



HAL
open science

Etude du comportement paramagnétique des actinides en solution avec des ligands polyaminocarboxylates cycliques.

Marie-Claire Illy

► **To cite this version:**

Marie-Claire Illy. Etude du comportement paramagnétique des actinides en solution avec des ligands polyaminocarboxylates cycliques.. Autre. Université Montpellier, 2018. Français. NNT : 2018MONTTS140 . tel-02285279

HAL Id: tel-02285279

<https://theses.hal.science/tel-02285279v1>

Submitted on 12 Sep 2019

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.

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Chimie Séparative Matériaux et Procédés

École doctorale ED 459 Sciences Chimiques Balard

Unité de recherche UMR 5257 – ICSM

Etude du comportement paramagnétique des actinides en solution avec des ligands polyaminocarboxylates cycliques

Présentée par Marie-Claire ILLY
Le 20 Novembre 2018

Sous la direction de Philippe MOISY

Devant le jury composé de

Pr. Valérie VALLET, Université de Sciences et Technologie Lille 1

Dr. Thibault CHARPENTIER, CEA Saclay

Dr. Laura MARTEL, European Commission, JRC-Karlsruhe

Dr. Sergueï NIKITENKO, Institut de Chimie Séparative de Marcoule

Dr. Hélène BOLVIN, Université Paul Sabatier de Toulouse

Dr. Claude BERTHON, CEA Marcoule

Dr. Philippe MOISY, CEA Marcoule

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

Examineur

Directeur de Thèse



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER

Résumé

« Etude du comportement paramagnétique des actinides en solution avec des ligands polyaminocarboxylates cycliques »

Le comportement paramagnétique des cations actinide (éléments 5f) peut être étudié via la spectroscopie RMN liquide en suivant deux axes de recherche complémentaires : les susceptibilités magnétiques et les déplacements chimiques.

Dans un premier temps, lorsque les interactions entre le cation actinide et le ligand sont négligeables, la susceptibilité magnétique molaire est accessible par la méthode d'Evans. Cette méthode est applicable pour des échantillons en solution autour de la température ambiante. Elle a été confrontée à la mesure SQUID sur échantillon solide à très basses températures pour le complexe $[\text{NpO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$. Les deux méthodes ont donné des susceptibilités magnétiques molaires du même ordre de grandeur même si ce composé n'est pas optimal pour la comparaison.

La méthode d'Evans a été utilisée pour compléter les données expérimentales de la littérature. La mesure de la susceptibilité magnétique du cation $\text{Pu}^{\text{V}}\text{O}_2^+$ ($5f^6$) en milieu non complexant a été mesurée au laboratoire. Les calculs de susceptibilités magnétiques molaires réalisés par la méthode SO-CASPT2 pour les cations actinide aux degrés d'oxydation (+IV), (+V) et (+VI) ($\text{An}^{\text{IV}} = \text{U}^{\text{IV}}, \text{Np}^{\text{IV}}, \text{Pu}^{\text{IV}}$ et $\text{An}^{\text{V/VI}} = \text{Np}^{\text{V/VI}}, \text{Pu}^{\text{V/VI}}$) en milieux non complexant puis complexants chlorure et nitrate ont été comparés avec les valeurs expérimentales. Les cations actinide ont montré une sensibilité à la nature et géométrie de leur première sphère de coordination. Il a été mis en évidence que le cation Np^{VI} ($5f^1$) possède un état fondamental sensiblement affecté par la modification de la symétrie du complexe. A partir des niveaux électroniques calculés, des premiers calculs de spectres d'absorption de ces mêmes complexes ont pu être réalisés. L'absorbance principale calculée est en bon accord avec les spectres d'absorption expérimentaux malgré un décalage systématique des spectres calculés vers le rouge, assimilable à un effet néphélauxétique.

Dans un deuxième temps, l'utilisation de la Théorie de Bleaney a permis l'étude des déplacements chimiques et plus précisément, du terme de contact des complexes de symétrie C_4 d'actinide au degré d'oxydation (+IV) avec le ligand DOTA ($\text{An}^{\text{IV}} = \text{Th}^{\text{IV}}, \text{U}^{\text{IV}}, \text{Np}^{\text{IV}}, \text{Pu}^{\text{IV}}$). Cette contribution de contact a été accessible par la RMN de l'oxygène 17 (^{17}O), atome directement lié au centre paramagnétique. Le DOTA a été enrichi en ^{17}O avant la synthèse du complexe en phase organique DMSO/ CHCl_3 . Ces complexes ont été caractérisés par spectrophotométrie UV-Visible-NIR et spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C . Une difficulté de synthèse a été rencontrée pour le complexe de $\text{Th}^{\text{IV}}\text{-D}^{17}\text{OTA}$, composante diamagnétique nécessaire à l'extraction des termes de contact purement paramagnétiques. D'autres voies de synthèses ont été explorées.

Mots Clés : Actinides, RMN, Paramagnétisme, Susceptibilité magnétique, Déplacement chimique, DOTA.

2018 – Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives – Laboratoire d'interactions Ligand-Actinide – France

Abstract

“Study of actinide’s paramagnetic behavior in solution with cyclic polyaminocarboxylate ligands”

The actinide cation’s ($5f$ elements) paramagnetic behavior may be studied by liquid NMR spectroscopy. Two complementary lines of research have been pursued: molar magnetic susceptibility and chemical shift.

Firstly, magnetic susceptibility is easy to determine by the Evans’ method when there is no interaction between actinide cations and ligands. This method, with samples in solution at room temperature, has been compared to SQUID measurements using solid samples at very low temperatures for the $[\text{NpO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ complex. Both methods produce molar magnetic susceptibilities with the same order of magnitude even if this compound is not the best one to the comparison.

The Evans’ method has been used to complete experimental data from literature. The molar magnetic susceptibility measurement in a non-complexing medium for the $\text{Pu}^{\text{V}}\text{O}_2^+$ ($5f^3$) cation has been measured in the laboratory. Molar magnetic susceptibility calculations were carried out using the SO-CASPT2 method for (+IV), (+V) and (+VI) actinide cations ($\text{An}^{\text{IV}} = \text{U}^{\text{IV}}, \text{Np}^{\text{IV}}, \text{Pu}^{\text{IV}}$ and $\text{An}^{\text{V/VI}}: \text{Np}^{\text{V/VI}}, \text{Pu}^{\text{V/VI}}$) in a non-complexing medium, then in chloride and nitrate complexing media. They have been compared with experimental values. The molar magnetic susceptibilities of actinide cations have been shown to be sensitive to the nature and geometry of their first coordination sphere. It has been revealed that the fundamental state of Np^{VI} ($5f^1$) cation is affected by changing the symmetry of the complex. From calculated electronic states, first absorption spectra calculations of these complexes have been carried out. A good matching between major calculated and experimental absorbances has been obtained. A red-shift was applied to the calculated absorption spectra to fit better with the experimental ones. This shift may be related to a nephelauxetic effect.

Secondly, the use of Bleaney’s Theory has allowed the study of chemical shifts. And precisely, this work has been focused on the contact contribution for C_4 symmetry An^{IV} complexed with DOTA ligand ($\text{An}^{\text{IV}} = \text{Th}^{\text{IV}}, \text{U}^{\text{IV}}, \text{Np}^{\text{IV}}, \text{Pu}^{\text{IV}}$). This contact contribution is observable via NMR of oxygen-17 (^{17}O) because oxygen atoms are directly linked to the paramagnetic cation. Therefore, the DOTA ligand was enriched in ^{17}O before the actinide complex synthesis in a $\text{DMSO}/\text{CHCl}_3$ organic phase. These complexes have been characterized by UV-Visible-NIR spectrophotometry and ^1H , ^{13}C NMR spectroscopy. But, some synthesis difficulties have been encountered to the diamagnetic $\text{Th}^{\text{IV}}\text{-D}^{17}\text{OTA}$ ($5f^0$) complex. This diamagnetic component is required to extract pure paramagnetic contact contribution. In that case, other ways of synthesis have been investigated.

Keywords: Actinides, NMR, Paramagnetism, Magnetic susceptibility, Chemical shift, DOTA ligand.

2018 – Commissariat à l’Energie Atomique et aux Energies Alternatives – Laboratoire d’interactions Ligand-Actinide – France

Remerciements

Je n'aurai jamais pensé arriver si vite au terme de ces trois années de thèse. Elles m'ont apportées à la fois maturité et épanouissement professionnel et personnel. C'est pour cela que je tiens à remercier toutes les personnes qui ont participé et contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Tout d'abord, je souhaite remercier **Valérie Vallet** et **Thibault Charpentier** pour avoir accepté de juger ce travail de thèse en qualité de rapporteurs. Je remercie également **Laura Martel** et **Sergueï Nikitenko** d'avoir examiné ce travail en tant que membre du jury. Je tiens aussi à adresser mes sincères remerciements à **Philippe Moisy** qui a dirigé ce travail de thèse. Merci pour tous les conseils que tu m'as donné ainsi que ton expérience que tu as su faire partager.

Ensuite, je souhaite également remercier **Christophe Poinssot** et **Philippe Prene**, chefs successifs du Département de recherche sur les procédés pour la Mine et le Recyclage du Combustible (DMRC) ainsi que **Jean-Philippe Dancausse** et **Stéphane Grandjean**, chefs successifs du Service d'études des Procédés de Dissolution et de Séparation (SPDS) pour m'avoir permis de réaliser cette thèse au sein de leur département et service et plus précisément, dans le Laboratoire d'Interaction Ligands Actinides (LILA) au LN1 d'Atalante. Je remercie chaleureusement **Philippe Guilbaud**, chef du Laboratoire d'Interaction Ligands Actinides (LILA) pour ces trois années au sein de son équipe et de son laboratoire mais aussi pour sa disponibilité, son écoute et ses conseils très précieux.

Je remercie également **Israël Zilbermann**, **Yeshatahu Ben-Eliyahu**, **Armand Bettelheim**, **Gev Dovrat** et **Yulia Moiseev** de l'Israel Atomic Energy Commission (IAEC) à Israël, pour avoir financé ce projet et avoir ainsi permis sa réalisation et une collaboration avec le laboratoire.

Je remercie particulièrement et chaleureusement **Claude Berthon**, mon tuteur de thèse pendant ces trois années qui sont si vite passées. Merci pour toutes ces discussions scientifiques ou non que nous avons eu, pour ta pédagogie, tes conseils et le temps que tu m'as accordé. J'ai pris beaucoup de plaisir à travailler avec toi et toujours dans la bonne humeur. Tu as su me transmettre ta passion débordante pour la RMN et surtout ta patience, tes savoirs et tes compétences. Je souhaite à tous les thésards d'avoir un tuteur comme toi, aussi impliqué dans le sujet et lui laissant aussi l'autonomie nécessaire pour qu'il s'épanouisse. Merci !

Par ailleurs, je remercie affectueusement **Hélène Bolvin** pour m'avoir encadrée et soutenue pendant ces trois années sur les calculs de chimie théorique. Elle a su être pédagogue pour me transmettre une partie de ses savoirs en chimie quantique. J'ai ainsi pu être rapidement autonome dans les calculs de susceptibilités magnétiques. Je le suis très reconnaissante pour la confiance et les encouragements qu'elle m'a témoigné.

D'autre part, je souhaite remercier toute l'équipe permanente et non permanente du LILA qui m'a accueillie pendant ces trois années : **Dominique Guillaumont** pour le temps que tu as passé sur ces optimisations de géométries, mais aussi **Laurence Berthon**, **Christelle Tamain**, **Nathalie Boubals**, **Isabelle Dantille**, **Thomas Dumas**, **Eleonor Acher**, **Sylvie Arpigny** et également **Gabriel Manie**, **Richard Husar**, **Thomas Dirks**, **Amaury Paquet**, **Jessica Drader**, **Laetitia Medyk**, **Laura Bonato**,

Felicité Amoudji, Mathilde Coquil, Julie Muller, Claire Lefebvre, Julie Condomines, Matthieu Autillo et Sophie Gracia.

Plus particulièrement, je voudrais chaleureusement et amicalement remercier **Laetitia Guerin** (Laeti, une des deux personnes les plus indispensables au laboratoire) pour ta bonne humeur quotidienne, tous les moments qu'on a passé à aller faire ce fameux plein d'azote et aussi, pour tout ce que tu m'as appris et fait connaître sur Atalante (« Passe Partout »). Gardes ta bonne humeur, ton énergie et ta personnalité qui font de toi une personne et une Amie formidable !

Je souhaiterai aussi remercier **Mariette Tuffery** avec qui j'ai beaucoup appris sur l'organisation des congrès et la communication. Travailler à tes côtés fut une expérience enrichissante et une rencontre unique que je n'oublierai pas.

Puis je tiens aussi à remercier toutes les personnes de l'installation Atalante que j'ai rencontré et avec certaines desquelles, j'ai eu le plaisir de travailler : les équipes du LCPE, LAAT, LPCA et LIPS. Plus particulièrement, je remercie **Yohann Manidren, Anne Boyer, Frederic Fargier, Amandine Duterme, Vincent Dalier, Alexandre Quemet, Sarah Baghdadi, Steve Jan, Nathalie Bourdon, Caroline Bertorello, Régis Joulia, Francis Petitjean, Jean-Luc Dautheribes, Cédric Rivier, Virginie Brethenoux, Arnaud Leclerc, Bénédicte Arab-Chapelet, Rémi Poinsignon, Jérémy Godard** et tous ceux qui se reconnaîtront. Et sans oublier les personnes qui sont toujours là pour faire fonctionner au mieux cette installation et en particulier, **Norbert Dumas, Nicolas Ghatti et Jeannot Lopez** ainsi que **Gabin Bernini, Christophe Tanari et Hervé Largillier**.

Pour continuer, je remercie les équipes du LFSC à l'ICSM pour la collaboration sur le $\text{Pu}^{\text{VO}_2^+}$ ainsi que les personnes du LHYS avec lesquelles j'ai travaillé et échangé sur le DOTA pendant presque une année. Merci notamment à **Daniel Meyer, Jérôme Maynadie, Sergueï Nikitenko, Matthieu Virot, Elodie Dalodière et Elisa Ré** ainsi que tous ceux qui se reconnaîtront.

Je remercierai aussi l'équipe du LCPQ de Toulouse avec laquelle j'ai pu réaliser les calculs de chimie quantique et plus particulièrement, **Florian Koprowiack, Julie Héron, David Sanchez et Eric Colledani**. Mais aussi, je remercie les collaborateurs du JRC-Karlsruhe qui m'ont permis de réaliser les mesures SQUID, RMN du solide et DRX poudre sur les composés de DPC à savoir, **Robert Caciuffo, Philippe Raison, Jean-Christophe Griveau, Eric Colineau, Laura Martel et Olaf Walter**.

Je terminerai en remerciant **mes amis, ma famille** et surtout **mes parents** qui ont toujours cru en moi et qui m'ont sans cesse soutenue, motivée et poussée pour atteindre mes objectifs et me surpasser. Je vous dois beaucoup !

Et je remercie par-dessus-tout celui qui partage ma vie et la remplit de bonheur, **Georges**. Il n'y aura pas de mot pour te remercier de ta patience, de ton écoute et du soutien que tu m'as apporté pendant cette thèse qui m'a aussi permis de te rencontrer.

Encore une fois, merci à tous pour avoir fait de ces trois années de thèse, une expérience unique, constructive, mémorable avec des rencontres toutes autant inoubliables !

Sommaire

ABRÉVIATIONS	15
INTRODUCTION GENERALE	17
PARTIE A – ETUDE DES SUSCEPTIBILITES MAGNETIQUES DES ACTINIDES EN SOLUTION	23
I- Méthodologie : Mesure & Calcul	25
I.1- Méthode d’Evans appliquée aux échantillons radioactifs	25
I.2- Actinides & Mécanique quantique	27
I.2.1- L’ion libre	27
Les nombres quantiques atomiques monoélectroniques	27
Les nombres quantiques atomiques multiélectroniques.....	28
I.2.2- La liaison -yle	29
I.2.3- Le champ de ligands	31
I.3- Origine de la susceptibilité magnétique.....	31
I.4- Méthode de calcul – Partie « computationnelle ».....	33
I.4.1- Méthode générale	33
I.4.1.a- Méthode de calcul de la susceptibilité magnétique.....	34
I.4.1.b- Méthode de calcul des spectres d’absorption UV-Visible	35
I.4.2- Méthode spécifique – Choix des espaces actifs	35
Cas des cations actinide (IV)	36
Cas des cations actinyle $An^{VO_2^+}$ et $An^{VI O_2^{2+}}$	36
II- Susceptibilité magnétique & Spéciation – Etat de l’art	39
II.1- Les cations actinide (IV).....	39
II.1.1- Les actinides (IV) en milieu complexant chlorure.....	40
Cas du cation uranium (IV)	40
Cas du cation neptunium (IV).....	40
Cas du cation plutonium (IV)	40
II.1.2- Les actinides (IV) en milieu complexant nitrate.....	41
II.2- Les cations actinyle $An^{VO_2^+}$ et $An^{VI O_2^{2+}}$	41
II.2.1- Les cations actinyle en milieu non complexant	41
Cas du cation $Np^{VO_2^+}$ ($5f^2$)	41
Cas du cation $Pu^{VO_2^+}$ ($5f^3$).....	42
Cas du cation $Np^{VI O_2^{2+}}$ ($5f^4$).....	42
Cas du cation $Pu^{VI O_2^{2+}}$ ($5f^2$).....	42
II.2.2- Les cations $An^{VI O_2^{2+}}$ en milieu complexant chlorure	43
Cas du cation $U^{VI O_2^{2+}}$ ($5f^0$).....	43
Cas du cation $Np^{VI O_2^{2+}}$ ($5f^4$).....	43
Cas du cation $Pu^{VI O_2^{2+}}$ ($5f^2$).....	43
II.2.3- Les cations $An^{VI O_2^{2+}}$ en milieu complexant nitrate	44
Cas du cation $U^{VI O_2^{2+}}$ ($5f^0$).....	44
Cas du cation $Np^{VI O_2^{2+}}$ ($5f^4$).....	44
Cas du cation $Pu^{VI O_2^{2+}}$ ($5f^2$).....	44
II.3- Bilan	45

III-	Mesure de la susceptibilité magnétique des complexes [AnO₂(DPC)₂Li₂] – Méthode Evans & Analyse SQUID	47
III.1-	Le ligand dipicolinate – Bref état de l’art	47
III.2-	Complexes [AnO ₂ (DPC) ₂ Li ₂] – Objectifs de la mesure SQUID	48
III.3-	Préparation et caractérisation des complexes [AnO ₂ (DPC) ₂ Li ₂]	49
III.3.1-	Préparation du ligand DPCLi ₂	49
III.3.2-	Protocole de synthèse des complexes [AnO ₂ (DPC) ₂ Li ₂]	49
	Préparation du cation An ^{VI} O ₂ ²⁺ en milieu acide perchlorique	49
	Formation du complexe 1:2	50
	Ajustement du pH	50
	Séparation, lavage et séchage	51
III.3.3-	Caractérisation des complexes [AnO ₂ (DPC) ₂ Li ₂]	51
	Analyse par Diffraction des Rayons X poudre	51
	Caractérisation par RMN ¹ H en solution	52
III.4-	Complexe [AnO ₂ (DPC) ₂ Li ₂] – Comparaison Evans & SQUID	54
III.4.1-	Mesure de la susceptibilité magnétique par l’analyse SQUID	54
III.4.2-	Mesure de la susceptibilité magnétique par la méthode d’Evans	57
	Préparation du complexe [NpO ₂ (DPC) ₂ Li ₂]	57
	Mesure de la susceptibilité magnétique par la méthode d’Evans	58
III.4.3-	Comparaison entre méthode d’Evans et analyse SQUID	58
IV-	Etude de la susceptibilité magnétique des actinides (IV)	61
IV.1-	Les cations actinide (IV) en milieu non complexant	61
IV.2-	Les actinides (IV) en milieu complexant : le cas des ions chlorure	64
IV.2.1-	Susceptibilités magnétiques expérimentales	65
IV.2.2-	Modélisation de la susceptibilité magnétique	67
IV.2.2.a-	Etude du cas extrême – Complexe [AnCl ₆] ²⁻ (An ^{IV} = U ^{IV} , Np ^{IV} , Pu ^{IV})	68
IV.2.2.b-	Etude des actinides (IV) (An ^{IV} = U ^{IV} , Np ^{IV} , Pu ^{IV}) en milieu chlorure	70
IV.2.2.c-	Bilan sur les susceptibilités magnétiques des An ^{IV} en milieu chlorure	74
IV.2.3-	Calculs des spectres d’absorption visible	74
IV.2.3.a-	Spectres d’absorption expérimentaux : effet de la concentration des ions chlorure	75
IV.2.3.b-	Spectres d’absorption calculés pour les complexes d’actinide (IV) en milieu chlorure	76
	Calculs des spectres d’absorption visible	77
	Etude des états électroniques	80
IV.2.3.c-	Bilan sur les spectres d’absorption visible des actinides (IV) en milieu chlorure	83
IV.3-	Susceptibilité magnétique des actinides (IV) en milieu nitrate	84
V-	Etude des cations actinyle An^VO₂⁺ et An^{VI}O₂²⁺	87
V.1-	Mesure de la susceptibilité magnétique du cation Pu ^V O ₂ ⁺ en milieu non complexant	87
V.2-	Calcul des susceptibilités magnétiques des cations actinyle An ^V O ₂ ⁺ et An ^{VI} O ₂ ²⁺ en milieu non complexant	89
V.2.1-	Cas des complexes [NpO ₂ (H ₂ O) _{4et5}] ⁺ (5 ^{f²})	91
V.2.2-	Cas des complexes [PuO ₂ (H ₂ O) _{4et5}] ⁺ (5 ^{f³})	92
V.2.3-	Cas des complexes [NpO ₂ (H ₂ O) ₅] ²⁺ (5 ^{f⁴})	95
V.2.4-	Cas des complexes [PuO ₂ (H ₂ O) ₅] ²⁺ (5 ^{f²})	97
V.2.5-	Bilan sur les susceptibilités magnétiques des cations actinyle en milieu non complexant	98
V.3-	Susceptibilité magnétique des An ^{VI} O ₂ ²⁺ en milieux complexants chlorure et nitrate	99
V.3.1-	Cas des cations An ^{VI} O ₂ ²⁺ en milieu complexant chlorure	101
V.3.2-	Cas des cations An ^{VI} O ₂ ²⁺ en milieu complexant nitrate	101
VI-	Bilan & Perspectives	103

PARTIE B : ETUDE DES DEPLACEMENTS CHIMIQUES.....105

I-	Les déplacements chimiques paramagnétiques – Etat de l’art	107
I.1-	La théorie de Bleaney et ses limites	107
I.2-	Le ligand DOTA.....	109
I.3-	Détermination de la contribution de contact.....	111
II-	Préparation des complexes An^{IV}-D¹⁷OTA	113
II.1-	Préparation du sel de ligand D ¹⁷ OTANa ₄	113
	Enrichissement en ¹⁷ O du ligand DOTA commercial.....	113
	Préparation du sel D ¹⁷ OTANa ₄	115
II.2-	Préparation des précurseurs solides Ln ^{III} /An ^{III} Cs ₂ Cl ₆ Na et An ^{IV} Cs ₂ Cl ₆	115
II.2.1-	Préparation des cations actinide (III) et (IV)	115
II.2.2-	Synthèse des précurseurs Ln ^{III} /An ^{III} Cs ₂ Cl ₆ Na et An ^{IV} Cs ₂ Cl ₆	117
II.3-	Protocole de synthèse des complexes An ^{IV} -D ¹⁷ OTA.....	117
III-	Caractérisation et étude des complexes An^{IV}-D¹⁷OTA	119
III.1-	Les complexes An ^{IV} -D ¹⁷ OTA (An ^{IV} = U ^{IV} , Np ^{IV} , Pu ^{IV})	119
III.1.1-	Analyse par spectrophotométrie UV-Visible-NIR.....	119
III.1.2-	Analyse par Spectroscopie RMN ¹ H, ¹³ C et ¹⁷ O.....	120
III.1.2.a-	Analyses RMN ¹ H et ¹³ C	120
III.1.2.b-	Analyse RMN de ¹⁷ O	125
III.2-	Le cas particulier du complexe diamagnétique Th ^{IV} -D ¹⁷ OTA.....	127
III.2.1-	La taille du rayon ionique du thorium (IV).....	128
III.2.2-	L’énergie d’hydratation du thorium (IV).....	129
III.2.3-	La nature du précurseur de thorium (IV)	130
IV-	Bilan & Perspectives.....	131

CONCLUSIONS GENERALES & PERSPECTIVES.....133

ANNEXES137

Annexe A	Matériel – Outils.....	139
1.	Produits chimiques utilisés	139
2.	La spectrophotométrie UV-Vis-NIR.....	140
3.	La DRX sur poudre.....	140
4.	L’analyse SQUID	141
5.	La spectrométrie ESI-MS	141
6.	L’analyse par COT-mètre	142
7.	L’analyse ATG	142
8.	Le dosage d’eau par Karl-Fischer	142
9.	L’analyse par ICP-AES	142
Annexe B	Complexes [AnO₂(DPC)₂Li₂].....	144
1.	Spectres DRX poudre	144
2.	Spectres ³ Li MAS RMN	145
3.	Analyse SQUID	146

Annexe C	Complexes An ^{IV} en milieu chlorure – Tableaux récapitulatifs des données de susceptibilités magnétiques molaires calculées et expérimentales.....	148
1.	Cas des complexes U ^{IV} en milieu chlorure (5f ²).....	148
2.	Cas des complexes Np ^{IV} en milieu chlorure (5f ³).....	151
3.	Cas des complexes Pu ^{IV} en milieu chlorure (5f ⁴).....	154
Annexe D	Complexes An ^{IV} en milieu chlorure – Spectres d’absorption visible calculés, calculés-corrigés et expérimentaux	157
1.	Méthodologie de correction des spectres d’absorption calculés	157
2.	Spectres d’absorption calculés-corrigés pour les complexes U ^{IV} en milieu chlorure (5f ²)	160
3.	Spectres d’absorption calculés-corrigés pour les complexes Np ^{IV} en milieu chlorure (5f ³)	161
4.	Spectres d’absorption calculés-corrigés pour les complexes Pu ^{IV} en milieu chlorure (5f ⁴).....	163
Annexe E	Complexes An ^{IV} en milieu chlorure – Spectres d’absorption calculés et diagrammes d’états électroniques.....	165
1.	Cas des complexes U ^{IV} en milieu chlorure (5f ²).....	165
2.	Cas des complexes Np ^{IV} en milieu chlorure (5f ³).....	166
3.	Cas des complexes Pu ^{IV} en milieu chlorure (5f ⁴).....	167
Annexe F	Complexes d’actinide (IV) en milieu complexant nitrate.....	169
1.	Tableaux récapitulatifs.....	169
2.	Premiers calculs de susceptibilités magnétiques molaires	169
Annexe G	Complexes [AnO ₂ (H ₂ O) _{4et5}] ⁺ & [AnO ₂ (H ₂ O) ₅] ²⁺	172
1.	Complexes [NpO ₂ (H ₂ O) _{4et5}] ⁺ (5f ²).....	172
2.	Complexes [PuO ₂ (H ₂ O) _{4et5}] ⁺ (5f ³).....	173
3.	Complexes [NpO ₂ (H ₂ O) ₅] ²⁺ (5f ⁴).....	174
4.	Complexes [PuO ₂ (H ₂ O) ₅] ²⁺ (5f ⁴).....	175
Annexe H	Complexes An ^{VI} O ₂ ²⁺ en milieux complexants chlorure et nitrate	176
1.	Cas des complexes An ^{VI} O ₂ ²⁺ en milieu chlorure	176
2.	Cas des complexes An ^{VI} O ₂ ²⁺ en milieu nitrate	179
Annexe I	Complexes An ^{IV} -D ¹⁷ OTA – Spectres RMN	184
1.	Attribution des signaux ¹ H et ¹³ C.....	184
2.	Complexe U ^{IV} -D ¹⁷ OTA – Spectres RMN ¹ H, ¹³ C.....	186
3.	Complexe Np ^{IV} -D ¹⁷ OTA – Spectres RMN ¹ H, ¹³ C.....	192
4.	Complexe Pu ^{IV} -D ¹⁷ OTA – Spectres RMN ¹ H, ¹³ C	195
Annexe J	Protocole de synthèse du précurseur Th(acac) ₄	201
PUBLICATIONS DANS LE CADRE DE CETTE THESE		203
RÉFÉRENCES.....		205

Abréviations

acac	Acetylacetonate
An	Actinide
ANO-RCC	Atomic Natural Orbitals Relativistically Core Correlated
ATG	Analyse Thermo-Gravimétrique
bp	boiling point
CAS	Complete Active Space
CASPT2	Complete Active Space Perturbation Theory, 2 nd order
CASSCF	Complete Active Space Self Consistent Field
COTmètre	Analyse du Carbone Organique Total
CsCl	Chlorure de césium
D₂O	eau lourde
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
DMF	Diméthyl Formamide
DMSO	Diméthyl Sulfoxyde
DOTA	acide 1,4,7,10-tetraazacyclododecane-1,4,7,10-tetraacétique
DOTAM	1,4,7,10-tetrakis(carbamoylmethyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecane
doub	doublet
DPC	acide dipicolinique
DRX	Diffraction de rayons X
EE	Etat Excité
EF	Etat fondamental
eq.	équivalent
Et-DPC	acide dipicolinique éthyé
ESI-MS	Ionisation ElectroSpray – Spectre de Masse
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
gDQCOSY	gradient Double Quantum COrrrelation Spectroscopy
gHMBCAD	gradient Heteronuclear Multi-Bond Connectivity ADiabatic Impulsion
gHSQCAD	gradient Heteronuclear Single Quantum Coherence ADiabatic Impulsion
HCl/Cl⁻	acide chlorhydrique / ions chlorure
HClO₄/ClO₄⁻	acide perchlorique / ions perchlorate
HF	Hartree Fock
HNO₃/NO₃⁻	acide nitrique / ions nitrate
ICP-AES	Spectrométrie d'Emission Atomique avec Plasma Couplé Induction
ICSM	Institut de Chimie Séparative de Marcoule
ITU	Institute of Transuranium Elements (JRC-Karlsruhe)
K	kelvin
KD	Doublet de Kramers
LAAT	Laboratoire d'Analyse d'ATalante
LCAO	Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques
LFDT	Ligand Field Density Functional Theory
LiCl	Chlorure de lithium
LiNO₃	Nitrate de lithium
LILA	Laboratoire d'Interactions Ligand Actinide
LiOH	hydroxyde de lithium
Ln	Lanthanides
MOLCAS	MOlecular Complete Active Space
mp	melting point
MS-CASPT2	Multi-State – Complete Active Space Perturbation Theory, 2 nd order
NaCl	chlorure de sodium
NaOH	soude ou Hydroxyde de sodium
NC	nombre de coordination
NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy

ppm	partie par million
quar	quartet
quin	quintuplet
RAS	Restricted Active Space
RASSCF	Restricted Active Space Self Consistent Field
RASSI	Restricted Active Space State Interaction
RASSI-SO	Restricted Active Space State Interaction – Spin-Orbite
RMN	Résonance magnétique nucléaire
RMN-MAS	Résonance magnétique nucléaire – Magic angle Spinning
sing	singulet
SM	susceptibilité(s) magnétique(s)
SO	Spin-Orbite
SOC	Couplage Spin-Orbite
SO-CASPT2	Spin-Orbite – Complete Active Space Perturbation Theory, 2 nd order
SQUID	Superconducting QUantum Interference Device
tBuOH	tert-butanol
TEDGA	TetraEthylDiGlycolamide
TETA	1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane-1,4,8,11-tetraacétique acide
TIP	Paramagnétisme indépendant de la température
TMSCI	Chlorure de Triméthylsilyle
TOCSY	TOtal Correlated SpectroscopY ou HOmonuclear Hartmann HAhn
trip	triplet
UV-Visible-NIR	Ultraviolet -Visible (300 – 800 nm)-Proche InfraRouge
XANES	X-Ray Absorption Near Edge Structure
ZE	Zeeman
ZF	Zero Field

Introduction générale

La chimie des actinides (An) en solution est une science riche et vaste. De nombreux travaux de recherche sont en cours aussi bien dans le domaine du cycle du combustible (en amont et en aval du cycle) que dans la recherche de base. La famille des éléments actinide possède des réactivités chimiques et des propriétés physico-chimiques particulières, dues à leurs orbitales $5f$ et $6d$ (avec des électrons non appariés) plus délocalisées que les lanthanides (Ln), leurs homologues $4f$ [1, 2]. Ce sont des radioéléments avec des durées de vie très variables ($T_{1/2}$ (^{238}Pu) = 88 ans et $T_{1/2}$ (^{242}Pu) = 373000 ans) existant sous un grand nombre de degrés d'oxydation en solution bien souvent de (+III) à (+VI) (Tableau 1) [3].

Tableau 1 : Degrés d'oxydation des actinides légers en solution aqueuse les plus communs et stables, et entre parenthèses les moins stables ou peu courants.

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf
III	(III)	(III)	(III)	III	III	III	III	III	III
	IV	IV	IV	IV	IV	IV	(IV)		
		V	V	V	V	V			
			VI	VI	VI	VI			
				(VII)	(VII)				

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN), capable de fournir des informations structurales sur des complexes en solution, s'applique en chimie organique, en biologie mais aussi en radiochimie grâce à la nucléarisation des spectromètres [4]. La présence d'un cation paramagnétique en solution génère une modification du spectre RMN qui se traduit par un élargissement et/ou une variation du déplacement chimique des pics, caractéristique du paramagnétisme du cation.

Dans le cas des complexes paramagnétiques de Ln^{III} (éléments $4f$), le déplacement chimique total Δ_{TOT} est modélisé l'influence du milieu δ_{milieu} , du diamagnétisme δ_{dia} et du paramagnétisme δ_{para} des complexes [5-7]. Le déplacement chimique paramagnétique induit δ_{para} décrit par l'équation de Bleaney (Equations 1 et 2), peut être décomposé en deux contributions : un terme de contact δ_{cont} (délocalisation de l'électron f sur l'atome donneur du ligand) et un terme dipolaire δ_{dip} (interaction entre le spin électronique et nucléaire à travers l'espace) [8, 9]. A partir du déplacement chimique paramagnétique induit δ_{para} , il est possible de déduire des informations structurales en utilisant les constantes de Bleaney de contact $\langle S_z \rangle$ et dipolaire C^{D} .

$$\Delta_{\text{TOT}} = \delta_{\text{milieu}} + \delta_{\text{dia}} + \delta_{\text{para}} \quad \text{Equation 1}$$

$$\delta_{\text{para}} = \delta_{\text{cont}} + \delta_{\text{dip}} \quad \text{Equation 2}$$

Dans le cas où il n'y a pas d'interaction directe entre le ligand et le cation paramagnétique, le noyau du ligand subit quand même une influence macroscopique du milieu caractérisée par la susceptibilité magnétique (SM) molaire dont dépend δ_{milieu} . La méthode d'Evans est alors utilisée pour déterminer expérimentalement la SM molaire moyenne $\bar{\chi}$ (Equation 3) à partir de la mesure de δ_{milieu} .

$$\bar{\chi} = \frac{3\delta_{\text{milieu}}}{1000.C} \quad \text{Equation 3}$$

où δ_{milieu} est la contribution due à la SM molaire du milieu (en $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$). Elle est égale à la différence de déplacement chimique du marqueur inerte (en ppm) avec cation paramagnétique et externe, en l'absence de cation. C est la concentration du cation dans le milieu (en mol.L^{-1}).

Dans le cadre de la thèse de Matthieu Autillo [8], des calculs de chimie théorique ont été entrepris par Hélène Bolvin (Université de Toulouse) pour étudier la variation de la SM molaire en fonction de l'inverse de la température pour différents complexes d'actinide en milieu non complexant (cations An entourés de molécules d'eau), dans le but de les comparer aux données expérimentales mesurées. L'interprétation des calculs de susceptibilités magnétiques molaires par la théorie demeure complexe même si les propriétés magnétiques permettent un accès aux états électroniques. Il est ainsi montré que les molécules d'eau imposent un champ de ligands qui donne aux ions actinide un comportement paramagnétique différent de celui du modèle de l'ion libre. La détermination des niveaux électroniques permet de calculer des déplacements chimiques à travers les termes $\langle S_z \rangle$ et C^D de la théorie de Bleaney et les spectres d'absorption. Golding et Bleaney ont respectivement déterminé les constantes C^D et $\langle S_z \rangle$ pour les Ln^{III} y compris pour le Sm^{III} et l' Eu^{III} pour lesquels les états excités doivent être pris en compte dans les calculs [6, 7, 10]. Pinkerton et al. [11] ont recalculé récemment ces constantes $\langle S_z \rangle$ pour les Ln^{III} . Ce modèle théorique a été développé spécifiquement pour les lanthanides. Cependant dans certains cas, il présente des incohérences explicitées par certains auteurs [12-14].

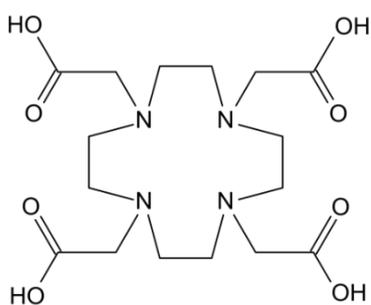


Figure 1 : Formule développée du ligand polyaminocarboxylate cyclique DOTA.

Dans l'équation de Bleaney, certaines hypothèses comme la densité de charge ponctuelle du cation et le champ de ligands faible devant le couplage spin-orbite (SO) [15] peuvent être à l'origine des anomalies observées avec les Ln^{III} . Or, les actinides sont sensibles aux effets du champ de ligands. La comparaison des complexes de symétrie C3 à C4 : par exemple, C3 pour les complexes d'An avec le ligand dipicolinate (acide 2,6-pyridinedicarboxylique, DPC) et C4 pour les complexes d'An avec le ligand DOTA polyaminocarboxylate cyclique (Figure 1), peut être l'occasion de tester la robustesse et la validité de la théorie de Bleaney. Le ligand DOTA est choisi pour sa plus forte anisotropie magnétique qui entraîne des déplacements chimiques plus importants [16].

Ce travail de thèse a pour objectif d'améliorer notre compréhension du comportement des électrons $5f$ des cations actinide en solution via l'étude de leurs propriétés paramagnétiques (par RMN) mais aussi de vérifier la validité des modèles et équations disponibles pour les Ln^{III} afin de les appliquer aux An^{IV} . Deux axes de recherche complémentaires confrontant l'expérience aux calculs de chimie quantique ont été suivis.

1) L'étude de la susceptibilité magnétique

Dans un premier temps, deux méthodes de mesure de la susceptibilité magnétique (SM) sont comparées : une méthode classique, le Superconducting QUantum Inteference Design (SQUID) et la méthode d'Evans par RMN. L'analyse par le magnétomètre SQUID est la méthode généralement employée pour les mesures des SM molaires des solides sur une large gamme de températures (de 2 K à 300 K). A l'inverse, la méthode d'Evans permet des mesures en solution à des températures proches de la température ambiante (de 5°C à 60°C). Ces deux techniques sont comparées avec des complexes $[\text{AnO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ ($\text{An}^{\text{VI}} = \text{U}^{\text{VI}}, \text{Np}^{\text{VI}}, \text{Pu}^{\text{VI}}$) de structures cristallines connues.

Pour compléter les données expérimentales, la mesure de la SM molaire du cation $\text{Pu}^{\text{V}}\text{O}_2^+$ en milieu non complexant est réalisée au laboratoire. Par ailleurs, les calculs par chimie théorique des SM

molaires des cations An^{IV} , $An^VO_2^+$ et $An^{VI}O_2^{2+}$ ($An^{IV} = U^{IV}, Np^{IV}, Pu^{IV}$ et $An^{V/VI} = Np^{V/VI}, Pu^{V/VI}$) en milieux non complexant puis complexants chlorure et nitrate sont réalisés pour interpréter les résultats expérimentaux obtenus précédemment par Matthieu Autillo [8]. Une attention est portée sur le nombre et la position des anions chlorure mais également sur le nombre de coordination autour du cation An^{IV} . Quant aux anions nitrate, un début d'étude est présenté due à la complexité de chimie de coordination des groupements nitrate.

2) L'étude des déplacements chimiques paramagnétiques

Cette partie s'intéresse à la détermination des constantes de Bleaney, spécifiques aux éléments *5f*, de manière à vérifier l'applicabilité de la théorie de Bleaney aux complexes d' An^{IV} . Cette détermination nécessite de séparer les contributions de contact et dipolaire. L'atome d'oxygène du DOTA directement impliqué dans la liaison de coordination [17] permet grâce à la RMN de l'oxygène marqué par l'isotope 17 (^{17}O), d'accéder à un déplacement chimique majoritairement de contact par rapport au terme dipolaire.

Nous nous sommes donc intéressés aux déplacements chimiques paramagnétiques de l' ^{17}O des complexes An^{IV} -DOTA ($An^{IV} = Th^{IV}, U^{IV}, Np^{IV}, Pu^{IV}$). Une étape d'enrichissement du DOTA en ^{17}O a été préalablement nécessaire. Pour contourner les problèmes de cinétique de complexation du DOTA et l'hydrolyse des cations An^{IV} en phase aqueuse [18], les complexes ont été préparés en milieu organique.

Partie A – Etude des susceptibilités magnétiques des actinides en solution

I- Méthodologie : Mesure & Calcul

Même si pour les matériaux solides plusieurs méthodes de détermination de la susceptibilité magnétique (SM) molaire existent comme la méthode de Gouy ou de Faraday [19], nous allons nous intéresser aux solutions. Pour des éléments paramagnétiques en solution, la méthode d'Evans [8, 20] est plus appropriée. Elle est fondée sur la spectroscopie RMN qui mesure directement la susceptibilité magnétique molaire de l'échantillon par différence avec une solution de référence avec du tert-butanol comme marqueur inerte.

Par ailleurs, des calculs de chimie quantique sont comparés aux mesures expérimentales. Ces calculs prennent en compte différents paramètres introduits dans la méthode de calcul détaillée dans cette partie.

I.1- Méthode d'Evans appliquée aux échantillons radioactifs

La spectroscopie RMN appliquée à des échantillons radioactifs demande l'utilisation d'un double confinement particulier pour éviter tout risque de contamination. Un tube en téflon de 3 mm de diamètre très résistant à la rupture est inséré à l'intérieur d'un tube RMN coaxial en verre de 5 mm de diamètre (Figure 2) [19].

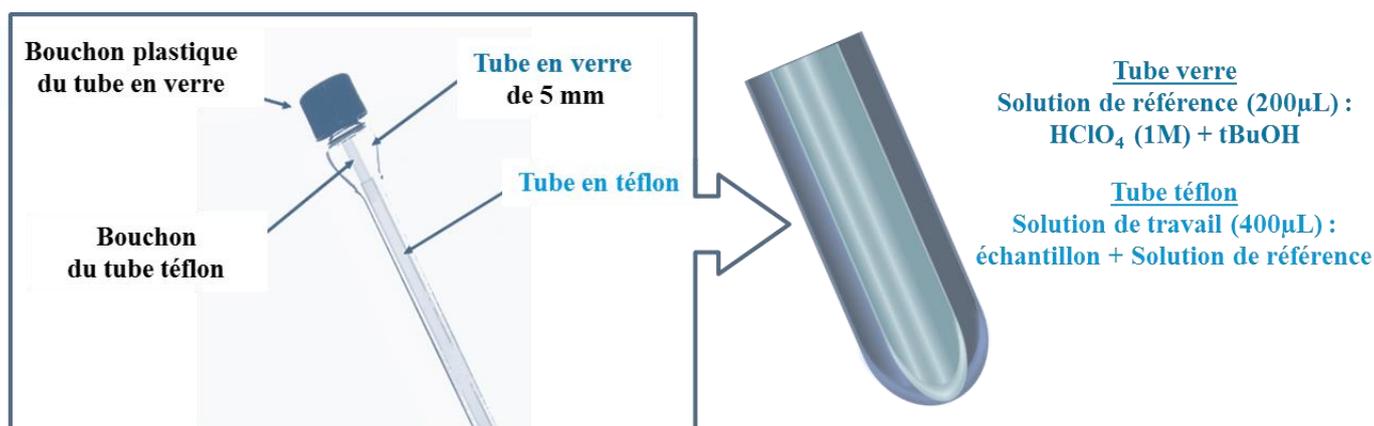


Figure 2 : Schéma du double confinement utilisé en spectroscopie RMN en actif.

Les deux tubes contiennent la même solution de référence par exemple d'acide perchlorique et de tert-butanol comme marqueur inerte. La seule différence entre ces deux tubes est la présence de l'échantillon paramagnétique radioactif dans le tube en téflon. Celui-ci va induire une différence de déplacement chimique du tert-butanol $\Delta\delta_{tBuOH}$ (par rapport au tert-butanol sans l'élément paramagnétique). Il est alors possible d'accéder à la SM molaire expérimentale du milieu $\chi_M(exp)$ (en $m^3 \cdot mol^{-1}$, Equation 4), déduite de l'Equation 3 [8].

$$\chi_M(exp) = \frac{3\Delta\delta_{tBuOH}}{1000 \cdot C} \quad \text{Equation 4}$$

avec $\Delta\delta_{tBuOH}$, la différence de déplacement chimique du tert-BuOH (en ppm) et C, la concentration de la solution (en $mol \cdot L^{-1}$).

La préparation de l'échantillon radioactif est donc une étape essentielle pour la mesure RMN (Agilent DD2, 400 MHz). La Figure 3 décrit le dispositif expérimental mis en place au laboratoire LN1 d'Atalante pour préparer un tel échantillon. Trois boîtes à gants (A/rouge, B/orange et C/vert) sont connectées entre elles puis reliées à un SAS échantillon D (bleu) qui permet la connexion à la salle de l'aimant E (rose).

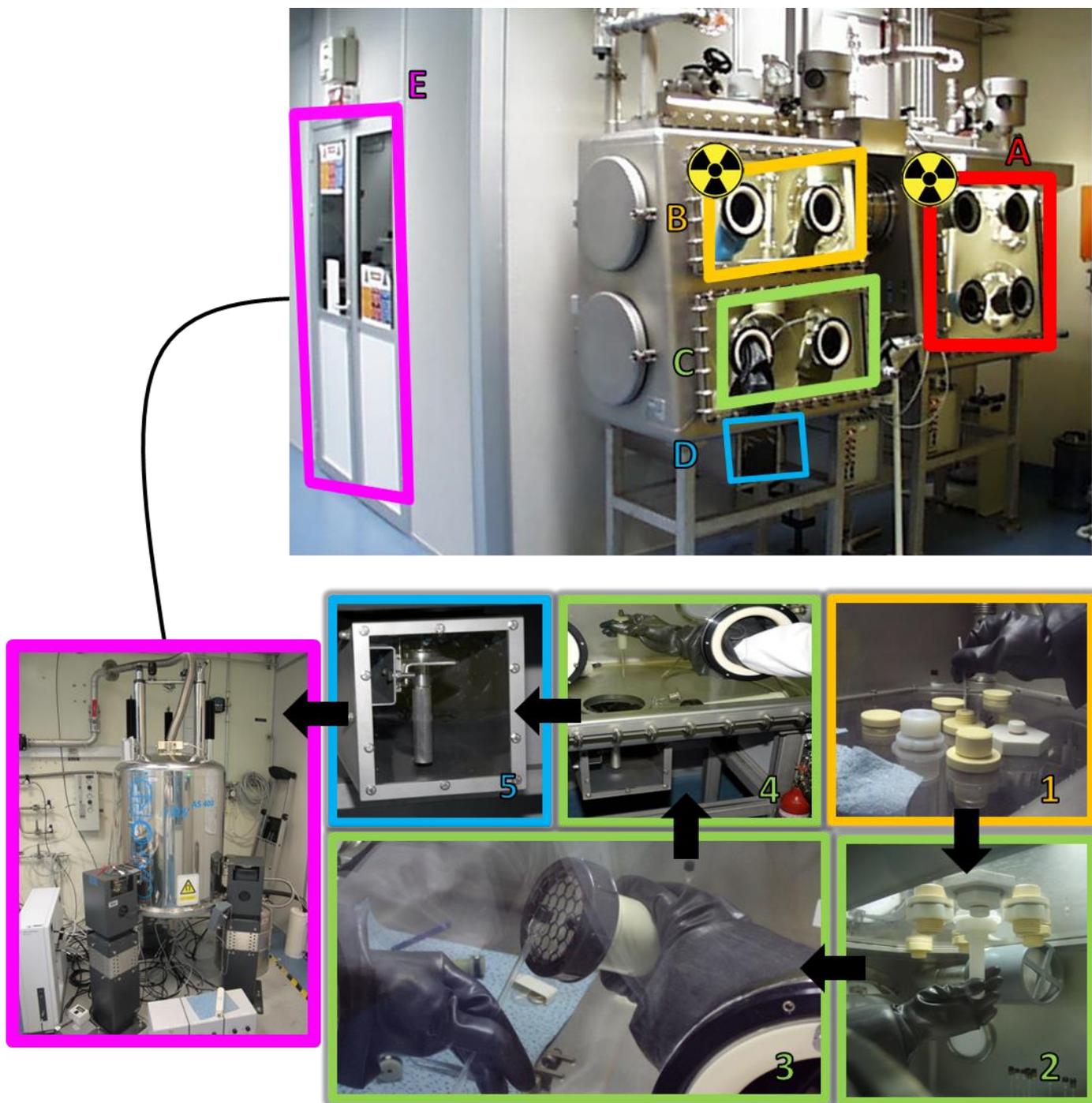


Figure 3 : Photos décrivant les étapes de préparation d'un échantillon radioactif dans la boîte à gants RMN du laboratoire LN1 d'Atalante.

L'échantillon radioactif est introduit dans un tube téflon à l'intérieur de la boîte à gants active A (rouge, Figure 3). Il est ensuite transféré par le SAS communiquant dans la boîte à gants active B (orange, Figure 3). Un tube en verre contenant la solution de référence est connecté au préalable à l'interface supérieure de la boîte à gants inactive C (vert, Figure 3). Après insertion du tube téflon dans

le tube en verre (1), l'ensemble est déconnecté avec précaution (2). L'extrémité supérieure du tube, en contact avec la boîte à gants active B (orange, Figure 3) subit un contrôle de non-contamination avec une sonde α MIP10 (3). Le tube est ensuite disposé dans le porte échantillon du SAS inactif D (bleu, Figure 3) directement connecté par un rail avec la salle de l'aimant E (rose, (4) et (5), Figure 3). Un opérateur insère ensuite le tube dans l'aimant pour l'analyse RMN.

Cette technique présente l'avantage d'être efficace, facile et rapide à mettre en place. En revanche, il faut être sensible à certaines limites qu'elle peut présenter :

- la stabilité de la méthode face à la radiolyse des actinides,
- des incertitudes sur l'inertie du tert-BuOH et sa stabilité en contact avec des cations actinide concentrés [19],
- la présence de bulles de gaz en solution pouvant déformer le signal RMN,
- le domaine limité de températures pour les analyses.

L'équation 4 a été utilisée dans les thèses précédentes [8, 19, 21] pour calculer les SM molaires des ions paramagnétiques An^{III} [22, 23], An^{IV} et $An^{VI}O_2^{2+}$ [24] en solution. Une étude en températures pour des phases aqueuses (de 25°C à 60°C) a mis en évidence une variation de la SM molaire avec l'inverse de la température. Ceci correspond à une loi de Curie pour laquelle la pente représente la constante de Curie C et l'ordonnée à l'origine, la part de paramagnétisme indépendante de la température χ_{TIP} (Equation 17).

Les SM molaires des ions actinide en milieux non complexant ($HClO_4$, 1 mol.L⁻¹) [21, 25] et complexants chlorure ($LiCl$, 1 mol.L⁻¹) [8] et nitrate ($LiNO_3$, 1 mol.L⁻¹) [8] ont été mesurées. Les propriétés magnétiques des An^{IV} dépendent du milieu d'étude. Il a été observé que la SM molaire diminue lorsque le milieu devient complexant : $\chi(ClO_4^-) > \chi(Cl^-) > \chi(NO_3^-)$. A l'aide de cette méthode d'Evans, il a également été observé que les cations $An^{VI}O_2^{2+}$ sont plus sensibles à la nature des ligands équatoriaux et à leur concentration : leur comportement est plus complexe [8].

I.2- Actinides & Mécanique quantique

Les actinides sont des éléments avec des noyaux lourds. Ils peuvent posséder un grand nombre d'électrons à cause de leurs orbitales 5f et existent sous différents degrés d'oxydation (Tableau 1 et 2).

Cette partie présente leurs propriétés quantiques en termes d'ion libre. Elle définit le champ de ligands formé autour de l'actinide et décrit également les caractéristiques de la liaison -yle formée avec des actinides aux degrés d'oxydation (+V) et (+VI).

I.2.1- L'ion libre

Les nombres quantiques atomiques monoélectroniques

Une orbitale atomique est caractérisée par trois nombres quantiques (n, l, m_l). Si le spin est pris en compte, un quatrième nombre quantique doit aussi être considéré m_s. Le remplissage des électrons suit

la règle de Klechkovski. Il tient compte du principe d'exclusion de Pauli qui minimise l'interaction coulombienne puis introduit l'interaction spin-orbite.

- le nombre quantique principal n est un entier positif non nul qui désigne la couche électronique (K, L, M, ...). Il permet la caractérisation de l'énergie de l'orbitale pour les atomes monoélectroniques.
- le nombre quantique secondaire ou azimutal l est un entier nul ou positif ($0 \leq l \leq n-1$) qui désigne la sous-couche. Il détermine la dépendance angulaire de l'orbitale (s, p, d, f, \dots). Le nombre quantique magnétique orbital m_l est un entier ($-l \leq m_l \leq +l$) qui décrit l'orientation de l'orbitale dans l'espace.
- le spin de l'électron s est égal à $\pm \frac{1}{2}$. Le nombre quantique magnétique de spin m_s est un demi-entier ($-s \leq m_s \leq +s$) qui varie par pas entier. Il est égal à $+\frac{1}{2}$ si le spin est orienté « up » et à $-\frac{1}{2}$ s'il est orienté « down ». C'est la projection du moment angulaire de l'électron sur l'axe de quantification.

Les nombres quantiques atomiques multiélectroniques

Pour les atomes multiélectroniques, il faut prendre en compte d'autres nombres quantiques :

- le moment magnétique orbitaire \vec{L} est un opérateur vectoriel selon les trois composantes de l'espace (\hat{L}_x, \hat{L}_y et \hat{L}_z) qui ne commutent pas entre elles. Un autre opérateur qui commute avec toutes les composantes de \vec{L} ($[\hat{L}^2, \hat{L}_i] = 0$ avec $i = x, y, z$) est introduit « $\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$ ». L'état propre commun à \hat{L}^2 et \hat{L}_z , de valeurs propres respectives « $\hbar^2 l(l+1)$ » réelles positives et « $\hbar m_l$ », est $|l, m_l\rangle$ avec $-l \leq m_l \leq +l$ par saut d'une unité (m_l et l étant entiers). De la même façon que le moment magnétique orbitaire, il y a le moment magnétique de spin \vec{S} .
- le vecteur moment angulaire total \vec{J} est la somme du moment magnétique orbitaire \vec{L} et du moment magnétique de spin \vec{S} . C'est un opérateur vectoriel à trois composantes (\hat{J}_x, \hat{J}_y et \hat{J}_z) qui ne commutent pas entre elles. Il est toutefois possible d'introduire l'opérateur « $\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2$ » qui commute avec toutes les composantes de \vec{J} ($[\hat{J}^2, \hat{J}_i] = 0$ avec $i = x, y, z$). L'état propre commun à \hat{J}^2 et \hat{J}_z , de valeurs propres respectives « $\hbar^2 J(J+1)$ » réelles positives et « $\hbar M_J$ », est $|J, M_J\rangle$. Les nombres quantiques J et M_J sont des nombres réels sans dimension : J est entier ou demi-entier et M_J varie par saut d'unité entre $-J \leq M_J \leq +J$ (soit $2J+1$ valeurs).

Les trois règles de Hund qui déterminent l'état fondamental d'un ion libre sont définies comme suit :

- la valeur du moment magnétique de spin S doit être maximale pour maximiser l'intégrale d'échange.
- la valeur du moment magnétique orbitaire L doit être maximale pour minimiser l'interaction électron/électron.
- si la sous-couche la plus externe est à demi-remplie ou moins, la relation $J = |L - S|$ est appliquée pour avoir le niveau le plus bas en énergie avec une valeur minimale de J . Au contraire, si la sous-couche la plus externe est plus qu'à demi-remplie, c'est la relation $J = L + S$ qui doit être appliquée.

Dans cette étude centrée sur les cations actinide, il est important de connaître ces différents nombres quantiques calculés à partir du nombre d'électrons $5f$ (Tableau 2).

Tableau 2 : Pour chaque cation actinide (U, Np, Pu) à différents degrés d'oxydation, description des nombres quantiques calculés S, L, J ainsi que la nature de l'état fondamental $^{2S+1}L_J$.

Cation	DO	$5f^n$	S	L	J	$^{2S+1}L_J$
U	+IV	2	1	5	4	3H_4
Np	+IV	3	3/2	6	9/2	$^4I_{9/2}$
	+V	2	1	5	4	3H_4
	+VI	1	1/2	3	5/2	$^2F_{5/2}$
Pu	+IV	4	2	6	4	5I_4
	+V	3	3/2	6	9/2	$^4I_{9/2}$
	+VI	2	1	5	4	3H_4

I.2.2- La liaison -yle

La littérature est plus abondante sur le magnétisme des éléments « d » contrairement aux actinides en solution (éléments « $5f$ »). Ceci peut s'expliquer par le fait que les actinides nécessitent des précautions expérimentales que peu de laboratoires possèdent.

Les cations actinyle $An^VO_2^+$ et $An^{VI}O_2^{2+}$ possèdent une liaison caractéristique -yle. C'est une liaison trans dioxo entre les orbitales $5f$ ($2\phi_u + 2\delta_u + 2\pi_u + 1\sigma_u$) et $6d$ ($2\delta_g + 2\pi_g + 1\sigma_g$) du cation et les orbitales $2p$ ($2\pi_g + 2\pi_u + 1\sigma_g + \sigma_u$) des deux oxygènes de la liaison -yle (Figure 4). Cette interaction est fréquemment décrite électroniquement comme étant une triple liaison et structuralement comme une double. Il est ainsi possible de définir un plan équatorial, perpendiculaire à l'axe trans dioxo. Les charges localisées sur les deux oxygènes trans dioxo étant négatives, les ligands vont avoir une interaction avec le centre paramagnétique dans ce plan équatorial.

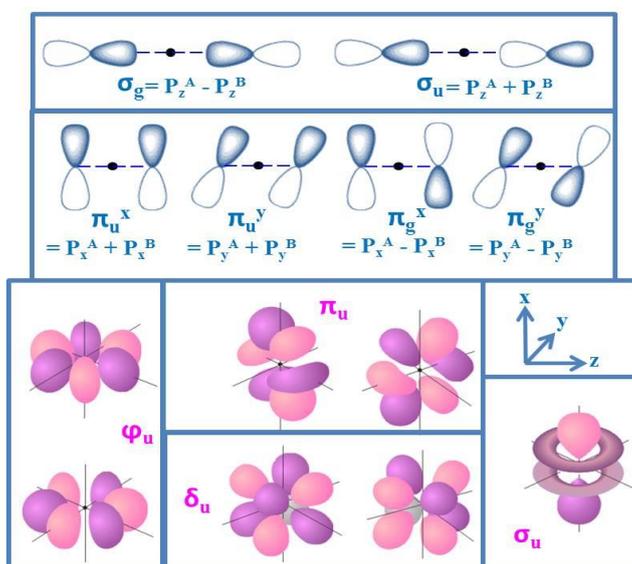


Figure 4 : Illustration des orbitales $2p$ d'un oxygène et $5f$ d'un cation actinide. Représentation des interactions entre orbitales $2p$ où u signifie ungerade et g gerade.

Dans le cas du cation $Np^{VI}O_2^{2+}$, isoélectronique du cation $U^{VO_2^+}$, un seul électron $5f$ est présent. Le diagramme d'énergies d'orbitales moléculaires est donc utile pour mieux comprendre ses propriétés électroniques. Sur la base de celui construit par Besien et al. [26] pour le cation $U^{VO_2^+}$, le diagramme d'énergies des orbitales moléculaires du cation $Np^{VI}O_2^{2+}$ est établi (Figure 5).

Les orbitales de même symétrie entre les $5f$ et $6d$ du cation Np^{VI} et les $2p$ des deux oxygènes de la liaison -yle interagissent. A titre d'exemple, les orbitales $1\sigma_g$ et $1\sigma_g$ ainsi que $2\pi_u$ et $2\pi_u$ (Figure 5) forment une orbitale liante et une anti-liante, respectivement $1\sigma_g$ et $1\sigma_g^*$ puis $2\pi_u$ et $2\pi_u^*$. En revanche, les autres orbitales δ_g , δ_u et φ_u restent non-liantes (Figure 5). Les orbitales φ_u et δ_u ne sont pas impliquées dans la liaison -yle et interagissent avec les ligands équatoriaux. Elles permettent la détermination de l'état fondamental et les propriétés magnétiques du complexe actinide. La nature du champ de ligands est donc importante.

Les quatre orbitales $5f$ non-liantes δ_u et φ_u sont très proches en énergies. Elles portent l'électron paramagnétique du cation $\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$. L'espace actif des calculs (paragraphe A.I.4.2-) est constitué des quatre orbitales $5f$ non-liantes et des deux orbitales $5f$ anti-liantes, respectivement δ_u , φ_u et π_u^* .

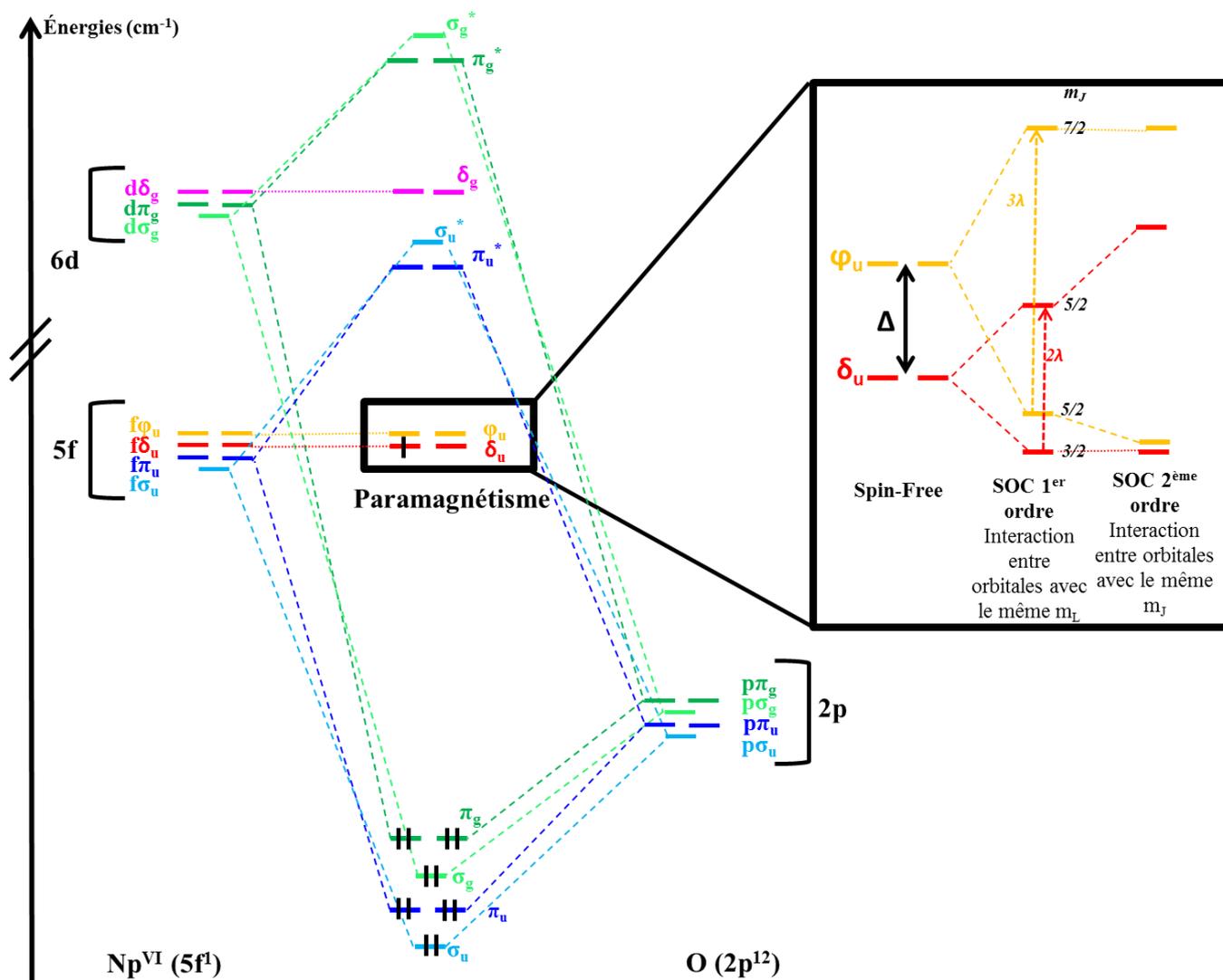


Figure 5 : Diagramme d'énergies des orbitales moléculaires $5f$ et $6d$ du cation $\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+} (5f^1)$ avec les orbitales $2p$ des deux oxygènes de la liaison -yle. Sur la droite, levée de dégénérescence des quatre orbitales non-liantes de $\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ sous l'effet du SOC. Où u signifie ungerade (impair), g signifie gerade (pair), « * » signale les orbitales anti-liantes, Δ est l'éclatement entre les orbitales δ_u et φ_u : $\Delta = E_{\varphi_u} - E_{\delta_u}$ et λ est la constante de couplage spin-orbite.

L'encadré noir de la Figure 5 décrit la levée de dégénérescence des orbitales moléculaires dans le cas d'un état fondamental $2\delta_u$. L'éclatement Δ entre les orbitales δ et φ dépend du champ de ligands qui est du même ordre de grandeur que la constante de couplage spin-orbite λ (de l'ordre de 1000 cm^{-1}). La modification de ces deux paramètres détermine la nature de l'état fondamental [27]. Dans un premier temps, le couplage spin-orbite (SOC) est introduit au premier ordre en prenant en compte les

interactions entre orbitales ayant le même m_L . Puis, le SOC est introduit au deuxième ordre en prenant en compte les interactions entre orbitales ayant le même m_J . Les états $2^{5/2}\varphi_u$ et $2^{5/2}\delta_u$ se couplent entre eux. Ce couplage est plus important quand l'état fondamental du spin-free est $2\delta_u$. Dans ce cas, les niveaux sont plus proches en énergies ce qui accentue le couplage. Ainsi, les états $2^{5/2}\varphi_u$ et $2^{3/2}\delta_u$ se rapprochent fortement [27].

I.2.3- Le champ de ligands

Le champ de ligands (ou champ cristallin) est un champ électrostatique apporté par la présence même du ligand. Ce champ va perturber la structure électronique de l'ion libre actinide et de ses orbitales $5f$ de valence. Il dépend de la nature, de la position et du nombre de ligands mais aussi de la distance entre le ligand et le cation actinide. Il permet de décrire la liaison entre le cation actinide et le ligand au sein de complexes. Lorsque le cation actinide est entouré de huit ligands en première sphère de coordination, le champ de ligands est octaédrique (d'autres modes de coordination sont abordés dans le chapitre II-). Il peut également être caractérisé comme champ de ligands faible (H_2O , Cl^-) ou fort (NO_3^-) selon la nature du ligand.

I.3- Origine de la susceptibilité magnétique

Les actinides possèdent des électrons $5f$. La présence d'électrons non appariés leur confère des propriétés paramagnétiques. En présence d'un champ magnétique \vec{B} , les cations actinide génèrent un milieu doté d'une aimantation moyenne \vec{M} colinéaire à \vec{B} . La SM molaire χ_M est cette constante de proportionnalité reliant l'aimantation \vec{M} à \vec{B} , positive pour un milieu paramagnétique.

$$\chi_M = -\frac{\partial \vec{M}}{\partial \vec{B}} \quad \text{Equation 5}$$

Pour calculer l'aimantation et les SM molaires, l'hamiltonien \hat{H} en fonction du champ magnétique extérieur \vec{B} est considéré [22].

$$\hat{H} = \hat{H}^{ZF} + \hat{H}^{ZE} \quad \text{Equation 6}$$

où \hat{H} est l'hamiltonien total en fonction du champ magnétique, \hat{H}^{ZF} (ZF = Zero Field) est l'hamiltonien total en champ nul (Equation 19). La présence d'un champ magnétique externe lève ainsi la dégénérescence des niveaux électroniques, c'est l'effet Zeeman. L'interaction de Zeeman est décrite par l'hamiltonien de Zeeman \hat{H}^{ZE} (ZE = Zeeman) qui dépend du champ magnétique et de l'aimantation.

$$\hat{H}^{ZE} = -\hat{\vec{M}} \cdot \vec{B} \quad \text{Equation 7}$$

L'opérateur moment magnétique $\hat{\vec{M}}$ est un opérateur vectoriel.

$$\hat{\vec{M}} = -\mu_B (\hat{\vec{L}} + g_e \hat{\vec{S}}) \quad \text{Equation 8}$$

où $\hat{\vec{L}}$ est l'opérateur vectoriel moment magnétique orbitalaire, $\hat{\vec{S}}$ est l'opérateur vectoriel moment magnétique de spin, μ_B est le magnéton de Bohr et g_e est le facteur de Landé de l'électron libre.

D'après l'Equation 8, il est possible de réécrire l'Equation 7.

$$\widehat{H}^{\text{ZE}} = \mu_B (\widehat{L} + g_e \widehat{S}) \cdot \vec{B} \quad \text{Equation 9}$$

où μ_B est le magnéton de Bohr, g_e est le facteur de Landé de l'électron libre, \widehat{L} et \widehat{S} sont définis dans l'Equation 8. Les fonctions propres de \widehat{H} sont notées $|\psi_I(\vec{B})\rangle$ avec leurs énergies correspondantes $E_I(\vec{B})$ et les moments magnétiques $M_I(\vec{B}) = \langle \psi_I(\vec{B}) | \widehat{M} | \psi_I(\vec{B}) \rangle$.

L'aimantation en fonction de la température dans la direction \vec{u} , pour un champ magnétique externe du spectromètre RMN $\vec{B} = B \vec{u}$ à la température T est exprimée par

$$\mathbf{M}_{\vec{u}}(\vec{B}, T) = \frac{\sum_I M_I(\vec{B}) e^{-E_I(\vec{B})/kT}}{\sum_I e^{-E_I(\vec{B})/kT}} \quad \text{Equation 10}$$

où k est la constante de Boltzmann. La répartition moyenne des orientations aléatoires des cristallites est calculée comme étant

$$\mathbf{M}(\mathbf{B}, T) = \int_{\vec{u}} \mathbf{M}_{\vec{u}}(\mathbf{B}, T) d\vec{u} \quad \text{Equation 11}$$

et la susceptibilité magnétique est

$$\chi(T) = \frac{1}{T} \mathbf{M}(\mathbf{B}, T) \quad \text{Equation 12}$$

L'énergie $E_I(\vec{B})$ peut être développée en une série de Taylor en termes de champ magnétique \vec{B}

$$E_I(\vec{B}) = E_I(\mathbf{B}) + E_{I,\vec{u}}^{(1)} \mathbf{B} + E_{I,\vec{u}}^{(2)} \mathbf{B}^2 + \dots \quad \text{Equation 13}$$

où E_I est l'énergie du niveau I en l'absence d'un champ magnétique externe et $E_{I,\vec{u}}^{(1)}$ et $E_{I,\vec{u}}^{(2)}$ sont appelés coefficients de Zeeman du premier et second ordre respectivement. Dans la limite où B/kT est petit, l'Equation 10 conduit à l'équation de Van Vleck (Equation 14).

$$\chi_{\vec{u},M} = \frac{N_A \sum_I \left[\frac{E_{I,\vec{u}}^{(1)2}}{kT} - 2E_{I,\vec{u}}^{(2)} \right] e^{-E_I/kT}}{\sum_I e^{-E_I/kT}} \quad \text{Equation 14}$$

où N_A est la constante d'Avogadro.

Si l'état fondamental de l'ion libre est un niveau J, bien séparé en énergies du premier état excité, la somme $\sum_I \left[\frac{E_{I,\vec{u}}^{(1)2}}{kT} - 2E_{I,\vec{u}}^{(2)} \right]$ de l'Equation 14 peut être limitée à $2J+1$ états, à condition que l'éclatement en champ nul du niveau J soit petit ($E_I \ll kT$). Quel que soit \vec{u} , la susceptibilité magnétique molaire est décrite par la loi de Curie.

$$\chi_M = \frac{N_A \mu_B g_J^2 J(J+1)}{3kT} = \frac{C}{T} \quad \text{Equation 15}$$

où g_J est le facteur g de Landé et C est la constante de Curie.

Si l'état fondamental correspond à $J = 0$ et l'état excité suivant est assez haut en énergies pour ne pas être peuplé, la SM molaire devient indépendante de la température

$$\chi_M = -2N_A \sum_{I \neq 0} \frac{|\langle \psi_0(\mathbf{0}) | \hat{M} | \psi_I(\mathbf{0}) \rangle|^2}{E_0 - E_I} = \chi_{TIP} \quad \text{Equation 16}$$

Au contraire, dans le cas où

- la somme $\sum_I \left[\frac{E_{I,\bar{u}}^{(1)2}}{kT} - 2E_{I,\bar{u}}^{(2)} \right]$ est limitée aux $2J+1$ premiers états avec $E_I \ll kT$
- le prochain niveau J n'est pas peuplé mais possède des interactions de Zeeman non négligeables avec l'état fondamental,

alors la susceptibilité magnétique molaire devient

$$\chi_M = \frac{N_A \mu_B g_J^2 J(J+1)}{3kT} - 2N_A \langle \sum_{I=1}^{2J+1} \sum_{K>2J+1} \frac{|\langle \psi_K(\mathbf{0}) | \hat{M} | \psi_I(\mathbf{0}) \rangle|^2}{E_I - E_K} \rangle = \frac{C}{T} + \chi_{TIP} \quad \text{Equation 17}$$

où $\langle \rangle$ désigne une moyenne des répartitions des orientations aléatoires du cristal. La part dépendante de la température C de la SM molaire suit la loi de Curie alors que la part paramagnétique indépendante de la température χ_{TIP} représente l'interaction avec les états issus du premier état excité J . On parle alors de paramagnétisme de Pauli.

La susceptibilité magnétique molaire est donc calculée par l'équation de Van Vleck (Equation 14) [8, 28] qui conduit à la loi de Curie (Equation 17). La variation de la SM molaire est tracée en fonction de l'inverse de la température : $\chi_M = f(1/T)$ (Equation 17). La constante de Curie C représente la pente de la droite dépendant de l'inverse de la température. La part de paramagnétisme indépendante de la température χ_{TIP} est l'ordonnée à l'origine. Il est à noter que si $\chi_M T$ est constante, une saturation est atteinte : les $2J+1$ niveaux issus de l'état fondamental sont également peuplés.

I.4- Méthode de calcul – Partie « computationnelle »

I.4.1- Méthode générale

L'ensemble des calculs est réalisé avec le programme MOLCAS 8.0 [29] développé dans les années 1970 par Bjørn Roos en Suède. Il nécessite plusieurs étapes de calculs complémentaires. Préalablement, les géométries des complexes d' An^{IV} , $An^V O_2^+$ et $An^VI O_2^{2+}$ sont optimisées à l'aide de calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec le programme Gaussian 09 [30]. Ces calculs sont réalisés par Dominique Guillaumont (LILA, CEA Marcoule). Les paramètres de calcul utilisés incluent le modèle de solvant implicite IEFPCM ($\alpha = 1.2$) et la fonctionnelle B3LYP. Pour les atomes d'actinide, les électrons de cœur sont décrits par un pseudo-potential « grand cœur » ce qui revient à geler les électrons $5f$. Les électrons de valence sont décrits par la base atomique VTZ (7s6p5d2f) / [5s4p4d2f] [31]. Quant aux autres atomes (H, O, N et Cl), la base atomique 6-311+G(d,p) est utilisée.

Suite à l'optimisation de géométrie par calculs DFT, la structure du système est obtenue en termes d'angles et de distances : ce sont les coordonnées X, Y, Z, notées « OPT ». Un autre jeu de coordonnées est aussi considéré. Il est obtenu par ajustement des distances actinide-ligand (An-L) de la première sphère de coordination avec des mesures EXAFS : ce sont des distances dites sous contraintes et notées « EXAFS ».

A partir de chaque jeu de coordonnées, un calcul SO-CASPT2 est effectué pour déduire la SM molaire et le spectre d'absorption.

I.4.1a- Méthode de calcul de la susceptibilité magnétique

L'objectif de ces calculs est de résoudre l'équation de Schrödinger

$$\widehat{H}^{ZF}\psi = E\psi \quad \text{Equation 18}$$

où l'hamiltonien total H^{ZF} (Zero Field) en champ nul s'écrit

$$\widehat{H}^{ZF} = \sum_i \widehat{T}_i + \sum_{N,N'} V_{NN'} + \sum_{Ni} V_{Ni} + \sum_{ij} V_{ij} \quad \text{Equation 19}$$

avec T_i l'énergie cinétique de l'électron i , $V_{NN'}$ et V_{ij} les répulsions électrostatiques entre les deux noyaux N et N' et les deux électrons i et i' respectivement, et V_{Ni} l'attraction électrostatique entre le noyau N et l'électron i .

Comme les calculs concernent des atomes très lourds, les effets relativistes sont importants. Les effets relativistes scalaires (indépendants du spin électronique ou spin-free) induisent la contraction des orbitales s et p autour du noyau et la dilatation des orbitales d et f plus éloignées du centre paramagnétique à cause d'un écrantage plus efficace de la charge du noyau. Ils sont pris en compte par une transformation de l'hamiltonien de l'Equation 9 et les effets spin-orbite sont calculés dans une dernière étape de calcul par l'interaction entre les états spin-free (ces états sans le couplage spin-orbite). Cette transformation utilise le schéma de Douglas Kroll Hess [32, 33].

La résolution de l'Equation 18 peut considérer (comme ici) une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO). Il est nécessaire de bien choisir la base d'orbitales atomiques. Dans notre cas, des bases de type ANO-RCC quadruple, triple et double zeta avec des fonctions de polarisation (QZP, TZP, DZP) sont utilisées pour décrire respectivement l'actinide, les atomes d'oxygène ou d'azote et les atomes d'hydrogène du complexe étudié [34-37]. Elles tiennent compte de la relativité.

La première étape est le calcul des intégrales des opérateurs mono- et biélectroniques dans la base d'orbitales atomiques. Ce calcul est réalisé à partir des coordonnées cartésiennes, de la nature des atomes et de leurs bases associées. C'est le programme SEWARD.

L'étape suivante est un calcul Hartree Fock (HF) qui sert d'étape intermédiaire pour obtenir un jeu d'orbitales initial. Il tient compte de l'indiscernabilité des électrons et de l'approximation de champ moyen.

La troisième étape est le calcul CASSCF (Complete Active Space Self Consistent Field) [38, 39] qui permet de déterminer la fonction multidéterminantale et de décrire les états à couches ouvertes. Les orbitales sont divisées en trois groupes :

- les orbitales inactives qui sont doublement occupées dans toutes les configurations,
- les orbitales actives qui forment l'espace actif et possèdent une variation de leur population et de leur état de spin,
- les orbitales virtuelles qui sont vacantes.

Toutes les répartitions possibles des électrons actifs dans les orbitales actives sont prises en compte. C'est ce que l'on appelle un CAS. Les électrons et orbitales des couches ouvertes sont décrits par l'espace actif. Le choix de l'espace actif est différent selon la nature du cation considéré.

La quatrième étape est MS-CASPT2 (MultiState – Complete Active Space Perturbation Theory Second Order) qui calcule la corrélation dynamique liée à la répulsion électrostatique instantanée entre les électrons à l'aide de la théorie des perturbations au deuxième ordre. Les électrons de cœur sont gelés et la corrélation dynamique est prise en compte pour tous les électrons de valence et de sous-valence.

L'étape finale du calcul est l'introduction du spin-orbite (SO). Celle-ci s'effectue par l'interaction des fonctions d'onde de MS-CASPT2 avec la méthode RASSI-SO (Restricted Active Space State Interaction – Spin Orbit) [40-43]. Cette dernière étape permet la détermination des fonctions d'onde et de leurs énergies en tenant compte de l'interaction spin-orbite. Il est possible d'en déduire les valeurs de l'aimantation en fonction de la température et du champ magnétique appliqué (paragraphe A.I.3-).

I.4.1.b- Méthode de calcul des spectres d'absorption UV-Visible

Les niveaux électroniques et forces d'oscillateurs calculés dans la précédente étape sont alors utilisés pour calculer les spectres d'absorption UV-Visible. La modélisation des spectres d'absorption s'effectue par des courbes Gaussiennes basées sur les transitions électroniques d'énergies [44]. Les transitions entre deux niveaux d'énergies dépendent des règles de Laporte qui interdisent les transitions $5f \rightarrow 5f$ conservant leur parité ($g \rightarrow g$ et $u \rightarrow u$). En pratique, certaines transitions interdites sont pourtant observées. Ceci est dû à la présence d'une brisure de symétrie dans le complexe étudié.

Les spectres d'absorption sont calculés à partir des énergies des différents niveaux électroniques comme décrit dans l'Equation 20.

$$\lambda = \frac{h}{E_i - E_0} \quad \text{Equation 20}$$

avec λ la longueur d'onde (en nm), E_i et E_0 les énergies des niveaux excité et fondamental respectivement (en cm^{-1}) et h la constante de Planck ($6.62607 \cdot 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$).

I.4.2- Méthode spécifique – Choix des espaces actifs

Un espace actif complet est une classification des orbitales moléculaires. Trois classes d'orbitales existent :

- les orbitales de cœur dites inactives pour lesquelles deux électrons sont toujours présents,
- les orbitales actives qui sont partiellement occupées,
- les orbitales virtuelles qui ne possèdent pas d'électron.

Selon le degré d'oxydation du cation considéré (An^{IV} , $An^VO_2^+$ ou $An^{VI}O_2^{2+}$), l'espace actif est différent. Le Tableau 3 décrit les états de spin correspondant à chaque actinide utilisé dans les calculs.

Tableau 3 : Degré d'oxydation (DO), terme de l'ion libre $^{2S+1}L_J$ et états de spin considérés dans le calcul SO ; avec sing (singulet), doub (doublet), trip (triplet), quar (quartet) et quin (quintuplet) [24].

Elément	DO	$5f^n$	$^{2S+1}L_J$	Etat de spin
U	IV	2	3H_4	21 trip / 28 sing
Np	IV	3	$^4I_{9/2}$	31 quar / 91 doub
	V	2	3H_4	15 trip / 21 sing
	VI	1	$^2F_{5/2}$	6 doub
Pu	IV	4	5I_4	35 quin / 148 trip / 105 sing
	V	3	$^4I_{9/2}$	20 quar / 70 doub
	VI	2	3H_4	15 trip / 21 sing

Cas des cations actinide (IV)

Les cations actinide au degré d'oxydation (+IV) génèrent des liaisons majoritairement ioniques. L'espace actif est donc uniquement constitué des électrons et orbitales $5f$. Comme le couplage spin-orbite est important, plusieurs multiplicités de spin sont considérées et plus précisément, tous les états de spin maximal. Pour les autres multiplicités de spin, les premiers termes de l'ion libre de plus basses énergies sont pris en compte (Tableau 3) [24]. Il est d'ailleurs important de considérer toutes les énergies des états issues d'un même terme spectroscopique de l'ion libre.

Cas des cations actinyle $An^VO_2^+$ et $An^{VI}O_2^{2+}$

Les cations actinyle aux degrés d'oxydation (+V) et (+VI) génèrent des liaisons de covalence : la liaison -yle ($An^VO_2^+$ et $An^{VI}O_2^{2+}$, paragraphe A.I.2.2-). Afin de bien décrire cette liaison -yle, l'espace actif doit être augmenté en incorporant les orbitales liantes des ions oxo.

D'après le diagramme orbitalaire présenté dans la Figure 5, il est nécessaire d'introduire les orbitales de la liaison -yle dans les calculs [27, 45]. Il n'est donc pas possible d'utiliser un calcul CASSCF qui prend en compte tous les déterminants avec toutes les compositions possibles. Nous avons donc effectué des calculs Restricted Active Space Self Consistent Field (RASSCF) [46]. Dans ce cas, les orbitales actives sont divisées en trois catégories :

- RAS1 pour lesquelles deux trous sont permis ($\sigma_g + \sigma_u + \pi_u + \pi_g$),
- RAS2, un espace actif complet CAS ($\varphi_u + \delta_u + \pi_u^*$),
- RAS3 pour lesquelles deux particules sont permises ($\sigma_u^* + \sigma_g^* + \pi_g^* + \pi_u^{*bis}$).

Les orbitales π_u^* sont introduites au niveau du CAS car elles jouent un rôle important dans le couplage spin-orbite avec les orbitales δ_u . Un second jeu d'orbitales π_u^{*bis} est introduit au niveau RAS3 afin de bien décrire la corrélation dynamique. Tous les états de spin du CAS sont pris en compte dans le calcul du spin-orbite (Tableau 3).

Par ailleurs, il faut noter que le cation uranyle $U^{VI}O_2^{2+}$ ne possède pas d'électron $5f$. Ceci impliquerait l'ouverture de l'espace actif aux orbitales inactives dans les calculs. Il serait alors nécessaire de faire appel à des méthodes de calcul différentes et très complexes qui n'ont pas été utilisées dans ce travail. Par conséquent, les SM molaires des complexes d'uranyle $U^{VI}O_2^{2+}$ ne sont pas traitées.

II- Susceptibilité magnétique & Spéciation – Etat de l’art

Les électrons $5f$ caractéristiques des cations actinide, leurs octroient des propriétés paramagnétiques variées. Leurs homologues les lanthanides possèdent des électrons $4f$. Ils ont été plus largement étudiés dans la littérature pour de nombreux ligands et plus particulièrement, ceux qui vont nous intéresser dans ce travail : en milieux non complexant (paragraphe A.IV.1-, A.V.1- et A.V.2- et Annexe G) puis complexants chlorure (paragraphe A.IV.2-, A.V.3- et Annexe C , Annexe D , Annexe E , Annexe H 1) et nitrate (paragraphe A.IV.3-, A.V.3- et Annexe F , Annexe H 2).

Pour modéliser les valeurs expérimentales des susceptibilités magnétiques des complexes d’actinide en solution, il est primordial de connaître la spéciation de toutes les espèces présentes dans le milieu :

- en milieu non complexant où le cation actinide est entouré généralement de huit ou neuf molécules d’eau,
- en milieu complexant faible (chlorure) ou fort (nitrate).

Cette partie fait l’état de l’art de la spéciation et des susceptibilités magnétiques molaires des cations actinide aux degrés d’oxydation (+IV), (+V) et (+VI) en milieux non complexant puis complexants chlorure et nitrate ($An^{IV} = U^{IV}, Np^{IV}, Pu^{IV}$ et $An^{V/VI} = Np^{V/VI}, Pu^{V/VI}$).

II.1- Les cations actinide (IV)

Carnall et al. [47] ont étudié les SM molaires des An^{IV} en milieu fluorure. Ils montrent que les fluors éclatent les énergies de l’état fondamental pour chaque cation An^{IV} . De plus, en comparant les systèmes en milieu non complexant et entourés de fluors, ils montrent l’importance de prendre en compte les interactions du champ de ligands. Une autre étude portant cette fois-ci sur la SM molaire des An^{IV} dans $ThSiO_2$ précise que la SM molaire diminue avec l’augmentation du champ de ligands [15]. Matthieu Autillo a également mis en avant dans ses travaux de thèse la sensibilité de la SM molaire des An^{IV} à un fort champ de ligands : celle-ci diminue impliquant la déstabilisation des états électroniques [8]. Il a montré expérimentalement la dépendance de la susceptibilité magnétique molaire au champ de ligands, c’est-à-dire à la nature de l’anion (ClO_4^- , Cl^- , NO_3^-) et à sa concentration notamment [8, 24]. Pour certains cations faiblement paramagnétiques, il a été montré que la radioactivité générée par les radicaux pouvait perturber les mesures de SM molaires en solution [22]. Matthieu Autillo a également mesuré les susceptibilités magnétiques molaires des cations actinide au degré d’oxydation (+IV) ($An^{IV} = U^{IV}, Np^{IV}, Pu^{IV}$) de 5 à 60°C en milieu acide perchlorique 1 mol.L⁻¹ mais aussi en milieu acide perchlorique 1 mol.L⁻¹ complété par du chlorure et nitrate de lithium ([LiCl] = [LiNO₃] = 1, 3, 6 et 9 mol.L⁻¹) [8, 24].

Par conséquent, seule la spéciation est détaillée dans cette partie.

II.1.1- Les actinides (IV) en milieu complexant chlorure

En milieu complexant chlorure, Petit et al. [48] ont utilisé la DFT et la LFDT (Ligand Field Density Functional Theory) pour caractériser la covalence dans les complexes d'actinide (III) et aussi de lanthanide (III) à travers les spectres électroniques d'absorption. Les auteurs se sont concentrés sur les complexes de coordinance 9 se limitant à la première sphère de coordination composée de neuf molécules d'eau ou de deux ions chlorure et sept molécules d'eau. Ils ont étudié les complexes de Pr^{III} puis ceux d' U^{III} , Np^{III} et Pu^{III} pour lesquels ils n'ont pas tenu compte des effets de solvant. Ils obtiennent de bons accords entre expérience et calculs mais concluent à un mélange d'états pour l'absorption ce qui rend difficile la caractérisation précise des états absorbants. De plus, ils ont également mis en évidence un effet néphélauxétique sur les spectres d'absorption calculés. Celui-ci est caractéristique d'un déplacement des bandes d'absorption vers le rouge lorsque les molécules d'eau sont remplacées par des ions chlorure.

Cas du cation uranium (IV)

En milieu acide perchlorique (HClO_4 , 1 mol.L⁻¹), la première sphère de coordination du cation U^{IV} est composée de huit à dix molécules d'eau. Lors de l'ajout d'ions chlorure sous la forme de chlorure de lithium ($[\text{LiCl}] =$ de 1 à 9 mol.L⁻¹) dans le milieu contenant déjà de l'acide perchlorique à 1 mol.L⁻¹, une modification de la composition de la première sphère de coordination du cation et donc, de la SM molaire est attendue.

Hennig et al. [49] montrent par analyse EXAFS qu'à 9 mol.L⁻¹ en ions chlorure, les complexes d' U^{IV} sont composés de deux ou trois ions chlorure et de cinq ou six molécules d'eau dans la première sphère de coordination du métal. Par ailleurs, Hashem et al. [50] ont étudié par une approche CASSCF les transitions électroniques à température ambiante des complexes d' U^{IV} en milieu organique chlorure. La modélisation des spectres d'émission leur ont permis de montrer une contribution de 17% des orbitales $5f$ et $6d$ dans la liaison.

Cas du cation neptunium (IV)

Comme avec le cation U^{IV} , l'ajout d'ions chlorure dans le milieu modifie la composition de la première sphère de coordination du cation Np^{IV} et ainsi, la valeur de la SM molaire. Allen et al. [51] montrent par analyse EXAFS qu'entre 8 et 10 mol.L⁻¹ en ions chlorure, les complexes de Np^{IV} sont composés d'un ou deux ions chlorure et de sept ou huit molécules d'eau dans la première sphère de coordination. De plus, les études de Giffaut [52] et Lemire [53] déterminent la présence à 97% du complexe NpCl_2^{2+} et à 3% seulement du complexe NpCl^{3+} ($\log_{\beta 1} = 2.12$, $\log_{\beta 2} = 3.04$ et $\log_{\beta 3} = -0.48$).

Cas du cation plutonium (IV)

Dans le cas particulier du cation plutonium (IV), Giffaut [52] et Lemire [53] ont souligné l'importance du choix du milieu due à la complexation du cation Pu^{IV} suivie de sa dismutation partielle. Ils ont étudié la spéciation et mis en avant la formation en solution des complexes PuCl_4 (32%), PuCl_3^+ (30%), PuCl_2^{2+} (25%) et PuCl^{3+} (12%) en milieu complexant chlorure à 9 mol.L⁻¹ ($\log_{\beta 1} = 0.25$, $\log_{\beta 2} =$

-0.36, $\log_{\beta 3} = -1.21$ et $\log_{\beta 4} = -2.11$). Cette répartition est différente de celle du cation Np^{IV} qui considère une majorité d'espèce 1:2 comparé au cation Pu^{IV} avec un mélange d'espèces 1:4, 1:3 et 1:2.

De récents calculs de DFT [54, 55] sur la stabilité des complexes Pu^{IV} en milieu chlorure ($5f^4$) ont été réalisés. Ces études considèrent jusqu'à huit ions chlorure dans la première sphère de coordination du Pu^{IV} . Cette configuration est peu probable étant donné que les ions chlorure sont plus gros que des molécules d'eau. Sur la base de l'étude de Conradson et al. [56], nous avons considéré plusieurs configurations pour nos calculs de SM molaires du cation Pu^{IV} en milieu complexant chlorure. Le nombre de coordination (NC = 8 et 9) ainsi que le nombre (d'un à trois) et la position des ions chlorure sont pris en compte dans les géométries étudiées.

II.1.2- Les actinides (IV) en milieu complexant nitrate

La spéciation des groupements nitrate est très méconnue. Selon les auteurs, beaucoup d'espèces sont présentes en solution comparés aux complexes en milieu complexant chlorure. De plus, la structure des composés est complexe due à la présence non définie de molécules d'eau et du mode de denticité des groupements nitrate (mono- et bidentés).

Des analyses EXAFS montrent que la première sphère de coordination des cations An^{IV} ($\text{An}^{\text{IV}} = \text{U}^{\text{IV}}$, Np^{IV} , Pu^{IV}) en milieu complexant nitrate concentré comporte des molécules d'eau. En effet, il semblerait que les complexes présents en solution à 9 mol.L^{-1} en ions nitrate soient par exemple les complexes $[\text{An}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^-$ ou $[\text{An}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ pour les cations U^{IV} [57] et Np^{IV} [58] et $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ pour le cation Pu^{IV} [59, 60]. Contrairement au milieu complexant chlorure, le cation Pu^{IV} semble s'entourer d'un à deux groupements nitrate en moins que les cations U^{IV} et Np^{IV} .

Berg et al. [61] se sont intéressés à la spéciation des complexes Pu^{IV} en milieu complexant nitrate à l'aide des spectres d'absorption. Ils supposent qu'à 3 mol.L^{-1} en ions nitrate, les espèces majoritaires sont $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_3]^{3+}$ et $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_2]^{2+}$ et qu'un équilibre est atteint. Allen et al. [60] précisent aussi que le complexe hexanitrate est présent en solution à 13 mol.L^{-1} en ions nitrate. En EXAFS, seuls les groupements bidentés sont visibles. Toutefois, à 8 mol.L^{-1} en ions nitrate, ces derniers peuvent aussi être sous une forme monodentée [60].

II.2- Les cations actinyle $\text{An}^{\text{VO}_2^+}$ et $\text{An}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$

II.2.1- Les cations actinyle en milieu non complexant

Cas du cation $\text{Np}^{\text{VO}_2^+}$ ($5f^2$)

Le cation $\text{Np}^{\text{VO}_2^+}$ possède deux électrons $5f$ comme son cation isoélectronique $\text{Pu}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$. Son spectre d'absorption est caractéristique en milieu perchlorique avec deux bandes intenses à 667 nm et surtout à 981 nm [62]. Wall et al. [21] ont mesuré à température ambiante, par la méthode d'Evans, une SM molaire égale à $4.92 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ et Matthieu Autillo (article à paraître) une valeur de $4.91 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ au cours de sa thèse [8]. De faibles variations (environ 7%) sont observées avec la SM molaire mesurée par Howland et al. [25] ($5.18 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$). Cette dernière mesure a été réalisée avec la balance de Gouy en solution acide chlorhydrique (0.2 mol.L^{-1}) ce qui peut expliquer ces faibles différences. Les mesures expérimentales obtenues dans la thèse de Matthieu Autillo autour de la

température ambiante (de 5 à 60°C) sont en très bon accord avec la littérature. Suite aux travaux de Giandomenico et al. [63] en EXAFS, il semble que cet ion soit penta-hydraté $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^+$.

