

Jeudi 4 octobre 2012

COMPLEXATION D'ACTINIDES (III) ET (V) PAR LE DTPA

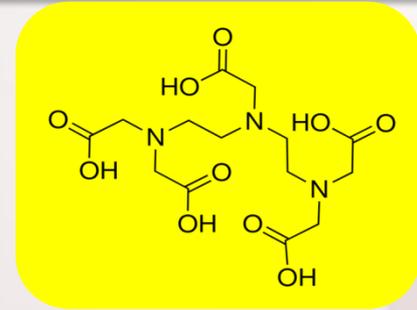


**S. LEGUAY, C. LE NAOUR, S. HAMADI, M. MENDES, J. ROQUES . IPN Orsay
S. TOPIN, J. AUPIAIS. CEA-DAM-DIF
T. VERCOUTER. CEA-DSM-SAC
P. MOISY, M. MIGUIRDITCHIAN, D. GUILLAUMONT. CEA-DEN-MAR**

**Unité mixte de recherche
CNRS-IN2P3
Université Paris-Sud 11**

91406 Orsay cedex
Tél. : +33 1 69 15 73 40
Fax : +33 1 69 15 64 70
<http://ipnweb.in2p3.fr>

Acide diéthylènetriaminepentacétique



DECORPORATION

(Traitement thérapeutique par agents chélatants)

Rejet accidentel de radionucléides dans une installation nucléaire ou dans l'environnement



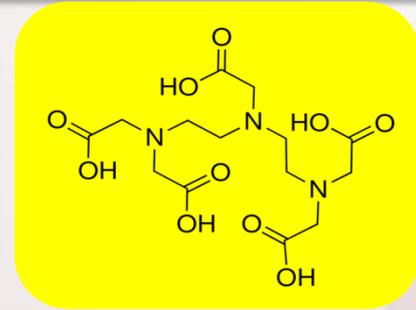
Risque de contamination interne (inhalation, ingestion, blessure)



Utilisation d'agents polydentates (limitation de la dose, de la toxicité chimique et des effets retardés des radiations)

DTPA : décorporation efficace de Pu(IV) et Am(III)

Acide diéthylènetriaminepentacétique



DECORPORATION

(Traitement thérapeutique par agents chélatants)

Rejet accidentel de radionucléides dans une installation nucléaire ou dans l'environnement



Risque de contamination interne (inhalation, ingestion, blessure)



Utilisation d'agents polydentates (limitation de la dose, de la toxicité chimique et des effets retardés des radiations)

DTPA : décorporation efficace de Pu(IV) et Am(III)

RETRAITEMENT

DU COMBUSTIBLE NUCLEAIRE USE

Séparation An(III) / Ln(III)

Procédé TALSPEAK¹

Trivalent Actinide Lanthanide Separations by Phosphorus-reagent Extraction from Aqueous Komplexes

Phase organique : HDEHP

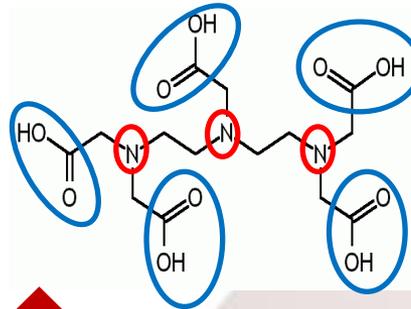
Phase aqueuse : DTPA + acide lactique

Extraction préférentielle de Ln(III) en phase organique

Affinité plus grande des An(III) pour DTPA

- Propriétés du DTPA (acido-basiques et complexantes)
- Système An(III)/DTPA
- Système Pa(V)/DTPA
- Perspectives

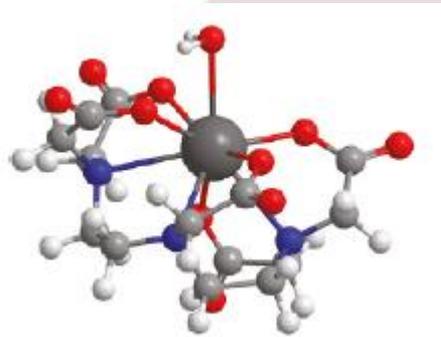
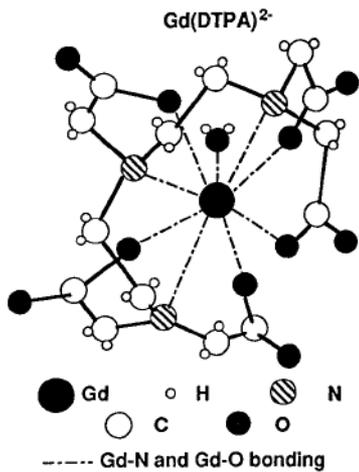
DTPA



3 N (amine)
5 O (carboxylique)



Propriétés chélatantes

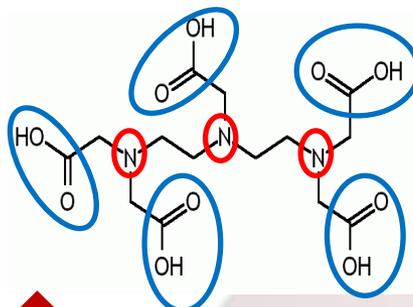


EuDTPA²⁻

2. S. Bénazeth et al. Inorg.Chem. (1998)

3. G. Tian et al. Inorg. Chem. (2011)

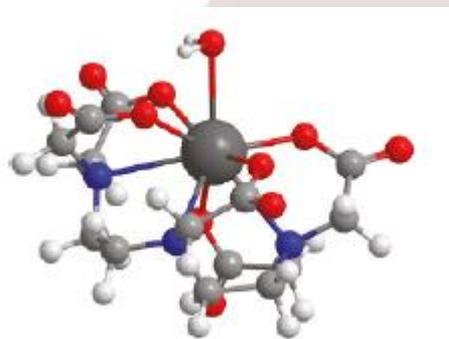
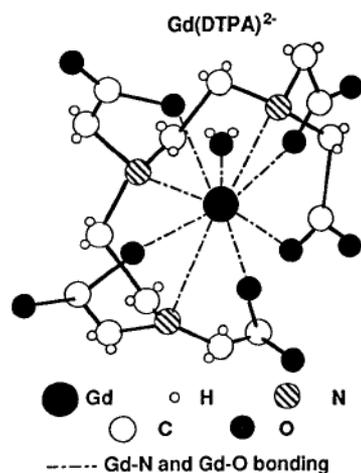
DTPA



3 N (amine)
5 O (carboxylique)



Propriétés chélatantes

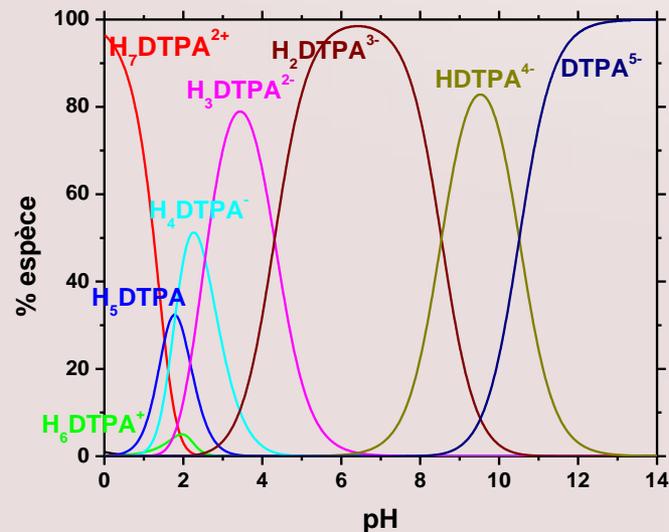


EuDTPA²⁻

Propriétés acido-basiques

8 pKa

9 espèces : H₈DTPA³⁺ à DTPA⁵⁻



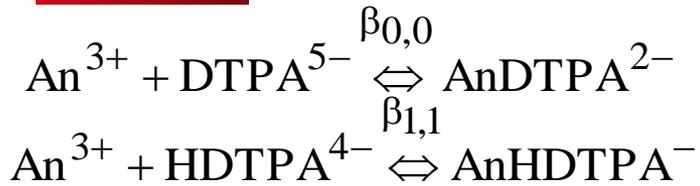
2. S. Bénazeth et al. Inorg.Chem. (1998)

