16-mérique pourraient servir de références pour de futures analyses en solution. Cette étude montre l'intérêt de l'apport de la chimie quantique à l'étude des clusters.

Les ions hexamères d'actinide tétravalent sont détectés par ESI-MS, en accord avec sa formation en solution. Seule cette polynucléarité est observée. La structure des ions formés a été évaluée par DFT et ces calculs indiquent que la géométrie du cœur est conservée. La possibilité de détecter des clusters en solution par ESI-MS offre la possibilité d'une analyse « de routine » en laboratoire pour détecter leur potentiel présence, moins contraignant qu'une caractérisation par spectroscopie EXAFS. Toutefois, ces travaux devront être confirmés avec d'autres clusters et d'autres nucléarités.

## CHAPITRE 4 : IDENTIFICATION DES COMPLEXES ACETATE DE PU(IV)

---

## PARTIE A : CARACTERISATION DES COMPLEXES Pu(IV)-A ET Pu(IV)-B

Les espèces Pu(IV)-A et Pu(IV)-B sont des complexes formés à faibles concentrations de ligands (chapitre 2 et Figure II-15). Ces espèces sont systématiquement observées en mélange et leur identification est envisagée à l'aide d'un couplage des techniques de spectroscopie Vis-NIR et EXAFS et de spectrométrie ESI-MS.

### A.1. RESULTATS

#### A.1.1. Caractérisation par spectroscopie EXAFS

##### A.1.1.2. Mesure du spectre EXAFS

L'échantillon 5 ( $[Ac]_{tot}=0,8$  M pH=0,8 pL=4,06 [Pu]=3,9 mM) a été sélectionné pour les mesures EXAFS. Un suivi par spectroscopie Vis-NIR dans le temps jusqu'à son analyse EXAFS au synchrotron SOLEIL à t=233 h est réalisé (Figure IV-1). Les espèces Pu(IV)-A et Pu(IV)-B sont formées à t=0 h et leurs fractions d'atomes de plutonium sont quasiment constantes au cours du temps. Le plutonium (IV) diminue lentement en Pu(VI) et Pu(III) sur 1000 h.

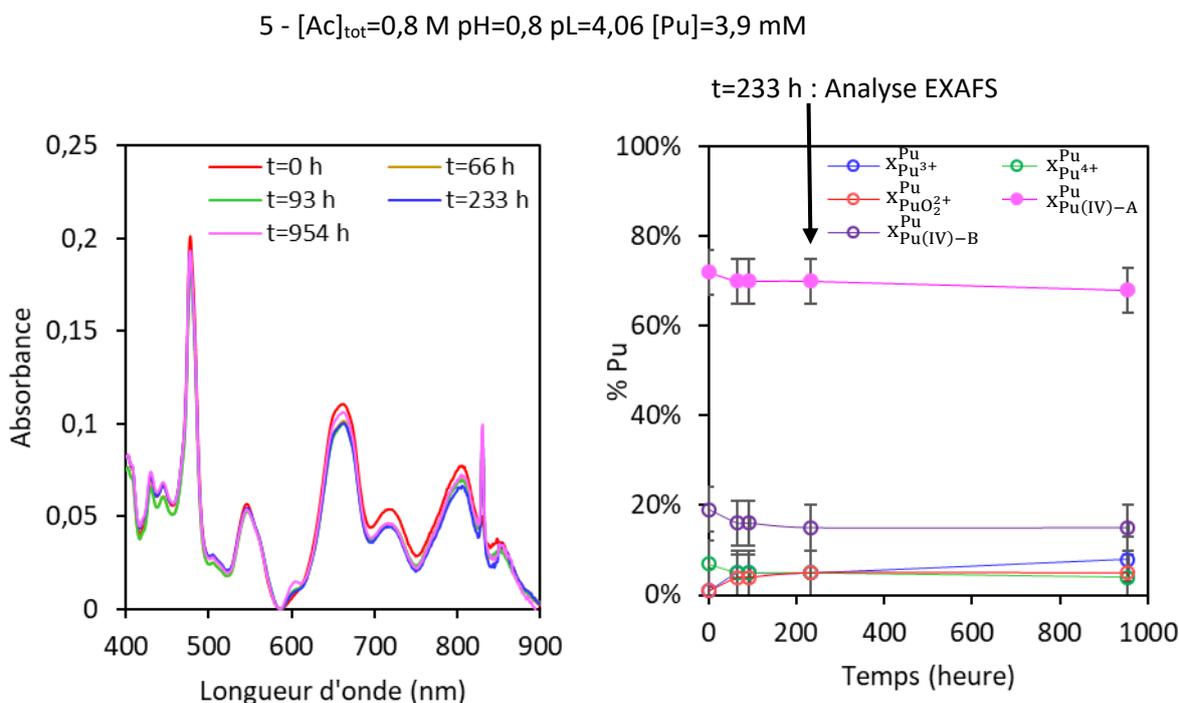


Figure IV-1. Suivi cinétique de l'échantillon 5 ( $[Ac]_{tot}=0,8$  M pH=0,8 pL=4,06 [Pu]=3,9 mM) par spectroscopie Vis-NIR (gauche). Fractions d'atomes de plutonium issues de la déconvolution des spectres en fonction du temps avec une incertitude de 5 % (droite). L'analyse EXAFS est effectuée à t=233 h.

La déconvolution du spectre Vis-NIR de l'échantillon 5 à t=233 h, correspondant au moment de l'analyse EXAFS, est détaillée sur la Figure IV-2 et dans le Tableau IV-1. La déconvolution du spectre indique que les atomes de plutonium dans la solution sont engagés à 5% dans le cation aquo  $Pu^{4+}$ , 70 % dans l'espèce Pu(IV)-A et 15 % dans l'espèce Pu(IV)-B. Les fractions d'atomes de plutonium engagés dans le cation aquo  $PuO_2^{2+}$  (5 %) et  $Pu^{3+}$  (5 %) sont suffisamment faibles pour être négligées. En effet, la partie XANES du spectre indique que le sommet de la raie blanche est à 18067,5 eV, ce qui confirme

que l'échantillon est majoritairement composé de Pu(IV) et que les fractions de Pu(III) et de Pu(VI) n'impactent pas le signal.<sup>123</sup>

Le spectre EXAFS de l'échantillon 5 à t=233 h mesuré au seuil L<sub>III</sub> du plutonium est présenté sur la Figure IV-3. Le pic correspondant à la couche de diffusion Pu-Pu<sub>adj</sub> du cluster hexamère entre 3,5 Å et 4,0 Å n'est pas présent sur la transformée de Fourier. Ces oscillations sont comparées à celles simulées des clusters trimérique, tétramérique plan, hexamérique plan et 16-mérique calculées au chapitre 3, aucun spectre simulé ne correspond au spectre expérimental (annexe I-3.1). Ces résultats indiquent que les espèces Pu(IV)-A et Pu(IV)-B sont des complexes monomériques.

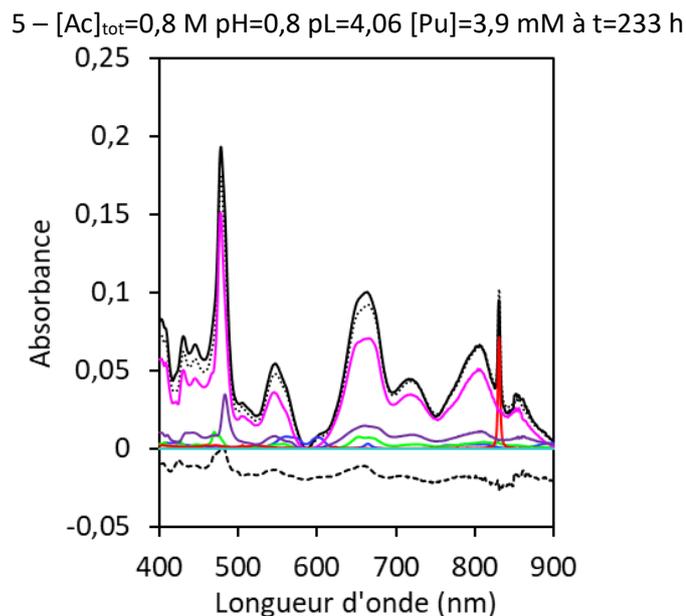


Figure IV-2. Spectre Vis-NIR de l'échantillon 5 ([Ac]<sub>tot</sub>=0,8 M pH=0,8 pL=4,06 [Pu]=3,9 mM) à t=233 h (noir), déconvolution (pointillés noirs), résidu (tirets noirs), Pu<sup>4+</sup> (vert), Pu<sup>3+</sup> (bleu), PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup> (rouge), Pu(IV)-A (fuchsia) et Pu(IV)-B (violet). Le résidu est décalé en absorbance pour une meilleure lecture.

$\chi_{Pu^{3+}}^{Pu}$	$\chi_{Pu^{4+}}^{Pu}$	$\chi_{PuO_2^{2+}}^{Pu}$	$\chi_{Pu(IV)-A}^{Pu}$	$\chi_{Pu(IV)-B}^{Pu}$
5 %	5 %	5 %	70 %	15 %

Tableau IV-1. Fractions d'atomes de plutonium issues de la déconvolution du spectre Vis-NIR de l'échantillon 5 à t=233 h avec une incertitude de 5%.

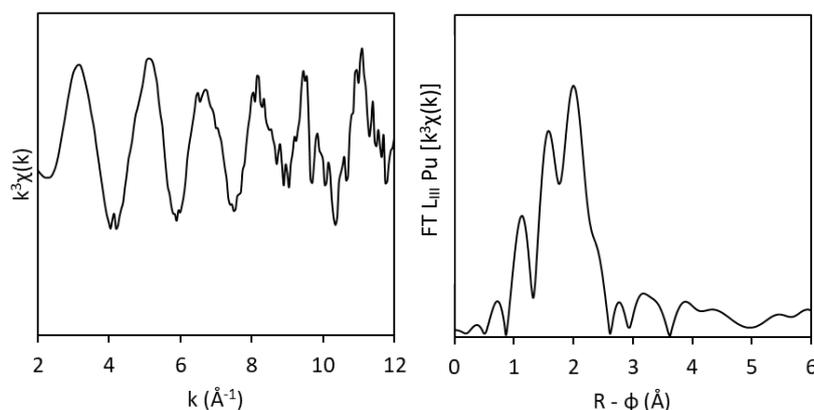


Figure IV-3. Oscillations EXAFS pondérées en  $k^3$  au seuil L<sub>III</sub> du plutonium de l'échantillon 5 ([Ac]<sub>tot</sub>=0,8 M pH=0,8 pL=4,06 [Pu]=3,9 mM) à t=233 h (gauche). Transformée de Fourier des oscillations entre 2 et 12 Å<sup>-1</sup>(droite).

### A.1.1.2. Ajustement du spectre EXAFS

L'étape suivante consiste à caractériser la première sphère de coordination du plutonium dans le mélange constitué de 70 % Pu(IV)-A et 15 % Pu(IV)-B et à déterminer si des ligands hydroxos d'une part, acétate bidentés ou monodentés, d'autre part, complexent le cation.

L'analyse des données EXAFS se fait par ajout de couches de diffusion successives. Les données expérimentales sont d'abord ajustées en considérant un seul chemin de diffusion Pu-O. Le nombre d'oxygène  $N_O$  est successivement fixé à  $N_O=4, 5, 6, 7, 8, 9, 10$  et  $11$ . Les valeurs de  $\chi^2$  réduit et les facteurs de Debye-Waller  $\sigma^2_{Pu-O}$  obtenus pour chaque valeur de  $N_O$  sont reproduites sur la Figure IV-4. Le paramètre statistique  $\chi^2$  réduit permet de juger de la qualité de l'ajustement. Quelle que soit la valeur de  $N_O$ , la distance Pu-O varie peu après ajustement, elle est comprise entre 2,42 et 2,45 Å.

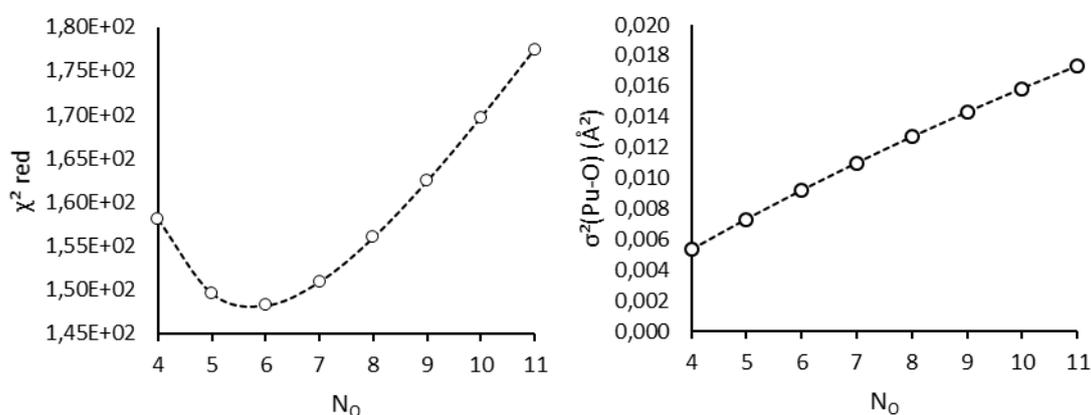


Figure IV-4. Evolution du  $\chi^2$  réduit en fonction du nombre d'atomes d'oxygène  $N_O$  autour du plutonium pour l'échantillon 5 à  $t=233$  h (gauche). Facteurs de Debye-Waller correspondant pour la couche de diffusion Pu-O (droite). Ajustement réalisé entre 1,2 et 2,8 Å sur la transformée de Fourier. Le facteur d'amplitude est fixé à  $S_0^2=1,0$ . Les paramètres  $\Delta E_0$ ,  $R$  et  $\sigma^2$  sont libres.

D'après la valeur de  $\chi^2$  réduit, le meilleur ajustement est obtenu pour  $N_O=6$ . Or, une coordinance de 6 pour le plutonium (IV) est rarement rencontrée en solution mais plutôt en coordinance 8, 9 ou 10. La valeur élevée du facteur de Debye-Waller  $\sigma^2_{Pu-O}=0,0092$  Å<sup>2</sup> indique une fluctuation importante de la distance Pu-O. Ces résultats indiquent qu'un meilleur ajustement pourrait être obtenu en considérant plusieurs distances Pu-O.

Un second ajustement est donc effectué en considérant deux chemins de diffusion Pu-O. En laissant tous les paramètres libres ( $\Delta E_0$ ,  $N$ ,  $R$ , et  $\sigma$ ), l'ajustement est instable et les paramètres des deux couches d'oxygènes sont fortement corrélées. Il faut donc diminuer le nombre de degré de liberté. Le meilleur ajustement est obtenu en fixant le nombre d'oxygène de la première couche à  $N_{O(1)}=6$  et en faisant successivement varier le nombre d'oxygène de la seconde  $N_{O(2)}=1, 2, 3$  et  $4$ . Les autres paramètres ( $\Delta E_0$ ,  $\sigma^2$ ,  $R$ ) sont libres. Pour chaque valeur de  $N_{O(2)}$  les valeurs de  $\chi^2$  réduit,  $\sigma^2_{Pu-O(1)}$  et  $\sigma^2_{Pu-O(2)}$  obtenues sont reportées sur la Figure IV-5.

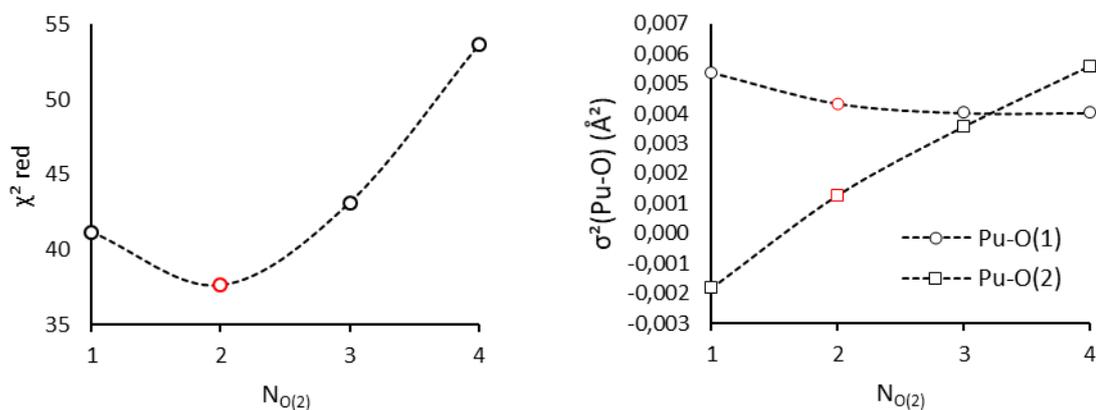


Figure IV-5. Evolution de  $\chi^2$  réduit en fonction du nombre d'atomes d'oxygène de la seconde couche  $N_{O(2)}$  autour du plutonium pour l'échantillon 5 à  $t=233\text{h}$  avec  $N_{O(1)}=6$  (gauche). Facteurs de Debye-Waller correspondant pour les couches de diffusion Pu-O (droite). Ajustement réalisé entre 1,2 et 2,8  $\text{\AA}$  sur la TF. Le facteur d'amplitude est fixé à  $S_{\sigma^2}=1,0$ . Les paramètres  $\Delta E_0$ ,  $R$  et  $\sigma^2$  sont libres.

D'après la Figure IV-5, le  $\chi^2$  réduit est minimal pour  $N_{O(2)}=2$ . A cette valeur, les facteurs de Debye-Waller des deux couches sont  $\sigma^2_{\text{Pu-O}(1)}=0,004 \text{ \AA}^2$  (pour  $R_{\text{Pu-O}(1)} = 2,41 \text{ \AA}$ ) et  $\sigma^2_{\text{Pu-O}(2)}=0,001 \text{ \AA}^2$  (pour  $R_{\text{Pu-O}(2)} = 2,22 \text{ \AA}$ ). Les valeurs des facteurs de Debye-Waller sont cohérentes avec ce qui peut être rapporté dans la littérature pour de telles distances entre le plutonium et l'oxygène.<sup>102,112</sup> La distance à 2,41  $\text{\AA}$  peut correspondre aux oxygènes d'une fonction carboxylate bidentée, comme rapporté pour le complexe  $\text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}$  en solution (2,42  $\text{\AA}$  par EXAFS)<sup>131</sup> ou pour les structures solides de U(IV)<sup>132</sup> (distance moyenne de 2,48  $\text{\AA}$  par DRX monocristal, sachant que le rayon ionique diminue de U(IV) à Pu(IV), de 1,00 à 0,96  $\text{\AA}$  pour un nombre de coordination de 8).<sup>133</sup> Cette distance est également proche de la distance Pu-O pour une molécule d'eau mesurée par EXAFS (2,38 à 2,39  $\text{\AA}$ ).<sup>134-136</sup> La distance à 2,22  $\text{\AA}$  peut être associée à des ligands hydroxyde ou acétate monodenté, respectivement observées à 2,05 - 2,15  $\text{\AA}$  et 2,29 - 2,35  $\text{\AA}$  pour des complexes de U(IV) à l'état solide.<sup>94,132,137,138</sup>

Un dernier ajustement est effectué en considérant une couche de diffusion Pu-C supplémentaire. Les paramètres  $N_{O(1)}$  et  $N_{O(2)}$  sont respectivement fixés à 6 et 2 d'après les résultats précédents, les autres paramètres sont laissés libres ( $\Delta E_0$ ,  $N_C$ ,  $R$ ,  $\sigma^2$ ). Un premier ajustement est réalisé en considérant le chemin de diffusion d'un atome de carbone de la fonction carboxylate monodentée de l'acétate. Les résultats obtenus sont incohérents, avec un nombre d'atomes de carbone trop important ( $N_C$  supérieur à 10) et un facteur de Debye-Waller  $\sigma^2_{\text{Pu-C}}$  supérieur à 0,020  $\text{\AA}$ . Un second ajustement est effectué en supposant les atomes de carbone des fonctions carboxylates bidentées de l'acétate, avec deux couches d'atomes de carbone (carbone C des fonctions carboxylates et carbone distal  $C_d$ ). Les chemins de diffusions multiples sont considérés. Les résultats de l'ajustement sont donnés sur la Figure IV-6 et dans le Tableau IV-2.

D'après l'ajustement obtenu (Tableau IV-2), l'incertitude sur le nombre d'atomes de carbone  $N_C=2,3 \pm 2,8$  est grande. Il s'agit d'atomes légers en deuxième couche, ce qui rend l'interaction Pu-C faible. De plus, l'échantillon correspond à un mélange d'espèces Pu(IV)-A (70 %) et Pu(IV)-B (15 %), ce qui augmente l'incertitude. Enfin, un mélange des modes de coordination monodenté et bidenté des ions acétate est envisageable.

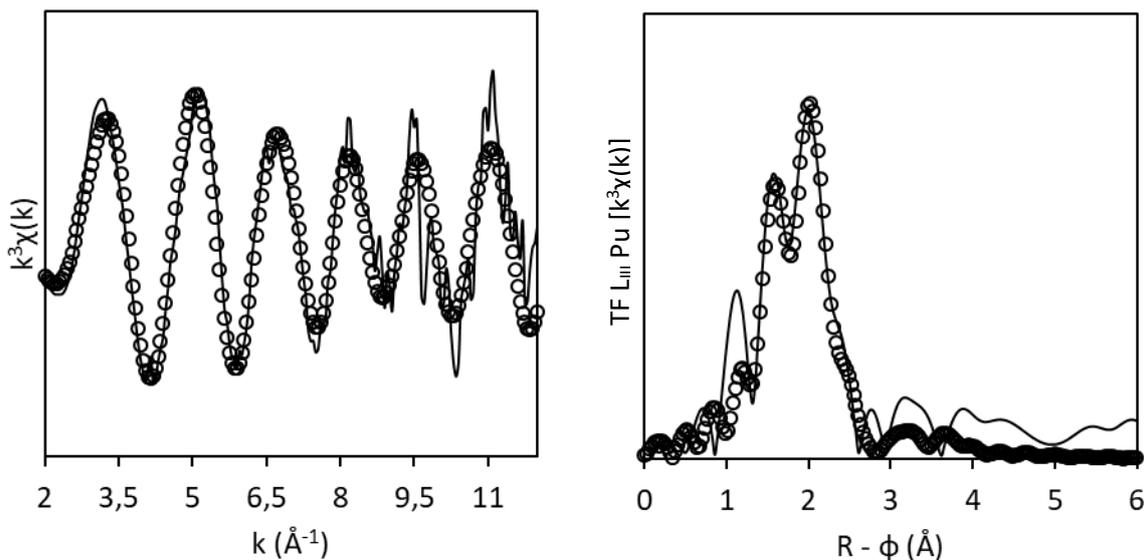


Figure IV-6. Oscillations EXAFS pondérées en  $k^3$  au seuil  $L_{III}$  du plutonium de l'échantillon 5 ( $[Ac]_{tot}=0,8$  M  $pH=0,8$   $[Pu]=3,9$  mM) à  $t=233$  h (gauche) et transformée de Fourier des oscillations entre 2 et  $12 \text{ \AA}^{-1}$  (droite). Spectre expérimental (trait noir) et résultat de l'ajustement entre 1,2 et 3,8  $\text{\AA}$  (cercles).

Couche	$S_0^2 = 1$		
	$\Delta E_0 = -1,8 \text{ eV (2,4)}$		
$Rf = 3,2 \%$			
	N	$\sigma (\text{\AA}^2)$	R( $\text{\AA}$ )
Pu-O <sub>(1)</sub>	6	0,005 (1)	2,40 (2)
Pu-O <sub>(2)</sub>	2	0,002 (1)	2,22 (2)
Pu-C	$2,3 \pm 2,8$	0,005 (8)	2,83 (3)
Pu- C <sub>d</sub>	$2,3 \pm 2,8$	0,013 (16)	4,18 (9)

Tableau IV-2. Résultats de l'ajustement du spectre EXAFS entre 1,2 et 3,8  $\text{\AA}$  sur la transformée de Fourier des oscillations de l'échantillon 5 à  $t=233$  h. Les nombres d'atomes d'oxygène  $N_{O(1)}$  et  $N_{O(2)}$  sont respectivement fixés à 6 et 2. Le facteur d'amplitude est fixé à  $S_0^2=1$ . Les paramètres  $N_C$ ,  $\Delta E_0$ , R et  $\sigma^2$  sont libres. Le chemin de diffusion multiple Pu-O-C de l'atome de carbone de la fonction carboxylate et les chemins de diffusion multiple Pu-C-C<sub>d</sub> et Pu-C-C<sub>d</sub>-C des atomes de carbone distal sont considérés. Le nombre d'atomes de carbone distal est égal au nombre d'atomes de carbone de la fonction carboxylate,  $N_{C_d}=N_C$ . La liaison C- C<sub>d</sub> est supposée rigide.

En conclusion, l'analyse EXAFS permet d'exclure la formation de complexes polynucléaires pour Pu(IV)-A et Pu(IV)-B. Il existe deux types de distances Pu-O dans ces espèces, mais il n'est pas possible de déterminer plus précisément la sphère de coordination. Il existe un grand nombre de stœchiométries et de géométries possibles, difficiles à différencier par EXAFS. Le couplage EXAFS et DFT n'a pas permis d'améliorer l'exploitation des mesures.

### A.1.2. Caractérisation par spectrométrie ESI-MS

Les échantillons contenant les complexes **Pu(IV)-A** et **Pu(IV)-B** sont caractérisés par ESI-MS. L'échantillon 46 ( $[Ac]_{tot}=2\text{ M}$   $pH=0,8$   $pL=3,66$   $[Pu]=1\text{ mM}$ ) est préparée et est suivie par spectroscopie Vis-NIR au cours du temps, jusqu'à l'analyse par ESI-MS à  $t=2016\text{ h}$ . L'évolution des fractions d'atomes de plutonium est présentée sur la Figure IV-7. Les espèces **Pu(IV)-A** et **Pu(IV)-B** sont formées immédiatement à  $t=0\text{ h}$  et les fractions d'atomes de plutonium engagés dans ces espèces évoluent peu au cours du temps. Le plutonium (IV) se dismute lentement, avec une faible formation de Pu(VI) et de Pu(III) sur 2000 h.

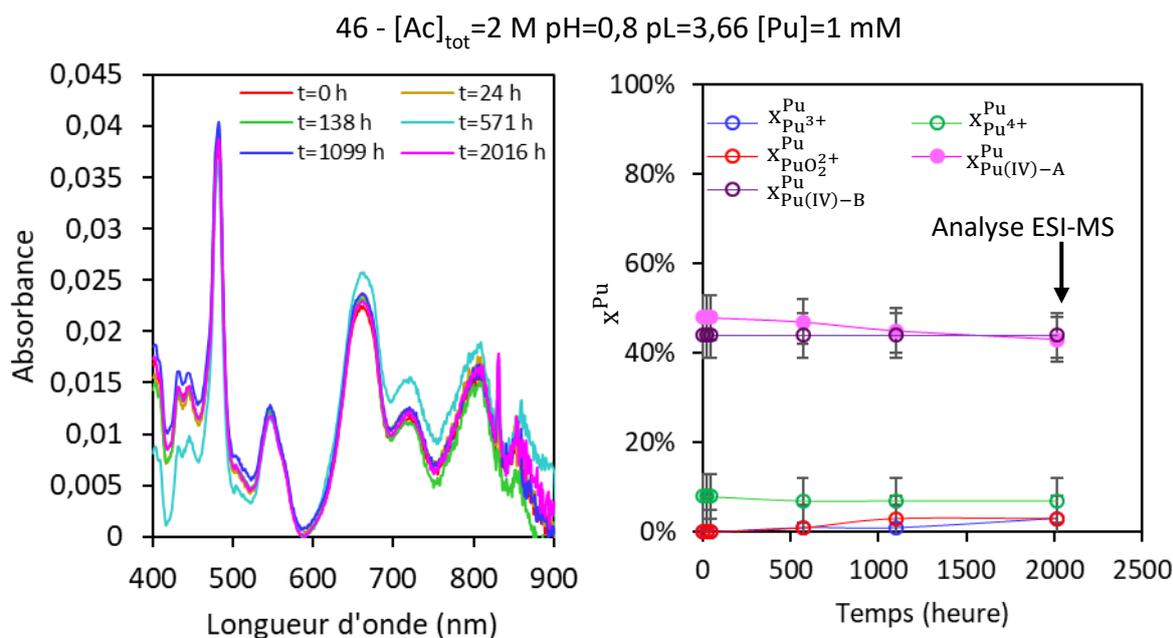


Figure IV-7. Suivi cinétique de l'échantillon 46 ( $[Ac]_{tot}=2\text{ M}$   $pH=0,8$   $pL=3,66$   $[Pu]=1\text{ mM}$ ) par spectroscopie Vis-NIR (gauche). Fractions d'atomes de plutonium issues de la déconvolution des spectres en fonction du temps avec un incertitude de 5 % (droite). L'analyse ESI-MS est effectuée à  $t=2016\text{ h}$ .

La déconvolution du spectre Vis-NIR de l'échantillon 46 à  $t=2016\text{ h}$ , correspondant au moment de la caractérisation ESI-MS, est détaillée sur la Figure IV-8 et dans le Tableau IV-3. D'après la déconvolution, la dismutation de Pu(IV) en Pu(III) et Pu(VI) est faible (3 % de  $Pu^{3+}$  et de  $PuO_2^{2+}$ ) et la solution est un mélange des complexes **Pu(IV)-A** (43%) et **Pu(IV)-B** (44%). Le spectre ESI-MS de cet échantillon est présenté sur la Figure IV-8. D'après le spectre de masse, aucun ion polynucléaire n'est détecté. La liste des ions identifiés est indiquée en annexe J (Tableau J-1). Les ions  $Pu(CH_3COO)_3^+$  (416  $m/z$ ) et  $Pu(CH_3COO)_3(H_2O)_1^{3+}$  (434  $m/z$ ) ont les pics les plus intenses. Deux pics moins intenses correspondent à  $[Pu(CH_3COO)_2(OH)]^+$  (374  $m/z$ ) et  $[Pu(CH_3COO)_3(CH_3COOH)]^+$  (476  $m/z$ ). Les ions entre 500 et 1000  $m/z$  n'ont pas pu être identifiés.

46 -  $[\text{Ac}]_{\text{tot}}=2 \text{ M}$   $\text{pH}=0,8$   $\text{pL}=3,66$   $[\text{Pu}]=1 \text{ mM}$  à  $t=2016 \text{ h}$

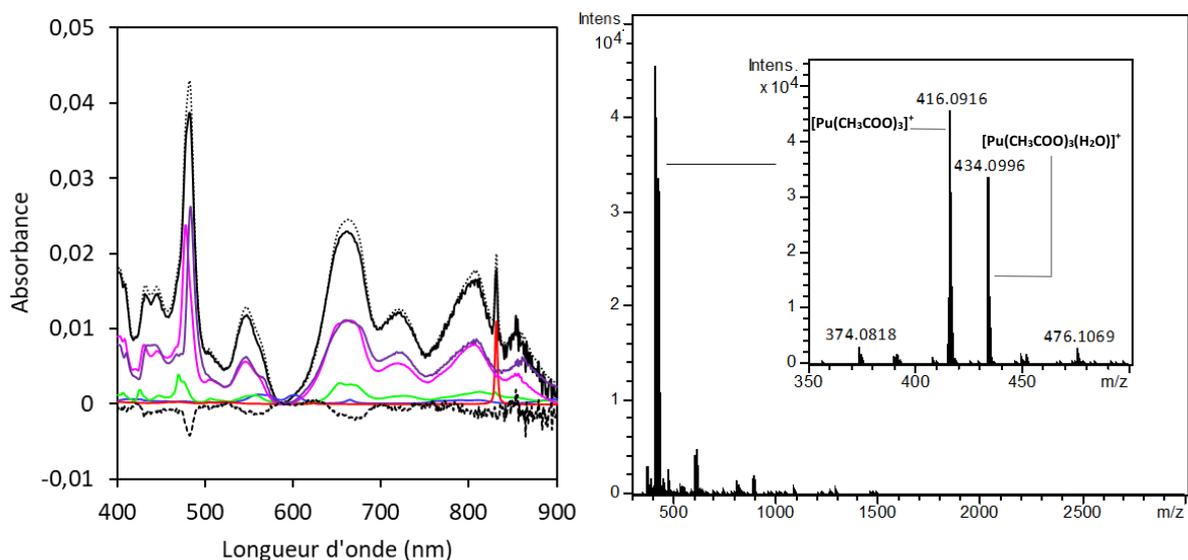


Figure IV-8. Spectre Vis-NIR de l'échantillon 46 ( $[\text{Ac}]_{\text{tot}}=2 \text{ M}$   $\text{pH}=0,8$   $\text{pL}=3,66$   $[\text{Pu}]=1 \text{ mM}$ ) à  $t=2016 \text{ h}$  (noir), déconvolution (pointillés noirs), résidu (tirets noirs),  $\text{Pu}^{4+}$  (vert),  $\text{Pu}^{3+}$  (bleu),  $\text{PuO}_2^{2+}$  (rouge),  $\text{Pu(IV)-A}$  (fuchsia) et  $\text{Pu(IV)-B}$  (violet) (gauche). Spectre ESI-MS de l'échantillon 46 à  $t=2016 \text{ h}$  et agrandissement de la zone entre 350 et 500  $m/z$  (droite).

$x_{\text{Pu}^{3+}}^{\text{Pu}}$	$x_{\text{Pu}^{4+}}^{\text{Pu}}$	$x_{\text{PuO}_2^{2+}}^{\text{Pu}}$	$x_{\text{Pu(IV)-A}}^{\text{Pu}}$	$x_{\text{Pu(IV)-B}}^{\text{Pu}}$
3 %	7 %	3 %	43 %	44 %

Tableau IV-3. Fractions d'atomes de plutonium issues de la convolusion de l'échantillon 46 à  $t=2016 \text{ h}$  avec une incertitude de 5 %.

Les ions hexanucléaires ne sont pas détectés. Les espèces  $\text{Pu(IV)-A}$  et  $\text{Pu(IV)-B}$  ne sont certainement pas des complexes polynucléaires et encore moins des clusters hexamériques de plutonium. En effet, aucune autre nucléarité (dimère, trimère, ...) n'est détectée, mais seulement des espèces monomériques. Ensuite, une seule espèce est majoritairement observée :  $\text{Pu}(\text{AcO})_3^+$ . Or, la solution analysée est un mélange des espèces  $\text{Pu(IV)-A}$  et  $\text{Pu(IV)-B}$  de stœchiométries différentes. Cela indique que l'ESI-MS n'est pas systématiquement représentative de la distribution de ces espèces en solution. Cette observation a déjà été relevée lors d'une étude par ESI-MS de  $\text{Nd(III)}$  en milieu acétate,<sup>139</sup> où les ions n'étaient pas ceux de la spéciation. La stœchiométrie en acétate des complexes monomérique  $\text{Pu(IV)-A}$  et  $\text{Pu(IV)-B}$  n'est pas accessible.

### A.1.3. Bilan

Les résultats de la spectroscopie EXAFS et spectrométrie ESI-MS indiquent la formation de complexes monomériques de  $\text{Pu(IV)}$  avec le ligand acétate pour les espèces  $\text{Pu(IV)-A}$  et  $\text{Pu(IV)-B}$ . La spectroscopie EXAFS ne permet pas de conclure précisément quant au nombre de ligand acétate qui complexe le cation.

## A.2. DISCUSSION

Les spectres Vis-NIR des complexes  $\text{Pu(IV)-A}$  et  $\text{Pu(IV)-B}$  déconvolués obtenus en milieu faiblement complexant sont comparés à ceux de Paramonova *et al.*<sup>81</sup> sur la Figure IV-9. Dans ces

travaux, les composantes spectrales ont été attribuées aux espèces  $\text{Pu}(\text{AcO})^+$ ,  $\text{Pu}(\text{AcO})_2^{2+}$ ,  $\text{Pu}(\text{AcO})_3^+$  et  $\text{Pu}(\text{AcO})_4$  et ont été obtenues par déconvolution des spectres Vis-NIR et selon une approche de complexes successifs.

Il est observé sur la Figure IV-9 que le spectre de l'espèce **Pu(IV)-A** a un maximum d'absorbance à 477 nm avec un coefficient d'extinction molaire  $\epsilon(477)=55 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . Ces valeurs sont proches de celles attribuées au complexe  $\text{Pu}(\text{AcO})_1^{3+}$  par Paramonova *et al.*<sup>81</sup> (476 nm et  $\epsilon(476)=60-65 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). Le complexe **Pu(IV)-B** est caractérisé par une absorbance maximale à  $\lambda_{\text{max}}=483 \text{ nm}$  pour un coefficient d'extinction molaire  $\epsilon(483)=60 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . Ces valeurs se situent entre le complexe  $\text{Pu}(\text{AcO})_2^{2+}$  à  $\lambda_{\text{max}}=481 \text{ nm}$  et  $\epsilon(481)=80 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  et le complexe  $\text{Pu}(\text{AcO})_3^+$  à  $\lambda_{\text{max}}=485 \text{ nm}$  et  $\epsilon(483)=50 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  selon Paramonova *et al.*<sup>81</sup> Plusieurs hypothèses sont envisageables pour expliquer ces résultats : d'une part, les différences observées peuvent être dues aux incertitudes liées à la déconvolution (dans notre étude ou celle de Paramonova *et al.*<sup>81</sup>) et d'autre part, ce sont de nouveaux complexes de type complexes mixtes avec les ligands acétate et hydroxo. Il faut noter que le maximum de longueur d'onde indiqué par Paramonova *et al.*<sup>81</sup> en milieu  $\text{HNO}_3$  1M (475 nm) est différent de celui proposé récemment par Lines *et al.*<sup>122</sup> (477,9 nm).

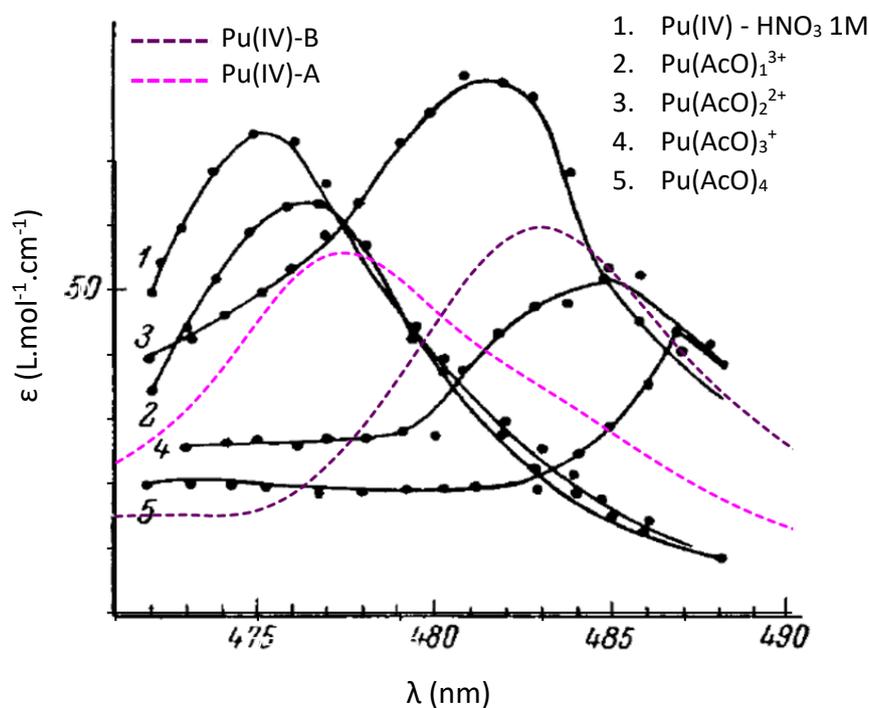


Figure IV-9. Superposition des spectres Vis-NIR isolés par déconvolution de Pu(IV)-A (tirets fuchsias) et Pu(IV)-B (tirets violets) avec les spectres isolés par déconvolution de Paramonova *et al.*<sup>81</sup> entre 470 nm et 490 nm.

Les spectres déconvolués des espèces **Pu(IV)-A** et **Pu(IV)-B** sont également comparés avec les résultats de Nebel *et al.*<sup>85</sup> (Figure IV-10). Les spectres obtenus par Nebel *et al.*<sup>85</sup> à pL=4,43 et à pL=4,13 ont un maximum d'absorbance à 477 nm attribué au complexe  $\text{Pu}(\text{AcO})_4$ . Ce maximum correspond à celui de l'espèce **Pu(IV)-A** identifiée au cours de cette étude. De plus, le maximum d'absorption de l'espèce **Pu(IV)-B** est sous l'épaule du spectre N°2 et N°3 à 482-483 nm. Enfin, les bandes entre 600 et 900 nm des spectres N°2 et 3 sont reproduites par les espèces **Pu(IV)-A** et **Pu(IV)-B**. Toutefois, il a été discuté au chapitre 3 que l'attribution du spectre Vis-NIR de l'espèce  $\text{Pu}(\text{AcO})_5^-$  était incorrecte. Les résultats de cette étude doivent être considérés avec prudence. Le spectre attribué à l'espèce  $\text{Pu}(\text{AcO})_4$  est alors potentiellement un mélange des espèces **Pu(IV)-A** et **Pu(IV)-B**.

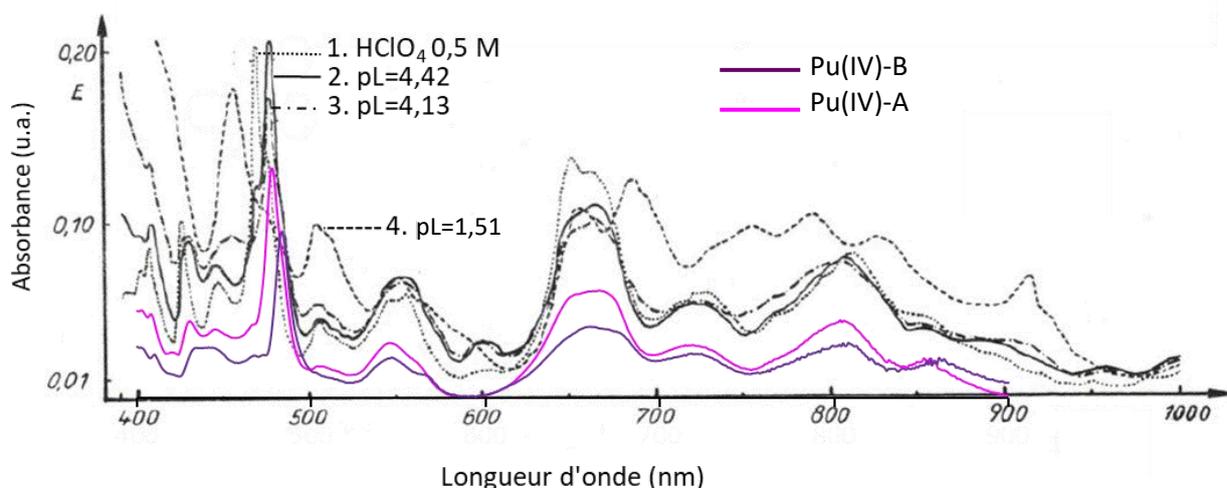


Figure IV-10. Superposition des spectres Vis-NIR isolés par déconvolution de Pu(IV)-A (fuchsia) et de Pu(IV)-B (violet) avec les spectres obtenus par Nebel et al.<sup>85</sup> entre 400 nm et 900 nm.

Les études menées par Bessonov *et al.*<sup>76,84</sup> et par Shilov *et al.*<sup>77</sup> n'ont pas permis de former le spectre Vis-NIR des espèces Pu(IV)-A et Pu(IV)-B, mais seulement celui du cluster Pu(IV)-C discuté au chapitre 3.

Ensuite, les fractions d'espèces de Pu(IV)-A et Pu(IV)-B ont été déterminées en fonction de la concentration d'acétate  $[AcO^-]_{libre}$ , en se limitant aux milieux peu complexant (Figure IV-11). Cette figure est un agrandissement de la Figure II-15 dans la zone  $5,0 < pL < 2,5$ .

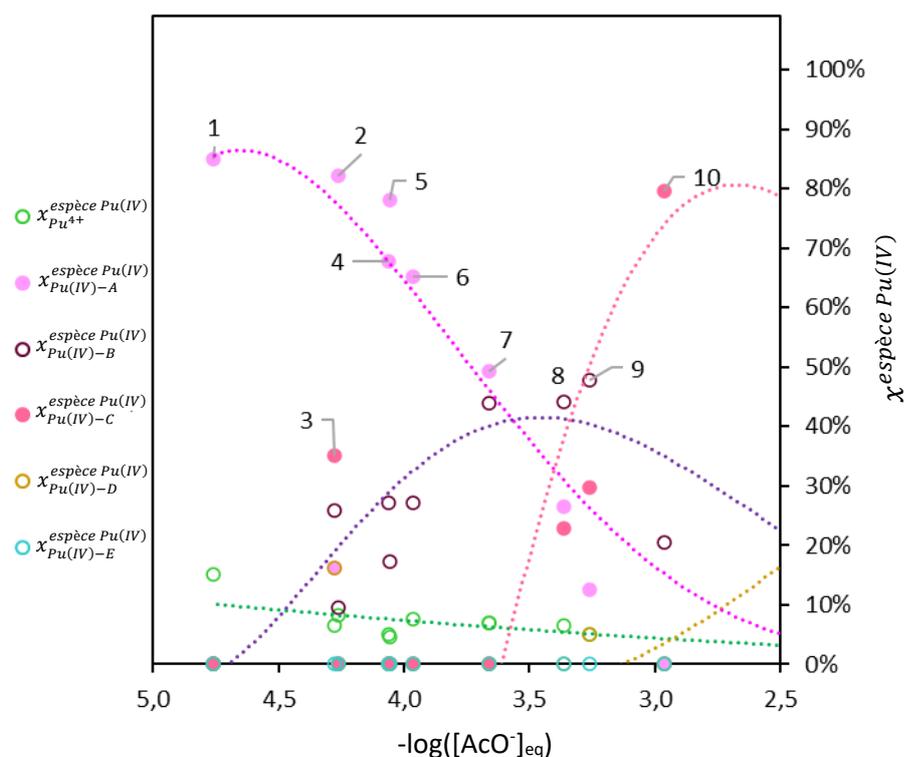


Figure IV-11. Diagramme de distribution en fraction d'espèces de Pu(IV) en présence du ligand acétate pour un  $pL = -\log([AcO^-]_{eq})$  compris entre 5,0 et 2,5 avec une incertitude de 5%. Les traits pointillés sont donnés pour faciliter la lecture du graphique, à titre indicatif.

Il faut noter que l'échantillon 3 ( $[Ac]_{tot}=0,16$  M pH=1,3 pL=4,28 [Pu]=4,8 mM) à  $t=1627$  h présenté sur la Figure IV-11 correspond à 35 % du cluster hexamérique Pu(IV)-C alors que dans cette gamme de pL l'espèce Pu(IV)-A est majoritaire dans les autres échantillons (1, 2, 4 et 5). Cet échantillon n'a pas été re-préparé et cette mesure n'a pas pu être confirmée. Il est difficile dans l'état de nos connaissances d'expliquer l'existence de ce point singulier, qui, dans une première hypothèse, semble être un artefact. Ensuite, le diagramme de distribution entre pL=5,0 et pL=2,5 (Figure IV-11) montre que l'espèce Pu(IV)-A se forme dans les conditions les moins complexantes. Lorsque la concentration d'acétate augmente, les fractions de l'espèce Pu(IV)-A diminuent pour favoriser le complexe Pu(IV)-B qui atteint un maximum vers pL=3,5. Ensuite, le cluster Pu(IV)-C se forme au dépend de l'espèce Pu(IV)-B. Ainsi, si l'espèce Pu(IV)-A correspond à une espèce de stœchiométrie 1:1, l'espèce Pu(IV)-B devrait être un complexe de plus haute stœchiométrie. La formation du cluster Pu(IV)-C à plus forte concentration d'acétate  $[AcO^-]_{eq}$  est cohérente avec la stœchiométrie 1:2 du complexe Pu(IV)-B car la stœchiométrie dans le cluster  $Pu_6O_4(OH)_4(AcO)_{12}(H_2O)_6$  est équivalente à une stœchiométrie 1:2 ( $Pu_6 - Ac_{12}$ ).

Afin de compléter l'identification des espèces Pu(IV)-A et Pu(IV)-B, la distribution des espèces  $x^{espèce Pu(IV)}$  établie au chapitre II (Figure II-15) est comparée aux fractions obtenues à partir des différentes études de la littérature. Les données disponibles avec l'acétate sont celles de Takao *et al.*<sup>66</sup> pour Np(IV), celles de Paramonova *et al.*<sup>81</sup> et de Nebel *et al.*<sup>78</sup> pour Pu(IV), et celles Willberger *et al.*<sup>70</sup> pour Th(IV). Le tracé des diagrammes se fait pour un pL entre 5,0 et 2,5. Toutefois, il faut noter que les auteurs ont mené leur étude pour un pL compris entre 5,8 et 0,5 pour Takao *et al.*<sup>66</sup>; entre 6,9 et 1,7 pour Paramonova *et al.*<sup>81</sup>; entre 5,0 et 0,0 pour Nebel *et al.*<sup>78</sup>; et entre 4,0 et 0,7 pour Willberger *et al.*<sup>70</sup>

Pour calculer les fractions d'espèces à partir des constantes de Takao *et al.*<sup>66</sup> le pH et le pL doivent être fixés. En effet, deux réactions sont impliquées pour la formation d'un cluster : les réactions d'hydrolyse (imposées par le pH) et de complexation (imposées par le pL). Les valeurs de pH et de pL sont fixées à celles de cette étude (Figure IV-12a). Pour les complexes non hydroxylés (complexes monomériques d'acétate de Pu(IV) et de Th(IV)) la distribution en pL est indépendante du pH (Figure IV-12b, c et d).

D'après les travaux de Takao *et al.* sur le neptunium (IV),<sup>66</sup> un seul complexe monomérique mixte d'acétate et hydroxo se forme sur cette gamme de pL. Comme ces espèces  $Np(AcO)(OH)_2^+$  et Pu(IV)-A et Pu(IV)-B sont formées dans des conditions chimiques similaires, il est également envisageable que les espèces Pu(IV)-A et Pu(IV)-B soient des complexes monomériques mixtes constitués des ligands acétate et hydroxo, en accord avec la caractérisation EXAFS.

La distribution pour les complexes  $Pu(AcO)^{3+}$  et  $Pu(AcO)_2^{2+}$  entre pL=5,0 et pL=2,5 obtenue d'après l'étude de Paramonova *et al.*<sup>140</sup> est en bon accord avec celle déterminée pour les complexes Pu(IV)-A et Pu(IV)-B. Cela indique que les espèces formées sont similaires, en accord avec les spectres Vis-NIR.

D'après les travaux de Nebel *et al.*,<sup>78</sup> le complexe  $Pu(AcO)_4$  se forme majoritairement dans cette gamme de pL. Or le spectre Vis-NIR de ce complexe (Figure IV-10) peut correspondre à un mélange des espèces Pu(IV)-A et Pu(IV)-B. Cette observation est cohérente avec le diagramme de distribution (Figure IV-12c) où les espèces Pu(IV)-A et Pu(IV)-B sont formées sur la même gamme de pL que l'espèce  $Pu(AcO)_4$ . De plus, des constantes thermodynamiques sont déterminées par les auteurs pour la formation des complexes monomériques  $Pu(AcO)_1^{3+}$ ,  $Pu(AcO)_2^{2+}$  et  $Pu(AcO)_3^+$ . Cependant la présence de ces complexes n'a pas été établie par spectroscopie Vis-NIR. L'attribution du complexe  $Pu(AcO)_4$  semble erronée.

Enfin, la distribution des espèces Pu(IV)-A et Pu(IV)-B est proche de celle obtenue pour les complexes monomériques de  $\text{Th}(\text{AcO})_3^+$  et  $\text{Th}(\text{AcO})_2^{2+}$  par potentiométrie d'après les résultats de Willberger *et al.*<sup>70</sup> Un décalage d'environ 0,5 unité de pL est observé.

Les stœchiométries proposées pour les complexes Pu(IV)-A et Pu(IV)-B sont respectivement  $\text{Pu}(\text{AcO})_1(\text{OH})_{yA}(\text{H}_2\text{O})_{zA}^{(3-yA)^+}$  et  $\text{Pu}(\text{AcO})_2(\text{OH})_{yB}(\text{H}_2\text{O})_{zB}^{(2-yB)^+}$ .

