



Synthèse et évaluation de complexants aqueux pour la séparation américium/curium

Simon Chapron

► To cite this version:

Simon Chapron. Synthèse et évaluation de complexants aqueux pour la séparation américium/curium. Chimie analytique. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2014. Français. NNT : 2014MON20055 . tel-01347107

HAL Id: tel-01347107

<https://theses.hal.science/tel-01347107>

Submitted on 20 Jul 2016

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par L'université de Montpellier 2

Préparée au sein de l'école doctorale 459 Sciences
Chimiques Ballard
Et de l'unité de recherche Institut de Chimie
Séparative de Marcoule (UMR 5257-ICSM)

**Spécialité : Chimie séparative, Matériaux et
Procédés**

Présentée par **Simon CHAPRON**

**Synthèse et évaluation de complexants
aqueux pour la séparation
américium/curium**

Soutenue le 21/11/2014 devant le jury composé de

Mme Véronique HUBSCHER, Dr, ECPM (Strasbourg)	Rapporteur
Mr Alexandre CHAGNES, Dr, IRCP (Paris)	Rapporteur
Mr André AYRAL, Pr, IEMM (Montpellier)	Examineur
Mr Fabien BURDET, Dr, ERAMET research	Examineur
Mr Giuseppe MODULO, Dr, Jülich research center	Examineur
Mr Stéphane PELLET-ROSTAIN, Dr, ICSM (Marcoule)	Directeur de thèse
Mme Cécile MARIE, Dr, CEA (Marcoule)	Encadrante de thèse
Mr Guilhem ARRACHART, Dr, ICSM (Marcoule)	Encadrant de thèse



Remerciements

Je tiens à remercier...

...Véronique Hubscher et Alexandre Chagnes qui ont accepté et pris le temps de lire ce manuscrit, ainsi que les autres membres du jury : André Ayrat, Giuseppe Modolo et Fabien Burdet. Merci à eux d'avoir accepté de juger ce travail et pour leurs remarques pertinentes et constructives ;

...Stéphane Pellet-Rostaing qui m'a permis de réaliser cette thèse. Merci pour ton soutien sans faille et pour l'inspiration que tu as su m'insuffler aux bons moments.

...mes encadrants : Cécile Marie et Guilhem Arrachart pour leurs enseignements et leur patience. Vous formez un super duo qui a su m'encourager, me faire réfléchir, et m'a permis de me réaliser à travers vos toutes vos remarques et vos interventions. Sans vous cette thèse n'aurait pas été possible.

...Manuel Miguiditchian qui a donné vie à ce projet en m'accueillant au LEPS et dans les laboratoires d'ATALANTE. Merci pour tes conseils pertinents ainsi que pour ton incroyable connaissance de la chimie des procédés. J'ai énormément appris à tes côtés.

...Fabien Burdet qui a eu l'idée de cette thèse et qui m'a fait rentrer dans cette aventure incroyable même si notre collaboration fût de courte durée. Merci également de m'avoir initié à l'apnée !!

...toutes les personnes du Laboratoire d'Elaboration des Procédés de Séparation (LEPS) que j'ai eu la chance de côtoyer durant ces trois années, et en particulier :

- Marie-Thérèse Duchesne. Merci de m'avoir mis à l'aise dès mon premier jour sur le centre et d'avoir entretenu ce climat de gaieté durant ces trois années ! Merci de m'avoir enseigné les arcanes d'ATALANTE et d'avoir rendu mes journées mémorables. Merci encore pour ta gentillesse, ton humour, ton dynamisme et ta joie de vivre. Tout ça c'est aussi grâce à toi. Team EXAm forever !! (même si on est plus que deux...)
- Laurence Charreyre. Merci d'avoir été là pour m'écouter et me soutenir. Merci pour tes précieux conseils et pour ta « force tranquille » ! Enfin c'est aussi grâce à ton calme et ta sérénité que les embuches n'ont pas eu raison de moi. Merci pour tout !

- Justine Cambe. Merci pour ta candeur et ta spontanéité à nulle autre pareille. J'espère que tu prendras bien soin de ma Maria et de ma Lolo.
- Sandra Lopez Morreira. Merci pour ta gentillesse et pour tous les fou-rires que l'on a pu prendre ensemble. Merci aussi de m'avoir appris à danser le « crého » (aucune idée de comment écrire ça...) et surtout merci d'avoir réussi à me supporter !
- Sonia Montel. Même si nous ne nous sommes pas croisés longtemps merci de garder la flamme des organiciens allumée au LEPS et au « trois-neuf-neuf ». Surtout merci pour ta bonne humeur constante, ton soutien indéfectible pendant la rédaction et pour les clopes... de professionnelle.
- Anne Lelias. Pour avoir su trouver les mots dans les moments difficiles.

...tous les membres du Laboratoire de Tri ionique et Systèmes Moléculaires auto-assemblés (LTSM) qui ont partagé cette thèse avec moi, et en particulier :

- Raphaël Turgis pour m'avoir inspiré. Merci à toi d'avoir été là dans les bons et les mauvais moments. J'espère pouvoir un jour te ressembler.
- Romain « *Gros Pouce* » Besnard pour m'avoir remplacé en tant que bleusaille. Merci pour les apéros et pour les discussions sur le sens de la vie jusqu'au bout de la nuit. Change rien mec !
- Antoine Leydier... "*Pon pon way pon pon... pon pon way pon way pon pon*". Merci d'avoir montré à tout le monde que ce n'était pas moi qui parlait fort mais eux qui parlaient doucement !
- Stéphanie Gracia, Aude Charlot et Cyrielle Rey pour m'avoir initié au monde de la conversation entre fille. Merci d'être bien plus trash que les mecs !
- Véronique Dubois pour avoir fait régner un ensemble d'ordre dans le labo.
- Sandrine Dourdain pour avoir toujours été là pour discuter de la vraie question existentielle : Pourquoi la thèse c'est dur ?

...Nathalie Boubals et Dominique Guillaumont du LILA ainsi que Vincent Pacary pour leurs apports indispensables qui m'ont permis d'enrichir mes réflexions et ce travail.

...tous mes camarades thésards, stagiaires et intérimaires qui ont rendu ces trois dernières années merveilleuses, et en particulier :

- Guillaume Garaix pour son flegme inébranlable et son sens de la mesure en toutes choses. Merci pour ta gentillesse, ton ouverture d'esprit, ta camaraderie, ta générosité,

ta bonne humeur *etc...* Je ne vais pas faire la liste de toutes tes qualités ici, il me faudrait écrire un nouveau manuscrit. Mention spéciale à ton EVG dont je me souviendrai toute ma vie ! Attention derrière toi, E.T. !

- Sélim Georgette simplement pour être Sélim Georgette. Je crois que je ne me lasserai jamais des Sélimades, il faudra vraiment qu'on les publie un jour. Merci à toi d'être aussi impulsif et compulsif que moi, je me sens moins seul. PS : Comment vont tes ~~poissons~~... heuuu crevettes.
- Olivia Pécheur pour sa bonne humeur communicative et pour son organisation. Merci pour nos délires et pour avoir partagé avec moi « *l'entre-deux mondes* ». Mention spéciale au « *cul de marmotte empaillé* » que je compte bien accrocher au-dessus de ma cheminée... dès que j'en aurai une.
- Anne-Lise « *Valise* » Vitart pour ses sorties toujours aussi incroyables qu'inattendues. Merci à toi pour ton empathie et ton humanité débordante. Merci également d'avoir été notre quota atteint de « *rouquinitude* ».
- Matthieu Audras pour m'avoir appris, avec difficulté, à prononcer son nom de famille : Audra-s- ! Merci à toi pour ta gentillesse sans limite et ton dévouement exceptionnel.
- Amaury Costagliola pour ton détachement et ta philosophie de vie qui m'a souvent permis de relativiser les choses.
- Victor Haquin pour nos discussions existentielles.

...ma famille sans qui jamais je n'en serais arrivé jusqu'ici. Merci pour votre soutien à toutes épreuves et d'avoir cru en moi.

...Mélina Odorowski qui mériterait un titre royal pour m'avoir supporté durant toute cette thèse. Merci de ton soutien inébranlable, de m'avoir écouté, rassuré et transcendé. Merci d'avoir relu ce manuscrit, et pour tous tes inestimables conseils. Ce manuscrit existe grâce à toi et je te le dédie. Merci à toi d'être la personne que tu es ! J'espère pouvoir un jour t'apporter la moitié du bonheur que tu me donnes. Mention spéciale pour ta cuisine...

Table des matières

Introduction Générale

Chapitre I : Séparation Américium/Curium par voie hydrométallurgique (bases théoriques et bibliographie)

I. Propriétés physico-chimiques des actinides et des lanthanides	9
II. Extraction liquide-liquide.....	18
III. Procédés de séparation	33
IV. Conclusions	43

Chapitre II : La séparation Am/Cm grâce au TEDGA dans le procédé EXAm

I. Chimie du procédé EXAm.....	45
II. Acquisition des données complémentaires sur l'effet de la concentration de cations sur le $FS_{Am/Cm}$	51
III. Conclusion.....	57

Chapitre III : Effets des chaines alkyle

I. Etat de l'art des DGA.....	59
II. Synthèse des DGA	66
III. Etude des nouveaux DGA en extraction liquide-liquide.....	76
IV. Conclusion.....	85

Chapitre IV : Désymétrisation des chaines alkyle des amides

I. Bibliographie des ligands.....	88
II. Synthèse des ligands.....	89
III. Evaluation des DGA secondaires en extraction liquide-liquide.....	91
IV. Etude des DGA secondaires par spectroscopie infrarouge	100
V. Conclusion sur l'étude des DGA secondaires	102
VI. Etude des DGA N-méthylés en extraction liquide-liquide.....	103

VII.	Conclusions sur l'étude des DGA N-méthylés	106
VIII.	Conclusion générale	107

Chapitre V : Variation de la longueur de l'espaceur

I.	Etat de l'art sur les modifications de l'espaceur	109
II.	Synthèse du TEDOODA et TETOUDA	114
III.	Extraction liquide-liquide.....	116
IV.	Etude de complexation en milieu aqueux.....	124
V.	Conclusion.....	130

Conclusion générale et perspectives

Références bibliographiques

Annexe I : Protocole expérimental des expériences d'extraction liquide-liquide

Annexe II : Synthèse des molécules

Introduction Générale

Introduction générale

Le combustible des réacteurs français actuels est constitué d'oxyde d'uranium (UOx) ou d'un mélange d'oxyde d'uranium et plutonium (MOx). Après avoir passé plusieurs années dans un réacteur nucléaire, le combustible irradié est composé d'environ la moitié des éléments du tableau périodique. Ces éléments sont issus de la fission de l'uranium et du plutonium présents dans le combustible, de l'activation des éléments constitutifs de la gaine, et enfin, dans le cas des transuraniens (c'est-à-dire les éléments possédant un nombre atomique supérieur à celui de l'uranium), de la décroissance β^- des actinides fertiles.¹

Le combustible utilisé reste majoritairement composé des actinides « majeurs » avec environ 95% d'uranium et 1% de plutonium. Les 4% restants sont composés de 0,1% d'actinides « mineurs » : neptunium, américium et curium (AMs), et des produits de fission et d'activation (PFs) dont les lanthanides.

L'uranium et le plutonium pouvant encore servir de source d'énergie, ceux-ci sont recyclés industriellement à l'usine de la Hague grâce au procédé PUREX (Plutonium and Uranium Recovery by Extraction). Il s'agit d'un procédé d'extraction liquide-liquide reposant sur le Tri-*n*-ButylPhosphate (TBP) comme extractant. L'uranium et le plutonium sont ensuite convertis en oxydes (UO₂ ou U₃O₈ et PuO₂) par précipitation oxalique pour fabriquer à nouveau du combustible.² Les autres éléments sont actuellement vitrifiés et entreposés en attendant de prendre une décision sur le mode de stockage qui sera retenu.

Le retraitement de l'uranium et du plutonium permet à la fois de diminuer de 96% la quantité de déchets ainsi que de retirer les éléments les plus radiotoxiques à long terme. La Figure 1 montre que le principal contributeur de la radiotoxicité des déchets est le plutonium.

Introduction générale

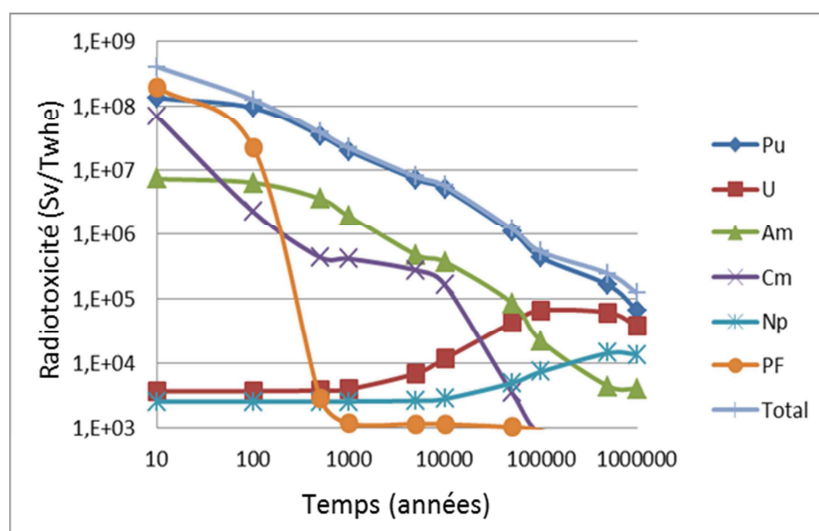


Figure 1 : Contribution des différents éléments dans l'évolution de la radiotoxicité du combustible utilisé dans le temps³

Après avoir retiré du combustible utilisé les actinides « majeurs » et le neptunium qui peuvent être séparés lors du procédé PUREX, la plus grande partie de la radioactivité résiduelle à vie longue est imputable aux AMs : américium et curium.⁴ La séparation des AMs permettrait aux colis de déchets d'atteindre le niveau de radiotoxicité de l'uranium naturel après environ 300 ans au lieu de plus de 10 000 ans (Figure 2).

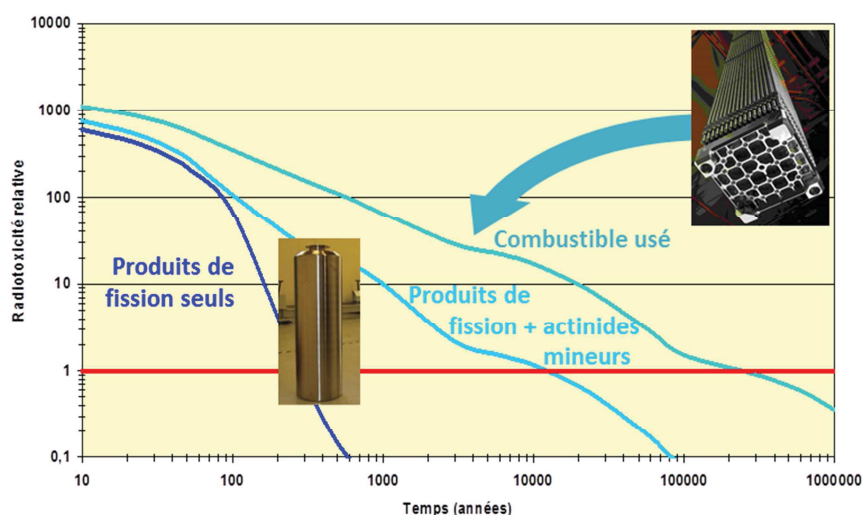


Figure 2 : Evolution de la radiotoxicité comparativement à celle des mines (ligne rouge) en fonction de la nature du déchet ultime (Combustible utilisé = UOx non retraité ; Produits de fission + actinides mineurs = Déchets vitrifiés après retraitement de l'uranium et du plutonium ; Produits de fission seuls = Déchets vitrifiés ne contenant pas d'actinides)³

Introduction générale

La séparation des AMs est donc un enjeu important pour le stockage à long terme du combustible usé. La loi du 31 décembre 1991, dite loi Bataille, a identifié 3 axes de recherche sur la gestion des déchets nucléaires, dont la séparation et la transmutation (S & T) des radionucléides à haute activité et à vie longue afin de réduire la quantité, la toxicité et le temps de stockage des déchets. Le 28 juin 2006 une nouvelle loi fut votée afin de mettre l'accent sur la S & T des AMs.⁵

Plusieurs procédés ont été développés, notamment par le CEA, afin de retraiter les AMs (DIAMEX, DIAMEX/SANEX, GANEX).³ L'une des options envisagées est de retraiter l'américium seul et de laisser le curium dans les verres. En effet, l'américium est le principal contributeur à la puissance thermique résiduelle des colis de déchets à long terme (Figure 3).⁶

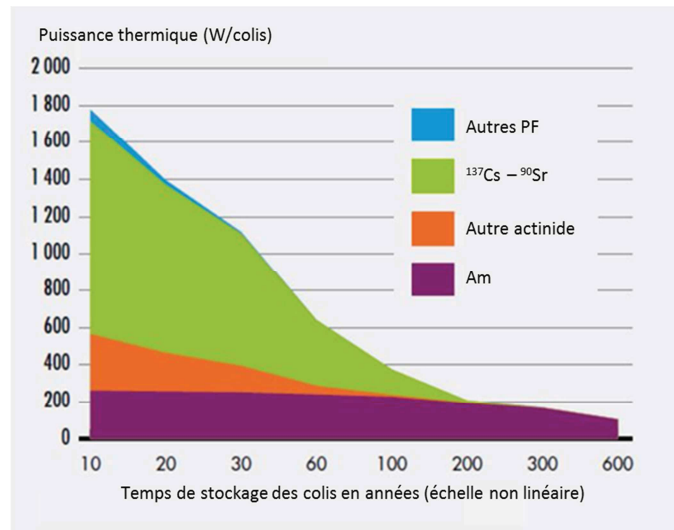


Figure 3 : Contributeurs à la puissance thermique résiduelle des déchets vitrifiés en fonction du temps

Ainsi le retrait de l'américium des déchets ultimes permettrait d'augmenter de façon significative la compacité du stockage des déchets à long terme, alors que le retraitement du curium n'aurait qu'un faible impact (Figure 4). En effet, l'argile des sites de stockage profond supporte une température maximale à ne pas dépasser, ce qui impose d'espacer les colis pour limiter l'élévation de température. Ainsi, la réduction de la puissance thermique des déchets permettrait de diminuer l'espace entre les colis augmentant ainsi la compacité du stockage.

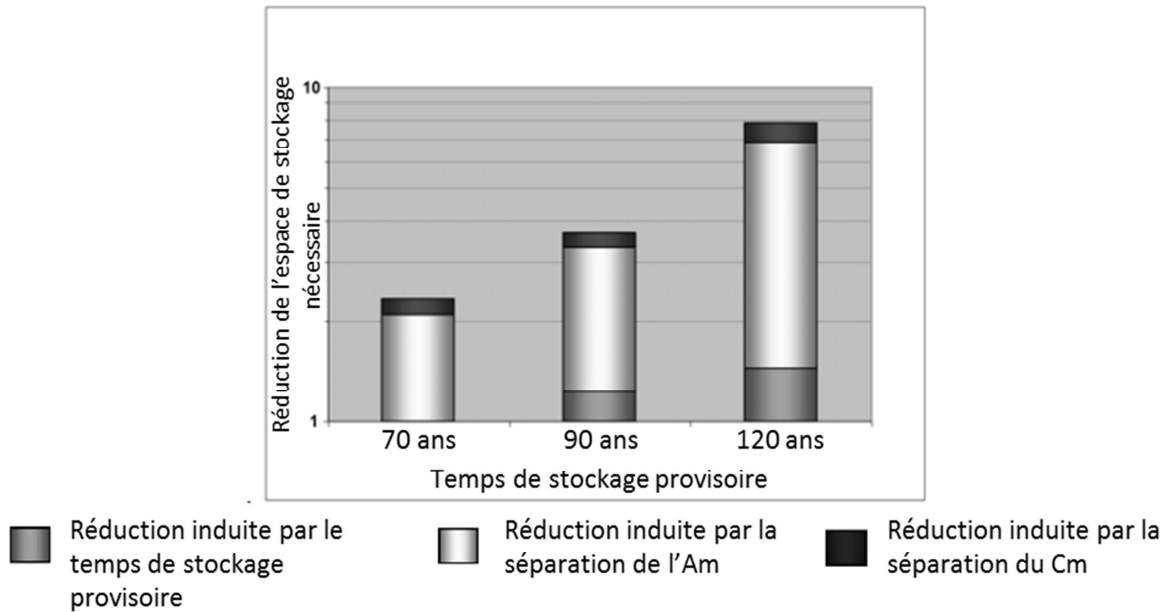


Figure 4 : Réduction de la surface de stockage en fonction de différentes voies de recyclage choisies pour les AMs⁷

De plus, le recyclage du curium entrainerait des contraintes importantes lors de sa manipulation car c'est un fort émetteur neutronique. Il est par ailleurs compliqué à transmuter. C'est pourquoi le procédé d'extraction liquide/liquide EXAm (EXtraction de l'Américium seul) a été développé.

Il s'agit d'un procédé d'extraction liquide/liquide permettant la séparation de l'américium à partir d'un raffinat PUREX en un seul cycle (Figure 5).⁸

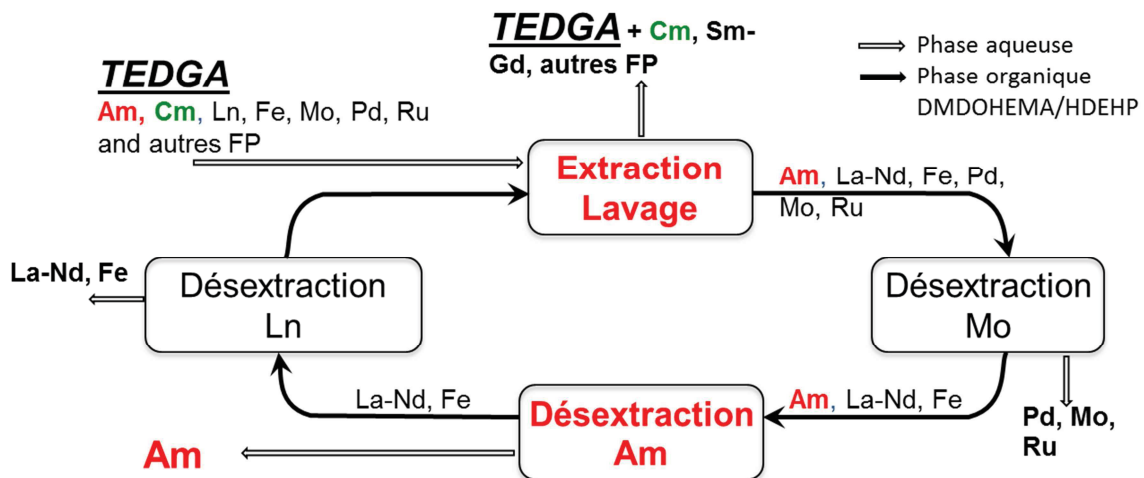


Figure 5 : Schéma simplifié du procédé EXAm

Introduction générale

L'étape clé est la première étape d'extraction/lavage durant laquelle l'américium, les lanthanides légers et quelques autres produits de fission (PFs) sont extraits en phase organique par un malonamide (DMDOHEMA) et un acide dialkyl phosphorique (HDEHP). Le curium, les lanthanides lourds et les autres PFs restent en phase aqueuse (Figure 6).

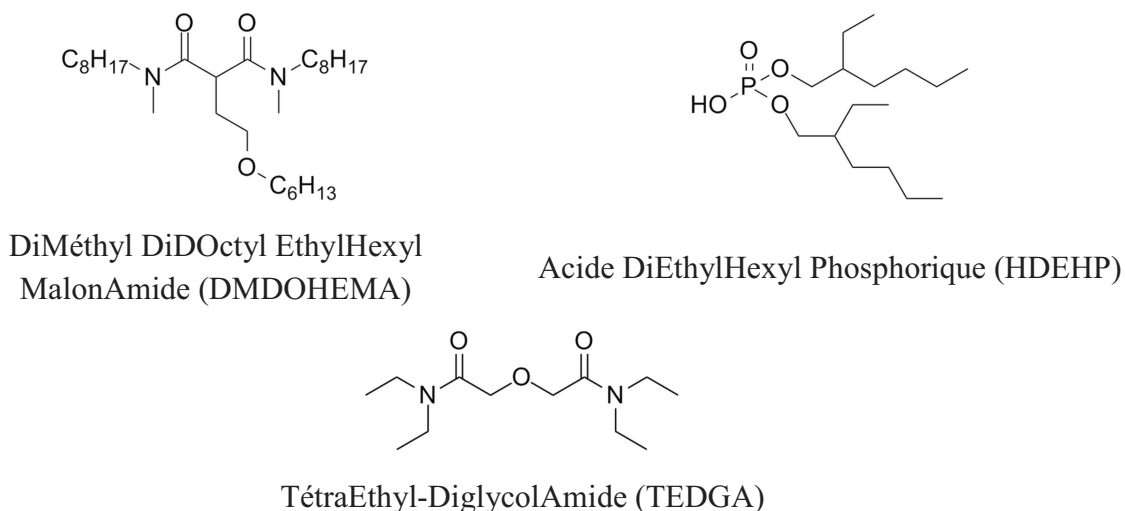


Figure 6 : Molécules utilisées lors de l'étape d'extraction/lavage du procédé EXAm.

L'américium et le curium ayant des propriétés physico-chimiques extrêmement proches, la séparation est délicate. C'est pourquoi un complexant aqueux, **le TEDGA** (N,N,N',N'-tétraéthyl-diglycolamide), est ajouté en phase aqueuse afin de complexer sélectivement le curium pour améliorer la séparation. L'utilisation de cette molécule dans le procédé permet d'augmenter le facteur de séparation (FS) américium/curium de 1,6 à 2,5 ce qui permet de diminuer le nombre d'étages nécessaires à la séparation.^{9,10}

L'objectif de cette étude est de mieux comprendre la relation structure sélectivité du TEDGA. La démarche choisie implique la synthèse d'analogues structuraux au TEDGA qui sont ensuite évalués en extraction liquide/liquide afin d'étudier l'impact des modifications sur la sélectivité Am/Cm ainsi que sur différentes propriétés physico-chimiques comme la distribution de la molécule entre phase aqueuse et organique.

Afin de pouvoir plus facilement comparer les résultats, il a été décidé dans un premier temps de conserver le motif diglycolamide et de ne modifier que les chaînes alkyle portées par les azotes puis, dans un second temps, de modifier la taille et le nombre d'atomes donneurs de l'espaceur se trouvant entre les fonctions amide (Figure 7).

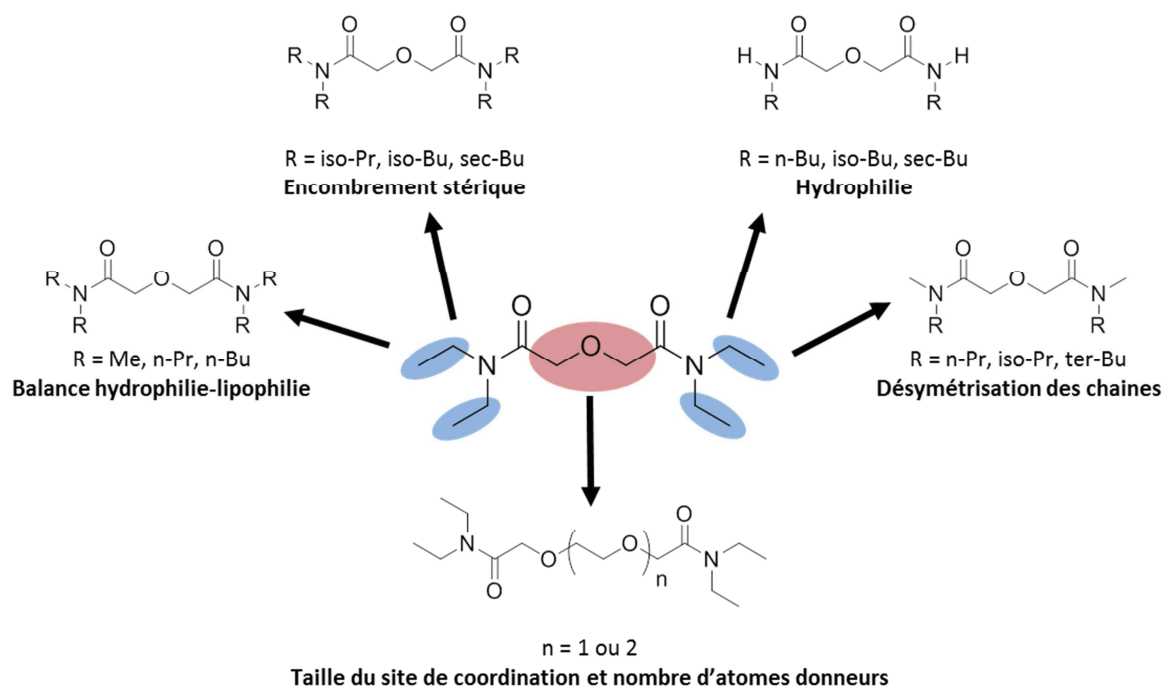


Figure 7 : Modifications structurales du TEDGA : en bleu les chaînes alkyle portées par les azotes, en rouge l'espaceur entre les fonctions amide.

Ainsi, l'impact de propriétés physico-chimiques comme la balance hydrophilie-lipophilie et l'encombrement stérique a été étudié avec l'introduction de différentes chaînes alkyle. La taille du site de coordination et le nombre d'atomes donneurs ont également été investigués grâce aux modifications de l'espaceur.

Dans ce mémoire, nous présenterons tout d'abord les propriétés générales des lanthanides et des actinides, et en particulier de l'américium et du curium. Puis, les grandes familles de molécules utilisées pour réaliser la séparation actinides(III)/lanthanides(III) et Am/Cm seront présentées ainsi que les procédés développés pour réaliser la séparation de l'américium seul.

Dans le second chapitre, le procédé EXAm et le TEDGA seront décrits plus en détail, et de nouvelles données sur le comportement du TEDGA vis-à-vis de l'Am et du Cm, acquises au cours de la thèse, seront discutées.

Le chapitre III mettra l'accent sur l'impact de la balance hydrophilie-lipophilie et de l'encombrement stérique sur la sélectivité Am/Cm grâce à la synthèse et l'évaluation en extraction liquide-liquide de 6 analogues structuraux du TEDGA.

Introduction générale

La sélectivité apportée par l'hydrophilie ou la désymétrisation des chaînes alkyle sera discutée dans le chapitre IV et enfin, le chapitre V sera dédié aux études des modifications de l'espaceur.

Chapitre I

**Séparation américium/curium par voie
hydrométallurgique (bases théoriques et
bibliographie)**

Chapitre I : Séparation américium/curium par voie hydrométallurgique (bases théoriques et bibliographie)

Pour retraiter l'américium seul à partir d'un raffinat PUREX, deux grandes séparations doivent être réalisées : la séparation Am/Cm, très peu étudiée jusqu'à présent, et la séparation actinides/lanthanides (An/Ln), qui a été intensivement décrite depuis la fin des années 1990.

Dans ce chapitre seront présentées les caractéristiques générales des lanthanides et des actinides, puis une description des grandes familles de molécules utilisées pour réaliser la séparation Am/Ln ou Am/Cm sera donnée. Enfin, les procédés hydrométallurgiques déjà étudiés pour la séparation Am/Cm seront présentés.

I. Propriétés physico-chimiques des actinides et des lanthanides

Les solutions de dissolution des combustibles nucléaires UOx irradiés contiennent environ la moitié des éléments de la classification de Mendeleïev (éléments en couleur sur la Figure 8) :

- les actinides, composés de l'uranium, reliquat du combustible initial, et des transuraniens (Np, Pu, Am, Cm). Ces derniers sont des éléments possédant un nombre atomique supérieur à celui de l'uranium et qui sont des produits de capture neutronique (en rose),
- les produits de fission, une quarantaine d'éléments du sélénium aux lanthanides (en bleu),
- les produits issus de la corrosion et de l'activation des éléments de structure des assemblages, essentiellement les métaux de transition du chrome au nickel (en jaune).

Les actinides et les lanthanides sont des éléments caractérisés par la présence d'électrons f , qui sont parmi les plus complexes de la classification périodique. Les ions actinide(III) et lanthanide(III) ont des propriétés physico-chimiques et électroniques très proches.

ACTINIDE

FISSION PRODUCTS

ACTIVATION PRODUCTS

ACTIVATION AND FISSION PRODUCTS

Figure 8 : Classification de Mendeleïev. Les éléments en couleur sont ceux contenus dans un combustible nucléaire irradié de type UOx_2

Dans cette partie bibliographique, nous décrirons les propriétés électroniques et ioniques de ces éléments, leur comportement en solution ainsi que dans différents systèmes extractants mis en œuvre pour assurer leur séparation dans un premier temps puis la séparation américium/curium dans un second temps.

