

Séminaire ILV

Jeudi 7 novembre 2019 à 14h00

Sylvain Duval, Université de Lille

Synthèses, caractérisations et cristallographie de polyoxométallates incorporant des actinides et des lanthanides comme simulants d'actinides

La recherche de molécules permettant l'extraction et la stabilisation d'actinides est un sujet majeur de la chimie associée au domaine du retraitement des combustibles usés dans l'industrie nucléaire. Parmi les espèces chimiques existantes, les polyoxométallates vacants, par leurs propriétés modulables d'un point de vue structural et fortement nucléophiles se posent comme de bons candidats pour la complexation des cations métalliques. Dans ce contexte, l'association de polyoxotungstates trivacants vis-à-vis d'actinides tétravalents et hexavalents (thorium(IV), uranium(IV et VI)) et de lanthanides considérés comme simulants d'actinides mineurs a été étudiée. Ainsi, la réactivité des précurseurs trivacants de type $\{\text{SiW}_9\text{O}_{34}\}$, $\{\text{As}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{33}\}$, $\{\text{As}^{\text{V}}\text{W}_9\text{O}_{34}\}$ et $\{\text{PW}_9\text{O}_{34}\}$ avec les éléments 4f (Ce(IV) et 5f (Th(IV), U(VI)), a donné lieu à la complexation de clusters hexanucléaires $\{\text{Ce}_6\text{O}_8\}$ ou de systèmes polyanioniques incorporant jusqu'à 12 centres actinides Th(IV) ou U(VI). Les espèces de type cryptant $\{\text{As}_4\text{W}_{40}\text{O}_{140}\}$ et $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}\}$ ont permis quant à elles d'encapsuler respectivement jusqu'à 4 cations uranium(IV) ou 7,2 cations uranyles par molécules. Une troisième macromolécule testée $\{\text{Na}_2\text{Sb}_8\text{W}_{36}\text{O}_{132}(\text{H}_2\text{O})_4\}$ n'a pas permis la complexation d'actinides. Ce système se réorganise néanmoins, en formant une entité polyanionique contenant les espèces $\{\text{SbW}_{10}\text{O}_{37}\}$ et $\{\text{SbW}_8\text{O}_{31}\}$ lors de la réaction avec les lanthanides trivalents (Gd \rightarrow Lu). Les composés présentés ont pu être caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal. Les différents assemblages moléculaires ont fait l'objet de caractérisations physico-chimiques (IR, ATG). Leurs stabilités, notamment en solution aqueuse, ont été mises en évidence par la diffusion des rayons X (SAXS).

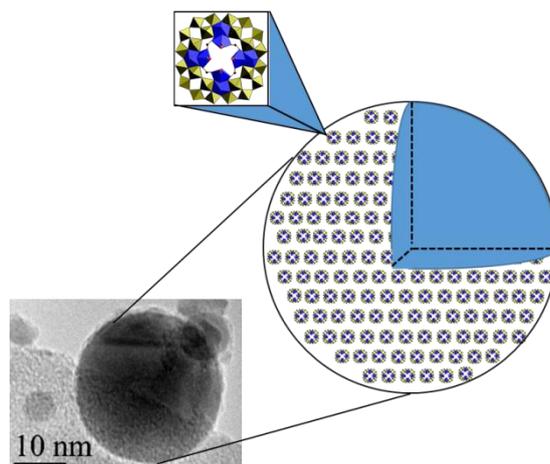


Figure 1 : représentation de l'agrégation observée pour l'entité $\{\text{U}_{7.2}(\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})\}$.