

CASA

Chimie des Actinides en Solution Aqueuse

Porteur : Melody Maloubier

IJCLab-Orsay

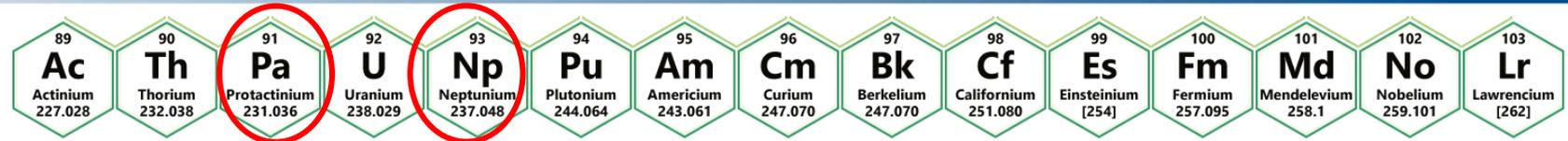
Melody Maloubier
Claire Le Naour
Meng Luo (Doct.)

PhLAM-Lille

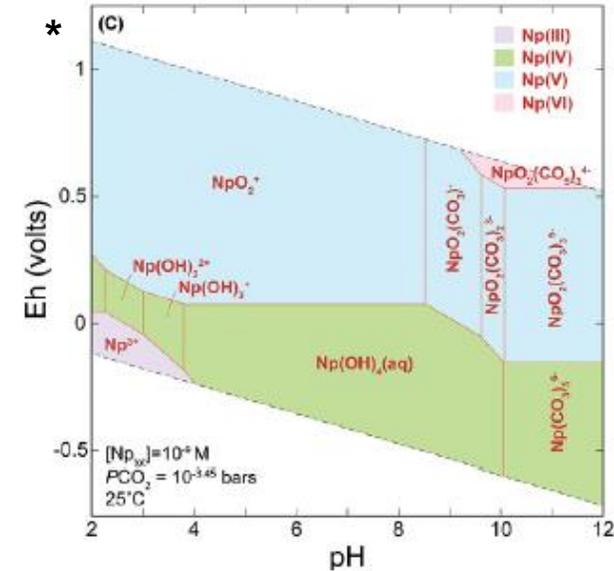
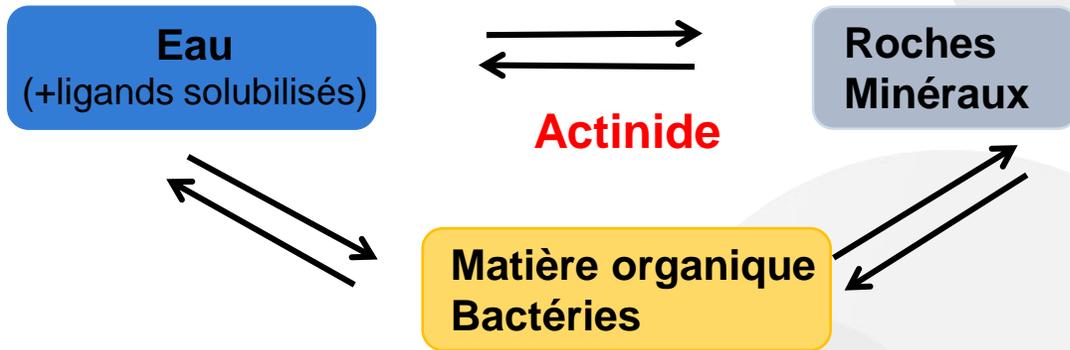
Florent Réal
Valérie Vallet



Complexation d'actinides (V) avec des acides carboxyliques aromatiques



Milieu environnemental \rightarrow **TRES COMPLEXE** \leftarrow Chimie des actinides



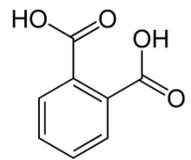
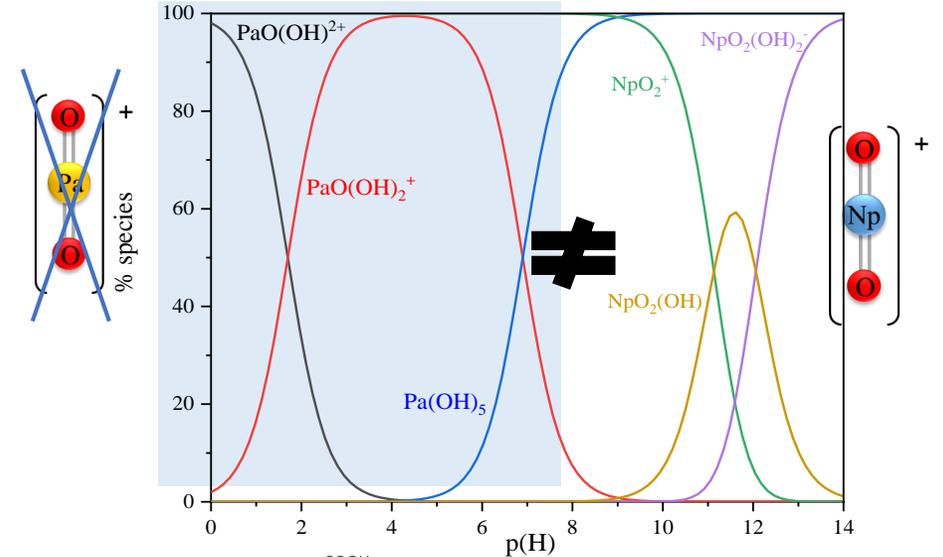
La mobilité des actinides dépend de différents facteurs : pH, potentiel redox, température, propriétés des sols et aquifères, présence de ligands inorganiques et organiques

Rapport CNE 2019 : Le comportement des radionucléides dans l'environnement ne peut être correctement prévu que si les formes physico-chimiques dans lesquelles ils sont impliqués sont connues.