I.1. Propriétés électroniques

I.1.1. Configurations électroniques

Les actinides et les lanthanides se distinguent des autres éléments de la classification périodique essentiellement par leur structure électronique. Ils ont en effet pour caractéristique de posséder des couches f partiellement remplies. Ils sont donc communément dénommés « éléments f ». Chacune des deux séries est construite par remplissage progressif des orbitales $4f$ pour les lanthanides et $5f$ pour les actinides. Les configurations électroniques des actinides et des lanthanides à l'état fondamental sont rappelées dans le Tableau 1.¹¹

Chapitre I : Séparation américium/curium par voie hydrométallurgique

Lanthanides				Actinides			
Z	Nom	Atome (gazeux)	M ³⁺ (g)	Z	Nom	Atome (gazeux)	M ³⁺ (g)
57	Lanthane	{Xe} 4d ¹ 6s ²	{Xe}	89	Actinium	{Rn} 6d ¹ 7s ²	{Rn}
58	Cérium	{Xe} 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	{Xe} 4f ¹	90	Thorium	{Rn} 5f ¹ 6d ¹ 7s ²	{Rn} 4f ¹
59	Praséodyme	{Xe} 4f ³ 6s ²	{Xe} 4f ²	91	Protactinium	{Rn} 5f ³ 7s ²	{Rn} 4f ²
60	Néodyme	{Xe} 4f ⁴ 6s ²	{Xe} 4f ³	92	Uranium	{Rn} 5f ⁴ 7s ²	{Rn} 4f ³
61	Prométhéum	{Xe} 4f ⁵ 6s ²	{Xe} 4f ⁴	93	Neptunium	{Rn} 5f ⁵ 7s ²	{Rn} 4f ⁴
62	Samarium	{Xe} 4f ⁶ 6s ²	{Xe} 4f ⁵	94	Plutonium	{Rn} 5f ⁶ 7s ²	{Rn} 4f ⁵
63	Europium	{Xe} 4f ⁷ 6s ²	{Xe} 4f ⁶	95	Américium	{Rn} 5f ⁷ 7s ²	{Rn} 4f ⁶
64	Gadolinium	{Xe} 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	{Xe} 4f ⁷	96	Curium	{Rn} 5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	{Rn} 4f ⁷
65	Terbium	{Xe} 4f ⁹ 6s ²	{Xe} 4f ⁸	97	Berkélium	{Rn} 5f ⁹ 7s ²	{Rn} 4f ⁸
66	Dysprosium	{Xe} 4f ¹⁰ 6s ²	{Xe} 4f ⁹	98	Californium	{Rn} 5f ¹⁰ 7s ²	{Rn} 4f ⁹
67	Holmium	{Xe} 4f ¹¹ 6s ²	{Xe} 4f ¹⁰	99	Einsteinium	{Rn} 5f ¹¹ 7s ²	{Rn} 4f ¹⁰
68	Erbium	{Xe} 4f ¹² 6s ²	{Xe} 4f ¹¹	100	Fermium	{Rn} 5f ¹² 7s ²	{Rn} 4f ¹¹
69	Thulium	{Xe} 4f ¹³ 6s ²	{Xe} 4f ¹²	101	Mendeleïevium	{Rn} 5f ¹³ 7s ²	{Rn} 4f ¹²
70	Ytterbium	{Xe} 4f ¹⁴ 6s ²	{Xe} 4f ¹³	102	Nobélium	{Rn} 5f ¹⁴ 7s ²	{Rn} 4f ¹³
71	Lutécium	{Xe} 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	{Xe} 4f ¹⁴	103	Lawrencium	{Rn} 5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ² ou {Rn} 5f ¹⁴ 7s ² 7p ¹	{Rn} 4f ¹⁴

Tableau 1 : Configurations électroniques des lanthanides et des actinides à l'état fondamental

Les électrons *f* se situent dans les couches profondes des atomes. Cela signifie qu'ils sont peu sensibles à leur environnement moléculaire et ne sont généralement pas considérés comme des électrons de valence. Une différence fondamentale entre les deux familles est une extension radiale plus importante des orbitales *5f* par rapport aux orbitales *4f* et des niveaux énergétiques des orbitales *5f* plus proches de ceux des orbitales de valence *6d* et *7s*. Les électrons *5f*, qui sont « plus éloignés » du noyau, seraient donc plus aptes à participer aux interactions électroniques que les électrons *4f*.¹² Ceci est particulièrement vrai pour les actinides légers jusqu'à l'américium. A partir du curium, les orbitales *5f* deviennent de plus en plus localisées, conférant aux actinides lourds des propriétés chimiques très proches de celles des lanthanides.

1.1.2. Etats d'oxydation

Les états d'oxydation des actinides et des lanthanides observés en solution aqueuse sont énumérés dans le Tableau 2. Le degré d'oxydation le plus stable pour les lanthanides est

Chapitre I : Séparation américium/curium par voie hydrométallurgique

le degré d'oxydation (+III). Cependant, certains lanthanides comme le samarium, l'eupromium et l'ytterbium peuvent exister à l'état d'oxydation (+II). L'état d'oxydation (+IV) est également observé pour le cérium, le praséodyme et le terbium. Les actinides présentent en revanche une plus grande diversité de degrés d'oxydation qui s'échelonnent de (+II) à (+VII). Les orbitales $5f$ des actinides étant plus étendues et plus proches en énergie des niveaux électroniques $6d$ et $7s$, cela rend possible une interpénétration entre ces niveaux énergétiques et une plus grande aptitude à l'ionisation. Les degrés (+V) et (+VI) peuvent être atteints en solution aqueuse sous la forme de dioxocations (AnO_2^+ et AnO_2^{2+}). A partir de l'américium, les électrons $5f$ sont plus localisés et le degré d'oxydation le plus stable est (+III). En ce qui concerne l'américium, il est tout de même possible d'atteindre les degrés d'oxydation (+IV), (+V) et (+VI) en utilisant des complexants pour les stabiliser (voir partie III de ce chapitre). Le nobélium divalent (état le plus stable) constitue une exception vers la fin de la série des actinides.

Lanthanides														
<i>La</i>	<i>Ce</i>	<i>Pr</i>	<i>Nd</i>	<i>Pm</i>	<i>Sm</i>	<i>Eu</i>	<i>Gd</i>	<i>Tb</i>	<i>Dy</i>	<i>Ho</i>	<i>Er</i>	<i>Tm</i>	<i>Yb</i>	<i>Lu</i>
		(2)	(2)		2	2			(2)	(2)		(2)	2	
3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	4	4	(4)					4	(4)					

Actinides														
<i>Ac</i>	<i>Th</i>	<i>Pa</i>	<i>U</i>	<i>Np</i>	<i>Pu</i>	<i>Am</i>	<i>Cm</i>	<i>Bk</i>	<i>Cf</i>	<i>Es</i>	<i>Fm</i>	<i>Md</i>	<i>No</i>	<i>Lr</i>
						(2)			(2)	(2)	2	2	2	
3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	4	4	4	4	4	4	4	4	(4)					
		5	5	5	5	5								
			6	6	6	6								
				7	7	(7)								

Tableau 2 : États d'oxydation des actinides et des lanthanides en solution aqueuse
 Les chiffres en gras sur fond bleu indiquent les degrés d'oxydation les plus stables
 Les chiffres entre parenthèses indiquent les états mal caractérisés
 Les éléments en rouge et en italique sont ceux présents, à l'état pondérable, dans les solutions de dissolution du combustible nucléaire irradié

Les actinides sont présents dans les solutions de dissolution du combustible nucléaire irradié à différents degrés d'oxydation : U(VI), Pu(IV), Np(V, VI), Am(III), Cm(III). La moitié des lanthanides, du lanthane au gadolinium, sont également présents au degré d'oxydation (+III). La diversité des états d'oxydation des actinides légers (U, Np et Pu) peut

être exploitée pour les différencier des lanthanides. La force relative des complexes formés avec les actinides suit généralement l'ordre suivant : $An(IV) > An(VI) \geq An(III) > An(V)$.¹³ Cet ordre s'applique aussi aux réactions de séparation qui impliquent ces cations.

Malheureusement l'Am, le Cm et les lanthanides ayant le même degré d'oxydation, leur séparation sera d'autant plus difficile.

I.2. Rayon ionique

Le rayon d'un ion est un paramètre fondamental influant sur ses propriétés et dépendant de son état (degré d'oxydation, nombre de coordination...). Les valeurs des rayons ioniques déterminées par Shannon,¹⁴ pour la série des lanthanides, et par David¹⁵ pour la série des actinides sont énumérées dans le Tableau 4 pour un nombre de coordination (NC) du cation égal à 6, 8 ou 9.

Chapitre I : Séparation américium/curium par voie hydrométallurgique

Lanthanides				Actinides		
Ion M^{3+}	Rayons ioniques (Å)			Ion M^{3+}	Rayons ionique (Å)	
	NC = 6	NC = 8	NC = 9		NC = 6	NC = 8
La ³⁺	1,032	1,160	1,216	Ac ³⁺	1,120	1,260
Ce ³⁺	1,010	1,143	1,196	Th ³⁺	1,080	-
Pr ³⁺	0,990	1,126	1,1279	Pa ³⁺	1,050	1,200
Nd ³⁺	0,983	1,109	1,163	U ³⁺	1,028	1,160
Pm ³⁺	0,970	1,093	1,144	Np ³⁺	1,011	1,141
Sm ³⁺	0,958	1,079	1,132	Pu ³⁺	0,995	1,123
Eu ³⁺	0,947	1,066	1,120	Am ³⁺	0,980	1,106
Gd ³⁺	0,938	1,053	1,107	Cm ³⁺	0,970	1,094
Tb ³⁺	0,923	1,040	1,095	Bk ³⁺	0,955	1,077
Dy ³⁺	0,912	1,027	1,085	Cf ³⁺	0,945	1,066
Ho ³⁺	0,901	1,015	1,072	Es ³⁺	0,934	1,053
Er ³⁺	0,890	1,004	1,062	Fm ³⁺	0,922	1,040
Tm ³⁺	0,880	0,994	1,052	Md ³⁺	0,912	1,028
Yb ³⁺	0,868	0,985	1,042	No ³⁺	0,902	1,017
Lu ³⁺	0,861	0,977	1,032	Lr ³⁺	0,896	1,010

Tableau 3 : Rayons ioniques des ions Ln^{3+} et An^{3+} 14,15

NC = nombre de coordination

En bleu l'américium et le lanthanide ayant le rayon ionique le plus proche

En vert le curium et le lanthanide ayant le rayon ionique le plus proche

Les rayons ioniques des lanthanides(III) et des actinides(III) sont voisins et ils décroissent lorsque le numéro atomique augmente. Ils diminuent d'environ 20% tout au long de la série des lanthanides. La variation de rayon entre l'américium et le curium ne représente que 1% du rayon de l'américium ce qui, bien que très faible, pourrait éventuellement être exploité pour les différencier. Cette « contraction » résulte de l'incapacité des électrons des orbitales 4f et 5f à empêcher les électrons des orbitales externes 6s et 7s de ressentir l'augmentation de la charge du noyau. L'effet sur les orbitales externes est une contraction progressive accompagnée d'une diminution du rayon ionique. Cette contraction des ions est accompagnée d'une augmentation de la force des interactions cations-cations, ions-dipôles

induits. Les éléments lourds des deux séries devraient donc se lier plus fortement aux ligands que les éléments légers.¹⁶ Il a également été observé que pour un même nombre d'électrons f , le rayon de l'ion actinide(III) est toujours légèrement supérieur à celui de l'ion lanthanide correspondant. La relation rayon (${}_n\text{Ln}^{3+}$) $\approx$ rayon (${}_{n+3}\text{An}^{3+}$) peut être appliquée. Ainsi, l'américium possède un rayon ionique similaire à celui du néodyme (0,98 Å) alors que le curium possède un rayon ionique similaire au prométhéum (0,97 Å). Mais ce dernier n'est pas un élément naturel, c'est pourquoi le curium est souvent comparé au samarium (0,96 Å).

I.3. Propriétés des ions actinide et lanthanide en milieu aqueux

Les molécules d'eau ont des propriétés acido-basiques significatives (bases de Lewis) et une assez bonne habilité en tant que donneurs d'électrons. Les cations actinide et lanthanide sont considérés comme des acides de Lewis et interagissent donc fortement avec l'eau. Une bonne connaissance des propriétés de ces ions hydratés est donc fondamentale afin de comprendre la chimie de ces espèces en solution. Cette forte hydratation entre en compétition avec la complexation de l'ion métallique qui nécessite le déplacement d'une ou plusieurs molécules d'eau par le ligand.

Les ions actinide et lanthanide en solution aqueuse acide existent sous la forme d'espèces hydratées. Ainsi, à l'état d'oxydation (+III), les ions hydratés peuvent s'écrire : $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n^{3+}$ (avec n = nombre d'hydratation). La Figure 9 montre le nombre de molécules d'eau en première sphère de coordination des lanthanides et des actinides en fonction de leur rayon ionique.

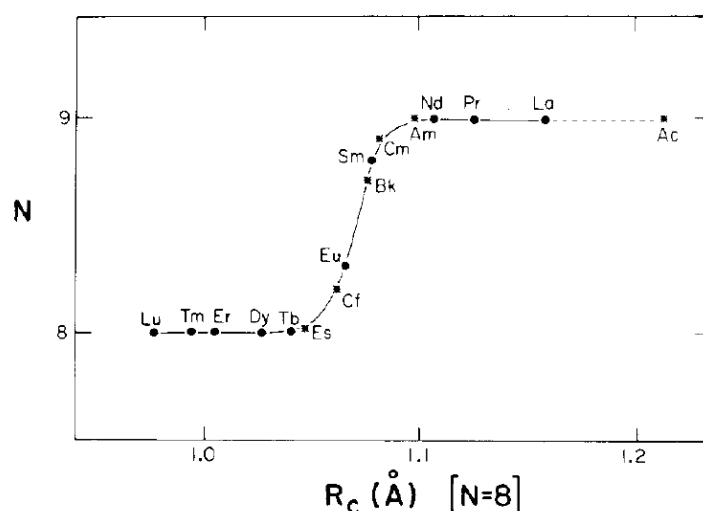


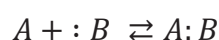
Figure 9 : Variation du nombre d'hydratation de la première sphère de coordination des lanthanides et des actinides par rapport à leur rayon ionique¹⁷⁻¹⁹

L'américium et le curium, en solution aqueuse, présentent tous deux neuf molécules d'eau dans leur première sphère de coordination tout comme le samarium et le néodyme. Plus loin dans la série, à partir du californium pour les actinides et de l'euprimum pour les lanthanides, les rayons ioniques des cations ne permettent plus que la présence de 8 molécules d'eau dans la première sphère de coordination.²⁰⁻²³

I.4. Nature des liaisons métal-ligand

I.4.1. Principe HSAB

Le principe HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) est un modèle qualificatif défini par Pearson²⁴⁻²⁶ afin de prédire si un ion, une molécule ou un groupement fonctionnel sont susceptibles de réagir plus ou moins fortement avec un autre partenaire. Ce principe est lié aux notions d'acidité et de basicité de Lewis illustrées par la réaction acide-base ci-dessous :



Équation 1

Chapitre I : Séparation américium/curium par voie hydrométallurgique

L'acide de Lewis A est un accepteur d'électrons et la base de Lewis : B est un donneur d'électrons. Dans le principe HSAB, les acides et les bases sont classés en deux catégories : les espèces dures et les espèces molles. Les caractéristiques sont énumérées dans le Tableau 4.

	Acide	Base
Dur	Difficile à oxyder	Difficile à réduire
	Faible polarisabilité	Faible polarisabilité
	Petite taille	Petite taille
	Degré d'oxydation élevé	pK _a élevé
	Densité de charge élevée	Densité de charge élevée
Mou	Facile à oxyder	Facile à réduire
	Forte polarisabilité	Forte polarisabilité
	Grande taille	Grande taille
	Faible densité de charge	Faible densité de charge

Tableau 4 : Propriétés des espèces dures et molles selon le principe HSAB

Selon le principe HSAB, un acide dur réagit préférentiellement avec une base dure, et un acide mou avec une base molle. Une liaison entre un acide mou et une base molle sera principalement de nature covalente. A l'inverse, une liaison entre un acide dur et une base dure sera principalement de nature ionique.

Les cations actinide et lanthanide sont considérés comme des acides durs. Ils forment donc des liaisons de nature essentiellement électrostatique avec des ligands de type bases dures tels que les ligands à atomes d'oxygène donneurs. La stabilité des complexes formés va donc dépendre du potentiel ionique des cations.

Si les rayons ioniques des cations actinide(III) et lanthanide(III) sont trop proches pour permettre leur séparation, la différence de dureté des actinides(III) par rapport aux lanthanides(III) peut être exploitée afin de discriminer les deux séries d'ions. En effet, les électrons 5*f* des actinides étant plus délocalisés que les électrons 4*f* des lanthanides, leur polarisabilité est plus élevée. Les cations actinide sont ainsi légèrement moins durs que les lanthanides. L'interaction des actinides(III) avec des ligands moins durs (azotés ou soufrés) sera donc supérieure à celle observée avec les lanthanides(III). En revanche, les variations de « dureté » intragroupe entre deux éléments de numéro atomique voisin à un même état

d'oxydation sont relativement faibles et probablement difficilement exploitables pour les séparer.

I.5. Conclusion

L'américium et le curium possèdent des propriétés physico-chimiques très proches. Les seules caractéristiques qui différencient l'américium du curium sont :

- les degrés d'oxydation (+IV), (+V) et (+VI) de l'américium qui peuvent être atteints par voie chimique ou électrochimique, alors que le curium n'est stable qu'au degré d'oxydation (+III),
- les électrons de valence : le curium possède un électron de valence dans la couche *6d* ce qui peut conduire à des modes de coordination différents avec un même ligand. Cette approche a été mise en évidence sur les métaux de transition avec la glycylglycine par calcul par le groupe de Sodupe en 2005,²⁷
- une légère différence de dureté selon le principe HSAB,
- le rayon ionique : le curium possède un rayon ionique légèrement inférieur à celui de l'américium, ce qui pourrait laisser envisager une discrimination par la taille.

Ces quelques différences restent néanmoins très faibles ce qui rend la séparation Am/Cm extrêmement compliquée. C'est pourquoi, les conditions permettant une séparation Am/Cm nécessitent probablement plusieurs différences simultanément comme la différence de dureté et la différence de taille.

II. Extraction liquide-liquide

Les procédés d'extraction par solvant, mettant en jeu des extractants et/ou des complexants sélectifs des actinides mineurs, constituent aujourd'hui la voie de recherche privilégiée pour la séparation des actinides et font l'objet, depuis plus de vingt ans, d'un axe de recherche important. D'autres techniques sont néanmoins envisageables pour traiter les combustibles : les procédés pyrochimiques, l'utilisation de résines échangeuses d'ions et les procédés électrochimiques principalement. Plusieurs raisons peuvent expliquer cette

préférence pour l'extraction liquide-liquide : les performances élevées de récupération des actinides, une faible quantité de déchets produits, un retour d'expérience important, mais aussi une flexibilité au regard des caractéristiques des combustibles à traiter ou des stratégies de recyclage mises en œuvre. Un autre avantage est la possibilité de venir compléter les installations existantes pour le recyclage de l'uranium et du plutonium (PUREX), offrant ainsi une mise en œuvre progressive d'options plus avancées.

II.1. Principe de l'extraction liquide/liquide

Les procédés hydrométallurgiques d'extraction liquide-liquide utilisent un solvant composé d'un diluant organique, dans lequel sont dissoutes une ou plusieurs molécules extractantes. Cette phase organique (appelée solvant) est mise en contact avec une phase aqueuse qui contient les cations métalliques à séparer. De nombreuses conditions peuvent être utilisées pour ces phases aqueuses : utilisation de différents acides, de sels et/ou de complexants. Ces derniers permettent notamment de favoriser la séparation en retenant préférentiellement certains éléments en phase aqueuse.

Afin de caractériser les performances extractantes de nouvelles molécules dans des conditions données, deux paramètres importants sont déterminés :

- Le coefficient de distribution D_M : rapport de la concentration d'un cation M^{n+} (sous toutes ses formes) dans l'extraît (phase organique) à sa concentration dans le raffinat (phase aqueuse) à l'équilibre.

$$D_M = [M^{n+}]_{\text{org}} / [M^{n+}]_{\text{aq}} \quad \text{Équation 2}$$

- Le facteur de séparation $FS_{A/B}$: rapport des coefficients de distribution des deux cations A et B mesurés dans les mêmes conditions.

$$FS_{A/B} = D_A / D_B \quad \text{Équation 3}$$

II.2. Différents types d'extraction

De manière schématique, il est possible de distinguer deux grandes classes de processus d'extraction : les extractions par échange d'ions et les extractions non compensées appelées aussi extractions par solvation.

Dans le premier cas, l'extraction de l'ion s'accompagne du transfert d'une espèce de même charge déjà présente en phase organique vers la phase aqueuse. Dans cette partie nous présenterons uniquement les extractions par échange de protons. Les échangeurs d'anions sont principalement des sels d'ammonium, notamment dans le cas des liquides ioniques.²⁸⁻³⁰

Dans le second cas, l'espèce extraite est transférée dans le solvant sous forme d'un complexe, ou d'un agrégat d'ions globalement neutre.

II.2.1. Extraction par échange d'ions

II.2.1.1. Echange de cations

Les échangeurs de cations sont, par nature même, des composés ayant un caractère acide. L'extraction s'effectue par échange du ou des protons de l'extractant (le proton est transféré en phase aqueuse) avec un cation métallique qui passe de la phase aqueuse vers la phase organique. La distribution du métal entre la phase aqueuse et le solvant organique dépend du pH (Figure 10).

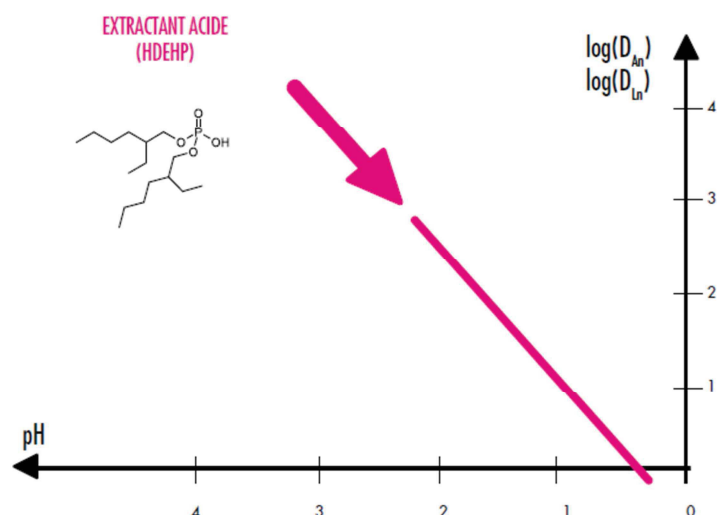


Figure 10 : Variation du coefficient de distribution des lanthanides et des actinides en fonction du pH en présence d'HDEHP

Le coefficient de distribution des cations augmente avec le pH, donc la « zone de travail » d'un échangeur cationique se trouve à faible acidité et il est possible de passer de l'extraction à la dés extraction en faisant varier la quantité de protons.

Un extractant acide bien connu et très utilisé dans le domaine du retraitement hydrométallurgique du combustible nucléaire est l'HDEHP (acide Diéthylhexyl phosphorique) représenté sur la Figure 11.

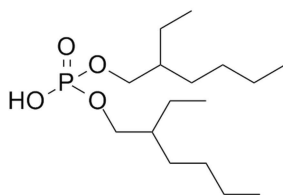
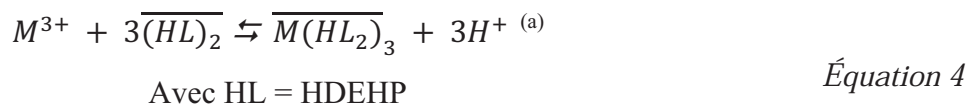


Figure 11 : Structure de l'acide di-2-éthylhexyl phosphorique (HDEHP)

Cette molécule est utilisée dans le procédé américain TALSPEAK (Trivalent Actinide Lanthanide Separation by Phosphorous reagent Extraction from Aqueous Komplexes)³¹ ainsi que dans de nombreux procédés développés au CEA tels que : DIAMEX - SANEX (DIAMide Extraction–Selective ActiNide Extraction)⁵ ou encore EXAm (EXtraction de l'Américium)^{3,7}. Dans ces différents procédés, elle sert à extraire les lanthanides(III) à faible acidité tandis que les actinides(III) sont sélectivement dés extraits par un acide polyaminocarboxylique.

L'HDEHP existe principalement sous forme de dimère (HL)₂ dans un grand nombre de diluants organiques apolaires. La réaction d'extraction des ions actinide(III) par l'HDEHP peut se résumer par :



La capacité d'extraction d'un échangeur cationique est donc fortement liée à son pKa.

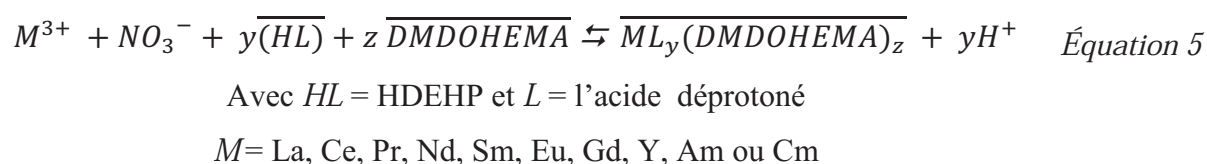
II.2.1.2. Echange de cations dans un système à extraction synergique

Dans des conditions bien définies, la combinaison de deux extractants, E1 et E2, peut conduire à une extraction de certains métaux différente de celle attendue par la simple addition arithmétique de leur contribution individuelle. Si le coefficient de distribution D_{E1+E2} obtenu avec un mélange des deux extractants est plus élevé que la somme $D_{E1} + D_{E2}$ des coefficients de distribution de chaque extractant utilisé seul, il y a alors synergie (et inversement, si cette somme est plus faible il y a antagonisme).

La synergie peut être interprétée de plusieurs manières dont les suivantes :

- élimination des dernières molécules d'eau résiduelles dans la sphère de coordination du cation (coordination des ligands en sphère interne),
- augmentation de la lipophilie du complexe (coordination du second ligand en sphère externe).

Un extractant solvatant est souvent couplé à un acide (échangeur cationique). Un exemple typique concerne l'extraction des lanthanides(III) et des actinides(III) par l'acide HDEHP et le diamide DMDOHEMA dans le procédé EXAm (partie III.2.1) selon l'Équation 5 :

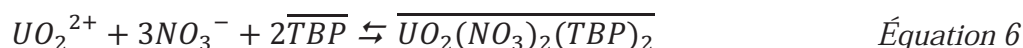


^(a) $\overline{X}$ = espèce en phase organique, X = espèce en phase aqueuse

Ce mélange, utilisé dans plusieurs procédés, peut avoir un effet synergique ou antagoniste en fonction des conditions et sera décrit plus en détail dans le chapitre II partie I.1.

II.2.2. Extraction par solvation

L'extraction à l'aide de réactifs solvatants met en jeu la formation à l'interface d'un complexe ou d'un chélate globalement neutre entre l'extractant et le cation métallique à extraire. Les cations, actinides ou lanthanides, sont souvent extraits avec l'anion du milieu (par exemple les nitrates). Les extractants solvatants sont principalement des composés possédant des groupements oxygénés, soufrés ou phosphorés donneurs de doublets électroniques comme : les éthers, les esters, les cétones, les amides, les sulfoxides ou encore les trialkylphosphates. Le TBP (tri-*n*-butylphosphate) par exemple, utilisé dans le procédé PUREX, permet d'extraire l'uranium(VI) et le plutonium(IV) à partir d'un milieu fortement acide (jusqu'à HNO₃ 10 M) selon l'Équation 6.³²



Quel que soit le mode d'extraction considéré, le transfert du cation en phase organique nécessite une déshydratation au moins partielle du cation, car les atomes coordinants des extractants remplacent une ou plusieurs molécules d'eau.

Il est à noter que selon l'Équation 6 des contre-ions sont nécessaires à l'extraction des cations par les extractants solvant. Ces contre-ions sont le plus souvent apportés par l'acide constituant le milieu.

II.3. Molécules utilisées dans les procédés hydrométallurgiques pour la séparation des actinides mineurs

Il existe de nombreuses molécules développées pour la séparation des actinides mineurs Am(III) et Cm(III). Ces molécules peuvent être classées par famille et par le milieu dans lequel elles sont utilisées (forte ou faible acidité).

Dans le milieu du nucléaire, les molécules utilisées (en plus d'être sélectives vis-à-vis des éléments désirés) doivent être chimiquement et radiochimiquement stables, c'est-à-dire :

- résistantes à l'hydrolyse car les éléments à séparer se trouvent dissous dans un milieu constitué d'acide nitrique concentré (3 – 5 mol/L).
- résistantes à la radiolyse due aux forts rayonnements (alpha, gamma, beta et neutrons) générés par les actinides et les produits de fission.

Afin de réaliser la séparation poussée après le retraitement des actinides majeurs grâce au TBP, de nouvelles molécules ont été développées. L'objectif de cette partie est de décrire les grandes familles de molécules utilisées pour la séparation actinides(III)/lanthanides(III) dans un premier temps puis pour la séparation plus spécifique Am/Cm dans un second temps.

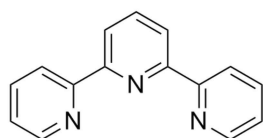
II.3.1. La séparation An^{3+}/Ln^{3+}

Les molécules développées pour la séparation An^{3+}/Ln^{3+} sont nombreuses et variées mais elles peuvent tout de même être classées en deux grandes catégories : les molécules extractantes qui se trouvent en phase organique, et les molécules complexantes qui sont utilisées en phase aqueuse. Etant donné que les actinides(III) et les lanthanides(III) ont des propriétés physico-chimiques proches, cette séparation est difficile et s'appuie principalement sur la différence de dureté entre ces deux familles.

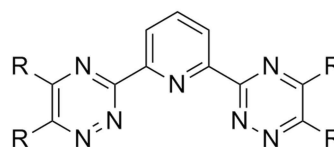
II.3.1.1. Molécules extractantes

De nombreux ligands azotés ont été développés pour leur affinité vis-à-vis des actinides afin de réaliser la séparation An^{3+}/Ln^{3+} en extrayant préférentiellement les actinides par rapport aux lanthanides (*cf.* partie I.4.1).

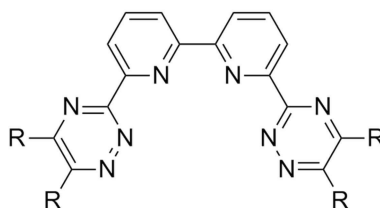
Par exemple, Kolarik a publié en 2008 une revue résumant les études effectuées sur la complexation et la séparation des actinides et des lanthanides par les molécules polyaromatiques azotées, dont la 2,2' ;6',2''-terpyridine (terpy), les 2,6-bis(1,2,6-triazine-3-yl)pyridines (alkyl-BTP) et les 6,6'-bis-(5,6-dialkyl-[1,2,4]-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridines (alkyl-BTBP) représentées sur la Figure 12.³³



2,2' ; 6',2'' – terpyridine (terpy)



2,6-bis(1,2,6-triazine-3-yl)pyridine (alkyl-BTP)



6,6'-bis-(5,6-dialkyl-[1,2,4]-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridine (alkyl-BTBP)

Figure 12 : Structure des ligands terpy, alkyl-BTP et alkyl-BTBP

Ces molécules sont utilisées pour extraire préférentiellement les actinides(III) à partir d'une phase aqueuse faiblement acide, et jusqu'à 1M d'acide nitrique dans le cas des BTP et BTBP. En 2008, Ekberg a publié un article faisant un état de l'art de l'avancée des recherches sur l'utilisation de ces molécules pour la séparation Am/Eu, montrant que des facteurs de séparation supérieurs à 100 peuvent être atteints.³⁴ En revanche, ces molécules sont très sensibles à la radiolyse et donc d'autres familles d'extractants ont aussi été étudiées.

Des molécules ayant une fonction acide dithiophosphinique, comme le Cyanex 301 (représentée Figure 13), permettent d'obtenir un facteur de séparation Am/Eu de plus de 1 000 à partir d'une phase aqueuse faiblement acide.³⁵⁻³⁷

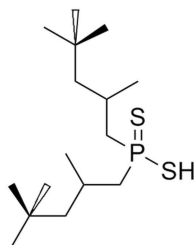


Figure 13 : Structure du Cyanex 301

D'autres familles d'extractants ont été étudiées pour réaliser la séparation An^{3+}/Ln^{3+} par extraction (comme les picolinamides ou les dipicolinamides),³⁸ mais il existe aussi des

molécules solubles en phase aqueuse qui ont été utilisées pour désextraire sélectivement les actinides(III).

