



HAL
open science

NMR study of the paramagnetism of actinides in solution

Autillo Matthieu, Berthon Claude, Philippe Moisy

► **To cite this version:**

Autillo Matthieu, Berthon Claude, Philippe Moisy. NMR study of the paramagnetism of actinides in solution. Journée RMN Rhone Alpes, Jun 2014, grenoble, France. cea-02872100

HAL Id: cea-02872100

<https://cea.hal.science/cea-02872100>

Submitted on 17 Jun 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 par RMN du paramagnétisme des actinides en solution

AUTILLO Matthieu, BERTHON Claude et MOISY Philippe.

CEA MARCOULE, DEN/DRCP, BP 17171, 30207 Bagnols sur Cèze, France.

matthieu.autillo@cea.fr

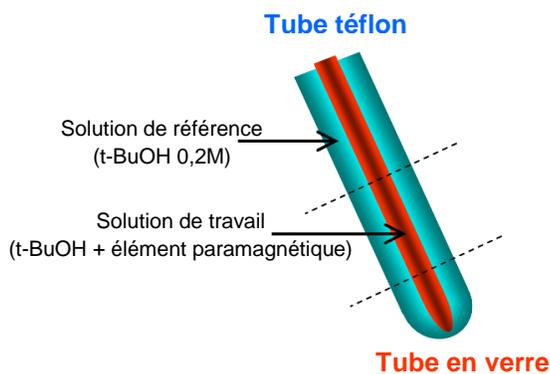
La chimie des éléments actinide (An) en solution a fait l'objet de nombreuses études notamment dans le but de comprendre la différence de comportement des An(III) vis-à-vis des éléments lanthanide au degré d'oxydation +III (Ln(III)). Ces recherches, réalisées dans le cadre du traitement du combustible nucléaire ont conduit à attribuer cette différence à la présence d'un caractère covalent plus élevé lors de la formation de complexes d'actinide [1]. Malgré de nombreux efforts visant à prouver et quantifier ce phénomène, il reste néanmoins difficile d'interpréter clairement les propriétés chimiques de ces éléments en solution. Dans ce cadre, l'étude du comportement paramagnétique des actinides peut constituer une méthode « simple » et particulièrement intéressante pour sonder les propriétés électroniques des éléments actinide et obtenir des informations sur la nature des interactions ligand – actinide. L'apport d'informations sur les propriétés électroniques des ions actinide en solution peut être réalisé par l'intermédiaire de mesures de susceptibilité magnétique. Contrairement aux éléments lanthanides, il n'existe aucun modèle spécifique décrivant clairement les propriétés magnétiques de ces ions en solution. D'autre part, des informations sur les liaisons ligand – actinide peuvent être déduites de l'étude directe par RMN des déplacements chimiques de complexes d'actinides.

I. La RMN en milieu radioactif

En raison du caractère radioactif des actinides, une installation spécialement équipée pour la manipulation de ces éléments est requise. Ainsi, une boîte à gants spécifique est utilisée pour assurer le conditionnement des échantillons et permettre le confinement de la matière radioactive avant analyse RMN. Pour cela, la solution à analyser est introduite dans un tube téflon possédant une haute résistance à la rupture, lui-même inséré dans un tube RMN à vis permettant de réaliser une double barrière de confinement.

II. Mesure de susceptibilité magnétique : la méthode d'Evans

La méthode d'Evans [2], représentée sur la figure ci-dessous, est basée sur la différence de mesure de déplacement chimique ($\Delta\delta$) entre les signaux ^1H de deux solutions contenant du t-BuOH.



