

Peut-on prévoir la stoechiométrie des complexes du nitrate d'euprium avec des extractants organophosphorés neutres?

Philippe Beudaert¹, Véronique Lamare¹, Georges Wipff²



FR0107973

1- DCC/DESD/SEP-CEA Cadarache

2- Laboratoire MSM, Université Louis Pasteur, Strasbourg

Abstract:

Molecular dynamics simulations have been performed in water on europium nitrate complexes with three neutral organophosphorus extractants (TBP, TPPO and CMPO) in order to determine on what criteria it is possible to obtain by simulations the experimental 1:3 stoichiometry in organic solution. This stoichiometry was investigated by progressive saturation of the cation coordination sphere. When the nitrate counter-ions are bidentate, the 1:3 stoichiometry corresponds to the degree of saturation where the interaction energy between europium and water becomes repulsive. Beyond this stoichiometry, complexes with TPPO and CMPO are unstable, although a 1:4 complex with TBP may exist but its formation appears to be energetically unfavoured.

Présentation /objectifs

De nombreuses études sont menées au CEA pour effectuer la séparation actinides /lanthanides trivalents contenus dans les solutions de haute activité au sortir du procédé PUREX utilisé pour le retraitement du combustible usagé.

Les extractants organophosphorés neutres, tels que les oxydes de carbamoyl phosphine CMPOs, les oxydes de phosphine (par exemple, l'oxyde de triphénylphosphine TPPO), ou le phosphate de tri-n-butyle (TBP), sont des molécules pouvant présenter de bonnes propriétés extractantes vis-à-vis des actinides et des lanthanides trivalents (Figure 1). Néanmoins, ces molécules ne font pas la discrimination entre ces deux groupes d'éléments, bien que le greffage de fonctions CMPO sur une plate-forme calixarène ouvre la voie vers une nouvelle famille de molécules présentant une forte sélectivité dans la série des lanthanides et susceptibles de séparer, dès la sortie de PUREX, l'américium des lanthanides, à l'exception du lanthane et du néodyme [1].

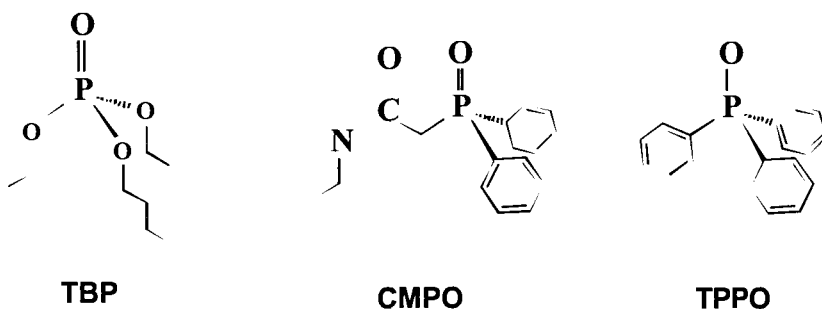


Figure 1: Extractants organophosphorés neutres modélisés

Pour mieux comprendre le mode d'interaction de ces extractants, une étude par dynamique moléculaire en phase aqueuse a été entreprise sur les molécules citées ci-dessus, représentatives des fonctions chimiques interagissant avec le cation, en s'intéressant à leurs propriétés de coordination (structure, stoechiométrie des complexes) en présence du contre-ion nitrate. En effet, le pouvoir extractant de ces composés est directement influencé par les conditions de mise en œuvre et des paramètres tels que l'acidité, la salinité de la phase aqueuse, ou la nature du diluant en phase organique. Cependant, la stoechiométrie de ces complexes en solution semble indépendante du milieu, les complexes caractérisés expérimentalement comportant trois molécules d'extractant pour un cation trivalent. Dans un premier temps, nous avons donc cherché à savoir sur quels critères il était possible de retrouver par dynamique moléculaire la stoechiométrie 1:3 expérimentale en solution.