3. G. Tian et al. Inorg. Chem. (2011)

Quel que soit le métal (Ln or An) :

stoechiométrie 1:1

2 complexes : $AnDTPA^{2-}$ et $AnHDTPA^{-}$



Actinides

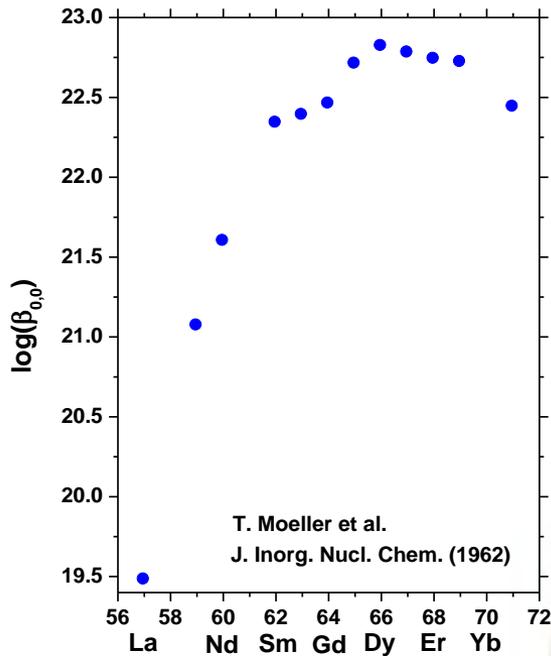
$\log\beta_{0,0}$: ~22-25

$\log\beta_{1,1}$: ~14-16

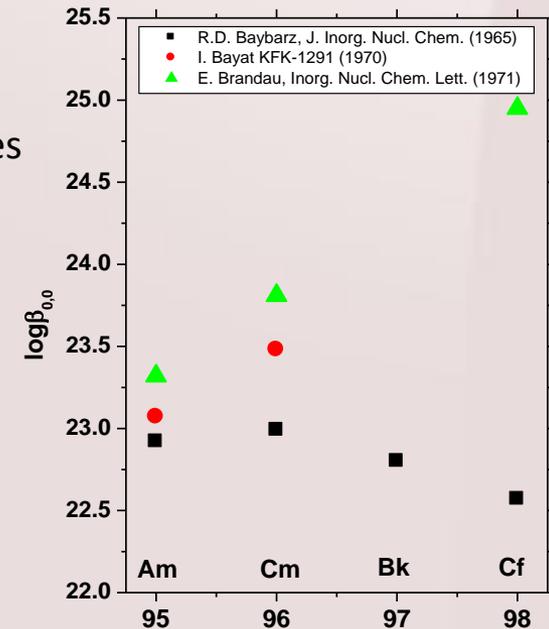
Lanthanides

$\log\beta_{0,0}$: ~20-23

$\log\beta_{1,1}$: ~12-14



- Interaction An/DTPA > Ln/DTPA
- Ln/DTPA : données thermodynamiques et structurales (en solution ET à l'état solide)
- An/DTPA : quelques données thermodynamiques mais **littérature contradictoire. AUCUNE** donnée structurale



Littérature : Néant

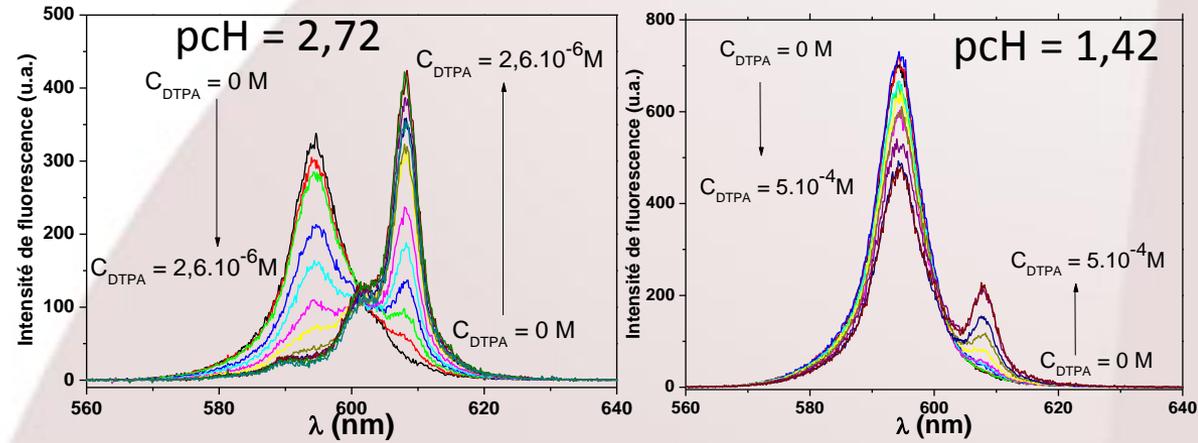
Formation d'un complexe chargé négativement avec l'EDTA : $\text{PaO}(\text{EDTA})^-$ (?)

Système An(III)/DTPA

An = Am, Cm et Cf

SLRT (CEA Saclay) sur échantillons de $^{248}\text{Cm} \sim 10^{-9}\text{M}$

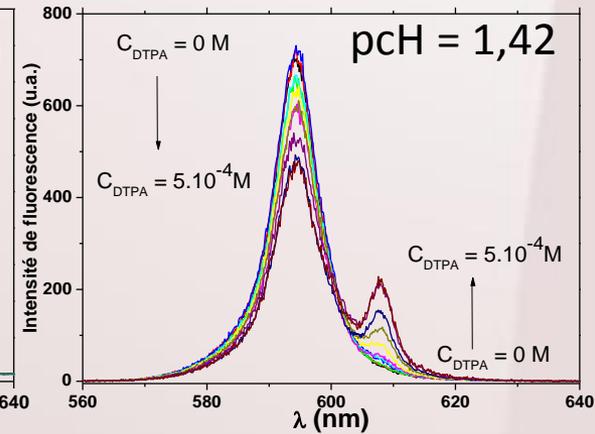
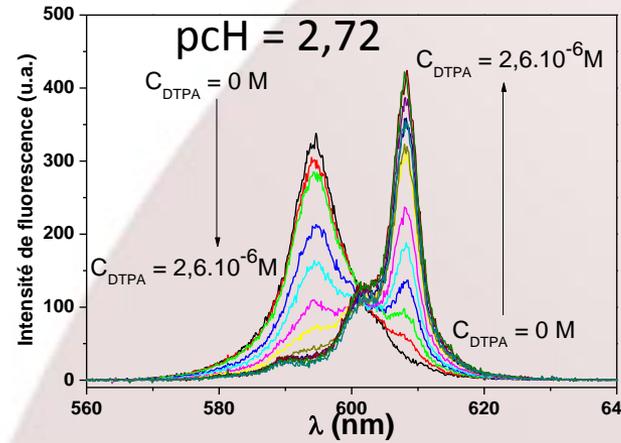
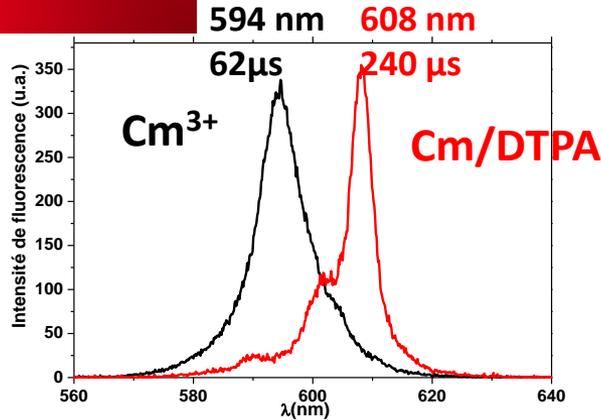
((Na,H)Cl 0,1 M, $0 \leq C_{\text{DTPA}} \leq 5 \cdot 10^{-4}\text{M}$, $1,42 \leq \text{pH} \leq 2,72$, $10^\circ\text{C} \leq \theta \leq 50^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{exc}} = 398,2 \text{ nm}$)



◆ Complexe (1,1)

