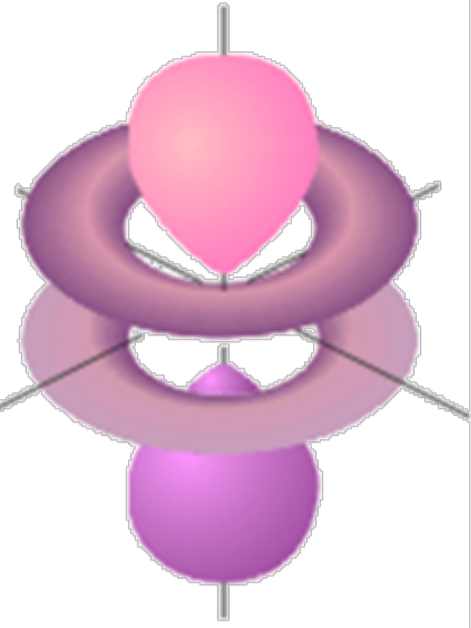




## But de l'étude



Comprendre comment se lient les actinides aux ligands.  
Les actinides sont paramagnétiques et engendrent des modifications sur les spectres RMN dues à leurs propriétés particulières.



Etude des déplacements chimiques (interaction électron – ligand). Les électrons 5f possèdent un terme de contact supérieur à celui des lanthanides et donc, une covalence plus significative.

Comprendre le comportement électronique et l'effet de la température, et vérifier l'éclatement de l'état fondamental par des calculs de chimie théorique.

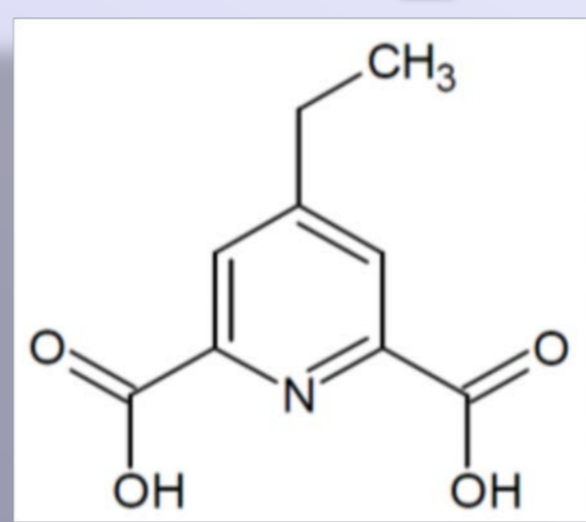
## Contexte, entre Théorie & Expérience

### 3 thèses complémentaires

Steve Jan (2014) & Matthieu Autillo (2015)  
Etude du paramagnétisme des actinides en solution.

2015 & 2014

- Etude des déplacements chimiques et paramètres caractéristiques pour les cations actinides avec le ligand DPC-Et. (acide dipicolinique éthylé)
- Mesures des susceptibilités magnétiques sur les actinides en milieu perchlorique, chlorure et nitrique.
- Calculs de chimie théorique pour les actinides en milieu perchlorique.



Le ligand DPC-Et  
(Thèse Matthieu Autillo, 2015)

Matthieu Audras  
Caractérisation de complexes d'An(III et IV) par le ligand DOTA

2013

- Aspects cinétiques de la complexation du DOTA : formation des complexes.
- Caractérisation structurale des complexes en solution du Th<sup>IV</sup> et Pu<sup>IV</sup> (EXAFS & ESI-MS).
- Pas d'information obtenue sur les différents isomères de conformation du DOTA (TSAP et SAP).

### Plusieurs théories

#### 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

- $\delta_c$  est le terme de contact prenant en compte l'interaction hyperfine à travers les liaisons,
- $\delta_{pc}$  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 dépendant de sa configuration électronique et de ses niveaux électroniques,
- $F$  et  $G(\theta, r)$  sont caractéristiques du ligand,
- $A_2^0 \langle r^2 \rangle$  est un paramètre du champ de ligand.

