



HAL
open science

Radiolyse alpha du ligand DOTA en solution aqueuse

V. Fiegel, L. Venault, Laurence Berthon

► **To cite this version:**

V. Fiegel, L. Venault, Laurence Berthon. Radiolyse alpha du ligand DOTA en solution aqueuse. JSM 2018 - Journées Scientifique de Marcoule 2018, Jun 2018, Bagnols Sur Cèze, France. cea-02338586

HAL Id: cea-02338586

<https://cea.hal.science/cea-02338586>

Submitted on 21 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.

Radiolyse alpha du ligand DOTA en solution aqueuse

Nom, Prénom : **Fiegel Vincent**
Responsable CEA : **Laurent Venault**
Directeur universitaire : **Laurence Berthon**
Laboratoire d'accueil : **Laboratoire d'étude des Procédés de Conversion des Actinides (LPCA)**
Date de début de thèse : **18/10/16**

Contrat : **CTBU**
Organisme co-financeur : -
Université d'inscription : **Montpellier**
Ecole doctorale : **ED 459 Sciences Chimiques Balard**
Master : **Chimie Moléculaire Verte (Strasbourg)**

Dans le cadre du développement de procédés futurs visant à séparer les actinides mineurs tels que l'américium ou le curium par extraction liquide-liquide, des complexants sont ajoutés en solution aqueuse afin d'assurer une désextraction sélective de ces éléments. Parmi les complexants sélectifs envisagés, les ligands de type acide polyaminocarboxylique apparaissent comme de bons candidats. De par la présence d'éléments radioactifs, ces ligands sont soumis aux effets de la radiolyse, pouvant potentiellement impacter leur efficacité. L'objectif de ce travail est d'étudier la stabilité radiolytique des acides polyaminocarboxyliques et de déterminer si celle-ci diffère lorsque le ligand est seul en solution ou engagé dans un complexe avec un cation métallique.

Pour cette étude, le complexant modèle employé est un acide polyaminocarboxylique cyclique, le DOTA (acide 1,4,7,10-tétraazacyclo-dodécantétraacétique) (*Figure 1A*). Cette molécule possède des propriétés intéressantes vis-à-vis de la complexation des cations d'actinides au degré d'oxydation +III et +IV, et forme des complexes DOTA-An de stœchiométrie 1:1 extrêmement stables en solution aqueuse [1]. La stabilité radiolytique du DOTA sera étudiée en faisant varier la nature et l'énergie du rayonnement ionisant utilisé, la composition de la solution (eau pure, acide nitrique, ligand libre vs ligand engagé dans un complexe métallique). En premier lieu des expériences de radiolyse externe sur cyclotron de solutions aqueuses de DOTA libre ou de DOTA complexé avec un lanthanide ont été réalisées. Des expériences de radiolyse interne de complexe DOTA-An, seront également réalisées en utilisant un cation émetteur de rayonnement ionisant, tel que l'américium ou le plutonium.

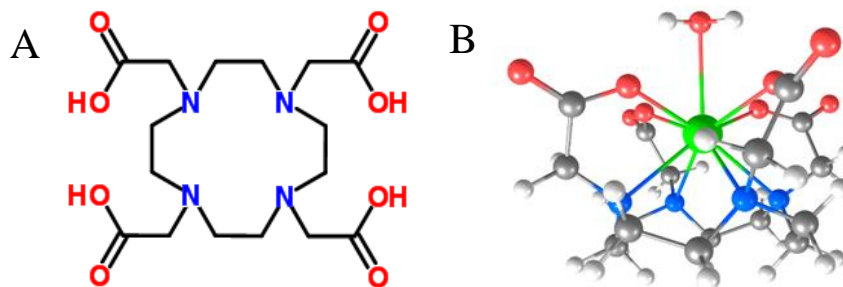


Figure 1 : Représentations **A.** du DOTA (acide 1,4,7,10-tétraazacyclo-dodécantétraacétique) et **B.** du complexe DOTA-An(III)).

Les expériences de radiolyse externe des solutions de DOTA à différentes concentrations dans l'eau pure et dans l'acide nitrique (HNO_3 0,1M et 1,0M) ont été réalisées sur le cyclotron du CEMHTI d'Orléans sous faisceau de particules alpha ($^4\text{He}^{2+}$) d'énergie 9,4 MeV. Les rendements de formation de gaz tels que H_2 et CO_2 ainsi que ceux de H_2O_2 et/ou HNO_2 en solution ont été déterminés. Une augmentation de la concentration de DOTA génère une production plus importante de gaz (H_2 et CO_2) et conduit à une diminution du rendement de formation de H_2O_2 . A l'inverse, une augmentation de la concentration d'acide nitrique a révélé une production plus importante de HNO_2 et une diminution de production de H_2 et CO_2 . Dans le cas du CO_2 une baisse significative de production de gaz n'a été observée qu'à forte acidité (radiolyse de DOTA en milieu HNO_3 1,0 M). De plus, les solutions irradiées ont été caractérisées par résonance magnétique nucléaire (RMN) et spectrométrie de masse à ionisation electrospray (ESI-MS). Certains produits de dégradation majeurs ont pu être identifiés, et proviennent principalement de la perte de CO_2 ou de fragment $-\text{CH}_2\text{COOH}$, ou encore de l'ouverture de son cycle. Par ailleurs les premiers résultats de radiolyse externe de complexe DOTA-Nd ont mis en évidence l'apparition de produits de dégradation différents ainsi qu'une production de H_2O_2 moindre par rapport au DOTA libre.

En collaboration avec le LRMO (Laboratoire de Radiolyse et de la Matière Organique) du CEA Saclay, une méthode de dosage du DOTA par HPLC-MS est en cours de mise au point, et permettra d'accéder au rendement de dégradation du DOTA après radiolyse. La poursuite des études de radiolyse concernera - l'irradiation du système DOTA-Nd à différentes concentrations et acidité par radiolyse alpha externe. Une série d'irradiation gamma sur l'installation Gammatec a été lancée pour étudier l'influence de la nature et de l'énergie du rayonnement, et atteindre une dose déposée totale de 1 MGy. De plus, les solutions irradiées de DOTA par radiolyse externe pourront être utilisées pour étudier leur capacité à complexer les cations d'An ou de Ln en fonction de leur dégradation sous rayonnement. Enfin, la formation de complexe DOTA-An (An=Pu, Am) permettra d'étudier la radiolyse directe du ligand DOTA lorsqu'il est engagé dans un complexe avec un métal émetteur alpha.

Référence

[1] M. Audras, L. Berthon, C. Berthon, D. Guillaumont, T. Dumas, M.-C. Illy, N. Martin, I. Zilbermann, Y. Moiseev, Y. Ben-Eliyahu, A. Bettelheim, S. Cammelli, C. Hennig, P. Moisy, *Inorg. Chem.*, **2017**, 56 (20), 12248-12259.