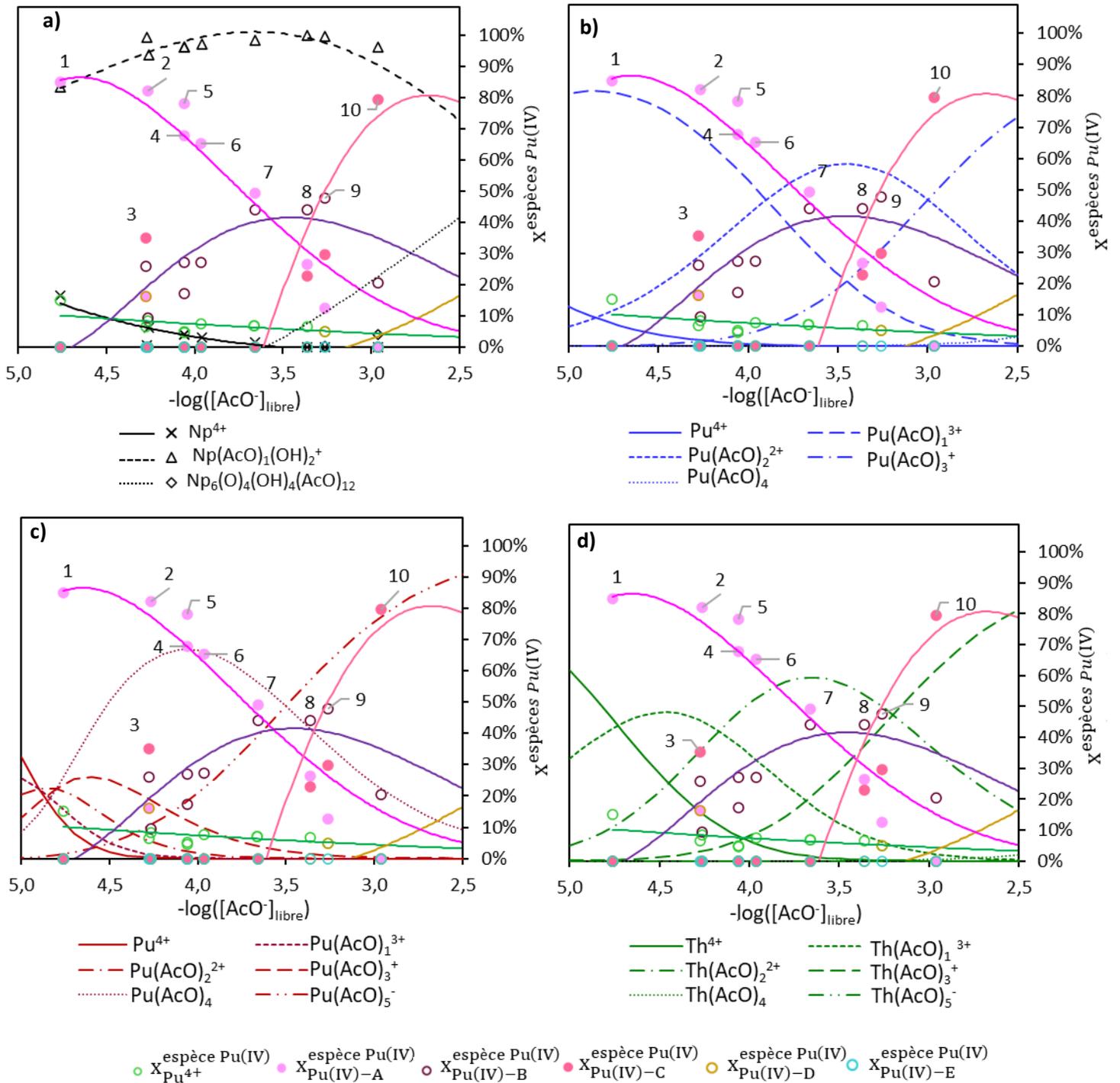


Figure IV-12. Comparaison pour un pL compris entre 5,0 et 2,5 des fractions d'espèces de Pu(IV) de  $\text{Pu}^{4+}$ , Pu(IV)-A, Pu(IV)-B, Pu(IV)-C, Pu(IV)-D et Pu(IV)-E par rapport aux fractions d'espèces calculées d'après les constantes thermodynamiques de Takao *et al.*<sup>83</sup> avec Np(IV) (a), Paramonova *et al.*<sup>81</sup> avec Pu(IV) (b), Nebel *et al.*<sup>91</sup> avec Pu(IV) (c) et Willberger *et al.*<sup>86</sup> avec Th(IV) (d). Les constantes thermodynamiques calculées par les auteurs l'ont été pour un domaine de pL entre 5,8 et 0,5 (a) ; 6,9 et 1,7 (b) ; 5,0 et 0,0 ; (c) 4,0 et 0,7 (d). Le pKa de l'acide acétique est pris à force ionique nulle  $I=0$  M (4,76). Les courbes reliant les points expérimentaux sont renseignées pour la lecture du graphique, à titre indicatif.

## PARTIE B : CARACTERISATION DES COMPLEXES Pu(IV)-D ET Pu(IV)-E

Les espèces Pu(IV)-D et Pu(IV)-E se forment à fortes concentration de ligands (chapitre 2 et sur la Figure II-15). L'espèce Pu(IV)-E est l'espèce limite et peut être obtenue pure. L'espèce Pu(IV)-D est observée uniquement en mélange. Comme pour les espèces Pu(IV)-A et Pu(IV)-B, leur caractérisation est effectuée par un couplage des techniques de spectroscopie Vis-NIR, EXAFS et spectrométrie ESI-MS.

### B1. RESULTATS

#### B.1.1. Caractérisation par spectroscopie EXAFS

##### B.1.1.1. Identification du complexe Pu(IV)-E

Pour caractériser le complexe Pu(IV)-E par spectroscopie EXAFS, l'échantillon 53 ( $[Ac]_{tot}=8\text{ M}$   $pH=4,5$   $pL=-0,57$   $[Pu]=10\text{ mM}$ ) est préparé. La composition de la solution est suivie dans le temps par spectroscopie d'absorption Vis-NIR et les spectres sont déconvolués (Figure IV-13 et Figure IV-14).

La caractérisation EXAFS de l'espèce Pu(IV)-E est effectuée après 436 h de réaction et la déconvolution du spectre Vis-NIR correspondant est détaillée sur la Figure IV-14. Au moment de l'analyse sur synchrotron, les atomes de plutonium sont engagés à 8 % dans l'espèce Pu(IV)-D et à 92 % dans l'espèce Pu(IV)-E (Figure IV-14). La solution est majoritairement composée du complexe Pu(IV)-E. Toutefois, l'espèce Pu(IV)-E n'est pas pu être formée pure dans cet échantillon 53, comme cela a été observé pour les échantillons 41, 42 et 43.

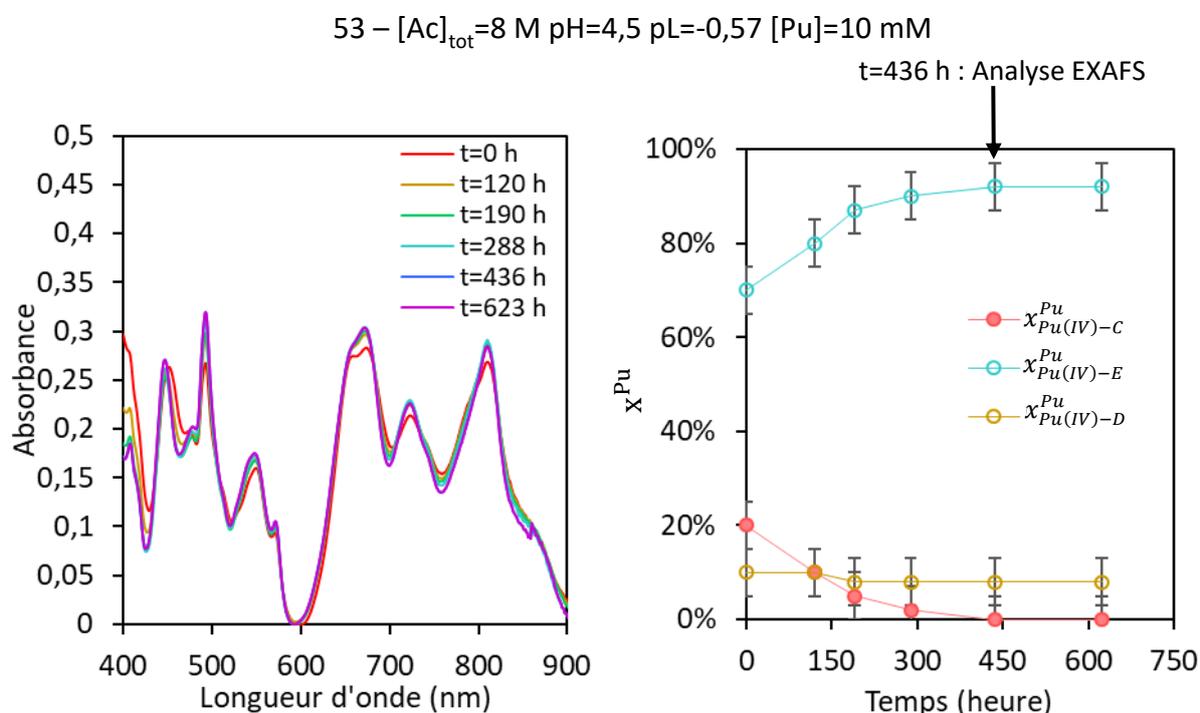


Figure IV-13. Suivi cinétique de l'échantillon 53 ( $[Ac]_{tot}=10\text{ M}$   $pH=4,5$   $pL=-0,45$   $[Pu]=10\text{ mM}$ ) par spectroscopie Vis-NIR (gauche). Fractions d'atomes de plutonium issues de la déconvolution des spectres en fonction du temps avec une incertitude de 5% (droite). L'analyse EXAFS est effectuée à t=436 h.

Le spectre EXAFS de l'échantillon 53 (à  $t=436$  h) enregistré au seuil  $L_{III}$  est présenté sur la Figure IV-15. Les oscillations sont comparées à celles calculées pour des clusters de différentes tailles (chapitre 3 et annexe I-3.2). Aucun spectre calculé ne permet de simuler le spectre expérimental. Cette comparaison indique que l'espèce **Pu(IV)-E** n'est pas un cluster, ni un complexe polynucléaire, mais un complexe monomérique.

53 –  $[Ac]_{tot}=8$  M pH=4,5 pL=-0,45 [Pu]=10 mM à  $t=436$  h

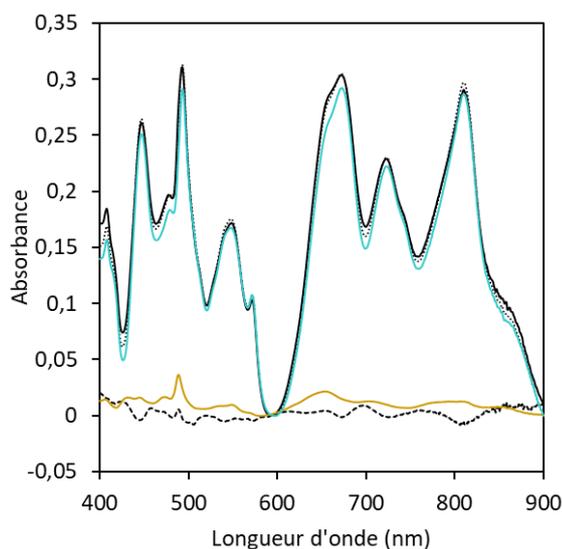


Figure IV-14. Spectre d'absorption Vis-NIR de l'échantillon 53 ( $[Ac]_{tot}=8$  M pH=4,5 [Pu]=10 mM) à  $t=436$  h (noir), déconvolution (pointillés noirs), résidu (tirets noirs), Pu(IV)-D (jaune) et Pu(IV)-E (bleu). La déconvolution donne une fraction d'atomes de plutonium de 8 % engagés dans l'espèce Pu(IV)-D et 92 % dans Pu(IV)-E avec une incertitude de 5 %.

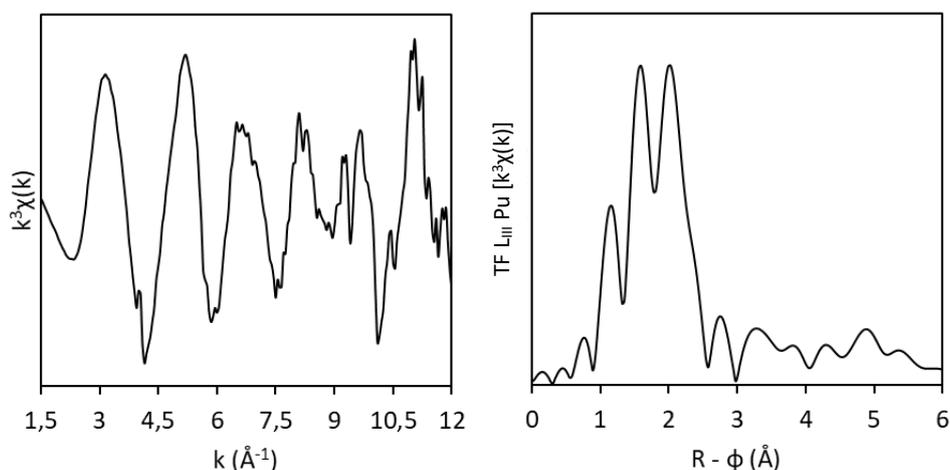


Figure IV-15. Oscillations EXAFS pondérées en  $k^3$  au seuil  $L_{III}$  du plutonium de l'échantillon 53 ( $[Ac]_{tot}=8$  M pH=4,5 pL=-0,45 [Pu]=10 mM) à  $t=436$  h (gauche). Transformée de Fourier des oscillations entre  $1,5$  et  $12 \text{ \AA}^{-1}$  (droite).

Dans un premier temps, le spectre EXAFS de l'espèce **Pu(IV)-E** est ajusté en considérant une seule couche d'oxygène. Le nombre d'atomes d'oxygène est successivement fixé à  $N_O=7, 8, 9, 10, 11$  et  $12$  et les autres paramètres ( $\Delta E_0, R, \sigma^2$ ) sont libres. Pour toutes les valeurs de  $N_O$ , la distance moyenne Pu-O est égale à  $2,36 \text{ \AA}$ . Les valeurs de  $\chi^2$  réduit et du facteur de Debye-Waller  $\sigma^2_{Pu-O}$  en fonction de  $N_O$  sont reproduits sur la Figure IV-16. Le  $\chi^2$  réduit est minimum à partir de  $N_O=11$ . Mais les facteurs  $\sigma^2_{Pu-O}$  évoluent entre  $0,015$  et  $0,025 \text{ \AA}^2$  en fonction de la valeur de  $N_O$  (Figure IV-16). Ces valeurs élevées indiquent une forte disparité de la distance Pu-O autour de la valeur moyenne.

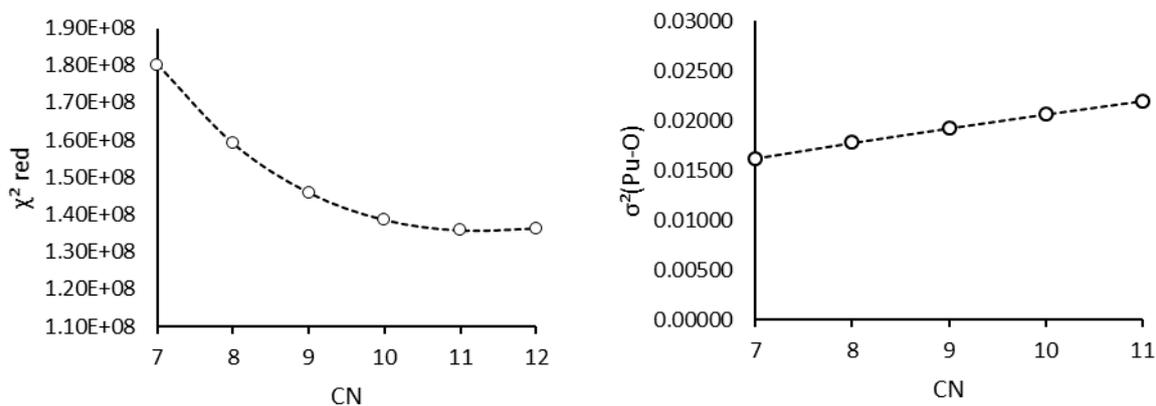


Figure IV-16. Evolution du  $\chi^2$  réduit en fonction du nombre de coordination pour le complexe Pu(IV)-E (gauche). Facteurs de Debye-Waller correspondant (droite). Ajustement réalisé entre 1,2 et 3,0 Å sur la transformée de Fourier. Le facteur d'amplitude est fixé à  $S_0^2=1$ . Les paramètres  $\Delta E_0$ , R et  $\sigma^2$  sont libres.

Les données EXAFS de l'espèce Pu(IV)-E sont alors ajustées en considérant deux chemins de diffusion Pu-O. Les paramètres (N,  $\Delta E_0$ , R,  $\sigma^2$ ) sont libres. Deux distances moyennes sont obtenues : une courte Pu-O<sub>court</sub> à 2,23 Å et une longue Pu-O<sub>long</sub> à 2,41 Å. Mais cet ajustement est instable avec une forte corrélation entre les deux distances. Le meilleur ajustement est alors obtenu en fixant les facteurs de Debye-Waller par rapport aux données de la littérature. Pour les oxygènes courts (2,32 Å) il est choisi  $\sigma^2_{\text{Pu-O(court)}}=0,003 \text{ \AA}^2$ , valeur obtenue pour le cluster Pu<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(HDOA)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub> décrit par Tamain *et al.*<sup>102</sup> Pour la couche d'oxygène à longue distance (2,41 Å), il est choisi  $\sigma^2_{\text{Pu-O(long)}}=0,005 \text{ \AA}^2$ , valeur obtenue avec le complexe carbonate Pu(CO<sub>3</sub>)<sub>5</sub><sup>6-</sup> par Clark *et al.* (Pu-O = 2,42 Å).<sup>131</sup> Le facteur de Debye-Waller  $\sigma^2_{\text{Pu-O(long)}}$  obtenu pour le cluster de Pu(IV) avec le ligand DOTA n'est pas retenue car la distance Pu-O associée (2,38 Å par EXAFS et 2,36 Å par DRX) est plus courte que pour Pu(IV)-E (2,41 Å). Les autres paramètres ( $\Delta E_0$ , R,  $\sigma^2$ ) sont libres. Le résultat est donné sur la Figure IV-17 et dans le Tableau IV-4. Le plutonium est entouré de 6 à 8 atomes d'oxygène à longue distance (2,41 Å) et de 2 à 3 atomes d'oxygène à courte distance (2,22 Å). Les oxygènes à 2,41 Å peuvent être issus de la fonction carboxylate bidentée des acétates ou des molécules d'eau<sup>131,134-136</sup> et ceux à 2,22 Å un mélange de ligands hydroxo ou d'acétate monodentés.<sup>94,137,138</sup> Enfin, la couche des atomes de carbone n'a pas pu être ajustée et la couche des atomes de carbone distal n'est pas observée pour ce complexe Pu(IV)-E. Il peut seulement être conclu que le complexe Pu(IV)-E est entouré de deux couches d'oxygènes à 2,22 Å et 2,41 Å.

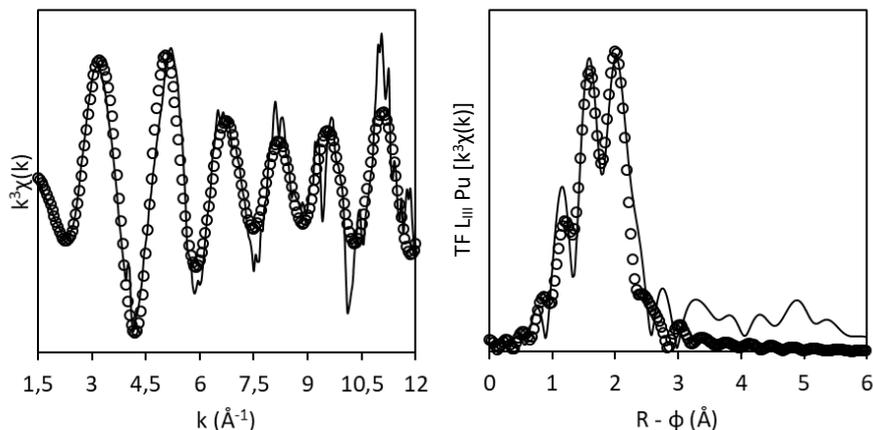


Figure 17. Oscillations EXAFS pondérées en  $k^3$  au seuil  $L_{III}$  du plutonium de l'échantillon 55 ( $[Ac]_{tot}=8$  M  $pH=4,5$   $pL=-0,45$   $[Pu]=10$  mM) à  $t=436$  h (gauche) et transformée de Fourier des oscillations entre 1,5 et 12,0  $\text{\AA}^{-1}$  (droite). Spectre expérimental (trait noir) et résultat de l'ajustement entre 1,2 et 3,0  $\text{\AA}$  (cercles).

$S_0^2 = 1,0$			
$\Delta E_0 = 1,6$ eV (2,1)			
Rf = 5,6 %			
Couche	N	$\sigma$ ( $\text{\AA}^2$ )	R( $\text{\AA}$ )
Pu-O(court)	2,5 (4)	0,003	2,22 (1)
Pu-O(long)	7,4 (7)	0,007	2,41 (1)

Tableau IV-4. Paramètres EXAFS ajustés entre 1,2 et 3,0  $\text{\AA}$  pour une transformée de Fourier des oscillations entre 1,5 et 12  $\text{\AA}^{-1}$  du signal de l'échantillon 55 ( $[Ac]_{tot}=8$  M  $pH=4,5$   $pL=-0,45$   $[Pu]=10$  mM) à  $t=623$  h. Les facteurs de Debye-Waller sont fixés. Le facteur d'amplitude est fixé à  $S_0^2=1,0$ . Les paramètres  $\Delta E_0$ , N et R sont libres.

### B.1.1.2. Identification du complexe Pu(IV)-D

#### B.1.1.2.1. Déconvolution du signal du complexe Pu(IV)-D

Comme le complexe Pu(IV)-D ne peut pas être obtenu pur, son spectre EXAFS doit être isolé par déconvolution. Pour cela, les spectres EXAFS ont été mesurés pour une série de 7 échantillons avec des fractions d'atomes de plutonium engagés dans l'espèce Pu(IV)-D variables. Les échantillons sélectionnés sont décrits dans le Tableau IV-5. Chacune de ces solutions a été caractérisée par spectroscopie Vis-NIR dans le temps jusqu'au moment de l'analyse par EXAFS. Les spectres Vis-NIR sont présentés dans l'annexe K-1 pour le suivi cinétique et dans l'annexe K-2 pour le détail des déconvolutions au moment de l'analyse EXAFS. Les fractions d'atomes de plutonium issues de la déconvolution Vis-NIR sont reportées dans le Tableau IV-5. Les spectres EXAFS sont représentés sur la Figure IV-18.

D'après l'analyse Vis-NIR (Tableau IV-5), la formation des complexes Pu(IV)-A (inférieur à 1 %) et Pu(IV)-B (inférieur à 6 %) est largement minoritaire et n'interférera pas dans les spectres EXAFS. Les échantillons sont des mélanges des espèces Pu(IV)-C, Pu(IV)-D et Pu(IV)-E. Une faible fraction d'atomes de plutonium engagés dans le cation aquo  $Pu^{3+}$  apparaît dans les échantillons 14 et 25 et n'impacte pas les seuils  $E_0$  d'absorption EXAFS mesurés à 18067,5 eV correspondant au Pu(IV).<sup>123</sup>

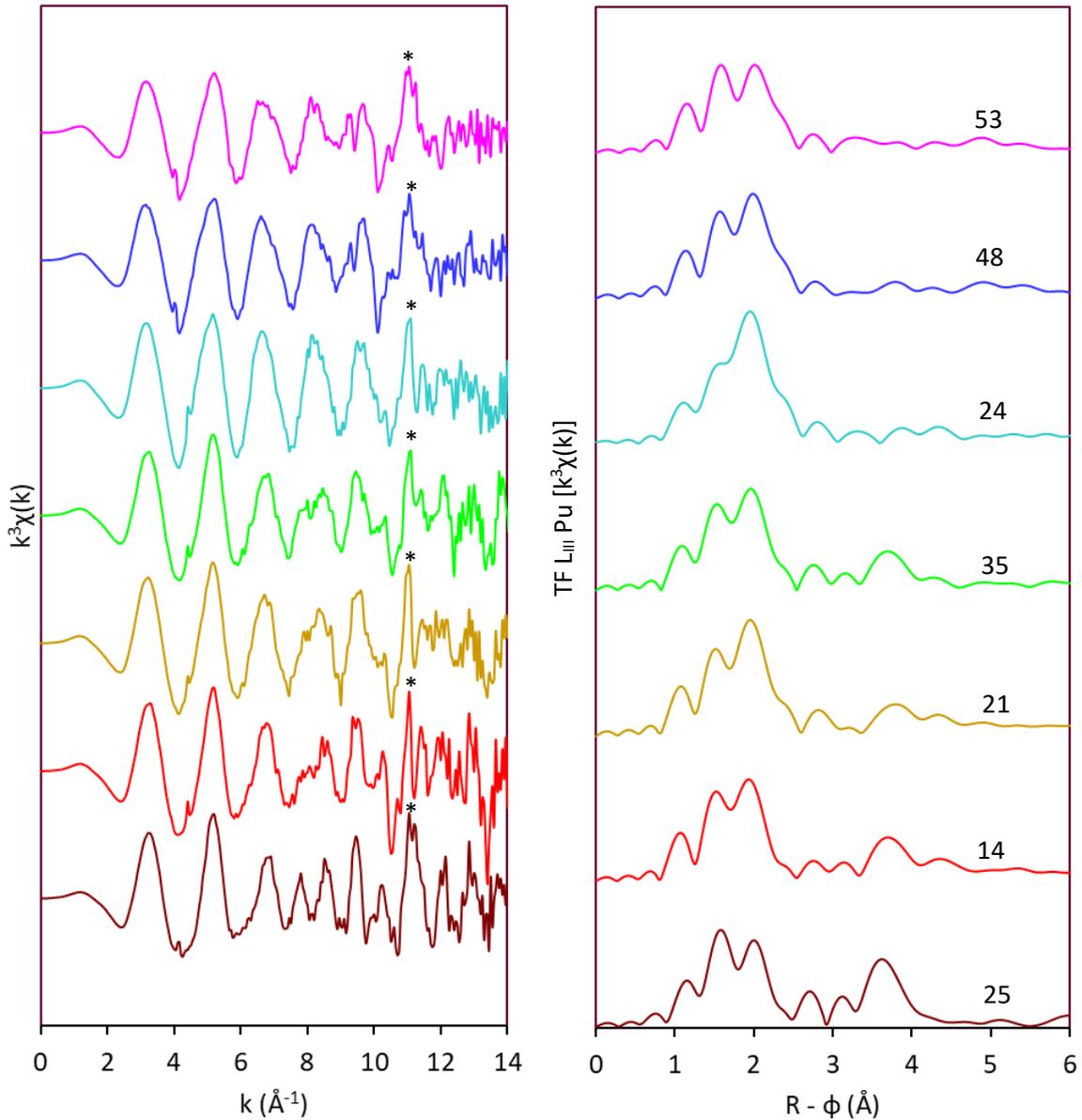


Figure IV-18. Oscillations EXAFS pondérées en  $k^3$  au seuil  $L_{III}$  du plutonium (gauche). Transformée de Fourier des oscillations entre 1,5 et 12  $\text{\AA}^{-1}$  pour les échantillons 25, 14, 21, 35, 24, 48 et 55 (droite). L'asterisque \* indique la double excitation du plutonium à 11,15  $\text{\AA}^{-1}$ .

	$x_{Pu(IV)-C}^{Pu}$	$x_{Pu(IV)-D}^{Pu}$	$x_{Pu(IV)-E}^{Pu}$
53 - [Ac] <sub>tot</sub> =8 M pH=4,6 pL=-0,45 [Pu]=10 mM à t=623 h	0 %	8 %	92 %
48 - [Ac] <sub>tot</sub> =4 M pH=4,5 pL=-0,15 [Pu]=7 mM à t=2543 h	4 %	39 %	57 %
24 - [Ac] <sub>tot</sub> =3 M pH=3,8 pL=0,53 [Pu]=3,9 mM à t=174 h	22 %	55 %	21 %
35 - [Ac] <sub>tot</sub> =2 M pH=4,5 pL=0,15 [Pu]=3,9 mM à t=124 h	58 %	26 %	12 %
21 - [Ac] <sub>tot</sub> =2 M pH=3,9 pL=0,62 [Pu]=3,9 mM à t=121 h	59 %	28 %	10 %
14 - [Ac] <sub>tot</sub> =2 M pH=2,9 pL=1,57 [Pu]=3,9 mM à t=118 h	78 %	14 %	0 %
25 - [Ac] <sub>tot</sub> =1 M pH=4,5 pL=0,45 [Pu]=3,9 mM à t=308 h	93 %	0 %	0 %

Tableau IV-5. Liste des fractions d'atomes de plutonium issues de la déconvolution des spectres 53, 48, 24, 35, 21, 14 et 25 avec une incertitude de 5 % au moment de l'analyse par EXAFS. Les fractions d'atomes de plutonium engagés dans les espèces Pu(IV)-A, Pu(IV)-B et le cation aquo Pu<sup>3+</sup> sont inférieures à 6 %, soient dans le domaine de l'incertitude.

La déconvolution par méthode PCA (Principale Component Analysis) a été réalisée à l'aide du logiciel ITFA<sup>141</sup> suite aux travaux de Fröhlich *et al.*<sup>142</sup>, Tamain *et al.*<sup>143</sup> ou encore Lucks *et al.*<sup>74</sup> sur Am(III) et U(VI) en solution. Dans un premier temps, la méthode PCA a été validée en l'appliquant aux données Vis-NIR pour vérifier que les composantes isolées décrites dans le Chapitre 2 peuvent être reproduites. Les résultats sont présentés dans l'annexe K-3. Les composantes spectrales sont en bon accord avec celles obtenues précédemment.

Avant d'effectuer la déconvolution des spectres EXAFS, chaque signal est corrigé de l'auto-absorption. Ensuite, les oscillations sont filtrées du bruit par une transformée de Fourier inverse entre 1 et 5 Å.

Le nombre de composantes est déterminé grâce à la variance cumulative (qui indique le pourcentage de bonne reproduction des signaux) et au paramètre IND (Indicator factor – détails dans l'annexe K.3) comme préconisé par Malinowski *et al.*<sup>144</sup> (Figure IV-19). Le nombre de composantes idéal pour déconvoluer les spectres est obtenu lorsque l'IND est un minimum. Ce minimum est compris entre 3 et 4 composantes. De plus, la variance cumulative donne une reproduction à 99.3 % avec seulement trois composantes. En conclusion, 3 composantes semblent suffisantes, en accord avec les résultats de la spectroscopie Vis-NIR.

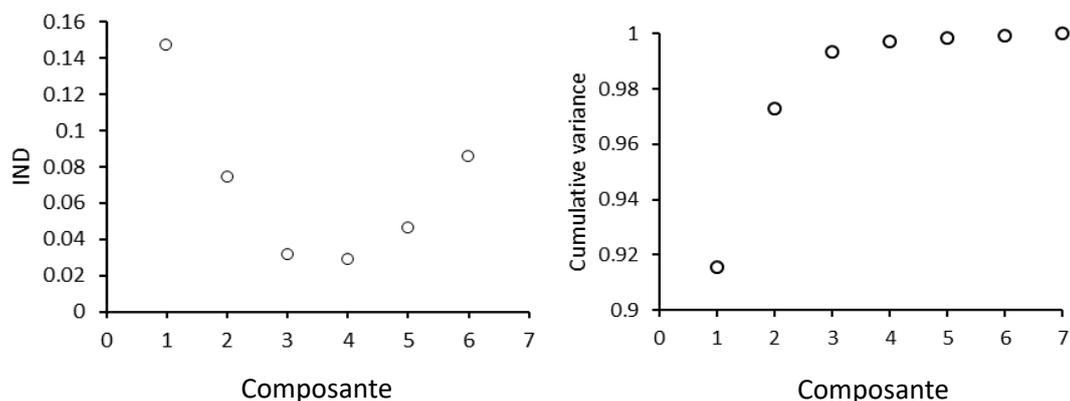


Figure IV-19. Calcul du paramètre IND (gauche). Variance cumulée en fonction du nombre de composante nécessaire à la reproduction des signaux EXAFS (droite).

Ces trois composantes sont ensuite isolées par ITFA (Figure IV-20). Les composantes 1 et 3 sont en bon accord avec les spectres expérimentaux des espèces Pu(IV)-C et Pu(IV)-E. La composante 2 correspond à l'espèce Pu(IV)-D.

La bonne reproductibilité des signaux expérimentaux à partir de ces trois composantes est confirmée sur la Figure IV-21. Les fractions d'atomes de plutonium engagés dans les espèces Pu(IV)-C, Pu(IV)-D et Pu(IV)-E issues de ces déconvolutions sont rapportées sur la Figure IV-22 et montrent un accord raisonnable avec celles obtenues par spectroscopie Vis-NIR suivant une déconvolution *manuelle* (chapitre 2) et par méthode PCA.

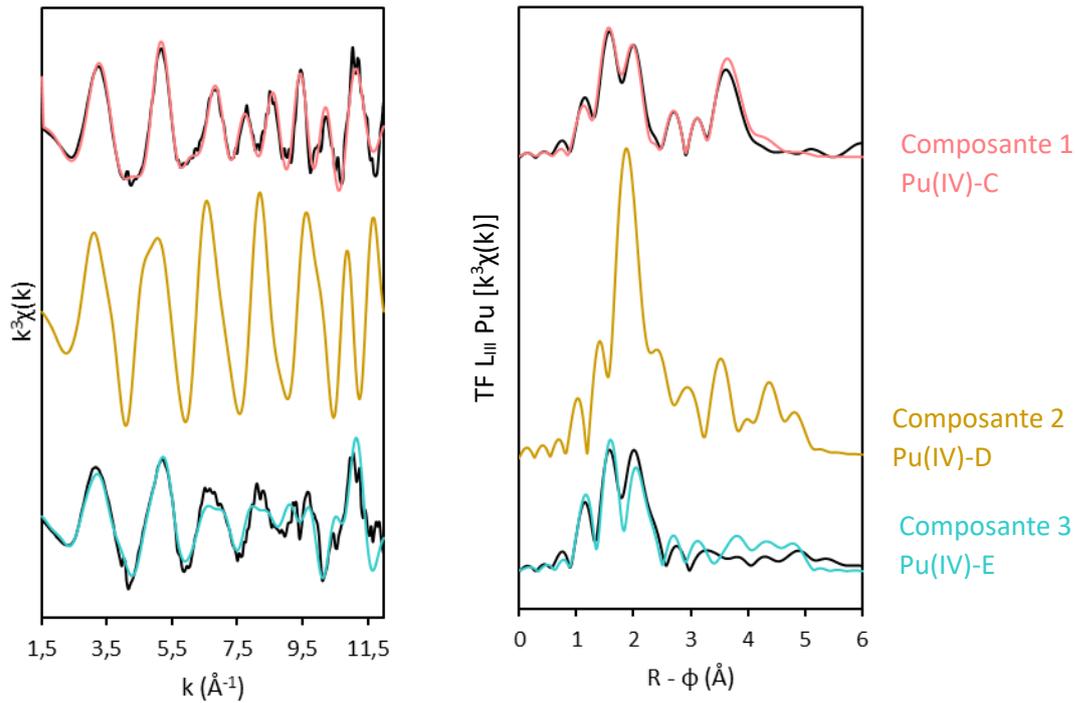


Figure IV-20. Oscillations EXAFS pondérées en  $k^3$  au seuil  $L_{III}$  du plutonium des composantes isolées par méthode PCA (gauche) et transformé de Fourier correspondantes entre 1,5 et 12  $\text{\AA}^{-1}$  (droite) à partir des échantillons 53, 48, 24, 35, 21, 14 et 25. Composante N°1 - Pu(IV)-C (rose), composante N°2 – Pu(IV)-D (jaune) et composante N°3 – Pu(IV)-E (turquoise). Les spectres expérimentaux (noir) du cluster Pu(IV)-C  $\text{Pu}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{AcO})_{12}(\text{H}_2\text{O})_6$  (échantillon N°25  $t=308$  h) et de l'échantillon 53 à  $t=623$  h sont respectivement superposés avec les composantes N°1 – Pu(IV)-C et N°3 - Pu(IV)-E.

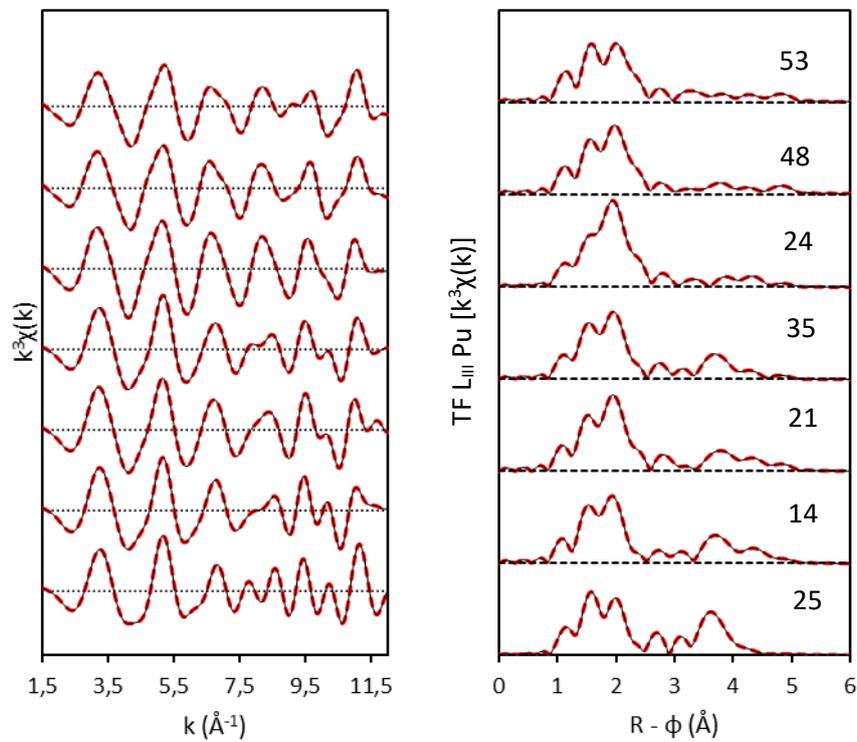


Figure IV-21. Oscillations EXAFS pondérées en  $k^3$  au seuil  $L_{III}$  du plutonium (gauche) et transformée Fourier des oscillations entre 1,5 et 12  $\text{\AA}^{-1}$  (droite). Données expérimentales (noires), données reproduites par méthode PCA à partir de trois composantes (tirets rouge) et différence entre les deux (pointillés noirs).

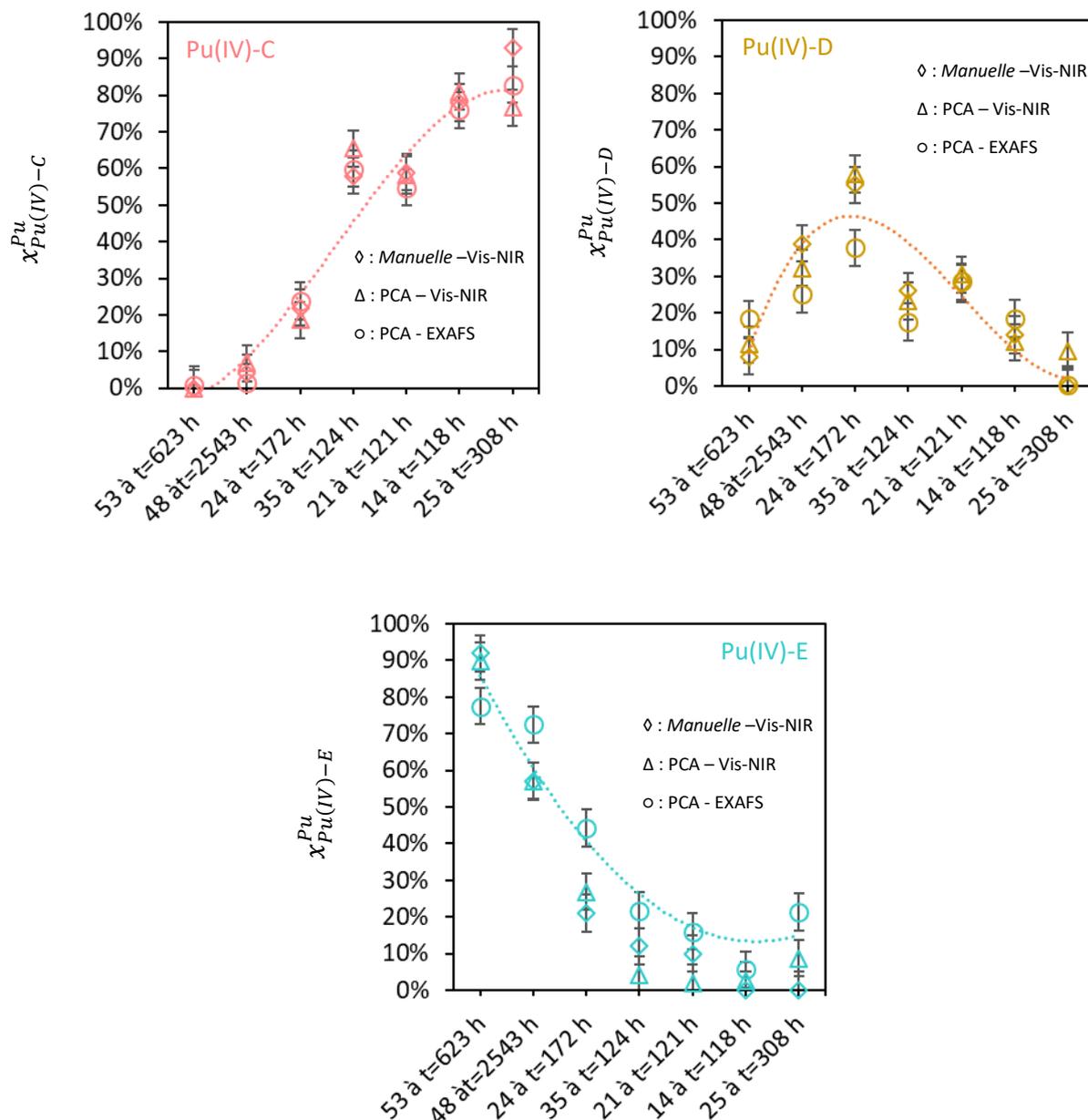


Figure IV-22. Fractions d'atomes de plutonium de Pu(IV)-C (rose), Pu(IV)-D (jaune) et Pu(IV)-E (turquoise) calculées par déconvolution manuelle (chapitre 2) et par méthode PCA sur les jeux de données Vis-NIR et EXAFS avec une incertitude de 5 %. Les courbes en tirets sont renseignées pour la lecture du graphique, à titre indicatif.

Sur les oscillations EXAFS expérimentales (Figure IV-18), un pic est observé à  $11,15 \text{ \AA}^{-1}$ . Ce signal pourrait correspondre à une impureté d'américium qui peut être présente dans la solution malgré la purification de la solution mère. Cependant, le seuil d'absorption  $L_{III}$  de Am(III) est de 18514 eV contre 18541 eV pour ce pic. L'écart de 27 eV entre ces deux valeurs est trop important pour qu'il s'agisse de cet élément. En revanche, il peut s'agir du second seuil d'excitation électronique du plutonium, moins intense que le premier, comme cela a été rapporté par Hennig *et al.*<sup>145</sup> Ce seuil correspond à la formation d'un second photoélectron.

Si les composantes Pu(IV)-C et Pu(IV)-E isolées par déconvolution présentent bien le pic de la double excitation du plutonium, ce n'est pas le cas du complexe Pu(IV)-D avec un minimum à  $11,15 \text{ \AA}^{-1}$  (Figure IV-23). Or, le pic de la double excitation de Pu devrait être présent car il est caractéristique de l'atome absorbeur. Ainsi, la déconvolution par méthode PCA a associé le pic de la

double excitation aux complexes Pu(IV)-C et Pu(IV)-E, et l'a compensé sur le spectre de Pu(IV)-D. Les oscillations de Pu(IV)-D après 11,15 Å<sup>-1</sup> n'ont donc pas été intégrées pour l'analyse des données.

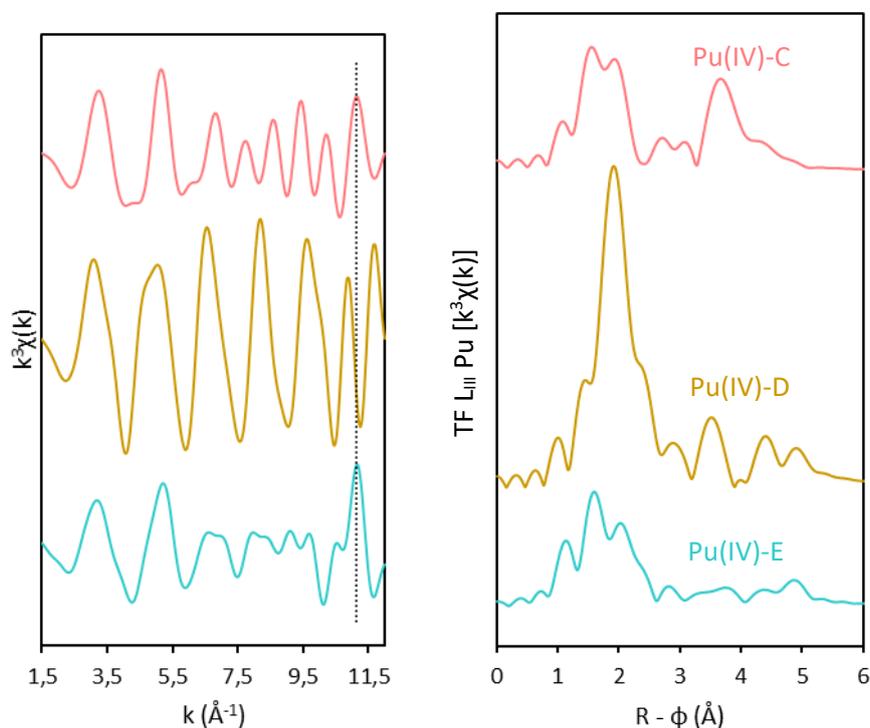


Figure IV-23. Oscillations EXAFS pondérées en  $k^3$  au seuil  $L_{III}$  du plutonium des composantes isolées par ITFA (gauche) et transformées de Fourier des oscillations entre 1,5 et 11 Å<sup>-1</sup> (droite). La double excitation du plutonium est indiquée par un trait en pointillé noir. Composantes des espèces Pu(IV)-C (rose), Pu(IV)-D (jaune) et Pu(IV)-E (turquoise) isolés par méthode PCA.

#### B.1.1.2.2. Identification du complexe Pu(IV)-D

La composante EXAFS déconvoluée du complexe Pu(IV)-D est reproduite sur la Figure IV-24. La transformée de Fourier ne montre pas l'interaction Pu-Pu<sub>adj</sub> de l'hexamère octaédrique et les oscillations ne correspondent pas aux clusters trimérique, tétramérique plan, hexamérique plan et 16-mérique simulés (annexe I-3.3.) Ainsi, l'espèce Pu(IV)-D n'est pas un complexe polynucléaire ni un cluster.

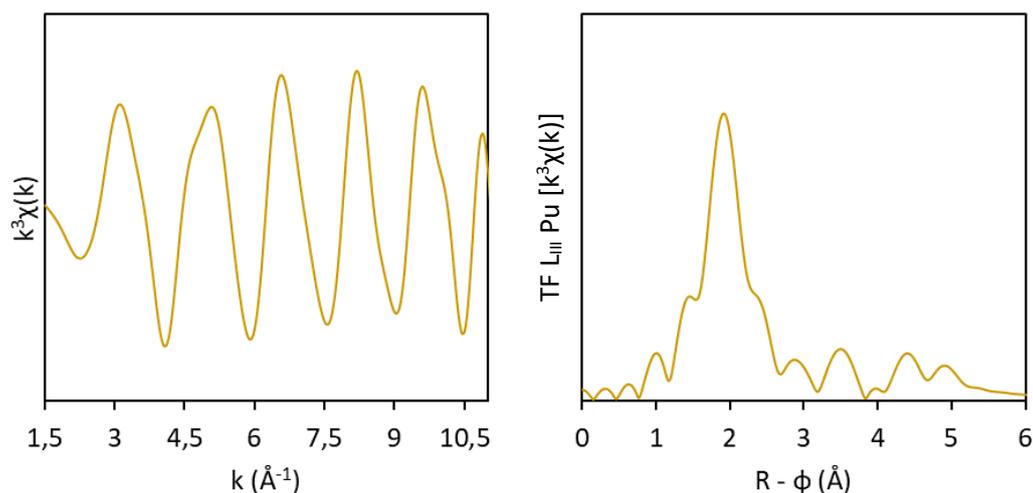


Figure IV-24. Oscillations EXAFS pondérées en  $k^3$  au seuil  $L_{III}$  du plutonium (gauche) et transformée de Fourier des oscillations entre 1,5 et 11  $\text{\AA}^{-1}$  (droite) de l'espèce Pu(IV)-D isolées par déconvolution par méthode PCA.

Le spectre expérimental du complexe Pu(IV)-D est d'abord ajusté en considérant une seule couche d'oxygène (Tableau IV-6 et Figure IV-25). Le nombre de coordination moyen obtenu est égal à 9,3 pour une distance moyenne de 2,43  $\text{\AA}$  et  $\sigma^2_{\text{Pu-O}}=0,004 \text{ \AA}^2$ . Une seconde couche d'oxygène a ensuite été considérée pour l'ajustement et a abouti à un ajustement instable et des facteurs  $\sigma^2_{\text{Pu-O}}$  négatifs. Ainsi, une seule couche d'oxygène semble entourer l'atome de plutonium absorbant. D'après une analyse des structures DRX, la distance Pu-O ajustée à 2,43  $\text{\AA}$  est cohérente avec un nombre de coordination de 9 ou 10 (Figure IV-26). En effet, la base de données cristallographiques CSD (Cambridge Structural Database) a été analysée. Trente-neuf structures ont été extraites avec Pu(IV) et des donneurs oxygénés. Les distances moyennes Pu-O et les nombres de coordination correspondants sont reproduits sur la Figure IV-26. Cette distance de 2,43  $\text{\AA}$  est comparable à la distance Pu-O des carbonates bidentés de l'espèce  $\text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}$  mesurée par EXAFS en solution (2,42  $\text{\AA}$  pour NC=10).<sup>131</sup>

$S_0^2 = 0,8$			
$\Delta E_0 = 7,1 \text{ eV (1,8)}$			
$R_f = 5,7 \%$			
Couche	N	$\sigma (\text{\AA}^2)$	R( $\text{\AA}$ )
Pu-O <sub>long</sub>	9,3 (2,0)	0,004 (2)	2,43 (1)

Tableau IV-6. Paramètres EXAFS ajustés entre 1,2 et 3,0  $\text{\AA}$  pour une transformée de Fourier sur les oscillations entre 1,5 et 11  $\text{\AA}^{-1}$  du signal de la composante Pu(IV)-C isolée par méthode PCA. Le facteur d'amplitude est fixé à  $S_0^2=0,8$ . Les paramètres (N,  $\Delta E_0$ , R,  $\sigma^2$ ) sont libres.

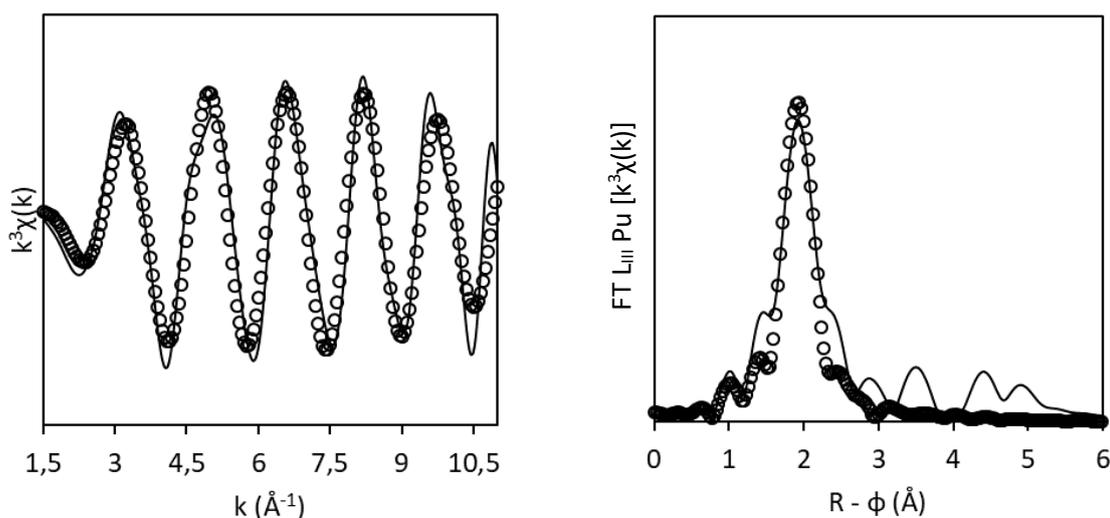


Figure IV-25. Oscillations EXAFS pondérées en  $k^3$  au seuil  $L_{III}$  du plutonium de la composante Pu(IV)-D obtenue par déconvolution (gauche) et transformée de Fourier des oscillations entre 1,5 et 11  $\text{\AA}^{-1}$  (droite). Composante Pu(IV)-D (trait noir) et résultat de l'ajustement entre 1,2 et 3,0  $\text{\AA}$  en considérant une seule couche d'oxygène (cercles noirs).

