

Etude en solution des propriétés de chélation d'acides hydroxamiques

Auteurs : Lauryn Quinodoz,
Olimpia Mamula Steiner,
Michel Meyer

Introduction

L'exploitation des mines d'uranium, la production (~65 kt/an) et le retraitement du combustible nucléaire, l'utilisation des engrais phosphatés en agriculture et la combustion du charbon constituent les principales sources de rejet dans l'environnement de l'uranium, élément hautement radio-toxique. Naturellement présents dans les sols à des teneurs de plusieurs $\mu\text{mol/kg}$, les sidérophores sont des molécules solubles dans l'eau de faible poids moléculaire, sécrétées par de très nombreuses bactéries et levures.[1] Leur fonction biologique première est de solubiliser les oxohydroxydes ferriques (rouille) et d'assurer l'approvisionnement des microorganismes en fer(III), élément indispensable à leur survie. Plusieurs sidérophores se sont révélés aptes à solubiliser *in vitro* UO_2 ou à complexer efficacement l'ion UO_2^{2+} . De ce fait, ces composés sont susceptibles d'accélérer la dispersion des radionucléides dans l'environnement en facilitant les transferts dans les différents compartiments de la biosphère, accroissant ainsi les risques de contamination des chaînes alimentaires. A ce titre, il est important de mieux comprendre la chimie de coordination de sidérophores ou d'analogues de synthèse vis-à-vis des actinides, dont l'uranium(VI), mais aussi des éléments compétiteurs majeurs présents dans les eaux naturelles, tels que le calcium et le magnésium.

Les travaux réalisés par Lauryn Quinodoz lors de son stage à l'institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne (ICMUB) à Dijon (France) s'inscrivent dans ce contexte,



puisque'ils ont porté sur des analogues de sidérophores de la famille des acides hydroxamiques. La fonction acide hydroxamique est constituée d'une hydroxylamine sur un groupe carbonyle (Fig. 1) et la structure est telle que la rotation autour de la liaison C-N centrale est restreinte. [2] La molécule prédomine en solution aqueuse sous la forme dite E, dans laquelle les deux atomes d'oxygène sont mal orientés pour permettre la coordination d'un cation métallique de façon bidentée. Ainsi, pour réaliser la formation d'un cycle chélate autour d'un centre métallique, un atome d'oxygène doit tourner autour de la liaison C-N pour les rapprocher tous les deux, comme on le trouve dans le conformère Z qui est prédisposé à la chélation. Le coût énergétique de cette rotation correspond à environ 5 kJ/mol.

Résultats et discussion

Des ligands modèles avec des structures proches de sidérophores naturels ont été étudiés dans ce projet dans le but de connaître leur capacité

à complexer certains cations métalliques (Fig. 2). Des études antérieures avaient déjà été permises de déterminer les constantes de stabilité des complexes formés entre l'ion uranyle (UO_2^{2+}) et les acides dihydroxamiques modèles ($\text{L}^{\text{CyPr}}{}^{2-}$ et LTF^{2-}) (Fig. 2).[2] Le projet s'est donc orienté sur des cations potentiellement interférents, majoritairement présents dans les eaux naturelles, à savoir le magnésium et le calcium qui auraient la capacité d'entrer en compétition avec l'ion uranyle lors de la complexation. Tout d'abord, les constantes de protonation de ces ligands ont été déterminées à partir de titrages potentiométriques analysés à l'aide du logiciel Hyperquad. Les valeurs mesurées sont proches de celles attendues dans la littérature, à savoir entre $\text{pK}_a \sim 8$ et 9: $\log K_{011} = 9.21(4)$ et $\log K_{012} = 8.45(1)$ pour LTF^{2-} , $\log K_{011} = 9.69(2)$, $\log K_{012} = 9.02(0)$, $\log K_{013} = 8.49(1)$ et $\log K_{014} = 7.88(0)$ pour LiPIPO^{4-} , à 25 °C et à une force ionique de $I = 0.1 \text{ M}$ (KNO_3). Ensuite, l'étude de complexation qui a été réalisée par titrage potentiométrique avec les ligands ($\text{L}^{\text{CyPr}}{}^{2-}$ et LTF^{2-} a

mis en évidence la formation de complexes de stœchiométrie 1:1 avec les cations calcium et le magnésium. En effet, les formes ML (métal-ligand) et MLH (métal-ligand-protoné) ont été détectées pour chacun des systèmes entre pH ~ 6 et 12 et aucun complexe de type ML_2 ou M_2L n'a été observé. Les constantes de formation ont également pu être mesurées et elles démontrent une meilleure stabilité pour les complexes de magnésium (Tableau 1). Les constantes de formation ($\log \beta_{110}$) en dessous de 2 sont dans les limites de détection de la méthode titrimétrique et ne prouvent pas avec certitude l'existence du complexe. C'est ce qui a été observé avec les complexes de calcium.