Cas du cation $\text{Pu}^{\text{V}}\text{O}_2^+$ ($5f^6$)

Très peu de données dans la littérature concernent l'étude du cation $\text{Pu}^{\text{V}}\text{O}_2^+$ en milieu non complexant. Giandomenico et al. [63] ont comparé les structures XANES et EXAFS du cation $\text{Pa}^{\text{V}}\text{O}_2^+$ avec les cations $\text{Np}^{\text{V}}\text{O}_2^+$ et $\text{Pu}^{\text{V}}\text{O}_2^+$ en milieu acide perchlorique. Ils montrent une diminution du nombre de coordination d'une unité dans le plan équatorial de Np à Pu ce qui est en faveur de l'espèce $[\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$.

La susceptibilité magnétique molaire en milieu acide perchlorique (1 mol.L⁻¹) a été mesurée pour la première fois dans ce travail en collaboration avec Elodie Dalodière. Ces travaux de thèse ont conduit à une publication [64]. Les résultats sont détaillés ultérieurement (paragraphe A.V.2.2.-). Dans cet article, Dalodière et al. [64] ont réalisé une étude complète de la structure et du magnétisme de ce cation $\text{Pu}^{\text{V}}\text{O}_2^+$ en milieu non complexant par l'intermédiaire de la sonochimie. En couplant les calculs DFT et l'EXAFS, ils ont démontré une coordination de quatre molécules d'eau dans le plan équatorial avec des distances axiales et équatoriales respectivement égales à 1.81 Å et 2.47 Å, ce qui est en accord avec les résultats de Giandomenico et al. [63].

Cas du cation $\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ ($5f^4$)

La SM molaire du cation $\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ ($5f^4$) en milieu non complexant a été déterminée par la méthode d'Evans à $2.74 \cdot 10^{-8}$ m³.mol⁻¹ [21] et plus récemment à $2.94 \cdot 10^{-8}$ m³.mol⁻¹ (par Matthieu Autillo dans un article à paraître). Howland et al. [25] ont mesuré avec une balance de Gouy la SM molaire du $\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ en milieu sulfate de $2.59 \cdot 10^{-8}$ m³.mol⁻¹ (HSO_4^- , 0.5 mol.L⁻¹). Cette variation d'environ 10% peut s'expliquer par la différence d'environnement du cation comme Autillo et al. [24] l'avaient mis en évidence pour le cation Pu^{IV} . En effet, une modification de la première sphère de coordination peut entraîner des propriétés magnétiques différentes.

Des analyses EXAFS en milieu sulfate équimolaire ont aussi montré qu'un ou plusieurs ions sulfate peuvent entrer dans la première sphère de coordination du cation [65]. De plus, Gendron et al. [45] ont étudié l'état fondamental du cation $\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$, sensible à son environnement.

Cas du cation $\text{Pu}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ ($5f^2$)

Danilo [66] et Matsika [67] ont déterminé par chimie théorique la présence de cinq molécules d'eau dans le plan équatorial de la liaison -yle du cation $\text{Pu}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$. Par la méthode d'Evans, Wall et al. [21] ont mesuré une SM molaire à température ambiante de $7.14 \cdot 10^{-8}$ m³.mol⁻¹ pour le cation $\text{Pu}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$. Une différence significative de 34% environ est observée avec la valeur de $4.45 \cdot 10^{-8}$ m³.mol⁻¹ obtenue par Howland et al. avec la balance de Gouy (HCl , 0.5 mol.L⁻¹) [25].

Dans ses travaux de thèse, Matthieu Autillo a mesuré une SM molaire de $4.75 \cdot 10^{-8}$ m³.mol⁻¹ par la méthode d'Evans à température ambiante [8]. Cette valeur plus proche de celle de la littérature [25], s'explique par la méthode de détermination de la concentration en $\text{Pu}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$. En effet, dans l'étude de

Wall et al. [21], la concentration en cation radioactif avait été mesurée par spectrophotométrie UV-Visible-NIR prenant en compte un coefficient d'extinction molaire $\epsilon(830 \text{ nm}) = 555 \text{ L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ [68]. En boîte à gants, des fibres optiques sont utilisées pour transmettre le signal au spectrophotomètre. Or, la bande d'absorption à 830 nm du cation Pu^{VI} est fine ce qui impose l'utilisation d'une résolution spectrale plus importante pour pouvoir appliquer ce coefficient. Cependant, ce n'est pas le cas avec notre appareil équipé de fibres optiques. Une correction a donc été effectuée en prenant $\epsilon_{\text{corr}}(830 \text{ nm}) = 367 \text{ L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ [8].

II.2.2- Les cations $\text{An}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ en milieu complexant chlorure

Comme pour les cations An^{IV} en milieu complexant chlorure, Matthieu Autillo a mesuré les susceptibilités magnétiques molaires en milieu acide perchlorique (HClO_4 , 1 mol.L^{-1}) complété par du chlorure de lithium ($[\text{LiCl}] = 1, 3, 6 \text{ et } 9 \text{ mol.L}^{-1}$) des cations $\text{An}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ ($\text{An}^{\text{VI}} = \text{Np}^{\text{VI}}, \text{Pu}^{\text{VI}}$) [8]. Par conséquent, seule la spéciation est abordée dans cette partie.

Cas du cation $\text{U}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ ($5f^0$)

Des études structurales pour les complexes de chlorure d'uranyle dans des milieux particuliers tels les liquides ioniques [69] et les sels fondus [70] ont été réalisées. D'abord, ils ont mis en évidence une structure vibrationnelle fine du complexe $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ dans les liquides ioniques [69]. Dans les sels fondus, ils ont mis en évidence la formation de ce complexe mais sans molécule d'eau contrairement à la synthèse en phase aqueuse très concentrée en ions chlorure [70].

Cas du cation $\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ ($5f^1$)

Une étude par DFT utilise les distances neptunium-ligand (Np-L) des complexes $\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ avec un ou deux ions chlorure dans la première sphère de coordination [71]. Au contraire, Jing Su et al [72] s'intéressent à des complexes avec quatre ions chlorure dans le plan équatorial. Ils étudient l'influence des transitions $5f-5f$ ainsi que les transferts de charge sur le cation $\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ et le complexe $[\text{NpO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$. Pour ce faire, ils appliquent une approche relativiste RASSCF/RASPT2 avec un couplage spin-orbite. Ils conseillent de ne pas utiliser le cation libre pour faire l'attribution des bandes sur le spectre électronique du complexe. La sensibilité du cation $\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ ($5f^1$) à son environnement a également été montrée par Gendron et al. [45] avec une étude théorique basée sur des calculs ab-initio et sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT).

Cas du cation $\text{Pu}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ ($5f^2$)

Dans le cas du cation $\text{Pu}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$, Runde et al. [73] ont étudié sa complexation en solution acide $\text{HClO}_4/\text{NaCl}$ ($[\text{NaCl}] = 4.3 \text{ mol.L}^{-1}$) en deux composés : $[\text{PuO}_2\text{Cl}]^+$ et $[\text{PuO}_2\text{Cl}_2]$. Par un suivi spectrophotométrique, ils ont montré que les complexes tris- et tétra-chloro n'étaient pas nécessaires pour ajuster les spectres d'absorption. Une première étude de photoluminescence sur les complexes $[\text{PuO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ a également été réalisée par Wilkerson et al. [74]. Ils démontrent une structure électronique très riche.

II.2.3- Les cations $An^{VI}O_2^{2+}$ en milieu complexant nitrate

Comme pour les cations An^{IV} et $An^{VI}O_2^{2+}$ en milieu complexant chlorure, Matthieu Autillo a également mesuré les susceptibilités magnétiques molaires en milieu acide perchlorique ($HClO_4$, 1 mol.L⁻¹) complété par du nitrate de lithium ($[LiNO_3] = 1, 3, 6$ et 9 mol.L⁻¹) des cations $An^{VI}O_2^{2+}$ ($An^{VI} = Np^{VI}, Pu^{VI}$) [8]. Par conséquent, cette partie détaille seulement la spéciation.

Cas du cation $U^{VI}O_2^{2+}$ ($5f^0$)

En ce qui concerne le cation uranyle $U^{VI}O_2^{2+}$, une étude de spéciation des complexes d'uranyle par des analyses EXAFS couplées à des analyses spectrophotométriques UV-Visible-NIR et des calculs de DFT a été réalisée [57] en milieux non complexant et complexant nitrate. Les auteurs ont montré qu'en milieu acide perchlorique 1 mol.L⁻¹, le cation uranyle possède uniquement cinq molécules d'eau dans le plan équatorial $[UO_2(H_2O)_5]^{2+}$. Lors de l'ajout d'ions nitrate en solution, les molécules d'eau sont remplacées par des groupements nitrate bidentés jusqu'à considérer le complexe trinitrato bidenté à très fortes concentrations $[UO_2(NO_3)_3]^{2-}$.

Cas du cation $Np^{VI}O_2^{2+}$ ($5f^1$)

Des analyses EXAFS montrent la présence de 2.4 à 3.1 molécules d'eau accompagnées de 2.4 à 3.9 groupements nitrate dans la première sphère de coordination du cation $Np^{VI}O_2^{2+}$ en milieu acide nitrique très concentré compris entre 10.4 et 14.5 mol.L⁻¹ [58].

Gendron et al. [45] étudient la structure électronique et les propriétés magnétiques du neptunyle ($5f^1$) par des calculs ab-initio et la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). Ils montrent que le couplage est causé par des interactions en chaîne à travers l'orbitale f_{π} . Ces interactions améliorent les états d'énergie du modèle de champ cristallin mais ne suffisent pas à décrire les propriétés magnétiques de l'état fondamental.

Cas du cation $Pu^{VI}O_2^{2+}$ ($5f^2$)

Gaunt et al. [75] décrivent et caractérisent par DRX un complexe de $Pu^{VI}O_2^{2+}$ entouré de deux molécules d'eau et de deux groupements nitrate bidentés à 15.2 mol.L⁻¹ en ions nitrate.

Gendron et al. [76] dans une autre étude théorique, étudient l'influence de l'environnement (carbonate et nitrate) sur les propriétés magnétiques et les structures électroniques. Ils considèrent trois groupements nitrate bidentés dans leurs calculs et affirment que le cation $Pu^{VI}O_2^{2+}$ ($5f^2$) est plus paramagnétique que le cation $Np^{VI}O_2^{2+}$ ($5f^1$). Dans l'état fondamental $\phi^1\delta^1$, le moment angulaire orbital total résultant est partiellement annulé par le magnétisme [76].

Conradson et al. [56] quant à eux, se sont intéressés aux complexes de $Pu^{VI}O_2^{2+}$ prenant en compte trois groupements carbonate dans le plan équatorial du cation. Par analyse XANES, ils notent que les

complexes de $\text{Pu}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ en milieu nitrate présentent un comportement similaire aux complexes carbonatés.

II.3- Bilan

Les cations U, Np et Pu sont sensibles à leur champ de ligands.

D'après la littérature, il semble qu'à 9 mol.L^{-1} en ions chlorure et nitrate, les actinides au degré d'oxydation (+IV) possèdent une première sphère de coordination avec des molécules d'eau. En effet, les An^{IV} en milieu complexant chlorure sont entourés d'un à deux voire trois ions chlorure complétés par des molécules d'eau de manière à avoir un nombre de coordination égal à huit ou neuf. En milieu complexant nitrate, les cations U^{IV} et Np^{IV} semblent s'entourer de quatre à cinq groupements nitrate et seulement une à deux molécules d'eau. Au contraire, le cation Pu^{IV} ne posséderait qu'un ou deux groupements nitrate. A très forte concentration, il est possible d'avoir de l'hexanitrate avec les groupements nitrate bidentés.

Pour les cations actinyle $\text{An}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$, le plan équatorial serait composé de quatre ions chlorure pour Np^{VI} et de seulement un à deux ions chlorure pour le Pu^{VI} . De même en milieu complexant nitrate, il y aurait trois à quatre groupements nitrate autour du Np^{VI} et seulement trois groupements nitrate bidentés autour du Pu^{VI} . Même à fortes concentrations, des molécules d'eau sont toujours présentes. En milieu non complexant, les cations $\text{An}^{\text{V}}\text{O}_2^+$ semblent s'entourer de quatre ou cinq molécules d'eau en première sphère de coordination. En revanche, les cations $\text{An}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ s'entourent plutôt de cinq molécules d'eau. Les géométries $[\text{AnO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{AnO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ et $[\text{AnO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ sont donc prises en compte dans nos calculs.

III- Mesure de la susceptibilité magnétique des complexes $[\text{AnO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ – Méthode Evans & Analyse SQUID

Différentes méthodes existent pour mesurer la susceptibilité magnétique (SM). La méthode d'Evans (paragraphe A.I.1-) que nous utilisons est assez peu employée. Elle permet de mesurer les susceptibilités magnétiques molaires d'espèces en solution contrairement aux analyses plus courantes à l'aide d'un magnétomètre SQUID (Superconducting Quantum Interference Device, Annexe A 4). L'analyse SQUID permet d'effectuer des mesures de SM molaires sur échantillons solides à de très basses températures et ainsi, d'accéder au magnétisme de l'état fondamental. Il est donc intéressant de comparer ces deux méthodes de mesure.

III.1- Le ligand dipicolinate – Bref état de l'art

Les ligands dipicolinates et leurs dérivés (DPC, Figure 6) ont été beaucoup étudiés dans la littérature. Les complexes de Ln^{III} ont une stœchiométrie de 1:1 à 1:3. Le composé 1:3 possède une symétrie C_3 . [77, 78]. Le cation est situé au centre du prisme trigonal tricappé formé avec les azotes positionnés dans le plan équatorial.

Xu et al. [79, 80] ont étudié la complexation du cation $\text{U}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ avec le ligand DPC qu'ils ont comparé aux complexes de $\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ et $\text{Pu}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$. Cette étude thermodynamique et structurale prouve que les complexes 1:1 $[\text{An}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{DPC})]$ ont de fortes constantes de stabilité. Au contraire, les constantes de stabilité des complexes 1:2 $[\text{An}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{DPC})_2]^{2-}$ décroissent considérablement le long de la série. Les énergies des niveaux électroniques sont également sensibles à la complexation et donc aux bandes d'absorption des complexes 1:1 [80].

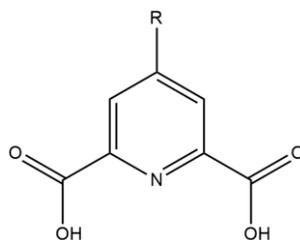


Figure 6 : Structure du ligand dipicolinate (noté DPC, avec $R = \text{H}$), méthyle-DPC ($R = \text{CH}_3$), éthyle-DPC ($R = \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$).

Par ailleurs dans ses travaux de thèse, Steve Jan [19] a montré une bonne solubilité des complexes d'actinide (IV) avec le ligand DPC et Et-DPC dans le solvant diméthylformamide (DMF). Le complexe 1:3 $[\text{An}^{\text{IV}}(\text{DPC})_3]^{2-}$ seul ne peut être obtenu qu'avec un grand excès de ligand. C'est un complexe fort qui est en échange lent à l'échelle de temps de la RMN. Steve Jan a pu également déterminer les déplacements chimiques paramagnétiques induits par soustraction de la contribution diamagnétique avec le complexe de Th^{IV} [19]. Il a montré une contribution de contact importante pour les protons aromatiques des complexes paramagnétiques. Il a mis en évidence des variations linéaires en fonction de $1/T$ dans la gamme de températures étudiée. Toutefois, les variations en $1/T$ et $1/T^2$, respectivement pour les contributions de contact et dipolaire, n'étaient pas observées pour les complexes d' An^{IV} avec le DPC.

Dans ses travaux de thèse, Matthieu Autillo [8] s'est quant à lui intéressé à l'étude des complexes $An^{VO_2^+}$ et $An^{VI}O_2^{2+}$ avec le ligand DPC. Il a montré une absence de contribution de contact dans le plan équatorial pour les protons grâce à une variation en températures de la contribution dipolaire en $1/T^3$ et $1/T^2$. Ainsi, il a pu calculer les valeurs C^D , caractéristiques de ces cations paramagnétiques. Il a réalisé la même étude avec le ligand TEDGA montrant un bon accord entre géométries issues des déplacements chimiques (analyses RMN) et résultats cristallographiques.

III.2- Complexes $[AnO_2(DPC)_2Li_2]$ – Objectifs de la mesure SQUID

Le cation $U^{VI}O_2^{2+}$ est diamagnétique ($5f^0$) contrairement aux cations $Np^{VI}O_2^{2+}$ ($5f^4$) et $Pu^{VI}O_2^{2+}$ ($5f^2$). Les deux électrons $5f$ du cation paramagnétique $Pu^{VI}O_2^{2+}$ ne peuvent s'arranger que selon la configuration $^1\delta^1\phi$ ou $^1\phi^1\delta$. Le cas le plus intéressant est celui du cation paramagnétique $Np^{VI}O_2^{2+}$ qui possède un seul électron $5f$. Cet électron peut se situer dans l'orbitale δ ou ϕ . Le magnétisme est ainsi déterminé par l'état fondamental, très sensible à la nature et à la position des ligands équatoriaux.

La méthode d'Evans par RMN n'est possible qu'autour de la température ambiante (de 5 à 60°C). Le solvant DMF peut être utilisé sur une large gamme de températures (bp = 153°C et mp = -61°C). Toutefois, des problèmes de solubilité sont rencontrés à basses températures contrairement aux hautes températures où des difficultés d'homogénéité du champ se manifestent (apparition de bulles entre les tubes en téflon et en verre).

A température ambiante, il n'est donc pas possible de déterminer l'état fondamental (pas d'informations précises, Figure 7). En effet, les informations se mélangent entre les deux premiers doublets de Kramers (KD) qui sont très proches en énergies. Le terme J de l'ion libre est éclaté en KD sous l'effet des ligands. Le champ magnétique lève la dégénérescence des KD en deux composantes : cette levée de dégénérescence dépend de l'aimantation M de chaque état et de la direction et de l'intensité du champ magnétique \vec{B} (paragraphe A.I.2- et Figure 7). Pour mettre en évidence l'état fondamental, deux types de mesure vont être effectués par SQUID à basses températures.

- **Equation $\chi T = f(T)$ à \vec{B} fixé**

L'analyse SQUID donne accès à la variation complète de la SM molaire en fonction de la température (à champ magnétique fixe) : $\chi = f(T)$ à \vec{B} fixe, avec $2\text{ K} < T < 300\text{ K}$ et pour $\vec{B} = 0.1\text{ T}, 0.5\text{ T}, 1\text{ T}, 3\text{ T}, 5\text{ T}$ et 7 T .

A température ambiante, si le premier KD atteint la saturation et que le second KD n'est pas peuplé, l'aimantation donnera une information sur le magnétisme du premier KD. Au contraire, si le premier KD a atteint la saturation mais que le second KD commence à se peupler, la saturation ne sera pas atteinte.

- **Equation $M = f(\vec{B})$ à T fixée**

L'analyse SQUID donne accès à la variation complète de la SM molaire en fonction du champ magnétique (à température fixe) : $\chi = f(\vec{B})$ à T fixe, avec $0\text{ T} < \vec{B} < 7\text{ T}$ et pour $T = 2\text{ K}, 4\text{ K}, 6\text{ K}, 8\text{ K}, 10\text{ K}$ et 50 K .

A 2 K, seul le premier KD est peuplé. L'aimantation résultante provient alors de la différence de population entre les deux composantes de ce KD.

Quand le champ magnétique augmente, il y a dépeuplement de la composante supérieure en faveur de la plus basse. Seule la composante du bas est peuplée ce qui induit une saturation.

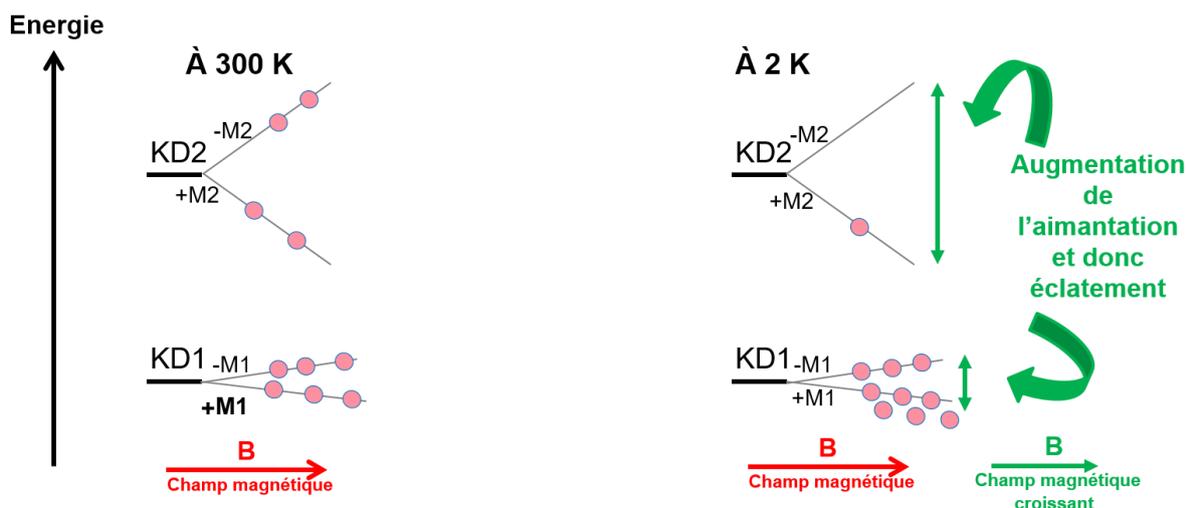


Figure 7 : Schéma explicatif du comportement des doublets de Kramers (KD1 et KD2) de l'état fondamental à température ambiante et à 2 K sous un champ magnétique (rouge) ou variable (vert)

L'analyse SQUID requiert cependant une quantité de composé pur conséquente (entre 120 et 300 mg de produit soit 50 à 100 mg de radioélément). Ces complexes $[\text{AnO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ ($\text{An}^{\text{VI}} = \text{U}^{\text{VI}}, \text{Np}^{\text{VI}}, \text{Pu}^{\text{VI}}$) ont déjà été synthétisés au laboratoire durant la thèse de Matthieu Autillo [8]. Un protocole de synthèse (paragraphe A.III.3-) a été adapté pour obtenir ces complexes purs et en plus grande quantité. La nature et la pureté des produits ont été vérifiées par analyses ^1H RMN et diffraction des Rayons X (DRX, Annexe A 3).

III.3- Préparation et caractérisation des complexes $[\text{AnO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$

III.3.1- Préparation du ligand DPCLi_2

Le DPC commercial (4.2 mmol, Annexe A 1) est dissout dans 10 mL d'eau distillée à un $\text{pH} = 2.3$ (solution blanche laiteuse). Une solution d'hydroxyde de lithium (LiOH , 2.5 mol.L^{-1}) est ajoutée goutte à goutte jusqu'à $\text{pH} = 6.5$, pH à partir duquel la solution devient transparente. Une concentration de 0.32 mol.L^{-1} en DPCLi_2 est obtenue pour la suite des synthèses.

Le lithium a été utilisé en tant que contre ion pour sa solubilité et sa présence dans les différentes structures cristallographiques analysées par diffraction des rayons X (DRX, Annexe A 3) pour les complexes $[\text{AnO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ ($\text{An}^{\text{VI}} = \text{U}^{\text{VI}}, \text{Np}^{\text{VI}}, \text{Pu}^{\text{VI}}$) [78].

III.3.2- Protocole de synthèse des complexes $[\text{AnO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$

Le protocole de synthèse des complexes se décline en quatre étapes importantes.

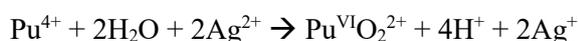
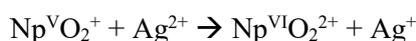
Préparation du cation $\text{An}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ en milieu acide perchlorique

Les solutions d'actinide disponibles au laboratoire ($\text{U}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$, $\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ et Pu^{IV}) sont en milieu acide nitrique :

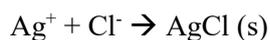
- une solution de nitrate d'uranyle (VI) $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (couleur jaune), de composition isotopique : 99.29% ^{238}U et 0.71% ^{235}U ,
- une solution de nitrate de neptunyle (V) $[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, de composition isotopique : ^{237}Np ,
- une solution de nitrate de plutonium (IV) $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, de composition isotopique : 0.082% ^{238}Pu , 81.498% ^{239}Pu , 17.296% ^{240}Pu , 0.747% ^{241}Pu et 0.377% ^{242}Pu .

Pour préparer les cations en milieu acide perchlorique, une précipitation avec de la soude concentrée (12 mol.L⁻¹) puis un lavage avec de la soude diluée (0.1 mol.L⁻¹) sont réalisés avant une mise en solution dans de l'acide perchlorique concentré (11.8 mol.L⁻¹).

Les cations $\text{Np}^{\text{V}}\text{O}_2^+$ et Pu^{IV} sont ensuite oxydés au degré d'oxydation (+VI) par ajout d'oxyde d'argent (AgO) en excès. Les réactions d'oxydoréduction correspondantes sont :



L'élimination des ions Ag^+ est ensuite réalisée par ajout stœchiométrique de chlorure de lithium (LiCl).



Les réactions d'oxydation des cations sont suivies par spectrophotométrie d'absorption UV-Visible-NIR. La connaissance des coefficients d'extinction molaire en milieu HClO_4 (1 mol.L⁻¹) permet de déterminer la concentration en cations ($\epsilon(\text{Np}^{\text{V}}\text{O}_2^+$ à 982 nm) = 114.8 L.mol⁻¹.cm⁻¹, $\epsilon(\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ à 1223 nm) = 50 L.mol⁻¹.cm⁻¹, $\epsilon(\text{Pu}^{\text{IV}}$, à 469 nm) = 56.5 L.mol⁻¹.cm⁻¹, $\epsilon(\text{Pu}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ à 830 nm) = 367 L.mol⁻¹.cm⁻¹).

Formation du complexe 1:2

La formation de ce complexe 1:2 pur implique l'ajout d'un excès (10 équivalents (eq.)) de la solution de DPCLi_2 (solution blanche laiteuse) à la solution d'actinide au degré d'oxydation (+VI) en solution acide perchlorique. Le pH du mélange $\text{An}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ en milieu perchlorique / DPCLi_2 ainsi obtenu est très acide ce qui n'est pas en faveur de la formation du complexe.

Ajustement du pH

Ajuster le pH du mélange à **pH = 6** est l'étape la plus délicate du protocole de synthèse. Un ajout goutte à goutte d'hydroxyde de lithium (LiOH , 2.5 mol.L⁻¹ puis 0.1 mol.L⁻¹ aux abords de pH = 3.5 à 4.0) est requis pour éviter :

- pH < 6, la présence du complexe 1:1 en solution favorisée par la faible solubilité du DPC,
- pH > 6, l'hydrolyse du cation actinide.

A pH = 6, deux phases apparaissent : un précipité coloré qui contient le complexe et un surnageant transparent.

Séparation, lavage et séchage

Le mélange des deux phases est centrifugé et le précipité est lavé à l'éthanol, au diéthyléther, puis séché sous flux d'azote. Le complexe ainsi formé est une poudre colorée jaune pour $[\text{UO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$, verte pour $[\text{NpO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ et orangée pour $[\text{PuO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$.

III.3.3- Caractérisation des complexes $[\text{AnO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$

Les composés ont été mis en solution dans le solvant DMF pour être caractérisés par spectroscopie RMN liquide (Agilent DD2 400 MHz, LN1-Atalante). Puis ils ont été transportés au JRC-Karlsruhe en Allemagne pour être analysés par DRX poudre (Annexe B 1) avec la collaboration de Philippe Raison et de Daniel Bouëxière. Le transport des échantillons a nécessité des contrôles radiologiques au départ et à l'arrivée et de nombreuses démarches administratives obligatoires pour le transport : certificat de colisage, licence d'exportation, certificats d'utilisation final et de biens à double usage notamment.

Une analyse complémentaire de spectroscopie ^3Li RMN-MAS sur solide a également été réalisée avec la collaboration de Laura Martel du JRC-Karlsruhe (Annexe B 2). Toutefois, cette analyse n'a pas permis d'accéder à des informations pertinentes.

Analyse par Diffraction des Rayons X poudre

Par DRX, seules les impuretés cristallisées sont visibles. Les solvants utilisés au cours de la synthèse des composés ne sont donc pas visibles contrairement à la spectroscopie RMN en solution.

L'analyse DRX poudre a été réalisée au JRC-Karlsruhe par Philippe Raison et Daniel Bouëxière. Les diffractogrammes obtenus pour les complexes $[\text{UO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$, $[\text{NpO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ et $[\text{PuO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ sont reportés dans la Figure 58 et la Figure 59 de l'Annexe B 1.

Les diffractogrammes des complexes $[\text{UO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ et $[\text{NpO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ présentent des pics fins et bien résolus avec un faible décalage en 2θ et en intensité (Figure 58 et Figure 59 A). Ceci est caractéristique de composés isostructuraux purs et bien cristallisés. L'analyse d'affinement de structure Rietveld a permis de définir un même groupe d'espace « P-1 » ainsi que les paramètres de maille associés à ces deux composés (Tableau 4). Les paramètres a, b et c sont décalés de 0.1 unité maximum alors que les angles α , β et γ de 0.56 au maximum, ce qui est considéré comme minime.

Tableau 4 : Paramètres de maille (a, b et c (sans unité), les angles α , β et γ sont exprimés en degrés ($^\circ$)) obtenus après analyse d'affinement de profil de structure Rietveld (logiciel FullProf [81]) pour les complexes $[\text{UO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ et $[\text{NpO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$.

Complexe	a	b	c	α ($^\circ$)	β ($^\circ$)	γ ($^\circ$)
$[\text{UO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$	7.020	8.265	8.781	82.18	69.13	70.21
$[\text{NpO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$	6.984	8.247	8.860	81.98	68.57	70.25

En revanche, dans le cas du complexe $[\text{PuO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$, le diffractogramme est différent (Figure 58 et Figure 59 B). Comparés aux deux autres complexes, les pics sont moins intenses et plus larges. Le composé n'est pas isostructural avec les deux autres complexes d' U^{VI} et Np^{VI} comme attendu initialement. Ceci peut s'expliquer par l'hydrolyse du cation $\text{Pu}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$, très hygroscopique à l'air

ambiant du milieu d'analyse. De plus, celui-ci subit une radiolyse alpha ce qui pourrait faire évoluer le composé au cours du temps. D'ailleurs, nous avons été confrontés à des contraintes administratives pour le transport des échantillons qui ont impliqué un délai d'environ trois mois entre la synthèse et l'analyse SQUID. La poudre ainsi analysée par SQUID pourrait être un complexe $[\text{PuO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ avec un groupe d'espace différent ce qui expliquerait sa non-isostructuralité. L'analyse Rietveld n'a donc pas été envisageable avec le même groupe d'espace « P-1 ».

Caractérisation par RMN ^1H en solution

Une autre caractérisation des complexes a été effectuée par analyse des spectres RMN liquide ^1H (paragraphe A.I.1-) au laboratoire LN1 d'Atalante. Le complexe d'actinide est dissout dans le solvant diméthylformamide (DMF) préalablement déshydraté par bullage d'azote. L'acétone- d_6 est utilisé comme solvant « lock » entre le tube téflon et le tube en verre.

Les deux hydrogènes en position « méta » sont magnétiquement équivalents en RMN ^1H (Figure 8). Leur déplacement chimique correspond au pic d'intensité 2 par rapport au pic du proton en position « para » (Figure 8) d'intensité 1. Le complexe ayant une symétrie C_2 selon l'axe de la liaison -yle, les deux ligands DPC sont équivalents sur le spectre RMN ^1H .

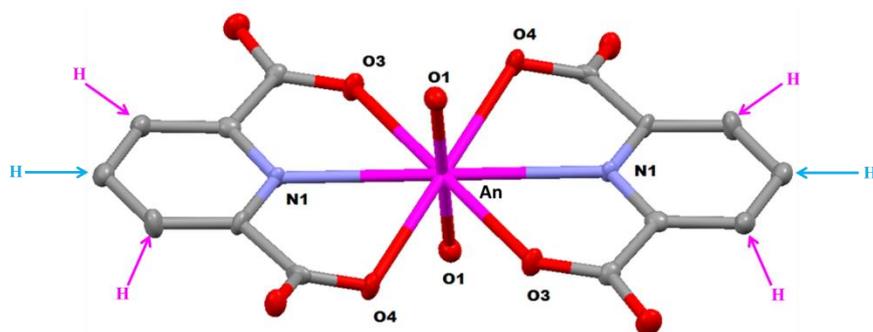


Figure 8 : Représentation schématique d'un complexe 1:2 $[\text{AnO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ ($\text{An}^{\text{VI}} = \text{U}^{\text{VI}}, \text{Np}^{\text{VI}} \text{ et } \text{Pu}^{\text{VI}}$). Les deux contre ions lithium ne sont pas représentés sur le schéma. Les atomes d'actinide (An), azotes (N1), oxygènes (O1, O2, O3, O4) et carbones sont respectivement représentés en rose, violet, rouge et gris. Trois hydrogènes aromatiques sont portés par chaque ligand DPC : deux en position « méta » (flèches roses) et un en position « para » (flèches turquoise).

Pour le complexe diamagnétique 1:2 $[\text{UO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ ($5f^0$), la fenêtre spectrale s'étend de 8.50 ppm à 1.00 ppm. Un seul pic regroupe le signal des trois protons aromatiques du ligand DPC (Figure 9) à 8.05 ppm. En revanche, il n'est pas possible de différencier les deux types de protons. D'après le spectre RMN ^1H , le produit obtenu semble pur.

Le spectre RMN ^1H du complexe paramagnétique 1:2 $[\text{NpO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ ($5f^1$) s'étend comme le complexe précédent, de 8.50 ppm à 0.00 ppm. Dans ce cas, les deux types de protons sont différenciés (Figure 10). L'attribution des signaux est faite avec l'aide des valeurs d'intégrales. Elle a été confirmée avec les spectres de corrélation $^1\text{H}/^1\text{H}$ (gDQCOSY) et $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (gHSQCAD, gHMBCAD). Le proton aromatique en position « para » de la fonction amine possède un déplacement chimique de 5.55 ppm. Les deux protons aromatiques équivalents en position « méta » de la fonction amine ont un déplacement chimique plus blindé situé à 2.41 ppm. Contrairement au complexe $[\text{UO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$, les deux types de proton peuvent être attribués, leurs déplacements chimiques sont décalés vers la droite

L'attribution des signaux s'est faite avec l'aide des valeurs d'intégrales. Le complexe 1:1 a été synthétisé pour obtenir sa signature RMN ^1H et vérifier son absence dans le spectre du complexe 1:2. Les déplacements chimiques sont très blindés. Le proton aromatique en position « para » de la fonction amine possède un déplacement chimique de -6.10 ppm. Les deux protons aromatiques équivalents en position « méta » de la fonction amine ont un déplacement chimique encore plus déplacé situé à -18.07 ppm. Les autres signaux correspondent aux déplacements chimiques des protons du solvant utilisé et ses impuretés. Le complexe est pur car le complexe paramagnétique 1:1 n'apparaît pas sur le spectre.

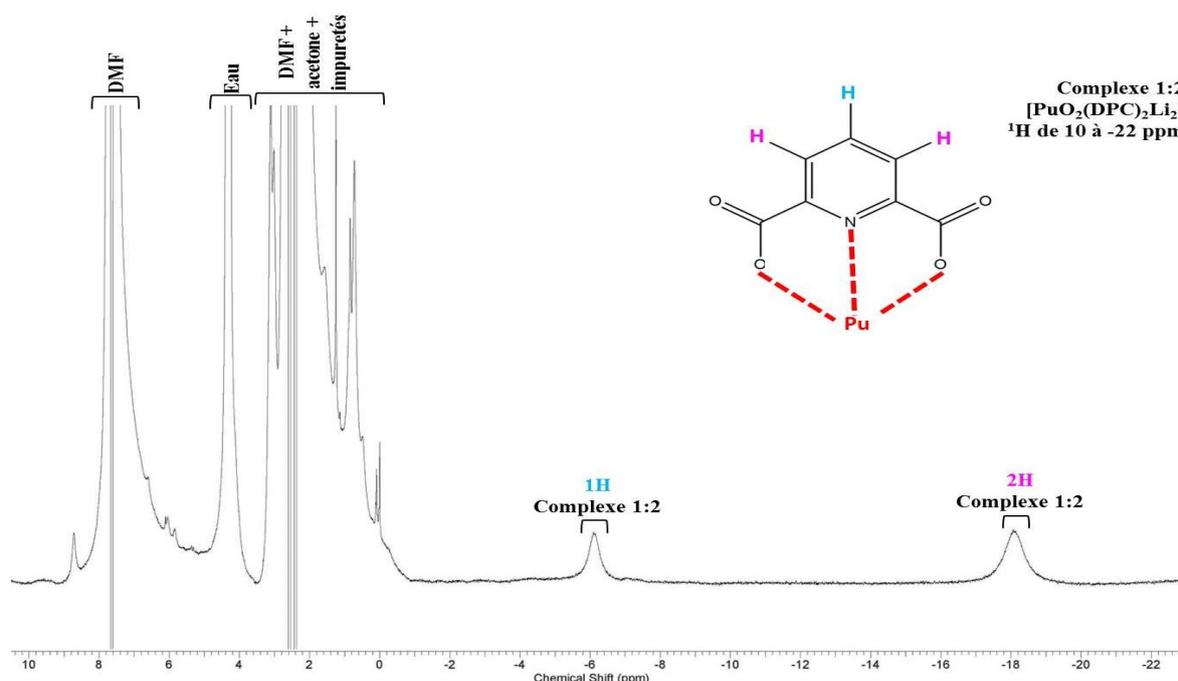


Figure 11 : Spectre ^1H RMN du complexe 1:2 $[\text{PuO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ dissout dans le DMF déshydraté. Déplacements chimiques ^1H RMN (400 MHz, Acétone- d_6) : δ 6.10 ppm (1H, **1H** du complexe 1:2), δ -18.07 ppm (2H, **2H** du complexe 1:2), δ 9.00- -1.00 ppm (DMF + eau + acétone- d_6 + petites impuretés).

III.4- Complexe $[\text{AnO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ – Comparaison Evans & SQUID

Les susceptibilités magnétiques molaires des complexes $[\text{AnO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ ($\text{An}^{\text{VI}} = \text{U}^{\text{VI}}, \text{Np}^{\text{VI}}, \text{Pu}^{\text{VI}}$) ont été mesurées par analyse SQUID au JRC-Karlsruhe en Allemagne par Jean-Christophe Griveau et Eric Colineau. Cette méthode de mesure de la SM molaire a ensuite été comparée avec la méthode d'Evans qui utilise la spectroscopie RMN.

III.4.1- Mesure de la susceptibilité magnétique par l'analyse SQUID

Pour rappel, l'analyse SQUID a été réalisée sur toute la gamme de températures accessible (de 2 K à 300 K) et à plusieurs champs magnétiques (de 0.1 T à 7 T) pour les trois complexes $[\text{UO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$, $[\text{NpO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ et $[\text{PuO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$.

Les SM molaires du complexe diamagnétique $[\text{UO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ ($5f^0$) sont tracées en fonction de la température dans la Figure 61 de l'Annexe B 3 à plusieurs champs magnétiques. Les SM molaires

mesurées sont négatives. Elles augmentent rapidement jusqu'à un palier de l'ordre de zéro à partir de 150 K. Ceci confirme le diamagnétisme de ce complexe $[\text{UO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$.

Dans le cas du complexe paramagnétique $[\text{PuO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ ($5f^2$), les SM molaires sont également représentées en fonction de la température dans la Figure 62 de l'Annexe B 3 à plusieurs champs magnétiques. Contrairement au complexe de $\text{U}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$, les SM molaires mesurées sont positives. Une augmentation suivie d'une diminution brutale de la SM molaire à partir de 3.88 K sont caractéristiques d'un couplage antiferromagnétique de 4.2 cm^{-1} (Annexe B 3). Ce comportement confirme que la structure de ce complexe est différente de celles des deux autres : ce composé n'est pas isostructural avec les deux autres complexes $[\text{UO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ et $[\text{NpO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$. Cela peut s'expliquer par la présence du couplage antiferromagnétique ainsi que par l'évolution de notre échantillon $[\text{PuO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ au cours du temps sous l'effet probablement, de la radiolyse (Annexe B 1).

Les complexes diamagnétique $[\text{UO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ et paramagnétique $[\text{PuO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ ne permettent pas d'aller plus loin dans l'interprétation des résultats de la mesure SQUID. L'étude s'est donc focalisée sur le complexe paramagnétique $[\text{NpO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ ($5f^1$).

La variation des SM molaires du complexe $[\text{NpO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ ($5f^1$) en fonction de la température est décrite dans la Figure 12 à différents champs magnétiques. Sur toute la gamme de températures accessible c'est-à-dire de 2 à 300 K (Figure 12), la SM molaire mesurée présente un comportement exponentiellement décroissant à très basses températures puis linéaire à température ambiante quel que soit le champ magnétique considéré. Ceci est conforme à nos attentes et caractéristique d'un cation paramagnétique. En revanche, à très basses températures, une dépendance des SM molaires avec le champ magnétique est particulièrement observée (Figure 12).

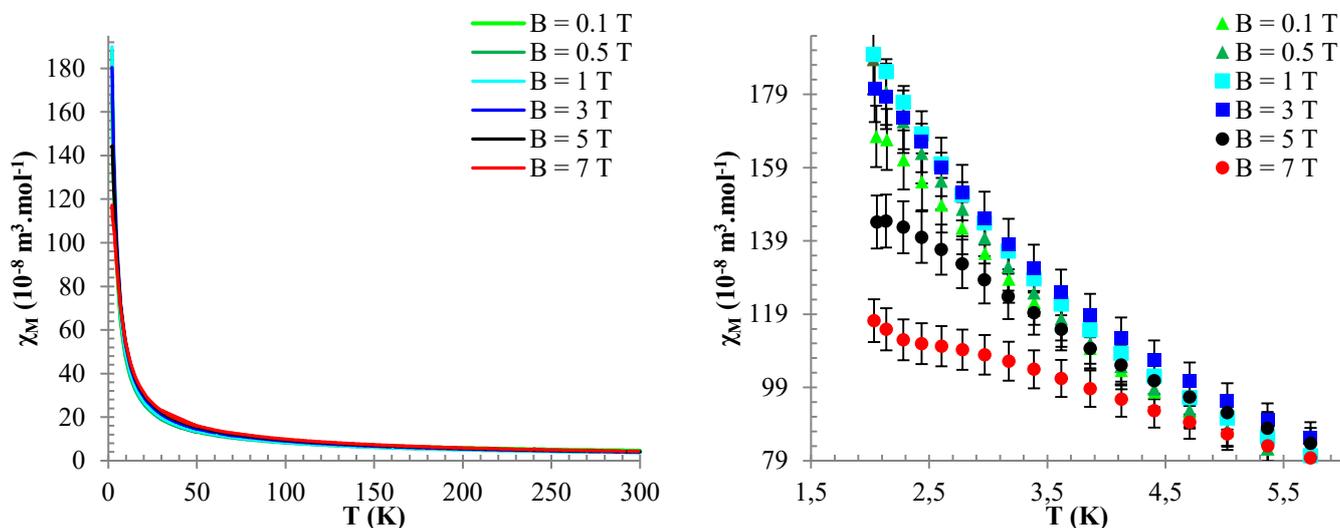


Figure 12 : SM molaire en fonction de la température à différents champs magnétiques ($B = 0.1 \text{ T}$ en triangle vert clair, 0.5 T en triangle vert foncé, 1 T en carré turquoise, 3 T en carré bleu foncé, 5 T en rond noir et 7 T en rond rouge) pour le complexe $[\text{NpO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ ($5f^1$). A gauche, une vue d'ensemble de 0 à 300 K et à droite un zoom de 1.5 à 5.5 K.

La Figure 13 A décrit la variation du produit de la SM molaire et de la température en fonction de la température de 0 à 300 K. Cette dépendance en champ magnétique est également observée. De plus, la courbe augmente fortement de 0 à 5 K puis plus faiblement jusqu'à température ambiante. Il n'est pas possible d'observer un plateau ou pseudo-plateau comme avec le complexe $[\text{PuO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$. De récents calculs de chimie théorique réalisés sur ce complexe $[\text{NpO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ ($5f^1$) [82] et basés sur quatre modèles différents ont montré qu'à l'état solide, l'état fondamental est bien décrit contrairement

aux états excités [82]. Ces calculs ont mis en évidence un écartement entre l'état fondamental et le premier état excité de l'ordre de 500 cm^{-1} . L'absence de plateau indique alors que l'état excité se peuple thermiquement à température ambiante et que l'aimantation provient de l'état fondamental [82]. Aux très basses températures, l'aimantation est reproduite par les calculs car le paramagnétisme dépend que de l'état fondamental. Pour représenter les états excités, il est nécessaire d'agrandir l'espace actif en incluant les orbitales $6d \delta_g$ du Np^{VI} impliquées dans la covalence mais aussi les orbitales des ligands équatoriaux qui, par leur recouvrement, délocalisent en partie la densité magnétique [82].

Par ailleurs, la petite taille de l'échantillon mesuré doit être prise en compte car elle peut influencer sur les erreurs de mesures de la SM molaire.

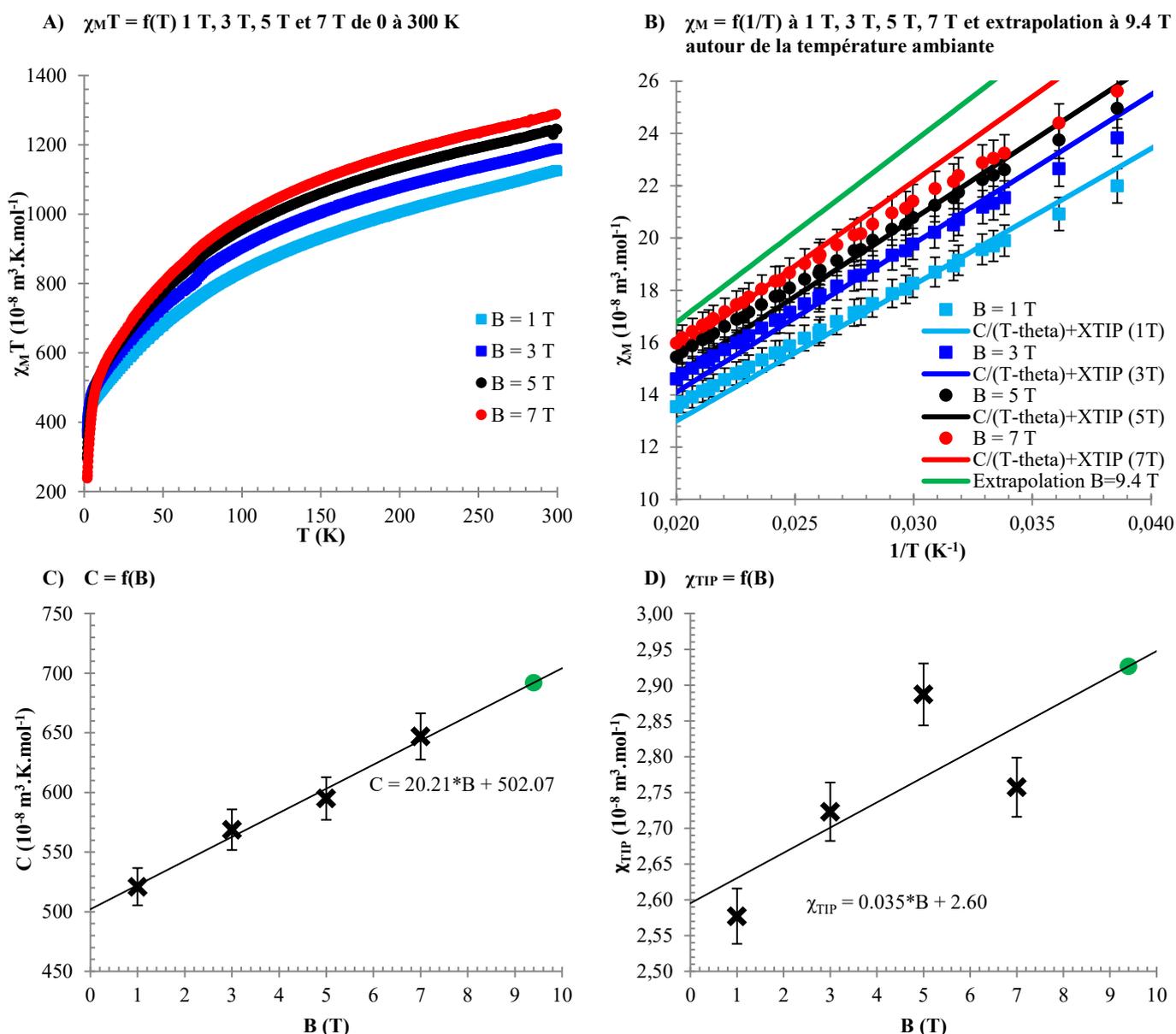


Figure 13 : Variations du produit de la susceptibilité magnétique molaire et de la température $\chi_M T$ en fonction de la température de 0 à 300 K (A). Variations de la susceptibilité magnétique molaire χ_M en fonction de l'inverse de la température autour de la température ambiante de 0.02 à 0.04 K^{-1} à différents champs magnétiques ($B = 1 \text{ T}$, 3 T , 5 T et 7 T) puis avec extrapolation des valeurs à 9.4 T (B). Variations de la part de paramagnétisme indépendante de la température χ_{TIP} (B) et de la constante de Curie C (C) en fonction du champ magnétique avec extrapolation du point à 9.4 T .

Pour comparer les résultats obtenus avec ceux de la méthode d'Evans, la variation de la SM molaire en fonction de l'inverse de la température est tracée pour le complexe $[\text{NpO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ dans la Figure 13 B de 0.02 à 0.04 K^{-1} à différents champs magnétiques. Dans cette gamme de températures (autour de la température ambiante), la SM molaire varie linéairement en fonction de l'inverse de la température (loi de Curie, Equation 17). Toutefois, une modélisation des SM molaires est réalisée avec une loi de Curie-Weiss de manière à prendre en compte d'éventuelles interactions entre les moments magnétiques des cristallites. Quelle que soit la valeur du champ magnétique, les températures de Weiss sont nulles : il n'y a donc pas d'effet du champ moléculaire. Les pentes et ordonnées à l'origine (C et χ_{TIP}) sont alors extraites à chaque champ magnétique. Les constantes de Curie (C) ainsi que les parts de paramagnétisme indépendantes de la température (χ_{TIP}) sont ensuite tracées en fonction du champ magnétique dans la Figure 13 C et la Figure 13 D respectivement.

Les constantes de Curie sont linéairement dépendantes du champ magnétique avec un bon coefficient de corrélation ($R^2 = 0.9857$, Figure 13 C). En revanche, les χ_{TIP} ne semblent pas corrélés au champ magnétique (Figure 13 D). Leurs valeurs sont comprises entre 2.55 et $2.90 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ce qui représente la moitié de la susceptibilité magnétique molaire à température ambiante ($\approx 5.00 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$). Une extrapolation de ces deux constantes à la valeur du champ magnétique du spectromètre RMN (9.4 T) a pu être réalisée : $C(9.4 \text{ T}) = 692 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Figure 13 C) et $\chi_{\text{TIP}}(9.4 \text{ T}) = 2.93 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (Figure 13 D). Les valeurs des SM molaires extrapolées à 9.4 T (Figure 13 B) sont supérieures aux valeurs à 7 T ce qui semble cohérent avec les variations de SM molaire avec le champ magnétique.

III.4.2- Mesure de la susceptibilité magnétique par la méthode d'Evans

Préparation du complexe $[\text{NpO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$

La méthode d'Evans précédemment explicitée dans le paragraphe A.I.1- est utilisée. Mais des difficultés liées à la solubilité du complexe dans la solution de travail et de référence ont été rencontrées.

- **Solution de travail (tube téflon)**

Pour avoir un bon signal en RMN ^1H , il est souhaitable d'avoir une concentration de Np^{VI} d'environ $3.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans un volume de 500 μL . Dans notre cas, 19.24 mg de poudre sont dissouts dans 500 μL d'un mélange DMF-d7/tBuOH (490 μL DMF-d7 + 10 μL tBuOH). Or, la limite de solubilité est largement atteinte. Le composé est partiellement en solution mais un gros précipité reste au fond. Il est donc nécessaire d'ajouter au total 10.5 mL de ce mélange DMF-d7/tBuOH pour mettre en solution le complexe $[\text{NpO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$. La concentration finale estimée est donc de 2.98 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ce qui est dix fois plus faible que celle attendue initialement.

- **Solution de référence (tube en verre)**

De manière à mesurer la SM du cation Np^{VI} , il est nécessaire de préparer une solution de référence la plus proche de celle de la solution de travail. Par conséquent, 11.66 mg de DPCLi_2 sont mis en solution dans 500 μL d'un mélange DMF-d7/tBuOH (490 μL DMF-d7 + 10 μL tBuOH). Cependant, le sel de DPC n'est pas très soluble. Seuls 0.5 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ sont dissouts (concentration vérifiée par analyse RMN ^1H).

Mesure de la susceptibilité magnétique par la méthode d'Evans

Les susceptibilités magnétiques molaires ont été mesurées par RMN ^1H pour le complexe $[\text{NpO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ en solution dans le DMF de 5 à 60°C. Du fait de la faible solubilité de ce complexe, les variations des déplacements chimiques du tert-BuOH entre les solutions de travail et de référence sont faibles. Ceci génère des incertitudes plus importantes. La SM molaire ainsi mesurée par la méthode d'Evans (Figure 14) est de l'ordre de $1.50 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Les valeurs varient linéairement en fonction de l'inverse de la température. Elles suivent une loi de Curie (Equation 17). La constante de Curie et la part de paramagnétisme indépendante de la température associées sont de l'ordre de $1249 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $-2.72 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ respectivement.

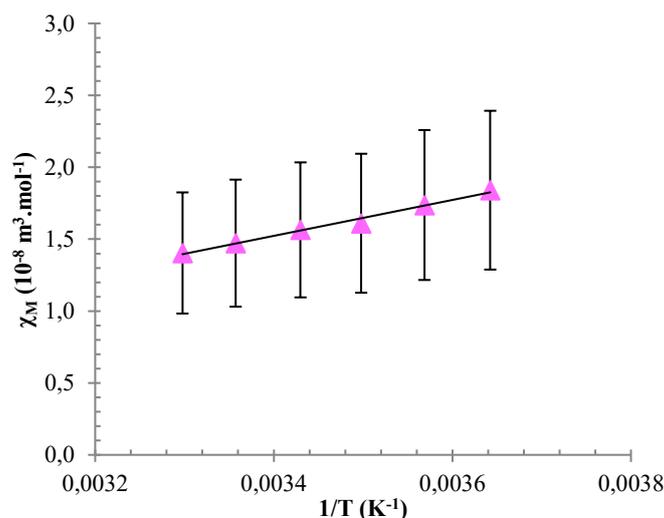


Figure 14 : Susceptibilités magnétiques molaires expérimentales mesurées par RMN (méthode d'Evans) avec un champ magnétique de 9.4 T (triangles roses).

III.4.3- Comparaison entre méthode d'Evans et analyse SQUID

La Figure 15 confronte les variations de SM molaires mesurées par la méthode d'Evans à celle extrapolée par le magnétomètre SQUID à 9.4 T. Les SM molaires mesurées par la méthode d'Evans sont du même ordre de grandeur que celles mesurées par SQUID. En revanche, ces dernières sont 2.5 à 3 fois supérieures ce qui représente environ $2.73 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ de différence. Il faut noter la dépendance de la SM molaire mesurée par SQUID avec le champ magnétique.

Les constantes de Curie mesurées par la méthode d'Evans sont supérieures à celle extrapolée à 9.4 T des mesures SQUID : $C^{\text{Evans}} = 1249 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C^{\text{SQUID à 9.4T}} = 692 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. La part de paramagnétisme indépendante de la température est également différente entre les deux méthodes : $\chi_{\text{TIP}}^{\text{Evans}} = -2.72 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $\chi_{\text{TIP}}^{\text{SQUID 9.4 T extrapolé}} \approx 2.93 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Comme nous le verrons plus tard (paragraphe A.IV-), l'influence du champ de ligands sur la SM molaire des An^{IV} est différente de celle des actinyles ($\text{An}^{\text{V}}\text{O}_2^+$ et $\text{An}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$, paragraphe A.V-) : lorsque le champ de ligands augmente, la SM molaire augmente. Pour le cation $\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ en milieu non complexant (paragraphe A.V.2.3-), les calculs de SM molaire du complexe $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ont montré qu'une contraction des distances équatoriales augmente sensiblement la SM molaire calculée. Cette augmentation est plus accentuée lorsqu'une brisure de symétrie du plan équatorial est présente.

Dans notre cas, la SM molaire en solution est inférieure à celle en phase solide (SQUID, Figure 15). Ceci pourrait se justifier par des distances équatoriales plus courtes dans le complexe sous forme solide qui augmenterait la SM molaire contrairement à la solution.

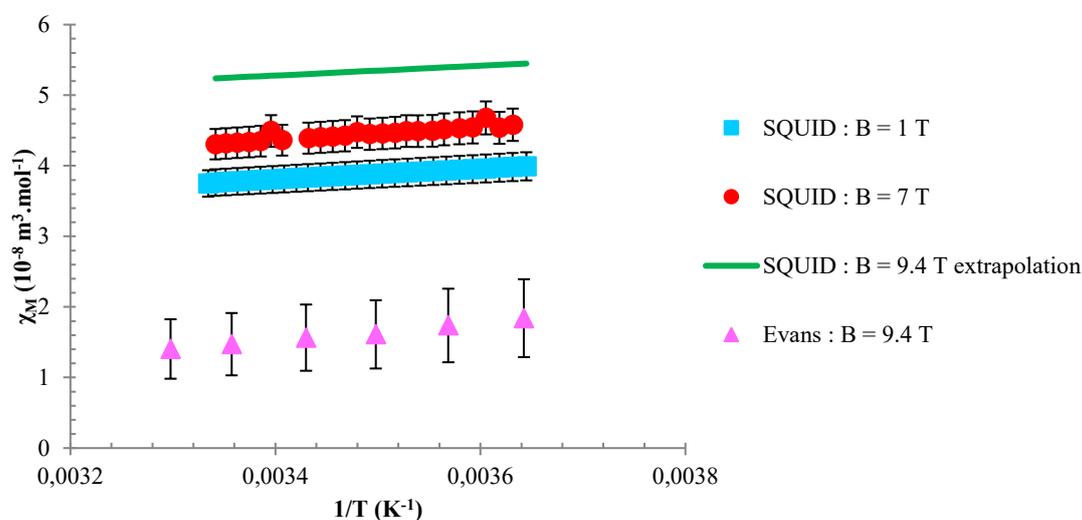


Figure 15 : Susceptibilités magnétiques molaires expérimentales en fonction de l'inverse de la température pour les mesures SQUID avec un champ magnétique de 1 T (carré turquoise) et 7 T (rond rouge) extraites de la Figure 13. La droite verte représente les valeurs de la susceptibilité magnétique molaire modélisée à partir d'une loi Curie-Weiss à 9.4 T par SQUID (Figure 13). Susceptibilités magnétiques molaires expérimentales en fonction de l'inverse de la température pour la mesure par RMN avec un champ magnétique de 9.4 T (triangle rose) extraites de la Figure 14.

Lorsque le composé $[\text{NpO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ est solubilisé dans le DMF, celui-ci peut entrer en première sphère de coordination du cation Np complexé. En effet, le DMF est un solvant aprotique polaire qui a un caractère dissociant. Il augmenterait ainsi les distances entre le cation actinide et le ligand DPCLi. Cet éloignement du DPC pourrait contribuer à une diminution du champ de ligands et donc de la SM molaire. Ceci impliquerait alors une diminution de la densité électronique des lithiums vers les oxygènes du DPC et un changement de la nature de l'état fondamental du $\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ lors du passage de la forme solide à liquide.

De récents calculs ont d'ailleurs permis d'obtenir des modèles à l'état solide et en solution [82] avec des structures électroniques proches. L'état fondamental est majoritairement composé de $3/2\delta_u$ avec des proportions différentes en $5/2\phi_u$ [82]. Les calculs réalisés avec le modèle « solution » permettent de modéliser les résultats avec moins de 45% d'écart entre calcul et expérience selon l'espace actif utilisé [82].

Pour conclure, les SM molaires du composé $[\text{NpO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ ont été mesurées par SQUID et RMN. Elles permettent d'obtenir des valeurs du même ordre de grandeur. Cependant, pour comparer finement ces deux techniques de détermination de la susceptibilité magnétique molaire, il serait préférable de choisir un composé :

- plus soluble en solution,
- avec un actinide dont l'état fondamental est moins sensible à son environnement ($5f^2$ par exemple).

IV- Etude de la susceptibilité magnétique des actinides (IV)

Au cours de leurs thèses, Steve Jan et Matthieu Autillo ont mesuré par RMN les susceptibilités magnétiques (SM) molaires des An^{III} et An^{IV} en milieux aqueux acide perchlorique (non complexant), chlorhydrique et nitrique à 1 mol.L^{-1} puis en milieu $HClO_4$ 1 mol.L^{-1} complété par du chlorure et nitrate de lithium à 1, 3, 6 et 9 mol.L^{-1} [8, 19]. Ces auteurs ont observé expérimentalement une dépendance de la SM molaire avec la nature de l'anion et sa concentration ce qui doit probablement modifier le champ de ligands [8, 83]. En revanche, aucun calcul de susceptibilité magnétique molaire n'a pu être réalisé pour valider ces résultats expérimentaux pour les An^{IV} ($An^{IV} = U^{IV}, Np^{IV}, Pu^{IV}$). Par conséquent, les calculs des SM molaires des An^{IV} en milieux complexants chlorure et nitrate concentrés (9 mol.L^{-1}) sont réalisés dans ce travail.

Dans une seconde partie, les états électroniques obtenus pour les calculs des SM molaires ont permis le calcul des spectres d'absorption visible pour les complexes d' An^{IV} ($An^{IV} = U^{IV}, Np^{IV}, Pu^{IV}$) en milieu complexant chlorure. Ces spectres calculés sont comparés aux mesures expérimentales réalisées également dans le cadre de la thèse de Matthieu Autillo [8].

IV.1- Les cations actinide (IV) en milieu non complexant

Des premiers calculs de susceptibilités magnétiques molaires des actinides (IV) : U^{IV} , Np^{IV} et Pu^{IV} en milieu acide perchlorique 1 mol.L^{-1} ont été réalisés dans le cadre de la thèse de Matthieu Autillo [8] en considérant que la première sphère de coordination est composée de huit à dix molécules d'eau. Ce travail a complété l'étude préliminaire initiée par Matthieu Autillo [8] en particulier, par l'étude de l'influence de l'ajout d'ions chlorure dans le milieu sur les valeurs de SM molaires.

La variation de la susceptibilité magnétique molaire mesurée expérimentalement en fonction de l'inverse de la température est représentée dans la Figure 16 pour les cations U^{IV} , Np^{IV} et Pu^{IV} en milieu acide perchlorique (non complexant, 1 mol.L^{-1}). Les SM molaires expérimentales sont du même ordre de grandeur pour les cations U^{IV} et Np^{IV} , entre 4.50 et $5.50 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Celles pour le cation Pu^{IV} sont plus faibles et comprises entre 2.80 et $3.00 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (Figure 16). Elles varient linéairement avec l'inverse de la température et suivent donc une loi de Curie (Equation 17). Les pentes des droites sont les constantes de Curie qui ont pour valeurs : $C^{\text{exp}}(U^{IV}) = 1336 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1} \approx C^{\text{exp}}(Np^{IV}) = 1414 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1} \gg C^{\text{exp}}(Pu^{IV}) = 431 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Annexe C 1.B, Annexe C 2.B et Annexe C 3.B).

Pour réaliser ces calculs de susceptibilités magnétiques molaires en milieu non complexant ($HClO_4$, 1 mol.L^{-1}), nous avons considéré que les cations sont entourés soit par huit, neuf ou dix molécules d'eau en première sphère de coordination : $[An(H_2O)_8]^{4+}$, $[An(H_2O)_9]^{4+}$ et $[An(H_2O)_{10}]^{4+}$ ($An^{IV} = U^{IV}, Np^{IV}, Pu^{IV}$). Les SM molaires calculées sont présentées en fonction de l'inverse de la température dans la Figure 16. Elles montrent des valeurs qui suivent la loi de Curie.

Pour les cations uranium (IV) en milieu non complexant, les susceptibilités magnétiques calculées sont toutes supérieures aux mesures expérimentales (Figure 16 A). D'une part, il est observé que la SM molaire augmente lorsque le nombre de coordination (NC) varie de huit à neuf puis diminue pour un

nombre de coordination de dix. La SM molaire calculée pour NC = 10 est inférieure à celle pour NC = 8 (Figure 16 A). D'autre part, l'influence de la distance ($\pm 0.1 \text{ \AA}$) entre le cation actinide et la molécule d'eau U-OH_2 ($d(\text{U-OH}_2) = 2.41 \text{ \AA}$) a été abordée pour un NC de neuf. L'impact d'une modification des distances est bien plus important que celui du nombre de coordination. L'allongement des distances U-OH_2 de 0.1 \AA augmente la SM molaire de $0.42 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Au contraire, la contraction des distances U-OH_2 de 0.1 \AA diminue la SM molaire de $0.52 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ pour se rapprocher des valeurs expérimentales (Figure 16 A et Annexe C 1.A). Dans ce cas, les molécules d'eau en première sphère de coordination se rapprochent du cation paramagnétique. Matthieu Autillo a proposé que cette diminution de la distance induit une augmentation du champ de ligands conduisant à une levée de dégénérescence de l'état fondamental plus importante [8].

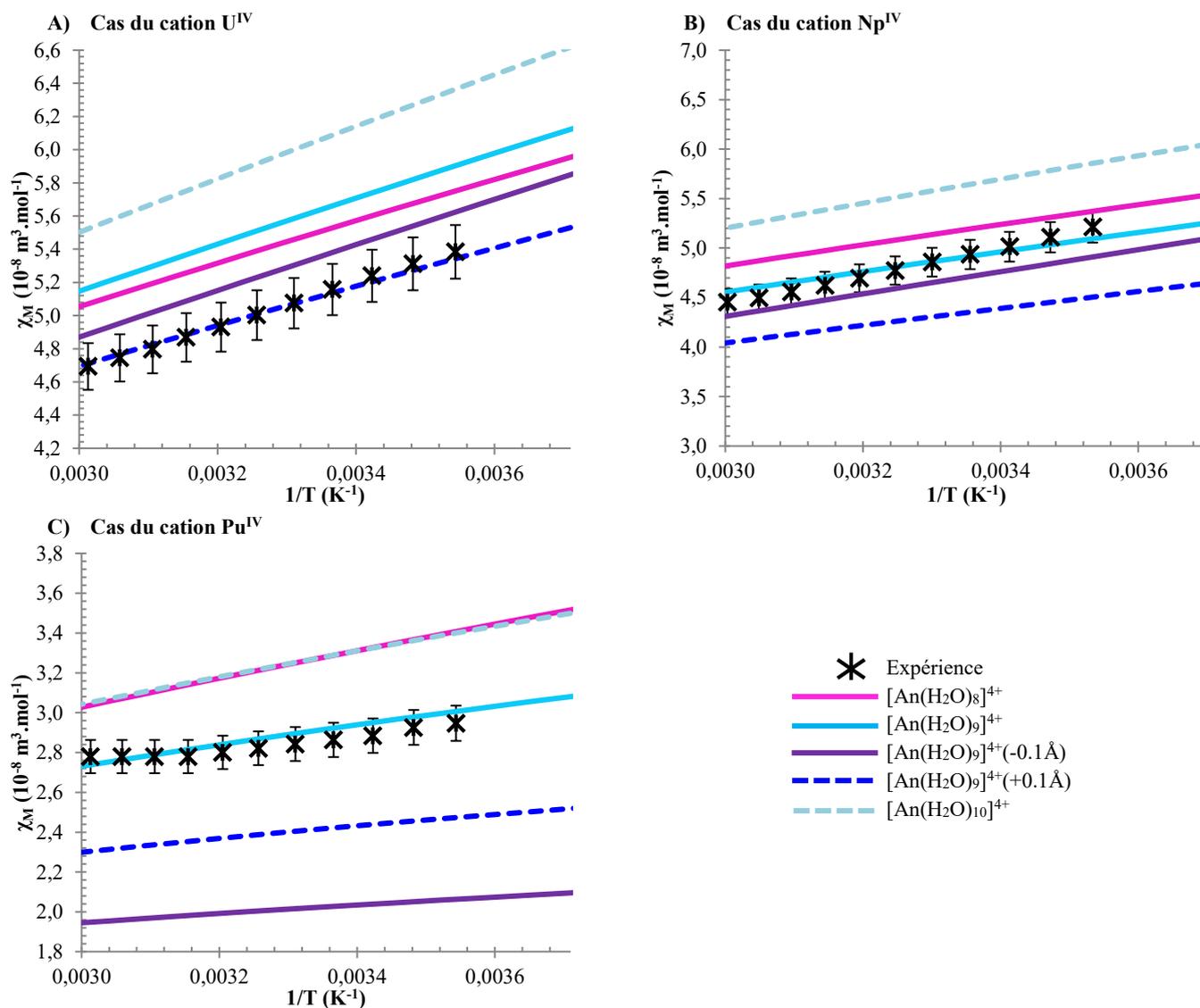


Figure 16: Susceptibilités magnétiques molaires en fonction de l'inverse de la température pour les cations An^{IV} ($\text{An}^{\text{IV}} = \text{U}^{\text{IV}}$ (A), Np^{IV} (B), Pu^{IV} (C)) en milieu acide perchlorique (HClO_4 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). L'expérience est représentée par des étoiles noires. Les valeurs calculées sont représentées par des droites en trait plein selon le nombre de coordination (NC = 8 (rose), 9 (bleu), 10 (violet)) et les distances actinide ligand ($d(\text{An-OH}_2) \pm 0.1 \text{ \AA}$) en tirets bleus. ($[\text{HClO}_4] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{U}^{\text{IV}}] = 43 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Np}^{\text{IV}}] = 37 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Pu}^{\text{IV}}] = 21.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ [8]).

Les calculs ont été réalisés avec le cation Np^{IV} puis comparés avec ceux de l' U^{IV} . Contrairement à U^{IV} , la variation du nombre de coordination de huit à dix augmente de manière homogène la SM molaire (Figure 16 B et Annexe C 2.B). De plus, les valeurs calculées pour neuf molécules d'eau autour du

cation Np^{IV} sont en très bon accord avec l'expérience. Il est intéressant de noter que dans ce cas, le calcul donne des résultats proches de l'expérience ($4.94 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), aux incertitudes expérimentales près. Comme pour le cation U^{IV} , l'influence de la modification des distances entre l'actinide et les molécules d'eau pour un NC de neuf a été analysée ($d(\text{Np}-\text{OH}_2) = 2.37 \text{ \AA}$). Une fois de plus, la SM molaire est plus sensible à une modification des distances qu'au nombre de coordination. L'augmentation de 0.1 \AA des distances $\text{Np}-\text{OH}_2$ augmente de $0.72 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ la SM molaire et la contraction des distances, la diminue de $0.60 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (Figure 16 B et Annexe C 2.B). L'hypothèse de neuf molécules d'eau en première sphère de coordination avec $d(\text{Np}-\text{OH}_2) = 2.37 \text{ \AA}$ modéliserait parfaitement l'expérience.

De même pour le cation Pu^{IV} en milieu non complexant, les SM molaires calculées pour un nombre de coordination (NC) variant de huit à dix encadrent les valeurs expérimentales (Figure 16 C et Annexe C 3.B). Elles diminuent quand le NC passe de huit à neuf et deux fois plus de neuf à dix. L'influence de la modification des distances entre le plutonium et les molécules d'eau a aussi été étudiée ($d(\text{Pu}-\text{OH}_2) = 2.39 \text{ \AA}$). L'allongement et la contraction de 0.1 \AA des distances $\text{Pu}-\text{OH}_2$ a le même effet sur la SM molaire calculée qu'avec U^{IV} et Np^{IV} (Figure 16 C et Annexe C 3.B). Cependant, l'effet de la modification des distances est inférieur à celui du nombre de coordination sur la SM molaire. Comme pour le Np^{IV} , il semblerait que le cation Pu^{IV} soit entouré de neuf molécules d'eau dans sa première sphère de coordination avec $d(\text{Pu}-\text{OH}_2) = 2.39 \text{ \AA}$.

Il est intéressant de remarquer que les constantes de Curie sont influencées différemment par le nombre de coordination (NC) et les distances $\text{An}-\text{OH}_2$ selon les cations. Malgré les différentes échelles de susceptibilités magnétiques, les constantes de Curie pour les trois actinides (IV) sont du même ordre de grandeur pour les trois NC. Elles sont en bon accord avec les valeurs expérimentales à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en acide perchlorique (Figure 17 A) excepté pour le cation Np^{IV} où les valeurs calculées sont faiblement inférieures : $C^{\text{calc}}([\text{Np}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}) = 972 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1} < C^{\text{exp}}(\text{Np}^{\text{IV}}) = 1414 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Annexe C 2.A).

Les valeurs des constantes de Curie pour les cations U^{IV} et Np^{IV} sont respectivement comprises entre $1200-1400 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $1000-1200 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Elles augmentent faiblement en fonction du NC alors que dans le cas du cation Pu^{IV} , elles diminuent plus fortement. De plus, les valeurs des constantes de Curie pour le cation Pu^{IV} sont inférieures à celles des deux autres cations et sont comprises entre 200 et $600 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. L'amplitude de variation est d'ailleurs plus importante (Figure 17 A). Dans ce cas particulier, les valeurs expérimentales sont une fois de plus en très bon accord avec un nombre de coordination de neuf autour du Pu^{IV} . Pour les trois cations avec un NC de neuf, la constante de Curie diminue quand la distance entre l'actinide et les molécules d'eau ($\text{An}-\text{OH}_2$) augmente (Figure 17 B).

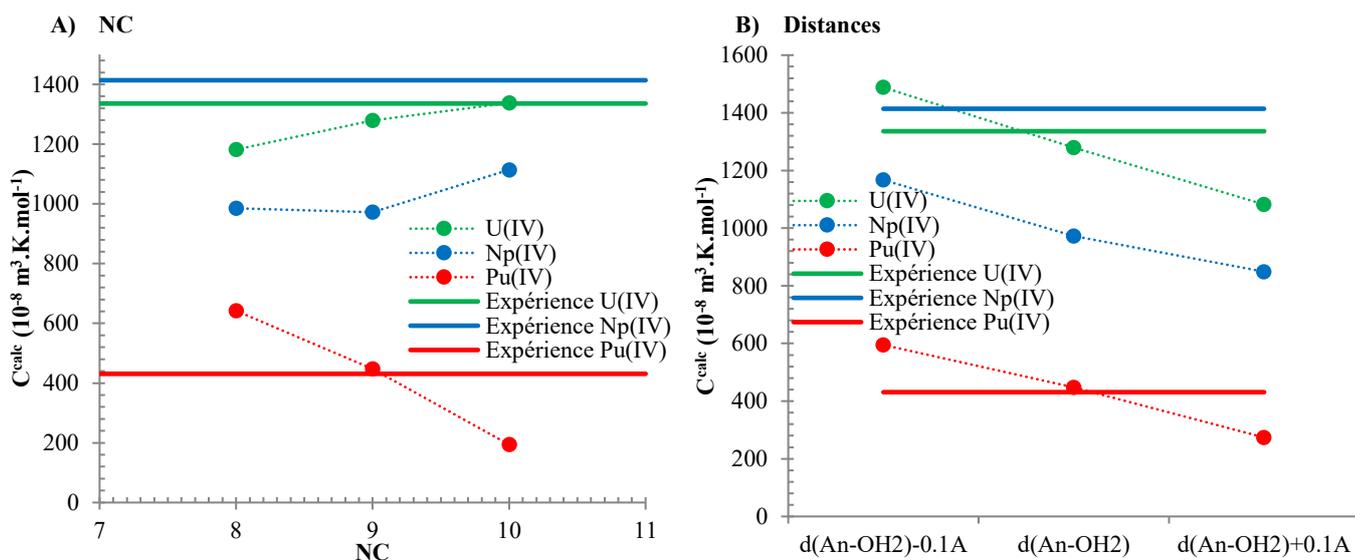


Figure 17 : Constantes de Curie calculées pour les cations U^{IV} (vert), Np^{IV} (bleu) et Pu^{IV} (rouge) en fonction du nombre de coordination (NC, (A)) et de la distance An-OH₂ pour NC = 9 ((B)) avec $d(\text{U-OH}_2) = 2.41 \text{ \AA}$, $d(\text{Np-OH}_2) = 2.37 \text{ \AA}$ et $d(\text{Pu-OH}_2) = 2.39 \text{ \AA}$ et expérimentales en trait plein.

Pour conclure, les susceptibilités magnétiques (SM) molaires des actinides au degré d'oxydation (+IV) ont été calculées pour U^{IV} , Np^{IV} et Pu^{IV} . Une variation des SM molaires en fonction de la température a montré que les calculs sont du même ordre de grandeur que l'expérience. Au cours de ce travail, l'influence limitée du nombre de coordination comparée aux distances a été observée. La variation linéaire des SM molaires en fonction de l'inverse de la température a également permis de déterminer les constantes de Curie pour les trois cations U^{IV} , Np^{IV} et Pu^{IV} . Celles-ci sont plus influencées par la variation de 0.1 \AA des distances An-OH₂ que par le NC : elles diminuent lorsque la distance An-OH₂ augmente.

IV.2- Les actinides (IV) en milieu complexant : le cas des ions chlorure

Cette partie décrit les calculs des SM molaires des cations An^{IV} ($\text{An}^{\text{IV}} = \text{U}^{\text{IV}}, \text{Np}^{\text{IV}}, \text{Pu}^{\text{IV}}$) en milieu complexant chlorure. Les ions chlorure ont été sélectionnés pour leur chimie de coordination relativement simple et bien décrite en chimie organique et dans le cycle du combustible. Dans la classification HSAB, les ions chlorure sont connus pour être des complexants faibles.

Les mesures expérimentales de susceptibilités magnétiques (SM) molaires ont été réalisées dans le cadre de la thèse de Matthieu Autillo [8] pour des concentrations en ions chlorure croissantes de 1 à 9 mol.L⁻¹ en milieu perchlorique 1 mol.L⁻¹ autour de la température ambiante (de 5 à 60°C). Ces mesures sont utilisées pour comparer calculs et expérience. L'hypothèse que HClO₄ soit totalement dissocié à forte concentration a été faite. Ainsi, il est possible de noter : $[\text{HClO}_4] = [\text{Cl}^-] = 1, 3, 6, 9 \text{ mol.L}^{-1}$.

IV.2.1- Susceptibilités magnétiques expérimentales

Au cours de ce travail, nous avons complété l'exploitation des résultats expérimentaux obtenus dans la thèse de Matthieu Autillo [8]. Les données sont répertoriées dans la Figure 18 et l'Annexe C .

Les valeurs des SM molaires sont du même ordre de grandeur pour les cations U^{IV} et Np^{IV} et sont comprises entre 3.80 et $5.50 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Elles sont supérieures d'un facteur 1.5 à celles du cation Pu^{IV} comprises entre 2.00 et $3.00 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Dans le cas particulier du Pu^{IV} , les SM molaires expérimentales présentent plus de points en températures avec des variations différentes selon la température considérée (Figure 18).

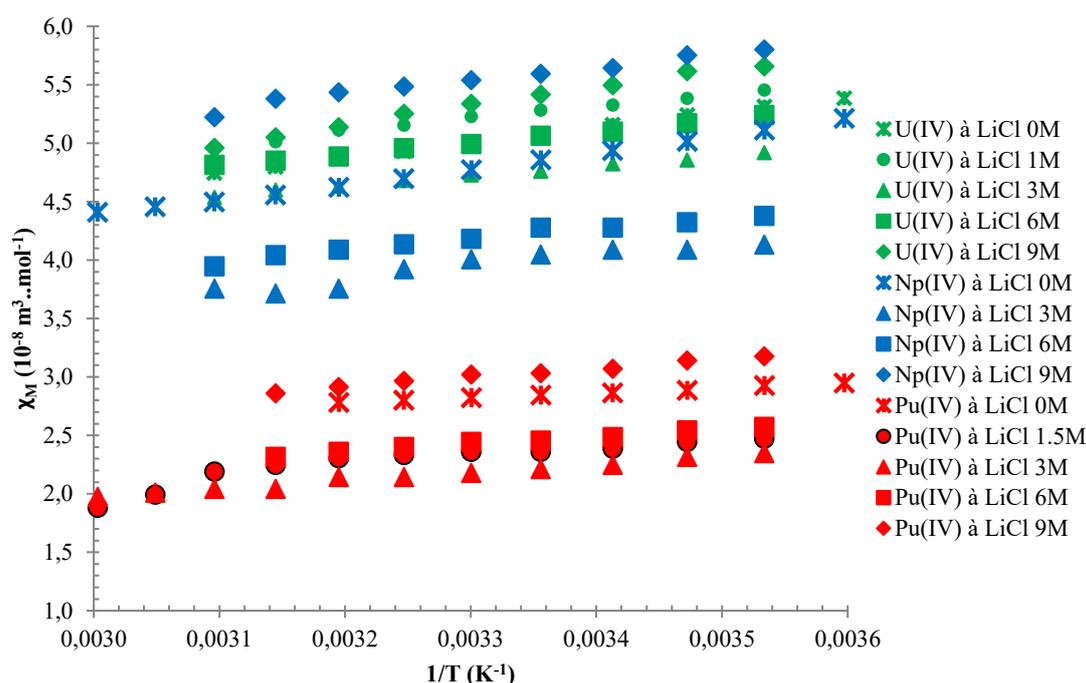


Figure 18 : Susceptibilités magnétiques molaires expérimentales [8] des cations U^{IV} , Np^{IV} et Pu^{IV} en milieu $HClO_4$ $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, et chlorure (1, 3, 6 et 9 $\text{mol} \cdot L^{-1}$ en $LiCl$). Les incertitudes ne sont pas indiquées ici pour une plus grande lisibilité. Les couples de concentrations (en $\text{mol} \cdot L^{-1}$ noté aussi « M ») en cation et ions chlorure en milieu $HClO_4$ $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ sont : U^{IV} (43.0 mM ; $LiCl$ 0 M), (77.0 mM ; $LiCl$ 1 M), (13.8 mM ; $LiCl$ 3 M), (12.4 mM ; $LiCl$ 6 M), (11.1 mM ; $LiCl$ 9 M) puis pour Np^{IV} (37.0 mM ; $LiCl$ 0 M), (10.6 mM ; $LiCl$ 3 M), (9.4 mM ; $LiCl$ 6 M), (8.3 mM ; $LiCl$ 9 M) et pour Pu^{IV} (21.4 mM ; $LiCl$ 0 M), (29.6 mM ; $LiCl$ 1.5 M), (12.9 mM ; $LiCl$ 3 M), (10.3 mM ; $LiCl$ 6 M), (8.3 mM ; $LiCl$ 9 M) [8].

Les SM molaires expérimentales à température ambiante présentent une variation commune en forme de « U » en fonction de la concentration en ions chlorure avec un minimum à $3 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ (Figure 19 A). Il faut remarquer que la variation des SM molaires avec la concentration en ions chlorure semble plus faible pour U^{IV} . Une des hypothèses pouvant expliquer cette courbe en forme de « U » est une modification de la première sphère de coordination. Quand la concentration en ions chlorure augmente, le nombre de molécules d'eau diminue et le nombre d'ions chlorure augmente en première sphère de coordination. En milieu $9 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, Hennig [49] pour U^{IV} , Allen [51] pour Np^{IV} et Conradson [56] pour Pu^{IV} ont mesuré par EXAFS la présence de deux à trois ions chlorure dans la première sphère de coordination des cations. Le remplacement progressif d'une ou plusieurs molécules d'eau

par des ions chlorure supposés plus gros¹ et aux propriétés complexantes différentes² modifie la géométrie du cation et sa densité électronique ce qui peut modifier la SM molaire [8].

Les variations linéaires de la susceptibilité magnétique molaire en fonction de l'inverse de la température a permis de calculer les constantes de Curie pour les trois cations aux différentes concentrations en ions chlorure (Figure 19 B). Les constantes de Curie sont influencées différemment selon le cation considéré (Figure 19 B). Elles semblent varier en forme de « U » pour U^{IV} et Np^{IV} avec des minimums à 3 et 6 mol.L⁻¹ respectivement. Par contre, les constantes de Curie de Pu^{IV} augmentent en fonction de la concentration en ions chlorure et semblent constantes pour des concentrations supérieures à 3 mol.L⁻¹. De plus, l'amplitude de variation des constantes de Curie est d'environ $400 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour U^{IV} et Np^{IV} ce qui est plus important que celles du Pu^{IV} réduites à moins de $200 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Figure 19 B).

L'extrapolation de la variation linéaire de $\chi_M = f(1/T)$ permet de déterminer la part de paramagnétisme indépendante de la température χ_{TIP} . Le domaine de mesure en températures, restreint de 5 à 60°C, est très éloigné des valeurs à températures infinies : les χ_{TIP} présentent une forte incertitude expérimentale. Cependant, elles semblent varier en forme de cloche pour les cations U^{IV} et Np^{IV} et augmentent jusqu'à un plateau à forte concentration en ions chlorure pour Pu^{IV} (Annexe C 1.B, Annexe C 2.B et Annexe C 3.B).

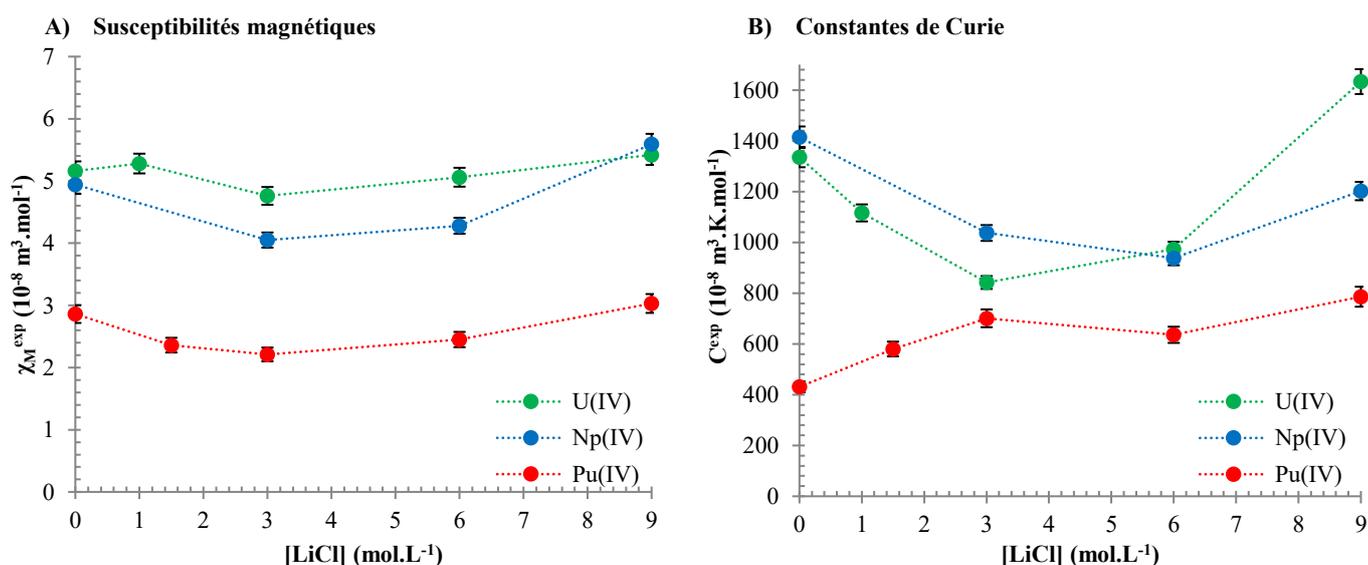


Figure 19 : SM molaires expérimentales χ_M à 25°C (A) et constantes de Curie expérimentales C^{exp} (B) des cations U^{IV}, Np^{IV} et Pu^{IV} en fonction de la concentration en LiCl (de 0 à 9 mol.L⁻¹) [8]. Les concentrations en cations sont les mêmes que celles de la Figure 18.

¹ D'après le logiciel ChemCraft utilisant les rayons de Van der Waals, les diamètres de collision sont de 39 Å³ pour la molécule d'eau (diamètre moléculaire égal à 0.343 nm) et de 42 Å³ pour l'ion chlorure (rayon ionique égal à 0.181 nm).

² D'après la série spectrométrique des ligands : $I^- < Br^- < Cl^- < F^- < HO^- < C_2O_4^{2-} \approx H_2O < EDTA < NH_3 < NO_2^- \ll CN^- < CO$.

IV.2.2- Modélisation de la susceptibilité magnétique

Les calculs de susceptibilité magnétique (SM) molaire sont réalisés pour modéliser l'expérience en milieu complexant concentré à 9 mol.L⁻¹ en ions chlorure.

Le cas extrême pour lequel le cation est entouré de six ions chlorure en première sphère de coordination est étudié même s'il n'existe pas en solution ([AnCl₆]²⁻, Figure 20). Puis sur la base des données de la littérature (paragraphe A.II.1.1-), les complexes susceptibles d'être présents en solution sont analysés : [AnCl₃(H₂O)₅]⁺, [AnCl₂(H₂O)₆]²⁺ et [AnCl₁(H₂O)₇]³⁺ pour NC = 8, et [AnCl₂(H₂O)₇]²⁺ et [AnCl₁(H₂O)₈]³⁺ pour NC = 9 (An^{IV} = U^{IV}, Np^{IV}, Pu^{IV}). Pour chaque cation, le nombre et la position des ions chlorure, ainsi que le nombre de coordination (NC = 8 et 9) sont modifiés pour comprendre leur influence sur les susceptibilités magnétiques molaires.

Elles sont calculées par la méthode SO-CASPT2, explicitée dans le paragraphe A.I.4-. Elles sont issues d'un calcul de minimum énergétique par DFT. Un jeu de coordonnées est obtenu après optimisation des géométries par calcul DFT (noté « OPT », paragraphe A.I.4-). Puis un second jeu de coordonnées est créé en considérant les distances entre l'actinide et le ligand mesurées par EXAFS sans modifier les angles (noté « EXAFS », paragraphe A.I.4-). Les structures tridimensionnelles (3D) des différentes configurations envisagées sont présentées dans la Figure 20 selon les trois directions de l'espace (X, Y, Z). Ces deux jeux de coordonnées optimisés par DFT et EXAFS ont donné des valeurs de SM molaires calculées quasiment égales. Par conséquent, seuls les calculs utilisant des géométries optimisées par DFT (notés « OPT ») sont explicités dans cette partie.

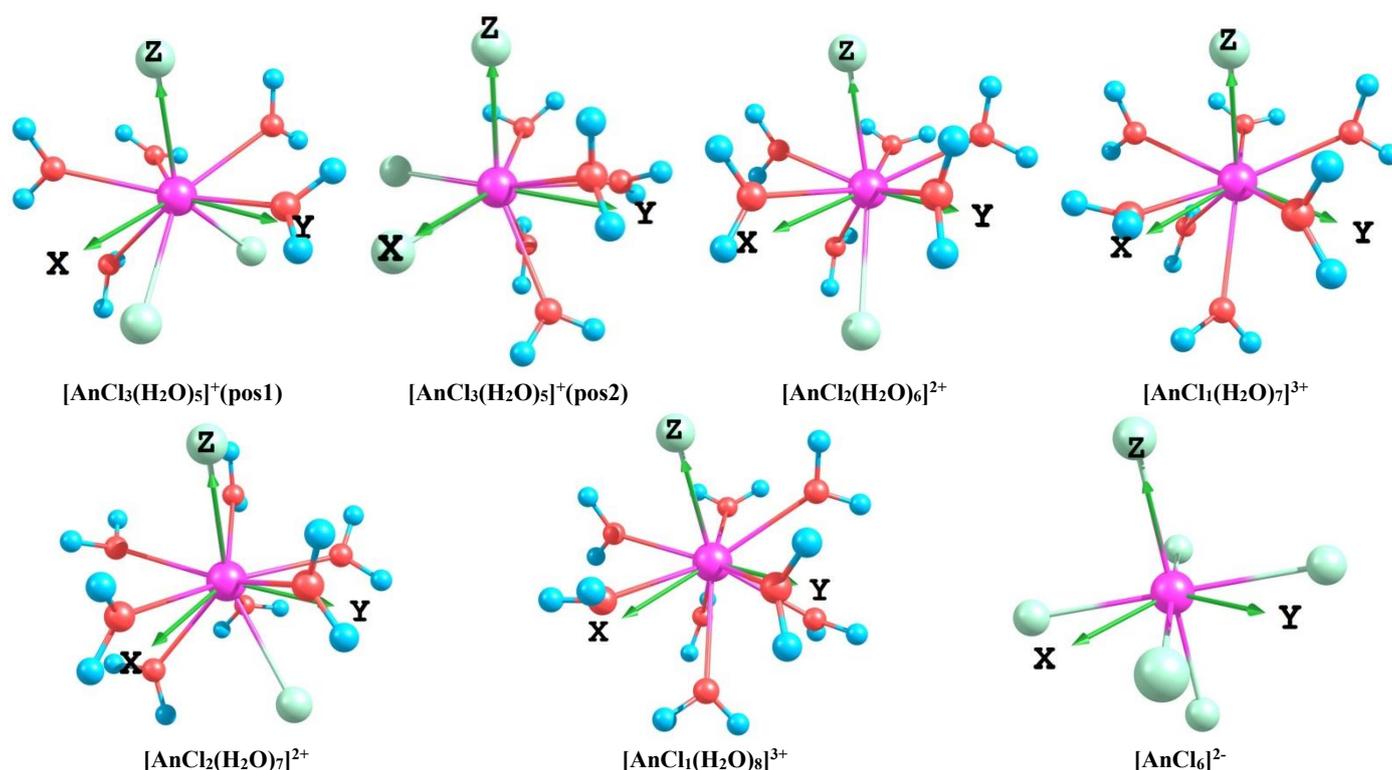


Figure 20 : Structures 3D des différentes configurations envisagées pour les complexes d'An^{IV} en milieu complexant chlorure. Les cations An^{IV} (An^{IV} = U^{IV}, Np^{IV}, Pu^{IV}) au centre du complexe sont représentés en rose et les autres atomes en vert (Cl), rouge (O) et turquoise (H). Les trois directions de l'espace X, Y et Z sont représentées par des axes verts annotés. Le complexe [AnCl₃(H₂O)₅]⁺ est présenté suivant la position des trois ions chlorure dans la première sphère de coordination : (pos1) où les trois ions chlorure sont répartis de manière à diminuer l'encombrement stérique contrairement à (pos2).

IV.2.2.a- Etude du cas extrême – Complexe $[\text{AnCl}_6]^{2-}$ ($\text{An}^{\text{IV}} = \text{U}^{\text{IV}}, \text{Np}^{\text{IV}}, \text{Pu}^{\text{IV}}$)

Le complexe $[\text{AnCl}_6]^{2-}$ ($\text{An}^{\text{IV}} = \text{U}^{\text{IV}}, \text{Np}^{\text{IV}}, \text{Pu}^{\text{IV}}$) est composé d'un cation actinide (IV) entouré de six ions chlorure en première sphère de coordination. C'est un complexe de symétrie octaédrique (Figure 20). Les susceptibilités magnétiques (SM) molaires expérimentales et calculées en considérant $[\text{AnCl}_6]^{2-}$ en fonction de l'inverse de la température sont décrites pour les trois cations U^{IV} , Np^{IV} et Pu^{IV} dans la Figure 21. Les SM molaires calculées varient linéairement et suivent une loi de Curie (Equation 17). La pente de la droite permet l'accès à la constante de Curie (notée C) et l'ordonnée à l'origine, à la part de paramagnétisme indépendante de la température (notée χ_{TIP}).

