

Synthèse et greffage d'un dérivé de bis-triazinyl-pyridine (BTP) sur une microbalance à quartz: application à la détection de lanthanides

Les bis-triazinyl-pyridine (BTP) sont connues dans le domaine de l'extraction liquide-liquide pour leur pouvoir complexant vis-à-vis des lanthanides [1]. Notre objectif a été d'établir la preuve de concept quant à l'utilisation de ces BTP greffées sur microbalance à quartz (QCM) comme récepteur moléculaire ou élément sensible à la détection. Aussi une nouvelle BTP munie d'une chaîne alkyle fonctionnalisée permettant le greffage chimique sur un support solide a été synthétisée. L'assemblage de la BTP sur les plaques d'or (utilisées pour la QCM) ainsi que les modifications chimiques de surface suite à l'exposition à des cations lanthanide (Ln^{3+}) ont été suivis par XPS (Spectroscopie de photoélectrons X) et PM-IRRAS (Infrarouge en mode réflexion avec modulation de polarisation). Des essais de détection de cations néodyme (Nd^{3+}) et europium (Eu^{3+}) par QCM en milieu liquide, en utilisant la BTP greffée comme matériau sensible, ont été effectués.

A. Guillaume CEA - Le Ripault

D. Mercier • C. Méthivier • C.-M. Pradier Laboratoire de réactivité de surface, Université Pierre et Marie Curie - UMR CNRS 7609, LRC-CEA/UPMC/CNRS n°1, Paris

N. Leconte • F. Suzenet • G. Guillaumet Institut de chimie organique et analytique, UMR CNRS 6005, LRC CEA M09, Université d'Orléans

La complexation sélective d'actinides (An(III))/lanthanides (Ln(III)) en milieu liquide est un important challenge aussi bien pour la chimie fondamentale que pour la chimie appliquée. Un moyen de séparer les deux familles de cations consiste à utiliser un ligand azoté qui va complexer préférentiellement l'une ou l'autre famille. Aussi, les performances de nombreux ligands en termes de complexation, de sélectivité et de stabilité en milieu liquide radioactif ont été étudiées [2]. Des résultats prometteurs ont été obtenus avec des ligands 2,6-bis(5,6-dialkyl-1,2,4-triazinyl)pyridines (alkyl-BTPs) [3]. Par ailleurs, le contrôle et la détection de cations en milieu liquide radioactif ou non pourraient bénéficier de la mise

en œuvre d'outils supplémentaires tels que les capteurs chimiques. Ils permettraient d'assurer un contrôle en temps réel des effluents liquides à la sortie des procédés de retraitement ou des déchets liquides entreposés sur les sites industriels.

Parmi la grande variété de systèmes de détection existants, la microbalance à quartz (QCM) a retenu notre attention. Dans le cas d'une détection en milieu liquide, l'utilisation d'une QCM nécessite la mise en œuvre d'une interface air-solution, la face en contact avec le liquide devant être préalablement recouverte d'un récepteur spécifique (molécule sensible/complexante) des ions à analyser. Notre objectif était donc de fonctionnaliser une