La différence de déplacement chimique entre les signaux des groupements tertbutyle dans les deux compartiments est directement liée à la susceptibilité magnétique molaire de l'espèce paramagnétique selon l'équation suivante :

$$\chi_{M,para} = \chi_{M,ref} + \frac{3\Delta\delta}{10^3 C}$$

Des mesures de susceptibilité magnétique sur les ions actinide allant du thorium au californium ont été réalisées en milieu perchlorique afin de considérer uniquement la présence de molécules d'eau en première sphère de

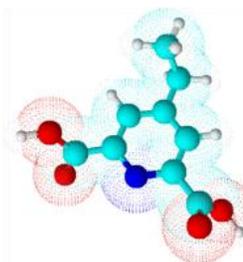
coordination. Afin d'étudier de manière approfondie les propriétés magnétiques des cations actinide, les spectres RMN ^1H ont été enregistrés en température (5 – 50°C) permettant de décrire le comportement de ces éléments par une loi de Curie. Malgré une évolution "simple" en température, il a pu être remarqué que le comportement magnétique des cations actinide en solution n'était pas correctement décrit par les règles de Hund considérant l'ion libre [3]. Des calculs visant à expliquer cette caractéristique sont actuellement en cours.

III. Etude de complexes d'éléments paramagnétiques : Ln(III)/An(III) – DPA

La présence d'un ion paramagnétique au sein d'un complexe induit des modifications pouvant être séparées en deux composantes. Une contribution de contact qui permettrait de déterminer le degré de covalence des liaisons de coordination avec les ions actinide et une contribution dipolaire qui permettrait d'accéder à la structure tridimensionnelle des complexes formés en solution. L'utilisation du déplacement chimique induit, obtenue expérimentalement, peut être mis à profit à condition de pouvoir séparer ces différents termes. Le problème majeur de ce type d'étude réside donc dans la difficulté de distinguer ces deux contributions. Différentes techniques permettant de les séparer ont été évaluées par Reilley [4] en 1976 dans le cas des Ln(III), soit en considérant une différence de dépendance en température, soit en considérant un déplacement induit de nature essentiellement dipolaire ou de contact.

Afin de réaliser une telle étude, nous avons choisi de travailler avec les complexes d'actinide de l'acide dipicolinique (DPA). Ils présentent l'avantage d'être stables et forment des structures rigides en solution. Dans un premier temps, une étude cristallographique a été menée en collaboration avec une équipe Russe (A. Fedoseev, FIPCE Moscou) sur les complexes d'An(III) avec le ligand DPA pour connaître avec précision les paramètres structuraux puis une étude EXAFS a permis de confirmer la conservation de la structure des complexes en solution.

Les différentes méthodes de séparation des deux contributions mettant en jeu la spectroscopie RMN ont été appliquées aux actinides Pu(III) et Am(III). Contrairement aux études réalisées sur les ions Ln(III), les déplacements induits sur les signaux ^1H du ligand DPA ainsi que leur dépendance en température semblent révéler une contribution de contact non négligeable ne permettant pas d'aboutir à une séparation des deux termes. Néanmoins, l'extension de cette étude au ligand éthyle-DPA, intégrant des protons plus éloignés du centre paramagnétique, a permis de révéler une contribution uniquement dipolaire pour les protons du groupement CH_3 et proposer une séparation du déplacement paramagnétique induit par les cations actinide. Il apparaît ainsi que la compréhension du comportement paramagnétique spécifique des actinides permet d'apporter des informations supplémentaires en vue d'améliorer notre compréhension des propriétés de ces ions en solution.



Ligand éthyle - DPA

[1] (a) R. E. Cramer, R. B. Maynard, J. C. Paw, J. W. Gilje, *Organometallics*, 2, (1983), 1336-1340 ; (b) J. G. Brennan, J. C. Green, C. M. Redfern, *Journal of the American Chemical Society*, 111, (1989), 2373-2377; (c) N. Kaltsoyannis, *Inorganic Chemistry*, 39, (2000), 6009-6017 ;

[2] D.J. Evans, *Journal of the Chemical Society*, (1959), 2003-2005 ;

[3] T. Wall, S. Jan, M. Autillo, K. Nash, L. Guerin, C. Le Naour, P. Moisy, C. Berthon, *Inorganic Chemistry*, 53, (2014), 2450-2459 ;

[4] C. N. Reilley, B. W. Good, R. D. Allendoerfer, *Analytical Chemistry*, 48, (1976), 1446-1458.