HAL
open science

Comportement en solution des actinides en présence de ligand de la famille des polyaminocarboxylates cycliques

M.-C. Illy, C. Berthon, P. Moisy

To cite this version:

M.-C. Illy, C. Berthon, P. Moisy. Comportement en solution des actinides en présence de ligand de la famille des polyaminocarboxylates cycliques. JSM 2016 (Les 16èmes Journées Scientifiques de Marcoule), Jun 2016, Bagnols-Sur-Cèze, France. hal-02441901

HAL Id: hal-02441901

https://cea.hal.science/hal-02441901v1

Submitted on 26 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.

Journée Scientifique de Marcoule 2016
Comportement en solution des actinides en présence de ligand de la famille des polyaminocarboxylates cycliques

Nom, Prénom : Illy, Marie-Claire
Responsable CEA : Claude Berthon
Directeur universitaire : Philippe Moisy
Laboratoire d'accueil : CEA/…/DRPC/SMCS/LILA
Date de début de thèse : 02/11/2015

Contrat : CDD Thèse
Organisme co-financeur : x
Université d'inscription : 2015-2016
Ecole doctorale : ED459 SCB

Master : Chimie Paris & Master of Nuclear energy

Parmi les différentes techniques capables d'apporter des informations structurales, la spectroscopie RMN est probablement la plus répandue. Elle concerne des échantillons solides ou liquides et peut être appliquée à de nombreux domaines. Les applications biologiques sont certainement les plus connues (étude des protéines) mais d'importantes informations peuvent être obtenues en chimie nucléaire[1].

La méthode utilisée en présence de cations métalliques et d'espèces organiques permet d'accéder à des informations géométriques et de comprendre le comportement paramagnétique du cation métallique. Depuis les années 1970, l'étude du paramagnétisme a été étendue aux cations lanthanides. Le déplacement paramagnétique induit une résonance magnétique nucléaire qui peut être exprimée comme la somme de deux termes dans l'équation suivante (théorie de Bleaney) :

$$\delta_{para} = \delta_c + \delta_{pc} = F\langle S_z\rangle + C_D\, G(\theta,r)\, A_2^0\langle r^2\rangle$$

Où δ_c est le terme de contact prenant en compte l'interaction hyperfine à travers les liaisons, δ_{pc} est le terme de pseudo-contact prenant en compte l'interaction dipolaire qui contient les informations sur les distances et les angles, $\langle S_z\rangle$ et C_D sont des paramètres spécifiques au cation, déterminés et calculés[2], [3] pour les lanthanides. Ils dépendent de la configuration électronique et des niveaux électroniques du cation. **F** et **G(θ,r)** sont caractéristiques du ligand, $A^0_2\langle r^2\rangle$ est un paramètre du champ de ligand.

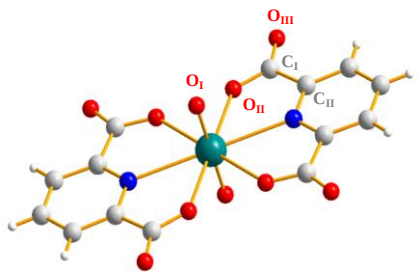

Figure 1 : Structure du complexe $Np^{VI}(DPC)_2^{2-}$ à partir de données DRX.

Trois thèses complémentaires ont précédé la mienne :

- M. Audras (2014) sur la caractérisation de complexes d'An(III et IV) par le ligand DOTA.
- S. Jan (2013) et M. Autillo[5] (2015) sur l'étude du comportement paramagnétique des complexes d'actinides en milieu perchlorique et avec le ligand utilisé dans le modèle : l'acide dipicolinique (DPC).

Contrairement aux lanthanides, les actinides existent en solution sous différents degrés d'oxydation. L'étude a donc débuté par les complexes d'An(VI)-DPC. Les spectres RMN ^{1}H et ^{13}C ont été réalisés sur les complexes de U(VI), Np(VI) et Pu(VI) avec le DPC (Fig.1) et dans le DMF pour obtenir les déplacements paramagnétiques induits δ_{para}. Les informations DRX de ces composés ont été publiées par Yusov[4] et il a récemment été vérifié par analyse EXAFS que les structures ne sont pas modifiées en solution dans le DMF.