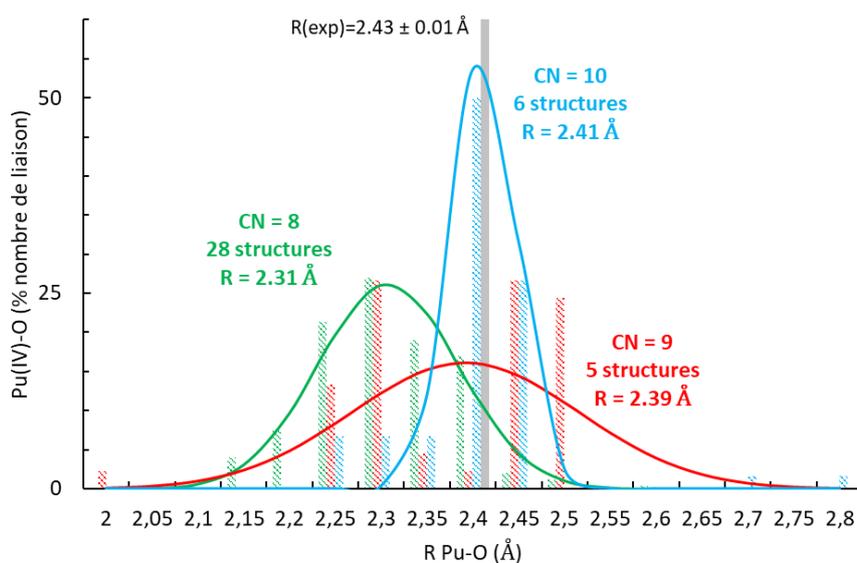


Figure IV-26. Distances Pu-O expérimentales comparées aux distributions des distances Pu(IV)-O des 39 structures rapportées à l'état solide dans la CSD (Septembre 2021). Les courbes représentent la loi normale de distribution. La distance expérimentale correspond à la distance moyenne Pu-O ajustée par EXAFS sur le spectre du complexe Pu(IV)-D.

Les oscillations EXAFS ont ensuite été ajustées en considérant deux couches de diffusion plutonium – carbone supplémentaires. La première couche Pu-C correspond aux atomes de carbone des fonctions carboxylates bidentées de l'acétate. La seconde couche Pu-  $C_d$  correspond aux atomes de carbone distal des fonctions carboxylates de l'acétate. Pour ces deux couches, les chemins de diffusion multiples sont considérés. Le nombre d'atomes d'oxygène  $N_O$  et de carbone des fonctions carboxylates complexantes  $N_C$  est fixé et le nombre d'atomes de carbone distal  $N_{Cd}$  est tel que  $N_{Cd}=N_C$ . Le nombre d'atomes de carbone  $N_C$  est successivement fixé à 3, 4 et 5 (ajustements A, B, et C). Le nombre d'atomes d'oxygène  $N_O$  peut être fixé à 9 ou 10 d'après le paragraphe précédent. Les résultats sont rapportés dans le Tableau IV-7 et sur la Figure IV-27 pour  $N_O=10$  et dans l'annexe H-2 pour  $N_O=9$ . Les résultats sont similaires.

La couche Pu-O est à une distance de 2,43 Å, Pu-C à 2,83 Å et Pu- -C<sub>d</sub> à 4,23 Å pour les trois ajustements. La distance Pu-O n'est pas modifiée par rapport à l'ajustement avec une seule couche d'oxygène. Les distances Pu-C et Pu-C<sub>d</sub> sont comparables à celles obtenues pour le complexe Pu(CO<sub>3</sub>)<sub>5</sub><sup>6-</sup> en solution, Pu-C à 2,88 Å et Pu- -O<sub>d</sub> à 4,16 Å.<sup>131</sup> La distance Pu- -C<sub>d</sub> est comparée à celle des atomes d'oxygène distal Pu- -O<sub>d</sub> des carboxylates car la rétrodiffusion du photo-électron par un atome d'oxygène ou de carbone n'est pas différentiable par EXAFS et que le mode de complexation des carbonates est similaire aux acétates. Ce résultat indique que les ions acétate complexent le plutonium au degré d'oxydation +IV par un mode de coordination bidenté.

Ensuite, les facteurs  $\sigma^2_{\text{Pu-C}}$  et  $\sigma^2_{\text{Pu- -C}_d}$  ajustés pour N<sub>C</sub>=3 sont trop faibles et possèdent une incertitude trop grande ( $\sigma^2_{\text{Pu-C}} = 0,001 \pm 0,004 \text{ \AA}^2$  et  $\sigma^2_{\text{Pu- -C}_d} = 0,001 \pm 0,002 \text{ \AA}^2$ ) pour être acceptables. En revanche, les facteurs  $\sigma^2_{\text{Pu-C}}$  et  $\sigma^2_{\text{Pu- -C}_d}$  ajustés pour N<sub>C</sub>=4 ( $\sigma^2_{\text{Pu-C}} = 0,003 \pm 0,002 \text{ \AA}^2$  et  $\sigma^2_{\text{Pu- -C}_d} = 0,003 \pm 0,004 \text{ \AA}^2$ ) et N<sub>C</sub>=5 ( $\sigma^2_{\text{Pu-C}} = 0,004 \pm 0,004 \text{ \AA}^2$  et  $\sigma^2_{\text{Pu- -C}_d} = 0,005 \pm 0,004 \text{ \AA}^2$ ) sont du même ordre de grandeur que ceux des couches Pu-C et Pu- -O<sub>d</sub> des carbonates bidentés du complexe Pu(CO<sub>3</sub>)<sub>5</sub><sup>6-</sup> ( $\sigma^2_{\text{Pu-C}} = 0,0043$  et  $\sigma^2_{\text{Pu- -C}_d} = 0,0047$ ), ce qui est acceptable.<sup>131</sup> Ainsi, l'ajustement avec N<sub>C</sub>=3 n'est pas satisfaisant.

Un ajustement correct est obtenu avec 4 ou 5 acétates bidentés en première sphère du plutonium, complétée par des molécules d'eau, Pu(ACO)<sub>4</sub> ou 5(H<sub>2</sub>O)<sub>zD</sub>. Toutefois, il faut noter que dans ces milieux concentrés en acide acétique et en acétate, l'activité d'eau est faible, ce qui peut limiter le nombre de molécules d'eau en première sphère de Pu(IV).

Couche	A			B			C		
	S <sub>0</sub> <sup>2</sup> = 0,8			S <sub>0</sub> <sup>2</sup> = 0,8			S <sub>0</sub> <sup>2</sup> = 0,8		
	ΔE <sub>0</sub> = 6,6 eV (1,5)			ΔE <sub>0</sub> = 6,9 eV (1,6)			ΔE <sub>0</sub> = 7,2 eV (2,0)		
	Rf = 3,3 %			Rf = 3,4 %			Rf = 3,6 %		
	N	σ (Å <sup>2</sup> )	R(Å)	N <sup>a</sup>	σ (Å <sup>2</sup> )	R(Å)	N <sup>a</sup>	σ (Å <sup>2</sup> )	R(Å)
Pu-O	10	0,005 (1)	2,43 (1)	10	0,005 (1)	2,43 (1)	10	0,005 (1)	2,43 (1)
Pu-C	3	0,001 (4)	2,83 (2)	4	0,003 (2)	2,83 (2)	5	0,004 (4)	2,83 (2)
Pu- -C <sub>d</sub>	3	0,001 (2)	4,23 (4)	4	0,003 (4)	4,23 (4)	5	0,005 (4)	4,23 (4)

Tableau IV-7. Paramètres d'ajustement EXAFS des oscillations pour N<sub>O</sub>=10 fixé et N<sub>C</sub>=3 (A), 4 (B) et 5 (C). Ajustement réalisé entre 1,2 et 3,8 Å pour une transformée de Fourier sur les oscillations entre 1,5 et 11,0 Å. Le facteur d'amplitude est fixé à S<sub>0</sub><sup>2</sup>=0,8 et les paramètres ΔE<sub>0</sub>, R et σ<sup>2</sup> sont libres. Le chemin de diffusion multiple Pu-O-C de l'atome de carbone de la fonction carboxyle et les chemins Pu-C-C<sub>d</sub> et Pu-C-C<sub>d</sub>-C de l'atome de carbone distal sont considérés. Il est supposé que tous les acétates sont bidentés. Le nombre d'atomes de carbone distal est égal au nombre d'atomes de carbone en première sphère, N<sub>Cd</sub>=N<sub>C</sub>. La liaison C- -C<sub>d</sub> est supposée rigide.

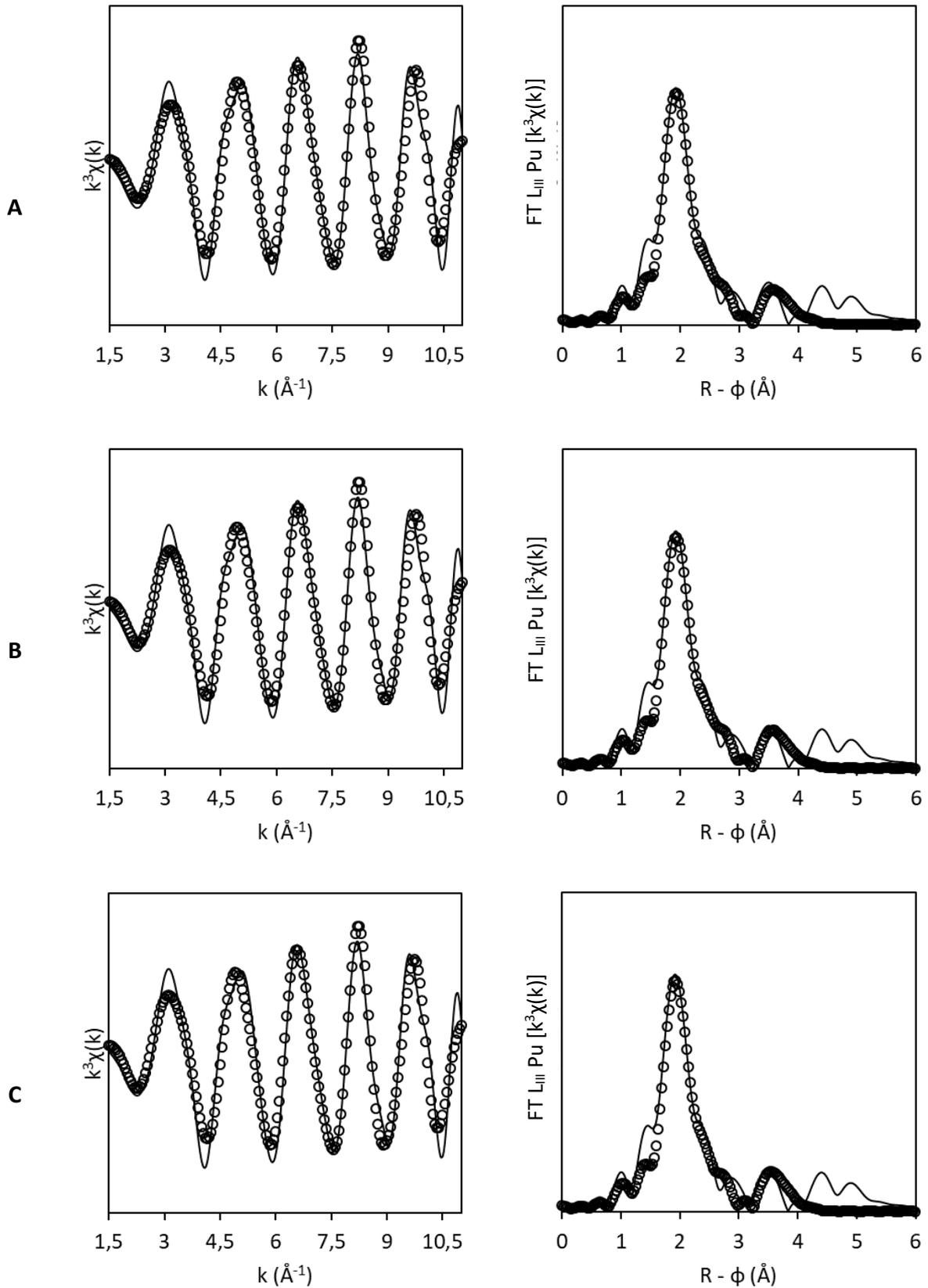


Figure IV-27. Oscillations EXAFS pondérées en  $k^3$  au seuil  $L_{III}$  du plutonium du complexe Pu(IV)-D obtenues par déconvolution (gauche) et transformée de Fourier des oscillations entre 1,5 et 11  $\text{\AA}^{-1}$  (droite). Composante Pu(IV)-D (trait noir) et résultat de l'ajustement entre 1,2 et 3,8  $\text{\AA}$  (cercles noirs) avec  $N_O=10$  et  $N_C=3$  (A)  $N_C=4$  (B) et  $N_C=5$  (D).

### B.1.2. Caractérisation par spectrométrie ESI-MS

Il existe deux difficultés pour caractériser les espèces Pu(IV)-D et Pu(IV)-E par ESI-MS. L'espèce Pu(IV)-D n'est jamais observée pure, mais toujours en mélange (avec Pu(IV)-E et le cluster Pu(IV)-C) et l'espèce Pu(IV)-E est obtenue pure dans des concentrations de ligand très importantes ( $[Ac]_{tot} > 8$  M). Une telle concentration est inenvisageable pour les analyses par spectrométrie ESI-MS, au risque de détériorer ou de polluer le détecteur. Ainsi, les conditions chimiques retenues correspondent aux échantillons 45 ( $[Ac]_{tot}=2$  M pH=2,9 pL=1,57 [Pu]=0,2 mM) et 47 ( $[Ac]_{tot}=4$  M pH=4,6 pL=-0,21 [Pu]=1,0 mM). Les échantillons sont suivis dans le temps jusqu'au moment de l'analyse par spectrométrie ESI-MS (Figure IV-28 et Figure IV-29). Pour les deux échantillons (Figure IV-28 et Figure IV-29), à t=0 h, les atomes de plutonium sont majoritairement engagés dans le cluster Pu(IV)-C. Le cluster va être consommé pour former les espèces Pu(IV)-D et Pu(IV)-E sur plus de 300 h. Cette lente cinétique de formation à partir du cluster peut supposer une grande réorganisation structurale des espèces en solution. La Figure IV-30 présente les spectres de masse des échantillons et les spectres Vis-NIR déconvolués au moment de l'analyse par ESI-MS (Tableau IV-8).

	$x_{Pu(IV)-B}^{Pu}$	$x_{Pu(IV)-C}^{Pu}$	$x_{Pu(IV)-D}^{Pu}$	$x_{Pu(IV)-E}^{Pu}$
45 ( $[Ac]_{tot}=2$ M pH=2,9 pL=1,57 [Pu]=0,2 mM à t=550 h)	15 %	8 %	55 %	22 %
47 ( $[Ac]_{tot}=4$ M pH=4,6 pL=-0,21 [Pu]=1,0 mM à t=717 h)	0 %	8 %	34 %	58 %

Tableau IV-8. Fractions d'atomes de plutonium issues de la déconvolution des échantillons 45 à t=55 h et 47 à t=717 h. Les fractions sont données avec une incertitude de 10 % pour l'échantillon 45 et avec une incertitude de 5 % pour l'échantillon 47.

Les spectres ESI-MS des deux échantillons sont présentés sur la Figure IV-30a' (N°45 à t=550 h) et IV-13b' (N°47 à t=717 h). Pour les deux solutions, aucun ion hexamérique n'est détecté. Les pics les plus intenses sont ceux des ions monomériques  $Pu(CH_3COO)_3^+$  (416 m/z) et  $Pu(CH_3COO)_3(H_2O)^+$  (434 m/z). Or, ces espèces sont les mêmes que celles décrites à faible concentration d'acétate (Figure IV-8). La caractérisation ESI-MS ne semble donc pas représentative de Pu(IV) avec le ligand acétate pour les espèces Pu(IV)-A, Pu(IV)-B, Pu(IV)-D et Pu(IV)-E.

45 –  $[Ac]_{tot}=2\text{ M}$   $pH=2,9$   $pL=1,57$   $[Pu]=0,2\text{ mM}$

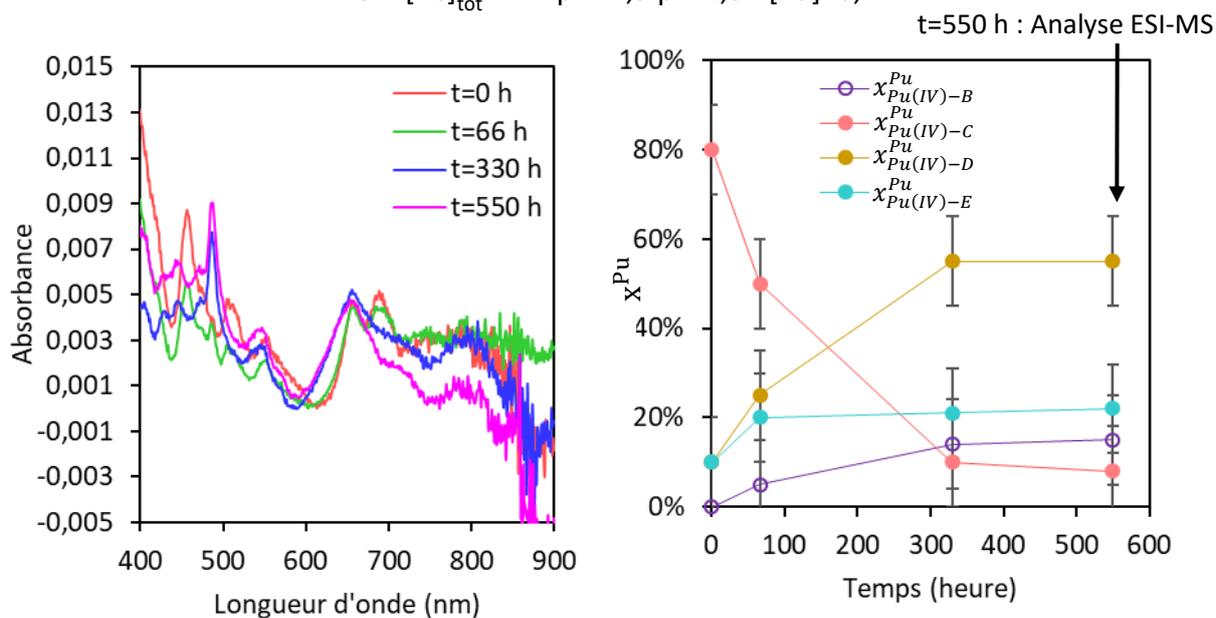


Figure IV-28. Suivi cinétique de l'échantillon 45 ( $[Ac]_{tot}=2\text{ M}$   $pH=2,9$   $pL=1,57$   $[Pu]=0,2\text{ mM}$ ) par spectroscopie Vis-NIR (gauche). Fractions d'atomes de plutonium issues de la déconvolution des spectres en fonction du temps avec une incertitude de 10 % (droite). L'analyse ESI-MS est effectuée à  $t=550\text{ h}$ .

47 –  $[Ac]_{tot}=4\text{ M}$   $pH=4,6$   $pL=-0,21$   $[Pu]=1,0\text{ mM}$

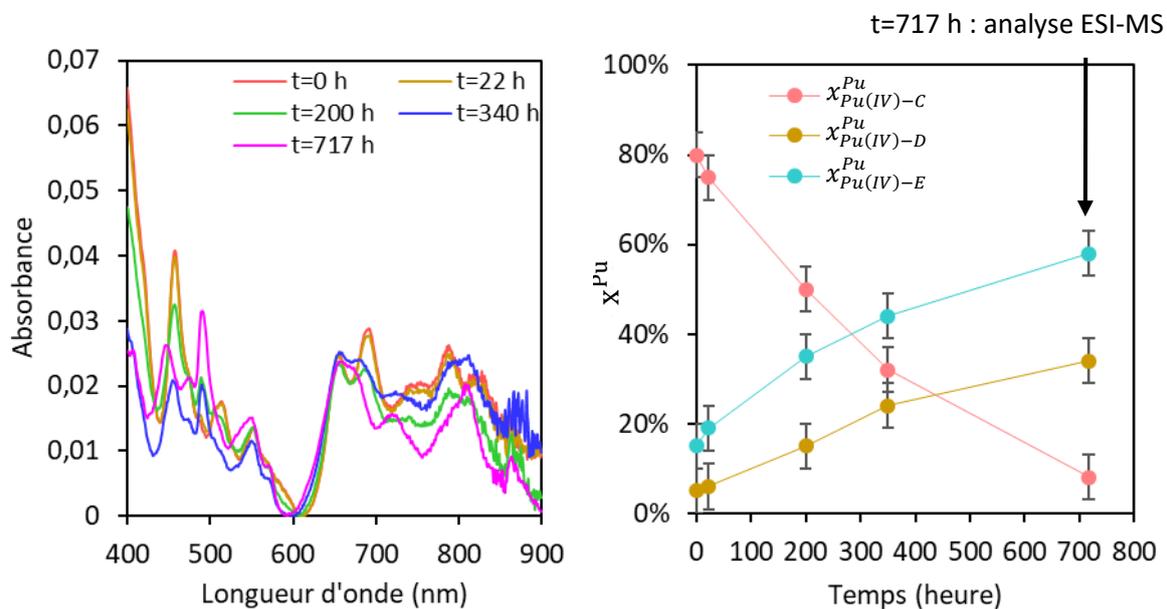
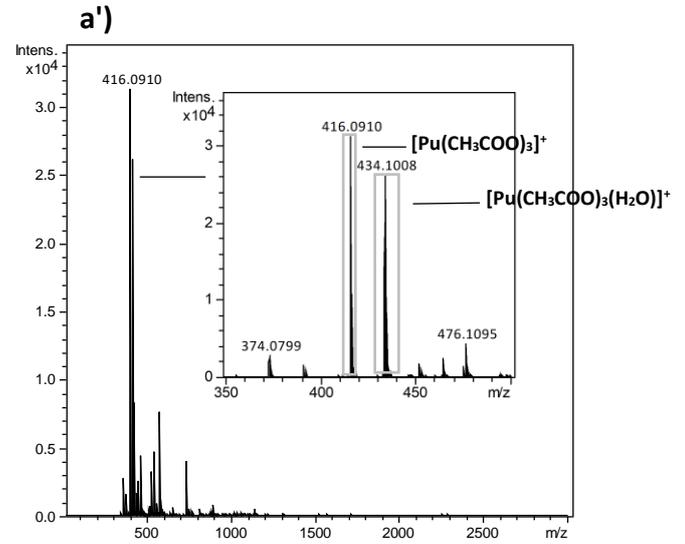
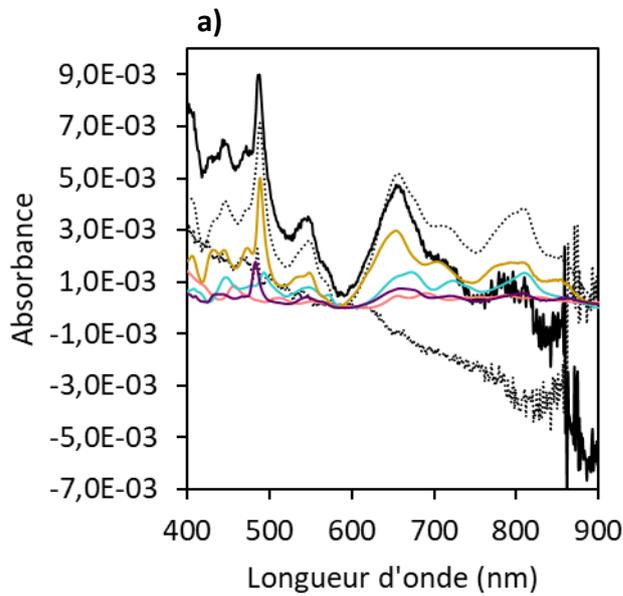


Figure IV-29. Suivi cinétique de l'échantillon 47 ( $[Ac]_{tot}=4\text{ M}$   $pH=4,6$   $pL=-0,21$   $[Pu]=1\text{ mM}$ ) par spectroscopie Vis-NIR (gauche). Fractions d'atomes de plutonium issues de la déconvolution des spectres en fonction du temps avec une incertitude de 5 % (droite). L'analyse ESI-MS est effectuée à  $t=717\text{ h}$ .

45 –  $[Ac]_{tot}=2\text{ M}$   $pH=2,9$   $pL=1,57$   $[Pu]=0,2\text{ mM}$  à  $t=550\text{ h}$



47 –  $[Ac]_{tot}=4\text{ M}$   $pH=4,6$   $pL=-0,21$   $[Pu]=1,0\text{ mM}$  à  $t=717\text{ h}$

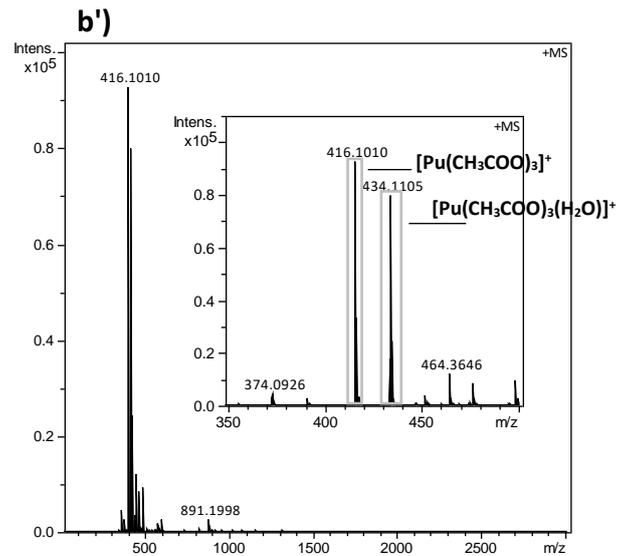
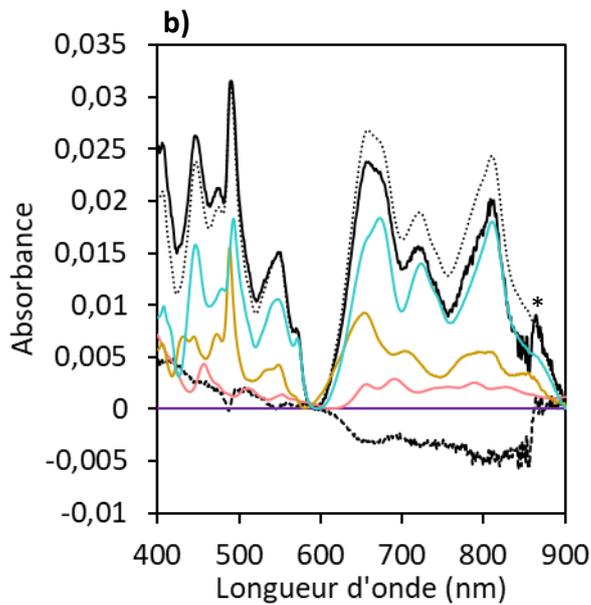


Figure IV-30. Spectres Vis-NIR de l'échantillon 45 ( $[Ac]_{tot}=2\text{ M}$   $pH=2,9$   $pL=1,57$   $[Pu]=0,2\text{ mM}$ ) à  $t=550\text{ h}$  (a) et de l'échantillon 47 ( $[Ac]_{tot}=4\text{ M}$   $pH=4,6$   $pL=-0,21$   $[Pu]=1,0\text{ mM}$ ) à  $t=717\text{ h}$  (b). Spectres Vis-NIR expérimentaux (noir), déconvolutions (pointillés noirs), résidus (tirets noirs), Pu(IV)-A (violet), Pu(IV)-C (rose), Pu(IV)-D (jaune), Pu(IV)-E (turquoise). La marque \* indique le changement de lampe à 860 nm. Le spectre Vis NIR de l'échantillon 45 à  $t=550\text{ h}$  a une déviation de la ligne de base de source inconnue, c'est pourquoi le résidu correspond à une droite ascendante vers les basses longueurs d'onde. Spectre ESI-MS de l'échantillon 45 à  $t=550\text{ h}$  (a') et de l'échantillon 47 à  $t=717\text{ h}$  (b') et agrandissement de la zone entre 350 et 500 m/z.

### B.1.3. Formation des espèces Pu(IV)-D et Pu(IV)-E en fonction de la concentration de plutonium

Afin de compléter l'étude des complexes Pu(IV)-D et Pu(IV)-E, une série d'échantillons a été préparée en milieu fortement complexant (à partir de la solution mère de Pu(IV) (1)) et en faisant varier la concentration de Pu dans le but de déterminer si la nucléarité varie entre les complexes Pu(IV)-D et Pu(IV)-E. Pour ces échantillons, la concentration de plutonium [Pu] varie entre 1 mM et 20 mM tout en fixant la concentration d'acétate  $[AcO^-]_{libre}$  et le pH=4,5 tel que pL=-0,2. Les résultats obtenus avec la méthodologie mise en place au chapitre 2 ont permis de calculer les fractions d'atomes de plutonium engagés dans les différentes espèces (Figure IV-31 et Tableau IV-9).

Il est observé qu'augmenter la concentration de plutonium favorise progressivement la formation du cluster Pu(IV)-C au détriment des espèces Pu(IV)-D et Pu(IV)-E. Ainsi, les complexes Pu(IV)-D et Pu(IV)-E ont une nucléarité inférieure à 6, conformément à ce qui a été observé en ESI-MS et en EXAFS qui prévoient des complexes monomériques. Il faut remarquer que le ratio des fractions d'atomes de plutonium engagés dans les espèces Pu(IV)-E sur Pu(IV)-D en solution varie peu (en moyenne à  $1,6 \pm 0,2$ ). Or, si la polynucléarité de ces complexes était différente, ce ratio serait modifié en fonction de la concentration de plutonium. Cela indique que les complexes Pu(IV)-E et Pu(IV)-D sont de même nucléarité, ce qui est en accord les résultats obtenus par spectrométrie ESI-MS et par spectroscopie EXAFS. Le traitement des spectres indique également que les atomes de plutonium ne sont pas engagés dans les espèces  $Pu^{4+}$ , Pu(IV)-A et Pu(IV)-B en solution et les degrés d'oxydation +III et +VI ne sont pas détectés.

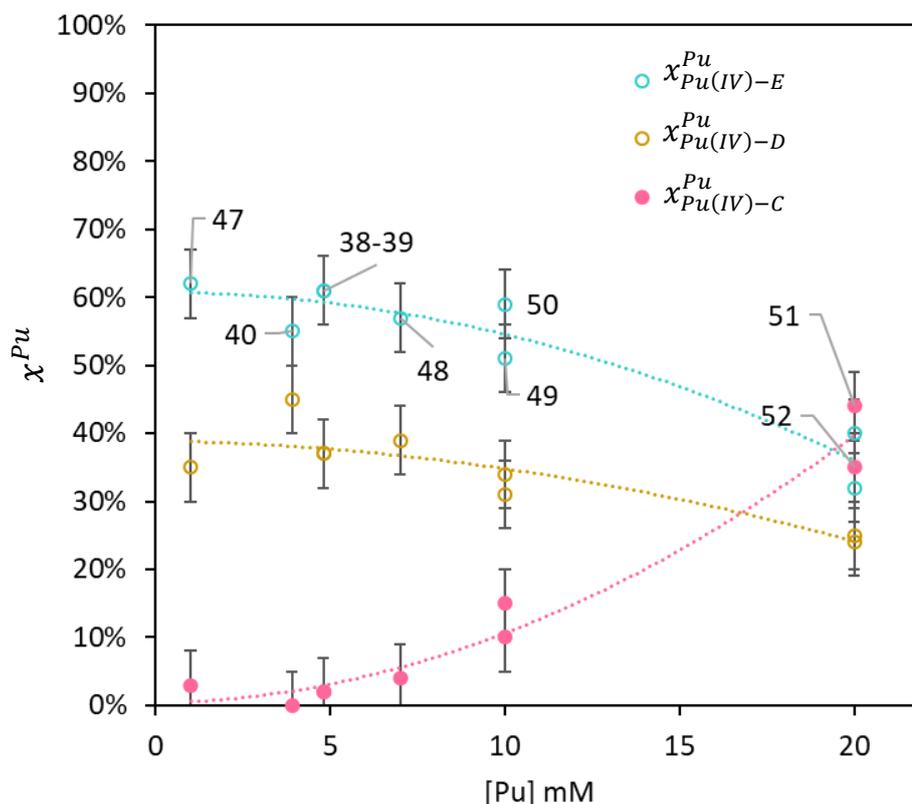


Figure IV-31. Evolution des fractions d'atomes de plutonium engagés dans les espèces Pu(IV)-C, Pu(IV)-D et Pu(IV)-E en fonction de la concentration de plutonium à pL=-0,15 ( $[Ac^-]_{tot}=4$  M et pH=4,5) à partir de la déconvolution des spectres Vis-NIR. Les fractions d'atomes de plutonium (IV) sont données avec une incertitude de 5%. Les courbes sont données pour la lecture du graphique, à titre indicatif.

Echantillon	$x_{Pu(IV)-C}^{Pu}$	$x_{Pu(IV)-D}^{Pu}$	$x_{Pu(IV)-E}^{Pu}$
47 - [Ac] <sub>tot</sub> =4M; pH=4,6; [Pu]=1,0mM t=717 h	3%	35%	62%
40 - [Ac] <sub>tot</sub> =4M; pH=4,5; [Pu]=3,9mM t=742 h	0%	45%	55%
38 - [Ac] <sub>tot</sub> =4M; pH=4,5; [Pu]=4,8mM t=1660 h	2%	37%	61%
39 - [Ac] <sub>tot</sub> =4M; pH=4,5; [Pu]=4,8mM t=713 h	2%	37%	61%
48 - [Ac] <sub>tot</sub> =4M; pH=4,5; [Pu]=7,0mM t=2543 h	4%	39%	57%
49 - [Ac] <sub>tot</sub> =4M; pH=4,5; [Pu]=10mM t=2500 h	15%	34%	51%
50 - [Ac] <sub>tot</sub> =4M; pH=4,5; [Pu]=10mM t=423 h	10%	31%	59%
51 - [Ac] <sub>tot</sub> =4M; pH=4,5; [Pu]=20mM t=119 h	44%	24%	32%
52 - [Ac] <sub>tot</sub> =4M; pH=4,5; [Pu]=20mM t=545 h	35%	25%	40%

Tableau IV-9. Détail des fractions d'atomes de plutonium issues de la déconvolution des échantillons présentés Figure IV-31. Les fractions sont données avec une incertitude de 5 %.

## B.2. DISCUSSION

Le spectre Vis-NIR de l'espèce **Pu(IV)-D**, isolé par déconvolution, et du complexe **Pu(IV)-E** obtenu pur en solution pour les échantillons préparé pour la spectroscopie Vis-NIR (à partir de la solution mère de Pu(IV) (1)), sont ensuite comparés aux travaux de Paramonova *et al.*<sup>140</sup> (Figure IV-32). Il est observé que la composante **Pu(IV)-D** a son maximum d'absorbance à 489 nm pour  $\epsilon(489)=48 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . La montrée d'absorbance de ce spectre est similaire à celle décrite par Paramonova *et al.*<sup>81</sup> pour le complexe  $\text{Pu}(\text{AcO})_4$ . Il faut cependant souligner que les spectres isolés par Paramonova *et al.*<sup>81</sup> ne vont pas au-delà de 488 nm. Le maximum du spectre du complexe **Pu(IV)-E** est à  $\lambda_{\text{max}}=493 \text{ nm}$  pour  $\epsilon(493)=32 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  n'est pas dans la gamme d'analyse des auteurs et n'a pas été observé. Les spectres Vis-NIR des espèces **Pu(IV)-D** et **Pu(IV)-E** n'ont pas été observés par les autres auteurs.

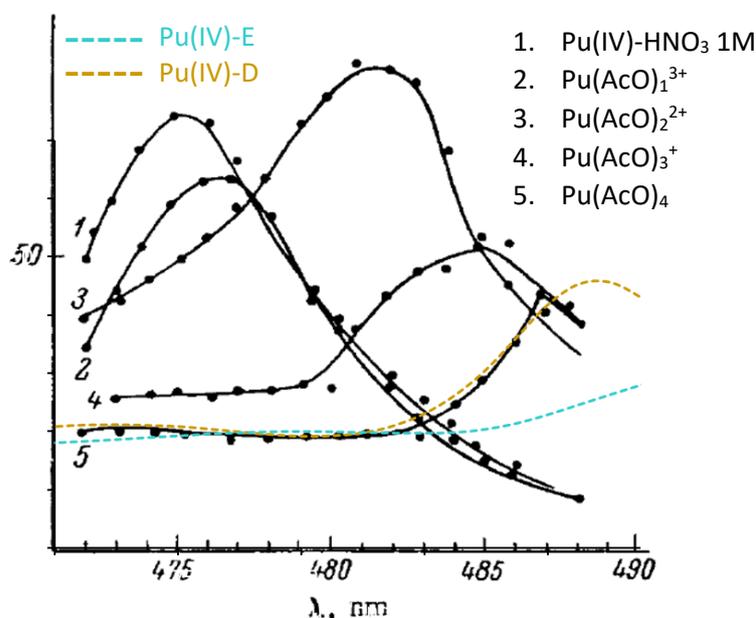


Figure IV-32. Superposition des composantes spectrales **Pu(IV)-D** (tirets jaunes) et **Pu(IV)-E** (tirets turquoise) avec les spectres obtenus par déconvolution de Paramonova *et al.*<sup>81</sup> entre 470 nm et 490 nm.

Pour observer l'influence de la concentration de ligand  $[\text{AcO}^-]_{\text{libre}}$  sur la formation des complexes  $\text{Pu(IV)-E}$  et  $\text{Pu(IV)-D}$ , le diagramme de distribution des espèces présenté dans le chapitre II (Figure II-15) est agrandi entre  $\text{pL}=2,5$  et  $-1,0$  sur la Figure IV-33, domaine de  $\text{pL}$  qui correspond à la transition entre les espèces  $\text{Pu(IV)-C}$ ,  $\text{Pu(IV)-D}$  et  $\text{Pu(IV)-E}$ . L'augmentation de la concentration d'acétate conduit à une diminution de la fraction d'espèces du cluster hexamérique  $\text{Pu(IV)-C}$  au profit des espèces  $\text{Pu(IV)-D}$  et  $\text{Pu(IV)-E}$ . Aux plus fortes concentrations d'acétate (à  $\text{pL}=-\log([\text{AcO}^-]_{\text{libre}})$  inférieur à  $-0,5$ ), seule l'espèce  $\text{Pu(IV)-E}$  est observée. Le complexe  $\text{Pu(IV)-E}$  semble donc être un complexe supérieur à l'espèce  $\text{Pu(IV)-D}$ , c'est-à-dire avec une stœchiométrie plus importante en ions acétate si les complexes sont coordonnées avec un seul ligand et pas sous la forme d'un complexe mixte (acétate et hydroxo, par exemple). Toutefois, l'espèce  $\text{Pu(IV)-D}$  a été caractérisée par EXAFS comme une espèce complexée à quatre ou cinq ligands acétates. Ainsi, l'espèce  $\text{Pu(IV)-E}$  doit donc être complexée par cinq, ou plus, ligands acétate si ce complexe n'est pas un complexe mixte.

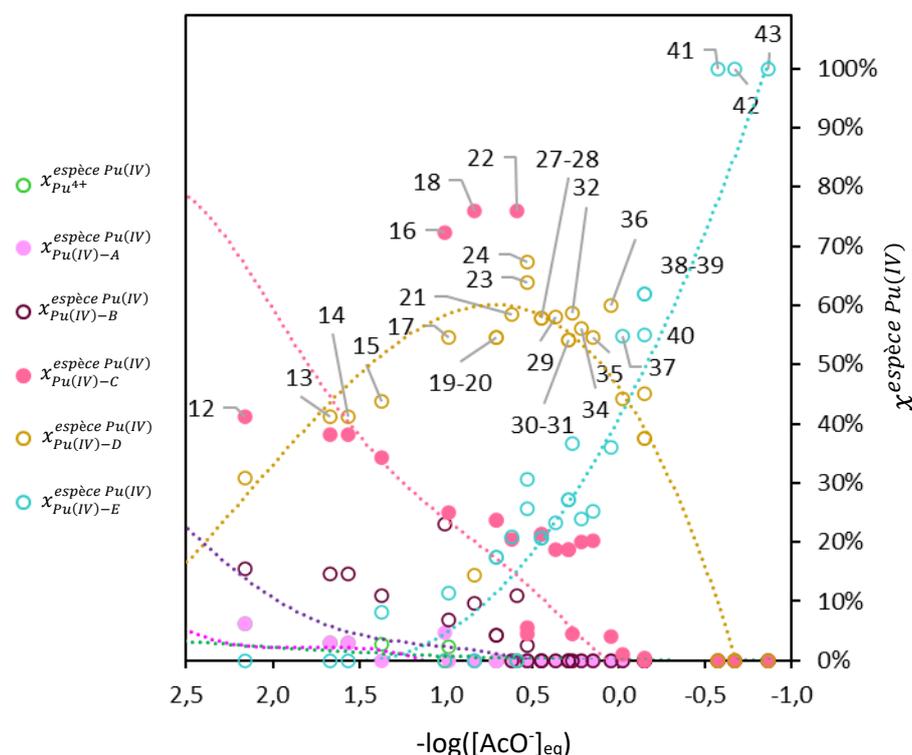


Figure IV-33. Diagramme de distribution en fraction d'espèces de  $\text{Pu(IV)}$  en présence du ligand acétate pour un  $\text{pL}=-\log([\text{AcO}^-]_{\text{eq}})$  compris entre 2,5 et  $-1,0$  avec une incertitude de 5%. Les traits pointillés sont donnés pour faciliter la lecture du graphique, à titre indicatif.

Enfin, afin de compléter l'identification des espèces  $\text{Pu(IV)-D}$  et  $\text{Pu(IV)-E}$ , la distribution des espèces  $\chi^{\text{espèce Pu(IV)}}$  établie au chapitre II est comparée aux fractions d'espèces obtenues sur la base des différentes études de la littérature pour un  $\text{pL}$  inférieur à 2,5 (Figure IV-34). D'après les constantes thermodynamiques de Takao *et al.*,<sup>66</sup> il ne doit pas y avoir de formation d'espèces autre que le cluster hexamérique à  $\text{pL}$  inférieur à 1,0 (Figure IV-34a). Cependant, notre étude sur le plutonium (IV) avec le ligand acétate montre la formation des espèces  $\text{Pu(IV)-D}$  et  $\text{Pu(IV)-E}$  dans cette gamme de  $\text{pL}$ . De même, d'après les travaux de Nebel *et al.*<sup>85</sup> seul le complexe monomérique  $\text{Pu}(\text{AcO})_5^-$  se forme pour un  $\text{pL}$  inférieur à 2,5 (Figure IV-34c). Mais le domaine de  $\text{pL}$  étudié par ces auteurs est compris entre 5,8 et 0,5,<sup>66</sup> et entre 5,0 et 0,0,<sup>85</sup> ce qui n'aurait pas permis de former l'espèce  $\text{Pu(IV)-E}$  limite majoritairement. Toutefois, les auteurs de ces deux études ne précisent pas à quel temps de réaction la mesure a été enregistrée. Sachant que les espèces  $\text{Pu(IV)-D}$  et  $\text{Pu(IV)-E}$  peuvent se former sur des

temps long (annexe F), il est envisageable que les auteurs n'aient pas laissé le temps aux échantillons d'évoluer vers la formation de ces espèces.

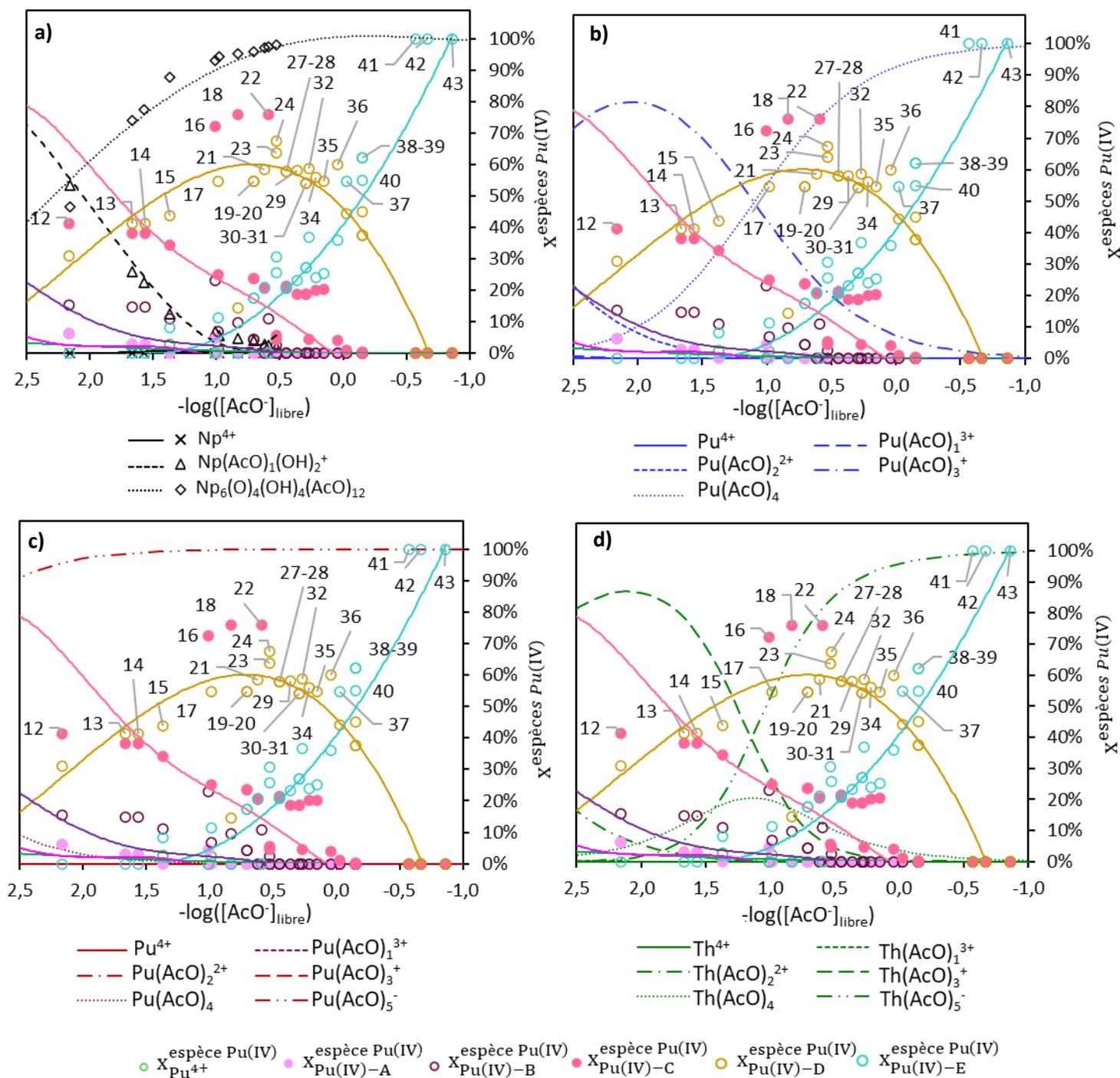


Figure IV-34. Comparaison pour un pL entre 2,5 et -1,0 des fractions d'espèces de Pu(IV) de Pu<sup>4+</sup>, Pu(IV)-A, Pu(IV)-B, Pu(IV)-C, Pu(IV)-D et Pu(IV)-E par rapport aux fractions d'espèces calculées d'après les constantes thermodynamiques de Takao et al.<sup>83</sup> avec Np(IV) (a), Paramonova et al.<sup>81</sup> avec Pu(IV) (b), Nebel et al.<sup>91</sup> avec Pu(IV) (c) et Willberger et al.<sup>86</sup> avec Th(IV) (d). Les constantes thermodynamiques calculées par les auteurs l'ont été pour un domaine de pL entre 5,8 et 0,5 (a) ; 6,9 et 1,7 (b) ; 5,0 et 0,0 ; (c) 4,0 et 0,7 (d). Le pKa de l'acide acétique est pris à force ionique nulle I=0 M (4,76). Les courbes reliant les points expérimentaux sont renseignées pour la lecture du graphique, à titre indicatif.

Pour un pL inférieur à 2,5, l'espèce  $\text{Pu}(\text{AcO})_4$  se forme d'après la distribution des espèces prévue par Paramonova *et al.*<sup>81</sup> (Figure IV-34b). La distribution de l'espèce **Pu(IV)-D** est proche de celle proposée par Paramonova *et al.*<sup>140</sup> pour l'espèce  $\text{Pu}(\text{AcO})_4$ . Cette observation est en accord avec la comparaison des spectres Vis-NIR (Figure IV-32). Il est à noter que les auteurs n'ont pas observé le complexe 1:5 car les conditions chimiques en pL (entre 6,9 et 1,7) ne permettaient pas sa formation en solution.

Le complexe monomérique d'acétate de Th(IV) ( $\text{Th}(\text{AcO})_4$ ) et l'espèce **Pu(IV)-D** se forment sur la même gamme de pL, entre pL=2,0 et 0,5 (Figure IV-34d).<sup>70</sup> Toutefois, les fractions d'espèces sont sensiblement différentes et dans ces conditions chimiques les complexes  $\text{Th}(\text{AcO})_3^+$  et  $\text{Th}(\text{AcO})_5^-$  dominant la spéciation. La distribution du complexe  $\text{Th}(\text{AcO})_5^-$  devient majoritaire pour un pL inférieur à 1. Cette distribution n'est reproduite par aucune des deux espèces **Pu(IV)-D** et **Pu(IV)-E**.

L'espèce **Pu(IV)-E** n'est donc pas observée par les différents auteurs. Le complexe **Pu(IV)-E** est potentiellement un complexe mixte constitué de ligand acétate et hydroxo d'après la caractérisation EXAFS, alors que le complexe **Pu(IV)-D** ( $\text{Pu}(\text{AcO})_4$  ou  $5(\text{H}_2\text{O})_{2D}$ ) ne semble pas mixte. La stœchiométrie proposée pour l'espèce **Pu(IV)-E** est  $\text{Pu}(\text{AcO})_{m \geq 4}(\text{OH})_{yE}(\text{H}_2\text{O})_{zE}^{(4-mE-yE)^+}$ . Ces deux complexes ne sont pas successifs mais plutôt en compétition. Toutefois, il existe une grande incertitude quant à la structure du complexe **Pu(IV)-E**. Un modèle structural obtenu par DRX monocristal semble indispensable pour résoudre la structure du complexe **Pu(IV)-E** en solution et obtenir des informations supplémentaires sur sa stœchiométrie et sa structure.

## CONCLUSION

Le couplage des différentes techniques Vis-NIR, EXAFS et ESI-MS permet d'apporter des informations structurales sur les complexes qui existent en solution avec le cluster hexamérique également en solution. Les fractions d'atomes de plutonium engagés dans les différents complexes en solution sont connues et permettent l'interprétation des données EXAFS et ESI-MS. Le diagramme de distribution des espèces d'acétate de Pu(IV) présente deux zones. Une première à fort pL (entre 5,0 et 2,5) pour les espèces **Pu(IV)-A** et **Pu(IV)-B**, et une seconde à faible pL (entre 2,5 et -1,0) pour les espèces **Pu(IV)-D** et **Pu(IV)-E**. La formation du cluster hexamérique **Pu(IV)-C** est intermédiaire à ces deux domaines.

La caractérisation EXAFS des complexes **Pu(IV)-A** et **Pu(IV)-B** indique qu'il s'agit plutôt de complexes monomériques. L'ajustement des paramètres EXAFS indique que deux distances Pu-O existent autour du cation, une courte et une longue. La distance courte peut être associée à des ligands hydroxo ou acétate monodenté, la distance longue à des acétates bidentés ou des molécules d'eau. Sur la base des résultats, les complexes susceptibles d'exister sont respectivement pour les complexes **Pu(IV)-A** et **Pu(IV)-B** les complexes  $\text{Pu}(\text{AcO})(\text{OH})_{yA}(\text{H}_2\text{O})_{zA}^{(3-yA)^+}$  et  $\text{Pu}(\text{AcO})_2(\text{OH})_{yB}(\text{H}_2\text{O})_{zB}^{(2-yB)^+}$ .

Pour le complexe **Pu(IV)-D** l'ajustement des paramètres EXAFS a conduit à l'identification d'un complexe monomérique avec une seule couche d'oxygène autour du plutonium absorbant en coordinance 9 ou 10. Le nombre d'atomes de carbone en seconde sphère est évalué à 4 ou 5. Le complexe proposée pour l'espèce **Pu(IV)-D** est  $\text{Pu}(\text{AcO})_4$  ou  $5(\text{H}_2\text{O})_{2D}^{(-)}$ .