SLRT (CEA Saclay) sur échantillons de $^{248}\text{Cm} \sim 10^{-9}\text{M}$

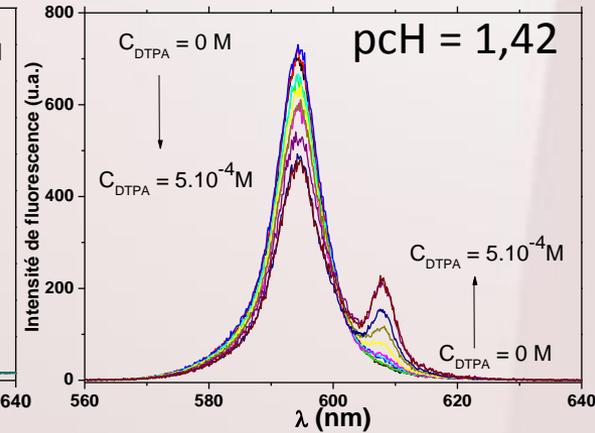
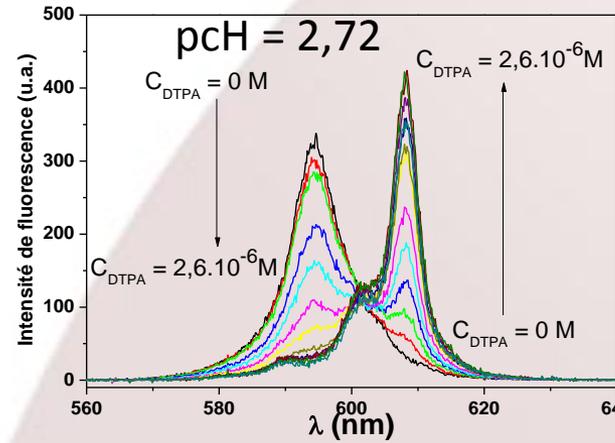
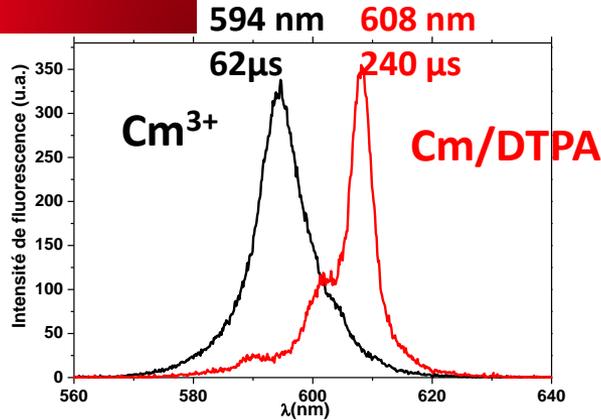
((Na,H)Cl 0,1 M, $0 \leq C_{\text{DTPA}} \leq 5 \cdot 10^{-4}\text{M}$, $1,42 \leq \text{pH} \leq 2,72$, $10^\circ\text{C} \leq \theta \leq 50^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{exc}} = 398,2 \text{ nm}$)



- ◆ Complexe (1,1)
- ◆ Pas de différenciation entre CmHDTPA^- et CmDTPA^{2-}

SLRT (CEA Saclay) sur échantillons de $^{248}\text{Cm} \sim 10^{-9}\text{M}$

((Na,H)Cl 0,1 M, $0 \leq C_{\text{DTPA}} \leq 5.10^{-4}\text{M}$, $1,42 \leq \text{pCh} \leq 2,72$, $10^\circ\text{C} \leq \theta \leq 50^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{exc}} = 398,2 \text{ nm}$)



- ◆ Complexe (1,1)
- ◆ Pas de différenciation entre CmHDTPA^- et CmDTPA^{2-}
- ◆ Ajustement des variations de l'intensité de fluorescence à 594 nm et 608 nm

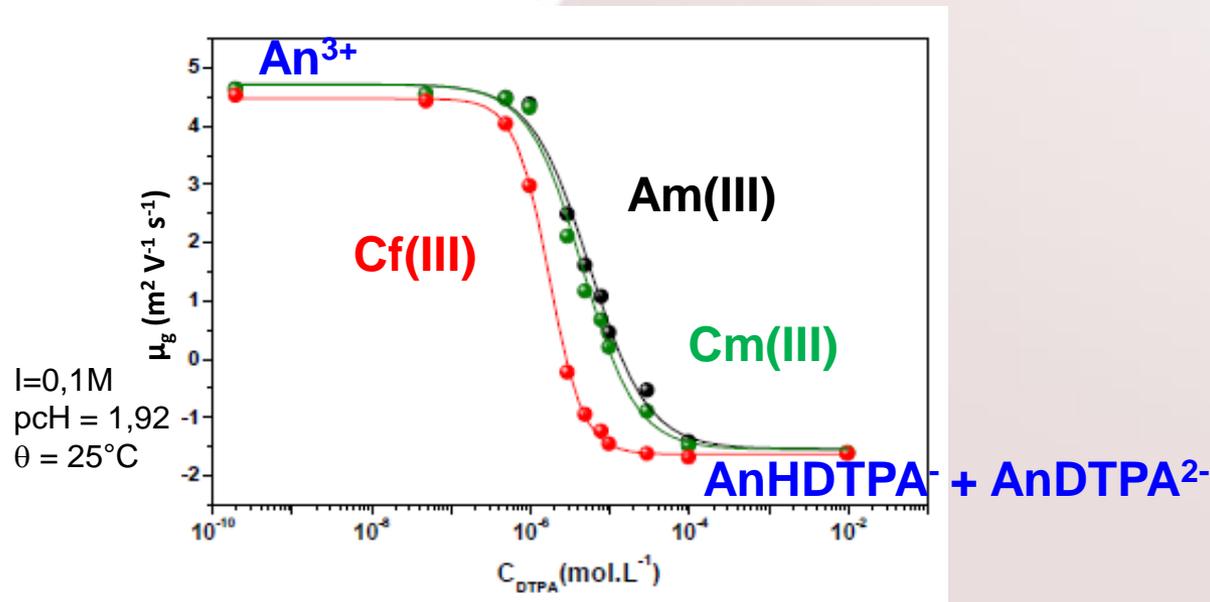
$$I(\lambda) = \frac{I_{\text{Cm}^{3+}}(\lambda) + I_{\text{Cm/DTPA}}(\lambda) \times \beta^{\text{cond}} \times C_{\text{DTPA}}}{1 + \beta^{\text{cond}} \times C_{\text{DTPA}}}$$

- ◆ Détermination de la constante conditionnelle β^{cond} associée à l'équilibre :

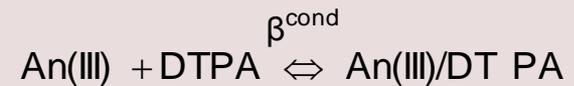


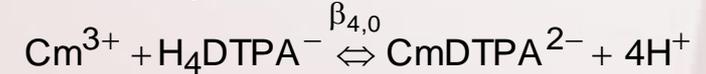
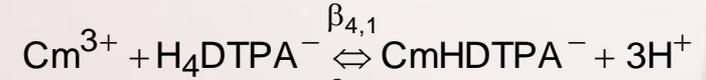
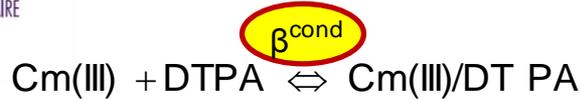
Couplage EC-ICP-MS (CEA-BIII) sur échantillons de ^{243}Am , ^{248}Cm et ^{249}Cf

- Détermination des temps de migration des espèces et du marqueur neutre
- Calcul de la mobilité électrophorétique globale μ_g



$$\mu_g = \frac{\mu_{\text{An}^{3+}} + \beta^{\text{cond}} \times C_{\text{DTPA}} \times \mu_{\text{An(III)/DTPA}}}{1 + \beta^{\text{cond}} \times C_{\text{DTPA}}}$$





➤ Calcul de $\beta_{4,n}$ pour différentes valeurs de $[\text{H}^+]$

$$\beta_{4,n} = \underbrace{\alpha_{\text{H}_4\text{DTPA}^-}}_{\text{Calc.}} \times \underbrace{\beta^{\text{cond}}}_{\text{Exp.}} \times [\text{H}^+]^{4-n}$$

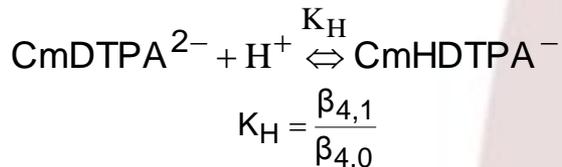
$$\alpha_{\text{H}_4\text{DTPA}^-} = \frac{C_{\text{DTPA}}}{[\text{H}_4\text{DTPA}^-]}$$