Les SM molaires calculées en considérant $[\text{AnCl}_6]^{2-}$ ainsi que les constantes de Curie et les χ_{TIP} pour Np^{IV} et Pu^{IV} sont en bon accord avec l'expérience à 9 mol.L⁻¹ en ions chlorure (Figure 21 B, Figure 21 C, Annexe C 2 et Annexe C 3). Ceci est surprenant car cette espèce n'existe pas en solution sauf à 13 mol.L⁻¹ en ions chlorure [51-53, 56]. Par contre, ce complexe $[\text{AnCl}_6]^{2-}$ permet de modéliser la SM molaire à 9 mol.L⁻¹ en ions chlorure. Il faut noter que les SM molaires calculées pour U^{IV} sont inférieures d'un facteur deux avec les valeurs expérimentales (Figure 21 A et Annexe C 1).

Pour tenter de comprendre cette différence, un allongement des distances entre l'actinide et les ions chlorure (An-Cl) de 2.66 à 2.71 Å pour U^{IV} et de 2.65 à 2.69 Å pour Np^{IV} a été appliquée. Il se trouve que la SM molaire calculée n'est quasiment pas, voire très peu, influencée par ce paramètre (Figure 21 A et B). Seules les constantes de Curie tendent à se rapprocher de la valeur expérimentale. Pour le cation U^{IV} , les constantes de Curie calculées (C^{calc}) varient de 69 à $116 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ce qui reste très inférieur à $1633 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ (C^{exp}). Pour Np^{IV} , les valeurs varient de 1321 à $1268 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ce qui se rapproche étroitement de l'expérience à $1202 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Une distorsion asymétrique des angles Cl-U-Cl (entre 1 et 3°) de l'octaèdre a ensuite été étudiée. Elle ne modifie cependant pas non plus la valeur de SM molaire du complexe (Figure 21 A). Les parts de paramagnétisme indépendantes de la température restent inchangées quelle que soit la modification de géométrie appliquée (Annexe C 1 et Annexe C 2).

L'étude des susceptibilités magnétiques molaires est complétée par celle des niveaux électroniques et leur participation dans le magnétisme. Pour chaque complexe, la SM molaire de chaque niveau électronique est présentée dans l'Annexe C 1.C pour $[\text{UCl}_6]^{2-}$, l'Annexe C 2.C pour $[\text{NpCl}_6]^{2-}$ et l'Annexe C 3.C pour $[\text{PuCl}_6]^{2-}$.

La susceptibilité magnétique molaire du complexe $[\text{UCl}_6]^{2-}$ ($5f^2$) est de l'ordre de $30 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ quelle que soit la direction de l'espace considérée (Annexe C 1.C). Elle est alors considérée comme étant quasiment isotrope. Le premier état excité situé à 726 cm^{-1} est haut en énergies puisque kT est de l'ordre de 200 cm^{-1} à température ambiante. Ce niveau est donc difficilement accessible à température ambiante. La SM molaire reste faible et constante quel que soit le niveau électronique considéré. Le paramagnétisme de ce complexe est gouverné par son état fondamental (Annexe C 1.C).

Le cation Np^{IV} ($5f^3$) possède trois électrons $5f$ ce qui induit la prise en compte de doublets de Kramers (Annexe C 2.C). Il faut donc raisonner par paires d'états électroniques. Comparé au complexe $[\text{UCl}_6]^{2-}$, le complexe $[\text{NpCl}_6]^{2-}$ présente une SM molaire quasiment isotrope malgré la faible dissymétrie dans les coordonnées XYZ : l'éclatement entre l'état fondamental et le premier état excité

est plus important dans la direction Z de même que la valeur de SM molaire. Les dix premiers états électroniques participent ainsi à la SM molaire avant d'atteindre un palier aux alentours de 1000 cm^{-1} , soit une SM molaire de l'ordre de $70.00 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (Annexe C 2.C). L'état fondamental (premier doublet de Kramers) est très magnétique ($1620 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$). De plus, les trois premiers doublets de Kramers présentent un faible éclatement d'énergies ($< 200 \text{ cm}^{-1}$). Ils sont donc peuplés et impactent beaucoup la SM molaire du cation Np^{IV} (Annexe C 2.C). Par peuplement avec la température (effet Zeeman du premier ordre), les états 3 et 5 participent davantage avec l'état fondamental à la SM molaire avant d'atteindre le palier.

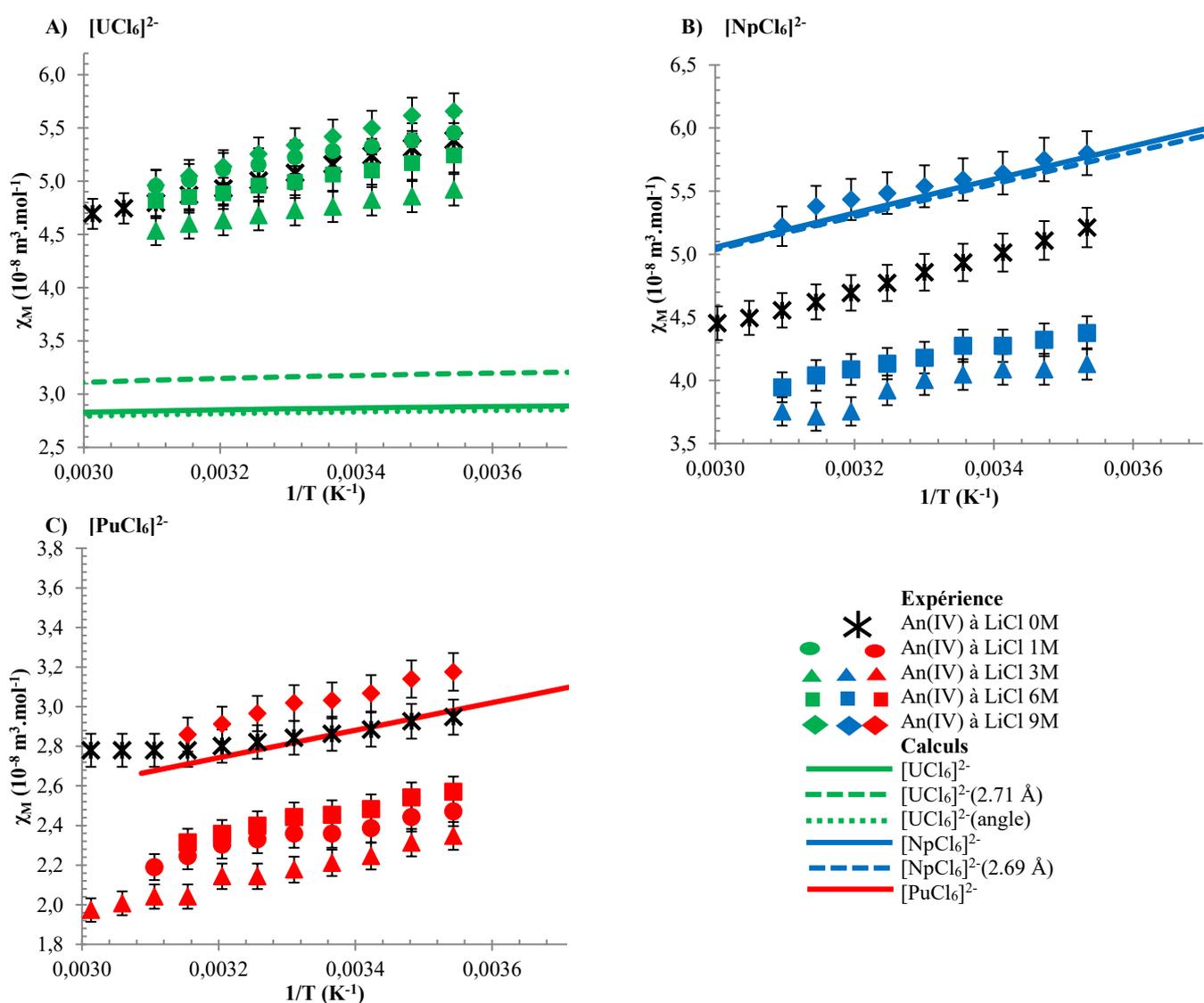


Figure 21 : Susceptibilités magnétiques molaires expérimentales [8] et calculées des cations U^{IV} (A), Np^{IV} (B) et Pu^{IV} (C) en milieu HClO_4 1 mol.L⁻¹, et chlorure (1, 3, 6 et 9 mol.L⁻¹ en LiCl) en fonction de l'inverse de la température. Pour les calculs, les distances An-Cl ($\text{An}^{\text{IV}} = \text{U}^{\text{IV}}, \text{Np}^{\text{IV}}$) ont été augmentées : $d(\text{U-Cl})$ de 2.66 à 2.71 Å et $d(\text{Np-Cl})$ de 2.65 à 2.69 Å. Deux angles Cl-U-Cl sont également modifiés aléatoirement de 1 à 3° pour casser la symétrie octaédrique du complexe. Les couples de concentrations (en mol.L⁻¹ noté aussi « M ») en cation et ions chlorure en milieu HClO_4 1 mol.L⁻¹ sont : U^{IV} (43.0 mM ; LiCl 0 M), (77.0 mM ; LiCl 1 M), (13.8 mM ; LiCl 3 M), (12.4 mM ; LiCl 6 M), (11.1 mM ; LiCl 9 M) puis pour Np^{IV} (37.0 mM ; LiCl 0 M), (10.6 mM ; LiCl 3 M), (9.4 mM ; LiCl 6 M), (8.3 mM ; LiCl 9 M) et pour Pu^{IV} (21.4 mM ; LiCl 0 M), (29.6 mM ; LiCl 1.5 M), (12.9 mM ; LiCl 3 M), (10.3 mM ; LiCl 6 M), (8.3 mM ; LiCl 9 M) [8].

Quant au complexe $[\text{PuCl}_6]^{2-}$ ($5f^4$), la SM molaire est aussi quasiment isotrope comme les deux autres complexes avec une faible anisotropie apportée par l'ion chlorure dans la liaison $\text{Pu}^{\text{IV}}\text{-Cl}$, suivant la direction Z (Annexe C 3.C). Un palier de SM molaire est atteint au neuvième état électronique de l'ordre de 1000 à 1200 cm^{-1} , soit une SM molaire de l'ordre de $30.00 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (Annexe C 3.C).

Toutefois, seuls les trois premiers états électroniques, très proches en énergies ($< 100 \text{ cm}^{-1}$) participent à la SM molaire et sont thermiquement peuplés. Le premier état excité même proche en énergies, a une SM molaire qui chute brutalement comparée à celle de l'état fondamental (de 220.75 à $46.44 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$). Le troisième état excité est ensuite très haut en énergie et n'est donc pas peuplé.

IV.2.2.b- Etude des actinides (IV) ($\text{An}^{\text{IV}} = \text{U}^{\text{IV}}, \text{Np}^{\text{IV}}, \text{Pu}^{\text{IV}}$) en milieu chlorure

Les susceptibilités magnétiques molaires expérimentales et calculées en fonction de l'inverse de la température sont présentées pour les complexes U^{IV} aux différentes concentrations en ions chlorure dans la Figure 22. Les SM molaires sont calculées pour les complexes : $[\text{UCl}_3(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ en faisant varier la position des ions chlorure (en réduisant (pos1) ou augmentant (pos2) l'encombrement stérique), $[\text{UCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{UCl}_1(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$, $[\text{UCl}_2(\text{H}_2\text{O})_7]^{2+}$ et $[\text{UCl}_1(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$. Les valeurs calculées varient linéairement avec l'inverse de la température : elles suivent une loi de Curie (Equation 17). Les calculs sont du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales à $9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions chlorure.

Les SM molaires semblent plus en faveur de l'expérience à $9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour un nombre de coordination (NC) de huit que de neuf. D'ailleurs avec un nombre de coordination de huit, l'ajout d'un ou deux ions chlorure n'influence pas la SM molaire à température ambiante (égale à $5.45 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, Annexe C 1.A) et que très peu la constante de Curie et la part de paramagnétisme indépendante de la température χ_{TIP} (Annexe C 1.A). L'ajout d'un troisième ion chlorure ($[\text{UCl}_3(\text{H}_2\text{O})_5]^+(\text{pos1})$, Figure 20) ne modifie pas la SM molaire à température ambiante mais diminue la constante de Curie de $100 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Par contre, si les trois ions chlorure sont positionnés de manière à augmenter l'encombrement stérique ($[\text{UCl}_3(\text{H}_2\text{O})_5]^+(\text{pos2})$, Figure 20), la levée de dégénérescence de l'état fondamental augmente et la SM molaire diminue plus fortement jusqu'à l'expérience à $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions chlorure.

Si un seul ion chlorure est présent dans la première sphère de coordination du cation U^{IV} , l'augmentation du NC de huit à neuf diminue la SM molaire de 5.45 à $5.13 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ à température ambiante (Figure 22 et Annexe C 1.C). En revanche, la variation du NC de huit à neuf avec deux ions chlorure en première sphère de coordination tend à augmenter la SM molaire de 5.45 à $5.64 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ à température ambiante (Figure 22 et Annexe C 1.C). Le cation U^{IV} semble plus sensible au nombre de coordination et à la position des ions chlorure qu'à une modification de leur nombre. Ce comportement est contraire à celui observé avec les cations An^{IV} en milieu non complexant.

Comme avec les complexes extrêmes $[\text{AnCl}_6]^{2-}$, il est intéressant d'étudier les variations de SM molaires selon les niveaux électroniques et leur participation dans le magnétisme. La SM molaire est quasiment isotrope malgré la dissymétrie apportée par les ions chlorure en première sphère de coordination. Cette anisotropie est présente selon l'axe Z, dans la direction de la liaison $\text{U}^{\text{IV}}\text{-Cl}$ (Annexe C 1.C), imposée par les ions chlorure. Les neuf premiers états électroniques doivent être pris en compte pour atteindre un palier de SM molaire qui varie selon les configurations, de l'ordre de $80.00 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (Annexe C 1.C). Le premier état excité est plus bas en énergies, de l'ordre de kT (200 cm^{-1}). Les états électroniques étant plus proches les uns des autres, le couplage de Zeeman du premier ordre est prépondérant.

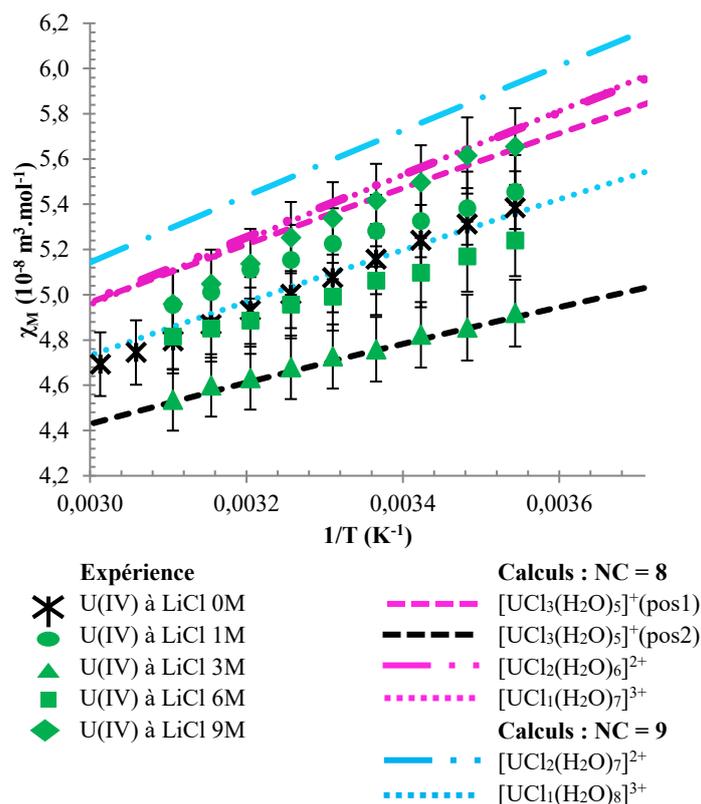


Figure 22 : Susceptibilités magnétiques molaires expérimentales [8] et calculées des cations U^{IV} en milieu $HClO_4$ 1 mol.L⁻¹ (étoiles noires) puis complété par du chlorure de lithium (1, 3, 6 et 9 mol.L⁻¹ en LiCl, vert) en fonction de l'inverse de la température. Pour les calculs, le nombre de coordination (NC = 8 (rose et noir), 9 (turquoise)) et la position des trois ions chlorure dans la première sphère de coordination ((pos1) et (pos2), Figure 20) sont étudiés. Les couples de concentrations (en mol.L⁻¹ noté aussi « M ») en U^{IV} et ions chlorure en milieu $HClO_4$ 1 mol.L⁻¹ sont : (43.0 mM ; LiCl 0 M), (77.0 mM ; LiCl 1 M), (13.8 mM ; LiCl 3 M), (12.4 mM ; LiCl 6 M), (11.1 mM ; LiCl 9 M) [8].

Le même travail a été réalisé pour le cation Np^{IV} puis comparé à celui du cation U^{IV} . Les SM molaires expérimentales et calculées sont reportées dans la Figure 23 et l'Annexe C 2.A. Une fois de plus, les valeurs varient de façon linéaire et suivent la loi de Curie (Equation 17). Quel que soit le paramètre étudié (NC, nombre et position des ions chlorure), les SM molaires calculées encadrent étroitement les mesures expérimentales à 9 mol.L⁻¹ en ions chlorure (Figure 23) entre 5.30 et $6.00 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Les constantes de Curie ainsi que les χ_{TIP} associées sont également du même ordre de grandeur ($1200 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $1.50 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ respectivement, Annexe C 2.A). Par contre, la présence de trois ions chlorure dans la première sphère de coordination $[NpCl_3(H_2O)_5]^+(\text{pos1})$ (Figure 20) semble se démarquer avec une SM molaire plus élevée que les autres.

Pour un nombre de coordination de huit autour du cation Np^{IV} , l'ajout d'un à deux ions chlorure diminue faiblement la SM mais l'ajout d'un troisième ion chlorure l'augmente plus significativement (Figure 23). Cependant pour trois ions chlorure en première sphère de coordination, la modification de leur position de manière à augmenter l'encombrement stérique n'a pas vraiment d'influence sur la SM molaire calculée ($[NpCl_3(H_2O)_5]^+(\text{pos2})$, Figure 20). Par ailleurs, une augmentation faible de la SM molaire est observée avec un NC de neuf et l'ajout d'un à deux ions chlorure (Figure 23). Le cation Np^{IV} ne semble pas vraiment impacté par son environnement.

Comme pour le cation U^{IV} , l'étude des états électroniques a été réalisée pour les complexes Np^{IV} en milieu complexant chlorure (Annexe C 2.C). La SM molaire peut être considérée comme isotrope

malgré une faible anisotropie apportée par l'ion chlorure dans la liaison $\text{Np}^{\text{IV}}\text{-Cl}$, suivant la direction Z. Cette anisotropie était attendue plus prononcée étant donnée la dissymétrie des complexes. Le cation Np^{IV} possédant trois électrons 5f, il faut raisonner par paires d'états électroniques, c'est-à-dire, en doublets de Kramers (KD). Les trois premiers doublets de Kramers sont bas en énergies ($\approx 300 \text{ cm}^{-1}$) et peuplés thermiquement (Annexe C 2.C). Le cation Np^{IV} ($5f^3$) a un comportement paramagnétique singulier qui se différencie donc de celui du cation U^{IV} .

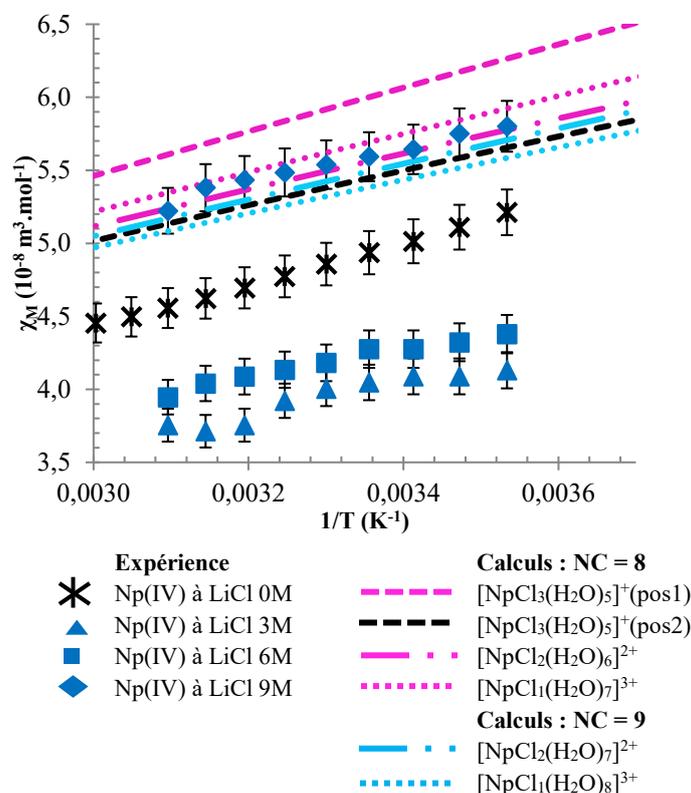


Figure 23 : Susceptibilités magnétiques molaires expérimentales [8] et calculées des cations Np^{IV} en milieu HClO_4 1 mol.L⁻¹ (étoiles noires) puis complété par du chlorure de lithium (1, 3, 6 et 9 mol.L⁻¹ en LiCl , bleu foncé) en fonction de l'inverse de la température. Pour les calculs, le nombre de coordination (NC = 8 (rose et noir), 9 (turquoise)) et la position des trois ions chlorure dans la première sphère de coordination ((pos1) et (pos2), Figure 20) sont étudiés. Les couples de concentrations (en mol.L⁻¹ noté aussi « M ») en Np^{IV} et ions chlorure en milieu HClO_4 1 mol.L⁻¹ sont : (37.0 mM ; LiCl 0 M), (10.6 mM ; LiCl 3 M), (9.4 mM ; LiCl 6 M), (8.3 mM ; LiCl 9 M) [8].

Les mêmes calculs sont également réalisés pour le cation Pu^{IV} puis comparés à ceux des cations U^{IV} et Np^{IV} . Comme pour les deux autres cations, les valeurs varient linéairement et suivent la loi de Curie. Les SM molaires et les χ_{TIP} calculées sont globalement supérieures aux valeurs expérimentales à 9 mol.L⁻¹ en ions chlorure de l'ordre de $0.30 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ et de $0.60 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ respectivement (Figure 24 et Annexe C 3.A). En revanche, les constantes de Curie sont du même ordre de grandeur que l'expérience à 9 mol.L⁻¹ (entre 700 et $750 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$).

L'ajout d'un second ion chlorure dans la première sphère de coordination ne modifie pas la SM molaire pour un NC de huit mais la diminue avec un NC de neuf. L'ajout d'un troisième ion chlorure dans la première sphère de coordination montre une augmentation similaire à celle observée avec le cation Np^{IV} (Figure 24 et Annexe C 3.A). Par contre, la modification de la position des trois ions chlorure en augmentant l'encombrement stérique ($[\text{PuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_5]^+(\text{pos}2)$, Figure 20) diminue la SM molaire entre les points expérimentaux à 0 et 9 mol.L⁻¹ en ions chlorure. La constante de Curie chute

également de 768 à $525 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cette variation est aussi observée pour les deux autres cations U^{IV} et Np^{IV} . L'effet de l'ajout d'un second ion chlorure est plus sensible avec un NC de neuf. En effet, la SM molaire calculée diminue. La variation des SM molaires calculées en ajoutant des ions chlorure en première sphère de coordination ne confirme pas la variation des SM molaires expérimentales en forme de « U » avec la concentration en ions chlorure.

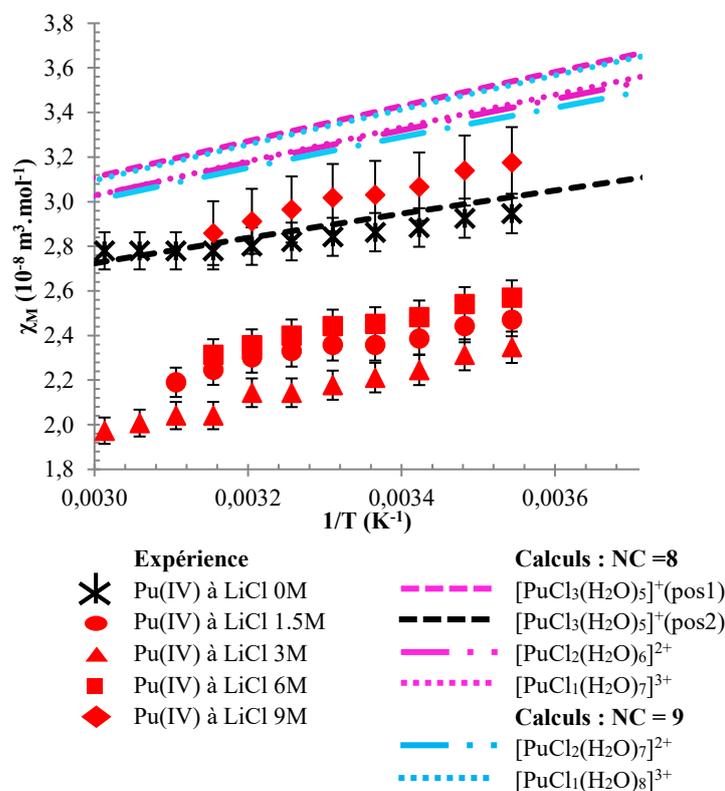


Figure 24 : Susceptibilités magnétiques molaires expérimentales [8] et calculées des cations Pu^{IV} en milieu HClO_4 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (étoiles noires) puis complété par du chlorure de lithium (1.5 , 3 , 6 et $9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en LiCl, rouge) en fonction de l'inverse de la température. Pour les calculs, le nombre de coordination ($\text{NC} = 8$ (rose et noir), 9 (turquoise)) et la position des trois ions chlorure dans la première sphère de coordination ((pos1) et (pos2), Figure 20) sont étudiés. Les couples de concentrations (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ noté aussi « M ») en Pu^{IV} et ions chlorure en milieu HClO_4 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sont : (21.4 mM ; LiCl 0 M), (29.6 mM ; LiCl 1 M), (12.9 mM ; LiCl 3 M), (10.3 mM ; LiCl 6 M), (8.3 mM ; LiCl 9 M) [8].

Comme pour les deux autres cations U^{IV} et Np^{IV} , la SM molaire est quasiment isotrope avec une très faible anisotropie apportée par l'ion chlorure dans la liaison $\text{Pu}^{\text{IV}}\text{-Cl}$, suivant la direction Z. Les neuf premiers états électroniques doivent être pris en compte pour atteindre un palier de SM molaire de l'ordre de $30.00 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (Annexe C 3.C). Le premier état excité a une SM molaire qui chute brutalement jusqu'à se rapprocher de la valeur du palier de SM molaire. Les cinq premiers états électroniques sont proches en énergies, un peu en dessous de 300 cm^{-1} . Ils sont donc peuplés et impacte fortement la SM molaire. Ce n'est pas le cas du complexe $[\text{PuCl}_6]^{2-}$ où seuls les deux premiers états excités sont très proches en énergies ($< 100 \text{ cm}^{-1}$) avant d'augmenter brutalement à 1449 cm^{-1} . Au-delà, les niveaux électroniques ne sont plus peuplés. Il faut noter que seul le complexe $[\text{PuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$ est le moins magnétique avec une SM molaire de l'état fondamental égale à $67.32 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ alors que les autres complexes présentent une SM molaire de l'état fondamental supérieure à $100 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (Annexe C 3.C).

IV.2.2.c- Bilan sur les susceptibilités magnétiques des An^{IV} en milieu chlorure

Pour conclure, les susceptibilités magnétiques molaires des actinides (IV) en milieu complexant chlorure ont pu être calculées pour U^{IV}, Np^{IV} et Pu^{IV} sur une gamme de températures accessible à la RMN en solution (de 5 à 60°C). Une variation linéaire des SM molaires en fonction de la température a mis en évidence une loi de Curie. Celle-ci a permis de calculer les constantes de Curie C et les parts de paramagnétisme indépendantes de la température χ_{TIP} , respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine des droites. L'étude de l'influence du nombre de coordination (NC = 6, 8, 9), du nombre et de la position des ions chlorure dans la première sphère de coordination a montré un comportement singulier de trois cations U^{IV}, Np^{IV} et Pu^{IV}.

Malgré les différences d'échelle de SM molaires des cations, les résultats des calculs des SM molaires sont en bon accord avec les valeurs expérimentales à 9 mol.L⁻¹ en ions chlorure pour les mêmes complexes étudiés [AnCl₃(H₂O)₅]⁺, [AnCl₂(H₂O)₆]²⁺, [AnCl₁(H₂O)₇]³⁺, [AnCl₂(H₂O)₇]²⁺, [AnCl₁(H₂O)₈]³⁺ (An^{IV} = U^{IV}, Np^{IV}, Pu^{IV}). Il a été mis en évidence que les valeurs des SM molaires des cations U^{IV} et Np^{IV} sont du même ordre de grandeur et supérieures à celles du Pu^{IV}. L'étude a également montré une plus grande sensibilité du cation U^{IV} au nombre de coordination qu'au nombre et à la position des ions chlorure. Des tendances ont pu être dégagées pour les deux autres cations Np^{IV} et Pu^{IV} indiquant ainsi une faible sensibilité de la SM molaire avec les différents paramètres étudiés.

Pour ce qui est de l'étude des susceptibilités magnétiques molaires et de leurs états électroniques, les trois cations ont présenté un comportement isotrope quelle que soit la direction de l'espace (X, Y, Z). Pour chacun d'eux, il a été nécessaire de prendre en compte les neuf à dix premiers états électroniques avant d'atteindre un palier de SM molaire.

La nature de la première sphère de coordination des cations U^{IV}, Np^{IV} et Pu^{IV} en milieu complexant chlorure (9 mol.L⁻¹) semble complexe à définir avec précision avec cette méthode de calcul plutôt basée sur des molécules en phase solide. Dans ce cas, les géométries sont considérées comme figées contrairement à la RMN en solution où les molécules sont en mouvement. L'étude des différents paramètres sur la susceptibilité magnétique molaire a montré des influences plus ou moins marquées sur les valeurs. Il serait ainsi possible d'envisager la présence d'un mélange d'espèces de géométries différentes en solution à 9 mol.L⁻¹ en ions chlorure. La dynamique moléculaire pourrait alors être un outil pertinent pour confirmer la prépondérance de certaines espèces en solution.

IV.2.3- Calculs des spectres d'absorption visible

Les calculs des susceptibilités magnétiques molaires des cations actinide (IV) (An^{IV} = U^{IV}, Np^{IV}, Pu^{IV}) en milieu complexant chlorure ont donné des valeurs en bon accord avec les mesures expérimentales à 9 mol.L⁻¹ en ions chlorure. Ces calculs donnant accès aux états électroniques, il est possible de calculer les spectres d'absorption visible. Ceux-ci sont comparés aux spectres d'absorption expérimentaux déjà enregistrés dans le cadre de la thèse de Matthieu Autillo [8]. De plus, les spectres d'absorption UV-Visible sont centrés sur de grands niveaux d'énergies contrairement aux calculs des susceptibilités magnétiques molaires. Les calculs des spectres d'absorption devraient donner accès à des informations supplémentaires.

IV.2.3.a- Spectres d'absorption expérimentaux : effet de la concentration des ions chlorure

Les spectres d'absorption expérimentaux des cations U^{IV} ($5f^2$), Np^{IV} ($5f^3$) et Pu^{IV} ($5f^4$) en milieu complexant chlorure ($HClO_4$ 1 mol.L⁻¹, $[LiCl] = 3, 6, 9$ mol.L⁻¹) sont représentés de la fin de l'Ultraviolet (350-400 nm) jusqu'au proche Infrarouge (850-1100 nm) dans la Figure 25. Quelle que soit la concentration en ions chlorure considérée, plusieurs zones (I, II et III) d'absorption peuvent être dégagées selon les cations (Tableau 5). L'absorbance expérimentale de la zone II semble la plus intense pour les trois cations (Figure 25). Cette zone d'absorption II sera plus particulièrement l'objet des comparaisons entre spectres d'absorption expérimentaux et calculés.

Tableau 5 : Zones d'absorption I, II et III déterminées pour chaque spectre d'absorption expérimental des cations U^{IV} , Np^{IV} et Pu^{IV} en milieu complexant chlorure.

	U^{IV}	Np^{IV}	Pu^{IV}
Zone I	de 400 à 580 nm	de 400 à 580 nm	de 350 à 580 nm
Zone II	de 580 à 720 nm	de 580 à 800 nm	de 580 à 950 nm
Zone III	à partir de 750 nm	de 780 à 1050 nm	à partir de 950 nm

Expérimentalement, quel que soit le cation (U^{IV} , Np^{IV} ou Pu^{IV} , Figure 25 A, Figure 25 B ou Figure 25 C respectivement), il n'y a pas de réelle modification du spectre d'absorption avec la concentration en ions chlorure. En effet, aucune nouvelle bande d'absorption n'apparaît. Seules les absorbances varient. Ceci indique des répartitions différentes des espèces avec un déplacement de l'équilibre des réactions selon la concentration en ions chlorure.

Dans le cas particulier du cation U^{IV} , la variation des absorbances expérimentales n'est pas monotone. Elles diminuent de 3 à 6 mol.L⁻¹ en ions chlorure puis augmentent faiblement de 6 à 9 mol.L⁻¹. A une telle concentration, le spectre présente des bandes d'absorption bien résolues avec une absorbance de l'ordre de 38 L.mol⁻¹.cm⁻¹ (Figure 25 A).

Pour le cation Np^{IV} , la bande d'absorption la plus intense est à 727 nm (Figure 25 B). Son absorbance expérimentale diminue progressivement avec la concentration en ions chlorure (de 3 à 9 mol.L⁻¹ en LiCl) jusqu'à atteindre une valeur de l'ordre de 67 L.mol⁻¹.cm⁻¹. Par ailleurs, dans la zone III, il faut noter que la même variation est observée pour la bande la plus intense à 967 nm. En revanche dans cette même zone, les bandes les moins intenses ont une intensité croissante avec la concentration en ions chlorure (Figure 25 B).

Contrairement aux cations U^{IV} et Np^{IV} , les absorbances expérimentales des spectres d'absorption du cation Pu^{IV} augmentent avec la concentration en ions chlorure jusqu'à une valeur de 50 L.mol⁻¹.cm⁻¹ à 707 nm (Figure 25 C). Les bandes d'absorption sont toutefois moins bien définies qu'avec les deux autres cations. La zone II est composée d'un regroupement de bandes d'absorption intense épaulées les unes aux autres ce qui réduit la résolution.

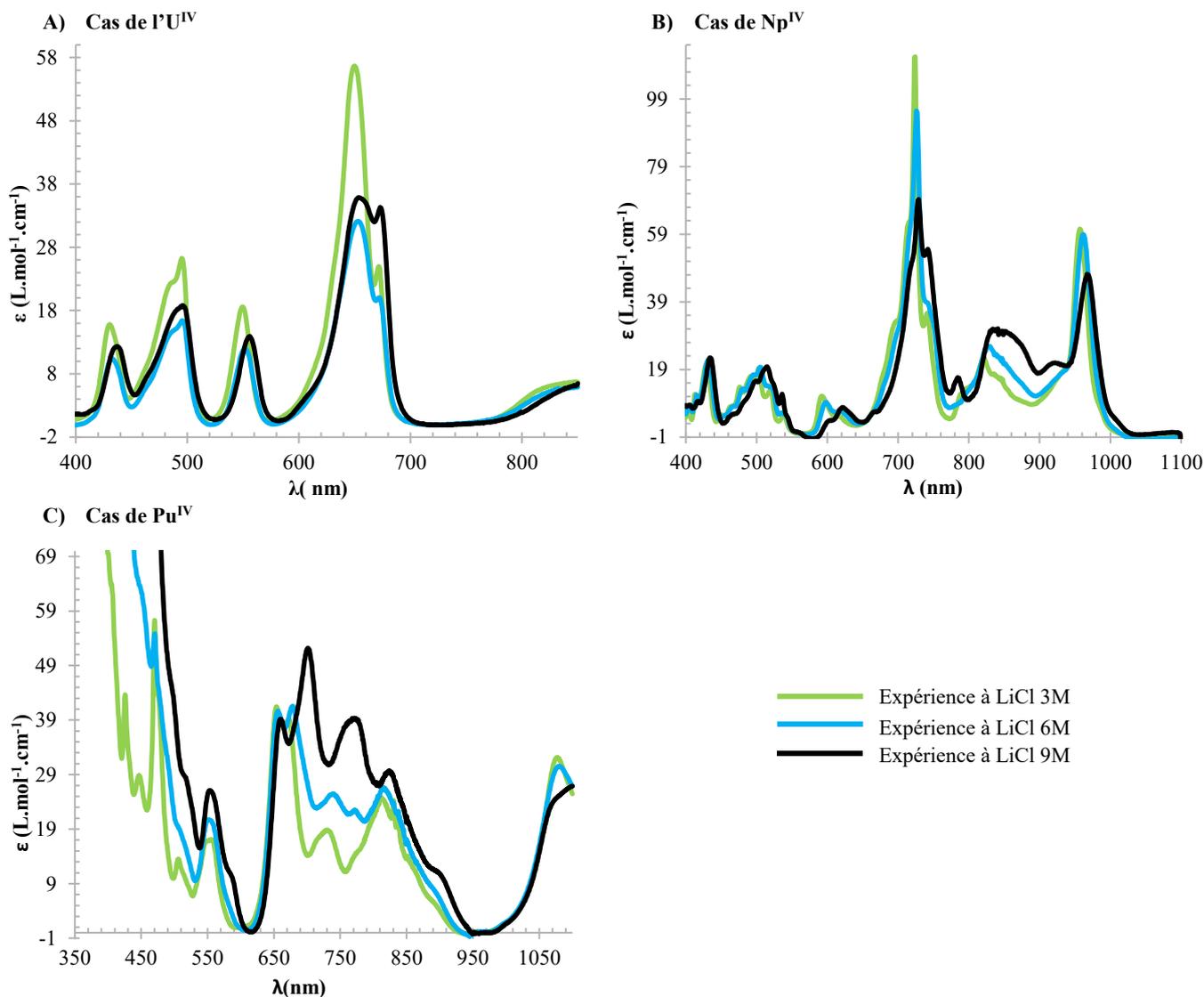


Figure 25 : Spectres d'absorption expérimentaux des cations U^{IV} (A), Np^{IV} (B) et Pu^{IV} (C) en milieu complexant chlorure pour différentes concentrations en chlorure de lithium : $[LiCl] = 3 \text{ mol.L}^{-1}$ (vert), 6 mol.L^{-1} (turquoise) et 9 mol.L^{-1} (noir) [8].

IV.2.3.b- Spectres d'absorption calculés pour les complexes d'actinide (IV) en milieu chlorure

Les complexes $[AnCl_6]^{2-}$ ($An^{IV} = U^{IV}, Np^{IV}, Pu^{IV}$) sont de géométrie octaédrique et centro-symétriques. Or, les règles de symétrie de Laporte rendent interdites les transitions $5f \rightarrow 5f$ qui conservent leur parité ($g \rightarrow g$ et $u \rightarrow u$). La présence d'un centre d'inversion ne permet pas l'absorption de l'état fondamental vers un état excité. Ces complexes limites et minoritaires dans nos conditions expérimentales n'absorbent donc pas sauf si des anisotropies, c'est-à-dire des brisures de symétrie sont présentes. Par conséquent, leurs spectres d'absorption ne sont pas calculés.

Sur la base des données de la littérature (paragraphe A.II.1.1-) à 9 mol.L^{-1} en ions chlorure, les complexes d'actinide (IV) présents en solution semblent être de stœchiométrie 1:1, 1:2 et 1:3. Dans ce travail, les spectres d'absorption sont donc calculés pour ces complexes d' An^{IV} ($An^{IV} = U^{IV}, Np^{IV}, Pu^{IV}$) : $[AnCl_1(H_2O)_7 \text{ et } 8]^{3+}$, $[AnCl_2(H_2O)_6 \text{ et } 7]^{2+}$ et $[AnCl_3(H_2O)_5]^{+}$ (pos1 et pos2) (Figure 20). Les mêmes géométries que celles utilisées pour les calculs de susceptibilités magnétiques molaires ont été considérées pour les calculs des spectres d'absorption des An^{IV} ($An^{IV} = U^{IV}, Np^{IV}, Pu^{IV}$) en milieu

complexant chlorure. Pour rappel, la première géométrie est optimisée par calculs de DFT (notée « OPT »). La seconde géométrie est optimisée à partir de la première en imposant les distances EXAFS entre l'actinide et le ligand (notée « EXAFS », Annexe C 1.A pour U^{IV}, Annexe C 2.A pour Np^{IV} et Annexe C 3.A pour Pu^{IV}) à toutes les stœchiométries.

Contrairement aux SM molaires où les deux types de géométries donnaient des résultats similaires, les spectres d'absorption visible sont différents et sensibles à l'optimisation de la géométrie des complexes « OPT » et « EXAFS ». Par conséquent, les calculs des spectres d'absorption ont été réalisés pour les deux géométries puis comparés avec les mesures expérimentales à 9 mol.L⁻¹ en ions chlorure enregistrées dans les travaux de thèse de Matthieu Autillo [8]. Puis une description des états électroniques le long du spectre d'absorption est réalisée pour étudier les transitions entre états électroniques qui expliquent l'absorption.

Calculs des spectres d'absorption visible

Les spectres d'absorption expérimentaux à 9 mol.L⁻¹ en ions chlorure sont comparés aux spectres calculés pour les trois cations U^{IV}, Np^{IV} et Pu^{IV}. Ils sont reportés respectivement pour les cations U^{IV}, Np^{IV} et Pu^{IV} dans les Figure 26, Figure 27 et Figure 28 pour les complexes [AnCl₃(H₂O)₅]⁺(pos1) et [AnCl₃(H₂O)₅]⁺(pos2) ainsi que dans les Annexe D 2, Annexe D 3 et Annexe D 4 pour les autres complexes.

Pour chacun des spectres d'absorption calculés, un décalage systématique propre à chaque cation a été réalisé pour faciliter la comparaison entre expérience et calculs. L'Annexe D 1 décrit la démarche suivie pour réaliser ces décalages des spectres d'absorption en énergies vers le rouge ainsi que leurs valeurs : 1000 cm⁻¹ pour U^{IV}, 880 cm⁻¹ pour Np^{IV} et 1600 cm⁻¹ pour Pu^{IV}.

Une fois ces décalages réalisés, il est possible de discuter des spectres d'absorption dans les trois zones I, II et III précédemment définies dans le Tableau 5. Dans la zone II, les spectres d'absorption calculés-corrigés représentent plutôt bien l'expérience à 9 mol.L⁻¹ en ions chlorure même si certaines absorbances sont différentes. Il faut remarquer que la prise en compte des distances EXAFS dans les géométries optimisées exacerbe l'absorbance de certaines bandes d'absorption. Celles-ci perdent en résolution et en informations. Ce phénomène peut s'expliquer par un abaissement de symétrie qui rend des transitions plus ou moins permises. L'allongement des distances entre l'actinide et les ions chlorure (An-Cl) contrairement à la diminution des distances entre l'actinide et les molécules d'eau (An-OH₂) dans ces géométries « EXAFS » abaissent la symétrie. En effet, les molécules d'eau sont rapprochées du centre paramagnétique alors que les ions chlorure, supposés plus encombrants, en sont éloignés ce qui rend le complexe plus dissymétrique. Les variations des distances moyennes An-Cl et An-OH₂ entre géométries « OPT » et « EXAFS » sont récapitulées dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Distances entre actinides et ions chlorure (An-Cl), entre actinide et molécule d'eau (An-OH₂) moyennes pour les géométries optimisées par DFT et EXAFS pour les trois cations U^{IV}, Np^{IV} et Pu^{IV}. La différence entre An-Cl et An-OH₂ entre les géométries optimisées par DFT et EXAFS est notée Δ. Toutes les distances sont exprimées en angström (Å).

	U ^{IV}	Np ^{IV}	Pu ^{IV}
An-Cl (OPT → EXAFS) (Å)	2.66 → 2.71	2.65 → 2.69	2.66 → 2.62
An-OH ₂ (OPT → EXAFS) (Å)	2.52 → 2.41	2.50 → 2.44	2.49 → 2.39
Δ(An-Cl – An-OH ₂) (OPT → EXAFS) (Å)	0.14 → 0.33	0.15 → 0.25	0.17 → 0.23

Par ailleurs, les absorbances calculées sont du même ordre de grandeur que l'expérience à 9 mol.L⁻¹ en ions chlorure pour les cations U^{IV} (Figure 26 et Annexe D 2) et Np^{IV} (Figure 27 et Annexe D 3), respectivement de l'ordre de 18 à 38 L.mol⁻¹.cm⁻¹ et de 40 à 69 L.mol⁻¹.cm⁻¹. Par contre, ce n'est pas le cas pour le cation Pu^{IV} (Figure 28 et Annexe D 4) où les absorbances expérimentales sont de l'ordre de 50 L.mol⁻¹.cm⁻¹ et supérieures d'un facteur trois à celles calculées.

Dans le cas particulier de l'uranium (IV) (Figure 26 et Annexe D 2), les enveloppes des spectres d'absorption expérimentaux sont globalement en bon accord avec celles des spectres calculés. Toutefois, une forte bande d'absorption située à 580 nm est présente sur le spectre calculé-corrigé du complexe avec la géométrie optimisée avec les distances EXAFS [UCl₁(H₂O)₇]³⁺ mais pas sur l'expérimental (Annexe D 2.D). Il est difficile d'expliquer un tel phénomène.

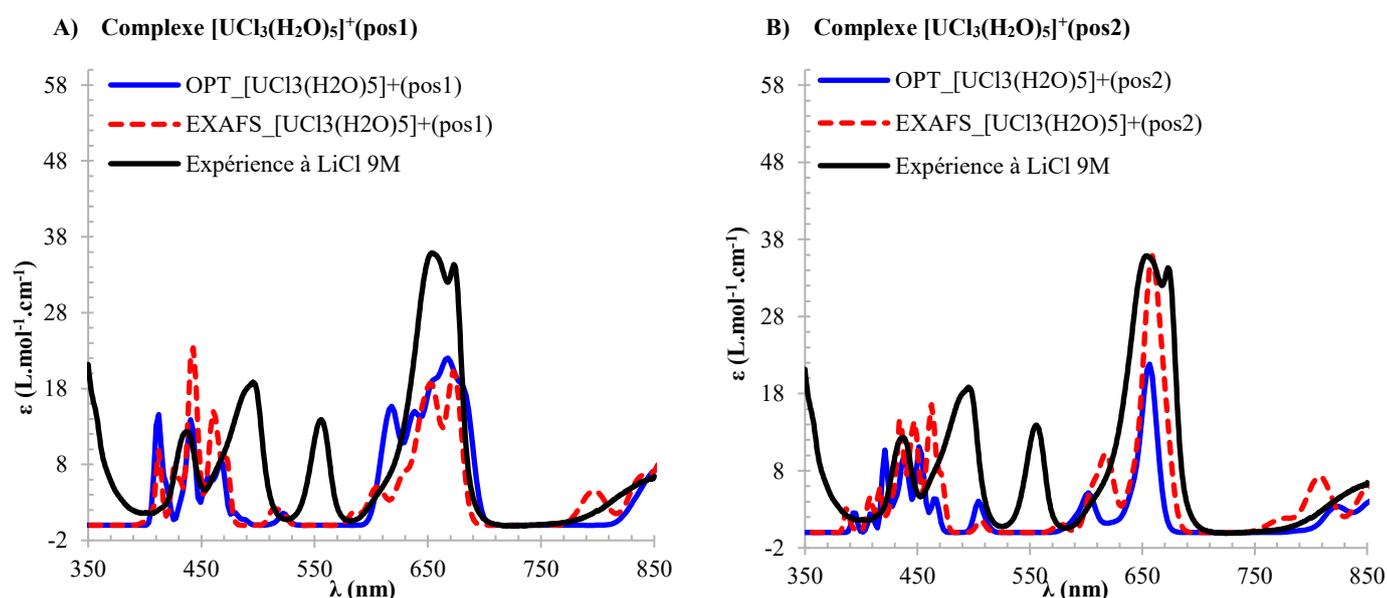


Figure 26 : Spectres d'absorption expérimentaux pour le cation U^{IV} à 9 mol.L⁻¹ en LiCl (noir) et calculés-corrigés pour les complexes [UCl₃(H₂O)₅]⁺(pos1) (A) et [UCl₃(H₂O)₅]⁺(pos2) (B) à partir des distances optimisées par DFT notés « OPT » (bleu) et EXAFS notés « EXAFS » (rouge).

Pour le cation Np^{IV} (Figure 27 et Annexe D 3), il faut observer la présence de deux bandes d'absorption calculées-corrigées bien distinctes au lieu d'une seule expérimentalement à 731 nm. L'exacerbation des absorbances est aussi plus importante pour les complexes avec un nombre de coordination de neuf : [NpCl₂(H₂O)₇]²⁺ et [NpCl₁(H₂O)₈]³⁺ (Annexe D 3.E et Annexe D 3.F).

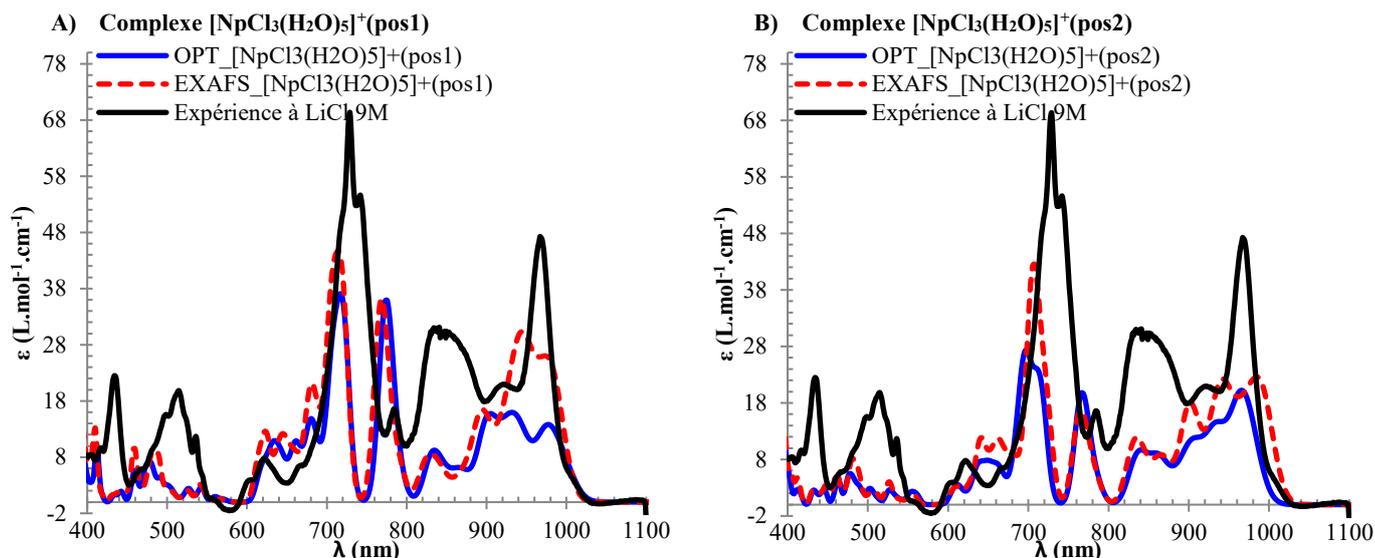


Figure 27 : Spectres d'absorption expérimentaux pour le cation Np^{IV} à 9 mol.L^{-1} en LiCl (noir) et calculés-corrigés pour les complexes $[\text{NpCl}_3(\text{H}_2\text{O})_5]^+(\text{pos1})$ (A) et $[\text{NpCl}_3(\text{H}_2\text{O})_5]^+(\text{pos2})$ (B) à partir des distances optimisées par DFT notés « OPT » (bleu) et EXAFS notés « EXAFS » (rouge).

Quant au cation Pu^{IV} (Figure 28 et Annexe D 4), il faut noter que les absorbances calculées restent inférieures à l'expérience quelle que soit la nature de la première sphère de coordination. La précision des bandes d'absorption en est réduite. Il semblerait qu'un mélange des différentes espèces étudiées pourrait peut-être permettre de reproduire plus finement le spectre expérimental à 9 mol.L^{-1} en ions chlorure.

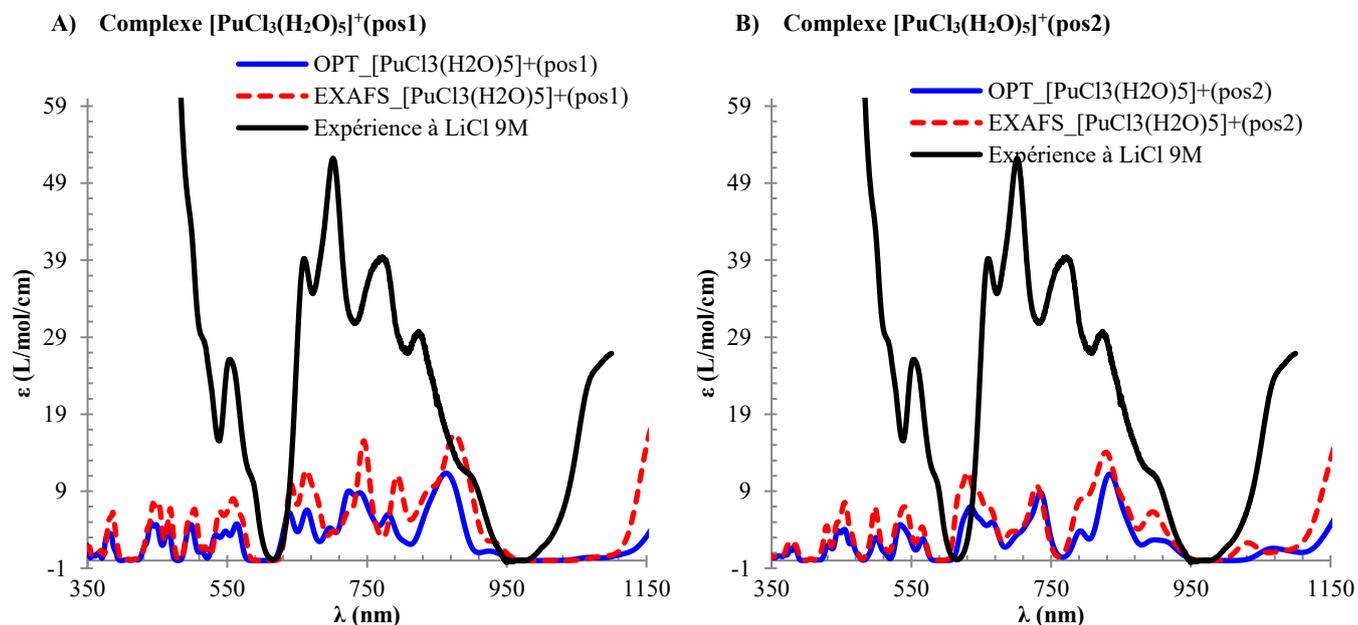


Figure 28 : Spectres d'absorption expérimentaux pour le cation Pu^{IV} à 9 mol.L^{-1} en LiCl (noir) et calculés-corrigés pour les complexes $[\text{PuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_5]^+(\text{pos1})$ (A) et $[\text{PuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_5]^+(\text{pos2})$ (B) à partir des distances optimisées par DFT notés « OPT » (bleu) et EXAFS notés « EXAFS » (rouge).

Etude des états électroniques

Même si les spectres d'absorption calculés-corrigés ne reproduisent pas avec précision les spectres expérimentaux, il est quand même intéressant d'étudier les transitions entre les états électroniques. Ceci permet d'identifier l'origine des absorptions pour *in fine* améliorer le calcul. Cette partie ne consiste donc pas à comparer l'expérience et le calcul mais à attribuer les bandes d'absorption.

Les spectres d'absorption calculés ont donné des répartitions d'états électroniques similaires quelle que soit la géométrie considérée. Seules les absorbances changent. Par conséquent, l'étude de l'absorption des états électroniques s'est focalisée sur les complexes avec des géométries impliquant des distances optimisées par DFT. De plus, la répartition des états électroniques étant comparable pour tous les complexes, seule l'étude du complexe « OPT » $[\text{AnCl}_3(\text{H}_2\text{O})_5]^+(\text{pos1})$ ($\text{An}^{\text{IV}} = \text{U}^{\text{IV}}, \text{Np}^{\text{IV}}, \text{Pu}^{\text{IV}}$, Figure 20) est explicitée ; les mêmes observations pouvant être réitérées pour les autres complexes Annexe E 1 pour U^{IV} , Annexe E 2 pour Np^{IV} et Annexe E 3 pour Pu^{IV} .

Pour cette étude, il est important de noter que les spectres d'absorption calculés avec les états électroniques correspondants sont reportés sans décalage en énergies dans les Figure 29 et l'Annexe E 1 pour U^{IV} , dans la Figure 30 et l'Annexe E 2 pour Np^{IV} et dans la Figure 31 et l'Annexe E 3 pour Pu^{IV} . Pour chaque cation et quelle que soit la nature de la première sphère de coordination, le diagramme de densité d'états est également représenté au-dessous du spectre d'absorption calculé. Celui-ci fait l'inventaire de tous les états (muets ou non). Comme précédemment, les zones d'absorption I, II et III sont identifiables sur chaque spectre d'absorption. D'autre part, l'intensité des bandes dépend de la transition considérée. Plus elle est permise et plus l'absorbance est importante.

Dans le cas particulier de la zone II du complexe « OPT » $[\text{UCl}_3(\text{H}_2\text{O})_5]^+(\text{pos1})$ (Figure 29), un mélange complexe d'états électroniques permet l'absorption. Cette zone II est gouvernée par une combinaison de triplets ^3P , ^3F avec les singulets ^1G , ^1D . Il est possible de considérer une contribution de 50% de triplets et 50% de singulets pour la bande la plus intense (Figure 29). De plus, le spectre calculé ne présente pas de bande d'absorption autour de 700 nm soit 14300 cm^{-1} . L'absorption de la zone I est quant à elle dominée par le triplet ^3P et le singulet ^1I ce qui représente une contribution de 20% de triplets et 80% de singulets (Figure 29). Une absence importante de couplage singulet / singulet semblerait être observée. Enfin, la zone III est due à une majorité de triplets $^3\text{H}_6$.

Par ailleurs, le terme de l'ion libre du cation U^{IV} est principalement un triplet $^3\text{H}_4$. Les calculs ont permis de déterminer la composition de l'état fondamental des complexes U^{IV} en milieu complexant chlorure : 90% de triplets et 10% de singulets. De plus, J est un bon nombre quantique pour l'ion libre. Les orbitales $5f$ étant semi internes, le spectre de l'ion complexé est assimilable à celui de l'ion libre. Par conséquent, il est possible de noter les états de l'ion complexé avec les notations de l'ion libre. L'ion libre a un état excité $J = 4$ à 17000 cm^{-1} (600 nm) et un état $J = 2$ séparés de 1000 cm^{-1} à 625 nm (Figure 29). Or, l'effet du champ de ligands éclate chaque bande d'au moins 1000 cm^{-1} . Donc ces deux bandes dans l'ion complexé se recouvrent. A 800 nm (12500 cm^{-1}), l'absorption est moindre due à la transition $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ qui absorbe avec une composante J différente pour un même terme LS. Ceci diminue l'intensité. Pour les faibles longueurs d'ondes (inférieures à 500 nm), la densité d'états est importante mais l'absorption n'est pas vraiment marquée.

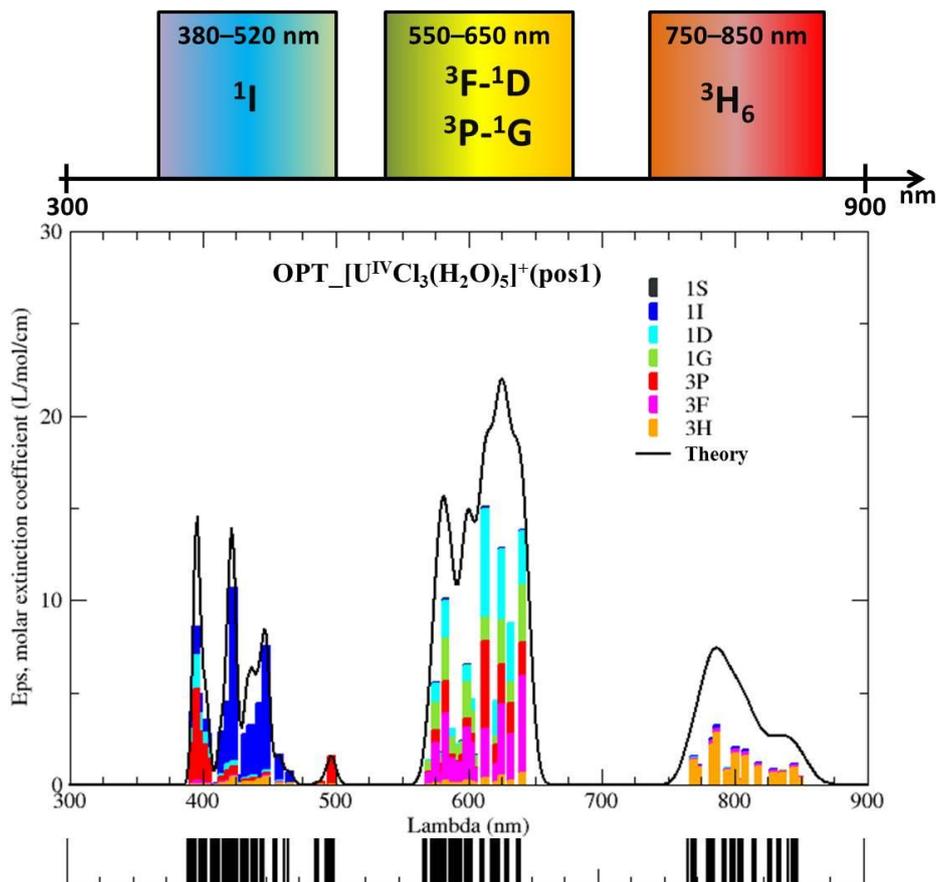


Figure 29 : Spectre d'absorption calculé du complexe $[\text{UCl}_3(\text{H}_2\text{O})_5]^+(\text{pos1})$ (où les trois ions chlorure sont positionnés de manière à diminuer l'encombrement stérique) de 300 à 900 nm et décomposition de chaque état en terme LS. Le schéma récapitulatif de cette décomposition est décrit au-dessus du spectre d'absorption. Les bâtons noirs en dessous du spectre montrent le diagramme de densité d'états.

Le même travail a été réalisé pour le cation Np^{IV} (Figure 30). Il faut noter la présence d'une combinaison plus complexe des états électroniques dans tout le domaine du spectre d'absorption comparé au cas d' U^{IV} . Les zones II et III comprises entre 580 et 950 nm sont dominées par un recouvrement de bandes entre les quartets $^4\text{I}_{5/2}$, ^4G et ^4F et les doublets ^2G , $^2\text{J}^2\text{D}^2\text{P}$.

Le terme de l'ion libre du cation Np^{IV} ($5f^3$) est principalement un quartet $^4\text{I}_{9/2}$. L'état fondamental des complexes Np^{IV} en milieu complexant chlorure est composé à 83% de quartets et 17% de doublets. Ceux-ci ne semblent pas avoir un impact aussi important sur l'absorption que les 10% de singulets avec les complexes d' U^{IV} en milieu chlorure. En effet, ils sont portés par le doublet ^2H de plus basse énergie (Figure 30). Ce dernier semble se coupler avec le bloc $^2\text{J}^2\text{D}^2\text{P}$ qui absorbe (Figure 30). L'effet du doublet est faible pour les complexes de Np^{IV} mais il absorbe quand même vers les hautes énergies comme pour les complexes d' U^{IV} avec le triplet.

Quant à la partie spin-orbite de l'ion libre, les deux massifs ^4F sont un mélange J-J ($J = 5/2$ puis $J = 3/2$) dû à un multi spin-free avec spin-orbite (Figure 30). De 400 à 550 nm, le doublet est majoritaire avec un mélange $^2\text{J}^2\text{D}^2\text{P}$. Pour les complexes $[\text{NpCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et $[\text{NpCl}_2(\text{H}_2\text{O})_7]^{2+}$ qui possèdent un ion chlorure de moins dans la première sphère de coordination (Annexe E 2), les doublets sont exacerbés. Pour les faibles longueurs d'onde (de 400 à 550 nm), la densité d'états est particulièrement importante comparée à des longueurs d'onde supérieures (de 650 à 700 nm) mais l'absorption n'est pas aussi intense.

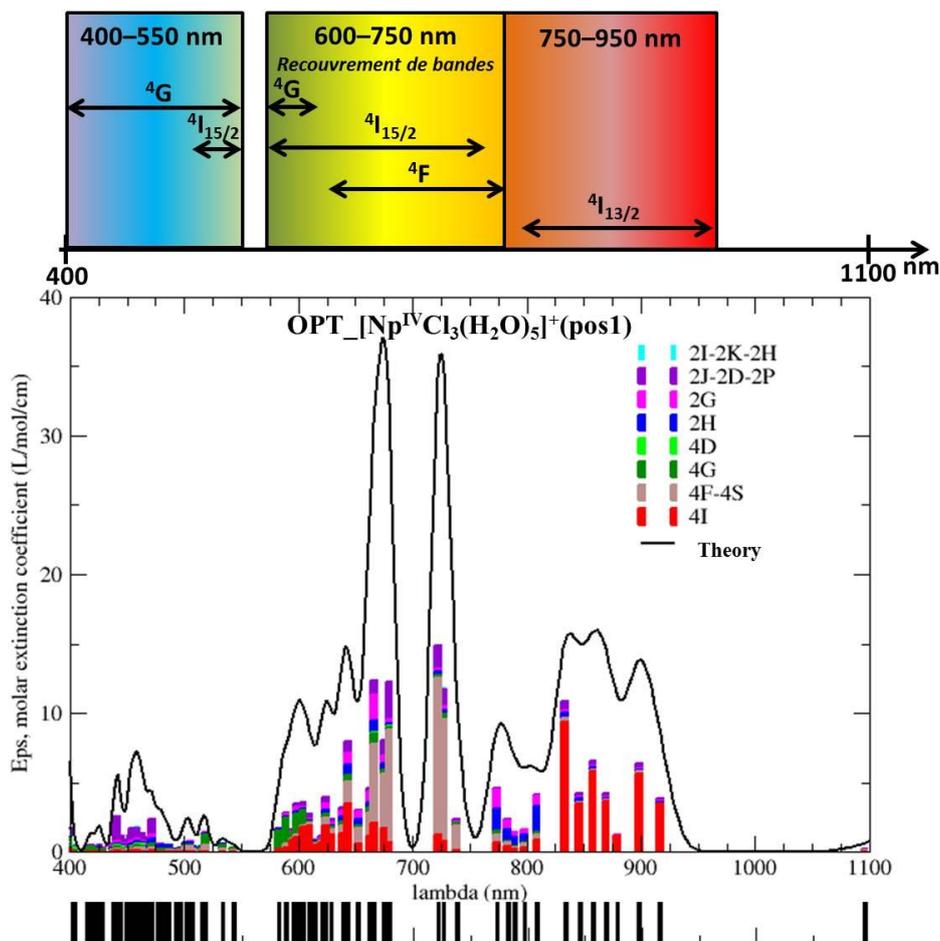


Figure 30 : Spectre d'absorption calculé du complexe $[\text{Np}^{\text{IV}}\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_5]^+(\text{pos1})$ (où les trois ions chlorure sont positionnés de manière à diminuer l'encombrement stérique) de 400 à 1100 nm et décomposition de chaque état en terme LS. Le schéma récapitulatif de cette décomposition est décrit au-dessus du spectre d'absorption. Les bâtons noirs en dessous du spectre montrent le diagramme de densité d'états.

Comparés aux cations U^{IV} et Np^{IV} , un recouvrement encore plus important de bandes est observé pour le cation Pu^{IV} (Figure 31). La superposition des bandes LS peut expliquer ce phénomène (Figure 31). Le terme de l'ion libre du cation Pu^{IV} ($5f^4$) est principalement un quintuplet $^5\text{I}_4$. La nature de l'état fondamental des complexes Pu^{IV} en milieu complexant chlorure a été identifiée comme étant composée de 79% de quintuplets et 21% de triplets. Seul un couplage spin-orbite (LS) peut être réalisé entre un quintuplet et un triplet, et entre un triplet et un singulet. Ceci s'explique par la règle $\Delta S = \pm 1$, où le couplage du quintuplet avec un singulet est négligeable. Les singulets ne sont donc pas pris en compte dans l'analyse des spectres.

Le calcul a montré que le quintuplet ^5I est représenté par les treize premiers états. L'analyse du spectre spin-orbite de l'ion libre (Figure 31) indique que l'absorption est dominée par différents quintuplets selon les longueurs d'ondes considérées. Les quintuplets $^5\text{I}_6$, $^5\text{I}_7$ et $^5\text{I}_8$ sont majoritaires de 1000 à 1100 cm^{-1} (soit de 910 à 1000 nm) pour $^5\text{I}_6$, puis de 12500 à 14285 cm^{-1} (soit de 700 à 800 nm) pour $^5\text{I}_7$ et de 14285 à 16667 cm^{-1} (soit de 600 à 700 nm) pour $^5\text{I}_8$. Quant au quintuplet ^5G , il est présent par des bandes ponctuelles dans la même région que $^5\text{I}_8$. Un recouvrement encore plus important que celui observé pour le cation Np^{IV} est présent dans la zone comprise entre 550 et 850 nm : les quintuplets $^5\text{I}_8$ et $^5\text{I}_7$, $^5\text{F}^5\text{S}$, ^5G , ^5D interagissent fortement avec les triplets ^3F , ^3K , ^3H - ^3G - ^3D - ^3P (Figure 31).

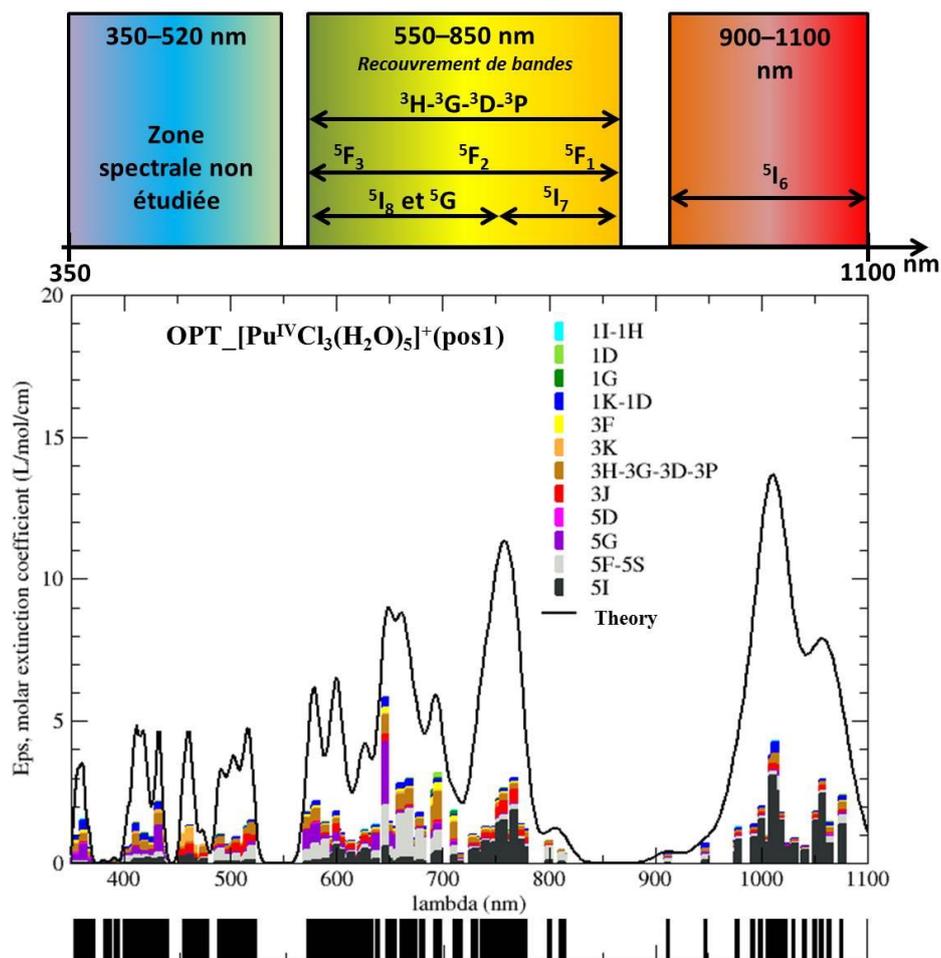


Figure 31 : Spectre d'absorption calculé du complexe $[\text{Pu}^{\text{IV}}\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_5]^+(\text{pos1})$ (où les trois ions chlorure sont positionnés de manière à diminuer l'encombrement stérique) de 350 à 1100 nm et décomposition de chaque état en terme LS. Le schéma récapitulatif de cette décomposition est décrit au-dessus du spectre d'absorption. Les bâtons noirs en dessous du spectre montrent le diagramme de densité d'états.

IV.2.3.c- Bilan sur les spectres d'absorption visible des actinides (IV) en milieu chlorure

Pour conclure, l'obtention des niveaux électroniques utilisés pour les calculs des susceptibilités magnétiques a permis de calculer les spectres d'absorption des cations U^{IV} , Np^{IV} et Pu^{IV} en milieu complexant chlorure.

Les enveloppes des spectres d'absorption calculés-corrigés sont en bon accord avec l'expérience à 9 mol.L⁻¹ en ions chlorure pour les trois cations actinide (IV) U^{IV} , Np^{IV} et Pu^{IV} et plus spécialement pour leurs bandes d'absorption principales (zone II). Les absorbances calculées des bandes d'absorption sont également du même ordre de grandeur que l'expérience sauf pour le cation Pu^{IV} où elles sont inférieures d'un facteur trois.

Un décalage systématique vers le rouge ou les basses énergies des spectres d'absorption calculés par rapport à l'expérience a dû être appliqué pour chaque cation : 1000 cm⁻¹ pour U^{IV} , 880 cm⁻¹ pour Np^{IV} et 1600 cm⁻¹ pour Pu^{IV} . Ceci pourrait être assimilé à un effet néphélauxétique qui indique une forte covalence des orbitales *f* pour lesquelles le volume spatial est augmenté [48]. Dans notre cas, il serait intéressant de calculer les spectres d'absorption des complexes en milieu non complexant (HClO_4 1

mol.L⁻¹) pour étudier l'effet des molécules d'eau. Ces calculs permettraient ainsi de pouvoir compenser un effet sous-estimé dans les calculs et lié à la dilatation des orbitales 5f.

De plus, les calculs des spectres d'absorption sont centrés sur de grands niveaux d'énergies contrairement aux calculs des susceptibilités magnétiques molaires. Dans les deux cas, des décalages sensibles sont perceptibles par rapport aux résultats expérimentaux selon les espèces. La précision du calcul est donc indépendante des niveaux d'énergies. Un recouvrement plus ou moins complexe d'états électroniques selon les cations semble expliquer l'absorption.

Cette méthode de calcul est prometteuse car elle est presque qualitative. Elle permet d'identifier les transitions électroniques impliquées pour chaque bande d'absorption. Par ailleurs, les espèces étant étudiées individuellement, il semblerait intéressant d'envisager les calculs avec un mélange d'espèces de géométries différentes en solution.

IV.3- Susceptibilité magnétique des actinides (IV) en milieu nitrate

Cette partie introduit les premiers calculs des susceptibilités magnétiques molaires des cations An^{IV} (An^{IV} = U^{IV}, Np^{IV}, Pu^{IV}) en milieu complexant nitrate. L'étude de l'influence de la nature des anions sur la SM molaire des actinides (IV) est réalisée. Ce ligand nitrate possède deux modes de denticité pour se lier au cation. Il peut être lié au cation paramagnétique par un seul ou par deux oxygènes. Il peut être considéré comme étant monodentate ou bidentate respectivement.

Les mesures expérimentales des susceptibilités magnétiques molaires des actinides (IV) (An^{IV} = U^{IV}, Np^{IV}, Pu^{IV}) en milieu acide perchlorique (HClO₄, 1 mol.L⁻¹) puis en milieu acide perchlorique 1 mol.L⁻¹ complété par du nitrate de lithium (de 1 à 9 mol.L⁻¹) ont été réalisées dans le cadre de la thèse de Matthieu Autillo [8] entre 5 et 60°C. Ces mesures sont utilisées pour comparer calculs et expérience de la même manière que pour le milieu complexant chlorure.

Cependant, cette étude inclut seulement les premiers calculs de SM molaires en milieu complexant nitrate 9 mol.L⁻¹. En effet, le mode de denticité des groupements nitrate ainsi que le nombre de coordination, le nombre et la position des groupements nitrate et des molécules d'eau impliquent la prise en compte de nombreuses géométries de complexes. Nous avons donc fait le choix de considérer la présence d'une seule espèce où le cation An^{IV} est entouré de six groupements nitrate monodentés : [An(NO₃)₆]²⁻ (An^{IV} = U^{IV}, Np^{IV}, Pu^{IV}, Figure 32). Nous sommes conscients que sa prépondérance n'est pas maximale dans nos conditions expérimentales. Les calculs réalisés pour ces complexes permettent de simplifier dans un premier temps cette étude. Ces complexes [An(NO₃)₆]²⁻ ont une géométrie octaédrique. La SM molaire est calculée par la même méthode SO-CASPT2 (paragraphe A.I.4-). Les mesures expérimentales des SM molaires ainsi que les premiers calculs sont reportés dans l'Annexe F 2 pour les trois cations U^{IV}, Np^{IV} et Pu^{IV}.

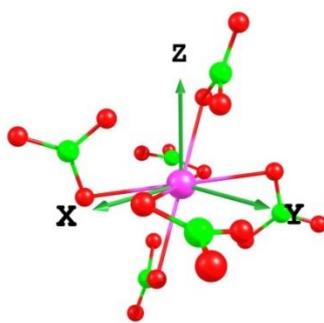


Figure 32 : Structure 3D de la configuration envisagée pour les complexes $[\text{An}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ ($\text{An}^{\text{IV}} = \text{U}^{\text{IV}}, \text{Np}^{\text{IV}}, \text{Pu}^{\text{IV}}$). L'actinide au centre du complexe est représenté en rose et les autres atomes en vert (N) et rouge (O).

Les premiers calculs ont montré que les susceptibilités magnétiques molaires calculées pour les complexes $[\text{U}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ et $[\text{U}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ sont du même ordre de grandeur que l'expérience à 9 mol.L^{-1} en ions nitrate (Annexe F 2). Ceci n'est pas réaliste des espèces présentes en solution à une telle concentration. Au contraire, les SM molaires calculées pour le complexe $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ s'éloignent de l'expérience à 9 mol.L^{-1} en ions nitrate. Les calculs des constantes de Curie ont indiqué des écarts importants avec les valeurs expérimentales à 9 mol.L^{-1} en ions nitrate (Annexe F 2).

Pour conclure, une étude plus complète impliquant des géométries avec des groupements nitrate bidentés ou un mélange de groupements nitrate mono- et bidentés ainsi que la présence de molécules d'eau devrait être envisagée pour affiner les premiers résultats (Annexe F 2).

V- Etude des cations actinyle $An^V O_2^+$ et $An^{VI} O_2^{2+}$

Au cours de sa thèse, Matthieu Autillo a mesuré par la méthode d'Evans les susceptibilités magnétiques molaires des cations actinyle $An^V O_2^+$ et $An^{VI} O_2^{2+}$ ($An^V = Np^V$ et $An^{VI} = Np^{VI}, Pu^{VI}$) en milieu aqueux acide perchlorique (non complexant, $HClO_4$, 1 mol.L⁻¹) puis en milieu $HClO_4$ 1 mol.L⁻¹ complété par du chlorure et nitrate de lithium à 1, 3, 6 et 9 mol.L⁻¹ [8].

En revanche, aucun calcul de susceptibilité magnétique molaire a été réalisé pour valider et appuyer les résultats expérimentaux pour les actinyles (V) et (VI). Par conséquent, les calculs des SM molaires des $An^V O_2^+$ et $An^{VI} O_2^{2+}$ ($An^{V/VI} = Np^{V/VI}, Pu^{V/VI}$) en milieu non complexant sont réalisés dans ce travail. De plus, la SM molaire du cation $Pu^V O_2^+$ en milieu non complexant est également mesurée au laboratoire pour compléter les données expérimentales. Cette mesure a ainsi contribué à la rédaction d'un article avec Elodie Dalodière [64].

Dans une seconde partie, les susceptibilités magnétiques molaires des actinyles (V) et (VI) ($An^{V/VI} = Np^{V/VI}, Pu^{V/VI}$) en milieux complexants chlorure et nitrate concentrés (9 mol.L⁻¹) sont calculées. Puis les états électroniques obtenus pour les calculs des SM molaires ont permis de calculer les spectres d'absorption visible de ces complexes. Ces spectres calculés sont comparés aux mesures expérimentales réalisées également dans le cadre de la thèse de Matthieu Autillo [8].

V.1- Mesure de la susceptibilité magnétique du cation $Pu^V O_2^+$ en milieu non complexant

Les deux échantillons du cation $Pu^V O_2^+$ reçus ont été préparés pour la première fois par sonochimie au laboratoire L18 d'Atalante par Elodie Dalodière et Matthieu Virot [64]. Cette méthode de préparation originale a été développée pour obtenir le cation propre et stable en phase aqueuse. Les échantillons sont conditionnés en phase aqueuse pH = 2.0 (D_2O/H_2O). Une goutte de tert-BuOH est ajoutée dans les solutions de travail et de référence (paragraphe A.I.1-). La présence de D_2O est nécessaire pour réaliser le « lock » du signal RMN.

La mesure de SM molaire du cation $Pu^V O_2^+$ en fonction de la température a ensuite été réalisée au laboratoire LN1 d'Atalante sur deux échantillons de concentrations différentes : 3.8·10⁻³ mol.L⁻¹ [64] et 13.2·10⁻³ mol.L⁻¹. Cette concentration en $Pu^V O_2^+$ a été obtenue par bullage sous flux d'Argon pour augmenter la variation des déplacements chimiques du tert-BuOH et ainsi, améliorer la précision des mesures. Les spectres d'absorption visible sont décrits respectivement dans la Figure 33 et la Figure 34. La bande d'absorption caractéristique du $Pu^V O_2^+$ est située à 569 nm.

Dans l'échantillon de plus faible concentration, des traces de $Pu^{VI} O_2^{2+}$ sont présentes à 830 nm (Figure 33) : $[Pu^{VI} O_2^{2+}] < 6.6 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹. Or, la susceptibilité magnétique molaire de ce cation est de $\chi_M(Pu^{VI} O_2^{2+}) = 4.75 \cdot 10^{-8}$ m³.mol⁻¹. A une telle concentration, cela correspond à une SM molaire de $3.14 \cdot 10^{-11}$ m³.mol⁻¹ ce qui est très inférieur à la sensibilité de la mesure RMN.

Dans l'échantillon de plus forte concentration, la spectrophotométrie d'absorption UV-Visible montre une concentration en $Pu^V O_2^+$ de l'ordre de 13.2·10⁻³ mol.L⁻¹ (Figure 34). En revanche, une bande d'absorption à 455 nm est présente. Elle est caractéristique d'un « cluster » $Pu^{IV}/Pu^{VI} O_2^{2+}$ [64] où la bande du $Pu^{VI} O_2^{2+}$ à 830 nm diminue de moitié après l'analyse RMN (Figure 34). Cette espèce n'est cependant pas encore caractérisée à ce jour. Il n'est donc pas possible de la quantifier.

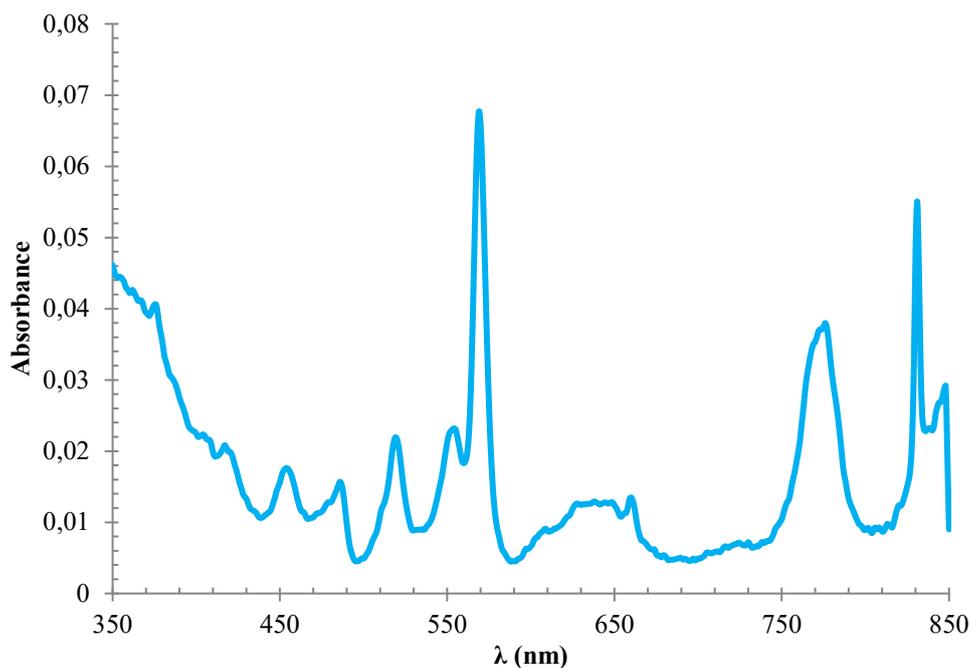


Figure 33 : Spectre d'absorption du cation $\text{Pu}^{\text{VO}_2^+}$ en milieu non complexant (perchlorate, ClO_4^-) avant l'analyse RMN. Le spectre d'absorption est inchangé après analyse RMN : $\epsilon(\text{Pu}^{\text{VO}_2^+}, 569 \text{ nm}) = 19 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, $[\text{Pu}^{\text{VO}_2^+}] = 3.8\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\epsilon(\text{Pu}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}, 830 \text{ nm}) = 367 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, $[\text{Pu}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}] = 6.6\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (traces).

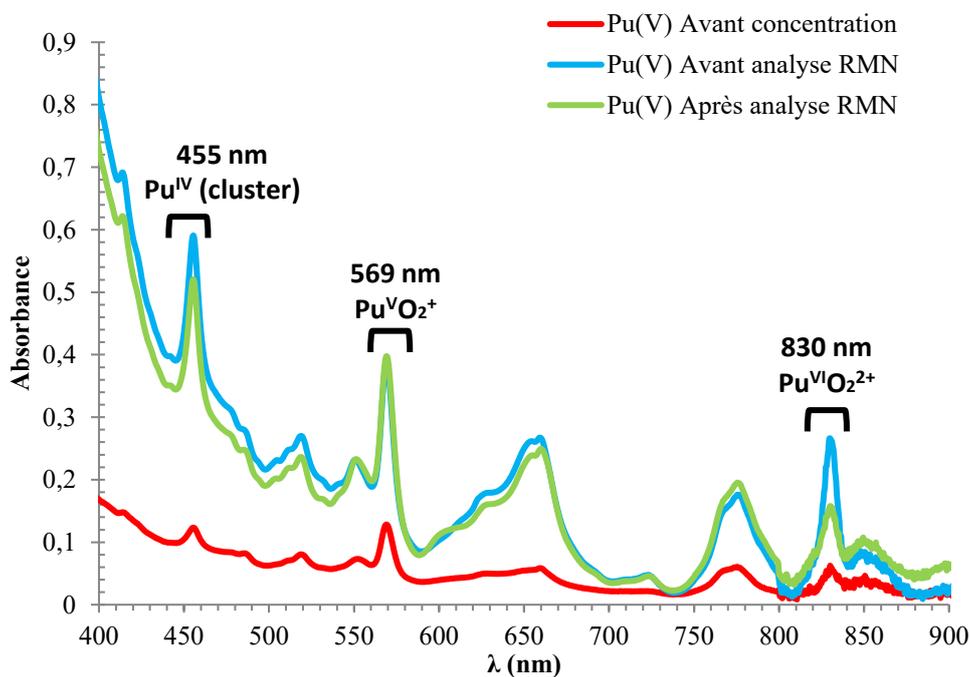


Figure 34 : Spectres d'absorption du cation $\text{Pu}^{\text{VO}_2^+}$ en milieu non complexant (perchlorate, ClO_4^-) avant concentration (en rouge), avant analyse RMN (en turquoise) et après analyse RMN (en vert) : $\text{pH} = 1.4$, $\epsilon(\text{Pu}^{\text{VO}_2^+}, 569 \text{ nm}) = 19 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, $[\text{Pu}^{\text{VO}_2^+}]_{\text{rouge}} = 4.1\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Pu}^{\text{VO}_2^+}]_{\text{turquoise}} = [\text{Pu}^{\text{VO}_2^+}]_{\text{vert}} = 13.2\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\epsilon(\text{Pu}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}, 830 \text{ nm}) = 367 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, $[\text{Pu}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}]_{\text{rouge}} = 7.0\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (traces), $[\text{Pu}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}]_{\text{turquoise}} = 6.2\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Pu}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}]_{\text{vert}} = 2.8\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

La SM molaire du cation $\text{Pu}^{\text{V}}\text{O}_2^+$ en milieu non complexant a été mesurée puis confrontée aux calculs de chimie théorique (paragraphe A.V.2.2-).

L'échantillon de plus faible concentration a permis de montrer que la présence ou non d'un dégazage aux ultrasons sous azote donne des SM molaires en fonction de la température similaires. Il est donc possible de faire une moyenne des mesures (Figure 35) [64]. Les fortes incertitudes expérimentales sont plutôt liées à la faible concentration en $\text{Pu}^{\text{V}}\text{O}_2^+$. Les valeurs moyennes sont représentées dans la Figure 35 avec les barres d'incertitudes. A 25°C, la SM molaire du $\text{Pu}^{\text{V}}\text{O}_2^+$ est de $1.66 \pm 0.8 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (Figure 35 et Annexe G 2.A). De plus, le spectre d'absorption avant et après analyse RMN montre que le cation est pur et qu'il n'a pas évolué.

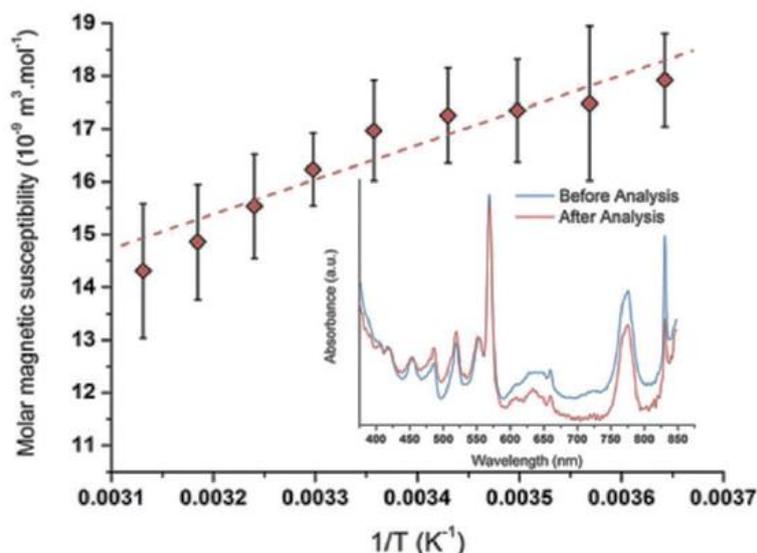


Figure 35 : SM molaires moyennes expérimentales (en points rouge, avec les incertitudes associées à la mesure) et calculées (en trait continu rouge) en fonction de l'inverse de la température pour la première mesure du cation $\text{Pu}^{\text{V}}\text{O}_2^+$ en milieu non complexant. Spectres d'absorption avant (bleu) et après (rouge) analyse RMN : $\epsilon(\text{Pu}^{\text{V}}\text{O}_2^+, 569 \text{ nm}) = 19 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, $[\text{Pu}^{\text{V}}\text{O}_2^+] = 3.8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ [64].

Quant à l'échantillon de plus forte concentration, les mesures expérimentales des SM molaires en fonction de la température ont montré des valeurs fortement supérieures à la première : $2.78 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ au lieu de $1.66 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ respectivement (Annexe G 2.A). Les constantes de Curie montrent d'ailleurs bien cette différence : $C^{\text{exp}}(\text{moyenne faible conc.}) = 690 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1} < C^{\text{exp}}(\text{forte conc.}) = 1131 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cette différence de valeurs n'est donc pas surprenante. Elle confirme la présence de l'espèce paramagnétique ayant une bande d'absorption à 455 nm (Figure 34) qui empêche l'exploitation des résultats.

V.2- Calcul des susceptibilités magnétiques des cations actinyle $\text{An}^{\text{V}}\text{O}_2^+$ et $\text{An}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ en milieu non complexant

Le milieu acide perchlorique $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ correspond à un milieu non complexant. Celui-ci implique la présence de molécules d'eau exclusivement dans la première sphère de coordination équatoriale des cations actinyle $\text{An}^{\text{V}}\text{O}_2^+$ et $\text{An}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ ($\text{An}^{\text{V/VI}} = \text{Np}^{\text{V/VI}}, \text{Pu}^{\text{V/VI}}$). Le Tableau 7 reporte les distances de la liaison -yle ($d(\text{An}=\text{O}_{\text{yle}})$ en Å) et les distances entre l'actinide et l'oxygène de la molécule d'eau ($d(\text{An}-\text{OH}_2)$ en Å) mesurées par EXAFS dans la littérature pour les différents cations actinyle (V) et (VI). En moyenne, il semblerait que le plan équatorial soit composé de quatre à cinq molécules d'eau

pour un cation actinyle au degré d'oxydation (+V) et de cinq molécules d'eau uniquement pour un cation actinyle au degré d'oxydation (+VI) (Tableau 7). Par conséquent, les calculs prennent en compte ces deux types de géométrie.

Tableau 7 : Nombre de coordination et distances axiale ($d(\text{An}=\text{O})$, en Å) et équatoriale ($d(\text{An}-\text{OH}_2)$, en Å) déterminés par EXAFS en solution aqueuse pour les cations $\text{Np}^{\text{V}}\text{O}_2^+$, $\text{Pu}^{\text{V}}\text{O}_2^+$, $\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ et $\text{Pu}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$. Les distances en gras (en Å) sont celles sélectionnées pour le calcul des SM molaires : 1.83/2.51 pour $\text{Np}^{\text{V}}\text{O}_2^+$, 1.81/2.47 pour $\text{Pu}^{\text{V}}\text{O}_2^+$, 1.75/2.41 pour $\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ et 1.76/2.42 pour $\text{Pu}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$.

Cation	Coordination Ax/eq	$d(\text{An}=\text{O})$	$d(\text{An}-\text{OH}_2)$	Ref
$\text{Np}^{\text{V}}\text{O}_2^+$	2/5	1.83	2.52	[84]
		1.85	2.50	[51]
		1.84	2.49	[58]
		1.82	2.51	[85]
	2/4	1.82	2.49	[86]
$\text{Pu}^{\text{V}}\text{O}_2^+$	2/5	1.81(± 0.05)	2.47(± 0.003)	[64]
	2/4	1.82	2.48	[87]
		1.81	2.47	[56, 63]
$\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$	2/5	1.76	2.42	[58, 86]
		1.75	2.41	[85]
$\text{Pu}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$	2/5	1.74	2.41	[88]
		1.76	2.41	[89]
	2/4.7(5)	1.759(5)	2.42	[90]

Comme pour les autres calculs de SM molaires, la même méthode SO-CASPT2 est utilisée (paragraphe A.I.4-) à partir d'un calcul de minimum énergétique par DFT. Dans cette étude, les géométries étudiées considèrent un autre jeu de coordonnées pour les calculs des SM molaires. Celui-ci est obtenu par ajustement des distances entre l'actinide et l'oxygène de la molécule d'eau ($\text{An}-\text{OH}_2$) de la première sphère de coordination avec des mesures expérimentales EXAFS (distances dites « sous contraintes », Tableau 7).

Les différentes géométries sont présentées dans la Figure 36 dans les trois directions de l'espace (X, Y, Z) où la liaison -yle est orientée par convention dans la direction Z. Les paramètres étudiés sont :

- le nombre de molécules d'eau (quatre et cinq),
- les distances axiales et équatoriales ($d(\text{An}=\text{O})$ et $d(\text{An}-\text{OH}_2)$ en Å, Tableau 7),
- la géométrie des complexes (pentagone ou carré parfait et brisure de symétrie).