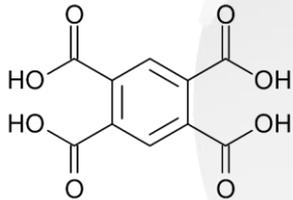
*Maher, K. et al., Inorg. Chem. **2013**, *52*, 3510

Interaction des An(V) avec les aromatiques carboxyliques

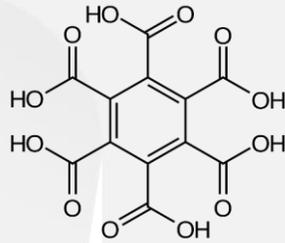
- Np and Pa sont principalement sous la forme An(V) en solution aqueuse
 - Np(V) : motif actinyle AnO_2^+
 - Pa(V) : An(V) sans liaison dioxo
- Acides carboxyliques aromatiques : molécules « modèles » d'acide humique



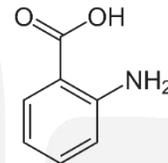
Acide phtalique



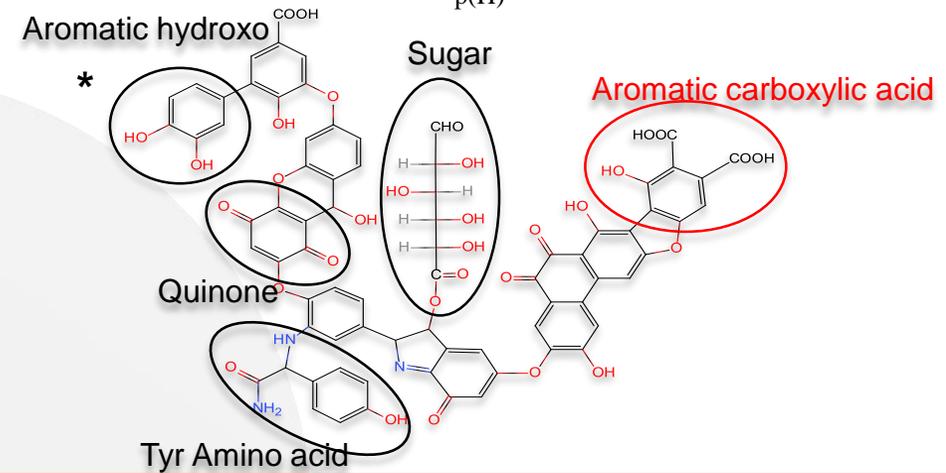
Acide pyromellitique



Acide mellitique



Acide anthranilique



*Sundararajan M. et al., Phys.Chem. Chem. Phys., 2011,13,18038

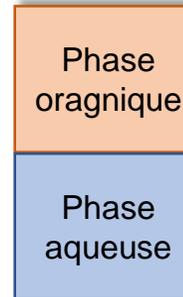
Étude thermodynamique



Stoechiométrie, constante de formation,

➤ Extraction liquid-liquide

$C_{233Pa} \sim 10^{-10}M$
Suivi par spectrométrie γ



$\overline{C_{Pa}}$: Pa-organique
extractant/Toluene