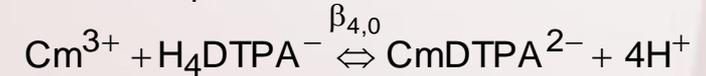
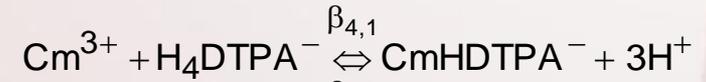
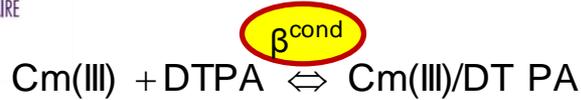
$$\alpha_{\text{H}_4\text{DTPA}^-} = 1 + 10^{-p\text{Ka}1-p\text{Ka}2-p\text{Ka}3-p\text{Ka}4} [\text{H}^+]^{-4} + 10^{-p\text{Ka}2-p\text{Ka}3-p\text{Ka}4} [\text{H}^+]^{-3} + 10^{-p\text{Ka}3-p\text{Ka}4} [\text{H}^+]^{-2} + 10^{-p\text{Ka}4} [\text{H}^+]^{-1} + 10^{p\text{Ka}5} [\text{H}^+] + 10^{p\text{Ka}5+p\text{Ka}6} [\text{H}^+]^2 + 10^{p\text{Ka}5+p\text{Ka}6+p\text{Ka}7} [\text{H}^+]^3$$

➤ Détermination de $\beta_{4,1}$ et $\beta_{4,0}$ par ajustement des variations de $\alpha_{\text{H}_4\text{DTPA}^-} \times \beta^{\text{cond}}$ avec $[\text{H}^+]$

$$\alpha_{\text{H}_4\text{DTPA}^-} \times \beta^{\text{cond}} = \frac{\beta_{4,1}}{[\text{H}^+]^3} + \frac{\beta_{4,0}}{[\text{H}^+]^4}$$

➤ Constante d'acidité du complexe





➤ Calcul de $\beta_{4,n}$ pour différentes valeurs de $[\text{H}^+]$

$$\beta_{4,n} = \underbrace{\alpha_{\text{H}_4\text{DTPA}^-}}_{\text{Calc.}} \times \underbrace{\beta^{\text{cond}}}_{\text{Exp.}} \times [\text{H}^+]^{4-n}$$

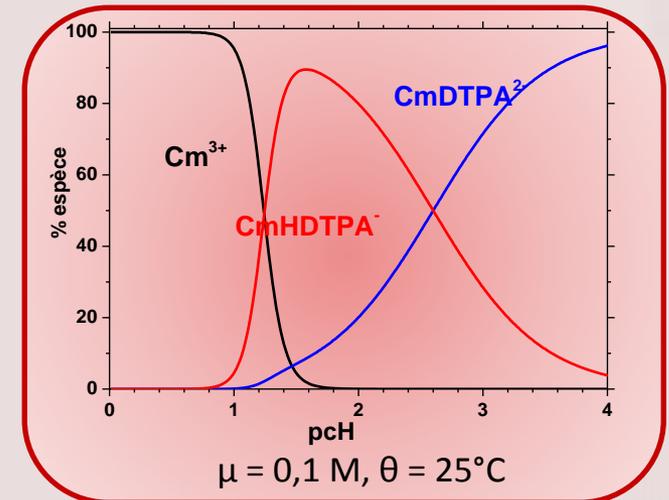
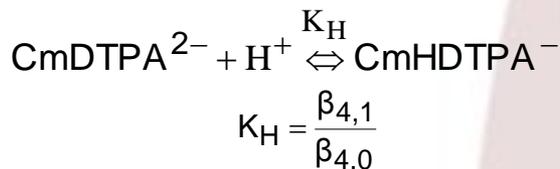
$$\alpha_{\text{H}_4\text{DTPA}^-} = \frac{C_{\text{DTPA}}}{[\text{H}_4\text{DTPA}^-]}$$

$$\alpha_{\text{H}_4\text{DTPA}^-} = 1 + 10^{-\text{pKa}_1 - \text{pKa}_2 - \text{pKa}_3 - \text{pKa}_4} [\text{H}^+]^{-4} + 10^{-\text{pKa}_2 - \text{pKa}_3 - \text{pKa}_4} [\text{H}^+]^{-3} + 10^{-\text{pKa}_3 - \text{pKa}_4} [\text{H}^+]^{-2} + 10^{-\text{pKa}_4} [\text{H}^+]^{-1} + 10^{\text{pKa}_5} [\text{H}^+] + 10^{\text{pKa}_5 + \text{pKa}_6} [\text{H}^+]^2 + 10^{\text{pKa}_5 + \text{pKa}_6 + \text{pKa}_7} [\text{H}^+]^3$$

➤ Détermination de $\beta_{4,1}$ et $\beta_{4,0}$ par ajustement des variations de $\alpha_{\text{H}_4\text{DTPA}^-} \times \beta^{\text{cond}}$ avec $[\text{H}^+]$

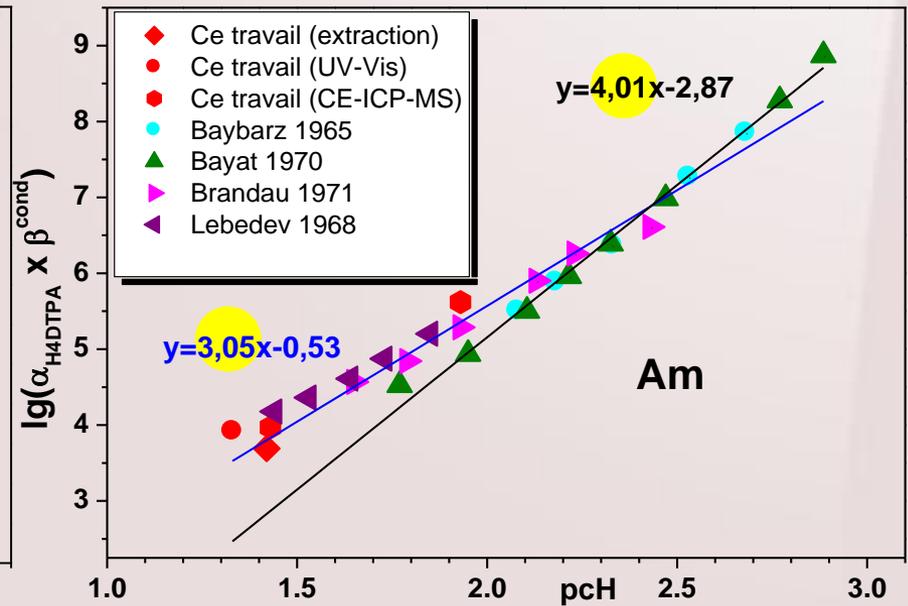
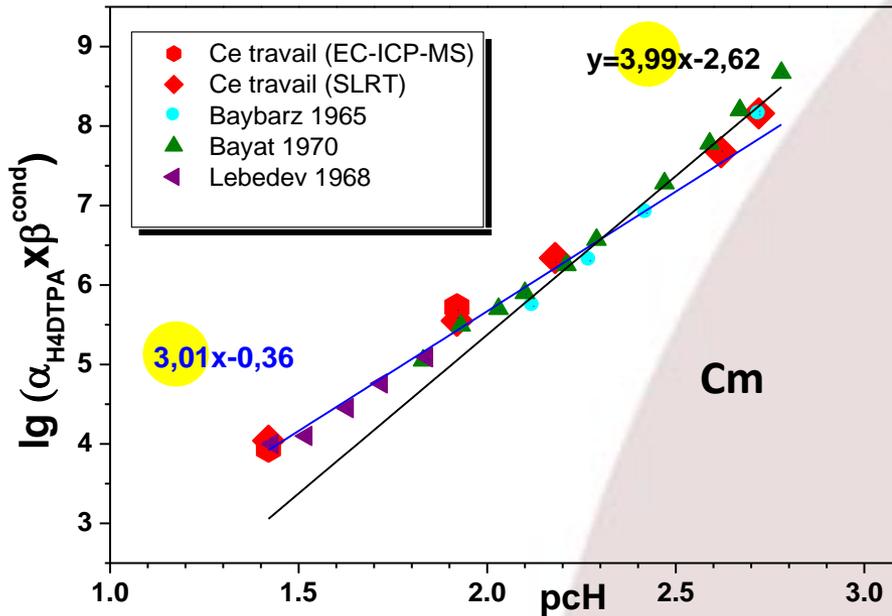
$$\alpha_{\text{H}_4\text{DTPA}^-} \times \beta^{\text{cond}} = \frac{\beta_{4,1}}{[\text{H}^+]^3} + \frac{\beta_{4,0}}{[\text{H}^+]^4}$$