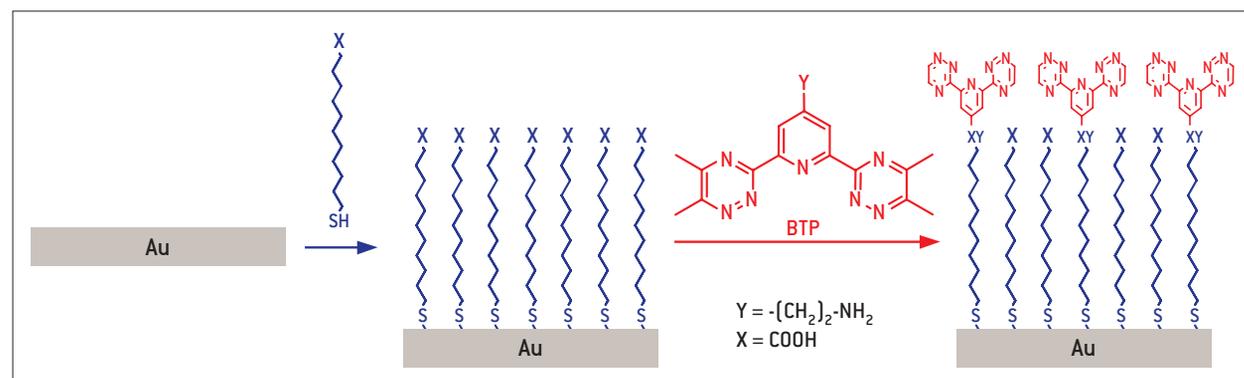


Figure 1. Immobilisation de l'amino-BTP sur la surface d'or de la microbalance à quartz.

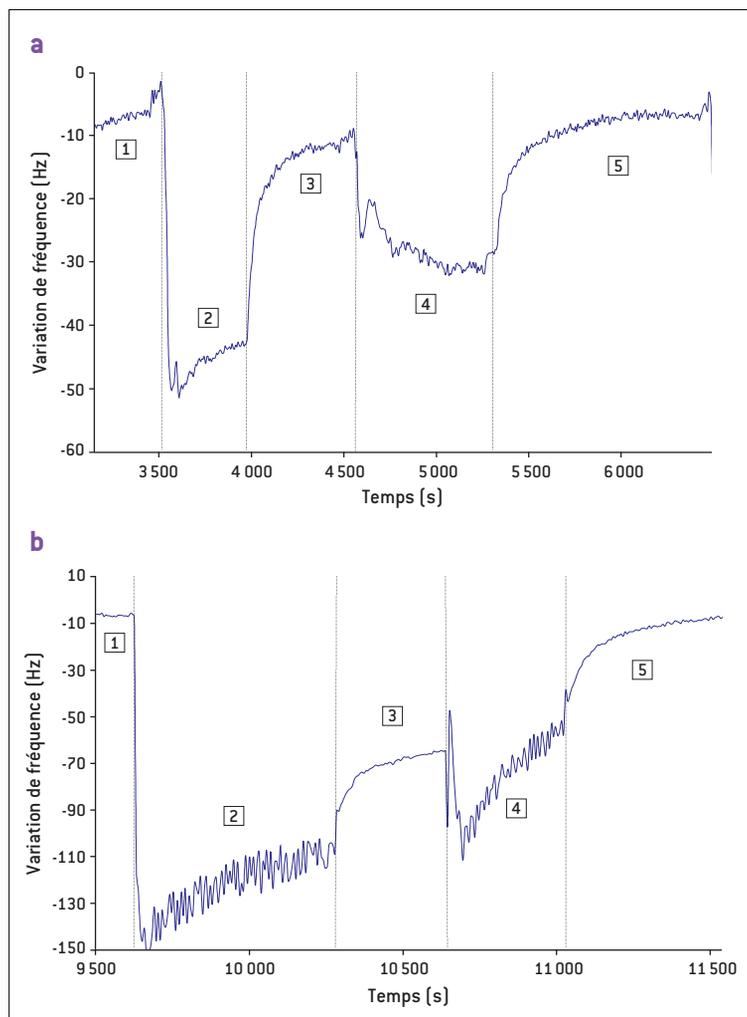


Figure 2. Réponse en variation de fréquence de la microbalance à quartz recouverte de BTP à deux solutions de cation néodyme Nd^{3+} [(a) 10^{-5} mol.L $^{-1}$ et (b) 10^{-3} mol.L $^{-1}$].

