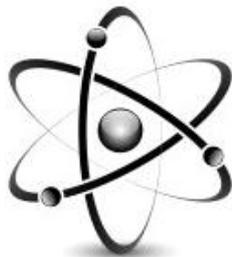


DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

cea



Etude du paramagnétisme de complexes d'actinide avec les ligands dipicolinate

M. AUTILLO

C. BERTHON, L. GUERIN, P. MOISY

DEN/DRCP/SMCS/LILA



www.cea.fr

11 septembre 2014

Journées Nationales de Radiochimie et de Chimie Nucléaire

Etude du comportement paramagnétique

Information sur

Propriétés électroniques

Nature de l'interaction métal – ligand
*Implication des orbitales 5f*Lanthanide :
éléments 4fActinide :
éléments 5f

LANTHANIDES														
57 138.91	58 140.12	59 140.91	60 144.24	61 (145)	62 150.36	63 151.96	64 157.25	65 158.93	66 162.50	67 164.93	68 167.26	69 168.93	70 173.04	71 174.97
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
LANTHANE	CÉRIUM	PRASEODYME	NEODYME	PROMÉTHIUM	SAMARIUM	EUROPIUM	GADOLINIUM	TERBIUM	DYSPROSIUM	HOLMIUM	ERBIUM	THULIUM	YTTÉRIUM	LUTÉTIUM
ACTINIDES														
89 (227)	90 232.04	91 231.04	92 238.03	93 (237)	94 (244)	95 (243)	96 (247)	97 (247)	98 (251)	99 (252)	100 (257)	101 (258)	102 (259)	103 (262)
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
ACTINIUM	THORIUM	PROCTACTINIUM	URANIUM	NEPTUNIUM	PLUTONIUM	AMÉRICIUM	CURIUM	BÉRHÉLIUM	CALIFORNIUM	EINSTEINIUM	FERMIIUM	MÉNDELÉVIUM	NORBÉLIUM	LAWRENCIUM

Présence d'électrons célibataires
=
Comportement paramagnétique

Série des éléments lanthanide et actinide construite par remplissage progressif des orbitales f

Deux voies d'étude

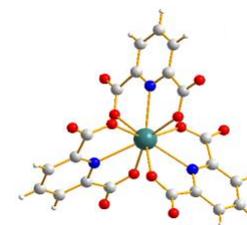
Etude des cations actinide en solution

(Mesures de susceptibilité magnétique)

Informations sur les propriétés électroniques des ions actinide

Etude des complexes d'actinide en solution

Séparation des différentes contributions au déplacement paramagnétique induit sur le spectre RMN dans le but d'utiliser les cations actinide comme des sondes de milieu



Complexes de cations paramagnétiques \Rightarrow Modification sur le spectre ^1H NMR du ligand

Déplacement chimique induit par le centre paramagnétique

Elargissement des raies de résonance

Déplacement chimique total $(\Delta_{tot})_{i,j}$:

$$(\Delta_{tot})_{i,j} = (\delta_{bulk})_{i,j} + (\delta_{dia})_{i,j} + (\delta_{para})_{i,j}$$

Contribution paramagnétique

Susceptibilité magnétique de l'échantillon :

Même influence sur tous les noyaux. Éliminée par l'utilisation d'une référence interne

Contribution diamagnétique:

Éliminée par soustraction du déplacement chimique d'un complexe diamagnétique

Déplacement chimique paramagnétique :

$$(\delta_{para})_{i,j} = (\delta_{pc})_{i,j} + (\delta_c)_{i,j}$$

Contribution de contact

Contribution dipolaire

Force de l'interaction métal - ligand

Informations structurales

Déplacement chimique paramagnétique:

$$(\delta_{para})_{i,j} = G_i C_j^D + F_i \langle S_z \rangle_j$$

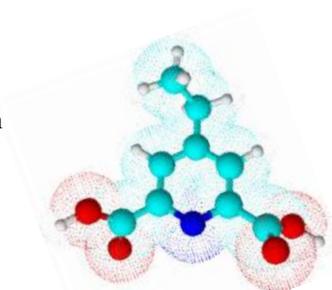
Termes dépendant des propriétés du cation

C^D : terme mesurant l'anisotropie de la susceptibilité magnétique axiale
 $\langle S_z \rangle$: moyenne thermique de l'aimantation du spin électronique

Termes dépendant des propriétés du ligand

G_i : paramètre structural

F_i : terme proportionnel à la constante de couplage hyperfin



L'utilisation du déplacement chimique total nécessite de séparer les deux termes

Choix du ligand éthyle-DPA pour l'étude des actinides:**Ligand complexant fort**

- Complexes stables en solution
- Echange lent (RMN)
- Symétrie C3

J.F. Desreux, C.N. Reilly, *Journal of the American Chemical Society* **1976**, 98, 2105-2109