Pour le complexe **Pu(IV)-E**, la spectroscopie EXAFS montre qu'il existe deux distances Pu-O : une courte (hydroxo et/ou un acétate monodenté) et une longue (correspondant à un acétate bidenté et/ou une molécules d'eau). Les atomes de carbone en seconde sphère ne sont pas visibles. Seul un ajustement partiel des oscillations a pu être obtenu. La stœchiométrie proposée pour le complexe

**Pu(IV)-E** est  $\text{Pu}(\text{ACO})_{mE \geq 4}(\text{OH})_{yE}(\text{H}_2\text{O})_{zE}^{(4-mE-yE)+}$ . L'attribution de cette espèce n'a pas été proposée dans la littérature, ce qui montre l'intérêt de réévaluer la spéciation du plutonium (IV) en milieu acétate.

Dans cette étude, l'hypothèse de la formation de complexes polynucléaires à pont acétate pour ces quatre espèces a été exclue. Toutefois, il faut souligner que la distance Pu-Pu seraient trop importante pour être visible par EXAFS.<sup>10</sup>

Enfin, aucun ion polynucléaire n'a été détecté par ESI-MS, en accord avec l'analyse EXAFS. Toutefois, les résultats ont montré que cette technique n'était pas représentative de la stœchiométrie en acétate des espèces monomériques **Pu(IV)-A**, **Pu(IV)-B**, **Pu(IV)-D** et **Pu(IV)-E** en solution aqueuse. En conclusion, il faut bien préciser que les hypothèses de stœchiométrie formulées sont à confirmer notamment à l'aide d'approches expérimentales ou théoriques qui restent à développer.

## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

---

La stabilisation en solution aqueuse des clusters d'actinide (IV) est délicate car leur formation est issue d'une compétition entre les réactions de condensation et de complexation. Eu égard la difficulté d'identifier les clusters en solution, la quantité d'information disponible sur leur formation est faible et elles ne sont pas toujours prises en compte dans les modèles de spéciation. Pour tenter d'enrichir ces données, le travail s'est orienté sur un ligand simple, modèle des ligands carboxylates capable de stabiliser les clusters en solution : l'acétate. Si des clusters de formiate et d'acétate ont été rapportés en solution pour Th(IV), U(IV) et Np(IV), ce n'est pas le cas pour Pu(IV). De plus, les données disponibles sur la spéciation en solution des complexes « classiques » monomériques d'acétate de plutonium (IV) sont rares, incomplètes et parfois en contradiction.

L'objectif de la thèse a donc été d'étudier le plutonium (IV) en solution en présence du ligand acétate. Pour cela, une approche multi-technique a été mise en place pour caractériser les espèces formées en solution, à la fois expérimentales (Vis-NIR, EXAFS, ESI-MS) et théorique (DFT). Deux paramètres chimiques ont été exploités pour faire varier la spéciation du plutonium au degré d'oxydation +IV : le pH et la concentration d'ion acétate. Des tentatives de synthèses de cristaux ont été menées, mais sans succès.

Les espèces d'acétate de plutonium (IV) ont d'abord été analysées par spectroscopie d'absorption électronique Vis-NIR. Cette technique est un outil de choix pour Pu(IV) au vu de la grande sensibilité des bandes d'absorption du cation à son environnement chimique. Pour observer l'ensemble des espèces susceptibles d'être formées en solution, la concentration de ligand acétate  $[\text{AcO}^-]_{\text{libre}}$  et le pH ont été largement variées. Il faut noter que c'est la forme déprotonée du ligand qui a été supposée complexante au cours de travail. Chaque échantillon a été suivi dans le temps, jusqu'à atteindre un état supposé stationnaire, parfois sur plusieurs milliers d'heures. La formation de colloïdes de Pu(IV), et la dismutation de Pu(IV) en Pu(III) et Pu(VI) a été surveillée. Après déconvolution des spectres Vis-NIR, huit composantes spectrales Vis-NIR différentes ont pu être isolées : trois espèces aquo ( $\text{Pu}^{3+}$ ,  $\text{Pu}^{4+}$  et  $\text{PuO}_2^{2+}$ ) et cinq complexes acétate de Pu(IV) (Pu(IV)-A, Pu(IV)-B, Pu(IV)-C, Pu(IV)-D et Pu(IV)-E).

La grande difficulté pour la caractérisation de ces espèces est qu'elles sont en mélange. Pour tenter de les identifier, les fractions d'atomes de plutonium engagés dans les différentes espèces ont été estimées par déconvolution des spectres Vis-NIR (plusieurs centaines de spectres Vis-NIR). Un diagramme de distribution des espèces a été proposé en fonction de la concentration en ligand libre,  $\text{pL} = -\log([\text{AcO}^-]_{\text{libre}})$ . Connaissant la distribution des espèces en solution en fonction du pL, les espèces d'acétate de Pu(IV) ont pu être analysées par spectroscopie EXAFS et par spectrométrie ESI-MS de façon précise et ciblée.

Dans un premier temps, l'espèce Pu(IV)-C a été caractérisée par spectroscopie Vis-NIR, EXAFS et par spectrométrie ESI-MS. La spectroscopie Vis-NIR a permis de s'assurer que l'espèce Pu(IV)-C était formée en solution, et qu'aucun colloïde de Pu(IV) n'était présent. A partir de cette composition de la solution, l'espèce Pu(IV)-C a été caractérisée par EXAFS comme le cluster hexamérique  $\text{Pu}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{AcO})_{12}(\text{H}_2\text{O})_6$ .

L'approche par chimie quantique a aidé à l'interprétation des résultats obtenues par spectroscopie EXAFS. Les oscillations EXAFS de l'espèce Pu(IV)-C ont pu être calculées *ab initio* à partir de la structure optimisée par DFT et du calcul des fréquences associées. Cette approche avait déjà été faite pour des complexes monomériques de plutonium, mais jamais sur des structures avec autant d'atomes, telles que des clusters. Cela confirme l'intérêt de caractériser les clusters par chimie théorique. Il a notamment été conclu que l'impact des électrons  $5f^4$  sur la structure était modéré et qu'ils conduisaient à une légère déformation de la géométrie du cœur. Des clusters théorique

d'acétate de Pu(IV) avec d'autres nucléarités et géométries ont été confrontés au spectre EXAFS expérimental de l'espèce Pu(IV)-C, dans le but de confirmer la forme hexamérique du cluster.

La formation du cluster  $\text{Pu}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{AcO})_{12}(\text{H}_2\text{O})_6$  vient compléter la série des clusters d'acétate et formiate d'actinides (IV). Le spectre Vis-NIR de l'espèce Pu(IV)-C a été confronté à ceux de la littérature. Il en a été conclu que cette espèce avait été formée par d'autres auteurs, sans pour autant l'attribuer. Enfin, l'espèce Pu(IV)-C a été caractérisée par spectrométrie ESI-MS. Cette caractérisation a montré que les ions hexamères pouvaient être détectés en phase gaz, suite à une réorganisation du cœur plutôt qu'une modification des ligands en surface. Cette observation vient compléter la littérature qui n'avait pas rapportée d'ions hexamères de Pu(IV) par spectrométrie ESI-MS.

Dans un second temps, les espèces Pu(IV)-A, Pu(IV)-B, Pu(IV)-D et Pu(IV)-E ont été caractérisées en solution par les techniques de spectroscopie Vis-NIR, EXAFS et de spectrométrie ESI-MS. L'analyse des échantillons par spectroscopie Vis-NIR est réalisée en simultanée de l'analyse EXAFS ou ESI-MS. La déconvolution des spectres Vis-NIR renseigne sur la distribution des espèces au moment de la caractérisation EXAFS ou ESI-MS. La caractérisation par chimie théorique n'a pas semblé être pertinente.

L'identification des espèces Pu(IV)-A, Pu(IV)-B, Pu(IV)-D et Pu(IV)-E par spectrométrie ESI-MS a montré que les ions formés en phase gaz n'étaient potentiellement pas représentatifs des espèces présentes en solution. Toutefois, l'absence d'ion hexamère a conduit à l'hypothèse de l'absence de cluster en solution. La caractérisation EXAFS de ces quatre espèces a montré qu'il s'agissait de complexes « classiques » monomériques, en accord avec l'hypothèse formulée par ESI-MS.

La caractérisation EXAFS des espèces Pu(IV)-A et Pu(IV)-B n'a pu être que partielle. D'abord parce que les espèces étaient en mélange dans l'échantillon analysé. Ensuite, l'interaction entre le plutonium et les atomes de carbone des ions acétate n'est pas observable pour ces deux espèces. Il n'a pas été possible de déterminer le nombre d'acétate associé au cation. Toutefois, le dédoublement des distances de la sphère d'oxygène autour du plutonium a permis de faire l'hypothèse que ces espèces pouvaient être hydrolysées. Le spectre EXAFS de l'espèce Pu(IV)-D a pu être isolé par déconvolution. L'analyse des données a montré que le plutonium était complexé à quatre ou cinq ligands acétates bidentés, sans être hydroxylé. La caractérisation EXAFS de l'espèce Pu(IV)-E n'a pu être que partielle et l'ajustement des paramètres EXAFS a mis en évidence deux couches d'oxygène autour du plutonium. L'hypothèse d'une espèce hydroxylée pour l'espèce Pu(IV)-E a été avancée.

Les spectres Vis-NIR des espèces Pu(IV)-A, Pu(IV)-B et Pu(IV)-D sont en relativement bon accord avec ceux attribués aux espèces  $\text{Pu}(\text{AcO})_1^{3+}$ ,  $\text{Pu}(\text{AcO})_2^{2+}$  et  $\text{Pu}(\text{AcO})_4$  dans la littérature. Mais le spectre Vis-NIR de l'espèce Pu(IV)-E ne semble pas avoir été observé par d'autres auteurs. La cinétique de formation de cette espèce étant très lente (plus de 500 h), il est envisageable que les auteurs n'aient pas laissé suffisamment vieillir les échantillons pour espérer former cette espèce. Pour finir, le diagramme de distribution des espèces en pL a apporté les éléments de discussion nécessaires à des hypothèses pour les stœchiométries de ces quatre espèces. Les espèces Pu(IV)-A et Pu(IV)-B semblent des complexes monomériques  $\text{Pu}(\text{AcO})(\text{OH})_{\gamma\text{A}}(\text{H}_2\text{O})_{z\text{A}}^{(3-\gamma\text{A})+}$  et  $\text{Pu}(\text{AcO})(\text{OH})_{\gamma\text{B}}(\text{H}_2\text{O})_{z\text{B}}^{(2-\gamma\text{B})+}$ . La stœchiométrie de l'espèce Pu(IV)-D proposée est  $\text{Pu}(\text{AcO})_4 \text{ ou } 5(\text{H}_2\text{O})_{\gamma\text{D}}^{(-)}$  et celle l'espèce Pu(IV)-E est  $\text{Pu}(\text{AcO})_{m \geq 4}(\text{OH})_{\gamma\text{E}}(\text{H}_2\text{O})_{z\text{E}}^{(4-m\text{E}-\gamma\text{E})+}$ .

Ainsi, le diagramme de distribution des espèces en pL est complexe. La formation d'espèces à la fois hydroxylées et complexées, tel que le cluster, semble perturber cette distribution. L'axe en  $pL = -\log([AcO^-]_{libre})$  ne semble pas rendre compte des réactions d'hydrolyse et de complexation simultanément, eu égard l'irréversibilité des réactions d'hydrolyse. En effet, plusieurs valeurs de pH peuvent exister pour une même valeur de pL, pourvu que la quantité de  $[Ac]_{tot}$  soit adaptée. De plus, du fait de la large concentration d'acétate dans les solutions étudiées, il n'est pas possible de quantifier la part de pH venant des réactions d'hydrolyse et celle venant de l'équilibre acido-basique acétate / acide acétique. En perspective, il conviendrait de poursuivre ces travaux et d'étudier si toutes les espèces de ce diagramme sont effectivement en équilibre thermodynamique les unes avec les autres.

Il existe une vraie incertitude quant à la présence de ligands hydroxo sur la structure des complexes monomériques d'acétate de Pu(IV) : Pu(IV)-A, Pu(IV)-B, et Pu(IV)-E. L'obtention de ces complexes sous forme solide et une caractérisation par DRX sur monocristal apporterait les informations nécessaires à leur résolution structurale. Ces informations seront pertinentes pourvus que la structure soit conservée en solution. Cette approche par voie solide semble indispensable pour l'espèce Pu(IV)-E dont le coefficient stœchiométrique en acétate et en hydroxo restent à déterminer. Enfin, la caractérisation de ces espèces par électrophorèse capillaire permettrait d'identifier la charge des espèces en solution et d'apporter une caractérisation supplémentaire aux stœchiométries envisagées.

Il a été remarqué que le complexe 1:3 est l'ion systématiquement formé en phase gaz par ESI-MS, et ce quelles que soient les conditions chimiques testées. Cette espèce semble particulièrement stable en phase gaz, mais n'a jamais été observée en solution. Toutes les espèces susceptibles de se former en solution n'ont peut-être pas été établies. La composante Vis-NIR d'une espèce supplémentaire a pu ne pas être isolée par déconvolution des spectres Vis-NIR, car Pu(IV) avec le ligand acétate forment des mélanges d'espèces importants. Il est également envisageable que cette espèce ne soit pas stable thermodynamiquement en solution.

Enfin, même si tous les échantillons ont été suivis au cours du temps, l'analyse approfondie de ces données reste à effectuer. Les constantes cinétiques sont encore inconnues car les stœchiométries ne sont pas obtenues avec exactitude. La possibilité de suivre cinétiquement la formation et l'évolution du cluster Pu(IV)-C ouvre la voie à l'étude des mécanismes de formation des clusters d'actinide (IV).

## ANNEXES

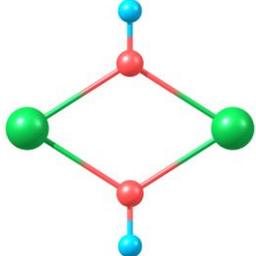
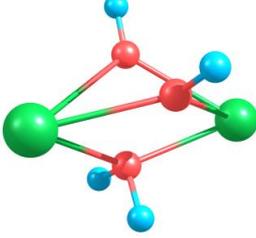
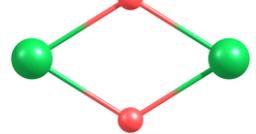
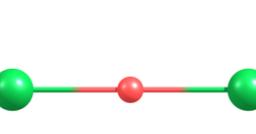
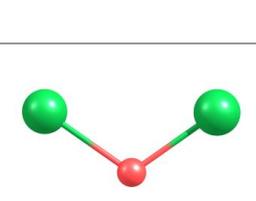
---

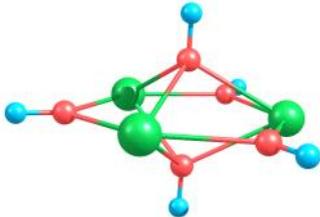
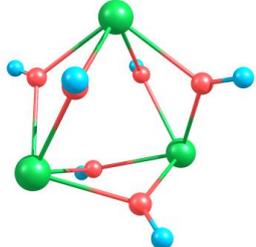
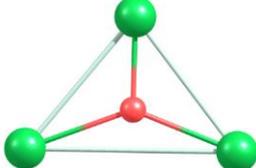
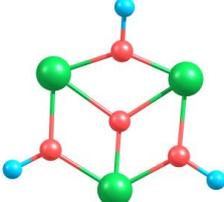
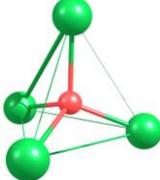
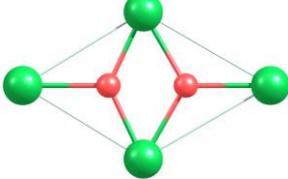
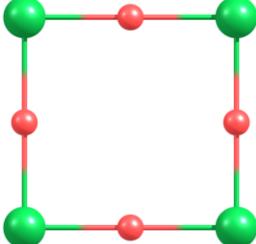
## ANNEXE A – DONNEES DE LA LITTERATURE COMPLEMENTAIRES

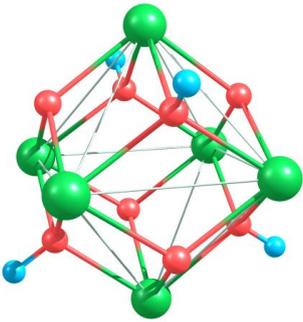
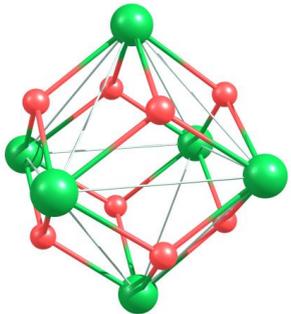
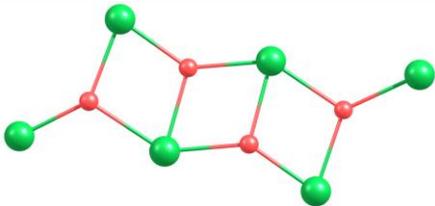
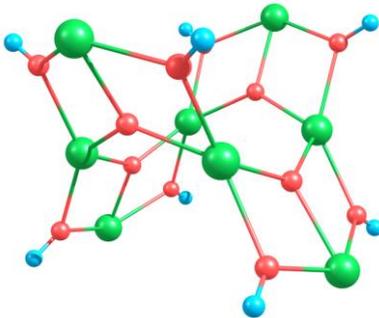
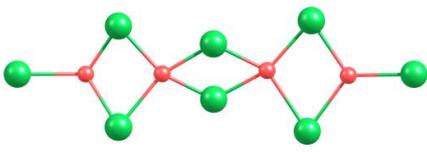
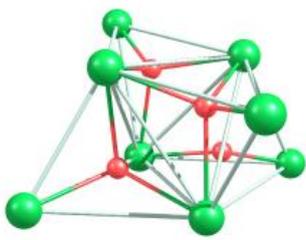
### 1. LISTE DES GEOMETRIES DES CLUSTERS A L'ETAT SOLIDE

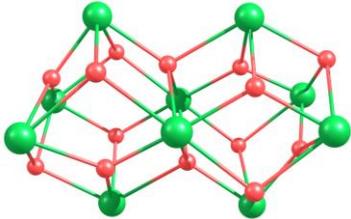
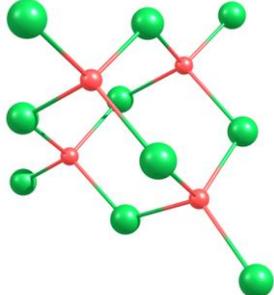
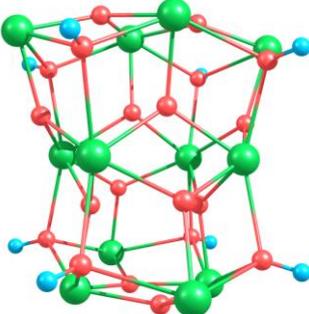
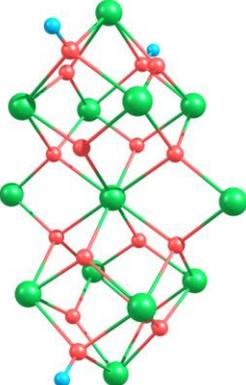
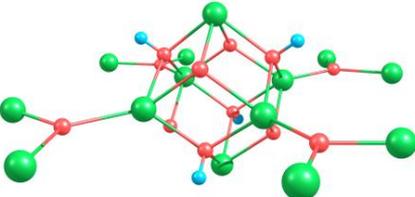
La totalité des structures rapportées à l'état solide sont données dans le Tableau A-1. Certains de ces composés sont décrits avec des degrés d'oxydation mixtes par leurs auteurs. C'est le cas de  $[U_6O_8(\mu_2-OTf)_8(\eta_2-OTf)_4]$ ,  $[U_6O_8(OTf)_{12}(H_2O)_3]$  et  $[U_{12}O_{12}(OH)_8I_2(\mu_2-OTf)_{16}-(CH_3CN)_8]$ <sup>59</sup> ou encore du 16-mère  $[U_{16}O_{22}(OH)_2(C_6H_5COO)_{24}]$ <sup>47</sup> avec un mélange U(IV)/U(V).

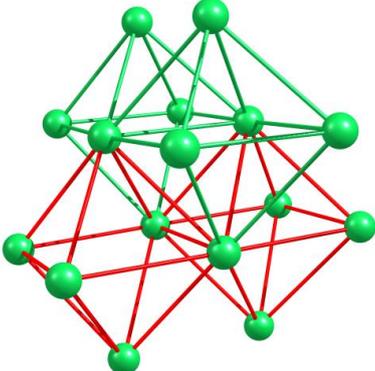
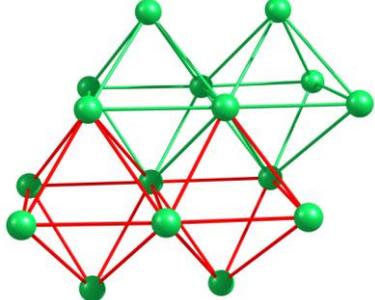
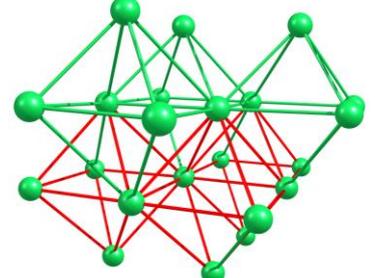
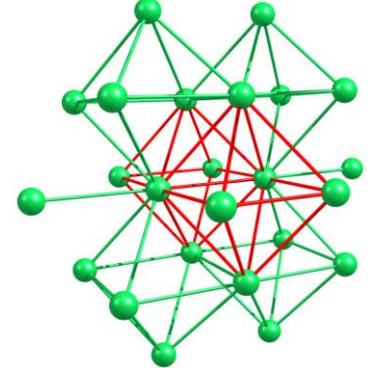
Il est à noter que les clusters de cérium (IV) et de zirconium (IV) présentent des similitudes structurales avec les clusters d'actinide (IV). Les mêmes géométries sont observées, notamment pour le cérium (IV) pour des stœchiométries identiques à celles des actinides (IV).<sup>146-148</sup>

Nucléarité	Géométrie	Représentation	Référence
2	$[An_2(\mu_2-OH)_2]$		Th <sup>53,149-155</sup> U <sup>55,156,157</sup> Pu <sup>30,54</sup>
	$[An_2(\mu_2-OH)_2(H_2O)]$		Th <sup>32,158</sup>
	$[An_2(\mu_2-O)_2]$		U <sup>31,45,156,159</sup>
	$[An_2(\mu_2-O)]$ Linéaire		Th <sup>56,160</sup> U <sup>27,161-164</sup> Pu <sup>28</sup>
	$[An_2(\mu_2-O)]$ Coudé		U <sup>29,31,159,165-168</sup>

Nucléarité	Géométrie	Représentation	Référence
3	$[An_3(\mu_3-OH)_5]$		Th <sup>33</sup>
	$[An_3(\mu_3-OH)_6]$		Th <sup>34</sup>
	$[An_3(\mu_3-O)]$		Th <sup>155,169</sup> U <sup>36,37,170,171</sup>
	$[An_3(\mu_3-O)(\mu_2-OH)_3]$		Th <sup>35</sup>
4	$[An_4(\mu_4-O)]$		Th <sup>57,161</sup> U <sup>37</sup>
	$[An_4(\mu_3-O)_2]$		U <sup>35,38,172,173</sup>
4	$[An_4(\mu_2-O)_4]$		U <sup>39</sup>

Nucléarité	Géométrie	Représentation	Référence
6	$[An_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4]$		Th <sup>62-64,95,103,174-178</sup> U <sup>5,40,42,51,58,60,61,64,65,95,172,179</sup> -182 Np <sup>40,41</sup> Pu <sup>25,40,89</sup>
	$[An_6(\mu_3-O)_8]$		U <sup>59,61,179</sup> U* <sup>59</sup>
	$[An_6(\mu_3-O)_4]$		U <sup>42</sup>
8	$[An_8(O)_4(OH)_8]$		Th <sup>43</sup>
8	$[An_8(O)_4]$		U <sup>45</sup>
			U <sup>44</sup>

Nucléarité	Géométrie	Représentation	Référence
10	$[An_{10}(\mu_3-O)_8(\mu_3-OH)_6]$		U <sup>42,47</sup>
	$[An_{10}O_4]$		Th <sup>183</sup>
12	$[An_{12}(OH)_8(O)_{12}]$		U <sup>42</sup> U* <sup>59</sup>
13	$[An_{13}O_{12}(OH)_4]$		U <sup>42</sup>
14	$[U_{14}O_8(OH)_4]$		U <sup>46</sup>

Nucléarité	Géométrie	Représentation	Référence
16	$[An_{16}O_{15}(OH)_8]$ ou $[An_{16}O_{19}(OH)_4]$		$U^{42}$ $Pu^{48}$
	$[An_{16}O_{22}(OH)_2]$		$U^* 47$
22	$[An_{22}(O)_{28}(OH)_4]$		$Pu^{48}$
24	$[An_{24}O_{30}(OH)_2]$		$U^{42}$

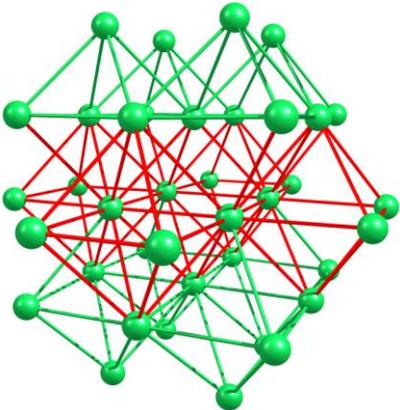
Nucléarité	Géométrie	Représentation	Référence
38	[An <sub>38</sub> O <sub>56</sub> ]		U <sup>42,50,51,51</sup> Np <sup>52</sup> Pu <sup>48,49</sup>

Tableau A-1. Géométries des cœurs de clusters à pont oxo et hydroxo dans des composés d'actinide (IV) solides. Par soucis de clarté, certains clusters de hautes nucléarités ( $N > 13$ ) sont représentés avec les cations métalliques uniquement. Vert : actinide, rouge : oxygène, bleu : hydrogène. \*composés à valence mixte IV/V suspectée.

## 2. SPECTRES VIS-NIR DE PU(IV) AVEC LE LIGAND FORMIATE DE LA LITTÉRATURE

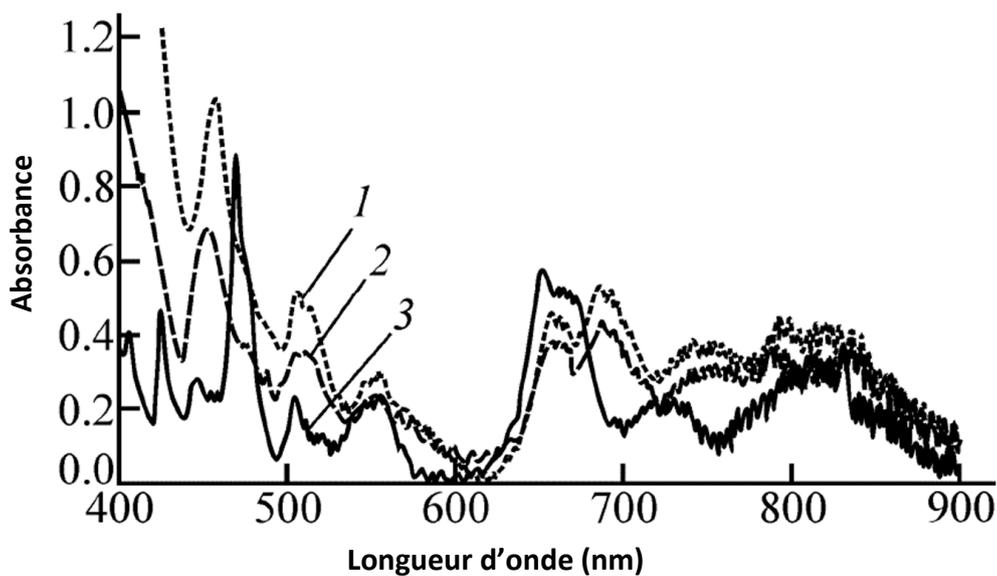


Figure A-1. Spectres d'absorption Vis-NIR de Pu(IV) rapportés par Shilov et al.<sup>77</sup> à (1)  $[\text{HCOO}^-]_{\text{tot}}=25,7 \text{ M}$   $[\text{Pu}]=1,66 \text{ mM}$  (2)  $[\text{HCOO}^-]_{\text{tot}}=1,29 \text{ M}$   $\text{pH}=4,43$   $\text{pL}=0,41$   $[\text{Pu}]=1,17 \text{ mM}$ , (3)  $[\text{Pu}]=1,58 \text{ mM}$  en milieu  $[\text{HClO}_4]=1,14 \text{ M}$ .

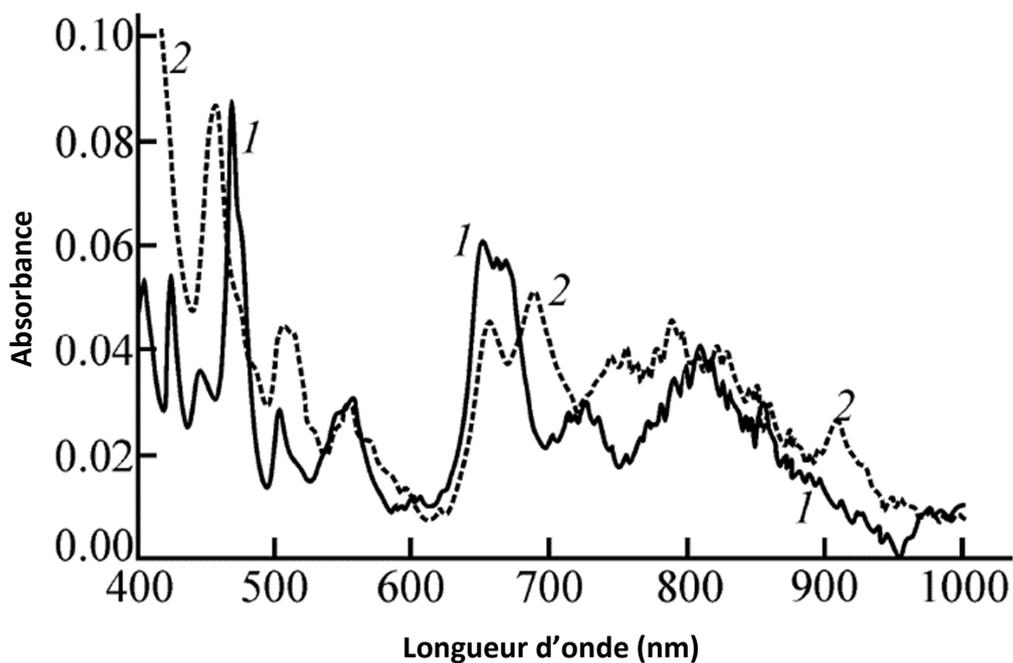


Figure A-2. Spectres d'absorption Vis-NIR de Pu(IV) rapportés par Bessonov et al.<sup>76</sup> à (1) en milieu  $[\text{HClO}_4]=1,15 \text{ M}$  et (2) dans  $[\text{Ac}]_{\text{tot}}=1,15 \text{ M}$   $\text{pH}=6,1$   $\text{pL}=0,0$ . La concentration de Pu(IV) n'est pas précisée par les auteurs.

### 3. SPECTRES VIS-NIR DE PU(IV) AVEC LE LIGAND ACETATE DE LA LITTERATURE

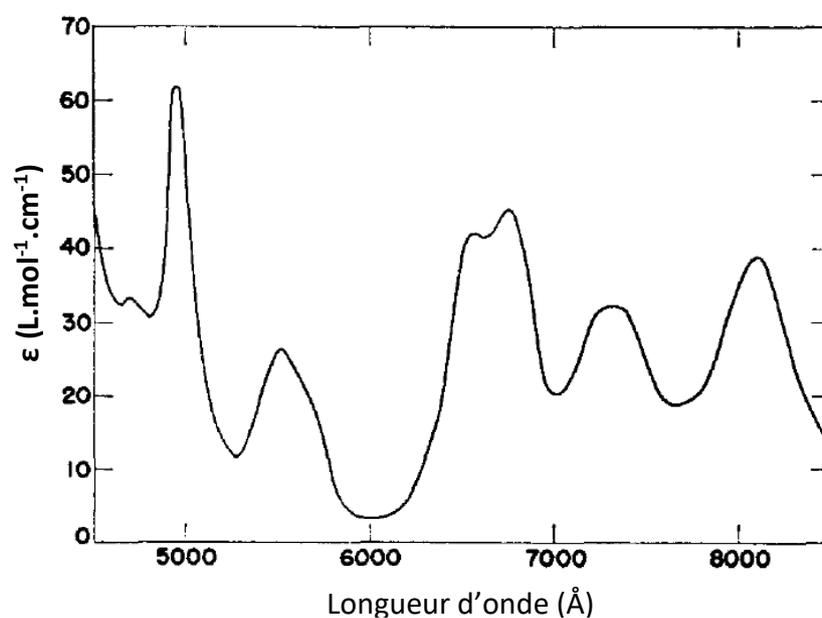


Figure A-3. Spectre d'absorption Vis-NIR issu de la dissolution de  $\text{Pu}(\text{AcO})_4(s)$  dans une solution  $\text{HClO}_4\text{-AcOH}$  0,5 M pour  $[\text{Pu}(\text{IV})]=8,6 \cdot 10^{-3}$  M par Alei et al.<sup>82</sup>

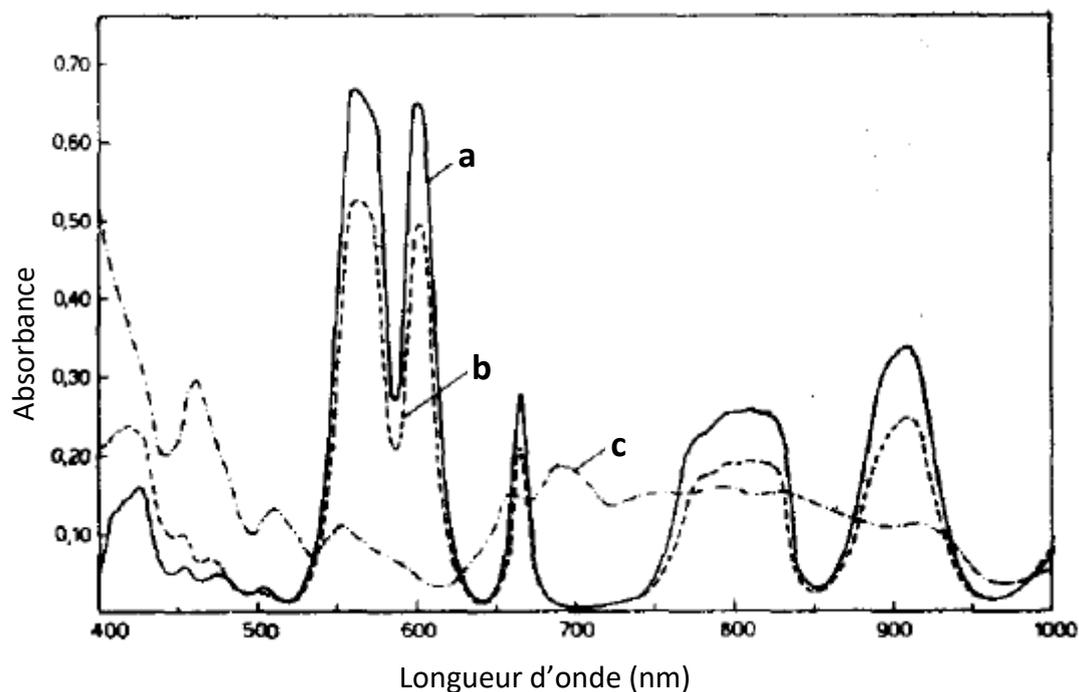


Figure A-4. Spectres Vis-NIR enregistrés par Magon et al.<sup>83</sup> à (a)  $[\text{Pu}(\text{III})]=48$  mM en milieu  $[\text{HClO}_4]=11,78$  mM (b)  $[\text{Pu}(\text{III})]=48$  mM en milieu  $[\text{HClO}_4]=11,78$  mM et  $[\text{Ac}]_{\text{tot}}$  entre 20 et 60 mM, (c)  $[\text{Ac}]_{\text{tot}}=200$  mM,  $\text{pH}=3,7$   $\text{pL}=1,8$   $[\text{Pu}(\text{IV})]=6,7$  mM

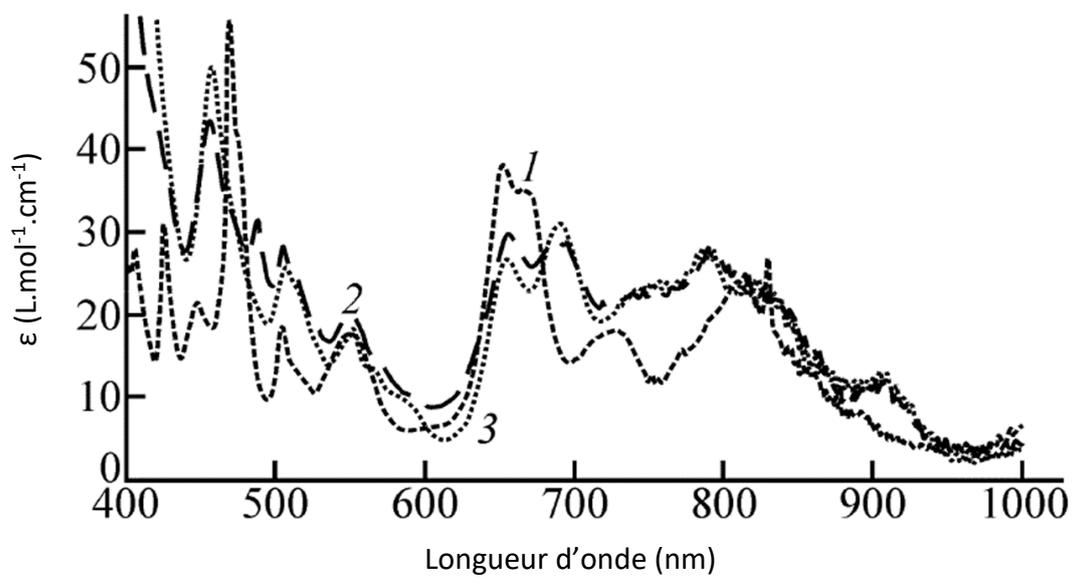


Figure A-5. Spectres d'absorption Vis-NIR de Pu(IV) avec le ligand acétate rapportés par Bessonov et al.<sup>84</sup> à (1) [Pu]=3,9 mM en milieu [HClO<sub>4</sub>]=1,13 M, (2) [Ac]<sub>tot</sub>=1,1 M pH=4,3 pL=0,52 [Pu]=2,8 mM (3) [Ac]<sub>tot</sub>=1,16 M pH=6,0 pL=-0,06 [Pu]=3,9 mM.

## ANNEXE B – TABLEAU DES CONDITIONS CHIMIQUES DES ECHANTILLONS

Nom	[Ac] <sub>tot</sub> (M)	pH	[Pu] (M)	[Pu(IV)] (M)	[NO <sub>3</sub> ] (M)	[Li <sup>+</sup> ] (M)	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] (M)	I (M)	pL
Etude des composantes Pu-acétate									
1 - [Ac] <sub>tot</sub> =0,16 M pH=0,8 [Pu]=4,8mM	0,16	0,8	4,8E-03	2,5E-03	0,11	0,0	0,0	0,06	4,76
2 - [Ac] <sub>tot</sub> =0,5M pH=0,8 [Pu]=4,8 mM	0,50	0,8	4,8E-03	4,0E-03	0,15	0,0	0,0	0,08	4,26
3 - [Ac] <sub>tot</sub> =0,16 M pH=1,3 [Pu]=4,8 mM	0,16	1,3	4,8E-03	4,1E-03	0,11	0,0	0,0	0,06	4,27
4 - [Ac] <sub>tot</sub> =0,8 M pH=0,8 [Pu]=4,8 mM	0,80	0,8	4,8E-03	4,2E-03	0,11	0,0	0,0	0,06	4,06
5 - [Ac] <sub>tot</sub> =0,8 M pH=0,8 [Pu]=3,9 mM †	0,80	0,8	3,9E-03	3,4E-03	0,21	0,1	0,0	0,15	4,06
6 - [Ac] <sub>tot</sub> =1 M pH=0,8 [Pu]=4,8 mM	1,00	0,8	4,8E-03	4,4E-03	0,15	0,0	0,0	0,08	3,96
7 - [Ac] <sub>tot</sub> =2 M pH=0,8 [Pu]=4,8 mM	2,00	0,8	4,8E-03	4,6E-03	0,15	0,0	0,0	0,08	3,66
8 - [Ac] <sub>tot</sub> =0,8 M pH=1,5 [Pu]=3,9 mM †	0,80	1,5	3,9E-03	3,8E-03	0,10	0,1	0,0	0,10	3,36
9 - [Ac] <sub>tot</sub> =2 M pH=1,2 [Pu]=3,9 mM	2,00	1,2	3,9E-03	3,9E-03	1,00	0,0	1,0	1,01	3,26
10 - [Ac] <sub>tot</sub> =0,8 M pH=1,9 [Pu]=4,8 mM	0,80	1,9	4,8E-03	4,7E-03	0,01	0,0	0,0	0,02	2,96
11 - [Ac] <sub>tot</sub> =0,16 M pH=2,7 [Pu]=4,8 mM	0,16	2,7	4,8E-03	4,8E-03	0,02	0,0	0,0	0,02	2,86
12 - [Ac] <sub>tot</sub> =2 M pH=2,3 [Pu]=3,9 mM	2,00	2,3	3,9E-03	3,9E-03	0,94	0,0	1,0	0,98	2,16
13 - [Ac] <sub>tot</sub> =2 M pH=2,8 [Pu]=3,9 mM	2,00	2,8	3,9E-03	3,9E-03	0,86	0,0	1,0	0,95	1,67
14 - [Ac] <sub>tot</sub> =2 M pH=2,9 [Pu]=3,9 mM †	2,00	2,9	3,9E-03	3,9E-03	0,07	0,1	0,0	0,12	1,57
15 - [Ac] <sub>tot</sub> =2 M pH=3,1 [Pu]=3,9 mM	2,00	3,1	3,9E-03	3,9E-03	0,80	0,0	1,0	0,93	1,37
16 - [Ac] <sub>tot</sub> =1 M pH=3,8 [Pu]=3,9 mM	1,00	3,8	3,9E-03	3,9E-03	0,71	0,0	1,0	0,91	1,01
17 - [Ac] <sub>tot</sub> =2 M pH=3,5 [Pu]=3,9 mM	2,00	3,5	3,9E-03	3,9E-03	0,60	0,0	1,0	0,86	0,98
18 - [Ac] <sub>tot</sub> =1 M pH=4,0 [Pu]=3,9 mM	1,00	4,0	3,9E-03	3,9E-03	0,61	0,0	1,0	0,89	0,83
19 - [Ac] <sub>tot</sub> =2 M pH=3,8 [Pu]=3,9 mM	2,00	3,8	3,9E-03	3,9E-03	0,41	0,0	1,0	0,81	0,71
20 - [Ac] <sub>tot</sub> =2 M pH=3,8 [Pu]=3,9 mM	2,00	3,8	3,9E-03	3,9E-03	0,41	0,0	1,0	0,81	0,71
21 - [Ac] <sub>tot</sub> =2 M pH=3,9 [Pu]=3,9 mM †	2,00	3,9	3,9E-03	3,8E-03	0,07	0,5	0,0	0,41	0,62
22 - [Ac] <sub>tot</sub> =1 M pH=4,3 [Pu]=3,9 mM	1,00	4,3	3,9E-03	3,9E-03	0,51	0,0	1,0	0,89	0,59
23 - [Ac] <sub>tot</sub> =3 M pH=3,8 [Pu]=3,9 mM	3,00	3,8	3,9E-03	3,9E-03	1,18	0,0	1,5	1,49	0,53
24 - [Ac] <sub>tot</sub> =3 M pH=3,8 [Pu]=3,9 mM †	3,00	3,8	3,9E-03	3,9E-03	0,07	0,6	0,0	0,49	0,53
25 - [Ac] <sub>tot</sub> =1 M pH=4,5 [Pu]=3,9 mM †	1,00	4,5	3,9E-03	3,9E-03	0,07	0,5	0,0	0,48	0,45
26 - [Ac] <sub>tot</sub> =1 M pH=4,5 [Pu]=4,8 mM	1,00	4,5	4,8E-03	4,8E-03	0,01	0,5	0,0	0,44	0,45
27 - [Ac] <sub>tot</sub> =2 M pH=4,1 [Pu]=3,9 mM	2,00	4,1	3,9E-03	3,9E-03	0,21	0,0	1,0	0,79	0,45
28 - [Ac] <sub>tot</sub> =2 M pH=4,1 [Pu]=3,9 mM	2,00	4,1	3,9E-03	3,9E-03	0,21	0,0	1,0	0,79	0,45
29 - [Ac] <sub>tot</sub> =2 M pH=4,2 [Pu]=3,9 mM	2,00	4,2	3,9E-03	3,9E-03	0,09	0,0	1,0	0,77	0,37
30 - [Ac] <sub>tot</sub> =2 M pH=4,3 [Pu]=3,9 mM	2,00	4,3	3,9E-03	3,9E-03	0,01	0,0	1,0	0,77	0,29
31 - [Ac] <sub>tot</sub> =2 M pH=4,3 [Pu]=3,9 mM	2,00	4,3	3,9E-03	3,9E-03	0,01	0,0	1,0	0,77	0,29
32 - [Ac] <sub>tot</sub> =3 M pH=4,1 [Pu]=3,9 mM	3,00	4,1	3,9E-03	3,9E-03	0,60	0,0	1,5	1,32	0,27
33 - [Ac] <sub>tot</sub> =1 M pH=5,0 [Pu]=3,9 mM	1,00	5,0	3,9E-03	3,9E-03	0,01	0,0	1,0	0,83	0,20
34 - [Ac] <sub>tot</sub> =2 M pH=4,4 [Pu]=3,9 mM	2,00	4,4	3,9E-03	3,9E-03	0,01	0,0	1,0	0,82	0,22
35 - [Ac] <sub>tot</sub> =2M pH=4,5 [Pu]=3,9 mM †	2,00	4,5	3,9E-03	3,7E-03	0,07	1,0	0,0	0,90	0,15
36 - [Ac] <sub>tot</sub> =3 M pH=4,3 [Pu]=3,9 mM	3,00	4,4	3,9E-03	3,9E-03	0,01	0,0	1,5	1,21	0,04
37 - [Ac] <sub>tot</sub> =3 M pH=4,5 [Pu]=4,8 mM	3,00	4,5	4,8E-03	4,8E-03	0,01	1,5	0,0	1,30	-0,02
38 - [Ac] <sub>tot</sub> =4 M pH=4,5 [Pu]=4,8 mM	4,00	4,5	4,8E-03	4,8E-03	0,01	2,0	0,0	1,72	-0,15
39 - [Ac] <sub>tot</sub> =4 M pH=4,5 [Pu]=4,8 mM	4,00	4,5	4,8E-03	4,8E-03	0,01	2,0	0,0	1,72	-0,15
40 - [Ac] <sub>tot</sub> =4 M pH=4,5 [Pu]=3,9 mM †	4,00	4,5	3,9E-03	3,9E-03	0,07	2,0	0,0	1,75	-0,15
41 - [Ac] <sub>tot</sub> =8 M pH=4,7 [Pu]=4,8 mM	8,00	4,7	4,8E-03	4,8E-03	0,01	4,0	0,0	3,87	-0,57
42 - [Ac] <sub>tot</sub> =10 M pH=4,7 [Pu]=4,8 mM	10,00	4,7	4,8E-03	4,8E-03	0,01	5,0	0,0	4,84	-0,67
43 - [Ac] <sub>tot</sub> =10 M pH=5,2 [Pu]=4,8 mM	10,00	5,2	4,8E-03	4,8E-03	0,01	0,0	7,3	7,34	-0,86
Etude spectroscopie EXAFS									
5 - [Ac] <sub>tot</sub> =0,8 M pH=0,8 [Pu]=3,9 mM †	0,80	0,8	3,9E-03	3,4E-03	0,21	0,1	0,0	0,15	4,06
14 - [Ac] <sub>tot</sub> =2 M pH=2,9 [Pu]=3,9 mM †	2,00	2,9	3,9E-03	3,9E-03	0,07	0,1	0,0	0,12	1,57
21 - [Ac] <sub>tot</sub> =2 M pH=3,9 [Pu]=3,9 mM †	2,00	3,9	3,9E-03	3,8E-03	0,07	0,5	0,0	0,41	0,62
24 - [Ac] <sub>tot</sub> =3 M pH=3,8 [Pu]=3,9 mM †	3,00	3,8	3,9E-03	3,9E-03	0,07	0,6	0,0	0,49	0,53
25 - [Ac] <sub>tot</sub> =1 M pH=4,5 [Pu]=3,9 mM †	1,00	4,5	3,9E-03	3,7E-03	0,07	0,5	0,0	0,48	0,45

Nom	[Ac] <sub>tot</sub> (M)	pH	[Pu] (M)	[Pu(IV)] (M)	[NO <sub>3</sub> ] (M)	[Li <sup>+</sup> ] (M)	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] (M)	I (M)	pL
35 - [Ac] <sub>tot</sub> =2 M pH=4,5 [Pu]=3,9 mM †	2,00	4,5	3,9E-03	3,7E-03	0,07	1,0	0,0	0,90	0,15
40 - [Ac] <sub>tot</sub> =4 M pH=4,5 [Pu]=3,9 mM †	4,00	4,5	3,9E-03	3,9E-03	0,07	2,0	0,0	1,75	-0,15
48 - [Ac] <sub>tot</sub> =4 M pH=4,5 [Pu]=7,0 mM †	4,00	4,5	7,0E-03	7,0E-03	0,16	2,1	0,0	1,84	-0,15
53 - [Ac] <sub>tot</sub> =8 M pH=4,5 [Pu]=10 mM †	8,00	4,5	1,0E-03	1,0E-03	0,18	4,0	0,0	3,51	-0,45
Etude spectroscopie ESI-MS									
44 - [Ac] <sub>tot</sub> =0,8 M pH=1,9 [Pu]=0,2 mM	0,8	1,9	2,0E-04	2,0E-04	4,0E-04	0,0	0,0	0,00	2,96
45 - [Ac] <sub>tot</sub> =2 M pH=2,9 [Pu]=0,2 mM	2,00	2,9	2,0E-04	2,0E-04	4,0E-04	0,0	0,0	0,01	1,57
46 - [Ac] <sub>tot</sub> =2 M pH=0,8 [Pu]=1,0 mM	2,00	0,8	1,0E-03	9,3E-04	0,15	0,0	0,0	2,29	3,66
47 - [Ac] <sub>tot</sub> =4 M pH=4,6 [Pu]=1,0 mM	4,00	4,6	1,0E-03	1,0E-03	2,0E-03	0,0	2,9	0,08	-0,21
Etude concentration de Pu									
47 - [Ac] <sub>tot</sub> =4 M pH=4,6 [Pu]=1,0 mM	4,00	4,6	1,0E-03	1,0E-03	2,0E-03	0,0	2,9	0,08	-0,21
38 - [Ac] <sub>tot</sub> =4 M pH=4,5 [Pu]=4,8 mM	4,00	4,5	4,8E-03	4,8E-03	0,01	2,0	0,0	1,72	-0,15
48 - [Ac] <sub>tot</sub> =4 M pH=4,5 [Pu]=7,0 mM †	4,00	4,5	7,0E-03	7,0E-03	0,16	2,1	0,0	1,84	-0,15
49 - [Ac] <sub>tot</sub> =4 M pH=4,5 [Pu]=10 mM †	4,00	4,5	1,0E-02	1,0E-02	0,24	2,1	0,0	1,88	-0,15
50 - [Ac] <sub>tot</sub> =4 M pH=4,5 [Pu]=10 mM	4,00	4,5	1,0E-02	1,0E-02	0,02	2,0	0,0	1,73	-0,15
51 - [Ac] <sub>tot</sub> =4 M pH=4,5 [Pu]=20 mM	4,00	4,5	2,0E-02	2,0E-02	0,02	2,0	0,0	1,75	-0,15
52 - [Ac] <sub>tot</sub> =4 M pH=4,5 [Pu]=20 mM	4,00	4,5	2,0E-02	2,0E-02	0,04	2,0	0,0	1,76	-0,15

Tableau B-2. Compositions chimiques des échantillons préparés à partir de la solution mère de Pu(IV) (1) à [Pu]=0,39 / 0,48 M en milieu HNO<sub>3</sub> 1 M. † Echantillon préparé à partir de la solution mère de Pu(IV) purifiée (2) à [Pu]=0,056 M en milieu HNO<sub>3</sub> 1 M.

## ANNEXE C – MATERIEL ET DESCRIPTION DES OUTILS D'ANALYSE

### 1. PRODUITS CHIMIQUES UTILISES

La composition isotopique des solutions de plutonium utilisées pour préparer les échantillons est la même pour tous les échantillons, à 0,155 % de  $^{238}\text{Pu}$  ; 77,043 % de  $^{239}\text{Pu}$  ; 21,070 % de  $^{240}\text{Pu}$ , 1,067 % de  $^{241}\text{Pu}$  et 0,665 % de  $^{242}\text{Pu}$ .