Les phases 2 et 4 sont des phases d'exposition au cation et les phases 1, 3 et 5 sont des phases de non exposition.

bis-triazinyl-pyridine (BTP), pour l'immobiliser chimiquement sur un support solide dans le but d'élaborer une surface sensible (figure 1). La synthèse de cette BTP fonctionnalisée, son greffage sur support solide, la caractérisation de ce greffage et l'évaluation du pouvoir complexant du support sensible ainsi obtenu ont été réalisés.

Expériences et résultats

Un des piliers de cette étude repose sur la synthèse d'une BTP portant sur la pyridine centrale une chaîne aminoalkyle (chaîne Y, figure 1). La molécule visée est la bis-tétraméthyltriazinyl-4-aminobutylpyridine. Le choix de cette BTP s'est fait non seulement sur des critères liés à son greffage, mais aussi en fonction des problèmes de stabilité de la BTP dans le milieu de détection (liquide acide potentiellement radioactif). Cette nouvelle amino-BTP est synthétisée en 5 étapes à partir d'un précurseur commercial [4].

Préalablement à l'immobilisation de l'amino-BTP, le substrat recouvert d'or est fonctionnalisé avec une chaîne carbonée longue (C_{11}) munie d'une fonction ester (bras espaceur). La fonction amine présente sur la BTP vient ensuite réagir sur les fonctions acides activées

préalablement et disposées sur le support en or (figure 1). L'analyse de surface par PM-IRRAS permet de caractériser et suivre pas à pas les différentes étapes du greffage par apparition ou disparition des bandes infrarouge caractéristiques des groupements greffés. Cette technique a permis de montrer que l'encombrement stérique de la BTP ne permet qu'un greffage partiel sur les fonctions acides activées présentes à la surface de la couche d'or.

La microbalance à quartz ainsi fonctionnalisée a été plongée dans des solutions aqueuses à pH acide ($\text{pH} = 1$) ou neutre ($\text{pH} = 7$) contenant deux types de cations lanthanide (Nd^{3+} et Eu^{3+}) et ce, à 3 concentrations différentes. La figure 2 met en évidence la diminution de fréquence lors de l'exposition au cation ainsi que la réversibilité du système : retour de la fréquence à son niveau initial à l'arrêt de l'exposition.

Les analyses de surface par XPS confirment les résultats PM-IRRAS, et ont permis de discuter du mécanisme d'interaction entre BTP et cations.

Conclusion

L'immobilisation d'une BTP correctement fonctionnalisée sur une microbalance à quartz a permis de montrer qu'il était possible de concevoir la détection de cations lanthanide en solution aqueuse par QCM. Le comportement de la BTP vis-à-vis de deux cations (néodyme (Nd^{3+}) et europium (Eu^{3+})) a également été étudié par XPS et PM-IRRAS à la surface de la microbalance et a montré que la BTP a une affinité plus marquée pour le néodyme que pour l'euporium [4]. Cette étude permet d'envisager de nouveaux systèmes de détection pour l'environnement.

RÉFÉRENCES

- [1] Z. KOLARIK, "Complexation and separation of lanthanides(III) and actinides(III) by heterocyclic N-donors in solutions", *Chem. Rev.*, **108**(10), p. 4208-4252 (2008).
- [2] M. R. S. FOREMAN *et al.*, "Complexes formed between the quadridentate, heterocyclic molecules 6,6'-bis-[5,6-dialkyl-1,2,4-triazin-3-yl]-2,2'-bipyridine [BTBP] and lanthanides(III): implications for the partitioning of actinides(III) and lanthanides(III)", *Dalton Trans.*, **13**, p. 1645-1653 (2006).
- [3] Z. KOLARIK *et al.*, "Selective extraction of Am(III) over Eu(III) by 2,6-ditriazolyl- and 2,6-ditriazinylpyridines", *Solvent Extr. Ion Exch.*, **17**(1), p. 23-32 (1999).
- [4] D. MERCIER *et al.*, "Synthesis and grafting of a BTP derivative onto a quartz crystal microbalance for lanthanide detection", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**(23), p. 6099-6106 (2010).