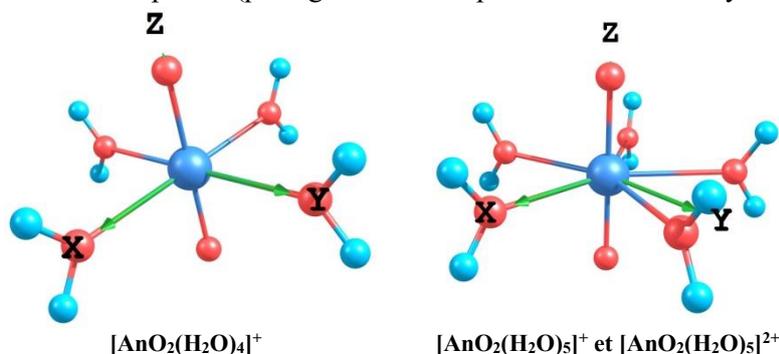


Figure 36 : Structures 3D des deux configurations envisagées pour les complexes d' $\text{An}^{\text{V}}\text{O}_2^+$ et $\text{An}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ en milieu non complexant. Les cations An^{V} et An^{VI} (Np, Pu) au centre du complexe sont représentés en bleu foncé et les autres atomes en rouge (O) et turquoise (H).

V.2.1- Cas des complexes $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ et $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ ($5f^2$)

Les calculs de susceptibilités magnétiques molaires sont réalisés avec les espèces $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ et $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^+$, avec ou sans brisure de symétrie du carré et pentagone équatorial. La brisure de la symétrie bipyramide à base carrée ou $D5h$ selon le complexe considéré se traduit par une modification des angles $\text{H}_2\text{O}-\text{An}-\text{OH}_2$ lors de l'optimisation de géométrie réalisée par DFT par Dominique Guillaumont (Figure 36).

La Figure 37 présente la variation des SM molaires expérimentales et calculées en fonction de l'inverse de la température autour de la température ambiante (de 5 à 60°C). Les SM molaires expérimentales du cation $\text{Np}^{\text{V}}\text{O}_2^+$ ($5f^2$) en milieu non complexant sont comprises entre 4.40 et $5.20 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (Figure 37). Elles varient linéairement avec la température et suivent une loi de Curie.

Les SM molaires calculées sont en très bon accord avec l'expérience quelle que soit la nature de la première sphère de coordination envisagée (Figure 37). Elles suivent également une loi de Curie (Equation 17). Les constantes de Curie calculées de l'ordre de de 1420 à $1450 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ demeurent faiblement supérieures à l'expérience de l'ordre de $1302 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Il faut noter que la diminution des distances EXAFS axiales et équatoriales ($d(\text{Np}=\text{O})_{\text{EXAFS}} = 1.83 \text{ \AA}$, $d(\text{Np}-\text{OH}_2)_{\text{EXAFS}} = 2.51 \text{ \AA}$) de -0.03 \AA et -0.07 \AA respectivement tend à diminuer faiblement la SM molaire à température ambiante (Figure 37 et Annexe G 1.A). La même variation est observée lorsqu'une molécule d'eau est enlevée de la première sphère de coordination équatoriale. En revanche, la brisure de la symétrie $D5h$ n'impacte pas la SM molaire calculée (Figure 37 et Annexe G 1.A). Bien qu'expérimentalement peu précises, les parts de paramagnétisme indépendantes de la température expérimentales sont proches des valeurs calculées : $\chi_{\text{TIP}}^{\text{exp}} = 0.54 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\chi_{\text{TIP}}^{\text{calc}} = 0.13-0.18 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (Annexe G 1.A).

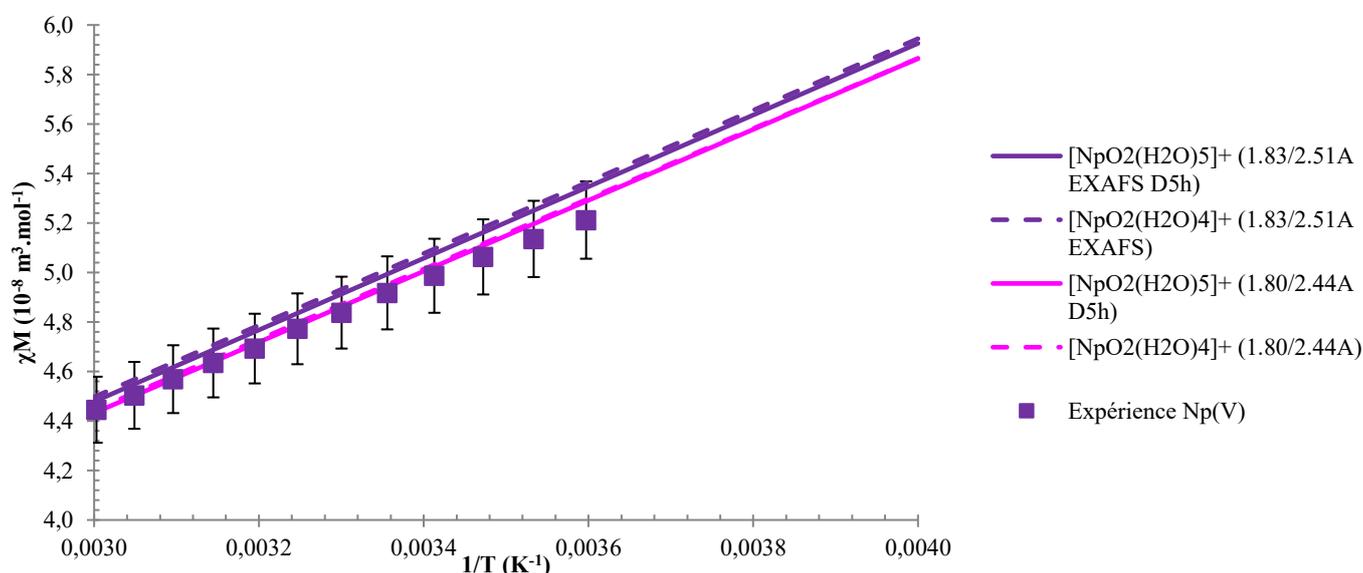


Figure 37 : Susceptibilités magnétiques molaires [8] et calculées en fonction de l'inverse de la température pour les complexes $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ et $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ ($5f^2$). Les calculs réalisés pour les complexes $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ et $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ sont représentés par des droites pleines et en tirets respectivement. Les calculs réalisés pour des complexes prenant en compte les distances axiales et équatoriales issues des données EXAFS sont décrits en violet : $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ et $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ ($1.83/2.51 \text{ \AA}$ EXAFS). Les calculs prenant en compte une modification des distances axiales et équatoriales de respectivement -0.03 \AA et -0.07 \AA sont décrits en rose : $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ et $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ ($1.80/2.44 \text{ \AA}$).

L'état fondamental du cation $\text{Np}^{\text{V}}\text{O}_2^+$ ($5f^2$) a la configuration $\delta^1 \phi^1$ de nature $^3\text{H}_4$. Une faible contribution de l'orbitale π de l'oxygène est à considérer avec quatre molécules d'eau dans la première sphère de coordination. Le Tableau 25 de l'Annexe G 1.B décrit les énergies et SM molaires des différents états électroniques sous l'effet d'un champ magnétique de 9.4 Tesla. Il permet de montrer que la SM molaire du cation $\text{Np}^{\text{V}}\text{O}_2^+$ est anisotrope selon la direction Z de la liaison -yle (Annexe G 1.B). Seuls les deux premiers états électroniques participent à la SM molaire avant d'atteindre un palier de l'ordre de $135 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Celui-ci diminue jusqu'à $50 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ lorsque les distances EXAFS axiales et équatoriales ($d(\text{Np}=\text{O})_{\text{EXAFS}} = 1.83 \text{ \AA}$, $d(\text{Np}-\text{OH}_2)_{\text{EXAFS}} = 2.51 \text{ \AA}$) sont diminuées respectivement de 0.03 Å et 0.07 Å. La SM molaire à température ambiante de l'état fondamental présente la même diminution : de 2113 à $1468 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ avec cinq molécules d'eau puis de 1277 à $446 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ avec quatre molécules d'eau (Annexe G 1.B).

Par ailleurs, quelles que soient les distances considérées, l'état fondamental (EF) et le premier état excité (1^{er} EE) sont quasiment dégénérés : $\Delta E^{\text{EF}/1\text{erEE}} \leq 30\text{-}50 \text{ cm}^{-1}$ (Annexe G 1.B). Les autres états électroniques ont une énergie supérieure à 2000 cm^{-1} ce qui ne leur permet pas d'être peuplés. La présence de quatre molécules d'eau éclate plus le premier état excité : $\Delta E^{\text{EF}/1\text{erEE}}(4\text{H}_2\text{O}) = 40\text{-}50 \text{ cm}^{-1}$ au lieu de $\Delta E^{\text{EF}/1\text{erEE}}(5\text{H}_2\text{O}) = 16\text{-}27 \text{ cm}^{-1}$ (Annexe G 1.B). En revanche, les états fondamentaux des complexes comportant quatre molécules d'eau sont moins magnétiques, de l'ordre de 446 et $1468 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ comparés à ceux avec cinq molécules d'eau, de l'ordre de 1277 et $2113 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (Annexe G 1.B).

Pour conclure, les susceptibilités magnétiques molaires du cation $\text{Np}^{\text{V}}\text{O}_2^+$ ont pu être calculées en milieu non complexant. Les valeurs calculées sont en très bon accord avec l'expérience. Elles confirment les valeurs obtenues dans la littérature [21, 25]. De plus, les SM molaires ont montré une variation linéaire en fonction de la température. Les constantes de Curie ont donc pu être calculées. Les SM molaires calculées de 5 à 60°C ont indiqué une très faible sensibilité du cation avec la nature de sa première sphère de coordination du plan équatorial. La configuration électronique $5f^2$ du cation $\text{Np}^{\text{V}}\text{O}_2^+$ pourrait expliquer ces très faibles variations puisqu'un électron est sur chaque orbitale. Il semble difficile de déterminer via le calcul des SM molaires, la nature de la première sphère de coordination (NC = 4 ou 5) du cation $\text{Np}^{\text{V}}\text{O}_2^+$ en milieu non complexant. En revanche, il serait intéressant de considérer un mélange de ces espèces en solution.

V.2.2- Cas des complexes $[\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ et $[\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ ($5f^3$)

Bien que les calculs DFT réalisés dans le cadre de l'article de Dalodière et al. [64] soient en faveur de quatre molécules d'eau en première sphère de coordination du cation $\text{Pu}^{\text{V}}\text{O}_2^+$, les calculs de SM molaires réalisés dans cette étude considèrent également la présence de cinq molécules d'eau. Cela permet de considérer la barre d'erreur de l'analyse EXAFS (± 1 molécule d'eau) et ainsi, d'étudier toutes les possibilités de géométries.

La Figure 38 décrit les variations des SM molaires expérimentales et calculées du cation $\text{Pu}^{\text{V}}\text{O}_2^+$ en fonction de l'inverse de la température en milieu non complexant de 5 à 60°C. Les SM molaires expérimentales et calculées varient linéairement avec l'inverse de la température. Elles suivent donc une loi de Curie (Equation 17).

Les SM molaires expérimentales sont les résultats de l'échantillon de plus faible concentration (paragraphe A.V.1-). Elles sont comprises entre 1.40 et $1.80 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (Figure 38). Les SM molaires calculées avec des complexes comportant cinq molécules d'eau apparaissent en bon accord avec l'expérience. En revanche, les complexes composés de quatre molécules d'eau dans le plan équatorial du cation $\text{Pu}^{\text{V}}\text{O}_2^+$ montrent des SM molaires calculées inférieures de l'ordre de $0.40 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ à l'expérience bien que du même ordre de grandeur (Figure 38). Pour des distances axiales et équatoriales issues de mesures EXAFS ($d(\text{Pu}=\text{O})_{\text{EXAFS}} = 1.81 \text{ \AA}$ et $d(\text{Pu}-\text{OH}_2)_{\text{EXAFS}} = 2.47 \text{ \AA}$), la constante de Curie calculée pour le complexe $[\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ est de l'ordre de $526 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Elle est inférieure de $100 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à l'expérience mais reste supérieure à celle calculée pour le complexe $[\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, égale à $276 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Annexe G 2.A). Ceci n'est pas vraiment en faveur des résultats de la littérature [64].

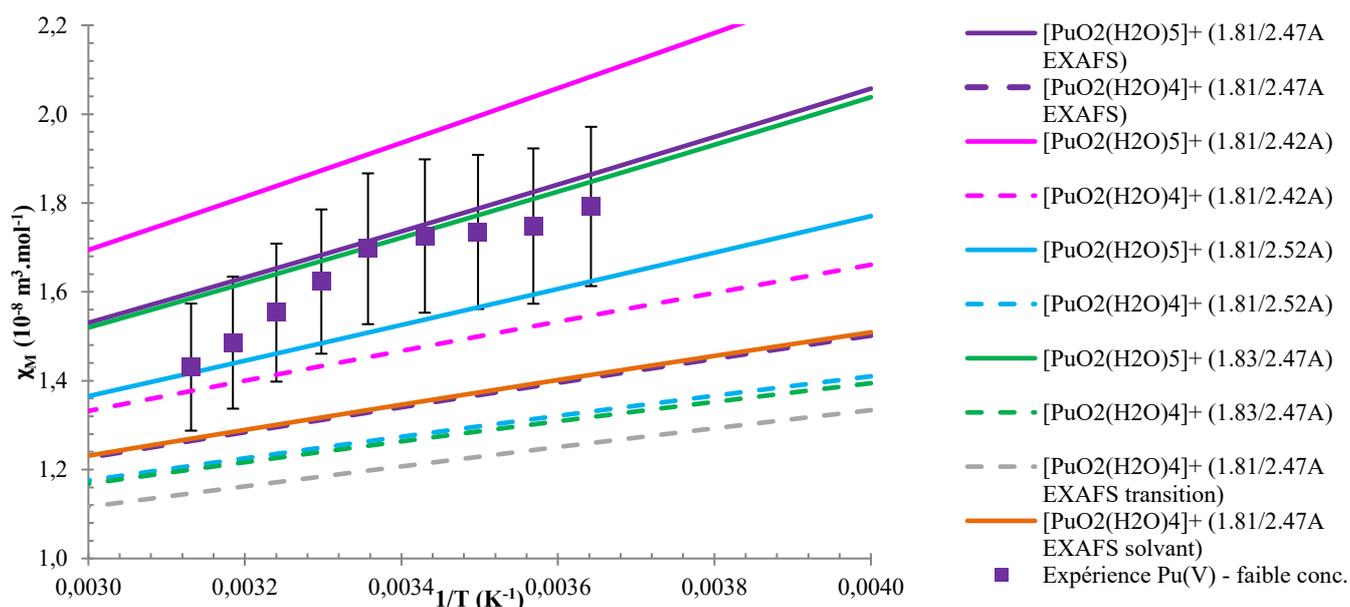


Figure 38 : Susceptibilités magnétiques molaires expérimentales [64] et calculées en fonction de l'inverse de la température pour les complexes $[\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ et $[\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ ($5f^6$). Les calculs réalisés pour des complexes $[\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ et $[\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ sont représentés par des droites pleines et en tirets respectivement. Les calculs réalisés pour les complexes $[\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ et $[\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ ($1.81/2.47 \text{ \AA}$ EXAFS) prennent en compte les distances axiales et équatoriales issues des données EXAFS (violet). Le complexe $[\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+(1.81/2.47 \text{ \AA})$ transition correspond à une géométrie de transition lorsqu'une molécule d'eau est retirée du complexe à cinq molécules d'eau (gris). Le complexe $[\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+(1.81/2.47 \text{ \AA})$ solvant correspond à une géométrie avec quatre molécules d'eau prenant en compte un modèle de solvant dans le calcul (orange). Les complexes prenant en compte une modification des distances sont représentés en rose ($[\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ et $[\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ ($1.81/2.42 \text{ \AA}$)), en turquoise ($[\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ et $[\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ ($1.81/2.52 \text{ \AA}$)) et en vert ($[\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ et $[\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ ($1.83/2.47 \text{ \AA}$)).

Dans le cas des géométries avec cinq molécules d'eau, les SM molaires calculées pour les différents complexes encadrent les mesures expérimentales (Figure 38). L'allongement de 0.02 \AA de la liaison axiale -yle issue de mesures EXAFS ($d(\text{Pu}=\text{O})_{\text{EXAFS}} = 1.81 \text{ \AA}$) n'impacte pas la SM molaire (Figure 38). Cependant, la diminution de 0.05 \AA des distances équatoriales issues de mesures EXAFS ($d(\text{Pu}-\text{OH}_2)_{\text{EXAFS}} = 2.47 \text{ \AA}$) augmente la SM molaire calculée et inversement lorsqu'elles sont augmentées (Figure 38 et Annexe G 2.A). Ceci peut s'expliquer par un rapprochement des molécules d'eau vers le centre paramagnétique qui augmente la densité électronique. Dans le cas des An^{IV} , le phénomène inverse est observé : une contraction des distances implique une diminution de la SM molaire calculée.

Les constantes de Curie calculées confirment ces tendances contrairement aux parts de paramagnétisme indépendantes de la température (Annexe G 2.A). Ces dernières présentent une forte incertitude expérimentale due à une extrapolation à température infinie.

Dans le cas des géométries avec quatre molécules d'eau, les SM molaires calculées sont sous-estimées par rapport à l'expérience (Figure 38). Lorsque les liaisons équatoriales issues de mesures EXAFS ($d(\text{Pu-OH}_2)_{\text{EXAFS}} = 2.47 \text{ \AA}$) sont augmentées et diminuées de 0.05 \AA , la même tendance qu'avec les complexes $[\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ peut être observée sur les SM molaires (Figure 38). Il faut noter que cette variation de SM molaires est moins importante avec les complexes $[\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$. En revanche, l'augmentation de 0.03 \AA de la liaison -yle issue de mesures EXAFS ($d(\text{Pu=O})_{\text{EXAFS}} = 1.81 \text{ \AA}$) diminue la SM molaire. Cette modification de la liaison -yle ($d(\text{Pu=O}) = 1.83 \text{ \AA}$) est équivalente en termes de SM molaires, à augmenter les distances équatoriales de 0.05 \AA ($d(\text{Pu-OH}_2) = 2.52 \text{ \AA}$, Figure 38). Par ailleurs, il faut noter que les constantes de Curie calculées confirment les variations de SM molaires étudiées (Annexe G 2.A). Cependant les parts de paramagnétisme indépendantes de la température ne varient pas et sont du même ordre de grandeur (Annexe G 2.A). Il semblerait donc que ces modifications géométriques influencent majoritairement les interactions de Zeeman du premier ordre (constantes de Curie).

Les SM molaires sont aussi calculées pour un complexe $[\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ considérant les distances EXAFS et un modèle de solvant (Figure 38). Celui-ci est en réalité un continuum de molécules d'eau intégré dans le calcul. La SM molaire calculée n'est pas influencée par un tel modèle (Figure 38).

En solution, il est également possible d'avoir un mélange d'espèces. Nous avons choisi d'étudier un complexe $[\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, initialement de géométrie $[\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^+$, auquel une molécule d'eau a été enlevée. Ce complexe est dit « de transition » (Figure 38). Dans ce cas, la SM molaire calculée est fortement diminuée (Figure 38). De plus, la constante de Curie ainsi que la part de paramagnétisme indépendante de la température sont quasiment identiques à celles du complexe $[\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ avec les distances issues de mesures EXAFS (Annexe G 2.A).

Le cation $\text{Pu}^{\text{V}}\text{O}_2^+$ possède trois électrons $5f$ ce qui induit la présence de doublets de Kramers (KD). Il faut donc raisonner par paires d'états électroniques. L'état fondamental du cation $\text{Pu}^{\text{V}}\text{O}_2^+$ a la configuration $\delta^2 \varphi^1$ de nature $^4I_{9/2}$. Le Tableau 27 de l'Annexe G 2.B décrit les SM molaires et les énergies associées à chaque état électronique. La SM molaire du cation $\text{Pu}^{\text{V}}\text{O}_2^+$ est anisotrope selon la direction Z de la liaison -yle. Seuls les quatre premiers états électroniques participent à la SM molaire avant d'atteindre un palier de l'ordre de 30.00 à $40.00 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (Annexe G 2.B). La SM molaire de l'état fondamental (EF) des complexes $[\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ est comprise entre 1100 et $1350 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (Annexe G 2.B). Ceci montre que leur état fondamental est plus magnétique que ceux des complexes $[\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ pour lesquels la SM molaire est comprise entre 300 et $800 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (Annexe G 2.B). Le palier de SM molaire est d'ailleurs plus élevé d'environ $10 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Les deux premiers doublets de Kramers présentent un faible éclatement d'énergies, inférieur à 200 cm^{-1} pour les complexes $[\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ et 300 cm^{-1} pour les complexes $[\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ (Annexe G 2.B). Ils sont donc thermiquement peuplés et influencent la SM molaire. Le troisième état électronique (second KD) participe davantage à la SM molaire par un couplage thermique et donc par interactions de Zeeman du premier ordre avec l'état fondamental (Annexe G 2.B).

Pour conclure, les SM molaires du cation $\text{Pu}^{\text{VO}_2^+}$ ($5f^3$) en milieu non complexant ont été calculées ainsi que les constantes de Curie. Les complexes $[\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ présentent un comportement magnétique plus sensible aux modifications des distances et à la géométrie que les complexes $[\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^+$. Plusieurs paramètres montrent que le modèle avec cinq molécules d'eau semble plus favorable : la proximité des SM molaires calculées avec l'expérience, la forte SM molaire de l'état fondamental et le faible éclatement d'énergies entre les deux premiers KD. Il serait donc intéressant d'étudier la présence d'un mélange des deux espèces en solution ainsi que l'influence de la présence d'une seconde sphère de coordination sur la SM molaire du cation $\text{Pu}^{\text{VO}_2^+}$. Ceci permettrait de compléter finement l'étude.

V.2.3- Cas des complexes $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ($5f^4$)

Les susceptibilités magnétiques molaires sont calculées pour les complexes $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ d'après les résultats obtenus dans la littérature (paragraphe A.II.2.1-). La Figure 39 présente la variation des SM molaires expérimentales et calculées en fonction de l'inverse de la température. Elles varient linéairement avec l'inverse de la température et suivent une loi de Curie (Equation 17). Les SM molaires expérimentales du cation $\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ sont comprises entre 2.50 et $3.00 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (Figure 39). Quant aux SM molaires calculées, elles sont toutes inférieures à l'expérience. Elles semblent d'ailleurs sensibles aux paramètres étudiés : la symétrie et les distances axiales et équatoriales.

D'une part, pour les complexes $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ possédant des distances axiales et équatoriales issues de mesures EXAFS ($d(\text{Np}=\text{O})_{\text{EXAFS}} = 1.75 \text{ \AA}$ et $d(\text{Np}-\text{OH}_2)_{\text{EXAFS}} = 2.41 \text{ \AA}$), la brisure de la symétrie $D5h$ augmente de $0.80 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ la SM molaire calculée à température ambiante (Figure 39 et Annexe G 3.A). De plus, elle multiplie par un facteur trois la constante de Curie calculée (Figure 39 et Annexe G 3.A). Ces variations permettent de se rapprocher des valeurs expérimentales.

D'autre part, en allongeant les distances équatoriales de 0.05 \AA du complexe avec les distances issues de mesures EXAFS ($d(\text{Np}-\text{OH}_2)_{\text{EXAFS}} = 2.41 \text{ \AA}$), la SM molaire augmente. A température ambiante, elle est plus proche de la valeur expérimentale contrairement à la constante de Curie et à la part de paramagnétisme indépendante de la température (Figure 39 et Annexe G 3.A). En revanche, ce phénomène est inverse à celui observé avec le cation $\text{Pu}^{\text{VO}_2^+}$ en milieu non complexant. En effet, une augmentation des liaisons équatoriales implique une diminution de la SM molaire. Dans le cas d'une symétrie $D5h$, la contraction des distances axiales et équatoriales EXAFS ($d(\text{Np}=\text{O})_{\text{EXAFS}} = 1.75 \text{ \AA}$ et $d(\text{Np}-\text{OH}_2)_{\text{EXAFS}} = 2.41 \text{ \AA}$) de 0.02 \AA et 0.05 \AA respectivement, diminue la SM molaire de l'ordre de $0.48 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ à température ambiante (Figure 39 et Annexe G 3.A). Les SM molaires calculées de même que la constante de Curie et la part de paramagnétisme indépendante de la température s'éloignent de l'expérience (Annexe G 3.A).

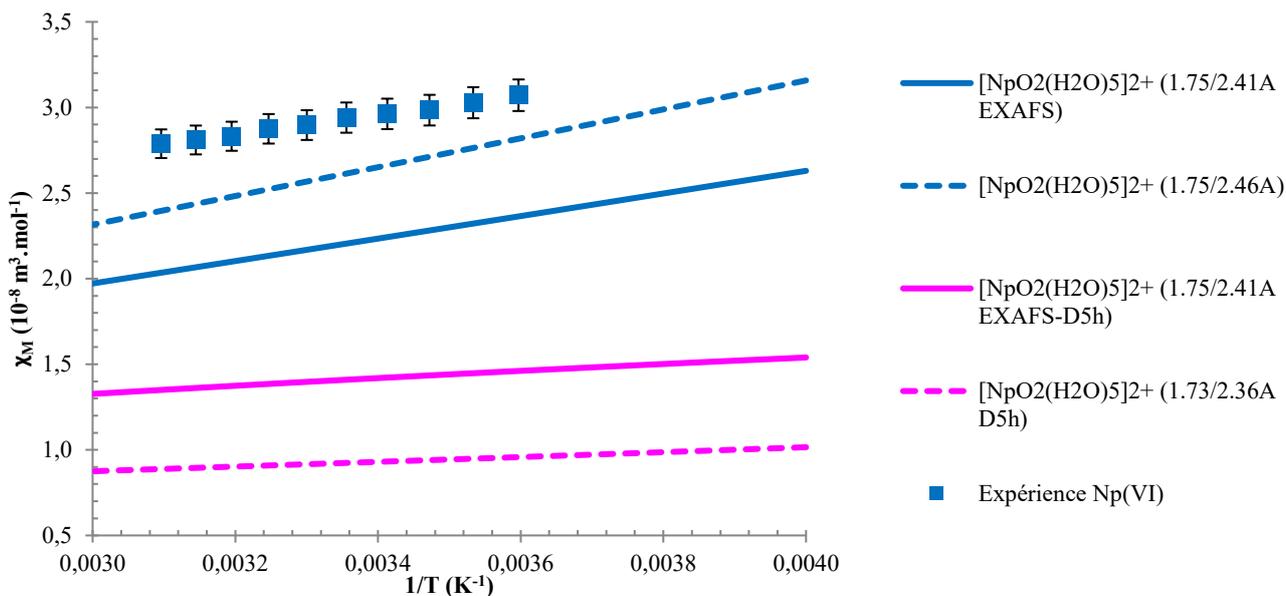


Figure 39 : Susceptibilités magnétiques molaires expérimentales [8] et calculées en fonction de l'inverse de la température pour les complexes $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ($5f^1$). Les calculs réalisés pour des complexes prenant en compte les distances axiales et équatoriales issues des données EXAFS (1.75/2.41 Å) sont décrits par des droites pleines. Les calculs réalisés pour des géométries possédant une symétrie D5h sont représentés en rose et ceux avec une brisure de symétrie, en bleu. Le complexe $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ (1.73/2.36 Å_D5h) possède une symétrie D5h et une modification des distances axiales et équatoriales de -0.02 Å et -0.05 Å respectivement. Le complexe $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ (1.75/2.46 Å) possède une brisure de symétrie et une augmentation des distances équatoriales de +0.05 Å.

L'état fondamental du cation $\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ a la configuration $\delta^1 \varphi^0$ ou $\delta^0 \varphi^1$ de nature ${}^2F_{5/2}$. Le cation $\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ possède un seul électron $5f$ ce qui induit la présence de doublets de Kramers (KD). Le Tableau 29 de l'Annexe G 3.B reporte les SM molaires et les énergies associées des états électroniques. La SM molaire est comme pour les autres cations actinyle, anisotrope dans la direction Z de la liaison -yle. Seuls les deux premiers KD ou les quatre premiers états électroniques participent à la SM molaire. Les états électroniques suivants sont très hauts en énergies, supérieurs à 7000 cm^{-1} (Annexe G 3.B). Le palier de SM molaires atteint est de l'ordre de $50 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ pour les complexes $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ possédant une brisure de symétrie. Ce palier est diminué de moitié pour les complexes $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ avec une symétrie D5h parfaite, de l'ordre de $20 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (Annexe G 3.B). Les calculs montrent aussi une participation importante du troisième état électronique thermiquement peuplé (Annexe G 3.B).

Dans le cas où le complexe possède une brisure de symétrie D5h, les deux premiers KD sont très peu éclatés en énergies (Annexe G 3.B) inférieurs à 300 cm^{-1} . Ils sont thermiquement peuplés. L'augmentation des distances équatoriales double l'éclatement entre les deux premiers KD qui varie de 120 cm^{-1} à 300 cm^{-1} . De plus, la SM molaire de l'état fondamental augmente de 1270 à $1492 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (Annexe G 3.B). La nature de l'état fondamental est tout de même conservée, seule sa composition est modifiée. La dissymétrie éclate l'orbitale φ : le mélange $\delta/\varphi^{5/2}$ est augmenté.

Pour le complexe $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ possédant une symétrie D5h parfaite avec les distances axiales et équatoriales issues de mesures EXAFS, une diminution de moitié de la SM molaire de l'état fondamental : de 1300 à $700 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. De plus, les deux premiers KD sont aussi proches en énergies, de l'ordre de 300 cm^{-1} (Annexe G 3.B). Au contraire, si les distances axiales et équatoriales EXAFS sont diminuées, l'éclatement entre les deux premiers KD est exacerbé jusqu'à 800 cm^{-1} (Annexe G 3.B). Dans ce cas, les états électroniques ne sont pas peuplés (Annexe G 3.B) : l'état fondamental et l'état excité ont respectivement la configuration $\delta^{3/2}$ et $\delta/\varphi^{5/2}$. L'état fondamental est

inversé et l'anisotropie est doublée dans la direction Z de la liaison –yle : l'éclatement entre les deux premiers KD varie de 300 à 800 cm⁻¹.

Pour conclure, les SM molaires du complexe [NpO₂(H₂O)₅]²⁺ ont été calculées. Leurs variations linéaires avec l'inverse de la température a permis de conclure à une loi de Curie. Le cation Np^{VI}O₂²⁺ en milieu non complexant a montré une très grande sensibilité de la SM molaire calculée à la symétrie du complexe [NpO₂(H₂O)₅]²⁺ (D5h ou brisure de symétrie) et aux distances axiales et équatoriales (d(Np=O) et d(Np-OH₂)). Ceci est caractéristique de la présence de son unique électron 5f et de la proximité des orbitales δ et φ. L'état fondamental en est donc directement impacté. Les SM molaires calculées indiquent qu'une brisure de symétrie D5h du complexe [NpO₂(H₂O)₅]²⁺ semble le plus en faveur des valeurs calculées.

V.2.4- Cas des complexes [PuO₂(H₂O)₅]²⁺ (5f²)

Sur la base des résultats obtenus dans la littérature (paragraphe A.II.2.1-), les calculs des susceptibilités magnétiques molaires ont été réalisés pour le complexe [PuO₂(H₂O)₅]²⁺. La Figure 40 décrit les variations des SM molaires expérimentales et calculées en fonction de l'inverse de la température autour de la température ambiante (de 5 à 60°C). Elles varient linéairement avec la température et suivent une loi de Curie (Equation 17). Les SM molaires expérimentales sont comprises entre 4.40 et 5.80·10⁻⁸ m³.mol⁻¹. Elles sont du même ordre de grandeur que les mesures expérimentales du cation Np^VO₂⁺ et supérieures à celles des cations Np^{VI}O₂²⁺ et Pu^VO₂⁺. Ceci semble cohérent avec le fait que les cations Pu^{VI}O₂²⁺ et Np^VO₂⁺ soient isoélectroniques (5f²).

Les SM molaires calculées sont aussi en très bon accord avec l'expérience (Figure 40 et Annexe G 4.A). En revanche, les SM molaires calculées à température ambiante sont de l'ordre de 4.85·10⁻⁸ m³.mol⁻¹ et supérieures à l'expérience, de l'ordre de 4.75·10⁻⁸ m³.mol⁻¹ (Annexe G 4.A). De plus, les constantes de Curie sont sensiblement différentes avec un écart de 20% : C^{exp} = 1800·10⁻⁸ m³.K.mol⁻¹ ce qui est supérieur à C^{calc} = 1400·10⁻⁸ m³.K.mol⁻¹ (Annexe G 4.A).

Une diminution de 0.01 Å des distances axiales et équatoriales issues de mesures EXAFS (d(Pu=O)_{EXAFS} = 1.76 Å et d(Pu-OH₂)_{EXAFS} = 2.42 Å) accompagnée d'une symétrie D5h, n'implique pas de variation des SM molaires calculées (Figure 40 et Annexe G 4.A). La brisure de symétrie sous-entend une modification des angles H₂O-Pu-OH₂ lors de l'optimisation de géométrie réalisée par calculs DFT par Dominique Guillaumont. Les constantes de Curie confirment le bon accord des valeurs calculées : C^{calc}([PuO₂(H₂O)₅]²⁺ (1.76/2.42Å EXAFS)) = 1417·10⁻⁸ m³.K.mol⁻¹ ≈ C^{calc}([PuO₂(H₂O)₅]²⁺ (1.75/2.41Å D5h)) = 1426·10⁻⁸ m³.K.mol⁻¹ (Annexe G 4.A).

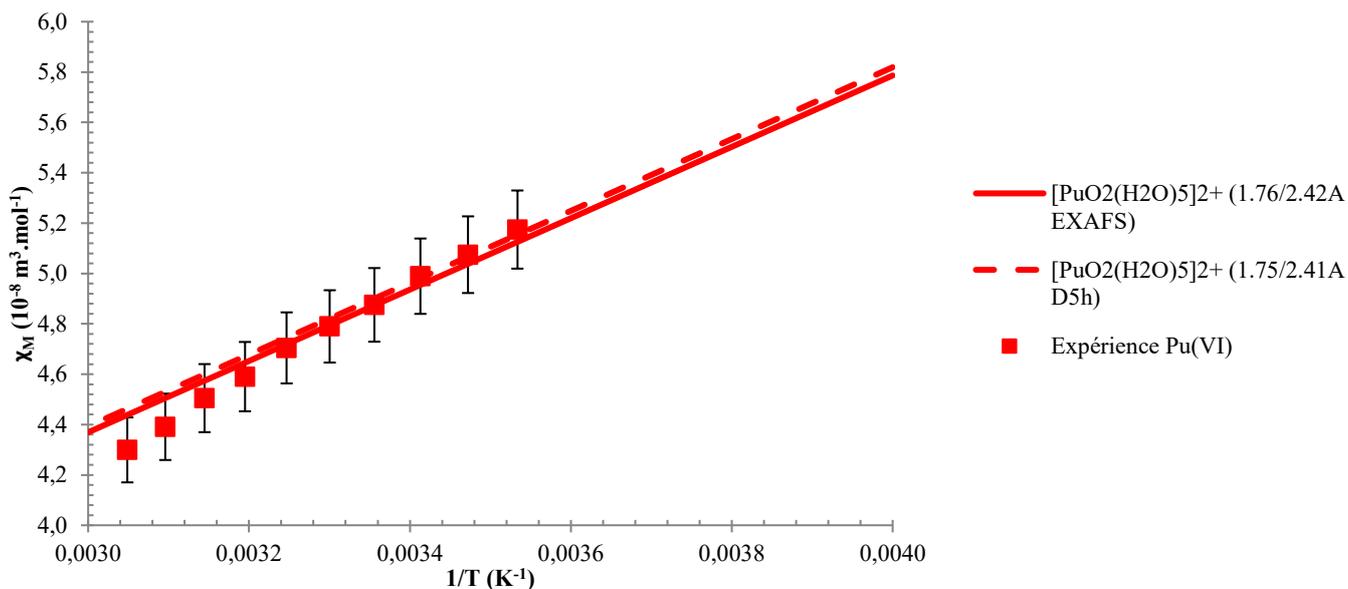


Figure 40 : Susceptibilités magnétiques molaires expérimentales [8] et calculées en fonction de l'inverse de la température pour les complexes $[\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ($5f^2$). Le calcul réalisé pour le complexe $[\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ (1.76/2.46 Å_EXAFS) prend en compte les distances axiales/équatoriales issues des données EXAFS (droite pleine). Le calcul réalisé pour le complexe $[\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ (1.75/2.41 Å) prend en compte une diminution des distances axiales et équatoriales de 0.01 Å (tirets).

Le comportement paramagnétique de ce cation est similaire à son cation isoélectronique $\text{Np}^{\text{V}}\text{O}_2^+$. L'état fondamental du cation $\text{Pu}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ ($5f^2$) a la configuration $\delta^1 \phi^1$ de nature $^3\text{H}_4$. L'état fondamental semble être un mélange d'orbitales δ et ϕ (Annexe G 4.B). La SM molaire du cation $\text{Pu}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ présente une fois de plus une forte anisotropie selon la direction Z de la liaison -yle (Annexe G 4.B). Seuls les deux premiers états participent à la SM molaire avant d'atteindre un palier de l'ordre de $130 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. La diminution de 0.01 Å des distances axiales et équatoriales implique une diminution de moitié du palier de SM molaires jusqu'à $50 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (Annexe G 4.B). La SM molaire de l'état fondamental varie également de 2059 à $1294 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. L'état fondamental (EF) et le premier état excité (1^{er}EE) sont quasiment dégénérés puisque l'éclatement entre ces deux niveaux est inférieur à 16 et 27 cm^{-1} ($\Delta E^{\text{EF}/1^{\text{er}}\text{EE}}$, Annexe G 4.B). Les autres états électroniques ont une énergie supérieure à 2000 cm^{-1} ce qui ne leur permet pas d'être peuplés à température ambiante.

Pour conclure, il a été possible de calculer les SM molaires du complexe $[\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ autour de la température ambiante. De par la variation linéaire de la SM molaire avec la température, les constantes de Curie ont été calculées. Les SM molaires calculées sont en très bon accord avec l'expérience. Elles ont confirmé les valeurs obtenues dans la littérature [21, 25]. Le cation $\text{Pu}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ semble très peu sensible aux variations de géométries du complexe comme le cation $\text{Np}^{\text{V}}\text{O}_2^+$.

V.2.5- Bilan sur les susceptibilités magnétiques des cations actinyle en milieu non complexant

Les calculs des susceptibilités magnétiques molaires ont été réalisés pour les cations $\text{Np}^{\text{V}}\text{O}_2^+$, $\text{Pu}^{\text{V}}\text{O}_2^+$, $\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ et $\text{Pu}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ en milieu non complexant. La SM molaire expérimentale du cation $\text{Pu}^{\text{V}}\text{O}_2^+$ a également été mesurée en collaboration avec Elodie Dalodière [64]. Les variations linéaires des SM molaires en fonction de l'inverse de la température ont permis de calculer les constantes de Curie

associées. Quel que soit le cation ou le degré d'oxydation, les calculs sont en bon accord avec l'expérience.

Pour les cations isoélectroniques $\text{Np}^{\text{V}}\text{O}_2^+$ et $\text{Pu}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ ($5f^2$), les SM molaires calculées ne semblent pas être influencées par la symétrie du plan équatorial et les distances axiales et équatoriales. Leurs SM molaires calculées sont du même ordre de grandeur, comprises entre 4.40 et $6.00 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ à température ambiante. Il faut noter que ces valeurs sont supérieures à celles calculées pour les deux autres cations $\text{Pu}^{\text{V}}\text{O}_2^+$ ($5f^3$) et $\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ ($5f^1$) en milieu non complexant. Dans ce cas, leurs SM molaires calculées sont comprises entre 2.00 et $3.00 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. De plus, ces deux cations $\text{Pu}^{\text{V}}\text{O}_2^+$ ($5f^3$) et $\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ ($5f^1$) ont des comportements paramagnétiques plus sensibles à leur environnement. Ceci peut s'expliquer par la présence d'un nombre impair d'électrons qui influence plus la nature de l'état fondamental et son paramagnétisme.

Dans le cas du cation $\text{Pu}^{\text{V}}\text{O}_2^+$ ($5f^3$), les SM molaires calculées pour les complexes $[\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ sont inférieures aux valeurs expérimentales et calculées pour les complexes $[\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^+$. La modification des distances axiales et équatoriales impacte sensiblement la SM molaire du cation. Ces résultats ne sont pas en faveur des calculs DFT réalisés dans le cadre de l'article de Dalodière [64] où quatre molécules d'eau dans le plan équatorial sont privilégiées. Il serait intéressant d'envisager de nouveaux calculs incluant une seconde sphère de coordination de molécules d'eau fixées. Le complexe prendrait ainsi en compte des interactions entre molécules d'eau en première et seconde sphère de coordination. Ceci permettrait ainsi d'étudier l'influence de la seconde sphère de coordination sur la SM molaire calculée et de la comparer avec l'expérience. Par ailleurs, un autre calcul incluant un mélange de complexes de géométries différentes en solution pourrait aussi être envisagé.

Dans le cas du cation $\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ ($5f^1$), les SM molaires calculées sont très sensibles à la symétrie du complexe et aux distances axiales et équatoriales prises en compte. Les calculs ont montré un changement de la nature de l'état fondamental avec une brisure de symétrie D_{5h} : les orbitales δ et φ sont très proches en énergies. La présence d'un seul électron célibataire semble impliquer une forte sensibilité de la SM molaire de ces complexes avec les paramètres.

V.3- Susceptibilité magnétique des $\text{An}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ en milieux complexants chlorure et nitrate

Cette partie introduit les premiers calculs des susceptibilités magnétiques molaires des cations $\text{An}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ ($\text{An}^{\text{VI}} = \text{Np}^{\text{VI}}, \text{Pu}^{\text{VI}}$) en milieux complexants chlorure et nitrate. Il est ainsi possible d'étudier l'influence de la nature des anions sur la susceptibilité magnétique.

Les mesures expérimentales des susceptibilités magnétiques molaires des actinyles (VI) ($\text{An}^{\text{VI}} = \text{Np}^{\text{VI}}, \text{Pu}^{\text{VI}}$) en milieu acide perchlorique (HClO_4 , $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) complété par des solutions ternaires de chlorure et nitrate de lithium (de 1 à $9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) ont été réalisées dans le cadre de la thèse de Matthieu Autillo [8] autour de la température ambiante (de 5 à 60°C). Ces mesures sont utilisées pour comparer les calculs et l'expérience de la même manière que pour le milieu non complexant. Comme pour les actinides (IV), l'hypothèse que HClO_4 soit totalement dissocié à forte concentration a été faite. Ainsi, il est possible de noter : $[\text{HClO}_4] = [\text{Cl}^-] = [\text{NO}_3^-] = 1, 3, 6, 9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Cependant, cette étude inclut seulement les premiers calculs de SM molaires en milieux complexants chlorure et nitrate $9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. En effet, le nombre de coordination, le nombre et la position des ligands

chlorure, groupements nitrate et molécules d'eau ainsi que le mode de denticité des groupements nitrate impliquent de nombreuses géométries pouvant constituer une étude à part entière.

Nous avons donc choisi deux géométries différentes pour les milieux complexants chlorure et nitrate. Celles-ci sont décrites dans la Figure 41 et la Figure 42 selon les trois directions de l'espace (X, Y, Z).

Dans le cas du milieu complexant chlorure et d'après la littérature, le calcul s'est focalisé sur une première sphère de coordination équatoriale comportant quatre ligands chlorure ($[\text{AnO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$, Figure 41) [45, 71-74]. Une seconde géométrie a pris en compte l'ajout d'une molécule d'eau pour briser la symétrie carrée du plan équatorial ($[\text{AnO}_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, Figure 41).

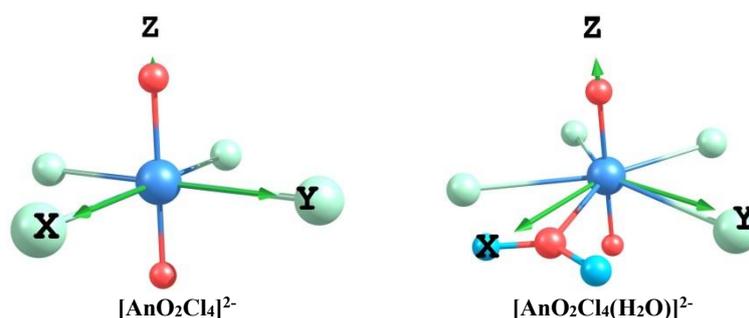


Figure 41 : Structures 3D des configurations envisagées pour les complexes d' $\text{An}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ en milieu complexant chlorure. Les cations An^{VI} (Np, Pu) au centre du complexe sont représentés en bleu et les autres atomes en vert (Cl), rouge (O) et turquoise (H). La liaison -yle imposant une coordination dans le plan équatorial, elle est orientée par convention dans la direction Z.

Comme il a déjà été indiqué dans le paragraphe A.IV.3-, le ligand nitrate possède deux modes de denticité pour se lier au cation : par un seul (monodentate) ou par deux oxygènes (bidentate). Dans notre cas, une géométrie incluant deux groupements nitrate bidentés et un monodenté dans le plan équatorial du cation ($[\text{AnO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$, Figure 42) a été considérée. Puis, le groupement nitrate monodenté a été remplacé par une molécule d'eau ($[\text{AnO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$, Figure 42) pour briser la symétrie C3 formée par les trois groupements.

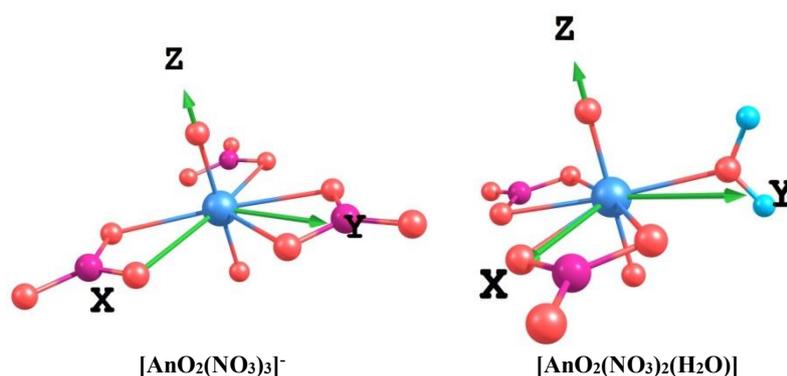


Figure 42 : Structures 3D des configurations envisagées pour les complexes d' $\text{An}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ en milieu complexant nitrate. Les cations An^{VI} (Np, Pu) au centre du complexe sont représentés en bleu et les autres atomes en violet (N), rouge (O) et turquoise (H). La liaison -yle imposant une coordination dans le plan équatorial, elle est orientée par convention dans la direction Z.

Comme pour l'ensemble des calculs précédents, les SM molaires sont calculées par la même méthode SO-CASPT2 (paragraphe A.I.4-).

V.3.1- Cas des cations $An^{VI}O_2^{2+}$ en milieu complexant chlorure

Les SM molaires ainsi que les spectres d'absorption expérimentaux et calculés pour le cation $Np^{VI}O_2^{2+}$ en milieu complexant chlorure sont présentés dans l'Annexe H 1.

Les SM molaires ont été mesurées pour les cations $Np^{VI}O_2^{2+}$ et $Pu^{VI}O_2^{2+}$ à des concentrations différentes en ions chlorure. Contrairement aux SM molaires expérimentales du Np^{IV} en milieu complexant chlorure, les SM molaires expérimentales du $Np^{VI}O_2^{2+}$ sont inférieures à celles du $Pu^{VI}O_2^{2+}$. De plus, elles diminuent progressivement avec la concentration en ions chlorure pour le cation $Np^{VI}O_2^{2+}$ contrairement au cation $Pu^{VI}O_2^{2+}$. Des difficultés liées à l'oxydation du cation $Np^{VI}O_2^{2+}$ avec la température ont également été observées. La variation linéaire des SM molaires en fonction de l'inverse de la température a permis de déterminer les constantes de Curie expérimentales et calculées.

Les résultats des calculs ont montré que les SM molaires des complexes $[AnO_2Cl_4]^{2-}$ et $[AnO_2Cl_4(H_2O)]^{2-}$ ($An^{VI} = Np^{VI}, Pu^{VI}$) sont du même ordre de grandeur que l'expérience à 9 mol.L^{-1} en ions chlorure pour le cation $Np^{VI}O_2^{2+}$ contrairement au cation $Pu^{VI}O_2^{2+}$. L'ajout d'une molécule d'eau dans le plan équatorial de la liaison -yle diminue la SM molaire calculée et plus fortement pour le cation $Pu^{VI}O_2^{2+}$. Il serait intéressant de compléter l'étude par des calculs de SM molaires prenant en compte des géométries différentes dans lesquelles, le nombre et la position des ions chlorure ainsi que le nombre de coordination du plan équatorial et les distances entre l'actinide et les ligands sont étudiés.

Il a également été possible à partir des états électroniques de calculer les spectres d'absorption des cations $An^{VI}O_2^{2+}$ en milieu complexant chlorure. Le même décalage systématique en énergies vers le rouge a été appliqué pour faciliter la comparaison entre expérience et calculs : 800 cm^{-1} pour $Np^{VI}O_2^{2+}$ et 1180 cm^{-1} pour $Pu^{VI}O_2^{2+}$. Les spectres d'absorption expérimentaux sont simples : une seule bande d'absorption est présente. Les absorbances calculées-corrigées sont faiblement inférieures à l'expérience quel que soit le cation. En revanche, elles sont du même ordre de grandeur. Les tendances de ces calculs des spectres d'absorption sont donc prometteuses. Il serait intéressant d'effectuer les calculs avec d'autres espèces de géométries différentes pour représenter plus finement la solution à 9 mol.L^{-1} en ions chlorure (Annexe H 1).

V.3.2- Cas des cations $An^{VI}O_2^{2+}$ en milieu complexant nitrate

Les SM molaires ainsi que les spectres d'absorption expérimentaux et calculés pour le cation $Pu^{VI}O_2^{2+}$ en milieu complexant nitrate sont présentés dans l'Annexe H 2.

Comme pour les SM molaires du $Np^{VI}O_2^{2+}$ en milieu complexant chlorure, les SM molaires expérimentales du $Np^{VI}O_2^{2+}$ sont inférieures à celles du $Pu^{VI}O_2^{2+}$. Leurs variations en fonction de l'inverse de la température et de la concentration en ions nitrate ne sont pas monotone pour $Np^{VI}O_2^{2+}$ et augmentent pour $Pu^{VI}O_2^{2+}$. Une fois de plus, des difficultés liées à l'oxydation du cation $Np^{VI}O_2^{2+}$ avec la température ont également été observées. La variation linéaire des SM molaires en fonction de l'inverse de la température a permis de déterminer les constantes de Curie expérimentales et calculées.

Les SM molaires ont été calculées pour les complexes $[AnO_2(NO_3)_3]^-$ et $[AnO_2(NO_3)_3(H_2O)]$ ($An^{VI} = Np^{VI}, Pu^{VI}$). Les valeurs calculées ne sont pas en bon accord avec l'expérience à 9 mol.L^{-1} en ions

nitrate quel que soit le cation. L'ajout d'une molécule d'eau dans le plan équatorial de la liaison -yle diminue fortement la SM molaire calculée pour le cation $\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ contrairement au cation $\text{Pu}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$. Il serait intéressant de compléter l'étude par des calculs de SM molaires prenant en compte des géométries différentes faisant varier : le nombre, la denticité et la position des groupements nitrate ainsi que le nombre de coordination du plan équatorial et les distances entre l'actinide et les ligands.

Les calculs des spectres d'absorption des cations $\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ et $\text{Pu}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ en milieu complexant nitrate ont aussi été réalisés à partir des états électroniques calculés pour les deux complexes $[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$ et $[\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$. La correction en énergies a dû être une fois de plus appliquée vers le rouge pour faciliter la comparaison expérience et calcul. Celle-ci reste propre à chaque cation et degré d'oxydation. En milieu complexant nitrate, les spectres d'absorption calculés ont été décalés de 1010 cm^{-1} pour $\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ et de 1580 cm^{-1} pour $\text{Pu}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$. Il faut noter que ce décalage est toujours plus important pour le cation $\text{Pu}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ quel que soit le milieu.

Les spectres d'absorption expérimentaux sont simples avec une bande d'absorption principale et une seconde bande qui apparaît à plus fortes concentrations en ions nitrate. Les spectres d'absorption calculés-corrigés montrent une seule bande d'absorption avec une absorbance du même ordre de grandeur que la seconde bande expérimentale à 9 mol.L^{-1} en ions nitrate. Il semblerait que plusieurs espèces soient présentes sous la bande calculée pour le complexe $[\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$. Les tendances de ces calculs des spectres d'absorption sont un bon point de départ à d'autres calculs prenant en compte des espèces de géométries différentes pour représenter plus finement la solution à 9 mol.L^{-1} en ions nitrate (Annexe H 2).

VI- Bilan & Perspectives

Cette partie a été consacrée d'une part à la comparaison de deux méthodes de mesure de la susceptibilité magnétique molaire et d'autre part, aux calculs des susceptibilités magnétiques molaires et des spectres d'absorption UV-Visible puis à leurs comparaisons avec l'expérience.

La susceptibilité magnétique (SM) molaire du complexe $[\text{NpO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ a été mesurée sous forme solide avec un magnétomètre SQUID nucléarisé à l'ITU de Karlsruhe en Allemagne, de 2 à 300 K pour différents champs magnétiques (de 0.1 à 7 T). Elle a été mesurée par spectroscopie RMN grâce à la méthode d'Evans de 5 à 60°C. Les valeurs obtenues par SQUID ont été extrapolées à 9.4 T, champ magnétique utilisé par la RMN. Les valeurs de susceptibilités magnétiques molaires sont du même ordre de grandeur quelle que soit la technique utilisée. En revanche, les SM molaires mesurées par SQUID sont supérieures à celles mesurées par RMN à l'inverse des constantes de Curie. En solide, la géométrie de la molécule serait figée et différente de celle en solution. Les lithiums s'éloigneraient du centre paramagnétique ce qui diminuerait la SM molaire en solution. De plus, la faible solubilité du complexe dans le DMF a engendré des imprécisions dans la mesure RMN. Ainsi, le cation $\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ ($5f^1$) étant sensible à la nature des ligands dans le plan équatorial, un autre complexe aurait été mieux adapté pour comparer finement ces deux techniques de mesure de la susceptibilité magnétique molaire.

Les calculs des susceptibilités magnétiques molaires de 5 à 60°C des cations actinide (IV), (V) et (VI) ($\text{An} = \text{U}^{\text{IV}}, \text{Np}^{\text{IV/V/VI}}, \text{Pu}^{\text{IV/V/VI}}$) en milieux non complexant et complexants chlorure et nitrate ont été réalisés par la méthode SO-CASPT2. L'ensemble de ces calculs a pu être comparé aux mesures expérimentales déjà réalisées dans les travaux de thèse de Matthieu Autillo [8]. Comme précédemment, les SM molaires expérimentales et calculées suivent une loi de Curie ce qui confirme le paramagnétisme des cations. Il a été mis en évidence que la SM molaire des cations actinide (IV) diminue quand le champ de ligand augmente contrairement aux cations actinyle. L'étude en milieu complexant nitrate est plus complexe. Par conséquent, seul un début d'étude a pu être présenté.

En milieu complexant chlorure, les SM molaires calculées des cations $\text{U}^{\text{IV}}, \text{Np}^{\text{IV}}$ et Pu^{IV} sont comparées avec les mesures expérimentales à 9 mol.L⁻¹ en ions chlorure. Les calculs sont en bon accord avec l'expérience. Les SM molaires des cations U^{IV} et Np^{IV} sont supérieures à celles du cation Pu^{IV} . L'étude a montré une plus grande sensibilité du cation U^{IV} au nombre de coordination (NC = 6, 8, 9) qu'au nombre (d'un à trois) et à la position des ions chlorure. Au contraire, les SM molaires des cations Np^{IV} et Pu^{IV} sont moins influencées par ces paramètres. Par ailleurs, l'étude des énergies et des SM molaires des états électroniques a montré un comportement quasi isotrope dans les trois directions de l'espace (X, Y, Z). Il a été mis en évidence une participation des neuf à dix premiers états électroniques à la SM molaire avant d'atteindre un palier. Même si les calculs sont globalement en bon accord avec l'expérience, il n'y a pas de corrélation évidente entre les différents paramètres étudiés : nombre et positions des ions chlorure, nombre de coordination, variation d'un cation actinide à l'autre. Ce manque de tendance peut être relié au fait que le milieu expérimental est constitué d'une multitude d'espèces de géométries différentes alors que nos calculs sont réalisés pour un nombre plus restreint

de configurations étudiées individuellement. Une étude par dynamique moléculaire pourrait être envisagée pour confirmer la prépondérance de certaines espèces en solution.

Grâce aux niveaux électroniques calculés pour les SM molaires, les spectres d'absorption ont pu être calculés pour les mêmes complexes des cations U^{IV} , Np^{IV} et Pu^{IV} en milieu complexant chlorure. Les spectres calculés ont été comparés aux spectres mesurés dans les travaux de thèse de Matthieu Autillo [8]. Un recouvrement plus ou moins complexe d'états électroniques selon le cation U^{IV} , Np^{IV} ou Pu^{IV} a permis d'expliquer la nature des absorbances. Les absorbances calculées sont du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales excepté pour le cation Pu^{IV} . Dans ce cas, les intensités des spectres d'absorption calculés sont trois fois inférieures à l'expérience. De plus, un décalage systématique des spectres calculés vers le rouge (basses énergies) a dû être pris en compte pour les comparer aux spectres mesurés. Ces décalages en énergies sont caractéristiques de chaque cation : 1000 cm^{-1} pour U^{IV} , 880 cm^{-1} pour Np^{IV} et 1600 cm^{-1} pour Pu^{IV} . Ils peuvent être assimilés à un effet néphélauxétique non pris en compte dans les calculs. Il serait donc intéressant d'améliorer la méthode calcul en favorisant les effets relativistes par exemple. Une seconde possibilité serait de vérifier si l'effet néphélauxétique est exacerbé en considérant des cations actinide (IV) entourés exclusivement de molécules d'eau ($[An(H_2O)_8]^{4+}$, $[An(H_2O)_9]^{4+}$ et $[An(H_2O)_{10}]^{4+}$ correspondant au milieu acide perchlorique 1 mol.L^{-1}).

En milieu non complexant, la susceptibilité magnétique molaire du cation $Pu^{VO_2^+}$ a été mesurée pour la première fois au laboratoire en collaboration avec Elodie Dalodière [64] de l'ordre de $1.66 \pm 0.8 \cdot 10^{-8}\text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ à température ambiante. Cette mesure est venue compléter celles des cations actinide en milieu acide perchlorique, obtenues dans les travaux de thèse précédents [8, 19, 21].

Les calculs des SM molaires des cations actinyle (V) et (VI) ($Np^{VO_2^+}$ ($5f^2$), $Pu^{VO_2^+}$ ($5f^3$), $Np^{VI}O_2^{2+}$ ($5f^1$), $Pu^{VI}O_2^{2+}$ ($5f^2$)) ont été réalisés en milieu non complexant de 5 à 60°C . Les SM molaires calculées sont toutes en bon accord avec l'expérience. Dans le cas des cations isoélectroniques $Np^{VO_2^+}$ et $Pu^{VI}O_2^{2+}$ ($5f^2$), les SM molaires calculées sont très proches de l'expérience. Elles sont supérieures à celles des cations $Pu^{VO_2^+}$ ($5f^3$) et $Np^{VI}O_2^{2+}$ ($5f^1$) qui possèdent un nombre impair d'électrons $5f$. De plus, elles sont très peu sensibles à la géométrie du plan équatorial des cations actinyle.

Au contraire, les SM molaires calculées pour le cation $Np^{VI}O_2^{2+}$ ($5f^1$) sont très sensibles à la symétrie du complexe ainsi qu'à la longueur des distances entre le neptunium et les oxygènes des molécules d'eau ($Np-OH_2$). En effet, une brisure de la symétrie D_{5h} augmente la SM molaire calculée pour se rapprocher des valeurs expérimentales. Ceci implique alors un changement de la nature de l'état fondamental (orbitale δ ou φ). Pour ce qui du cation $Pu^{VO_2^+}$ ($5f^3$), les SM molaires calculées avec cinq molécules d'eau dans le plan équatorial sont plus proches de l'expérience qu'avec quatre. Ceci est en contradiction avec les calculs DFT réalisés dans le cadre de l'article de Dalodière [64]. Il faut noter que les SM molaires calculées sont influencées par l'augmentation et la diminution des distances axiales et équatoriales. Pour compléter l'étude, il serait intéressant de réaliser des calculs incluant un mélange de complexes de géométries différentes en solution mais aussi, d'étudier l'influence d'une seconde sphère de coordination (molécules d'eau fixées, $[PuO_2(H_2O)_4(H_2O)_8]^+$).

Partie B : Etude des déplacements chimiques

I- Les déplacements chimiques paramagnétiques – Etat de l'art

Cette partie décrit la théorie de Bleaney, ses limites et justifie l'emploi du DOTA pour étudier les déplacements chimiques des complexes d'actinide au degré d'oxydation (+IV) ($An^{IV} = Th^{IV}, U^{IV}, Np^{IV}, Pu^{IV}$).

I.1- La théorie de Bleaney et ses limites

En rappel de ce qui a été énoncé dans l'introduction générale, le déplacement chimique total mesuré Δ_{TOT} dépend de la somme de trois composantes : une de milieu δ_{milieu} , une diamagnétique δ_{dia} (négative) et une paramagnétique δ_{para} (positive) (Equation 1). En l'absence d'une contribution majoritaire paramagnétique (complexe métallique paramagnétique par exemple), l'Equation 1 se résume à la somme de trois termes du même ordre de grandeur. Ces contributions étant difficiles à calculer avec précision, il en résulte que Δ_{TOT} est entachée d'une forte incertitude.

$$\Delta_{TOT} = \delta_{milieu} + \delta_{dia} + \delta_{para} \quad \text{Equation 1}$$

Dans la première partie de ce travail, les interactions entre le cation paramagnétique et les ligands ont été évitées en choisissant une molécule inerte comme le tert-butanol (tBuOH). Ceci a permis l'accès à la susceptibilité magnétique molaire grâce à la contribution de milieu δ_{milieu} .

Au contraire dans cette seconde partie, les systèmes chimiques ainsi que les conditions expérimentales sont choisis pour que des interactions entre le cation actinide paramagnétique et le ligand soient prépondérantes. Dans ce cas, il est possible d'accéder plus finement à la contribution paramagnétique δ_{para} devenue plus grande en valeur absolue sur la contribution diamagnétique. Grâce à la théorie de Bleaney établie dans les années 1970s pour les Ln^{III} [5-7], cette contribution peut être calculée grâce à l'Equation 21. Cette théorie dissocie la composante paramagnétique en deux contributions : une de contact δ_{cont} (délocalisation des électrons f sur les noyaux du ligand via la liaison entre l'atome donneur et le cation) et une dipolaire δ_{dip} (interaction entre le spin électronique et le spin nucléaire à travers l'espace) [8, 9].

$$\delta_{para} = \delta_{cont} + \delta_{dip} = F\langle S_z \rangle + \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} A_2^0 C^D \quad \text{Equation 21}$$

où F représente les interactions hyperfines à travers les liaisons chimiques noyau / cation, A_2^0 est le paramètre de champ cristallin du complexe et le terme $\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3}$ donne des informations géométriques sur la position du cation par rapport au ligand (r est la distance entre le centre paramagnétique et le noyau du ligand et θ est l'angle formé par le centre paramagnétique entre l'axe Z des susceptibilités magnétiques (SM) et le noyau du ligand). Ces trois termes sont caractéristiques du ligand contrairement aux constantes de Bleaney, $\langle S_z \rangle$ et C^D qui sont caractéristiques du cation. Le terme de contact $\langle S_z \rangle$ correspond à la constante de spin (moyenne thermique de l'aimantation de spin électronique du cation paramagnétique dans la direction Z , considérée comme l'axe principal de symétrie) et le terme dipolaire C^D représente le couplage dipolaire entre le spin électronique du cation et le spin du noyau. Il caractérise l'anisotropie magnétique du cation au sein du complexe ($\chi_z - (\chi_x + \chi_y)/2$) [9].

Plusieurs hypothèses sont à la base de cette théorie.

Le cation est considéré comme une charge ponctuelle dont les coordonnées sont à l'origine. Sa relaxation électronique est instantanée. Les interactions du champ de ligands sont considérées inférieures à kT (200 cm^{-1}) à température ambiante. Dans cette condition, J est un bon nombre quantique décrivant avec précision les effets de couplage spin-orbite. De plus, la dépendance en températures a été simplifiée en $1/T$ pour la contribution de contact et $1/T^2$ pour la dipolaire, sachant que des termes d'interactions plus élevés peuvent faire intervenir des termes en $1/T^n$ d'ordre n plus élevés [91, 92]. Enfin, la position de l'axe magnétique principal, considéré comme étant l'axe de symétrie principal du complexe, ne change pas quel que soit le cation métallique considéré (pour une série isostructurale).

Ces hypothèses ne sont qu'un moyen de simplifier le raisonnement pour accéder au déplacement chimique paramagnétique induit. Différents auteurs ont étudié plus récemment les limites de cette théorie, déjà largement utilisée. Ils ne proposent cependant pas de solutions à ces limites mais indiquent les simplifications responsables de certains désaccords expérimentaux.

Funk et al. [14] ont montré que le changement de champ de ligands n'est pas suffisant pour expliquer certaines déviations de la théorie. Ils montrent que l'orientation de l'axe principal de l'aimantation peut changer (tenseur de SM oblate ou prolata). Cela rejoint les remarques de Blackburn et al. [12] un an après en complétant avec d'autres limitations. En effet, ils affirment que le nuage de densité électronique pour la projection maximale est prolata ou oblate selon la nature du lanthanide et non une charge ponctuelle ; le champ de ligands influant sur la distribution électronique [12]. De plus, ils remarquent que la direction de l'axe de symétrie principal n'est pas toujours fixé par le ligand. Selon eux, la théorie de Bleaney a servi de base à la bonne compréhension du comportement des lanthanides par des approximations qui doivent être revues et améliorées. Castro et al. [13] s'accordent avec Blackburn. Ils calculent les anisotropies magnétiques pour une série de complexes et montrent des déviations avec la théorie de Bleaney pour Ho^{3+} et Er^{3+} particulièrement.

La théorie de Bleaney a été largement utilisée dans le cadre d'études structurales pour les métalloprotéines (macromolécules) [93]. Schmitz et al. ont utilisé cette théorie en s'appuyant sur de nombreux déplacements chimiques ^1H (d'une protéine) qui permettent ensuite par triangulation, de déduire des informations structurales. Ainsi, même si quelques déplacements chimiques sont imprécis, les résultats restent globalement cohérents compte-tenu du nombre important de données. Cette méthode n'est cependant pas envisageable dans notre cas où les ligands utilisés donnent accès à un nombre limité de déplacements chimiques.

Malgré les limitations récemment mises en évidence, Matthieu Autillo a montré qu'il existe un bon accord avec la théorie de Bleaney pour des complexes d' $\text{An}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ avec le ligand TEDGA. Pour les actinides (IV), il n'existe cependant pas d'étude permettant d'évaluer l'applicabilité de la théorie de Bleaney. Des déplacements chimiques ont été obtenus avec des complexes du ligand dipicolinate (DPC) de stœchiométrie 1:3. Il serait donc intéressant d'étudier l'influence d'un changement de symétrie des complexes d' An^{IV} ($\text{An}^{\text{IV}} = \text{Th}^{\text{IV}}, \text{U}^{\text{IV}}, \text{Np}^{\text{IV}}, \text{Pu}^{\text{IV}}$; de la symétrie C_3 avec le ligand DPC [8, 19] ou TEDGA à la symétrie C_4 avec le ligand DOTA, paragraphe B.I.2-). En d'autres termes, la

détermination des constantes de Bleaney (C^D et $\langle S_z \rangle$) à partir d'un autre champ de ligands de symétrie différente permettrait de vérifier l'influence de celui-ci.

I.2- Le ligand DOTA

Le ligand DOTA (acide 1,4,7,10-tetraazacyclododecane-N,N',N'',N'''-tetraacétique) appartient à la famille des ligands polyaminocarboxylates cycliques (Figure 43). Il a été synthétisé pour la première fois par Jean-François Desreux en 1980 [94]. C'est un ligand qui a eu de nombreuses applications comme agent de contraste avec le Gd^{III} en imagerie médicale mais aussi en tant que traceur [95-100] ou décorporant de l'aluminium [101]. Il possède huit sites donneurs dont quatre atomes d'azote dans son cycle et quatre oxygènes via les fonctions acides carboxyliques (Figure 43 à gauche). Il forme des complexes de symétrie C_4 [102, 103] et donc d'un ordre supérieur au ligand DPC (symétrie C_3).

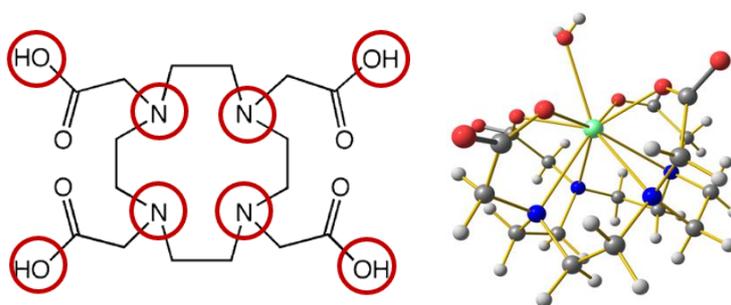


Figure 43 : Structure du ligand DOTA (à gauche) avec les atomes donneurs d'azote et d'oxygène (entourés en rouge). Structure tridimensionnelle (à droite) d'un complexe An^{III-} ou An^{IV-} -DOTA avec une molécule d'eau ($NC = 9$) : l'actinide, les carbonnes, les oxygènes sont respectivement représentés en blanc (au centre), en gris, en rouge et en bleu.

Lors de la complexation du cation métallique par le DOTA, un complexe intermédiaire noté $C1^*$ est d'abord formé : le cation n'est alors relié au DOTA que par les branches carboxylates. Puis ce complexe se réorganise en complexe ultime noté $C2$ où le cation est dans la cage du DOTA lié à la fois par les quatre oxygènes des fonctions carboxylates et les quatre azotes du cyclène (Figure 43 à droite) [104]. Ce complexe noté $C2$, de stœchiométrie 1:1, est rigide et sa première sphère de coordination peut être complétée par une molécule d'eau. Les complexes formés peuvent donc avoir un nombre de coordination de huit ou neuf qui dépend de la taille du cation dans la cage [105].

Le DOTA se complexe en milieu basique alors que les cations sont stables en milieu acide. Dans ses travaux de thèse, Matthieu Audras a montré en milieu acide (milieu pH) qu'il existe une formation de cinétique lente des complexes en phase aqueuse : formation d'un complexe $C1^*$ puis $C2$ [18]. Brücher et al. [106] ont aussi montré que la cinétique de formation du complexe Ce^{III} -DOTA est inversement proportionnelle à la concentration en ions H^+ .

Sur des complexes de Ln^{III} avec des dérivés du DOTA, Tei et al. [107] ont déterminé des vitesses d'échange de molécules d'eau entre le milieu et le complexe. Woods et al. [108] ont corrélé la vitesse d'échange des molécules d'eau avec la proportion d'isomères du complexe Gd^{III} -DOTA en solution. En effet en solution, les complexes du DOTA existent sous deux conformations. Elles dépendent de la configuration du cyclène et des bras acétates (Figure 44). Le complexe peut avoir la configuration TSAP (twisted-square-anti-prismatic) notée $\Lambda(\lambda\lambda\lambda)$ ou $\Delta(\delta\delta\delta)$ qui s'organise sous forme d'antiprisme inversé à base carrée coiffée tordue. Ou bien, il peut prendre la configuration SAP

(square-anti-prismatic) notée $\Delta(\lambda\lambda\lambda\lambda)$ ou $\Lambda(\delta\delta\delta\delta)$ sous la forme d'un antiprisme à base carrée coiffée [94, 109-112].

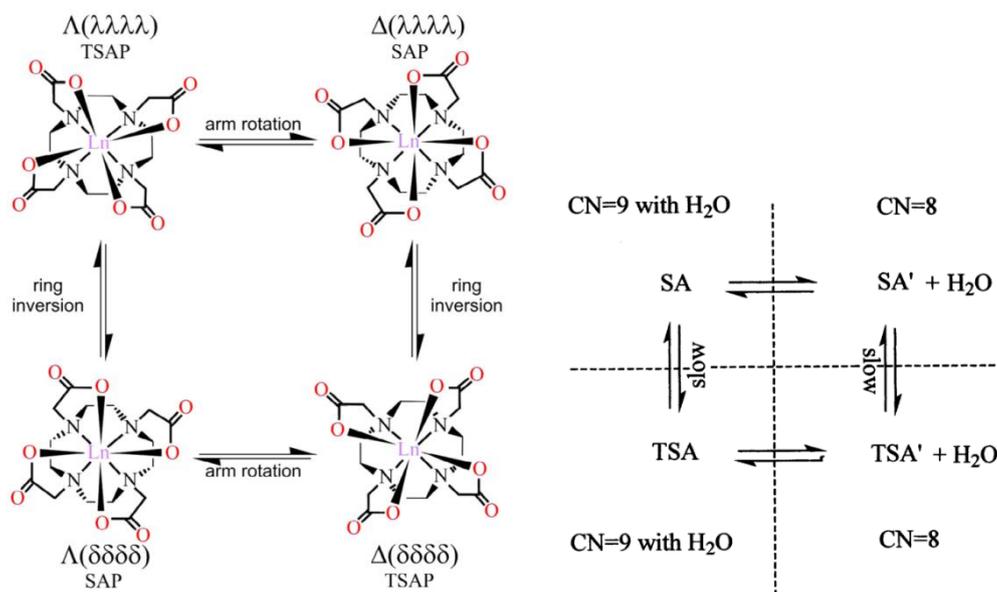


Figure 44 : Sur la gauche, équilibre des conformères TSAP et SAP d'un complexe 1:1 de Ln^{III}-DOTA [113]. « Ring Inversion » est l'inversion de l'anneau azoté et « arm rotation » correspond à une rotation du bras acétate. Les symboles Δ et Λ caractérisent l'orientation des bras acétate, et $(\lambda\lambda\lambda\lambda)$ et $(\delta\delta\delta\delta)$, celle des groupes éthyléniques du cyclène. Sur la droite, équilibre simplifié des conformères TSA (équivalent au TSAP) et SA (équivalent au SAP) pour les complexes 1:1 de Ln^{III}-DOTA. L'indice « ' » indique l'absence d'une molécule d'eau dans la sphère de coordination interne du complexe. CN est le nombre de coordination autour du cation Ln^{III} [95].

Les complexes de Ln^{III}-DOTA ont été largement étudiés ces dernières années en phase aqueuse et des structures cristallographiques ont pu être déterminées (par exemple, [114-116]). Benetollo et al. ont déterminé les structures cristallographiques de six complexes de Ln^{III}-DOTA. Ils ont montré que l'angle de torsion du plan formé par N-C-C-N est de seulement 25° pour le conformère TSAP alors qu'il est de 39° pour le conformère SAP du complexe Ce^{III}-DOTA [95, 117].

Howard et al. [118] ont étudié les transitions des isomères du complexe Eu^{III}-DOTA par RMN notamment. Ils ont montré par analyse 2D que l'inversion du bras du cyclène a lieu à température ambiante ce qui est compatible avec une inversion rapide du bras du cyclène contrairement à la lente rotation du bras acétate, à l'échelle de temps de la RMN (de 0.1 à 1 seconde). Ils ont également mesuré la vitesse d'échange des deux isomères ayant subi une rotation du bras cyclène à $45 \pm 15 \text{ s}^{-1}$ et ont indiqué que les deux phénomènes sont indépendants (inversion et rotation). Aime et al. [105] ont mis en évidence que le complexe Nd^{III}-DOTA se trouve à 45% sous forme d'isomère SAP et à 55% sous forme d'isomère TSAP. De plus, ils ont ajouté que les lanthanides légers sont majoritairement sous forme d'isomères TSAP (notés « m ») contrairement aux lanthanides plus lourds que le Nd^{III} qui sont majoritairement sous forme d'isomères SAP (notés « M »).

Des calculs de chimie théorique montrent que l'anisotropie magnétique n'est pas corrélée à la symétrie dans les complexes Ln^{III}-DOTA [119]. D'autres calculs ont quant à eux mis en évidence que les molécules d'eau labiles au sein du complexe modifient l'anisotropie magnétique du cation lanthanide ce qui rend les mécanismes de relaxation nucléaire (exploités en IRM) plus complexes [120].

Les récents travaux de thèse de Matthieu Audras ont permis d'étudier la cinétique et la thermodynamique de formation des complexes d' An^{III} et An^{IV} [18, 121] ($An^{III} = Pu^{III}, Am^{III}$ et $An^{IV} = Th^{IV}, U^{IV}, Np^{IV}, Pu^{IV}$). Il a analysé par RMN en température, les déplacements chimiques des protons du complexe Pu^{III} -DOTA qu'il a comparé à ceux du complexe Pu^{IV} -DOTA. Ce dernier montre des isomères en échange lent avec une proportion d'isomère SAP plus importante que les isomères TSAP. Le rayon ionique du cation Pu^{III} est environ égal à celui du Nd^{III} ce qui coïncide avec le changement de prépondérance des isomères SAP et TSAP [122].

Tamain et al. ont caractérisé des clusters d' An^{IV} ($An^{IV} = U^{IV}, Np^{IV}, Pu^{IV}$) avec le DOTA en solution aqueuse [123]. Ils ont déterminé le mécanisme de formation de ces clusters, leur solubilité dans l'eau ainsi que leur structure cristallographique : six cations An^{IV} pseudo-octaédriques sont stabilisés par le DOTA et liés entre eux par μ_3-O^{2-} et μ_3-HO^- alternativement (Figure 45).

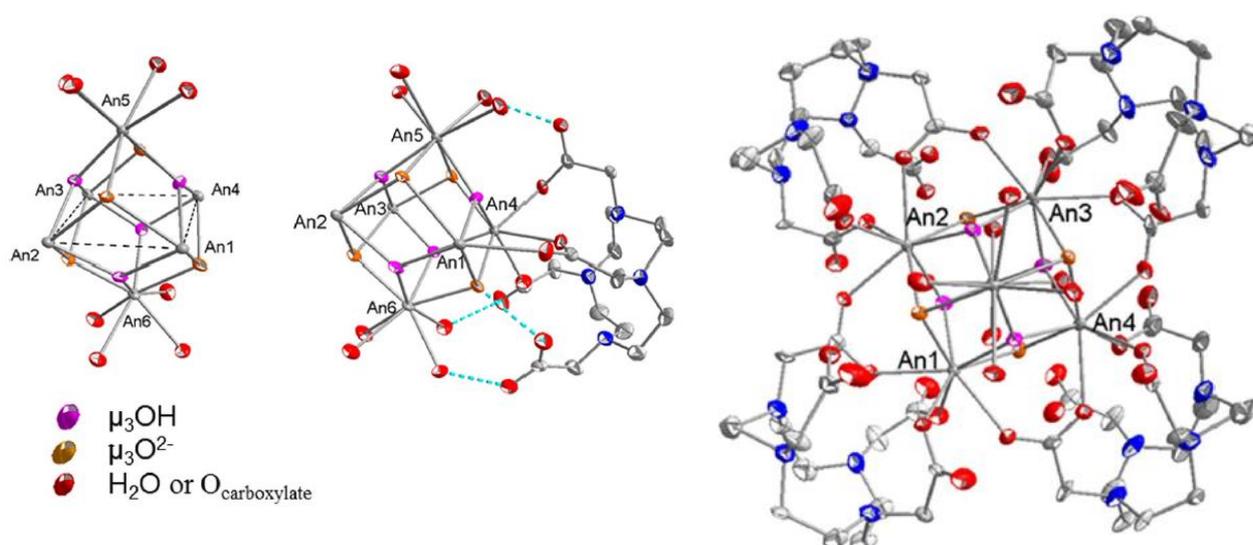


Figure 45 : Description cristallographique des structures isomorphes I, II et III (de gauche à droite) avec le centre hexanucléaire (à gauche), centré sur la coordination d'un ligand DOTA (au centre) et projection du cluster dans le plan équatorial (à droite) avec les ellipsoïdes de déplacement dessinées à un niveau de probabilité de 50% [123].

I.3- Détermination de la contribution de contact

L'étude de l'influence du changement de symétrie (C3 avec le ligand DPC à C4 avec le ligand DOTA) sur les constantes de Bleaney de contact $\langle S_z \rangle$ et dipolaire C^D permettrait de vérifier l'applicabilité de la théorie de Bleaney aux An^{IV} . Cette étude permettrait aussi de confirmer qu'il existe comme pour les Ln^{III} , des constantes caractéristiques des cations actinide. La séparation des termes de contact et dipolaire (Equation 1) demeure toutefois complexe. Il faut noter que dans le cas du DOTA, l'augmentation de la température entraîne une coalescence des signaux des deux isomères par échange chimique. Par conséquent, plutôt que d'étudier la dépendance en températures des déplacements chimiques du DOTA, l'étude se focalise sur la détermination des contributions de contact et dipolaire grâce à des expériences spécifiques.

La contribution dipolaire peut être déduite des déplacements chimiques issus de noyaux éloignés du centre paramagnétique appartenant à un adamantane greffé sur le motif DOTA par exemple. En revanche, la contribution de contact peut être déduite des déplacements chimiques issus de noyaux

directement en contact avec le cation paramagnétique. Dans le cadre de cette thèse, c'est ce deuxième point qui est abordé.

Lors de la formation des complexes An^{IV} -DOTA, les atomes directement en contact avec le cation paramagnétique sont les oxygènes. La contribution de contact est donc supposée maximale dans les déplacements chimiques de l'oxygène 17 (^{17}O). Martel et al. [124] ont mis en évidence différents déplacements chimiques de l' ^{17}O par spectroscopie RMN du solide des dioxydes d'actinide. Ils ont observé une quasi linéarité des déplacements chimiques avec $\langle S_z \rangle$ calculés par la méthode de Golding-Halton [10, 125].

L'oxygène 17 (^{17}O) est un noyau peu abondant naturellement. De plus, c'est un noyau quadripolaire de spin $I = 5/2$ qui conduit à de larges signaux sur le spectre RMN [126]. Fusaro [17, 127-129] et Mayer [110] ont étudié les déplacements chimiques par RMN ^{17}O des complexes Ln^{III} -D ^{17}O TA le long de la série des Ln^{III} . Ils ont préalablement enrichi le DOTA en ^{17}O grâce à de l'eau marquée en ^{17}O . Ils ont également réalisé des calculs DFT qui prédisent un mécanisme de rotation des oxygènes des bras carboxylates pour les Ln^{III} et le Sc^{III} , fortement dépendants du rayon ionique du cation paramagnétique [110].

Pour accéder à la contribution de contact de la théorie de Bleaney (Equation 1), il faut retrancher la contribution diamagnétique accessible par le complexe diamagnétique Th^{IV} -D ^{17}O TA ($5f^0$).

De manière à s'affranchir des difficultés de cinétique rencontrées dans les travaux de thèse de Matthieu Audras [18] et liées à la déprotonation du DOTA en phase aqueuse, un protocole de synthèse en phase organique des complexes An^{IV} -D ^{17}O TA ($An^{IV} = Th^{IV}, U^{IV}, Np^{IV}, Pu^{IV}$) a été mis au point. De plus, pour obtenir les spectres RMN ^{17}O plus facilement, un protocole d'enrichissement du ligand DOTA en ^{17}O est préalablement élaboré.

II- Préparation des complexes An^{IV}-D¹⁷OTA

Cette partie expérimentale détaille les protocoles utilisés pour synthétiser les précurseurs et réactifs nécessaires à la synthèse des complexes An^{IV}-D¹⁷OTA (An^{IV} = U^{IV}, Np^{IV}, Pu^{IV}).

II.1- Préparation du sel de ligand D¹⁷OTANa₄

Un « stock » de D¹⁷OTANa₄ enrichi en ¹⁷O est préparé sous forme pulvérulente pour l'ensemble des synthèses. Sa préparation s'effectue en deux étapes : le marquage en ¹⁷O de la forme acide puis l'obtention de la forme tétrasodique. Le marquage en phase aqueuse basique (NaOH) aurait pu être une option mais cela aurait diminué de manière importante le marquage en oxygène 17 (¹⁷O) dû à l'apport d'oxygènes 16 (¹⁶O) de la soude commercialement non marquée. Nous avons donc fait le choix d'un marquage en milieu acide chlorhydrique (HCl) en présence d'eau enrichie en ¹⁷O.

Enrichissement en ¹⁷O du ligand DOTA commercial

La limite de solubilité du DOTA dans l'eau distillée est d'environ 0.8 mol.L⁻¹ à température ambiante. L'enrichissement à l'¹⁷O du DOTA est donc réalisé par mélange de 330 mg de DOTA dans 1 mL d'eau enrichie à 90% en ¹⁷O (1% ¹⁶O, 90.4% ¹⁷O et 8.6% ¹⁸O, Fournisseur Cortecnet) dans un flacon en verre.

L'échange isotopique étant facilité en milieu acide (HCl) et à une température de 90°C pendant plusieurs heures [127, 130], 70 µL d'acide chlorhydrique (HCl, 11.8 mol.L⁻¹) sont ajoutés au mélange. Après agitation et homogénéisation de la solution (solution transparente), le flacon est bouché et maintenu pendant quatre à cinq semaines dans une étuve à 90°C.

Une analyse ESI-MS (Annexe A 5) a permis de déterminer l'enrichissement en ¹⁷O des différents oxygènes du DOTA. Le massif isotopique expérimental du ligand est étudié en ionisation positive (ESI(+MS) où le ligand est protonné, Figure 46). Le massif isotopique d'un DOTA non enrichi (Figure 46) est à m/z = 405 alors que le DOTA enrichi présente de nombreux pics de m/z égaux à 408.26, 409.28, 410.28 et 411.27.

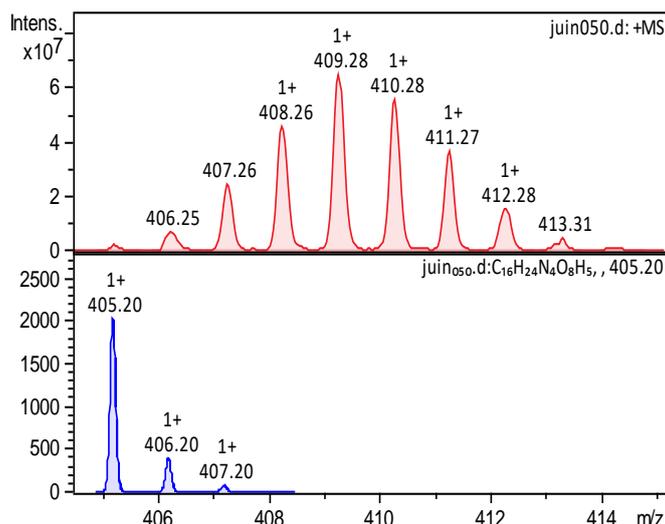


Figure 46 : Spectres ESI-MS expérimentaux en ionisation positive (juin050.d:+MS, en rouge) du ligand D¹⁷OTA enrichi et pour un ligand DOTA non enrichi (juin050.d:C₁₆H₂₄N₄O₈H₅, m/z = 405.20, en bleu), réalisés sur l'appareil Amazon-SL au laboratoire Li2 d'Atalante avec une calibration au Tunemix dilution 1/100^{ème} dans l'acétonitrile (ACN). Analyses réalisées par Georges Saint-Louis et Laurence Berthon.

En s'inspirant d'une méthode de calcul utilisée dans les travaux de Tarasov et al. [131, 132] sur le marquage d'ion pertechnétate en ¹⁸O, un calcul de la répartition des espèces a été effectué.

Ce calcul tient compte de différents paramètres :

- la composition isotopique de l'eau enrichie en ¹⁷O (8.6% ¹⁶O, 90.4% ¹⁷O, 1.0% ¹⁸O)
- la composition isotopique initiale du DOTA (100% ¹⁶O)
- [DOTA] = 0.8 mol.L⁻¹
- [H₂O] = 56 mol.L⁻¹
- le bilan de la composition isotopique calculée de la solution DOTA dans l'eau enrichie en oxygène 17 (21.2% ¹⁶O, 77.9% ¹⁷O, 0.9% ¹⁸O)
- s = 3 isotopes de l'oxygène dans le milieu (¹⁶O, ¹⁷O et ¹⁸O)
- n = 8 oxygènes du DOTA
- $z = \frac{(n+s-1)!}{n!(s-1)!} = 45$ isotopomères du DOTA

En supposant que le marquage des oxygènes est un processus aléatoire, la quantité de chaque isotopomère q est donnée par l'Equation 23.

$$q = n! p_{16o}^a p_{17o}^b p_{18o}^c / (a! b! c!) \quad \text{Equation 23}$$

où a, b et c sont les nombres de chaque isotope d'oxygène parmi les huit oxygènes du DOTA (a+b+c = 8) et p_{16o}^a, p_{17o}^b, p_{18o}^c sont les pourcentages isotopiques de l'oxygène dans la solution.

Le pourcentage de chaque isotopomère est calculé pour chaque m/z. Un ajustement des valeurs expérimentales est effectué par minimisation des écarts quadratiques. Les spectres ESI-MS expérimental et calculé sont représentés dans la Figure 47. Un bon accord est obtenu pour un enrichissement de 45.1 ± 0.1% en ¹⁷O du DOTA.

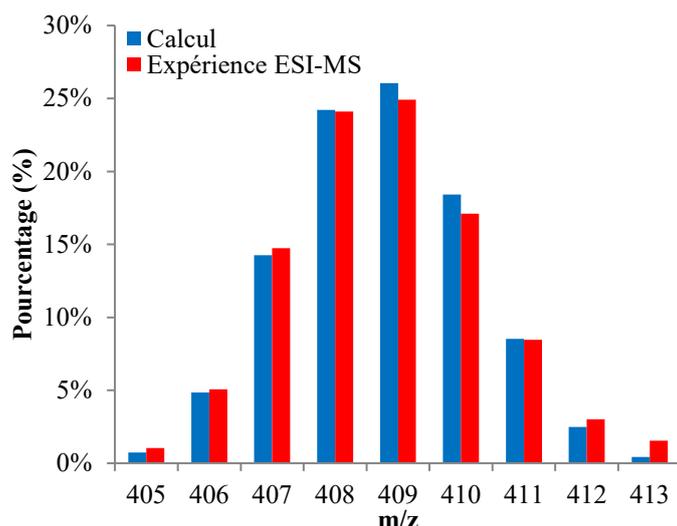


Figure 47 : Modélisation par le calcul du spectre ESI-MS du DOTA enrichi en ¹⁷O à partir d'eau marquée à 90.4% en ¹⁷O. Les pourcentages de présence des espèces D¹⁷OTA enrichies en fonction de m/z sont représentés en bleu (calcul) et en rouge (spectre ESI-MS expérimental).

Préparation du sel D¹⁷OTANa₄

Un faible excès de soude (4.2 équivalents (eq.)) est ajouté à la solution de D¹⁷OTA. La soude est apportée sous forme solide pour minimiser l'apport en oxygène 16 (¹⁶O). En effet, en ajoutant une phase aqueuse basique, une grande quantité d'¹⁶O aurait été apportée par l'eau en risquant de démarquer le D¹⁷OTA. Après agitation et homogénéisation de la solution, un bullage d'azote à température ambiante est appliqué jusqu'à l'obtention d'une poudre blanche fine et sèche. La poudre est conservée dans une étuve à 90°C.

II.2- Préparation des précurseurs solides Ln^{III}/An^{III}Cs₂Cl₆Na et An^{IV}Cs₂Cl₆

Le mode opératoire a été préalablement testé avec des complexes de Ln^{III}-D¹⁷OTA (Ln^{III} = La^{III}, Pr^{III}, Nd^{III}, Yb^{III}) [17, 129].

II.2.1- Préparation des cations actinide (III) et (IV)

Pour réaliser la solution d'actinide (IV) (An^{IV} = Th^{IV}, U^{IV}, Np^{IV}, Pu^{IV}) en milieu acide chlorhydrique concentré (11.8 mol.L⁻¹), les actinides disponibles au laboratoire LN1 d'Atalante ont été utilisés sous la forme :

- d'une poudre de nitrate de thorium (IV) [Th(NO₃)₄]. 5H₂O (100% ²³²Th) mise en solution dans 500 µL d'eau distillée (solution transparente).
- d'une solution de nitrate d'uranyle (VI) [UO₂(NO₃)₂]. xH₂O (couleur jaune), de composition isotopique : 99.29% ²³⁸U et 0.71% ²³⁵U. Le cation U^{VI}O₂²⁺ en solution acide nitrique est réduit en U^{IV} par ajout d'un excès de sodium formaldéhyde sulfoxylate (Rongalit®, poudre

cristalline blanche). La réaction n'est pas immédiate. La solution devient marron / noire puis verte après quelques heures à température ambiante.

- d'une solution de nitrate de neptunyle (V) $[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, de composition isotopique : 100% ^{237}Np . Le cation $\text{Np}^{\text{V}}\text{O}_2^+$ en solution acide nitrique est réduit en Np^{IV} par ajout d'un excès d'hydroxylamine chlorure (au moins 7 eq. sous forme de poudre blanche) en chauffant à 80°C pour atténuer la cinétique de réaction.
- d'une solution de nitrate de plutonium (IV) $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, de composition isotopique : 0.082% ^{238}Pu , 81.498% ^{239}Pu , 17.296% ^{240}Pu , 0.747% ^{241}Pu et 0.377% ^{242}Pu .

Les réactions de réduction des cations $\text{U}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ en U^{IV} et $\text{Np}^{\text{V}}\text{O}_2^+$ en Np^{IV} sont suivies par spectrophotométrie d'absorption UV-Visible-NIR en prélevant un échantillon et en le diluant dans de l'acide perchlorique (HClO_4 , 1 mol.L⁻¹). La connaissance des coefficients d'extinction molaire en milieu HClO_4 (1 mol.L⁻¹) permet de déterminer la concentration en cation et de vérifier également le degré d'oxydation du cation actinide. Ceux-ci sont décrits dans le Tableau 8 avec la longueur d'onde associée pour les degrés d'oxydation.

Tableau 8 : Pour les cations U, Np et Pu à différents degrés d'oxydation, les longueurs d'onde (en nm) associées avec leurs coefficients d'extinction molaire (en L.mol⁻¹.cm⁻¹) sont représentés pour des analyses UV-Visible-NIR en milieu HClO_4 1 mol.L⁻¹.

Cation	DO	λ (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
U	+IV	648	56.1
	+VI	416	7.8
Np	+IV	724	127.0
	+V	982	114.8
Pu	+III	561	38.0
	+IV	469	56.5

Une fois le cation actinide au degré d'oxydation (+IV) ($\text{An}^{\text{IV}} = \text{Th}^{\text{IV}}, \text{U}^{\text{IV}}, \text{Np}^{\text{IV}}, \text{Pu}^{\text{IV}}$) et en milieu acide nitrique, une précipitation de l' An^{IV} est réalisée sous forme d'hydroxydes ($\text{An}(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) par ajout de soude concentrée (NaOH , 12 mol.L⁻¹). Après centrifugation, le précipité est lavé trois fois avec de la soude diluée (NaOH , 0.1 mol.L⁻¹) puis resolubilisé dans 1 mL d'acide chlorhydrique concentré (HCl , 11.8 mol.L⁻¹). Les solutions ainsi obtenues sont de couleur :

- transparente pour le cation Th^{IV} ,
- verte pour le cation U^{IV} ,
- orange / rouge foncée pour les cations Np^{IV} et Pu^{IV} .