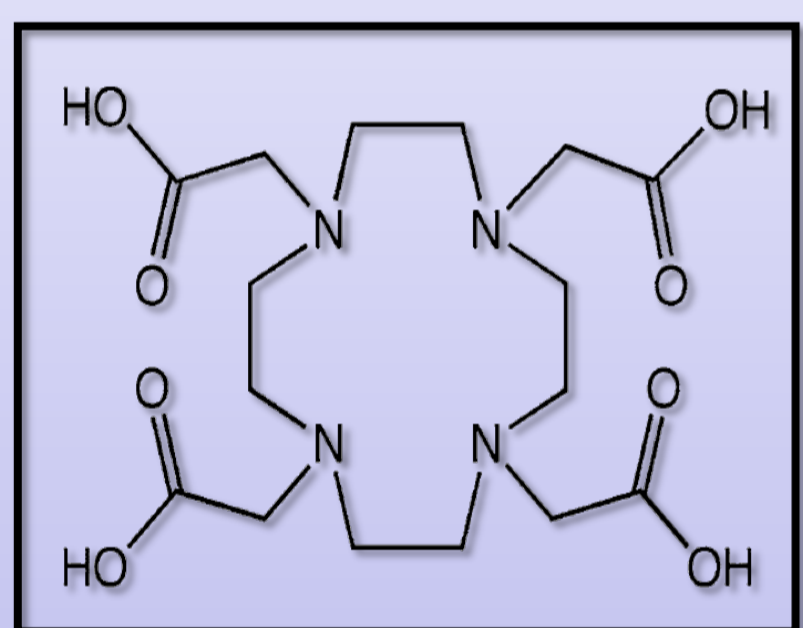
#### Equation de Van Vleck

$$\chi_M = \frac{N_A \sum_n \left[ \frac{E_i^{(1)2}}{kT} - 2E_i^{(2)} \right] e^{-E_i^{(0)}/kT}}{\sum_n e^{-E_i/kT}}$$

Où

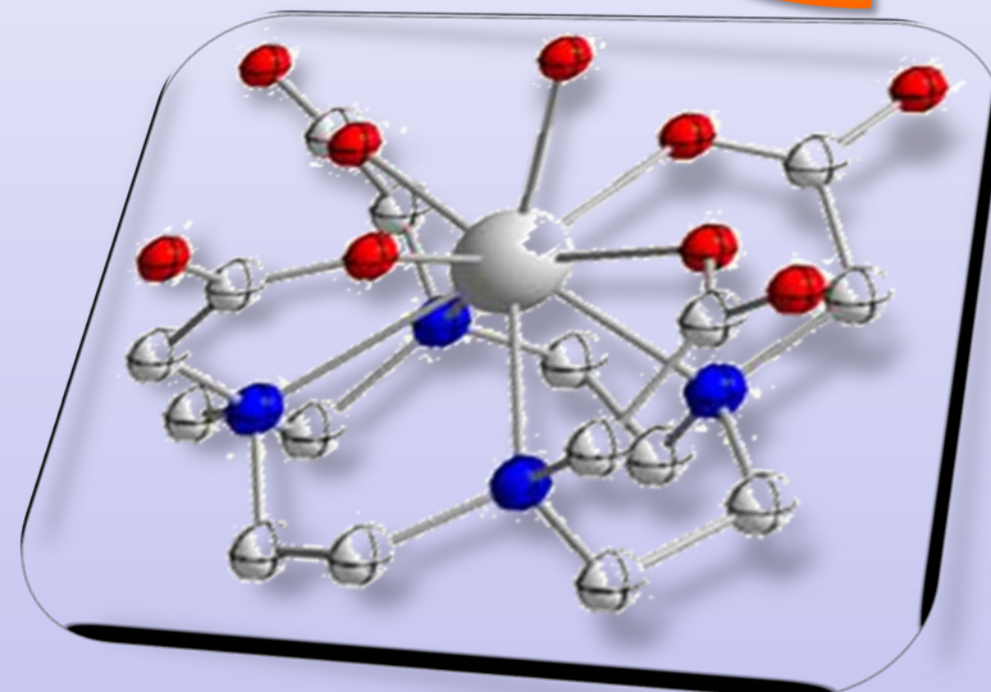
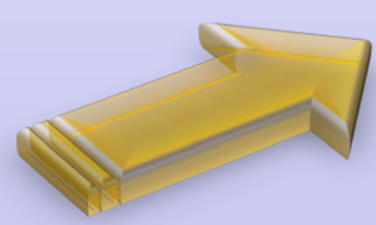
- $\chi_M$  est la susceptibilité magnétique,
- $N_A$  est le nombre d'Avogadro,
- $k$  est la constante de Boltzmann,
- $T$  est la température en Kelvin,
- $E_i^{(0)}$ ,  $E_i^{(1)}$  et  $E_i^{(2)}$  sont respectivement l'énergie du niveau  $i$  en l'absence de champ magnétique, les énergies de Zeeman du niveau  $i$  au premier et au second ordre. Plus précisément, elles décrivent les interactions entre le moment magnétique du cation métallique et le champ magnétique.