Connaissances théoriques et méthodologiques existantes

La méthode d'étude utilisée est la dynamique moléculaire (DM), s'appuyant sur une représentation empirique de la fonction énergie potentielle décrivant le système moléculaire, le " champ de forces ", dans lequel les molécules sont décrites comme un assemblage de sphères chargées liées par des ressorts. Le cation est une sphère chargée, non reliée par des ressorts au reste du système moléculaire (interaction purement ionique).

$$E_{POT} = \sum_{\text{liaisons}} K_r (r - r_{eq})^2 + \sum_{\text{angles}} K_\theta (\theta - \theta_{eq})^2 + \sum_{\text{dièdres}} \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\phi - \gamma)] + \sum_{i < j} \left[\frac{A_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{R_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{\epsilon R_{ij}} \right]$$

Schéma 1: Equation du champ de forces (logiciel AMBER)

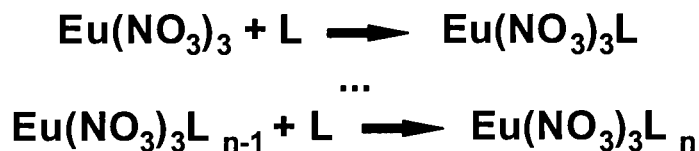
Cette expression tient compte des contributions des interactions liées (énergie des liaisons, des angles et des angles dièdres) ainsi que de deux interactions non-liées, l'énergie de van der Waals et l'énergie électrostatique, exprimées par des potentiels effectifs de paires, respectivement potentiel de Lennard-Jones

$$\sum_{i < j} \left(\frac{A_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{R_{ij}^6} \right) \text{ et potentiel coulombien entre charges ponctuelles calculées au préalable. } \sum_{i < j} \frac{q_i q_j}{\epsilon R_{ij}}$$

Au début de ces travaux, les seuls paramètres disponibles pour les lanthanides trivalents et compatibles avec notre champ de forces, étaient ceux de l'euprium, représenté par un calcium ou un sodium " trivalent ". De même, la seule manière de traiter les interactions à longue distance, compatible avec les différents modules du logiciel AMBER, était l'application d'une distance de troncature à partir de laquelle ces interactions ne sont plus calculées. Le modèle utilisé est donc relativement simple mais robuste, et dans un premier temps, des tests ont été effectués pour vérifier qu'il permettait de décrire correctement la sphère d'hydratation de l'euprium par des simulations de DM dans l'eau. Les bons résultats obtenus permettent de valider la méthodologie visant à décrire la première sphère de coordination du cation en présence de ses ligands potentiels (groupement phosphoryle, nitrate, eau), et de déterminer quels complexes peuvent être stables en phase aqueuse, dans laquelle ils sont susceptibles de se former avant extraction.

Méthodologie employée

Pour tester s'il était possible de retrouver par le calcul la stœchiométrie expérimentale, nous avons procédé par saturation progressive de la sphère de coordination de l'euprium par le ligand L, en présence des contre-ions nitrate, jusqu'à dissociation d'un des ligands, selon le Schéma ci-dessus :



Les informations expérimentales en solution organique sur le mode de coordination des nitrates au cation étant incomplètes, les deux modes possibles, mono ou bidentate, ont été étudiés pour chaque stœchiométrie. Les simulations de DM ont tout d'abord été réalisées dans le vide, afin de déterminer la coordination du cation et les effets stériques à l'intérieur de l'assemblage moléculaire en l'absence de compétition avec le solvant. Puis, les complexes qui restent stables dans le vide ont été simulés en phase aqueuse pure pour étudier la compétition entre tous les ligands potentiels vis-à-vis de l'euprium. Pour cela, les énergies moyennes d'interaction entre les différentes espèces présentes (cation, nitrate, ligand phosphorylé et eau) ont été calculées sur les 100 dernières picosecondes des simulations de dynamique à 300 K dans l'eau (250 ps effectuées en standard).