Ligand DPA étudié pour séparer les contributions dipolaire et de contact des lanthanides

(contribution exclusivement dipolaire pour les déplacements paramagnétiques des signaux 1H)

Partie covalente importante

Utilisation du ligand éthyle – DPA pour l'étude des actinides dans le but de se déplacer plus loin du centre paramagnétique

Application des méthodes de séparation :

Etude des complexes Ln(III) / An(III)

Etude des complexes d'An(V/VI)

II. ETUDE DES COMPLEXES DE LN(III) ET D'AN(III)

Cations Ln(III) et An(III) étudiés :

3 cations de début de série

3 cations de fin de série

LANTHANIDES														
57 138.91	58 140.12	59 140.91	60 144.24	61 (145)	62 150.36	63 151.96	64 157.25	65 158.9	66 162.50	67 164.93	68 167.26	69 168.93	70 173.04	71 174.97
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
ACTINIDES														
89 (227)	90 232.04	91 231.04	92 238.03	93 (237)	94 (244)	95 (243)	96 (247)	97 (247)	98 (251)	99 (252)	100 (257)	101 (258)	102 (259)	103 (262)
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
ACTINIUM THORIUM PROTACTINIUM URANIUM NEPTUNIUM PLUTONIUM AMERIUM CURIUM BERKELIUM CALIFORNIUM EISENSTEINUM FERMIUM MENDELÉVUM NOBELIUM LAWRENCIUM														

Etude réalisée sur une large gamme de rayons ioniques

Degrés d'oxydations +III facilement accessible en phase aqueuse

3 cations An(III) étudiés

1- Etude structurale

Calcul des paramètres structuraux G_i en vue d'isoler C^D par l'étude des déplacements chimiques

$$(\delta_{para})_{i,j} = G_i C_j^D + F_i \langle S_z \rangle_j$$

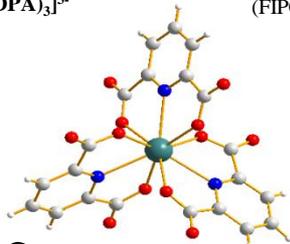
Spectroscopie EXAFS

Ligne MARS
Synchrotron SOLEIL

DRX monocristal

Collaboration A. Fedoseev
(FIPCE Moscou)

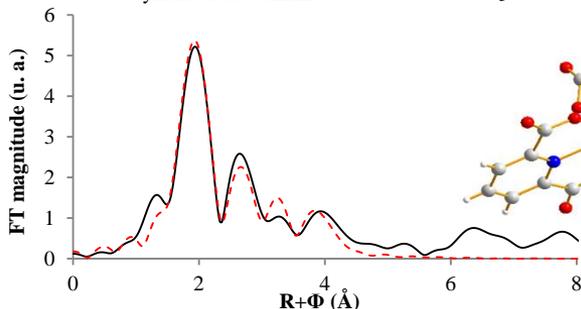
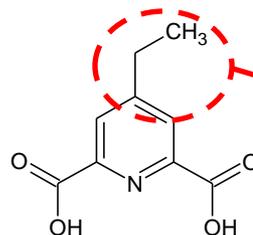
$[Am^{III}(DPA)_3]^{3-}$



Confirmation de la conservation de la structure cristallographique en solution

Paramètres structuraux de la chaîne éthyle mobile :

Simulation des mouvements de la chaîne éthyle en solution par des calculs de dynamique moléculaire (P. Guilbaud).



II. ETUDE DES COMPLEXES DE LN(III) ET D'AN(III)

2- Etude RMN ¹H

➡ Déplacement paramagnétique ¹H induit par les lanthanides essentiellement d'origine dipolaire :

$$\frac{(\delta_{para})_{i,j}}{(\delta_{para})_{k,j}} = \frac{G_i A_2^0 < r^{-2} > C_j^D}{G_k A_2^0 < r^{-2} > C_j^D} = \frac{G_i}{G_k}$$

Rapport des déplacements paramagnétiques de deux protons au sein d'un même complexe égal au rapport des facteurs géométriques

	Rapports calculés G(θ,r) _{méta} /G(θ,r) _{CH3}	Rapports exp. δ _{méta} /δ _{CH3}	Rapports calculés G(θ,r) _{CH2} /G(θ,r) _{CH3}	Rapports exp. δ _{CH2} /δ _{CH3}
Ce(éthyle-DPA) ₃ ³⁻	2,16	2,56	1,28	0,82
Pr(éthyle-DPA) ₃ ³⁻		2,60		0,88
Nd(éthyle-DPA) ₃ ³⁻		1,19		-0,259
Dy(éthyle-DPA) ₃ ³⁻		2,01		1,48
Er(éthyle-DPA) ₃ ³⁻		2,54		1,09
Yb(éthyle-DPA) ₃ ³⁻		2,27		1,28
Pu(éthyle-DPA) ₃ ³⁻		5,77		8,28
Am(éthyle-DPA) ₃ ³⁻		-1,57		-4,73