L'acide acétique glacial (99,7 %) est fourni par Fischer Scientifique.

L'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  (68 %) est fourni par VWR Chemicals.

L'hydroxyde de lithium monohydraté  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}_{(s)}$  (> 98 %) est fourni par Sigma Aldrich.

L'ammoniaque  $\text{NH}_3$  (30 %) est fournie par Alfa Aesar.

### 2. SPECTROSCOPIE EXAFS

La spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) est une technique permettant de décrire l'environnement chimique autour d'un atome absorbeur. Pour cela, une partie du faisceau X d'énergie  $E$  est absorbée par l'atome central et le coefficient d'absorption  $\mu(E)$  est mesuré. Si l'énergie du faisceau dépasse un seuil  $E_0$ , les électrons de cœur sont arrachés (couches électroniques K, L, M) et une intense bande d'absorbance est visible, marquant une discontinuité dans le spectre. Pour une énergie  $E_0 - 50 \text{ eV} < E < E_0 + 50 \text{ eV}$ , le coefficient d'absorption augmente fortement et la partie du spectre est appelé XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure). Pour  $E > E_0 + 50 \text{ eV}$ , l'absorbance est oscillante et cette partie est appelé EXAFS (Extended, X-ray Absorption Fine Structure). L'ensemble est décrit sur la Figure C-1.

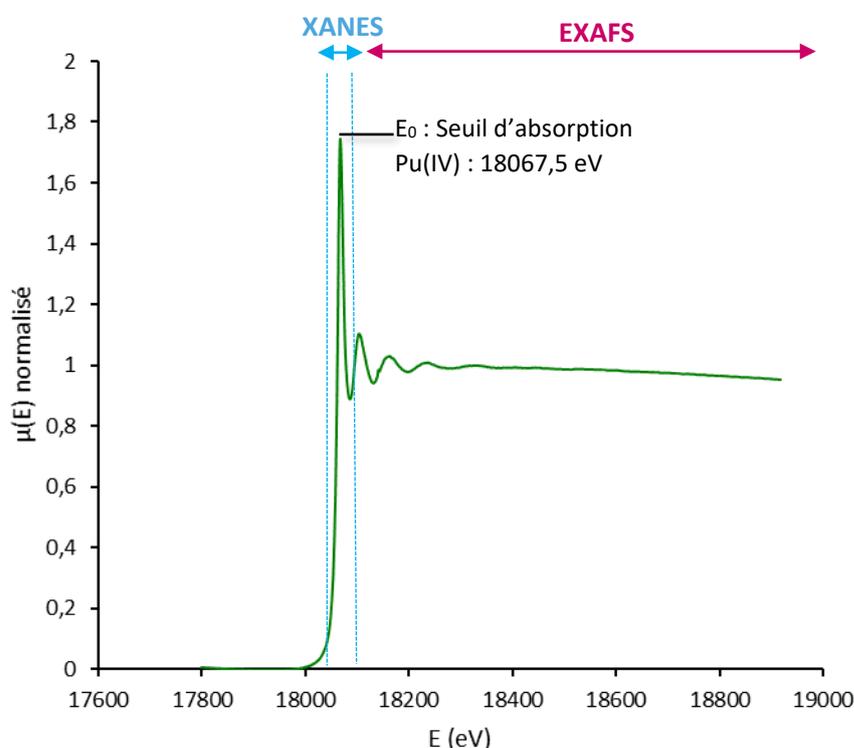


Figure C-1. Spectre d'absorption des rayons X normalisé au seuil  $L_{III}$  de plutonium (IV) en milieu nitrate  $\text{HNO}_3$  1 M.

La partie XANES apporte des renseignements sur la structure électronique de l'atome comme son degré d'oxydation. Le sommet de la raie blanche n'est pas le même pour Pu(III) que pour Pu(IV), Pu(V) et Pu(VI).

Dans la partie EXAFS, les photoélectrons créés après le seuil  $E_0$  sont réfléchis par les atomes voisins pour revenir au point de départ. La superposition entre l'onde sortante associée au photoélectron et les ondes rétrodiffusées par les atomes voisins crée des interférences, et donc des oscillations sur l'absorbance  $\mu(E)$  (Figure C-2). Si l'élément absorbant est seul, sans liaison chimique, le coefficient reste monotone et est noté  $\mu_0(E)$ . C'est le bruit de fond. La différence entre ces deux coefficients permet de rendre compte de l'environnement atomique de l'atome central :

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (C - 1)$$

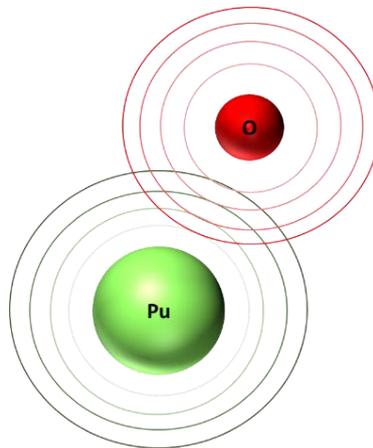


Figure C-2. Représentation ondulatoire du photoélectron autour de l'atome absorbant (Plutonium - vert) et des atomes voisins (oxygène - rouge).

Les oscillations  $\chi(E)$  sont ensuite exprimées en fonction du nombre d'onde  $k$ ,  $\chi(k)$ , et sont généralement pondérées en  $k^3$  (Figure C-3a)). Pour mieux interpréter la structure environnante de l'atome central, une transformée de Fourier (TF) des oscillations est effectuée pour passer dans l'espace réciproque (Figure C-3b) et ainsi caractériser l'environnement chimique de l'atome absorbé. Dans le cas de Pu(IV) en milieu  $\text{HNO}_3$  1M, il est observé sur la Figure C-3b un seul pic sur la TF, ce qui indique qu'une seule couche d'oxygène coordonne le plutonium à une distance  $R - \phi = 2 \text{ \AA}$ . Cependant, il n'est pas possible de discriminer les oxygènes des molécules d'eau de ceux des ligands nitrate.

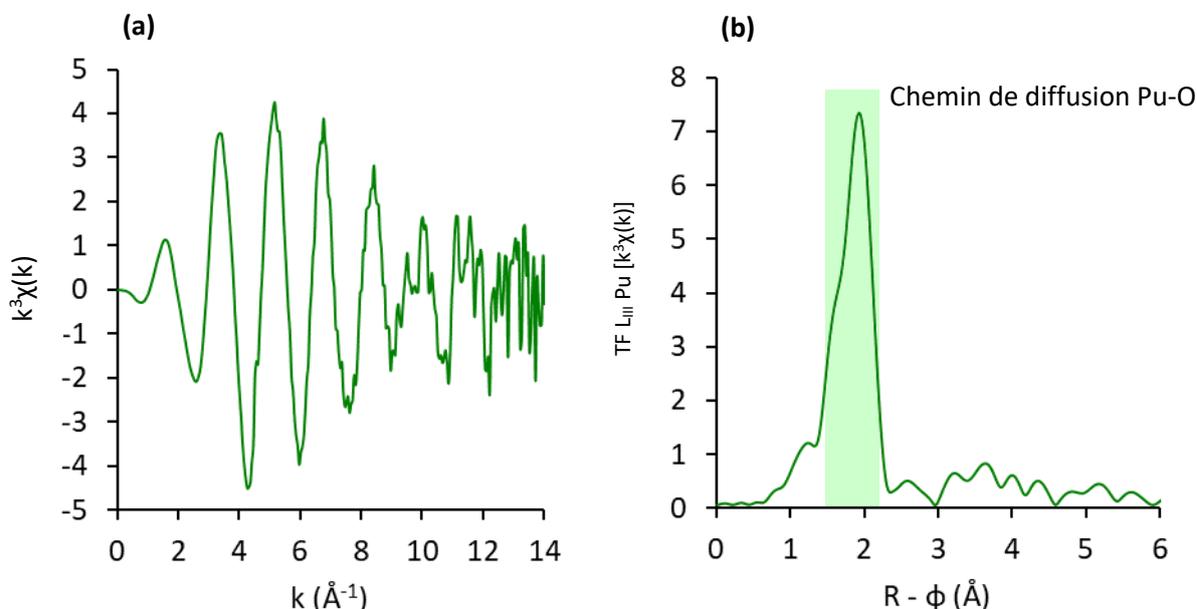


Figure C-3. Oscillations EXAFS pondérées en  $k^3$  de Pu(IV) en milieu  $\text{HNO}_3$  1 M mesurées au cours de cette thèse (a) et transformée de Fourier des oscillations entre 1 et  $14 \text{ \AA}^{-1}$  (b).

### 3. SPECTROMETRIE ESI-MS

La spectrométrie de masse (MS) détecte les ions de rapport masse sur charge  $m/z$ , donnant des informations sur la stœchiométrie des complexes en solution.

La première étape est l'ionisation des molécules. Ce processus est fait par un électro-nébuleur (Electrospray Ionisation – ESI) et s'applique à un échantillon liquide. La solution à analyser est conduite dans un capillaire par un poussoir avec un débit  $D$  ( $\mu\text{L/h}^{-1}$ ). Une différence de potentiel est appliquée entre l'ouverture du capillaire et la contre-électrode. Le champ électrique imposé produit des particules chargées (mono ou poly-chargées). Grâce à un gaz inerte ( $\text{N}_2$  par exemple), le solvant autour des particules ionisées s'évapore. Les ions formés sont alors chargés positivement ou négativement. Le mode de détection doit donc être précisé lors de l'analyse (positif ou négatif). Ces ions sont ensuite conduits vers l'analyseur, le TOF (Time Of Fly).

Une fois les ions dans l'analyseur, ces derniers sont accélérés par un champ électrique (quadripôle). Après accélération, ils sont expulsés et entrent dans une zone sans champ, appelé le tube de vol. Ainsi, en fonction de la vitesse qu'ils auront acquis, les ions vont pouvoir être séparés. Au regard de leur énergie cinétique, un ion va traverser cette région plus ou moins rapidement et le temps nécessaire pour faire ce voyage est proportionnel à  $\sqrt{\frac{m}{z}}$  pour ensuite arriver dans le détecteur et donner le spectre final.

Cette méthode est particulièrement adaptée pour les molécules polaires et thermosensibles, comme les complexes, car elle limite la fragmentation. Ainsi, le spectre obtenu en phase gaz sera au plus proche de ce qui est formé en solution.<sup>184,185</sup>

Le détail de l'appareillage en boîte à gant (BaG) pour la matière radioactive est donné sur la Figure C-4.

**1 – Injection de l'échantillon dans le capillaire**

**2 – Nébuliseur (en BaG) et analyseur TOF (hors BaG).**

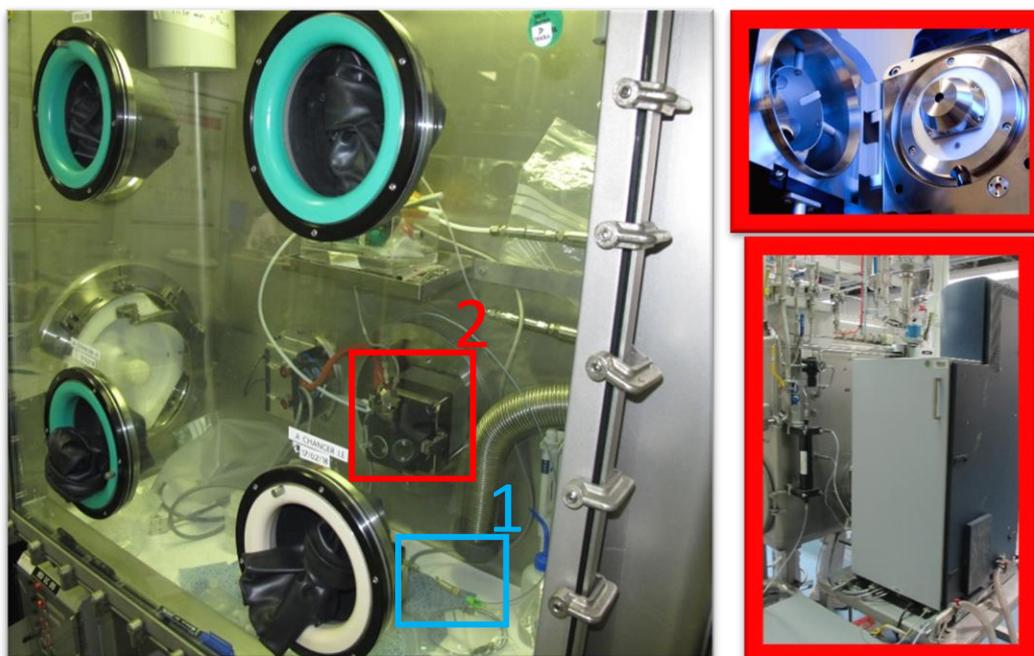


Figure C-4. Appareillage pour la spectrométrie de masse ESI-MS en boîte à gant sur ATALANTE.

## ANNEXE D – EQUATION DE $[AcO^-]_{LIBRE}$

Tout d'abord, il est rappelé que c'est la forme déprotonée acétate qui est considérée complexante vis-à-vis du plutonium. La concentration d'acétate totale  $[Ac]_{tot}$  en solution correspond à la somme des concentrations des ligands libres et liés au plutonium :

$$[Ac]_{tot} = [AcO^-]_{libre} + [AcO^-]_{lié} + [AcOH]_{libre} \quad (D - 1)$$

D'après l'équilibre acido-basique entre l'acide acétique et l'acétate libre, il vient que :

$$[AcO^-]_{libre} = \frac{K_a [AcOH]_{libre}}{[H^+]} \quad (D - 2)$$

Soit, à partir des équations 1 et 2 :

$$\begin{aligned} [Ac]_{tot} - [AcO^-]_{lié} &= \left(1 + \frac{[H^+]}{K_a}\right) [AcO^-]_{libre} \\ [AcO^-]_{libre} &= \frac{[Ac]_{tot} - [AcO^-]_{lié}}{\left(1 + \frac{[H^+]}{K_a}\right)} \end{aligned} \quad (D - 3)$$

Et la concentration d'acétate complexé au plutonium IV est donnée par l'équation :

$$[AcO^-]_{lié} = [Pu(IV)] \sum_i x_i^{Pu} * \frac{m_i}{n_i} \quad (D - 4)$$

Avec  $x_i^{Pu}$  les fractions d'atomes de plutonium engagés dans les espèces  $i$  qui composent la solution, et  $n$  et  $m$  les stœchiométries en plutonium et en ions acétates des espèces  $i$   $Pu_n(AcO)_m$  formées. Finalement, il vient que :

$$[AcO^-]_{libre} = \frac{[Ac]_{tot} - [Pu(IV)] \sum_i x_i^{Pu(IV)} * \frac{m_i}{n_i}}{1 + \frac{10^{-pH}}{10^{-pK_a}}} \quad (D - 5)$$

# ANNEXE E – COMPOSANTES ISOLEES PAR DECONVOLUTION DES SPECTRES VIS-NIR

## 1. COMPARAISON DES COMPOSANTES D'ACETATE DE Pu(IV) AVEC LES SPECTRES DE Pu(IV) AVEC LES IONS NITRATES

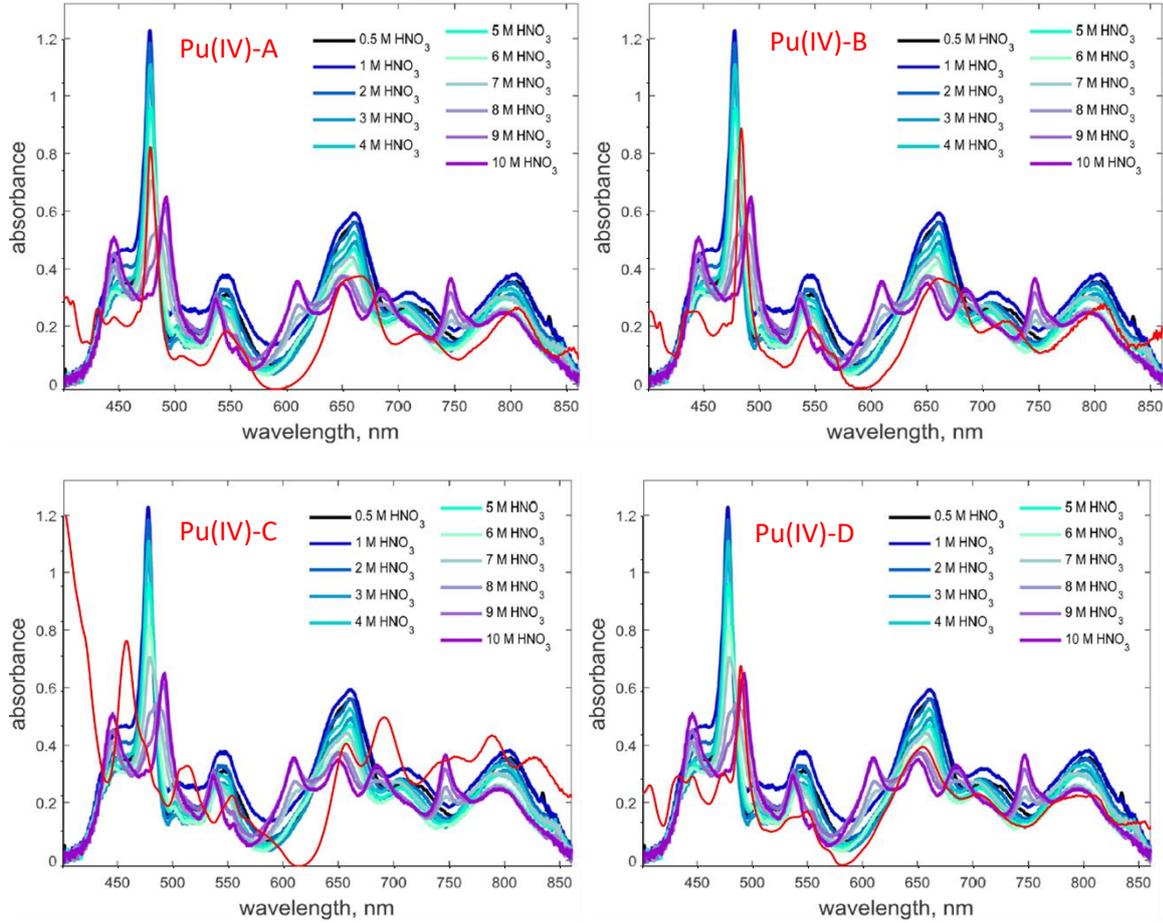


Figure E-1. Comparaison des composantes Pu(IV)-A, Pu(IV)-B, Pu(IV)-C et Pu(IV)-D isolées par déconvolution des spectres Vis-NIR avec les spectres d'absorption de Pu(IV) avec l'acide nitrique entre  $[HNO_3]=0,5 M$  à  $10 M$  rapportés par Lines et al.<sup>122</sup>

## 2. DETAILS POUR L'OBTENTION DE LA COMPOSANTE Pu(IV)-D

A partir des composantes de  $Pu^{3+}$ , Pu(IV)-C et Pu(IV)-E, il est possible de reproduire le signal de Pu(IV)-D dans des conditions chimiques différentes  $[Ac]_{tot}, pH, [Pu]$  (Figure E-1) en retirant des fractions  $x_{Pu^{3+}}^{Pu}$ ,  $x_{Pu(IV)-C}^{Pu}$  et  $x_{Pu(IV)-E}^{Pu}$  différentes. La présence de l'hexamère de plutonium Pu(IV)-C impose que  $n_{cluster} = 6$  et l'expression du résidu est :

$$\varepsilon_{residuel}(\lambda) = \frac{A_{exp}(\lambda) - [Pu] \left( \varepsilon_{Pu^{3+}} x_{Pu^{3+}}^{Pu} + \frac{\varepsilon_{Pu(IV)-C} x_{Pu(IV)-C}^{Pu}}{6} + \varepsilon_{Pu(IV)-E} x_{Pu(IV)-E}^{Pu} \right)}{[Pu] \left( 1 - x_{Pu^{3+}}^{Pu} - x_{Pu(IV)-C}^{Pu} - x_{Pu(IV)-E}^{Pu} \right)}$$

Les signaux sont moyennés et le spectre final est présenté sur la Figure II-11 dans le corps du texte.

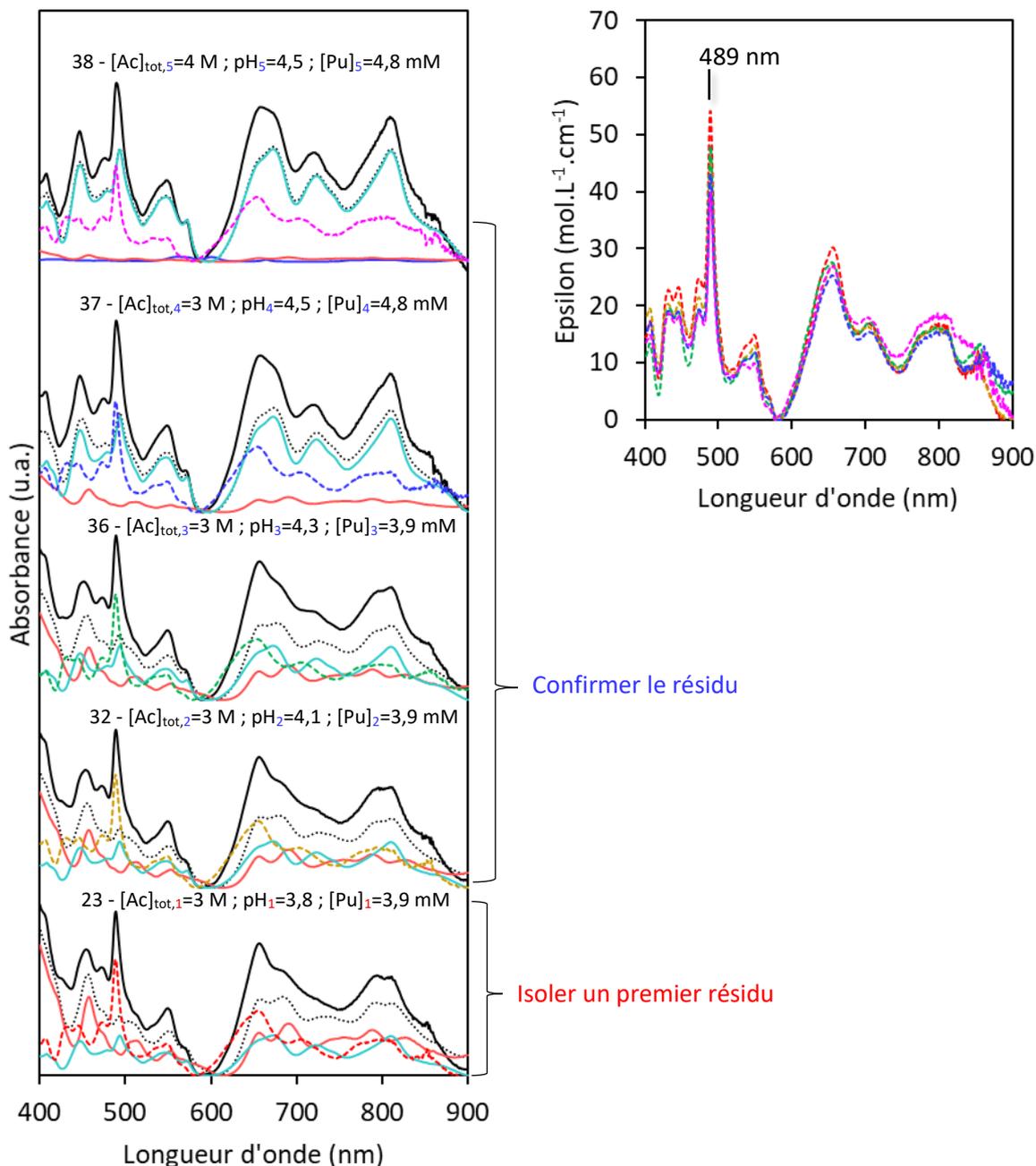


Figure E-2. Détection du résidu en absorbance (gauche) et en epsilon (droite) de l'espèce Pu(IV)-D pour différentes compositions chimiques :  $[Ac]_{tot}=3$  M pH=3,8  $[Pu]=3,9$  mM (tirets rouges) ;  $[Ac]_{tot}=3$  M pH=4,1  $[Pu]=3,9$  mM (tirets jaunes) ;  $[Ac]_{tot}=3$  M pH=4,3  $[Pu]=3,9$  mM (tirets verts) ;  $[Ac]_{tot}=3$  M pH=4,5  $[Pu]=4,8$  mM (tirets bleus) et  $[Ac]_{tot}=4$  M pH=4,5  $[Pu]=3,9$  mM (tirets fuchsias) à partir de la différence entre les spectres Vis-NIR expérimentaux (traits pleins noirs) et déconvolués (pointillés noirs). La déconvolution est effectuée à partir des spectres Vis-NIR des espèces Pu<sup>3+</sup> (bleu), Pu(IV)-C (rose) et Pu(IV)-E (turquoise).

Echantillon	$x_{Pu^{3+}}^{Pu}$	$x_{Pu(IV)-C}^{Pu}$	$x_{Pu(IV)-E}^{Pu}$
23 - $[Ac]_{tot,1}=3$ M ; pH <sub>1</sub> =3,8 ; $[Pu]_1=3,9$ mM	0 %	30 %	26 %
32 - $[Ac]_{tot,2}=3$ M ; pH <sub>2</sub> =4,1 ; $[Pu]_2=3,9$ mM	0 %	22 %	30 %
36 - $[Ac]_{tot,3}=3$ M ; pH <sub>3</sub> =4,3 ; $[Pu]_3=3,9$ mM	0 %	20 %	35 %
37 - $[Ac]_{tot,4}=3$ M ; pH <sub>4</sub> =4,5 ; $[Pu]_4=4,8$ mM	0 %	7 %	50 %
38 - $[Ac]_{tot,5}=4$ M ; pH <sub>5</sub> =4,5 ; $[Pu]_5=4,8$ mM	2 %	1 %	60 %

Tableau E-1. Tableau des fractions d'atomes de plutonium retirées aux spectres expérimentaux.

# ANNEXE F – SUIVIS CINETIQUES DES ECHANTILLONS PAR SPECTROSCOPIE VIS-NIR

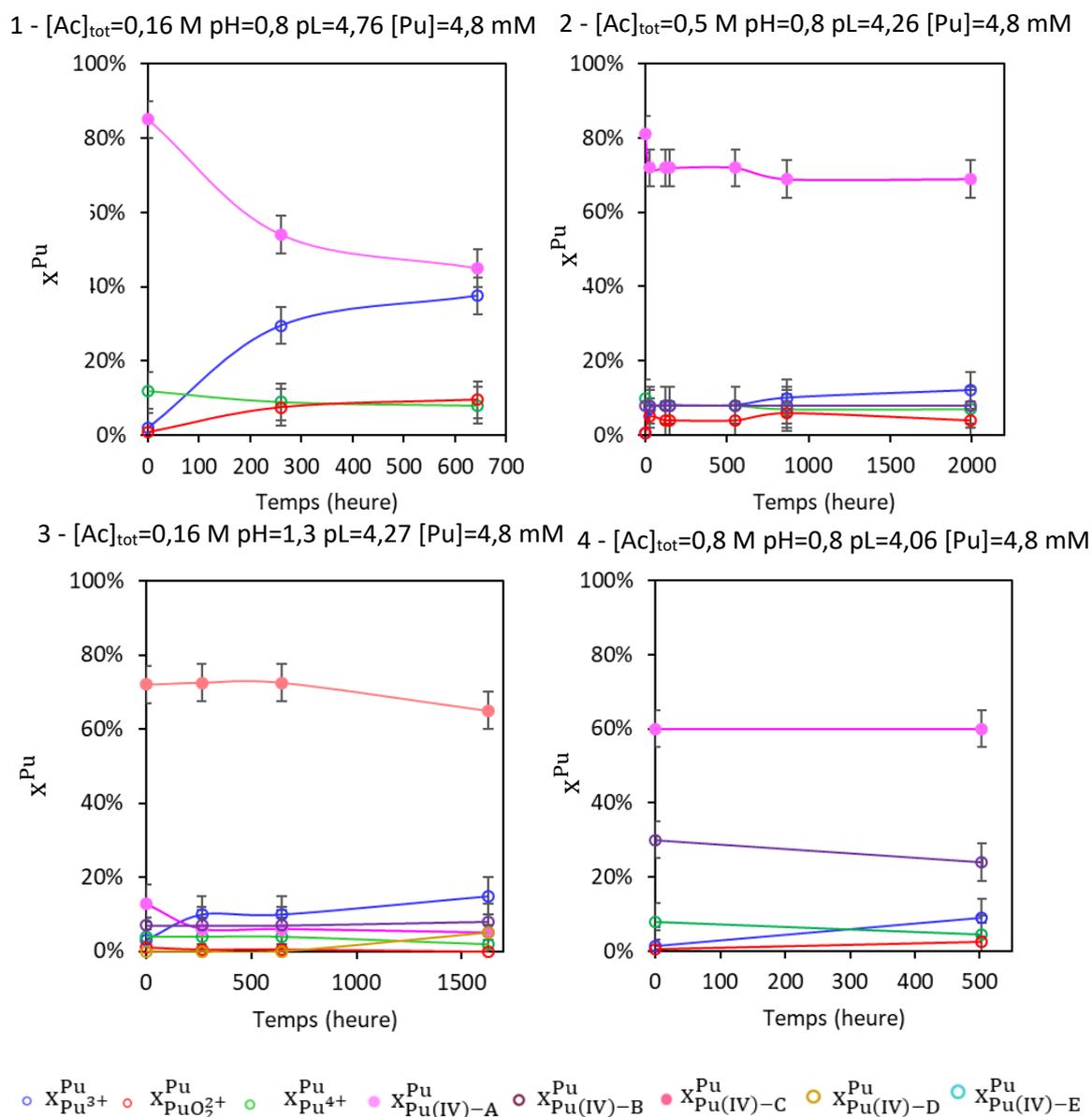
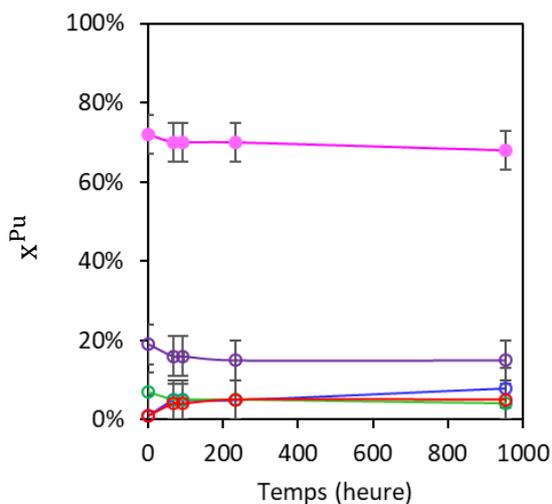
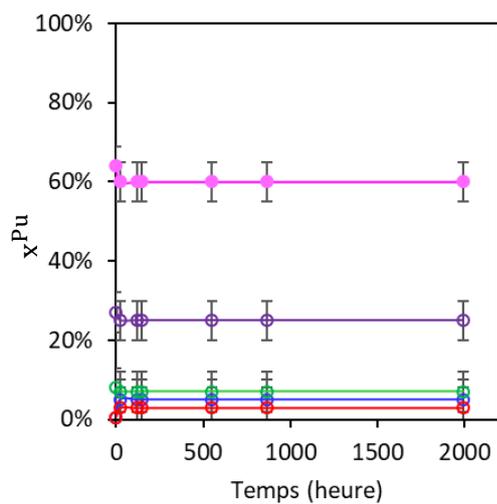


Figure F-1. Fractions d'atomes de plutonium issues de la déconvolution des spectres Vis-NIR au cours du temps pour les échantillons 1, 2, 3 et 4 avec une incertitude de 5 %

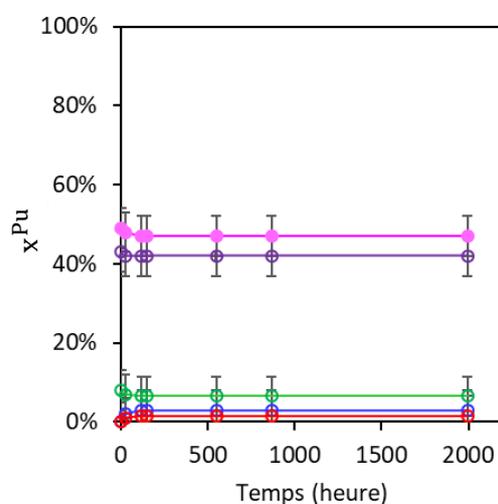
5 -  $[Ac]_{tot}=0,8$  M pH=0,8 pL=4,06 [Pu]=3,9 mM



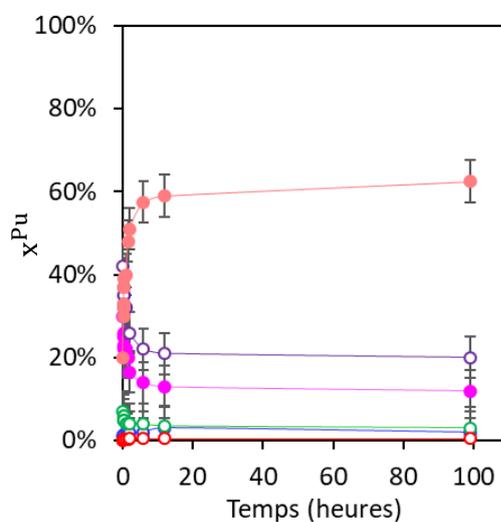
6 -  $[Ac]_{tot}=1,0$  M pH=0,8 pL=3,96 [Pu]=4,8 mM



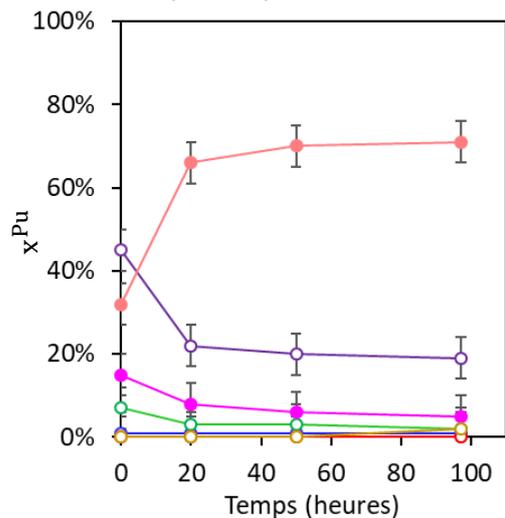
7 -  $[Ac]_{tot}=2,0$  M pH=0,8 pL=3,66 [Pu]=4,8 mM



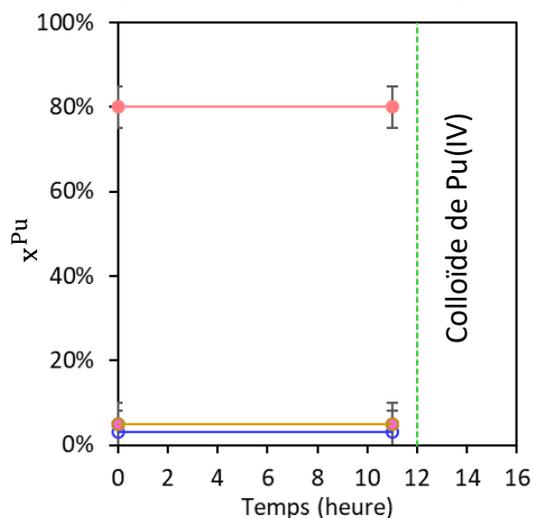
8 -  $[Ac]_{tot}=0,8$  M pH=1,5 pL=3,36 [Pu]=3,9 mM



9 -  $[Ac]_{tot}=2,0$  M pH=1,2 pL=3,26 [Pu]=3,9 mM



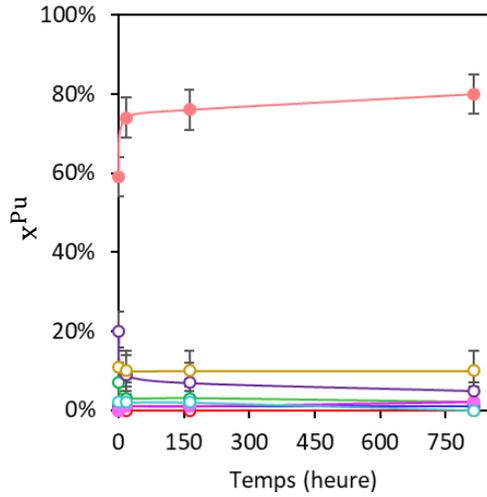
11 -  $[Ac]_{tot}=0,16$  M pH=2,7 pL=2,86 [Pu]=4,8 mM



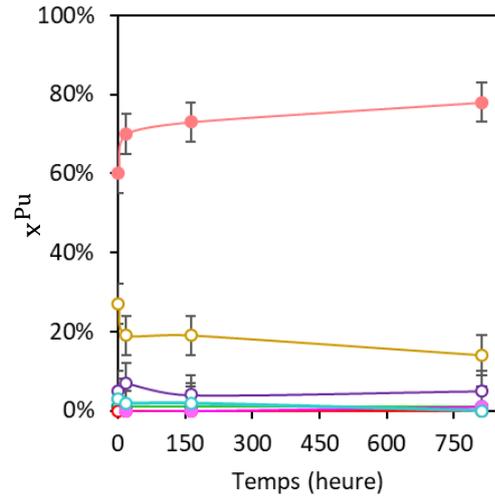
○  $X_{Pu^{3+}}^{Pu}$  ○  $X_{PuO_2^{2+}}^{Pu}$  ○  $X_{Pu^{4+}}^{Pu}$  ○  $X_{Pu(IV)-A}^{Pu}$  ○  $X_{Pu(IV)-B}^{Pu}$  ○  $X_{Pu(IV)-C}^{Pu}$  ○  $X_{Pu(IV)-D}^{Pu}$  ○  $X_{Pu(IV)-E}^{Pu}$

Figure F-2. Fractions d'atomes de plutonium issues de la déconvolution des spectres Vis-NIR au cours du temps pour les échantillons 5, 6, 7, 8, 9 et 11 avec une incertitude de 5%. Pour l'échantillon 11, un colloïde est observé à 1674 h. Une seule mesure est prise pour l'échantillon 10 à t=99 h et n'est donc pas reporté ici.

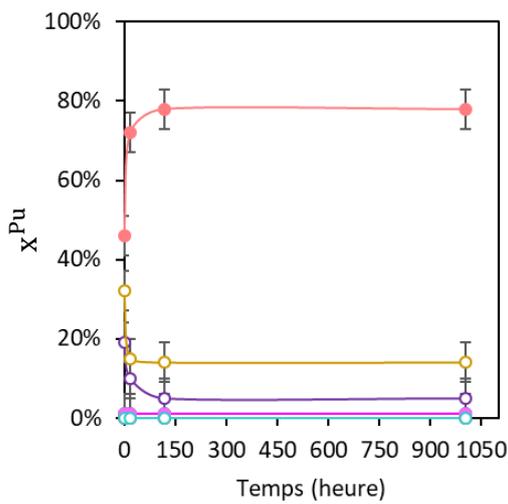
12 -  $[Ac]_{tot}=2,0\text{ M}$   $pH=2,3$   $pL=2,16$   $[Pu]=3,9\text{ mM}$



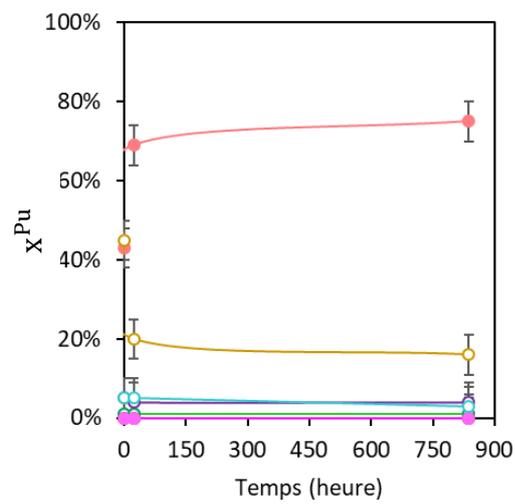
13 -  $[Ac]_{tot}=2,0\text{ M}$   $pH=2,8$   $pL=1,67$   $[Pu]=3,9\text{ mM}$



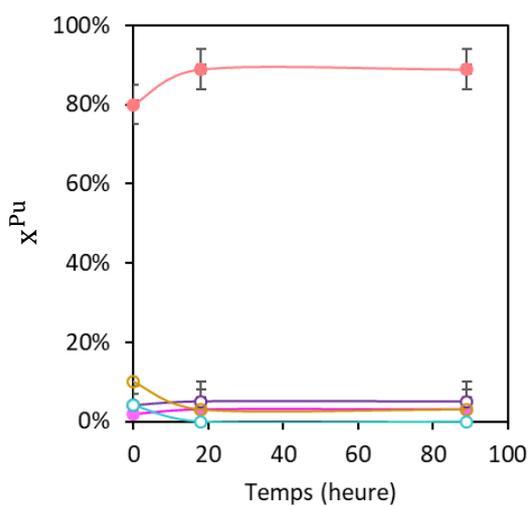
14 -  $[Ac]_{tot}=2,0\text{ M}$   $pH=2,9$   $pL=1,57$   $[Pu]=3,9\text{ mM}$



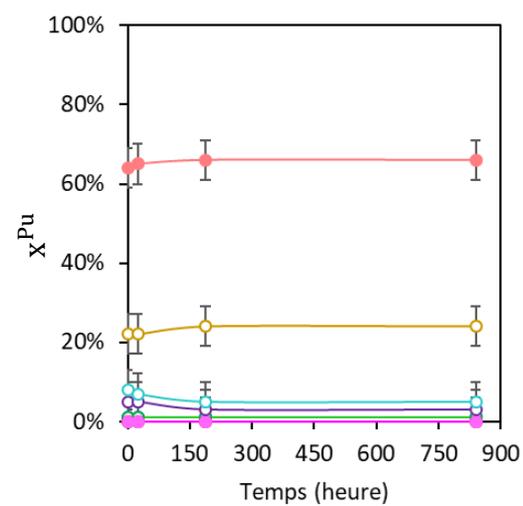
15 -  $[Ac]_{tot}=2,0\text{ M}$   $pH=3,1$   $pL=1,37$   $[Pu]=3,9\text{ mM}$



16 -  $[Ac]_{tot}=1,0\text{ M}$   $pH=3,8$   $pL=1,01$   $[Pu]=3,9\text{ mM}$



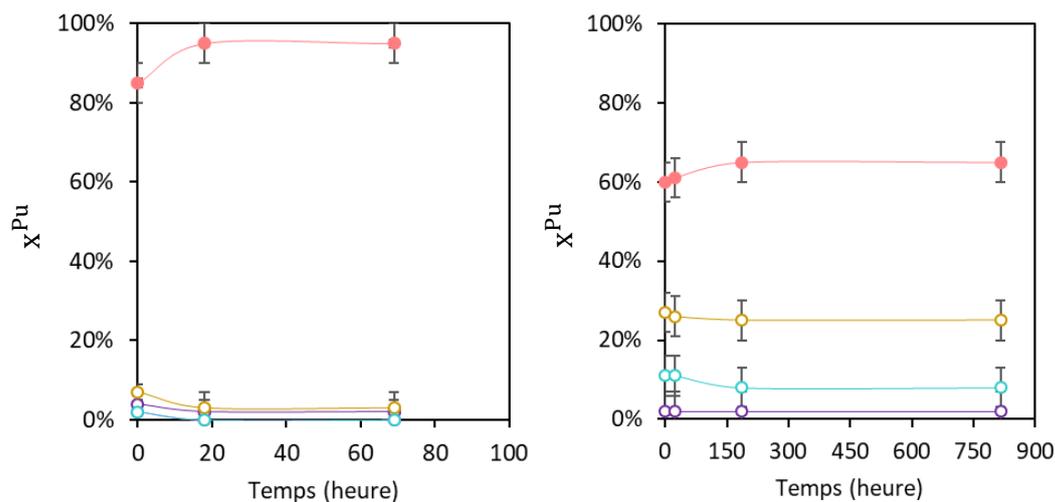
17 -  $[Ac]_{tot}=2,0\text{ M}$   $pH=3,5$   $pL=0,98$   $[Pu]=3,9\text{ mM}$



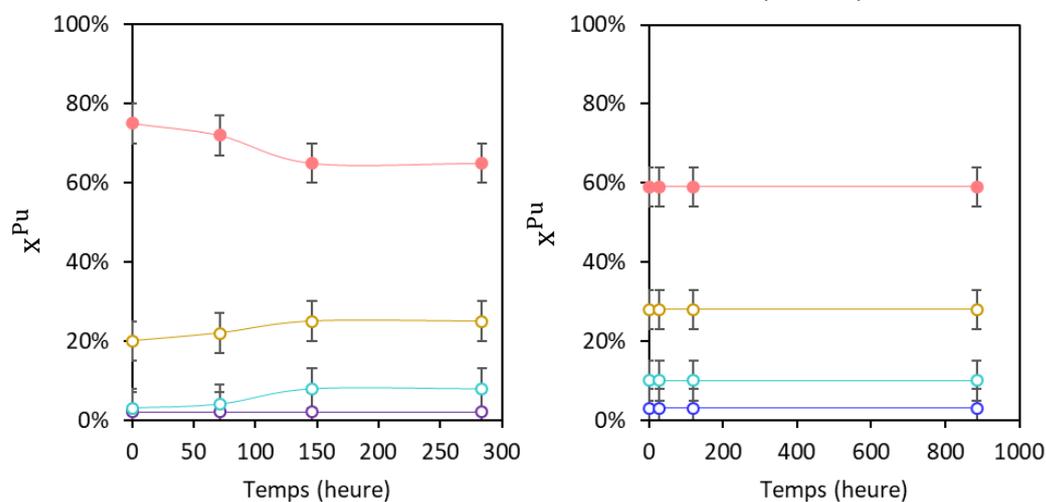
$\circ X_{Pu^{3+}}^{Pu}$   
 $\circ X_{PuO_2^{2+}}^{Pu}$   
 $\circ X_{Pu^{4+}}^{Pu}$   
 $\circ X_{Pu(IV)-A}^{Pu}$   
 $\circ X_{Pu(IV)-B}^{Pu}$   
 $\circ X_{Pu(IV)-C}^{Pu}$   
 $\circ X_{Pu(IV)-D}^{Pu}$   
 $\circ X_{Pu(IV)-E}^{Pu}$

Figure F-3. Fractions d'atomes de plutonium issues de la déconvolution des spectres Vis-NIR au cours du temps pour les échantillons 12, 13, 14, 16 et 17 avec une incertitude de 5 %.