➤ Constante d'acidité du complexe





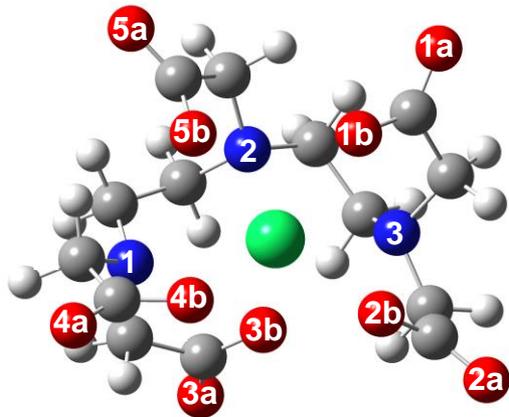
$$\log(\alpha_{\text{H}_4\text{DTPA}^-} \times \beta^{\text{cond}}) = \log\beta_{4,n} + (4-n)\text{pCH}$$



- ◆ Confirmation des deux stoechiométries : AnDTPA^{2-} and AnHDTPA^-
- ◆ Augmentation des constantes de formation avec Z

Calculs DFT sur les 3 systèmes réalisés au CEA-MAR

Cm(DTPA)²⁻

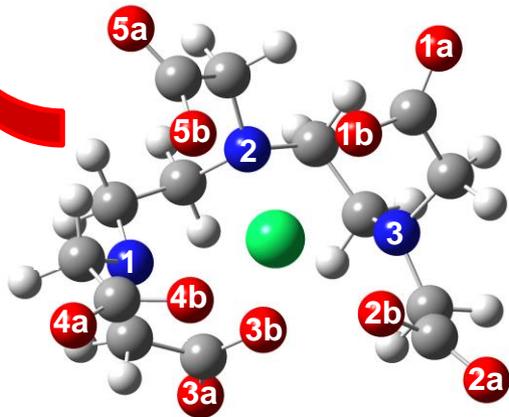


Calculs DFT sur les 3 systèmes réalisés au CEA-MAR

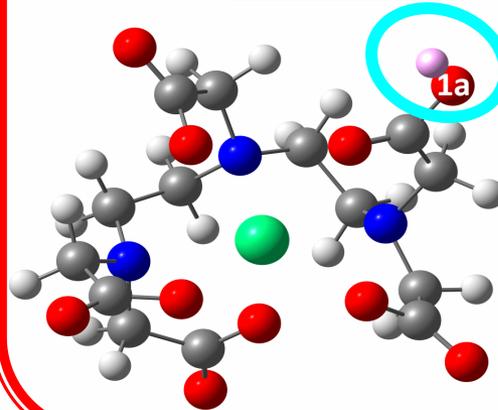


Protonation
sur des **atomes d'oxygène**

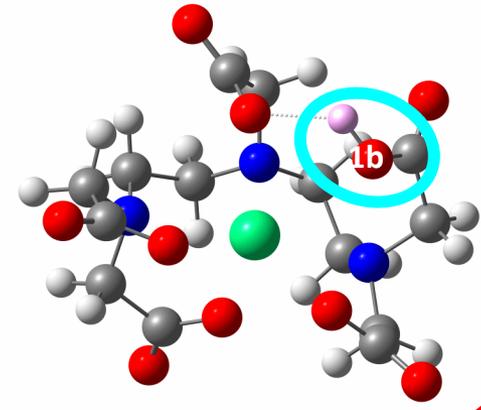
$\text{Cm}(\text{DTPA})^{2-}$



sur Oa non impliqué dans
une liaison avec Cm



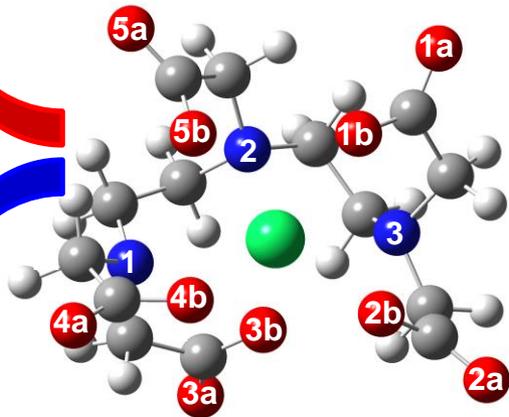
sur Ob impliqué dans
une liaison avec Cm



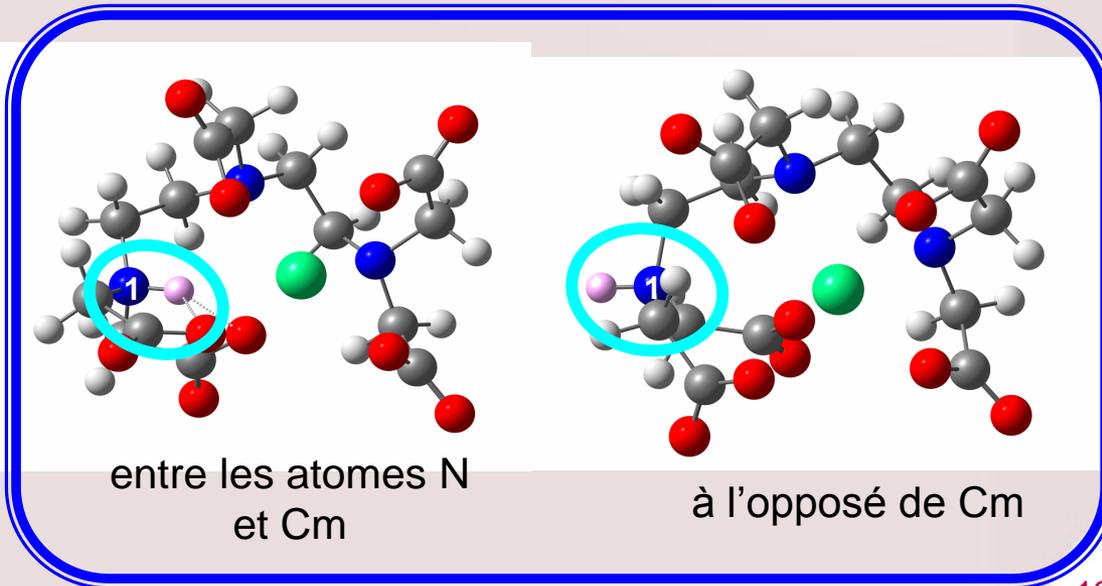
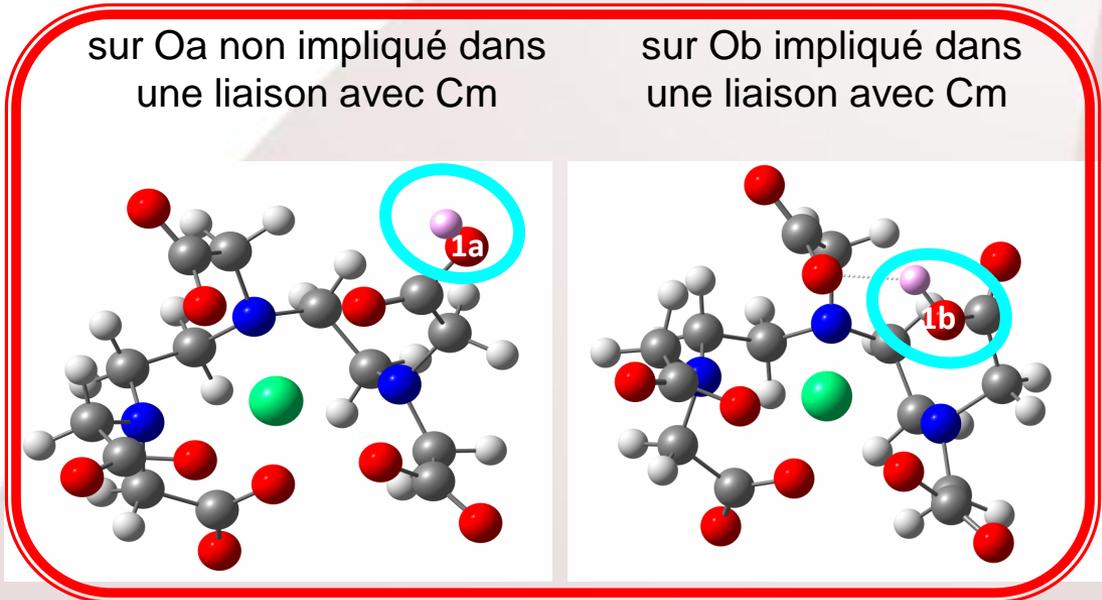
Calculs DFT sur les 3 systèmes réalisés au CEA-MAR