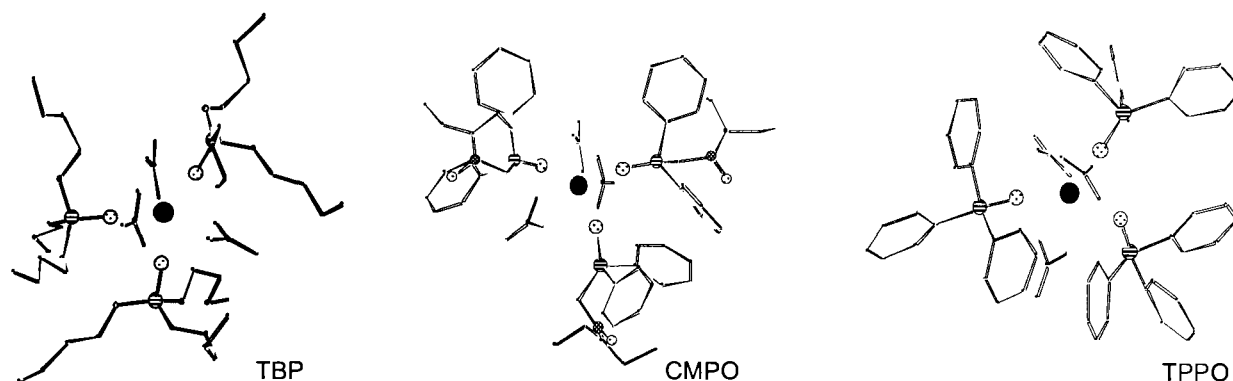


Figure 2: Structures $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L}_3$ (L= TBP, CMPO, TPPO), après 250 ps de DM dans l'eau à 300 K (nitrates bidentés).

Résultats

Ces simulations de dynamique moléculaire ont mis en évidence l'importance du mode de coordination des nitrates au cation : la stœchiométrie expérimentale 1:3, issue de données en phase organique, est directement retrouvée pour le CMPO et le TPPO quand les nitrates sont modélisés en coordination bidentée (pour les nitrates monodentés au cation, les structures avec un ligand phosphorylé supplémentaire sont stables). Pour des nitrates bidentés, plusieurs résultats intéressants sont à souligner. Dans le cas du complexe 1:3 avec le CMPO, ligand possédant deux fonctions coordinantes (phosphorylé et carbonyle), seuls les trois atomes d'oxygène des phosphorylés sont liés au cation dans la structure finale (Figure 2). Expérimentalement, la nature bidentée du CMPO autour du cation Ln^{3+} en phase organique, a été suggérée à partir de données de RMN du phosphore 31 [2], mais il manque des données complémentaires pour le confirmer ainsi que pour expliciter le mode de coordination des nitrates dans ces complexes.

Toutes les structures stables dans le vide se sont révélées stables dans une boîte d'eau, des molécules d'eau complétant la sphère de coordination du cation pour les complexes 1:1 et 1:2. En revanche, pour tous les complexes 1:3, aucune molécule d'eau n'est coordonnée à l'euprium. L'analyse des interactions avec l'eau met clairement en évidence l'importance de l'hydratation du cation (Tableau 1). En effet, l'interaction cation /eau est fortement attractive pour les complexes 1:1 et 1:2 et devient répulsive à partir des complexes 1:3, ce qui doit faciliter la migration du complexe vers la phase organique.

Tableau 1: $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L}_n$ simulés par DM à 300 K dans l'eau (nitrates bidentés): énergies moyennes d'interaction des espèces avec l'eau calculées sur 250 ps. Entre parenthèses : fluctuation.

$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L}_n$		Énergies d'interaction (kcal/mol)		
L	n	L / eau	NO_3^- / eau	Eu^{3+} / eau
TBP	1	-11 (5)	-17 (11)	-186 (42)
	2	-13 (5)	-53 (11)	-68 (32)
	3	-26 (4)	-62 (10)	110 (23)
	4	-27 (4)	-74 (10)	138 (21)
TPPO	1	-27 (5)	-26 (9)	-142 (22)
	2	-32 (4)	-40 (10)	-11 (21)
	3	-37 (4)	-62 (9)	113 (21)
CMPO initialement bidenté(s)	1	-48 (6)	-46 (10)	-17 (23)
	2	-66 (6) ^a -74 (7) ^a	-78 (10)	156 (21)
CMPO monodenté(s)	1	-35 (6)	-24 (10)	-194 (23)
	2	-47 (6)	-51 (10)	19 (25)
	3	-52 (6)	-69 (9)	140 (20)

^a Un des deux CMPO passe de bidenté à monodenté. La ligne supérieure représente l'énergie d'interaction avec l'eau calculée pour le CMPO bidenté, la ligne inférieure celle calculée pour le CMPO monodenté.

