

ETUDE DU PARAMAGNETISME DE COMPLEXES D'ACTINIDE AVEC LES LIGANDS DIPICOLINATE

AUTILLO Matthieu, BERTHON Claude et MOISY Philippe.

CEA MARCOULE, DEN/DRCP, BP 17171, 30207 Bagnols sur Cèze, France

matthieu.autillo@cea.fr

La chimie des éléments actinide (An) en solution a fait l'objet de nombreuses études notamment dans le but de comprendre la différence de comportement des An(III) vis-à-vis des éléments lanthanide au degré d'oxydation +III (Ln(III)). Ces recherches, réalisées dans le cadre du traitement du combustible nucléaire ont conduit à attribuer cette différence à la présence d'un caractère covalent plus élevé lors de la formation de complexes d'actinide¹. Malgré de nombreux efforts visant à prouver et quantifier ce phénomène, il reste néanmoins difficile d'interpréter clairement les propriétés chimiques de ces éléments en solution. Dans ce cadre, l'étude du comportement paramagnétique des actinides peut constituer une méthode « simple » et particulièrement intéressante qui permet de sonder les propriétés électroniques des éléments actinide et d'obtenir des informations sur la nature de l'interaction ligand – actinide. Ces informations peuvent être déduites de l'étude directe par RMN des déplacements chimiques de complexes d'actinides. En effet, la présence d'un ion paramagnétique au sein d'un complexe induit des modifications pouvant être séparées en deux composantes. Une contribution de contact qui permettrait de déterminer le degré de covalence des liaisons de coordination avec les ions actinide et une contribution dipolaire qui permettrait d'accéder à la structure tridimensionnelle des complexes formés en solution. L'utilisation du déplacement chimique induit, observé expérimentalement, peut donc être mis à profit à condition de pouvoir séparer ces deux termes. Le problème majeur de ce type d'étude réside donc dans la difficulté de distinguer les deux contributions. Différentes techniques permettant de les séparer ont été évaluées par Reilley² en 1976 dans le cas des Ln(III), soit en considérant la différence de dépendance en température des déplacements chimiques, soit en considérant un déplacement induit de nature essentiellement dipolaire ou essentiellement de contact.

Afin de réaliser une telle étude, nous avons choisi de travailler avec les complexes d'actinide de l'acide dipicolinique (DPA). Ils présentent l'avantage d'être stables et forment des structures rigides en solution. Dans un premier temps, une étude cristallographique a été menée en collaboration avec A. Fedosseev sur les complexes d'An(III,IV,V,VI) avec le ligand DPA pour connaître avec précision les paramètres structuraux puis une étude EXAFS a permis de confirmer la conservation de la structure des complexes en solution. Enfin, les différentes méthodes de séparation des deux contributions mettant en jeu la spectroscopie RMN ont été appliquées aux éléments actinide. Contrairement aux études réalisées sur les ions Ln(III), les déplacements induits sur les signaux ¹H du ligand DPA ainsi que leur dépendance en température semblent révéler une contribution de contact non négligeable ne permettant pas d'aboutir à une séparation. Néanmoins, l'extension de cette étude au ligand éthyle-DPA, intégrant des protons plus éloignés du centre paramagnétique, a permis de révéler une contribution uniquement dipolaire pour les protons du groupement CH₃ et proposer une séparation du déplacement paramagnétique induit par les cations actinide. Il apparaît ainsi que la compréhension du comportement paramagnétique spécifique des actinides permet d'apporter des informations supplémentaires en vue d'améliorer notre compréhension des propriétés de ces ions en solution.

¹ (a) R. E. Cramer, R. B. Maynard, J. C. Paw, J. W. Gilje, *Organometallics*, 2, (1983), 1336-1340 ; (b) J. G. Brennan, J. C. Green, C. M. Redfern, *Journal of the American Chemical Society*, 111, (1989), 2373-2377; (c) N. Kaltsoyannis, *Inorganic Chemistry*, 39, (2000), 6009-6017;

² C. N. Reilley, B. W. Good, R. D. Allendoerfer, *Analytical Chemistry*, 48, (1976), 1446-1458.