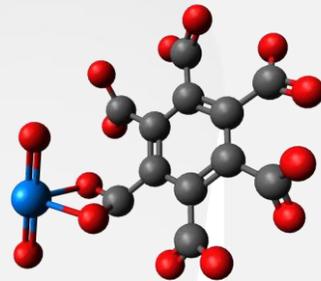


C_{Pa} : Pa-Ligand / (H,Na)ClO₄

➤ Spectrophotométrie UV-Vis-PIR

$C_{237Np} = 10^{-3}M$
Traitement des données à l'aide du logiciel HypSpec

Étude structurale

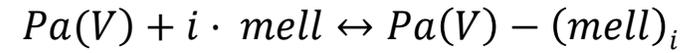
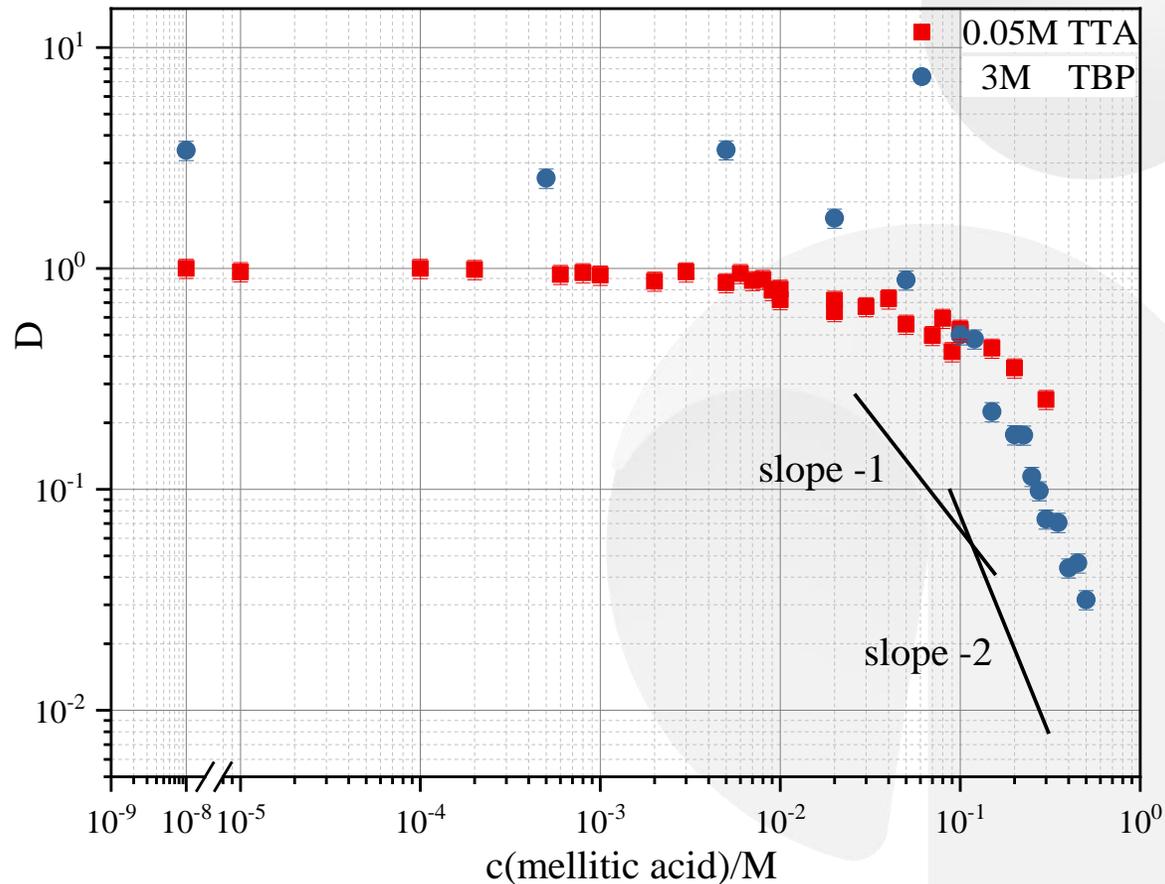


Coordination, distances, structure électronique

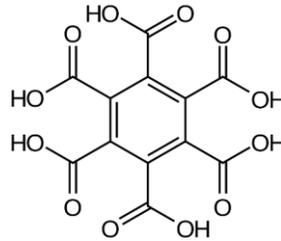
- Spectroscopie ATR-FTIR
- Spectroscopie d'absorption X (XAS)
- Calculs de chimie quantique

➤ Interaction Pa(V)- mellitate ($c_{Pa} \sim 10^{-10} M$, $I=1 M$ (Na, HClO₄), $pCH = 1, T=25 \text{ }^\circ C$)

Variations du coefficient de distribution en fonction de c(mellitique)



$$\beta_i^{cond} = \frac{[Pa(V) - (mell)_i]}{[Pa(V)] [mell]^i} \quad (i = 1, 2)$$



$$\frac{D_0}{D} - 1 = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_2} (\beta_1^{cond} [melli] + \beta_2^{cond} [melli]^2)$$