Document propriété du CEA – Reproduction et diffusion externes au CEA soumises à l'autorisation de l'émetteur

A partir de ces données expérimentales, des calculs ab-initio de $<S_z>$ and C_D ont été entrepris. Les cations An(VI) possèdent 1 ou 2 électrons non appariés dans les orbitales moléculaires 5f, impliquées dans les liaisons avec les orbitales des oxygènes « yles ». Ainsi, lors de la thèse de M. Autillo[5], des mesures de susceptibilités magnétiques (Fig.2) ont été réalisées par analyse RMN sur les cations actinyles en milieu perchlorique pour mieux comprendre leur comportement paramagnétique, sur la base de la méthode d'Evans.

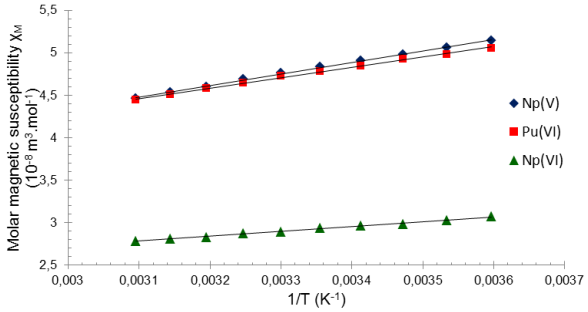

Figure 2 : Variation de la susceptibilité magnétique en fonction de 1/T pour Np^V, Np^{VI} et Pu^{VI} en milieu $HClO_4$ 1M.

Dans le cadre de ma thèse, **des calculs ab-initio** ont été commencés en collaboration avec Hélène Bolvin de l'Université de Toulouse pour simuler les susceptibilités magnétiques expérimentales. Ils sont généralement en accord avec l'expérience. Toutefois, il reste une incertitude sur l'identité de l'état fondamental. Les analyses RMN ne permettent pas d'accéder aux valeurs à basses températures, pour lesquelles les doublets de Kramer s'éloignent et un seul niveau est peuplé.

Les **synthèses des complexes à l'état solide d'$An^{VI}(DPC)_2Na_2$** (avec An = U, Np, Pu) sont donc en cours. Elles sont complétées par **des spectres RMN (^{1}H et ^{13}C) et des analyses DRX** pour vérifier la pureté des complexes 1:2 obtenus. Elles vont ainsi permettre de réaliser prochainement des analyses SQUID à l'ITU de Karlsruhe, suite à l'acceptation du proposal.

En parallèle, des **calculs de susceptibilités magnétiques** pour les An(IV) et An(VI) complexés à des ligands chlorures et nitrates sont en cours pour voir l'influence du champ de ligand et les valeurs obtenues dans des cas dits « extrêmes ». Une comparaison avec l'expérience sera établie. Ces données expérimentales ont été réalisées pendant la thèse de M. Autillo[5] dans des milieux allant de 3M à 9M en chlorures et nitrates.

Les prochaines étapes seront **d'étudier l'influence du changement de symétrie C3 (DPC) à C4 (DOTA)** qui confirmeront ou non les résultats précédemment obtenus via la méthode de Bleaney. Soit les résultats sont inchangés malgré le changement de symétrie et la théorie de Bleaney sera applicable pour les cations actinides. Dans le cas inverse, la théorie de Bleaney devra être reconsidérée et des nouveaux principes devront être établis.

Références :

[1] Farnan, I.; Berthon, C. Applications of NMR in nuclear chemistry. *NMR Vol. 45*. P96-141. Ed. Vasudevan Ramesh, **2016**.

[2] Bleaney, B. Nuclear magnetic resonance shifts in solution due to lanthanide ions. *J. Magn. Reson*, 8:91–100, **1972**.

[3] Golding, R. M.; Halton, M. P. A theoretical study of the ^{14}N and ^{17}O NMR shifts in lanthanide complexes. *Aust. J. Chem.*, 25:2577–2581, **1972**.

[4] Yusov, A. B.; Mishkevich, V. I.; Fedoseev, A. M.; Grigor'ev, M. S. Complexation of An(VI) (An = U, Np, Pu, Am) with 2,6-pyridinedicarboxylic acid in aqueous solutions. Synthesis and structures of new crystalline compounds of U(VI), Np(VI), and Pu(VI). *Radiochemistry*, 55(3):269–278, **2013**.

[5] Thèse de Matthieu Autillo, Etude du paramagnétisme des actinides en solution, **2015**.

Document propriété du CEA – Reproduction et diffusion externes au CEA soumises à l'autorisation de l'émetteur