## Pourquoi le DOTA ?



Le ligand DOTA  
(Audras, Berthon et al. 2015)

Métal



Complexe Métal-DOTA  
(Thèse Matthieu Audras, 2013)

DOTA  
ou

1,4,7,10-tetraazacyclododecane-  
N,N',N'',N'''-tétraacétique acide

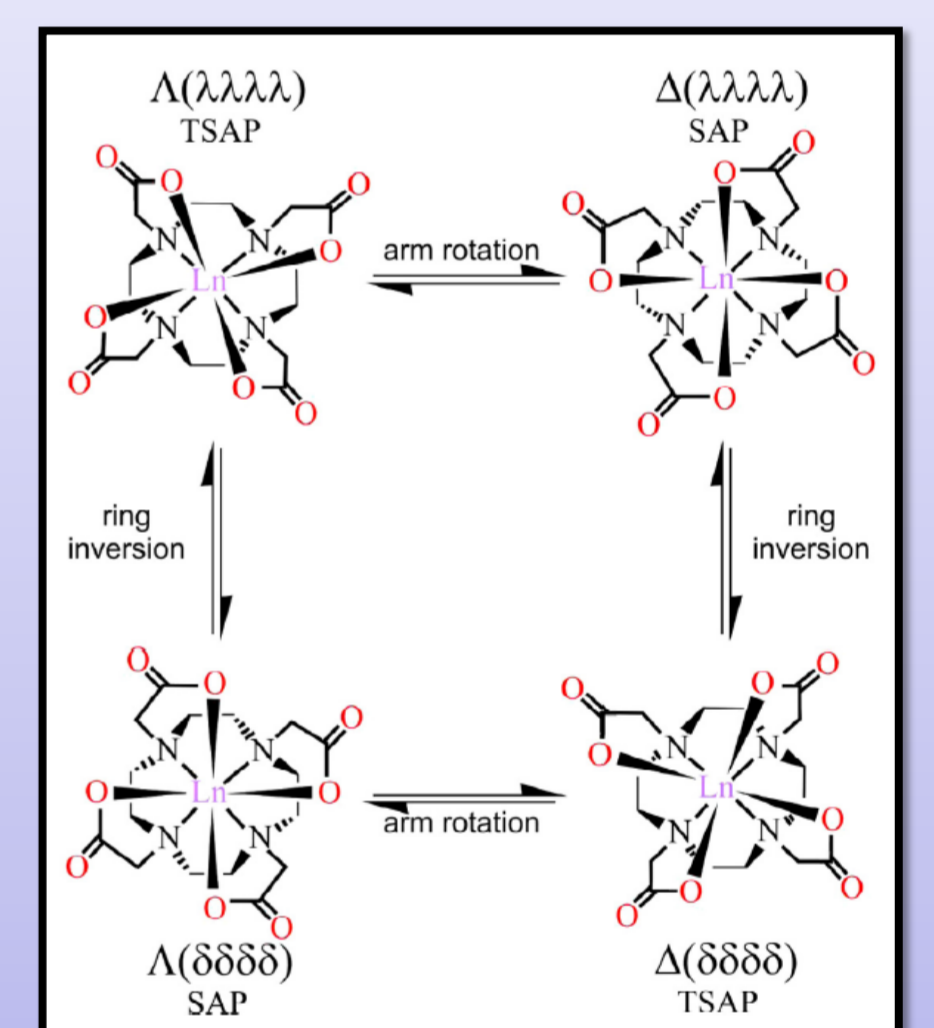
Ligand d'intérêt, organique, stable, de symétrie C<sub>4</sub>.

Plusieurs domaines d'application :

- Imagerie médicale – traceur et agent de contraste,
- Décorporation,
- Séparation.

8 atomes donneurs (4 azotes et 4 oxygènes) liés au cation métallique.