Une partie de la solution de Pu^{IV} en milieu acide chlorhydrique concentré a été utilisée pour préparer une solution de Pu^{III} . Pour ce faire, un excès d'hydroxylamine chlorure (poudre cristalline blanche) a été ajouté. La réaction est quasiment instantanée, la solution devient rapidement de couleur violette / bleue. La spectrophotométrie UV-Visible-NIR a également été utilisée pour vérifier et quantifier la réduction du cation (Tableau 8).

Les degrés d'oxydation (+III) de l'uranium et du neptunium ne sont pas stables en phase aqueuse.

II.2.2- Synthèse des précurseurs Ln^{III}/An^{III}Cs₂Cl₆Na et An^{IV}Cs₂Cl₆

La réaction $An^{IV}, HCl + 2 CsCl(s) \rightarrow An^{IV}Cs_2Cl_6$ est réalisée pour synthétiser les précurseurs solides de sels de césium. A partir de solution d'actinides au degré d'oxydation (+IV) en milieu acide chlorhydrique concentré (paragraphe B.II.2.1-).

Un faible excès (3 eq.) de chlorure de césium (CsCl, poudre blanche) sont ajoutés à la solution d'An^{IV}. La solution est chauffée à 150°C sous agitation dans une rampe à vide puis amenée à sec. Une fois le solide obtenu et les résidus rassemblés au fond du ballon, le vide est remplacé par de l'Argon. Pour éliminer d'éventuelles traces d'eau, le solide est de nouveau mis sous vide et chauffé jusqu'à 220°C. Les composés obtenus sont des poudres :

- verte pour le sel U^{IV}Cs₂Cl₆,
- orange / beige pour le sel Np^{IV}Cs₂Cl₆,
- marron foncée pour le sel Pu^{IV}Cs₂Cl₆.

Dans le cas des synthèses Ln^{III}/Pu^{III}Cs₂Cl₆Na, la même procédure est réalisée qu'avec les An^{IV}. La seule différence est l'ajout d'1 eq. de chlorure de sodium (NaCl, poudre blanche) aux 2 eq. de chlorure de césium et au cation Ln^{III}/Pu^{III} en solution acide chlorhydrique concentré.

II.3- Protocole de synthèse des complexes An^{IV}-D¹⁷OTA

A partir des précurseurs solides An^{IV}Cs₂Cl₆ (An^{IV} = U^{IV}, Np^{IV}, Pu^{IV}) et du sel de D¹⁷OTANa₄ préalablement préparés, un protocole de synthèse des complexes An^{IV}-D¹⁷OTA en milieu organique a été établi. En revanche, ce protocole n'a pas permis de synthétiser le complexe diamagnétique Th^{IV}-D¹⁷OTA pour lequel d'autres voies de synthèse ont été explorées (paragraphe B.III.2-).

A température ambiante, sous atmosphère d'Argon et agitation, le sel An^{IV}Cs₂Cl₆ (paragraphe B.II.2.2-) est solubilisé dans 0.5 mL de solvant diméthylsulfoxyde (DMSO) déshydraté par bullage préalable d'azote. En parallèle et dans les mêmes conditions, un faible excès (1.2 eq.) de D¹⁷OTANa₄ est mis en solution dans 0.5 mL de DMSO déshydraté par bullage préalable d'azote. Après 20 minutes, bien que les deux solutions présentent de faibles troubles, elles sont réunies et maintenues sous agitation à température ambiante pendant une demi-journée à un jour sous atmosphère d'Argon.

Après arrêt de l'agitation, le surnageant est extrait par centrifugation. L'ajout de chloroforme (7 mL de CHCl₃ pour 1 mL de DMSO) conduit à la formation d'un précipité. Ce dernier est récupéré après avoir été centrifugé. Il est ensuite placé sous flux d'azote pour éliminer le chloroforme. Les précipités obtenus sont de couleur :

- verte pour U^{IV}-D¹⁷OTA,
- orange clair pour Np^{IV}-D¹⁷OTA.

Ils sont mis en solution dans 300 µL de D₂O pour caractérisation (paragraphe B.III.1-). Comme l'avaient remarqués Jacques et Desreux [133], les An^{IV}-DOTA sont des complexes non chargés, faiblement solubles dans l'eau.

Dans le cas du complexe $\text{Pu}^{\text{IV}}\text{-D}^{17}\text{OTA}$, sa mise en phase aqueuse avec 300 μL de D_2O conduit à une phase inhomogène orangée. Le spectre RMN proton présente de nombreux pics très étalés sur la fenêtre spectrale. De plus, le spectre d'absorption montre également qu'une partie du Pu^{IV} s'est oxydée en $\text{Pu}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$. Pour éviter cette oxydation du Pu^{IV} en $\text{Pu}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$, la synthèse du complexe est réalisée à partir du précurseur $\text{Pu}^{\text{III}}\text{Cs}_2\text{Cl}_6\text{Na}$ en suivant le même protocole. Le précipité final obtenu est de couleur verte et la spectrophotométrie d'absorption confirme qu'il s'agit de Pu^{IV} (paragraphe B.III.1-).

Remarque : Pour obtenir le complexe de $\text{Pu}^{\text{III}}\text{-D}^{17}\text{OTA}$, il suffit de réduire le Pu^{IV} en Pu^{III} directement dans le complexe par ajout de sodium formaldéhyde sulfoxydate (Rongalit®) au complexe $\text{Pu}^{\text{IV}}\text{-D}^{17}\text{OTA}$ précédemment formé. Le complexe $\text{Pu}^{\text{III}}\text{-D}^{17}\text{OTA}$ obtenu est de couleur violette / bleue. Il est caractérisé par UV-Visible et RMN ^1H et ^{13}C mais n'est pas détaillé dans ce mémoire qui traite seulement de l'étude des An^{IV} complexés au DOTA.

III- Caractérisation et étude des complexes An^{IV}-D¹⁷OTA

Une fois synthétisés, les complexes An^{IV}-D¹⁷OTA (An^{IV} = U^{IV}, Np^{IV}, Pu^{IV}) sont caractérisés par spectrophotométrie UV-Visible-NIR et analyses RMN ¹H et ¹³C. Les spectres RMN de l'¹⁷O sont aussi réalisés et des solutions sont envisagées pour la synthèse du complexe diamagnétique Th^{IV}-D¹⁷OTA.

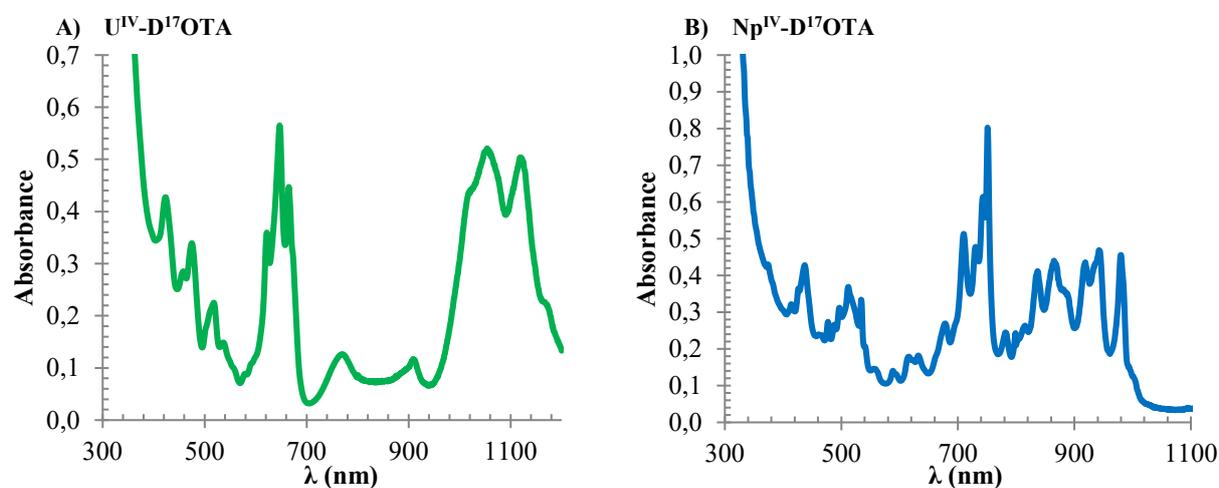
III.1- Les complexes An^{IV}-D¹⁷OTA (An^{IV} = U^{IV}, Np^{IV}, Pu^{IV})

III.1.1- Analyse par spectrophotométrie UV-Visible-NIR

Dans ses travaux de thèse, Matthieu Audras a synthétisé les complexes C2 d'U^{IV}-, Np^{IV}- et Pu^{IV}-DOTA en phase aqueuse (pH = 3.5, [DOTA] = 0.2 mol.L⁻¹ avec R_{DOTA/An} = 100) [18]. Il a enregistré les spectres d'absorption UV-Visible-NIR correspondants. Ceux-ci servent de référence dans ce travail et permettent de vérifier la formation du complexe C2.

Les spectres d'absorption des trois complexes An^{IV}-D¹⁷OTA (An^{IV} = U^{IV}, Np^{IV}, Pu^{IV}) sont représentés Figure 48. Le spectre d'absorption du complexe U^{IV}-D¹⁷OTA (Figure 48 A) possède deux zones d'absorption intenses comprises entre 576 et 716 nm (zone I) puis entre 969 et 1200 nm (zone II). La zone I est caractéristique du complexe avec trois bandes intenses centrées à 649 nm. Le spectre d'absorption du complexe Np^{IV}-D¹⁷OTA (Figure 48 B) possède une bande très intense à 751 nm. Quant au complexe de Pu^{IV}-D¹⁷OTA (Figure 48 C), le spectre d'absorption est plus étalé avec des bandes peu intenses dont plusieurs sont en épaulement. La bande la plus intense est à 506 nm.

Les spectres d'absorption obtenus (Figure 48) sont en tous points identiques à ceux enregistrés dans les travaux de thèse de Matthieu Audras [18].



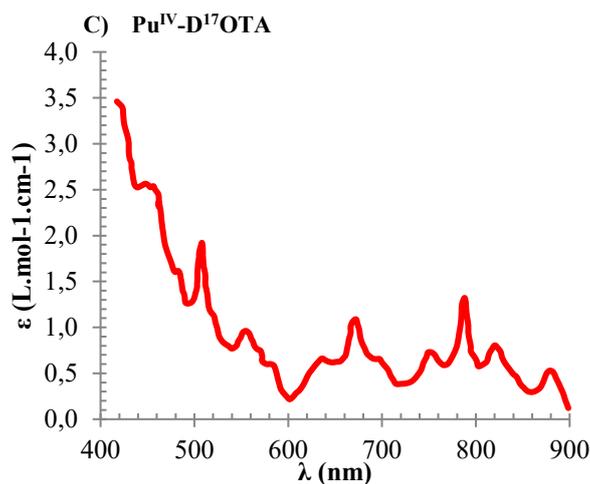


Figure 48 : Spectres d'absorption UV-Visible-NIR des complexes U^{IV} -D¹⁷OTA (A), Np^{IV} -D¹⁷OTA (B) et Pu^{IV} -D¹⁷OTA (C) après dissolution dans D₂O.

III.1.2- Analyse par Spectroscopie RMN ¹H, ¹³C et ¹⁷O

III.1.2.a- Analyses RMN ¹H et ¹³C

Pour rappel, le DOTA est de symétrie C₄. Il possède quatre fois le même motif composé de six protons portés par trois carbones.

En phase aqueuse acide, le DOTA libre (Figure 49 A) présente un signal à 3.15 ppm correspondant aux quatre protons équivalents du cyclène et un signal deux fois moins intense à 3.63 ppm correspondant aux deux protons équivalents de l'acide carboxylique.

En phase aqueuse basique (NaOH 4 mol.L⁻¹), le DOTA libre présente un spectre proton un peu différent (Figure 49 B). Le pic des deux protons du carbonyle initialement à 3.63 ppm est déplacé à 2.98 ppm. Les quatre protons du cyclène initialement à 3.15 ppm ne sont plus équivalents. Les deux CH₂ présentent chacun un pic large de même intensité à 2.54 et 2.30 ppm (Figure 49 B).

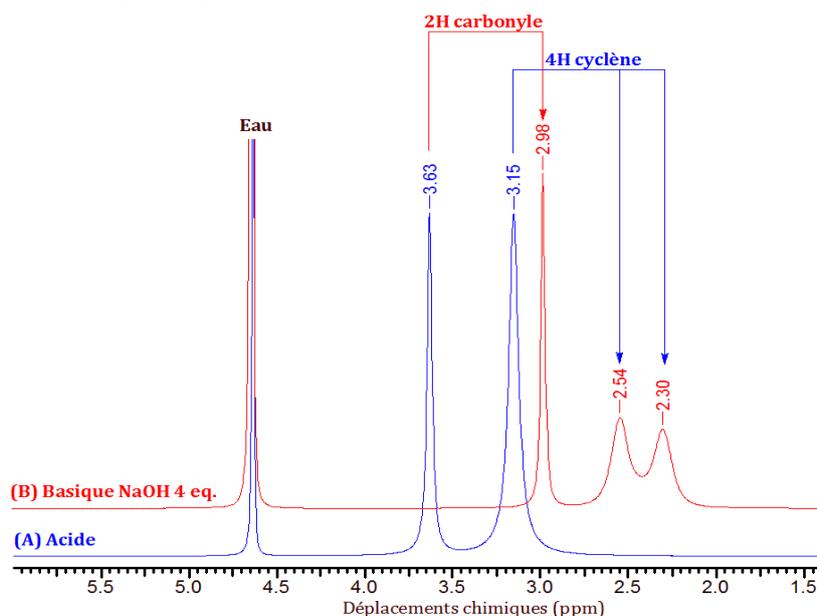


Figure 49 : Spectre RMN (400 MHz) proton ¹H du DOTA ([DOTA] = 0.1 mol.L⁻¹) en milieu aqueux acide D₂O (A) et en milieu basique contenant 4eq. NaOH (B). Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm. Les signaux visibles sont ceux de l'eau ($\delta_{A-eau} = 4.63$ ppm, $\delta_{B-eau} = 4.67$ ppm), des deux protons du CH₂ en alpha de la fonction carboxyle ($\delta_{A-carboxyle} = 3.63$

ppm, $\delta_{\text{B-carbonyle}} = 2.98$ ppm), les quatre protons des $\text{H}_2\text{C-CH}_2$ du cyclène (A) qui se dédoublent en deux autres signaux en milieu basique (B) ($\delta_{\text{A-cyclène}} = 3.15$ ppm, $\delta_{\text{B1-cyclène}} = 2.54$ ppm et $\delta_{\text{B2-cyclène}} = 2.30$ ppm).

Lorsque le DOTA est complexé par un actinide (complexe C2), quatre isomères sont présents en équilibre : deux majoritaires et deux minoritaires, notés M et m respectivement dans la littérature (paragraphe B.I.2-). Un échange entre les différentes conformations a lieu soit par rotation des liaisons carbone-carbone du cyclène, soit par rotation des bras acétate. Cet échange doit être lent pour observer des signaux fins sur les spectres RMN. Si nécessaire, la vitesse d'échange peut être ralentie en diminuant la température de l'échantillon.

Contrairement au DOTA libre, les protons du DOTA complexé avec un actinide sont magnétiquement inéquivalents. Six environnements différents pour les protons peuvent être distingués : quatre pour le cyclène et deux pour les CH_2 des bras des acides carboxyliques. Le spectre RMN ^1H se traduit alors par un éclatement en douze pics : deux isomères et six protons par isomère. Les déplacements chimiques varient également si une molécule d'eau complète la première sphère de coordination à neuf.

Les spectres RMN proton obtenus pour les trois complexes U^{IV} -, Np^{IV} - et $\text{Pu}^{\text{IV}}\text{-D}^{17}\text{OTA}$ sont présentés dans les Figure 50, Figure 51 et Figure 52 respectivement et dans le Tableau 9. L'attribution des différents pics a été obtenue grâce à des analyses RMN 2D qui ont permis de corrélérer les protons entre eux mais aussi de corrélérer les protons aux carbones. Les attributions des spectres sont détaillées pour les trois complexes d' U^{IV} -, Np^{IV} - et $\text{Pu}^{\text{IV}}\text{-D}^{17}\text{OTA}$ dans l'Annexe I.

Pour les trois complexes, les signaux des solvants utilisés lors de la synthèse sont présents entre 2.50 et 5.00 ppm (DMSO, éthanol, chloroforme par exemple). Leurs intensités sont faibles et ne gênent pas trop la lecture des pics du complexe et leurs attributions. Globalement, les signaux des protons sont fins à température ambiante. Dans le cas particulier du complexe de $\text{Pu}^{\text{IV}}\text{-D}^{17}\text{OTA}$, la température a été diminuée de 10°C pour observer une résolution plus fine des couplages géminés $^1\text{H}_{\text{axial}}/^1\text{H}_{\text{équatorial}}$ (de l'ordre de 12 à 15 Hz, Annexe I 1 et Annexe I 4). La fenêtre spectrale entre les trois complexes est la principale différence. Elle s'étend de -60 à +40 ppm pour le complexe $\text{U}^{\text{IV}}\text{-D}^{17}\text{OTA}$ ($5f^2$), puis elle se réduit de -40 à +30 ppm pour le complexe $\text{Np}^{\text{IV}}\text{-D}^{17}\text{OTA}$ ($5f^3$) et encore de -4 à +11 ppm pour le complexe $\text{Pu}^{\text{IV}}\text{-D}^{17}\text{OTA}$ ($5f^4$).

Pour le complexe d' $\text{U}^{\text{IV}}\text{-D}^{17}\text{OTA}$ ($5f^2$, Figure 50, Tableau 9), le spectre RMN ^1H montre la présence de DOTA libre : l'uranium n'a pas réagi dans sa totalité. Grâce au spectre proton, la proportion entre les deux isomères majoritaire M et minoritaire m a pu être déterminée à 60/40. Les déplacements chimiques des protons des deux isomères sont regroupés par paire : un pic intense correspondant à l'isomère majoritaire M et un pic moins intense correspondant à l'isomère minoritaire m.

Pour le complexe $\text{Np}^{\text{IV}}\text{-D}^{17}\text{OTA}$ ($5f^3$, Figure 51, Tableau 9), le complexe est pur et aucun DOTA libre n'est présent. Seuls les déplacements chimiques des protons H1 et H1t n'ont pu être déterminés avec précision étant donné qu'ils se situent dans le massif des solvants entre 0 et 5 ppm. La proportion entre isomères majoritaire M et minoritaire m (70/30) est un peu différente par rapport au complexe $\text{U}^{\text{IV}}\text{-D}^{17}\text{OTA}$. Les déplacements chimiques des protons des deux isomères sont plus imbriqués les uns aux autres qu'avec le complexe précédent en raison d'une fenêtre spectrale plus étroite.

U(IV)-DOTA
 ^1H de 40 à -60 ppm

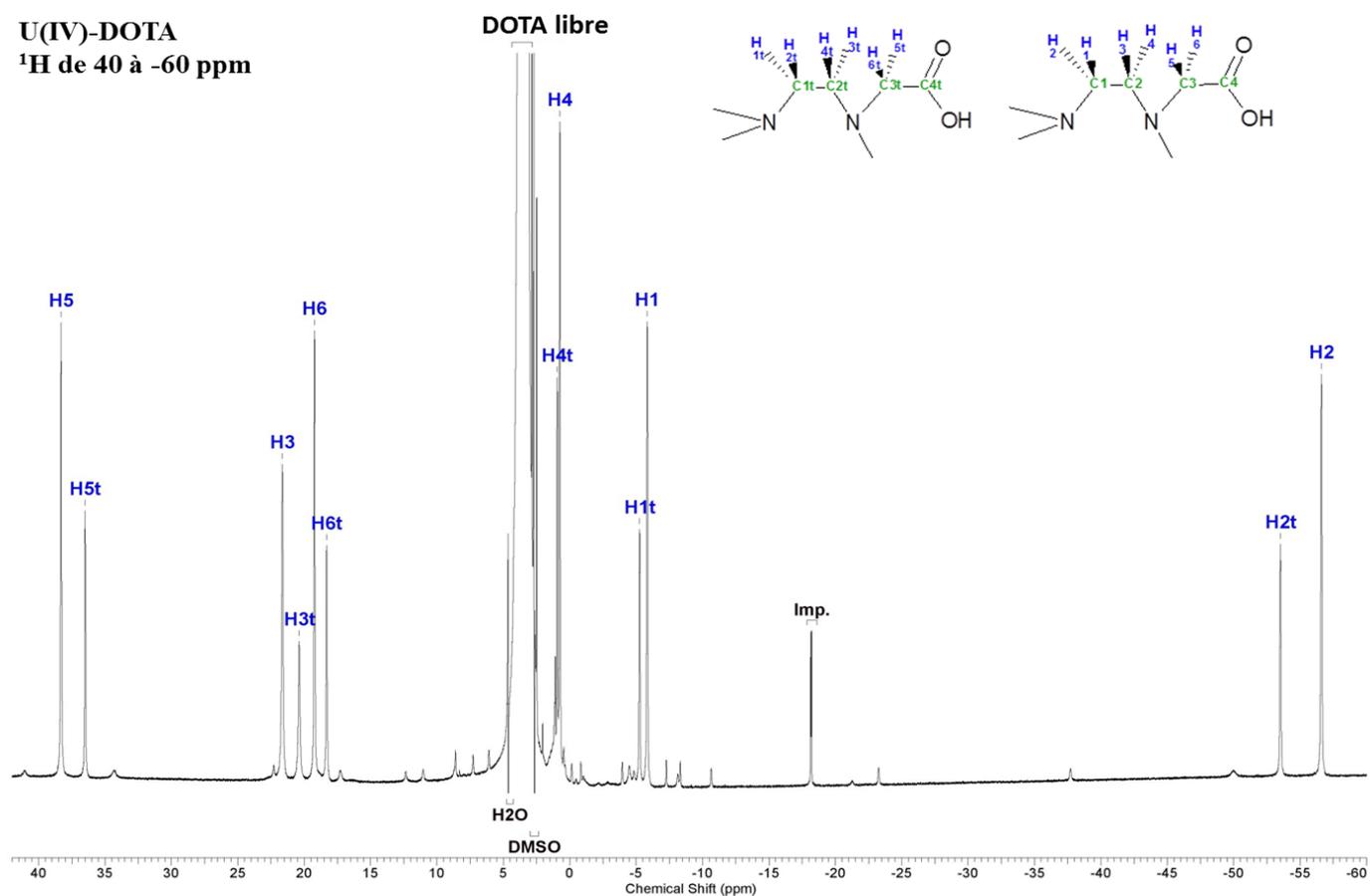


Figure 50 : Spectre RMN ^1H (400 MHz, D_2O) du complexe $\text{U}^{\text{IV}}\text{-D}^{17}\text{OTA}$ à 25°C ($[\text{U}^{\text{IV}}] = 0.6 \text{ mol.L}^{-1}$). La fenêtre spectrale s'étend de 40 à -60 ppm. Les déplacements chimiques sont répertoriés dans le Tableau 9. Les solvants (eau, DMSO), le DOTA libre et autres impuretés (Imp.) présentes sont indiqués en noir sur le spectre.

Np(IV)-DOTA
 ^1H de 30 à -40 ppm

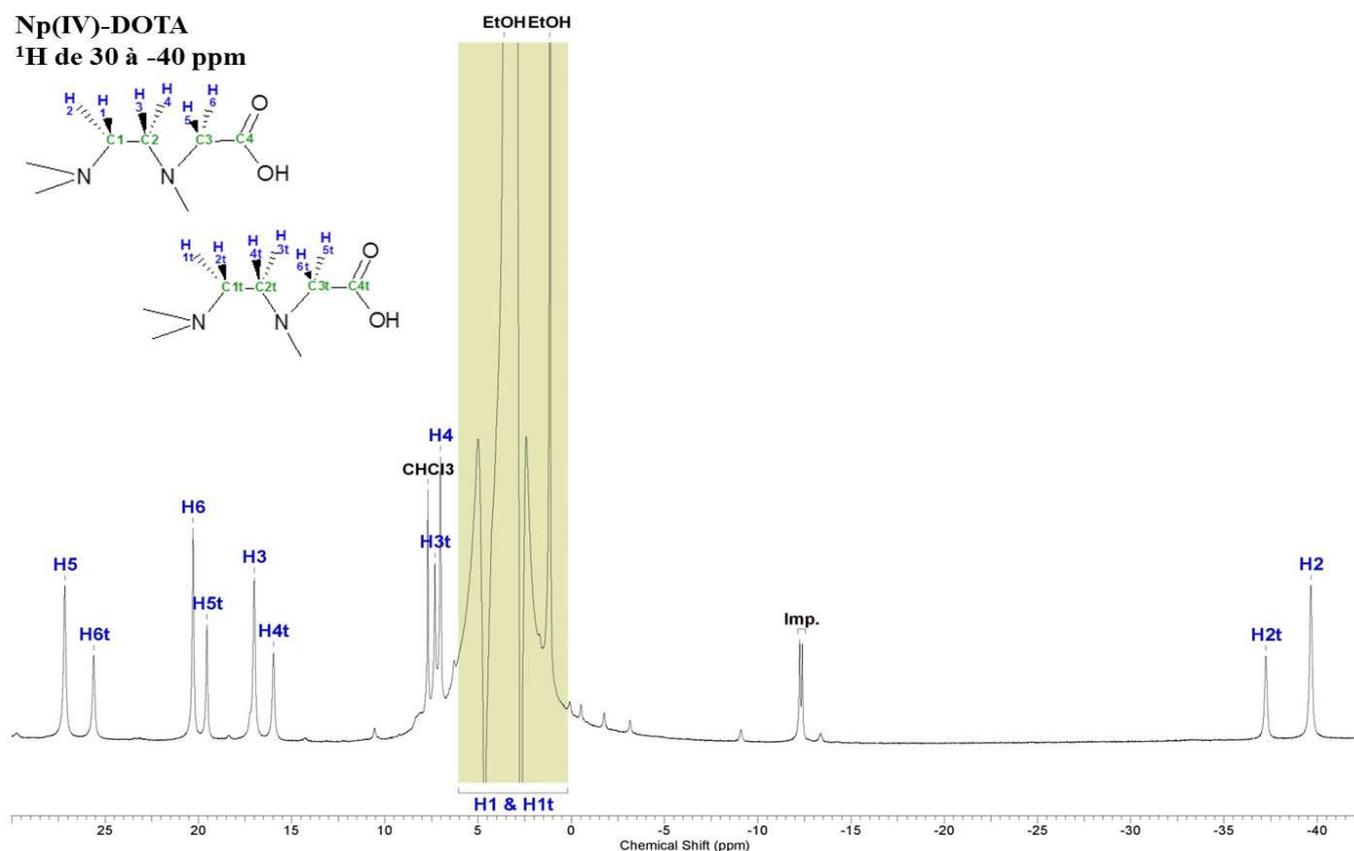


Figure 51 : Spectre RMN ^1H (400 MHz, D_2O) du complexe $\text{Np}^{\text{IV}}\text{-D}^{17}\text{OTA}$ à 25°C ($[\text{Np}^{\text{IV}}] = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$). La fenêtre spectrale s'étend de 30 à -40 ppm. Les déplacements chimiques sont répertoriés dans le Tableau 9. Les solvants (CHCl_3 , EtOH) et impuretés (Imp.) présentes sont indiqués en noir sur le spectre.

Quant au complexe Pu^{IV}-D¹⁷OTA (5f^A), une analyse RMN ¹H a été faite à 15°C pour ralentir les échanges entre isomères et améliorer la résolution des signaux (Figure 52 à 15°C, Annexe I 4.A à 25°C et Tableau 9). La valeur de la proportion entre isomères majoritaire M et minoritaire m (66/34) est intermédiaire comparées à celles des complexes U^{IV}-D¹⁷OTA et Np^{IV}-D¹⁷OTA.

Il faut remarquer que la proportion entre isomères majoritaire M et minoritaire m varie des lanthanides (III) lourds aux légers [105]. Dans le cas des cations actinide (IV) d'U^{IV} à Pu^{IV}, cette variation est moins évidente. Par exemple, la proportion en isomère majoritaire M passe de 60% pour U^{IV}-D¹⁷OTA, à 70% pour Np^{IV}-D¹⁷OTA et 66% pour Pu^{IV}-D¹⁷OTA.

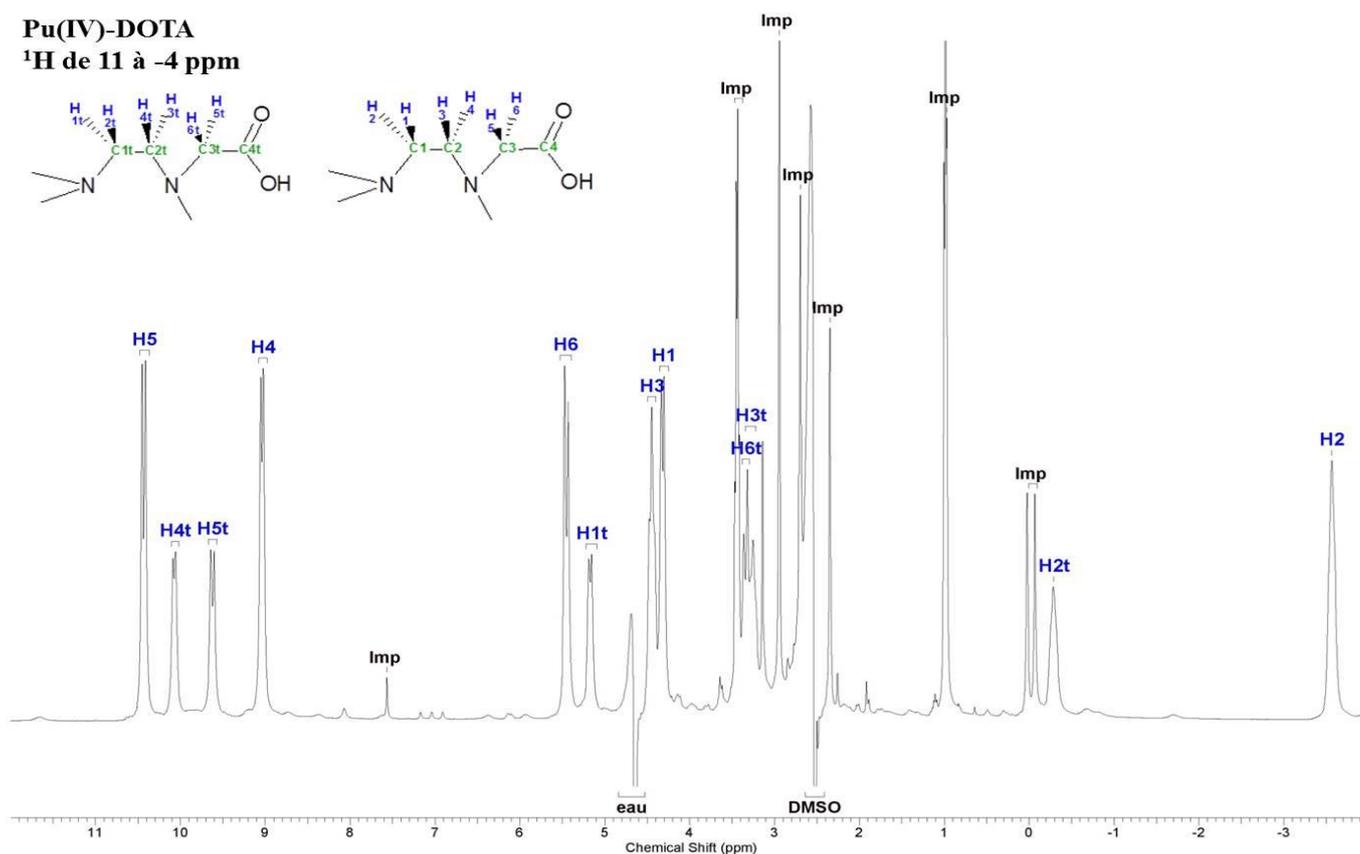


Figure 52 : Spectre RMN ¹H (400 MHz, D₂O) du complexe Pu^{IV}-D¹⁷OTA à 15°C ([Pu^{IV}] = 0.1 mol.L⁻¹). La fenêtre spectrale s'étend de 11 à -4 ppm. Les déplacements chimiques sont répertoriés dans le Tableau 9. Les solvants (eau, DMSO) et autres impuretés (Imp.) présentes sont indiqués en noir sur le spectre. ([Pu^{IV}]

Le spectre RMN ¹H du complexe Pu^{IV}-DOTA synthétisé en phase aqueuse dans les travaux de thèse de Matthieu Audras [18] est reporté dans la Figure 53 en bleu. Il est comparé au spectre RMN ¹H du complexe Pu^{IV}-D¹⁷OTA synthétisé en phase organique dans ce travail (Figure 53 en rouge). Des différences entre les deux spectres sont à relever.

Il semble que le mode de préparation du complexe (en phases aqueuse ou organique) favorise la formation d'un isomère par rapport à l'autre. La synthèse du complexe en milieu organique conduit à un solide qui peut être dissout en phase aqueuse à un pH proche de 6 à 7. En revanche, une préparation du complexe en phase aqueuse nécessite un milieu tamponné par un fort excès de DOTA (pH = 3.5, [DOTA] = 0.2 mol.L⁻¹, R_{DOTA/An} = 100). Dans ce cas, une molécule d'eau complète le nombre de coordination à neuf. L'acidité du milieu provoque donc une modification des déplacements chimiques

des protons. Différentes zones de déplacements chimiques sont présentes : entre 11 et 7.5 ppm pour les protons H5(t) et H4(t) (zone I), entre 7.5 et 2.5 ppm pour les protons H6(t), H3(t) et H1(t) (zone II) et entre 1.5 et -6.0 ppm pour les protons H2(t) (zone III). Ces derniers sont toujours les plus blindés sur les spectres.

Cette différence de déplacements chimiques peut également s'expliquer par la température d'analyse (25°C et 15°C). En effet, en diminuant la température, la vitesse d'échange entre isomères est ralentie. Ceci est très probablement lié au fait qu'il reste des molécules de solvants (DMSO, éthanol, chloroforme) issues de la synthèse en phase organique qui viennent se substituer aux molécules d'eau dans la première sphère de coordination [105].

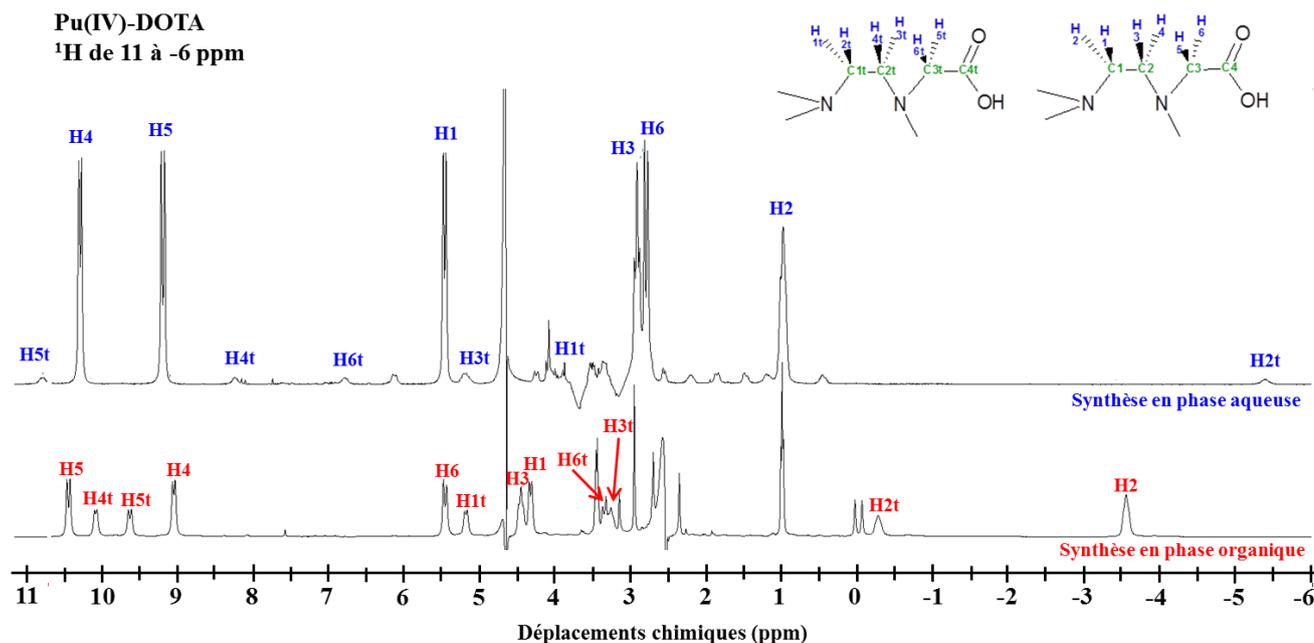


Figure 53 : Spectres ¹H RMN (400 MHz, D₂O) des complexes Pu^{IV}-D¹⁷OTA, de 11 à -6 ppm. Le spectre annoté en bleu est celui du complexe synthétisé en phase aqueuse (25°C) [18]. Le spectre au-dessous annoté en rouge est celui du complexe synthétisé en phase organique dans ce travail (15°C). Les déplacements chimiques sont répertoriés dans le Tableau 9.

Pour le complexe synthétisé en phase aqueuse par Matthieu Audras, la proportion entre isomères majoritaire M et minoritaire m est de 98/2 [18]. Dans son travail, il a attribué l'isomère majoritaire M au SAP et l'isomère minoritaire au TSAP. Les pics de l'isomère minoritaire auraient pu être confondus avec les pics présents sous formes de traces et considérés comme des impuretés ou des clusters de Pu^{IV}-DOTA. Toutefois, des analyses 2D NOESY ont permis de les identifier comme appartenant à un isomère [18]. Le complexe synthétisé en phase organique montre une proportion entre isomères majoritaire M et minoritaire m très différente (66/34).

Ainsi en considérant les complexes synthétisés en phases aqueuse [18] et organique, les proportions en isomères majoritaires M varient de 98% à 66% et pour les isomères minoritaires m de 2% à 34%. Il est intéressant de remarquer que si nous comparons l'ordre des déplacements chimiques du champ fort au champ faible, c'est-à-dire de 11 à -6 ppm, le complexe synthétisé en phase aqueuse comporte la répartition suivante : $\delta H_{5t} > \delta H_4 > \delta H_5 > \delta H_{4t} > \delta H_{6t} > \delta H_1 > \delta H_{3t} > \delta H_{1t} > \delta H_3 > \delta H_6 > \delta H_2 > \delta H_{2t}$. Pour le complexe synthétisé en phase organique, l'ordre de répartition des déplacements chimiques est $\delta H_5 > \delta H_{4t} > \delta H_{5t} > \delta H_4 > \delta H_6 > \delta H_{1t} > \delta H_3 > \delta H_1 > \delta H_{6t} > \delta H_{3t} > \delta H_{2t} > \delta H_2$. L'ordre est le même sauf pour les protons H3 et H6 où la seule différence est le changement d'indice « t ». L'isomère majoritaire M du complexe synthétisé en phase aqueuse correspondrait alors à l'isomère minoritaire m ($M_{aq} \rightarrow m_{org}$) du complexe synthétisé en phase organique, et inversement ($m_{aq} \rightarrow M_{org}$). Par

conséquent, le complexe synthétisé en phase organique présenterait 66% de l'isomère majoritaire TSAP et 34% de l'isomère minoritaire SAP. Dans les deux cas, la proportion en isomères semble dépendre du mode de synthèse et pas seulement du rayon du cation [105].

Tableau 9 : Déplacements chimiques ^1H RMN (400 MHz, D_2O) des complexes $\text{An}^{\text{IV}}\text{-D}^{17}\text{OTA}$ ($\text{An}^{\text{IV}} = \text{U}^{\text{IV}}, \text{Np}^{\text{IV}}, \text{Pu}^{\text{IV}}$). Ils ont été déterminés à l'aide des spectres ^1H , ^{13}C et des corrélations bidimensionnelles $^1\text{H}/^1\text{H}$ (gDQCOSY, NOESY) et $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (gHSQCAD) détaillés en Annexe I 2 (complexe $\text{U}^{\text{IV}}\text{-D}^{17}\text{OTA}$), Annexe I 3 (complexe $\text{Np}^{\text{IV}}\text{-D}^{17}\text{OTA}$) et Annexe I 4 (complexe $\text{Pu}^{\text{IV}}\text{-D}^{17}\text{OTA}$).

Les déplacements chimiques du complexe considéré comme minoritaire est indiqué par la lettre « t ». La valeur du déplacement chimique $\delta_{\text{H}1\text{t}}$ du complexe $\text{Np}^{\text{IV}}\text{-D}^{17}\text{OTA}$ marquée par une « * » est issue de l'étude de la corrélation bidimensionnelle $^1\text{H}/^1\text{H}$ gDQCOSY. La multiplicité de spin est précisée quand le signal est différent d'un singulet (s) : doublet (d), multiplet (m). Les constantes de couplage J (en Hz) sont comprises entre 12 et 15 Hz..

δ (ppm)	$\text{U}^{\text{IV}}\text{-D}^{17}\text{OTA}$ 25°C	$\text{Np}^{\text{IV}}\text{-D}^{17}\text{OTA}$ 25°C	$\text{Pu}^{\text{IV}}\text{-D}^{17}\text{OTA}$ 15°C	$\text{Pu}^{\text{IV}}\text{-D}^{17}\text{OTA}$ 25°C	$\text{Pu}^{\text{IV}}\text{-D}^{17}\text{OTA}$ 25°C (Audras[18])
$\delta_{\text{H}1}$	-5.84 (d)	2.00-5.00 (m)	4.32 (d)	4.20-4.60 (m)	5.43 (d)
$\delta_{\text{H}2}$	-56.61	-39.66	-3.57	-2.85	0.97
$\delta_{\text{H}3}$	21.64	17.00	4.44	4.20-4.60 (m)	2.91 (t)
$\delta_{\text{H}4}$	0.75	7.02	9.04 (d)	8.98	10.29 (d)
$\delta_{\text{H}5}$	38.31	27.16	10.43 (d)	10.17	9.16 (d)
$\delta_{\text{H}6}$	19.22	20.28	5.45 (d)	5.05-5.50 (m)	2.76 (d)
$\delta_{\text{H}1\text{t}}$	-5.26 (d)	2.50*	5.17 (d)	5.05-5.50 (m)	3.87
$\delta_{\text{H}2\text{t}}$	-53.52	-37.24	-0.29	0.36	-5.42
$\delta_{\text{H}3\text{t}}$	20.37	7.31	3.25 (d)	3.15-3.40 (m)	5.17
$\delta_{\text{H}4\text{t}}$	0.95	15.969	10.07 (d)	9.99	8.24
$\delta_{\text{H}5\text{t}}$	36.50	19.54	9.62 (d)	9.40	10.80
$\delta_{\text{H}6\text{t}}$	18.31	25.61	3.31 (d)	3.15-3.40 (m)	6.78

Pour conclure, les complexes $\text{U}^{\text{IV}}\text{-}$, $\text{Np}^{\text{IV}}\text{-}$ et $\text{Pu}^{\text{IV}}\text{-D}^{17}\text{OTA}$ marqués en oxygène 17 ont été synthétisés en phase organique $\text{DMSO}/\text{CHCl}_3$. Ils ont été caractérisés par spectrophotométrie d'absorption UV-Visible-NIR et par spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C . Il a été mis en évidence que :

- les déplacements chimiques dépendent non seulement du rayon du cation mais aussi du milieu de synthèse (en phase aqueuse [18] ou organique) ;
- l'attribution des isomères en termes majoritaire M et minoritaire m est ambiguë. Le raisonnement en termes de TSAP et SAP semble préférable ;
- la proportion d'isomères dépendrait du rayon ionique comme pour les Ln^{III} [105] mais aussi de la voie de synthèse (en phase aqueuse ou organique).

Il serait alors intéressant de vérifier ces observations avec les spectres RMN proton des complexes $\text{U}^{\text{IV}}\text{-}$ et $\text{Np}^{\text{IV}}\text{-D}^{17}\text{OTA}$ synthétisés en phase aqueuse. De plus, une analyse par diffraction des rayons X sur monocristal permettrait peut-être de vérifier la prépondérance d'un isomère par rapport à l'autre.

III.1.2.b- Analyse RMN de l' ^{17}O

Les complexes $\text{An}^{\text{IV}}\text{-D}^{17}\text{OTA}$ ($\text{An}^{\text{IV}} = \text{U}^{\text{IV}}, \text{Np}^{\text{IV}}, \text{Pu}^{\text{IV}}$) possèdent deux types d'oxygène : un directement lié au centre paramagnétique (noté O1) et un autre libre (noté O2, Figure 54). Dans l'hypothèse où ces deux sites (O1 et O2) sont en échange lent à température ambiante et compte-tenu de la présence des deux isomères (M et m), il faut s'attendre à quatre signaux sur les spectres RMN ^{17}O . Dans le cas des Ln^{III} , Fusaro et al. avaient d'ailleurs observé jusqu'à quatre signaux pour certains complexes $\text{Ln}^{\text{III}}\text{-D}^{17}\text{OTA}$ [17, 127, 129].

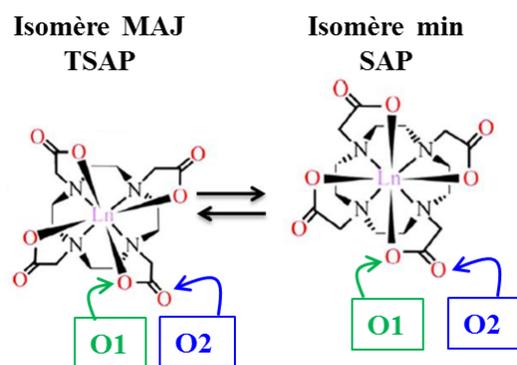


Figure 54 : Représentation des isomères TSAP (majoritaire) et SAP (minoritaire) avec les oxygènes directement liés au centre paramagnétique (O1) et libres (O2) extraite de la littérature [113].

Dans le cas des actinides (IV), les spectres RMN ^{17}O obtenus sont plus simples (Figure 55 et Tableau 10). Les fenêtres spectrales sont beaucoup plus restreintes que pour les lanthanides (III) : de 500 à -200 ppm au lieu de 900 à -2400 ppm [17]. Il faut noter la présence de deux signaux fins appartenant à l'eau (0 ppm) qui sert de référence et au DMSO (9.2 ppm, Figure 55). Deux signaux larges sont présents pour les trois complexes. Ces signaux larges s'expliquent par la relaxation quadripolaire de ^{17}O qui élargit les signaux [134].

Les spectres des complexes U^{IV} et Np^{IV} ont la même allure : ils ont deux signaux de déplacements chimiques proches (Tableau 10) de l'ordre de 270 ppm et 360 ppm et d'intensités assez différentes. Au contraire, le spectre du complexe Pu^{IV} présente deux pics d'intensités du même ordre de grandeur mais avec des déplacements chimiques différents : -28 ppm et 386 ppm (Figure 55, Tableau 10).

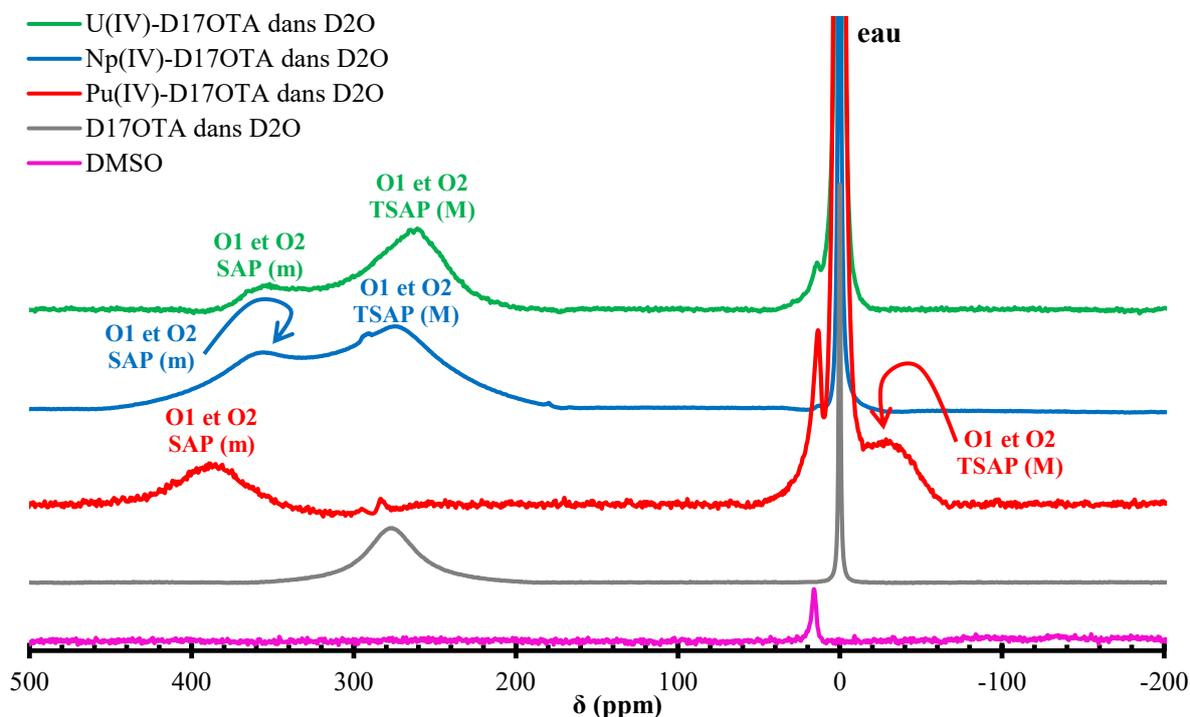


Figure 55 : Spectre RMN (400 MHz, D_2O) ^{17}O des complexes $\text{An}^{\text{IV}}\text{-D}^{17}\text{OTA}$ ($\text{An}^{\text{IV}} = \text{U}^{\text{IV}}$ (vert), Np^{IV} (bleu), Pu^{IV} (rouge)), du D^{17}OTA dans D_2O (gris) et du solvant DMSO seul (rose) à 25°C de 500 à -200 ppm. Les déplacements chimiques sont détaillés dans Tableau 10. Les deux pics fins dans les trois spectres, proches de 0 ppm correspondent à l'eau et le DMSO.

Tableau 10 : Déplacements chimiques ^{17}O RMN (400MHz, D_2O) des complexes $\text{An}^{\text{IV}}\text{-D}^{17}\text{OTA}$ ($\text{An}^{\text{IV}} = \text{U}^{\text{IV}}, \text{Np}^{\text{IV}}, \text{Pu}^{\text{IV}}$) et proportions en pourcentages de ces deux signaux. Le déplacement chimique du DOTA libre est à 273 ppm.

Complexe	δ_{pic1} (ppm)	δ_{pic2} (ppm)	Répartition Pic1/Pic2 (%)
$\text{U}^{\text{IV}}\text{-D}^{17}\text{OTA}$	356	262	22/78
$\text{Np}^{\text{IV}}\text{-D}^{17}\text{OTA}$	361	280	46/54
$\text{Pu}^{\text{IV}}\text{-D}^{17}\text{OTA}$	388	-28	44/56

L'attribution des signaux ^{17}O est basée sur l'analyse de leurs intensités après déconvolution pour corriger les signaux en épaulement (Tableau 10). Les répartitions 22/78, 46/54 et 44/56 sont respectivement obtenues pour les complexes U^{IV} -, Np^{IV} - et $\text{Pu}^{\text{IV}}\text{-D}^{17}\text{OTA}$. Celles-ci sont peu différentes de celles obtenues avec les spectres RMN proton (paragraphe B.III.1.2.a-).

Dans le cas des lanthanides (III), il existe un échange lent des isomères entre eux et des deux oxygènes O1 et O2 se traduisant par quatre signaux sur le spectre RMN ^{17}O [17]. Or dans le cas des actinides (IV), seulement deux signaux d'intensités différentes sont présents sur le spectre. Par conséquent, il y a un échange rapide entre les oxygènes 17 (O1 et O2) et lent entre les isomères car l'inverse aurait impliqué deux pics de même intensité.

Il est donc possible d'attribuer le signal de plus faible intensité aux deux oxygènes O1 et O2 de l'isomère minoritaire m (SAP) et le signal de plus grande intensité aux deux oxygènes O1 et O2 de l'isomère majoritaire M (TSAP, Figure 55).

III.2- Le cas particulier du complexe diamagnétique $\text{Th}^{\text{IV}}\text{-D}^{17}\text{OTA}$

La synthèse de ce complexe selon le protocole développé pour les autres An^{IV} ($\text{An}^{\text{IV}} = \text{U}^{\text{IV}}, \text{Np}^{\text{IV}}, \text{Pu}^{\text{IV}}$) n'a pas permis d'obtenir avec certitude le complexe diamagnétique de $\text{Th}^{\text{IV}}\text{-D}^{17}\text{OTA}$. Nous avons jusqu'à présent caractérisé les complexes solubilisés en phase aqueuse par spectrophotométrie UV-Visible-NIR et spectroscopie RMN du proton. Toutefois le complexe $\text{Th}^{\text{IV}}\text{-D}^{17}\text{OTA}$ n'absorbant pas, seule l'obtention de six signaux par isomère permet de mettre en évidence la formation des complexes. Cette caractérisation n'a pas été possible pour le $\text{Th}^{\text{IV}}\text{-D}^{17}\text{OTA}$.

Jacques et Desreux avaient fait un parallèle entre les spectres RMN protons obtenus pour le complexe $\text{Th}^{\text{IV}}\text{-DOTA}$ [133] et ceux obtenus pour les complexes Lu^{III} - et $\text{La}^{\text{III}}\text{-DOTA}$ [94]. A température ambiante, les spectres proton obtenus n'ont présenté que trois signaux correspondant respectivement au CH_2 du bras acétate et aux deux CH_2 du cyclène. Or, pour le $\text{Th}^{\text{IV}}\text{-DOTA}$, seul un spectre proton à 95°C est présenté où les échanges entre isomères sont forcément rapides à l'échelle de temps de la RMN [133].

En l'absence de spectre proton du $\text{Th}^{\text{IV}}\text{-DOTA}$ à 25°C , l'hypothèse de l'échange rapide entre isomères reste à vérifier.

En effet à température ambiante, s'il y a un échange rapide entre isomères, la température doit être diminuée pour ralentir ces échanges. Or avec une phase aqueuse, la plus basse température accessible est 0°C . Les spectres proton obtenus à basse température (8°C) n'ont pas permis d'améliorer la résolution. Pour ralentir les échanges, il est également possible de modifier le milieu d'analyse en

utilisant un solvant qui permettrait à la fois de solubiliser le complexe et de diminuer davantage la température (par exemple, acétone, méthanol, éthanol, ...). Comme nous l'avons vu précédemment (paragraphe B.III.1.2.a-), les déplacements chimiques sont sensibles à la nature du solvant en raison du remplacement de la molécule d'eau dans la première sphère de coordination. Dans ces conditions, les déplacements chimiques seraient difficilement comparables à ceux des autres complexes U^{IV} -, Np^{IV} - et Pu^{IV} -D¹⁷OTA solubilisés en phase aqueuse D₂O.

Des analyses complémentaires à partir du surnageant de la solution utilisé pour l'analyse RMN ont été réalisées :

- une analyse ICP-AES (Annexe A 9, analyse réalisée par Jean-Luc Dautheribes au LAAT/L19 à Atalante) pour déterminer la teneur en ²³²Th.
- une analyse COTmètre (Annexe A 6, analyse réalisée par Francis Petitjean au LAAT/L27 à Atalante) pour déterminer la concentration en carbone total.

Ces deux analyses ont montré que la quantité de thorium est dix fois plus faible qu'attendue et qu'il y a deux équivalents de DOTA par thorium. Par conséquent, la solution semble être constituée de cluster Th^{IV} -D¹⁷OTA en très faibles quantités.

Le protocole de synthèse établi pour les complexes U^{IV} -, Np^{IV} - et Pu^{IV} -D¹⁷OTA (paragraphe B.II.3-) ne semble donc pas adapté pour le cas du thorium (IV).

Trois hypothèses ont été envisagées :

- soit le rayon ionique du Th^{IV} est trop grand pour former le complexe C2 du DOTA,
- soit l'énergie d'hydratation du Th^{IV} est trop grande gênant la complexation par le DOTA,
- soit le précurseur $Th^{IV}Cs_2Cl_6$ n'est pas adapté.

III.2.1- La taille du rayon ionique du thorium (IV)

Dans les travaux de thèse de Matthieu Audras [18], de larges pics sur les spectres RMN proton à température ambiante ont été obtenus indiquant que le complexe C2 Th^{IV} -DOTA n'était pas formé.

Le cation Th^{IV} posséderait un rayon ionique ne permettant pas de se complexer avec le DOTA sous la forme C2. Or d'après la littérature, le rayon ionique du thorium au degré d'oxydation (+IV) pour un nombre de coordination (NC) de six ou huit est de 0.94 Å et 1.06 Å respectivement [135] (Figure 56). Ces valeurs sont plus faibles que celles des Ln^{III} en solution aqueuse ou dans des cristaux avec un NC de huit et neuf [136, 137] (Figure 56). Les lanthanides sont d'ailleurs facilement complexés par le DOTA. En revanche, à charge identique (actinides au degré d'oxydation (+IV)), il faut noter que le thorium possède le rayon ionique le plus élevé de la série.

Par conséquent, il est possible d'envisager que le DOTA ne puisse pas encapsuler le thorium pour former le complexe C2. Cette hypothèse n'est donc pas complètement écartée.

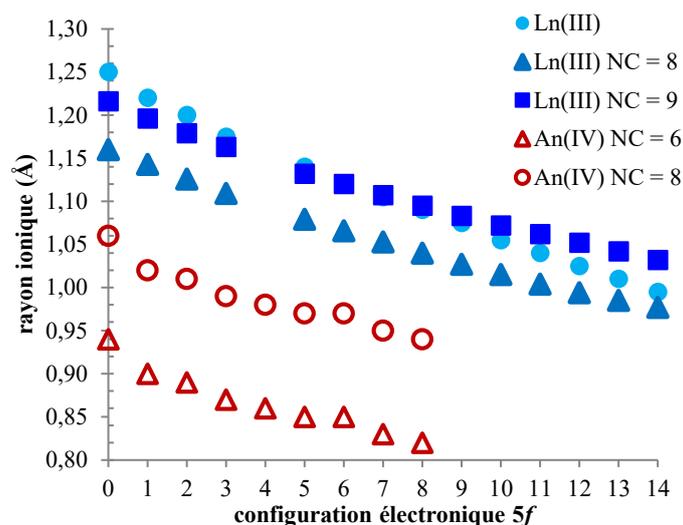


Figure 56 : Evolution du rayon ionique (en Å) en fonction de la configuration électronique des électrons 4f pour la série des Ln^{III} (en bleu) et 5f pour celle des An^{IV} (en rouge). Les données pour les Ln^{III} (en bleu) sont les rayons ioniques des cations en solution aqueuse [136]. Les données pour les Ln^{III} avec un NC = 8 (triangle bleu) et NC = 9 (carré bleu) sont les rayons ioniques cristallins [137]. Les données pour les An^{IV} avec un NC = 6 (triangle rouge) et NC = 8 (carré rouge) sont les rayons ioniques efficaces [135].

III.2.2- L'énergie d'hydratation du thorium (IV)

Le protocole de synthèse fait appel à des réactifs (An^{IV}Cs₂Cl₆, D¹⁷OTANa₄, DMSO) qui peuvent être plus ou moins hydratés. L'énergie d'hydratation du thorium (IV) (-5860 kJ.mol⁻¹) est supérieure aux autres cations de la série actinide : $\Delta G^{\circ}_{\text{hyd}}(\text{U}^{\text{IV}}) = -5994 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta G^{\circ}_{\text{hyd}}(\text{Np}^{\text{IV}}) = -6050 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta G^{\circ}_{\text{hyd}}(\text{Pu}^{\text{IV}}) = -6105 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [138]. Les valeurs sont négatives car moins exothermiques. Par conséquent, l'énergie pour enlever les molécules d'eau est plus facile dans le cas du Th^{IV} que pour U^{IV}, Np^{IV} et Pu^{IV}. Malgré ces données de la littérature, la présence d'eau dans le milieu ou les réactifs peut être plus importante que dans les autres expérimentations (U^{IV}-, Np^{IV}-, Pu^{IV}-D¹⁷OTA). C'est ce que nous avons cherché à vérifier.

Le sel Th^{IV}Cs₂Cl₆ utilisé avec le solvant DMSO sec est une poudre cristalline blanche qui s'hydrate au contact de l'air. Ceci a été confirmé par analyse DRX poudre (analyse réalisée par Christelle Tamain au LILA/LN1 à Atalante). Le diffractogramme présente uniquement les raies caractéristiques du chlorure de césium (CsCl). Le sel Th^{IV}Cs₂Cl₆ est donc sensible à l'humidité de l'air. Il semble se dissocier en formant du thorium hydraté et du chlorure de césium.

Une analyse Karl Fischer (Annexe A 8) du D¹⁷OTANa₄ a été réalisée pour doser les potentielles molécules d'eau présentes. Elle a permis de déterminer que le ligand D¹⁷OTANa₄ était hydraté (cinq molécules d'eau par molécule de D¹⁷OTANa₄). Une analyse thermogravimétrique (ATG, Annexe A 7, analyse réalisée par Corinne Dumont au Li2 à Atalante) a montré que le D¹⁷OTANa₄ est stable jusqu'à 230°C avec une variation de températures entre 90 et 130°C correspondant au départ des molécules d'eau. Le ligand a donc été déshydraté dans une étuve à 190°C.

Il a été envisagé d'utiliser du chlorure de triméthysilyle (TMSCl) pour éliminer les molécules d'eau dans le milieu réactionnel. Mais celui-ci réagissant avec les fonctions carboxylates du D¹⁷OTANa₄, cette voie a été écartée.

Les expériences ont été réalisées dans une boîte à gant sous atmosphère inerte. Malgré toutes les précautions prises pour travailler en milieu anhydre, le complexe ne semble pas se former. Le spectre RMN ^1H obtenu ne donne pas les signaux fins et bien résolus attendus. La présence d'eau résiduelle ne semble donc pas expliquer les difficultés de synthèse du complexe $\text{Th}^{\text{IV}}\text{-D}^{17}\text{OTA}$ ce qui est en accord avec la littérature.

III.2.3- La nature du précurseur de thorium (IV)

Le remplacement du $\text{Th}^{\text{IV}}\text{Cs}_2\text{Cl}_6$ par un complexe de Th^{IV} acétylacétonate ($\text{Th}(\text{acac})_4$) est envisagé. Ce précurseur présente l'avantage d'avoir des atomes donneurs en première sphère de coordination du thorium (IV), similaires à ceux des chaînes carboxylates du DOTA. A défaut d'une réaction de complexation totale, un équilibre de formation entre le $\text{D}^{17}\text{OTANa}_4$ et les groupements acétylacétonate devrait avoir lieu.

La synthèse de ce composé est sensible au pH mais il peut facilement être obtenu à pH 8.5 [[139-143](#)] comme décrit dans l'Annexe J. Il a été synthétisé puis caractérisé au laboratoire avec la collaboration de Jérôme Maynadie et de Daniel Meyer (ICSM de Marcoule). Par manque de temps, ce nouveau précurseur $\text{Th}(\text{acac})_4$ n'a pas encore été utilisé pour vérifier la formation du complexe $\text{Th}^{\text{IV}}\text{-D}^{17}\text{OTA}$.

Pour conclure, l'étape suivante est de vérifier cette dernière hypothèse en réalisant la synthèse du $\text{Th}^{\text{IV}}(\text{acac})_4$ avec le $\text{D}^{17}\text{OTANa}_4$ dans le $\text{DMSO}/\text{CHCl}_3$.

IV- Bilan & Perspectives

Cette seconde partie s'est intéressée à l'étude des déplacements chimiques ^{17}O des complexes $\text{An}^{\text{IV}}\text{-D}^{17}\text{OTA}$ ($\text{An}^{\text{IV}} = \text{Th}^{\text{IV}}, \text{U}^{\text{IV}}, \text{Np}^{\text{IV}}, \text{Pu}^{\text{IV}}$) dans le but de déterminer les contributions de contact dans l'équation de Bleaney (Equation 21).

L'enrichissement à $45.1 \pm 0.1\%$ en isotope 17 des oxygènes du ligand DOTA a été suffisant pour enregistrer des spectres RMN ^{17}O exploitables. Un protocole de synthèse des complexes $\text{An}^{\text{IV}}\text{-D}^{17}\text{OTA}$ ($\text{An}^{\text{IV}} = \text{U}^{\text{IV}}, \text{Np}^{\text{IV}}, \text{Pu}^{\text{IV}}$) a ensuite été élaboré au laboratoire en phase organique. La réaction entre le précurseur $\text{An}^{\text{IV}}\text{Cs}_2\text{Cl}_6$ et le $\text{D}^{17}\text{OTANa}_4$ dans le solvant DMSO suivie d'une précipitation avec du chloroforme permet d'obtenir plus rapidement les complexes du DOTA qu'en phase aqueuse. Ils sont facilement caractérisables par spectrophotométrie d'absorption UV-Visible-NIR et par spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C . Les deux isomères pour chacun des trois complexes $\text{U}^{\text{IV}}\text{-}$, $\text{Np}^{\text{IV}}\text{-}$ et $\text{Pu}^{\text{IV}}\text{-D}^{17}\text{OTA}$ ont été observés par RMN. Il semble que la proportion en isomères des complexes dépende du mode de préparation des complexes (phase aqueuse [18] ou organique).

Pour déterminer la contribution de contact dans l'équation de Bleaney, la RMN de l'oxygène 17 a été réalisée pour les trois complexes d' An^{IV} paramagnétiques. L'atome d'oxygène, directement en contact avec le centre paramagnétique, permet d'isoler ce terme. La RMN de l' ^{17}O ne permet d'identifier que deux pics attribués aux deux types d'oxygène (O1 lié et O2 libre) de chaque isomère.

En revanche, il n'a pas été possible de retrancher la contribution diamagnétique accessible par le complexe $\text{Th}^{\text{IV}}\text{-D}^{17}\text{OTA}$ ($5f^0$). Le protocole de synthèse initialement établi pour les complexes $\text{U}^{\text{IV}}\text{-}$, $\text{Np}^{\text{IV}}\text{-}$ et $\text{Pu}^{\text{IV}}\text{-D}^{17}\text{OTA}$ ne permet pas de l'obtenir. Soit le complexe a été obtenu mais il faut trouver des conditions opératoires ralentissant les échanges entre isomères, soit il n'a pas été synthétisé et il faut sélectionner une autre méthode de synthèse.

Nous avons montré que les molécules d'eau n'étaient pas rédhibitoires à la formation du complexe. Malgré tout, ce sont de meilleurs complexants que les ions chlorure. Il semble donc préférable de faire la synthèse en milieu anhydre. Par ailleurs, le thorium (IV) possède le plus grand rayon ionique de la série des actinides (IV). Une augmentation de la température du milieu réactionnel permettrait de dilater la structure du DOTA facilitant ainsi la formation du complexe. Une autre alternative serait de changer le DOTA par un autre ligand de la famille des polyaminocarboxylates cycliques possédant une cage plus grande (TETA ou HEHA, Figure 57 B et Figure 57 C) Ceci aurait l'avantage de former des complexes chargés et probablement plus solubles en phase aqueuse.

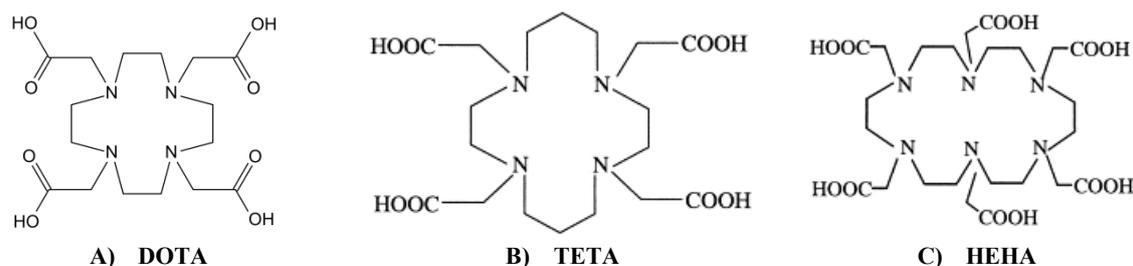


Figure 57 : Formules développées des ligands DOTA (symétrie C4), TETA (symétrie C2) et HEHA (symétrie C2) [103].

Conclusions générales & Perspectives

Le comportement paramagnétique des actinides en solution peut s'étudier par la spectroscopie RMN. A partir du déplacement chimique mesuré, il est possible d'accéder à la susceptibilité magnétique molaire d'un cation paramagnétique en solution s'il n'y a pas d'interaction entre le cation et le ligand. C'est la méthode d'Evans. Dans le cas de complexes d'actinide où des interactions entre le cation et le ligand sont présentes, l'analyse des déplacements chimiques donne accès aux contributions de contact et dipolaire de la théorie de Bleaney.

Dans ce travail, deux méthodes de mesure de la susceptibilité magnétique molaire ont été comparées avec le composé $[\text{NpO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$:

- mesure grâce à un magnétomètre SQUID sur échantillon solide, de 2 à 300 K et à différents champs magnétiques (de 0.1 à 7 T),
- mesure par spectroscopie RMN grâce à la méthode d'Evans sur échantillon en solution à 9.4 T et de 5 à 60°C.

Les susceptibilités magnétiques molaires obtenues par analyse SQUID sont du même ordre de grandeur que celles mesurées en solution mais restent supérieures. La différence de valeurs peut s'expliquer par la nature de l'échantillon solide et liquide, qui ne présenterait pas la même structure géométrique. De plus, le cation $\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ ($5f^1$) possède un état fondamental très sensible à la nature de son plan équatorial. La SM molaire pourrait donc en être affectée. Le composé n'étant pas très soluble dans le DMF, la qualité de la mesure expérimentale par RMN peut en être altérée. Il faudrait donc utiliser un composé plus adapté, c'est-à-dire, plus soluble dans le DMF pour les analyses RMN, avec un état fondamental moins sensible à l'environnement du cation (par exemple $5f^2$) tout en réalisant les expériences (synthèse et analyses) rapidement afin d'éviter la dégradation du complexe par radiolyse.

La susceptibilité magnétique molaire du cation $\text{Pu}^{\text{VO}_2^+}$ en milieu non complexant (milieu acide perchlorique) a été mesurée pour la première fois en collaboration avec Elodie Dalodière [64] par la méthode d'Evans. Cette donnée expérimentale est venue compléter celles déjà obtenues en milieux non complexant et complexants chlorure et nitrate dans les travaux de thèse précédents [8, 19, 21]. Des calculs ont également été réalisés pour les An^{IV} ($\text{An}^{\text{IV}} = \text{U}^{\text{IV}}, \text{Np}^{\text{IV}}, \text{Pu}^{\text{IV}}$) en milieux complexants chlorure et nitrate puis pour les $\text{An}^{\text{VO}_2^+}$ et $\text{An}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ ($\text{An}^{\text{V/VI}} = \text{Np}^{\text{V/VI}}, \text{Pu}^{\text{V/VI}}$) en milieux non complexant et complexants chlorure et nitrate. Ces calculs ont été comparés avec les mesures expérimentales [8, 64]. Les calculs obtenus quel que soit le cation considéré ou le milieu d'étude sont globalement en bon accord avec l'expérience. Il a été mis en évidence une sensibilité des cations à leur champ de ligands : nature, nombre et position du ligand en première sphère de coordination, nombre de coordination. Dans le cas particulier du cation $\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ ($5f^1$), la SM molaire calculée dépend fortement de la géométrie et symétrie du complexe dans le plan équatorial. Son état fondamental en est tout autant affecté. L'étude en milieu complexant nitrate étant complexe, le sujet a seulement été abordé dans ce travail.

Les calculs de SM molaires réalisés peuvent donc prédire l'ordre de grandeur des données expérimentales. Pour améliorer les résultats, il serait intéressant d'envisager des calculs complémentaires prenant en compte un mélange d'espèces de géométries différentes pour modéliser

plus finement le milieu réactionnel. Une étude théorique de dynamique moléculaire serait intéressante pour prendre en compte les structures les plus pertinentes en solution.

A partir des niveaux électroniques obtenus pour les calculs des SM molaires, les spectres d'absorption des cations actinide (IV) en milieu chlorure ont été calculés. Des tendances prometteuses concernant notamment la représentation de la bande d'absorption principale ont été dégagées. En revanche, il semble qu'un décalage systématique en énergies des spectres d'absorption calculés vers le rouge soit nécessaire pour s'ajuster aux spectres expérimentaux. C'est un décalage caractéristique à chaque cation et à un degré d'oxydation donné qui pourrait être assimilé à un effet néphélauxétique. Le calcul des spectres d'absorption donne également accès aux transitions électroniques le long du spectre ce qui prend en considération un grand nombre d'informations comparés aux calculs de SM molaires. Une meilleure prise en compte des effets de covalence et relativistes permettrait peut-être d'améliorer la méthode de calcul.

L'étude des déplacements chimiques paramagnétiques des complexes d'actinide au degré d'oxydation (+IV) ($An^{IV} = Th^{IV}, U^{IV}, Np^{IV}, Pu^{IV}$) formés avec le ligand polyaminocarboxylate cyclique DOTA a eu pour but de déterminer les constantes caractéristiques de ces cations et ainsi de vérifier l'applicabilité de la théorie de Bleaney pour les An^{IV} . L'oxygène étant l'atome directement en contact avec le centre paramagnétique, il est possible de s'affranchir de la contribution dipolaire. Dans le cadre de ce travail, seule la contribution de contact a été traitée par la RMN de ^{17}O .

Un protocole d'enrichissement en oxygène 17 des oxygènes du DOTA a été mis en place en milieu acide, puis un protocole de synthèse des complexes $An^{IV}-D^{17}OTA$ ($An^{IV} = U^{IV}, Np^{IV}, Pu^{IV}$) en phase organique DMSO/ $CHCl_3$ a été élaboré. La caractérisation de ces complexes par spectrophotométrie UV-Visible-NIR et spectroscopie RMN 1H , ^{13}C a indiqué la présence de deux isomères majoritaire SAP et minoritaire TSAP. Les pics des spectres RMN ^{17}O ont été attribués par déconvolution grâce à leurs intensités liées à la proportion d'isomères.

Toutefois, la contribution de contact purement paramagnétique n'a pas pu être retranchée de la contribution diamagnétique parce que le complexe $Th^{IV}-D^{17}OTA$ n'a pas été obtenu avec certitude. Pour aller plus loin et compléter cette étude, il faut réussir à synthétiser ce complexe. Deux solutions sont alors envisagées :

- l'augmentation de la température réactionnelle du milieu à partir du précurseur $ThCs_2Cl_6$ en milieu anhydre, ou le remplacement du précurseur par $Th(acac)_4$ en milieu anhydre,
- le changement du DOTA par un autre ligand polyaminocarboxylate cyclique composé d'un cycle plus grand.

Annexes

Annexe A Matériel – Outils

Cette annexe détaille les principales caractéristiques des produits chimiques ainsi que le principe des techniques utilisées.

1. Produits chimiques utilisés

Les différents produits chimiques (organiques, minéraux, acides, bases et solvants) utilisés dans les synthèses et expériences au laboratoire sont précisés dans le Tableau 11 suivant.

Tableau 11 : Caractéristiques des produits commerciaux utilisés (Nom, Formule chimique, N° CAS, Fournisseur)

Produits commerciaux		N° CAS	Fournisseur		
Organique / Minéraux	Acide dipicolinique ou acide pyridine-2,6-dicarboxylique (DPC)	C ₇ H ₅ NO ₄	499-83-2	Sigma-Aldrich	
	Acide 1,4,7,10-tetraazacyclododecane-1,4,7,10-tetraacétique (DOTA)	C ₁₆ H ₂₈ N ₄ O ₈	60239-18-1	Chematech	
	Ammoniac	NH ₃	7664-41-7	Sigma-Aldrich	
	Chlorure de césium	CsCl	7647-17-8	Sigma-Aldrich	
	Chlorure de lithium	LiCl	7447-41-8	Merck	
	Chlorure de sodium	NaCl	7647-14-5	VWR Prolabo	
	Chlorure de Lanthane (III)	LaCl ₃	20211-76-1	Alfa Aesar	
	Chlorure de Néodyme (III) anhydre	NdCl ₃	10024-93-8	Sigma-Aldrich	
	Chlorure de Praséodyme (III)	PrCl ₃	10361-79-2	Sigma-Aldrich	
	Chlorure d'Ytterbium (III) anhydre	YbCl ₃	10361-91-8	Sigma-Aldrich	
	Hydroxylamine Chlorure	NH ₂ OH, HCl	547-01-1	Merck	
	Nitrate de lithium	LiNO ₃	7790-69-4	VWR Prolabo	
	Nitrate de neptunyl	[Np ^V O ₂ (NO ₃) ₃],xH ₂ O	-	CEA	
	Nitrate de plutonium	[Pu ^{IV} (NO ₃) ₄],xH ₂ O	-	CEA	
	Nitrate de thorium	[Th(NO ₃) ₄],5H ₂ O	-	CEA	
	Nitrate d'uranyle	[U ^{VI} O ₂ (NO ₃) ₃],xH ₂ O	-	CEA	
	Oxyde d'argent	AgO	1301-96-8	Strem Chemical	
	Sodium Formaldéhyde sulfoxylate (Rongalit®)	HO-CH ₂ -SO ₂ ⁻ ,Na ⁺	149-44-0	Sigma-Aldrich	
	Acide / Base	Acide chlorhydrique	HCl	7647-01-0	Sigma-Aldrich
		Acide perchlorique	HClO ₄	7601-90-3	Sigma-Aldrich
Hydroxyde de lithium monohydrate		LiOH.H ₂ O	1310-66-3	Sigma-Aldrich	
Hydroxyde de sodium (soude)		NaOH	1310-73-2	VWR Prolabo	
Solvants	Acétone deutéré (d6)	D ₃ C-CO-CD ₃	666-52-4	Sigma-Aldrich	
	Acétonitrile (ACN)	CH ₃ CN	75-05-8	Sigma-Aldrich	
	Acétonitrile deutéré (ACN-d3)	CD ₃ CN	2206-26-0	Sigma-Aldrich	
	Acétylacetone	H ₃ C-CO-CH ₂ -CO-CH ₃	123-54-6	Merck	
	Benzène (d6)	C ₆ D ₆	1076-43-3	Sigma-Aldrich	
	Chloroforme	CHCl ₃	67-66-3	Sigma-Aldrich	
	Chloroforme deutéré	CDCl ₃	865-49-6	Eurisotop	
	Diéthyléther (Et ₂ O)	C ₄ H ₁₀ O	60-29-7	Sigma-Aldrich	
	Diméthylformamide (DMF)	C ₃ H ₇ NO	68-12-2	Sigma-Aldrich	
	Diméthylformamide deutéré (DMF-d7)	C ₃ D ₇ NO	4472-41-7	Sigma-Aldrich	
	Diméthylsulfoxyde (DMSO)	H ₃ C-SO-CH ₃	67-68-5	Sigma-Aldrich	
	Diméthylsulfoxyde deutéré (DMSO-d6)	D ₃ C-SO-CD ₃	2206-27-1	Sigma-Aldrich	
	Eau enrichie en ¹⁷ O	H ₂ ¹⁷ O	-	Cortecnet	
	Eau lourde	D ₂ O	7789-20-0	Eurisotop	
	Ethanol absolu (EtOH)	CH ₃ -CH ₂ -OH	64-17-5	VWR Prolabo	
	Tert-butanol (tBuOH)	(CH ₃) ₃ C-OH	75-65-0	Sigma-Aldrich	
	Triméthylsilyl chlorure (TMSCl)	(CH ₃) ₃ -Si-Cl	75-77-4	Merck	

2. La spectrophotométrie UV-Vis-NIR

Pour réaliser les spectres d'absorption au LN1 d'Atalante, le spectromètre nucléarisé UV Cary 5000 Series UV-Visible-NIR (UltraViolet – Visible – Proche InfraRouge), Agilent a été utilisé entre 350 et 1200 nm. Il faut noter que cette technique nucléarisée est placée en boîte à gants. Cela implique l'utilisation de fibres optiques pour la transmission du signal au spectrophotomètre et donc une perte de la réponse du signal. Par conséquent, les coefficients d'extinction molaires utilisés pour les dosages ne sont pas forcément ceux issus de la littérature. Au contraire, ils ont dû être spécifiquement déterminés pour ce montage.

La spectrophotométrie d'absorption est une analyse qualitative et quantitative non destructive permettant de sonder l'environnement électronique de l'atome. Il est ainsi possible de déterminer des constantes de complexation, la concentration de l'échantillon et sa composition. Le spectre d'absorption ainsi obtenu relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon en fonction de la longueur d'onde λ (en nm). Pour déterminer la concentration de l'échantillon, la loi de Beer-Lambert peut être utilisée : $A = \epsilon l C$ (avec A , l'absorbance de l'échantillon (sans unité), ϵ le coefficient d'extinction molaire (en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$), l la longueur de la cuve (1 cm) et C la concentration (en $mol \cdot L^{-1}$)).

3. La DRX sur poudre

La diffraction de rayons X sur poudre est une technique d'analyse à la fois qualitative et quantitative. Elle donne des informations sur la structure, la géométrie et la pureté du complexe vis-à-vis d'autres espèces cristallisées. Elle peut également donner accès au nombre de phases présentes dans le complexe formé.

Le diffractomètre utilisé au laboratoire L15 d'Atalante (Christelle Tamain et Virginie Brethenoux) est le Brücker AXS D8. L'appareillage est composé d'une source au cuivre et d'un détecteur LynxEye. Les analyses ont été réalisées par pas de 0.02° (pendant une seconde) avec un angle couvrant 5 à 60° . Le diffractomètre n'étant pas nucléarisé, le confinement est présent au niveau du porte-échantillon. Celui-ci est un monocristal de silicium où la poudre y est déposée sous un dôme Brücker permettant le confinement de l'échantillon radioactif. Le monocristal est coupé de telle manière à obtenir une famille de plans ne donnant pas de pics de diffraction aux bas angles.

Le diffractomètre utilisé au JRC-Karlsruhe est nucléarisé (Philippe Raison et Daniel Bouëxière). C'est le Brücker D8 ADVANCE monté en configuration Gragg-Brentano. L'appareillage est constitué d'un monochromateur courbe en germanium, orienté dans la direction (111), d'un tube de rayons X en céramique réglé sur les valeurs 40kV/40mA et équipé d'une anode de cuivre ($K\alpha_1 = 1.540598 \text{ \AA}$ et $K\alpha_2 = 1.544426 \text{ \AA}$) ainsi que d'un détecteur linéaire LinxEye. Les données sont collectées par pas d'environ 0.02° avec un angle 2θ couvrant 10 à 140° . L'échantillon sous forme de poudre est déposé sur une cellule en silicium de 25 ou 30 mm de diamètre, orientée [9,1,1] pour éviter les pics de diffraction du porte-échantillon. Deux à trois gouttes d'isopropanol sont ajoutées pour disperser la poudre sur toute la surface de la cellule.

Les distances interatomiques d_{hkl} sont du même ordre de grandeur que les longueurs d'ondes des rayons X (quelques \AA). Dans une poudre ou un cristal, les interférences sont dites constructives dans une direction car les atomes sont ordonnés. Celles-ci sont visibles en tant que pics sur le

diffractogramme pour une déviation 2θ du faisceau et répondent à la loi de Bragg suivante qui donne accès aux paramètres de maille.

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$$

où d_{hkl} est la distance interatomique, θ est l'angle entre la raie incidente et les plans de dispersion, n est un entier et λ est la longueur d'onde incidente.

4. L'analyse SQUID

Les mesures des SM molaires ont été réalisées sur le magnétomètre SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) nucléarisé MPMS^{®3} au JRC-Karlsruhe (Jean-Christophe Griveau et Eric Colineau) pour des températures comprises entre 1.8 et 400 K et à différents champs magnétiques (de 0 à 7 Tesla). Il possède une forte sensibilité de contrôle des températures et du champ magnétique inférieure à 10^{-8} emu (correspond à une susceptibilité magnétique de $4\pi 10^{-14} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

Cet appareil permet d'accéder à la valeur de l'aimantation d'un matériau en présence d'un champ magnétique extérieur sur de grands intervalles de températures. Deux jonctions Josephson sont insérées dans une boucle supraconductrice qui fait partie intégrante du circuit de détection. L'aimant supraconducteur, placé dans un écran supraconducteur, crée un champ magnétique qui est appliqué à l'échantillon. Le complexe sous forme de poudre est au préalable enrobé dans de la STYCAST, un encapsuleur de couleur noire pour maintenir la pastille et protéger l'opérateur de toute contamination. Le porte échantillon possède une plate-forme sur laquelle est collé l'échantillon à l'aide d'une graisse haute température, appelée addenda, qui aide au contact thermique. L'échantillon est posé sur la plate-forme reliée par huit fils électriques très minces qui servent de conducteurs électriques pour le thermomètre et le chauffage. Le tout est placé au fond d'une cuve, et est surmonté d'une colonne d'écrans thermiques. Cette cuve contient plusieurs compartiments : l'échantillon, du vide, la circulation d'hélium liquide, du vide, la circulation d'azote liquide et du vide. L'appareillage est optimisé pour éviter des pertes de chaleur par des échanges de gaz. Un système de vide est installé et le flux de champ magnétique, proportionnel au moment magnétique, est alors mesuré.

5. La spectrométrie ESI-MS

Les différentes mesures d'enrichissement du ligand DOTA en ^{17}O ont été réalisées sur le spectromètre ESI-MS (ElectroSpray Ionization – Mass Spectrum) MICRO TOF Q II, Bruker nucléarisé au laboratoire LNI d'Atalante (Georges Saint-Louis et Laurence Berthon). La préparation des échantillons consiste en un mélange 50:50 (v/v) acétonitrile / eau (1 mL) permettant de mettre en solution 30 μL de D^{17}OTA marqué (solution dite « mère »). Deux dilutions sont ensuite effectuées pour réaliser l'analyse ESI-MS (dilutions $1/100^{\text{ème}}$ et $1/10000^{\text{ème}}$).

La spectrométrie de masse est une technique analytique destructive produisant des ions en phase gazeuse et permettant ainsi leur séparation par un analyseur en masse (m/Z). Un détecteur convertit alors un courant ionique en un courant électrique pour obtenir *in fine* un spectre de masse. Cette technique permet ainsi l'accès à la masse des espèces en solution.

6. L'analyse par COT-mètre

Pour mesurer le carbone organique total (TOC), la méthode d'oxydation par combustion catalytique (à 680°C) est utilisée avec le COTmètre THERMO Electron HiPerTOC au laboratoire LAAT/L27 d'Atalante (Francis Petitjean). L'échantillon sous forme liquide est injecté dans la chambre de combustion. En combinant la présence d'un tube à combustion comportant un catalyseur à base de platine, d'air très riche en oxygène et d'une augmentation de la température à 680°C, la part carbonée présente en solution est transformée en dioxyde de carbone. Ce dernier est mesuré après refroidissement sous forme de pics puis la concentration en carbone total (TC) dans la solution est déterminée par comparaison avec une courbe d'étalonnage. Une autre analyse de l'échantillon par attaque acide permet l'accès à la concentration en carbone inorganique de la solution (IC). Le carbone organique total (TOC) est obtenu par la formule suivante : $TOC = TC - IC$.

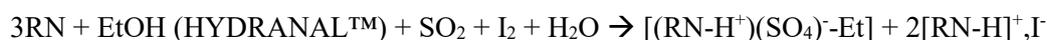
7. L'analyse ATG

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est destructive. Elle mesure les variations de masse de l'échantillon en fonction de la température (augmentation progressive et/ou par palier) et du temps, sous air ou atmosphère contrôlée. Ces variations de masses indiquent la présence d'eau dans le solide (dans ce travail) ou la transformation de l'échantillon étudié. Il est également possible de déterminer la température à partir de laquelle l'échantillon se dégrade. L'appareil utilisé dans ce travail est ATG NETZSCH STA409 PC au laboratoire Li2 d'Atalante (Corinne Dumont) pour une analyse thermique simultanée en mode DSC comprenant un balayage gazeux d'air.

8. Le dosage d'eau par Karl-Fischer

La méthode de Karl Fisher donne accès à la teneur en eau en solution avec une précision jusqu'au ppm (à $\pm 1\%$). Elle repose sur la réaction d'oxydation du dioxyde de soufre SO_2 par le diiode I_2 en présence d'eau H_2O : $SO_2 + I_2 + 2H_2O \leftrightarrow H_2SO_4 + 2HI$

La présence de la base HYDRANAL™ Coulomat E (à base d'éthanol) déplace la réaction vers la droite pour quantifier la masse d'eau.



L'échantillon en solution est injecté dans la cellule galvanique de mesure comportant la solution d'HYDRANAL™ Coulomat E (à base d'éthanol) ainsi que trois électrodes (dont deux en platine). La méthode coulométrique est utilisée. L'anode oxyde l'iodure en diiode I_2 , la cathode réduit H^+ en H_2 et l'autre électrode réalise le titrage par ampérométrie. Le dosage s'effectue alors en quelques minutes et la fin du titrage est marquée par une chute de tension.

9. L'analyse par ICP-AES

La technique d'analyse par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy) a permis dans ce travail de déterminer la teneur en ^{232}Th dans la solution de $\text{Th}^{\text{IV}}\text{-D}^{17}\text{OTA}$ en milieu nitrique. L'appareil utilisé est l'ICP-AES modèle 3300 DV, Perkin Elmer (DV = Dual View permettant une observation axiale et radiale) au laboratoire LAAT/L19 d'Atalante (Jean-Luc

Dautheribes). Un plasma d'argon permet d'exciter la majorité des ions de l'échantillon à très hautes températures. L'échantillon est introduit jusqu'à une chambre de nébulisation où un aérosol est formé à partir de l'interaction gaz/solution et de l'énergie du débit de gaz. Les grosses gouttes ainsi formées sont condensées par sédimentation et impact, en évitant toutes variations de pression et de températures. Les plus fines gouttelettes sont transférées dans le plasma et subissent une excitation, une ionisation et une excitation selon la température du plasma, maintenue par induction. Ainsi, les photons sont séparés en fonction de leur longueur d'onde par un système dispersif puis convertis en courant électrique. Un spectre de raies d'émission, caractéristique de chaque élément à une température de source donnée est alors obtenu.

Annexe B Complexes $[\text{AnO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$

1. Spectres DRX poudre

Les analyses de DRX poudre ont été réalisées pour les complexes $[\text{UO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$, $[\text{NpO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ et $[\text{PuO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ au JRC-Karlsruhe par Philippe Raison et Daniel Bouëxière. Leurs diffractogrammes sont comparés de 5 à 50° dans la Figure 58. La variation de l'intensité en fonction de 2θ est présentée de 8 à 30° pour les deux complexes isostructuraux dans la Figure 59 A et pour le complexe $[\text{PuO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ dans la Figure 59 B.

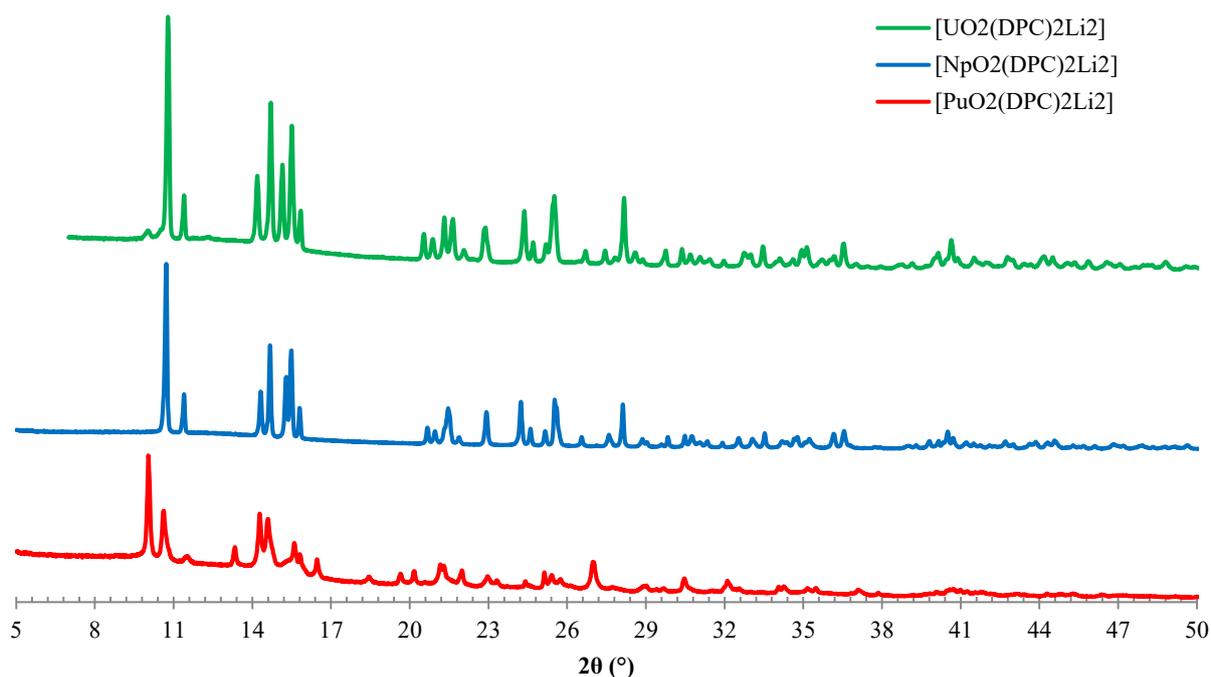
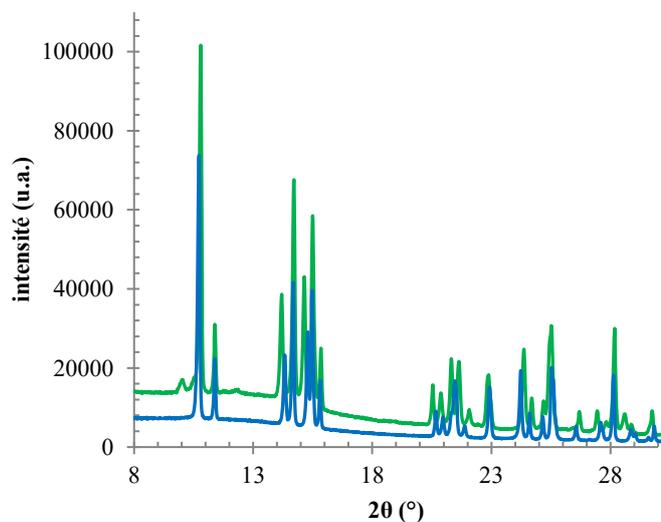


Figure 58 : Diffractogrammes des complexes $[\text{UO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ (en vert), $[\text{NpO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ (en bleu) et $[\text{PuO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ (en rouge) de 5 à 50°.

A) Complexes $[\text{UO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ et $[\text{NpO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ de 8 à 30°



B) Complexe $[\text{PuO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ de 8 à 30°

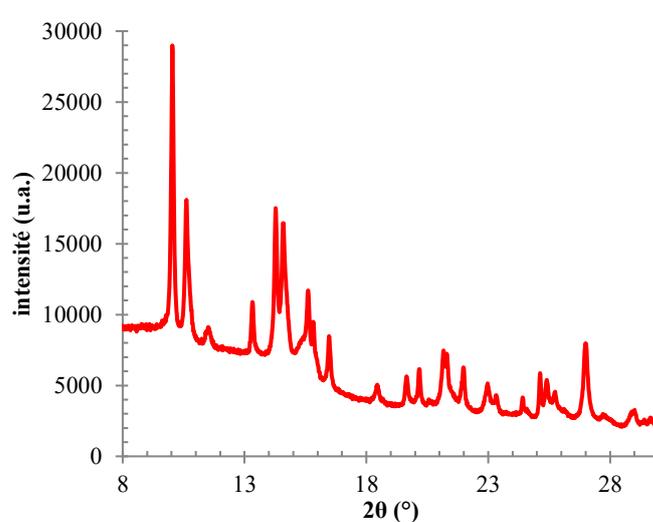


Figure 59 : Intensités en fonction de 2θ de 8 à 30° pour les complexes isostructuraux $[\text{UO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ et $[\text{NpO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ (A) et pour le complexe $[\text{PuO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ (B).

