Etude du comportement paramagnétique des actinides en solution par RMN

M.-C. Illy, L. Guerin, G. Saint-Louis, C. Berthon, L. Berthon-Nigond, D. Guillaumont, Hélène Bolvin, P. Moisy

▶ **To cite this version:**

M.-C. Illy, L. Guerin, G. Saint-Louis, C. Berthon, L. Berthon-Nigond, et al.. Etude du comportement paramagnétique des actinides en solution par RMN. 18ème Journées Scientifiques de Marcoule, Jun 2018, Bagnols Sur Cèze, France. cea-02338551

HAL Id: cea-02338551
https://cea.hal.science/cea-02338551

Submitted on 24 Feb 2020

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.

Etude du comportement paramagnétique des Actinides en solution par RMN.

Illy M.-C.[1], *Guerin L.*[1], *Saint-Louis G.*, *Berthon C.*[1], *Berthon L.*[1], *Guillaumont D.*[1], *Bolvin H.*[2], *Moisy P.*[1]

[1] CEA, Nuclear Energy Division, Research Department on Mining and Fuel Recycling Processes (DMRC), F-30207 Bagnols-sur-Cèze, France.
[2] CNRS, Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques, Université Toulouse 3, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse, France.

La spectroscopie de résonnance magnétique nucléaire (RMN) est capable de fournir des informations structurales sur des complexes en solution. Elle s'applique en chimie organique, en biologie mais aussi en radiochimie grâce à la nucléarisation des spectromètres. La présence d'un cation paramagnétique en solution génère une modification du spectre RMN : 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 4*f*), le déplacement chimique total $\boldsymbol{\Delta_{TOT}}$ est modélisé par l'équation de Bleaney (Eq. 1 et Eq. 2). Il dépend du déplacement chimique paramagnétique induit $\boldsymbol{\delta_{para}}$ qui peut être décomposé en deux contributions dans le cas où des interactions existent entre le ligand et le cation paramagnétique : un terme de contact $\boldsymbol{\delta_{cont}}$ (délocalisation de l'électron *f* sur l'atome donneur du ligand) et un terme dipolaire $\boldsymbol{\delta_{dip}}$ (interaction entre le spin électronique et nucléaire à travers l'espace). A partir de ce dernier terme, il est possible de déduire des informations structurales en utilisant les constantes de Bleaney $\boldsymbol{C^D}$ et $\boldsymbol{\langle S_z \rangle}$ décrites dans l'équation Eq. 2. Ces constantes sont caractéristiques de l'ion paramagnétique et correspondent respectivement au couplage dipolaire (anisotropie magnétique du complexe) et à la constante de spin (moyenne thermique de l'aimantation de spin électronique de l'ion paramagnétique ***a***) dans la direction Z, choisie comme axe principal de symétrie.

$$\boldsymbol{\Delta_{TOT} = \delta_{bulk} + \delta_{dia} + \delta_{para}} \qquad \textbf{Eq.1}$$

$$\boldsymbol{\delta_{para} = \delta_{cont} + \delta_{dip} = F\langle S_z \rangle + \frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} A_2^0 C^D} \qquad \textbf{Eq.2}$$

Où $\boldsymbol{\delta_{dia}}$ est le déplacement chimique diamagnétique. Le déplacement chimique paramagnétique induit $\boldsymbol{\delta_{para}}$ est la somme d'une composante de pseudo-contact ou dipolaire $\boldsymbol{\delta_{dip}}$ et d'une composante de contact $\boldsymbol{\delta_{cont}}$ entre le noyau du ligand ***i*** et l'ion paramagnétique ***a***. Le terme $\frac{3\cos^2\theta-1}{r^3}$ donne les informations géométriques sur la position du cation ***a*** par rapport au noyau du ligand ***i***, $\boldsymbol{A_2^0}$ est le paramètre de champ cristallin du complexe et ***F*** représente les interactions hyperfines à travers les liaisons chimiques noyau - cation. Ces trois termes sont caractéristiques du ligand.