Divergence entre les valeurs calculées et expérimentales pour les éléments An(III) mais également Ln(III)

2 hypothèses :



Différence entre la rotation de la chaîne éthyle en solution et les calculs de dynamique moléculaire



Présence d'une contribution de contact au déplacement paramagnétique

II. ETUDE DES COMPLEXES DE LN(III) ET D'AN(III)

2- Etude RMN ^1H : Ln(III)

⇒ Origine des déviations : **Différence entre rotation de la chaîne éthyle en solution et les calculs de dynamique moléculaire ??**

Méthode de séparation à deux noyaux ^1H i et k :

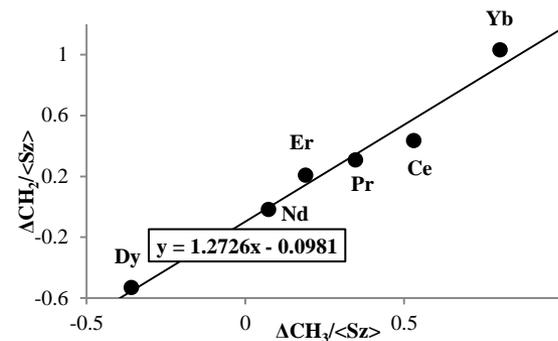
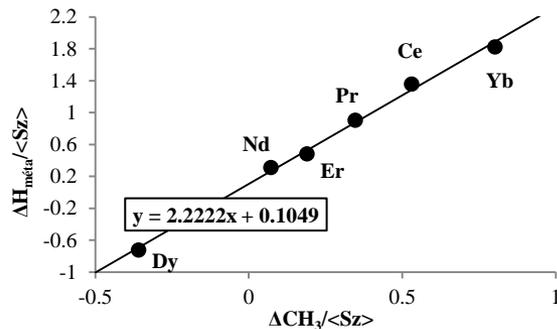
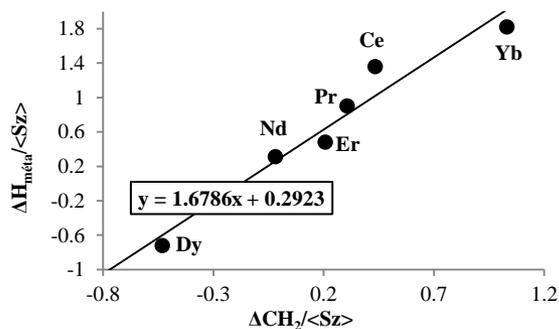
$$\frac{\Delta_i}{\langle Sz \rangle} = (F_i - R_{ik}F_k) + R_{ik} \frac{\Delta_k}{\langle Sz \rangle}$$

$$R_{ik} = \frac{G_i}{G_k}$$

⇒ Méthode permettant de s'affranchir de la contribution de contact

C. Platas, F. Avecilla, A. de Blas, C. Galdes, T. Rodriguez-Blas, H. Adams and J. Mahia, *Inorganic Chemistry*, 1999, 38, 3190-3199 ;

C. Galdes, S. R. Zhang, C. Platas, T. Rodriguez-Blas, A. de Blas and A. D. Sherry, *Journal of Alloys and Compounds*, 2001, 323, 824-827.



	Rapports calculés $G(\theta,r)_{\text{méta}}/G(\theta,r)_{\text{CH}_3}$	$R_{\text{méta}/\text{CH}_3}$	Rapports calculés $G(\theta,r)_{\text{CH}_2}/G(\theta,r)_{\text{CH}_3}$	$R_{\text{CH}_2/\text{CH}_3}$
$\text{Ln}(\text{éthyle-DPA})_3^{3-}$	2,16	2,22	1,28	1,27

Concordance entre rapports
calculés et expérimentaux



Bonne reproduction de la structure
en solution par les calculs

II. ETUDE DES COMPLEXES DE LN(III) ET D'AN(III)

2- Etude RMN ¹H : Ln(III)

