



**HAL**  
open science

## Etude structurale des complexes de Pu(IV) / N,N-dialkylamides

E. Acher

► **To cite this version:**

E. Acher. Etude structurale des complexes de Pu(IV) / N,N-dialkylamides. Journées Scientifiques de Marcoule (JSM - 2016), Jun 2016, Bagnols sur Cèze, France. hal-02441916

**HAL Id: hal-02441916**

**<https://hal-cea.archives-ouvertes.fr/hal-02441916>**

Submitted on 27 Feb 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## Etude structurale des complexes de Pu(IV) / N,N-dialkylamides

Nom, Prénom : Acher Eléonor  
Responsable CEA : Guillaumont Dominique  
Directeur universitaire : Vallet Valérie  
Laboratoire d'accueil : DRCP/SMCS/LILA  
Date de début de thèse : 20/10/2014

Contrat : CFR  
Organisme co-financeur :  
Université d'inscription : Lille  
Ecole doctorale : SMRE (Lille)  
Master : Chimie ParisTech

La stœchiométrie et la structure de coordination des complexes d'actinide en phase organique sont des données déterminantes pour appréhender leur extraction sélective dans les procédés de séparation. Afin d'étudier la structure des complexes formés lors de l'extraction de Pu(IV) par les N,N-dialkylamides nous avons couplé approches spectroscopique et théorique. Des données expérimentales ont été acquises par spectroscopies Visible - proche InfraRouge et EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure), et par diffraction des rayons X (DRX), et des calculs de chimie quantique ont été réalisés.

Les N,N-dialkylamides sont des candidats potentiels pour remplacer le Tributylphosphate (TBP) - actuellement utilisé dans le procédé PUREX – dans le procédé d'extraction/séparation de U(VI)/Pu(IV) des combustibles nucléaires usés. Une des caractéristiques intéressantes de cette famille de molécules est la forte influence des chaînes alkyles portées par le groupe fonctionnel C=O sur les propriétés extractantes observées. La rationalisation de cette dépendance est primordiale pour permettre d'améliorer la sélectivité U/Pu par ce type d'extractant.

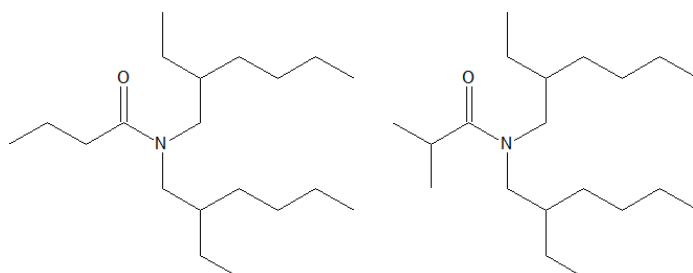


Figure 1 : Structure de DEHBA (à gauche) et DEHiBA (à droite)

Dans cette étude nous avons choisi d'étudier DEHBA et DEHiBA (figure 1). L'extraction par ces amides a déjà été étudiée<sup>1,2</sup> et le comportement suivant a été observé : l'extraction de Pu(IV) est fortement réduite lorsqu'on passe de DEHBA à DEHiBA alors que celle d'U(VI) est peu modifiée.

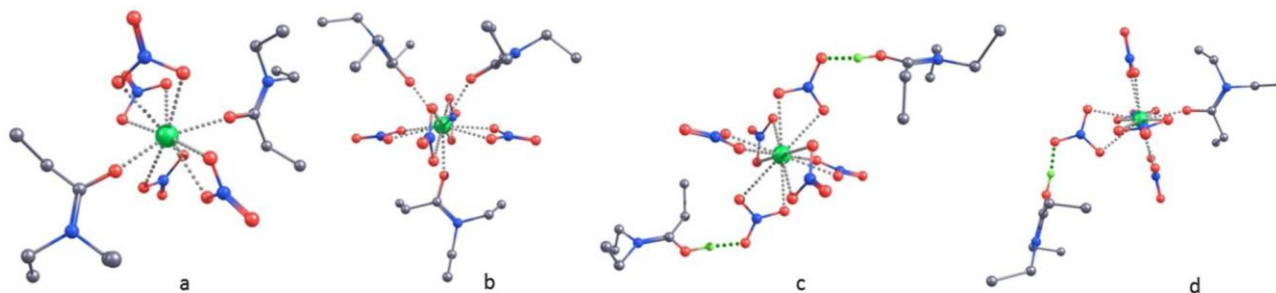


Figure 2 : Représentation schématique des complexes de Pu(IV) simulés - a :  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{L}_2$ , b :  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{L}_3$ , c :  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_6(\text{HL})_2$ , d :  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_5(\text{HL})\text{L}$  avec L= DEHBA ou DEHiBA

Les analyses EXAFS et DRX montrent que la coordination du Pu(IV) avec les amides à chaîne linéaire est identique en solution et en phase solide (Figure 2, modèle a). Pour l'amide à chaîne ramifiée la structure de coordination est plus difficile à établir sans ambiguïté. Des calculs de DFT ont été réalisés sur une série de structures de coordination potentielles et les paramètres de structure et facteurs de Debye-Waller dérivés ont été utilisés pour simuler les spectres EXAFS expérimentaux sans paramètres ajustables. La comparaison des spectres expérimentaux et théoriques a permis de déterminer la structure de coordination des complexes Pu-DEHiBA et ainsi de mettre en évidence la formation de complexes de sphère externe avec un ligand protoné (Figure 2, modèles c et d)<sup>3</sup>. Les résultats de cette étude structurale font l'objet d'une publication récemment acceptée dans *Inorg. Chem.* ; et cette méthodologie, qui consiste à comparer des spectres EXAFS calculés (sans paramètres ajustés) à partir de résultats de chimie quantique au spectre expérimental, constitue un nouvel outil d'intérêt pour accéder à la spéciation en phase organique.

[1] Prabhu DR, Mahajan GR, Nair GM. *J Radioanal Nucl Ch* 1997; 224: 113–117.

[2] C. Musikas, N. Condamine, C. Cuillerdier, *Anal. Sci.*, 7 (1991) 11.

[3] E. Acher, Y. H. Cherkaski, T. Dumas, C. Tamain, D. Guillaumont, N. Boubals, G. Javierre, C. Hennig, P. L. Solari, MC. Charbonnel, *Inorg. Chem.*

<http://dx.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b00592> (2016)

---

CEA, Nuclear Energy Division, Marcoule, RadioChemistry & Processes Department, F-30207  
Bagnols sur Cèze, France