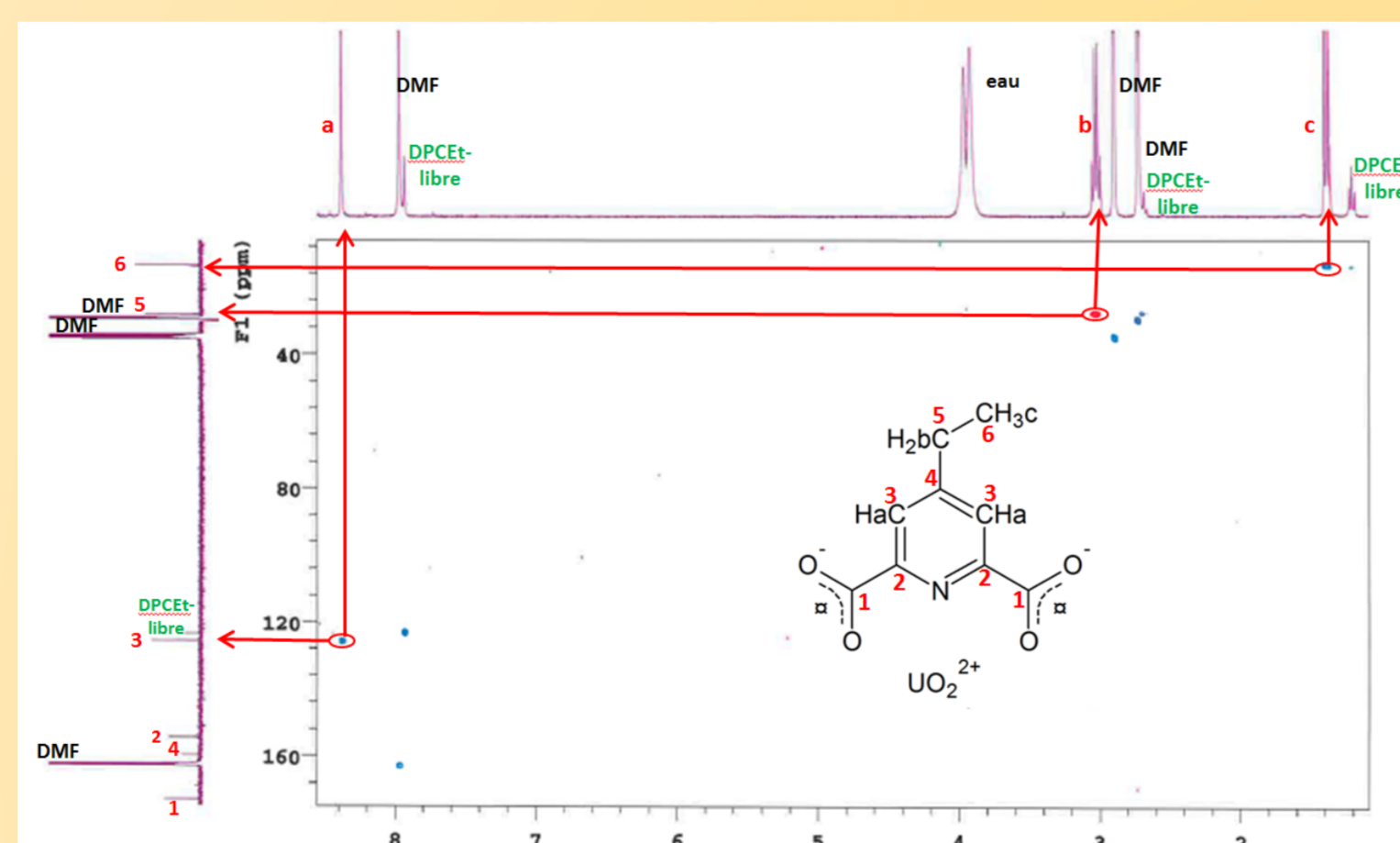
4 isomères de conformation TSAP et SAP.