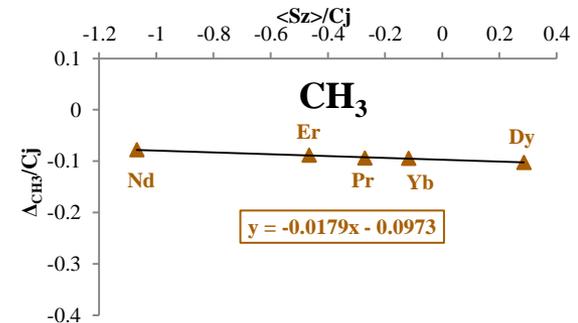
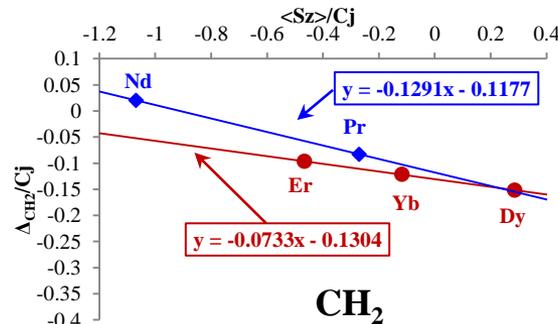
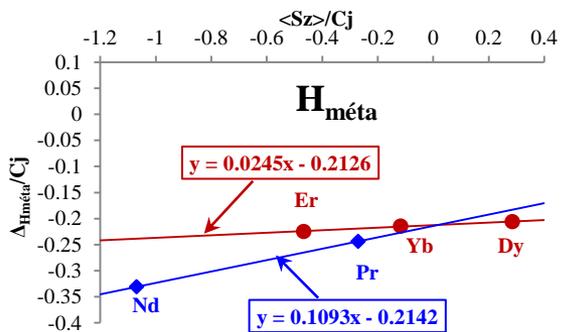
⇒ Origine des déviations : **Présence d'une contribution de contact ??**

Méthode de séparation utilisant la connaissance des termes C_j^D et $\langle S_z \rangle_j$:

$$\frac{\Delta i}{C^D} = \underbrace{F_i}_{\text{Constante de couplage hyperfin}} \frac{\langle S_z \rangle}{C^D} + GA_2^0 \langle r^2 \rangle$$

C. N. Reilly, B. W. Good and R. D. Allendoerfer, *Analytical Chemistry*, 1976, 48, 1446-1458.

Constante de couplage hyperfin



		$A_2^0 \langle r^2 \rangle$	F_i
Yb, Er, Dy	H _{méta}	48,0 (±1,2)	0,0245
	CH ₂		-0,0733
	CH ₃		-0,0179
Nd, Pr	H _{méta}		0,1093
	CH ₂		-0,1291
	CH ₃		-0,0179



Présence d'une contribution de contact différente entre le début et la fin de la série

Contribution de contact probablement à l'origine des déviations observées pour les An(III)

II. ETUDE DES COMPLEXES DE LN(III) ET D'AN(III)

3- Etude RMN ¹H en température

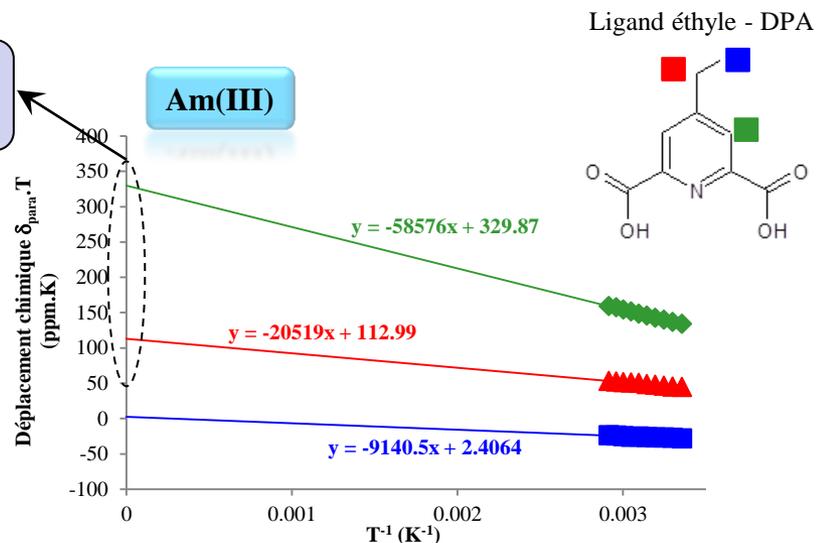
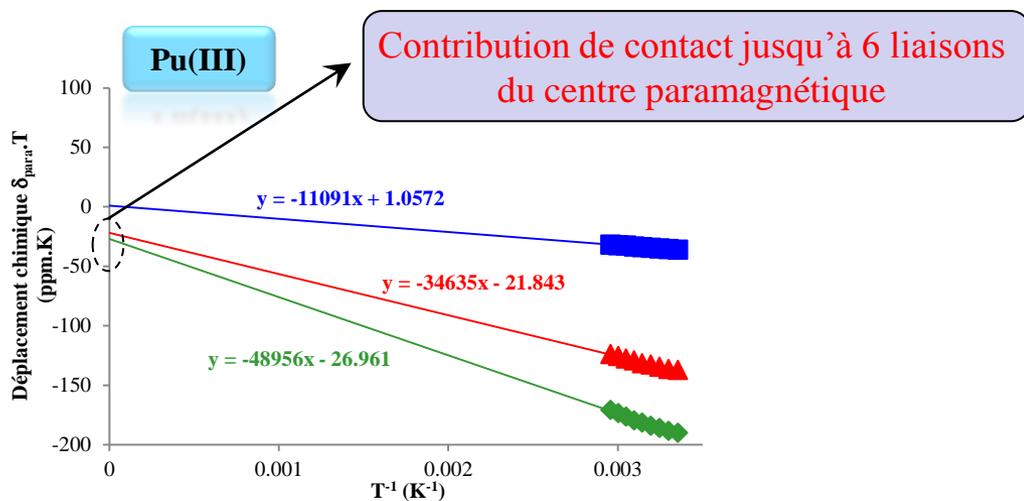
➡ Différence de dépendance en température des déplacements chimiques