2. Spectres ^3Li MAS RMN

Les spectres ^3Li MAS RMN (Figure 60) ont été réalisés au JRC-Karlsruhe par Laura Martel. L'alanine a été utilisée pour la calibration. Le lithium est un noyau observable en RMN ce qui laissait penser pouvoir l'étudier dans nos complexes. Toutefois, ses effets paramagnétiques ne sont pas connus et il n'y a pas de réel moyen de comparaison comme il est possible de le faire avec le ^1H et le ^{13}C . Les pics obtenus pour les trois complexes sont larges et mal résolus. Les résultats sont centrés à 0 ppm et sont alignés quel que soit le cation considéré alors qu'en solution selon le complexe, le signal est déplacé. Un seul signal est visible pour les échantillons d'uranium et de plutonium alors que deux signaux sont présents pour l'échantillon de neptunium (Figure 60). Cette analyse n'a cependant pas permis d'accéder à des informations pertinentes.

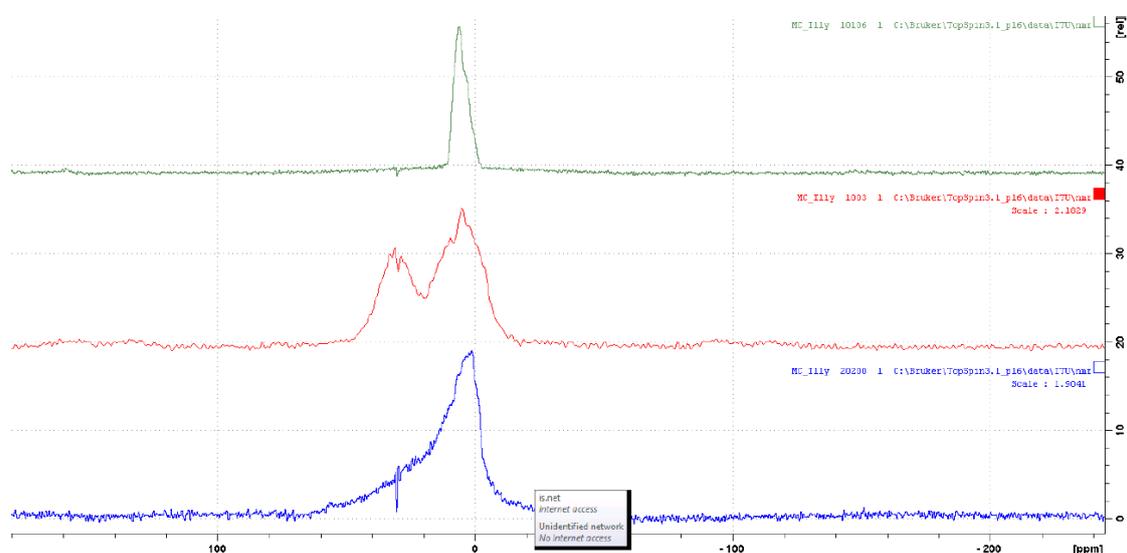


Figure 60 : Spectres ^3Li MAS RMN pour les complexes $[\text{UO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ (en vert), $[\text{NpO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ (en rouge) et $[\text{PuO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ (en bleu) obtenu sur un spectromètre 9.4T MAS-NMR, Brücker [124].

3. Analyse SQUID

Les résultats de l'analyse SQUID réalisés pour le complexe diamagnétique $[\text{UO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ ($5f^0$) sont décrits dans la Figure 61. La susceptibilité magnétique molaire varie en fonction de la température (de 0 K à 300 K) à différents champs magnétiques (de 0.5 T à 7 T). La SM molaire à très basses températures augmente rapidement jusqu'à atteindre un palier de l'ordre de zéro. Celui-ci est atteint à environ 150 K. Le complexe est bien diamagnétique. La dépendance de la SM molaire en fonction du champ magnétique est beaucoup plus faible que celle observée avec les complexes $[\text{NpO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ ($5f^1$) et $[\text{PuO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ ($5f^2$).

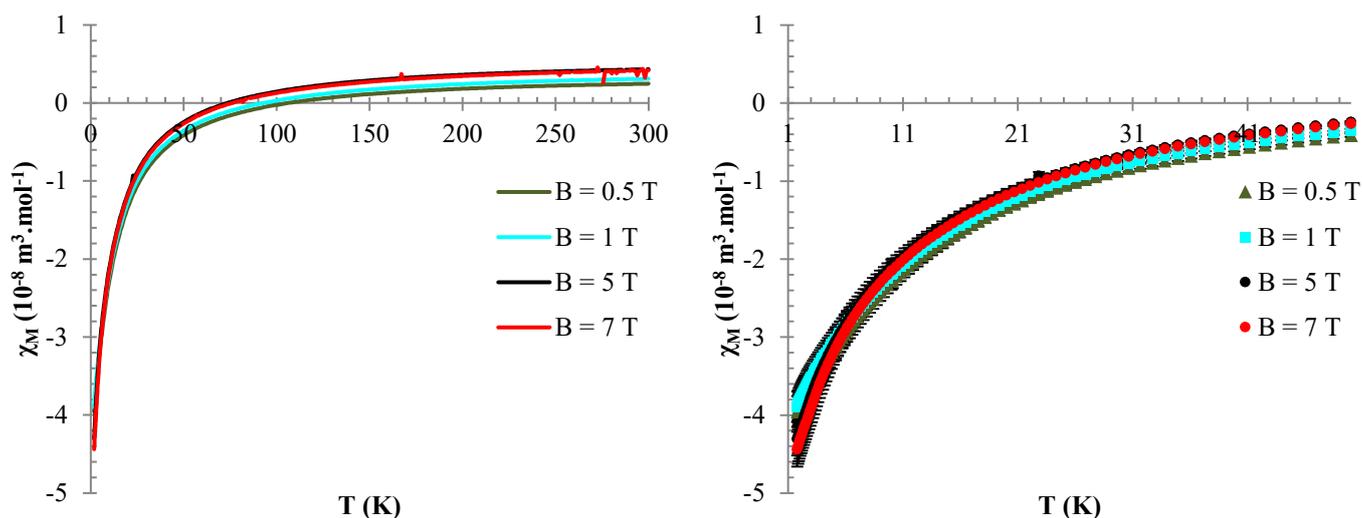


Figure 61 : Susceptibilités magnétiques molaires pour le complexe diamagnétique $[\text{UO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ ($5f^0$) en fonction de la température à différents champs magnétiques : $B = 0.5$ T (triangle vert foncé), 1 T (carré turquoise), 5 T (rond noir) et 7 T (rond rouge). A gauche, une vue d'ensemble de 0 à 300 K et à droite, un zoom de 0 à 50 K.

Pour le complexe $[\text{PuO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$, la Figure 62 A et la Figure 62 B décrivent la variation de la SM molaire en fonction de la température de 0 K à 300 K puis de 2 à 20 K à différents champs magnétiques (de 1 T à 7 T). Il faut noter la dépendance de la SM molaire avec le champ magnétique. La présence d'une augmentation suivie d'une diminution de la SM molaire à environ 4 K traduit un comportement de Curie-Weiss, antiferromagnétique. Ce couplage antiferromagnétique à 3.88 K est de l'ordre de 4.2 cm^{-1} d'après la formule proposée par Kahn [28]. Cela signifie que sur un même site, les moments magnétiques sont opposés et non parallèles : ils sont « up » (\uparrow) et « down » (\downarrow).

La variation du produit de la susceptibilité magnétique molaire et de la température en fonction de la température est décrite dans la Figure 62 C. Une forte augmentation jusqu'à 10 K est présente suivie d'une augmentation plus faible jusqu'à température ambiante. Il est possible de parler de pseudo-plateau (Figure 62 C). Cela s'explique par un premier état excité bas en énergies et presque peuplé. L'état excité suivant est plus haut en énergies et commence quant à lui, à se peupler. Ce dernier participe donc à la SM molaire. Pour les $5f^2$, l'état fondamental dépend très peu de l'environnement en première sphère de coordination du cation. Il est caractérisé par un électron dans chaque orbitale, c'est-à-dire $1\delta 1\phi$ ou $1\phi 1\delta$. Ainsi, comme dans le cas du cation $\text{Pu}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ en milieu non complexant le second état excité est situé entre 2000 et 3000 cm^{-1} (paragraphe A.V.2.4-) et participe également à la SM molaire.

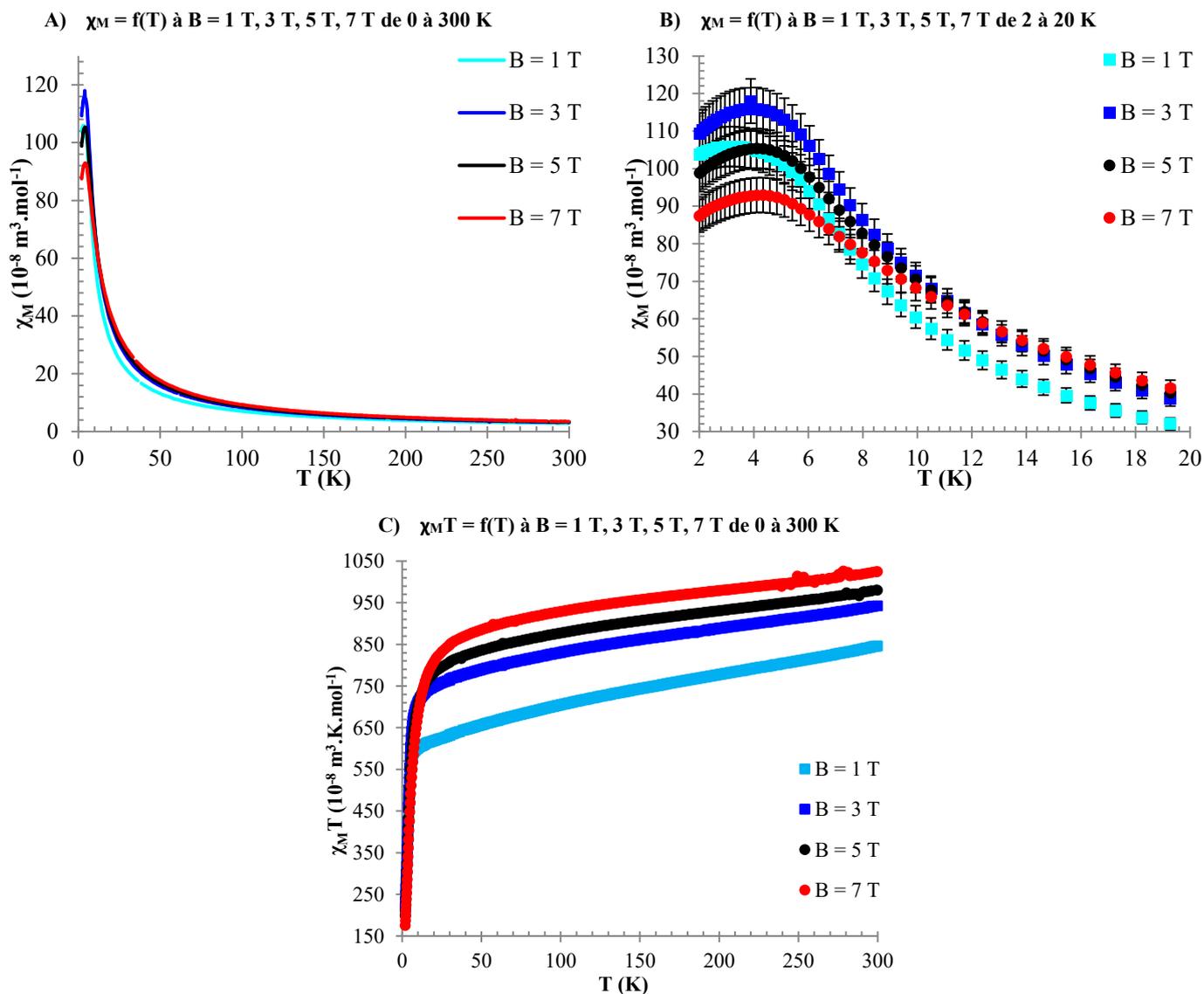


Figure 62 : Susceptibilités magnétiques molaires pour le complexe paramagnétique $[\text{PuO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ ($5f^2$) en fonction de la température à différents champs magnétiques : $B = 1 \text{ T}$ (carré turquoise), 3 T (carré bleu foncé), 5 T (rond noir) et 7 T (rond rouge), de 0 à 300 K (A), de 2 à 20 K (B). Variations du produit de la susceptibilité magnétique molaire et de la température en fonction de la température de 0 à 300 K à différents champs magnétiques ($B = 1 \text{ T}, 3 \text{ T}, 5 \text{ T}, 7 \text{ T}$) (C).

Annexe C Complexes An^{IV} en milieu chlorure – Tableaux récapitulatifs des données de susceptibilités magnétiques molaires calculées et expérimentales

Pour chacun des complexes d'An^{IV} en milieu complexant chlorure (U^{IV} dans l'Annexe C 1, Np^{IV} dans l'Annexe C 2, Pu^{IV} dans l'Annexe C 3), trois tableaux sont représentés pour récapituler les valeurs calculées, expérimentales ainsi que les susceptibilités magnétiques molaires et états électroniques associés calculés.

1. Cas des complexes U^{IV} en milieu chlorure (5f²)

1.A) Valeurs calculées pour les complexes U^{IV} en milieu chlorure (5f²)

Tableau 12 : Pour les complexes U^{IV} en milieu complexant chlorure, nombre de coordination (NC) en première sphère de coordination du cation, distances moyennes entre le métal actinide et le ligand chlorure ou la molécule d'eau (U-Cl ou U-OH₂ en Å), complexes considérés pour le calcul des susceptibilités magnétiques molaires, susceptibilités magnétiques molaires calculées à 300K (χ_M^{calc} en 10⁻⁸ m³.mol⁻¹), constantes de Curie calculées (C^{calc} en 10⁻⁸ m³.K.mol⁻¹), parts de paramagnétisme indépendantes de la température calculées ($\chi_{\text{TIP}}^{\text{calc}}$ en 10⁻⁸ m³.mol⁻¹) et coefficients R². Les résultats sont dissociés selon les distances initialement considérées pour le calcul : optimisées par le calcul DFT (notées « OPT ») ou par les distances EXAFS (notées « EXAFS »). Les données des complexes « AQUO » sont issues de la thèse de Matthieu Autillo (annotées avec « * ») [8].

OPT/ EXAFS	NC	Distances moyennes (en Å)		Complexe	χ_M^{calc} (300K)	C ^{calc}	$\chi_{\text{TIP}}^{\text{calc}}$	R ²	
		M-Cl	M-OH ₂						
OPT	6	2.661	-	[UCl ₆] ²⁻	2.87	69	2.63	0.9629	
		2.710	-	[UCl ₆] ²⁻ (2.71Å)	2.83	116	2.78	0.9728	
		2.661	-	[UCl ₆] ²⁻ (angle)	3.17	72	2.58	0.9671	
	8	2.685	2.522	[UCl ₃ (H ₂ O) ₅] ⁺ (pos1)	5.40	1211	1.36	0.9996	
		2.659	2.556	[UCl ₃ (H ₂ O) ₅] ⁺ (pos2)	4.74	817	2.00	0.9985	
		2.674	2.516	[UCl ₂ (H ₂ O) ₆] ²⁺	5.45	1373	0.87	0.9999	
		2.627	2.498	[UCl ₁ (H ₂ O) ₇] ³⁺	5.45	1415	0.73	1	
	9	2.701	2.516	[UCl ₂ (H ₂ O) ₇] ²⁺	5.64	1433	0.86	0.9999	
		2.641	2.505	[UCl ₁ (H ₂ O) ₈] ³⁺	5.13	1122	1.39	0.9997	
	EXAFS	8	2.710	2.410	[UCl ₃ (H ₂ O) ₅] ⁺ (pos1)	4.89	1100	1.21	0.9999
2.710			2.410	[UCl ₃ (H ₂ O) ₅] ⁺ (pos2)	4.64	802	1.96	0.9980	
2.710			2.410	[UCl ₂ (H ₂ O) ₆] ²⁺	5.09	1176	1.16	0.9997	
2.710			2.410	[UCl ₁ (H ₂ O) ₇] ³⁺	5.23	1283	0.95	0.9999	
9		2.710	2.410	[UCl ₂ (H ₂ O) ₇] ²⁺	5.70	1500	0.70	0.9999	
		2.710	2.410	[UCl ₁ (H ₂ O) ₈] ³⁺	4.99	1031	1.55	0.9993	
AQUO		8	-	2.41	*[U(H ₂ O) ₈] ⁴⁺	5.50	1182	1.55	0.9986
		9	-	2.41	*[U(H ₂ O) ₉] ⁴⁺	5.63	1279	1.36	0.9985
	-		2.31	*[U(H ₂ O) ₉] ⁴⁺ (-0.1Å)	5.11	1082	1.50	0.9980	
	-		2.51	*[U(H ₂ O) ₉] ⁴⁺ (+0.1Å)	6.05	1488	1.08	0.9991	
	10	-	2.41	*[U(H ₂ O) ₁₀] ⁴⁺	5.35	1338	0.88	0.9998	

1.B) Valeurs expérimentales pour les complexes U^{IV} en milieu chlorure (5f²)

Tableau 13 : Pour les complexes U^{IV} en milieu complexant chlorure, concentrations en chlorure de lithium ([LiCl] en mol.L⁻¹), susceptibilités magnétiques molaires expérimentales à 298K (χ_M^{exp} en 10⁻⁸ m³.mol⁻¹), constantes de Curie expérimentales (C^{exp} en 10⁻⁸ m³.K.mol⁻¹), parts de paramagnétisme indépendantes de la température expérimentales ($\chi_{\text{TIP}}^{\text{exp}}$ en 10⁻⁸ m³.mol⁻¹) et coefficients R². Ces données sont extraites de la thèse de Matthieu Autillo (annotées avec « * ») [8].

[LiCl]	χ_M^{exp} (298K)	C ^{exp}	$\chi_{\text{TIP}}^{\text{exp}}$	R ²
*0	5.16	1336	0.67	0.9991
*1	5.28	1116	1.52	0.9885
*3	4.76	842	1.94	0.9957
*6	5.06	973	1.79	0.9952
*9	5.42	1633	-0.08	0.9917

1.C) Susceptibilité magnétique et états électroniques pour les complexes U^{IV}- chlorure (5f²)

Tableau 14 : Selon les trois directions de l'espace X, Y, Z, énergies (E en cm⁻¹) des neuf premiers états électroniques pour les complexes calculés d'U^{IV} en milieu complexant chlorure sous l'effet d'un champ magnétique de 9.4 Tesla, aimantations de l'état I (M_I en μB), poids de Boltzmann de l'état I (P_I sans unité), aimantations entre les états 0 et I (M_{0>I} en μB), susceptibilités magnétiques molaires (χ_M en 10⁻⁸ m³.mol⁻¹). La direction Z est celle de la liaison entre l'actinide et l'ion chlorure (U-Cl). Elle impose une faible anisotropie. Les valeurs sont donc surlignées en couleur.

Direction	[UCl ₆] ²⁻					[UCl ₃ (H ₂ O) ₃] ^{+(pos1)}					[UCl ₃ (H ₂ O) ₃] ^{+(pos2)}				
	E	M _I	P _I	M _{0>I}	χ_M	E	M _I	P _I	M _{0>I}	χ_M	E	M _I	P _I	M _{0>I}	χ_M
X	0	0.033	1.00	0.033	23.491	0	0.218	1.00	0.218	153.167	0	0.106	1.00	0.106	74.222
	726	0.053	0.03	0.034	23.894	61	-0.131	0.74	0.070	48.785	146	-0.030	0.49	0.061	42.689
	833	-0.036	0.02	0.033	23.055	219	0.197	0.35	0.091	63.694	478	0.074	0.10	0.062	43.253
	949	0.077	0.01	0.033	23.357	343	-0.213	0.19	0.065	45.881	545	0.003	0.07	0.059	41.480
	1244	0.028	0.00	0.033	23.349	504	0.142	0.09	0.068	47.861	632	0.231	0.05	0.064	44.817
	1335	-0.108	0.00	0.033	23.201	597	-0.063	0.06	0.065	45.736	740	-0.264	0.03	0.059	41.110
	1861	-0.032	0.00	0.033	23.196	713	-0.008	0.03	0.064	45.068	991	0.010	0.01	0.058	40.947
	2177	0.531	0.00	0.033	23.205	827	0.013	0.02	0.064	44.801	1006	-0.067	0.01	0.058	40.558
	2232	-0.535	0.00	0.033	23.197	1060	-0.149	0.01	0.063	44.441	1411	-0.055	0.00	0.058	40.508
Y	0	0.041	1.00	0.041	29.047	0	0.029	1.00	0.029	20.077	0	0.083	1.00	0.083	58.085
	726	0.056	0.03	0.042	29.338	61	0.041	0.75	0.034	23.825	146	-0.000	0.49	0.055	38.890
	833	0.029	0.02	0.042	29.182	219	0.029	0.35	0.033	23.235	478	0.068	0.10	0.056	39.420
	949	-0.005	0.01	0.041	28.867	342	0.048	0.19	0.034	24.117	545	-0.005	0.07	0.054	37.569
	1244	-0.091	0.00	0.041	28.653	503	0.444	0.09	0.050	34.799	632	0.069	0.05	0.054	37.869
	1335	0.016	0.00	0.041	28.627	598	-0.456	0.06	0.038	26.643	739	-0.092	0.03	0.052	36.215
	1860	0.065	0.00	0.041	28.629	713	-0.015	0.03	0.037	26.158	991	0.108	0.01	0.052	36.405
	2178	-0.055	0.00	0.041	28.627	826	0.014	0.02	0.037	26.036	1007	-0.122	0.01	0.051	35.867
	2231	-0.045	0.00	0.041	28.626	1060	-0.126	0.01	0.037	25.760	1411	-0.101	0.00	0.051	35.801
Z	0	0.042	1.00	0.042	29.456	0	0.581	1.00	0.581	407.851	0	0.172	1.00	0.172	120.901
	726	0.022	0.03	0.041	29.052	63	-0.343	0.74	0.188	132.194	146	-0.066	0.49	0.093	65.506
	833	0.047	0.02	0.042	29.123	220	-0.040	0.35	0.150	105.606	478	0.140	0.10	0.096	67.565
	949	0.001	0.01	0.041	28.851	344	-0.117	0.19	0.128	89.908	545	-0.102	0.07	0.088	61.562
	1244	-0.000	0.00	0.041	28.784	505	0.003	0.09	0.123	86.659	633	-0.041	0.05	0.084	59.074
	1335	-0.067	0.00	0.041	28.671	598	0.020	0.06	0.121	84.987	739	0.016	0.03	0.083	58.296
	1860	0.056	0.00	0.041	28.673	714	0.001	0.03	0.120	83.894	991	-0.006	0.01	0.083	57.996
	2178	-0.023	0.00	0.041	28.671	827	-0.019	0.02	0.119	83.168	1007	-0.037	0.01	0.082	57.625
	2231	-0.068	0.00	0.041	28.670	1061	-0.080	0.01	0.118	82.833	1411	-0.067	0.00	0.082	57.559

Direction	$[\text{UCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$					$[\text{UCl}_1(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$					$[\text{UCl}_2(\text{H}_2\text{O})_7]^{2+}$				
	E	M _I	P _I	M _{0>1}	χ_M	E	M _I	P _I	M _{0>1}	χ_M	E	M _I	P _I	M _{0>1}	χ_M
X	0	0.232	1.00	0.232	163.094	0	0.063	1.00	0.063	44.111	0	0.025	1.00	0.025	17.367
	52	-0.205	0.78	0.041	28.781	73	0.034	0.70	0.051	35.879	47	0.025	0.80	0.025	17.507
	338	0.201	0.20	0.057	39.928	206	0.071	0.37	0.055	38.365	459	0.156	0.11	0.032	22.766
	453	-0.129	0.11	0.047	32.903	389	-0.082	0.15	0.045	31.804	506	-0.024	0.09	0.030	21.027
	571	0.019	0.06	0.046	32.333	536	0.051	0.08	0.046	31.938	569	1.928	0.06	0.089	62.502
	885	0.002	0.01	0.046	32.133	783	0.098	0.02	0.046	32.303	588	-1.908	0.06	0.034	23.708
	1112	-0.080	0.00	0.046	31.943	895	-0.195	0.01	0.045	31.338	780	-0.033	0.02	0.033	23.204
	1497	0.709	0.00	0.046	32.099	1621	0.062	0.00	0.045	31.341	968	0.036	0.01	0.033	23.214
	1534	-0.742	0.00	0.046	31.944	1785	-0.095	0.00	0.045	31.333	1020	-0.198	0.01	0.032	22.668
Y	0	0.121	1.00	0.121	84.682	0	0.089	1.00	0.089	62.174	0	0.249	1.00	0.249	175.031
	52	-0.059	0.78	0.042	29.309	73	-0.030	0.70	0.040	27.731	48	-0.194	0.79	0.053	37.323
	337	0.325	0.20	0.070	49.087	206	0.074	0.37	0.046	31.997	459	0.172	0.11	0.060	42.106
	453	-0.277	0.11	0.051	36.025	389	0.077	0.15	0.048	33.523	507	-0.017	0.09	0.057	39.751
	571	-0.059	0.06	0.048	33.745	536	-0.073	0.08	0.044	30.753	575	0.465	0.06	0.069	48.452
	885	0.080	0.01	0.048	33.890	783	-0.001	0.02	0.043	30.445	583	-0.456	0.06	0.054	37.991
	1112	-0.062	0.00	0.048	33.723	895	-0.097	0.01	0.043	29.883	781	-0.081	0.02	0.053	36.966
	1498	0.190	0.00	0.048	33.757	1621	0.085	0.00	0.043	29.888	968	0.362	0.01	0.054	37.912
	1532	-0.251	0.00	0.048	33.698	1785	-0.114	0.00	0.043	29.879	1022	-0.493	0.01	0.052	36.625
Z	0	0.964	1.00	0.964	676.578	0	0.886	1.00	0.886	621.720	0	1.183	1.00	1.183	830.403
	55	-0.912	0.77	0.151	105.862	77	-0.868	0.69	0.170	119.239	53	-1.165	0.78	0.157	110.458
	340	0.003	0.19	0.136	95.606	208	0.050	0.37	0.149	104.220	461	0.563	0.11	0.181	126.826
	455	0.028	0.11	0.130	91.532	391	-0.008	0.15	0.138	96.673	510	-0.376	0.09	0.157	109.870
	573	-0.027	0.06	0.126	88.267	538	0.019	0.07	0.134	93.961	578	-0.000	0.06	0.152	106.556
	887	0.017	0.01	0.125	87.777	785	-0.036	0.02	0.132	92.794	584	-0.135	0.06	0.144	100.830
	1114	-0.050	0.00	0.125	87.513	896	-0.031	0.01	0.131	92.143	783	0.068	0.02	0.143	100.254
	1498	0.952	0.00	0.125	87.708	1622	0.258	0.00	0.131	92.158	971	0.017	0.01	0.142	99.872
	1536	-0.968	0.00	0.125	87.494	1787	-0.263	0.00	0.131	92.137	1023	-0.149	0.01	0.141	99.186

Direction	$[\text{UCl}_1(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$				
	E	M _I	P _I	M _{0>1}	χ_M
X	0	0.038	1.00	0.038	26.370
	108	0.030	0.59	0.035	24.305
	265	0.128	0.28	0.049	34.061
	398	0.040	0.15	0.048	33.611
	503	-0.133	0.09	0.040	28.296
	678	0.072	0.04	0.041	28.685
	769	-0.045	0.02	0.040	28.007
	1118	0.180	0.00	0.040	28.213
	1179	-0.302	0.00	0.040	27.841
Y	0	0.048	1.00	0.048	33.815
	108	0.019	0.59	0.037	26.073
	265	0.100	0.28	0.047	32.634
	398	0.189	0.15	0.057	39.883
	503	-0.168	0.09	0.047	33.277
	678	-0.055	0.04	0.046	32.015
	769	-0.078	0.02	0.044	31.038
	1117	0.318	0.00	0.045	31.440
	1179	-0.365	0.00	0.044	30.994
Z	0	0.503	1.00	0.503	353.093
	110	-0.408	0.59	0.165	115.963
	267	-0.010	0.28	0.139	97.752
	399	0.004	0.15	0.129	90.882
	503	0.091	0.09	0.128	89.763
	679	-0.054	0.04	0.125	87.512
	770	-0.080	0.02	0.122	85.900
	1119	0.204	0.00	0.123	86.019
	1180	-0.243	0.00	0.122	85.622

2. Cas des complexes Np^{IV} en milieu chlorure (5f³)

2.A) Valeurs calculées pour les complexes Np^{IV} en milieu chlorure (5f³)

Tableau 15 : Pour les complexes Np^{IV} en milieu complexant chlorure, nombre de coordination (NC) en première sphère de coordination du cation, distances moyennes entre le métal actinide et le ligand chlorure ou la molécule d'eau (Np-Cl ou Np-OH₂ en Å), complexes considérés pour le calcul des susceptibilités magnétiques molaires, susceptibilités magnétiques molaires calculées à 300K (χ_M^{calc} en 10⁻⁸ m³.mol⁻¹), constantes de Curie calculées (C^{calc} en 10⁻⁸ m³.K.mol⁻¹), parts de paramagnétisme indépendantes de la température calculées ($\chi_{\text{TIP}}^{\text{calc}}$ en 10⁻⁸ m³.mol⁻¹) et coefficients R². Les résultats sont dissociés selon les distances initialement considérées pour le calcul : optimisées par le calcul DFT (notées « OPT ») ou par les distances EXAFS (notées « EXAFS »). Les données des complexes « AQUO » sont issues de la thèse de Matthieu Autillo (annotées avec « * ») [8].

OPT/ EXAFS	NC	Distances moyennes (en Å)		Complexe	χ_M^{calc} (300K)	C ^{calc}	$\chi_{\text{TIP}}^{\text{calc}}$	R ²	
		M-Cl	M-OH ₂						
OPT	6	2.650	-	[NpCl ₆] ²⁻	5.51	1321	1.10	0.9999	
		2.690	-	[NpCl ₆] ²⁻ (2.69Å)	5.47	1268	1.24	0.9998	
	8	2.667	2.515	[NpCl ₃ (H ₂ O) ₅] ^{+(pos1)}	5.97	1482	1.02	0.9999	
		2.642	2.543	[NpCl ₃ (H ₂ O) ₅] ^{+(pos2)}	5.42	1161	1.54	0.9996	
		2.668	2.485	[NpCl ₂ (H ₂ O) ₆] ²⁺	5.53	1204	1.51	0.9997	
		2.595	2.477	[NpCl ₁ (H ₂ O) ₇] ³⁺	5.66	1295	1.34	0.9998	
	9	2.687	2.501	[NpCl ₂ (H ₂ O) ₇] ²⁺	5.46	1210	1.43	0.9998	
		2.625	2.491	[NpCl ₁ (H ₂ O) ₈] ³⁺	5.36	1120	1.62	0.9997	
	EXAFS	8	2.690	2.440	[NpCl ₃ (H ₂ O) ₅] ^{+(pos1)}	5.54	1258	1.34	0.9998
			2.690	2.440	[NpCl ₃ (H ₂ O) ₅] ^{+(pos2)}	5.24	1186	1.28	0.9998
2.690			2.440	[NpCl ₂ (H ₂ O) ₆] ²⁺	5.43	1184	1.48	0.9997	
2.690			2.440	[NpCl ₁ (H ₂ O) ₇] ³⁺	5.50	1238	1.37	0.9998	
9		2.690	2.440	[NpCl ₂ (H ₂ O) ₇] ²⁺	5.26	1152	1.42	0.9998	
		2.690	2.440	[NpCl ₁ (H ₂ O) ₈] ³⁺	5.28	1105	1.59	0.9997	
AQUO		8	-	2.37	*[Np(H ₂ O) ₈] ⁴⁺	5.17	985	1.85	0.9971
		9	-	2.37	*[Np(H ₂ O) ₉] ⁴⁺	4.90	972	1.63	0.9984
	-	2.27	-	*[Np(H ₂ O) ₉] ⁴⁺ (-0.1Å)	4.33	849	1.49	0.9994	
	-	2.47	-	*[Np(H ₂ O) ₉] ⁴⁺ (+0.1Å)	5.62	1167	1.69	0.9977	
	10	-	2.37	*[Np(H ₂ O) ₁₀] ⁴⁺	4.69	1114	0.96	0.9999	

2.B) Valeurs expérimentales pour les complexes Np^{IV} en milieu chlorure (5f³)

Tableau 16 : Pour les complexes Np^{IV} en milieu complexant chlorure, concentrations en chlorure de lithium ([LiCl] en mol.L⁻¹), susceptibilités magnétiques molaires expérimentales à 298K (χ_M^{exp} en 10⁻⁸ m³.mol⁻¹), constantes de Curie expérimentales (C^{exp} en 10⁻⁸ m³.K.mol⁻¹), parts de paramagnétisme indépendantes de la température expérimentales ($\chi_{\text{TIP}}^{\text{exp}}$ en 10⁻⁸ m³.mol⁻¹) et coefficients R². Ces données sont extraites de la thèse de Matthieu Autillo (annotées avec « * ») [8].

[LiCl]	χ_M^{exp} (298K)	C ^{exp}	$\chi_{\text{TIP}}^{\text{exp}}$	R ²
*0	4.94	1414	0.19	0.9964
*3	4.05	1037	0.52	0.8919
*6	4.28	938	1.08	0.9721
*9	5.59	1202	1.57	0.9720

2.C) Susceptibilité magnétique et états électroniques pour les complexes Np^{IV} en milieu chlorure (5f³)

Tableau 17 : Selon les trois directions de l'espace X, Y, Z, énergies (E en cm⁻¹) des dix premiers états électroniques pour les complexes calculés de Np^{IV} en milieu complexant chlorure sous l'effet d'un champ magnétique de 9.4 Tesla, aimantations de l'état I (M_I en μB), poids de Boltzmann de l'état I (P_I sans unité), aimantations entre les états 0 et I (M_{0>I} en μB), susceptibilités magnétiques molaires (χ_M en 10⁻⁸ m³.mol⁻¹). La direction Z est celle de la liaison entre l'actinide et l'ion chlorure (Np-Cl). Elle impose une faible anisotropie. Les valeurs sont donc surlignées en couleur.

Direction	[NpCl ₆] ²⁻					[NpCl ₃ (H ₂ O) ₃] ^{+(pos1)}					[NpCl ₃ (H ₂ O) ₃] ^{+(pos2)}				
	E	M _I	P _I	M _{0>I}	χ _M	E	M _I	P _I	M _{0>I}	χ _M	E	M _I	P _I	M _{0>I}	χ _M
X	0	0.645	1.00	0.645	452.737	0	1.244	1.00	1.244	873.083	0	1.342	1.00	1.342	942.047
	5	-0.514	0.98	0.073	50.963	10	-1.042	0.95	0.129	90.348	11	-1.222	0.95	0.095	66.715
	131	1.564	0.53	0.389	272.940	96	2.036	0.63	0.593	416.010	237	0.519	0.32	0.155	108.500
	144	-1.447	0.50	0.084	59.163	115	-2.151	0.57	0.093	65.418	242	-0.502	0.31	0.075	52.786
	282	1.284	0.26	0.178	125.139	381	1.087	0.16	0.141	98.769	407	1.437	0.14	0.145	102.081
	294	-1.471	0.24	0.065	45.413	390	-0.943	0.15	0.093	65.436	420	-1.410	0.13	0.073	51.544
	968	0.469	0.01	0.066	46.168	587	0.813	0.06	0.105	73.874	641	1.147	0.05	0.090	63.350
	971	-0.336	0.01	0.065	45.432	594	-0.942	0.06	0.089	62.238	651	-1.198	0.04	0.071	50.071
	1148	1.479	0.00	0.066	46.535	826	1.072	0.02	0.094	65.784	1092	0.817	0.01	0.073	50.986
	1162	-1.663	0.00	0.065	45.275	836	-1.165	0.02	0.088	61.478	1099	-0.920	0.00	0.071	49.814
	Y	0	0.553	1.00	0.553	388.160	0	0.535	1.00	0.535	375.648	0	0.857	1.00	0.857
4		-0.444	0.98	0.060	41.920	4	-0.441	0.98	0.052	36.675	7	-0.742	0.97	0.071	49.902
130		1.640	0.53	0.395	277.505	100	0.525	0.62	0.165	115.490	233	1.045	0.33	0.209	146.816
144		-1.489	0.50	0.083	58.314	105	-0.447	0.60	0.049	34.459	242	-0.965	0.31	0.069	48.206
282		1.313	0.26	0.180	126.031	379	0.949	0.16	0.092	64.606	406	1.183	0.14	0.126	88.347
294		-1.514	0.24	0.063	44.254	387	-0.898	0.15	0.049	34.100	417	-1.219	0.13	0.063	44.456
966		0.818	0.01	0.065	45.675	582	1.273	0.06	0.069	48.585	638	1.203	0.05	0.081	57.000
972		-0.713	0.01	0.063	44.262	593	-1.271	0.06	0.048	33.791	649	-1.296	0.04	0.061	42.834
1147		1.522	0.00	0.065	45.400	823	1.050	0.02	0.053	37.404	1085	1.754	0.01	0.064	44.951
1161		-1.678	0.00	0.063	44.131	834	-1.264	0.02	0.047	32.901	1101	-1.810	0.00	0.061	42.782
Z		0	2.309	1.00	2.309	1620.479	0	2.269	1.00	2.269	1592.177	0	1.522	1.00	1.522
	20	-2.201	0.91	0.162	113.506	19	-1.932	0.91	0.262	184.052	13	-1.402	0.94	0.105	73.749
	144	0.154	0.50	0.160	112.392	108	-0.326	0.59	0.277	194.688	232	1.804	0.33	0.349	245.132
	145	-0.118	0.50	0.113	79.098	112	-0.560	0.58	0.120	83.932	248	-1.775	0.30	0.100	69.837
	291	1.032	0.25	0.184	129.367	385	1.203	0.16	0.172	120.402	410	1.023	0.14	0.147	102.992
	300	-1.116	0.23	0.094	66.097	396	-1.219	0.15	0.111	77.865	419	-1.065	0.13	0.090	63.314
	967	2.181	0.01	0.100	70.141	591	0.765	0.06	0.122	85.511	643	0.776	0.04	0.101	70.797
	986	-2.165	0.01	0.094	66.149	598	-0.697	0.06	0.109	76.379	650	-0.792	0.04	0.088	61.514
	1159	0.721	0.00	0.095	66.629	830	1.364	0.02	0.115	80.932	1091	1.195	0.01	0.090	62.881
	1165	-0.787	0.00	0.094	65.975	842	-1.509	0.02	0.107	75.414	1102	-1.275	0.00	0.087	61.284

Direction	[NpCl ₂ (H ₂ O) ₆] ²⁺					[NpCl ₂ (H ₂ O) ₇] ²⁺					[NpCl ₁ (H ₂ O) ₇] ³⁺				
	E	M _I	P _I	M _{0>1}	χ _M	E	M _I	P _I	M _{0>1}	χ _M	E	M _I	P _I	M _{0>1}	χ _M
X	0	1.112	1.00	1.112	780.158	0	0.862	1.00	0.862	604.729	0	1.227	1.00	1.227	861.283
	9	-1.039	0.96	0.061	42.757	7	-0.761	0.97	0.064	45.060	10	-1.095	0.95	0.094	66.269
	297	1.114	0.24	0.175	122.937	315	0.675	0.22	0.125	87.949	196	1.380	0.39	0.308	215.930
	307	-1.033	0.23	0.062	43.315	320	-0.564	0.21	0.064	44.986	208	-1.386	0.37	0.079	55.158
	420	0.406	0.13	0.080	55.814	453	0.894	0.11	0.101	70.970	410	1.019	0.14	0.124	87.200
	423	-0.354	0.13	0.059	41.110	461	-0.910	0.11	0.059	41.737	419	-1.008	0.13	0.074	51.882
	757	0.996	0.03	0.068	47.388	840	1.202	0.02	0.067	47.001	764	1.169	0.02	0.083	58.273
	766	-1.120	0.02	0.057	39.856	851	-1.189	0.02	0.059	41.536	774	-1.146	0.02	0.073	51.494
	1028	1.858	0.01	0.061	43.073	944	0.777	0.01	0.062	43.524	967	1.099	0.01	0.077	53.721
	1045	-1.931	0.01	0.057	39.796	951	-0.975	0.01	0.058	40.769	977	-1.248	0.01	0.073	50.991
Y	0	0.970	1.00	0.970	680.875	0	0.666	1.00	0.666	467.725	0	0.882	1.00	0.882	619.018
	8	-0.842	0.96	0.081	57.175	5	-0.578	0.97	0.053	36.949	7	-0.748	0.97	0.081	56.935
	300	0.345	0.23	0.110	76.913	315	0.375	0.22	0.085	59.427	196	0.997	0.39	0.232	162.804
	303	-0.259	0.23	0.074	52.244	318	-0.216	0.22	0.058	40.551	205	-0.918	0.37	0.075	52.594
	412	1.850	0.14	0.169	118.554	452	1.020	0.11	0.101	70.788	411	0.505	0.14	0.096	67.092
	429	-1.935	0.13	0.070	49.434	461	-1.141	0.11	0.050	35.038	415	-0.564	0.13	0.066	46.306
	759	0.556	0.03	0.075	52.654	839	1.401	0.02	0.059	41.283	765	0.733	0.02	0.071	50.164
	764	-0.575	0.03	0.069	48.482	851	-1.344	0.02	0.050	35.201	771	-0.703	0.02	0.065	45.852
	1030	1.256	0.01	0.072	50.576	938	1.915	0.01	0.058	40.488	966	1.005	0.01	0.068	47.890
	1042	-1.356	0.01	0.069	48.198	956	-2.088	0.01	0.050	34.921	975	-1.178	0.01	0.065	45.317
Z	0	1.864	1.00	1.864	1308.147	0	2.271	1.00	2.271	1594.092	0	1.754	1.00	1.754	1230.840
	16	-1.774	0.93	0.115	80.884	20	-2.223	0.91	0.131	92.150	15	-1.585	0.93	0.144	100.797
	298	1.664	0.24	0.285	199.968	319	1.195	0.21	0.239	167.504	201	0.656	0.38	0.228	159.668
	312	-1.584	0.22	0.111	78.231	329	-1.083	0.20	0.123	86.106	207	-0.710	0.37	0.099	69.361
	422	0.681	0.13	0.141	98.984	457	1.388	0.11	0.180	126.126	413	0.813	0.14	0.133	93.595
	428	-0.759	0.13	0.098	68.668	470	-1.408	0.10	0.115	80.746	420	-0.776	0.13	0.093	65.097
	758	1.579	0.03	0.112	78.693	849	0.628	0.02	0.118	83.080	768	0.881	0.02	0.099	69.673
	772	-1.563	0.02	0.097	68.175	855	-0.616	0.02	0.114	79.847	776	-0.959	0.02	0.091	63.814
	1035	0.994	0.01	0.099	69.748	949	0.989	0.01	0.117	82.279	966	1.813	0.01	0.096	67.610
	1045	-1.090	0.01	0.097	67.757	958	-1.133	0.01	0.113	78.972	982	-1.878	0.01	0.091	63.597

Direction	[NpCl ₁ (H ₂ O) ₈] ³⁺				
	E	M _I	P _I	M _{0>1}	χ _M
X	0	0.990	1.00	0.990	694.881
	8	-0.903	0.96	0.062	43.845
	253	1.834	0.29	0.294	206.102
	269	-1.760	0.27	0.072	50.570
	469	0.917	0.10	0.105	73.964
	477	-0.881	0.10	0.069	48.639
	735	0.860	0.03	0.078	54.410
	743	-0.958	0.03	0.067	47.213
	934	1.224	0.01	0.072	50.411
	945	-1.312	0.01	0.067	46.797
Y	0	1.417	1.00	1.417	994.383
	12	-1.343	0.94	0.077	54.125
	259	1.051	0.29	0.202	142.071
	268	-0.986	0.27	0.072	50.620
	471	0.896	0.10	0.105	73.420
	479	-0.848	0.10	0.070	48.931
	736	1.221	0.03	0.082	57.393
	747	-1.291	0.03	0.068	47.922
	933	1.682	0.01	0.075	52.428
949	-1.788	0.01	0.068	47.612	
Z	0	1.691	1.00	1.691	1186.889
	15	-1.612	0.93	0.098	68.464
	261	0.812	0.28	0.189	132.623
	268	-0.751	0.27	0.085	59.946
	469	1.589	0.10	0.146	102.151
	483	-1.571	0.10	0.084	58.699
	737	1.274	0.03	0.096	67.456
	748	-1.298	0.03	0.082	57.839
	937	1.103	0.01	0.086	60.655
947	-1.227	0.01	0.082	57.219	

3. Cas des complexes Pu^{IV} en milieu chlorure (5f^A)

3.A) Valeurs calculées pour les complexes Pu^{IV} en milieu chlorure (5f^A)

Tableau 18 : Pour les complexes Pu^{IV} en milieu complexant chlorure, nombre de coordination (NC) en première sphère de coordination du cation, distances moyennes entre le métal actinide et le ligand chlorure ou la molécule d'eau (Pu-Cl ou Pu-OH₂ en Å), complexes considérés pour le calcul des susceptibilités magnétiques molaires, susceptibilités magnétiques molaires calculées à 300K (χ_M^{calc} en 10⁻⁸ m³.mol⁻¹), constantes de Curie calculées (C^{calc} en 10⁻⁸ m³.K.mol⁻¹), parts de paramagnétisme indépendantes de la température calculées ($\chi_{\text{TIP}}^{\text{calc}}$ en 10⁻⁸ m³.mol⁻¹) et coefficients R². Les résultats sont dissociés selon les distances initialement considérées pour le calcul : optimisées par le calcul DFT (notées « OPT ») ou par les distances EXAFS (notées « EXAFS »). Les données des complexes « AQUO » sont issues de la thèse de Matthieu Autillo (annotées avec « * ») [8].

OPT/ EXAFS	NC	Distances moyennes (en Å)		Complexe	χ_M^{calc} (300K)	C ^{calc}	$\chi_{\text{TIP}}^{\text{calc}}$	R ²
		M-Cl	M-OH ₂					
OPT	6	2.628	-	[PuCl ₆] ²⁻	2.84	694	0.53	1
	8	2.679	2.494	[PuCl ₃ (H ₂ O) ₅] ⁺ (pos1)	3.38	768	0.82	0.9997
		2.651	2.527	[PuCl ₃ (H ₂ O) ₅] ⁺ (pos2)	2.92	525	1.16	0.9993
		2.674	2.477	[PuCl ₂ (H ₂ O) ₆] ²⁺	3.28	703	0.93	0.9995
		2.605	2.469	[PuCl ₁ (H ₂ O) ₇] ³⁺	3.29	739	0.83	0.9997
	9	2.695	2.492	[PuCl ₂ (H ₂ O) ₇] ²⁺	3.25	662	1.04	0.9991
2.635		2.477	[PuCl ₁ (H ₂ O) ₈] ³⁺	3.37	766	0.81	0.9997	
EXAFS	8	2.620	2.390	[PuCl ₃ (H ₂ O) ₅] ⁺ (pos1)	3.16	688	0.87	0.9998
		2.620	2.390	[PuCl ₃ (H ₂ O) ₅] ⁺ (pos2)	2.41	335	1.29	0.9984
		2.620	2.390	[PuCl ₂ (H ₂ O) ₆] ²⁺	2.92	574	1.01	0.9996
		2.620	2.390	[PuCl ₁ (H ₂ O) ₇] ³⁺	3.00	619	0.94	0.9995
	9	2.620	2.390	[PuCl ₂ (H ₂ O) ₇] ²⁺	2.96	534	1.17	0.9985
		2.620	2.390	[PuCl ₁ (H ₂ O) ₈] ³⁺	3.10	629	1.00	0.9992
AQUO	8	-	2.39	*[Pu(H ₂ O) ₈] ⁴⁺	3.27	642	1.10	0.9940
	9	-	2.39	*[Pu(H ₂ O) ₉] ⁴⁺	2.91	448	1.38	0.9862
		-	2.29	*[Pu(H ₂ O) ₉] ⁴⁺ (-0.1Å)	2.41	274	1.47	0.9744
		-	2.49	*[Pu(H ₂ O) ₉] ⁴⁺ (+0.1Å)	3.27	595	1.25	0.9915
		-	2.39	*[Pu(H ₂ O) ₁₀] ⁴⁺	2.02	194	1.36	0.9860

3.B) Valeurs expérimentales pour les complexes Pu^{IV} en milieu chlorure (5f^A)

Tableau 19 : Pour les complexes Pu^{IV} en milieu complexant chlorure, concentrations en chlorure de lithium ([LiCl] en mol.L⁻¹), susceptibilités magnétiques molaires expérimentales à 298K (χ_M^{exp} en 10⁻⁸ m³.mol⁻¹), constantes de Curie expérimentales (C^{exp} en 10⁻⁸ m³.K.mol⁻¹), parts de paramagnétisme indépendantes de la température expérimentales ($\chi_{\text{TIP}}^{\text{exp}}$ en 10⁻⁸ m³.mol⁻¹) et coefficients R². Ces données sont extraites de la thèse de Matthieu Autillo (annotées avec « * ») [8].

[LiCl]	χ_M^{exp} (298K)	C ^{exp}	$\chi_{\text{TIP}}^{\text{exp}}$	R ²
*0	2.86	431	1.42	0.9929
*1.5	2.36	580	0.43	0.9539
*3	2.21	701	-0.13	0.9823
*6	2.45	636	0.32	0.9842
*9	3.03	786	0.40	0.9842

3.C) Susceptibilité magnétique et états électroniques pour les complexes Pu^{IV} en milieu chlorure (5^{ème})

Tableau 20 : Selon les trois directions de l'espace X, Y, Z, énergies (E en cm⁻¹) des neuf premiers états électroniques pour les complexes calculés de Pu^{IV} en milieu complexant chlorure sous l'effet d'un champ magnétique de 9.4 Tesla, aimantations de l'état I (M_I en μB), poids de Boltzmann de l'état I (P_I sans unité), aimantations entre les états 0 et I (M_{0->I} en μB), susceptibilités magnétiques molaires (χ_M en 10⁻⁸ m³.mol⁻¹). La direction Z est celle de la liaison entre l'actinide et l'ion chlorure (Pu-Cl). Elle impose une faible anisotropie. Les valeurs sont donc surlignées en couleur.

Direction	[PuCl ₆] ²⁻					[PuCl ₃ (H ₂ O) ₃] ^{+(pos1)}					[PuCl ₃ (H ₂ O) ₃] ^{+(pos2)}				
	E	M _I	P _I	M _{0->I}	χ _M	E	M _I	P _I	M _{0->I}	χ _M	E	M _I	P _I	M _{0->I}	χ _M
X	0	0.069	1.00	0.069	48.729	0	0.057	1.00	0.057	39.801	0	0.067	1.00	0.067	46.880
	53	0.245	0.77	0.146	102.377	27	0.057	0.88	0.057	39.933	80	0.023	0.68	0.049	34.503
	105	-0.298	0.60	0.033	23.416	186	0.005	0.41	0.048	33.469	335	-0.050	0.20	0.039	27.169
	1449	0.104	0.00	0.033	23.435	256	-0.002	0.29	0.042	29.498	486	0.036	0.10	0.039	27.060
	1520	0.041	0.00	0.033	23.436	318	-0.042	0.22	0.036	24.921	696	0.081	0.03	0.039	27.578
	1664	0.047	0.00	0.033	23.438	490	0.070	0.09	0.037	25.706	849	-0.028	0.02	0.039	27.189
	1690	0.071	0.00	0.033	23.441	572	-0.108	0.06	0.034	23.527	956	0.066	0.01	0.039	27.283
	1702	-0.040	0.00	0.033	23.435	864	0.119	0.02	0.034	23.841	1016	-0.168	0.01	0.038	26.757
	1794	-0.222	0.00	0.033	23.422	1132	-0.141	0.00	0.034	23.666	1228	-0.012	0.00	0.038	26.711
Y	0	0.166	1.00	0.166	116.212	0	0.137	1.00	0.137	96.241	0	0.076	1.00	0.076	53.596
	54	0.076	0.77	0.126	88.719	28	0.021	0.87	0.083	58.087	80	0.004	0.68	0.047	33.116
	105	-0.226	0.60	0.037	25.938	186	-0.020	0.41	0.064	45.182	335	-0.035	0.20	0.038	27.005
	1449	-0.001	0.00	0.037	25.927	256	0.231	0.29	0.083	58.437	486	0.021	0.10	0.038	26.415
	1520	0.170	0.00	0.037	25.953	318	-0.274	0.22	0.056	39.060	697	-0.005	0.03	0.037	25.893
	1664	0.267	0.00	0.037	25.975	491	-0.013	0.09	0.053	37.488	849	0.049	0.02	0.037	25.963
	1690	-0.146	0.00	0.037	25.960	572	-0.047	0.06	0.051	35.974	956	0.001	0.01	0.037	25.842
	1703	-0.090	0.00	0.037	25.950	864	0.007	0.02	0.051	35.811	1016	0.040	0.01	0.037	25.851
	1794	-0.199	0.00	0.037	25.938	1131	-0.026	0.00	0.051	35.734	1228	-0.137	0.00	0.037	25.692
Z	0	0.315	1.00	0.315	220.747	0	0.631	1.00	0.631	443.127	0	0.159	1.00	0.159	111.242
	55	-0.258	0.77	0.066	46.442	30	-0.583	0.86	0.068	47.972	80	-0.111	0.68	0.050	34.827
	105	-0.042	0.60	0.039	27.190	187	0.113	0.40	0.076	53.605	335	-0.005	0.20	0.044	30.791
	1449	0.211	0.00	0.039	27.236	258	-0.066	0.29	0.060	42.351	486	0.049	0.10	0.044	30.958
	1520	-0.040	0.00	0.039	27.221	319	-0.033	0.21	0.053	37.274	697	0.013	0.03	0.044	30.581
	1665	0.044	0.00	0.039	27.222	491	0.231	0.09	0.059	41.347	849	0.052	0.02	0.044	30.627
	1690	0.015	0.00	0.039	27.220	573	-0.233	0.06	0.053	36.949	956	-0.037	0.01	0.043	30.351
	1703	-0.130	0.00	0.039	27.206	865	-0.020	0.02	0.052	36.683	1016	-0.044	0.01	0.043	30.129
	1794	-0.099	0.00	0.039	27.199	1133	-0.026	0.00	0.052	36.604	1228	-0.060	0.00	0.043	30.035

Direction	$[\text{PuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$					$[\text{PuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_7]^{2+}$					$[\text{PuCl}(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$				
	E	M _I	P _I	M _{0>1}	χ_M	E	M _I	P _I	M _{0>1}	χ_M	E	M _I	P _I	M _{0>1}	χ_M
X	0	0.105	1.00	0.105	73.812	0	0.047	1.00	0.047	33.255	0	0.090	1.00	0.090	63.262
	104	-0.033	0.61	0.053	37.208	135	0.043	0.52	0.046	32.090	125	0.010	0.55	0.062	43.432
	284	0.002	0.25	0.046	32.320	237	-0.001	0.32	0.038	26.439	197	-0.002	0.39	0.049	34.460
	452	0.009	0.11	0.044	30.840	290	0.160	0.25	0.052	36.606	347	0.043	0.19	0.049	34.053
	476	0.032	0.10	0.043	30.423	353	-0.036	0.18	0.045	31.652	452	-0.041	0.11	0.044	30.866
	506	0.290	0.09	0.053	37.382	391	-0.132	0.15	0.034	23.876	508	0.037	0.09	0.044	30.690
	613	-0.374	0.05	0.043	30.347	572	-0.043	0.06	0.032	22.498	776	-0.103	0.02	0.042	29.655
	1080	0.013	0.01	0.043	30.296	855	0.107	0.02	0.033	22.839	1045	-0.000	0.01	0.042	29.573
	1257	-0.029	0.00	0.043	30.243	1143	-0.132	0.00	0.032	22.655	1279	-0.018	0.00	0.042	29.535
Y	0	0.086	1.00	0.086	60.476	0	0.080	1.00	0.080	56.246	0	0.091	1.00	0.091	63.802
	103	-0.018	0.61	0.047	33.000	135	0.182	0.52	0.115	80.673	125	0.033	0.55	0.071	49.526
	284	0.053	0.25	0.048	33.599	238	-0.088	0.32	0.080	56.155	197	-0.019	0.39	0.053	36.926
	451	0.678	0.11	0.084	59.029	291	-0.075	0.25	0.062	43.338	347	-0.001	0.19	0.048	33.582
	478	-0.670	0.10	0.048	33.598	353	0.050	0.18	0.061	42.685	452	0.031	0.11	0.047	32.979
	507	0.002	0.09	0.046	32.295	391	-0.028	0.15	0.055	38.780	508	-0.015	0.09	0.045	31.361
	612	-0.089	0.05	0.043	30.071	572	-0.076	0.06	0.052	36.440	776	-0.075	0.02	0.043	30.513
	1080	-0.012	0.01	0.043	29.977	855	-0.003	0.02	0.052	36.193	1045	-0.006	0.01	0.043	30.418
	1257	-0.016	0.00	0.043	29.934	1143	-0.028	0.00	0.051	36.103	1279	-0.023	0.00	0.043	30.377
Z	0	0.170	1.00	0.170	119.491	0	0.096	1.00	0.096	67.317	0	0.153	1.00	0.153	107.603
	104	-0.127	0.61	0.058	40.681	135	0.017	0.52	0.069	48.383	125	-0.115	0.55	0.059	41.056
	284	0.052	0.25	0.057	40.153	237	0.068	0.32	0.069	48.300	197	0.103	0.39	0.067	47.277
	452	0.198	0.11	0.065	45.794	291	0.027	0.25	0.064	44.800	347	-0.111	0.19	0.052	36.247
	477	-0.240	0.10	0.051	35.444	353	-0.083	0.18	0.052	36.554	452	0.038	0.11	0.051	35.764
	507	-0.017	0.09	0.048	33.545	390	0.068	0.15	0.053	37.243	508	-0.035	0.09	0.048	33.534
	612	-0.006	0.05	0.047	32.653	572	-0.156	0.06	0.048	33.517	776	-0.000	0.02	0.047	33.198
	1080	0.221	0.01	0.047	32.954	855	-0.003	0.02	0.047	33.285	1045	0.154	0.01	0.048	33.404
	1258	-0.236	0.00	0.047	32.748	1143	-0.019	0.00	0.047	33.211	1279	-0.173	0.00	0.047	33.267

Direction	$[\text{PuCl}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$				
	E	M _I	P _I	M _{0>1}	χ_M
X	0	0.148	1.00	0.148	103.648
	58	-0.077	0.76	0.051	35.661
	194	0.178	0.39	0.074	51.937
	248	-0.066	0.30	0.057	39.815
	291	-0.090	0.25	0.043	30.425
	375	-0.058	0.16	0.038	26.350
	578	-0.008	0.06	0.037	25.677
	1030	0.241	0.01	0.037	26.015
	1218	-0.252	0.00	0.037	25.821
Y	0	0.094	1.00	0.094	66.257
	57	0.130	0.76	0.110	76.995
	194	-0.040	0.39	0.082	57.832
	247	-0.072	0.30	0.063	44.433
	290	0.033	0.25	0.061	42.519
	375	-0.025	0.16	0.056	39.086
	578	-0.089	0.06	0.053	36.951
	1031	-0.004	0.01	0.053	36.857
	1217	-0.012	0.00	0.052	36.814
Z	0	0.173	1.00	0.173	121.316
	58	-0.058	0.76	0.073	51.443
	194	0.033	0.39	0.066	46.272
	247	0.022	0.30	0.060	42.437
	291	-0.027	0.25	0.052	36.838
	375	0.023	0.16	0.051	35.658
	578	-0.129	0.06	0.047	33.001
	1031	-0.007	0.01	0.047	32.911
	1217	-0.013	0.00	0.047	32.870

Annexe D Complexes An^{IV} en milieu chlorure – Spectres d'absorption visible calculés, calculés-corrigés et expérimentaux

1. Méthodologie de correction des spectres d'absorption calculés

La Figure 63 décrit les spectres d'absorption pour les trois cations U^{IV}, Np^{IV} et Pu^{IV} pour les complexes [AnCl₃(H₂O)₅]⁺(pos1). Quel que soit le cation considéré, le spectre expérimental à 9 mol.L⁻¹ en ions chlorure est décrit en noir, les spectres d'absorption calculés à partir des géométries optimisées par calculs DFT (notés « OPT ») sont décrits en bleu, et les spectres d'absorption calculés à partir des géométries optimisées par les distances EXAFS (notés « EXAFS ») sont décrits en rouge.

Les spectres calculés possèdent une largeur de bande de 50000 cm⁻¹. Quel que soit le cation et le complexe, les spectres calculés « OPT » et « EXAFS » sont décalés par rapport au spectre d'absorption expérimental à 9 mol.L⁻¹ en ions chlorure (Figure 63). Ce décalage en énergies vers le rouge (basses énergies) est spécifique de chaque cation et identique quel que soit le complexe. Il a été corrigé selon la méthodologie suivante :

1. Conversion des longueurs d'ondes ou nombres d'ondes expérimentales λ^{exp} (nm) en énergies expérimentales correspondantes E^{exp} (cm⁻¹) : $E^{\text{exp}} = 1/\lambda^{\text{exp}}$
2. Correction des énergies expérimentales E^{exp} par soustraction d'une énergie calculée arbitrairement E^{calc} . L'énergie corrigée E^{corr} est alors obtenue : $E^{\text{corr}} = E^{\text{exp}} - E^{\text{calc}}$
3. Conversion des énergies corrigées E^{corr} (cm⁻¹) en longueurs d'ondes corrigées λ^{corr} (nm). le spectre dit corrigé-calculé (noté « calc-corr ») est alors obtenu : $\lambda^{\text{corr}} = 1/E^{\text{corr}}$

$$\lambda^{\text{exp}} \xrightarrow{\text{Conversion nm en cm}^{-1}} E^{\text{exp}} = \frac{1}{\lambda^{\text{exp}}} \xrightarrow{\text{Correction}} E^{\text{corr}} = E^{\text{exp}} - E^{\text{calc}} \xrightarrow{\text{Conversion cm}^{-1} \text{ en nm}} \lambda^{\text{corr}} = \frac{1}{E^{\text{corr}}}$$

En prenant en compte E^{calc} , les fenêtres spectrales calculées sont faiblement modifiées. Le Tableau 21 donne pour chaque cation An^{IV} (An^{IV} = U^{IV}, Np^{IV}, Pu^{IV}) les valeurs des fenêtres spectrales et chaque énergie E^{calc} correspondante.

Le résultat de ces décalages des spectres d'absorption calculés-corrigés (notés « calc-corr ») sont reportés dans la Figure 64 pour les complexes [AnCl₃(H₂O)₅]⁺(pos1) (An^{IV} = U^{IV}, Np^{IV}, Pu^{IV}) et dans l'Annexe D 2, D 3 et D 4 pour tous les autres complexes, afin de mieux comparer l'expérience et le calcul.

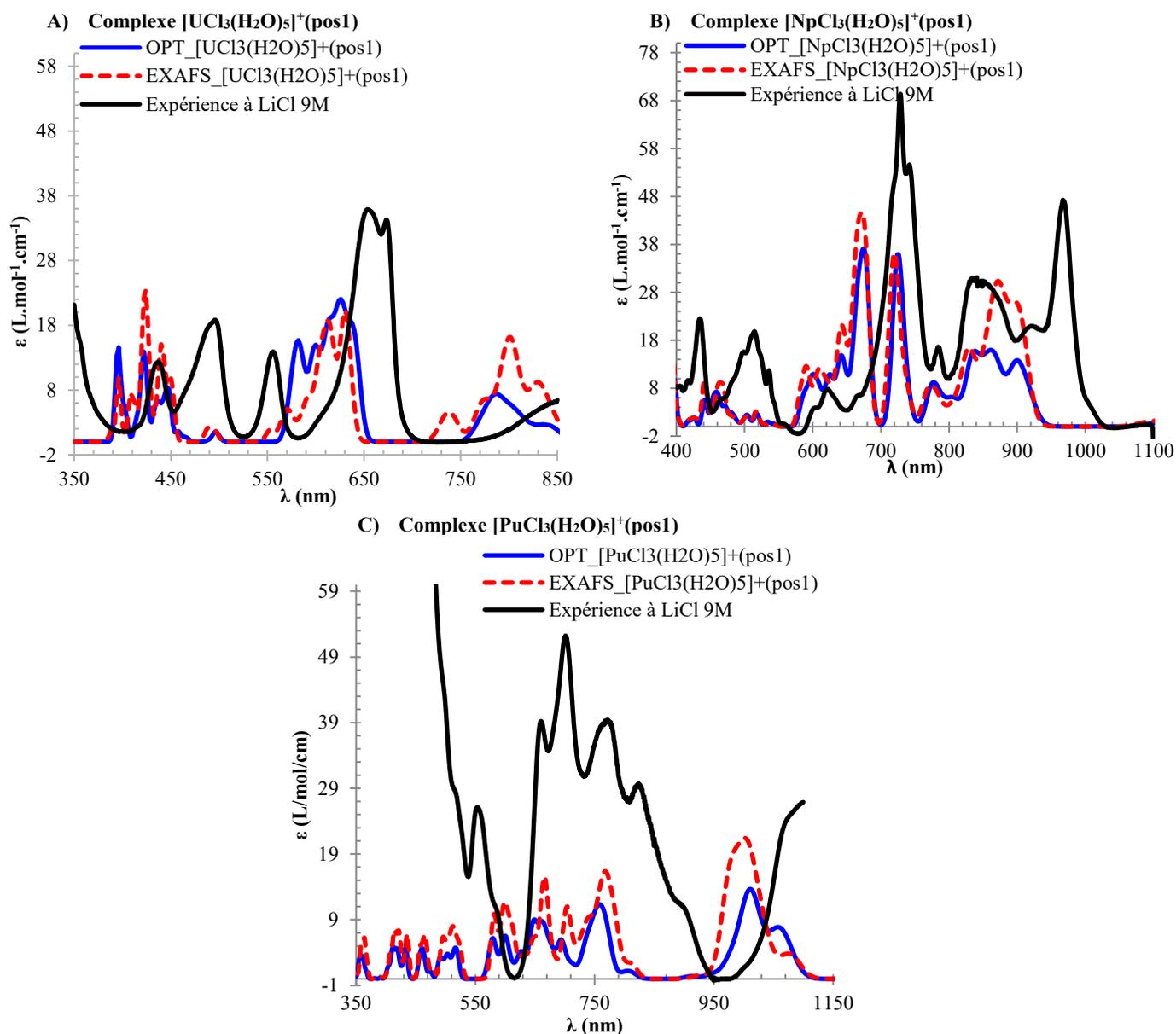


Figure 63 : Spectres d'absorption expérimentaux à 9 mol.L⁻¹ en ions chlorure (noir) et calculés « OPT » (bleu) et « EXAFS » (rouge) calculés sans décalage en énergies pour les complexes [UCl₃(H₂O)₅]^{+(pos1)} (A), [NpCl₃(H₂O)₅]^{+(pos1)} (B) et [PuCl₃(H₂O)₅]^{+(pos1)} (C).

Tableau 21 : Tableau récapitulatif pour chaque cation U^{IV}, Np^{IV} et Pu^{IV} des énergies calculées E^{calc} (en cm⁻¹), du décalage en longueur d'onde correspondant à la bande d'absorption maximale (en nm) et des fenêtres spectrales avant et après décalage en énergies (initiale et corrigée, en nm).

	U ^{IV}	Np ^{IV}	Pu ^{IV}
E ^{calc} (cm ⁻¹)	1000	880	1600
Décalage en longueur d'onde (nm) à λ _{max}	43 (à 626 nm)	51 (à 714 nm)	81 (à 740 nm)
Fenêtre spectrale Initiale	de 200 à 850 nm	de 200 à 1100 nm	de 200 à 1150 nm
Fenêtre spectrale Corrigée	de 204 à 929 nm	de 204 à 1218 nm	de 207 à 1409 nm

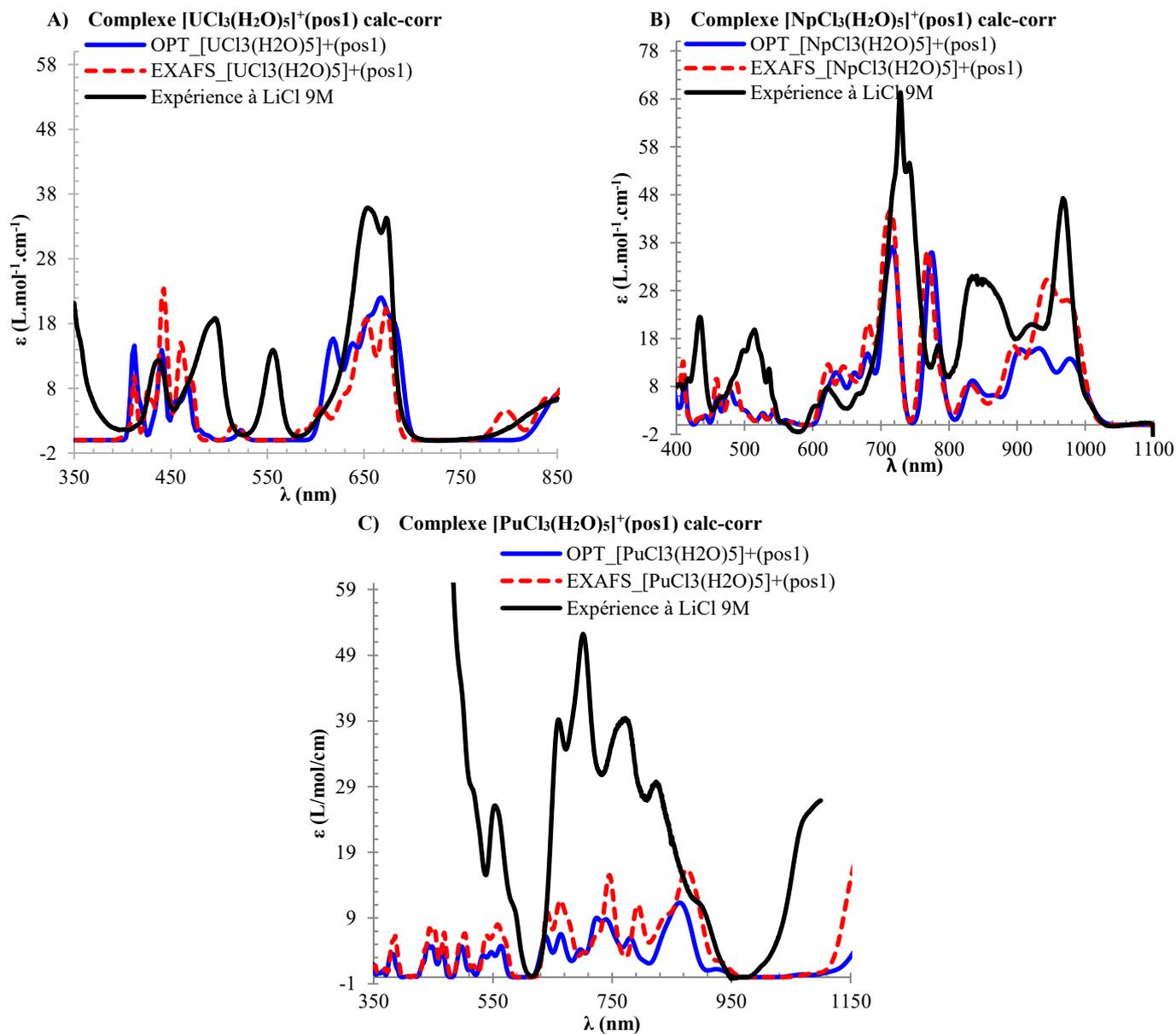
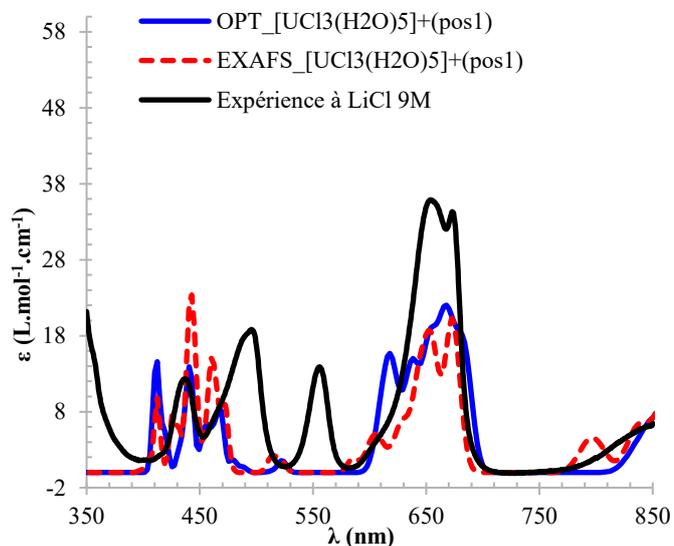


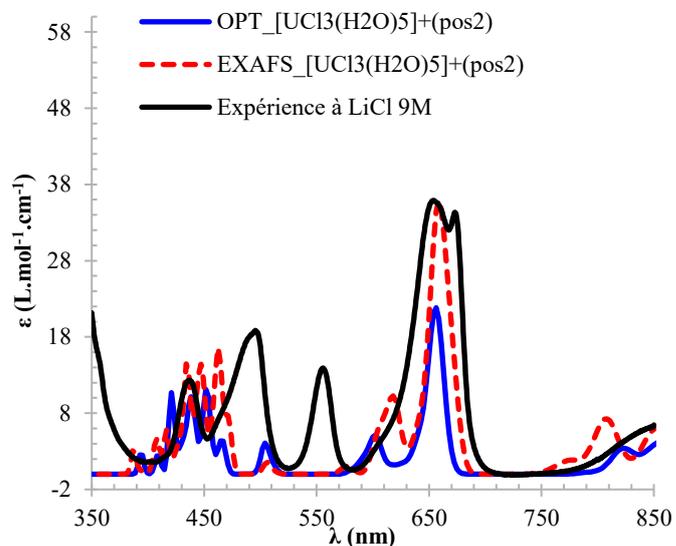
Figure 64 : Spectres d'absorption expérimentaux à 9 mol.L⁻¹ en ions chlorure (noir) et calculés-corrigés « OPT » (bleu) et « EXAFS » (rouge), c'est-à-dire avec un décalage en énergies vers le rouge (basses énergies) de 1000 cm⁻¹ pour le cation U^{IV} (A), 880 cm⁻¹ pour le cation Np^{IV} (B) et de 1600 cm⁻¹ pour le cation Pu^{IV} (C).

2. Spectres d'absorption calculés-corrigés pour les complexes U^{IV} en milieu chlorure (5f²)

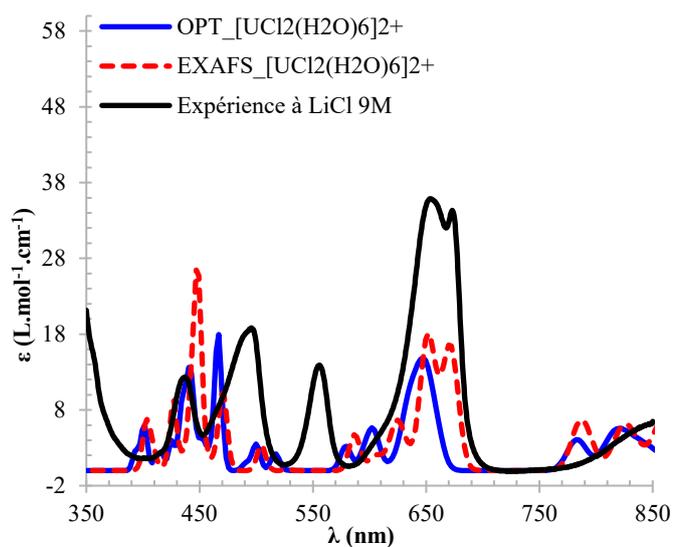
A) Complexe [UCl₃(H₂O)₅]⁺(pos1)



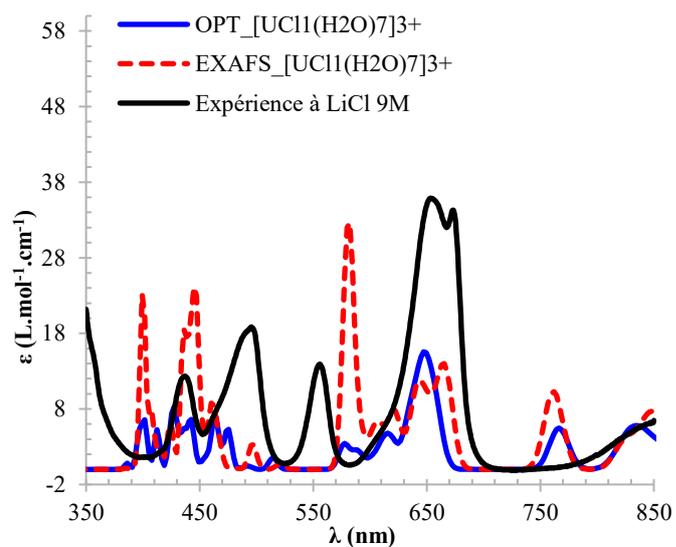
B) Complexe [UCl₃(H₂O)₅]⁺(pos2)



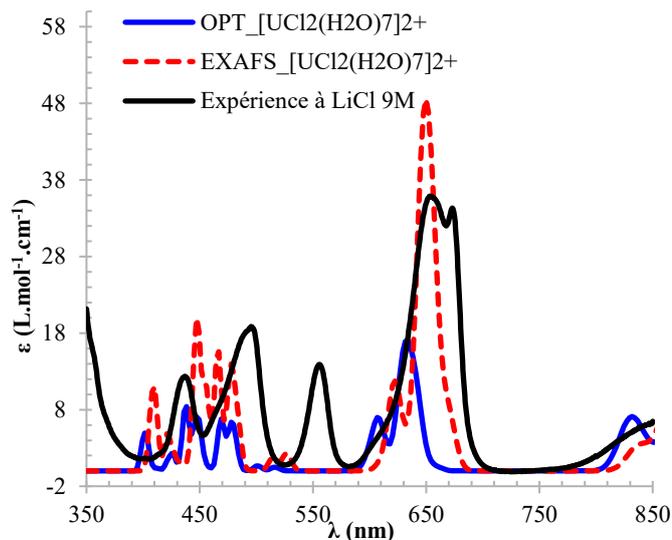
C) Complexe [UCl₂(H₂O)₆]²⁺



D) Complexe [UCl₁(H₂O)₇]³⁺



E) Complexe $[\text{UCl}_2(\text{H}_2\text{O})_7]^{2+}$



F) Complexe $[\text{UCl}_1(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$

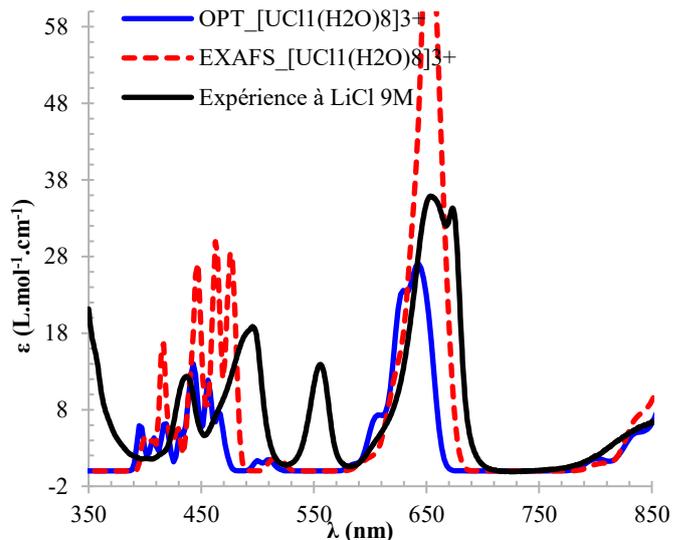
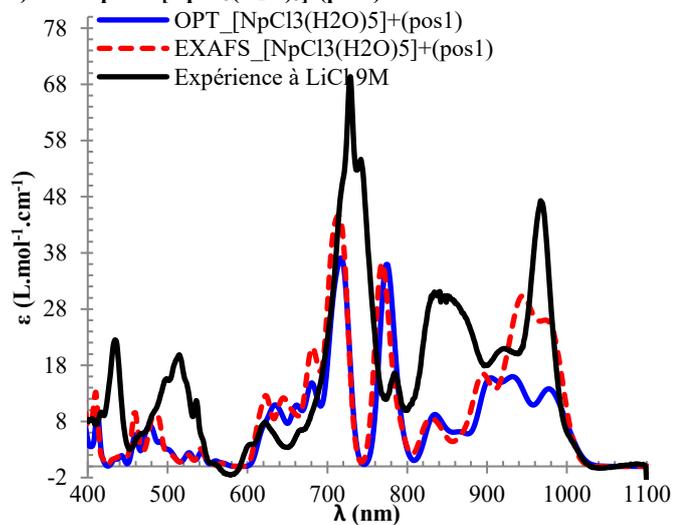


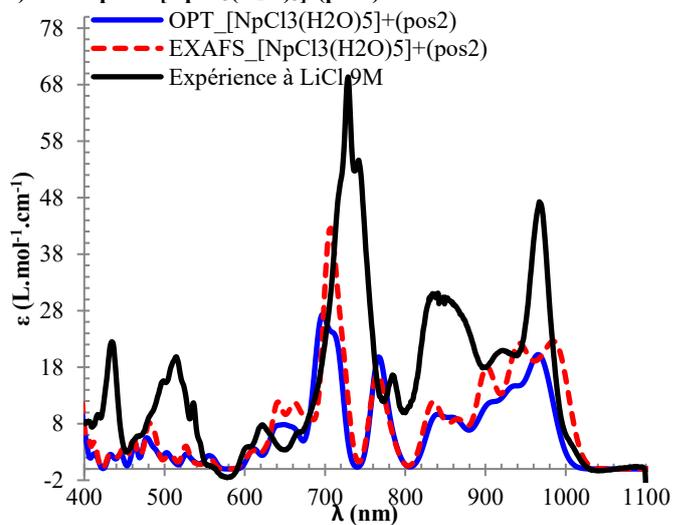
Figure 65 : Spectres d'absorption calculés-corrigés de 1000 cm^{-1} vers le rouge pour tous les complexes U^{IV} en milieu chlorure « OPT » (rouge) et « EXAFS » (bleu). Les spectres expérimentaux à 9 mol.L^{-1} en ions chlorure sont décrits en noir.

3. Spectres d'absorption calculés-corrigés pour les complexes Np^{IV} en milieu chlorure ($5f^3$)

A) Complexe $[\text{NpCl}_3(\text{H}_2\text{O})_5]^+(\text{pos1})$



B) Complexe $[\text{NpCl}_3(\text{H}_2\text{O})_5]^+(\text{pos2})$



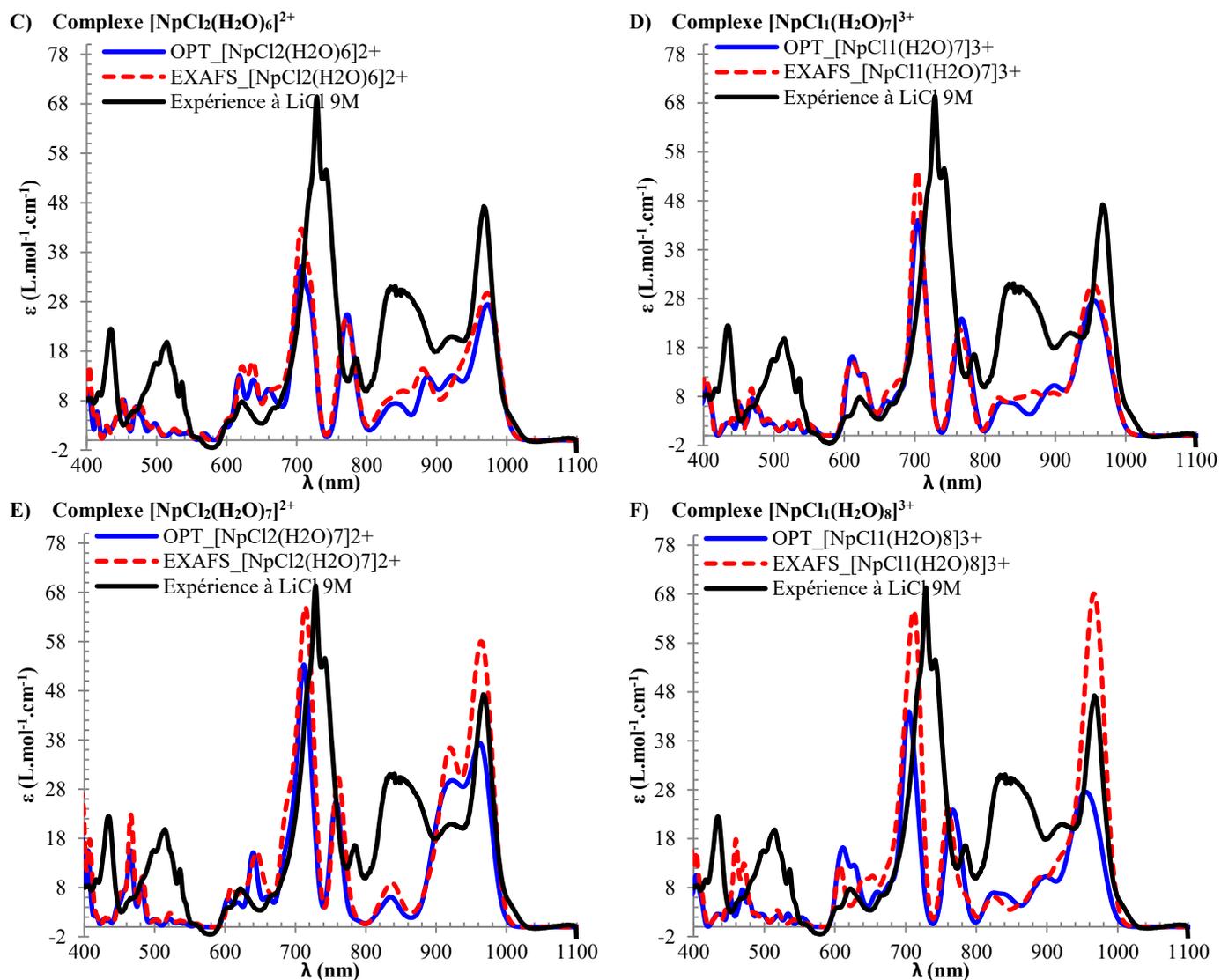
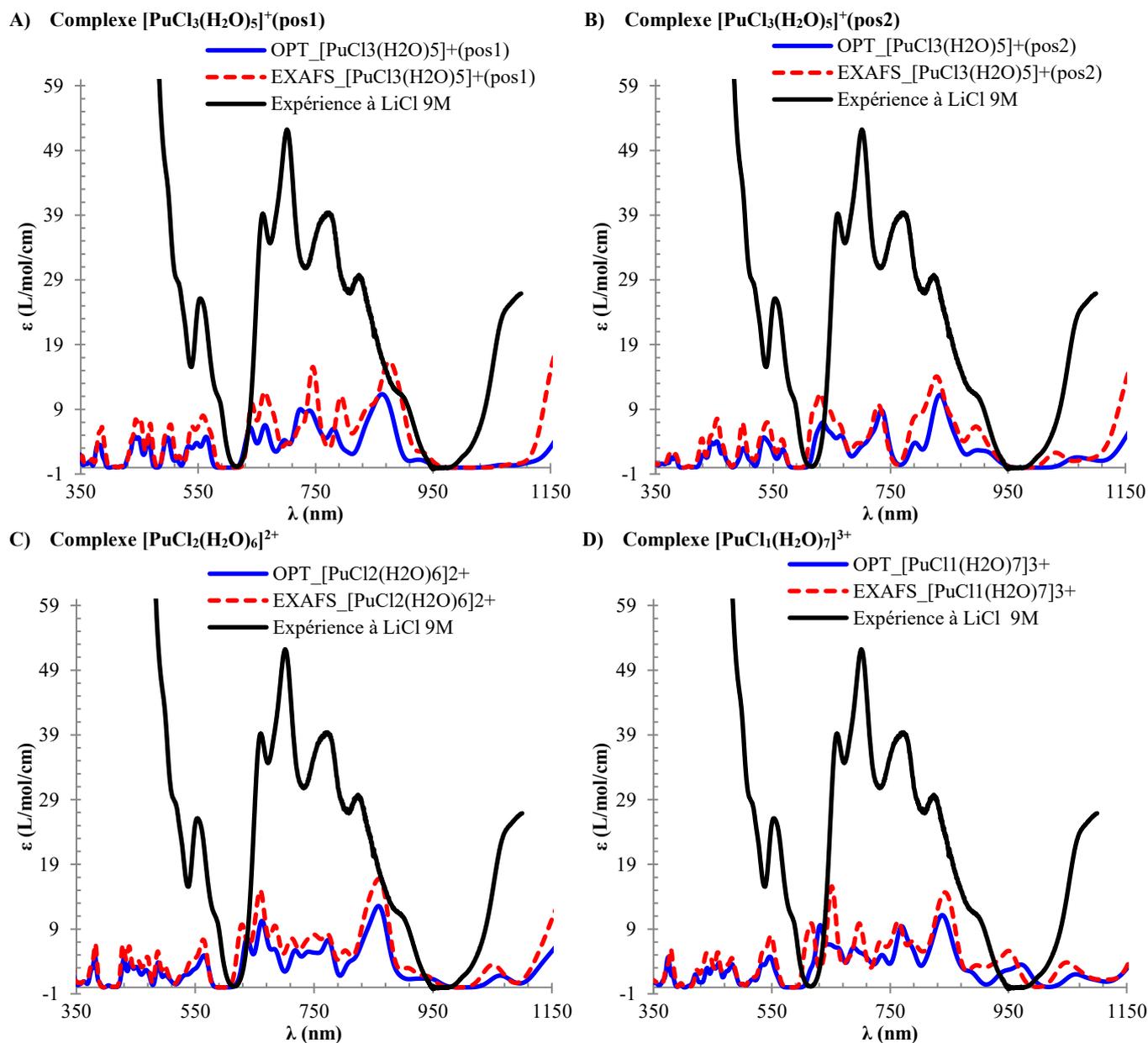
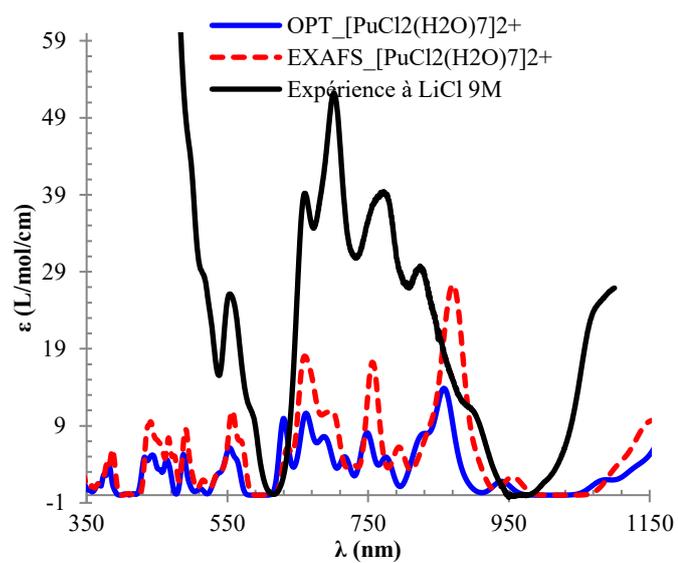


Figure 66 : Spectres d'absorption calculés-corrigés de 880 cm^{-1} vers le rouge pour tous les complexes Np^{IV} en milieu chlorure « OPT » (rouge) et « EXAFS » (bleu). Les spectres expérimentaux à 9 mol.L^{-1} en ions chlorure sont décrits en noir.

4. Spectres d'absorption calculés-corrigés pour les complexes Pu^{IV} en milieu chlorure (5f⁴)



E) Complexe $[\text{PuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_7]^{2+}$



F) Complexe $[\text{PuCl}_1(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$

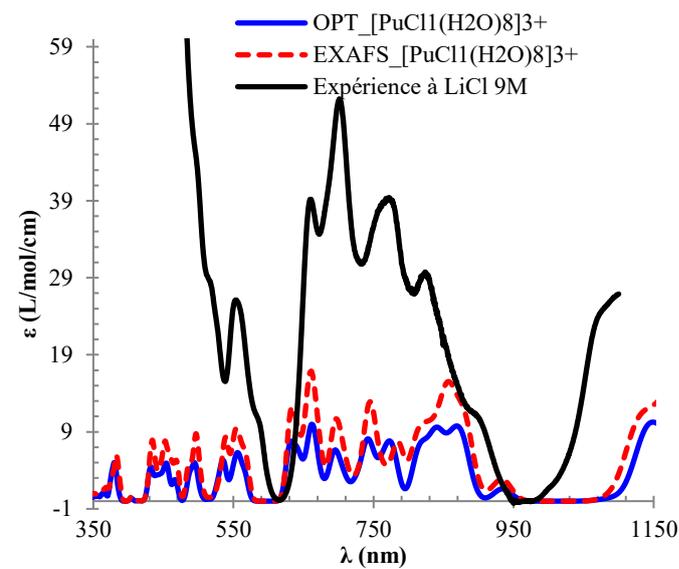
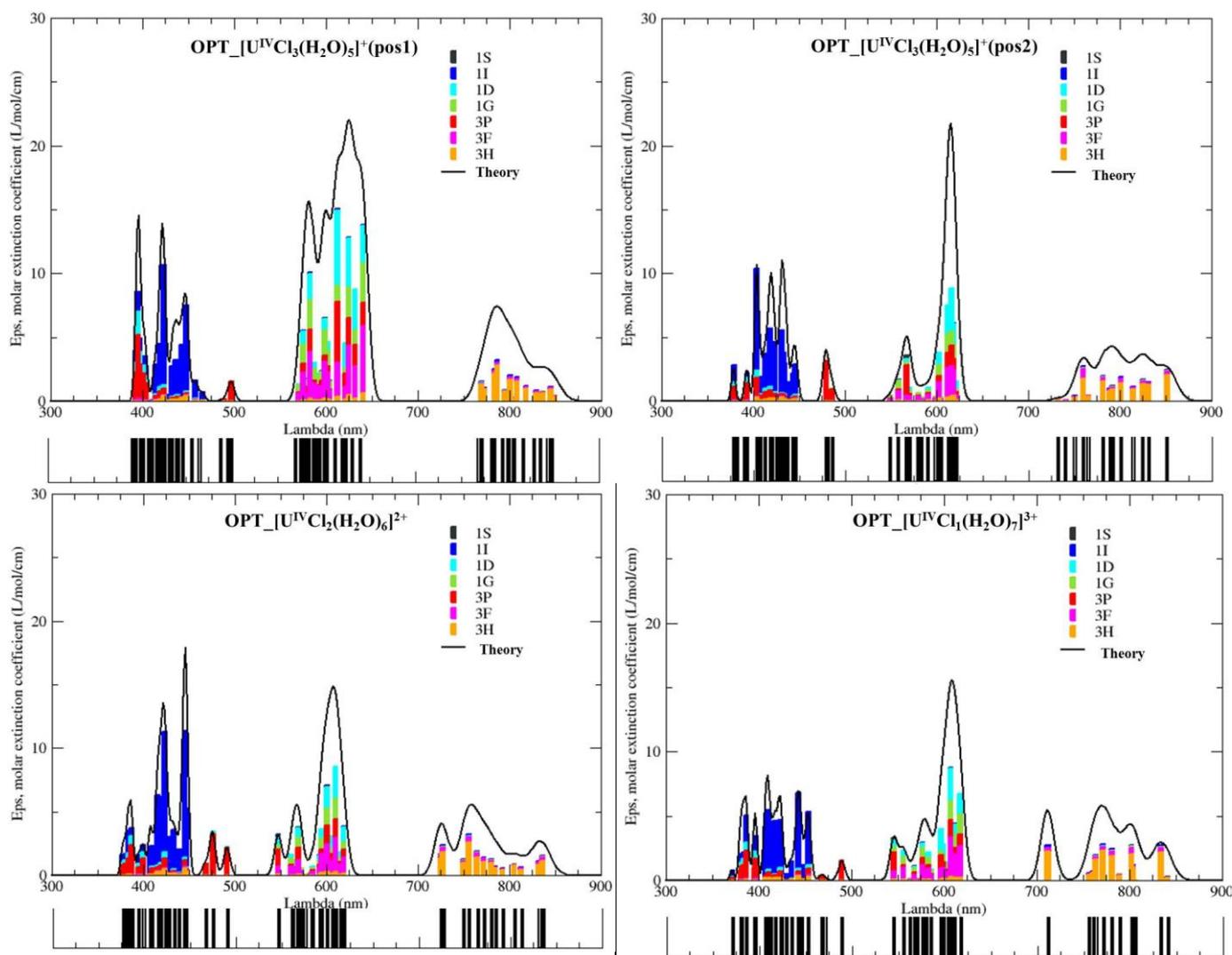


Figure 67 : Spectres d'absorption calculés-corrigés de 1600 cm^{-1} vers le rouge pour tous les complexes U^{IV} en milieu chlorure « OPT » (rouge) et « EXAFS » (bleu). Les spectres expérimentaux à 9 mol.L^{-1} en ions chlorure sont décrits en noir.