Conclusion

Les analyses par potentiométrie démontrent que le magnésium pourrait exercer une influence sur la complexa-

tion de l'uranyle avec les ligands étudiés car il complexe sous la forme ML et MLH de manière relativement stable. Cependant, la compétition avec le calcium ne devrait pas avoir lieu en raison des constantes de formation faibles de ces complexes. Il serait intéressant de continuer les études de complexation sur le ligand $LiPIPOH_4$ qui possède des fonctions hydroxamate déjà en position Z favorable à la complexation. En effet, la structure cyclique du motif PIPO empêche l'interconversion cis-trans, ce qui stabilise les complexes.

Lauryn Quinodoz

Lauryn Quinodoz a commencé sa carrière avec un apprentissage de laboratoire en chimie à Monthey suivi d'une année de maturité professionnelle technique à l'EPTM à Sion. Elle a ensuite décidé de continuer sa formation en chimie avec un Bachelor à

l'école d'Ingénierie et d'Architecture à Fribourg. Lors de sa dernière année, elle a effectué son travail de Bachelor en collaboration avec l'UCMB à Dijon, sous la supervision du Dr. Michel Meyer et Olimpia Mamula Steiner. Elle poursuit maintenant ses études avec un Master HES-SO en Life Sciences avec spécialisation Chemical Development and Production.

Références

- [1] H. Boukhalfa, A. L. Crumbliss, *Bio-metals* **2002**, 15, 325–339.
- [2] S. Brandès, A. Sornosa-Ten, Y. Rousselin, M. Lagrelette, C. Stern, A. Moncomble, J.-P. Cornard, M. Meyer, *J. Inorg. Biochem.* **2015**, 151, 164–175.
- [3] L. Février, F. Coppin, S. Pierrisnard, M. Bourdillon, L. V. Nguyen, N. Zaiter, S. Brandès, V. Sladkov, J.-C. Chambron, M. Meyer, *J. Environ. Radioact.* **2021**, 235–236, 106645.

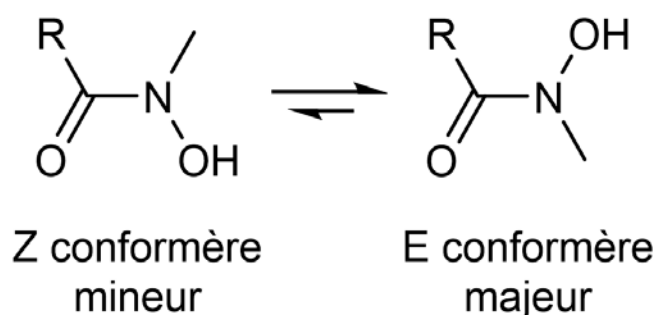


Figure 1 : Formule chimique d'acide hydroxamique et ses conformères

Tableau 1 : Constantes de formation des complexes $I = 0.1 \text{ M KNO}_3$; $T = 298.2 \text{ K}$

$\log \beta_{mlh}$	$Mg^{2+}/(L^{CyPr})^{2-}$	Mg^{2+}/LTF^{2-}	Ca^{2+}/LTF^{2-}
$\log \beta_{110}$	4.82(3)	3.30(5)	2.0(2)
$\log \beta_{111}$	12.04(1)	11.80(7)	11.04(5)

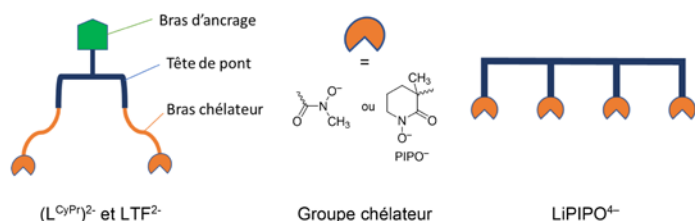


Figure 2 : représentation schématique des ligands hydroxamiques étudiés