$$(\delta_{para})_{i,j} = C_j^D G_i + \langle S_z \rangle_j F_i$$

A = f(1/T²) B = f(1/T)

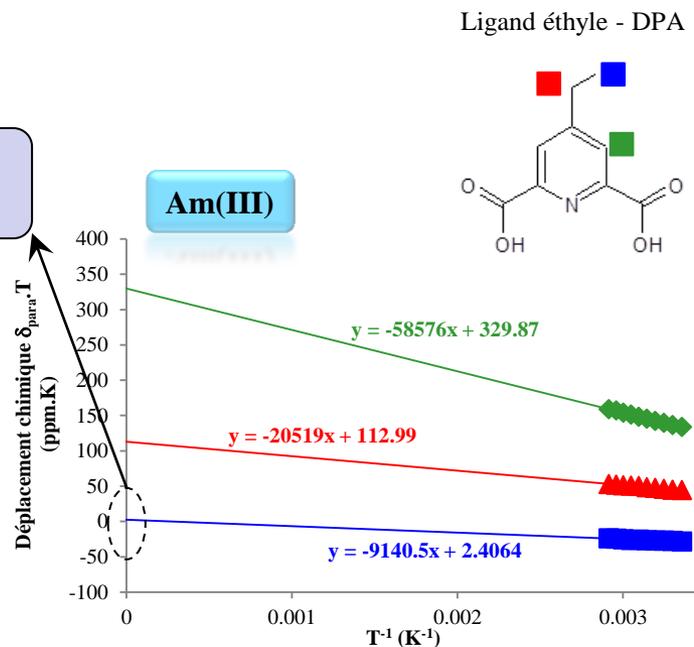
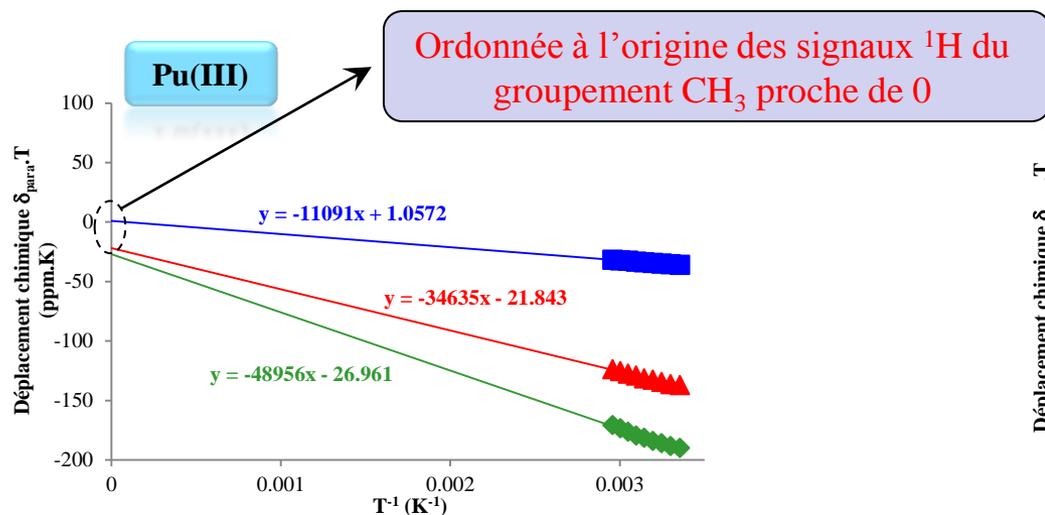
$$\delta_{para} \cdot T = f(1/T)$$

