

COMPLEXATION D'ACTINIDES (III) ET (IV) PAR LE MACROCYCLE AZOTE DOTA

M. Audras¹, L. Berthon¹, C. Berthon¹, N. Zorz¹, D. Guillaumont¹, T. Dumas¹,
S. Cammelli², Ch. Hennig³, Ph. Moisy¹

1: CEA Marcoule B.P. 17171 – Bâtiment 181 30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex

2 : Synchrotron SOLEIL – L'Orme des Merisiers Saint-Aubin - BP 48 91192 Gif-sur-Yvette Cedex

3 : ESRF – 6 Rue Jules Horowitz, 38000 Grenoble

Adresse email du correspondant: matthieu.audras@cea.fr

Le macrocycle DOTA (acide 1,4,7,10-tétraazacyclododécane-tétraacétique) été longuement étudié avec les lanthanides¹, mais peu de travaux portant les actinides ont été référencés. L'objectif de ce travail est d'étendre les recherches au comportement complexant de ce ligand en solution aqueuse avec les An^{III} et les An^{IV}. L'américium(III) et le plutonium(III) ont été sélectionnés pour représenter la série des An^{III}, tandis que le thorium(IV) et le neptunium(IV) ont été choisis pour représenter la série des An^{IV}. Outre les techniques analytiques conventionnelles (spectrophotométrie UV-Visible, RMN et ESI-MS), les systèmes ont été suivis par EXAFS pour déterminer la stœchiométrie des complexes, identifier les sites complexants du ligand et sonder la sphère de coordination du cation. Les spectres expérimentaux sont comparés aux modèles théoriques obtenus grâce à des calculs de chimie théorique. Les expérimentations ont prouvé que le DOTA forme des complexes aussi bien avec les An^{III} qu'avec les An^{IV} (voir Figure 1). La complexation des An^{III} est similaire à celle des Ln^{III} : il y a formation lente d'un complexe (1:1)^{1,2}. A $t_0 + \varepsilon$, la complexation mène à la formation d'une espèce intermédiaire où le cation n'est complexé que par les bras carboxylate du DOTA. Ensuite, le système évolue lentement vers l'espèce finale (voir Figure 1a) et le cation rentre dans la cage formée par le cycle azoté et les bras carboxylates (voir Figure 1b). Dans des conditions chimiques équivalentes, Np(IV) se comporte comme les An^{III} : le cation rentre également dans la cage (voir Figure 1b). Cependant, Th(IV) ne présente pas le même comportement, car on n'observe pas de participation significative du cycle azoté dans la sphère de coordination (pas de signal d'une liaison M-N à environ 2.4 Å) (voir Figure 1b).

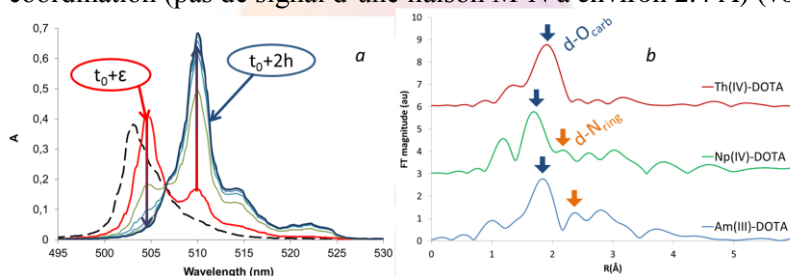


Figure 1: a: Suivi cinétique UV-Vis de la complexation de 10^{-3} M Am^{3+} par 0.1 M DOTA à pH = 3 et $\theta = 25$ °C. Ligne noire en tirets: Am^{3+} en absence de ligand. t_0 : ajout du cation à la solution de ligand. b: Transf. de Fourier des spectres EXAFS des systèmes Am-DOTA ($[\text{Am}] = 10^{-3}$ M, $[\text{DOTA}] = 0.1$ M), Np-DOTA et Th-DOTA ($[\text{Np}] = [\text{Th}] = 2.10^{-3}$ M, $[\text{DOTA}] = 0.2$ M). Mesures faites à pH = 3 et $\theta = 25$ °C.

Les différences de mode de coordination des systèmes An^{III}-DOTA et An^{IV}-DOTA seront discutées: stœchiométrie, participation des sites complexants and distances par rapport au centre métallique. L'évolution des espèces formées sera aussi prise en compte dans les observations.

¹ Moreau, J., Guillon, E., Pierrard, J.-C., Rimbault, J., Port, M. and Aplincourt, M., *Chemistry – A European Journal*, **10**, (2004), 5218-5232.

² Toth, E., Brucher, E., Lazar, I. and Toth, I., *Inorg. Chem.*, **33**, (1994), 4070-4076.