II.3.1.2. Molécules complexantes

Des complexants aqueux de type acides polyaminocarboxyliques ont été développés comme le DTPA (acide diéthylène triamine penta acétique) pour réaliser la dés extraction sélective des actinides après une co-extraction Ln(III)+An(III) en phase organique par le TODGA ou le DMDOHEMA.³⁹

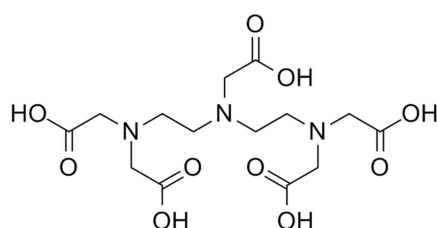


Figure 14 : Structure de l'acide diéthylène triamine penta acétique (DTPA)

Le DTPA est actuellement utilisé dans de nombreux procédés pour assurer la séparation An^{3+}/Ln^{3+} .⁴⁰ En effet, l'ajout de DTPA en solution aqueuse permet de désextraire sélectivement les actinides à faible acidité sans entrainer les lanthanides. Grâce à cette molécule, des facteurs de séparation proches de 100 (91) sont obtenus entre l'euprium et l'américium dans le procédé TALSPEAK. Les conditions utilisées pour obtenir ces performances sont : HDEHP (0,2M) dilué dans le di-*iso*-propyl-benzène, phase aqueuse à pH 3 contenant 0,05M de DTPA et 1M d'acide lactique.³¹

En 2012, Geist *et al.* ont utilisé des BTP incorporant quatre groupements sulphophényle (Figure 15) afin de rendre les molécules solubles en phase aqueuse faiblement acide.⁴¹

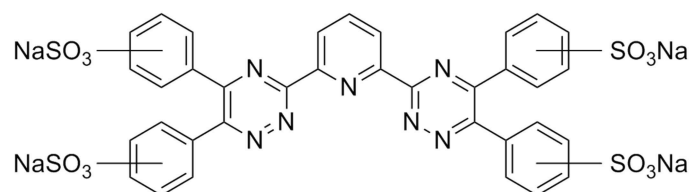


Figure 15 : 2,6-bis(5,6-di(sulfophenyl)-1,2,4-triazin-3-yl)pyridine ($\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$)

L'utilisation de $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$ dans l'acide nitrique dilué (environ 0,1M HNO_3) mis en contact avec une phase organique (TODGA 0,2M + 5 %vol 1-octanol dans le TPH) chargée en cations, permet de désextraire sélectivement les actinides en atteignant un facteur de séparation Am/Eu d'environ 100.⁴¹

Ainsi, cette étude montre que la séparation inter-groupe $\text{An}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ est difficile. Réaliser la séparation intra-groupe de deux éléments voisins dans le tableau périodiques, comme l'Am et le Cm, possédant des propriétés physico-chimiques très proches, se révèle encore plus complexe.

II.3.2. La séparation Am/Cm

Cette fois encore les molécules qui ont été développées pour réaliser la séparation Am/Cm peuvent être classées entre les molécules utilisées en phase organique et les molécules complexantes hydrophiles.

II.3.2.1. Molécules extractantes

Il existe deux grandes familles de molécules qui permettent d'obtenir une sélectivité entre l'Am et le Cm : les molécules à atomes donneurs plus « mous » (comme les azotes et les phosphores) et les molécules à atomes donneurs durs (comme les oxygènes).

En 1999, Modolo *et al.* ont développé des acides dithiophosphiniques (Figure 16) ayant des groupements phényle fonctionnalisés ou non.⁴² Ces modifications, en plus d'augmenter grandement la tenue à la radiolyse, permettent de conserver la sélectivité américium/europium à acidité modérée jusqu'à 1 molaire en acide nitrique.

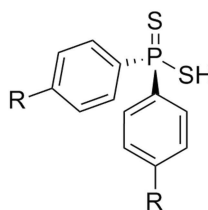


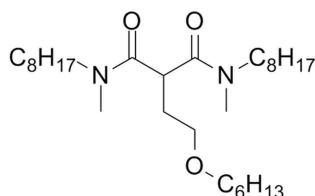
Figure 16 : Acides dithiophosphiniques aromatiques



Outre la conservation de la sélectivité An^{3+}/Ln^{3+} , ces molécules font aussi preuve d'une sélectivité Am/Cm permettant de discriminer les deux actinides. Le procédé LUCA, qui sera développé plus en détail dans la partie III.2.1.2, a donc été développé à partir de ces molécules.

Les ligands à atomes donneurs durs ne permettent peut-être pas de séparer les actinides(III) des lanthanides(III), mais peuvent présenter une certaine sélectivité Am/Cm.

Les diamides, comme le DMDOHEMA (Figure 17), sont des ligands bidentes capables d'extraire les actinides aux degrés d'oxydation (+III), (+IV) et (+VI), à partir d'une phase aqueuse fortement acide ($HNO_3 \geq 3M$) (extractants solvatants).



N,N'-diméthyl-*N,N'*-dioctyl-héxyléthoxy-malonamide (DMDOHEMA)

Figure 17 : Structure du DMDOHEMA

Ce sont des bases dures qui, par conséquent, interagissent fortement avec les actinides et les lanthanides par interaction à caractère fortement électrostatique de type acide dur – base dure, ne permettant donc pas de différencier les actinides(III) des lanthanides(III). Néanmoins, le DMDOHEMA est utilisé dans de nombreux procédés qui ont pour base le procédé DIAMEX (DIAMide EXtraction) pour co-extraire les actinides(III) et les lanthanides(III) à partir d'un raffinat PUREX (solution débarrassée des actinides de degrés

d'oxydation élevés (U, Np et Pu) contenant les actinides(III) et le reste des produits de fission dont les lanthanides).⁴³ En revanche, au sein de la série des lanthanides, il a tendance à mieux extraire les éléments légers que les lourds (Figure 18).⁴⁴

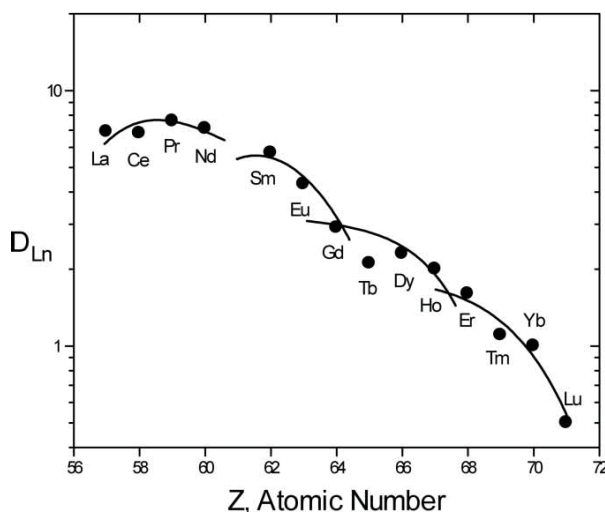


Figure 18 : Coefficients de distribution des lanthanides avec le DMDOHEMA
Solvant : DMDOHEMA 0,7M dans le *n*-dodécane
Phase aqueuse : HNO_3 1M avec 2M de $LiNO_3$ ⁴⁴

Cette tendance observable le long de la série des lanthanides se retrouve avec les actinides. Ainsi, le DMDOHEMA extrait légèrement mieux l'Am que le Cm ($FS_{Am/Cm} = 1,6$) ce qui a permis de développer plusieurs procédés permettant cette séparation, comme le procédé EXAm présenté dans la partie III.2.2.2.

D'autres molécules récemment développées pour réaliser la séparation des actinides sont les DiGlycolAmides (DGA). Ce sont des molécules utilisées pour la première fois par Stephan *et al.* en 1991 pour extraire les Ln, puis développées au Japon à JAEA.^{(b)45-51} Ces molécules permettent d'extraire les actinides(III) et les lanthanides(III) plus efficacement que les malonamides. De plus, la molécule de référence, le TODGA (*N,N,N',N'*-tétraoctyl-diglycolamide) représentée Figure 19, est légèrement plus sélective du Cm que de l'Am, ce qui permet d'atteindre un $FS_{(Cm/Am)}$ de 1,9.^{52,53}

^b JAEA : Japan Atomic Energy Agency, Ibaraki-ken, Japon.

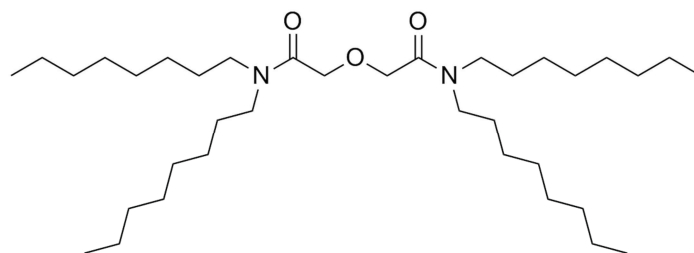


Figure 19 : Structure du TODGA

En 2013, le groupe de Sasaki a étudié la séparation Am/Cm grâce à une nouvelle famille de composés, les NTamides (nitrilotris(N,N-dialkylacétamides), développée par l'équipe de Modolo en 2010 (Figure 20).^{54,55}

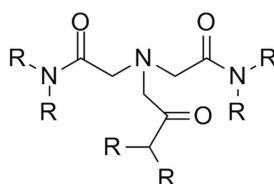


Figure 20 : Structure des NTamides étudiés par les équipes de Modolo et Sasaki^{54,55}
 $R = \text{hexyl}, 2\text{-Ethyl-hexyl}, \text{octyl}$

L'utilisation d'un NTamide avec des chaînes octyle (NTamide C8) comme extractant (0,1M dans le n-dodécane) permet d'obtenir un $FS_{Am/Cm}$ de 1,85 (HNO_3 0,2M). Bien que ce facteur de séparation soit intéressant, il n'est applicable qu'à faible acidité en raison de la basicité de l'azote central. De plus, dans ces conditions, le solvant extrait beaucoup d'acide nitrique ($D = 10,7$) ce qui rend la molécule difficilement utilisable dans un procédé de séparation.

Si ces molécules permettent la séparation Am/Cm, les facteurs de séparation obtenus restent très faibles (jusqu'à 1,9). C'est pourquoi des molécules solubles en phase aqueuse ont été étudiées afin d'améliorer la séparation selon le principe déjà utilisé dans la séparation An^{3+}/Ln^{3+} .

II.3.2.2. Molécules complexantes

Récemment, une nouvelle famille de molécules, représentée sur la Figure 21, sélectives des actinides et solubles en phase aqueuse a été développée afin de désextraire sélectivement les actinides : la *N,N,N',N'*-tetrakis[(6-carboxypyridin-2-yl)méthyl]éthylènediamine (H_4tpaen).⁵⁶

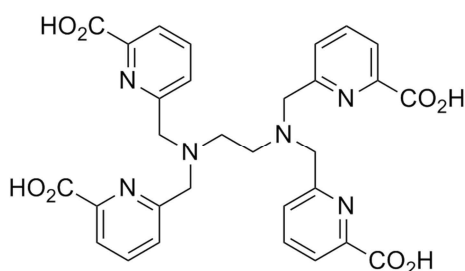


Figure 21 : Structure de la *N,N,N',N'*-tetrakis[(6-carboxypyridin-2-yl)méthyl]éthylènediamine (H_4tpaen)

Dans le brevet déposé par Héres *et al.*, une phase organique (TODGA 0,1M/TPH) contenant de l'américium, du curium et des lanthanides est mise en contact avec une phase aqueuse très faiblement acide (23mM d' HNO_3) contenant 0,65mM d' H_4tpaen . Ces conditions permettent ainsi de désextraire sélectivement l'Am avec un facteur de séparation de 3,7 vis-à-vis du curium.

Des DGA solubles en phase aqueuse ont aussi été développés par Sasaki *et al.* en 2006, initialement dans le but de séparer les actinides(III) des actinides ayant un autre degré d'oxydation.⁵⁷ Parmi ces molécules, le TEDGA (*N,N,N',N'*-tétraéthyl diglycolamide), présenté sur la Figure 22, a montré une certaine capacité à discriminer le Cm de l'Am.¹⁰

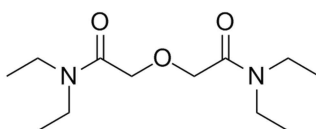


Figure 22 : Structure du TEDGA (tétraéthyl diglycolamide)

Le TEDGA est utilisé comme complexant aqueux dans le procédé EXAm afin d'améliorer la séparation Am/Cm (*cf.* partie III.2.2.2). Mais il a aussi été récemment utilisé par Sasaki *et al.* dans une phase aqueuse faiblement acide (0,2M HNO_3) avec le NTamide C8

(0,5M/n-dodécane) comme extractant afin de désextraire sélectivement le Cm plus efficacement. Ainsi, ces conditions permettent d'obtenir un $FS_{Am/Cm}$ de 6,5. Bien que ce facteur de séparation soit très intéressant, il n'est applicable qu'à acidité modérée.

Le SO_3 -Ph-BTBP (Figure 23) est un ligand aqueux qui a récemment été décrit pour réaliser la dés extraction sélective de l'américium d'une phase organique (TODGA) chargée en Am, Cm et Ln.⁵⁸

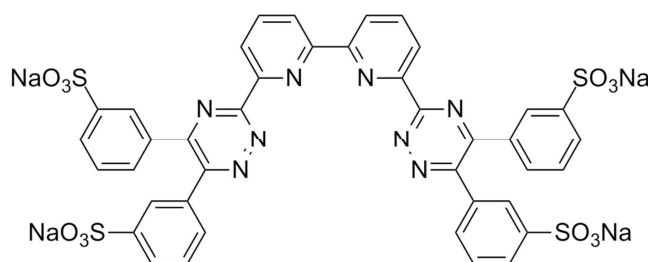


Figure 23 : Structure du SO_3 -Ph-BTBP

Sa sélectivité envers l'américium couplée à la préférence du TODGA pour le curium, permet ainsi d'obtenir un $FS_{Cm/Am}$ d'environ 2,5 sur une plage d'acidité allant de 0,5 à 1M HNO_3 .

Récemment, Jensen *et al.* ont décrit un complexant, l' $H_2bp18c6$ (Figure 24) capable de complexer plus fortement l'américium que le curium, et qui présente actuellement la meilleure sélectivité Am/Cm avec une seule molécule. En effet le rapport des constantes de complexation de cette molécule avec Am et Cm, montre un facteur de séparation de 4,1 en faveur de l'Am.

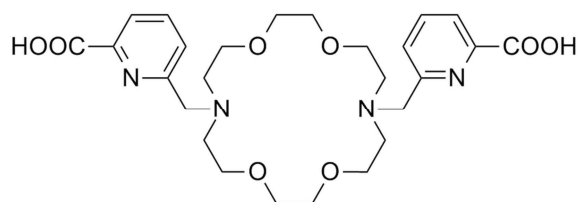


Figure 24 : Structure du $H_2bp18c6$

Ainsi, le $H_2bp18c6$ (1mM à pH 3 dans $NaNO_3$ 1M avec 0,05M de lactate) utilisé avec de l'HDEHP (0,05M dans le o-xylène) permet d'obtenir un facteur de séparation Cm/Am de

6,5. Néanmoins il faut attendre 1h avant d'atteindre l'équilibre thermodynamique et le pKa élevé de ces molécules ($> 2,5$) limite toute utilisation à forte acidité.

II. Procédés de séparation

Depuis les années 1990, de nombreux systèmes de séparation ont été étudiés afin de réaliser la séparation An^{3+}/Ln^{3+} à partir d'un raffinat PUREX (c'est-à-dire une solution déjà débarrassée de U, Np et Pu). En revanche, il existe peu de procédés destinés à réaliser la séparation de l'américium seul à partir d'un raffinat PUREX. Ils sont décrits dans cette partie et peuvent être regroupés en deux catégories : les procédés mettant en jeu une réaction RedOx et les procédés sans RedOx.

III.1. Procédés avec réactions RedOx

Bien que le degré d'oxydation le plus stable de l'américium en solution aqueuse nitrique soit (+III), comme décrit dans la partie I.1.2, l'américium peut aussi exister sous trois autres degrés d'oxydation :

- Am(IV) (sous la forme d'ions Am^{4+}), instable en milieu non complexant, qui peut être stabilisé par les hétéropolyanions comme les phosphotungstates (Figure 25),
- Am(V) (sous la forme d'ions AmO_2^+), préparé généralement par oxydation à l'ozone de l'Am(III) en milieu carbonaté,
- Am(VI) (sous la forme d'ions AmO_2^{2+}), formé généralement par oxydation de l'Am(III) en présence de persulfate de sodium et de nitrate d'argent, ou de bismuth de sodium ($NaBiO_3$).⁵⁹

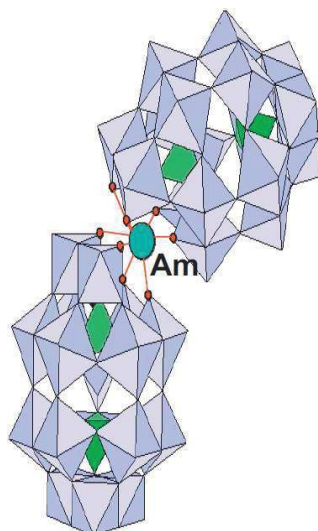


Figure 25 : Structure de l'américium(IV) stabilisé par des hétéropolyanions

Il existe diverses méthodes (chimiques ou électrochimiques) pour obtenir et stabiliser par réactions d'oxydo-réduction Am(IV), Am(V) et Am(VI). Les états d'oxydation (V) et (VI) ont des propriétés proches, tous deux sont solubles dans les fluorures, ce qui permet de les séparer de contaminants insolubles tels que les An(III) ou Ln(III).

Des procédés reposant sur l'oxydation chimique de l'Am ont été étudiés afin d'exploiter cette particularité pour séparer l'Am des autres métaux présents dans le combustible utilisé.

III.1.1. Oxydation chimique

L'extraction de l'Am(VI) et sa séparation du Cm(III) ont été étudiées avec divers extractants organophosphorés (HDEHP, TOPO (Oxyde de tri-*n*-octyl-phosphine), HP(DIBM)P (Acide di(2-éthyl-hexyl)-phosphorique) ou TBP pur) (Figure 26) dilués dans un diluant aliphatique. Ces extractants sont résistants à la radiolyse et ont une forte affinité pour les actinides(VI).⁶⁰⁻⁶³ L'Am(III) est oxydé chimiquement en Am(VI), par du nitrate d'argent par exemple, pour être ensuite sélectivement extrait par le solvant. Néanmoins, le manque de stabilité de l'Am(VI) n'a pas permis de finaliser un procédé reposant sur ce principe.

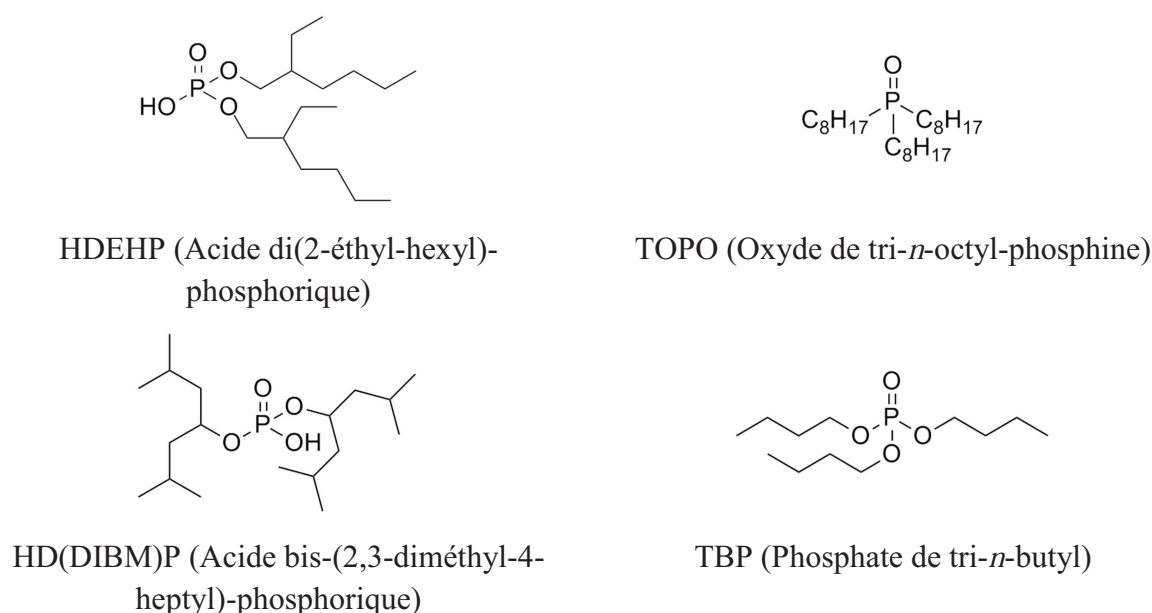


Figure 26 : Structure des composés organophosphorés étudiés pour l'extraction de l'Am(VI)

Puisque l'oxydation chimique pose certains problèmes en raison de l'instabilité de l'Am(VI), des procédés par voie électrochimique ont donc été envisagés.

III.1.2. Oxydation électrochimique : procédé SESAME

Le procédé SESAME (Séparation par Extraction Sélective de l'Américium par Méthodes Electrochimiques) a été proposé par le CEA pour séparer sélectivement l'américium à partir d'effluents de haute activité.⁶⁴ Ce procédé consiste à oxyder électrochimiquement l'Am(III) en Am(VI) par ajout dans la solution aqueuse d'un complexant puissant capable de complexer et de stabiliser le degré d'oxydation IV de l'américium (il est en effet difficile de maintenir l'américium à des degrés d'oxydation élevés en milieu aqueux à cause de sa forte instabilité) et d'un médiateur électrochimique favorisant la formation de l'Am(VI). Le complexant utilisé (phosphotungstate de potassium), est un membre de la famille des hétéropolyanions lacunaires (HPAL) (Figure 25). Le médiateur électrochimique Ag(II) oxyde l'américium^(c) puis est régénéré dans l'électrolyseur^(d) (Figure 27).

^c Le couple Ag(II)/Ag(I) possède un potentiel élevé : 1,93 V/ENH dans 4 mol/L d'HNO₃.

^d Cellule électrolytique conventionnelle avec des compartiments anodique et cathodique séparés.

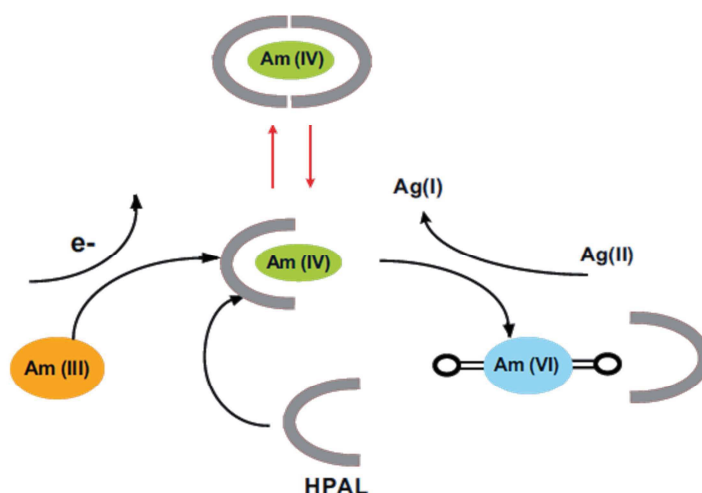


Figure 27 : Principe du procédé SESAME.²
HPAL = hétéropolyanions

Différentes versions de ce procédé ont été étudiées, dans lesquelles l'Am est séparé des autres métaux à partir de différents raffinats. Selon la voie envisagée, l'américium peut être (Figure 28) :

- récupéré seul à partir d'un raffinat PUREX (voie SESAME A),
- séparé des lanthanides et du curium après une étape de co-extraction des actinides(III) et des lanthanides(III) par le procédé DIAMEX (voie SESAME B),
- séparé du curium après une étape de séparation An^{3+}/Ln^{3+} (voie SESAME C).

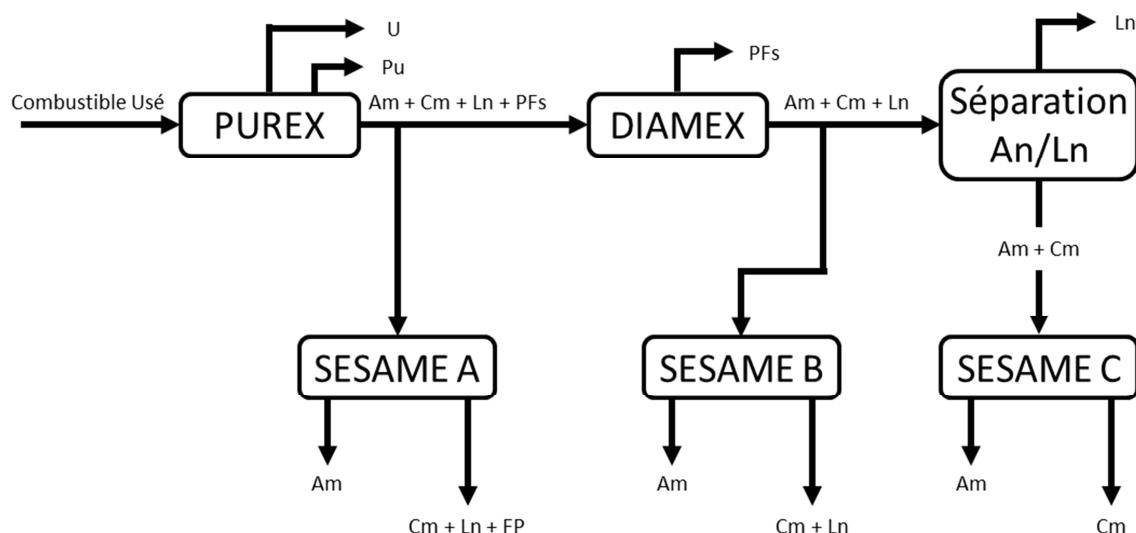


Figure 28 : Les différentes voies du procédé SESAME

Aucune campagne d'essais n'a été menée sur la voie SESAME A. En revanche, les voies SESAME B et C ont fait l'objet de tests en haute activité. Ces essais ont montré que la mise en œuvre du procédé SESAME sur une solution réelle présente des limitations essentiellement dues à la difficulté de l'oxydation de l'américium et de la forte instabilité de l'Am(VI) dans les milieux utilisés. Ces difficultés d'oxydation sont liées aux caractéristiques de la charge : composition chimique, nature et flux des rayonnements émis. Les quantités d'américium récupérées par ce procédé n'excédant pas 78%, il fut abandonné dans les années 2 000.⁶⁵

III.2. Extraction liquide–liquide sans réaction RedOx

Il existe également quelques exemples de procédés d'extraction liquide–liquide sans réaction RedOx, jouant uniquement sur la sélectivité du ou des extractants pour séparer l'Am(III) du Cm(III). A partir d'un raffinat PUREX, deux grandes familles de procédés peuvent être définies : les procédés séquentiels et les procédés directs.

III.2.1. Procédés séquentiels

Les procédés dits « séquentiels » réalisent la séparation Am/Cm après une séparation préalable des produits de fission et éventuellement des lanthanides. Ils sont donc mis en œuvre à partir d'un raffinat de type DIAMEX ou SANEX (Selective ActiNide EXtraction).⁴³ C'est-à-dire que dans le premier cas, la charge de départ est un mélange An(III) + Ln(III) alors que dans le second cas, c'est un mélange Am + Cm uniquement (Figure 29).

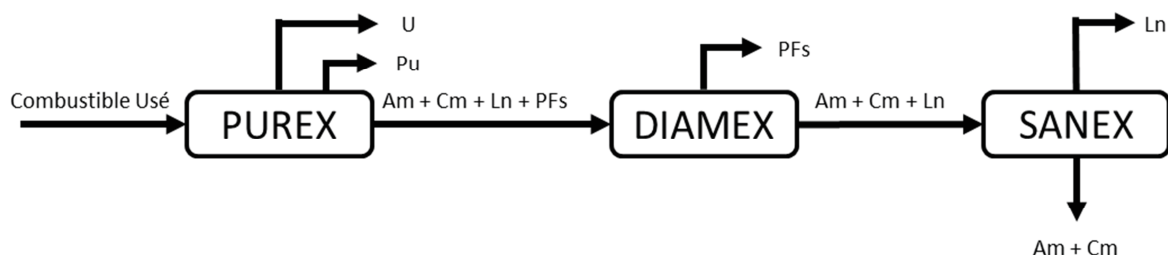


Figure 29 : Le concept DIAMEX – SANEX en deux étapes pour la récupération de l'américium et du curium

III.2.1.1. Etapes de pré-séparation

Le procédé DIAMEX (Figure 29) permet de séparer les actinides mineurs et les lanthanides des autres produits de fission en utilisant un malonamide, le DMDOHEMA, comme extractant.⁶⁶ Ce procédé comprend des lavages complexants de façon à améliorer la sélectivité du procédé par rapport à l'extraction d'éléments parasites tels que le zirconium, le molybdène, le fer et le palladium. L'acide oxalique est préconisé pour le zirconium, le molybdène et le fer, et l'acide HEDTA (acide hydroxy-éthylène-diamine-triacétique) pour le palladium.⁶⁷

Le procédé SANEX (Figure 29) quant à lui permet de réaliser la séparation actinides(III)/lanthanides(III) à partir d'un raffinat DIAMEX. De nombreuses variantes de ce procédé ont été développées mais, elles utilisent quasiment toutes des extractants polyaromatiques azotés comme les BTP et les BTBP décrits dans la partie II.3.1.1.

Le procédé ALINA (Actinides(III) – Lanthanides(III) INter-group separation in Acidic medium) développé en Allemagne, permet aussi la récupération sélective des actinides(III) à faible acidité à partir d'un raffinat DIAMEX.^{68,69} Ce procédé repose sur l'utilisation d'un

mélange synergique constitué d'acide di(chloro-phényl)-dithiophosphinique ((ClPh)₂PSSH) et de TBP.

III.2.1.2. Procédés de séparation Am/Cm

Le procédé DIAMEX 2 repose sur le même solvant que le procédé DIAMEX, c'est-à-dire un malonamide, le DMDOHEMA, dilué dans un solvant aliphatique, le TPH (TétraPropylène Hydrogéné). En revanche, au lieu de travailler à partir d'un raffinat PUREX, la charge utilisée est un raffinat SANEX ne contenant plus que de l'américium et du curium.

Ce procédé réalise la séparation Am/Cm à haute acidité lors de la première étape d'extraction-lavage grâce à la sélectivité du DMDOHEMA qui extrait mieux l'américium que le curium : $FS_{Am/Cm} \approx 1,6$.

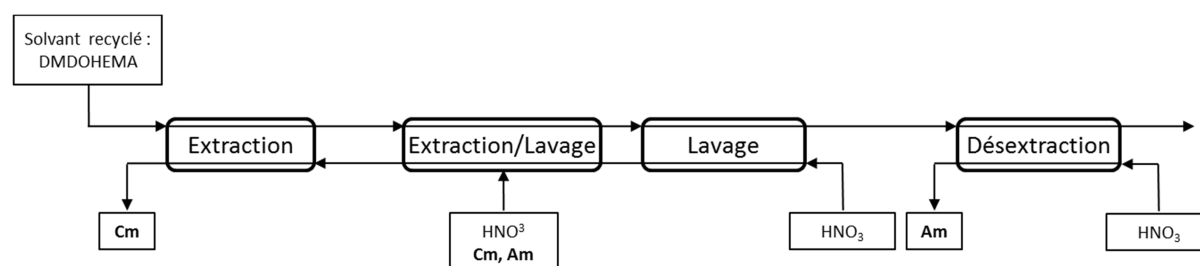


Figure 30 : Schéma du procédé DIAMEX 2 testé en 2002 dans la chaîne blindée C17.⁶⁵

L'Am est extrait à haute acidité tandis que le Cm reste préférentiellement en phase aqueuse. L'américium ainsi extrait est ensuite désextrait à faible acidité durant l'étape de désextraction (Figure 30). Ce procédé nécessite un grand nombre d'étages à cause de la faible sélectivité du DMDOHEMA.

Le procédé LUCA, développé à Jülich^(e), est une évolution du procédé ALINA permettant de récupérer l'américium seul à partir d'un produit DIAMEX ou SANEX en utilisant un mélange synergique entre l'acide dithiophosphinique (ClPh)₂PSSH à 0,4M et un trialkyl-phosphate : le tris(2-éthylhexyl)phosphate (TEHP) à 0,15M représenté Figure 31, dilués dans un mélange 80/20_{vol.} de *ter*-butylbenzène et d'isooctane.