A : pente
B : ordonnée à l'origine



II. ETUDE DES COMPLEXES DE LN(III) ET D'AN(III)

3- Etude RMN ^1H en température



Déplacement paramagnétique des signaux ^1H du groupement CH_3 d'origine uniquement dipolaire

Détermination de C^D

Valeurs expérimentales toujours plus élevées que les valeurs théoriques

* Valeurs normalisées à -100 pour Dy

	C^D_j normalisé *	C^D_j Bleaney
$\text{Pu}(\text{éthyle-DPA})_3^{3-}$	1,22	0,5
$\text{Am}(\text{éthyle-DPA})_3^{3-}$	0,94	0

B. Bleaney and al., *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, 1972, 791+

Contribution de contact présente dans le déplacement chimique des groupements CH_3

Equation de Bleaney non applicables aux éléments actinide

III. ETUDE DES COMPLEXES D'AN(V/VI)

1- Etude RMN ^1H

⇒ Caractérisation de l'origine du déplacement paramagnétique des signaux ^1H :

$$\frac{(\delta_{para})_{i,j}}{(\delta_{para})_{k,j}} = \frac{G_i A_2^0 \langle r^2 \rangle C_j^D}{G_k A_2^0 \langle r^2 \rangle C_j^D} = \frac{G_i}{G_k}$$

	Rapports calculés $G(\theta,r)_{\text{méta}}/G(\theta,r)_{\text{CH}_3}$	Rapports exp. $\delta_{\text{méta}}/\delta_{\text{CH}_3}$	Rapports calculés $G(\theta,r)_{\text{CH}_2}/G(\theta,r)_{\text{CH}_3}$	Rapports exp. $\delta_{\text{CH}_2}/\delta_{\text{CH}_3}$
$\text{Np}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{éthyle-DPA})_2^{3-}$	3,0	3,4	1,3	1,5
$\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{éthyle-DPA})_2^{2-}$		3,2		1,7
$\text{Pu}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{éthyle-DPA})_2^{2-}$		3,4		1,5



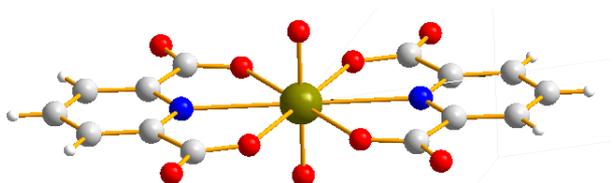
Déplacement paramagnétique ^1H induit par les cations actinyle uniquement d'origine dipolaire

Déplacement chimique paramagnétique:

$$(\delta_{para})_{i,j} = C_j^D G_i + \langle S_z \rangle_j F_i$$

Terme de contact suppose l'isotropie de la susceptibilité magnétique

⇒ **Complexes d'actinyle totalement anisotropes**



Délocalisation de la totalité du spin dans le liaison yle



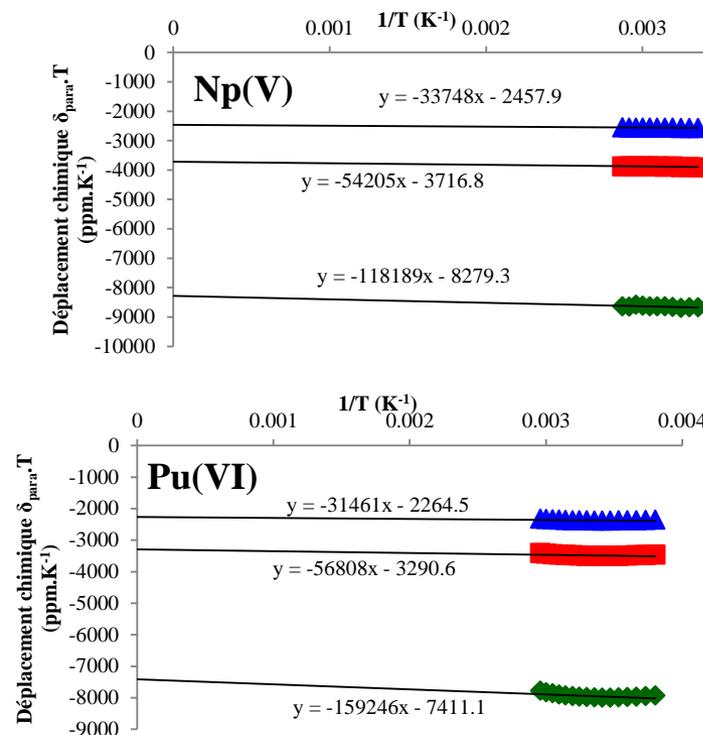
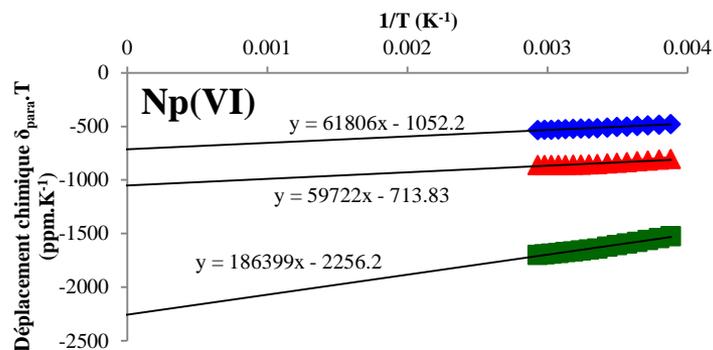
Absence de contribution de contact