Protonation
sur des **atomes d'oxygène**

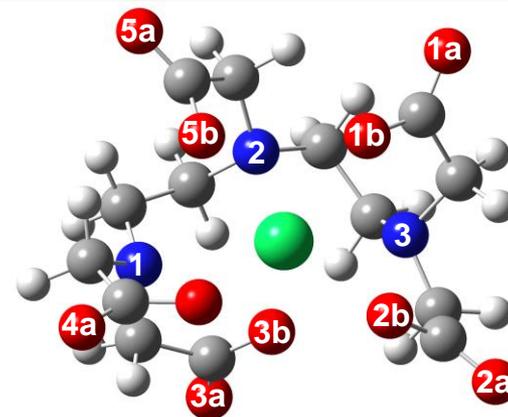


Protonation
sur des **atomes d'azote**

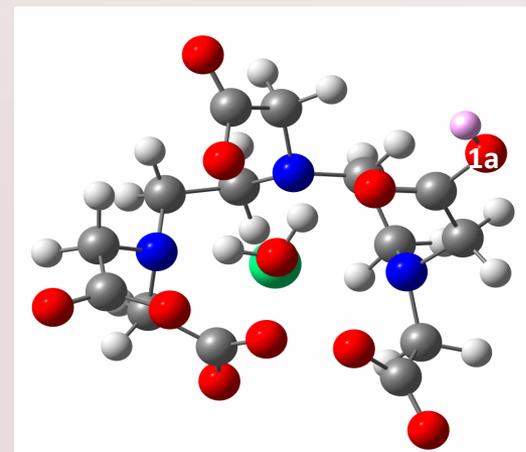


An(III) / DTPA : Distances interatomiques

	An(DTPA) ²⁻			An(HDTPA) ⁻ Protonation sur O1a		
	Am	Cm	Cf	Am	Cm	Cf
An-O1b	-	-	-	2,59	2,58	2,55
<An-O>	2,42	2,41	2,37	2,37	2,37	2,33
<An-N>	2,70	2,70	2,68	2,73	2,72	2,69



	An(DTPA)(H ₂ O) ²⁻			An(HDTPA)(H ₂ O) ⁻ Protonation sur O1a		
	Am	Cm	Cf	Am	Cm	Cf
An-O1b	-	-	-	2,63	2,61	2,58
An-O(H ₂ O)	2,56	2,57	2,52	2,61	2,59	2,57
<An-O>	2,44	2,43	2,39	2,40	2,40	2,36
<An-N>	2,79	2,79	2,76	2,78	2,77	2,72



- Même géométrie de coordination pour les complexes protonés et non protonés
- Diminution des distances avec l'augmentation de Z

Systeme Pa(V)/DTPA

Préparation des isotopes ^{233}Pa et ^{231}Pa à l'IPNO

^{233}Pa (β^- , $T = 27,4 \text{ j}$)

Production par irradiation neutronique de ^{232}Th au réacteur OSIRIS

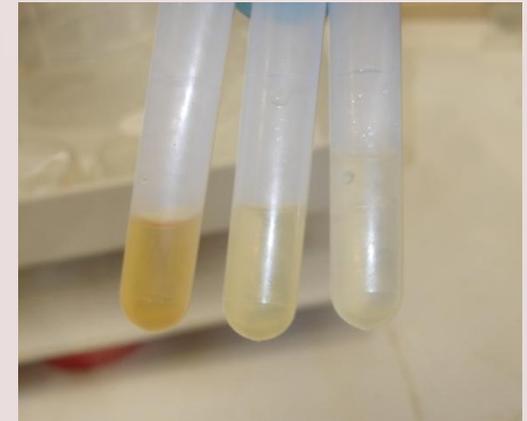
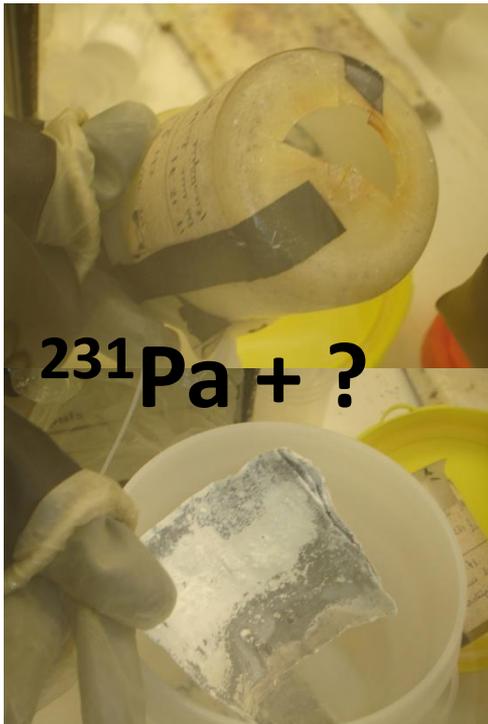
Purification par chromatographie d'échange d'ions

Solution mère : $\sim 100 \text{ MBq}$ en milieu HClO_4 8 M

^{231}Pa (α , $T = 32700 \text{ a}$)

Stock de composition indéterminée

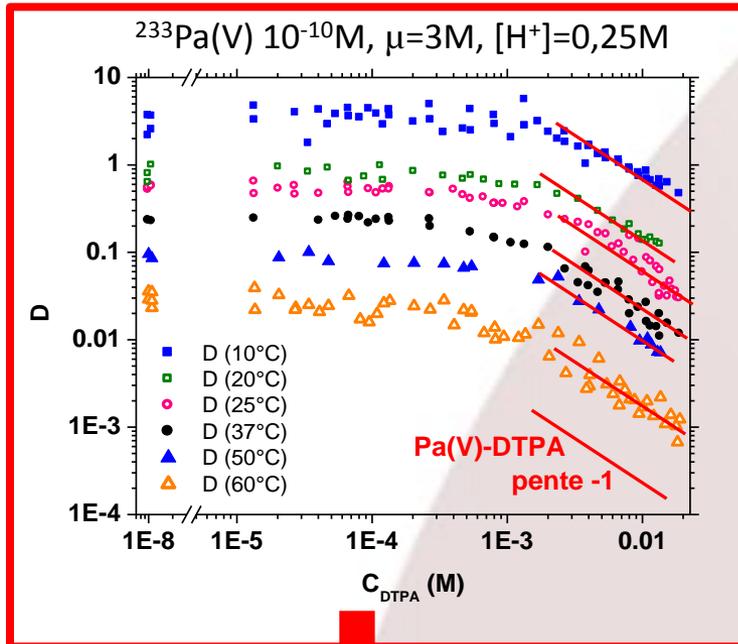
Purification Pa/ descendants (^{227}Ac , ^{223}Ra) par chromatographie d'échange d'ions