^e Jülich Research Center

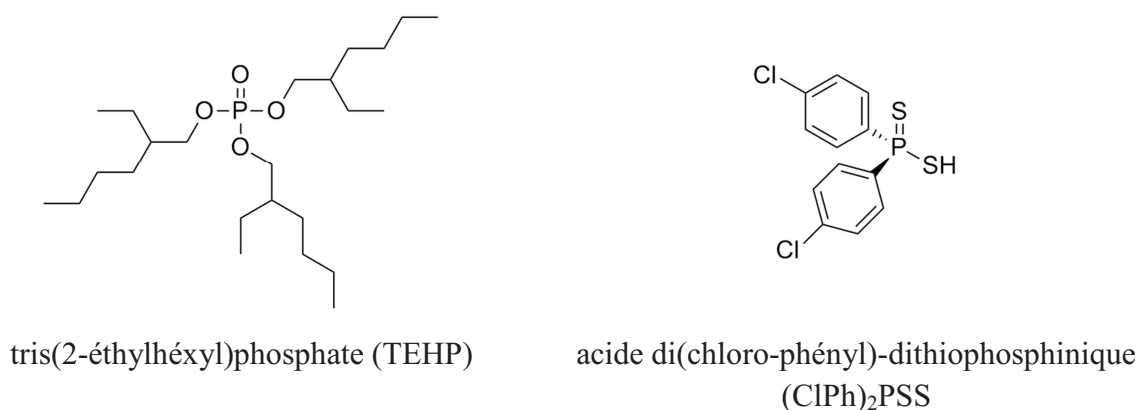


Figure 31 : Structure des constituants du procédé LUCA

Ce mélange permet d'atteindre des facteurs de séparation Am/Cm de 8 et Am/Eu de 2 000.⁷⁰ La Figure 32 présente le schéma du procédé breveté par Modolo en 2005.

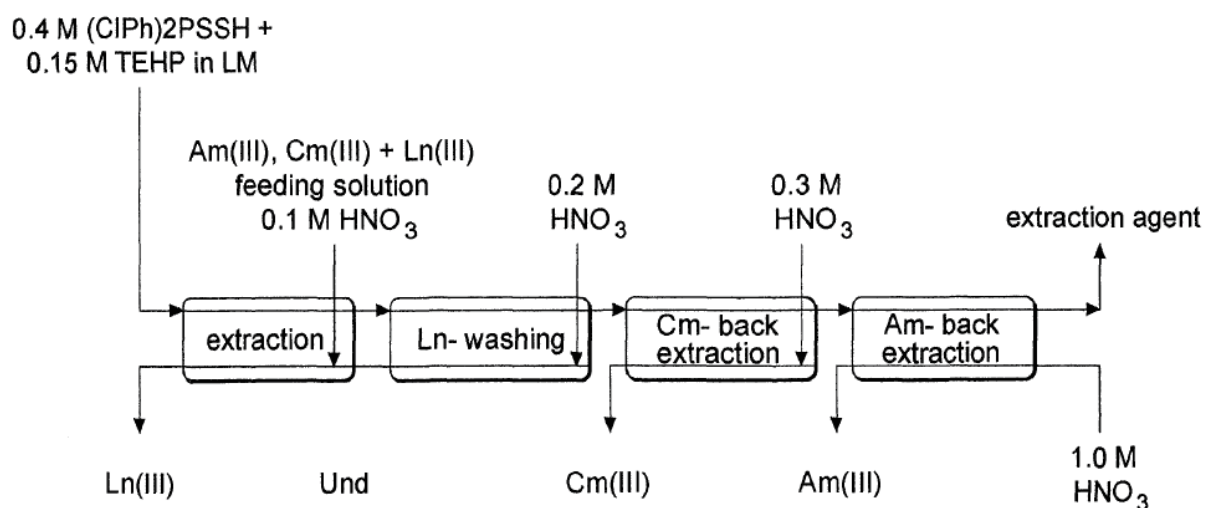


Figure 32 : Schéma du procédé LUCA à partir d'un raffinat DIAMEX.⁷¹

A partir d'un produit DIAMEX, l'américium et le curium sont extraits conjointement à faible acidité (acide nitrique 0,1M) par le mélange d'extractants (ClPh)₂PSSH et TEHP alors que les lanthanides restent en phase aqueuse. Une fois l'américium et le curium chargés dans le solvant, le curium est ensuite désétrait sélectivement en augmentant l'acidité à 0,3M HNO₃. Enfin, l'Am seul est désétrait à 1M HNO₃. Le solvant est ensuite lavé, rééquilibré puis recyclé.⁷²

III.2.2. Procédés directs

Par opposition aux procédés séquentiels, les procédés directs sont des procédés qui réalisent la séparation Am/Cm directement à partir d'un raffinat PUREX sans étape supplémentaire.

III.2.2.1. Procédé H_4tpaen

Suite au développement de l' H_4tpaen , un brevet a été déposé afin d'effectuer la séparation Am en un seul cycle à partir d'un raffinat PUREX grâce à l' H_4tpaen (Figure 33).⁵⁶

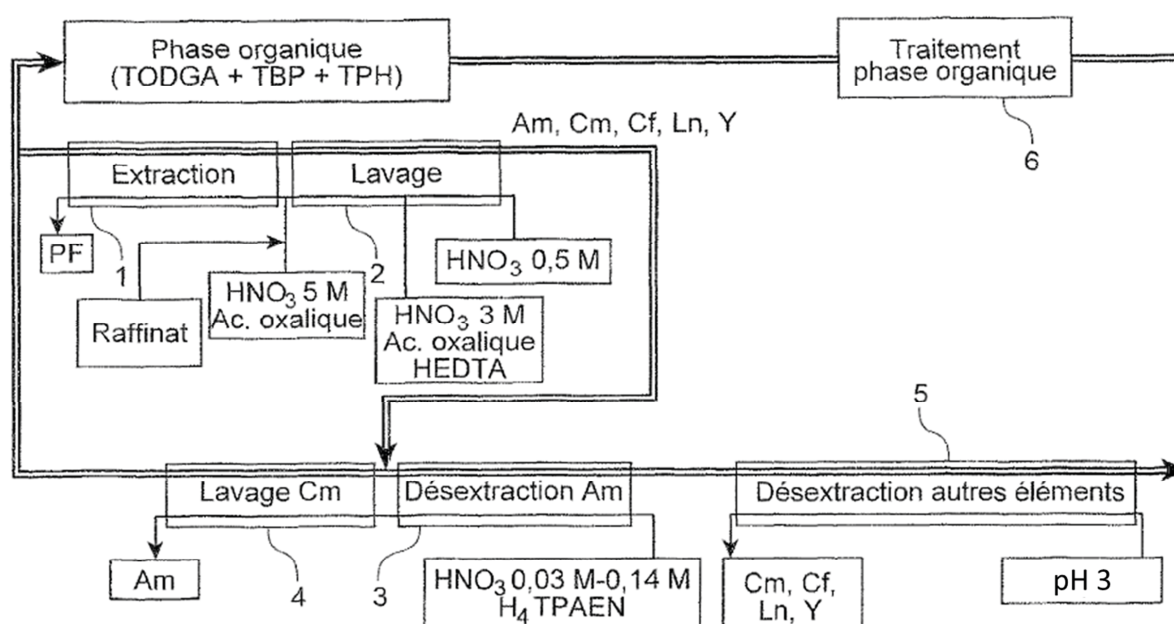


Figure 33 : Schéma du procédé de séparation de l'Am basé sur l' H_4tpaen .

Le solvant est constitué d'un mélange TODGA-TBP dans un diluant aliphatique comme le TPH. Ce solvant extrait conjointement les lanthanides, les actinides(III) ainsi que d'autres métaux comme le zirconium, le fer ou le molybdène à partir d'une phase aqueuse concentrée en acide nitrique (3M) contenant de l'acide oxalique et de l'HEDTA. L'américium est ensuite désextrait sélectivement grâce à la molécule H_4tpaen mise en solution dans de l'acide nitrique dilué (0,1M). Les autres cations sont ensuite désextraits grâce à un pH de 3, et le solvant est enfin régénéré. Dans ces conditions, les essais batch montrent un $FS_{(Cm/Am)}$ de l'ordre de 3,5.

Ce procédé n'a pas encore été testé à l'échelle pilote. En revanche, un procédé direct pour le retraitement de l'Am seul a été étudié et mis à l'épreuve dans des conditions réelles : le procédé EXAm.

III.2.2.2. Procédé EXAm

Ce procédé permet de récupérer l'américium seul à partir d'un raffinat PUREX suivant le schéma présenté Figure 34.

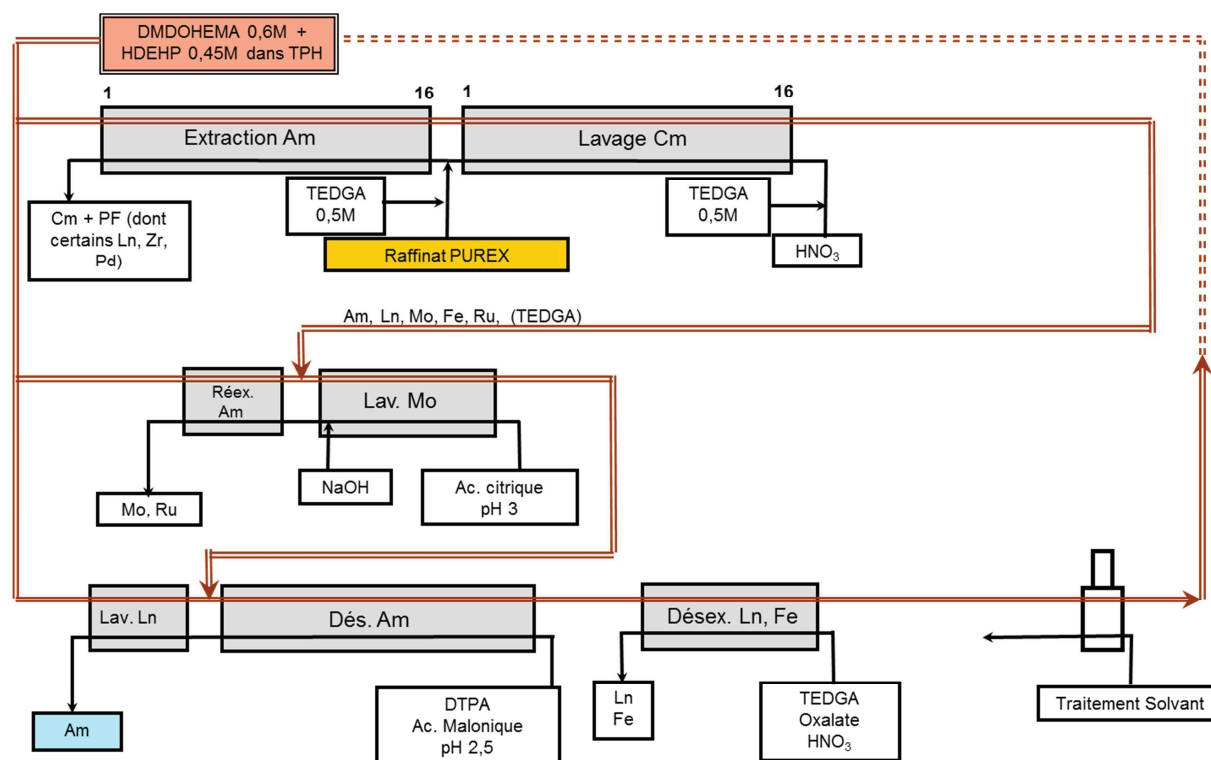


Figure 34 : Schéma du procédé EXAm testé à partir d'un raffinat PUREX⁸

Ce procédé se décompose en cinq grandes étapes :

- La première étape d'extraction lavage: l'américium, les lanthanides « légers » (du lanthane au néodyme) ainsi que d'autres produits de fission (molybdène, ruthénium et fer) sont extraits à forte acidité (5M HNO₃) par le solvant qui est un mélange de DMDOHEMA à 0,6M et d'HDEHP à 0,45M dilués dans le TPH. Le curium, les lanthanides « lourds » (à partir du samarium) et les autres produits de fission restent en phase aqueuse. Afin d'améliorer la séparation américium/curium, du TEDGA est ajouté en phase aqueuse pour complexer le

curium. Son utilisation permet d'augmenter le facteur de séparation Am/Cm de 1,6 à 2,5.¹⁰

- Le lavage molybdène : le solvant chargé à l'étape d'extraction lavage est lavé avec une solution aqueuse d'acide citrique tamponnée à pH 3 permettant la désextraction du Mo et du Ru.
- La désextraction sélective de l'américium : l'américium est sélectivement désextrait par une solution de DTPA tamponnée à pH 2,5 par l'acide malonique.
- La désextraction des lanthanides et autres produits de fission restants : le solvant ne contenant plus que les lanthanides « légers » (lanthane, cérium, praséodyme et néodyme) et du fer, il est désextrait avec une solution de TEDGA et d'acide oxalique dilués dans HNO₃ 1M.
- Le solvant est traité avec des solutions acides et basiques afin d'éliminer les potentiels produits de dégradation des extractants.

Ce schéma de procédé a été évalué en 2010 à partir d'un raffinat PUREX, au sein de la chaîne blindée procédé (CBP) d'ATALANTE^(f) au CEA Marcoule. Ce procédé a permis d'obtenir un taux de récupération de l'américium de plus de 98,3% avec un facteur de décontamination^g Am/Cm d'environ 500, ce qui démontre la faisabilité scientifique du procédé.⁸ Des études d'optimisation et de compréhension sont toujours en cours afin notamment d'améliorer la compacité du procédé et le volume d'effluents produits.

III. Conclusions

La littérature montre les faibles différences qui existent entre l'Am et le Cm : un rayon ionique légèrement plus petit pour le curium, une configuration électronique différente, une possibilité d'oxyder l'Am et une différence de dureté, sont les seules différences notables entre ces deux éléments. De plus, les similitudes entre ces actinides et les lanthanides entraînent une difficulté supplémentaire puisqu'il faut non seulement séparer l'Am du Cm mais aussi de tous les lanthanides.

^f Atelier Alpha et Laboratoires pour ANalyses, Transuraniens et Études de retraitement (ATALANTE)

^g Facteur de décontamination : $FD_X = \text{activité initiale}_X / \text{activité dans le raffinat}_X$

Chapitre I : Séparation américium/curium par voie hydrométallurgique

Ainsi, un certain nombre de molécules a été étudié pour permettre de réaliser la séparation An^{3+}/Ln^{3+} et/ou la séparation Am/Cm. Certaines molécules, comme le $(ClPh)_2PSSH$, le DMDOHEMA ou encore les diglycolamides (DGA) avec le TODGA et le TEDGA, ont ensuite été utilisées dans des procédés afin de réaliser la séparation de l'Am seul.

Parmi ces procédés, seul le procédé EXAm a démontré la faisabilité du recyclage de l'Am directement à partir d'un raffinat PUREX. La première partie de cette étude s'est focalisée sur le procédé EXAm et, plus particulièrement, sur la molécule clé de la séparation Am/Cm : le TEDGA.

Chapitre II

**Chapitre II : La séparation Am/Cm grâce au
TEDGA dans le procédé EXAm**

Chapitre II : La séparation Am/Cm grâce au TEDGA dans le procédé EXAm

L'objectif de cette thèse est de mieux comprendre les facteurs gouvernant la sélectivité Am/Cm apportée par la molécule TEDGA dans le procédé EXAm. Par conséquent, il apparaît nécessaire dans un premier temps de décrire les connaissances actuelles sur la chimie du procédé et notamment les mécanismes d'extraction par le mélange DMDOHEMA/HDEHP, ainsi que le mode de complexation et le comportement du TEDGA. Enfin, des données complémentaires ont été acquises au cours de cette thèse sur l'Am et le Cm afin d'améliorer la modélisation, elles sont décrites à la fin de ce chapitre.

I. Chimie du procédé EXAm

I.1. Principe général

Le procédé EXAm utilise un mélange d'extractants (DMDOHEMA et HDEHP) qui permet de travailler directement à partir d'un raffinat PUREX. Ce solvant se compose d'un extractant solvatant capable d'extraire les cations à forte acidité, le DMDOHEMA, et d'un échangeur cationique qui extrait les cations à faible acidité, l'HDEHP. La Figure 35 schématise l'évolution des coefficients de distribution des actinides et des lanthanides dans le procédé EXAm en fonction de l'acidité de la phase aqueuse en détaillant quel extractant intervient dans les différentes étapes du procédé.

Chapitre II : La séparation Am/Cm grâce au TEDGA dans le procédé EXAm

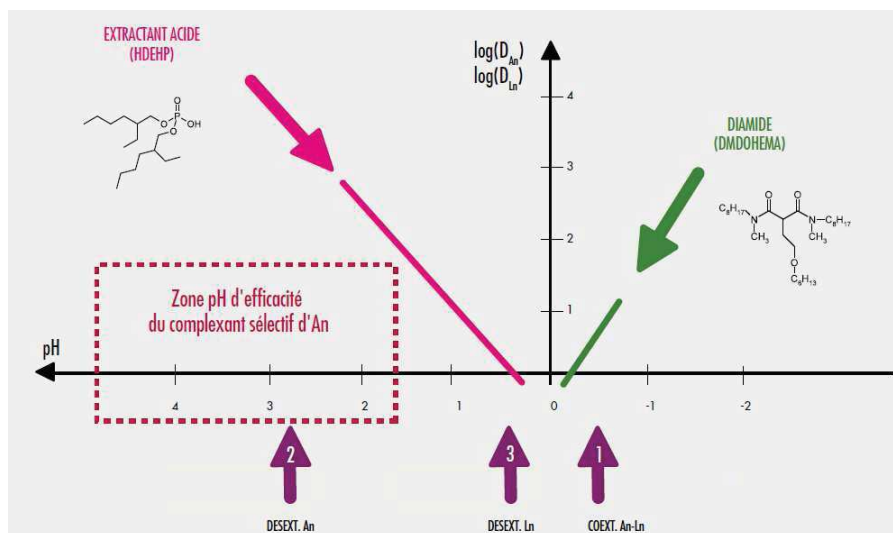


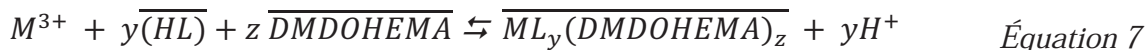
Figure 35 : Principe de fonctionnement du mélange d'extractants DMDOHEMA/HDEHP dans le procédé EXAm en fonction de l'acidité ¹

L'étape d'extraction lavage est effectuée à forte acidité, zone dans laquelle le malonamide (extractant solvatant) extrait fortement les cations trivalents (Ln^{3+} et Am^{3+}). Dans cette étape, l'HDEHP joue le rôle de modificateur de phase et permet d'augmenter la capacité de charge du solvant.^{73,74} Elle est l'étape clé du procédé, puisqu'elle permet de séparer l'Am du Cm.

L'HDEHP permet également de conserver les cations en phase organique à faible acidité (pH de 2,5 à 3) lors de la dés extraction sélective de l'américium. Enfin, à 1M d'acide nitrique le pouvoir extractant du solvant est minimal ce qui permet de dés extraire l'ensemble des cations restants en présence de complexant (TEDGA, acide oxalique). C'est donc l'utilisation de ce mélange qui rend le procédé EXAm possible.

Durant sa thèse, Julie Muller a étudié le mélange DMDOHEMA/HDEHP sans TEDGA en phase aqueuse. Ses travaux ont montré que dans le solvant EXAm, l'HDEHP ne possède pas uniquement un rôle de modificateur de phase mais intervient aussi directement dans l'extraction en formant des complexes ternaires avec le DMDOHEMA selon l'Équation 7.⁷⁵

Chapitre II : La séparation Am/Cm grâce au TEDGA dans le procédé EXAm



Avec $HL = \text{HDEHP}$ et $L = \text{HDEHP déprotoné}$

$M = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Y, Am ou Cm}$

Les complexes mixtes ainsi formés dépendent fortement de la nature et de la concentration du cation, de la concentration des extractants, et de l'acidité de la phase aqueuse. Néanmoins, ces complexes mixtes sont présents dans tous les cas, à partir du moment où les deux extractants sont présents. Leurs interactions donnent lieu à un système de nature soit synergique, soit antagoniste en fonction des conditions (Figure 36).

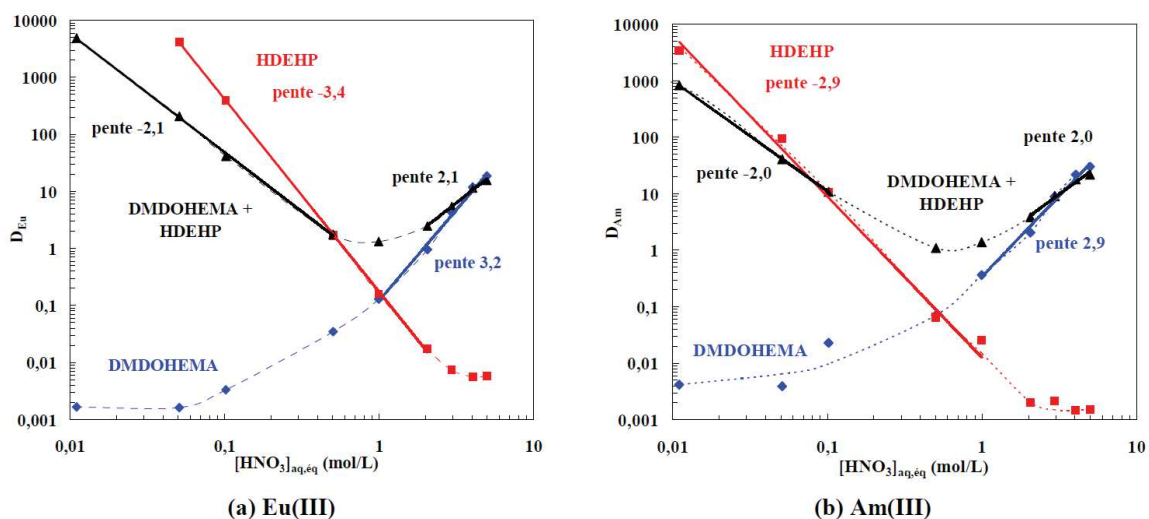


Figure 36 : Coefficients de distribution de l'euprécium et de l'américium en fonction de l'acidité en phase aqueuse à l'équilibre.

Phase organique initiale : DMDOHEMA 0,6 M (◆), HDEHP 0,3M (■) ou DMDOHEMA 0,6M + HDEHP 0,3 M dans le TPH (▲).⁷⁵

Comme le montre la Figure 36, à faible acidité, le mélange fonctionne de manière antagoniste puisque les coefficients de distribution obtenus avec le mélange d'extractants sont inférieurs à ceux obtenus avec l'HDEHP seul. Autour de 1 M d'acide nitrique, le mélange devient synergique. Ce phénomène peut être attribué à la participation de l'HDEHP dans le mécanisme d'extraction.⁷⁵

A forte acidité ($[\text{HNO}_3]_{\text{aq,eq}} \geq 3\text{M}$), les propriétés extractantes du mélange sont proches de celles des solutions de diamide et à partir de 5M les effets redeviennent légèrement antagonistes. Lorsque le malonamide est utilisé seul, une pente de 3 est obtenue, ce qui

Chapitre II : La séparation Am/Cm grâce au TEDGA dans le procédé EXAm

témoigne que 3 molécules d' HNO_3 sont co-extraites afin d'avoir un complexe neutre. Avec le mélange EXAm, la pente n'est plus que de 2 ce qui semble indiquer que l'HDEHP remplace un HNO_3 lors de l'extraction.

Le solvant EXAm présente une affinité légèrement plus forte pour l'américium que pour le curium ce qui permet d'obtenir un facteur de séparation de 1,6 entre ces deux éléments en utilisant uniquement le solvant à forte acidité (HNO_3 5M). Cette sélectivité, bien que suffisante pour faire la discrimination, est très faible, c'est pourquoi le TEDGA a été ajouté en phase aqueuse portant ainsi le facteur de séparation Am/Cm à environ 2,5 dans les mêmes conditions.¹⁰ Outre le curium, le TEDGA retient aussi les lanthanides lourds en phase aqueuse ce qui modifie le profil des D le long de la série des Ln.

I.2. Le TEDGA

Le TEDGA est un diglycolamide (DGA) (Figure 37) soluble en phase aqueuse (> 1 M). Il a été décrit pour la première fois en tant que complexant aqueux par Sasaki *et al.* en 2006, qui ont montré son affinité préférentielle pour les lanthanides lourds.^{57,76} Sa capacité à améliorer la séparation Am/Cm en retenant préférentiellement le curium en phase aqueuse dans le procédé EXAm a ensuite été montrée dans un brevet déposé en 2009.¹⁰

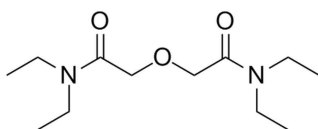


Figure 37 : Rappel de la structure du TEDGA

I.2.1. La complexation en phase aqueuse

Les coefficients de distribution des lanthanides et des actinides(III) dans les conditions de la batterie d'extraction lavage sont représentés sur la Figure 38 en fonction de leurs rayons ioniques, en présence ou non de TEDGA dans la phase aqueuse.

Chapitre II : La séparation Am/Cm grâce au TEDGA dans le procédé EXAm

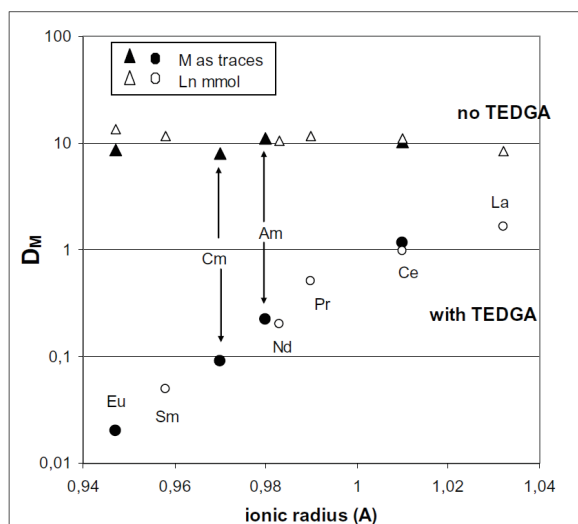


Figure 38 : Coefficients de distribution des lanthanides et des actinides(III) en fonction de leurs rayons ioniques, avec ($\circ$ et $\bullet$) ou sans TEDGA (Δ et $\blacktriangle$).
Solvant EXAm (0,6M DMDOHEMA, 0,3M HDEHP dans le TPH)
Phase aqueuse [TEDGA] = 0 ou 50mM dans HNO_3 5M⁷⁷

En l'absence de TEDGA, les lanthanides et les actinides sont globalement extraits de la même manière et présentent des coefficients de distribution très proches. Lorsque le TEDGA est ajouté en phase aqueuse, les coefficients de distribution des lanthanides sont d'autant plus faibles que leur rayon ionique est faible (ou leur nombre atomique élevé). Cela témoigne de la sélectivité du TEDGA qui complexe plus efficacement les lanthanides lourds que les lanthanides légers. Il est à noter que, dans ces conditions, le comportement de l'américium est très proche de celui du néodyme (cohérent avec les similitudes des rayons ioniques). Le curium quant à lui présente un comportement médian entre le néodyme et le samarium (cohérent avec l'écart des rayons ioniques). Il semblerait donc que le rayon ionique des éléments joue un rôle important dans la sélectivité du TEDGA.

Afin de mieux comprendre sa sélectivité, Charbonnel *et al.* ont déterminé des constantes de complexation avec différents lanthanides ainsi qu'avec l'américium.⁷⁷ La constante de complexation de l'Équation 8 est définie par l'Équation 9.

Chapitre II : La séparation Am/Cm grâce au TEDGA dans le procédé EXAm



Avec M pour métal et L pour ligand

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad \text{Équation 9}$$

Cette étude a montré qu'en plus des constantes de complexation, la stœchiométrie des complexes varie aussi en fonction du nombre atomique des lanthanides. Le Tableau 5 rapporte les constantes de stabilité des complexes formés pour différents lanthanides et pour l'américium déterminées par microcalorimétrie (La, Yb) et par SLRT (Spectroscopie Laser Résolue en Temps) (Pr et Am).⁷⁷

	$M(TEDGA)_1^{3+}$ $\log\beta_1$	$M(TEDGA)_2^{3+}$ $\log\beta_2$	$M(TEDGA)_3^{3+}$ $\log\beta_3$
La	2,9	5,4	-
Pr	2,03	3,51	-
Yb	-	-	9,2
Am	2,9	6,07	8,33

Tableau 5 : Constantes de stabilité des complexes lanthanides-TEDGA ou américium-TEDGA, en phase aqueuse à une force ionique de 1 M (HNO₃)⁷⁷

Le TEDGA peut former 3 complexes (complexes 1:1, 1:2 et 1:3) avec les lanthanides en phase aqueuse. Les complexes $Ln(TEDGA)_1^{3+}$ et $Ln(TEDGA)_2^{3+}$ (respectivement 1:1 et 1:2) sont favorisés avec les lanthanides légers, alors que les lanthanides lourds forment préférentiellement des complexes $Ln(TEDGA)_3^{3+}$ (1:3). L'américium, quant à lui, forme à la fois des complexes 1:1, 1:2 et 1:3 avec le TEDGA, ce qui dénote un comportement intermédiaire entre les lanthanides légers (La et Pr) et les lanthanides lourds (Yb).

1.2.2. Le partage du TEDGA

Le TEDGA est un complexant aqueux, mais il possède tout de même une certaine affinité pour le solvant. Il se partage donc entre la phase organique et la phase aqueuse lors de l'extraction liquide-liquide. Pacary *et al.* ont mis en évidence en 2012 que le TEDGA n'est pas extrait par le DMDOHEMA uniquement sous sa forme libre mais aussi sous forme

Chapitre II : La séparation Am/Cm grâce au TEDGA dans le procédé EXAm

d'adduits avec l'acide nitrique.⁷⁸ Plus la concentration en acide nitrique est élevée plus le partage du TEDGA est élevé.

Cette étude montre également que le TEDGA est aussi extrait par le DMDOHEMA sous forme de complexes ternaires avec les cations. Il forme des complexes 1:1, 1:2 et 1:3 avec les lanthanides en phase aqueuse, et les complexes 1:1 : et 1:2 peuvent être extraits par le solvant alors que les complexes 1:3 restent en phase aqueuse.⁹ Il a été mis en évidence que cette spéciation particulière du TEDGA joue un rôle important dans sa sélectivité vis-à-vis des lanthanides car les complexes 1:3 sont formés préférentiellement avec les Ln lourds qui sont donc mieux retenus en phase aqueuse.

Cette spéciation et le partage du TEDGA dans les conditions du procédé sont la résultante d'un grand nombre de paramètres et sont dépendants des cations mis en jeu. C'est pourquoi une expérience a été réalisée afin de mieux caractériser le comportement du TEDGA vis-à-vis de l'américium et du curium, ainsi que l'influence de la charge de cations sur la sélectivité. L'objectif est également d'aider à améliorer la modélisation de cette spéciation.

II. Acquisition des données complémentaires sur l'effet de la concentration de cations sur le $FS_{Am/Cm}$

Une expérience faisant varier une charge de cations a été réalisée afin d'étudier l'impact de la quantité de ligand libre sur la sélectivité Am/Cm. Le néodyme est choisi pour son comportement proche de l'américium. L'introduction d'un seul cation permet de faciliter la modélisation.

Le protocole expérimental des expériences d'extraction liquide-liquide est présenté dans l'annexe I. Une phase aqueuse à forte acidité (5M HNO_3) contenant 70mM de TEDGA, une charge variable de néodyme (0 à 70mM), et des radioéléments à l'état de traces (Am et Cm $10^{-7}M$) est mise en contact avec du solvant EXAm (0,6M DMDOHEMA et 0,45M d'HDEHP dans TPH). Les coefficients de distribution des actinides et du TEDGA ainsi que le facteur de séparation Am/Cm sont représentés sur la Figure 39.