Annexe E Complexes An^{IV} en milieu chlorure – Spectres d'absorption calculés et diagrammes d'états électroniques

Pour chaque configuration précédemment étudiée [AnCl_x(H₂O)_y]ⁿ⁺ (avec x ions chlorure et y molécules d'eau prenant en compte les distances optimisées par calculs DFT « OPT » pour les complexes U^{IV}, Np^{IV}, Pu^{IV}, et n la charge du complexe) dans l'Annexe D 2, Annexe D 3 et Annexe D 4, le spectre d'absorption visible calculé est représenté en noir (spectre calculé et non corrigé).

1. Cas des complexes U^{IV} en milieu chlorure (5f²)



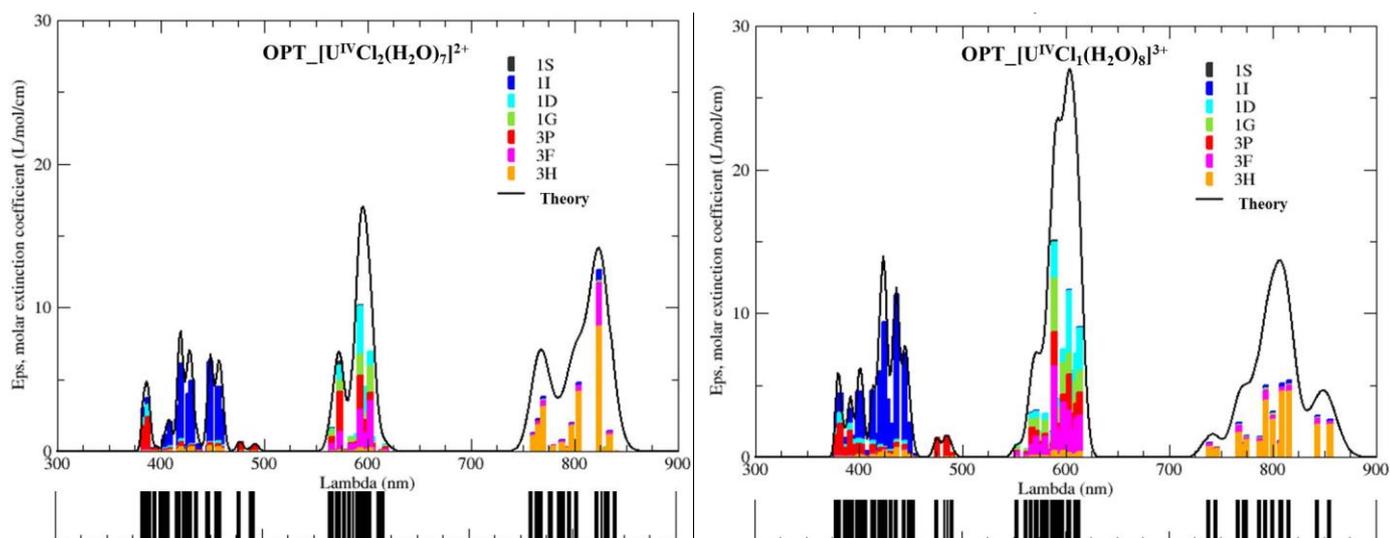
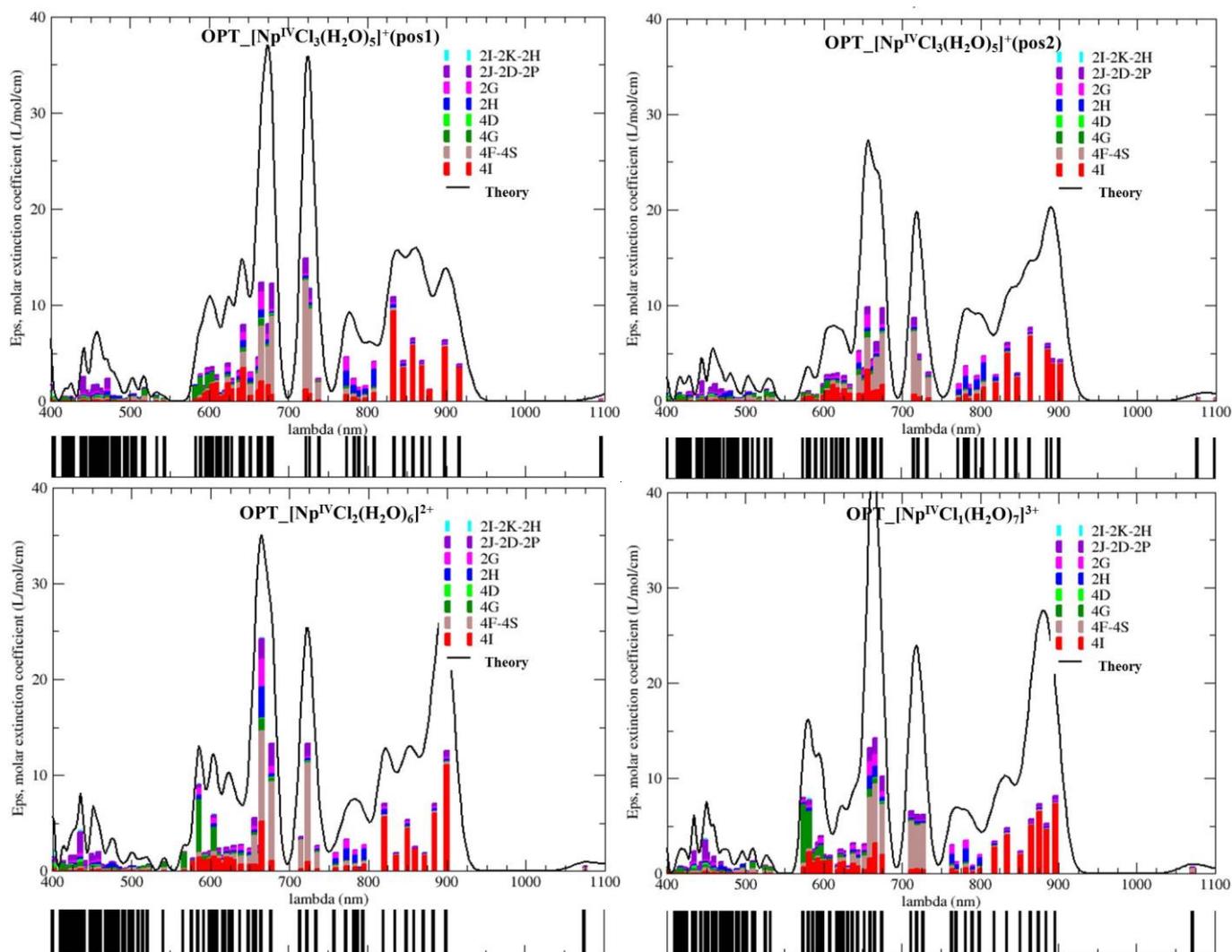


Figure 68 : Spectres d'absorption calculés (et non calculés-corrigés) pour les complexes U^{IV} en milieu complexant chlorure (enveloppe noire) de 300 à 900 nm accompagnés d'une décomposition de chaque état en terme LS. Les barres noires en dessous des spectres représentent le diagramme de densité d'états.

2. Cas des complexes Np^{IV} en milieu chlorure ($5f^3$)



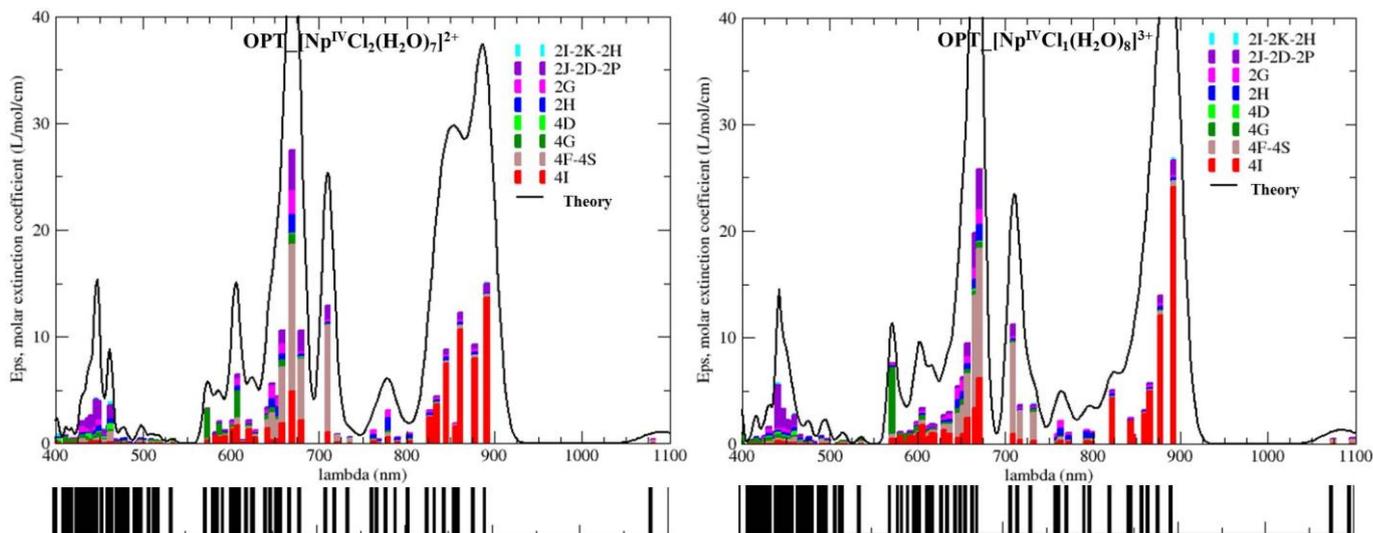
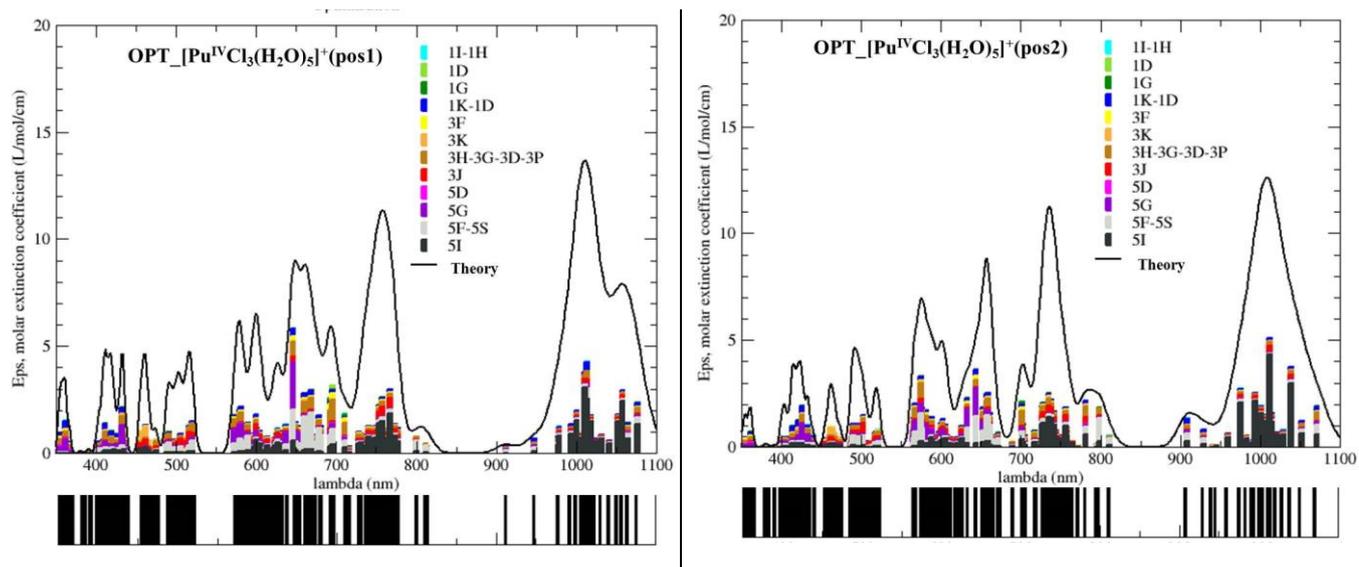


Figure 69 : Spectres d'absorption calculés (et non calculés-correctés) pour les complexes Np^{IV} en milieu complexant chlorure (enveloppe noire) de 400 à 1100 nm accompagnés d'une décomposition de chaque état en terme LS. Les barres noires en dessous des spectres représentent le diagramme de densité d'états.

3. Cas des complexes Pu^{IV} en milieu chlorure ($5f^4$)



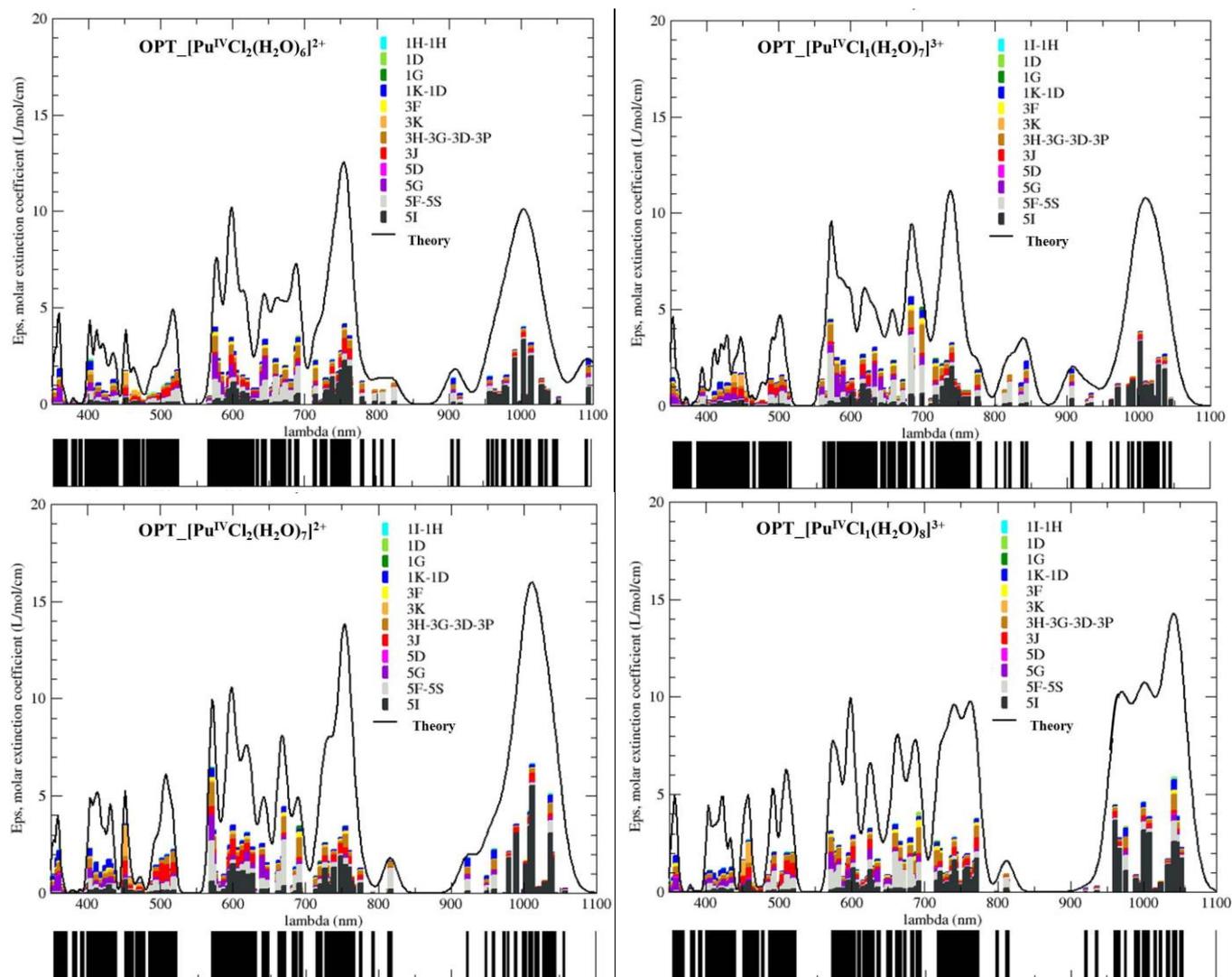


Figure 70 : Spectres d'absorption calculés (et non calculés-corrigés) pour les complexes Pu^{IV} en milieu complexant chlorure (enveloppe noire) de 350 à 1100 nm accompagnés d'une décomposition de chaque état en terme LS. Les barres noires en dessous des spectres représentent le diagramme de densité d'états.

Annexe F Complexes d'actinide (IV) en milieu complexant nitrate

1. Tableaux récapitulatifs

Pour chacun des complexes d'An^{IV} en milieu complexant nitrate (An^{IV} = U^{IV}, Np^{IV}, Pu^{IV}), deux tableaux sont représentés pour récapituler les valeurs calculées et expérimentales.

1.A) Valeurs calculées pour les complexes [An(NO₃)₆]²⁻

Tableau 22 : Pour les complexes An^{IV} (An^{IV} = U^{IV}, Np^{IV}, Pu^{IV}) en milieu complexant nitrate, nombre de coordination (NC) en première sphère de coordination du cation, nombre d'électron 5f, complexes considérés pour le calcul des susceptibilités magnétiques molaires, distances moyennes entre le métal actinide et l'oxygène du groupement nitrate (An-ONO₂ en Å), susceptibilités magnétiques molaires calculées à 300K (χ_M^{calc} en 10⁻⁸ m³.mol⁻¹), constantes de Curie calculées (C^{calc} en 10⁻⁸ m³.K.mol⁻¹), parts de paramagnétisme indépendantes de la température calculées ($\chi_{\text{TIP}}^{\text{calc}}$ en 10⁻⁸ m³.mol⁻¹) et coefficients R².

NC	5f ⁿ	Complexe	d(M-O) moy	χ_M^{calc} (300K)	C ^{calc}	$\chi_{\text{TIP}}^{\text{calc}}$	R ²
6	2	[U(NO ₃) ₆] ²⁻	2.545	3.57	561	1.70	0.9996
	3	[Np(NO ₃) ₆] ²⁻	2.530	4.20	904	1.18	0.9999
	4	[Pu(NO ₃) ₆] ²⁻	2.514	1.58	221	0.85	0.9999

1.B) Valeurs expérimentales pour les complexes An^{IV} en milieu nitrate

Tableau 23 : Pour les complexes An^{IV} (An^{IV} = U^{IV}, Np^{IV}, Pu^{IV}) en milieu complexant nitrate, concentrations en nitrate de lithium ([LiNO₃] en mol.L⁻¹), susceptibilités magnétiques molaires expérimentales à 298K (χ_M^{exp} en 10⁻⁸ m³.mol⁻¹), constantes de Curie expérimentales (C^{exp} en 10⁻⁸ m³.K.mol⁻¹), parts de paramagnétisme indépendantes de la température expérimentales ($\chi_{\text{TIP}}^{\text{exp}}$ en 10⁻⁸ m³.mol⁻¹) et coefficients R². Ces données sont extraites de la thèse de Matthieu Autillo (annotées avec « * ») [8].

Cation	[LiNO ₃]	χ_M^{exp} (298K)	C ^{exp}	$\chi_{\text{TIP}}^{\text{exp}}$	R ²
U ^{IV}	*0	5.07	1292	0.7413	0.9991
	*1	5.12	961	1.96	0.9953
	*3	4.56	1140	0.69	0.8605
	*6	4.10	469	2.55	0.9999
	*9	3.91	303	2.88	0.2815
Np ^{IV}	*0	4.86	1369	0.2662	0.9965
	*3	4.52	422	3.13	0.9802
	*6	4.26	822	1.56	0.9933
	*9	4.11	1190	0.15	0.9766
Pu ^{IV}	*0	2.84	417	1.45	0.9929
	*3	1.78	509	0.09	0.9337
	*6	1.46	827	-1.29	0.948
	*9	1.17	565	-0.70	0.9994

2. Premiers calculs de susceptibilités magnétiques molaires

Les susceptibilités magnétiques molaires expérimentales et calculées pour les actinides (IV) (An^{IV} = U^{IV}, Np^{IV}, Pu^{IV}) en milieu acide perchlorique 1 mol.L⁻¹ complété par du nitrate de lithium de 1 à 9 mol.L⁻¹ en fonction de l'inverse de la température sont reportées dans la Figure 71 de 5 à 60°C.

Les SM molaires expérimentales des cations U^{IV} et Np^{IV} sont du même ordre de grandeur comprises entre 3.70 et 5.50·10⁻⁸ m³.mol⁻¹ (Figure 71 A et 72 B). En revanche, elles sont inférieures pour le Pu^{IV},

de l'ordre de 1.00 à $2.80 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (Figure 71 C). Les SM molaires expérimentales de ce cation sont aussi inférieures aux deux autres cations en milieu complexant chlorure.

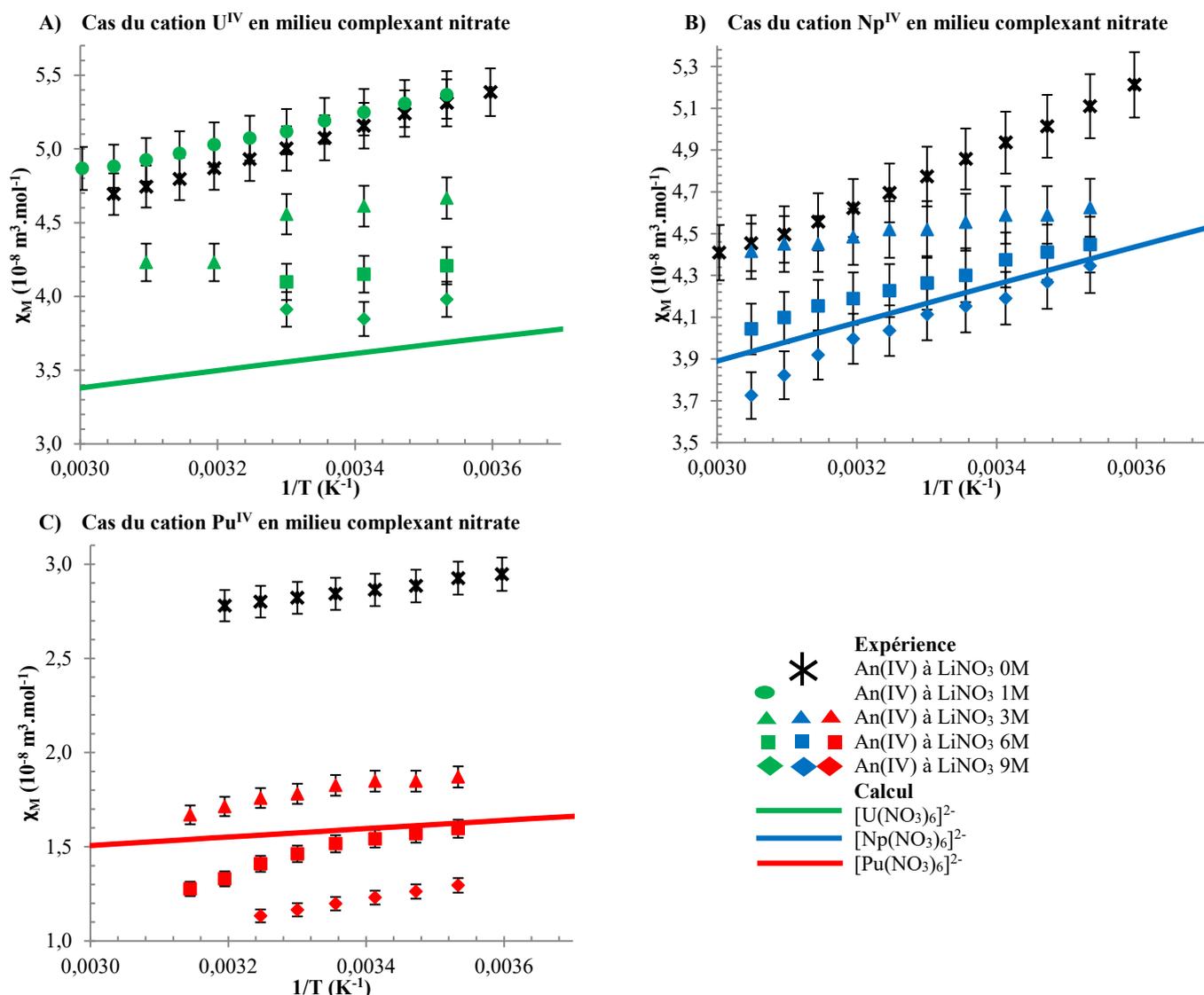


Figure 71 : Susceptibilités magnétiques molaires expérimentales [8] en milieu HClO_4 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (étoiles noires), et nitrate (1 , 3 , 6 et $9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en LiNO_3) en fonction de l'inverse de la température pour les cations U^{IV} (A, vert), Np^{IV} (B, bleu) et Pu^{IV} (C, rouge). Les SM molaires calculées pour les complexes $[\text{An}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ ($\text{An}^{\text{IV}} = \text{U}^{\text{IV}}, \text{Np}^{\text{IV}}, \text{Pu}^{\text{IV}}$) sont présentées par des droites. Les couples de concentrations (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ noté aussi « M ») en An^{IV} et ions nitrate en milieu HClO_4 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sont : U^{IV} (43.0 mM ; LiNO_3 0 M), (22.1 mM ; LiNO_3 1 M), (9.4 mM ; LiNO_3 3 M), (8.1 mM ; LiNO_3 6 M), (6.5 mM ; LiNO_3 9 M), puis Np^{IV} (37.0 mM ; LiNO_3 0 M), (12.4 mM ; LiNO_3 3 M), (11.5 mM ; LiNO_3 6 M), (10.6 mM ; LiNO_3 9 M) et Pu^{IV} (21.4 mM ; LiNO_3 0 M), (19.7 mM ; LiNO_3 3 M), (16.6 mM ; LiNO_3 6 M), (13.6 mM ; LiNO_3 9 M) [8].

Les SM molaires expérimentales varient linéairement en fonction de l'inverse de la température et suivent une loi de Curie (Equation 17). La pente et l'ordonnée à l'origine des droites correspondent alors à la constante de Curie C et à la part de paramagnétisme indépendante de la température χ_{TIP} respectivement. Il faut observer une rupture de pente des SM molaires expérimentales du cation Np^{IV} lorsque la température augmente fortement. Ceci est lié à une oxydation du cation.

Quand la concentration en ions nitrate est augmentée de 1 à $9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, les SM molaires expérimentales diminuent progressivement. Ce phénomène peut s'expliquer par une augmentation du paramètre de champ cristallin [8]. De plus, les SM molaires décroissent le long de la série : $\text{U}^{\text{IV}} > \text{Np}^{\text{IV}} > \text{Pu}^{\text{IV}}$. Pour le cation U^{IV} , il faut remarquer que le passage de 0 à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions nitrate modifie très faiblement la SM molaire expérimentale.

La Figure 72 présente la variation des constantes de Curie expérimentales en fonction de la concentration en ions nitrate. Celles-ci augmentent faiblement de 400 à $600 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour le cation Pu^{IV} alors qu'elles diminuent de 1200 à $200 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour le cation U^{IV} avec un léger « plateau » entre 1 et 3 mol.L⁻¹ en ions nitrate (de l'ordre de $1000 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$). Les constantes de Curie expérimentales varient en forme de « U » pour le cation Np^{IV} avec un minimum à 3 mol.L⁻¹ en ions nitrate. Ces constantes de Curie varient donc indépendamment de la SM molaire avec la concentration en ions nitrate. Pour ce qui est des χ_{TIP} , leur incertitude expérimentale importante liée à l'extrapolation à température infinie ne permet pas de les utiliser finement.

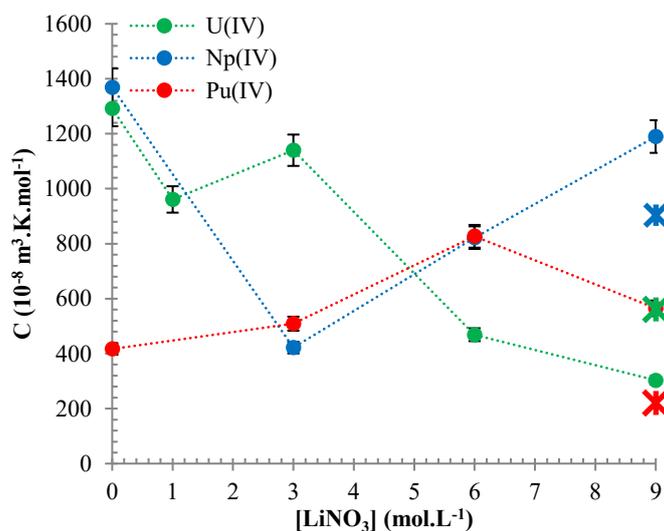


Figure 72 : Constantes de Curie expérimentales C^{exp} des cations U^{IV} (vert), Np^{IV} (bleu) et Pu^{IV} (rouge) en fonction de la concentration en LiNO_3 (de 0 à 9 mol.L⁻¹) [8]. Les concentrations en cations sont les mêmes que celles de la Figure 71. Les points en étoiles représentent les constantes de Curie calculées pour les complexes $[\text{U}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ (vert), $[\text{Np}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ (bleu) et $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ (rouge).

Les susceptibilités magnétiques molaires calculées pour les complexes $[\text{U}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ et $[\text{Np}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ (Figure 71 A et 72 B et Annexe F 1.A) sont en bon accord avec les valeurs expérimentales à 9 mol.L⁻¹ en ions nitrate. Or à 9 mol.L⁻¹ en ions nitrate, nous savons que ces espèces ne sont pas présentes en solution.

Pour le cation U^{IV} , les SM molaires calculées sont faiblement inférieures aux valeurs expérimentales à 9 mol.L⁻¹, de l'ordre de 3.57 au lieu de $3.91 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ à température ambiante. Mais la constante de Curie calculée est supérieure de $258 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Figure 72) à l'expérience à 9 mol.L⁻¹ en ions nitrate.

Pour le cation Np^{IV} , les SM molaires sont comprises entre l'expérience à 6 et 9 mol.L⁻¹ de l'ordre de $4.20 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Contrairement au cation U^{IV} , la constante de Curie calculée est inférieure à l'expérience à 9 mol.L⁻¹ en ions nitrate.

En revanche, pour le complexe $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ (Figure 71 C, Figure 72, Annexe F 1.A), les SM molaires calculées sont supérieures à l'expérience à 9 mol.L⁻¹ en ions nitrate et proche de l'expérience à 6 mol.L⁻¹. De plus, la constante de Curie calculée est également inférieure à l'expérience à 9 mol.L⁻¹.

Annexe G Complexes $[\text{AnO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{AnO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ & $[\text{AnO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$

Pour chacun des complexes $[\text{AnO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{AnO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ et $[\text{AnO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ($\text{An}^{\text{V}}/\text{An}^{\text{VI}} = \text{Np}^{\text{V}}/\text{Pu}^{\text{VI}}$), les tableaux récapitulatifs des valeurs calculées et expérimentales puis des susceptibilités magnétiques molaires et des états électroniques sont représentés.

1. Complexes $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ et $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ ($5f^2$)

1.A) Valeurs calculées et expérimentales pour les complexes $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ ($n = 4$ et 5 , $5f^2$)

Tableau 24 : Pour les complexes $\text{Np}^{\text{V}}\text{O}_2^+$ ($5f^2$) en milieu non complexant, nombre de molécules d'eau en première sphère de coordination du cation ($n\text{H}_2\text{O}$), distances entre le cation et l'oxygène de la liaison -yle ($\text{Np}=\text{O}$, axiales en Å), distances entre le cation et l'oxygène des molécules d'eau ($\text{Np}-\text{OH}_2$, équatoriales en Å), distances entre deux oxygènes des molécules d'eau liés au cation actinide ($\text{O}-\text{O}$ en Å), constantes de Curie calculées (C^{calc} en $10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$), parts de paramagnétisme indépendantes de la température calculées ($\chi_{\text{TIP}}^{\text{calc}}$ en $10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), coefficients R^2 et susceptibilités magnétiques molaires calculées à 300K. La dernière ligne donne les valeurs expérimentales du cation $\text{Np}^{\text{V}}\text{O}_2^+$ en milieu non complexant (dit « aquo ») : la constante de Curie expérimentale (C^{exp} en $10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$), la part de paramagnétisme indépendante de la température expérimentale ($\chi_{\text{TIP}}^{\text{exp}}$ en $10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), le coefficient R^2 et la susceptibilité magnétique molaire expérimentale à 300K ($\chi_{\text{M}}^{\text{exp}}$ en $10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$). Ces données expérimentales sont issues de la thèse de Matthieu Autillo (annotées avec « * ») [8].

$n\text{H}_2\text{O}$	$d(\text{Ax}/\text{Eq})$ ou $d(\text{Np}=\text{O}/\text{Np}-\text{OH}_2)$	$d(\text{O}-\text{O})$	$C^{\text{calc/exp}}$	$\chi_{\text{TIP}}^{\text{calc/exp}}$	R^2	$\chi_{\text{M}}^{\text{calc/exp}}$ (300K)
5	1.83/2.51 EXAFS-D5h	2.95*5	1447	0.136	1	4.961
	1.80/2.44 D5h	2.87*5	1432	0.135	1	4.910
4	1.83/2.51 EXAFS	3.55*2-3.55*2	1448	0.153	1	4.980
	1.80/2.44	3.62*2-3.27*2	1422	0.180	1	4.919
*Expérience $\text{Np}(\text{V})$			1302	0.539	0.9995	4.918

1.B) Susceptibilités magnétiques et états électroniques des complexes $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ ($n = 4$ et 5 , $5f^2$)

Tableau 25 : Selon la direction Z de l'espace qui correspond à la direction de la liaison -yle ($\text{Np}=\text{O}$), énergies (E en cm^{-1}) des cinq premiers états électroniques pour les complexes calculés de $\text{Np}^{\text{V}}\text{O}_2^+$ en milieu non complexant sous l'effet d'un champ magnétique de 9.4 Tesla, aimantations de l'état I (M_I en μB), poids de Boltzmann de l'état I (P_I sans unité), aimantations entre les états 0 et I ($M_{0 \rightarrow I}$ en μB), susceptibilités magnétiques molaires (χ_{M} en $10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$). Les valeurs surlignées en couleur correspondent aux états électroniques participant à la susceptibilité magnétique molaire avant d'atteindre le palier de SM.

$n\text{H}_2\text{O}$	$d(\text{Ax}/\text{Eq})$	E	M_I	P_I	$M_{0 \rightarrow I}$	χ_{M}
5	1.83/2.51 EXAFS-D5h	0	3.012	1.00	3.012	2113.695
		27	-3.012	0.88	0.192	135.089
		2467	-0.000	0.00	0.192	135.088
		3873	0.735	0.00	0.192	135.088
		3891	-0.734	0.00	0.192	135.088
	1.80/2.44-D5h	0	1.820	1.00	1.820	1277.320
		16	-1.817	0.93	0.072	50.412
		2270	0.002	0.00	0.072	50.412
		3673	0.371	0.00	0.072	50.412
		3683	-0.368	0.00	0.072	50.412
4	1.83/2.51 EXAFS	0	2.092	1.00	2.092	1468.052
		38	-2.092	0.83	0.193	135.574
		2613	-0.000	0.00	0.193	135.574
		4010	1.220	0.00	0.193	135.574
		4021	-1.219	0.00	0.193	135.574
	1.80/2.44	0	0.636	1.00	0.636	446.354
		48	-0.633	0.79	0.075	52.661
		2491	0.002	0.00	0.075	52.661
		3775	0.034	0.00	0.075	52.661
		3893	-0.029	0.00	0.075	52.661

2. Complexes [PuO₂(H₂O)₄]⁺ et [PuO₂(H₂O)₅]⁺ (5f³)

2.A) Valeurs calculées et expérimentales pour les complexes [PuO₂(H₂O)_n]⁺ (n = 4 et 5, 5f³)

Tableau 26 : Pour les complexes Pu^{VO}₂⁺ (5f³) en milieu non complexant, nombre de molécules d'eau en première sphère de coordination du cation (nH₂O), distances entre le cation et l'oxygène de la liaison -yle (Pu=O, axiales en Å), distances entre le cation et l'oxygène des molécules d'eau (Pu-OH₂, équatoriales en Å), constantes de Curie calculées (C^{calc} en 10⁻⁸ m³.K.mol⁻¹), parts de paramagnétisme indépendantes de la température calculées (χ_{TIP}^{calc} en 10⁻⁸ m³.mol⁻¹), coefficients R² et susceptibilités magnétiques molaires calculées à 300K. Les cinq dernière lignes correspondent aux valeurs expérimentales en milieu non complexant (dit « aquo ») : les constantes de Curie expérimentales (C^{exp} en 10⁻⁸ m³.K.mol⁻¹), les parts de paramagnétisme indépendantes de la température expérimentales (χ_{TIP}^{exp} en 10⁻⁸ m³.mol⁻¹), les coefficients R² et les susceptibilités magnétiques molaires expérimentales à 300K (χ_M^{exp} en 10⁻⁸ m³.mol⁻¹).

nH ₂ O	d(Ax/Eq) ou d(Pu=O/Pu-OH ₂)	d(O-O)	C ^{calc/exp}	χ _{TIP} ^{calc/exp}	R ²	χ _M ^{calc/exp} (300K)
5	1.81/2.47 EXAFS	2.66*2-3.01*2-3.15*1	526	-0.051	0.9999	1.701
	1.81/2.42	2.61*2-2.95*2-3.08*1	613	-0.148	0.9999	1.895
	1.81/2.52	2.72*2-3.08*2-3.21*1	405	0.149	1	1.499
	1.83/2.47	2.66*2-3.01*2-3.15*1	518	-0.036	0.9999	1.688
4	1.81/2.47 EXAFS	3.31*2-3.67*2	276	0.403	0.9998	1.323
	1.81/2.47 transition	3.01-2.66-4.65-3.15	218	0.463	0.9996	1.192
	2.81/2.47 solvant	3.31*2-3.67*2	278	0.399	0.9998	1.327
	1.81/2.42	3.25*2-3.59*2	330	0.345	0.9998	1.445
	1.81/2.52	3.38*2-3.74*2	235	0.472	0.9995	1.258
	1.83/2.47	3.31*2-3.67*2	227	0.489	0.9994	1.248
<i>Expérience Pu(V) – faible conc. (non dégazée)</i>		-	765	-0.893	1	1.652
<i>Expérience Pu(V) – faible conc. (dégazée)</i>		-	690	-0.799	1	1.499
<i>Expérience Pu(V) – faible conc. (dégazée)</i>		-	654	-0.0484	1	1.692
Moyenne Expérience Pu(V) – faible conc.		-	690	-0.682	0.9059	1.660
<i>Expérience Pu(V) – forte conc.</i>		-	1131	-1.03	0.9704	2.784

2.B) Susceptibilités magnétiques et états électroniques des complexes [PuO₂(H₂O)_n]⁺ (n = 4 et 5, 5f³)

Tableau 27 : Selon la direction Z de l'espace qui correspond à la direction de la liaison -yle (Pu=O), énergies (E en cm⁻¹) des cinq premiers états électroniques pour les complexes calculés de Pu^{VO}₂⁺ en milieu non complexant sous l'effet d'un champ magnétique de 9.4 Tesla, aimantations de l'état I (M_I en μB), poids de Boltzmann de l'état I (P_I sans unité), aimantations entre les états 0 et I (M_{0>I} en μB), susceptibilités magnétiques molaires (χ_M en 10⁻⁸ m³.mol⁻¹). Les valeurs surlignées en couleur correspondent aux états électroniques participant à la susceptibilité magnétique molaire avant d'atteindre le palier de SM.

nH ₂ O	d(Ax/Eq)	E	M _I	P _I	M _{0>I}	χ _M	nH ₂ O	d(Ax/Eq)	E	M _I	P _I	M _{0>I}	χ _M
5	1.81/2.47 EXAFS	0	1.899	1.00	1.899	1332.590	4	1.81/2.47 EXAFS	0	0.816	1.00	0.816	572.385
		17	-1.881	0.92	0.084	59.296			7	-0.704	0.97	0.068	47.899
		165	0.385	0.45	0.142	99.342			240	0.698	0.31	0.155	108.781
		169	-0.401	0.44	0.056	39.453			246	-0.808	0.30	0.042	29.179
		5185	3.804	0.00	0.056	39.453			5264	2.514	0.00	0.042	29.179
	1.81/2.42	0	1.911	1.00	1.911	1341.344	1.81/2.42	0	1.150	1.00	1.150	806.924	
		17	-1.906	0.92	0.080	55.943		10	-1.081	0.95	0.061	42.506	
		286	0.384	0.25	0.115	80.641		352	0.378	0.18	0.088	61.560	
		289	-0.387	0.25	0.064	44.646		356	-0.445	0.18	0.046	32.590	
		5165	1.811	0.00	0.064	44.646		5230	1.350	0.00	0.046	32.590	
nH ₂ O	1.81/2.52	0	1.579	1.00	1.579	1108.360	1.81/2.52	0	0.564	1.00	0.564	396.120	
		13	-1.395	0.94	0.139	97.574		4	-0.446	0.98	0.064	45.198	
		92	0.194	0.64	0.153	107.147		222	0.939	0.34	0.193	135.776	
		94	-0.376	0.63	0.048	33.945		231	-1.056	0.33	0.039	27.153	
		5077	1.374	0.00	0.048	33.945		5316	3.899	0.00	0.039	27.153	
	1.83/2.47	0	1.911	1.00	1.911	1341.059	1.83/2.47	0	0.682	1.00	0.682	478.513	
		17	-1.895	0.92	0.085	59.531		6	-0.588	0.97	0.055	38.762	
		150	0.385	0.48	0.145	101.936		287	0.814	0.25	0.141	98.662	
		153	-0.399	0.48	0.055	38.763		295	-0.906	0.24	0.038	26.816	
		4881	2.491	0.00	0.055	38.763		4984	2.492	0.00	0.038	26.816	

1.81/2.47	0	0.407	1.00	0.407	285.331
EXAFS	3	-0.339	0.98	0.037	25.704
transition	92	1.780	0.64	0.463	324.993
	107	-1.845	0.60	0.037	25.752
	5164	1.762	0.00	0.037	25.752
1.81/2.47	0	0.839	1.00	0.839	588.549
EXAFS	7	-0.728	0.97	0.068	47.843
solvant	242	0.681	0.31	0.152	106.445
	249	-0.790	0.30	0.042	29.367
	5263	3.634	0.00	0.042	29.367

3. Complexes $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ($5f^1$)

3.A) Valeurs calculées et expérimentales pour les complexes $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ($5f^1$)

Tableau 28 : Pour les complexes $\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ ($5f^1$) en milieu non complexant, nombre de molécules d'eau en première sphère de coordination du cation ($n\text{H}_2\text{O}$), distances entre le cation et l'oxygène de la liaison -yle ($\text{Np}=\text{O}$, axiales en Å), distances entre le cation et l'oxygène des molécules d'eau ($\text{Np}-\text{OH}_2$, équatoriales en Å), distances entre deux oxygènes des molécules d'eau liés au cation actinide ($\text{O}-\text{O}$ en Å), constantes de Curie calculées (C^{calc} en $10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$), parts de paramagnétisme indépendantes de la température calculées ($\chi_{\text{TIP}}^{\text{calc}}$ en $10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), coefficients R^2 et susceptibilités magnétiques molaires calculées à 300K. La dernière ligne donne les valeurs expérimentales du cation $\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ en milieu non complexant (dit « aquo ») : la constante de Curie expérimentale (C^{exp} en $10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$), la part de paramagnétisme indépendante de la température expérimentale ($\chi_{\text{TIP}}^{\text{exp}}$ en $10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), le coefficient R^2 et la susceptibilité magnétique molaire expérimentale à 300K ($\chi_{\text{M}}^{\text{exp}}$ en $10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$). Ces données expérimentales sont issues de la thèse de Matthieu Autillo (annotées avec « * ») [8].

$n\text{H}_2\text{O}$	$d(\text{Ax/Eq})$ ou $d(\text{Np}=\text{O}/\text{Np}-\text{OH}_2)$	$d(\text{O}-\text{O})$	$C^{\text{calc/exp}}$	$\chi_{\text{TIP}}^{\text{calc/exp}}$	R^2	$\chi_{\text{M}}^{\text{calc/exp}}$ (300K)
5	1.75/2.41 EXAFS	2.60*2-2.94*2-3.07*1	658	-0.002	1	2.190
	1.75/2.46	2.65*2-3.00*2-3.14*1	842	-0.212	1	2.595
	1.75/2.41 EXAFS-D5h	2.77*5	214	0.690	0.9984	1.405
	1.73/2.36 D5h	2.77*5	152	0.415	0.9999	0.921
*Expérience $\text{Np}(\text{VI})$		-	571	1.013	0.9951	2.941

3.B) Susceptibilités magnétiques et états électroniques des complexes $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ($5f^1$)

Tableau 29 : Selon la direction Z de l'espace qui correspond à la direction de la liaison -yle ($\text{Np}=\text{O}$), énergies (E en cm^{-1}) des cinq premiers états électroniques pour les complexes calculés de $\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ en milieu non complexant sous l'effet d'un champ magnétique de 9.4 Tesla, aimantations de l'état I (M_I en μB), poids de Boltzmann de l'état I (P_I sans unité), aimantations entre les états 0 et I ($M_{0 \rightarrow 1}$ en μB), susceptibilités magnétiques molaires (χ_{M} en $10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$). Les valeurs surlignées en couleur correspondent aux états électroniques participant à la susceptibilité magnétique molaire avant d'atteindre le palier de SM.

$n\text{H}_2\text{O}$	$d(\text{Ax/Eq})$	E	M_I	P_I	$M_{0 \rightarrow 1}$	χ_{M}
5	1.75/2.41 EXAFS	0	1.810	1.00	1.810	1270.018
		16	-1.760	0.93	0.092	64.701
		119	1.317	0.56	0.369	258.740
		131	-1.365	0.53	0.064	44.785
		6972	2.630	0.00	0.064	44.785
	1.75/2.46	0	2.127	1.00	2.127	1492.961
		19	-2.125	0.91	0.097	67.834
		307	1.034	0.23	0.196	137.584
		316	-1.035	0.22	0.083	57.976
		7123	2.660	0.00	0.083	57.976
	1.75/2.41 EXAFS-D5h	0	0.995	1.00	0.995	698.639
		9	-0.991	0.96	0.023	16.142
		326	2.167	0.21	0.228	159.930
		345	-2.170	0.19	0.036	24.965
		7046	2.704	0.00	0.036	24.965
	1.73/2.36 D5h	0	1.007	1.00	1.007	706.957
		9	-1.007	0.96	0.022	15.295
		786	2.218	0.02	0.047	32.828
		805	-2.218	0.02	0.024	16.540
		7196	2.653	0.00	0.024	16.540

4. Complexes $[\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ($5f^2$)

4.A) Valeurs calculées et expérimentales pour les complexes $[\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ($5f^2$)

Tableau 30 : Pour les complexes $\text{Pu}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ ($5f^2$) en milieu non complexant, nombre de molécules d'eau en première sphère de coordination du cation ($n\text{H}_2\text{O}$), distances entre le cation et l'oxygène de la liaison -yle ($\text{Pu}=\text{O}$, axiales en Å), distances entre le cation et l'oxygène des molécules d'eau ($\text{Pu}-\text{OH}_2$, équatoriales en Å), distances entre deux oxygènes des molécules d'eau liés au cation actinide ($\text{O}-\text{O}$ en Å), constantes de Curie calculées (C^{calc} en $10^{-8} \text{ m}^3.\text{K}.\text{mol}^{-1}$), parts de paramagnétisme indépendantes de la température calculées ($\chi_{\text{TIP}}^{\text{calc}}$ en $10^{-8} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$), coefficients R^2 et susceptibilités magnétiques molaires calculées à 300K. La dernière ligne donne les valeurs expérimentales du cation $\text{Pu}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ en milieu non complexant (dit « aquo ») : la constante de Curie expérimentale (C^{exp} en $10^{-8} \text{ m}^3.\text{K}.\text{mol}^{-1}$), la part de paramagnétisme indépendante de la température expérimentale ($\chi_{\text{TIP}}^{\text{exp}}$ en $10^{-8} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$), le coefficient R^2 et la susceptibilité magnétique molaire expérimentale à 300K ($\chi_{\text{M}}^{\text{exp}}$ en $10^{-8} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$). Ces données expérimentales sont issues de la thèse de Matthieu Autillo (annotées avec « * ») [8].

$n\text{H}_2\text{O}$	$d(\text{Ax/Eq})$ ou $d(\text{Pu}=\text{O}/\text{Pu}-\text{OH}_2)$	$d(\text{O}-\text{O})$	$C^{\text{calc/exp}}$	$\chi_{\text{TIP}}^{\text{calc/exp}}$	R^2	$\chi_{\text{M}}^{\text{calc/exp}}$ (300K)
5	1.76/2.42 EXAFS	2.61*2-2.95*2-3.08*1	1417	0.117	1	4.842
	1.75/2.41 D5h	2.83*5	1426	0.115	1	4.868
*Expérience Pu(VI)		-	1802	-1.171	0.9969	4.747

4.B) Susceptibilités magnétiques et états électroniques des complexes $[\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ($5f^2$)

Tableau 31 : Selon la direction Z de l'espace qui correspond à la direction de la liaison -yle ($\text{Pu}=\text{O}$), énergies (E en cm^{-1}) des cinq premiers états électroniques pour les complexes calculés de $\text{Pu}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ en milieu non complexant sous l'effet d'un champ magnétique de 9.4 Tesla, aimantations de l'état I (M_I en μB), poids de Boltzmann de l'état I (P_I sans unité), aimantations entre les états 0 et I ($M_{0 \rightarrow I}$ en μB), susceptibilités magnétiques molaires (χ_{M} en $10^{-8} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$). Les valeurs surlignées en couleur correspondent aux états électroniques participant à la susceptibilité magnétique molaire avant d'atteindre le palier de SM.

$n\text{H}_2\text{O}$	$d(\text{Ax/Eq})$	E	M_I	P_I	$M_{0 \rightarrow I}$	χ_{M}
5	1.76/2.42 EXAFS	0	2.935	1.00	2.935	2059.655
		27	-2.935	0.88	0.188	132.291
		2919	-0.000	0.00	0.188	132.291
		4521	0.431	0.00	0.188	132.291
		4550	-0.429	0.00	0.188	132.291
	1.75/2.41 D5h	0	1.844	1.00	1.844	1294.203
		16	-1.843	0.92	0.073	51.108
		2780	0.002	0.00	0.073	51.108
		4461	0.529	0.00	0.073	51.108
		4467	-0.526	0.00	0.073	51.108

Annexe H Complexes $An^{VI}O_2^{2+}$ en milieux complexants chlorure et nitrate

Pour chacun des complexes d' $An^{VI}O_2^{2+}$ en milieux complexants chlorure et nitrate ($An^{VI} = Np^{VI}, Pu^{VI}$), deux tableaux sont représentés pour récapituler les valeurs calculées et expérimentales.

1. Cas des complexes $An^{VI}O_2^{2+}$ en milieu chlorure

1.A) Valeurs calculées pour les complexes $An^{VI}O_2^{2+}$ en milieu chlorure

Tableau 32 : Pour les complexes $An^{VI}O_2^{2+}$ ($An^{VI} = Np^{VI}, Pu^{VI}$) en milieu complexant chlorure, complexes considérés pour le calcul des susceptibilités molaires, nombre de coordination (NC) en première sphère de coordination du cation, susceptibilités magnétiques molaires calculées à 300K (χ_M^{calc} en $10^{-8} m^3.mol^{-1}$), constantes de Curie calculées (C^{calc} en $10^{-8} m^3.K.mol^{-1}$), parts de paramagnétisme indépendantes de la température calculées (χ_{TIP}^{calc} en $10^{-8} m^3.mol^{-1}$), coefficients R^2 et distances moyennes entre le cation et les oxygènes de la liaison -yle, entre le cation et l'oxygène de la molécule d'eau et entre le cation et le ligand chlorure ($An=O$, $An-OH_2$ et $An-Cl$ respectivement en Å).

Cation	Complexe	NC	χ_M^{calc} (300K)	C^{calc}	χ_{TIP}^{calc}	R^2	Distances moyennes		
							An=O	An-OH ₂	An-Cl
$Np^{VI}O_2^{2+}$ (5f ⁴)	$[NpO_2Cl_4]^{2-}$	4	2.34	607	0.31	1	1.765	-	2.699
	$[NpO_2Cl_4(H_2O)]^{2-}$	5	2.16	629	0.07	1	1.762	2.353	2.829
$Pu^{VI}O_2^{2+}$ (5f ²)	$[PuO_2Cl_4]^{2-}$	4	4.79	1401	0.12	1	1.746	-	2.691
	$[PuO_2Cl_4(H_2O)]^{2-}$	5	4.20	1258	0.00	1	1.742	2.621	2.783

1.B) Valeurs expérimentales pour les complexes $An^{VI}O_2^{2+}$ en milieu chlorure

Tableau 33 : Pour les complexes $An^{VI}O_2^{2+}$ ($An^{VI} = Np^{VI}, Pu^{VI}$) en milieu complexant chlorure, concentrations en chlorure de lithium ($[LiCl]$ en $mol.L^{-1}$), susceptibilités magnétiques molaires expérimentales à 303K (χ_M^{exp} en $10^{-8} m^3.mol^{-1}$), constantes de Curie expérimentales (C^{exp} en $10^{-8} m^3.K.mol^{-1}$), parts de paramagnétisme indépendantes de la température expérimentales (χ_{TIP}^{exp} en $10^{-8} m^3.mol^{-1}$) et coefficients R^2 . Ces données sont extraites de la thèse de Matthieu Autillo (annotées avec « * ») [8].

Cation	[LiCl]	χ_M^{exp} (303K)	C^{exp}	χ_{TIP}^{exp}	R^2
$Np^{VI}O_2^{2+}$	*0	2.94	571	1.01	0.9951
	*1	3.22	518	1.51	0.9830
	*3	2.80	-	-	-
	*6	2.50	-	-	-
	*9	2.44	-	-	-
$Pu^{VI}O_2^{2+}$	*0	4.79	1743	-1.07	0.9968
	*3	4.83	2382	-2.97	0.9758
	*6	5.18	2300	-2.41	0.9908
	*9	5.59	4259	-8.49	0.9928

1.C) Premiers calculs des susceptibilités magnétiques pour les complexes $An^{VI}O_2^{2+}$ en milieu chlorure

Dans cette partie, les premiers calculs des susceptibilités magnétiques molaires sont présentés pour les complexes $An^{VI}O_2^{2+}$ ($An^{VI} = Np^{VI}, Pu^{VI}$) en milieu complexant chlorure.

La Figure 73 décrit la variation des SM molaires expérimentales à différentes concentrations en ions chlorure et calculées pour les complexes $[AnO_2Cl_4]^{2-}$ et $[AnO_2Cl_4(H_2O)]^{2-}$ ($An^{VI} = Np^{VI}, Pu^{VI}$) en fonction de l'inverse de la température, autour de la température ambiante (de 5 à 60°C). Les SM molaires varient linéairement avec l'inverse de la température et suivent une loi de Curie (Equation

17). Les valeurs des SM molaires expérimentales du cation $\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ sont de l'ordre de 1.70 à $3.30 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (Figure 73 A). Elles sont inférieures à celles du cation $\text{Pu}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ de l'ordre de 3.50 à $6.50 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (Figure 73 B) contrairement aux SM molaires du cation Np^{IV} en milieu complexant chlorure.

Les SM molaires expérimentales du $\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ augmentent lors de l'ajout d' $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions chlorure (Figure 73 A). En revanche, elles diminuent pour l'ajout de plus fortes concentrations en ions chlorure (de 1 à $9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Figure 73 A). Il faut noter que les constantes de Curie et les parts de paramagnétisme indépendantes de la température expérimentales n'ont pas pu être étudiées par la méthode d'Evans à cause des changements du degré d'oxydation du cation avec la température (Figure 73 A, Annexe H 1.B).

Dans le cas du cation $\text{Pu}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$, les valeurs de SM molaires expérimentales augmentent progressivement avec la concentration en ions chlorure (Figure 73 B). La liaison -yle est déstabilisée par le remplacement de molécules d'eau par des ions chlorure supposés plus gros [8]. Ainsi, les constantes de Curie suivent l'augmentation avec la concentration alors que les parts paramagnétiques indépendantes de la température chutent (Annexe H 1.B).

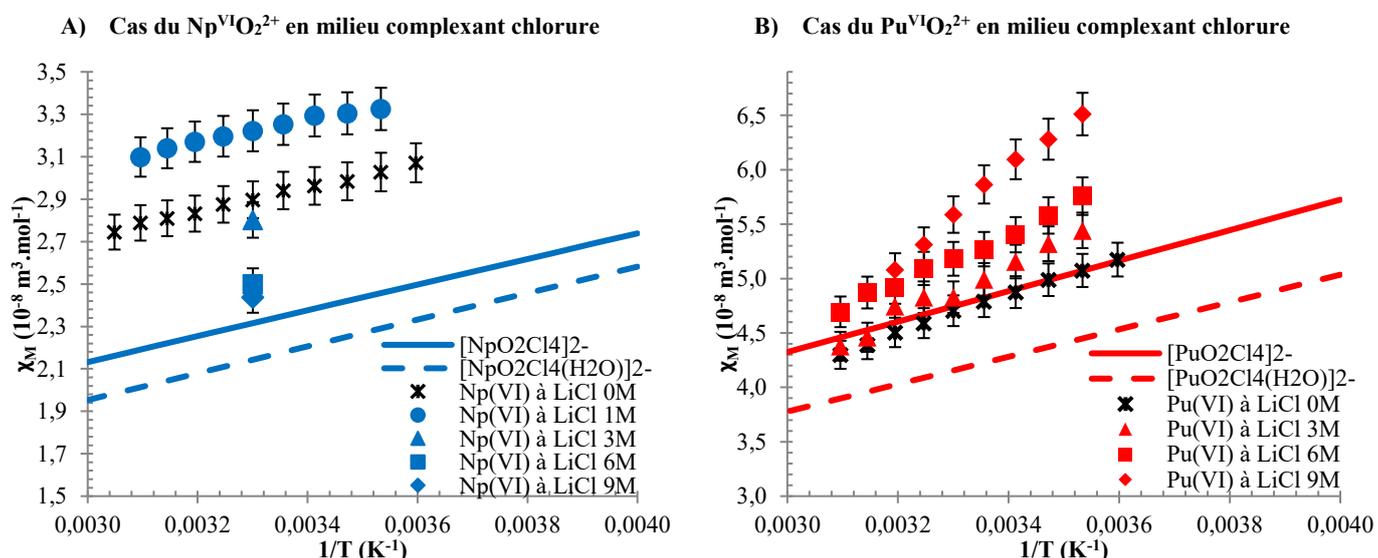


Figure 73 : Susceptibilités magnétiques molaires expérimentales [8] en milieu HClO_4 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (étoiles noires), et chlorure ($1, 3, 6$ et $9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en LiCl) en fonction de l'inverse de la température pour les cations Np^{VI} (A, bleu) et Pu^{VI} (B, rouge). Les SM molaires calculées pour les complexes $[\text{AnO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ et $[\text{AnO}_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ ($\text{An}^{\text{VI}} = \text{Np}^{\text{VI}}, \text{Pu}^{\text{VI}}$) sont présentées par des droites. Les couples de concentrations (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ noté aussi « M ») en An^{VI} et ions chlorure en milieu HClO_4 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sont : Np^{VI} (13.8 mM ; LiCl 0 M), (18.0 mM ; LiCl 1 M), (12.3 mM ; LiCl 3 M), (12.3 mM ; LiCl 6 M), (12.3 mM ; LiCl 9 M) et Pu^{VI} (11.0 mM ; LiCl 0 M), (10.8 mM ; LiCl 3 M), (9.9 mM ; LiCl 6 M), (9.5 mM ; LiCl 9 M) [8].

Les SM molaires calculées le cation $\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ en milieu complexant chlorure sont proches des valeurs expérimentales à $9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions chlorure à température ambiante : $\chi_M(\text{Np}(\text{VI}) \text{ à LiCl } 9\text{M}) = 2.44 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \approx \chi_M([\text{NpO}_2\text{Cl}_4]^{2-}) = 2.34 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \approx \chi_M([\text{NpO}_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]^{2-}) = 2.16 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (Figure 73 A, Annexe H 1.A et Annexe H 1.B). Si une molécule d'eau est ajoutée dans le plan équatorial de la liaison -yle, la symétrie carrée du plan équatorial est brisée ($[\text{NpO}_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$). Dans ce cas, la SM molaire calculée diminue. Ceci peut s'expliquer par la qualité du calcul qui inclut douze orbitales actives au lieu de dix dans le cas du complexe $[\text{NpO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$. Par ailleurs, la part paramagnétique indépendante de la température est du même ordre de grandeur pour les deux complexes. Les constantes de Curie augmentent faiblement avec la brisure de symétrie mais sont du même ordre de grandeur (Annexe H 1.A).

Dans le cas du cation $\text{Pu}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$, les SM molaires calculées à température ambiante ne sont pas en bon accord avec l'expérience à 9 mol.L⁻¹ en ions chlorure (Figure 73 B, Annexe H 1.A et Annexe H 1.B). Les valeurs calculées pour le complexe $[\text{PuO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ sont du même ordre de grandeur que l'expérience à 3 mol.L⁻¹. L'ajout d'une molécule d'eau dans la première sphère de coordination équatoriale $[\text{PuO}_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, diminue la SM molaire. Cette diminution est plus accentuée qu'avec le cation $\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$. Les constantes de Curie sont aussi inférieures d'un facteur trois par rapport à l'expérience à 9 mol.L⁻¹ en ions chlorure. De plus, les parts de paramagnétisme indépendantes de la température sont supérieures et proches de zéro.

1.D) Premiers calculs des spectres d'absorption visible pour les complexes $\text{An}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ en milieu chlorure

Comme pour les actinides (IV) en milieu complexant chlorure, l'obtention des niveaux électroniques a permis le calcul des spectres d'absorption. Ces spectres d'absorption ont été calculés pour les géométries ne possédant pas de centre d'inversion : $[\text{NpO}_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ et $[\text{PuO}_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$. Les spectres d'absorption sont présentés dans la Figure 74.

Les cations $\text{An}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ possèdent une bande d'absorption expérimentale caractéristique de la nature du cation. En milieu non complexant ($[\text{LiCl}] = 0 \text{ mol.L}^{-1}$ ou $[\text{HClO}_4] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$), les bandes caractéristiques des cations $\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ et $\text{Pu}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ sont respectivement à 1230 nm et 830 nm (Figure 74 A et B). Quel que soit le cation actinyle, les bandes d'absorption expérimentales se déplacent vers le rouge et changent de forme avec l'augmentation de la concentration en ions chlorure. Cela implique la présence d'espèces différentes selon la concentration en ions chlorure.

Dans le cas du cation $\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$, l'absorbance expérimentale augmente jusqu'à 6 mol.L⁻¹ en ions chlorure, de l'ordre de 60 L.mol⁻¹.cm⁻¹ (Figure 74 A). Elle diminue ensuite de 6 à 9 mol.L⁻¹ à une absorbance du même ordre de grandeur que l'absorbance expérimentale en milieu non complexant, de l'ordre de 48 L.mol⁻¹.cm⁻¹. En plus, la bande se décale de 1230 nm à 1270 nm, ce qui est caractéristique de l'absorption du cation en milieu complexant chlorure. Ceci peut s'expliquer par les ions chlorure qui éclatent les orbitales non-liantes ϕ et δ devenant alors liantes et anti-liantes [8].

Pour le cation $\text{Pu}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ (Figure 74 B), les absorbances expérimentales diminuent progressivement de l'ordre de 400 à 100 puis de 80 et à 60 L.mol⁻¹.cm⁻¹. Cette diminution s'accompagne d'une modification de la forme de la bande. A 3 mol.L⁻¹ en ions chlorure, la bande caractéristique (830 nm) s'élargit et laisse apparaître deux bandes et une troisième en épaulement. Puis à 6 mol.L⁻¹ en ions chlorure, les trois bandes précédentes fusionnent en un massif de bandes (Figure 74 B). A 9 mol.L⁻¹, une bande large centrée à 850 nm avec une absorbance de l'ordre de 48 L.mol⁻¹.cm⁻¹ est présente.

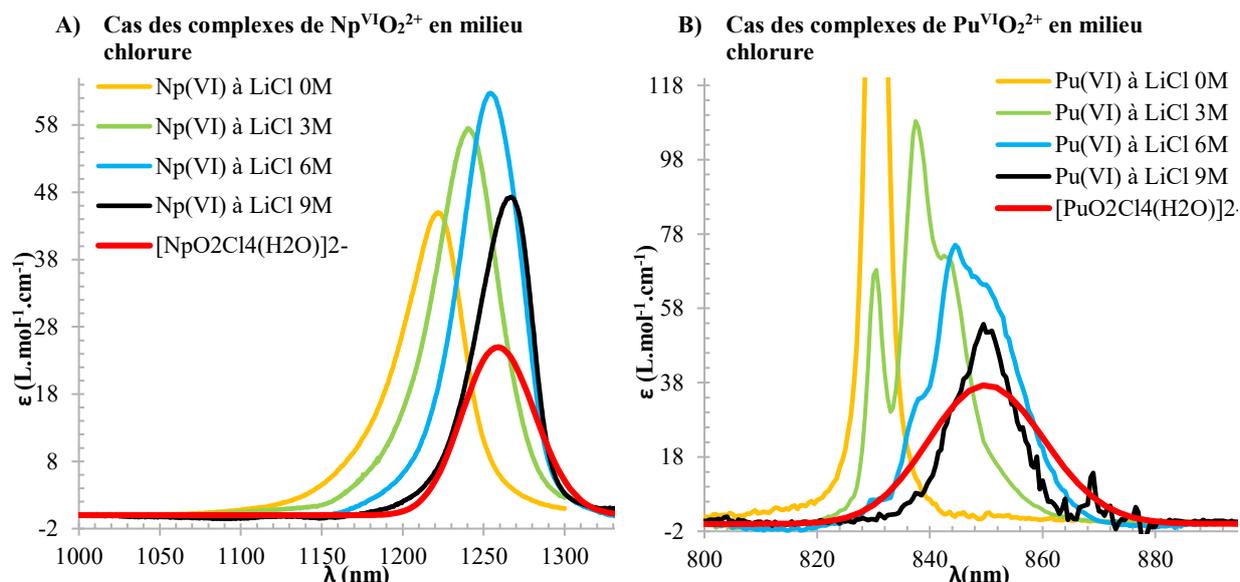


Figure 74 : Spectres d'absorption expérimentaux (de 0 à 9 mol.L⁻¹ en LiCl) représentés respectivement en jaune, vert, turquoise et noir. Spectres d'absorption calculés-corrigés de 800 cm⁻¹ et 1180 cm⁻¹ vers le rouge pour les complexes [AnO₂Cl₄(H₂O)]²⁻ (An^{VI} = Np^{VI} (A), Pu^{VI} (B) respectivement) représentés en rouge.

Les spectres d'absorption calculés montrent pour les deux cations une seule bande d'absorption plutôt large (Figure 74). Comme pour les calculs des spectres d'absorption des actinides (IV) en milieu complexant chlorure, les spectres d'absorption calculés ont subi un décalage systématique en énergies vers le rouge (basses énergies) propre à chaque cation. La même méthodologie que celle décrite dans l'Annexe D 1 a été utilisée pour déterminer ces corrections : 800 cm⁻¹ pour le cation Np^{VI}O₂²⁺ (soit 113 nm pour la bande à 1138 nm) et 1180 cm⁻¹ pour le cation Pu^{VI}O₂²⁺ (soit 79 nm pour la bande à 770 nm). Ces corrections permettent de faciliter la comparaison entre expérience et calculs (Figure 74 A et B). Ce phénomène peut être assimilé à un effet néphélauxétique insuffisamment répercuté par la méthode de calcul comme pour les actinides (IV).

Une fois ce décalage appliqué, il faut remarquer que les spectres d'absorption calculés-corrigés sont en bon accord avec l'absorbance expérimentale à 9 mol.L⁻¹ en ions chlorure (Figure 74). Les valeurs des absorbances calculées sont faiblement inférieures à l'expérience (Figure 74) quel que soit le cation : $\epsilon^{\text{exp}}(\text{Np(VI)} \text{ à LiCl } 9\text{M}) = 48 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1} > \epsilon^{\text{calc}}([\text{NpO}_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]^{2-}) = 28 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et $\epsilon^{\text{exp}}(\text{Pu(VI)} \text{ à LiCl } 9\text{M}) = 60 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1} > \epsilon^{\text{calc}}([\text{PuO}_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]^{2-}) = 38 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

2. Cas des complexes An^{VI}O₂²⁺ en milieu nitrate

2.A) Valeurs calculées pour les complexes An^{VI}O₂²⁺ en milieu nitrate

Tableau 34 : Pour les complexes An^{VI}O₂²⁺ (An^{VI} = Np^{VI}, Pu^{VI}) en milieu complexant nitrate, complexes considérés pour le calcul des susceptibilités magnétiques molaires, nombre de coordination (NC) en première sphère de coordination du cation, susceptibilités magnétiques molaires calculées à 300K (χ_M^{calc} en 10⁻⁸ m³.mol⁻¹), constantes de Curie calculées (C^{calc} en 10⁻⁸ m³.K.mol⁻¹), parts de paramagnétisme indépendantes de la température calculées ($\chi_{\text{TIP}}^{\text{calc}}$ en 10⁻⁸ m³.mol⁻¹), coefficients R² et distances moyennes entre le cation et l'oxygène de la liaison -yle, entre le cation et l'oxygène de la molécule d'eau et entre le cation et l'oxygène du groupement nitrate (An=O, An-OH₂ et An-ONO₂ respectivement en Å).

Cation	Complexe	NC	χ_M^{calc} (300K)	C^{calc}	$\chi_{\text{TIP}}^{\text{calc}}$	R ²	Distances moyennes (en Å)		
							An=O	An-OH ₂	An-ONO ₂
Np ^{VI} O ₂ ²⁺ (5f ¹)	[NpO ₂ (NO ₃) ₃] ⁻	4	2.38	706	0.02	1	1.765	-	2.491
	[NpO ₂ (NO ₃) ₂ (H ₂ O)]	5	1.53	301	0.52	0.9991	1.753	2.257	2.492
Pu ^{VI} O ₂ ²⁺	[PuO ₂ (NO ₃) ₃] ⁻	4	4.57	1329	0.14	1	1.736	-	2.489

2.B) Valeurs expérimentales pour les complexes An^{VI}O₂²⁺ en milieu nitrate

Tableau 35 : Pour les complexes An^{VI}O₂²⁺ (An^{VI} = Np^{VI}, Pu^{VI}) en milieu complexant nitrate, concentrations en nitrate de lithium ([LiNO₃] en mol.L⁻¹), susceptibilités magnétiques molaires expérimentales à 303K (χ_M^{exp} en 10⁻⁸ m³.mol⁻¹), constantes de Curie expérimentales (C^{exp} en 10⁻⁸ m³.K.mol⁻¹), parts de paramagnétisme indépendantes de la température expérimentales ($\chi_{\text{TIP}}^{\text{exp}}$ en 10⁻⁸ m³.mol⁻¹) et coefficients R². Ces données sont extraites de la thèse de Matthieu Autillo (annotées avec « * ») [8].

Cation	[LiNO ₃]	χ_M^{exp} (303K)	C^{exp}	$\chi_{\text{TIP}}^{\text{exp}}$	R ²
Np ^{VI} O ₂ ²⁺	*0	2.94	571	1.01	0.9951
	*1	3.18	912	0.17	0.9961
	*3	2.48	-	-	-
	*6	2.49	-	-	-
	*9	3.02	-	-	-
Pu ^{VI} O ₂ ²⁺	*0	4.79	1743	-1.07	0.9968
	*3	4.71	4367	-9.58	0.9891
	*6	5.10	2367	-2.78	0.9316
	*9	5.55	3884	-7.41	0.9822

2.C) Premiers calculs des susceptibilités magnétiques pour les complexes An^{VI}O₂²⁺ en milieu nitrate

Dans cette partie, les premiers calculs de susceptibilités magnétiques molaires des cations An^{VI}O₂²⁺ (An^{VI} = Np^{VI}, Pu^{VI}) en milieu complexant nitrate sont présentés dans la Figure 75. Cette figure décrit la variation des SM molaires expérimentales de 0 à 9 mol.L⁻¹ en ions nitrate en fonction de l'inverse de la température, autour de la température ambiante (de 5 à 60°C) pour les cations Np^{VI}O₂²⁺ et Pu^{VI}O₂²⁺ (Figure 75 A et B respectivement). Pour chaque cation, la Figure 75 décrit également la variation des SM molaires calculées pour les complexes [AnO₂(NO₃)₃] et [AnO₂(NO₃)₂(H₂O)] (An^{VI} = Np^{VI}, Pu^{VI}) en fonction de l'inverse de la température. Les SM molaires expérimentales et calculées varient linéairement avec l'inverse de la température, elles suivent une loi de Curie (Equation 17). Comme en milieu complexant chlorure, les SM molaires expérimentales du cation Np^{VI}O₂²⁺ sont comprises entre 2.30 et 3.50·10⁻⁸ m³.mol⁻¹ (Figure 75 A). De plus, ces valeurs sont également inférieures à celles du Pu^{VI}O₂²⁺ de l'ordre de 4.00 à 6.50·10⁻⁸ m³.mol⁻¹ (Figure 75 B).

Pour le cation Np^{VI}O₂²⁺, les SM molaires expérimentales augmentent de 0 à 1 mol.L⁻¹ en ions nitrate (Figure 75 A). Pour des concentrations supérieures à 1 mol.L⁻¹ en ions nitrate, les valeurs expérimentales suivent la même variation en forme de « U » que le cation Np^{IV} en milieu complexant chlorure. De plus, les SM molaires expérimentales à 9 mol.L⁻¹ en ions nitrate sont comprises entre les valeurs expérimentales à 0 et 1 mol.L⁻¹ (Figure 75 A). Matthieu Autillo a expliqué ce phénomène par un premier état excité déstabilisé et donc moins magnétique que l'état fondamental [8]. Il a fait également l'hypothèse que le remplacement d'une ou plusieurs molécules d'eau par un ou plusieurs groupements nitrate plus complexants dans le plan équatorial, déstabiliserait la liaison -yle.

Pour le cation Pu^{VI}O₂²⁺, les SM molaires expérimentales augmentent avec la concentration en ions nitrate (Figure 75 B). Comparé au cation Np^{VI}O₂²⁺, les constantes de Curie sont élevées de l'ordre de 2000 à 3000·10⁻⁸ m³.K.mol⁻¹ (Figure 75 B et Annexe H 2.B). Celles-ci sont sensibles de façon décorrélée à la concentration en ions nitrate. En revanche, les SM molaires expérimentales à température ambiante sont quasiment égales de 0 à 3 mol.L⁻¹ en ions nitrate contrairement aux

constantes de Curie qui sont multipliées par un facteur 2.5 (de 1743 à $4367 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, Figure 75 B et Annexe H 2.B).

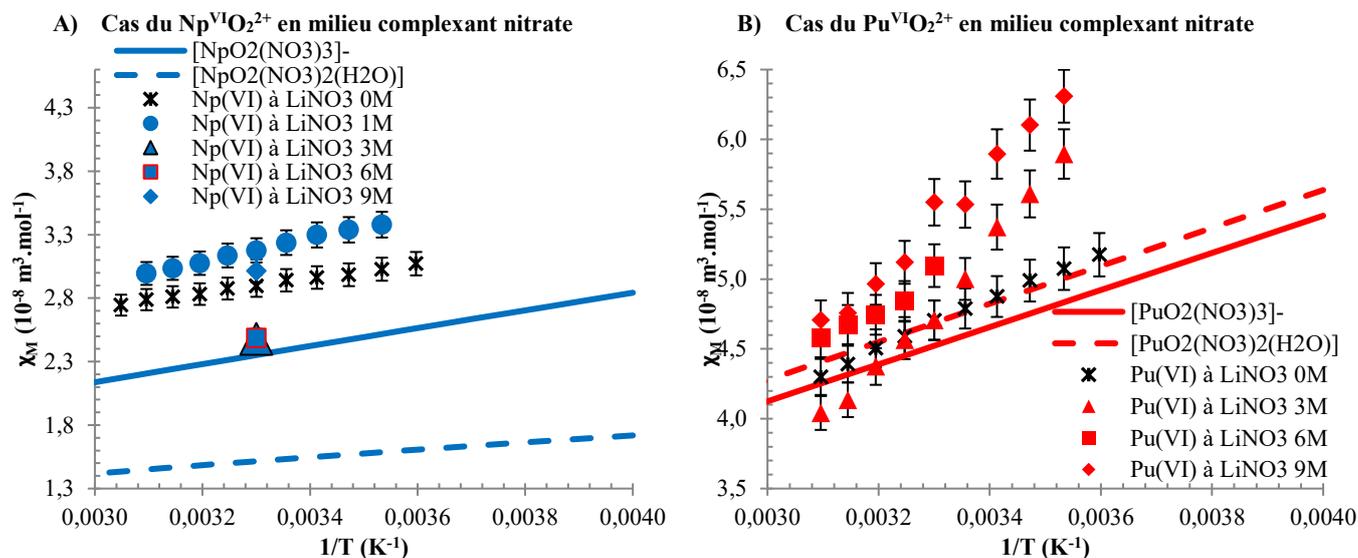


Figure 75 : Susceptibilités magnétiques molaires expérimentales [8] en milieu HClO_4 1 mol.L⁻¹ (étoiles noires), et nitrate (1, 3, 6 et 9 mol.L⁻¹ en LiNO_3) en fonction de l'inverse de la température pour les cations Np^{VI} (A, bleu) et Pu^{VI} (B, rouge). Les SM molaires calculées pour les complexes $[\text{AnO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$ et $[\text{AnO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{An}^{\text{VI}} = \text{Np}^{\text{VI}}, \text{Pu}^{\text{VI}}$) sont présentées par des droites. Les couples de concentrations (en mol.L⁻¹ noté aussi « M ») en An^{VI} et ions nitrate en milieu HClO_4 1 mol.L⁻¹ sont : Np^{VI} (13.8 mM ; LiNO_3 0 M), (18.2 mM ; LiNO_3 1 M), (11.7 mM ; LiNO_3 3 M), (10.6 mM ; LiNO_3 6 M), (9.6 mM ; LiNO_3 9 M) et Pu^{VI} (11.0 mM ; LiNO_3 0 M), (9.3 mM ; LiNO_3 3 M), (8.9 mM ; LiNO_3 6 M), (8.2 mM ; LiNO_3 9 M) [8].

Les SM molaires calculées pour les complexes $[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$ et $[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$ ne sont pas en bon accord avec l'expérience à 9 mol.L⁻¹ en ions nitrate (Figure 75 A et Annexe H 2.A). Les valeurs restent inférieures à l'expérience à 3 et 6 mol.L⁻¹. A température ambiante, les SM molaires expérimentales $\chi_M^{\text{exp}}(\text{Np}(\text{VI}) \text{ à } \text{LiNO}_3 \text{ 9M}) = 3.02 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ sont supérieures à $\chi_M^{\text{exp}}(\text{Np}(\text{VI}) \text{ à } \text{LiNO}_3 \text{ 3M et 6M}) = 2.48 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ mais proches des SM molaires calculées $\chi_M^{\text{calc}}([\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_3]^-) = 2.38 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (Figure 75 A et l'Annexe H 2.A). Il faut noter que briser la symétrie du plan équatorial en remplaçant le groupement nitrate monodenté par une molécule d'eau $[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$ diminue fortement la SM molaire calculée et la constante de Curie (Figure 75 A). Nous faisons l'hypothèse que cette forte diminution est due à la présence du seul électron 5f du cation $\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$. Celui-ci semble rendre le cation sensible à son environnement comme il a été étudié en milieu non complexant (paragraphe A.V.2.3-). De plus, il faut remarquer que la SM molaire du cation $\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ semble plus sensible par un plan équatorial composé de groupements nitrate que d'ions chlorure.

Pour le cation $\text{Pu}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ en milieu complexant nitrate, les SM molaires calculées ne sont pas non plus en bon accord avec l'expérience (Figure 75 B). Dans ce cas, les valeurs calculées pour le complexe $[\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$ sont proches de l'expérience en milieu non complexant. Les constantes de Curie calculées et donc le couplage Zeeman du premier ordre sont divisées par un facteur trois par rapport à l'expérience : $C^{\text{exp}}(\text{Pu}(\text{VI}) \text{ à } \text{LiNO}_3 \text{ 3M}) = 4367 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ est supérieure à $C^{\text{calc}}([\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_3]^-) = 1329 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Figure 75 B et Annexe H 2.A). Par ailleurs, le remplacement du groupement nitrate monodenté par une molécule d'eau brise la symétrie du complexe $[\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$ (Figure 75 B). La SM molaire calculée augmente faiblement comparée au cation $\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$. En revanche, la constante de Curie reste inchangée.

2.D) Premiers calculs des spectres d'absorption visible pour les complexes $An^{VI}O_2^{2+}$ en milieu nitrate

De façon similaire aux cations actinyle (VI) en milieu complexant chlorure, l'obtention des niveaux électroniques a permis le calcul des spectres d'absorption. Ceux-ci ont été calculés pour les géométries ne possédant pas de centre d'inversion : $[NpO_2(NO_3)_3(H_2O)]$ et $[PuO_2(NO_3)_3(H_2O)]^{2-}$ (Figure 76 A et Figure 76 B respectivement).

Les cations $An^{VI}O_2^{2+}$ possèdent une bande d'absorption expérimentale caractéristique de la nature du cation. Pour rappel, en milieu non complexant ($[LiNO_3] = 0 \text{ mol.L}^{-1}$ ou $[HClO_4] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$), les bandes caractéristiques des cations $Np^{VI}O_2^{2+}$ et $Pu^{VI}O_2^{2+}$ sont respectivement à 1230 nm et 830 nm (Figure 76 A et Figure 76 B). Contrairement aux cations actinyle en milieu complexant chlorure, les absorbances des bandes d'absorption expérimentales diminuent avec la concentration en ions nitrate quel que soit le cation (Figure 76) : de 45 à 20 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ pour $Np^{VI}O_2^{2+}$ et de 400 à 98 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ pour $Pu^{VI}O_2^{2+}$. Une seconde bande d'absorption apparaît avec l'augmentation de la concentration en ions nitrate : à 1130 nm pour le cation $Np^{VI}O_2^{2+}$ et à 813 nm pour le cation $Pu^{VI}O_2^{2+}$ (Figure 76 A et B respectivement). Cela implique la diminution de la proportion d'une espèce au profit de l'apparition d'une nouvelle qui se forme à plus fortes concentrations en ions nitrate. C'est un changement de spéciation avec l'apparition d'un point isobestique à 1165 nm et à 826 nm pour les cations $Np^{VI}O_2^{2+}$ et $Pu^{VI}O_2^{2+}$ respectivement (Figure 76).

Cependant, les spectres d'absorption calculés ne présentent pas cette deuxième bande d'absorption expérimentalement observée (Figure 76). Une seule bande large est visible. Son absorbance est du même ordre de grandeur que le spectre d'absorption expérimental à 9 $mol.L^{-1}$ en ions nitrate. Il faut noter qu'un décalage vers le rouge (basses énergies) a été également appliqué entre le calcul et l'expérience comme pour les autres spectres d'absorption calculés dans ce travail. En milieu complexant nitrate, nous avons fait le choix d'appliquer un décalage de 1580 cm^{-1} (ce qui représente 194 nm vers le rouge pour la bande à 1024 nm) et 1010 cm^{-1} (soit 60 nm pour la bande à 764 nm) vers le rouge pour les spectres d'absorption des complexes $[NpO_2(NO_3)_2(H_2O)]$ et $[PuO_2(NO_3)_2(H_2O)]$ respectivement (Figure 76 A et B).

Dans le cas du complexe $[NpO_2(NO_3)_2(H_2O)]$, la bande d'absorption calculée principale se situe à 1213 nm ce qui est proche de la bande intense d'absorption expérimentale à 9 $mol.L^{-1}$ en ions nitrate à 1235 nm (Figure 76 A). Mais son absorbance est équivalente à la bande expérimentale la moins intense : $\epsilon^{exp}_1(Np(VI) \text{ à } LiNO_3 \text{ 9M}) = 18 \text{ L.mol}^{-1}.cm^{-1}$ supérieure à $\epsilon^{exp}_2(Np(VI) \text{ à } LiNO_3 \text{ 9M}) = \epsilon^{calc}([NpO_2(NO_3)_2(H_2O)]) = 8 \text{ L.mol}^{-1}.cm^{-1}$.

Dans le cas du complexe $[PuO_2(NO_3)_2(H_2O)]$, l'unique bande d'absorption calculée se situe à 825 nm (Figure 76 B). Son absorbance est moitié moins intense que la bande d'absorption principale expérimentale à 9 $mol.L^{-1}$ en ions nitrate de l'ordre de $100 \text{ L.mol}^{-1}.cm^{-1}$. Mais elle est du même ordre de grandeur que la seconde bande d'absorption expérimentale de l'ordre de $50 \text{ L.mol}^{-1}.cm^{-1}$ (Figure 76 B). Il est possible que cette large bande calculée abrite en réalité les deux bandes expérimentalement observées.

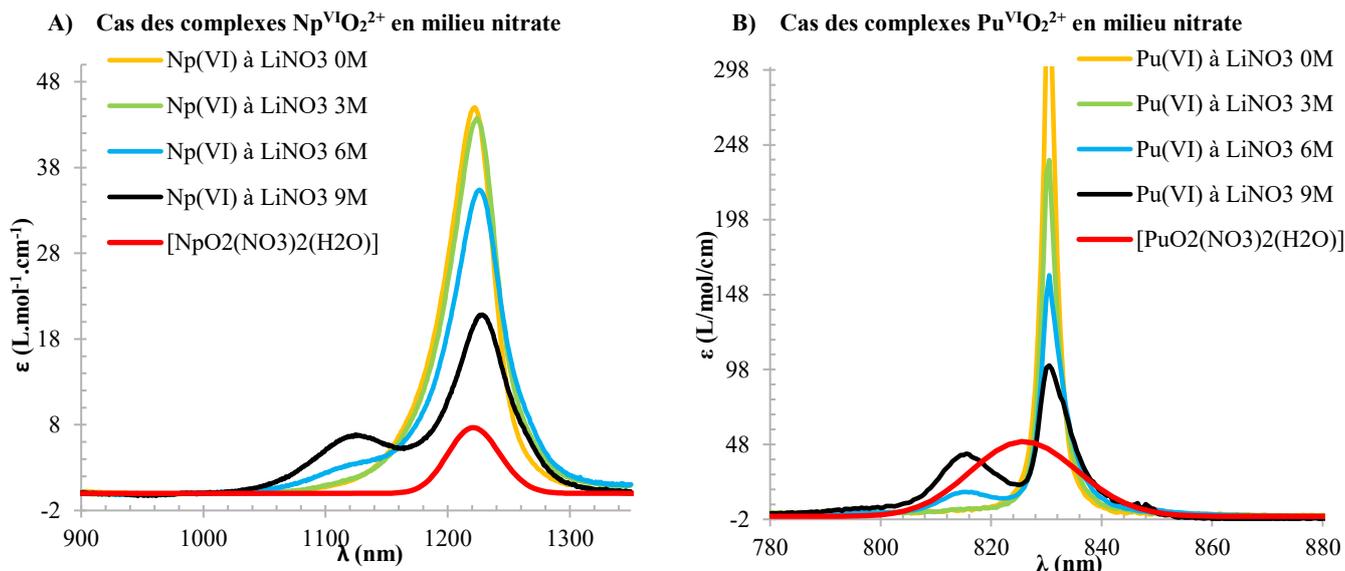


Figure 76 : Spectres d'absorption calculés-corrigés de 1010 cm^{-1} et 1580 cm^{-1} vers le rouge pour les complexes $[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$ (A) et $[\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$ (B) représentés en rouge. Les spectres d'absorption expérimentaux sont représentés selon la concentration en $[\text{LiNO}_3]$ (de 0 à $9\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivement en orange, vert, turquoise et noir).

complexe Np^{IV}-D¹⁷OTA et le Tableau 38 pour le complexe Pu^{IV}-D¹⁷OTA. Les différents spectres sont reportés dans l'Annexe I 2 pour U^{IV}-D¹⁷OTA, l'Annexe I 3 pour Np^{IV}-D¹⁷OTA et l'Annexe I 4 pour Pu^{IV}-D¹⁷OTA.

Tableau 36 : Déplacements chimiques ¹H et ¹³C exprimés en ppm pour chaque isomère du complexe U^{IV}-D¹⁷OTA.

Isomère			Isomère		
$\delta(^1\text{H})$ (en ppm)			$\delta(^{13}\text{C})$ (en ppm)		
Majoritaire	H1	-5.84 (d)	Majoritaire	C1	-20.45
	H2	-56.61		C2	12.96
	H3	21.64		C3	98.63
	H4	0.75		C4	118.74
	H5	38.31	minoritaire	C1t	-17.20
	H6	19.22		C2t	15.10
minoritaire	H1t	-5.26 (d)	C3t	96.48	
	H2t	-53.52	C4t	122.13	
	H3t	20.37			
	H4t	0.95			
	H5t	36.50			
	H6t	18.31			

Tableau 37 : Déplacements chimiques ¹H et ¹³C exprimés en ppm pour chaque isomère du complexe Np^{IV}-D¹⁷OTA.

Isomère			Isomère		
$\delta(^1\text{H})$ (en ppm)			$\delta(^{13}\text{C})$ (en ppm)		
Majoritaire	H1	2.00-5.00 (m)	Majoritaire	C1	-19.22
	H2	-39.66		C2	-0.71
	H3	17.00		C3	81.84
	H4	7.02		C4	168
	H5	27.16	minoritaire	C1t	-17.00
	H6	20.28		C2t	2.54
minoritaire	H1t	2.50	C3t	79.52	
	H2t	-37.24	C4t	176	
	H3t	7.31			
	H4t	15.97			
	H5t	19.54			
	H6t	25.61			

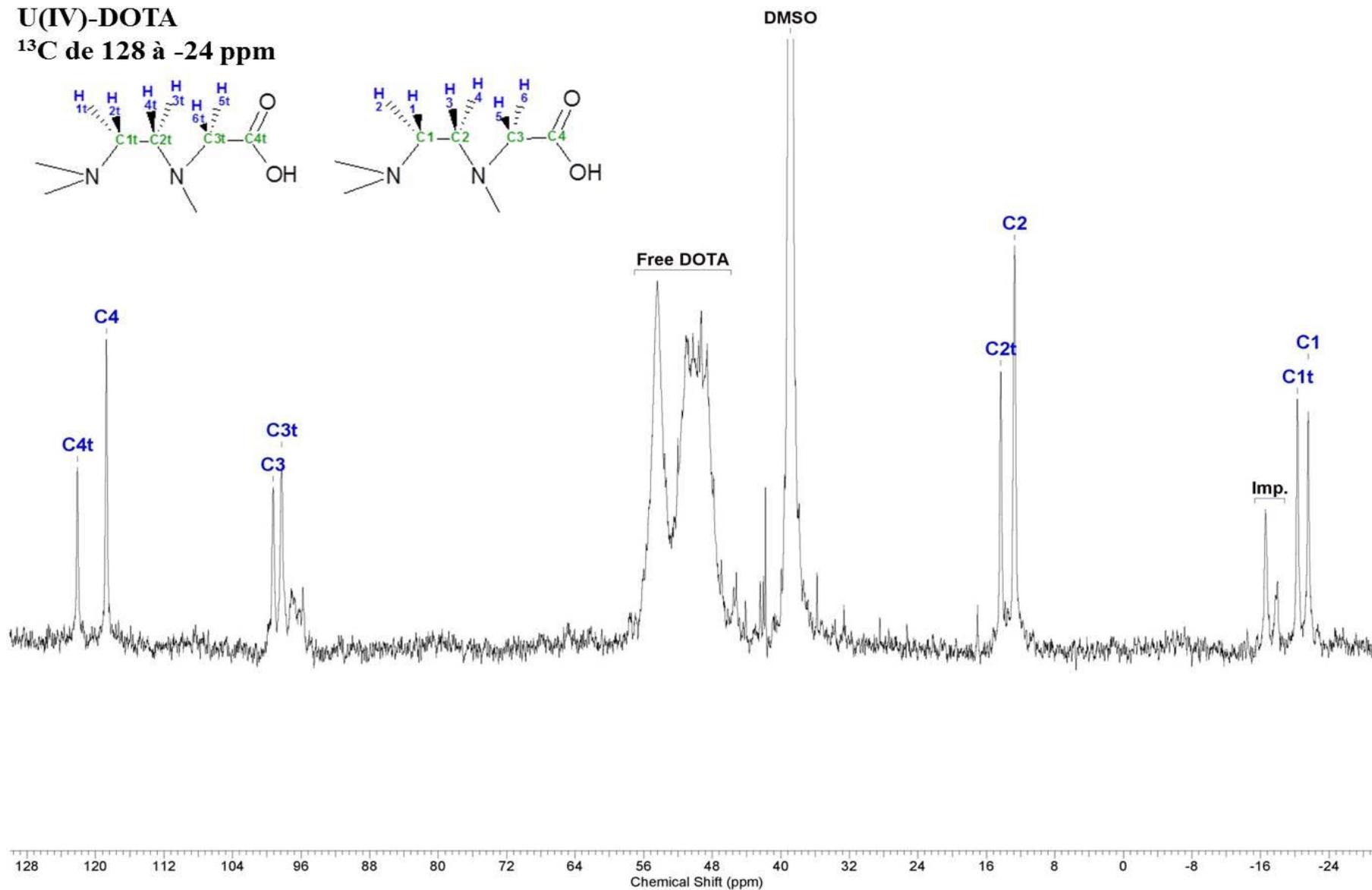
Tableau 38 : Déplacements chimiques ¹H et ¹³C exprimés en ppm pour chaque isomère du complexe Pu^{IV}-D¹⁷OTA.