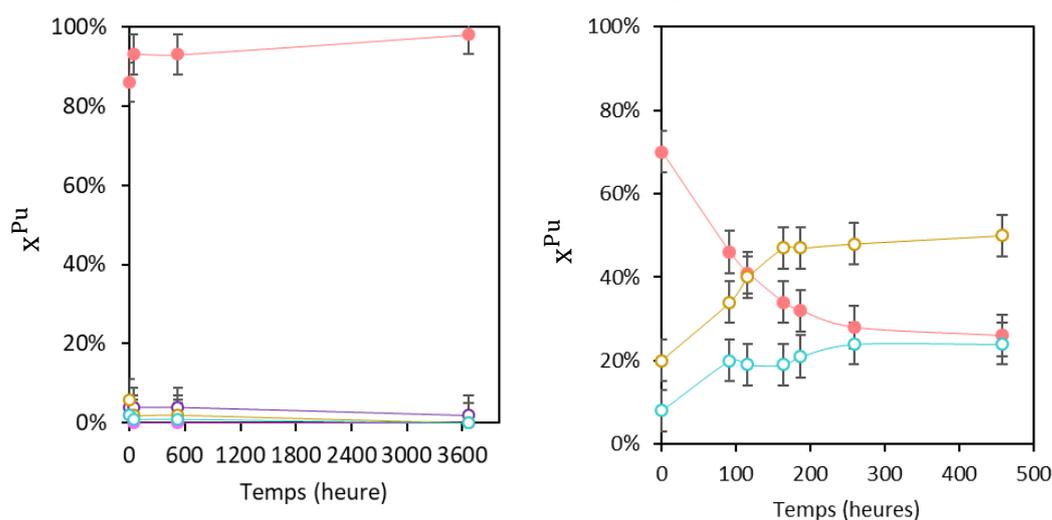
18 -  $[Ac]_{tot}=1,0\text{ M}$   $pH=4,0$   $pL=0,83$   $[Pu]=3,9\text{ mM}$  19 -  $[Ac]_{tot}=2,0\text{ M}$   $pH=3,8$   $pL=0,71$   $[Pu]=3,9\text{ mM}$



20 -  $[Ac]_{tot}=2,0\text{ M}$   $pH=3,8$   $pL=0,71$   $[Pu]=3,9\text{ mM}$  21 -  $[Ac]_{tot}=2,0\text{ M}$   $pH=3,9$   $pL=0,62$   $[Pu]=3,9\text{ mM}$



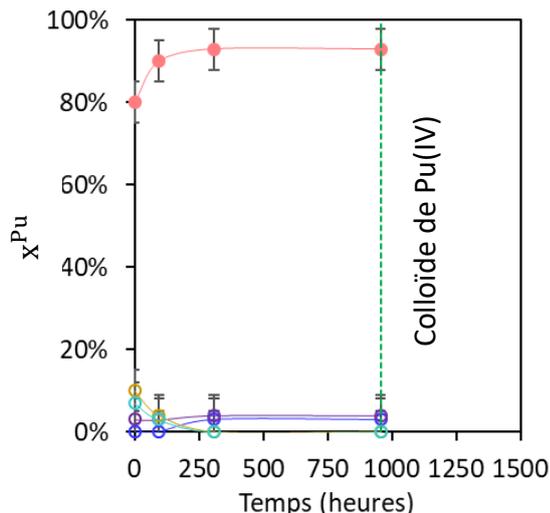
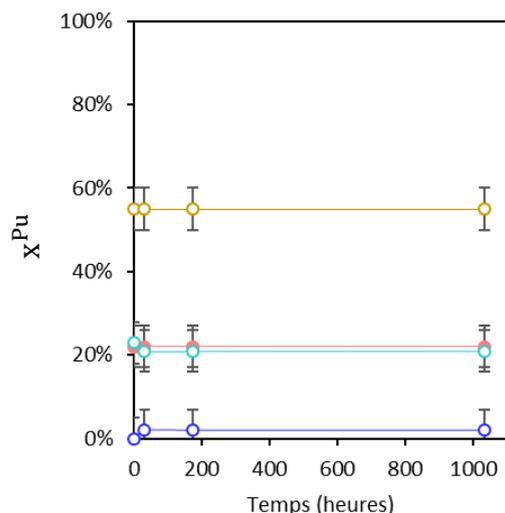
22 -  $[Ac]_{tot}=1,0\text{ M}$   $pH=4,3$   $pL=0,59$   $[Pu]=3,9\text{ mM}$  23 -  $[Ac]_{tot}=3,0\text{ M}$   $pH=3,8$   $pL=0,53$   $[Pu]=3,9\text{ mM}$



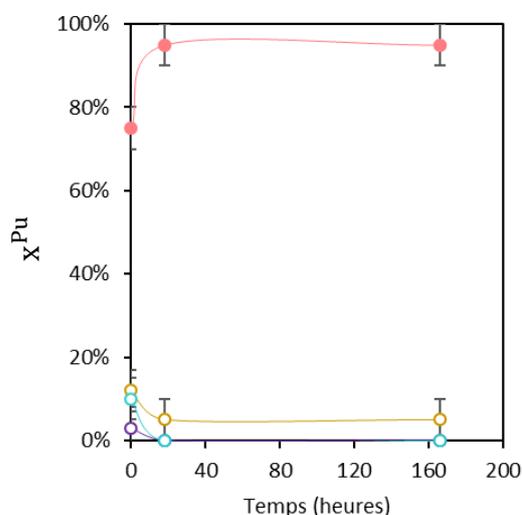
$\circ X_{Pu^{3+}}^{Pu}$   
  $\circ X_{PuO_2^+}^{Pu}$   
  $\circ X_{Pu^{4+}}^{Pu}$   
  $\circ X_{Pu(IV)-A}^{Pu}$   
  $\circ X_{Pu(IV)-B}^{Pu}$   
  $\circ X_{Pu(IV)-C}^{Pu}$   
  $\circ X_{Pu(IV)-D}^{Pu}$   
  $\circ X_{Pu(IV)-E}^{Pu}$

Figure F-4. Fractions d'atomes de plutonium issues de la déconvolution des spectres Vis-NIR au cours du temps pour les échantillons 18, 19, 20, 21, 22 et 23 avec une incertitude de 5 %

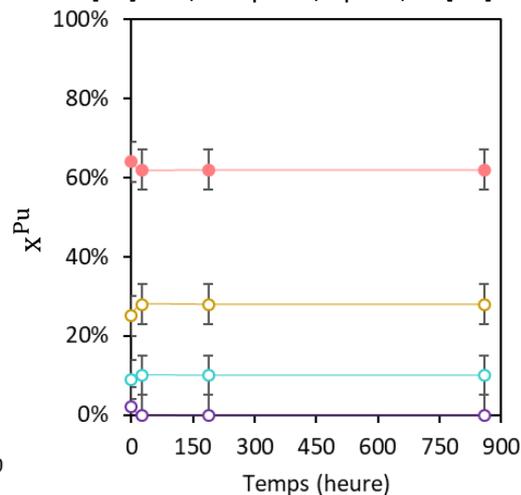
24 -  $[Ac]_{tot}=3,0\text{ M}$   $pH=3,8$   $pL=0,53$   $[Pu]=3,9\text{ mM}$     25 -  $[Ac]_{tot}=1,0\text{ M}$   $pH=4,5$   $pL=0,45$   $[Pu]=3,9\text{ mM}$



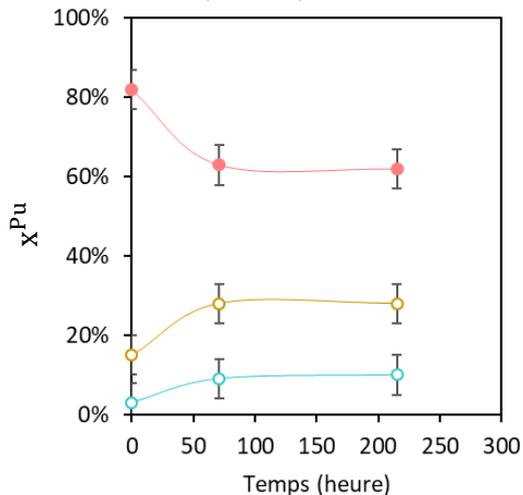
26 -  $[Ac]_{tot}=1,0\text{ M}$   $pH=4,5$   $pL=0,45$   $[Pu]=4,8\text{ mM}$



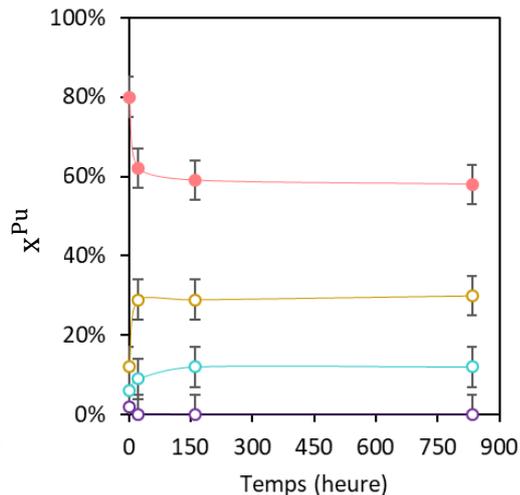
27 -  $[Ac]_{tot}=2,0\text{ M}$   $pH=4,1$   $pL=0,45$   $[Pu]=3,9\text{ mM}$



28 -  $[Ac]_{tot}=2,0\text{ M}$   $pH=4,1$   $pL=0,45$   $[Pu]=3,9\text{ mM}$



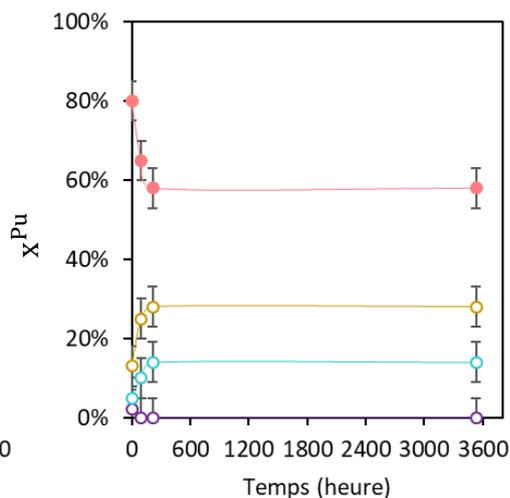
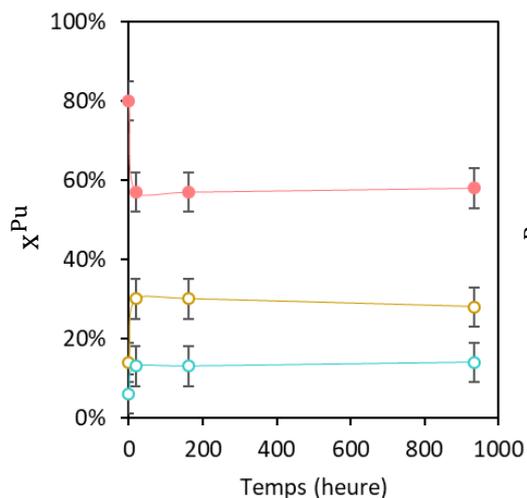
29 -  $[Ac]_{tot}=2,0\text{ M}$   $pH=4,2$   $pL=0,37$   $[Pu]=3,9\text{ mM}$



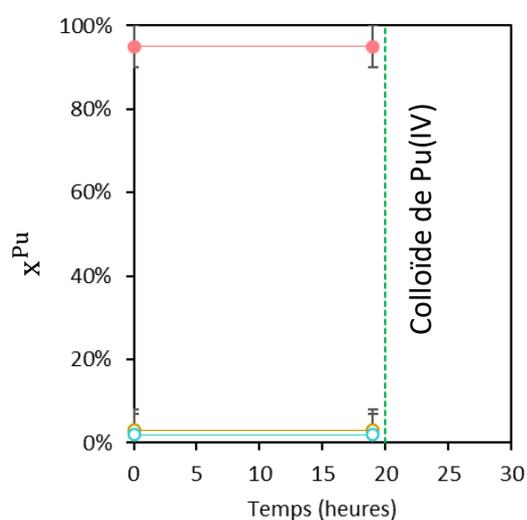
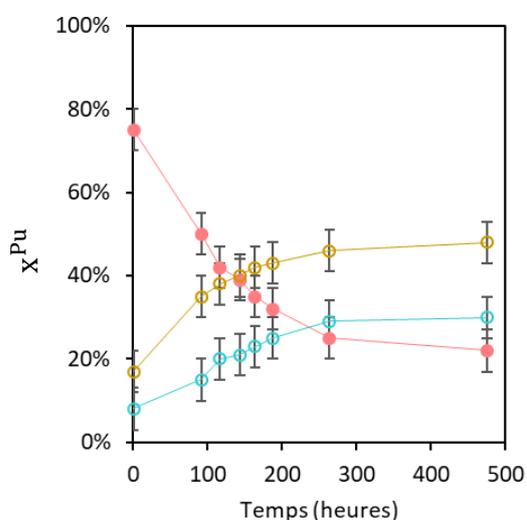
○  $X_{Pu^{3+}}^{Pu}$     ●  $X_{PuO_2^{2+}}^{Pu}$     ●  $X_{Pu^{4+}}^{Pu}$     ●  $X_{Pu(IV)-A}^{Pu}$     ●  $X_{Pu(IV)-B}^{Pu}$     ●  $X_{Pu(IV)-C}^{Pu}$     ●  $X_{Pu(IV)-D}^{Pu}$     ●  $X_{Pu(IV)-E}^{Pu}$

Figure F-5. Fractions d'atomes de plutonium issues de la déconvolution des spectres Vis-NIR au cours du temps pour les échantillons 24, 25, 26, 27, 28 et 29 avec une incertitude de 5%. Pour l'échantillon 25, un colloïde est observé à 8971 h.

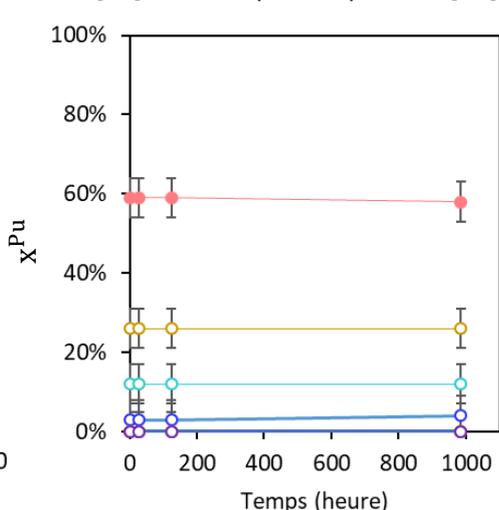
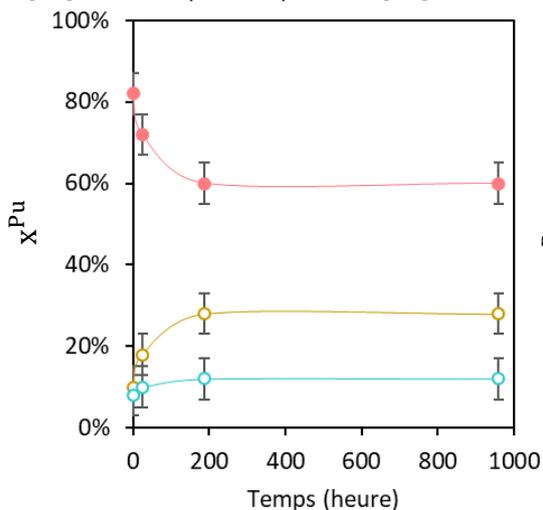
30 -  $[Ac]_{tot}=2,0$  M pH=4,3 pL=0,29 [Pu]=3,9 mM    31 -  $[Ac]_{tot}=2,0$  M pH=4,3 pL=0,29 [Pu]=3,9 mM



32 -  $[Ac]_{tot}=3,0$  M pH=4,1 pL=0,27 [Pu]=3,9 mM    33 -  $[Ac]_{tot}=1,0$  M pH=5,0 pL=0,20 [Pu]=3,9 mM



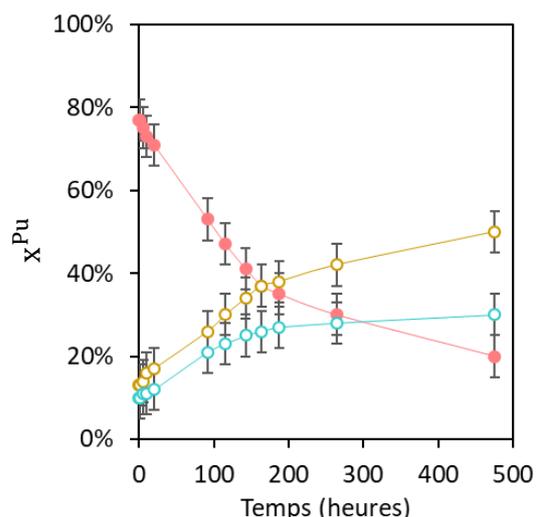
34 -  $[Ac]_{tot}=2,0$  M pH=4,4 pL=0,22 [Pu]=3,9 mM    35 -  $[Ac]_{tot}=2,0$  M pH=4,5 pL=0,15 [Pu]=3,9 mM



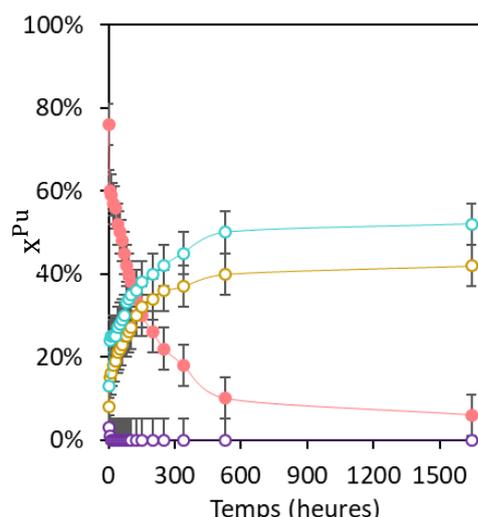
○  $X_{Pu^{3+}}^{Pu}$     ○  $X_{PuO_2^{2+}}^{Pu}$     ○  $X_{Pu^{4+}}^{Pu}$     ○  $X_{Pu(IV)-A}^{Pu}$     ○  $X_{Pu(IV)-B}^{Pu}$     ○  $X_{Pu(IV)-C}^{Pu}$     ○  $X_{Pu(IV)-D}^{Pu}$     ○  $X_{Pu(IV)-E}^{Pu}$

Figure F-6. Fractions d'atomes de plutonium issues de la déconvolution des spectres Vis-NIR au cours du temps pour les échantillons 30, 31, 32, 33, 34 et 35 avec une incertitude de 5%. Pour l'échantillon 33, un colloïde est observé à 3200 h.

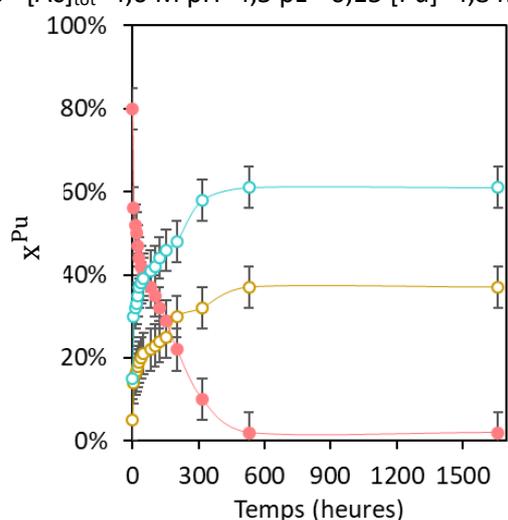
36 -  $[Ac]_{tot}=3,0$  M pH=4,3 pL=0,04 [Pu]=3,9 mM



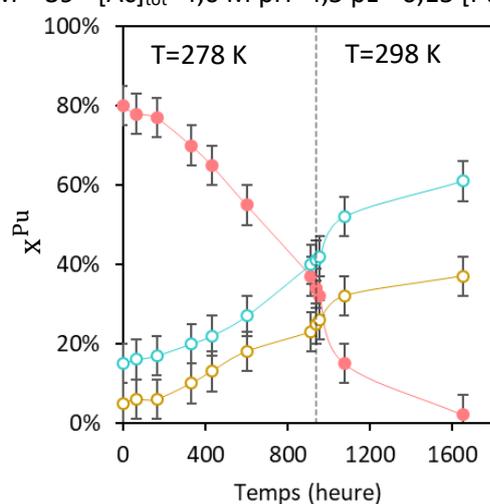
37 -  $[Ac]_{tot}=3,0$  M pH=4,5 pL=-0,02 [Pu]=4,8 mM



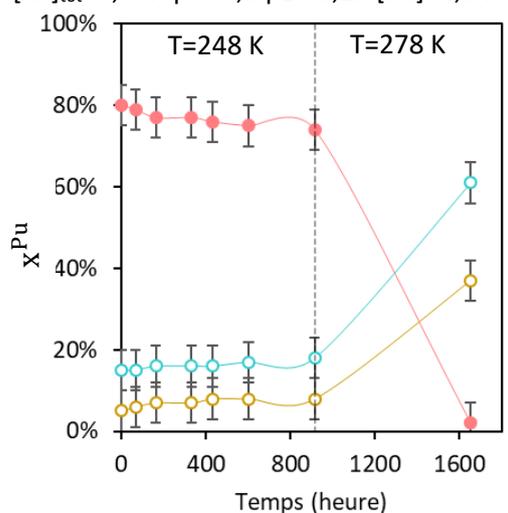
38 -  $[Ac]_{tot}=4,0$  M pH=4,5 pL=-0,15 [Pu]=4,8 mM



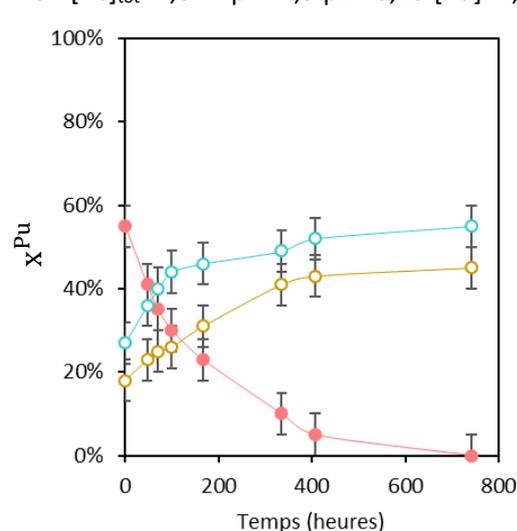
39 -  $[Ac]_{tot}=4,0$  M pH=4,5 pL=-0,15 [Pu]=4,8 mM



39 -  $[Ac]_{tot}=4,0$  M pH=4,5 pL=-0,15 [Pu]=4,8 mM



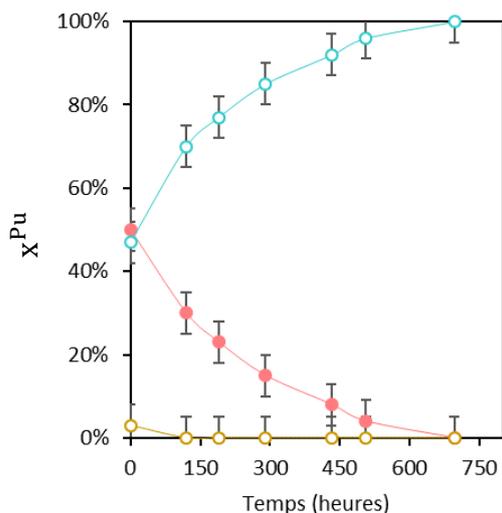
40 -  $[Ac]_{tot}=4,0$  M pH=4,5 pL=-0,15 [Pu]=4,8 mM



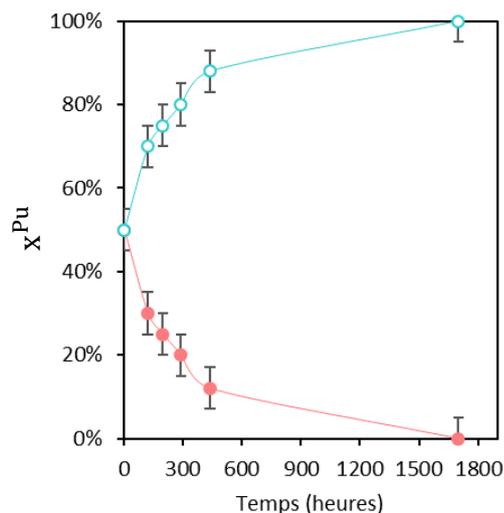
○  $X_{Pu^{3+}}^{Pu}$  ○  $X_{PuO_2^+}^{Pu}$  ○  $X_{Pu^{4+}}^{Pu}$  ○  $X_{Pu(IV)-A}^{Pu}$  ○  $X_{Pu(IV)-B}^{Pu}$  ○  $X_{Pu(IV)-C}^{Pu}$  ○  $X_{Pu(IV)-D}^{Pu}$  ○  $X_{Pu(IV)-E}^{Pu}$

Figure F-7. Fractions d'atomes de plutonium issues de la déconvolution des spectres Vis-NIR au cours du temps pour les échantillons 36, 37, 38, 39 et 40 avec une incertitude de 5%. L'échantillon 39 a été divisé en deux fractions à  $t=0$  h et placé à deux température différentes (278 K et 248 K) pendant 914 h. Les échantillons ont ensuite été ramenés à température ambiante ( $T=298$  K) à  $t=914$  h jusqu'à atteindre un état supposé stationnaire. Les fractions d'atomes de Pu obtenues à l'état supposé stationnaire ne sont pas impactées par la température.

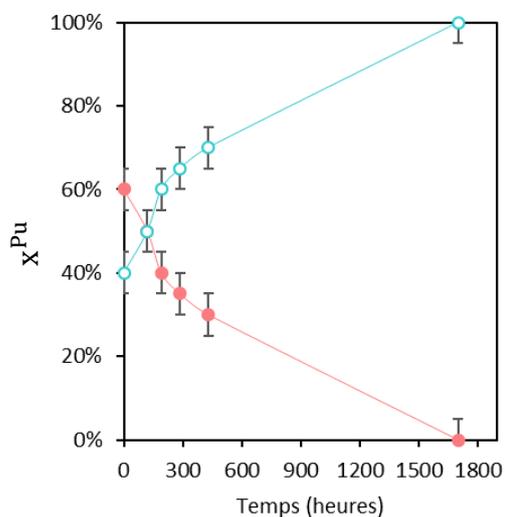
41 -  $[Ac]_{tot}=8,0$  M pH=4,7 pL=-0,57 [Pu]=4,8 mM



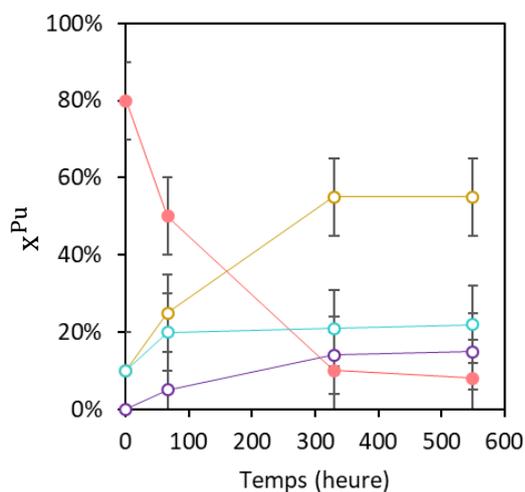
42 -  $[Ac]_{tot}=10,0$  M pH=4,7 pL=-0,67 [Pu]=4,8 mM



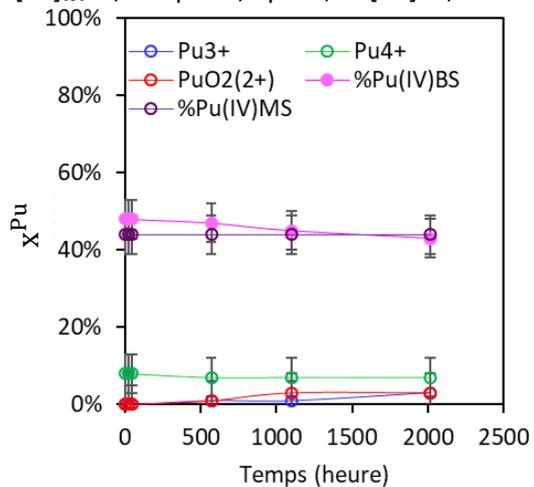
43 -  $[Ac]_{tot}=8,0$  M pH=4,7 pL=-0,86 [Pu]=4,8 mM



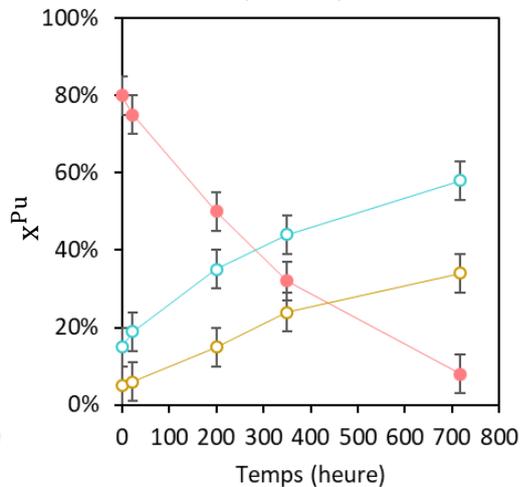
45 -  $[Ac]_{tot}=2,0$  M pH=2,9 pL=1,57 [Pu]=0,2 mM



46 -  $[Ac]_{tot}=2,0$  M pH=0,8 pL=3,66 [Pu]=1,0 mM



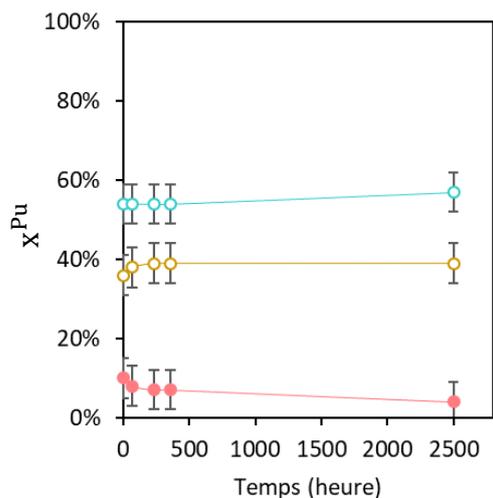
47 -  $[Ac]_{tot}=4,0$  M pH=4,6 pL=-0,21 [Pu]=1,0 mM



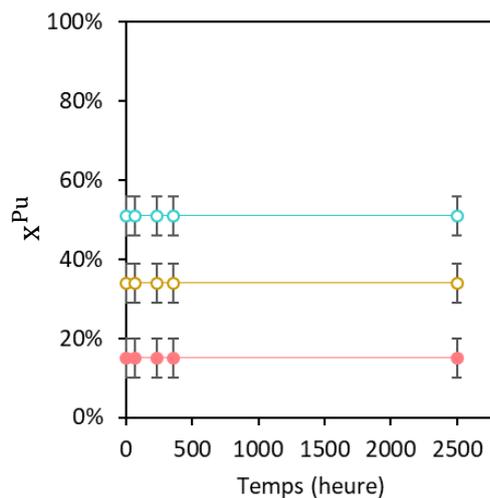
○  $X_{Pu^{3+}}^{Pu}$  ○  $X_{PuO_2^{2+}}^{Pu}$  ○  $X_{Pu^{4+}}^{Pu}$  ○  $X_{Pu(IV)-A}^{Pu}$  ○  $X_{Pu(IV)-B}^{Pu}$  ○  $X_{Pu(IV)-C}^{Pu}$  ○  $X_{Pu(IV)-D}^{Pu}$  ○  $X_{Pu(IV)-E}^{Pu}$

Figure F-8. Fractions d'atomes de plutonium issues de la déconvolution des spectres Vis-NIR au cours du temps pour les échantillons 41, 42, 43, 45, 46, 47 avec une incertitude de 5 %. L'échantillon 44 n'a pas été suivi cinétiquement.

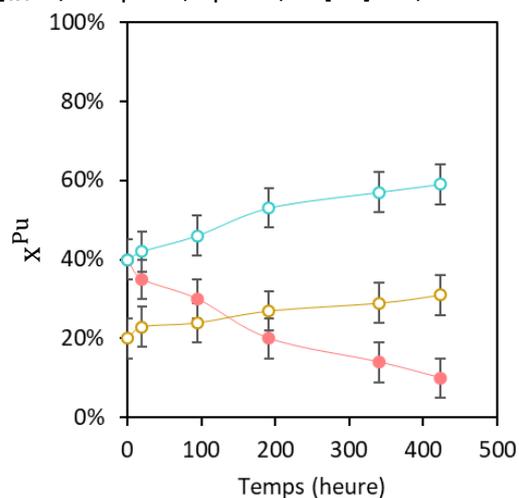
48 -  $[Ac]_{tot}=4,0\text{ M}$   $pH=4,5$   $pL=-0,15$   $[Pu]=7,0\text{ mM}$



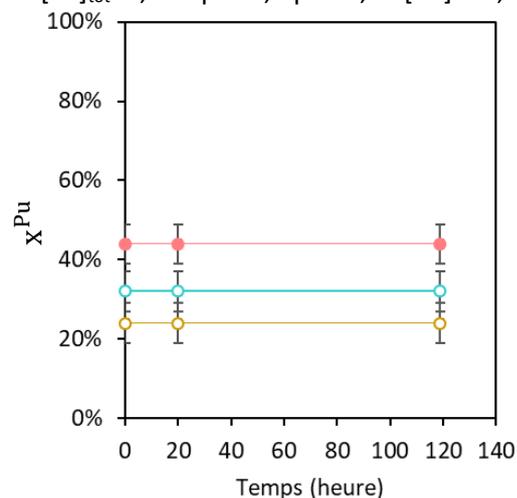
49 -  $[Ac]_{tot}=4,0\text{ M}$   $pH=4,5$   $pL=-0,15$   $[Pu]=10,0\text{ mM}$



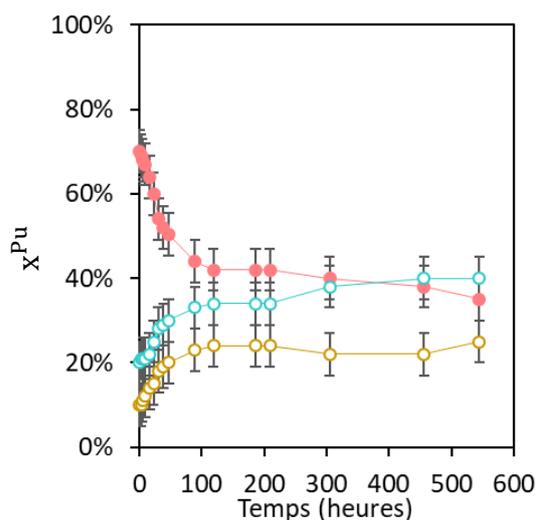
50 -  $[Ac]_{tot}=4,0\text{ M}$   $pH=4,5$   $pL=-0,15$   $[Pu]=10,0\text{ mM}$



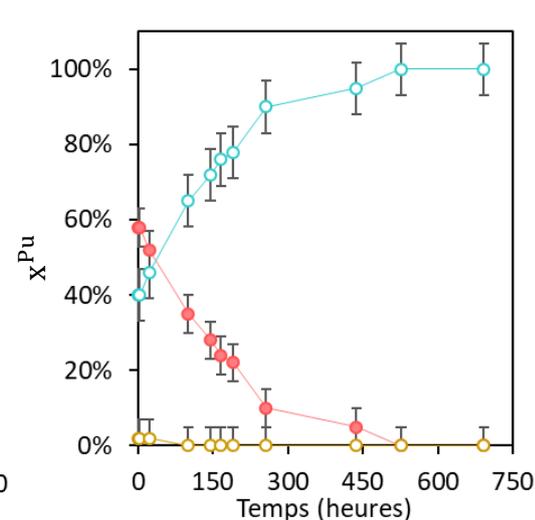
51 -  $[Ac]_{tot}=4,0\text{ M}$   $pH=4,5$   $pL=-0,15$   $[Pu]=20,0\text{ mM}$



52 -  $[Ac]_{tot}=4,0\text{ M}$   $pH=4,5$   $pL=-0,15$   $[Pu]=20,0\text{ mM}$



53 -  $[Ac]_{tot}=8,0\text{ M}$   $pH=4,5$   $pL=-0,15$   $[Pu]=10,0\text{ mM}$



$\bullet$   $X_{Pu^{3+}}^{Pu}$   
  $\bullet$   $X_{PuO_2^{2+}}^{Pu}$   
  $\bullet$   $X_{Pu^{4+}}^{Pu}$   
  $\bullet$   $X_{Pu(IV)-A}^{Pu}$   
  $\bullet$   $X_{Pu(IV)-B}^{Pu}$   
  $\bullet$   $X_{Pu(IV)-C}^{Pu}$   
  $\bullet$   $X_{Pu(IV)-D}^{Pu}$   
  $\bullet$   $X_{Pu(IV)-E}^{Pu}$

Figure F-9. Fractions d'atomes de plutonium issues de la déconvolution des spectres Vis-NIR au cours du temps pour les échantillons 48, 49, 50, 51, 52 et 53 avec une incertitude de 5 %.

## ANNEXE G – CONVERSION DES FRACTIONS D'ATOMES DE PLUTONIUM VERS LES FRACTIONS D'ESPÈCES DE PLUTONIUM

Sachant que Pu(IV) avec l'acétate forme un cluster hexamérique (noté 6 :12) et une somme de complexes monomériques (noté 1:X), les fractions d'atomes de Pu et les fractions d'espèces s'écrivent respectivement :

$$x_{6:12}^{Pu} = \frac{6 * [6:12]}{[Pu]} = \frac{6 * [6:12]}{\Sigma[1:X] + 6 * [6:12]} \quad (G - 1)$$

$$x_{6:12}^{Espèce Pu} = \frac{[6:12]}{[Espèces Pu]} = \frac{[6:12]}{\Sigma[1:X] + [6:12]} \quad (G - 2)$$

$$x_{1:X_i}^{Pu} = \frac{[1:X_i]}{[Pu]} = \frac{[1:X_i]}{\Sigma[1:X] + 6 * [6:12]} \quad (G - 3)$$

$$x_{1:X_i}^{Espèce Pu} = \frac{[1:X_i]}{[Espèces Pu]} = \frac{[1:X_i]}{\Sigma[1:X] + [6:12]} \quad (G - 4)$$

Soit, pour exprimer la fraction d'espèces de cluster en fonction de celle d'atomes de Pu :

$$x_{6:12}^{Espèce Pu} = \frac{x_{6:12}^{Pu} * [Pu]}{6 * [Espèces Pu]} = \frac{x_{6:12}^{Pu} * [Pu]}{6 * \Sigma[1:X] + 6 * [6:12]}$$

Or,  $[6:12] = x_{6:12}^{Pu} * \frac{[Pu]}{6}$  et  $[1:X_i] = x_{1:X_i}^{Pu} * [Pu]$ , d'où :

$$x_{6:12}^{Espèce Pu} = \frac{x_{6:12}^{Pu} * [Pu]}{(6 * \Sigma x_{1:X_i}^{Pu} + x_{6:12}^{Pu}) * [Pu]} = \frac{x_{6:12}^{Pu}}{6 * \Sigma x_{1:X_i}^{Pu} + x_{6:12}^{Pu}} = \frac{x_{6:12}^{Pu}}{6 * (1 - x_{6:12}^{Pu}) + x_{6:12}^{Pu}}$$

D'où :

$$x_{6:12}^{Espèce Pu} = \frac{x_{6:12}^{Pu}}{6 - 5 * x_{6:12}^{Pu}} \quad (G - 5)$$

De même, exprimons la fraction d'espèces en fonction de celle en atomes de plutonium pour un complexe monomérique :

$$x_{1:X_i}^{Espèce Pu} = \frac{x_{1:X_i}^{Pu} * [Pu]}{[Espèces Pu]} = \frac{x_{1:X_i}^{Pu} * [Pu]}{\Sigma[1:X] + [6:12]} = \frac{x_{1:X_i}^{Pu} * [Pu]}{[Pu] * \Sigma x_{1:X_i}^{Pu} + \frac{x_{6:12}^{Pu} * [Pu]}{6}} = \frac{x_{1:X_i}^{Pu}}{\Sigma x_{1:X_i}^{Pu} + \frac{x_{6:12}^{Pu}}{6}}$$

$$x_{1:X_i}^{Espèce Pu} = \frac{x_{1:X_i}^{Pu}}{\Sigma x_{1:X_i}^{Pu} + \frac{1 - \Sigma x_{6:12}^{Pu}}{6}}$$

Et donc :

$$x_{1:X_i}^{Espèce Pu} = \frac{6 * x_{1:X_i}^{Pu}}{1 + 5 * \Sigma x_{1:X_i}^{Pu}} \quad (G - 6)$$

## ANNEXE H - AJUSTEMENTS COMPLEMENTAIRES DES PARAMETRES EXAFS

### 1. ETUDE DE PU(IV)-C – PARAMETRES D’AJUSTEMENT POUR $N_O=8$

Couche	$S_0^2 = 1,0$		
	$\Delta E_0 = 6,0 \text{ eV}$		
	$R_f = 3,1 \%$		
	N	$\sigma^2 (\text{\AA}^2)$	R( $\text{\AA}$ )
Pu- $\mu_3\text{-O}_2$	2	0,002 (1)	2,20 (1)
Pu-( $\mu_3\text{-O}_{OH^-}$ , $\text{O}_{AcO}$ , $\text{OH}_2$ )	6	0,007 (1)	2,39 (1)
Pu-C	4	0,006 (2)	3,35 (2)
Pu-Pu <sub>adj</sub>	4	0,006 (1)	3,77 (1)
Pu-Pu <sub>opp</sub>	1	0,005 (4)	5,35 (4)

Tableau H-1. Paramètres d’ajustement EXAFS pour l’échantillon 25 ( $[\text{Ac}]_{\text{tot}}=1 \text{ M}$   $\text{pH}=4,5$   $[\text{Pu}]=3,9 \text{ mM}$ ) à  $t=308 \text{ h}$  pour  $N_O=8$  (6 atomes d’oxygène à longues distances 2 à courte distance).

### 2. ETUDE DE PU(IV)-D – PARAMETRES D’AJUSTEMENT POUR $N_O=9$

Couche	A'			B'			C'		
	$S_0^2 = 0,8$			$S_0^2 = 0,8$			$S_0^2 = 0,8$		
	$\Delta E_0 = 6,7 \text{ eV (1,8)}$			$\Delta E_0 = 7,1 \text{ eV (1,8)}$			$\Delta E_0 = 7,4 \text{ eV (1,8)}$		
	$R_f = 4,0 \%$			$R_f = 4,3 \%$			$R_f = 4,6 \%$		
	N	$\sigma (\text{\AA}^2)$	R( $\text{\AA}$ )	N <sup>a</sup>	$\sigma (\text{\AA}^2)$	R( $\text{\AA}$ )	N <sup>a</sup>	$\sigma (\text{\AA}^2)$	R( $\text{\AA}$ )
Pu-O <sub>long</sub>	9	0,004 (1)	2,43 (1)	9	0,004 (3)	2,43 (1)	9	0,004 (1)	2,43 (1)
Pu-C	3	0,002 (3)	2,84 (2)	4	0,003 (3)	2,83 (3)	5	0,005 (3)	2,83 (3)
Pu- -C <sub>d</sub>	3	0,001 (4)	4,23 (4)	4	0,003 (4)	4,23 (4)	5	0,005 (4)	4,23 (4)

Tableau H-2. Paramètres d’ajustement EXAFS des oscillations pour  $N_O=9$  fixé et  $N_C=3$  (A'), 4 (B') et 5 (C'). Ajustement réalisé entre 1,2 et 3,8  $\text{\AA}$  pour une transformée de Fourier sur les oscillations entre 1,5 et 11,0  $\text{\AA}$ . Le facteur d’amplitude est fixé à  $S_0^2=0,8$  et les paramètres  $\Delta E_0$ , R et  $\sigma^2$  sont libres. Le chemin de diffusion multiple Pu-O-C de l’atome de carbone de la fonction carboxylate et les chemins Pu-C-C<sub>d</sub> et Pu-C-C<sub>d</sub>-C de l’atome de carbone distal sont considérés. Il est supposé que tous les acétates sont bidentés. Le nombre d’atomes de carbone distal est égal au nombre d’atomes de carbone en première sphère,  $N_{Cd}=N_C$ . La liaison C- -C<sub>d</sub> est supposée rigide.

# ANNEXE I – OSCILLATIONS EXAFS AB INITIO DE CLUSTERS THEORIQUES

## 1. CALCULS DFT DU CLUSTER TRIMERIQUE, TETRAMERIQUE PLAN, HEXAMERIQUE PLAN ET OCTAEDRIQUE ET 16-MERIQUE DE PU(IV) AVEC LE LIGAND ACETATE

Les distances interatomiques des clusters optimisés par DFT (B3LYP/RECP82/6-31G(d,p)) des complexes polynucléaire trimérique, tétramérique plan, hexamérique plan et octaédrique et 16-mérique sont indiquées dans le Tableau I-1

Liaison	Pu <sub>3</sub> O(CH <sub>3</sub> COO) <sub>9</sub> (OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	Pu <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>12</sub>	Pu <sub>6</sub> O <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>	Pu <sub>16</sub> O <sub>15</sub> (OH) <sub>8</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>26</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>
	Distance (Å)			
Pu-μ <sub>3</sub> -O <sup>2-</sup>	2,30	2,27	2,27	2,27
Pu-μ <sub>4</sub> -O <sup>2-</sup>	/	/	/	2,40
Pu-μ <sub>3</sub> -OH <sup>-</sup>	/	/	/	2,47
Pu-O <sub>Ac, Mono</sub>	2,44	2,38	2,43	2,45
Pu-O <sub>Ac, Bid</sub>	2,50	2,50	2,50	2,61
Pu-Pu <sub>adj-short</sub>	3,98	3,82	3,91	3,89
Pu-Pu <sub>adj-long</sub>	3,98	4,14	4,14	3,89
Pu-Pu <sub>opp</sub>	3,98	3,69	3,72	5,51

Liaison	σ (Å <sup>2</sup> )			
Pu-μ <sub>3</sub> -O <sup>2-</sup>	0,0037	0,0034	0,0035	0,0034
Pu-μ <sub>4</sub> -O <sup>2-</sup>	/	/	/	0,0048
Pu-μ <sub>3</sub> -OH <sup>-</sup>	/	/	/	0,0055
Pu-O <sub>Ac, Mono</sub>	0,0049	0,0053	0,0063	0,0067
Pu-O <sub>Ac, Bid</sub>	0,0063	0,0081	0,0062	0,0119
Pu-Pu <sub>adj-short</sub>	0,0043	0,0034	0,0031	0,0043
Pu-Pu <sub>adj-long</sub>	0,0043	0,0041	0,0036	0,0043
Pu-Pu <sub>opp</sub>	0,0043	0,0032	0,0033	0,0058

Tableau I-1. Distances interatomiques moyennes et facteurs de Debye-Waller correspondants pour le calcul DFT des structures du cluster trimérique, tétramérique plan, hexamérique plan et octaédrique et du cluster 16-mérique au niveau DFT B3LYP/RECP82/6-31G(d,p)/gaz.

## 2. QUENCHING DES OSCILLATIONS PU-PU DE L'HEXAMERE PLAN.

Le signal EXAFS du cluster hexamérique plan présenté sur la Figure III-9 montre une extinction du pic de la couche Pu-Pu sur la transformée de Fourier. Cette extinction est induite par des oppositions de phases, et donc des interférences, entre les différentes distances Pu-Pu qui existent sur la structure (Figure I-1). Ces oscillations ne sont visibles en TF qu'au-delà de  $12 \text{ \AA}^{-1}$ . Cette atténuation des oscillations An-An est rapportée à l'état solide pour des nanoparticules de  $\text{ThSiO}_4$ <sup>186</sup> et pour un polymère de Th(IV) peroxy sulfate.<sup>187</sup> Ce même effet est observé en solution aqueuse de Fe(III) où les oscillations Fe-Fe du dimère sont atténuées par celles du monomère.<sup>188</sup>

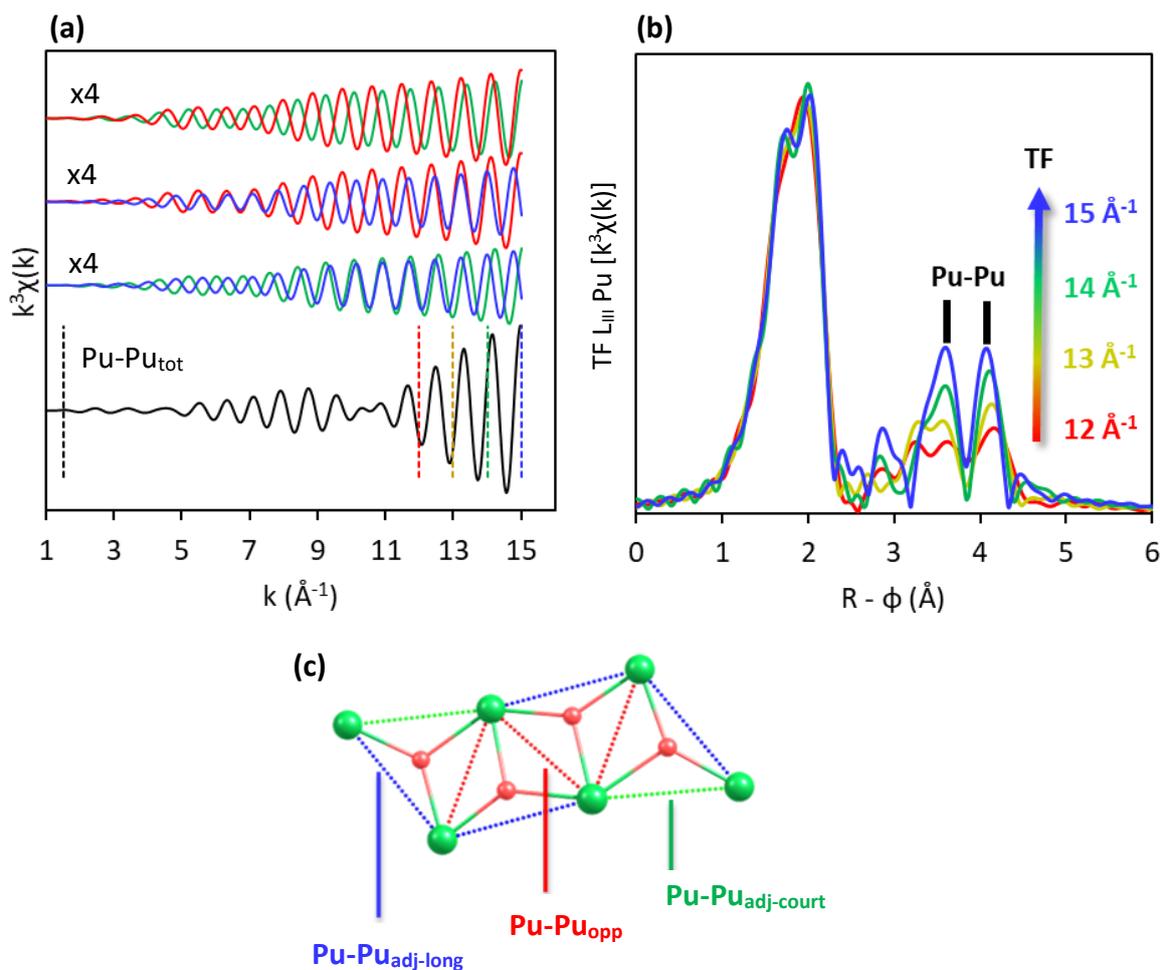


Figure I-1. Opposition de phases des oscillations pondérées en  $k^3$  des couches de diffusion Pu-Pu<sub>adj-long</sub> (bleu) Pu-Pu<sub>adj-court</sub> (vert) et Pu-Pu<sub>opp</sub> (rouge) et oscillations Pu-Pu totale sur la structure de l'hexamère plan (a). Transformée de Fourier du signal global entre 1,5 et  $12 \text{ \AA}^{-1}$  (rouge),  $13 \text{ \AA}^{-1}$  (jaune),  $14 \text{ \AA}^{-1}$  (vert) et  $15 \text{ \AA}^{-1}$  (bleu) (b). Structure du cœur de l'hexamère plan (c).

### 3. SUPERPOSITION DES OSCILLATIONS EXAFS EXPERIMENTALES ET THEORIQUES POUR L'IDENTIFICATION DES COMPLEXES

#### 3.1. Pu(IV)-A / Pu(IV)-B

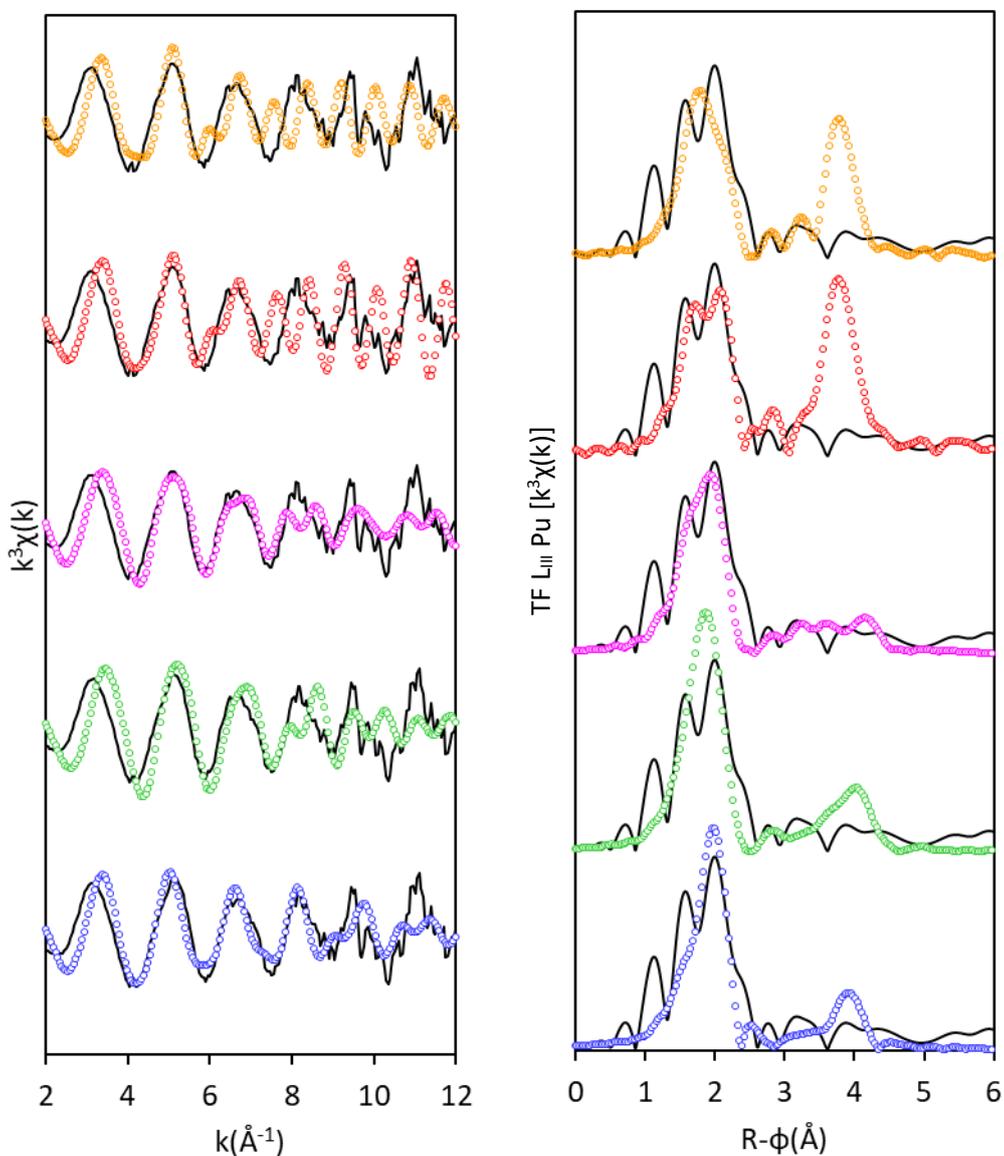


Figure I-2. Superposition des oscillations EXAFS pondérées en  $k^3$  (gauche) et transformée de Fourier des oscillations entre 2 et  $12 \text{ \AA}^{-1}$  (droite) de l'échantillon 5 à  $t=233 \text{ h}$  (noir) avec les spectres simulés du trimère  $\text{Pu}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_9(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$  (cercles bleus), tétramère plan  $\text{Pu}_4\text{O}_2(\text{CH}_3\text{COO})_{12}$  (cercles verts), hexamère plan  $\text{Pu}_6\text{O}_4(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$  (cercles roses), hexamère octaédrique  $\text{Pu}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_{12}(\text{H}_2\text{O})_6$  (cercles rouges) et 16-mère  $\text{Pu}_{16}\text{O}_{15}(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_{26}(\text{H}_2\text{O})_2$  (cercles oranges). Les calculs DFT sont au niveau B3LYP/RECP82/6-31G(d,p)/gaz.

### 3.2. Pu(IV)-E

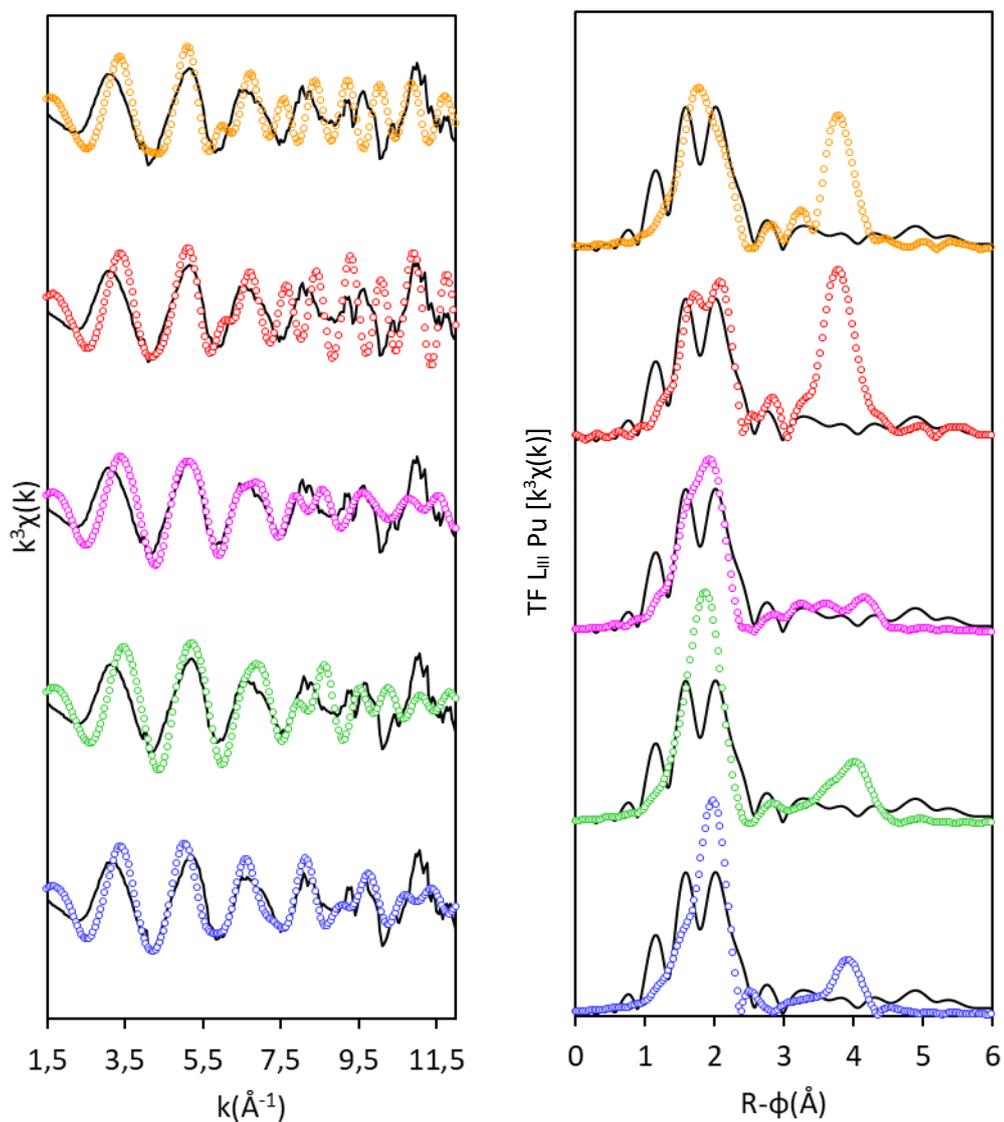


Figure I-3. Superposition des oscillations EXAFS pondérées en  $k^3$  (gauche) et transformée de Fourier des oscillations entre 1,5 et 12  $\text{\AA}^{-1}$  (droite) des oscillations expérimentales de l'échantillon 55 à  $t=436$  h (noir) avec les spectres simulés du trimère  $\text{Pu}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$  (cercles bleus), tétramère plan  $\text{Pu}_4\text{O}_2(\text{CH}_3\text{COO})_{12}$  (cercles verts), hexamère plan  $\text{Pu}_6\text{O}_4(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$  (cercles roses), hexamère octaédrique  $\text{Pu}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_{12}(\text{H}_2\text{O})_6$  (cercles rouges) et 16-mère  $\text{Pu}_{16}\text{O}_{15}(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_{26}(\text{H}_2\text{O})_2$  (cercles oranges). Les calculs DFT sont au niveau B3LYP/RECP82/6-31G(d,p)/gaz.