Concernant le TBP, nous trouvons que le complexe $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{TBP})_3$ est suffisamment hydrophobe pour migrer vers la phase organique, ce qui est en accord avec des études expérimentales montrant l'existence de trisolvates $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{TBP})_3$ anhydres [3]. Cependant, nos calculs montrent également qu'un complexe $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{TBP})_4$ reste associé. L'hypothèse de l'existence de ce complexe, jamais mis en évidence par spectroscopie, a été formulée pour expliquer les isothermes d'extraction des nitrates de lanthanides dans des conditions de faible concentration d'espèce métallique [4].

Pour comprendre les raisons de la non formation d'un complexe $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{TBP})_4$, des simulations complémentaires de calcul du profil énergétique de dissociation d'un TBP à partir des complexes de stœchiométrie 1:3 et 1:4 ont été effectuées. Celles-ci mettent en évidence que la formation du complexe 1:3 se fait sans pénalité énergétique, ni importante réorganisation des ligands à partir du complexe 1:2. En revanche, on trouve une pénalité énergétique d'environ 5 kcal/mole pour la formation du complexe de stœchiométrie 1:4 à partir du 1:3. Le complexe $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{TBP})_4$, bien que stable, pourrait donc être minoritaire.

Conclusions et perspectives

Cette étude a permis d'évaluer les potentialités de la dynamique moléculaire pour déterminer la structure et la stœchiométrie de complexes nitrate d'europium/ligands organophosphorés neutres, tels que le TBP, le TPPO ou un CMPO.

Pour retrouver par calcul les stœchiométries expérimentales, nous avons montré que les nitrates doivent être coordonnés de manière bidentée au cation. Ce premier critère est en soi une indication précieuse au vu de la difficulté de caractériser expérimentalement ce mode de coordination en solution. Il est aussi compatible avec une étude par spectroscopie EXAFS récemment publiée, qui montre qu'en phase aqueuse acide, les nitrates sont coordonnés de manière bidentée en première sphère de coordination des lanthanides trivalents [5]. Pour ce mode de coordination, et à partir de la stœchiométrie 1:3, correspondant à des déterminations expérimentales en phase solvant organique, nous trouvons par simulation qu'il n'y a plus d'eau en première sphère de coordination du cation et que l'énergie d'interaction entre le cation et l'eau environnante n'est plus attractive. Ainsi, le deuxième critère issu de ces simulations de dynamique moléculaire est que la stœchiométrie à partir de laquelle il y a répulsion entre le cation et l'eau de solvation est celle qui correspond aux complexes effectivement extraits vers la phase organique. Dans le cas particulier du TBP, le complexe 1:3 est déjà extractible suivant les critères précédents. Les simulations montrent que, bien que le complexe 1:4 soit encore stable, sa formation est défavorisée au niveau énergétique.

Ainsi, au-delà des simplifications utilisées dans ces calculs, ceux-ci donnent des informations précises sur les structures formées et compatibles avec les connaissances actuelles sur ces complexes. Les méthodes utilisées sont suffisamment robustes et peu coûteuses en temps de calcul pour permettre d'envisager l'étude de ces complexes dans des environnements plus hétérogènes tels que des interfaces liquide-liquide [6].

Références

- [1] J.-F. Dozol, A. Garcia Carrera, H. Rouquette, D. De Marc., N. Simon, V. Lamare. Proc. of RECOD 98, The 5th International Nuclear Conference on Recycling, Conditioning and Disposal, Nice, France October 25-28, 1998, Vol.3, p 754-761.
- [2] K. Hatakeyama, Y.-Y. Park, H. Tomiyasu, Y. Ikeda. J. Nucl. Sci. Technol., **32**, 1146 (1995)
- [3] A. I. Mikhailichenko, R. M. Pimenova, Russ. J. Inorg. Chem., **18**, 1007 (1973)
- [4] B. Mokili, Thèse de doctorat, Université Paris VI (1992)
- [5] T. Yaita, H. Narita, S. Suzuki, S. Tachimori, H. Motohashi, H. Shiwaku. J. Radioanal. Nucl. Chem., **239**, 371 (1999)
- [6] P. Beudaert, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1998).