Isomère	$\delta(^1\text{H})$ à 15°C (en ppm)		$\delta(^1\text{H})$ à 25°C (en ppm)		Isomère	$\delta(^{13}\text{C})$ à 25°C (en ppm)	
Majoritaire	H1	4.32 (d)	H1	4.20-4.60 (m)	Majoritaire	C1	23.92
	H2	-3.57	H2	-2.85		C2	27.60
	H3	4.44	H3	4.20-4.60 (m)		C3	63.27
	H4	9.04 (d)	H4	8.98 (d)		C4	112.55
	H5	10.43 (d)	H5	10.17 (d)	minoritaire	C1t	23.49
	H6	5.45 (d)	H6	5.05-5.50 (m)		C2t	25.87
minoritaire	H1t	5.17 (d)	H1t	5.05-5.50 (m)	C3t	60.68	
	H2t	-0.29	H2t	0.36	C4t	106.67	
	H3t	3.25 (d)	H3t	3.15-3.40 (m)			
	H4t	10.07 (d)	H4t	9.99			
	H5t	9.62 (d)	H5t	9.40			
	H6t	3.31 (d)	H6t	3.15-3.40 (m)			

2. Complexe U^{IV}-D¹⁷OTA – Spectres RMN ¹H, ¹³C

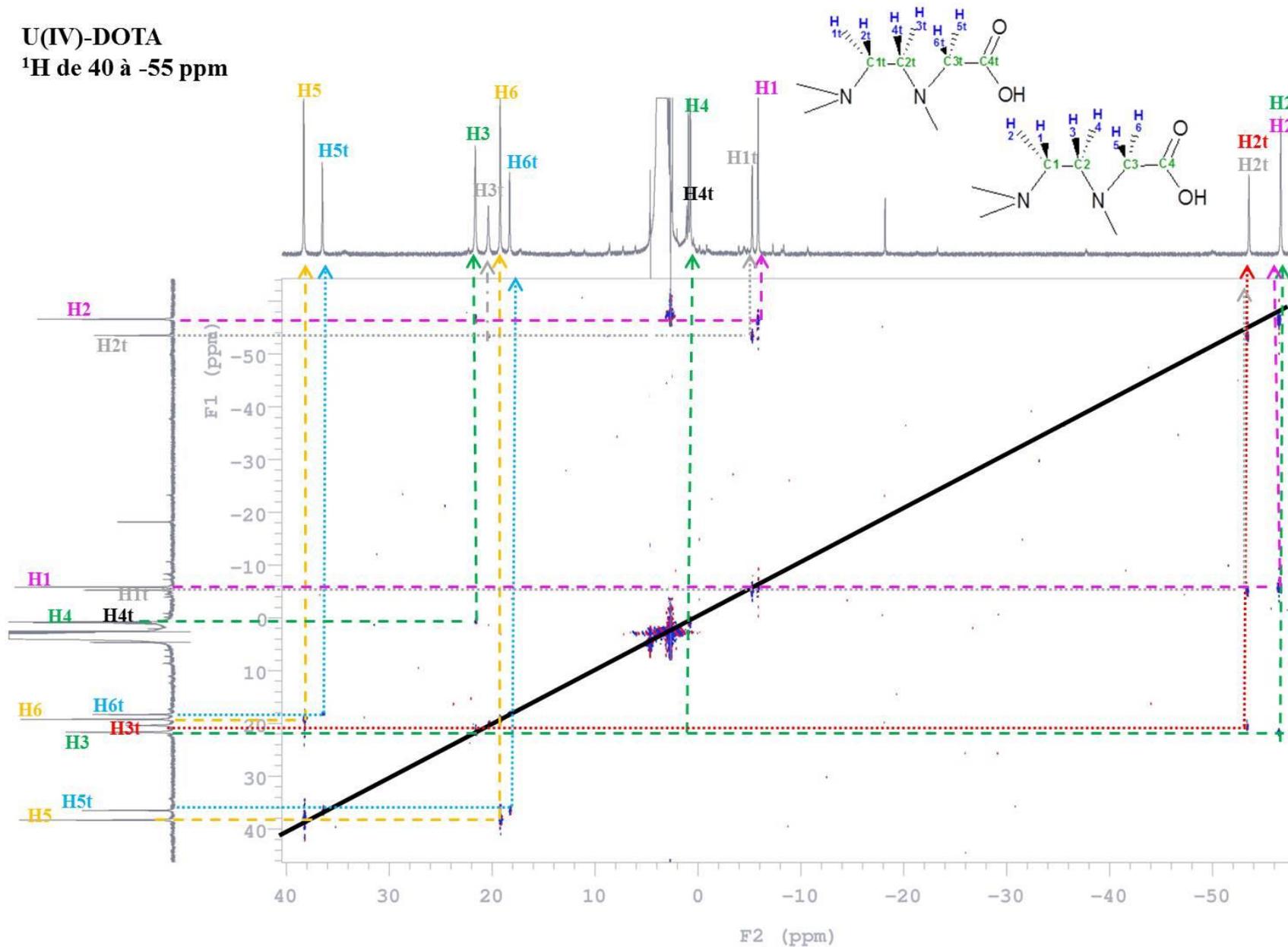
2.A) U^{IV}-D¹⁷OTA – Spectre RMN ¹³C à 25°C

U(IV)-DOTA
¹³C de 128 à -24 ppm

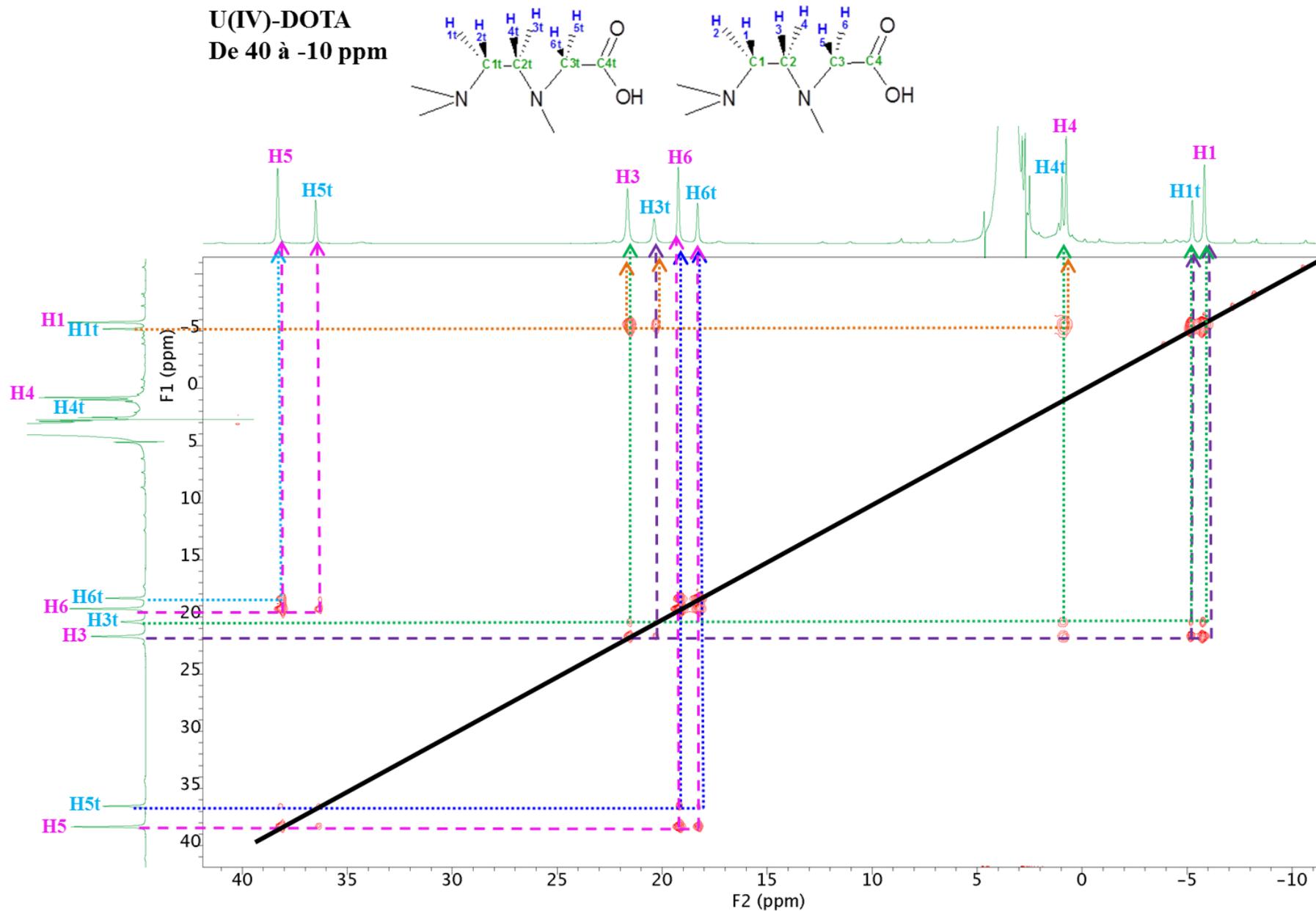


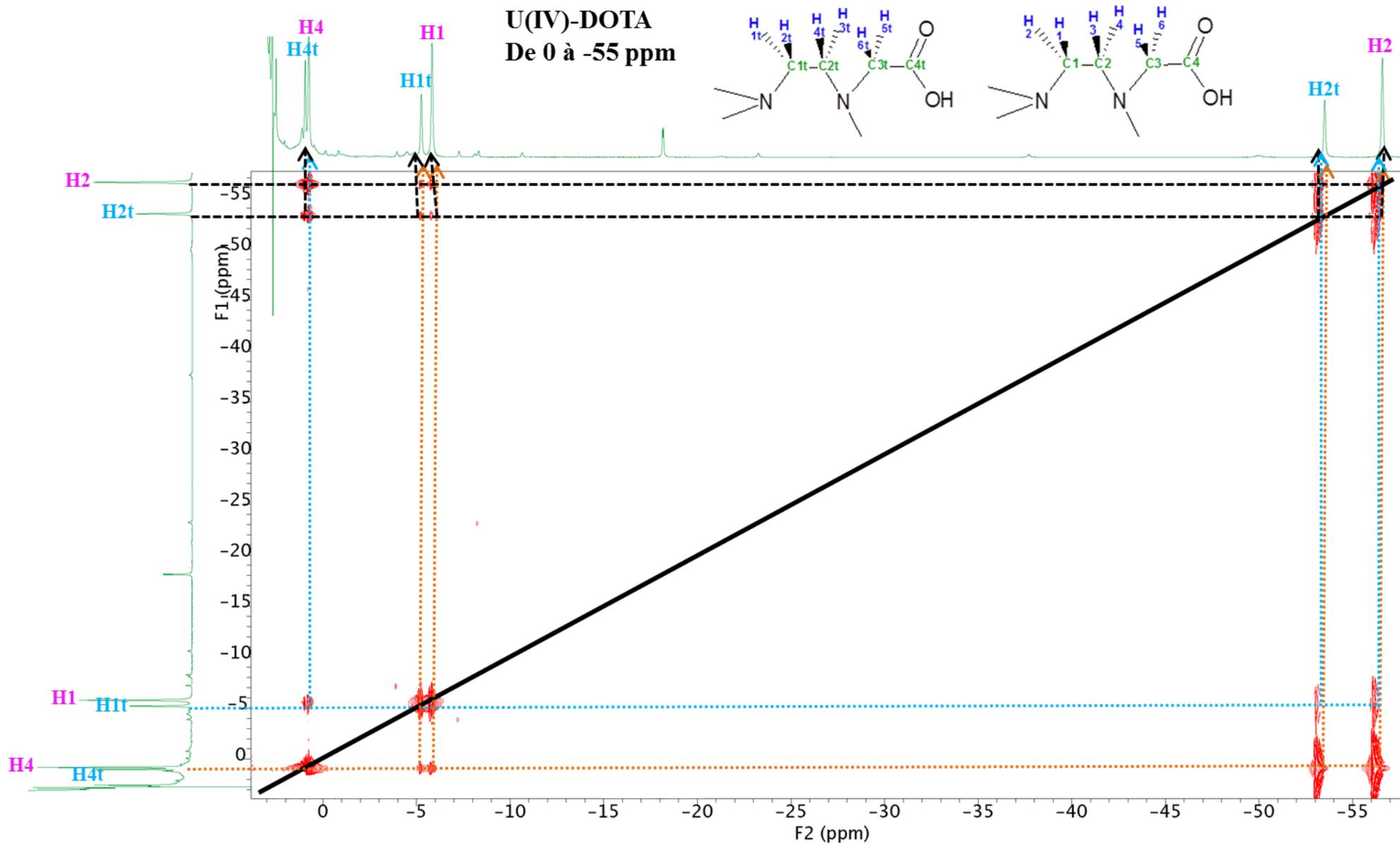
2.B) U^{IV}-D¹⁷OTA – Spectre RMN gDQCOSY (¹H/¹H)

U(IV)-DOTA
¹H de 40 à -55 ppm



2.C) U^{IV}-D¹⁷OTA – Spectre RMN NOESY (¹H/¹H)



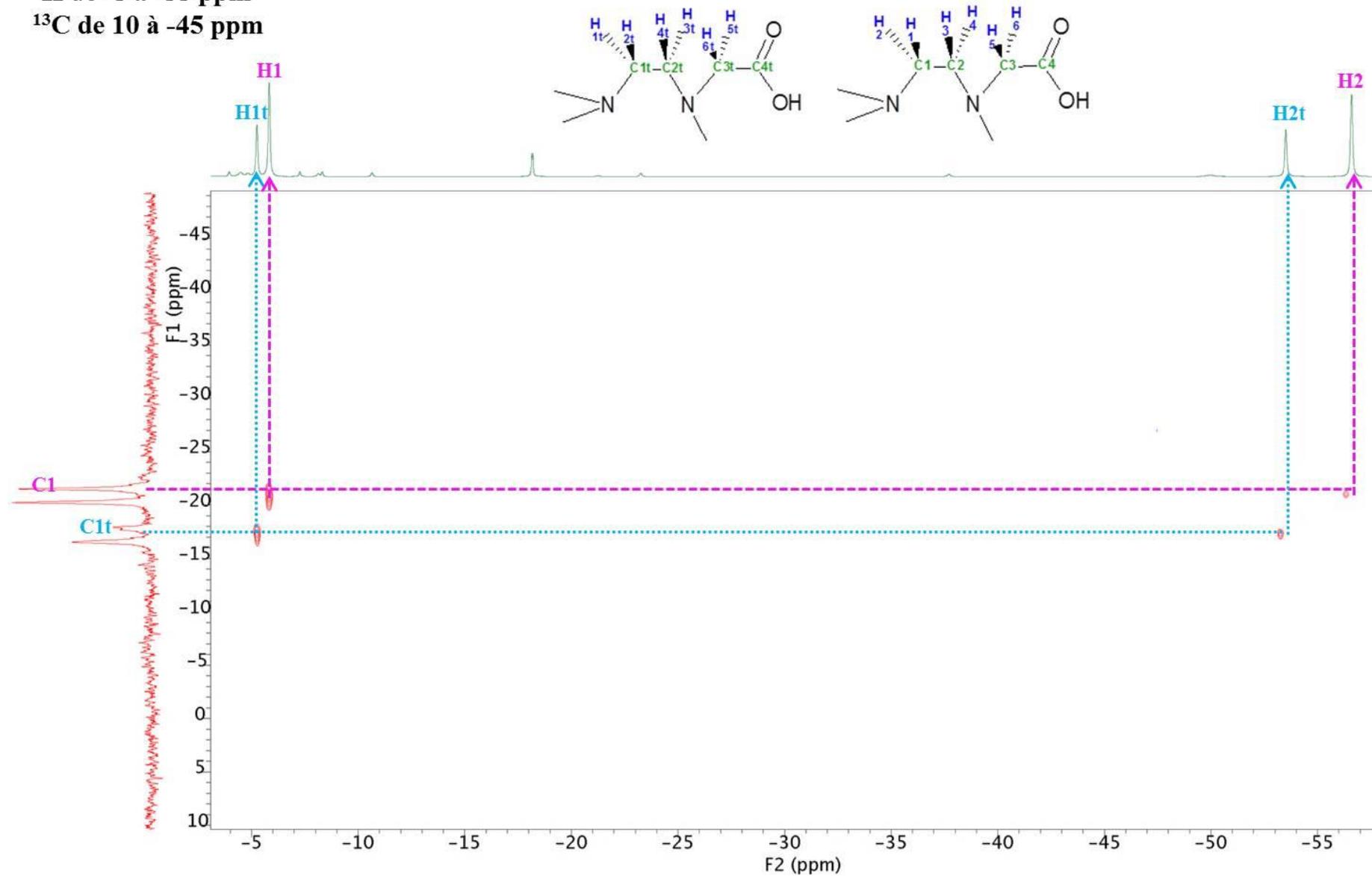


2.D) U^{IV}-D¹⁷OTA – Spectre RMN gHSQCAD (¹H/¹³C)

U(IV)-DOTA

¹H de -5 à -55 ppm

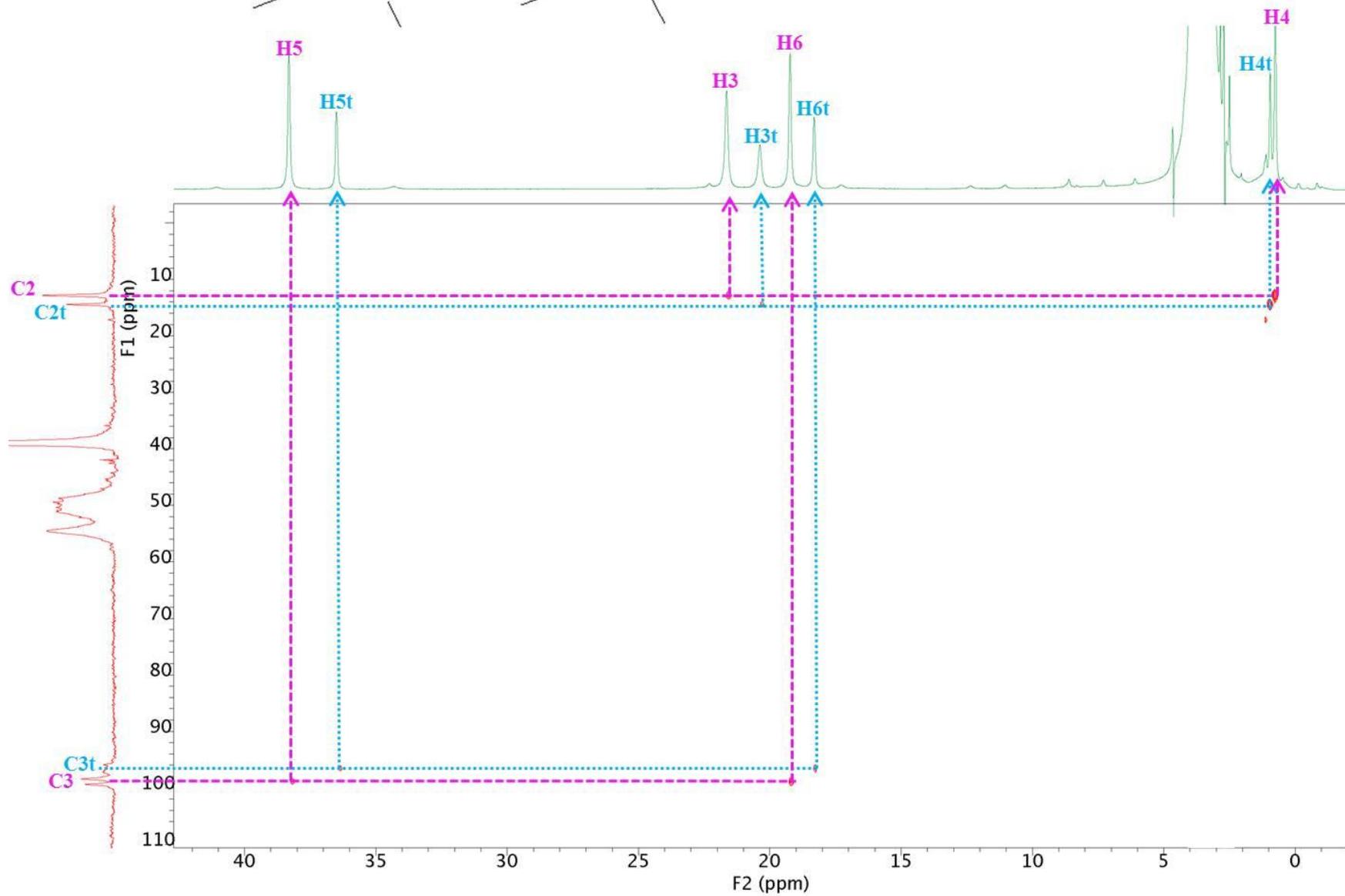
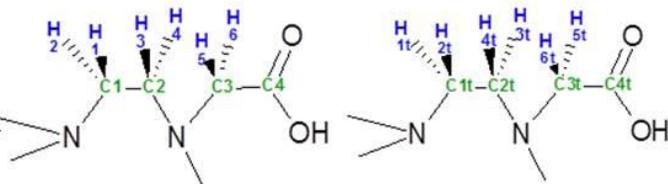
¹³C de 10 à -45 ppm



U(IV)-DOTA

^1H de 40 à 0 ppm

^{13}C de 120 à 10 ppm

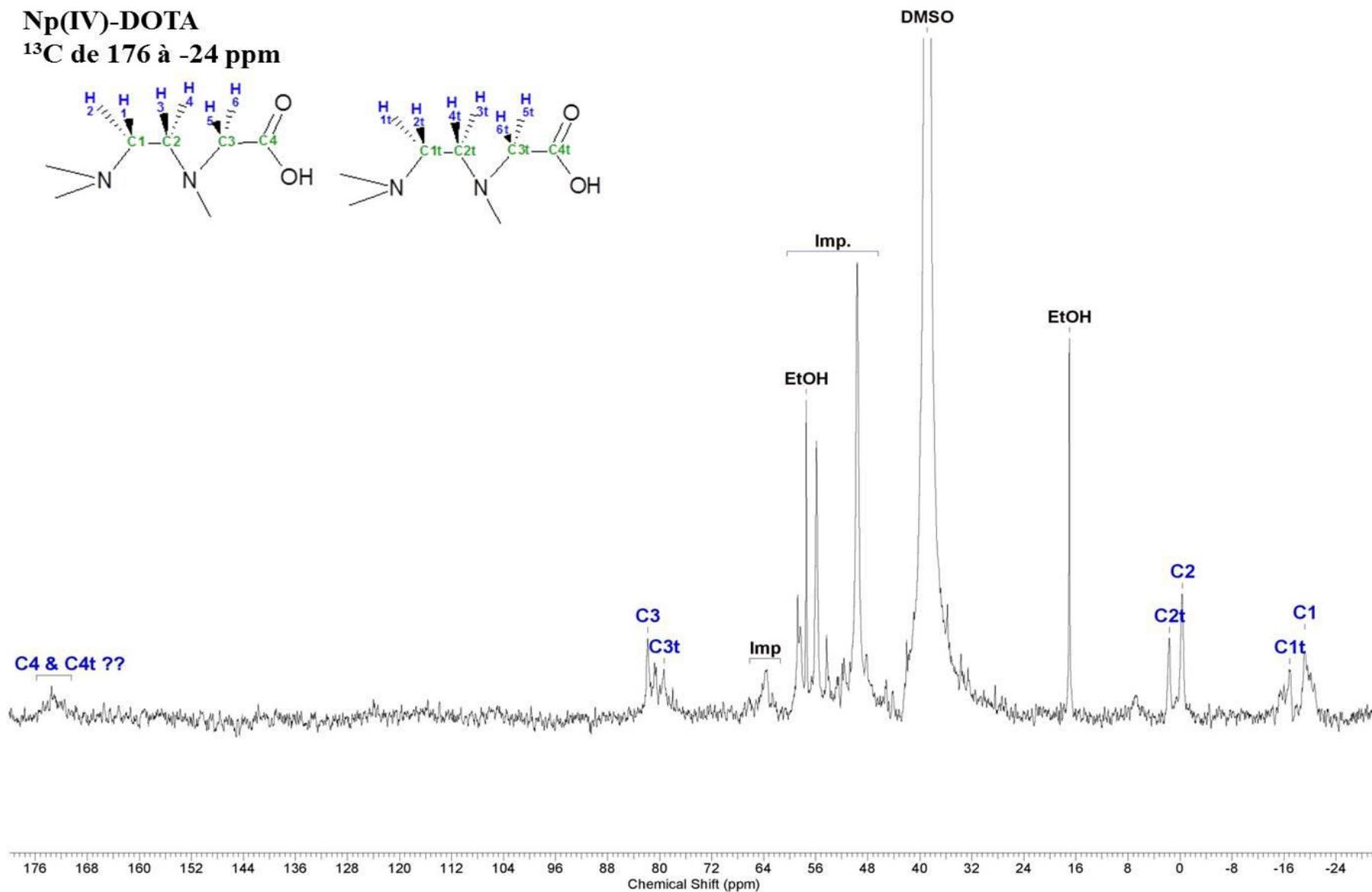
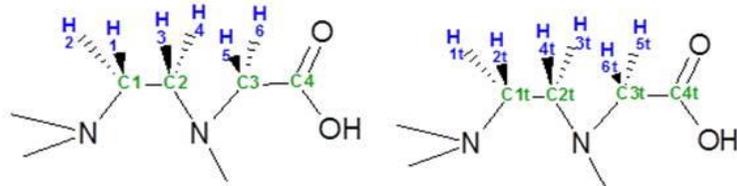


3. Complexe Np^{IV}-D¹⁷OTA – Spectres RMN ¹H, ¹³C

3.A) Np^{IV}-D¹⁷OTA – Spectre RMN ¹³C à 25°C

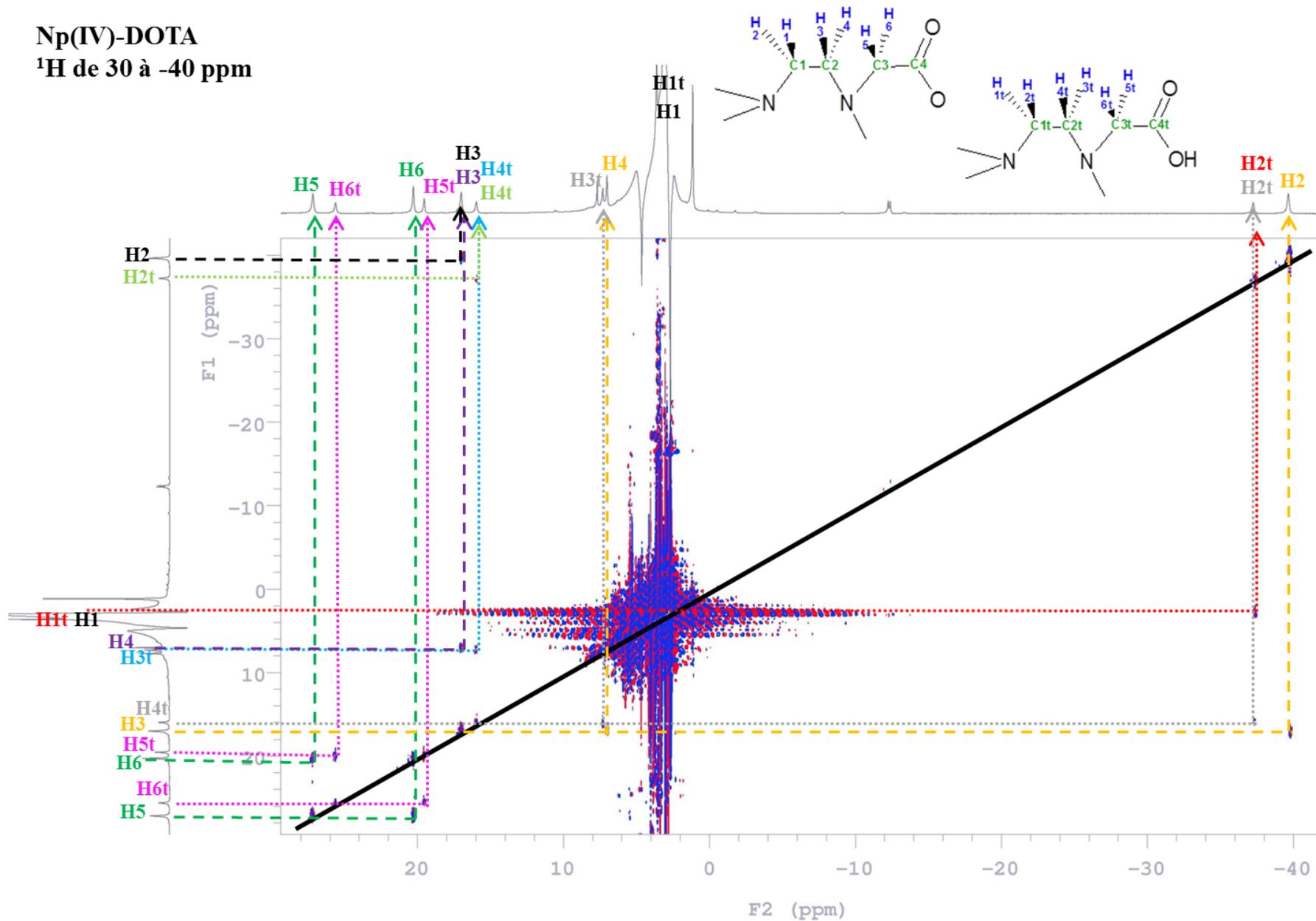
Np(IV)-DOTA

¹³C de 176 à -24 ppm



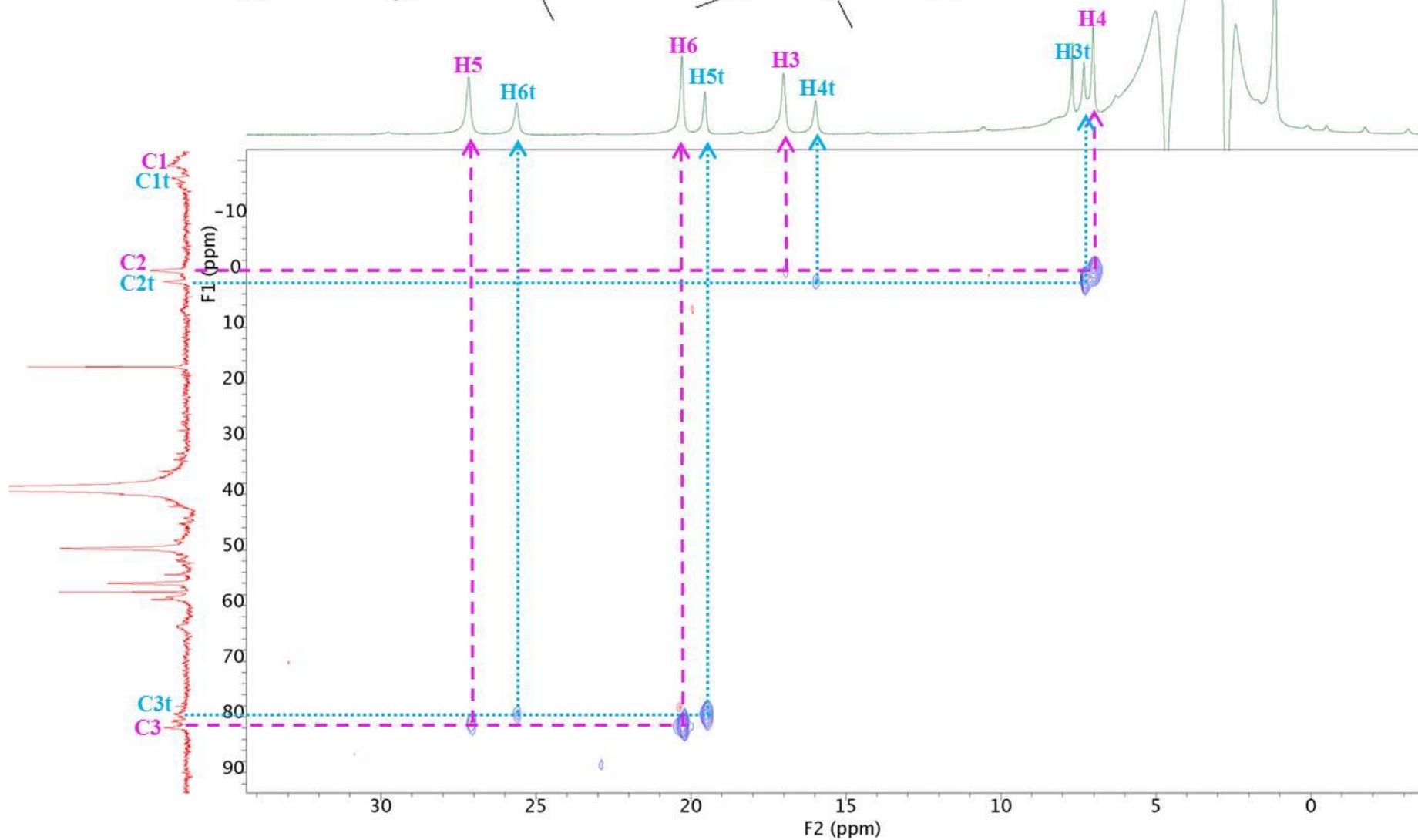
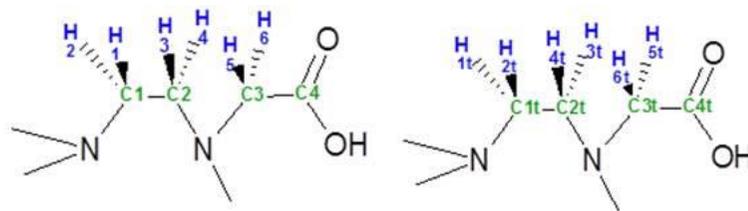
3.B) $\text{Np}^{\text{IV}}\text{-D}^{17}\text{OTA}$ – Spectre RMN gDQCOSY ($^1\text{H}/^1\text{H}$)

$\text{Np}(\text{IV})\text{-DOTA}$
 ^1H de 30 à -40 ppm



3.C) $\text{Np}^{\text{IV}}\text{-D}^{17}\text{OTA}$ – Spectre RMN gHSQCAD ($^1\text{H}/^{13}\text{C}$)

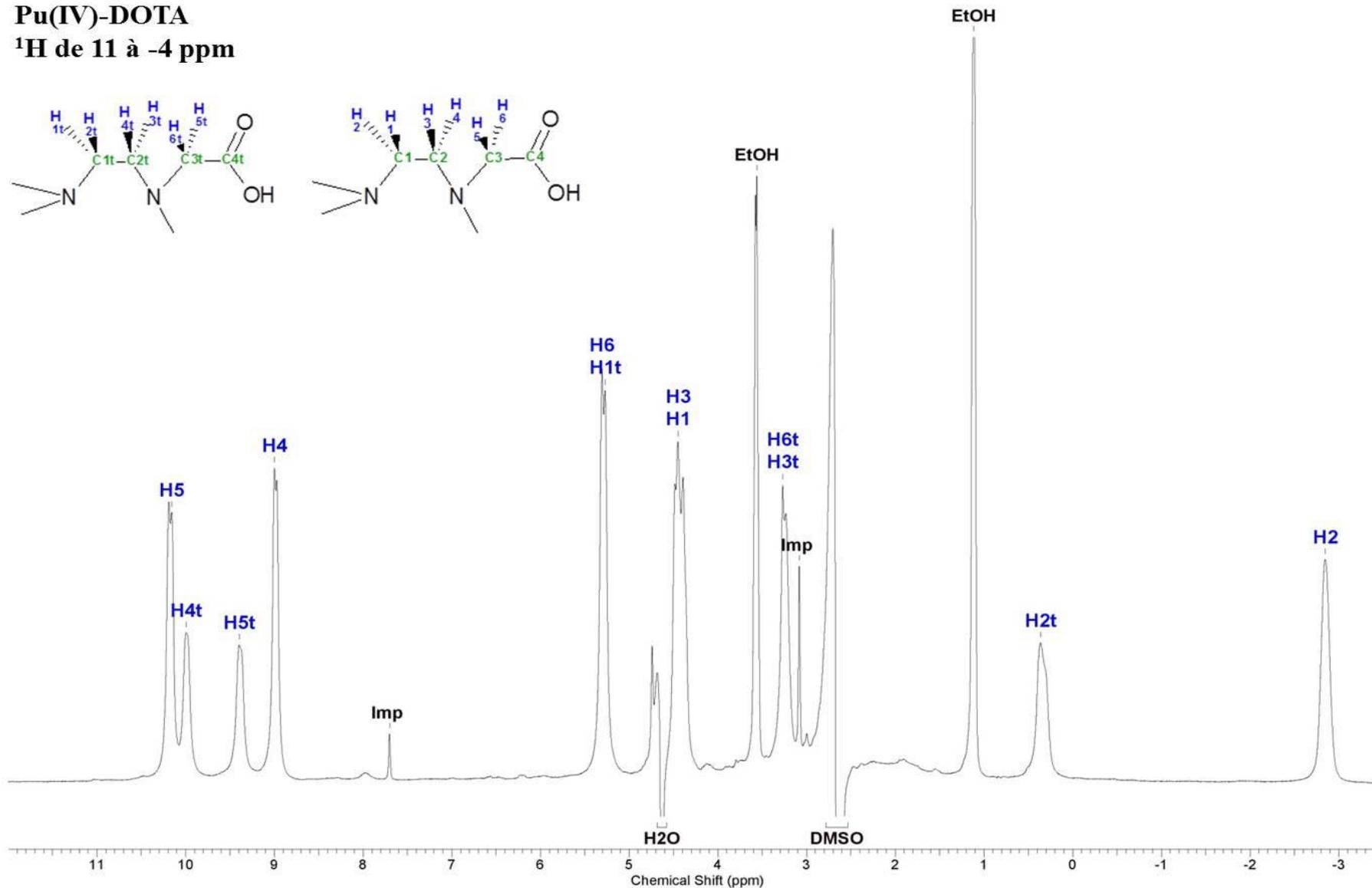
$\text{Np}(\text{IV})\text{-DOTA}$
 ^1H de 35 à -5 ppm
 ^{13}C de 90 à -10 ppm



4. Complexe Pu^{IV}-D¹⁷OTA – Spectres RMN ¹H, ¹³C

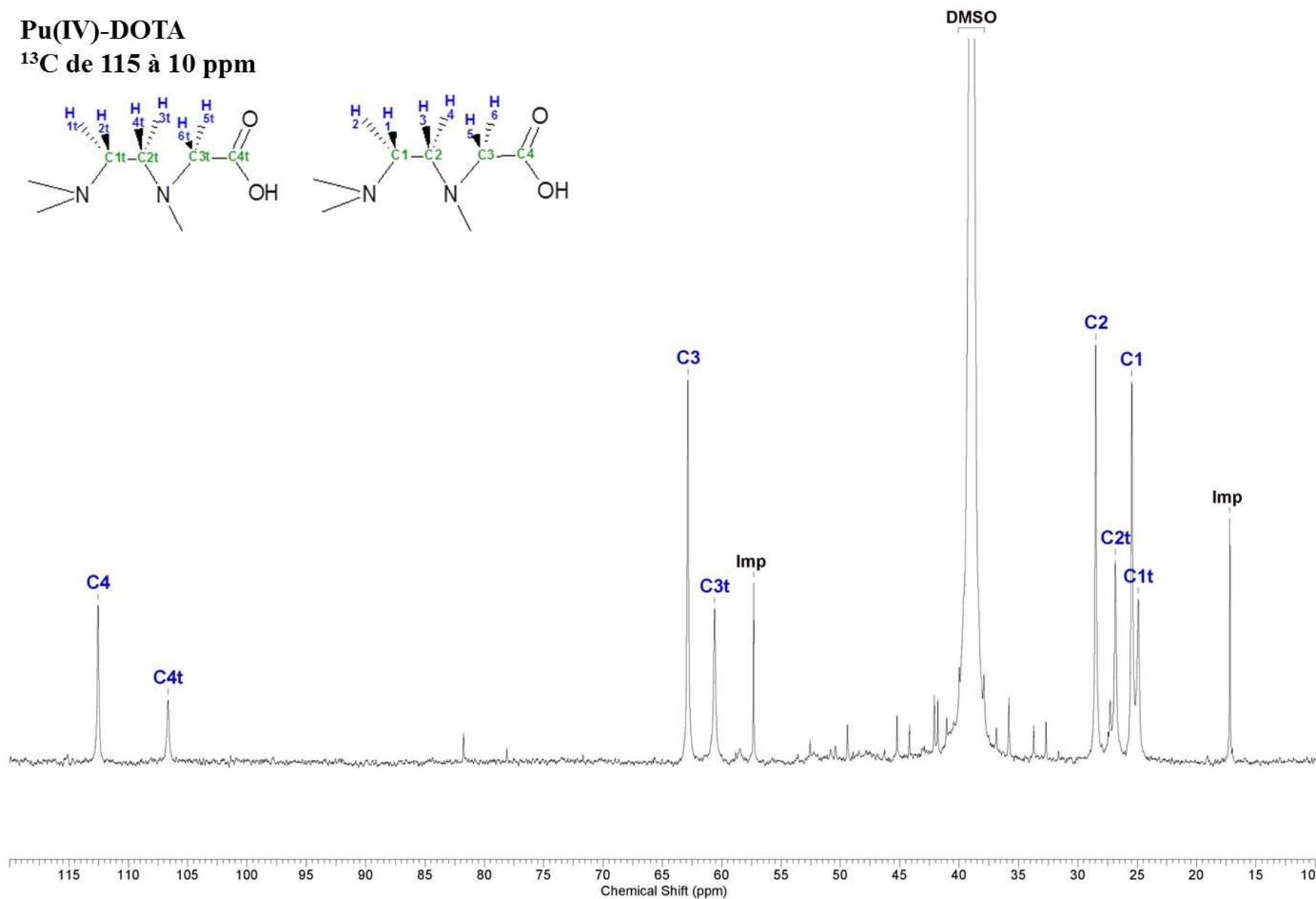
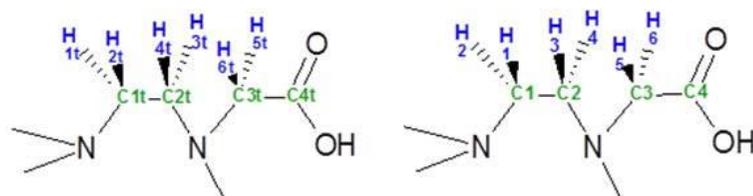
4.A) Pu^{IV}-D¹⁷OTA – Spectre RMN ¹H à 25°C

Pu(IV)-DOTA
¹H de 11 à -4 ppm

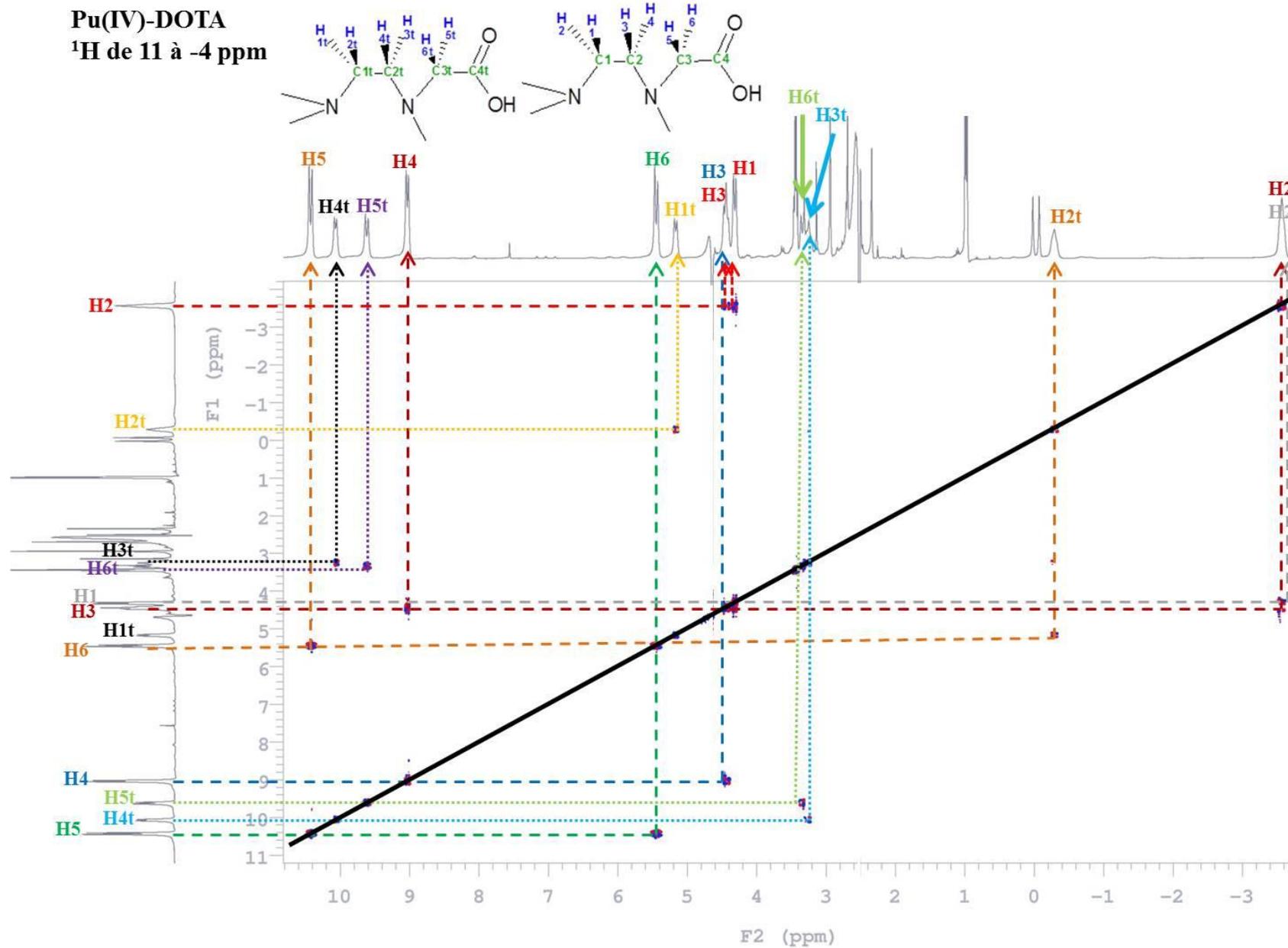


4.B) Pu^{IV}-D¹⁷OTA – Spectre RMN ¹³C à 25°C

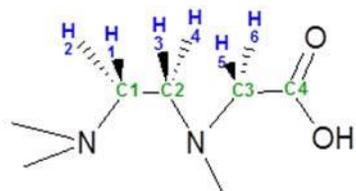
Pu(IV)-DOTA
¹³C de 115 à 10 ppm



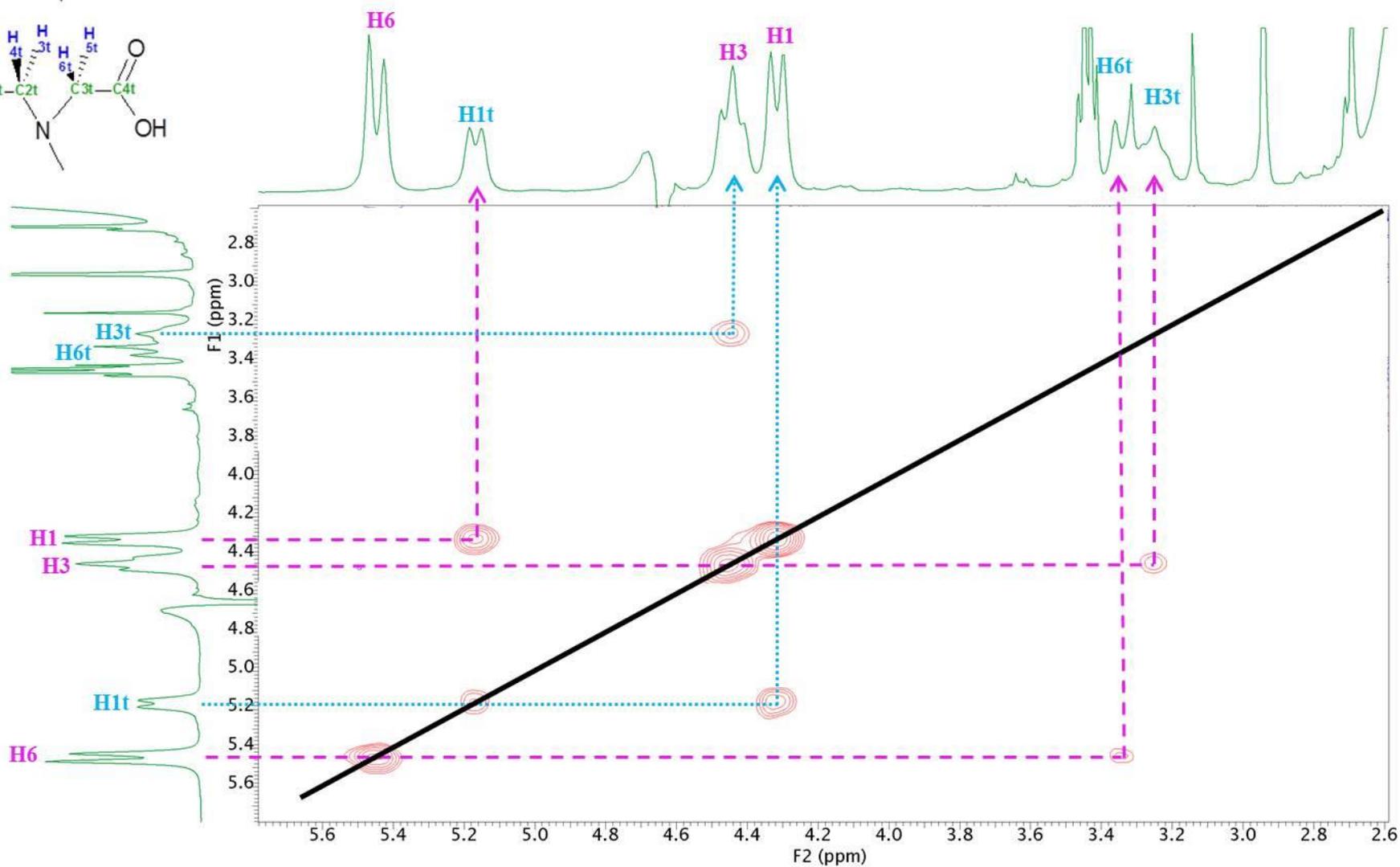
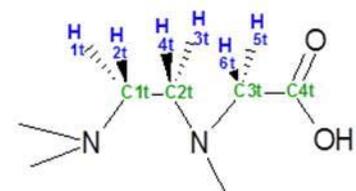
4.C) Pu^{IV}-D¹⁷OTA – Spectre RMN gDQCOSY (¹H/¹H) à 15°C



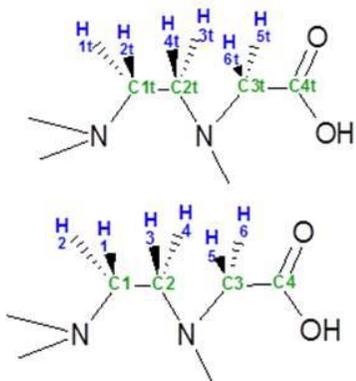
4.D) Pu^{IV}-D¹⁷OTA – Spectre RMN NOESY (¹H/¹H) à 15°C



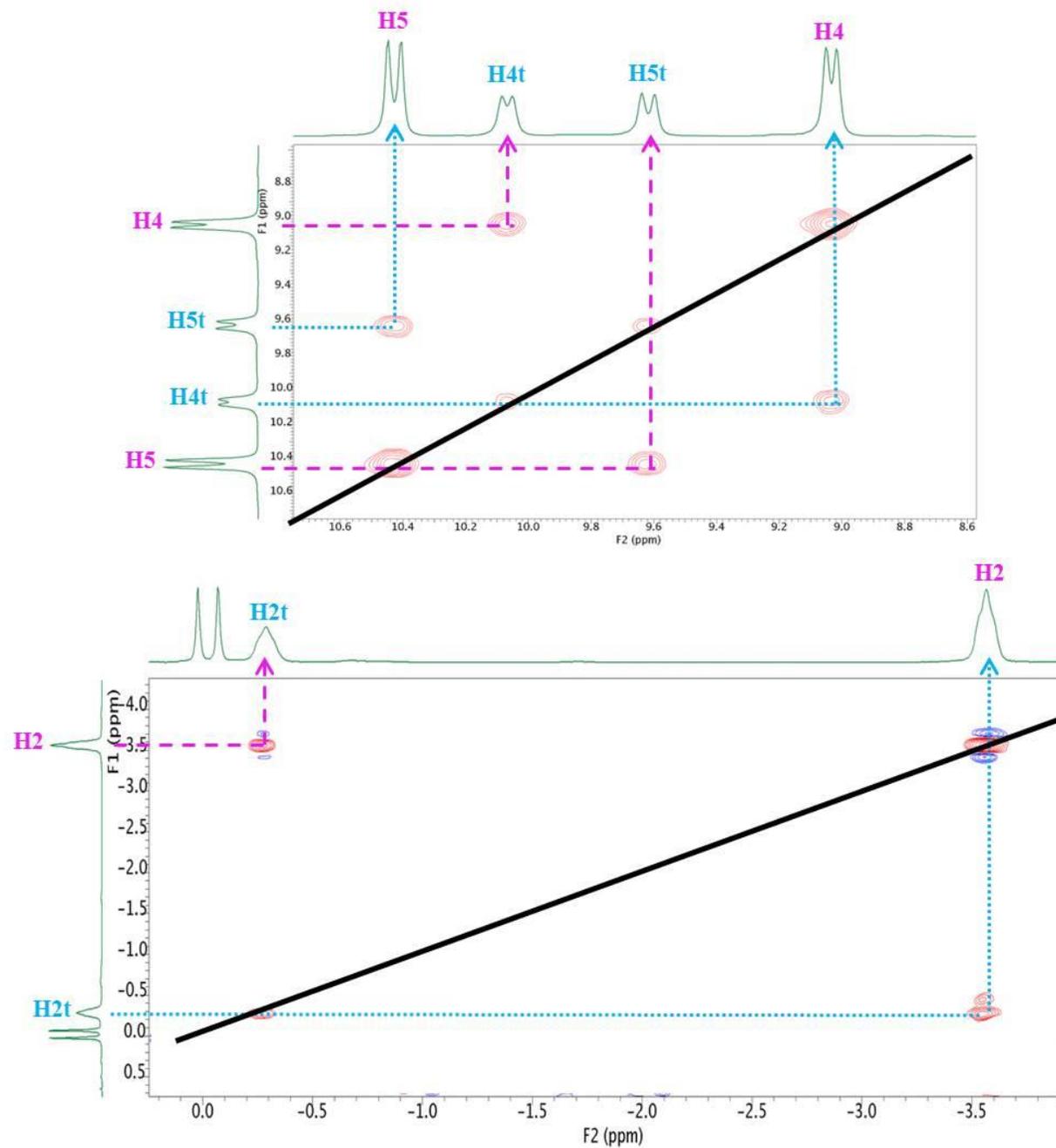
Pu(IV)-DOTA
¹H de 5.8 à 2.6 ppm



Pu(IV)-DOTA
¹H de 11 à 8.6 ppm

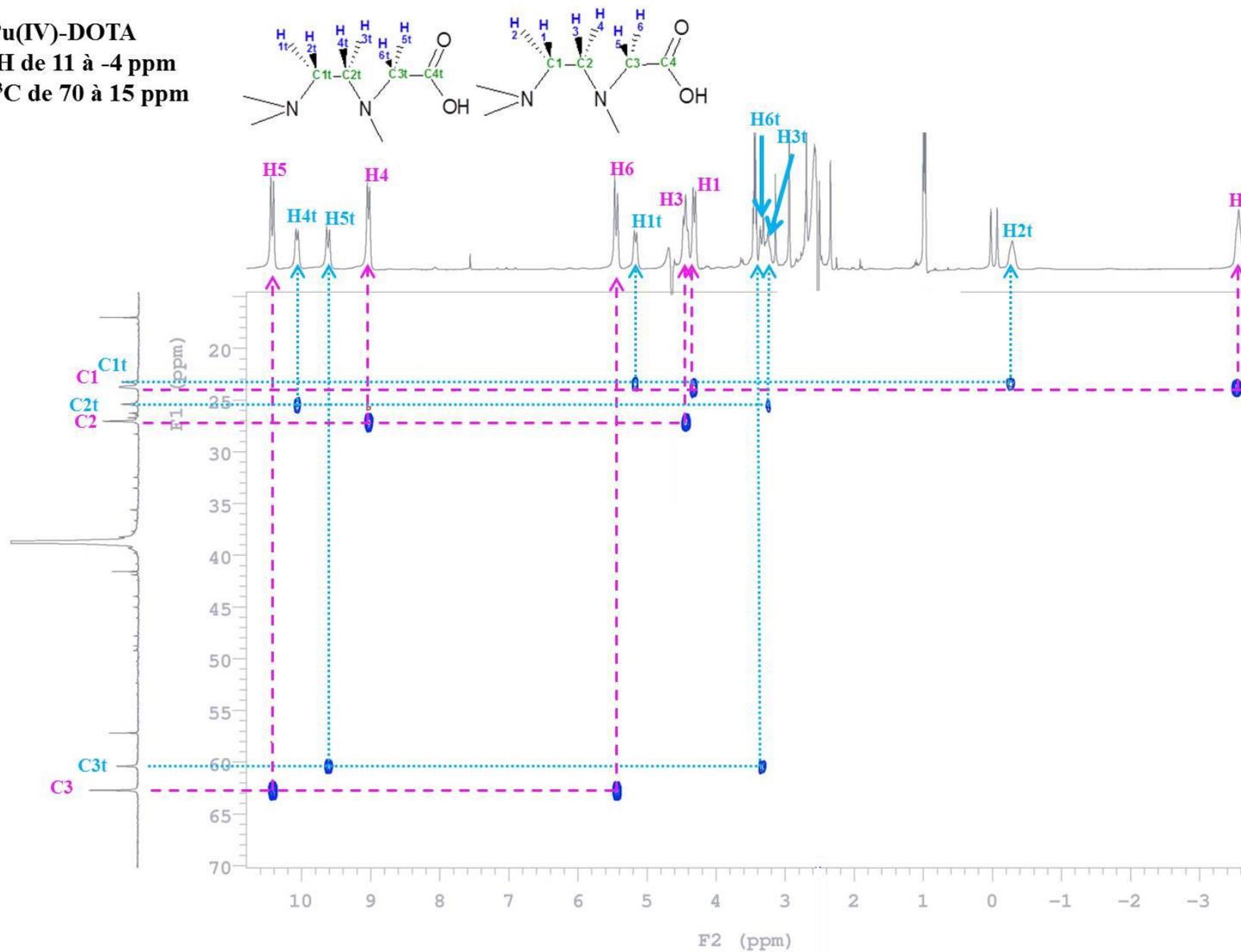


Pu(IV)-DOTA
¹H de 0.5 à -4 ppm



4.E) Pu^{IV}-D¹⁷OTA – Spectre RMN gHSQCAD (¹H/¹³C) à 15°C

Pu(IV)-DOTA
¹H de 11 à -4 ppm
¹³C de 70 à 15 ppm



Annexe I Protocole de synthèse du précurseur Th(acac)₄

Le protocole de synthèse est extrait du rapport de stage Master 2 de Freddy Bouclet à l'ICSM de Marcoule [139]. Cette synthèse de l'acétylacétonate de thorium est également décrite dans la littérature [141].

« A 5 g d'acétylacétone fraîchement distillée et dispersée dans 10 mL d'eau, une solution d'ammoniaque 6 N est ajoutée sous agitation jusqu'à solubilisation complète. Cette solution est mélangée avec une solution contenant 5 g de nitrate de thorium hydraté dans 40 mL d'eau. La solution d'ammoniaque 6 N est ajoutée goutte à goutte jusqu'à atteindre un pH de 8.5. Le précipité d'acétylacétonate de thorium est ensuite filtré, lavé et séché à l'air. L'acétylacétonate de thorium est solubilisé à température ambiante dans un minimum de toluène (au maximum 20 mL) et est purifié par cristallisations successives à -5°C. Après séchage sous vide à température ambiante, des cristaux incolores d'acétylacétonate de thorium Th(acac)₄ ou Th(C₅H₇O₂)₄ sont obtenus.

IR (4000-400 cm⁻¹, (s) : small, (m) : medium, (l) : large) : 1588 (l), 1528 (l), 1314 (s), 1267 (l), 1202 (s), 1193 (s), 1089 (s), 1021 (l), 945 (m), 925 (l), 852 (s), 809 (s), 794 (m), 782 (m), 766 (l), 657 (l), 524 (l), 398 (l) cm⁻¹.

¹H RMN (CD₃CN, 298 K): δ 5.59 (s, 1H, C-CH=C), 1.82 (s, 6H, 2x CH₃-C) ppm. »

Publications dans le cadre de cette thèse

Audras, M., Berthon, L., Berthon, C., Guillaumont, D., Dumas, T., Illy, M.C., Martin, N., Zilbermann, I., Moiseev, Y., Ben-Eliyahu, Y., Bettelheim, A., Cammelli, S., Hennig, C., Moisy, P., *Structural Characterization of Am(III)- and Pu(III)-DOTA Complexes*. *Inorganic Chemistry*, **2017**, 56 (20), 12248-12259.

Dalodière, E., Viro, M., Dumas, T., Guillaumont, D., Illy, M.C., Berthon, C., Guerin, L., Rossberg, A., Venault, L., Moisy, P., Nikitenko, S.I., *Structural and magnetic susceptibility characterization of Pu(V) aqua ion using sonochemistry as a facile synthesis method*, *Inorganic Chemistry Frontiers*, **2018**, 5, 100-111.

Illy, M.-C.; Autillo, M.; Bolvin, H.; Viro, M.; Dalodière, E.; Guerin, L.; Guillaumont, D.; Moisy, P.; Berthon, C., *Paramagnetism of aqueous actinide cations. Part III: Theoretical aspect and new measurements on An(V and VI)*. **En cours de rédaction.**

Références

1. Ewing, R.C., W. Runde, and T.E. Albrecht-Schmitt, *Environmental impact of the nuclear fuel cycle: Fate of actinides*. MRS Bulletin, 2010. **35**(11): p. 859-866.
2. Moisy, P. and C. Den Auwer, *Les Actinides, une découverte du XXe siècle* in *Monographie DEN - Le traitement-recyclage du combustible nucléaire usé*. 2008. p. 11-31.
3. Maher, K., J.R. Bargar, and G.E. Brown, *Environmental Speciation of Actinides*. Inorganic Chemistry, 2013. **52**(7): p. 3510-3532.
4. Berthon, C. and I. Farnan, *Applications of NMR in nuclear chemistry*, in *Nuclear Magnetic Resonance: Volume 45*. 2016, The Royal Society of Chemistry. p. 96-141.
5. Bleaney, B., *Paramagnetism of the actinide group*. Discussions of the Faraday Society, 1955. **19**: p. 112-118.
6. Bleaney, B., *Nuclear magnetic resonance shifts in solution due to lanthanide ions*. Journal of Magnetic Resonance (1969), 1972. **8**: p. 91-100.
7. Bleaney, B., et al., *Origin of lanthanide nuclear magnetic - Resonance shifts and their uses*. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1972(13): p. 791-793.
8. Autillo, M., *Etude du paramagnétisme des actinides en solution*. 2015, Université de Montpellier II, ED459.
9. Bertini, I., C. Luchinat, and G. Parigi, *Magnetic susceptibility in paramagnetic NMR*. Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, 2002. **40**(3): p. 249-273.
10. Golding, R.M. and M.P. Halton, *Theoretical study of N-14 and O-17 NMR shifts in lanthanide complexes*. Australian Journal of Chemistry, 1972. **25**(12): p. 2577-2581.
11. Pinkerton, A.A., M. Rossier, and S. Spiliadis, *Lanthanide-induced contact shifts. The average electron spin polarization, theory and experiment*. Journal of Magnetic Resonance (1969), 1985. **64**(3): p. 420-425.
12. Blackburn, O.A., et al., *Electromagnetic susceptibility anisotropy and its importance for paramagnetic NMR and optical spectroscopy in lanthanide coordination chemistry*. Dalton Transactions, 2016. **45**(16): p. 6782-6800.
13. Castro, G., et al., *Magnetic anisotropies in rhombic lanthanide(III) complexes do not conform to Bleaney's theory*. Inorganic Chemistry, 2016. **55**(7): p. 3490-3497.
14. Funk, A.M., et al., *Critical analysis of the limitations of Bleaney's theory of magnetic anisotropy in paramagnetic lanthanide coordination complexes*. Chemical Science, 2015. **6**(3): p. 1655-1662.
15. Krupa, J.C. and W.T. Carnall, *Electronic structure of U⁴⁺, Np⁴⁺ and Pu⁴⁺ doped into ThSiO₄ single-crystal*. Journal of Chemical Physics, 1993. **99**(11): p. 8577-8584.
16. Vidick, G., *Application de la résonance magnétique nucléaire à la chimie des actinides et au retraitement des combustibles nucléaires*. 2012, Université de Liège.
17. Fusaro, L. and M. Luhmer, *¹⁷O NMR study of diamagnetic and paramagnetic lanthanide(III)-DOTA complexes in aqueous solution*. Inorganic Chemistry, 2014. **53**(16): p. 8717-8722.
18. Audras, M., *Caractérisation structurale de complexe d'actinides (III) et (IV) par le ligand DOTA*. 2014, Université de Montpellier II, ED459.
19. Jan, S., *Etude du paramagnétisme des actinides en solution par RMN*. 2012, Université de Montpellier II, ED459.

20. Evans, D.F., *The determination of the paramagnetic susceptibility of substances in solution by nuclear magnetic resonance*. Journal of the Chemical Society (Resumed), 1959(JUN): p. 2003-2005.
21. Wall, T.F., et al., *Paramagnetism of aqueous actinide cations. Part I: Perchloric acid media*. Inorganic Chemistry, 2014. **53**(5): p. 2450-2459.
22. Autillo, M., et al., *Magnetic susceptibility of actinide(III) cations: an experimental and theoretical study*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016. **18**(9): p. 6515-6525.
23. Autillo, M., et al., *The influence of radioactive decay on actinide magnetic susceptibility measurements obtained using the Evans method*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014. **16**(18): p. 8608-8614.
24. Autillo, M., et al., *Paramagnetism of aqueous actinide cations. Part II: theoretical aspects and new measurements on An(IV)*. Inorganic Chemistry, 2016. **55**(23): p. 12149-12157.
25. Howland, J.J. and M. Calvin, *Paramagnetic susceptibilities and electronic structures of aqueous cations of elements 92 to 95*. Journal of Chemical Physics, 1950. **18**(3): p. 239-243.
26. Besien, E.V., K. Pierloot, and C. Görrler-Walrand, *Electronic spectra of Uranyl chloride complexes in acetone: a CASSCF/CASPT2 investigation*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2006. **8**(37): p. 4311-4319.
27. Koprowiak, F., *Etude théorique de l'anisotropie magnétique dans des dimères d'éléments f*. 2017, Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier).
28. Kahn, O., *Molecular magnetism*. 1993: VCH Publishers, Inc. (USA), 1993. 393.
29. Aquilante, F., et al., *Software news and update MOLCAS 7: the next generation*. Journal of Computational Chemistry, 2010. **31**(1): p. 224-247.
30. Frisch, M.J., et al., *Gaussian 09*. 2009, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA.
31. Moritz, A., X. Cao, and M. Dolg, *Quasirelativistic energy-consistent 5f-in-core pseudopotentials for divalent and tetravalent actinide elements*. Theoretical Chemistry Accounts, 2007. **118**(5): p. 845-854.
32. Hess, B.A., et al., *A mean-field spin-orbit method applicable to correlated wavefunctions*. Chemical Physics Letters, 1996. **251**(5-6): p. 365-371.
33. Bolvin, H., *An alternative approach to the g-matrix: Theory and applications*. ChemPhysChem, 2006. **7**(7): p. 1575-1589.
34. Feller, D., *The role of databases in support of computational chemistry calculations*. Journal of Computational Chemistry, 1996. **17**(13): p. 1571-1586.
35. Environmental Molecular Science Laboratory and Office of Science. *Basis Set Exchange v1.2.2*. 2015 October, 2015]; Available from: <https://bse.pnl.gov/bse/portal/>.
36. Schuchardt, K.L., et al., *Basis set exchange: A community database for computational sciences*. Journal of Chemical Information and Modeling, 2007. **47**(3): p. 1045-1052.
37. Jorge, F.E., et al., *Estimating the impact of an all-electron basis set and scalar relativistic effects on the structure, stability and reactivity of small copper clusters*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2016. **27**: p. 127-135.
38. Roos, B.O., P.R. Taylor, and P.E.M. Siegbahn, *A Complete Active Space SCF Method (CASSCF) using a density-matrix formulated SUPER-CI Approach*. Chemical Physics, 1980. **48**(2): p. 157-173.
39. Cramer, C.J., *Essentials of computational chemistry - Theories and models - Second edition*. John Wiley & Sons, 2004: p. 201-211.
40. Andersson, K., et al., *Second-order perturbation theory with a CASSCF reference function*. Journal of Physical Chemistry, 1990. **94**(14): p. 5483-5488.

41. Malmqvist, P.A., B.O. Roos, and B. Schimmelpfennig, *The restricted active space (RAS) state interaction approach with spin-orbit coupling*. Chemical Physics Letters, 2002. **357**(3-4): p. 230-240.
42. Roos, B.O., et al., *Main group atoms and dimers studied with a new relativistic ANO basis set*. Journal of Physical Chemistry A, 2004. **108**(15): p. 2851-2858.
43. Roos, B.O., et al., *New relativistic atomic natural orbital basis sets for lanthanide atoms with applications to the Ce diatom and LuF₃*. Journal of Physical Chemistry A, 2008. **112**(45): p. 11431-11435.
44. Stephens, P.J. and N. Harada, *ECD cotton effect approximated by the Gaussian curve and other methods*. Chirality, 2010. **22**(2): p. 229-233.
45. Gendron, F., et al., *Magnetic properties and electronic structure of Neptunyl(VI) complexes: Wavefunctions, orbitals, and crystal-field models*. Chemistry - A European Journal, 2014. **20**(26): p. 7994-8011.
46. Olsen, J., et al., *Determinant based configuration interaction algorithms for complete and restricted configuration interaction spaces*. The Journal of Chemical Physics, 1988. **89**(4): p. 2185-2192.
47. Carnall, W.T., et al., *Analysis of the crystal field spectra of the actinide tetrafluorides. 1. UF₄, NpF₄ and PuF₄*. Journal of Chemical Physics, 1991. **95**(10): p. 7194-7203.
48. Petit, L., et al., *A theoretical characterization of covalency in rare earth complexes through their absorption electronic properties: f-f transitions*. Inorganic Chemistry, 2006. **45**(18): p. 7382-7388.
49. Hennig, C., et al., *Comparative EXAFS investigation of Uranium(VI) and -(IV) aquo chloro complexes in solution using a newly developed spectroelectrochemical cell*. Inorganic Chemistry, 2005. **44**(19): p. 6655-6661.
50. Hashem, E., et al., *Emission spectroscopy of Uranium(IV) compounds: A combined synthetic, spectroscopic and computational study*. RSC Advances, 2013. **3**(13): p. 4350-4361.
51. Allen, P.G., et al., *Investigation of aquo and chloro complexes of UO₂²⁺, NpO₂⁺, Np⁴⁺, and Pu³⁺ by X-ray absorption fine structure spectroscopy*. Inorganic Chemistry, 1997. **36**(21): p. 4676-4683.
52. Giffaut, E., *Influence des ions chlorure sur la chimie des actinides. Effets de la radiolyse et de la température*. 1994, Paris 11.
53. Lemire, R.J., et al., *Chemical thermodynamics of Neptunium and Plutonium*. Vol. 4. 2001: Elsevier.
54. Buz'ko, V.Y., G.Y. Chuiko, and K.B. Kushkhov, *DFT study of the structure and stability of Pu(III) and Pu(IV) chloro complexes*. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2012. **57**(1): p. 62-67.
55. Berg, J.M., et al., *Characterization of multiple Pu(IV) chloride complexes in aqueous solution by coordinated visible absorption, EXAFS and crystal structure studies*. AIP Conference Proceedings, 2003. **673**(1): p. 236-237.
56. Conradson, S.D., et al., *Higher order speciation effects on Plutonium L-3 X-ray absorption near edge spectra*. Inorganic Chemistry, 2004. **43**(1): p. 116-131.
57. Ikeda-Ohno, A., et al., *Speciation and structural study of U(IV) and -(VI) in perchloric and nitric acid solutions*. Inorganic Chemistry, 2009. **48**(15): p. 7201-7210.
58. Ikeda-Ohno, A., et al., *Electrochemical and complexation behavior of neptunium in aqueous perchlorate and nitrate solutions*. Inorganic Chemistry, 2008. **47**(18): p. 8294-8305.
59. Kirk Veirs, D., et al., *Characterization of the nitrate complexes of Pu(IV) using absorption spectroscopy, ¹⁵N NMR, and EXAFS*. Journal of Alloys and Compounds, 1994. **213**: p. 328-332.
60. Allen, P.G., et al., *Characterization of aqueous Plutonium(IV) nitrate complexes by extended X-ray absorption fine structure spectroscopy*. Inorganic Chemistry, 1996. **35**(10): p. 2841-2845.

61. Berg, J.M., et al., *Speciation model selection by Monte Carlo analysis of optical absorption spectra: Plutonium(IV) nitrate complexes*. Applied Spectroscopy, 2000. **54**(6): p. 812-823.
62. Edelstein, N.M., *Reanalysis of the aqueous spectrum of the Neptunyl(V) [NpO₂⁺] Ion*. The Journal of Physical Chemistry A, 2015. **119**(45): p. 11146-11153.
63. Di Giandomenico, M.V., et al., *Structure of early actinides(V) in acidic solutions*. Radiochimica Acta, 2009. **97**(7): p. 347.
64. Dalodiere, E., et al., *Structural and magnetic susceptibility characterization of Pu(V) aqua ion using sonochemistry as a facile synthesis method*. Inorganic Chemistry Frontiers, 2018.
65. Hennig, C., et al., *The sulfate coordination of Np(IV), Np(V), and Np(VI) in aqueous solution*. Inorganic Chemistry, 2009. **48**(12): p. 5350-5360.
66. Danilo, C., et al., *Effects of the first hydration sphere and the bulk solvent on the spectra of the f² isoelectronic actinide compounds: U⁴⁺, NpO²⁺, and PuO₂²⁺*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2010. **12**(5): p. 1116-1130.
67. Matsika, S., et al., *Electronic structure and spectra of actinyl ions*. The Journal of Physical Chemistry A, 2001. **105**(15): p. 3825-3828.
68. Cohen, D., *The absorption spectra of plutonium ions in perchloric acid solutions*. Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry, 1961. **18**: p. 211-218.
69. Sornein, M.O., et al., *Uranyl complexation by chloride ions. Formation of a Tetrachlorouranium(VI) complex in room temperature ionic liquids [Bmim][Tf₂N] and [MeBu₃N][Tf₂N]*. Inorganic Chemistry, 2006. **45**(26): p. 10419-10421.
70. Polovov, I.B., et al., *In situ spectroscopy and spectroelectrochemistry of Uranium in high-temperature alkali chloride molten salts*. Inorganic Chemistry, 2008. **47**(17): p. 7474-7482.
71. Grigor'ev, M.S., et al., *Cation-cation interactions in NpO₂Cl. H₂O*. Radiochemistry (New-York), 1994. **35**(4): p. 382-387.
72. Su, J., W.H.E. Schwarz, and J. Li, *Electronic spectra and excited states of Neptunyl and its [NpO₂Cl₄]²⁻ complex*. Inorganic Chemistry, 2012. **51**(5): p. 3231-3238.
73. Runde, W., S.D. Reilly, and M.P. Neu, *Spectroscopic investigation of the formation of PuO₂Cl⁺ and PuO₂Cl₂ in NaCl solutions and application for natural brine solutions*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1999. **63**(19-20): p. 3443-3449.
74. Wilkerson, M.P. and J.M. Berg, *Near-Infrared photoluminescence from a Plutonyl ion*. The Journal of Physical Chemistry A, 2008. **112**(12): p. 2515-2518.
75. Gaunt, A.J., et al., *Structural and spectroscopic characterization of Plutonyl(VI) nitrate under acidic conditions*. Inorganic Chemistry, 2011. **50**(10): p. 4244-4246.
76. Gendron, F., et al., *Magnetic resonance properties of Actinyl carbonate complexes and Plutonyl(VI)-tris-nitrate*. Inorganic Chemistry, 2014. **53**(16): p. 8577-8592.
77. Tian, G., L. Rao, and S.J. Teat, *Thermodynamics, optical properties and coordination modes of Np(V) with dipicolinic acid*. Inorganic Chemistry, 2009. **48**(21): p. 10158-10164.
78. Yusov, A.B., et al., *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, 2013. **55**(3): p. 269-278.
79. Xu, C., et al., *Complexation of U(VI) with dipicolinic acid: Thermodynamics and coordination modes*. Inorganic Chemistry, 2013. **52**(5): p. 2750-2756.

80. Xu, C., et al., *Thermodynamic and structural trends in hexavalent actinyl cations: Complexation of dipicolinic acid with NpO_2^{2+} and PuO_2^{2+} in comparison with UO_2^{2+}* . Chemistry - A European Journal, 2013. **19**(49): p. 16690-16698.
81. Van Laar, B. and H. Schenk, *The development of powder profile refinement at the Reactor Centre Netherlands at Petten*. Acta Crystallographica Section A, 2018. **74**(2): p. 88-92.
82. Héron, J., *Propriétés magnétiques de $[\text{NpO}_2(\text{dpc})_2]^{2-}$ à l'état solide et en solution*. 2018, Chimie ParisTech.
83. Autillo, M., et al., *Paramagnetism of Aqueous Actinide Cations. Part II: Theoretical aspects and new measurements on An(IV)*. Inorganic Chemistry, 2016. **55**: p. 12149-12157.
84. Combes, J.M., et al., *EXAFS spectroscopic study of Neptunium(V) sorption at the alpha FeOOH water interface*. Environmental Science & Technology, 1992. **26**(2): p. 376-382.
85. Husar, R., et al., *Electrochemistry coupled with X-ray absorption spectroscopy: a setup dedicated to radioactive samples and its application to Neptunium chemistry in nitric acid solution*. en cours de rédaction.
86. Reich, T., et al., *The Rossendorf Beam Line ROBL - A dedicated experimental station for XAFS measurements of actinides and other radionuclides*. Radiochimica Acta, 2000. **88**(9-11): p. 633-637.
87. Panak Petra, J., et al., *X-ray absorption fine structure spectroscopy of Plutonium complexes with bacillus sphaericus*. Radiochimica Acta, 2002. **90**(6): p. 315.
88. Austin, J.P., et al., *The geometric structures, vibrational frequencies and redox properties of the actinyl coordination complexes ($[\text{AnO}_2(\text{L})_n]^m$; An= U, Pu, Np; L= H_2O , Cl^- , CO_3^{2-} , CH_3CO_2^- , OH^-) in aqueous solution, studied by density functional theory methods*. Dalton Transactions, 2009(30): p. 5902-5909.
89. Conradson, S.D., *Application of X-ray absorption fine structure spectroscopy to materials and environmental science* Applied spectroscopy, 1998. **52**: p. 252A-279A.
90. Knope, K.E. and L. Soderholm, *Solution and solid-state structural chemistry of actinide hydrates and their hydrolysis and condensation products*. Chemical Reviews, 2013. **113**(2): p. 944-994.
91. McGarvey, B.R., *TEMPERATURE-DEPENDENCE OF THE PSEUDO-CONTACT SHIFT IN LANTHANIDE SHIFT-REAGENTS*. Journal of Magnetic Resonance, 1979. **33**(2): p. 445-455.
92. Horrocks, W.D., *TEMPERATURE DEPENDENCIES OF LANTHANIDE-INDUCED NMR SHIFTS - EVALUATION OF THEORETICAL APPROACHES AND EXPERIMENTAL-EVIDENCE*. Journal of Magnetic Resonance, 1977. **26**(2): p. 333-339.
93. Schmitz, C., et al., *Protein structure determination from pseudocontact shifts using ROSETTA*. Journal of Molecular Biology, 2012. **416**(5): p. 668-677.
94. Desreux, J.F., *Nuclear magnetic resonance spectroscopy of lanthanide complexes with a tetraacetic tetraaza macrocycle. Unusual conformation properties*. Inorganic Chemistry, 1980. **19**(5): p. 1319-1324.
95. Benetollo, F., et al., *Structural variations across the lanthanide series of macrocyclic DOTA complexes: insights into the design of contrast agents for magnetic resonance imaging*. Inorganic Chemistry, 2003. **42**(1): p. 148-157.
96. Boros, E., et al., *Gd(DOTAAlaP): exploring the boundaries of fast water exchange in Gadolinium-based magnetic resonance imaging contrast agents*. Inorganic Chemistry, 2014. **53**(13): p. 6985-6994.
97. Grogna, M., et al., *Design and synthesis of novel DOTA(Gd^{3+})-polymer conjugates as potential MRI contrast agents*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**: p. 12917-12926.

98. Stasiuk, G.J. and N.J. Long, *The ubiquitous DOTA and its derivatives: the impact of 1,4,7,10-tetraazacyclododecane-1,4,7,10-tetraacetic acid on biomedical imaging*. Chemical Communications, 2013. **49**: p. 2732-2746.
99. Wang, X., et al., *A kinetic investigation of the lanthanide DOTA chelates. Stability and rates of formation and of dissociation of a macrocyclic Gadolinium(III) polyaza polycarboxylic MRI contrast agent*. Inorganic Chemistry, 1992. **31**(6): p. 1095-1099.
100. Dawsey, A.C., et al., *Introductory chemistry: A molar relaxivity experiment in the High School classroom*. Journal of Chemical Education, 2013. **90**(7): p. 922-925.
101. Chaves, S., et al., *A novel tripodal tris-hydroxypyrimidinone sequestering agent for trivalent hard metal ions: synthesis, complexation and in vivo studies*. Dalton Transactions, 2013. **42**(17): p. 6033-6045.
102. Jacques, V. and J.F. Desreux, *Quantitative two-dimensional EXSY spectroscopy and dynamic behavior of a paramagnetic lanthanide macrocyclic chelate: YbDOTA(DOTA = 1,4,7,10-tetraazacyclododecane-N,N',N'',N'''-tetraacetic acid)*. Inorganic Chemistry, 1994. **33**(18): p. 4048-4053.
103. Jacques, V. and J.F. Desreux, *Complexation of Thorium(IV) and Uranium(IV) by a hexaacetic hexaaza macrocycle: Kinetic and thermodynamic topomers of actinide chelates with a large Cavity ligand*. Inorganic Chemistry, 1996. **35**(25): p. 7205-7210.
104. Moreau, J., et al., *Complexing mechanism of the Lanthanide cations Eu^{3+} , Gd^{3+} , and Tb^{3+} with 1,4,7,10-tetrakis(carboxymethyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecane (DOTA) - Characterization of three successive complexing phases: Study of the thermodynamic and structural properties of the complexes by potentiometry, luminescence spectroscopy, and EXAFS*. Chemistry - A European Journal, 2004. **10**(20): p. 5218-5232.
105. Aime, S., et al., *Conformational and coordination equilibria on DOTA complexes of lanthanide metal ions in aqueous solution studied by ^1H -NMR spectroscopy*. Inorganic Chemistry, 1997. **36**(10): p. 2059-2068.
106. Brücher, E., G. Laurency, and Z.S. Makra, *Studies on the kinetics of formation and dissociation of the Cerium(III)-DOTA complex*. Inorganica Chimica Acta, 1987. **139**(1): p. 141-142.
107. Tei, L., et al., *Thermodynamic stability, kinetic inertness and relaxometric properties of monoamide derivatives of lanthanide (III) DOTA complexes*. Dalton transactions, 2015. **44**(12): p. 5467-5478.
108. Woods, M., et al., *Correlation of water exchange rate with isomeric composition in diastereoisomeric Gadolinium complexes of Tetra(carboxyethyl)DOTA and related macrocyclic ligands*. Journal of the American Chemical Society, 2000. **122**(40): p. 9781-9792.
109. Aime, S., M. Botta, and G. Ermondi, *NMR study of solution structures and dynamics of lanthanide(III) complexes of DOTA*. Inorganic Chemistry, 1992. **31**(21): p. 4291-4299.
110. Mayer, F., et al., *^{17}O NMR and density functional theory study of the dynamics of the carboxylate groups in DOTA complexes of lanthanides in aqueous solution*. Inorganic Chemistry, 2012. **51**(1): p. 170-178.
111. Cosentino, U., et al., *Conformational characterization of lanthanide(III)-DOTA complexes by ab-initio investigation in vacuo and in aqueous solution*. Journal of the American Chemical Society, 2002. **124**(17): p. 4901-4909.
112. Marques, M.P.M., et al., *NMR conformational study of the lanthanide (III) complexes of DOTA in aqueous solution*. Journal of Alloys and Compounds, 1995. **225**(1-2): p. 303-307.
113. Babailov, S.P., P.V. Dubovskii, and E.N. Zapolotsky, *Paramagnetic lanthanides as magnetic resonance thermo-sensors and probes of molecular dynamics: Holmium-DOTA complex*. Polyhedron, 2014. **79**: p. 277-283.
114. Spirlet, M.R., et al., *Crystal and molecular structure of sodium aquo (1,4,7,10-tetraazacyclododecane-1,4,7,10-tetraacetato)Europate(III) tetrahydrate, $\text{Na}^+(\text{EuDOTA}\cdot\text{H}_2\text{O})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, and its relevance to NMR-*

- studies of the conformational behavior of the lanthanide complexes formed by the macrocyclic ligand DOTA.* Inorganic Chemistry, 1984. **23**(3): p. 359-363.
115. Thuery, P., *The first crystal structure of an actinide complex of the macrocyclic ligand DOTA: A two-dimensional Uranyl-organic framework.* CrystEngComm, 2008. **10**(7): p. 808-810.
 116. Thuery, P., *Structural variability in Uranyl-lanthanide heterometallic complexes with DOTA and oxalato ligands.* CrystEngComm, 2009. **11**(11): p. 2319-2325.
 117. Do, Q.N., et al., *General synthetic and physical methods*, in *Contrast agents for MRI: Experimental methods*. 2017, Royal Society of Chemistry Publishing. p. 1-120.
 118. Howard, J.A.K., et al., *Structure and dynamics of all of the stereoisomers of europium complexes of tetra(carboxyethyl) derivatives of DOTA: Ring inversion is decoupled from cooperative arm rotation in the RRRR and RRRS isomers.* Chemical Communications, 1998: p. 1381-1382.
 119. Boulon, M.E., et al., *Magnetic anisotropy and spin-parity effect along the series of lanthanide complexes with DOTA.* Angewandte Chemie International Edition, 2013. **52**(1): p. 350-354.
 120. Cucinotta, G., et al., *Magnetic anisotropy in a Dysprosium/DOTA single-molecule magnet: Beyond simple magneto-structural correlations.* Angewandte Chemie International Edition, 2012. **51**(7): p. 1606-1610.
 121. Audras, M., et al., *Investigation of actinides(III)-DOTA complexes by electrospray ionization mass spectrometry.* Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2015. **303**(3): p. 1897-1909.
 122. David, F.H. and B. Fourest, *Structure of trivalent lanthanide and actinide aquo ions.* New Journal of Chemistry, 1997. **21**(2): p. 167-176.
 123. Tamain, C., et al., *Coordination of tetravalent actinides (An=Th^{IV}, U^{IV}, Np^{IV}, Pu^{IV}) with DOTA: From dimers to hexamers.* Chemistry – A European Journal, 2017. **23**(28): p. 6864-6875.
 124. Martel, L., et al., *A nuclear magnetic resonance spectrometer concept for hermetically sealed magic angle spinning investigations on highly toxic, radiotoxic, or air sensitive materials* Review of Scientific Instrument, 2013. **84**(5): p. 055112.
 125. Martel, L., et al., *High-resolution solid-state Oxygen-17 NMR of actinide-bearing compounds: An insight into the 5f chemistry.* Inorganic Chemistry, 2014. **53**(13): p. 6928-6933.
 126. Drechsler, A. and F. Separovic, *Solid-state NMR structure determination.* IUBMB Life, 2003. **55**(9): p. 515-523.
 127. Fusaro, L., G. Casella, and A. Bagno, *Direct detection of ¹⁷O in [Gd(DOTA)]⁻ by NMR spectroscopy.* Chemistry - A European Journal, 2015. **21**(5): p. 1955-1960.
 128. Fusaro, L., et al., *Insight into the dynamics of lanthanide-DTPA complexes as revealed by Oxygen-17 NMR.* Inorganic Chemistry, 2012. **51**(15): p. 8455-8461.
 129. Fusaro, L. and M. Luhmer, *An oxygen-17 dynamic NMR study of the Pr-DOTA complex.* Dalton Transactions, 2014. **43**(3): p. 967-972.
 130. Yamada, K., *Recent applications of solid-state ¹⁷O NMR*, in *Annual Reports on NMR Spectroscopy*. 2010, Elsevier. p. 115-158.
 131. Tarasov, V.P., G.A. Kirakosyan, and K.E. German, *⁹⁹Tc NMR determination of the oxygen isotope content in ¹⁸O-enriched water.* Magnetic Resonance in Chemistry, 2018. **56**(3): p. 183-189.
 132. Tarasov, V.P., G.A. Kirakosyan, and K.E. German, *Oxygen isotope effect on NMR parameters of pertechnetate anion TcO₄⁻.* Russian Journal of Physical Chemistry B, 2015. **9**(2): p. 185-192.
 133. Jacques, V. and J.F. Desreux, *Kinetically and thermodynamically stable isomers of thorium chelates of polyaza polycarboxylic macrocycles.* Journal of alloys and compounds, 1994. **213**: p. 286-289.

134. Chachaty, C., *Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire*. Techniques de l'ingénieur Techniques d'analyse, 1984. **Archives P2880**: p. 1-21.
135. Choppin, G.R., *Solution chemistry of the actinides*. Radiochimica Acta, 1983. **32**(1-3): p. 43-53.
136. D'Angelo, P., et al., *Revised ionic radii of lanthanoid(III) ions in aqueous solution*. Inorganic Chemistry, 2011. **50**(10): p. 4572-4579.
137. Shannon, R.D., *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. Acta Crystallographica Section A, 1976. **32**(5): p. 751-767.
138. Choppin, G.R. and M.P. Jensen, *Actinides in solution: complexation and kinetics*, in *The chemistry of the actinide and transactinide elements*. 2008, Springer. p. 2524-2621.
139. Bouclet, F., *Synthèse et étude de précurseurs de Thorium-tributylphosphate*. 2013, Université de Montpellier II.
140. Aly, M.M. and A.M. El-Awad, *The reactivity of the coordinated ligand in Th(IV) acetylacetonate towards protons; the characterization of some mixed ligand complexes for the metal ion*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1980. **42**(4): p. 567-571.
141. Young, R.C., J. Kovitz, and L. Marchi, *Thorium acetylacetonate (tetrakis(2, 4-pentanediono)Thorium)*. Inorganic Syntheses, 1946. **2**: p. 123-125.
142. Behrning, T., et al., *Cerium acetylacetonates - new aspects, including the lamellar clathrate [Ce(acac)₄]·10H₂O*. Inorganica Chimica Acta, 2003. **352**: p. 229-237.
143. Young, R.C., C. Goodman, and J. Kovitz, *The determination of the vapor pressure of Thorium acetylacetonate by radioactivity measurements*. Journal of the American Chemical Society, 1939. **61**(4): p. 876-878.

« Etude du comportement paramagnétique des actinides en solution avec des ligands polyaminocarboxylates cycliques »

Le comportement paramagnétique des cations actinide (éléments 5f) peut être étudié via la spectroscopie RMN liquide en suivant deux axes de recherche complémentaires : les susceptibilités magnétiques et les déplacements chimiques. Dans un premier temps, lorsque les interactions entre le cation actinide et le ligand sont négligeables, la susceptibilité magnétique molaire est accessible par la méthode d'Evans. Cette méthode est applicable pour des échantillons en solution autour de la température ambiante. Elle a été confrontée à la mesure SQUID sur échantillon solide à très basses températures pour le complexe $[\text{NpO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$. Les deux méthodes ont donné des susceptibilités magnétiques molaires du même ordre de grandeur même si ce composé n'est pas optimal pour la comparaison. La méthode d'Evans a été utilisée pour compléter les données expérimentales de la littérature. La mesure de la susceptibilité magnétique du cation $\text{Pu}^{\text{VO}_2^+}$ ($5f^6$) en milieu non complexant a été mesurée au laboratoire. Les calculs de susceptibilités magnétiques molaires réalisés par la méthode SO-CASPT2 pour les cations actinide aux degrés d'oxydation (+IV), (+V) et (+VI) ($\text{An}^{\text{IV}} = \text{U}^{\text{IV}}, \text{Np}^{\text{IV}}, \text{Pu}^{\text{IV}}$ et $\text{An}^{\text{V/VI}} = \text{Np}^{\text{V/VI}}, \text{Pu}^{\text{V/VI}}$) en milieux non complexant puis complexants chlorure et nitrate ont été comparés avec les valeurs expérimentales. Les cations actinide ont montré une sensibilité à la nature et géométrie de leur première sphère de coordination. Il a été mis en évidence que le cation Np^{VI} ($5f^1$) possède un état fondamental sensiblement affecté par la modification de la symétrie du complexe. A partir des niveaux électroniques calculés, des premiers calculs de spectres d'absorption de ces mêmes complexes ont pu être réalisés. L'absorbance principale calculée est en bon accord avec les spectres d'absorption expérimentaux malgré un décalage systématique des spectres calculés vers le rouge, assimilable à un effet néphélauxétique.

Dans un deuxième temps, l'utilisation de la Théorie de Bleaney a permis l'étude des déplacements chimiques et plus précisément, du terme de contact des complexes de symétrie C_4 d'actinide au degré d'oxydation (+IV) avec le ligand DOTA ($\text{An}^{\text{IV}} = \text{Th}^{\text{IV}}, \text{U}^{\text{IV}}, \text{Np}^{\text{IV}}, \text{Pu}^{\text{IV}}$). Cette contribution de contact a été accessible par la RMN de l'oxygène 17 (^{17}O), atome directement lié au centre paramagnétique. Le DOTA a été enrichi en ^{17}O avant la synthèse du complexe en phase organique DMSO/ CHCl_3 . Ces complexes ont été caractérisés par spectrophotométrie UV-Visible-NIR et spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C . Une difficulté de synthèse a été rencontrée pour le complexe de $\text{Th}^{\text{IV}}\text{-D}^{17}\text{OTA}$, composante diamagnétique nécessaire à l'extraction des termes de contact purement paramagnétiques. D'autres voies de synthèses ont été explorées.

Mots Clés : Actinides, RMN, Paramagnétisme, Susceptibilité magnétique, Déplacement chimique, DOTA.

“Study of actinide's paramagnetic behavior in solution with cyclic polyaminocarboxylate ligands”

The actinide cation's (5f elements) paramagnetic behavior may be studied by liquid NMR spectroscopy. Two complementary lines of research have been pursued: molar magnetic susceptibility (χ_M) and chemical shift (δ).

Firstly, magnetic susceptibility is easy to determine by the Evans' method when there is no interaction between actinide cations and ligands. This method, with samples in solution at room temperature, has been compared to SQUID measurements using solid samples at very low temperatures for the $[\text{NpO}_2(\text{DPC})_2\text{Li}_2]$ complex. Both methods produce molar magnetic susceptibilities with the same order of magnitude even if this compound is not the best one to the comparison. The Evans' method has been used to complete experimental data from literature. The molar magnetic susceptibility measurement in a non-complexing medium for the $\text{Pu}^{\text{VO}_2^+}$ ($5f^6$) cation has been measured in the laboratory. Molar magnetic susceptibility calculations were carried out using the SO-CASPT2 method for (+IV), (+V) and (+VI) actinide cations ($\text{An}^{\text{IV}} = \text{U}^{\text{IV}}, \text{Np}^{\text{IV}}, \text{Pu}^{\text{IV}}$ and $\text{An}^{\text{V/VI}}: \text{Np}^{\text{V/VI}}, \text{Pu}^{\text{V/VI}}$) in a non-complexing medium, then in chloride and nitrate complexing media. They have been compared with experimental values. The molar magnetic susceptibilities of actinide cations have been shown to be sensitive to the nature and geometry of their first coordination sphere. It has been revealed that the fundamental state of Np^{VI} ($5f^1$) cation is affected by changing the symmetry of the complex. From calculated electronic states, first absorption spectra calculations of these complexes have been carried out. A good matching between major calculated and experimental absorbances has been obtained. A red-shift was applied to the calculated absorption spectra to fit better with the experimental ones. This shift may be related to a nephelauxetic effect.

Secondly, the use of Bleaney's Theory has allowed the study of chemical shifts. And precisely, this work has been focused on the contact contribution for C_4 symmetry An^{IV} complexed with DOTA ligand ($\text{An}^{\text{IV}} = \text{Th}^{\text{IV}}, \text{U}^{\text{IV}}, \text{Np}^{\text{IV}}, \text{Pu}^{\text{IV}}$). This contact contribution is observable via NMR of oxygen-17 (^{17}O) because oxygen atoms are directly linked to the paramagnetic cation. Therefore, the DOTA ligand was enriched in ^{17}O before the actinide complex synthesis in a DMSO/ CHCl_3 organic phase. These complexes have been characterized by UV-Visible-NIR spectrophotometry and ^1H , ^{13}C NMR spectroscopy. But, some synthesis difficulties have been encountered to the diamagnetic $\text{Th}^{\text{IV}}\text{-D}^{17}\text{OTA}$ ($5f^0$) complex. This diamagnetic component is required to extract pure paramagnetic contact contribution. In that case, other ways of synthesis have been investigated.

Keywords: Actinides, NMR, Paramagnetism, Magnetic susceptibility, Chemical shift, DOTA ligand.