Chapitre II : La séparation Am/Cm grâce au TEDGA dans le procédé EXAm

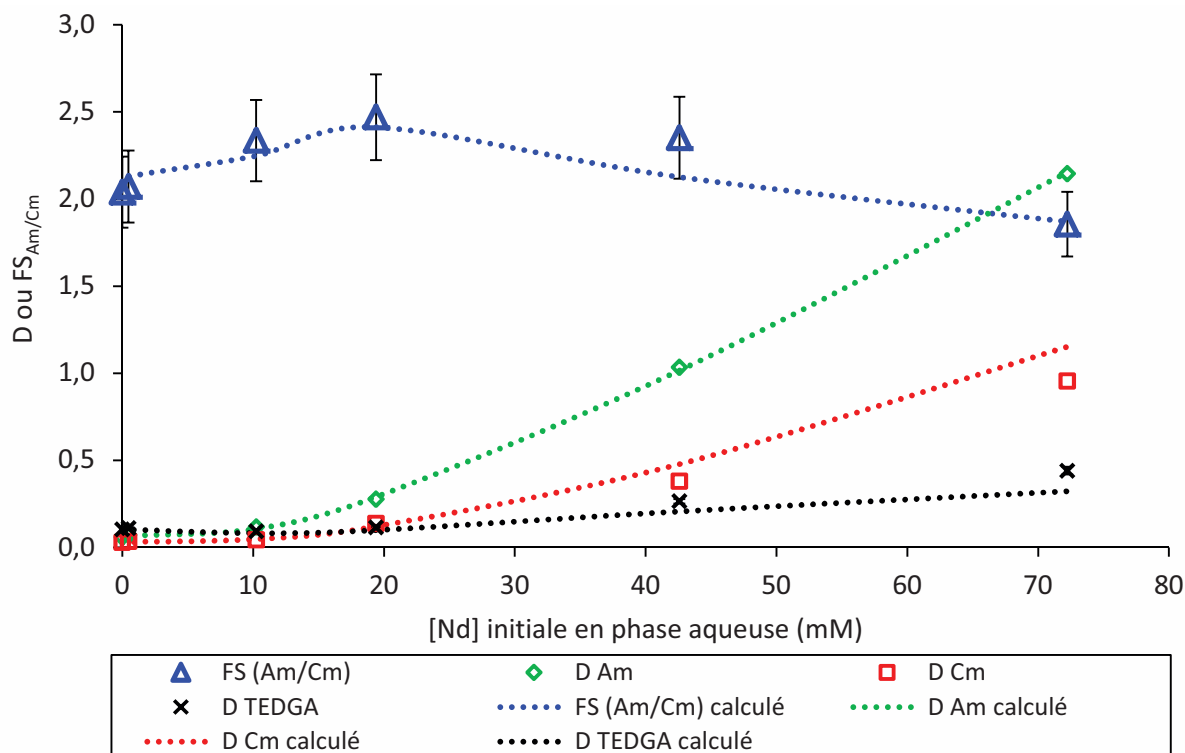


Figure 39 : Coefficients de distribution des cations et du TEDGA et facteur de séparation Am/Cm en fonction de la concentration initiale de néodyme. Les lignes en pointillés représentent les résultats de la modélisation.

Phase aqueuse initiale: HNO_3 5M, 70mM de TEDGA, 10^{-7}M d'américium et de curium, de 0 à 72mM de néodyme.

Phase organique : Solvant EXAm (DMDOHEMA 0,6M, HDEHP 0,45M dans TPH)

Lorsque la concentration totale de néodyme augmente, les coefficients de distribution de l'Am et du Cm augmentent aussi. Dans une première approche, ce comportement pourrait facilement être expliqué par le fait que la quantité de ligand TEDGA libre en phase aqueuse diminue avec l'augmentation de la concentration de néodyme, laissant donc moins de complexant pouvant retenir les actinides. Cependant, lorsque la charge de cations augmente, le coefficient de distribution du TEDGA augmente aussi. Ceci semble être en accord avec la publication de Pacary *et al.*,⁷⁸ dans laquelle il a été mis en évidence que ce ligand peut être extrait par le DMDOHEMA sous la forme des complexes 1:1 et 1:2 avec les lanthanides. En effet, l'augmentation de la quantité de cations permet de former plus de complexes de faibles stœchiométries qui seront extraits par le solvant, ce qui augmente les coefficients de distribution du ligand. Le facteur de séparation Am/Cm présente, quant à lui, un maximum pour environ 20mM de néodyme ce qui représente environ 3 fois moins de cations que de ligand.

Chapitre II : La séparation Am/Cm grâce au TEDGA dans le procédé EXAm

Afin d'obtenir une interprétation un peu plus fine, cette expérience a été modélisée par Vincent Pacary du LMPR^(h). Les résultats obtenus sont présentés sous forme de courbes en pointillés sur la Figure 39. Afin de simuler au mieux les données expérimentales, il a été nécessaire de prendre en compte la formation de 7 complexes d'américium et de 5 complexes de curium répartis entre la phase organique et la phase aqueuse à l'équilibre. Ces espèces sont décrites ci-dessous :

- Complexes d'américium :
 - En phase aqueuse :
 - AmTEDGA^{3+}
 - AmTEDGA_2^{3+}
 - AmTEDGA_3^{3+}
 - En phase organique :
 - $\text{Am}(\text{NO}_3)_3(\text{HNO}_3)_3\text{DMDOHEMA}_3$
 - $\text{Am}(\text{NO}_3)_3(\text{HNO}_3)_3\text{DMDOHEMA}_2$
 - $\text{Am}(\text{NO}_3)_3\text{DMDOHEMA}_3$
 - $\text{Am}(\text{NO}_3)_3 \text{ TEDGA DMDOHEMA}$
 - $\text{Am}(\text{NO}_3)_3 \text{ TEDGA}_2 \text{ DMDOHEMA}$
- Complexes de curium :
 - En phase aqueuse :
 - CmTEDGA_3^{3+}
 - En phase organique :
 - $\text{Cm}(\text{NO}_3)_3(\text{HNO}_3)_3\text{DMDOHEMA}_3$
 - $\text{Cm}(\text{NO}_3)_3(\text{HNO}_3)_3\text{DMDOHEMA}_2$
 - $\text{Cm}(\text{NO}_3)_3\text{DMDOHEMA}_3$
 - $\text{Cm}(\text{NO}_3)_3 \text{ TEDGA}_2 \text{ DMDOHEMA}$

La répartition des éléments entre ces différents complexes pris en compte en phase aqueuse est présentée sur la Figure 40 en fonction de la concentration initiale de Nd en phase aqueuse.

^h Laboratoire de modélisation des procédés du recyclage, DRCP/SMCS, CEA Marcoule

Chapitre II : La séparation Am/Cm grâce au TEDGA dans le procédé EXAm

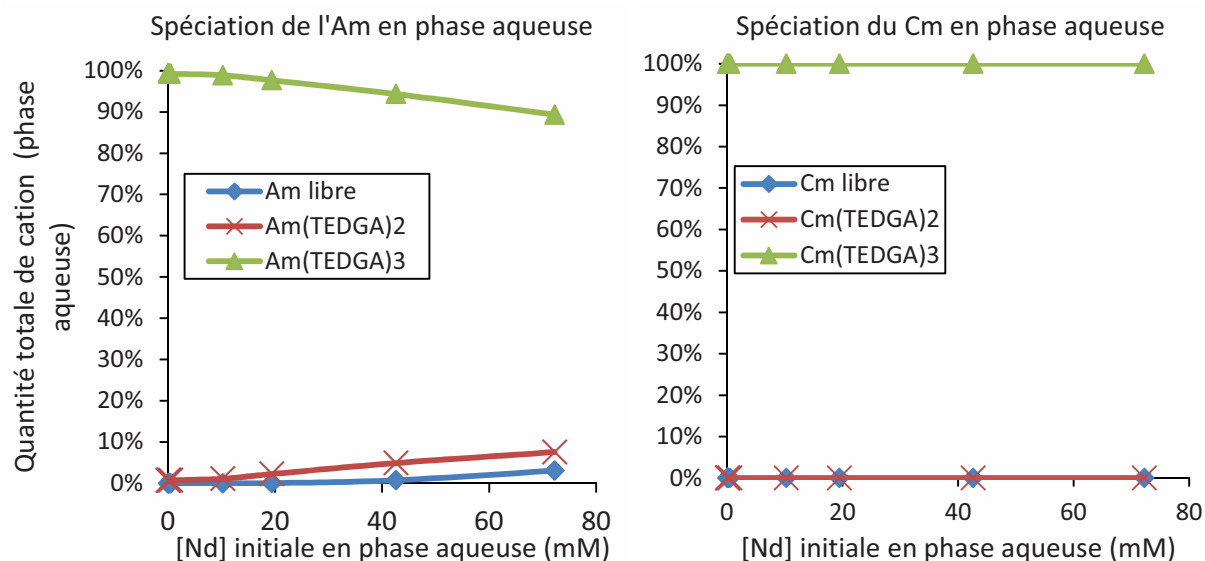


Figure 40 : Spéciation des complexes d'américium et de curium en phase aqueuse à l'équilibre

En ordonnée sont représentés la part, en pourcentage, de chaque espèce par rapport à la quantité totale de cation An^{3+} en phase aqueuse

Selon le modèle, l'américium complexé en phase aqueuse se répartit à l'équilibre entre deux complexes formés avec le TEDGA : un complexe 1:3 majoritaire et un complexe 1:2 minoritaire. La proportion de complexe 1:3 a tendance à diminuer lorsque la charge de cation augmente au profit du complexe 1:2 et de l'Am libre. Pour le curium, un seul complexe serait maintenu en phase aqueuse : le complexe 1:3 avec le TEDGA.

Les complexes 1:3 sont les plus stables avec des $\log\beta$ proches de 10. Il est intéressant de noter que les valeurs des constantes pour l'américium et le curium sont très proches les unes des autres, ce qui montre qu'il n'y a pas de différence d'affinité significative du TEDGA entre ces deux cations. La différence vient du fait que l'Am forme des complexes 1:1 qui sont extraits en phase organique, ce qui n'est pas le cas du Cm.

La répartition de l'américium et du curium entre les différents complexes en phase organique est présentée sur la Figure 41.

Chapitre II : La séparation Am/Cm grâce au TEDGA dans le procédé EXAm

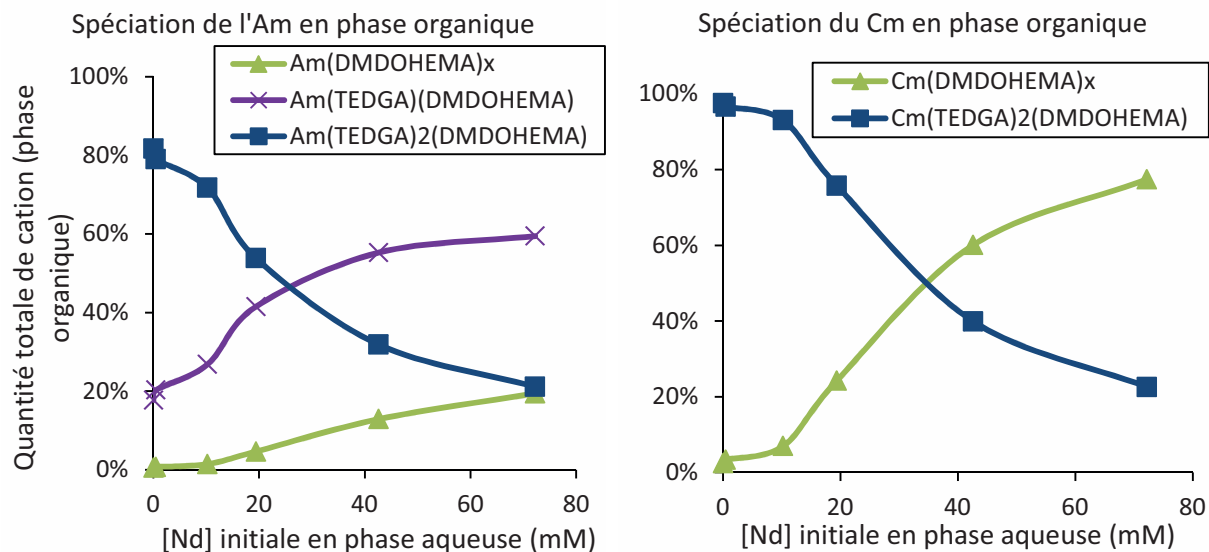


Figure 41 : Spéciation de l'américium et du curium en phase organique à l'équilibre
En ordonnée sont représentés la part, en pourcentage, de chaque espèce par rapport à la quantité totale de cation An^{3+} en phase organique

En phase organique, l'américium semble se répartir entre trois complexes : un complexe binaire avec le DMDOHEMA et deux complexes ternaires avec le TEDGA et le DMDOHEMA : $M(NO_3)_3(TEDGA)_1(DMDOHEMA)_1$ abrégé 1:1:1 et, $M(NO_3)_3(TEDGA)_2(DMDOHEMA)_1$ abrégé 1:2:1. Cela montre que dans ces conditions ($[TEDGA] \gg [Am]$), l'Am peut être extrait sous sa forme libre mais est principalement extrait sous forme complexée avec le TEDGA. Lorsque la charge cationique augmente, la quantité de complexes ternaires 1:2:1 diminue au profit des deux autres complexes, ce qui semble être lié à la diminution de la quantité de ligand TEDGA libre. Le curium ne se répartit qu'entre deux complexes : un binaire avec le DMDOHEMA et un ternaire avec le TEDGA et le DMDOHEMA (1:2:1). Il ne forme pas de complexe 1:1:1 contrairement à l'américium. N'étant extrait que sous sa forme libre Cm^{3+} ou sous forme $Cm(TEDGA)_2^{3+}$, il y a moins de curium extrait ce qui pourrait favoriser la sélectivité Am/Cm. Comme dans le cas de l'américium, lorsque la charge cationique augmente, la quantité de complexes mixtes formés en phase organique diminue.

L'optimum pour le $FS_{Am/Cm}$ est obtenu pour environ 20mM de néodyme, ce qui représente environ trois fois plus de ligand que de cations (70mM de TEDGA) (Figure 39). Dans cette situation, la spéciation de l'Am donne une quantité quasi égale de complexes 1:1:1

Chapitre II : La séparation Am/Cm grâce au TEDGA dans le procédé EXAm

et 1:2:1 en phase organique à l'équilibre. Un schéma de l'extraction des différentes espèces de l'américium est présenté sur la Figure 42.

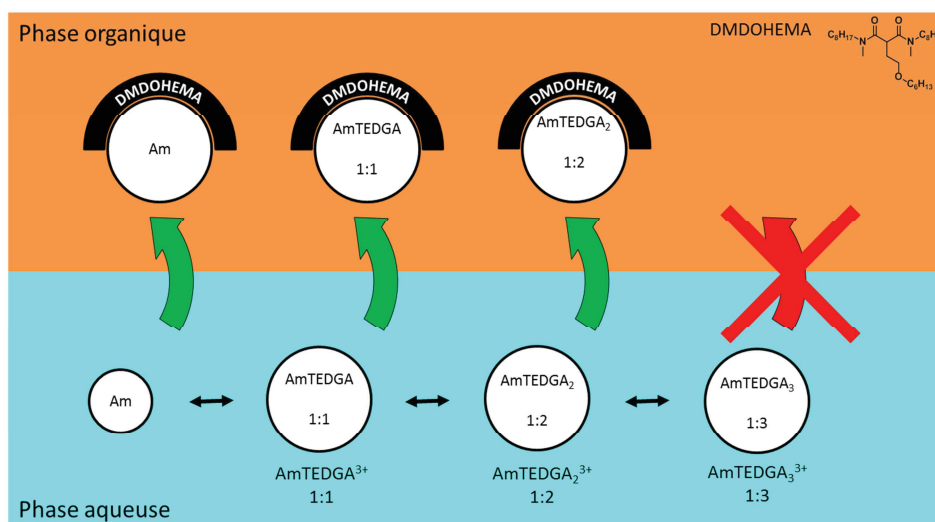


Figure 42 : Schéma du comportement de l'américium d'après les résultats de modélisation

Il est à noter que par souci de clarté, les mécanismes mis en jeu ont été simplifiés en ne prenant pas en compte l'HDEHP. L'américium forme donc trois complexes avec le TEDGA en phase aqueuse de stœchiométrie 1:1, 1:2 et 1:3. Les complexes 1:1 et 1:2 peuvent être extraits par le solvant. L'espèce 1:1 se trouve entièrement extraite par le DMDOHEMA, alors que l'espèce 1:2 n'est que partiellement extraite. Le complexe 1:3 quant à lui ne peut pas être extrait en phase organique et représente donc le complexe majoritaire de l'américium en phase aqueuse à l'équilibre.

Le curium présente une spéciation légèrement différente de l'américium comme le montre la Figure 43.

Chapitre II : La séparation Am/Cm grâce au TEDGA dans le procédé EXAm

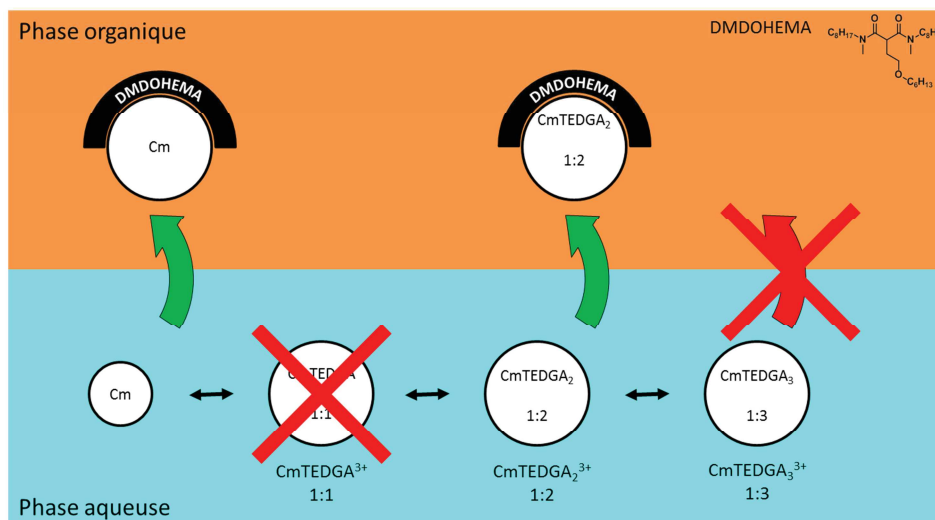


Figure 43 : Schéma du comportement du curium déterminé par la modélisation

Contrairement à l'américium, le curium ne forme que deux complexes avec le TEDGA en phase aqueuse : les complexes 1:2 et 1:3. Le complexe 1:2 serait fortement extrait alors que le complexe 1:3 ne le serait pas.

Le curium ne peut donc être extrait que sous forme libre ou sous forme $Cm(TEDGA)_2^{3+}$, alors que l'américium peut être extrait sous sa forme libre et sous les formes $Am(TEDGA)^{3+}$ et $Am(TEDGA)_2^{3+}$. Ainsi, cette différence de spéciation pourrait expliquer l'augmentation du facteur de séparation Am/Cm lorsque TEDGA est introduit dans le système d'extraction.

III. Conclusion

Le procédé EXAm repose tout autant sur l'utilisation du mélange DMDOHEMA/HDEHP, qui permet de travailler directement sur un raffinat PUREX, que sur l'utilisation de TEDGA dans la première étape d'extraction lavage. En effet, le TEDGA permet d'améliorer la séparation Am/Cm dans le procédé en conservant préférentiellement le curium en phase aqueuse. Cependant, il complexe aussi les lanthanides lourds, et il a été montré dans la littérature que sa sélectivité vis-à-vis de ces lanthanides ne semblait pas reposer uniquement sur une meilleure affinité envers les lanthanides de la fin de la série, mais aussi sur un mécanisme de partage sélectif. Cette spéciation très complexe doit être prise en

Chapitre II : La séparation Am/Cm grâce au TEDGA dans le procédé EXAm

compte pour le développement d'un modèle thermodynamique permettant de simuler le comportement des différents cations dans le procédé.

Afin de vérifier si ce mécanisme pouvait aussi s'appliquer aux actinides, une expérience a été réalisée en faisant varier le rapport $[\text{TEDGA}]/[\text{Nd}]$ en présence d'Am et de Cm. Ainsi, un optimum dans la séparation Am/Cm a été observé puis explicité grâce à la modélisation de l'expérience.

Il semblerait que la sélectivité du TEDGA repose effectivement sur un mécanisme de partage sélectif. En effet, dans les conditions du procédé, plusieurs complexes peuvent se former entre les cations et le TEDGA : complexes 1:1, 1:2 et 1:3. Or, les complexes 1:1 et 1:2 sont partiellement extraits par le solvant alors que les complexes 1:3 restent entièrement en phase aqueuse. Le ligand formant préférentiellement des complexes de haute stœchiométrie avec les lanthanides de la fin de la série, ceux-ci sont donc moins extraits. Le même phénomène a été observé pour les actinides(III). Or, selon la modélisation, l'Am formerait des complexes 1:1, 1:2 et 1:3, tandis que le Cm ne formerait que des complexes 1:2 et 1:3. Cette différence de spéciation, en permettant d'extraire plus d'Am que de Cm, semblerait jouer un rôle important dans la sélectivité.

La spéciation et particulièrement le partage des différents complexes du TEDGA semblant jouer un rôle important dans la sélectivité Am/Cm, cette étude s'est ensuite tournée vers la synthèse et l'évaluation de composés plus ou moins lipophiles afin de déterminer l'impact de cette propriété physico-chimique sur la sélectivité Am/Cm.

Chapitre III

Chapitre III : Effets des chaines alkyle

Chapitre III : Effets des chaines alkyle

Le chapitre précédent a mis en évidence le rôle du partage du TEDGA sur la sélectivité Am/Cm. L'objectif de ce chapitre est donc d'étudier l'influence de la longueur des chaines alkyle sur cette sélectivité. En effet, en faisant varier la longueur des chaines portées par les azotes, la balance hydrophilie/lipophilie de la molécule change, ce qui devrait avoir un impact sur le partage des molécules et peut-être sur leur sélectivité. Un autre groupe de ligands servira à évaluer l'impact de l'encombrement stérique apporté par des chaines ramifiées sur la séparation Am/Cm.

Dans un premier temps, un historique et une présentation des caractéristiques les plus importantes des diglycolamides (DGA) décrits dans la littérature seront présentés, ceci afin de déterminer les ligands les plus pertinents à étudier. Ensuite, leur synthèse sera décrite et enfin les évaluations de leurs performances en extraction liquide-liquide.

I. Etat de l'art des DGA

La littérature des DGA est très riche et les connaissances sur leurs différentes propriétés sont très vastes. Il est important de connaître leur comportement dans différentes conditions et en particulier en extraction liquide-liquide, afin de choisir les cibles les plus pertinentes à évaluer.

I.1. Découverte et premières applications des DGA

Les DGA constituent une famille de molécules connue depuis les années 40. Elles furent décrites pour la première fois par Martin *et al.* en 1943 dans un brevet présentant des furanes diamidés et leur réactivité en synthèse (Figure 44 a).⁷⁹ Les DGA présentant un espaceur linéaire ont seulement été décrits en 1953 par Stein et Bayer avec le TMDGA (Figure 44 b) alors utilisé comme intermédiaire de synthèse.⁸⁰ En 1971, Ackerman *et al.* étudient la complexation du cuivre par des thiodiglycolamides (TDGA) qu'ils comparent au TMDGA (Figure 44 b et c).⁸¹ Cette étude montre que les TDGA forment des complexes plus

stables avec le cuivre que le TMDGA, notamment grâce à l'atome de soufre du pont qui intervient dans la complexation contrairement à l'atome d'oxygène des DGA.

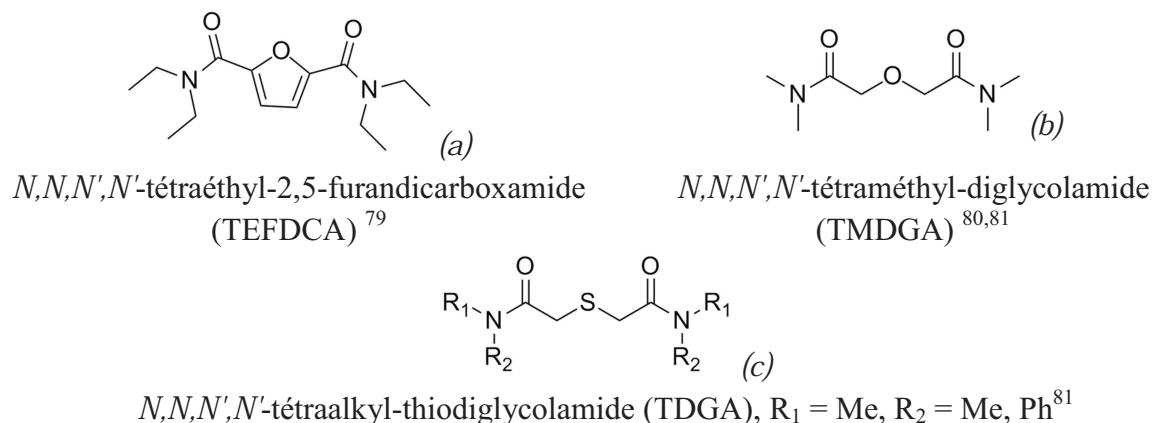


Figure 44 : Structure des premiers DGA et TDGA décrits dans la littérature

C'est à partir de la fin des années 70 que cette famille a commencé à être étudiée plus en détail en tant que complexant des alcalino-terreux et des lanthanides. Ainsi en 1980, Premalatha et Soundararajan obtiennent des cristaux de complexes de TMDGA avec de nombreux lanthanides (La, Pr, Nd, Gd, Ho, Er et Yb) et l'yttrium.⁴⁵ Ils montrent qu'en conditions perchloriques ces cristaux sont tous constitués de complexes 1:3 et que l'atome d'oxygène de la fonction éther interagit avec le cation.

De nouveaux DGA (présentés sur la Figure 45) ayant des chaines linéaires, ramifiées ou cycliques, ont aussi été étudiés en tant que complexants dans des membranes semi-perméables par Oesch *et al.*⁸² ainsi que Pretsch *et al.* en 1980.⁸³

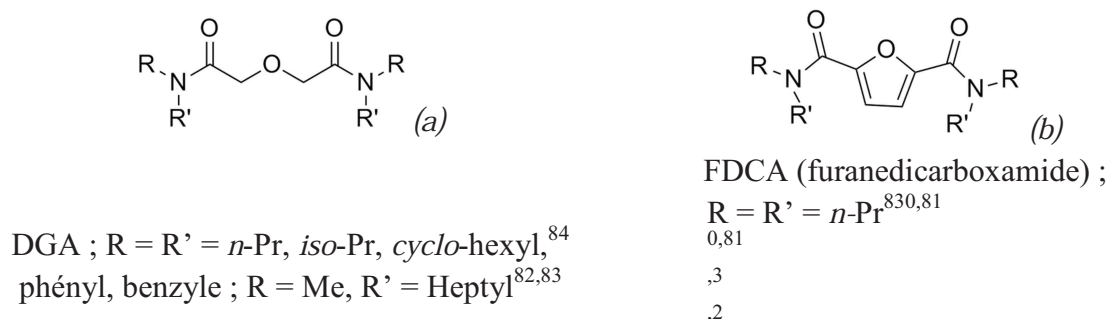


Figure 45 : Structure des DGA et furanedicarboxamides étudiés dans la littérature

Ces molécules, utilisées pour complexer les alcalino-terreux, montrent une affinité supérieure pour le calcium par rapport au magnésium et forment des complexes 1:2 et 1:3. En 1982, Neupert-Laves et Dobler ont réalisé une structure cristallographique du *N,N,N',N'*-tétra-*cyclo*-hexyl-diglycolamide (TcycloHexDGA) avec du Ca et du Mg en présence de thiocyanates montrant une bonne coordination de ces deux éléments malgré des structures cristallines très différentes.⁸⁴

Cette étude confirme la sélectivité préférentielle du TcycloHexDGA en faveur du Ca, mais surtout le fort caractère complexant de ces molécules. Par la suite, de nombreuses études vont utiliser ces molécules afin de réaliser des électrodes à membrane liquide particulièrement sélectives du Ca.⁸⁵⁻⁹²

Cette sélectivité particulière pour le calcium a permis d'utiliser cette famille de molécules pour ses propriétés biologiques, le calcium ayant un rôle primordial dans de nombreux organismes vivants. Ainsi, de nombreux ionophores permettant la détection du calcium ont été développés à partir des DGA et sont toujours étudiés actuellement comme références dans la détection du calcium.⁹³⁻⁹⁷

La capacité de complexation de ces molécules ne s'arrête néanmoins pas à la complexation du calcium, ou des alcalino-terreux en général, comme le montre la suite de cette étude.

I.2. Les DGA dans l'extraction liquide-liquide

Dans cette partie sont regroupés à la fois un historique des DGA utilisés en extraction liquide-liquide et leurs propriétés les plus importantes pour notre étude.

I.2.1. Premières études

En 1991, Stephan *et al.* publient deux études d'extraction liquide-liquide utilisant pour la première fois des DGA (Figure 46) comme extractants.^{46,98} Si la première met en évidence l'importance du choix du diluant et de l'acidité (extractants solvatants),⁹⁸ la seconde montre la sélectivité des DGA en fonction du degré d'oxydation des cations extraits. En effet, dans cette étude, le DMDHeptDGA (Figure 46) est utilisé pour extraire de nombreux cations :

divalents (Ca, Sr, Hg, Pd) ou trivalents (La, et Yb).⁴⁶ Les résultats montrent que le DGA extrait mieux les lanthanides, puis les alcalino-terreux et enfin le mercure et le palladium.

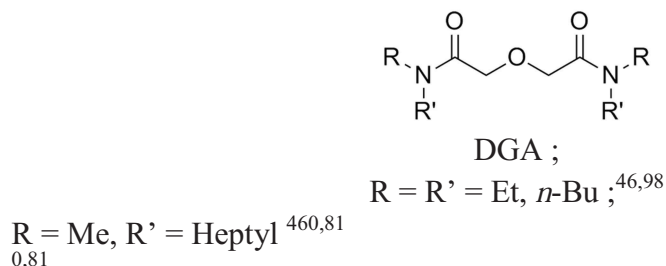


Figure 46 : Structure des DGA étudiés par Stephan et al.^{46,98}

Suite à cette étude, en 1996, Sasaki et Choppin ont étudié l'extraction de l'Eu et de nombreux actinides (²³⁰Th, ²³³U, ²³⁷Np et ²⁴¹Am) avec le *N,N*-diméthyl-*N,N'*-dihexyl-diglycolamide (DMDHexDGA) dans le toluène en utilisant les perchlorates (NaClO₄) comme contre-ions pour compenser l'extraction.⁴⁸ Dans ces conditions, l'Eu et l'Am présentent des coefficients de distribution de 3 300 et 550 respectivement. Cette étude confirme la tendance des DGA à extraire préférentiellement les cations trivalents par rapport aux autres valences. Le *N,N,N',N'*-tétrahexyl-thiodiglycolamide (THexTDGA), et un diamide secondaire, le *N,N*-dihexyl-diglycolamide (DHexDGA), sont aussi comparés au DMDHexDGA mais ne montrent quasiment aucune extraction dans les mêmes conditions.

Les DGA furent ensuite largement utilisés en hydrométallurgie, principalement le TODGA,⁹⁹⁻¹⁰² et notamment dans le cadre de la séparation des actinides mineurs du combustible nucléaire.

1.2.2. Propriétés générales des DGA

Les études des DGA en extraction liquides-liquide mettent en évidence certaines propriétés relatives à la structure des molécules. Cette partie cherche à présenter les caractéristiques des DGA devant être prises en compte pour la détermination et la synthèse de nouvelles cibles à évaluer.

I.1.1.1 Sélectivité des DGA

Les DGA sont des extractants très efficaces ayant une sélectivité dépendante de plusieurs facteurs. En 2004, Zhu *et al.* ont montré que pour le TODGA dans le dodécane et à partir d'acide nitrique en phase aqueuse, les cations les plus extraits ($D > 50$) sont : Ln(III), Y(III), An(III), Ca(II), Sc(III), Zr(IV), Hf(IV), Bi(III), An(IV).¹⁰³ Dans cette étude, la capacité d'extraction du TODGA est comparée au rayon ionique des cations. Ainsi, les cations extraits ont des tailles de 1,00 Å pour les divalents, 0,87 à 1,16 Å pour les trivalents et 0,83 à 1,05 Å pour les tétravalents. Outre le fait que les rayons ioniques des éléments extraits varient en fonction du degré d'oxydation des cations, cette étude montre aussi que la sélectivité des DGA vis-à-vis des cations d'un même groupe, comme les lanthanides ou les actinides, est principalement dépendante de leur rayon ionique.

En effet, dès 1998, Narita *et al.* ont montré que les DGA extraient de façon bien plus efficace les lanthanides lourds que les légers.¹⁰⁴ Ce comportement est l'inverse des malonamides (comme le DMDOHEMA), qui ont une affinité plus élevée pour les lanthanides du début de la série.^{44,105} Cette tendance fut par la suite confirmée à de nombreuses reprises par des études utilisant des conditions très variées avec des DGA lipophiles utilisés en tant qu'extractants,^{52,106,107} hydrophiles en tant que complexants,^{76,77} sur support solide,¹⁰⁸ ou encore dans les liquides ioniques.¹⁰⁹

Différents travaux ont étudié l'impact des chaines alkyle des DGA sur l'extraction des lanthanides. Ainsi, Sasaki *et al.* ont montré que l'utilisation de chaines plus courtes permet d'améliorer le pouvoir extractant des molécules, mais au détriment de leur capacité de charge, en suivant le classement suivant : tétra-*n*-butyles > tétra-*n*-pentyles > tétra-*n*-hexyles > tétra-*n*-octyles > tétra-*n*-dodécyles.⁵² Ceci a été confirmé en 2014 par Mowafy *et al.* qui ont montré la même tendance dans le toluène.¹¹⁰

Les DGA possèdent également une affinité légèrement plus élevée pour le Cm que pour l'Am que ce soit en extraction ou en complexation, ce qui est cohérent avec la taille des rayons ioniques, le curium étant plus petit que l'américium.⁷⁶ Sasaki *et al.* ont montré que le TODGA (0,1M dans le *n*-dodécane) permet d'obtenir un $FS_{Cm/Am}$ de 1,89 à HNO_3 1M.⁵³ Dans la littérature, la compréhension de cette sélectivité n'a néanmoins pas fait l'objet d'une étude approfondie.