Les deux isotopes peuvent être analysés par spectrométrie γ

Expériences à l'échelle des traces

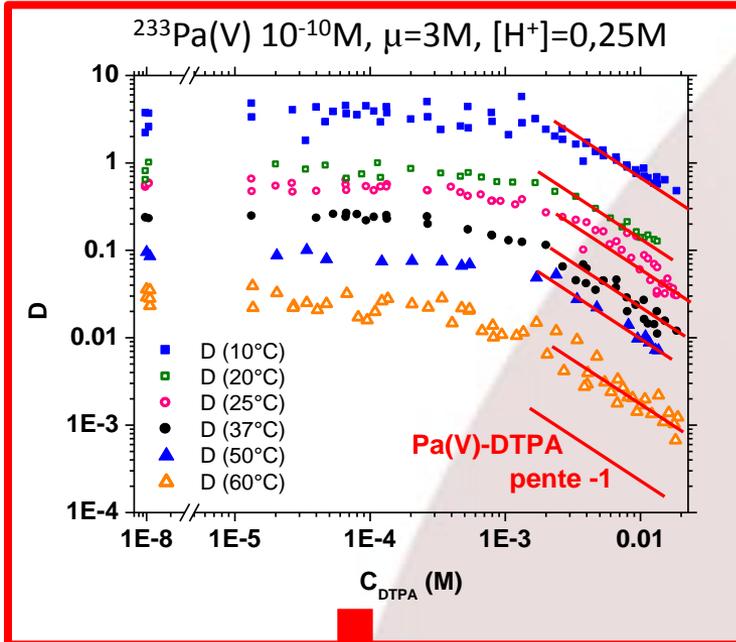
Extraction liquide-liquide à l'IPNO



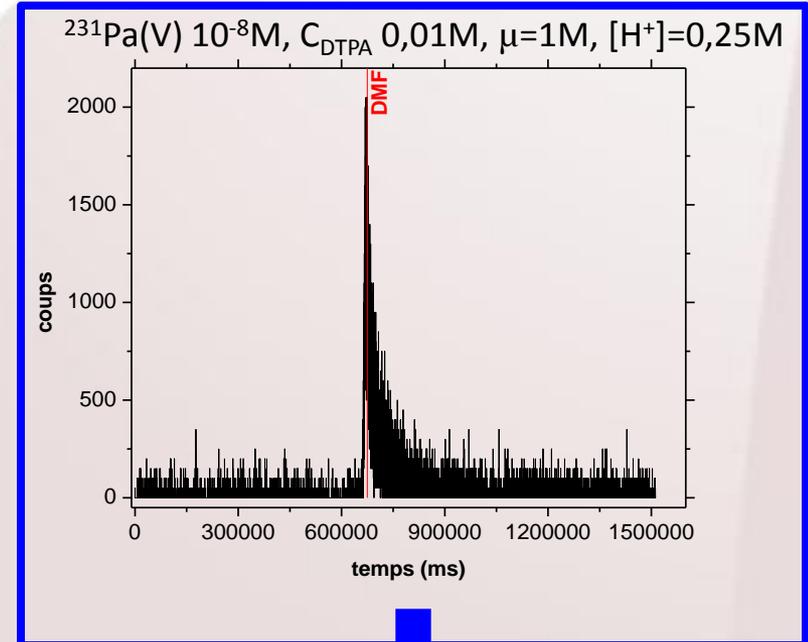
Formation d'un complexe (1,1)

Expériences à l'échelle des traces

Extraction liquide-liquide à l'IPNO
EC-ICP-MS au CEA BIII



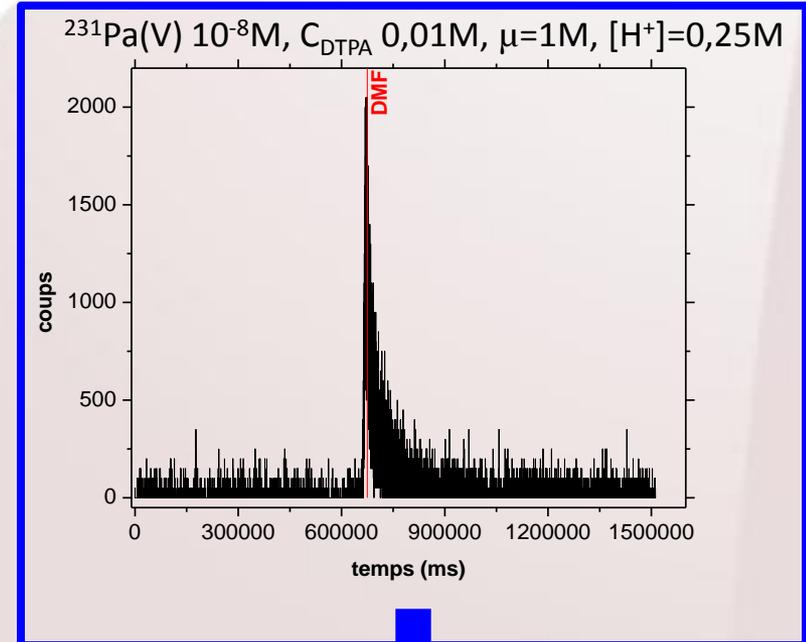
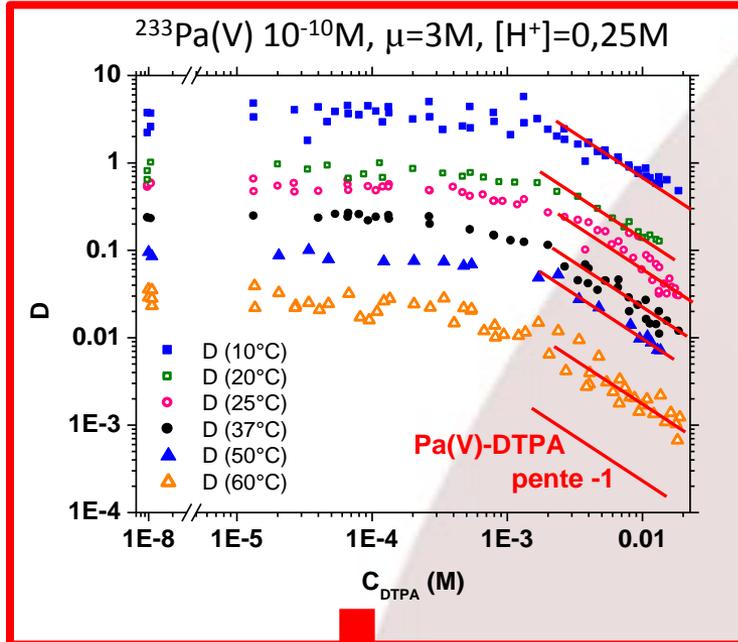
Formation d'un complexe (1,1)



Formation d'un complexe neutre

Expériences à l'échelle des traces

Extraction liquide-liquide à l'IPNO
EC-ICP-MS au CEA BIII



Formation d'un complexe (1,1)

Formation d'un complexe neutre

En milieu acide non complexant : PaO(OH)^{2+} et PaO(OH)_2^+
Avec un complexant : présence ou non de la liaison mono-oxo

3 formulations possibles

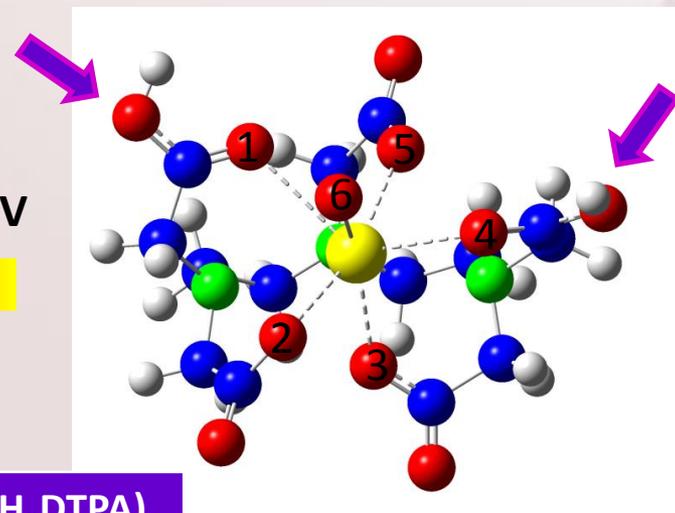
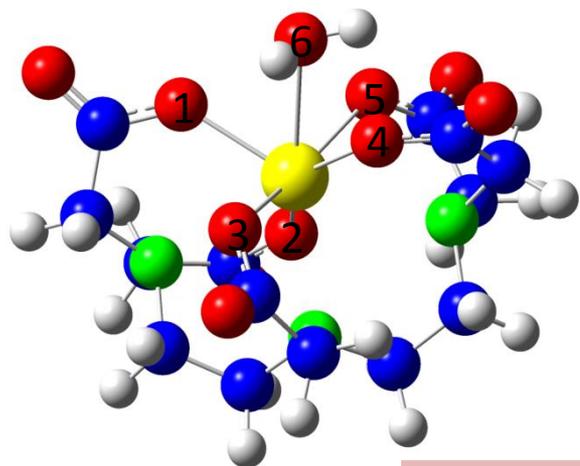
$\text{PaO(H}_2\text{DTPA)}$

Pa(DTPA)

~~**PaOH(NDTPA)**~~

Echelle des traces : pas d'information sur la structure
Mesures par spectroscopie d'absorption X : inexploitable

Calculs DFT (IPNO)