Hypothèses

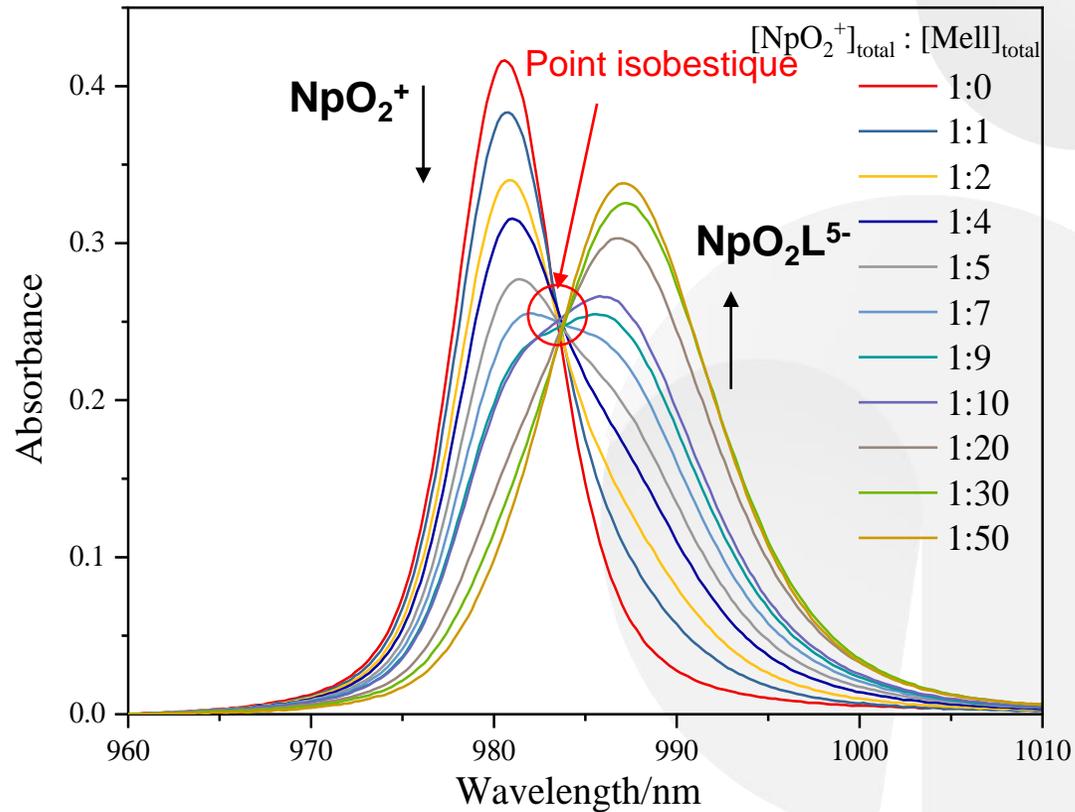


$$\beta_i^{app} = \alpha_{L6-}^i \times \beta_i^{cond} \quad (i = 1, 2)$$

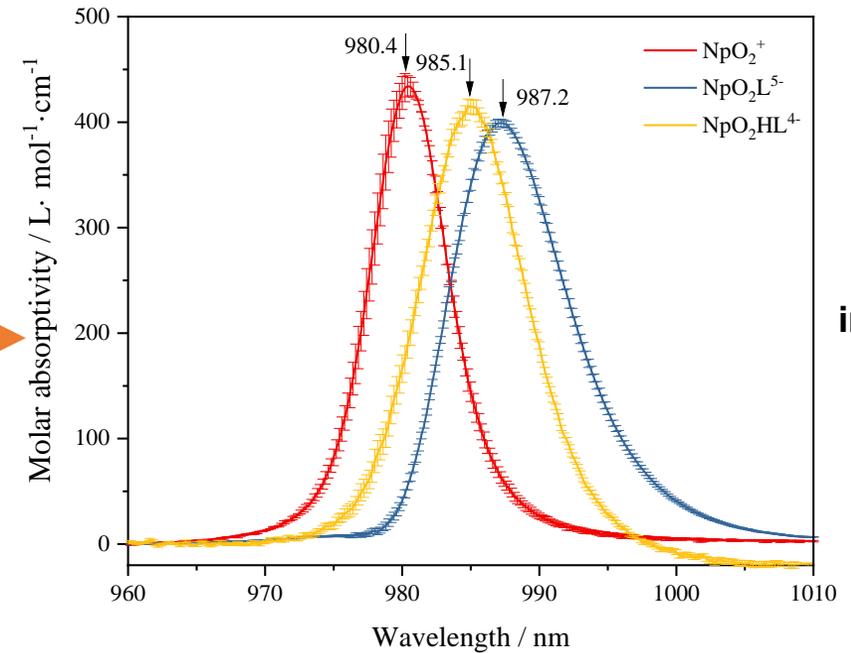
TTA: $\log \beta_1^{app} = 14.2 \pm 0.2$

TBP: $\log \beta_1^{app} = 14.7 \pm 0.3$ $\log \beta_2^{app} = 29.0 \pm 0.4$

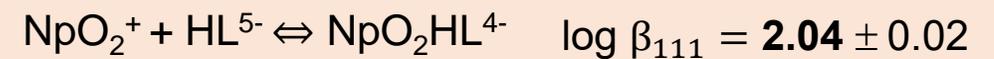
➤ **Système Np(V) - mellitate** ($c_{\text{Np}}=10^{-3}\text{M}$, $I=1\text{M NaCl}$, température ambiante)

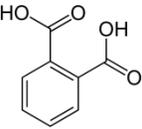
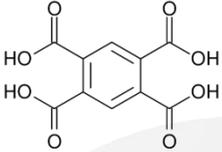
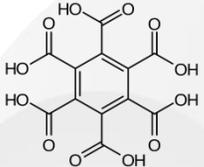
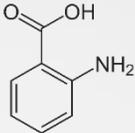