1.1.1.2 Capacité de charge

La capacité de charge des DGA est assez faible (0,008M de Nd(III) avec 0,1M de TODGA dilué dans le *n*-dodécane, et HNO₃ 3M)¹¹¹ et est influencée par :

- la concentration de DGA en phase organique. Plus la concentration d'extractant augmente et plus la capacité de charge du solvant augmente.^{112,113}
- la concentration d'acide nitrique en phase aqueuse. Plus la concentration augmente et plus la capacité de charge du solvant diminue.^{112,113} Ceci serait dû à l'extraction d'HNO₃ par le TODGA qui diminuerait la quantité de ligands libres.¹¹⁴
- la nature du cation extrait. Ainsi, la capacité de charge du TODGA est plus élevée dans le cas du Ca que dans le cas du Zr ou du Nd.¹⁰⁶
- le nombre de carbones sur les chaines alkyle des azotes. Plus les chaines alkyle sont longues, meilleure est la capacité de charge du solvant. Ainsi, dans les mêmes conditions, le TdDDGA (*N,N,N',N'*-tétradodécyl-diglycolamide) aura une capacité de charge supérieure au TODGA.^{106,112}

Cette faible capacité de charge a uniquement été décrite en phase organique, mais il est probable que des limites similaires existent pour les DGA aquo-solubles. Ce paramètre est donc à prendre en compte lors de l'évaluation de nouvelles molécules, afin d'éviter l'apparition de troisièmes phases ou de précipités.

1.1.1.3 Stabilité hydrolytique et radiolytique des DGA

Les DGA sont assez stables et résistent bien à la radiolyse.¹¹⁵ Sugo *et al* ont montré que les DGA (et en particulier le TODGA) ne sont pas, ou très peu, dégradés par radiolyse (gamma) lorsqu'ils sont purs.¹¹⁶ En revanche, en présence de diluant comme le *n*-dodécane, la radiolyse du TODGA augmente et est d'autant plus importante que le TODGA est dilué. Le *n*-dodécane joue donc un rôle de sensibilisateur du TODGA à la radiolyse,¹¹⁷ ce qui n'est pas le cas de HNO₃ qui n'a aucun impact sur la radiolyse du TODGA.

Le TODGA comme les autres DGA en phase organique résiste très bien à l'hydrolyse induite par HNO₃ même après 4 semaines de mise en contact.¹¹⁶ Il n'existe cependant aucune donnée dans la littérature sur la tenue à l'hydrolyse des DGA en phase aqueuse, mais des

études réalisées au CEA sur le TEDGA montrent qu'à forte concentration d'acide nitrique (5M) la dégradation hydrolytique du TEDGA est effective. Dans ces conditions, 3,1% du TEDGA est dégradé en 24h.⁹ Il est donc nécessaire de réaliser les études sur les DGA en phase aqueuse dans un temps réduit afin de limiter la dégradation par hydrolyse des ligands.

1.1.1.4 Solubilité des DGA en phase aqueuse

La solubilité des DGA en phase aqueuse est principalement influencée par la longueur des chaines alkyle portées par les azotes. Plus les chaines sont longues, moins le ligand sera soluble en phase aqueuse. Selon Sasaki *et al.*, le TMDGA et le TEDGA sont très solubles dans l'eau (plus de 1M).⁵⁷ Le TnPDGA (*N,N,N',N'*-tétra-*n*-propyl-diglycolamide) ne présente déjà plus qu'une solubilité de l'ordre de 60mM, et à partir des chaines tétra-butyle la solubilité en phase aqueuse tombe en-deçà de 3mM.^{50,52}

Ainsi, il sera difficile d'évaluer des DGA en tant que ligands en phase aqueuse s'ils présentent des chaines alkyle sur les azotes représentant plus de 12 carbones au total.

I.3. Choix des amides à tester

Le partage du ligand pouvant potentiellement avoir un impact sur la sélectivité selon les résultats présentés dans le chapitre II, l'objectif est donc d'évaluer l'impact de la lipophilie sur la sélectivité Am/Cm en faisant varier la longueur des chaines alkyle. Le choix des ligands évalués dépendra principalement de leur solubilité, sachant qu'il est probable que des DGA avec plus de 12 carbones au total portés par les azotes ne soient plus assez solubles pour être évalués en phase aqueuse. Ainsi, sont choisis pour être évalués en phase aqueuse : le TMDGA, le TEDGA (utilisé comme référence dans cette étude), le TnPDGA et le TiPDGA (*N,N,N',N'*-tétra-iso-propyl-diglycolamide). Les molécules TnBDGA, TiBDGA (*N,N,N',N'*-tétra-iso-butyl-diglycolamide) et TsBDGA (*N,N,N',N'*-tétra-sec-butyl-diglycolamide) seront également synthétisées mais plutôt évaluées en phase organique (Figure 47). L'évaluation des DGA ayant des chaines linéaires a pour but d'étudier l'influence de la lipophilie des DGA sur la sélectivité Am/Cm, alors que les analogues ayant des chaines ramifiées permettent d'étudier l'impact de l'encombrement stérique des chaines alkyle sur cette même sélectivité.

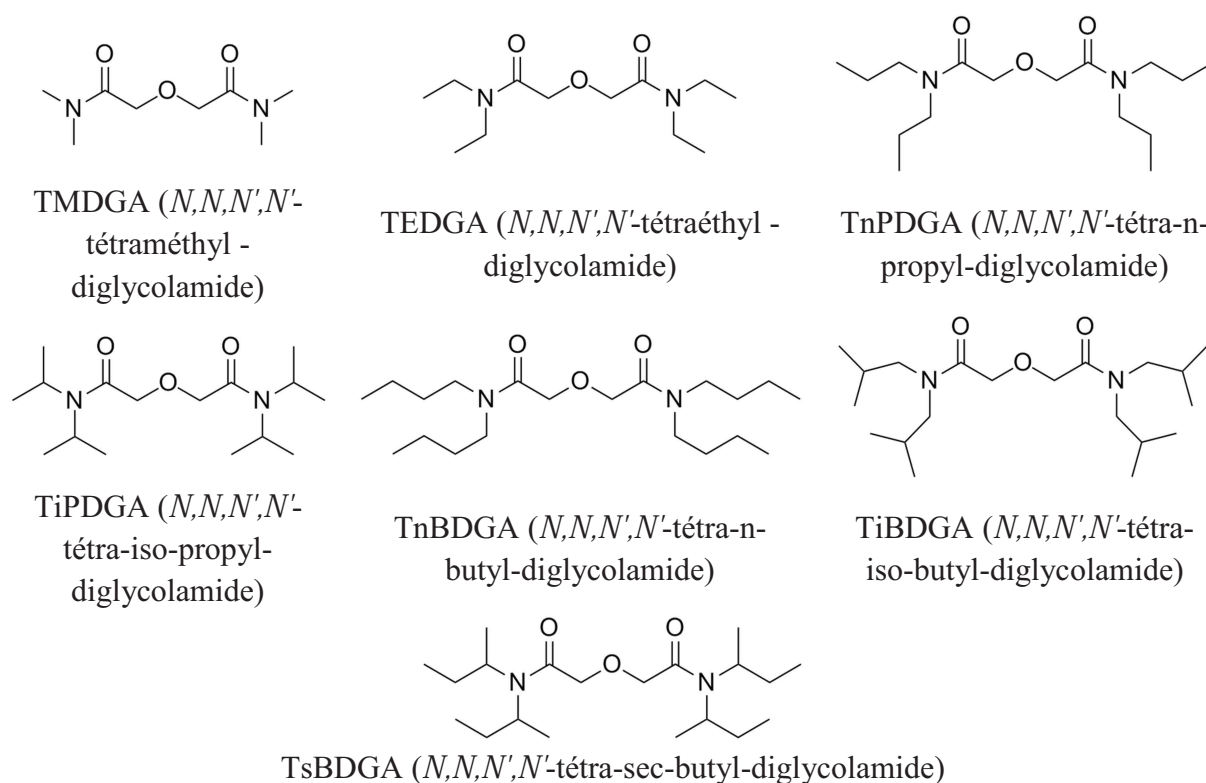


Figure 47 : Structure des DGA évalués dans cette étude

Si tous ces analogues du TEDGA (à l'exception du TsBDGA) ont déjà été décrits voire évalués en extraction liquide-liquide dans diverses conditions,^{52,118–120} aucune étude à notre connaissance ne traite de la sélectivité Am/Cm avec ces ligands.

Ces molécules n'étant pas commerciales, la première étape fut de les synthétiser puis de les purifier afin de pouvoir les évaluer en milieu biphasique par la suite.

II. Synthèse des DGA

La Figure 48 présente la rétro synthèse des DGA qui met en évidence deux voies de synthèse envisageables et facilement accessibles.

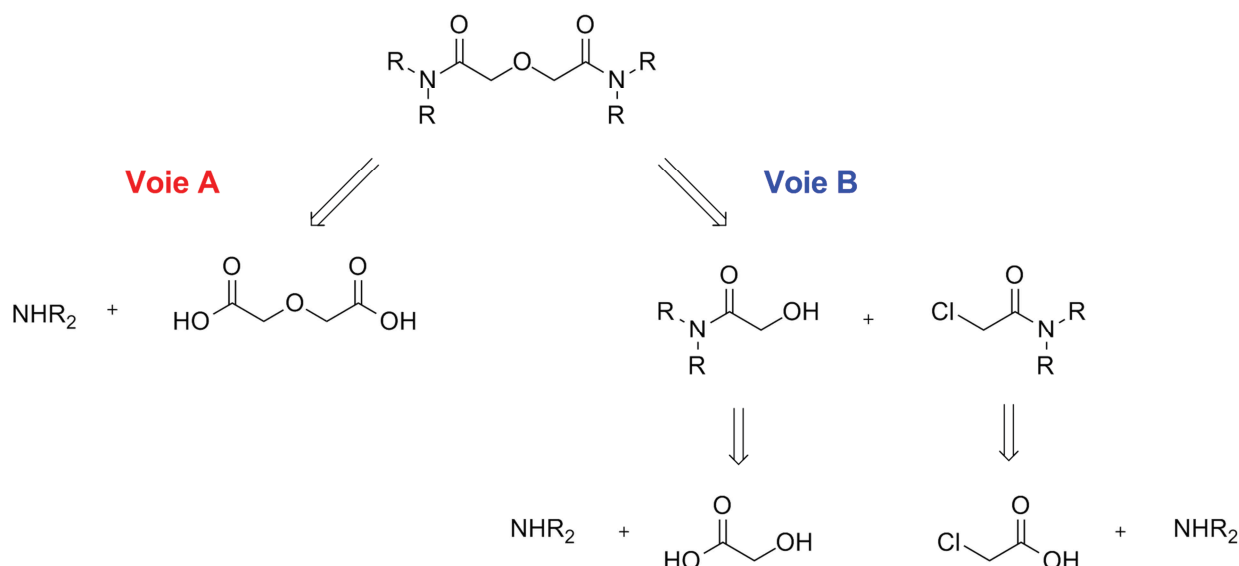


Figure 48 : Voies de synthèse envisagées pour obtenir les DGA

La voie A est la voie de synthèse préférentielle, faisant réagir de l'acide diglycolique (commercial) avec une amine secondaire pour obtenir le diglycolamide correspondant directement.

La voie B quant à elle représente une voie de synthèse alternative formant les amides entre un chlorure de chloro-acétyle et une amine secondaire. Les deux amides sont ensuite couplés par une réaction de Williamson pour former le pont étheré central.

Pour les deux voies envisagées, il est nécessaire de mettre en œuvre une amidification.

II.1. Principe général de l'amidification

L'amidification, ou couplage peptidique, est une réaction classique en synthèse organique qui consiste à faire réagir un acide carboxylique avec une amine pour obtenir un amide. En 2011, El-Faham et Albericio présentent une revue des méthodes les plus couramment employées pour synthétiser un amide (Figure 49).¹²¹

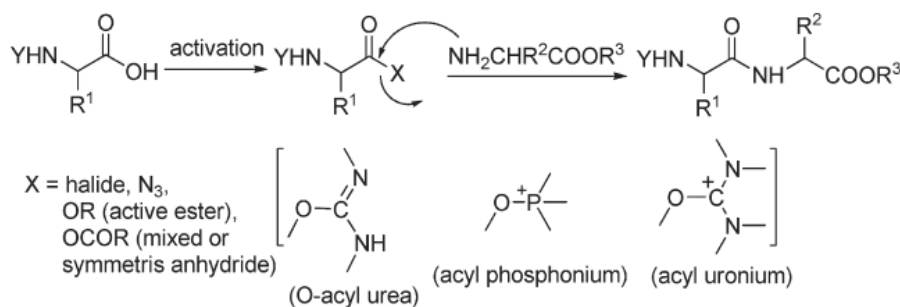


Figure 49 : Mécanisme général de l'amidification

La méthodologie générale (Figure 49) consiste à activer l'acide carboxylique de différentes manières en créant :

- un halogénure d'acide,
- un ester activé, notamment par des groupements attracteurs,
- un anhydride,
- ou d'autres groupements comme des O-acyl urées, des acyles phosphoniums ou encore des acyles uroniums. Cette liste n'est pas exhaustive car il existe un très grand nombre de possibilités pour activer un acide carboxylique.

Une fois l'acide carboxylique activé, il réagit avec une amine secondaire pour former l'amide (Figure 49). Les activateurs de l'acide carboxylique sont appelés des agents de couplage. Il n'existe pas d'agents de couplage universels qui permettent de réaliser l'amidification dans toutes les conditions. Les réactifs et les conditions réactionnelles doivent être adaptés à différents paramètres comme : l'état des réactifs (solide, liquide, gazeux), la présence ou non d'autres groupements fonctionnels sur les molécules, ou encore la purification des produits finaux.

II.2. Etat de l'art sur la synthèse des DGA

La littérature concernant les DGA en extraction liquide-liquide n'est pas très explicite sur la synthèse utilisée pour les obtenir. Deux grandes méthodes y sont néanmoins décrites.

Le groupe de Sasaki utilise principalement des anhydrides diglycoliques comme produits de départ qui réagissent ensuite avec une amine. Un couplage peptidique utilisant le

DCC (dicyclohexyl carbodiimine) est alors utilisé pour réaliser le second amide (Figure 50).^{48,52}

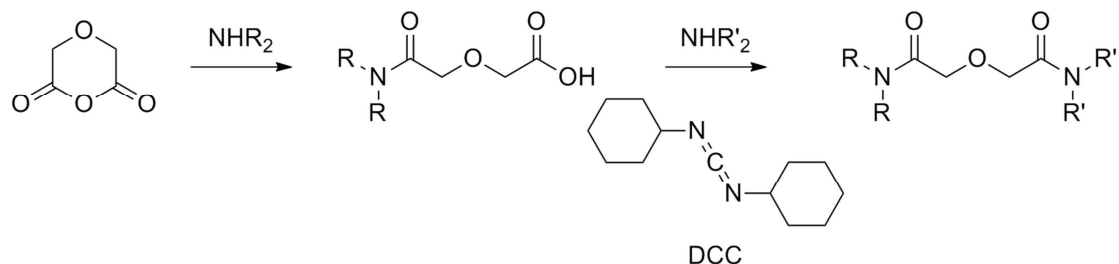


Figure 50 : Voie de synthèse utilisée par le groupe de Sasaki *et al.*^{48,52}

Le principal avantage de cette synthèse en deux étapes est qu'elle permet d'obtenir aussi bien des DGA symétriques (si $R = R'$) que dissymétriques ($R \neq R'$).

La Figure 51 montre la voie de synthèse utilisée par les équipes de Narita et Guoxin qui, eux, partent de l'acide diglycolique commercial.^{45,81,105,107}

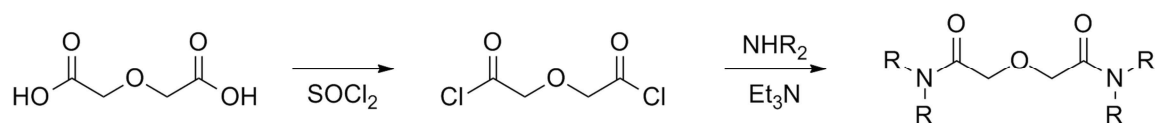


Figure 51 : Voie de synthèse des groupes de Narita et Guoxin^{105,107}

L'acide diglycolique est activé sous forme de dichlorure d'acide par le chlorure de thionyle (SOCl_2). Une fois le dichlorure d'acide obtenu, il réagit avec une amine secondaire en présence d'une base (ici la triéthylamine : Et_3N) pour donner le DGA correspondant.

Le dichlorure d'acide n'est pas purifié et est utilisé tel quel après évaporation du solvant. Cette méthode permet de limiter les étapes de purification et d'obtenir ainsi des rendements totaux plus élevés que ceux obtenus par Sasaki *et al.* En revanche, elle ne permet pas d'obtenir des DGA dissymétriques.

Notre étude portant sur des DGA symétriques (TnPDGA, TiPDGA, TnBDGA, TiBDGA et TsBDGA), la voie de synthèse développée par les groupes de Narita et Guoxin sera utilisée.

II.3. Synthèse des nouveaux DGA

Pour activer l'acide diglycolique, le chlorure de thionyle est choisi comme agent de chloration pour son efficacité démontrée dans de nombreuses études et son faible coût.^{45,81,105} La base utilisée lors de l'amidification est la triéthylamine.¹⁰⁷ La Figure 52 montre les premières conditions utilisées pour la synthèse du TnPDGA.

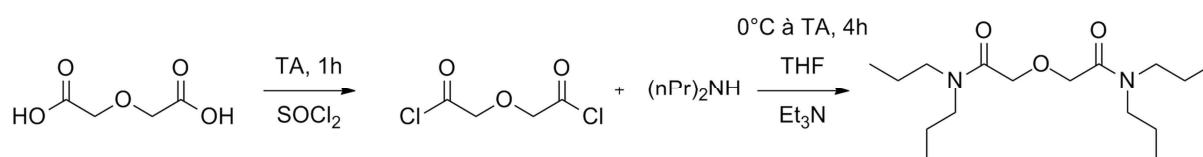


Figure 52 : Conditions initiales utilisées pour la synthèse des DGA symétriques

Ces conditions, décrites plus en détail dans l'Annexe II, ne permettent d'obtenir qu'un mélange de TnPDGA et du produit issu de la mono substitution de l'acide diglycolique (Figure 53) avec une forte prédominance de ce dernier.

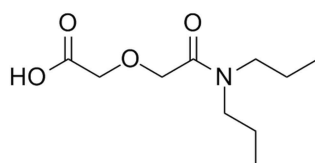


Figure 53 : Produit issu de la mono substitution de l'acide diglycolique

Ce phénomène serait lié à l'agent de chloration utilisé. En effet, en 1928, McMaster et Ahmann ont mis en évidence que la réaction du chlorure de thionyle sur les acides succinique et glutarique ne conduit pas à leur chloration mais à leur déshydratation.¹²² Le même phénomène pourrait s'appliquer à l'acide diglycolique avec un mécanisme proposé présenté sur la Figure 54.

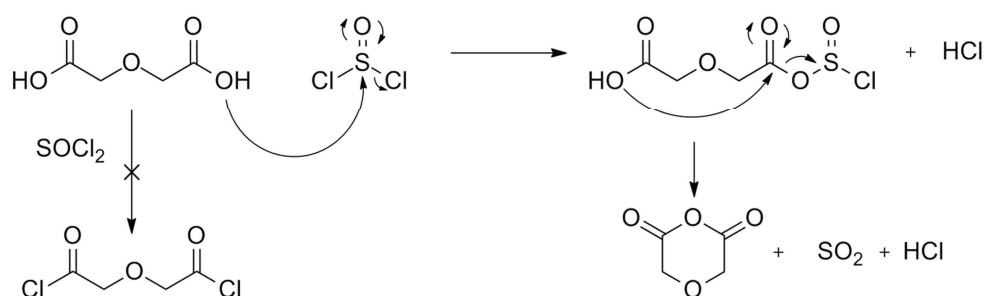


Figure 54 : Proposition de mécanisme de déshydratation de l'acide diglycolique par le chlorure de thionyle

L'attaque nucléophile d'un oxygène d'un des groupements acide carboxylique de l'acide diglycolique sur le soufre du chlorure de thionyle provoque le départ d'un atome de chlore. Ensuite, l'oxygène de la seconde fonction acide carboxylique entraîne une attaque nucléophile intramoléculaire créant l'anhydride diglycolique par élimination de SO_2 . Il est à noter que l'anhydride diglycolique est un solide blanc, ce qui correspond à l'aspect du produit intermédiaire obtenu.

Pour éviter la formation d'un anhydride, un nouvel agent de chloration est choisi : le chlorure d'oxalyle. L'utilisation de ce nouvel agent de chloration permet d'obtenir non plus un solide blanc après l'étape de chloration, mais une huile jaune orangée. La réaction entre cette huile et la dibutylamine ou la dipropylamine mène à une conversion totale du chlorure d'acide diglycolique initial en seulement une heure, permettant d'obtenir le TnBDGA et TnPDGA avec des rendements de 46 et 80%. Ces rendements sont principalement dépendants de la purification. Elle est réalisée par lavages aqueux (acides et saumure), puis par colonne chromatographique avec l'acétate d'éthyle (AcOEt) comme éluant.

La même méthode est utilisée pour obtenir les autres DGA à évaluer en changeant simplement l'amine utilisée dans la seconde étape. Les quantités et les rendements obtenus sont détaillés dans le Tableau 6.

Chapitre III : Effet des chaines alkyle

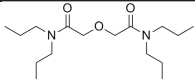
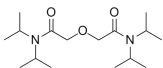
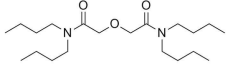
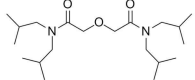
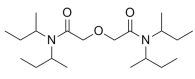
Ligand	Masse (g)	Rdt	Pureté (GC-HRMS et RMN)	Purifications
 TnPDGA	1,4	46%	>95%	Lavages aqueux (HCl et NaCl _{sat.}) Colonne chromatographique (AcOEt)
 TiPDGA	1,6	33%	>98%	Lavages aqueux (HCl et NaCl _{sat.}) Colonne chromatographique (DCM/MeOH, 98/2)
 TnBDGA	2,9	80%	>98%	Lavages aqueux (HCl et NaCl _{sat.}) Colonne chromatographique (AcOEt)
 TiBDGA	1,7	45%	>95%	Lavages aqueux (HCl et NaCl _{sat.}) Colonne chromatographique (AcOEt)
 TsBDGA	1,7	48%	>98%	Lavages aqueux (HCl et NaCl _{sat.}) Deux colonnes chromatographiques (cyclohexane/AcOEt, 80/20)

Tableau 6 : Informations générales sur la purification et les quantités de ligands obtenues
Rdt = rendement global, DCM = dichlorométhane

Le rendement est déterminé par rapport à la quantité d'acide diglycolique utilisé lors de la première étape. La pureté est déterminée par RMN puis par GC-HRMS. L'objectif est d'obtenir des puretés supérieures à 95% pour pouvoir évaluer ces molécules en extraction liquide-liquide.

II.4. Particularité du TsBDGA

Il est à noter que le TsBDGA fut particulièrement difficile à caractériser. En effet, les spectres RMN de ce composé sont très complexes et présentent un grand nombre de signaux qui semblaient être des sous-produits. La Figure 55 montre le spectre RMN ¹H du TsBDGA pur dans le CDCl₃.

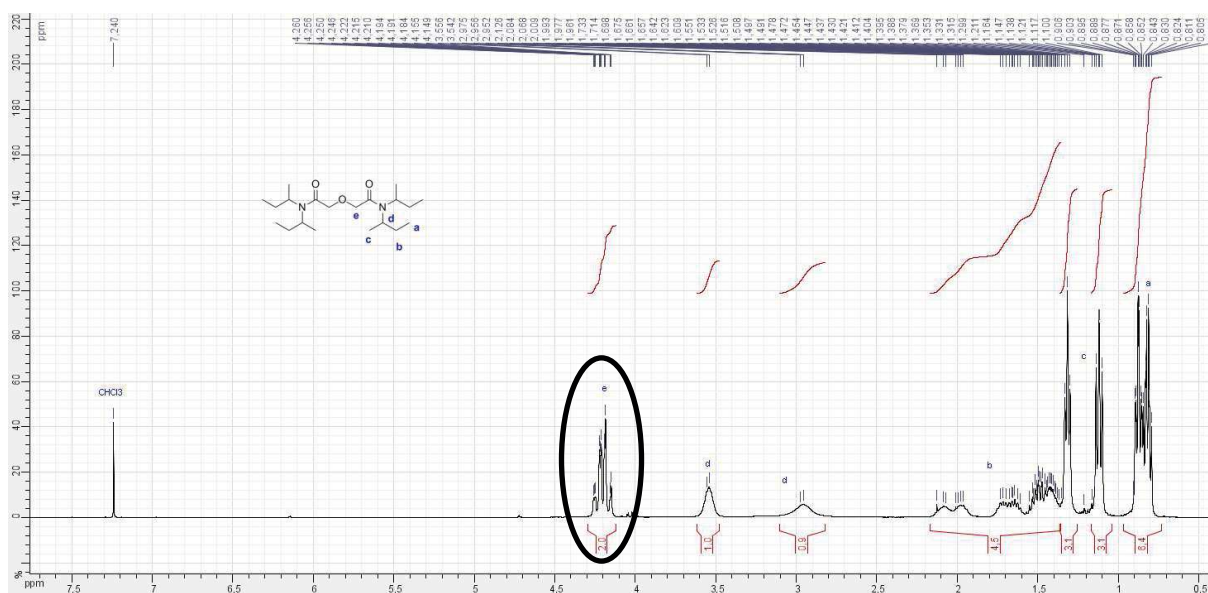


Figure 55 : Spectre RMN du TsBDGA pur dans le CDCl_3 avec l'intégration et l'identification des pics

La multiplicité inattendue des signaux est particulièrement marquée pour les protons de l'espaceur (carbone « e » et signaux entourés sur la Figure 55) qui présentent un signal complexe alors qu'un simple singulet est attendu. Néanmoins, les intégrations des signaux correspondent bien à la molécule.

La Figure 56 montre le spectre RMN ^1H du TnBDGA à titre de comparaison avec le TsBDGA.

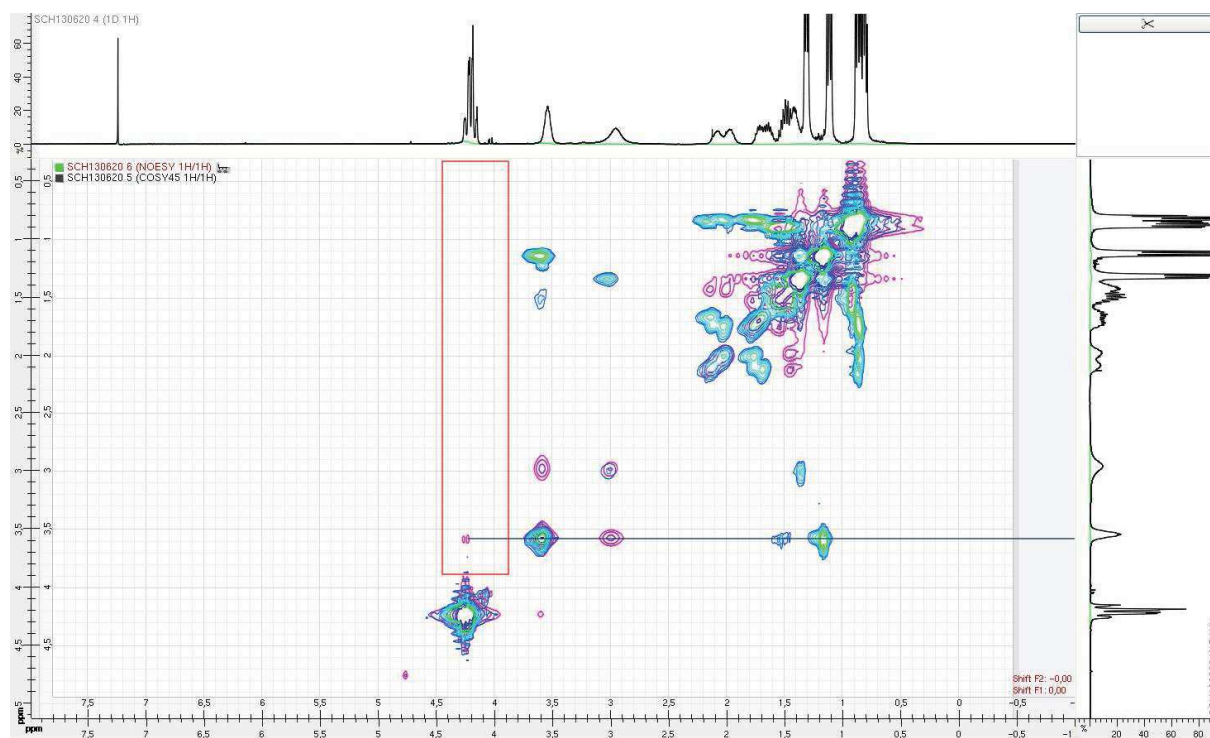


Figure 57 : Spectre COSY, en bleu, et NOESY, en violet, du TsBDGA

Le spectre COSY montre les interactions directes entre les différents protons de la molécule. Les interactions entre les différents protons des chaines alkyle sont ainsi mises en évidence, et cette analyse confirme qu'il n'y a pas d'interaction directe entre les protons des chaines alkyle et les protons de l'espaceur. En revanche, l'analyse NOESY montre (partie encadrée en rouge) que les protons de l'espaceur sont influencés par un des protons en α des azotes, comme illustré sur la Figure 58.

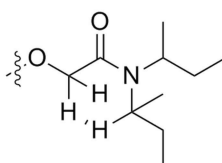


Figure 58 : Interactions proposées entre les protons en α des azotes et les protons de l'espaceur dans le TsBDGA

La présence de ces interactions et le fait qu'elles soient visibles en RMN semble montrer que la molécule présente une conformation relativement encombrée qui favorise les

interactions entre les protons des chaines alkyle et ceux de l'espaceur, ce qui pourrait avoir un effet sur les propriétés extractantes.

III. Etude des nouveaux DGA en extraction liquide-liquide

L'objectif de cette partie est, dans un premier, d'étudier l'impact de la balance hydrophilie/lipophilie (TMDGA, TEDGA, TnPDGA) des molécules en phase aqueuse sur la sélectivité Am/Cm dans des conditions proches du procédé EXAm. Puis, dans un second temps, l'impact de l'encombrement stérique sur cette sélectivité sera évalué. Malheureusement, l'utilisation des chaines tétra butyle, nécessaires pour avoir des chaines ramifiées en positions α et β par rapport aux azotes, rend les molécules quasiment insolubles en phase aqueuse. C'est pourquoi il a été décidé d'évaluer ces analogues en tant qu'extractants en phase organique dans une deuxième expérience. Néanmoins, la TiPDGA est assez soluble dans l'eau pour être étudiée dans les conditions du procédé.

III.1. Etude de l'impact de la longueur des chaines alkyle sur la sélectivité Am/Cm

Dans cette étude, le solvant utilisé est celui du procédé EXAm qui est, pour rappel, un mélange d'HDEHP (0,45M) et de DMDOHEMA (0,6M) dans du TPH. La phase aqueuse est de l'acide nitrique concentré (6M) contenant les ligands à évaluer (TMDGA, TEDGA, TnPDGA et TiPDGA à 30mM), 0,1mM de cations (La, Nd, Sm, Eu et Y) et tracée en ^{241}Am , ^{244}Cm et ^{152}Eu . Ces faibles concentrations de cations et ligands ont été choisies pour éviter la formation de précipités avec le TiPDGA qui apparaissaient systématiquement avec des concentrations plus élevées.

Après analyse des résultats d'extraction, il se trouve que le TiPDGA ne peut pas être évalué dans ces conditions. En effet, il est rapidement hydrolysé lors de sa solubilisation dans l'acide nitrique concentré (5-6M). La présence d'encombrement stérique en α des azotes transforme probablement l'amine en meilleur groupement partant, ce qui pourrait expliquer une cinétique plus rapide pour l'hydrolyse du TiPDGA. Cette hypothèse semble être en

accord avec certaines données de la littérature mais demande à être vérifiée par une étude approfondie.¹²³

III.1.1. Evaluation de la sélectivité Am/Cm

La Figure 59 présente les valeurs des coefficients de distribution de l'Am et du Cm ainsi que le facteur de séparation $FS_{Am/Cm}$ obtenus avec TMDGA, TEDGA et TnPDGA. Le protocole expérimental des expériences d'extraction liquide-liquide est décrit dans l'Annexe I. Il est à noter que le solvant EXAm seul présente une certaine sélectivité Am/Cm. C'est pourquoi une expérience de référence est réalisée sans ligand afin d'estimer l'effet de l'ajout des ligands.