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 caractérisé par la susceptibilité magnétique (SM) molaire dont dépend $\boldsymbol{\delta_{bulk}}$ (c'est la méthode d'Evans). Dans le cadre de la thèse de Matthieu Autillo, des calculs de chimie théorique ont été entrepris par Hélène Bolvin (Université de Toulouse) pour étudier l'évolution de la SM en fonction de l'inverse de la température pour différents complexes d'actinide, dans le but de les comparer avec les données expérimentales mesurées. L'interprétation par la théorie demeure complexe même si les propriétés magnétiques permettent un accès aux états électroniques. Ces derniers aident aussi à la détermination des déplacements chimiques (terme $\boldsymbol{\langle S_z \rangle}$ et $\boldsymbol{C^D}$). La connaissance des niveaux électroniques permet également de calculer des spectres d'absorption.

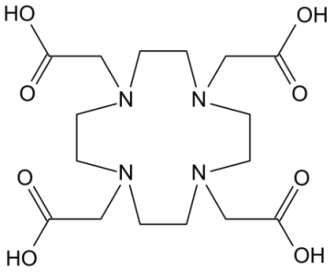

Figure 1 : Formule développée du ligand DOTA.

Dans l'équation de Bleaney, certaines hypothèses comme la densité de charge ponctuelle du cation et le champ de ligand faible devant le couplage spin-orbite (SO) provoquent parfois des anomalies avec les Ln^{III}. Or, les actinides possèdent des effets du champ de ligands supérieurs au couplage SO. La comparaison de complexes de symétrie C3 et C4 (C3 pour les complexes d'An avec le ligand dipicolinate et C4 pour les complexes avec le ligand DOTA, Figure 1) va permettre de tester la validité de cette équation avec les An^{IV}. Le ligand polyaminocarboxylique DOTA a été choisi pour sa

plus forte anisotropie magnétique qui entraîne des déplacements chimiques plus important.

Ce projet vise à améliorer notre compréhension du comportement des électrons 5*f* des cations An en solution via l'étude de leurs propriétés paramagnétiques (par RMN) mais aussi, à vérifier la validité des modèles / équations existants pour les Ln(III) pour les appliquer aux An(IV).

L'étude de la SM.

Dans un premier temps, deux méthodes de mesure de la SM sont comparées : une méthode classique, le SQUID et la RMN avec la méthode d'Evans. Le SQUID est la méthode généralement employée pour les mesures de SM molaires des solides et 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 pour un complexe $[NpO_2(DPC)_2Li_2]$ de structure cristalline connue. Celui-ci a été synthétisé au laboratoire puis envoyé à l'ITU de Karlsruhe en Allemagne. Les deux techniques semblent cohérentes malgré une différence de valeurs liée à la présence des ions lithium dans la première sphère de coordination.

Les SM molaires sont sensibles au champ de ligand des molécules d'eau [1, 2] et des anions. Une étude théorique sur les calculs des SM molaires des cations An^{IV} en milieu chlorure et actinyls en milieu aquo a été réalisée. Une attention particulière est portée sur le nombre et la position des ligands mais également sur le nombre de coordination autour des cations. Les SM molaires calculées sont globalement en bon accord avec l'expérience. Le calcul n'est cependant pas assez fin pour permettre des études de spéciation. Pour compléter les données expérimentales, la mesure de la SM du cation $Pu^{V}O_2^{+}$ en milieu aqueux a été aussi réalisée au laboratoire [3].

L'étude des déplacements chimiques paramagnétiques.

Pour déterminer les constantes de Bleaney et valider cette théorie pour les complexes d'An^{IV}, il est nécessaire de séparer les contributions de contact et dipolaire. L'atome d'oxygène du DOTA directement impliqué dans la liaison de coordination permet grâce à la RMN de l'^{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 d'An^{IV} (pour An = Th, U, Np, Pu) avec le ligand cyclique DOTA (de symétrie C4). 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, les complexes ont été préparés en phase organique. Une fois synthétisés, ils ont été caractérisés par analyses spectrophotométriques UV-Visible-NIR et ^1H RMN. Le terme de contact a été déterminé par ^{17}O RMN. Toutefois, pour obtenir la composante purement paramagnétique, il est nécessaire de retirer la part diamagnétique, par exemple avec le complexe diamagnétique de Th^{IV}-D^{17}OTA. Or, cette synthèse s'avère plus difficile et demande l'élaboration d'un protocole particulier en cours de réalisation.

Références

1. Wall, T.F., et al., *Paramagnetism of Aqueous Actinide Cations. Part I: Perchloric Acid Media.* Inorganic Chemistry, 2014. **53**(5): p. 2450-2459.
2. Autillo, M., *Etude du paramagnétisme des actinides en solution*. 2015, Université de Montpellier II, ED459.
3. 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.