III. ETUDE DES COMPLEXES D'AN(V/VI)

2- Etude RMN ^1H en température

$$(\delta_{para})_{i,j} = C_j^D G_i + \langle S_z \rangle_j F_i$$

A = f(1/T²) B = f(1/T) = 0



Ordonnée à l'origine très différente de 0

**Variation du terme
dipolaire en T⁻² et T⁻³**

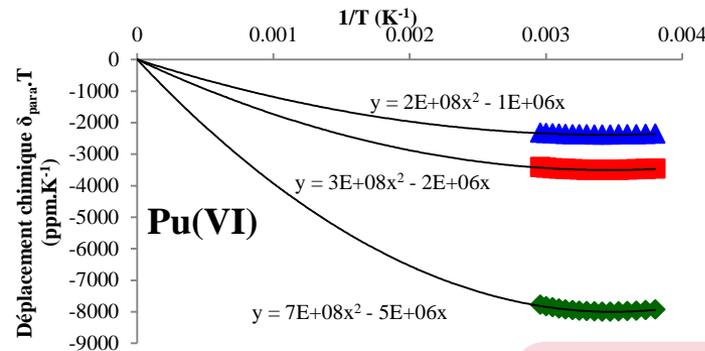
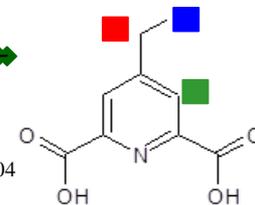
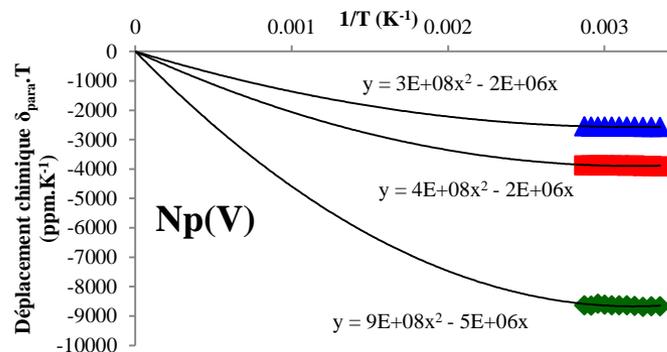
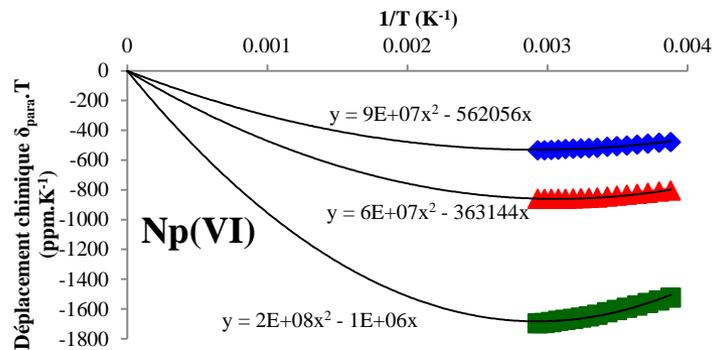
B. R. McGarvey, *Journal of Magnetic Resonance*, **1979**, 33, 445-455.

III. ETUDE DES COMPLEXES D'AN(V/VI)

2- Etude RMN ¹H en température

$$(\delta_{para})_{i,j} = C_j^D G_i + \langle S_z \rangle_j F_i$$

A = f(1/T² + 1/T³) B = f(1/T) = 0



Calcul du terme C_j^D pour chaque cation à 298K :

$$(\delta_{para})_{i,j} = \left[\frac{a}{T^2} + \frac{b}{T^3} \right] = G_i C_j^D$$