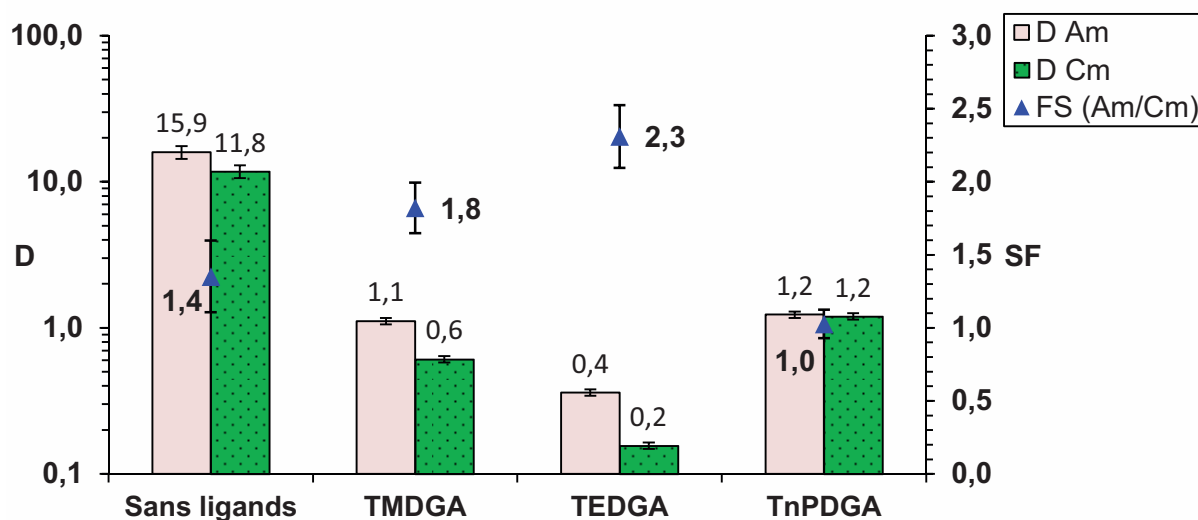


Figure 59 : Coefficients de distribution et facteurs de séparation pour différents DGA
 Phase organique : HDEHP 0,45M, DMDOHEMA 0,6M dans du TPH
 Phase aqueuse : 6M HNO_3 6M, 30mM de ligand, 0,1mM de chaque cation (La, Nd, Sm, Eu, Y) tracée avec ^{241}Am , ^{244}Cm et ^{152}Eu

Les résultats présentés sur la Figure 59 montrent que les trois ligands complexent partiellement l'Am et le Cm en phase aqueuse dans ces conditions puisque les valeurs des D sont inférieures à celles obtenues dans le système de référence sans ligand. Les plus faibles coefficients de distribution sont obtenus avec le TEDGA, ce qui montre que le TMDGA et le TnPDGA ont probablement des affinités plus faibles pour ces cations. Le TMDGA et le TEDGA améliorent la séparation Am/Cm avec des $FS_{Am/Cm}$ supérieurs à 1,4 qui est la valeur de la sélectivité obtenue avec le solvant seul dans les conditions de cette étude. Néanmoins, le

TMDGA est un peu moins sélectif que le TEDGA avec des facteurs de séparation respectivement de 1,8 et 2,3. Le TnPDGA, quant à lui, montre un $FS_{(Am/Cm)}$ proche de 1 ce qui est non seulement inférieur aux résultats obtenus avec le tétra méthyle ou le tétra éthyle, mais aussi inférieur à la référence sans ligand (1,4).

Dans ces conditions, ces résultats montrent que deux carbones pour des chaines identiques portées par les azotes des amides semblent être l'idéal pour les DGA afin d'obtenir une séparation Am/Cm optimale.

III.1.2. Comportement des lanthanides et de l'yttrium

La sélectivité de ces ligands a aussi été évaluée pour les lanthanides et l'yttrium. Les valeurs des coefficients de distribution sont données en fonction du rayon ionique des cations sur la Figure 60.

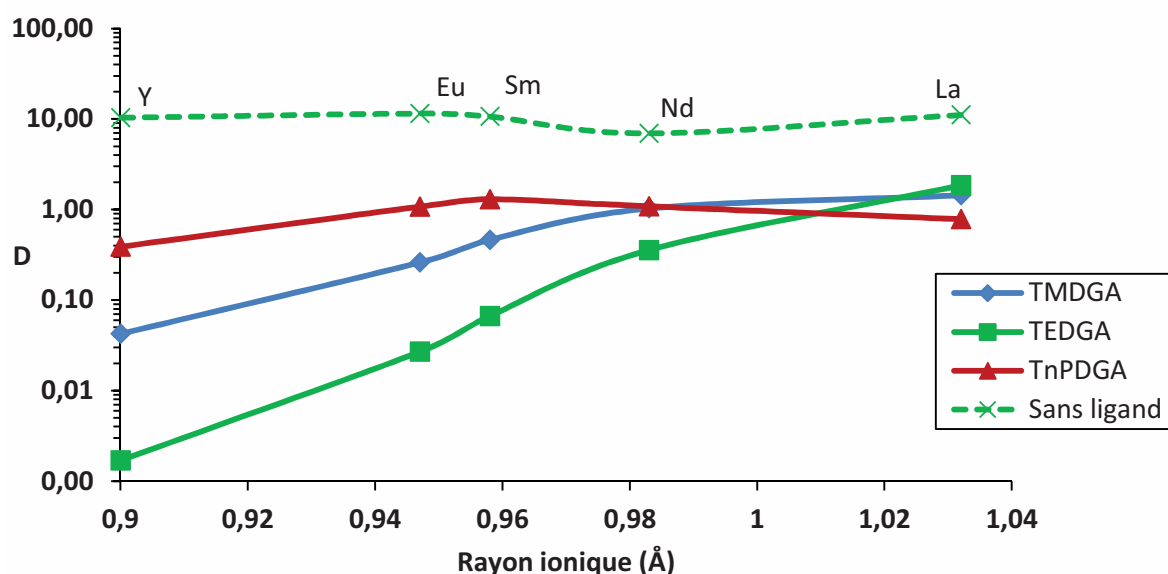


Figure 60 : Coefficients de distribution des lanthanides et de l'yttrium en fonction de leur rayon ionique

Phase organique : HDEHP 0,45M, DMDOHEMA 0,6M dans du TPH

Phase aqueuse : 6M HNO_3 , 30mM de ligand, 0,1mM de chaque cation (La, Nd, Sm, Eu, Y)

Les données sans complexant en phase aqueuse montrent clairement une forte extraction des terres rares par le solvant EXAm avec des valeurs de D proches de 10. En revanche, le solvant seul n'apporte aucune sélectivité le long de la série. En présence de

TMDGA et de TEDGA, les coefficients de distribution des cations diminuent de façon globale et diminuent avec le rayon ionique, ce qui montre une plus forte affinité de ces ligands pour les lanthanides lourds et confirme les données de la littérature.^{52,106,107} Le TEDGA présente la plus forte sélectivité avec une pente plus élevée que dans le cas du TMDGA. Ce dernier présente un comportement similaire mais avec une plus faible sélectivité, ce qui se traduit par des coefficients de distribution plus élevés pour les cations à faible rayon ionique. Le TnPDGA induit une baisse des D par rapport à la référence sans ligand mais sans mettre en évidence de sélectivité.

L'étude réalisée dans le chapitre II a mis en évidence que le partage de ces molécules peut jouer un rôle important dans la sélectivité. C'est pourquoi le partage de chaque ligand a été déterminé par HPLC.

III.1.3. Partage des ligands

La Figure 61 présente les coefficients de distribution des ligands dans les conditions de l'expérience.

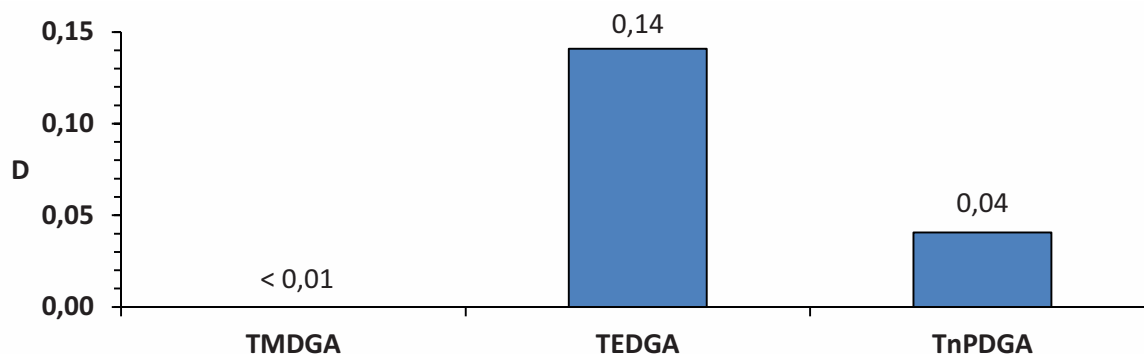


Figure 61 : Partage des ligands déterminé par HPLC

Phase organique : HDEHP 0,45M, DMDOHEMA 0,6M dans du TPH

Phase aqueuse : 6M HNO₃, 30mM de ligand, 0,1mM de chaque cations (La, Nd, Sm, Eu, Y)

Il aurait été logique de penser que le partage des ligands suivrait les valeurs des logP, avec $\log P = \log([\text{ligand}]_{\text{octanol}}/[\text{ligand}]_{\text{eau}})$, déterminées par calcul avec ACD/Labs (v11.02) : TMDGA (-0,73), TEDGA (1,31), TnPDGA (3,35). Comme attendu, le TMDGA avec sa forte polarité et son faible nombre de carbones n'est logiquement pas extrait par le solvant EXAm, ce qui est en accord avec sa solubilité élevée en phase aqueuse. En revanche, le tétra propyle

montre un partage certes plus élevé que le TMDGA, mais inférieur à celui du TEDGA (0,04 au lieu de 0,14) alors qu'il possède plus de carbones. En conséquence, aucune relation directe entre la longueur de chaîne des DGA et leur partage ne peut être déterminée ainsi.

Dans le chapitre II, il a été mis en évidence que le TEDGA ne se partageait pas uniquement de façon intrinsèque, mais était aussi extrait sous forme d'adduits (avec HNO_3 et les cations) par le solvant. Ceci peut en partie expliquer le partage supérieur du TEDGA par rapport à l'analogue tétra propyle.

III.1.4. Conclusion sur l'impact de la longueur des chaines alkyle

Trois DGA (TMDGA, TEDGA et TnPDGA) ont été évalués dans des conditions proches de celles du procédé EXAm. En revanche, le ligand TiPDGA n'a pas pu être évalué à cause d'une trop faible tenue à l'hydrolyse probablement due à l'encombrement stérique généré par les groupements *iso*-propyle.

L'analyse des résultats montre que la longueur des chaînes du TEDGA (éthyles) semble être l'optimum pour effectuer la séparation Am/Cm. Le TMDGA présente le même comportement que le TEDGA mais avec une plus faible complexation des cations et une sélectivité moins marquée. Bien que le TnPDGA montre également des propriétés complexantes pour les lanthanides, Am et Cm, il n'apporte quant à lui aucune sélectivité, ce qui semble montrer que l'allongement des chaînes alkyle dans ces conditions entraîne une perte de sélectivité.

Enfin, le partage des ligands montre de manière surprenante qu'il n'y aurait pas de relation directe entre le nombre de carbones des ligands et leur partage, puisque c'est le TEDGA qui présente le partage le plus élevé. Ce phénomène peut néanmoins être en partie expliqué par l'extraction du TEDGA sous forme d'adduits par le solvant. Cet effet aurait éventuellement pu être exacerbé en augmentant la lipophilie avec le TnPDGA, mais il semble que ce ne soit pas le cas. Il faudrait réaliser une étude de spéciation pour mieux le comprendre.

III.2. Evaluation de l'impact de l'encombrement stérique sur la sélectivité

Les analogues tétra-butyle (TnBDGA, TiBDGA et TsBDGA) sont très peu solubles en phase aqueuse et ce même à forte concentration en HNO_3 . Leur évaluation a donc été réalisée en tant qu'extractants dans un mélange TPH/1-octanol 60/40 %_{vol}. La phase aqueuse (HNO_3 1M) est tracée en ^{241}Am et ^{244}Cm , et contient 0,1mM de chaque cation (La, Nd, Sm, Eu et Y) pour éviter l'apparition de précipités avec le TsBDGA. Il est à noter que pour avoir un point de référence avec la littérature, le TODGA a également été évalué dans les mêmes conditions.

III.2.1. Evaluation de la sélectivité Am/Cm

La Figure 62 montre les valeurs des coefficients de distribution de l'Am et du Cm ainsi que le facteur de séparation Cm/Am obtenu avec chaque extractant dans ces conditions.

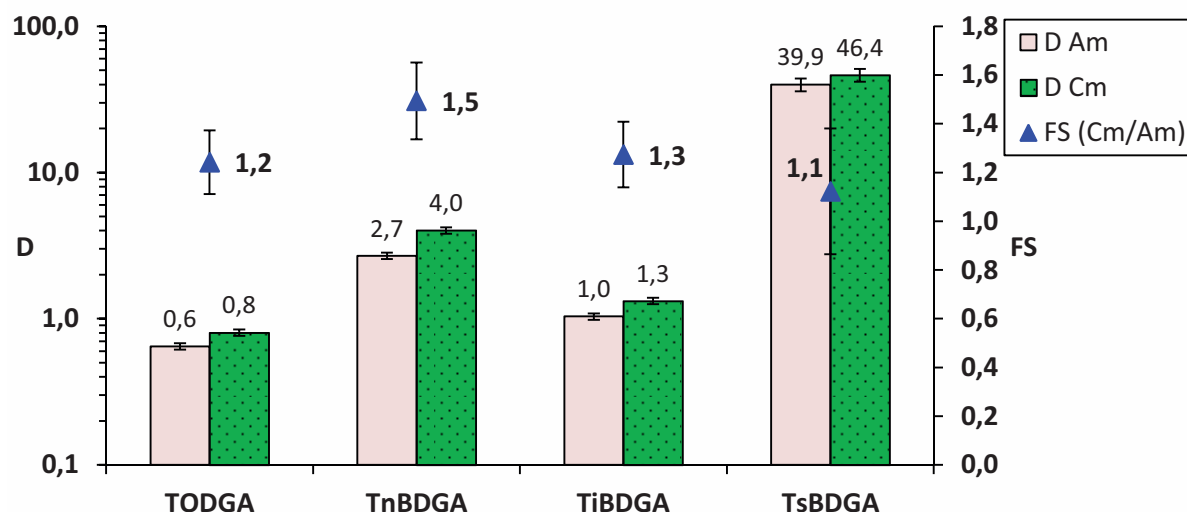


Figure 62 : Coefficients de distribution et facteurs de séparation Cm/Am pour différents DGA
Phase organique : 20mM d'extractant dans du TPH/1-octanol 60/40 %_{vol}
Phase aqueuse : 1M HNO_3 , 0,1mM de chaque cation (La, Nd, Sm, Eu, Y) tracée avec ^{241}Am , ^{244}Cm et ^{152}Eu

Il est à noter que, dans ces conditions, c'est le curium qui est préférentiellement extrait en phase organique. Ainsi, le TODGA montre un $\text{FS}_{\text{Cm/Am}}$ de 1,2 avec des coefficients de distribution pour Am et Cm proches de 1. Le TnBDGA est un meilleur extractant de Am et Cm grâce à ses chaines alkyle plus courtes, ce qui est en accord avec la littérature.⁵² Il montre aussi une sélectivité légèrement plus forte pour le Cm avec un $\text{FS}_{\text{Cm/Am}}$ proche de 1,5. Dans le

cas du TiBDGA, l'addition d'encombrement stérique en position β des azotes diminue à la fois l'extraction des actinides et la sélectivité. En revanche, l'introduction d'encombrement stérique en position α des azotes, dans le cas du TsBDGA, engendre de façon surprenante une forte augmentation des valeurs des D de l'Am et du Cm, 10 fois plus importantes que pour l'équivalent avec des chaines linéaires (TnBDGA), ainsi qu'une potentielle perte de sélectivité. Cette perte de sélectivité est néanmoins à nuancer du fait des valeurs élevées des coefficients de distribution obtenues avec Am et Cm, ce qui augmente l'incertitude des mesures de 5% (pour les valeurs de D comprises entre 0,1 et 10) à 10% pour des valeurs sortant de cette limite. L'augmentation de l'erreur sur la mesure des D porte le pourcentage d'erreur sur les facteurs de séparation correspondants à 20%. Il est à noter qu'une possible explication de l'augmentation des valeurs de D avec le TsBDGA pourrait être la pré-organisation de la molécule imputable à sa rigidité conformationnelle mise en évidence par RMN.

III.2.2. Comportement des lanthanides et de l'yttrium

Le comportement des autres cations a aussi été investigué dans les mêmes conditions et les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 63.

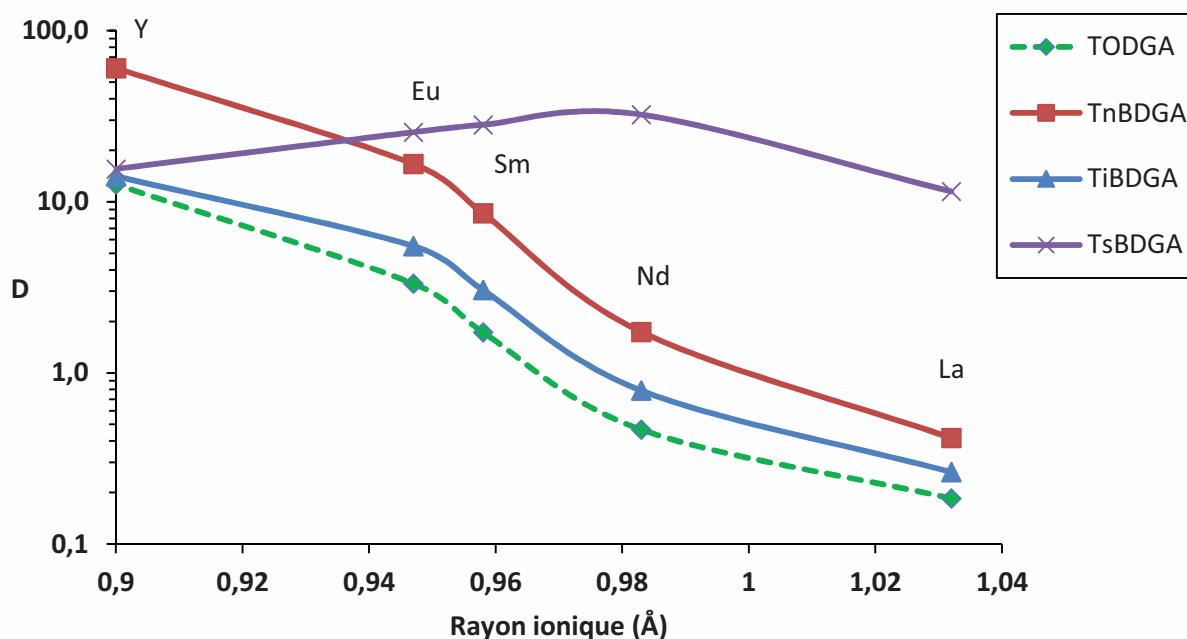


Figure 63 : Coefficients de distribution des lanthanides et de l'yttrium en fonction de leur rayon ionique

Phase organique : 20mM d'extractant dans TPH/1-octanol 60/40 %_{vol}

Phase aqueuse : 1M HNO₃, 0,1mM de chaque cation (La, Nd, Sm, Eu, Y)

Toutes les molécules évaluées extraient plus les cations que le TODGA en respectant le même ordre que pour Am et Cm : TODGA < TiBDGA < TnBDGA < TsBDGA. Les ligands TODGA, TnBDGA et TiBDGA présentent une sélectivité marquée pour les lanthanides lourds, c'est à dire les cations ayant un faible rayon ionique, alors que TsBDGA montre un comportement différent avec un profil globalement plan tout au long de la série des lanthanides. Ceci semble montrer que l'ajout d'encombrement stérique en α des azotes entraine une perte de sélectivité de la molécule pour les lanthanides le long de la série (pas d'affinité supérieure pour les Ln lourds dans ce cas). Bien que le TsBDGA semble tout de même avoir une légère sélectivité pour les lanthanides moyens, comme le Nd ou le Sm, cette tendance est bien moins marquée que celle observée avec les autres ligands.

TnBDGA montre la même tendance que le TODGA mais avec des valeurs de D systématiquement plus élevées pour tous les cations, alors que l'introduction d'encombrement stérique en β de l'azote diminue les coefficients de distribution jusqu'à obtenir des valeurs proches du TODGA. Ceci semble montrer que le pouvoir extractant des DGA diminue par

l'ajout d'encombrement stérique en position β , et ce sans impact important sur la sélectivité vis-à-vis des lanthanides.

III.2.3. Discussion et conclusions sur l'évaluation des analogues tétra butyle

Trois analogues tétra butyle (TnBDGA, TiBDGA et TsBDGA) ont été évalués en tant qu'extractants et comparés au TODGA. Cette étude montre que le TnBDGA a le même comportement que le TODGA mais présente à la fois de meilleures capacités d'extraction et de sélectivité, que ce soit vis-à-vis du Cm ou des lanthanides lourds.

L'ajout d'encombrement stérique en β des azotes influe sur les capacités d'extraction du DGA en les diminuant que ce soit vis-à-vis des actinides(III) ou des lanthanides(III). En revanche, l'impact sur la sélectivité est différent pour les lanthanides(III) et les actinides(III). La sélectivité pour les lanthanides n'est quasiment pas modifiée par l'encombrement stérique en β , alors que le $FS_{Cm/Am}$ est légèrement diminué.

L'ajout d'encombrement en position α des azotes entraîne des modifications plus importantes dans le comportement du DGA. En effet, l'ajout de l'encombrement en α entraîne une très forte augmentation de l'extraction de l'Am et du Cm (10 fois plus importante) tout en diminuant probablement la sélectivité à la fois vis-à-vis des actinides et des lanthanides.

Si les résultats obtenus avec les ramifications en β peuvent paraître assez intuitifs car l'encombrement stérique peut gêner les interactions entre l'extractant et le cation, les résultats obtenus avec le TsBDGA sont plus surprenants.

Des calculs DFT (Density Functional Theory) réalisés par Dominique Guillaumont du LILA⁽ⁱ⁾ semblent montrer que ces résultats seraient dus à une modification de la charge électronique des carbonyles. En effet, l'ajout de méthyles en α des azotes augmente le caractère donneur des chaines alkyles ce qui diminue la charge électronique des oxygènes des amides et augmente les interactions électrostatiques avec un cation. Cela peut ainsi expliquer une meilleure interaction en l'extractant et le cation.

ⁱ Laboratoire d'Interaction Ligand Actinide (CEA Marcoule, DRCP/SMCS)

IV. Conclusion

Dans cette étude, 7 DGA (TMDGA, TEDGA, TnPDGA, TiPDGA, TnBDGA, TiBDGA et TsBDGA) ont été choisis pour être évalués en extraction liquide-liquide, afin d'étudier l'impact de la longueur des chaines alkyle et de l'encombrement stérique sur la sélectivité Am/Cm.

Une méthode de synthèse a été développée et optimisée afin de synthétiser 5 de ces DGA (TnPDGA, TiPDGA, TnBDGA, TiBDGA et TsBDGA). Les purifications ont aussi été optimisées afin d'obtenir ces molécules avec une pureté supérieure à 95%. Les analyses RMN ont révélé la présence de plusieurs diastéréoisomères du TsBDGA rendant son identification plus difficile.

L'évaluation de ces ligands a tout d'abord mis en évidence leur limite de solubilité en phase aqueuse. En effet, les tétra butyles ne sont pas assez solubles dans l'acide nitrique pour y être évalués dans des conditions proches du procédé EXAm. Deux expériences ont donc été réalisées : la première permettant d'étudier l'impact de la longueur des chaines en phase aqueuse et la deuxième pour évaluer l'impact de l'encombrement stérique en phase organique.

L'évaluation des ligands en phase aqueuse montre que le TEDGA, avec ses quatre chaines éthyle, semble être le meilleur compromis pour la séparation Am/Cm. En effet, le TMDGA présente un comportement proche du TEDGA mais avec une complexation et une sélectivité plus faible alors que l'augmentation de la longueur des chaines (TnPDGA) semble induire une perte de sélectivité.

L'étude des analogues tétra butyle montre que l'encombrement stérique en position β des azotes semble diminuer à la fois la capacité d'extraction des DGA et leur sélectivité. En revanche, celui en α augmente fortement l'extraction de l'Am et du Cm tout en abaissant la sélectivité.

La molécule TEDGA avec ses 8 atomes de carbone portés par les azotes semble présenter la meilleure balance hydrophilie/lipophilie pour réaliser la séparation Am/Cm. De plus, l'encombrement stérique semble jouer un rôle important dans le comportement des DGA vis-à-vis des actinides. Nous avons donc décidé, pour la suite de l'étude, de nous orienter vers de nouveaux analogues du TEDGA avec le même nombre de carbones, tout en étudiant l'impact de l'encombrement stérique en phase aqueuse. Dans ce but, des chaines alkyle

Chapitre III : Effet des chaines alkyle

dissymétriques ont été introduites sur les azotes. Deux nouvelles familles de molécules ont donc été évaluées : les amides secondaires et les amides N-méthylés.

Chapitre IV

Désymétrisation des chaînes alkyle des amides

Chapitre IV : Désymétrisation des chaînes alkyle des amides

Afin de conserver 4 atomes de carbone sur chaque azote tout en apportant de l'encombrement stérique, deux nouvelles familles de DGA avec des amides dissymétriques secondaires ($R = H$, $R' = \text{alkyle}$) et N-méthylés ($R = Me$, $R' = \text{alkyle}$) ont été synthétisées (Figure 64). Les propriétés de ces deux groupes de molécules ont été évaluées en extraction liquide-liquide dans des conditions proches du procédé EXAm.

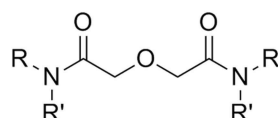


Figure 64 : DGA ayant des chaînes R et R' sur les azotes des amides
 DGA secondaires : $R = H$; $R' = \text{alkyle}$
 N-méthylés : $R = Me$; $R' = \text{alkyle}$

Ainsi, une première famille composée de quatre différents amides dissymétriques secondaires ($R = H$, $R' = \text{alkyle}$) a été étudiée. Le groupement alkyle est systématiquement une chaîne à quatre carbones qui peut être linéaire (**DnBDGA**), ramifiée en β des azotes (**DiBDGA**), ou ramifiée en α des azotes (**DsBDGA** et **DtBDGA**) (Figure 65).

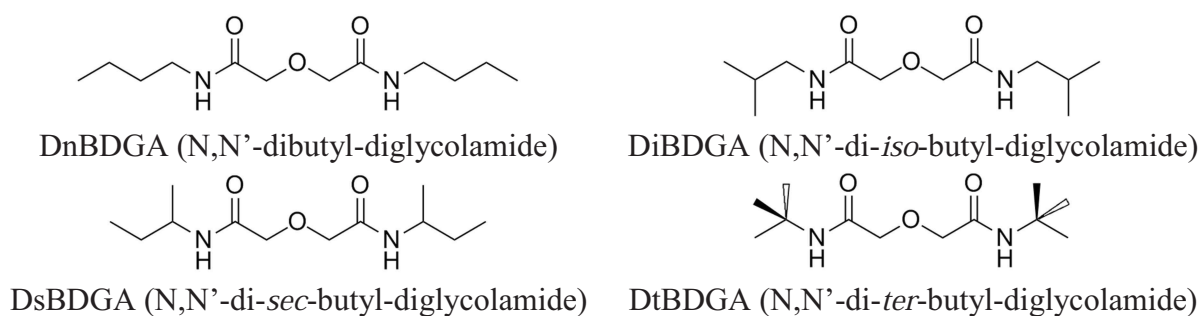


Figure 65 : Structure des amides secondaires évalués

Elles sont comparées entre elles dans un premier temps puis, à la famille des amides N-méthylés ($R = Me$, $R' = \text{alkyle}$). Pour étudier l'impact de l'encombrement sur la sélectivité de ces molécules, les chaînes alkyle choisies sont des chaînes propyle linéaires (**DMDnPDGA**), des chaînes *iso*-propyle (**DMDiPDGA**) et des chaînes *ter*-butyle (**DMDtPDGA**). (Figure 66)

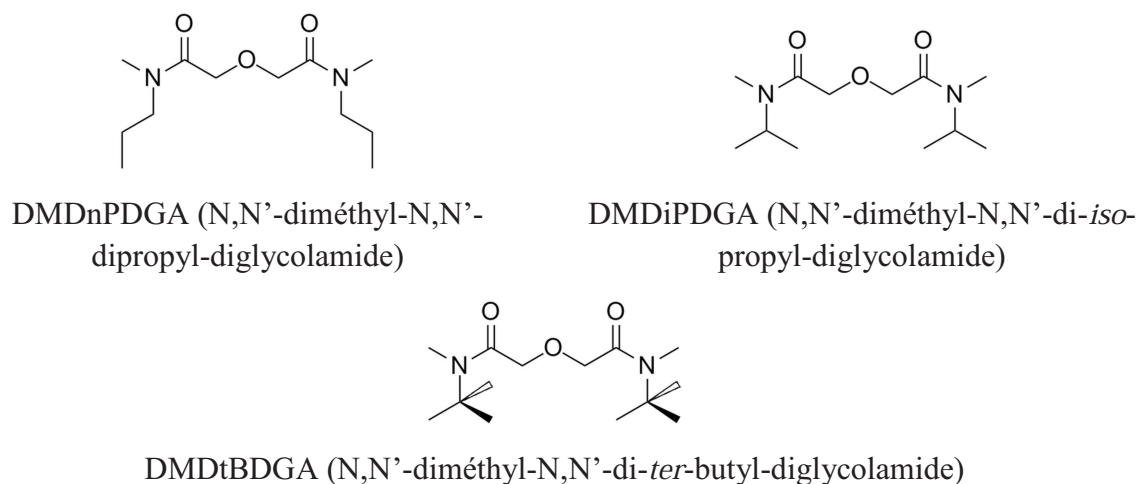


Figure 66 : Structure des analogues N-méthylés évalués

L'état de l'art sur ces DGA secondaires et N-méthylés sera d'abord présenté, puis leur synthèse, et enfin les résultats obtenus en extraction liquide-liquide.

I. Bibliographie des ligands

A notre connaissance, il n'existe aucune donnée sur DMDnPDGA, DMDiPDGA et DMDtBDGA dans la littérature.

Il existe en revanche quelques données sur les DGA secondaires en général, et en particulier sur le DnBDGA et le DsBDGA. Le DnBDGA est simplement présenté en tant qu'intermédiaire de synthèse permettant d'obtenir des molécules plus complexes,¹²⁴ alors que le DsBDGA apparaît dans deux brevets concernant des kits de purification d'amides.^{125,126} Ainsi, aucune donnée d'extraction n'existe pour ces ligands ni pour aucun complexant aqueux ayant une structure de DGA secondaire. Il existe cependant quelques données sur ce type de molécules en tant qu'extractants.

Sasaki *et al.* ont ainsi étudié les DGA secondaires en tant qu'extractants dès 1996.⁴⁸ Ils ont caractérisé l'extraction de l'Eu et de certains actinides, notamment l'Am, par le DHexDGA (N,N'-dihexyl-diglycolamide) à partir d'un milieu perchlorique à faible acidité (pH entre 3 et 0,8). Les résultats semblent montrer une très faible capacité d'extraction par

rapport aux DGA tertiaires, du moins en milieu pH acide, ce qui semble expliquer pourquoi aucune autre étude ne s'y est intéressée.

Il n'y a donc aucune information dans la littérature concernant la sélectivité des DGA secondaires et N-méthylés vis-à-vis des lanthanides et actinides(III). De plus, ces types de ligands n'ont jamais été utilisés en phase aqueuse, il est donc très intéressant de voir si ces molécules peuvent induire une sélectivité Am/Cm. De plus, l'ajout de protons sur les azotes devrait favoriser la solubilité des ligands en phase aqueuse grâce à la formation potentielle de liaisons hydrogène entre les DGA secondaires et l'eau.