Variation du pH
 Déconvolution
 HypSpec



Spectres individuels



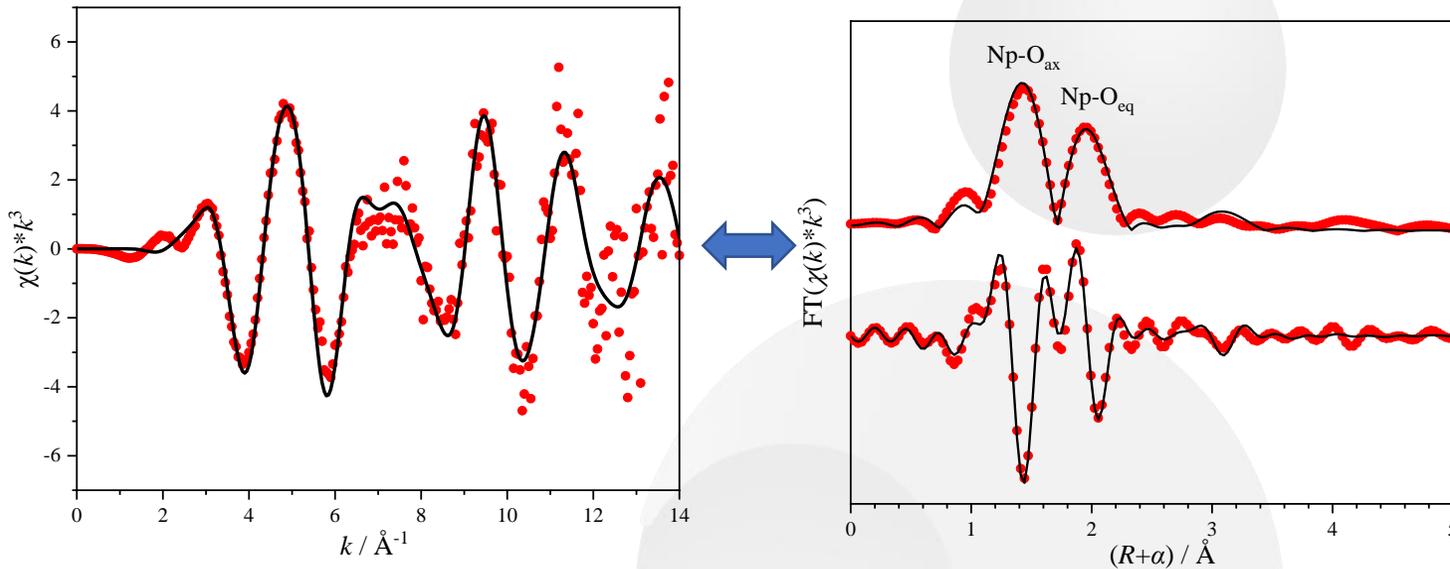
Ligand	Équilibre	Constante	λ_{\max} (nm)
Acide phtalique 	$NpO_2^+ + L^{2-} \leftrightarrow NpO_2L^-$	1.37 ± 0.02	986
Acide pyromellitique 	$NpO_2^+ + L^{4-} \leftrightarrow NpO_2L^{3-}$	1.64 ± 0.02	985.5
Acide mellitique 	$NpO_2^+ + HL^{5-} \leftrightarrow NpO_2HL^{4-}$ $NpO_2^+ + L^{6-} \leftrightarrow NpO_2L^{5-}$	2.09 ± 0.03 2.35 ± 0.02	985.1 987.2
Acide anthranilique 	$NpO_2^+ + L^- \leftrightarrow NpO_2L$	1.85 ± 0.04	981

Quel que soit le ligand : formation d'un complexe de stoechiométrie 1:1

Légère augmentation de la complexation avec le nombre de groupements carboxylates et d'un groupement azoté

Très bon accord avec les données de la littérature (une seule référence)

Seuil L_{III} du Np : spectre expérimental (points) et ajustement (trait) pour Np-mellitate
($c_{Np}=10^{-3}M$, $c_{Mellitic}=0.05M$ à pH6)

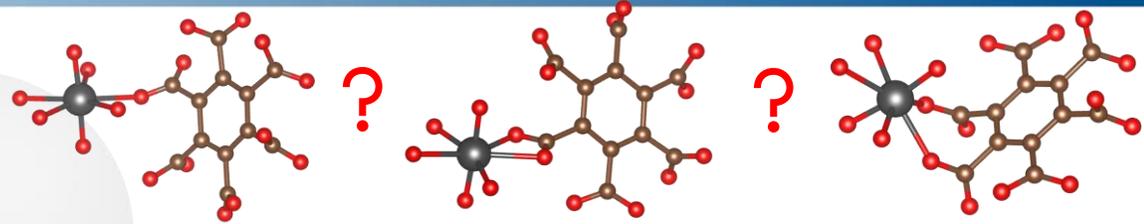
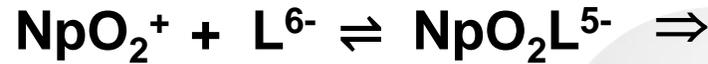


- Pas de changement de Redox
- Complexation vérifiée par UV-Vis-PIR
- En accord avec la littérature pour Np(V) – acide humique

Échantillons	Np-O _{ax}			Np-O _{éq}		
	N	R(Å)	σ² (Å²)	N	R(Å)	σ² (Å²)
Np(V)-phtalate	2	1.84(1)	0.0011(6)	4.5(3)	2.49(1)	0.006(1)
Np(V)-pyromellitate	2	1.84(1)	0.0011(6)	4.7(3)	2.49	0.007(1)
Np(V)-mellitate	2	1.85(1)	0.0011(6)	4.3(4)	2.48(1)	0.006(1)
Np(V) aquo	2	1.84(1)	0.0014	4.6(4)	2.50(1)	0.007(1)