### 3.3. Pu(IV)-D

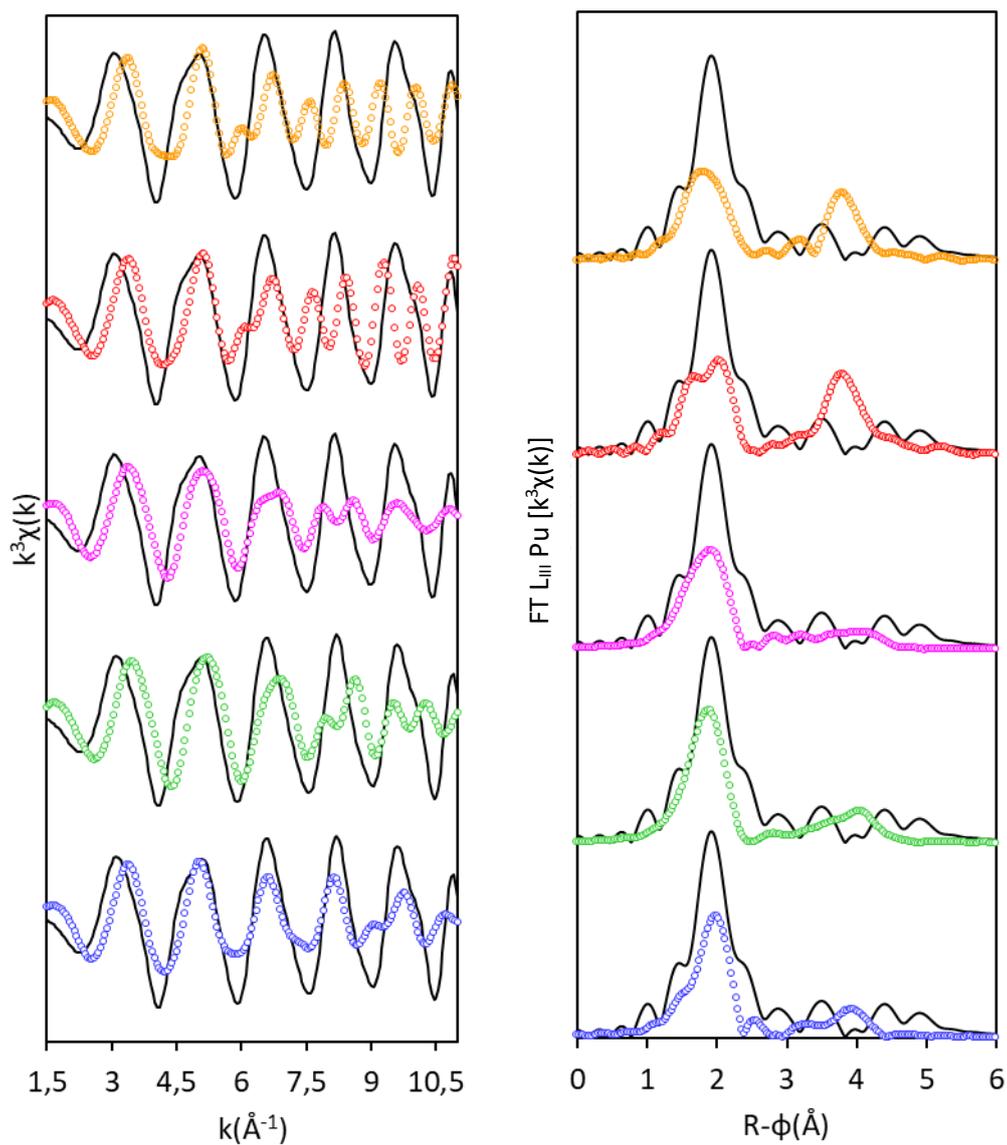


Figure I-4. Superposition des oscillations EXAFS pondérées en  $k^3$  (gauche) et transformée de Fourier des oscillations entre 1,5 et 11  $\text{\AA}^{-1}$  (droite) de la composante Pu(IV)-D isolée par méthode PCA (noir) avec les spectres simulés du trimère  $\text{Pu}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_9(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$  (cercles bleus), tétramère plan  $\text{Pu}_4\text{O}_2(\text{CH}_3\text{COO})_{12}$  (cercles verts), hexamère plan  $\text{Pu}_6\text{O}_4(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$  (cercles roses), hexamère octaédrique  $\text{Pu}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_{12}(\text{H}_2\text{O})_6$  (cercles rouges) et 16-mère  $\text{Pu}_{16}\text{O}_{15}(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_{26}(\text{H}_2\text{O})_2$  (cercles oranges). Les calculs DFT sont au niveau B3LYP/RECP82/6-31G(d,p)/gaz.

## ANNEXE J – ATTRIBUTION DES IONS DETECTES EN ESI-MS POUR L'ETUDE DES COMPLEXES PU(IV)-A, PU(IV)-B, PU(IV)-D ET PU(IV)-E

### 1. PU(IV)-D ET PU(IV)-E

Formule	m/z observé	m/z calculé
$[\text{Pu}(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{CH}_3\text{COOH})]^+$	476,1069	476,1127
$[\text{Pu}(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})]^+$	434,1037	434,1021
$[\text{Pu}(\text{CH}_3\text{COO})_3]^+$	416,0954	416,0915
$[\text{Pu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{OH})]^+$	374,0874	374,0810
$[\text{Pu}^{\text{III}}(\text{CH}_3\text{COO})_2]^+$	357,0919	357,0782

Tableau J-1. Liste des ions identifiés par spectrométrie ESI-MS dans l'échantillon 46 -  $[\text{Ac}]_{\text{tot}}=2 \text{ M}$  pH=0,8 pL=3,66 [Pu]=1 mM à t=2016 h.

Des tentatives pour attribuer les signaux entre 500 et 1000  $m/z$  ont été menées, mais sans succès. L'échantillon contient des ions nitrates ( $[\text{NO}_3^-]=0,15 \text{ M}$ ) et des complexes de plutonium-nitrate ou acétate-nitrate mixte pourraient se former en phase gaz. La solution de plutonium mère utilisée pour préparer la solution contient du fer (III). Des complexes polynucléaires de fer ainsi que des complexes mixtes fer-plutonium d'acétate nitrate sont possible. Malgré ces hypothèses, aucune attribution entre 500 et 1000  $m/z$  n'a pu être effectuée.

### 2. PU(IV)-D ET PU(IV)-E

Formule	m/z observé	m/z calculé
$[\text{Fe}_3(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_6]^+$	555,8829	555,8896
$[\text{Fe}_3(\text{O})(\text{CH}_3\text{COO})_6]^+$	537,8774	537,8791
$[\text{Pu}(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{CH}_3\text{COOH})]^+$	476,1069	476,1127
$[(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{CH}_3\text{COOH})_3(\text{NH}_4)_5(\text{OH})]^+$	464,3556	464,2774
$[\text{Pu}(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})]^+$	434,1037	434,1021
$[\text{Pu}(\text{CH}_3\text{COO})_3]^+$	416,0954	416,0915
$[\text{Pu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{OH})]^+$	374,0874	374,0810
$[\text{Pu}^{\text{III}}(\text{CH}_3\text{COO})_2]^+$	357,0919	357,0782

Tableau J-2. Liste des ions identifiés par spectrométrie ESI-MS dans l'échantillon 45 -  $[\text{Ac}]_{\text{tot}}=2 \text{ M}$  pH=2,9 pL=1,57 [Pu]=0,2 mM à t=550 h

Formule	m/z observé	m/z calculé
$[\text{Pu}(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{CH}_3\text{COOH})]^+$	476,1069	476,1127
$[(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{CH}_3\text{COOH})_3(\text{NH}_4)_5(\text{OH})]^+$	464,3556	464,2774
$[\text{Pu}(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})]^+$	434,1037	434,1021
$[\text{Pu}(\text{CH}_3\text{COO})_3]^+$	416,0954	416,0915
$[\text{Pu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{OH})]^+$	374,0874	374,0810
$[\text{Pu}^{\text{III}}(\text{CH}_3\text{COO})_2]^+$	357,0919	357,0782

Tableau J-3. Liste des ions identifiés par spectrométrie ESI-MS dans l'échantillon 47 -  $[\text{Ac}]_{\text{tot}}=4 \text{ M}$  pH=4,6 pL=-0,21 [Pu]=1 mM à t=717 h

Certains pics dans la zone entre 500 et 1000  $m/z$  ont pu être attribués à des complexes polynucléaires de Fe(III) issus de la solution mère de Pu(IV) (1) utilisée pour préparer les échantillons. Celui à 464  $m/z$  est un adduit d'acétate d'ammonium. En revanche, les signaux à 585  $m/z$  et à 745  $m/z$  de cette zone n'ont pas pu être attribués. Ces ions peuvent correspondre à des complexes mixtes plutonium-fer-acétate-ammonium.

# ANNEXE K – DECONVOLUTION DES SPECTRES VIS-NIR POUR L'ETUDE DU COMPLEXE PU(IV)-D

## 1. SUIVIS CINETIQUES PAR SPECTROSCOPIE VIS-NIR

53 -  $[Ac]_{tot}=8 \text{ M}$   $pH=4,5$   $pL=-0,45$   $[Pu]=10 \text{ mM}$

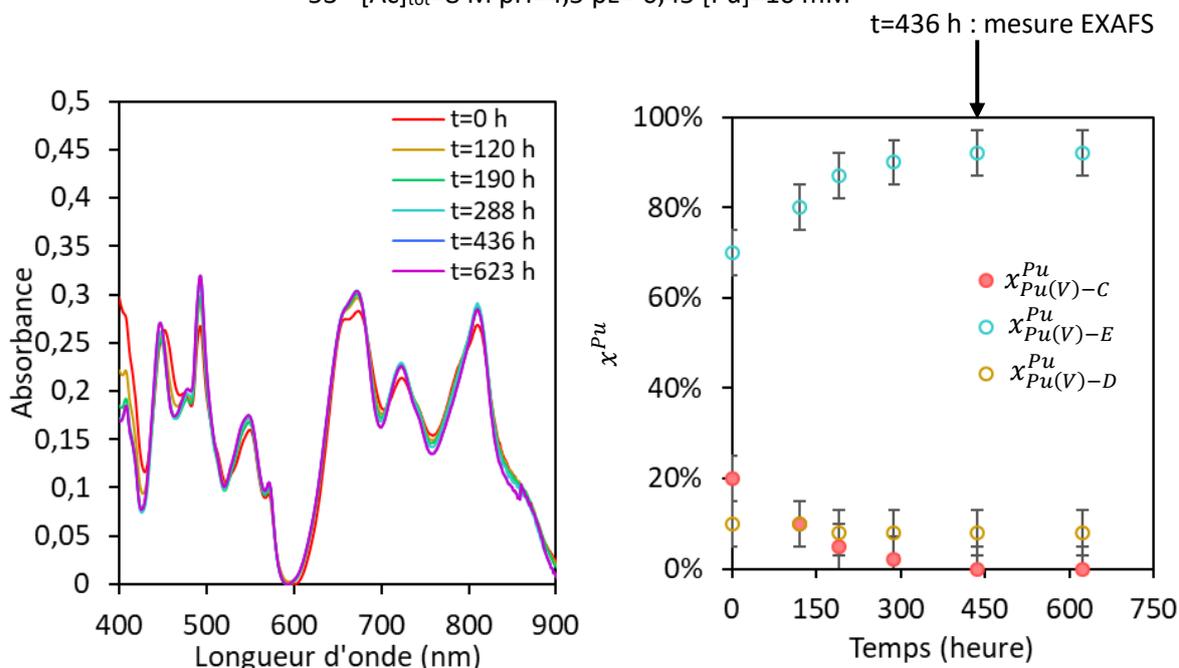


Figure K-1. Suivi cinétique de l'échantillon 53 ( $[Ac]_{tot}=8 \text{ M}$   $pH=4,5$   $pL=-0,45$   $[Pu]=10 \text{ mM}$ ) par spectroscopie Vis-NIR (gauche) et fractions d'atomes de plutonium issues de la déconvolution des spectres en fonction du temps avec une incertitude de 5% (droite). L'analyse EXAFS est effectuée à  $t=436 \text{ h}$ .

48 -  $[Ac]_{tot}=4 \text{ M}$   $pH=4,5$   $pL=-0,15$   $[Pu]=7 \text{ mM}$

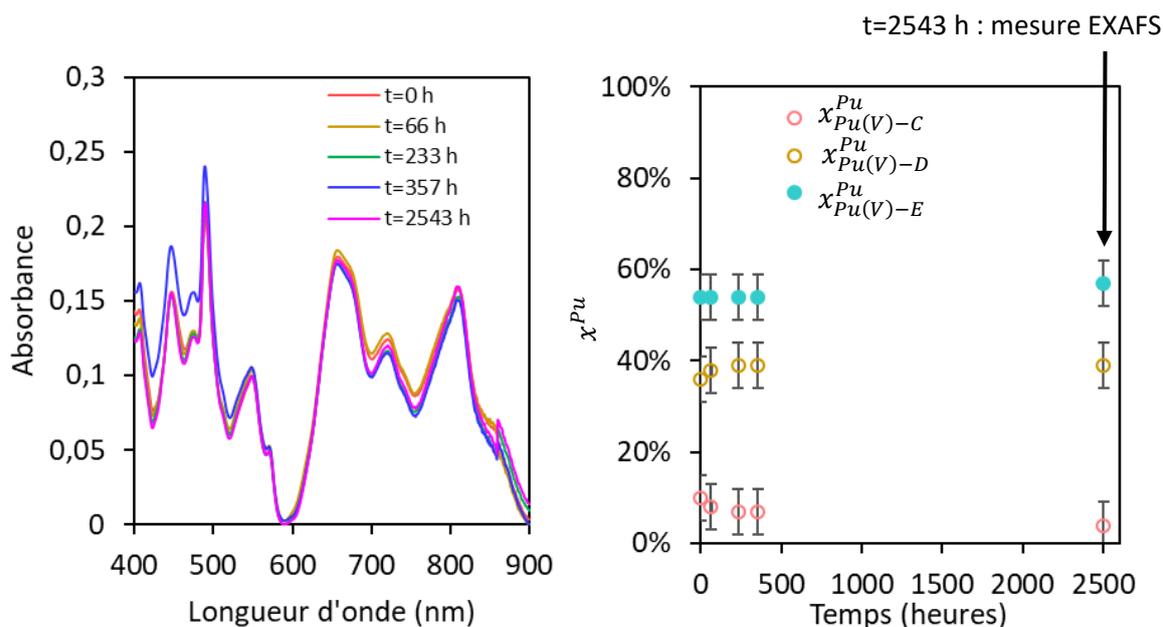


Figure K-2. Suivi cinétique de l'échantillon 48 ( $[Ac]_{tot}=4 \text{ M}$   $pH=4,5$   $pL=-0,15$   $[Pu]=7 \text{ mM}$ ) par spectroscopie Vis-NIR (gauche) et fractions d'atomes de plutonium issues de la déconvolution des spectres en fonction du temps avec une incertitude de 5% (droite). L'analyse EXAFS est effectuée à  $t=2543 \text{ h}$ .

24 -  $[Ac]_{tot}=3\text{ M}$   $pH=3,8$   $pL=0,53$   $[Pu]=3,9\text{ mM}$

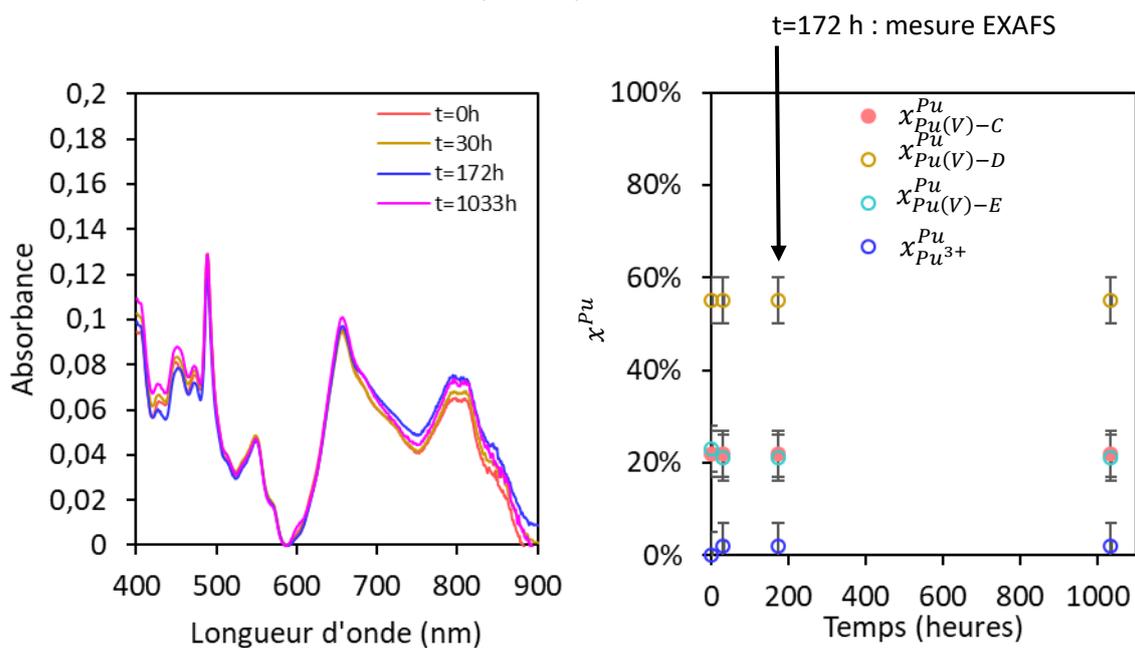


Figure K-3. Suivi cinétique de l'échantillon 24 ( $[Ac]_{tot}=3\text{ M}$   $pH=3,8$   $pL=0,53$   $[Pu]=3,9\text{ mM}$ ) par spectroscopie Vis-NIR (gauche) et fractions d'atomes de plutonium issues de la déconvolution des spectres en fonction du temps avec une incertitude de 5 % (droite). L'analyse EXAFS est effectuée à t=172 h.

35 -  $[Ac]_{tot}=2\text{ M}$   $pH=4,5$   $pL=0,15$   $[Pu]=3,9$

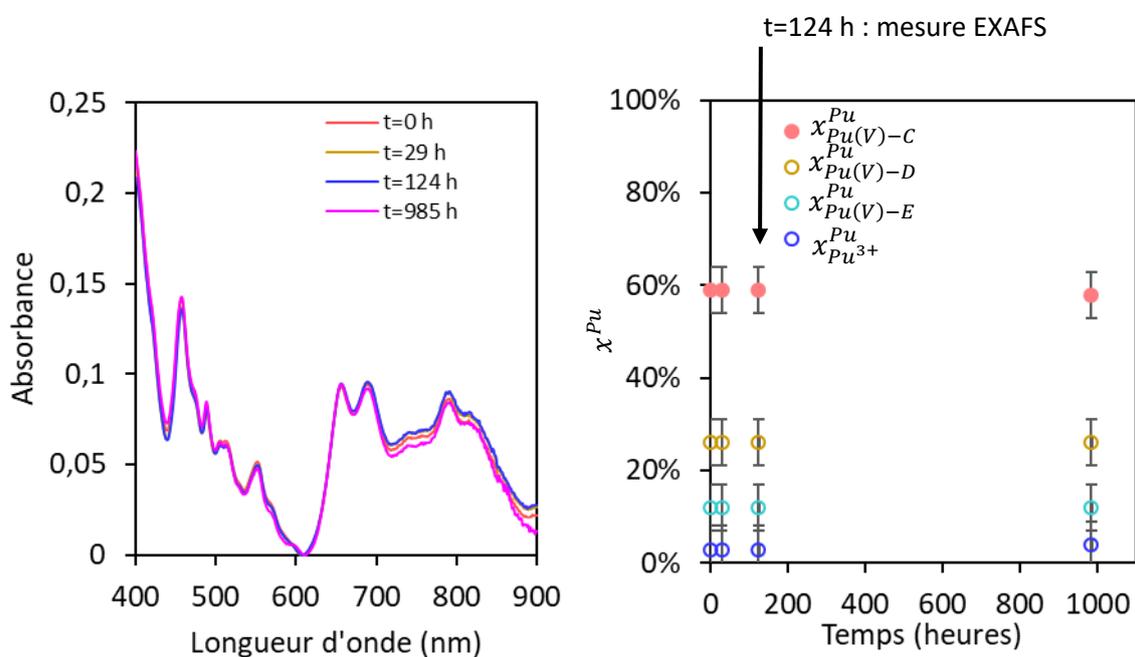


Figure K-4. Suivi cinétique de l'échantillon 35 ( $[Ac]_{tot}=2\text{ M}$   $pH=4,5$   $pL=0,15$   $[Pu]=3,9\text{ mM}$ ) par spectroscopie Vis-NIR (gauche) et fractions d'atomes de plutonium issues de la déconvolution des spectres en fonction du temps avec une incertitude de 5 % (droite). L'analyse EXAFS est effectuée à t=124 h.

21 -  $[Ac]_{tot}=2 \text{ M}$   $\text{pH}=3,9$   $\text{pL}=0,62$   $[Pu]=3,9$

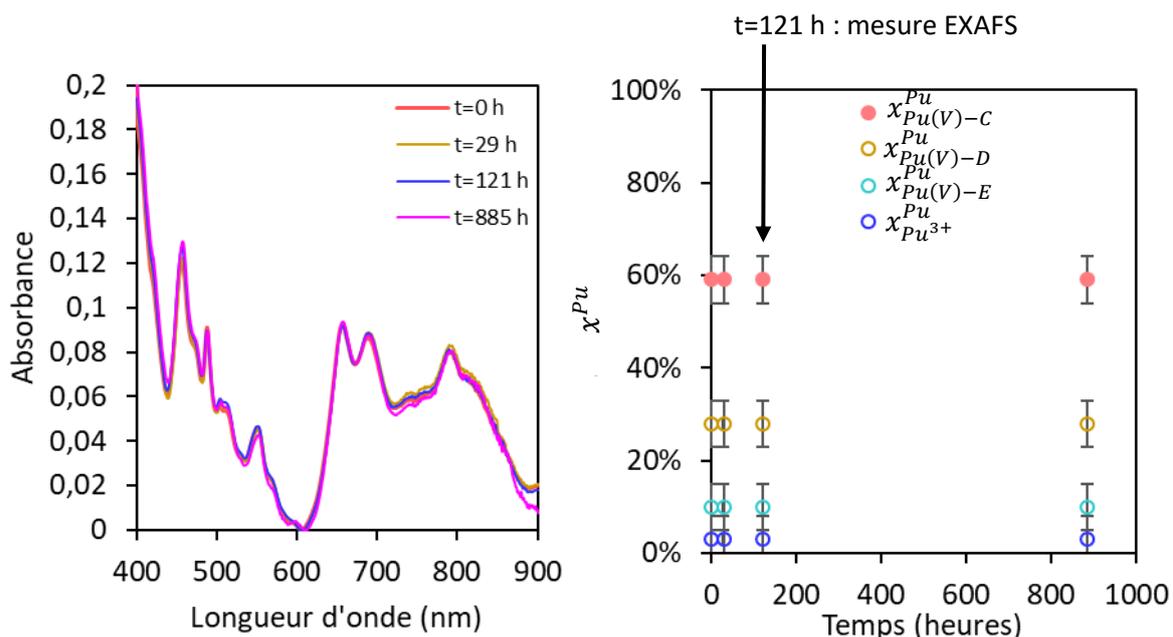


Figure K-5. Suivi cinétique de l'échantillon 21 ( $[Ac]_{tot}=2 \text{ M}$   $\text{pH}=3,9$   $\text{pL}=0,62$   $[Pu]=3,9 \text{ mM}$ ) par spectroscopie Vis-NIR (gauche) et fractions d'atomes de plutonium issues de la déconvolution des spectres en fonction du temps avec une incertitude de 5 % (droite). L'analyse EXAFS est effectuée à  $t=121 \text{ h}$ .

14 -  $[Ac]_{tot}=2 \text{ M}$   $\text{pH}=2,8$   $\text{pL}=1,57$   $[Pu]=3,9$

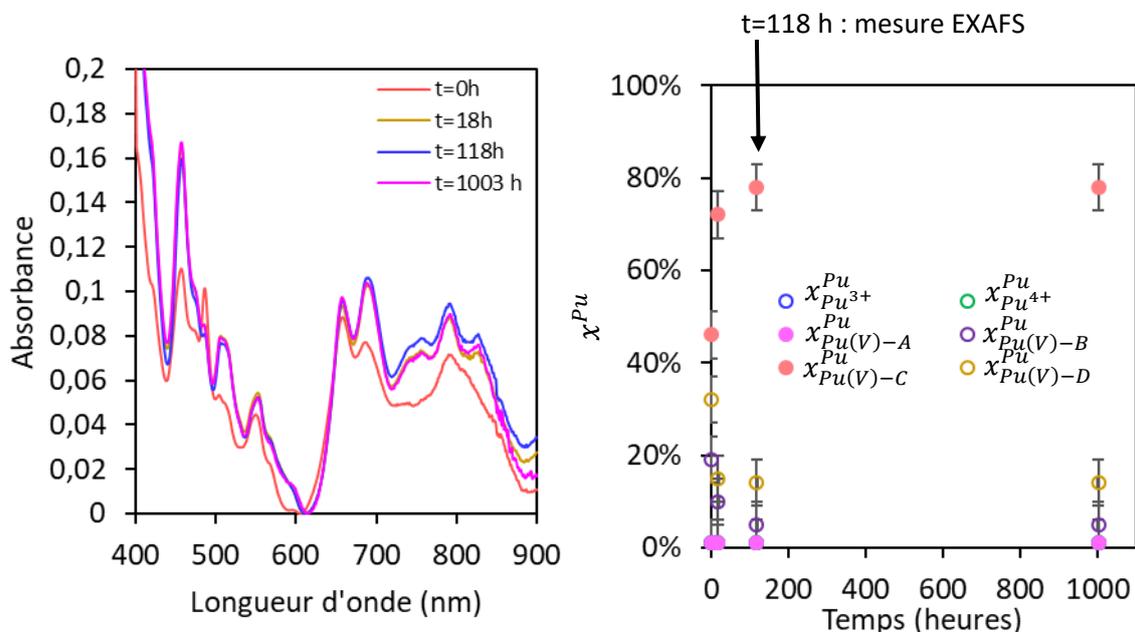


Figure K-6. Suivi cinétique de l'échantillon 14 ( $[Ac]_{tot}=2 \text{ M}$   $\text{pH}=2,8$   $\text{pL}=1,57$   $[Pu]=3,9 \text{ mM}$ ) spectres Vis-NIR (gauche) et fractions d'atomes de plutonium issues de la déconvolution des spectres en fonction du temps avec une incertitude de 5 % (droite). L'analyse EXAFS est effectuée à  $t=118 \text{ h}$ .

25 -  $[Ac]_{tot}=1\text{ M}$   $pH=4,5$   $pL=0,45$   $[Pu]=3,9\text{ mM}$

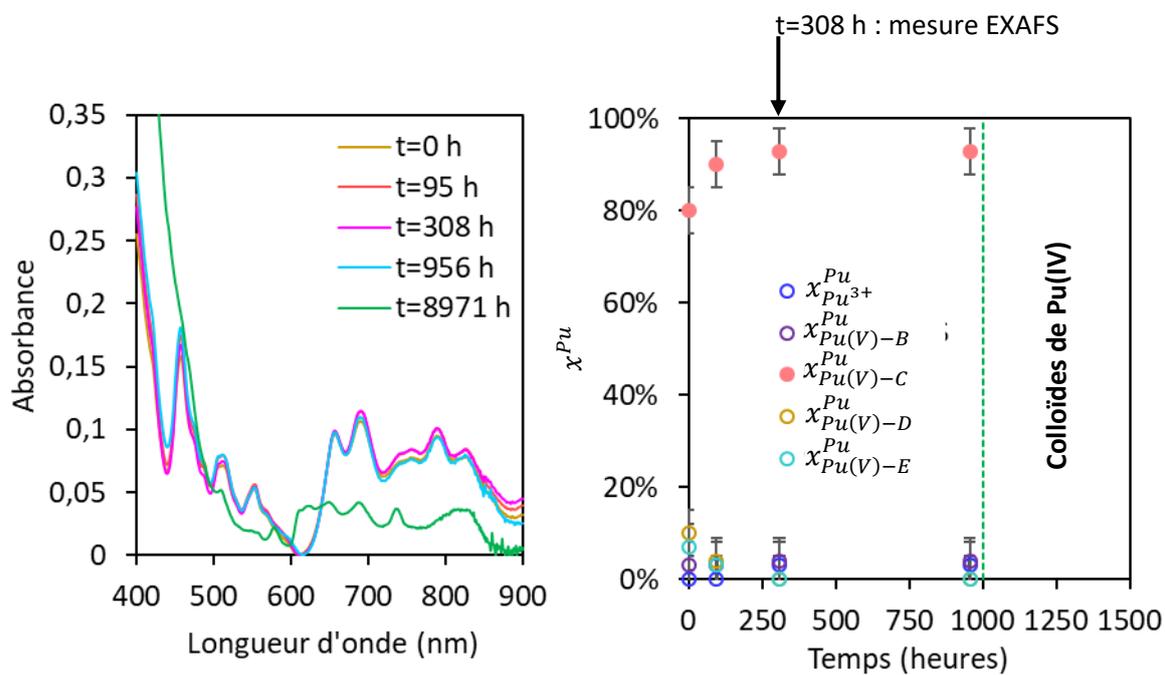
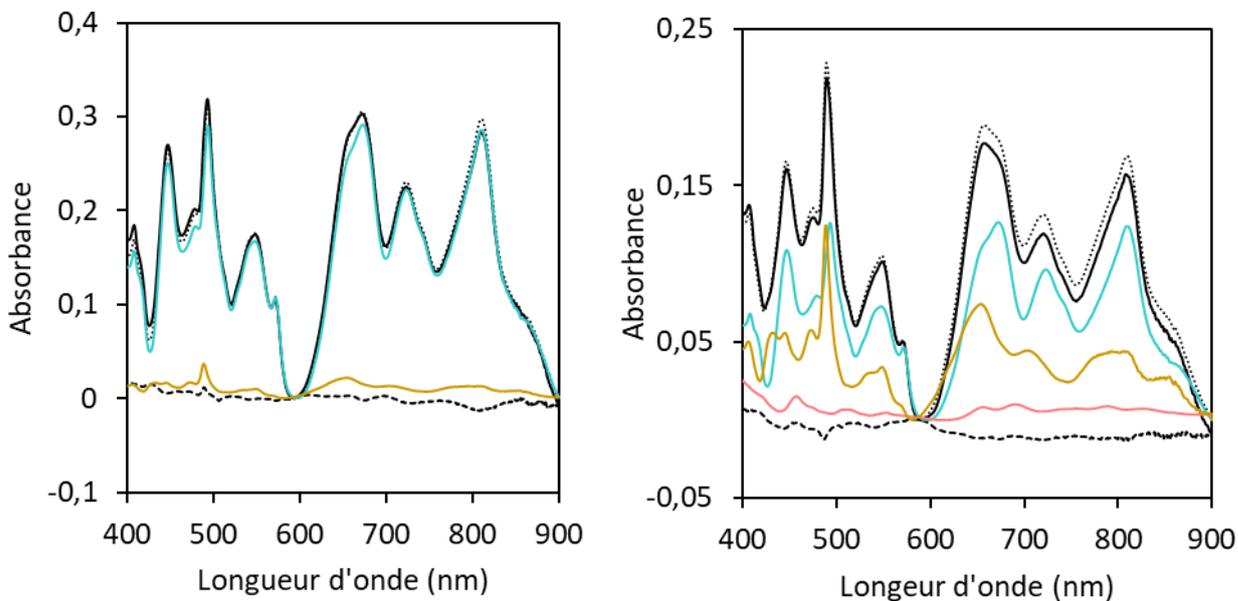


Figure K-7. Suivi cinétique de l'échantillon 25 ( $[Ac]_{tot}=1\text{ M}$   $pH=4,5$   $pL=0,45$   $[Pu]=3,9\text{ mM}$ ) par spectroscopie Vis-NIR et fractions d'atomes de plutonium issues de la déconvolution des spectres en fonction du temps avec une incertitude de 5 % (droite). L'analyse EXAFS est effectuée à  $t=308\text{ h}$ .

## 2. DETAILS DES DECONVOLUTIONS DES SPECTRES VIS-NIR AU MOMENT DE L'ANALYSE EXAFS.

53 -  $[Ac]_{tot}=8\text{ M}$   $pH=4,6$   $pL=-0,45$   $[Pu]=10\text{ mM}$  à  $t=436\text{ h}$     48 -  $[Ac]_{tot}=4\text{ M}$   $pH=4,5$   $pL=-0,15$   $[Pu]=7\text{ mM}$  à  $t=2543\text{ h}$



24 -  $[Ac]_{tot}=3\text{ M}$   $pH=3,8$   $pL=0,53$   $[Pu]=3,9\text{ mM}$  à  $t=172\text{ h}$

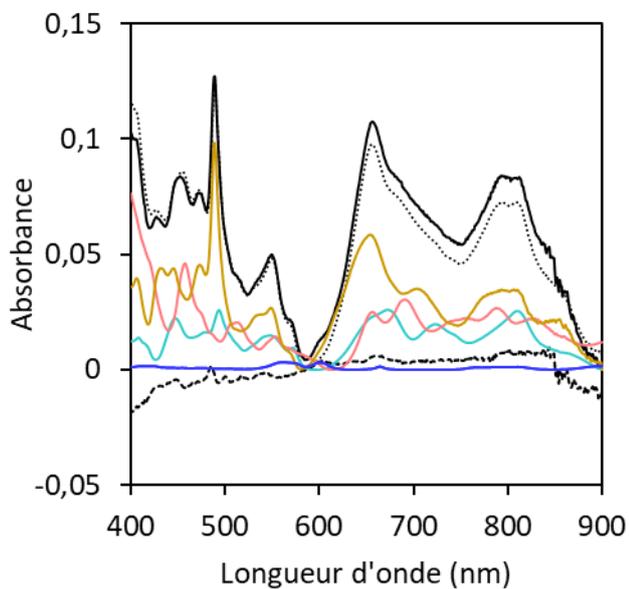
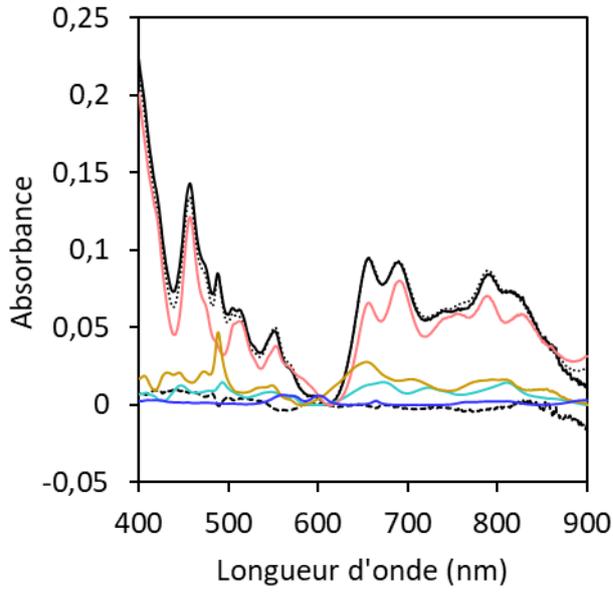
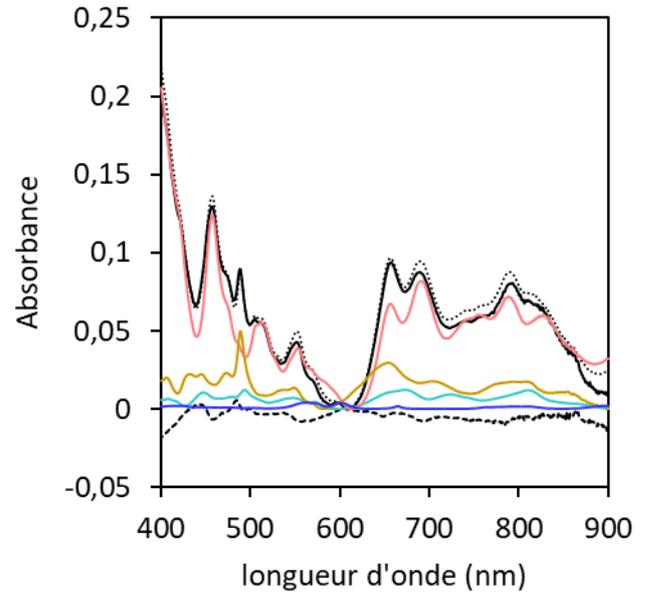


Figure K-8. Spectres Vis-NIR des échantillons 53, 48 et 24 au moment de l'analyse EXAFS. Spectre expérimental (noir), spectre déconvolué (pointillés noirs), résidu (tirets noirs), Pu(IV)-C (rose), Pu(IV)-D (jaune), Pu(IV)-E (turquoise) et  $Pu^{3+}$  (bleu).

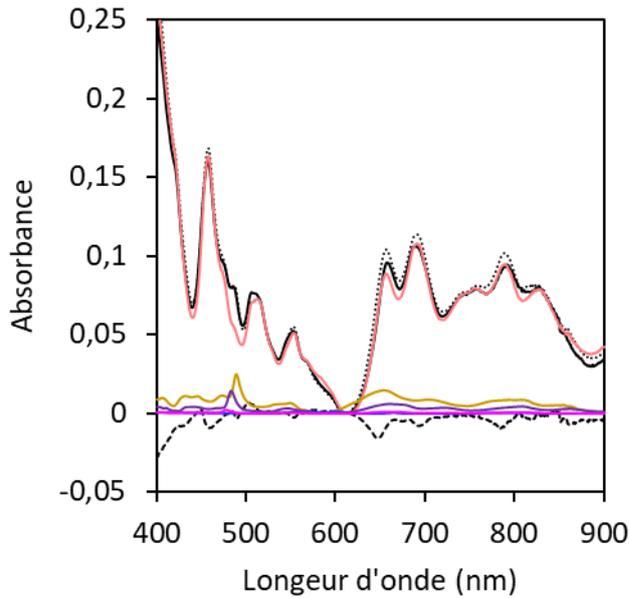
35 -  $[Ac]_{tot}=2\text{ M}$   $pH=4,5$   $pL=0,15$   $[Pu]=3,9\text{ mM}$  à  $t=124\text{ h}$



21 -  $[Ac]_{tot}=2\text{ M}$   $pH=3,9$   $pL=0,62$   $[Pu]=3,9\text{ mM}$  à  $t=121\text{ h}$



14 -  $[Ac]_{tot}=2\text{ M}$   $pH=2,9$   $pL=1,57$   $[Pu]=3,9\text{ mM}$  à  $t=118\text{ h}$



25 -  $[Ac]_{tot}=1\text{ M}$   $pH=4,5$   $pL=0,45$   $[Pu]=3,9\text{ mM}$  à  $t=308\text{ h}$

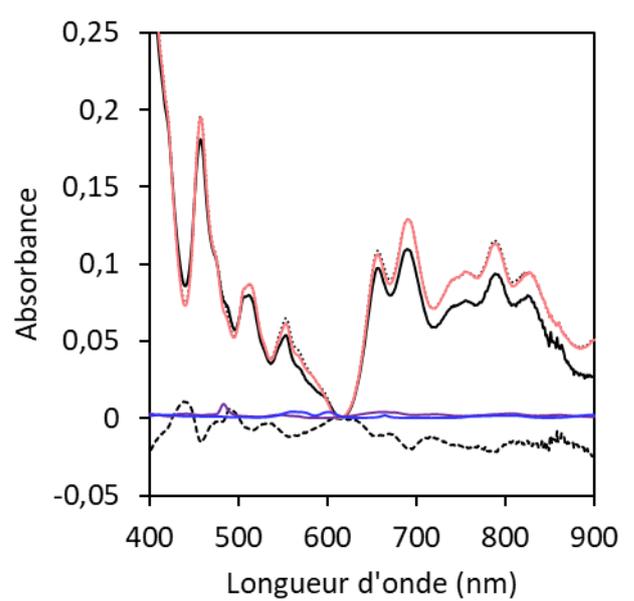


Figure K-9. Spectres Vis-NIR des échantillons 35, 21, 14 et 25 au moment de l'analyse EXAFS. Spectre expérimental (noir), spectre déconvolué (pointillés noirs), résidu (tirets noirs), Pu(IV)-A (fuchsia), Pu(IV)-B (violet), Pu(IV)-C (rose), Pu(IV)-D (jaune), Pu(IV)-E (turquoise) et  $Pu^{3+}$  (bleu).

### 3. DECONVOLUTION PAR PCA DES SPECTRES VIS-NIR

Une analyse PCA est effectuée sur les spectres Vis-NIR des échantillons 53, 48, 24, 35, 21, 14, 25 au moment de l'analyse EXAFS. Avant d'implémenter les signaux dans ITFA, les spectres 55 ([Pu]=10mM) et 48 ([Pu]=7mM) sont ramenés à la même concentration totale de Pu que 24, 35, 21, 14, 25 ([Pu]=3,9 mM).

Le nombre de composantes est évalué en observant l'évolution de la variance cumulative (qui indique le pourcentage de bonne reproduction des signaux) et du paramètre IND (Indicator factor) en fonction du nombre de composantes comme préconisé par Malinowski *et al.*<sup>144</sup> (Figure K-10 et Tableau K-1). Malinowski indique que le nombre de composantes permettant de reconstituer les données est observé lorsque l'IND marque un minimum.

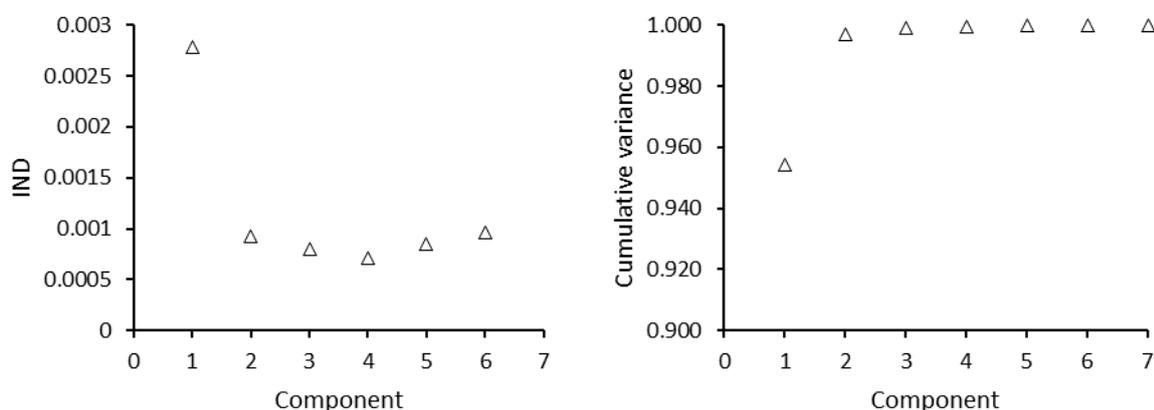


Figure K-10: Calcul IND (gauche) et de la variance cumulative (droite) en fonction du nombre de composantes permettant la reproduction complète des signaux Vis-NIR par ITFA.

Composante	Valeur propre	Variance	Cumulative variance
1	17.421	0.954	0.954
2	0.780	0.043	0.997
3	0.033	0.002	0.999
4	0.014	0.001	1.000
5	0.004	0.000	1.000
6	0.002	0.000	1.000
7	0.000	0.000	1.000

Tableau K-1. Détail des valeurs propres, de la variance et de la variance cumulative.

Le paramètre IND est décrit par l'équation :

$$IND_n = \frac{\left( \frac{\sum_{j=n+1}^c \lambda_j}{r(c-n)} \right)^{\frac{1}{2}}}{c-n}$$

Avec  $n$ ,  $c$  et  $r$  respectivement le nombre de composantes, de spectres expérimentaux considérés et de points par spectre.  $\lambda$  correspond à la valeur propre pour  $n$  composantes.

Sur la Figure K-10 le minimum IND est compris entre 3 et 4. De plus, la variance cumulative indique une reproduction spectrale à 99,9 % avec 3 composantes (Tableau K-1). Ainsi, un premier test avec trois composantes est fait pour tenter de reproduire les spectres expérimentaux. Ces composantes sont présentées sur la Figure K-11 et sont comparées aux spectres de Pu(IV)-C, Pu(IV)-D et Pu(IV)-E obtenus manuellement (chapitre 2). Le résidu (différence entre le spectre obtenu par PCA et la méthode manuelle) confirme que les mêmes composantes sont isolées.

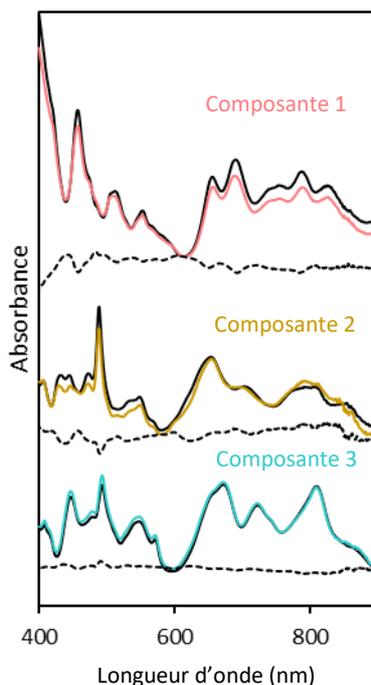


Figure K-11. Composantes N°1 (rose) N°2 (jaune) et N°3 (turquoise) issues du calculs ITFA. Les composantes isolées de Pu(IV)-C, Pu(IV)-D et Pu(IV)-E par la méthode manuelle accompagnent (traits noirs) les composantes 1, 2 et 3 respectivement. (Tirets noirs) Résidu entre les deux spectres.

Enfin, ITFA peut évaluer les fractions des composantes 1, 2 et 3 dans chacun des spectres Vis-NIR expérimentaux. La reproduction des données est correcte et le résidu est proche de zéro (Figure K-12). Les fractions calculées par ITFA pour les spectres Vis-NIR sont proposées sur la Figure IV-22 et sont comparées à celles obtenues par déconvolution manuelle. L'obtention de valeurs proches entre les deux méthodes valide l'utilisation d'ITFA pour extraire des composantes spectrales d'un mélange à trois composantes pour Pu(IV) avec le ligand acétate et peut être utilisée pour l'analyse des données EXAFS.

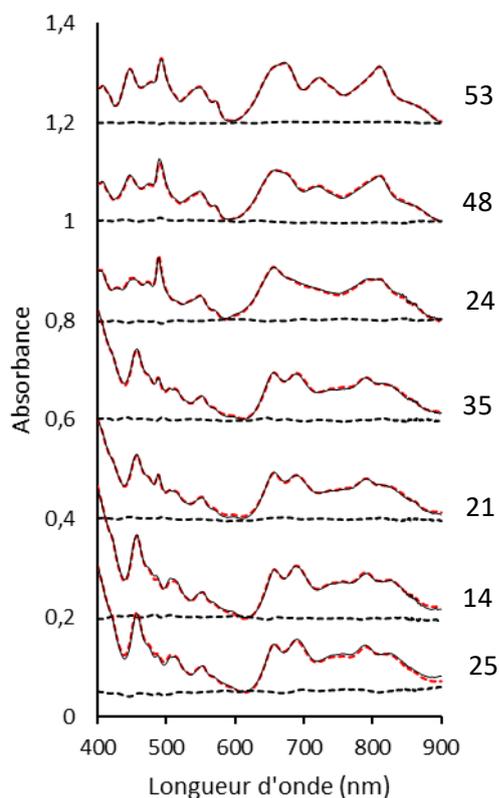


Figure K-12. Spectres Vis-NIR expérimentaux (noirs), reproductions par ITFA (tirets rouge) et résidus (tirets noirs).

Une seconde analyse avec quatre composantes est effectuée. La quatrième composante isolée (Figure K-13) correspond à un signal de compensation dont l'intensité est très importante car sa fraction dans les spectres est faible (inférieur à 10 %). Ce spectre ne correspond pas à une espèce en particulier et permet d'écarter l'hypothèse d'une quatrième composante significative dans le jeu de données employée.

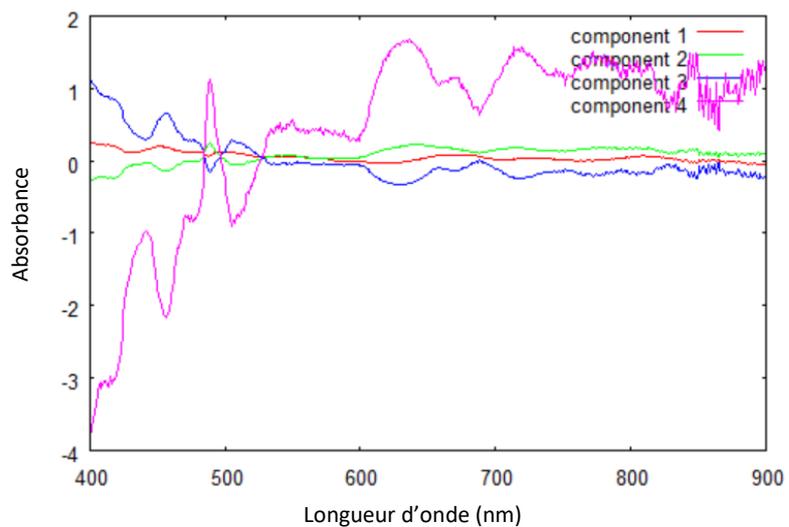


Figure K-13. Spectres Vis-NIR isolés par méthode PCA dans le cas à quatre composantes.

Enfin, une dernière analyse avec seulement deux composantes est effectuée (Figure K-14). Cette fois-ci, deux composantes plausibles ont pu être extraites. En revanche, la reproduction des signaux expérimentaux par déconvolution de ces deux composantes est fautive, comme le montre le résidu trop important. Ainsi, deux composantes sont insuffisantes pour permettre la reproduction de l'expérience.