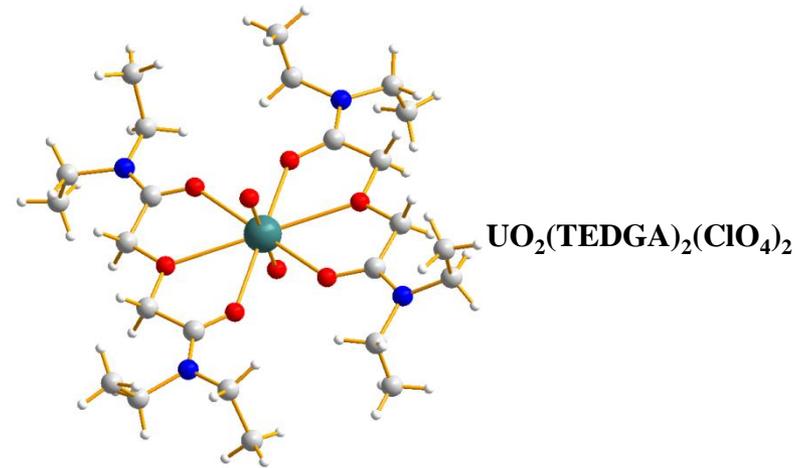
		C_j^D
Np^VO₂(éthyle-DPA)₃⁻	H _{méta}	4907 (±439)
	CH ₂	
	CH ₃	
Np^{VI}O₂(éthyle-DPA)₃	H _{méta}	996 (±136)
	CH ₂	
	CH ₃	
Pu^{VI}O₂(éthyle-DPA)₃	H _{méta}	4451 (±355)
	CH ₂	
	CH ₃	

Utilisation du terme C_j^D pour effectuer une caractérisation structurale de complexes d'An(V/VI) en solution

III. ETUDE DES COMPLEXES D'AN(V/VI)

3- Application au système An(V/VI) - TEDGA

- ➡ Etude structurale par DRX monocristal (Np(V) et An(VI))
- ➡ Calcul des paramètres structuraux G_i
- ➡ Comparaison avec les données expérimentales



	$H_{\text{éther}}$		$CH_2\text{-cis}$		$CH_2\text{-trans}$	
	$G_{\text{théo}}$	G_{exp}	$G_{\text{théo}}$	G_{exp}	$G_{\text{théo}}$	G_{exp}
Np(V)	$-1,11 \cdot 10^{-2}$	$-0,97 \cdot 10^{-2}$	$-6,29 \cdot 10^{-3}$	$-7,52 \cdot 10^{-3}$	$-4,05 \cdot 10^{-3}$	$-4,11 \cdot 10^{-3}$
Np(VI)	$-1,08 \cdot 10^{-2}$	$-1,14 \cdot 10^{-2}$	$-6,26 \cdot 10^{-3}$	$-7,80 \cdot 10^{-3}$	$-3,98 \cdot 10^{-3}$	$-4,44 \cdot 10^{-3}$
Pu(VI)	$-1,08 \cdot 10^{-2}$	$-1,04 \cdot 10^{-2}$	$-6,27 \cdot 10^{-3}$	$-7,94 \cdot 10^{-3}$	$-3,95 \cdot 10^{-3}$	$-4,48 \cdot 10^{-3}$

Très bon accord entre les facteurs géométriques calculés à partir des données cristallographiques et expérimentaux (validation de l'utilisation du terme C^D)

Divergence entre les facteurs géométriques calculés et expérimentaux. Modification de la distance An - H de $0,4\text{\AA}$ (7,5%)

Rapprochement des chaînes éthyles vers le cation paramagnétique en solution

Incertitude d'une telle méthode | PAGE 14

ETUDE DES COMPLEXES DE LN(III) ET D'AN(III)

➡ Etude des complexes de Ln(III) : - Présence d'une contribution de contact pour les protons proches
- Absence de contact pour le groupement CH₃

➡ Etude des complexes de Pu(III) et d'Am(III) : détermination des termes C^D

↳ **Extension de l'étude aux autres
An(III) : U et Np ... Cf**

ETUDE DES COMPLEXES D'AN(V/VI)

➡ Etude des complexes de Np(V/VI) et Pu(VI) : - Contribution uniquement dipolaire au déplacement des signaux ¹H du ligand dans le plan équatorial ;
- Evolution du déplacement dipolaire en T² et T³
- Détermination des termes C^D

➡ Application de ces études à la détermination de la structure en solution d'autres complexes d'actinide : TEDGA

↳ **Bon accord entre les données
RMN et cristallographiques**

Remerciements

■ Laboratoires LN1 & L18

■ P. Solari

S. Cammelli

T. Dumas

■ P. Guilbaud

C. Tamain



LN1 Laboratory

Merci pour votre attention

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
Centre de Marcoule | BP17171 | 30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex
T. +33 (0)4 66 79 66 48 | F. +33 (0)4 66 79 60 27

Etablissement public à caractère industriel et commercial | RCS Paris B 775 685 019

Direction de l'énergie nucléaire
Département de radiochimie des procédés
Service de chimie des procédés de séparation
Laboratoire des interactions ligand - actinide