Sachs, S., et al. , Radiochim. Acta 2005, 93, 17

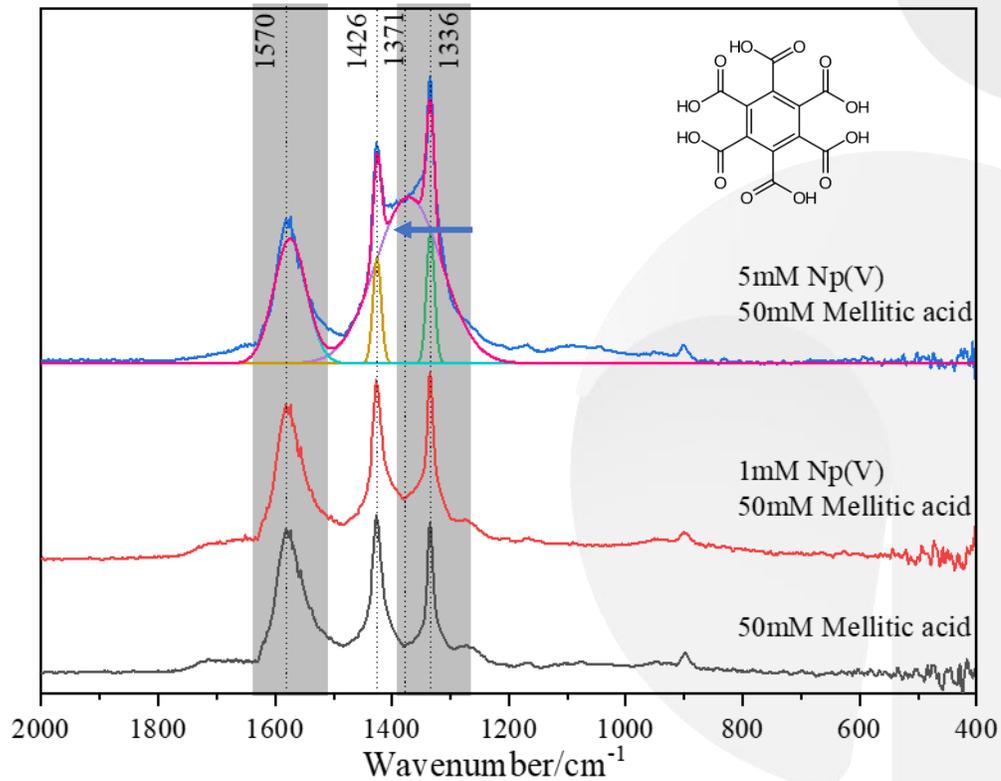


monodente

bidente ponté

bidente chelatant

Spectre ATR-FTIR Np(V) - mellitate à pH6



Détermination de la coordination des carboxylates selon

$$\Delta\nu = \nu_{as}(\text{COO}) - \nu_s(\text{COO})$$

Attribution	Position/cm ⁻¹
$\nu_{as}(\text{COO})_{\text{ligand}}$	1570
$\nu_s(\text{COO})_{\text{ligand}}$	1336
$\nu_s(\text{COO})_{\text{complexe}}$	1371