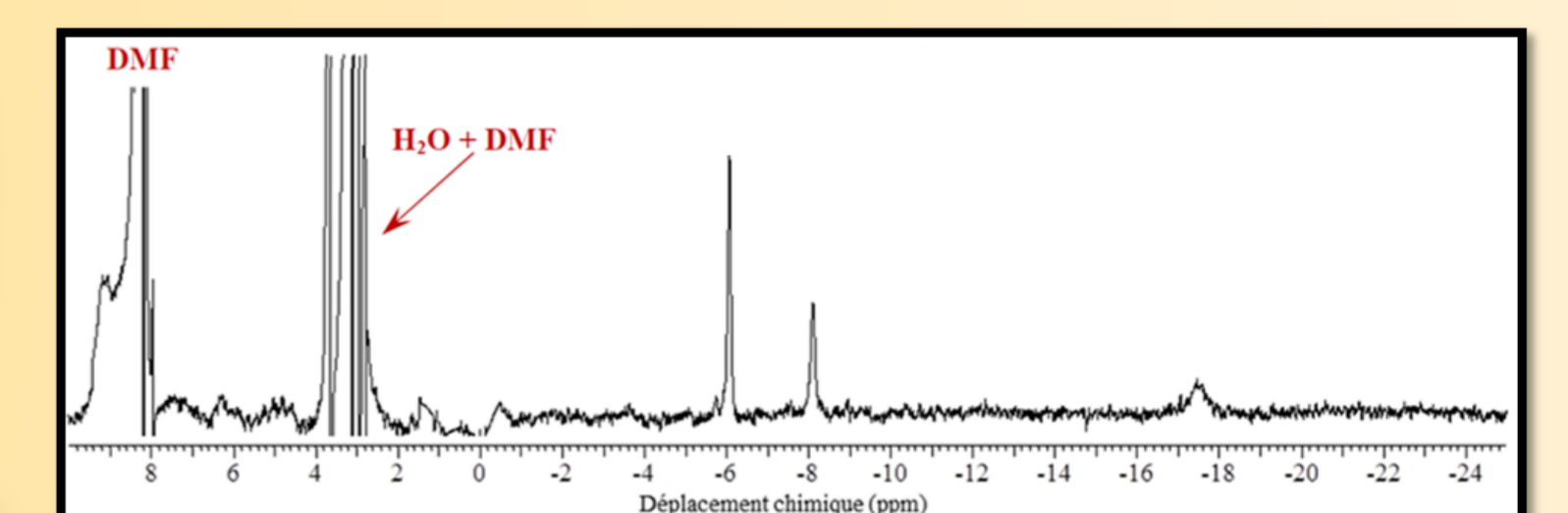
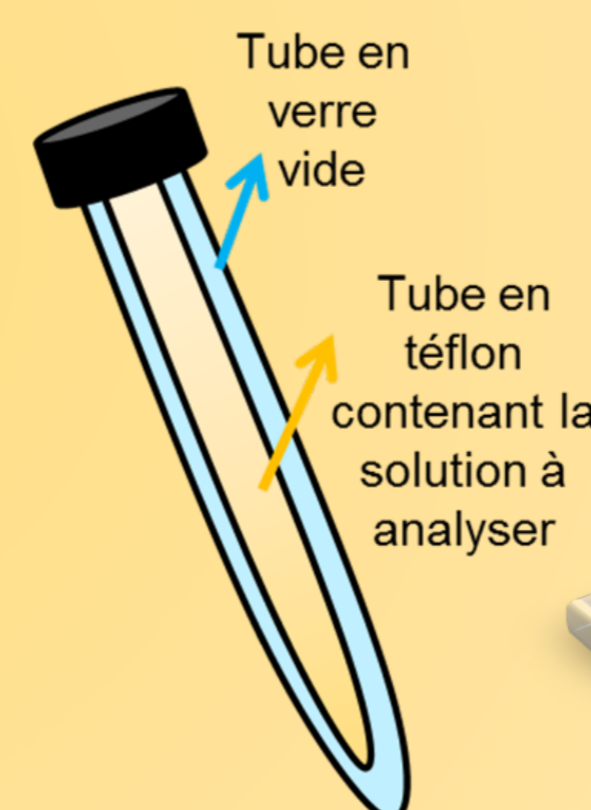
Isomères de conformation du Ln-DOTA  
(Babailov, Dubovskii et al. 2014)  
(Aime, Botta et al. 1997)

## Premiers résultats

- ✓ Vérification par RMN des spectres <sup>13</sup>C des complexes U<sup>VI</sup>, Np<sup>VI</sup>, Pu<sup>VI</sup>-(DPC-Et)<sub>2</sub>Na<sub>2</sub> pour compléter les données de Matthieu Autillo.



- ✓ Synthèses d'U<sup>VI</sup>(DPC)<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>, Np<sup>VI</sup>(DPC)<sub>2</sub>Na<sub>2</sub> et Pu<sup>VI</sup>(DPC)<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>, analyses RMN <sup>1</sup>H / <sup>13</sup>C et DRX pour identifier le complexe et évaluer sa pureté.



- ✓ Calculs ab-initio des susceptibilités magnétiques théoriques avec MOLCAS pour les complexes d'U, Np et Pu aux degrés d'oxydation +IV et +VI en milieu Cl<sup>-</sup> et NO<sub>3</sub><sup>-</sup> très complexant. Comparaison avec les données expérimentales réalisées par Matthieu Autillo.

Collaboration avec Hélène Bolvin de l'Université de Toulouse.

## Perspectives

- Analyse SQUID à l'ITU de Karlsruhe (Allemagne) pour les complexes d'An<sup>VI</sup>(DPC)<sub>2</sub>Na<sub>2</sub> afin de valider précisément la nature de l'état fondamental.
- Utilisation de la pNMR pour comparer les résultats des calculs ab-initio réalisés avec H. Bolvin.
- Étudier l'effet du changement de symétrie C<sub>3</sub> (DPC et DPC-Et) à C<sub>4</sub> (DOTA) et confirmer ou non les résultats précédemment obtenus via la théorie de Bleaney.