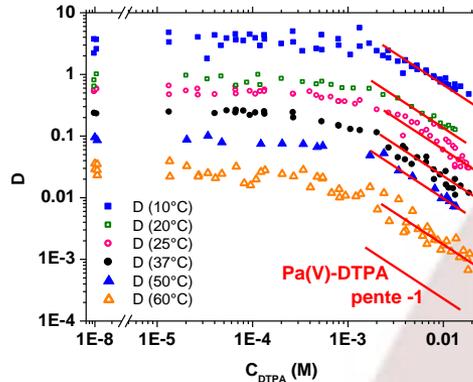
0 eV 0,85 eV
← stabilité

Distances (Å)	PaDTPA(H ₂ O)	PaO(H ₂ DTPA)
Pa-O ₁	2,22	2,80
Pa-O ₂	2,25	2,39
Pa-O ₃	2,25	2,32
Pa-O ₄	2,24	2,61
Pa-O ₅	2,25	2,34
Pa-O ₆	2,44	1,88

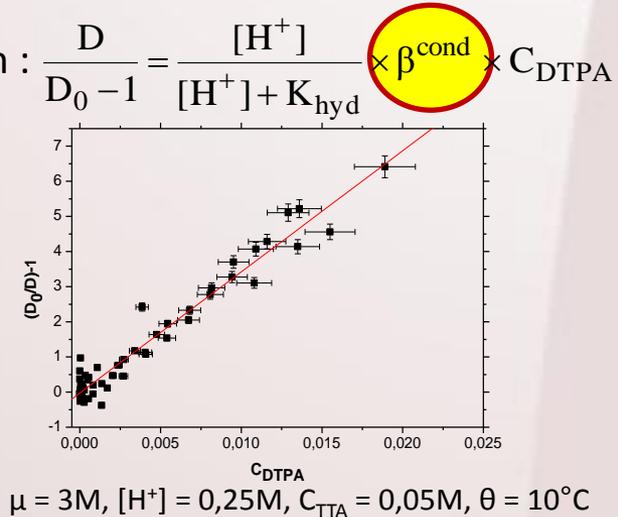
Hypothèse : Pa(DTPA)

Courbes d'extraction : pente (-1)

Ajustement des variations de $(D_0/D - 1)$ avec l'expression : $\frac{D}{D_0 - 1} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_{hyd}} \times \beta^{cond} \times C_{DTPA}$



ajustement

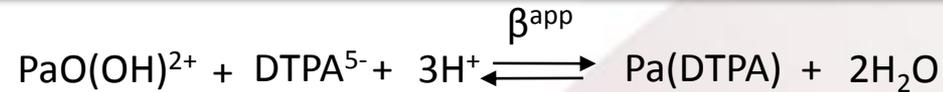


$$\beta^{app} = \alpha_{DTPA^{5-}} \times \beta^{cond} \times [H^+]^{-3} \quad \text{avec} \quad \alpha_{DTPA^{5-}} = \frac{C_{DTPA}}{[DTPA^{5-}]}$$

$$\alpha_{DTPA^{5-}} = 1 + 10^{pKa_7} [H^+] + 10^{pKa_7 + pKa_6} [H^+]^2 + \dots + 10^{pKa_7 + pKa_6 + pKa_5 + pKa_4 + pKa_3 + pKa_2 + pKa_1} [H^+]^7$$

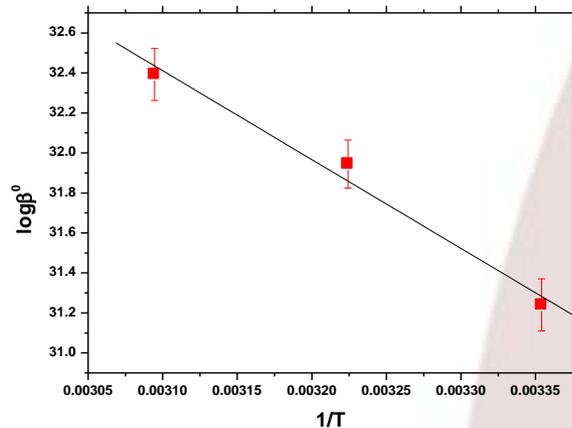
**Constantes de formation apparentes de Pa(DTPA)
pour différentes valeurs de force ionique et température**

Pa(V) / DTPA : THERMODYNAMIQUE (2/2)



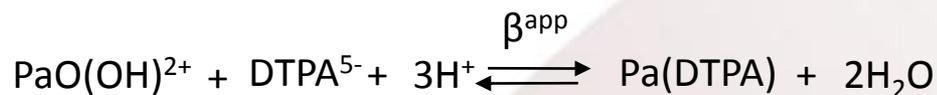
I	1 M	0,5 M	0,25 M	0,1 M	0 (SIT)
25°C	25,3 ± 0,2	26,0 ± 0,2	26,7 ± 0,2	27,8 ± 0,2	31,2 ± 0,3
37°C	25,7 ± 0,2	26,7 ± 0,3	27,5 ± 0,3	28,5 ± 0,3	31,9 ± 0,4
50°C	26,4 ± 0,3	27,2 ± 0,2	27,9 ± 0,3	28,8 ± 0,3	32,4 ± 0,3

↑θ ⇒ ↑β
↑I ⇒ ↓β



ΔG^0 (kJ.mol ⁻¹)	ΔH^0 (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^0 (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
-179 ± 10	86 ± 5	886 ± 15

- Réaction endothermique
- Forte contribution entropique

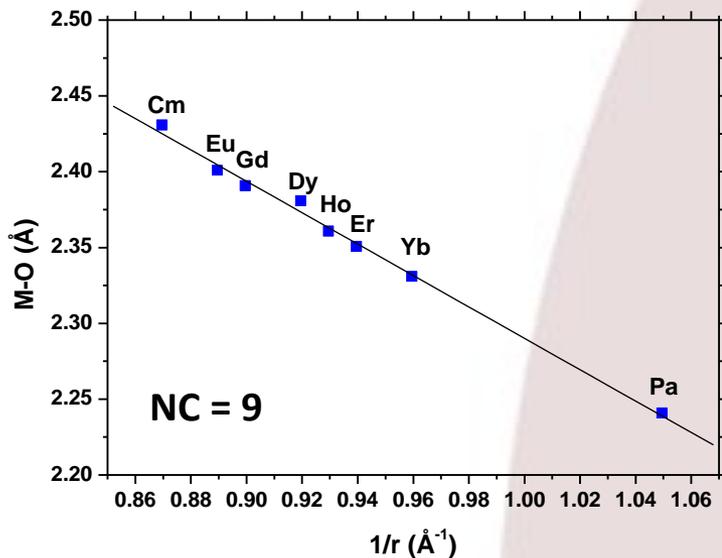


$\log\beta^{\text{app}} \sim 26-28$

An(IV)	$\log\beta \sim 29-30$
An(III)	$\log\beta \sim 22-23$
An(VI)	$\log\beta \sim 12$
An(V) dioxo	$\log\beta \sim 11$

Réactivité de Pa(V) :

- intermédiaire entre celle des An(IV) et An(III)
- très supérieure à celle des An(V) et An(VI)



Allongement de la distance moyenne M-O dans les complexes M/DTPA avec le rayon ionique du métal (Nombre de coordination de M=9, rayon de Shannon)



« Pa⁵⁺ » ⇒ complexe Pa(DTPA)

BILAN

- Détermination des constantes de formation des complexes Am, Cm, Cf et Pa avec le DTPA (étude multitechnique avec les éléments à l'échelle des traces)
- Détermination des structures des complexes par calculs DFT

BILAN

- Détermination des constantes de formation des complexes Am, Cm, Cf et Pa avec le DTPA (étude multitechnique avec les éléments à l'échelle des traces)
- Détermination des structures des complexes par calculs DFT

PERSPECTIVES

- Détermination expérimentale des structures des complexes

Purification des isotopes ^{248}Cm , ^{249}Cf , ^{231}Pa

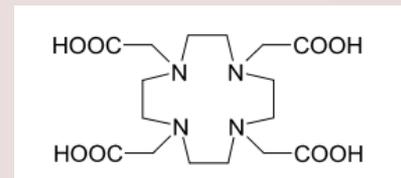
Préparation de solutions mères

Synthèse et caractérisation d'un complexe à l'état solide

Enregistrement et analyse de spectres XANES et EXAFS (comparaison avec les distances interatomiques issues des calculs DFT)

- Etude expérimentale de la complexation des An(III), (IV) et (V) par DTPA à pH > 5

- Complexation avec un acide polyaminopolycarboxylique cyclique



Remerciements

GNR PARIS

GRIF

Marc LECOMTE, CEA-SAC LABRA

Laurent MARTEL (OSIRIS)

Un très grand merci à : **Mickaël MENDES**
Sébastien LEGUAY