$\Delta\nu_{\text{ligand}}$

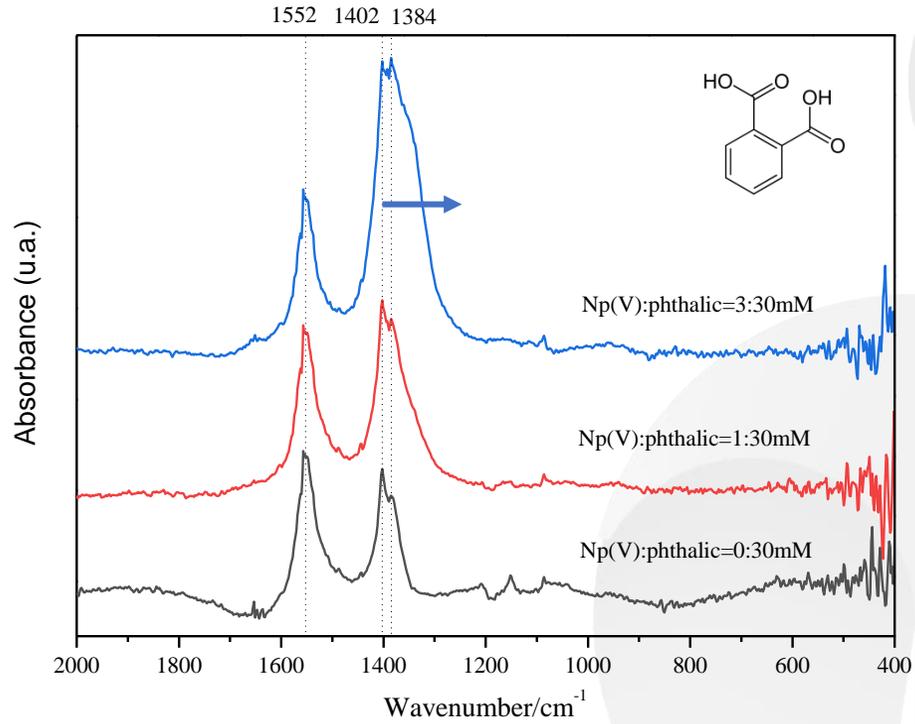
>

$\Delta\nu_{\text{complexe}}$



Bidente

Spectre ATR-FTIR Np(V) - phtalate à pH6

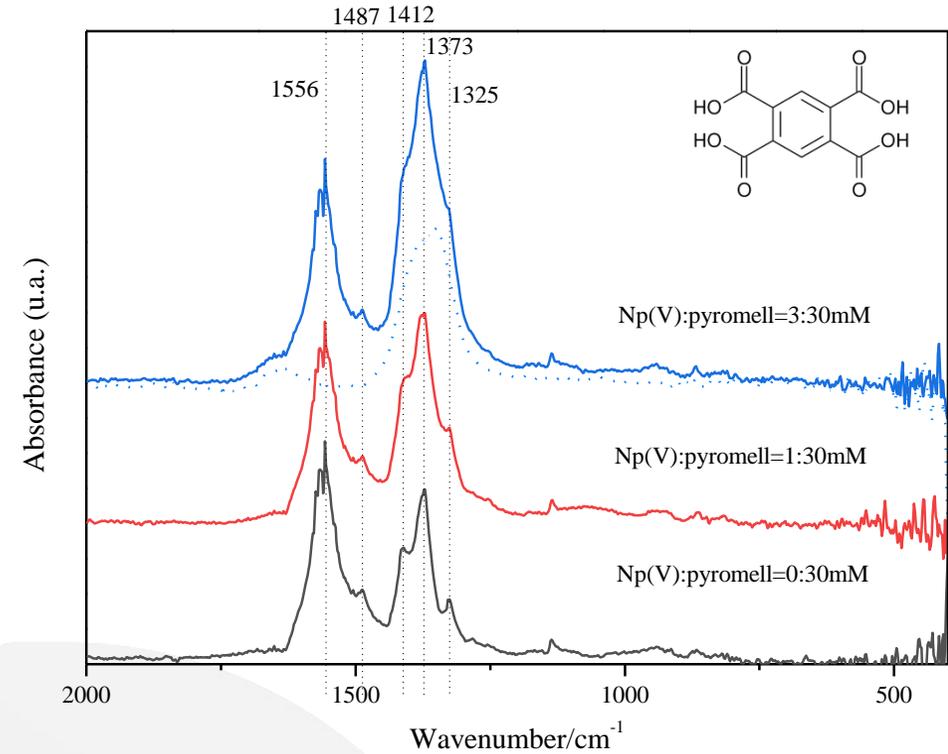


$$\Delta\nu_{\text{ligand}} < \Delta\nu_{\text{complexe}}$$



Monodente

Spectre ATR-FTIR Np(V) - pyromellitate à pH6



Mélange de monodente et bidente mais
principalement **monodente**

Np(V)

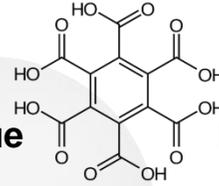
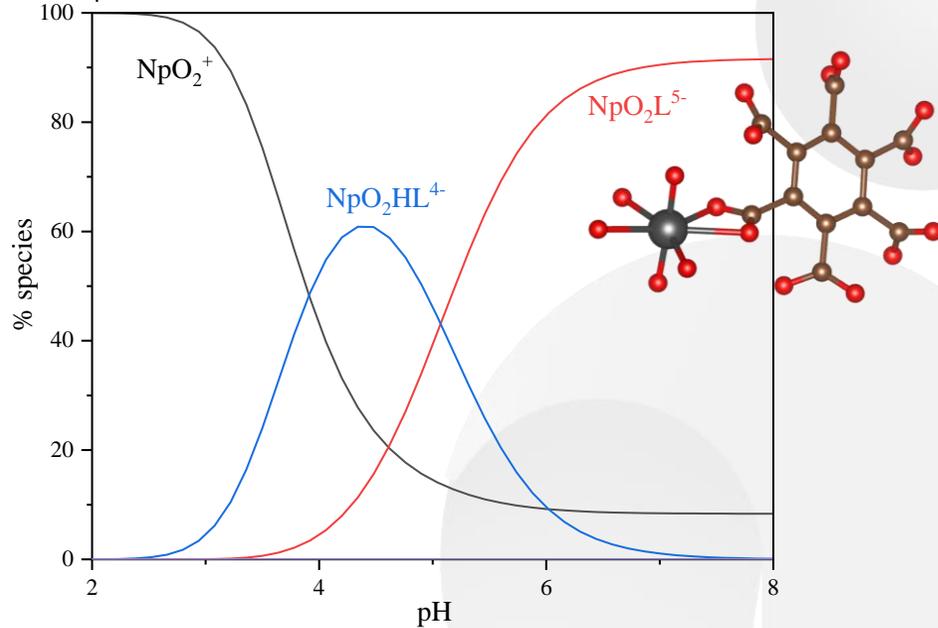