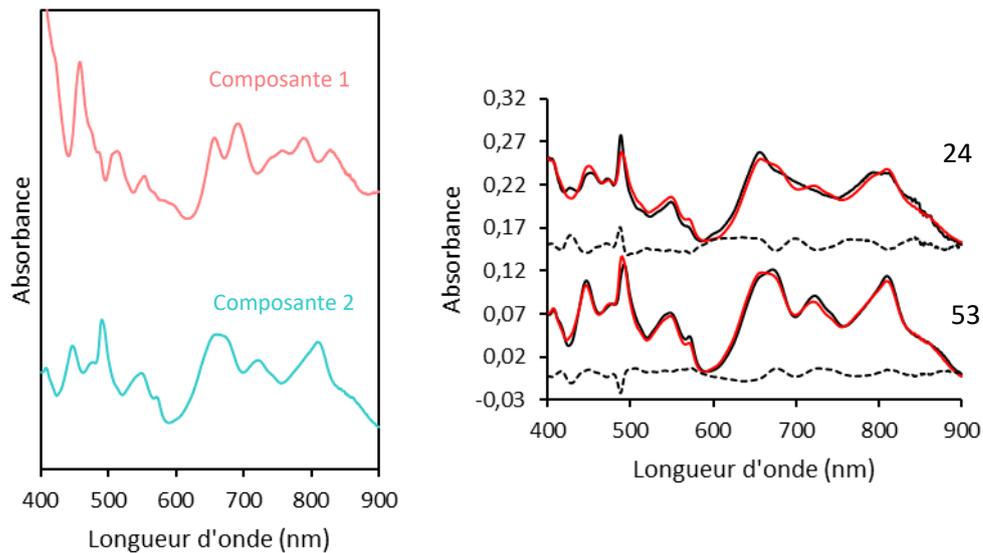


Figure K-14: Composantes 1 (rose) et 2 (turquoise) isolées par ITFA (gauche). Reproduction du spectre par ITFA à partir des composantes 1 et 2 (rouge), spectre expérimental – échantillons 24 et 53 - (noir) et résidu (tirets noirs) (droite).

## REFERENCES

---

- (1) McMillan, E.; Abelson, P. H. Radioactive Element 93. *Phys. Rev.* **1940**, *57* (12), 1185–1186.
- (2) Seaborg, G. T.; Mcmillan, E. M.; Kennedy, J. W.; Wahl, A. C. Radioactive Element 94 from Deuterons on Uranium. *Phys. Rev.* **1946**, *69* (7–8), 366–367.
- (3) Johnson, G. L.; Toth, L. M. Plutonium(IV) and Thorium(IV) Hydrous Polymer Chemistry. Conversion of Hydrolyse-Bridged Polymer Links to Oxygen-Bridged Linkages, Oak Ridge National Lab., Tenn. (USA), 1978.
- (4) C. F. Baes and R. S. Mesmer: The Hydrolysis of Cations. John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto 1976. 489 Seiten, Preis: £ 18.60. *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.* **1977**, *81* (2), 245–246.
- (5) Lundgren, G. The Structures of Oxide and Hydroxide Salts of Some Tetrapositive Ions. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1956**, *75* (5), 585–588.
- (6) Rehr, J. J.; Albers, R. C. Theoretical Approaches to X-Ray Absorption Fine Structure. *Rev. Mod. Phys.* **2000**, *72* (3), 621–654.
- (7) Acher, E.; Dumas, T.; Tamain, C.; Boubals, N.; Lorenzo Solari, P.; Guillaumont, D. Inner to Outer-Sphere Coordination of Plutonium(IV) with N,N-Dialkyl Amide: Influence of Nitric Acid. *Dalton Trans.* **2017**, *46* (12), 3812–3815.
- (8) Tamain, C.; Dumas, T.; Hennig, C.; Guilbaud, P. Coordination of Tetravalent Actinides (An=ThIV, UIV, NpIV, PuIV) with DOTA: From Dimers to Hexamers. *Chem. – Eur. J.* **2017**, *23* (28), 6864–6875. h
- (9) 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.
- (10) Hennig, C.; Takao, S.; Takao, K.; Weiss, S.; Kraus, W.; Emmerling, F.; Scheinost, A. C. Structure and Stability Range of a Hexanuclear Th(IV)–Glycine Complex. *Dalton Trans.* **2012**, *41* (41), 12818–12823.
- (11) Marsac, R.; Banik, N. L.; Marquardt, C. M.; Kratz, J. V. Stabilization of Polynuclear Plutonium(IV) Species by Humic Acid. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2014**, *131*, 290–300.
- (12) Artinger, R.; Buckau, G.; Zeh, P.; Geraedts, K.; Vancluysen, J.; Maes, A.; Kim, J.-I. Humic Colloid Mediated Transport of Tetravalent Actinides and Technetium. *Radiochim. Acta* **2003**, *91* (12), 743–750.
- (13) Novikov, A. P.; Kalmykov, S. N.; Utsunomiya, S.; Ewing, R. C.; Horreard, F.; Merkulov, A.; Clark, S. B.; Tkachev, V. V.; Myasoedov, B. F. Colloid Transport of Plutonium in the Far-Field of the Mayak Production Association, Russia. *Science* **2006**.
- (14) Knope, K. E.; Soderholm, L. Solution and Solid-State Structural Chemistry of Actinide Hydrates and Their Hydrolysis and Condensation Products. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (2), 944–994.
- (15) Champion, J. Chimie des actinides. *Tech. Ing.* **1986**, 37.
- (16) Vitorge, P. Chimie des actinides. *Tech. Ing.* **1999**, 15.
- (17) Jolivet, J.; Henry, M.; Livage, J. *Metal Oxide Chemistry and Synthesis from Solution to Solid State*; 2000; Vol. Vol. xv.
- (18) *Chemical Thermodynamics of Thorium*; Rand, M. H., Mompean, F. J., Perrone, J., Illemassène, M., Organisation for Economic Co-operation and Development, Eds.; Chemical thermodynamics; OECD Pub: Paris, France, 2008.
- (19) Guillaumont, R.; Mompean, F. J. *Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium*; Elsevier Amsterdam, 2003; Vol. 5.
- (20) Neck, V.; Kim, J. I. Solubility and Hydrolysis of Tetravalent Actinides. *Radiochim. Acta* **2009**, *89* (1), 1–16.

- (21) Neck, V.; Kim, J. I.; Seidel, B. S.; Marquardt, C. M.; Dardenne, K.; Jensen, M. P.; Hauser, W. A Spectroscopic Study of the Hydrolysis, Colloid Formation and Solubility of Np(IV). *Radiochim. Acta* **2009**, *89* (7), 439–446.
- (22) Choppin, G. R.; Jensen, M. P. Actinides in Solution: Complexation and Kinetics. In *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*; Morss, L. R., Edelstein, N. M., Fuger, J., Eds.; Springer Netherlands: Dordrecht, **2006**; pp 2524–2621.
- (23) Micheau, C.; Virost, M.; Dourdain, S.; Dumas, T.; Menut, D.; Solari, P. L.; Venault, L.; Diat, O.; Moisy, P.; Nikitenko, S. I. Relevance of Formation Conditions to the Size, Morphology and Local Structure of Intrinsic Plutonium Colloids. *Environ. Sci. Nano* **2020**, *7* (8), 2252–2266.
- (24) Wall, T. F.; Jan, S.; Autillo, M.; Nash, K. L.; Guerin, L.; Naour, C. L.; Moisy, P.; Berthon, C. Paramagnetism of Aqueous Actinide Cations. Part I: Perchloric Acid Media. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (5), 2450–2459.
- (25) Knope, K. E.; Soderholm, L. Plutonium(IV) Cluster with a Hexanuclear [Pu<sub>6</sub>(OH)<sub>4</sub>O<sub>4</sub>]<sub>12+</sub> Core. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (12), 6770–6772.
- (26) Qiu, J.; Burns, P. C. Clusters of Actinides with Oxide, Peroxide, or Hydroxide Bridges. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (2), 1097–1120.
- (27) Spirlet, M.-R.; Rebizant, J.; Apostolidis, C.; Dornberger, E.; Kanellakopoulos, B.; Powietzka, B. Oxo-Bridged Bimetallic Organouranium Complexes: The Crystal Structure of  $\mu$ -Oxo-Bis[Tris(Cyclopentadienyl)Uranium(IV)]. *Polyhedron* **1996**, *15* (9), 1503–1508.
- (28) Ray, D.; Xie, J.; White, J.; Sigmon, G. E.; Gagliardi, L.; Hixon, A. E. Experimental and Quantum Mechanical Characterization of an Oxygen-bridged Plutonium(IV) Dimer. *Chem. – Eur. J.* **2020**, chem.202000638.
- (29) Le Borgne, T.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. A Dinuclear Uranium(IV) Complex of the Chelating Ligand 1,2,3,4-Tetra-methyl-5-(2-Pyridyl)-cyclo-penta-diene. *Acta Crystallogr. C* **2002**, *58* (1), m8–m9.
- (30) Knope, K. E.; Skanthakumar, S.; Soderholm, L. Two Dihydroxo-Bridged Plutonium(IV) Nitrate Dimers and Their Relevance to Trends in Tetravalent Ion Hydrolysis and Condensation. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (21), 10192–10196.
- (31) Zalkin, A.; Beshouri, S. M. Di- $\mu$ -Oxo-Bis[bis[Bis(Trimethylsilyl)Cyclopentadienyl]Uranium(IV)]. *Acta Crystallogr. C* **1988**, *44* (10), 1826–1827.
- (32) Albrecht, A. J.; Sigmon, G. E.; Moore-Shay, L.; Wei, R.; Dawes, C.; Szymanowski, J.; Burns, P. C. The Crystal Chemistry of Four Thorium Sulfates. *J. Solid State Chem.* **2011**, *184* (7), 1591–1597.
- (33) Wacker, J. N.; Vasiliu, M.; Colliard, I.; Ayscue, R. L.; Han, S. Y.; Bertke, J. A.; Nyman, M.; Dixon, D. A.; Knope, K. E. Monomeric and Trimeric Thorium Chlorides Isolated from Acidic Aqueous Solution. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (16), 10871–10882.
- (34) Kadish, K. M.; Liu, Y. H.; Anderson, J. E.; Charpin, P.; Chevrier, G.; Lance, M.; Nierlich, M.; Vigner, D.; Dormond, A.; et al., . First Example of a Trimeric Metalloporphyrin. Synthesis, Electrochemical, and Spectroelectrochemical Studies of [(P)Th(OH)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> Where P Is the Dianion of Octaethyl- or Tetraphenylporphyrin. Crystal Structure of a Dihydrated Trinuclear Complex of Dihydroxy(5,10,15,20-Tetraphenylporphinato)Thorium(IV) Heptane Solvate. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110* (19), 6455–6462.
- (35) Duval, S.; Béghin, S.; Falaise, C.; Trivelli, X.; Rabu, P.; Loiseau, T. Stabilization of Tetravalent 4f (Ce), 5d (Hf), or 5f (Th, U) Clusters by the [ $\alpha$ -SiW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>]<sub>10-</sub> Polyoxometalate. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (17), 8271–8280.
- (36) Cotton, F. A.; Marler, D. O.; Schwotzer, W. The Structure of U<sub>3</sub>(O)(OCMe<sub>3</sub>)<sub>10</sub>, and Unusual Trinuclear U(IV) Oxo-Alkoxide. *Inorganica Chim. Acta* **1984**, *95* (4), 207–209.
- (37) Salmon, L.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. Polynuclear Uranium(IV) Compounds with (M<sub>3</sub>-Oxo)U<sub>3</sub> or (M<sub>4</sub>-Oxo)U<sub>4</sub> Cores and Compartmental Schiff Base Ligands. *Polyhedron* **2006**, *25* (7), 1537–1542.
- (38) Brianese, N.; Casellato, U.; Ossola, F.; Porchia, M.; Rossetto, G.; Zanella, P.; Graziani, R. Reactivity of Dicyclopentadienyluranium(IV) Derivatives: Formation and Structural

- Characterization of an Oxygen Bridged Cluster Containing Both Inorganic and Organometallic Uranium Atoms. *J. Organomet. Chem.* **1989**, 365 (3), 223–232.
- (39) Domingos, Â.; Marques, N.; De Matos, A. P.; Santos, I.; Silva, M. Syntheses and Crystal Structures of Two Oxo-Bridged 3,5-Dimethylpyrazolylborate Uranium(IV) Complexes,  $\{UCl[HB(3,5-Me_2Pz)_3](\mu-O)\}_4$  and  $\{UCl_2[HB(3,5-Me_2Pz)_3]\}_2(\mu-O)$ . *Polyhedron* **1992**, 11 (16), 2021–2025.
- (40) Tamain, C.; Dumas, T.; Hennig, C.; Guilbaud, P. Coordination of Tetravalent Actinides (An=ThIV, UIV, NpIV, PuIV) with DOTA: From Dimers to Hexamers. *Chem. – Eur. J.* **2017**, 23 (28), 6864–6875.
- (41) Martin, N. P.; März, J.; Feuchter, H.; Duval, S.; Roussel, P.; Henry, N.; Ikeda-Ohno, A.; Loiseau, T.; Volklinger, C. Synthesis and Structural Characterization of the First Neptunium Based Metal–Organic Frameworks Incorporating  $\{Np_6O_8\}$  Hexanuclear Clusters. *Chem. Commun.* **2018**, 54 (51), 6979–6982.
- (42) Chatelain, L.; Faizova, R.; Fadaei-Tirani, F.; Pécaut, J.; Mazzanti, M. Structural Snapshots of Cluster Growth from U6 to U38 During the Hydrolysis of UCl4. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58 (10), 3021–3026.
- (43) Knope, K. E.; Vasiliu, M.; Dixon, D. A.; Soderholm, L. Thorium(IV)–Selenate Clusters Containing an Octanuclear Th(IV) Hydroxide/Oxide Core. *Inorg. Chem.* **2012**, 51 (7), 4239–4249.
- (44) Salmon, L.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. Crystal Structure of the First Octanuclear Uranium(IV) Complex with Compartmental Schiff Base Ligands. *Polyhedron* **2004**, 23 (4), 623–627.
- (45) Moisan, L.; Le Borgne, T.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. An Ion Pair Formed by Protonated  $Fe(Cp^*py)_2$  and the Octanuclear Cluster  $U_8Cl_2O_4(Cp^*py)_2$  [ $Cp^*py$  Is Tetramethyl-5-(2-Pyridyl)Cyclopentadiene]. *Acta Crystallogr. C* **2002**, 58 (2), m98–m101.
- (46) Dufaye, M.; P. Martin, N.; Duval, S.; Volklinger, C.; Ikeda-Ohno, A.; Loiseau, T. Time-Controlled Synthesis of the 3D Coordination Polymer  $U(1,2,3-Hbtc)_2$  Followed by the Formation of Molecular Poly-Oxo Cluster  $\{U_{14}\}$  Containing Hemimellitate Uranium(IV). *RSC Adv.* **2019**, 9 (40), 22795–22804.
- (47) Biswas, B.; Mougél, V.; Pécaut, J.; Mazzanti, M. Base-Driven Assembly of Large Uranium Oxo/Hydroxo Clusters. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50 (25), 5745–5748.
- (48) Sigmon, G. E.; Hixon, A. E. Extension of the Plutonium Oxide Nanocluster Family to Include Pu16 and Pu22. *Chem. – Eur. J.* **2019**, 25 (10), 2463–2466.
- (49) Soderholm, L.; Almond, P. M.; Skanthakumar, S.; Wilson, R. E.; Burns, P. C. The Structure of the Plutonium Oxide Nanocluster  $[Pu_{38}O_{56}Cl_{15}(H_2O)_8]^{14-}$ . *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47 (2), 298–302.
- (50) Falaise, C.; Volklinger, C.; Vigier, J.-F.; Beaurain, A.; Roussel, P.; Rabu, P.; Loiseau, T. Isolation of the Large  $\{Actinide\}_{38}$  Poly-Oxo Cluster with Uranium. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135 (42), 15678–15681.
- (51) Knope, K. E.; Vanagas, N. A.; Higgins, R. F.; Wacker, J. N.; Asuigui, D. R. C.; Warzecha, E.; Kozimor, S. A.; Stoll, S. L.; Schelter, E. J.; Bertke, J. A. Mononuclear to Polynuclear U(IV) Structural Units: Effects of Reaction Conditions on U-Furoate Phase Formation. *Chem. – Eur. J.* **2020**, 26 (26), 5872–5886.
- (52) P. Martin, N.; Volklinger, C.; Roussel, P.; März, J.; Hennig, C.; Loiseau, T.; Ikeda-Ohno, A.  $\{Np_{38}\}$  Clusters: The Missing Link in the Largest Poly-Oxo Cluster Series of Tetravalent Actinides. *Chem. Commun.* **2018**, 54 (72), 10060–10063.
- (53) Wilson, R. E.; Skanthakumar, S.; Sigmon, G.; Burns, P. C.; Soderholm, L. Structures of Dimeric Hydrolysis Products of Thorium. *Inorg. Chem.* **2007**, 46 (7), 2368–2372.
- (54) Wester, D. W. Synthesis and Characterization of Bis( $\mu$ -Hydroxo)Tetraaquadiplutonium(IV) Sulfate,  $Pu_2(OH)_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$ , a Novel Compound Containing Hydrolyzed Plutonium(IV). *Inorg. Chem.* **1982**, 21 (9), 3382–3385.
- (55) POCEV, S.; JOHANSSON, G. Hydrolysis of the Uranium (IV) Ion in Aqueous Perchlorate. *Acta Chem. Scand.* **1973**, 27 (6), 2146–2160.

- (56) Aghabozorg, H.; Palenik, R. C.; Palenik, G. J. A Ten-Coordinate Oxo-Bridged Thorium Complex with an Unusual Coordination Polyhedron. *Inorganica Chim. Acta* **1983**, *76*, L259–L260.
- (57) Travia, N. E.; Scott, B. L.; Kiplinger, J. L. A Rare Tetranuclear Thorium(IV) M<sub>4</sub>-Oxo Cluster and Dinuclear Thorium(IV) Complex Assembled by Carbon–Oxygen Bond Activation of 1,2-Dimethoxyethane (DME). *Chem. – Eur. J.* **2014**, *20* (51), 16846–16852.
- (58) Mokry, L. M.; Dean, N. S.; Carrano, C. J. Synthesis and Structure of a Discrete Hexanuclear Uranium–Phosphate Complex. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35* (13–14), 1497–1498.
- (59) Nocton, G.; Burdet, F.; Pécaut, J.; Mazzanti, M. Self-Assembly of Polyoxo Clusters and Extended Frameworks by Controlled Hydrolysis of Low-Valent Uranium. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (40), 7574–7578.
- (60) Nocton, G.; Pécaut, J.; Filinchuk, Y.; Mazzanti, M. Ligand Assisted Cleavage of Uranium Oxo-Clusters. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (16), 2757–2759.
- (61) Berthet, J.-C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. Formation of Uranium(IV) Oxide Clusters from Uranocene [U(H<sub>8</sub>-C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>] and Uranyl [UO<sub>2</sub>X<sub>2</sub>] Compounds. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (17), 8173–8177.
- (62) Knope, K. E.; Wilson, R. E.; Vasiliu, M.; Dixon, D. A.; Soderholm, L. Thorium(IV) Molecular Clusters with a Hexanuclear Th Core. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (19), 9696–9704.
- (63) Hennig, C.; Takao, S.; Takao, K.; Weiss, S.; Kraus, W.; Emmerling, F.; Scheinost, A. C. Structure and Stability Range of a Hexanuclear Th(IV)–Glycine Complex. *Dalton Trans.* **2012**, *41* (41), 12818–12823.
- (64) Takao, S.; Takao, K.; Kraus, W.; Emmerling, F.; Scheinost, A. C.; Bernhard, G.; Hennig, C. First Hexanuclear UIV and ThIV Formiate Complexes – Structure and Stability Range in Aqueous Solution. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009* (32), 4771–4775.
- (65) Falaise, C.; Neal, H. A.; Nyman, M. U(IV) Aqueous Speciation from the Monomer to UO<sub>2</sub> Nanoparticles: Two Levels of Control from Zwitterionic Glycine Ligands. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (11), 6591–6598.
- (66) 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) Hydrated Oxides by Carboxylates. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (3), 1336–1344.
- (67) Mizera, J.; Bond, A. H.; Choppin, G. R.; Moore, R. C.; Reed, D. T.; Clark, S. B.; Rao, L. Dissociation Constants of Carboxylic Acids at High Ionic Strengths. In *Actinide Speciation in High Ionic Strength Media: Experimental and Modeling Approaches to Predicting Actinide Speciation and Migration in the Subsurface*; Springer US: Boston, MA, **1999**; pp 113–124.
- (68) Paramonova, V. I.; Dubrovin, V. S. Complexation Reactions of Tetravalent Plutonium with Acetate Ion. I. Ion-Exchange Study by Fronaeus Method. *Sov. Radiochem.* **1980**, *22* (3), 310–317.
- (69) Portanova, R.; Tomat, G.; Cassol, A.; Magon, L. Equilibria of Thorium(IV) with Monocarboxylate Ligands. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1972**, *34* (5), 1685–1690.
- (70) Willberger, C.; Leichtfuß, D.; Amayri, S.; Reich, T. Determination of the Stability Constants of the Acetate Complexes of the Actinides Am(III), Th(IV), Np(V), and U(VI) Using Capillary Electrophoresis-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (8), 4851–4858.
- (71) Portanova, R.; Di Bernardo, P.; Traverso, O.; Mazzocchin, G. A.; Magon, L. Thermodynamic Properties of Actinide Complexes—II: Thorium(IV)-Acetate System. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1975**, *37* (10), 2177–2179.
- (72) Rao, L.; Zhang, Z.; Zanonato, P.; Bernardo, P. D.; Bismondo, A.; Clark, S. B. Complexation of Thorium(IV) with Acetate at Variable Temperatures. *Dalton Trans.* **2004**, No. 18, 2867–2872.
- (73) Jiang, J.; Rao, L.; Bernardo, P. D.; Zanonato, P.; Bismondo, A. Complexation of Uranium(VI) with Acetate at Variable Temperatures. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, No. 8, 1832–1838.
- (74) Lucks, C.; Rossberg, A.; Tsushima, S.; Foerstendorf, H.; Scheinost, A. C.; Bernhard, G. Aqueous Uranium(VI) Complexes with Acetic and Succinic Acid: Speciation and Structure Revisited. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (22), 12288–12300.

- (75) Patil, S. K.; Ramakrishna, V. V.; Ramaniah, M. V. Aqueous Coordination Complexes of Neptunium. *Coord. Chem. Rev.* **1978**, *25* (2), 133–171.
- (76) Bessonov, A. A.; Gogolev, A. V.; Shilov, V. P.; Anan'ev, A. V.; Fedoseev, A. M. Stability of Pu(VI) and Pu(V) in Aqueous Formiate Solutions. *Radiochemistry* **2011**, *53* (3), 244–249.
- (77) Shilov, V. P.; Gogolev, A. V.; Bessonov, A. A.; Anan'ev, A. V.; Boltoeva, M. Yu. Disproportionation of Pu(V) in Aqueous HCOOH Solutions. *Radiochemistry* **2010**, *52* (1), 35–39.
- (78) Nebel, E.; Schwabe, K. Spektrofotometrische Untersuchungen von PuIV-Acetatkomplexen in Wäßriger Lösung. *Z. Für Phys. Chem.* **1963**, *2240* (1), 29–50.
- (79) Schwabe, K.; Nebel, D. Potentiometrische Untersuchungen an Plutonium. *Z. Für Phys. Chem.* **1962**, *2200* (1), 339–354.
- (80) Paramonova, V. I. Complexation Reactions of Tetravalent Plutonium with Acetate Ion. II. Ion-Exchange Study by the Relative Sorption Method. *Sov. Radiochem.* **1980**, *22* (3), 317–321.
- (81) Paramonova, V. I.; Dubrovin, V. S. Investigation of the Complex Formation Reaction of Quadrivalent Plutonium with Acetate Ion. 3. Spectrophotometric Reaction Investigation. *Sov. Radiochem.* **1980**, *22* (5), 546–551.
- (82) Alei, M.; Johnson, Q. C.; Cowan, H. D.; Lemons, J. F. Some Observations on the Chemistry of Uranium and Plutonium in Anhydrous Acetic Acid. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, *29* (9), 2327–2339.
- (83) Magon, L.; Cassol, A.; Portanova, R. Complexes of Plutonium(III) with Acetate. *Inorganica Chim. Acta* **1968**, *2*, 285–288.
- (84) Bessonov, A. A.; Gogolev, A. V.; Shilov, V. P.; Boltoeva, M. Yu.; Anan'ev, A. V. Kinetics of Pu(V) Disproportionation in CH<sub>3</sub>COOH-CH<sub>3</sub>COOLi Aqueous Solutions. *Radiochemistry* **2009**, *51* (5), 458.
- (85) Nebel, E.; Schwabe, K. Spektrofotometrische Untersuchungen von PuIV-Acetatkomplexen in Wäßriger Lösung. *Z. Für Phys. Chem.* **1963**, *2240* (1), 29–50.
- (86) Hu, Y.-J.; Knope, K. E.; Skanthakumar, S.; Soderholm, L. Understanding the Ligand-Directed Assembly of a Hexanuclear ThIV Molecular Cluster in Aqueous Solution. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013* (24), 4159–4163.
- (87) Walther, C.; Rothe, J.; Schimmelpfennig, B.; Fuss, M. Thorium Nanochemistry: The Solution Structure of the Th(IV)–Hydroxo Pentamer. *Dalton Trans.* **2012**, *41* (36), 10941–10947.
- (88) Wilson, R. E.; Skanthakumar, S.; Soderholm, L. Separation of Plutonium Oxide Nanoparticles and Colloids. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (47), 11234–11237.
- (89) 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.
- (90) Walther, C.; Fuss, M.; Büchner, S. Formation and Hydrolysis of Polynuclear Th(IV) Complexes – a Nano-Electrospray Mass-Spectrometry Study. *Radiochim. Acta* **2009**, *96* (7), 411–425.
- (91) Goberna-Ferrón, S.; Park, D.-H.; Amador, J. M.; Keszler, D. A.; Nyman, M. Amphoteric Aqueous Hafnium Cluster Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (21), 6221–6224.
- (92) Sommers, J. A.; Hutchison, D. C.; Martin, N. P.; Kozma, K.; Keszler, D. A.; Nyman, M. Peroxide-Promoted Disassembly Reassembly of Zr-Polyoxocations. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (42), 16894–16902.
- (93) Sommers, J. A.; Hutchison, D. C.; Martin, N. P.; Palys, L.; Amador, J. M.; Keszler, D. A.; Nyman, M. Differentiating Zr/HfIV Aqueous Polyoxocation Chemistry with Peroxide Ligation. *Inorg. Chem.* **2021**, *60* (3), 1631–1640.
- (94) Murray, A. V.; Wacker, J. N.; Bertke, J. A.; Knope, K. E. Synthesis, Characterization, and Solid-State Structural Chemistry of Uranium(IV) Aliphatic Dicarboxylates. *Cryst. Growth Des.* **2021**, *21* (4), 2429–2444.
- (95) Vanagas, N. A.; Wacker, J. N.; Rom, C. L.; Glass, E. N.; Colliard, I.; Qiao, Y.; Bertke, J. A.; Van Keuren, E.; Schelter, E. J.; Nyman, M.; Knope, K. E. Solution and Solid State Structural Chemistry of Th(IV) and U(IV) 4-Hydroxybenzoates. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (12), 7259–7269.

- (96) Ray, D.; Xie, J.; White, J.; Sigmon, G. E.; Gagliardi, L.; Hixon, A. E. Experimental and Quantum Mechanical Characterization of an Oxygen-Bridged Plutonium(IV) Dimer. *Chem. – Eur. J.* **2020**, *26* (36), 8115–8120.
- (97) Cao, X.; Dolg, M.; Stoll, H. Valence Basis Sets for Relativistic Energy-Consistent Small-Core Actinide Pseudopotentials. *J. Chem. Phys.* **2002**, *118* (2), 487–496.
- (98) Cao, X.; Dolg, M. Segmented Contraction Scheme for Small-Core Actinide Pseudopotential Basis Sets. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2004**, *673* (1), 203–209.
- (99) Küchle, W.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. Energy-adjusted Pseudopotentials for the Actinides. Parameter Sets and Test Calculations for Thorium and Thorium Monoxide. *J. Chem. Phys.* **1998**, *100* (10), 7535.
- (100) Moritz, A.; Cao, X.; Dolg, M. Quasirelativistic Energy-Consistent 5f-in-Core Pseudopotentials for Divalent and Tetravalent Actinide Elements. *Theor. Chem. Acc.* **2007**, *118* (5), 845–854.
- (101) Knope, K. E.; Wilson, R. E.; Vasiliu, M.; Dixon, D. A.; Soderholm, L. Thorium(IV) Molecular Clusters with a Hexanuclear Th Core. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (19), 9696–9704.
- (102) 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.
- (103) Vasiliu, M.; Knope, K. E.; Soderholm, L.; Dixon, D. A. Spectroscopic and Energetic Properties of Thorium(IV) Molecular Clusters with a Hexanuclear Core. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116* (25), 6917–6926.
- (104) Takao, S.; Takao, K.; Kraus, W.; Emmerling, F.; Scheinost, A. C.; Bernhard, G.; Hennig, C. First Hexanuclear UIV and ThIV Formiate Complexes – Structure and Stability Range in Aqueous Solution. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009* (32), 4771–4775.
- (105) Ryan, J. L.; Wheelwright, E. J. Recovery and Purification of Plutonium by Anion Exchange. *Ind. Eng. Chem.* **1959**, *51* (1), 60–65.
- (106) Ravel, B.; Newville, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data Analysis for X-Ray Absorption Spectroscopy Using IFEFFIT. *J. Synchrotron Radiat.* **2005**, *12* (Pt 4), 537–541.
- (107) Teo, B.-K.; Lee, P. A. Ab Initio Calculations of Amplitude and Phase Functions for Extended X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101* (11), 2815–2832.
- (108) Carter, K. P.; Shield, K. M.; Smith, K. F.; Jones, Z. R.; Wacker, J. N.; Arnedo-Sanchez, L.; Mattox, T. M.; Moreau, L. M.; Knope, K. E.; Kozimor, S. A.; Booth, C. H.; Abergel, R. J. Structural and Spectroscopic Characterization of an Einsteinium Complex. *Nature* **2021**, *590* (7844), 85–88.
- (109) Provost, K.; Beret, E. C.; Muller, D.; Marcos, E. S.; Michalowicz, A. Impact of the Number of Fitted Debye-Waller Factors on EXAFS Fitting. *J. Phys. Conf. Ser.* **2013**, *430*, 012015.
- (110) Rehr, J. J.; Kas, J. J.; Vila, F. D.; Prange, M. P.; Jorissen, K. Parameter-Free Calculations of X-Ray Spectra with FEFF9. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12* (21), 5503–5513.
- (111) Vila, F. D.; Rehr, J. J.; Rossner, H. H.; Krappe, H. J. Theoretical X-Ray Absorption Debye-Waller Factors. *Phys. Rev. B* **2007**, *76* (1), 014301.
- (112) 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. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (11), 5558–5569.
- (113) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams, D. J.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. *Gaussian 16 Rev. C.01*; Wallingford, CT, **2016**.

- (114) Becke, A. D. Density-functional Thermochemistry. I. The Effect of the Exchange-only Gradient Correction. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96* (3), 2155–2160.
- (115) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Phys. Rev. B* **1988**, *37* (2), 785–789.
- (116) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77* (18), 3865–3868.
- (117) Perdew, J. P.; Wang, Y. Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-Gas Correlation Energy. *Phys. Rev. B* **1992**, *45* (23), 13244–13249.
- (118) Slater, J. C. A Simplification of the Hartree-Fock Method. *Phys. Rev.* **1951**, *81* (3), 385–390.
- (119) Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin Density Calculations: A Critical Analysis. *Can. J. Phys.* **2011**.
- (120) Eberle, S. H.; Schaefer, J. B.; Brandau, E. Spektralphotometrische Untersuchung von Plutonium(VI)-Komplexgleichgewichten: Plutonylacetate. *Radiochim. Acta* **1968**, *10* (1–2), 91–97.
- (121) Dalodière, E.; Virost, M.; Morosini, V.; Chave, T.; Dumas, T.; Hennig, C.; Wiss, T.; Blanco, O. D.; Shuh, D. K.; Tyliczak, T.; Venault, L.; Moisy, P.; Nikitenko, S. I. Insights into the Sonochemical Synthesis and Properties of Salt-Free Intrinsic Plutonium Colloids. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (1), 1–10.
- (122) Lines, A. M.; Adami, S. R.; Sinkov, S. I.; Lumetta, G. J.; Bryan, S. A. Multivariate Analysis for Quantification of Plutonium(IV) in Nitric Acid Based on Absorption Spectra. *Anal. Chem.* **2017**, *89* (17), 9354–9359.
- (123) Conradson, S. D.; Abney, K. D.; Begg, B. D.; Brady, E. D.; Clark, D. L.; den Auwer, C.; Ding, M.; Dorhout, P. K.; Espinosa-Faller, F. J.; Gordon, P. L.; Haire, R. G.; Hess, N. J.; Hess, R. F.; Keogh, D. W.; Lander, G. H.; Lupinetti, A. J.; Morales, L. A.; Neu, M. P.; Palmer, P. D.; Paviet-Hartmann, P.; Reilly, S. D.; Runde, W. H.; Tait, C. D.; Veirs, D. K.; Wastin, F. Higher Order Speciation Effects on Plutonium L3 X-Ray Absorption Near Edge Spectra. *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (1), 116–131.
- (124) Knope, K. E.; Soderholm, L. Solution and Solid-State Structural Chemistry of Actinide Hydrates and Their Hydrolysis and Condensation Products. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (2), 944–994.
- (125) Knope, K. E.; Soderholm, L. Plutonium(IV) Cluster with a Hexanuclear [Pu<sub>6</sub>(OH)<sub>4</sub>O<sub>4</sub>]<sub>12+</sub> Core. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (12), 6770–6772.
- (126) Knope, K. E.; Vasiliu, M.; Dixon, D. A.; Soderholm, L. Thorium(IV)–Selenate Clusters Containing an Octanuclear Th(IV) Hydroxide/Oxide Core. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (7), 4239–4249.
- (127) Batista, E. R.; Martin, R. L.; Hay, P. J.; Peralta, J. E.; Scuseria, G. E. Density Functional Investigations of the Properties and Thermochemistry of UF<sub>6</sub> and UF<sub>5</sub> Using Valence-Electron and All-Electron Approaches. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121* (5), 2144–2150.
- (128) Volkringer, C.; Mihalcea, I.; Vigier, J.-F.; Beaurain, A.; Visseaux, M.; Loiseau, T. Metal–Organic-Framework-Type 1D-Channel Open Network of a Tetravalent Uranium Trimesate. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (23), 11865–11867.
- (129) Calderazzo, F.; Dell’Amico, G.; Pasquali, M.; Perego, G. Dialkylcarbamato Complexes of Transition Elements. 2. Crystal and Molecular Structure of Di-μ<sub>3</sub>-Oxo-Dodeca(Diethylcarbamato)Tetrauranium(IV). *Inorg. Chem.* **1978**, *17* (2), 474–479.
- (130) Chatelain, L.; Faizova, R.; Fadaei-Tirani, F.; Pécaut, J.; Mazzanti, M. Structural Snapshots of Cluster Growth from U<sub>6</sub> to U<sub>38</sub> During the Hydrolysis of UCl<sub>4</sub>. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58* (10), 3021–3026.
- (131) Clark, D. L.; Conradson, S. D.; Keogh, D. W.; Palmer, P. D.; Scott, B. L.; Tait, C. D. Identification of the Limiting Species in the Plutonium(IV) Carbonate System. Solid State and Solution Molecular Structure of the [Pu(CO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]<sub>6-</sub> Ion. *Inorg. Chem.* **1998**, *37* (12), 2893–2899.
- (132) Falaise, C.; Assen, A.; Mihalcea, I.; Volkringer, C.; Mesbah, A.; Dacheux, N.; Loiseau, T. Coordination Polymers of Uranium(IV) Terephthalates. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (6), 2639–2649.
- (133) Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr. A* **1976**, *32* (5), 751–767.

- (134) Acher, E.; Masella, M.; Vallet, V.; Réal, F. Properties of the Tetravalent Actinide Series in Aqueous Phase from a Microscopic Simulation Self-Consistent Engine. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22* (4), 2343–2350.
- (135) Rothe, J.; Walther, C.; Denecke, M. A.; Fanghänel, Th. XAFS and LIBD Investigation of the Formation and Structure of Colloidal Pu(IV) Hydrolysis Products. *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (15), 4708–4718.
- (136) Dardenne, K.; Seibert, A.; Denecke, M. A.; Marquardt, C. M. Plutonium(III,IV,VI) Speciation in Gorleben Groundwater Using XAFS. *Rca - Radiochim. Acta* **2009**, *97* (2), 91–97.
- (137) Natrajan, L.; Mazzanti, M.; Bezombes, J.-P.; Pécaut, J. Practical Synthetic Routes to Solvates of U(OTf)<sub>3</sub>: X-Ray Crystal Structure of [U(OTf)<sub>3</sub>(MeCN)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>, a Unique U(III) Coordination Polymer. *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (17), 6115–6121.
- (138) Karmazin, L.; Mazzanti, M.; Pécaut, J. Oxidation Chemistry of Uranium(III) Complexes of Tpa: Synthesis and Structural Studies of Oxo, Hydroxo, and Alkoxo Complexes of Uranium(IV). *Inorg. Chem.* **2003**, *42* (19), 5900–5908.
- (139) McDonald, L. W.; Campbell, J. A.; Clark, S. B. Failure of ESI Spectra to Represent Metal-Complex Solution Composition: A Study of Lanthanide–Carboxylate Complexes. *Anal. Chem.* **2014**, *86* (2), 1023–1029.
- (140) Paramonova, V. I.; Dubrovin, V. S. Investigation of tetravalent plutonium complexing with acetate ion. *Radiokhimiya* **1980**, *22* (5), 713–719.
- (141) Rossberg, A.; Reich, T.; Bernhard, G. Complexation of Uranium(VI) with Protocatechuic Acid-Application of Iterative Transformation Factor Analysis to EXAFS Spectroscopy. *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, *376* (5), 631–638.
- (142) Fröhlich, D. R.; Kremleva, A.; Rossberg, A.; Skerencak-Frech, A.; Koke, C.; Krüger, S.; Rösch, N.; Panak, P. J. Combined EXAFS Spectroscopic and Quantum Chemical Study on the Complex Formation of Am(III) with Formiate. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (12), 6820–6829.
- (143) Tamain, C.; Bonato, L.; Aupiais, J.; Dumas, T.; Guillaumont, D.; Barkleit, A.; Berthon, C.; Solari, P. L.; Ikeda-Ohno, A.; Guilbaud, P.; Moisy, P. Role of the Hydroxo Group in the Coordination of Citric Acid to Trivalent Americium. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, *2020* (14), 1331–1344.
- (144) Malinowski, E. R. Determination of the Number of Factors and the Experimental Error in a Data Matrix. *Anal. Chem.* **1977**, *49* (4), 612–617.
- (145) Hennig, C. Evidence for Double-Electron Excitations in the  $L_{2,3}$ -Edge x-Ray Absorption Spectra of Actinides. *Phys. Rev. B* **2007**, *75* (3), 035120.
- (146) Mathey, L.; Paul, M.; Copéret, C.; Tsurugi, H.; Mashima, K. Cerium(IV) Hexanuclear Clusters from Cerium(III) Precursors: Molecular Models for Oxidative Growth of Ceria Nanoparticles. *Chem. – Eur. J.* **2015**, *21* (38), 13454–13461.
- (147) Estes, S. L.; Antonio, M. R.; Soderholm, L. Tetravalent Ce in the Nitrate-Decorated Hexanuclear Cluster [Ce<sub>6</sub>(M<sub>3</sub>-O)<sub>4</sub>(M<sub>3</sub>-OH)<sub>4</sub>]<sub>12+</sub>: A Structural End Point for Ceria Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (10), 5810–5818.
- (148) Hennig, C.; Weiss, S.; Kraus, W.; Kretzschmar, J.; Scheinost, A. C. Solution Species and Crystal Structure of Zr(IV) Acetate. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (5), 2473–2480.
- (149) Johansson, G.; Tansuriwongs, P.; Fontell, K.; Larsen, C.; Pedersen, C. T.; Rosén, U. The Structure of a Dinuclear Hydroxo Complex of Thorium. *Acta Chem. Scand.* **1968**, *22*, 389–398.
- (150) Bino, A.; Chayat, R. A New Hydroxo-Bridged Thorium(IV) Dimer: Preparation and Structure of Di- $\mu$ -Hydroxo-Bis[Aquanitrato(2,6-Diacetylpyridinedisemicarbazone)Thorium(IV)] Nitrate Tetrahydrate. *Inorganica Chim. Acta* **1987**, *129* (2), 273–276.
- (151) Rogers, R. D.; Bond, A. H. Structure of [ThCl(OH)(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>·18-Crown-6·2H<sub>2</sub>O. *Acta Crystallogr. C* **1992**, *48* (7), 1199–1201.
- (152) Pohl, R. W. H.; Wiebke, J.; Klein, A.; Dolg, M.; Maggiorosa, N. A New 5,5'-Bitetrazole Thorium(IV) Compound: Synthesis, Crystal Structure and Quantum Chemical Investigation. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009* (17), 2472–2476.

- (153) Sokolov, M. N.; Gushchin, A. L.; Kovalenko, K. A.; Peresyphkina, E. V.; Virovets, A. V.; Sanchiz, J.; Fedin, V. P. Triangular Oxalate Clusters  $[W_3(M_3-S)(M_2-S_2)_3(C_2O_4)_3]_2$ - as Building Blocks for Coordination Polymers and Nanosized Complexes. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (6), 2115–2123.
- (154) Harrowfield, J. M.; Peachey, B. J.; Skelton, B. W.; White, A. H. Synthesis and Crystal Structure of “Thorium Hydroxy Picrate Hexadecahydrate” (‘Basic Thorium Picrate’). *Aust. J. Chem.* **1995**, *48* (7), 1349–1356.
- (155) Martin, N. P.; Volkringer, C.; Falaise, C.; Henry, N.; Loiseau, T. Synthesis and Crystal Structure Characterization of Thorium Trimesate Coordination Polymers. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16* (3), 1667–1678.
- (156) Lukens, W. W.; Beshouri, S. M.; Blossch, L. L.; Andersen, R. A. Oxidative Elimination of H<sub>2</sub> from  $[Cp'2U(\mu-OH)]_2$  To Form  $[Cp'2U(\mu-O)]_2$ , Where Cp' Is 1,3-(Me<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> or 1,3-(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (4), 901–902.
- (157) Martin, N. P.; März, J.; Volkringer, C.; Henry, N.; Hennig, C.; Ikeda-Ohno, A.; Loiseau, T. Synthesis of Coordination Polymers of Tetravalent Actinides (Uranium and Neptunium) with a Phthalate or Mellitate Ligand in an Aqueous Medium. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (5), 2902–2913.
- (158) Knope, K. E.; Wilson, R. E.; Skanthakumar, S.; Soderholm, L. Synthesis and Characterization of Thorium(IV) Sulfates. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (17), 8621–8629.
- (159) Reynolds, J. G.; Zalkin, Allan.; Templeton, D. H.; Edelstein, N. M. Syntheses and Crystal Structures of Tetrakis(Diphenylamido)Uranium(IV) and Bis(μ-Oxo-Tris(Diphenylamido)Uranium(IV) Lithium Diethyl Etherate). *Inorg. Chem.* **1977**, *16* (5), 1090–1096.
- (160) Efremova, O. A.; Mironov, Yu. V.; Kuratieva, N. V.; Wang, K.-K.; Fedorov, V. E. Crystal Structure of (H<sub>3</sub>O)<sub>4</sub>[(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>6</sub> [Th<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>O]<sub>3</sub>[Re<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>(CN)<sub>12</sub>]<sub>4</sub>. *J. Struct. Chem.* **2010**, *51* (4), 782–784.
- (161) Rogers, R. D.; Bond, A. H.; Witt, M. M. Macrocyclic Complexation Chemistry 34. Polyethylene Glycol and Glycolate Complexes of Th<sup>4+</sup>. Preparation and Structural Characterization of [ThCl<sub>3</sub>(Pentaethylene Glycol)]Cl·CH<sub>3</sub>CN and the (Th<sup>4+</sup>)<sub>4</sub> Cluster, [Th<sub>4</sub>Cl<sub>8</sub>(O)(Tetraethylene Glycolate)<sub>3</sub>]·3CH<sub>3</sub>CN. *Inorganica Chim. Acta* **1991**, *182* (1), 9–17.
- (162) Berthet, J.-C.; Le Maréchal, J.-F.; Nierlich, M.; Lance, M.; Vigner, J.; Ephritikhine, M. Synthesis and Crystal Structure of the Oxo-Bridged Bimetallic Organouranium Complex [(Me<sub>3</sub>SiC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>U]<sub>2</sub>[μ-O]. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *408* (3), 335–341.
- (163) Villiers, C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. (18-Crown-6)-μ-Oxo-Hexa-kis(Tetra-hydro-borato)Diuranium(IV): An Unprecedented Asymmetric Dinuclear Complex. *Acta Crystallogr. C* **2006**, *62* (6), m243–m245.
- (164) Beeckman, W.; Goffart, J.; Rebizant, J.; Spirlet, M. R. The First Cationic Indenyl-f-Metal Complexes with Pentagonal Bipyramidal Geometry. Crystal Structures of [C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>UBr<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>]<sub>2</sub><sup>+</sup> [UBr<sub>6</sub>]<sub>2</sub><sup>-</sup> and [(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>UBr(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>O]<sub>2</sub><sup>+</sup> [UBr<sub>6</sub>]<sub>2</sub><sup>-</sup>. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *307* (1), 23–37.
- (165) Enriquez, A. E.; Scott, B. L.; Neu, M. P. Uranium(III)/(IV) Nitrile Adducts Including U<sub>14</sub>(N:CPh)<sub>4</sub>, a Synthetically Useful Uranium(IV) Complex. *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (21), 7403–7413.
- (166) Frey, A. S. P.; Cloke, F. G. N.; Coles, M. P.; Hitchcock, P. B. U<sup>III</sup>-Induced Reductive Co-Coupling of NO and CO to Form U<sup>IV</sup> Cyanate and Oxo Derivates. *Chem. – Eur. J.* **2010**, *16* (31), 9446–9448.
- (167) Natrajan, L.; Mazzanti, M.; Bezombes, J.-P.; Pécaut, J. Practical Synthetic Routes to Solvates of U(OTf)<sub>3</sub>: X-Ray Crystal Structure of [U(OTf)<sub>3</sub>(MeCN)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>, a Unique U(III) Coordination Polymer. *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (17), 6115–6121.
- (168) Thomson, R. K.; Graves, C. R.; Scott, B. L.; Kiplinger, J. L. Organometallic Uranium(IV) Fluoride Complexes: Preparation Using Protonolysis Chemistry and Reactivity with Trimethylsilyl Reagents. *Dalton Trans.* **2010**, *39* (29), 6826–6831.
- (169) Li, Y.; Yang, Z.; Wang, Y.; Bai, Z.; Zheng, T.; Dai, X.; Liu, S.; Gui, D.; Liu, W.; Chen, M.; Chen, L.; Diwu, J.; Zhu, L.; Zhou, R.; Chai, Z.; Albrecht-Schmitt, T. E.; Wang, S. A Mesoporous Cationic

- Thorium-Organic Framework That Rapidly Traps Anionic Persistent Organic Pollutants. *Nat. Commun.* **2017**, *8* (1), 1–11.
- (170) Salmon, L.; Thuéry, P.; Asfari, Z.; Ephritikhine, M. Synthesis, Crystal Structure and Reactivity of Uranium(IV) Complexes with p-Tert-Butylcalix[4]Arene Ligands. *Dalton Trans.* **2006**, No. 24, 3006–3014.
- (171) Volkringer, C.; Mihalcea, I.; Vigier, J.-F.; Beaurain, A.; Visseaux, M.; Loiseau, T. Metal–Organic-Framework-Type 1D-Channel Open Network of a Tetravalent Uranium Trimesate. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (23), 11865–11867.
- (172) Falaise, C.; Volkringer, C.; Loiseau, T. Mixed Formiate-Dicarboxylate Coordination Polymers with Tetravalent Uranium: Occurrence of Tetranuclear {U<sub>4</sub>O<sub>4</sub>} and Hexanuclear {U<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>} Motifs. *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13* (7), 3225–3231.
- (173) Calderazzo, F.; Dell’Amico, G.; Pasquali, M.; Perego, G. Dialkylcarbamato Complexes of Transition Elements. 2. Crystal and Molecular Structure of Di-μ<sub>3</sub>-Oxo-Dodeca(Diethylcarbamato)Tetrauranium(IV). *Inorg. Chem.* **1978**, *17* (2), 474–479.
- (174) Hu, Y.-J.; Knope, K. E.; Skanthakumar, S.; Soderholm, L. Understanding the Ligand-Directed Assembly of a Hexanuclear ThIV Molecular Cluster in Aqueous Solution. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013* (24), 4159–4163.
- (175) Liang, L.; Zhang, R.; Zhao, J.; Liu, C.; Weng, N. S. Two Actinide–Organic Frameworks Constructed by a Tripodal Flexible Ligand: Occurrence of Infinite {(UO<sub>2</sub>)O<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>}<sub>4n</sub> and Hexanuclear {Th<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>} Motifs. *J. Solid State Chem.* **2016**, *243*, 50–56.
- (176) Lin, J.; Jin, G. B.; Soderholm, L. Th<sub>3</sub>[Th<sub>6</sub>(OH)<sub>4</sub>O<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>12</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>13</sub>: A Self-Assembled Microporous Open-Framework Thorium Sulfate. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (20), 10098–10101.
- (177) Li, Z.-J.; Guo, S.; Lu, H.; Xu, Y.; Yue, Z.; Weng, L.; Guo, X.; Lin, J.; Wang, J.-Q. Unexpected Structural Complexity of Thorium Coordination Polymers and Polyoxo Cluster Built from Simple Formiate Ligands. *Inorg. Chem. Front.* **2020**, *7* (1), 260–269.
- (178) Gilson, S. E.; Fairley, M.; Julien, P.; Oliver, A. G.; Hanna, S. L.; Arntz, G.; Farha, O. K.; LaVerne, J. A.; Burns, P. C. Unprecedented Radiation Resistant Thorium–Binaphthol Metal–Organic Framework. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (31), 13299–13304.
- (179) Berthet, J.-C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. Unprecedented Reduction of the Uranyl Ion [UO<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> into a Polyoxo Uranium(IV) Cluster: Synthesis and Crystal Structure of the First f-Element Oxide with a M<sub>6</sub>(M<sub>3</sub>-O)<sub>8</sub> Core. *Chem. Commun.* **2005**, No. 27, 3415–3417.
- (180) Falaise, C.; Assen, A.; Mihalcea, I.; Volkringer, C.; Mesbah, A.; Dacheux, N.; Loiseau, T. Coordination Polymers of Uranium(IV) Terephthalates. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (6), 2639–2649.
- (181) Falaise, C.; Volkringer, C.; Vigier, J.-F.; Henry, N.; Beaurain, A.; Loiseau, T. Three-Dimensional MOF-Type Architectures with Tetravalent Uranium Hexanuclear Motifs (U<sub>6</sub>O<sub>8</sub>). *Chem. – Eur. J.* **2013**, *19* (17), 5324–5331.
- (182) Zehnder, R. A.; Boncella, J. M.; Cross, J. N.; Kozimor, S. A.; Monreal, M. J.; La Pierre, H. S.; Scott, B. L.; Tondreau, A. M.; Zeller, M. Network Dimensionality of Selected Uranyl(VI) Coordination Polymers and Octopus-like Uranium(IV) Clusters. *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17* (10), 5568–5582.
- (183) Woidy, P.; Kraus, F. [Th<sub>10</sub>(μ-F<sub>16</sub>)(M<sub>3</sub>-O<sub>4</sub>)(M<sub>4</sub>-O<sub>4</sub>)(NH<sub>3</sub>)<sub>32</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>8</sub>·19.6 NH<sub>3</sub> – the Largest Thorium Complex from Solution Known to Date. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640* (8–9), 1547–1550.
- (184) Marco, V. B. D.; Bombi, G. G. Electrospray Mass Spectrometry (ESI-MS) in the Study of Metal–Ligand Solution Equilibria. *Mass Spectrom. Rev.* **2006**, *25* (3), 347–379.
- (185) Colette, S.; Amekraz, B.; Madic, C.; Berthon, L.; Cote, G.; Moulin, C. Use of Electrospray Mass Spectrometry (ESI-MS) for the Study of Europium(III) Complexation with Bis(Dialkyltriazinyl)Pyridines and Its Implications in the Design of New Extracting Agents. *Inorg. Chem.* **2002**, *41* (26), 7031–7041.
- (186) Hennig, C.; Weiss, S.; Banerjee, D.; Brendler, E.; Honkimäki, V.; Cuello, G.; Ikeda-Ohno, A.; Scheinost, A. C.; Zänker, H. Solid-State Properties and Colloidal Stability of Thorium(IV)–Silica Nanoparticles. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2013**, *103*, 197–212.

- (187) Bonato, L.; Virost, M.; Dumas, T.; Mesbah, A.; Lecante, P.; Prieur, D.; Le Goff, X.; Hennig, C.; Dacheux, N.; Moisy, P.; Nikitenko, S. I. Deciphering the Crystal Structure of a Scarce 1D Polymeric Thorium Peroxo Sulfate. *Chem. – Eur. J.* **2019**, *25* (41), 9580–9585.
- (188) Zhu, M.; Puls, B. W.; Frandsen, C.; Kubicki, J. D.; Zhang, H.; Waychunas, G. A. In Situ Structural Characterization of Ferric Iron Dimers in Aqueous Solutions: Identification of  $\mu$ -Oxo Species. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (12), 6788–6797.