Diagramme de spéciation de Np(V) en présence de mellitique

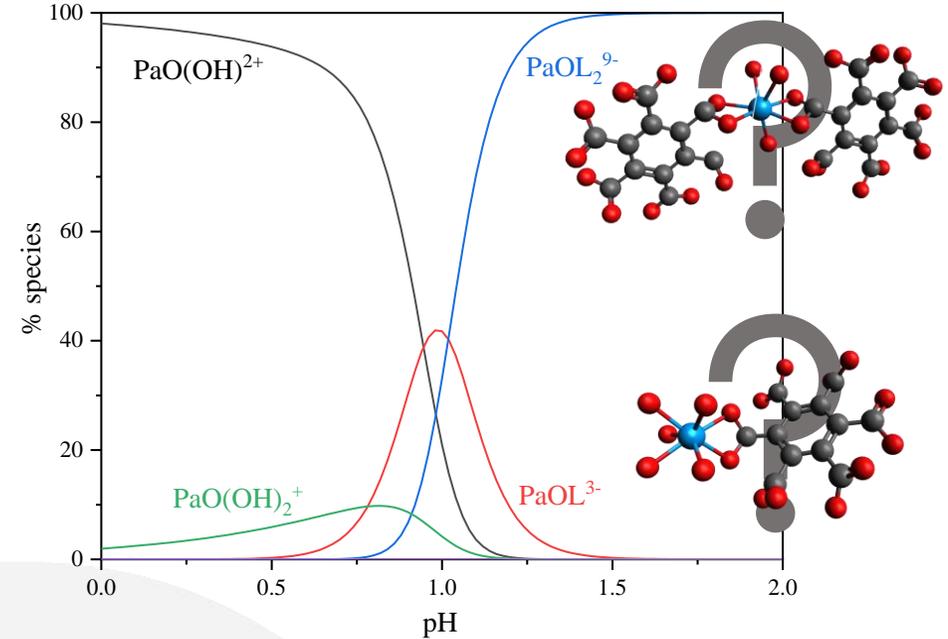
 ($C_{\text{Np}}=10^{-3}\text{M}$, $C_{\text{Mell}}=0.05\text{M}$, $I=1\text{M NaCl}$, Temp. amb.)



Pa(V)

Diagramme de spéciation de Pa(V) en présence d'acide mellitique

 ($C_{\text{Pa}}\sim 10^{-10}\text{M}$, $C_{\text{Mell}}=0.05\text{M}$, $I=1\text{M NaClO}_4$, $T=25^\circ\text{C}$)



- Np(V) forme un complexe 1:1 avec tous les aromatiques carboxyliques
- Complexation faible
- La structure est complexe et diffère selon le ligand considéré

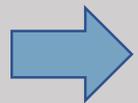
- Complexation plus importante avec le Pa(V) pouvant conduire jusqu'au complexe 1:2

Calculs de chimie théorique pour élucider la structure des complexes formés

Les calculs se sont d'abord focalisés sur le système **Np(V)-mellitique** afin de conforter les données expérimentales

MAIS – système complexe due à **la forte charge négative** du mellitate face à NpO_2^+ (avec couche ouverte)

- distorsion du plan observée

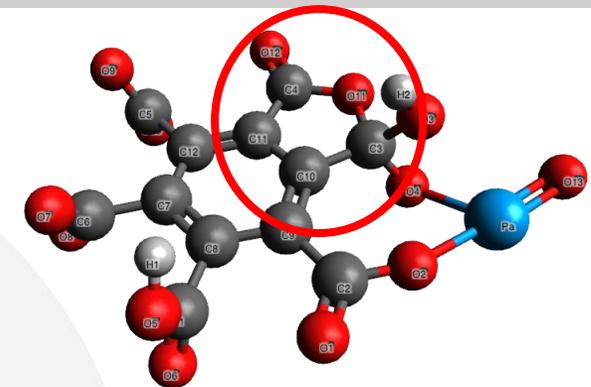


Utilisation d'un système a priori plus simple : **Np(V)-phtalique**

calculs en cours

Calculs sur le système **Pa(V)-mellitique** :

- Très forte distorsion qui semble indiquer la formation d'un **cycle à 5** très rigide (difficile à vérifier expérimentalement)
- Les calculs doivent être affinés, afin de prendre en compte les ions spectateurs (Na^+) et la protonation éventuelle du ligand



NEEDS projet CASA : Bilan

2 présentations orales : JDA 2021 (distanciel), Radchem 2022
1 article en préparation

Elargissement de la collaboration => ANR CHESS (CHEmistry, Spectroscopy and Speciation of protactinium)
janv. 2022-déc. 2025

=> Chimie Théorique (PhLAM, Lille), démarrage octobre 2022

=> Post-doc expérimental (IJCLab Orsay,  ZRR), démarrage 2^{ème} ou 3^{ème} trimestre 2023

Remerciements : S. Wurth, A. Dinkov, S. Piau, F. Razafimamonjy (Radioprotection IJCLab)

Merci pour votre attention