II. Synthèse des ligands

Aucun des ligands n'étant commercial, leur synthèse a tout d'abord été réalisée. Pour obtenir les DGA secondaires, la littérature présente des méthodologies de synthèse très proches de celle qui a été employée pour obtenir les DGA présentés dans le chapitre III (*cf.* chapitre III partie II).^{48,124} La même stratégie est donc utilisée, tout en adaptant la purification à chaque molécule.

Le Tableau 7 présente les purifications et les rendements obtenus pour chacune des molécules synthétisées lors de cette étude.

Chapitre IV : Désymétrisation des chaînes alkyle des amides

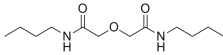
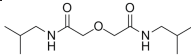
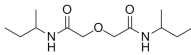
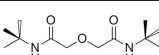
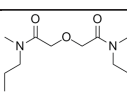
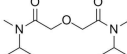
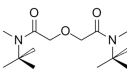
Ligand	Masse (g)	Rdt	Pureté (GC-HRMS et RMN)	Purifications
 DnBDGA	1,9	77%	>98%	Lavages aqueux (HCl et NaCl _{sat.}) Colonne chromatographique (DCM/MeOH, 98/2)
 DiBDGA	0,6	26%	>98%	Lavages aqueux (HCl et NaCl _{sat.}) Recristallisation (AcOEt)
 DsBDGA	1,2	49%	>98%	Lavages aqueux (HCl et NaCl _{sat.}) Colonne chromatographique (DCM/MeOH, 95/5)
 DtBDGA	1,3	41%	>98%	Lavages aqueux (HCl et NaCl _{sat.}) Colonne chromatographique (DCM/MeOH, 95/5)
 DMDnPDGA	2,0	81%	>98%	Lavages aqueux (HCl et NaCl _{sat.}) Colonne chromatographique (Acétone)
 DMDiPDGA	2,0	82%	>98%	Lavages aqueux (HCl et NaCl _{sat.}) Colonne chromatographique (Acétone)
 DMDtBDGA	1,3	78%	>98%	Lavages aqueux (HCl et NaCl _{sat.}) Colonne chromatographique (Ethanol)

Tableau 7 : Informations générales sur la purification et les quantités de ligands obtenues
Rdt = rendement global, DCM = dichlorométhane, MeOH = méthanol, AcOEt = acétate d'éthyle

Le rendement est principalement dépendant de la purification (colonne chromatographique ou recristallisation). Ainsi, des rendements de 41 à 82% sont obtenus en réalisant une purification par colonne chromatographique, alors qu'un rendement de seulement 26% est obtenu par recristallisation. La recristallisation permet d'obtenir le produit rapidement mais avec de faibles rendements à cause d'une perte importante de produit dans les eaux-mères. C'est pourquoi une colonne chromatographique a, par la suite, été préférée à la purification par recristallisation.

Ces ligands ayant tous des puretés supérieures à 98%, ils sont ensuite étudiés en extraction liquide-liquide. L'évaluation des DGA secondaires sera d'abord présentée suivie des résultats obtenus avec les DGA N-méthylés.

III. Evaluation des DGA secondaires en extraction liquide-liquide

III.1. Expériences préliminaires

Avant de pouvoir évaluer les capacités des DGA secondaires à effectuer la séparation Am/Cm, il est nécessaire de réaliser une étude préliminaire afin de déterminer les conditions dans lesquelles ces ligands peuvent être évalués.

Les conditions initiales recherchées sont des conditions proches de celles utilisées dans le procédé EXAm, soit une concentration en ligand de 70mM dans de l'acide nitrique à 5M. Tous les DGA secondaires synthétisés étant solubles dans ces conditions, des cations ont ensuite été ajoutés afin de vérifier que les complexes formés ne précipitent pas.

Une charge contenant les mêmes éléments que dans le procédé a tout d'abord été préparée. Elle est constituée de 12 éléments à une concentration de 400mg/L : La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu et Gd pour les lanthanides et Y, Mo, Zr, Fe et le Pd pour les autres produits de fission et d'activation. La présence de nombreux lanthanides et de l'yttrium permet d'avoir des informations quant à la sélectivité le long de la série des lanthanides. Ceci est très intéressant puisque les lanthanides se comportent globalement comme les actinides dans le procédé (*cf.* chapitre II partie I.2).⁷⁷ Les autres produits de fission et d'activation sont ajoutés afin d'être le plus représentatif possible de la charge utilisée dans le procédé. Ce sont des éléments qui peuvent être complexés par les ligands et jouer un rôle sur leur saturation et donc sur la sélectivité (*cf.* chapitre I partie III.2.2.2). En revanche, la quantité de chaque élément a été fixée à 400mg/L afin d'améliorer la précision sur la détermination des coefficients de distribution.

L'ajout de cette charge de cations entraîne l'apparition de précipités avec tous les ligands synthétisés à l'exception du DsBDGA. Afin de savoir quels sont les éléments qui précipitent, une analyse ICP a été réalisée sur la charge initiale de cations, puis sur les solutions contenant des précipités après avoir retiré tous les solides formés. La différence permet de déterminer la quantité de chaque cation ayant précipité avec les DGA secondaires. La Figure 67 montre le pourcentage de chaque cation ayant précipité en fonction de l'élément et du ligand utilisé (0% montrant que tout l'élément se trouve encore en solution).

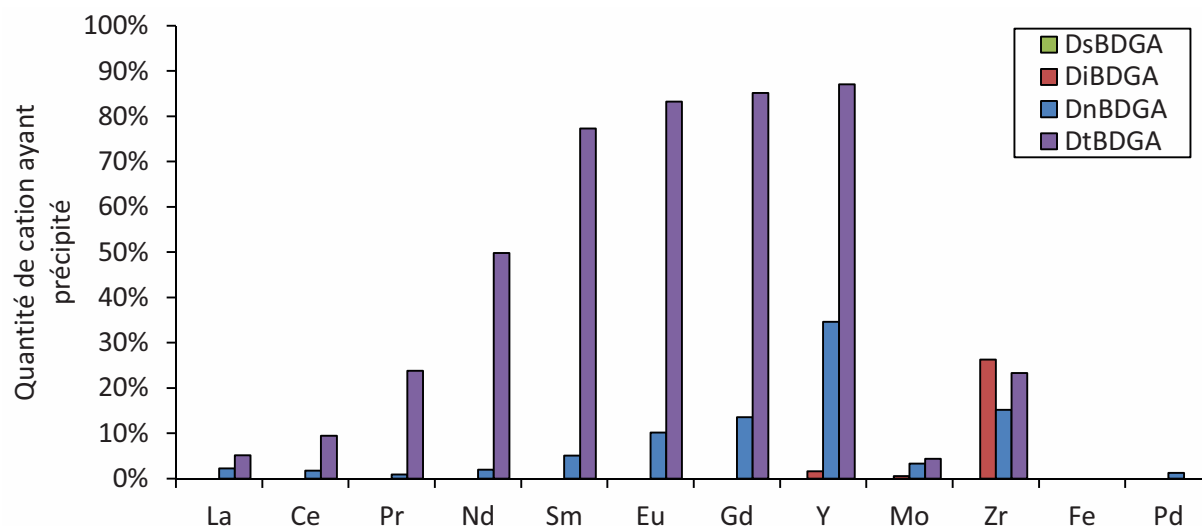


Figure 67 : Quantité de chaque élément ayant précipité en fonction du ligand
0% : aucun précipité ; 100% : l'élément a entièrement précipité

Cette analyse confirme que le DsBDGA ne forme pas de précipité. La Figure 67 montre aussi que les autres ligands ne précipitent pas avec tous les éléments de la même façon. Ainsi, le DiBDGA ne semble précipiter qu'avec le Zr. Le DnBDGA quant à lui précipite non seulement avec le Zr mais aussi avec les lanthanides lourds, du Sm au Gd, ainsi qu'avec l'Y. Enfin, le DtBDGA précipite avec tous les lanthanides ainsi que l'Y et le Zr, tout en montrant une plus grande quantité de précipités avec les Ln lourds et l'Y. Les ligands peuvent alors être classés du plus stable au moins stable en solution en présence de cations : $\text{DsBDGA} > \text{DiBDGA} > \text{DnBDGA} > \text{DtBDGA}$. Il est aussi important de noter que cette analyse ne traduit en rien une sélectivité du ligand car les précipités peuvent être dus à la complexation et/ou à la solubilité des complexes. De plus, la présence de précipités suffit à modifier les équilibres. Ces données n'apportent donc que des informations qualitatives sur les éléments complexés par les ligands.

Ceci met néanmoins en évidence que DnBDGA et DtBDGA interagissent tous deux fortement avec les lanthanides, l'Y et le Zr, et que le DiBDGA complexe au moins le Zr et l'Y.

Suite à ces résultats, deux expériences ayant des conditions expérimentales différentes ont été proposées :

- Le DsBDGA (70mM) est évalué dans HNO_3 5M tracé en ^{241}Am , ^{244}Cm et ^{152}Eu , en présence de 400mg/L de chaque cation (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Y, Mo, Zr, Fe et Pd) avec le solvant EXAm,
- Tous les DGA secondaires (70mM) sont eux aussi évalués dans HNO_3 5M, tracé en ^{241}Am , ^{244}Cm et ^{152}Eu , avec le solvant EXAm, mais avec une faible concentration de Nd (1mM).

III.2. Evaluation du DsBDGA dans les conditions proches du procédé

Une phase aqueuse tracée en ^{241}Am , ^{244}Cm et ^{152}Eu , contenant les 12 éléments (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Y, Mo, Zr, Fe et Pd) à 400mg/L sans ou avec 70mM de complexant aqueux (TEDGA ou DsBDGA), est mise en contact avec du solvant EXAm. Les coefficients de distribution (D) et les facteurs de séparation Am/Cm déterminés sont présentés sur la Figure 68.

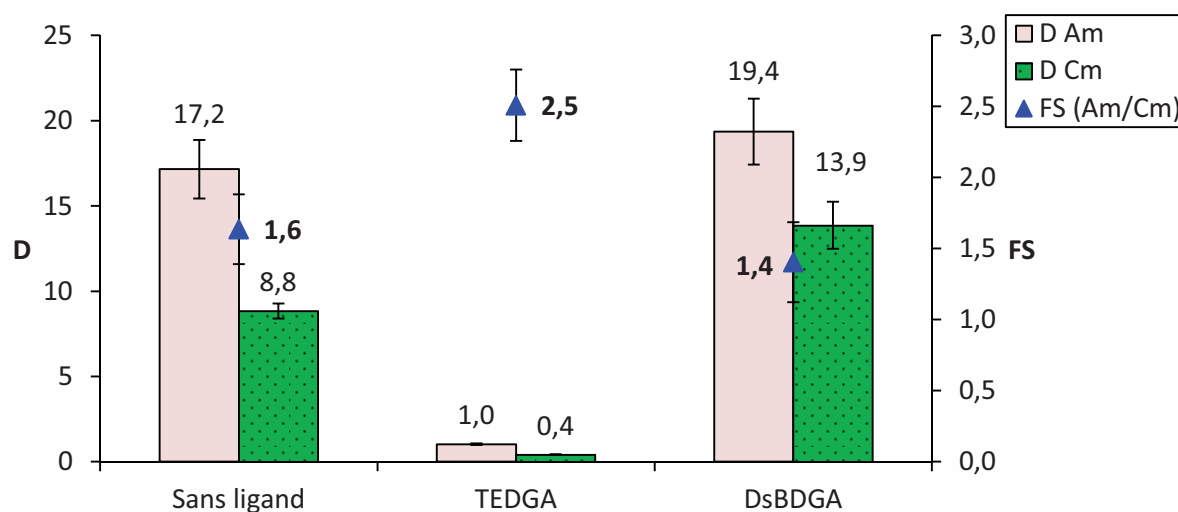


Figure 68 : Résultats d'extraction avec les DGA secondaires synthétisés
 Solvant : DMDOHEMA 0,6M, HDEHP 0,45M dans le TPH
 Phase aqueuse : HNO_3 5M ; La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Y, Mo, Zr, Fe et Pd 400mg/L ;
 Ligand 70mM ; tracée avec ^{241}Am , ^{244}Cm et ^{152}Eu

L'expérience sans ligand sert de référence afin de déterminer le facteur de séparation et les coefficients de distribution de l'Am et du Cm qui sont imputables au solvant. De manière surprenante, le DsBDGA, ne semble complexer ni l'Am ni le Cm car les D sont

Chapitre IV : Désymétrisation des chaînes alkyle des amides

élevés. Il semble même améliorer l'extraction des deux actinides tout en abaissant un peu la sélectivité : le $FS_{Am/Cm}$ diminue de 1,6 à 1,4.

La Figure 69 présente les coefficients de distribution des lanthanides et de l'yttrium en fonction de leur rayon ionique dans les conditions décrites précédemment.

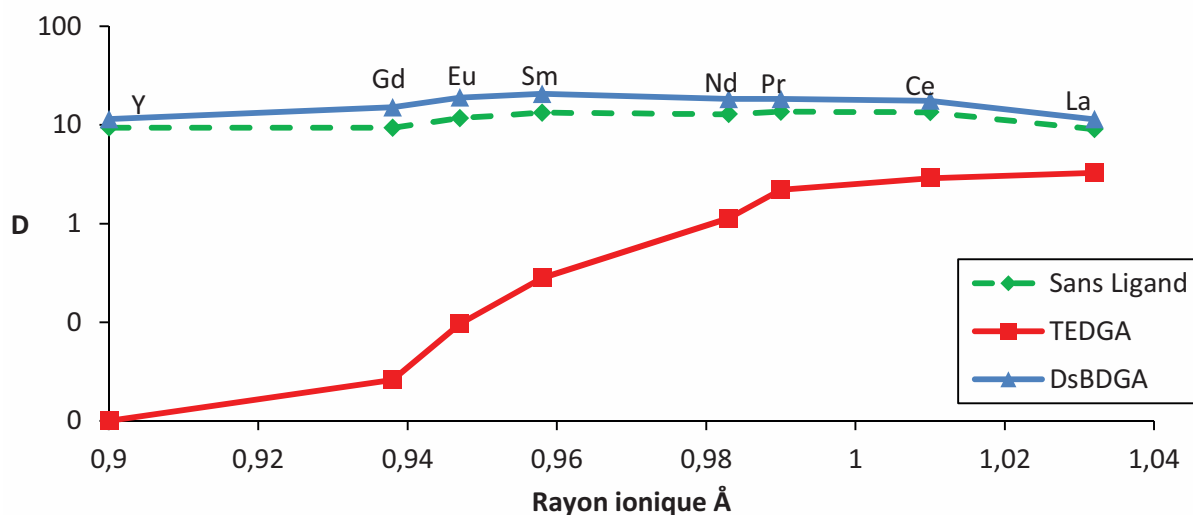


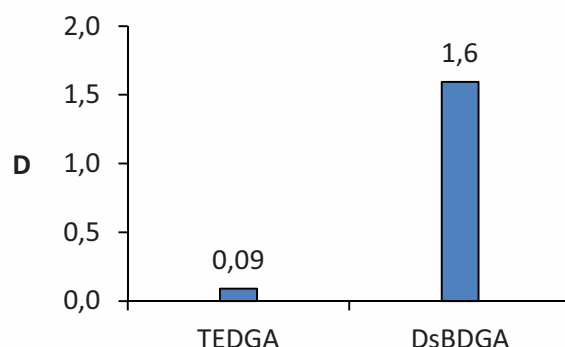
Figure 69 : Coefficients de distribution des lanthanides et de l'yttrium en fonction de leur rayon ionique

Solvant : DMDOHEMA 0,6M, HDEHP 0,45M dans le TPH

Phase aqueuse : HNO_3 5M ; La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Y, Mo, Zr, Fe et Pd 400mg/L ; Ligand 70mM

L'expérience sans ligand montre une extraction importante des lanthanides et de l'yttrium par le solvant sans sélectivité particulièrement marquée. Le TEDGA montre quant à lui la sélectivité habituelle des DGA en complexant préférentiellement les lanthanides ayant un faible rayon ionique. En revanche, le DsBDGA ne montre pas de sélectivité et présente des valeurs de D légèrement supérieures à celles obtenues avec l'expérience sans ligand. Ces résultats confirment donc ceux obtenus avec l'Am et le Cm et semblent montrer que, dans ces conditions, le DsBDGA ne présente pas d'effet complexant avec les cations puisque les D sont légèrement plus élevés que sans complexant.

Le partage des complexants aqueux a été déterminé par HPLC. La Figure 70 montre les résultats obtenus pour le TEDGA et le DsBDGA.



*Figure 70 : Partage des ligands déterminé par HPLC
Solvant : DMDOHEMA 0,6M, HDEHP 0,45M dans le TPH
Phase aqueuse : HNO₃ 5M ; La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Y, Mo, Zr, Fe et Pd 400mg/L ;
Ligand 70mM*

Si le TEDGA se partage faiblement avec un D de 0,09, le DsBDGA montre quant à lui un partage élevé (D = 1,6). Cette valeur supérieure à 1 signifie que plus de la moitié (près de 65%) de la molécule se trouve en phase organique après contact, ce qui explique l'incapacité du ligand DsBDGA à maintenir les cations en phase aqueuse. Ces résultats semblent montrer que ce DGA pourrait peut-être jouer le rôle d'extractant complémentaire. En effet, si les molécules de DsBDGA solubilisées en phase organique présentent une affinité pour les cations et les extraits, cela pourrait expliquer l'augmentation des coefficients de distribution observée dans les expériences. Une autre explication pourrait être la formation d'adduits entre le DsBDGA et les cations, qui seraient ensuite extraits par le solvant, augmentant ainsi légèrement les coefficients de distribution des cations.

Afin d'étudier le comportement des autres DGA secondaires synthétisés, ceux-ci sont évalués avec le solvant EXAm mais avec simplement 1mM de Nd dans la phase aqueuse afin d'éviter l'apparition de précipités.

III.3. Evaluation des DGA secondaires avec 1mM de Nd

Une phase aqueuse tracée en ²⁴¹Am, ²⁴⁴Cm et ¹⁵²Eu, contenant 1mM de Nd avec 70mM de complexant aqueux (TEDGA, DnBDGA, DiBDGA, DsBDGA et DtBDGA) est mise en contact avec du solvant EXAm. Les coefficients de distribution (D) et les facteurs de séparation Am/Cm sont représentés sur la Figure 71.

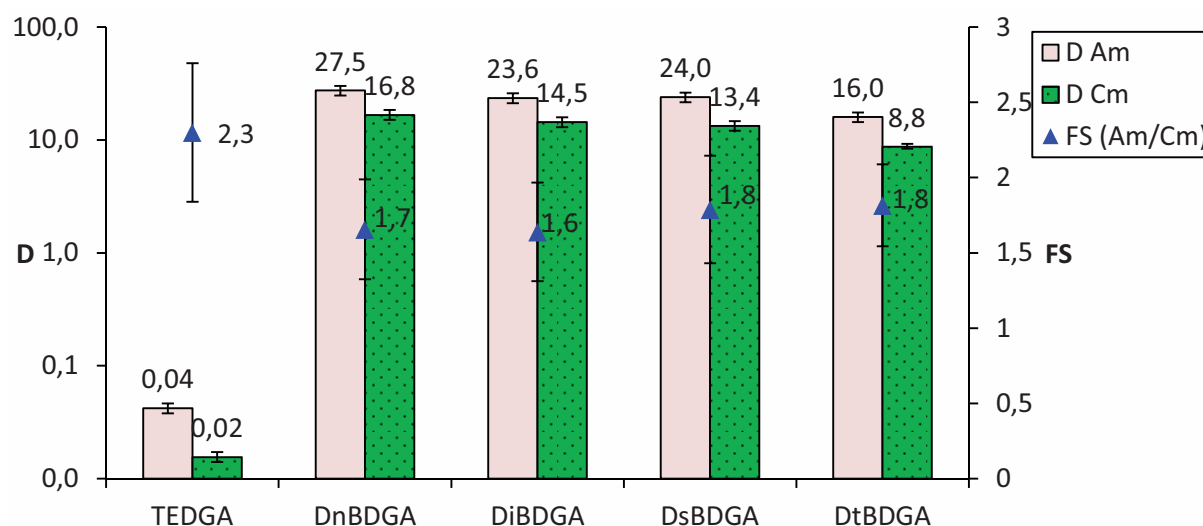


Figure 71 : Résultats d'extraction avec les DGA secondaires synthétisés
Solvant : DMDOHEMA 0,6M, HDEHP 0,45M dans le TPH
Phase aqueuse : HNO₃ 5M ; Nd 1mM ; Ligand 70mM ; tracée avec ²⁴¹Am, ²⁴⁴Cm et ¹⁵²Eu

En ce qui concerne la référence avec TEDGA, la présence de seulement 1mM de Nd implique une concentration de ligands libres plus élevée que dans l'expérience précédente, ce qui conduit à l'obtention de coefficients de distribution faibles ($< 0,1$), diminue le $FS_{Am/Cm}$ et augmente l'erreur due à la mesure. En revanche, les DGA secondaires présentent tous des D élevés pour les deux actinides (près de 500 fois plus importants qu'avec le TEDGA), et les facteurs de séparation sont inférieurs à celui obtenu avec le TEDGA. Cela semble témoigner d'une absence de complexation et donc d'une absence de sélectivité pour les DGA secondaires.

Les mêmes résultats sont obtenus pour le Nd qui ne semble pas retenu en phase aqueuse par les DGA secondaires (Figure 72).

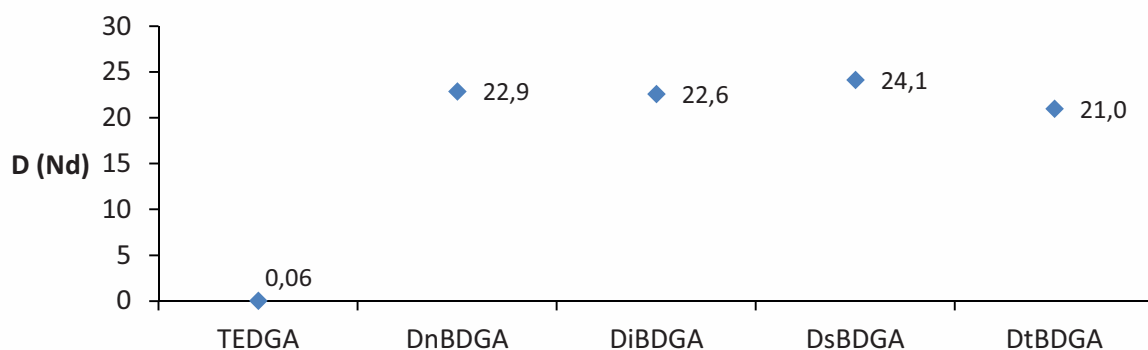


Figure 72 : Coefficients de distribution du Nd en fonction du ligand utilisé
 Solvant : DMDOHEMA 0,6M, HDEHP 0,45M dans le TPH
 Phase aqueuse : HNO_3 5M ; Nd 1mM ; Ligand 70mM

Aucune tendance ne semble apparaître en fonction des chaines alkyle utilisées sur cette série de ligands. Les résultats obtenus pour les coefficients de distribution des cations semblent être similaires quel que soit le DGA secondaire utilisé. Le TEDGA quant à lui complexe très bien le Nd avec un coefficient de distribution proche de celui de l'Am.

Le partage des ligands, présenté sur la Figure 73, montre qu'ils se partagent tous de façon très importante.

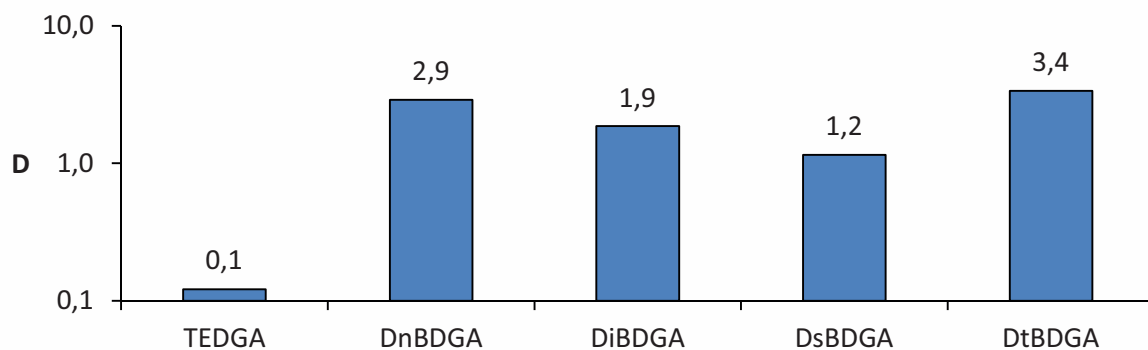


Figure 73 : Partage des ligands déterminé par HPLC
 Solvant : DMDOHEMA 0,6M, HDEHP 0,45M dans le TPH
 Phase aqueuse : HNO_3 5M ; Nd 1mM ; Ligand 70mM

En effet, si le TEDGA montre bien une valeur de partage similaire aux études précédentes (de l'ordre de 0,1), tous les DGA secondaires obtiennent des coefficients de partage supérieurs à 1, ce qui indique qu'une majorité de ces ligands (jusqu'à 77% dans le cas

Chapitre IV : Désymétrisation des chaînes alkyle des amides

du DtBDGA) se trouvent en fait en phase organique après contact. Ce partage particulièrement élevé rend impossible l'utilisation de ces molécules pour réaliser la séparation Am/Cm dans les conditions du procédé EXAm. Néanmoins, ils ne se partagent pas tous de la même manière, et il est intéressant de comparer leur comportement en fonction de leur ramification.

En les classant du partage le plus « faible » au plus « élevé », cela donne le classement suivant : DsBDGA < DiBDGA < DnBDGA < DtBDGA. Il est intéressant d'observer que ce classement se retrouve aussi :

- dans les précipités observés lors de la détermination des conditions avec DsBDGA et DtBDGA présentant respectivement le moins et le plus de précipités,
- au niveau du temps de rétention de ces ligands en HPLC avec le DsBDGA qui met environ 6 minutes et 25 secondes à être élué, le DiBDGA 7 minutes et 40 secondes, le DnBDGA 9 minutes et enfin le DtBDGA presque 11 minutes (10 min et 50 sec).

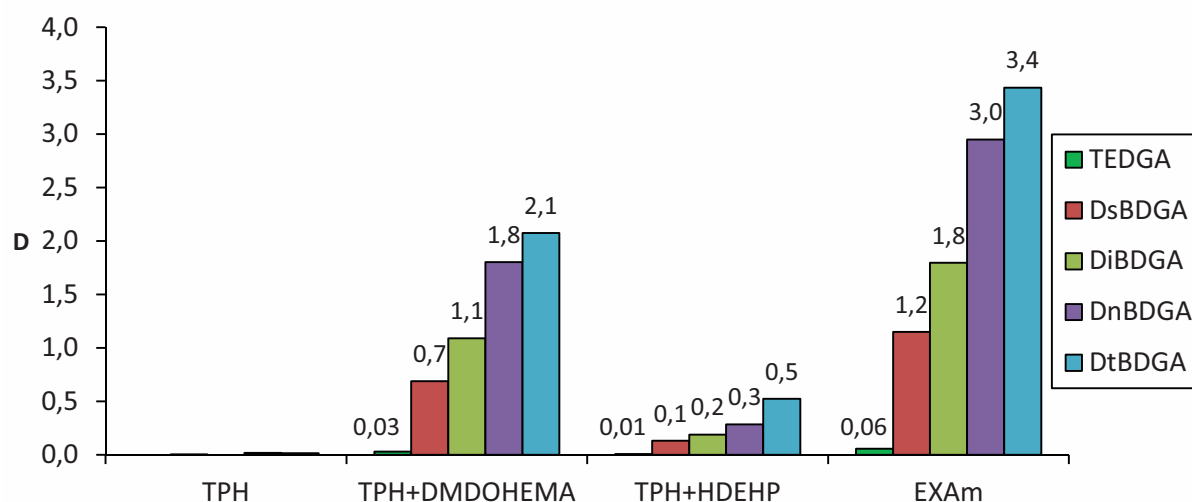
Bien que ce classement des ligands soit récurrent et semble indiquer une tendance, aucune propriété physico-chimique ne semble l'expliquer.

La seconde information importante apportée par le partage des ligands de cette expérience, est la différence de partage qui est observable pour le DsBDGA par rapport au partage obtenu avec une charge plus importante de cations. En effet, avec seulement 1mM de Nd dans la phase aqueuse, le DsBDGA présente un D de 1,2 (Figure 73), alors qu'avec la charge de 12 éléments à 400mg/L son partage monte à 1,5 (Figure 70). Cette apparente dépendance du partage à la charge de cations de la phase aqueuse semble montrer que les ligands ne se partagent peut-être pas uniquement par affinité avec le solvant, mais qu'ils sont aussi extraits sous forme d'adduits avec les cations.

Afin de mieux comprendre le partage des DGA secondaires, des expériences d'extraction liquide-liquide ont été réalisées avec ou sans extractants.

III.4. Etude du partage des DGA secondaires

Une phase aqueuse (acide nitrique 5M) contenant un ligand à 70mM (TEDGA, DnBDGA, DiBDGA, DsBDGA ou DtBDGA) est mise en contact avec une phase organique composée de TPH pouvant contenir du DMDOHEMA (0,6M) et/ou de l'HDEHP (0,45M). La Figure 74 présente le partage de chaque ligand en fonction de la composition de la phase organique.



*Figure 74 : Partage des ligands en fonction du solvant utilisé
Phase organique : TPH ou TPH et DMDOHEMA (0,6M) ou TPH et HDEHP (0,45M) ou
EXAm (DMDOHEMA 0,6M, HDEHP 0,45M dans le TPH)
Phase aqueuse : HNO₃ (5M) ; ligand (70mM)*

Ces résultats montrent tout d'abord que les ligands ne présentent pas d'affinité particulière pour le diluant. En effet, lorsque le TPH est utilisé seul en phase organique, le partage des molécules est pratiquement nul. C'est seulement avec l'ajout de molécules extractantes dans le solvant que les ligands se partagent. Cette étude met aussi en évidence l'impact des différents extractants et montre que le DMDOHEMA semble être majoritairement responsable de l'extraction des DGA secondaires. Le TEDGA, évalué au titre de référence, semble lui aussi mieux extrait par le DMDOHEMA que par l'HDEHP. En revanche, si le DMDOHEMA semble avoir un impact majoritaire sur le partage des ligands, le mélange d'extractant (EXAm) montre un effet synergique, apportant environ 60% d'extraction supplémentaire des DGA secondaires et 50% pour le TEDGA.

Chapitre IV : Désymétrisation des chaînes alkyle des amides

Le partage élevé des DGA secondaires semble donc être principalement dépendant de la présence des extractants du procédé EXAm, ce qui les rend inadaptés pour être utilisés dans le procédé en remplacement du TEDGA. Mais s'agit-il d'un partage dû à l'augmentation de la polarité du solvant entraînant une meilleure solubilité des DGA, ou s'agit-il d'une extraction directe de ces ligands ?

La principale différence entre les DGA secondaires et le TEDGA est la présence de protons liés directement aux azotes des fonctions amide (amides secondaires). Or, ces protons liés à un atome électronégatif peuvent potentiellement favoriser des interactions de type liaisons hydrogène avec l'extractant DMDOHEMA comme illustré sur la Figure 75.

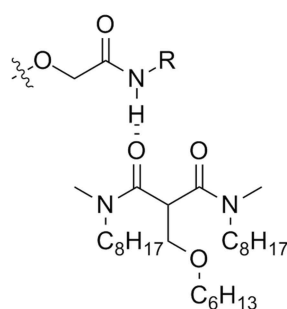


Figure 75 : Proposition de liaisons hydrogène possibles entre le DMDOHEMA et un DGA secondaire

$R = n\text{-butyl, iso-butyl, sec-butyl, ter-butyl}$

En 1992, Questel *et al.* montrent que la présence de liaisons hydrogène entre des amides peut potentiellement être mise en évidence par une étude de spectroscopie infrarouge (IR).¹²⁷ En effet, les interactions entre un amide et le 4-fluorophénol dans le tétrachlorure de carbone entraînent un déplacement du signal du carbonyle de l'amide témoignant de la liaison hydrogène formée.

IV. Etude des DGA secondaires par spectroscopie infrarouge

L'hypothèse de base est que le DMDOHEMA crée potentiellement des liaisons hydrogène avec les NH des amides secondaires. Cet effet devrait donc avoir un impact sur la bande CO à 1650cm⁻¹ du DMDOHEMA.

Chapitre IV : Désymétrisation des chaînes alkyle des amides

Ainsi, les phases d'extraction obtenues lors de l'étude du partage sont analysées par spectroscopie IR. Les spectres obtenus sont comparés à un spectre de référence correspondant à du solvant EXAm n'ayant été contacté qu'à de l'eau.

Les signaux du CO du DMDOHEMA du solvant EXAm des différentes phases d'extraction, et contenant donc des ligands, sont superposés les uns aux autres et présentés sur la Figure 76.

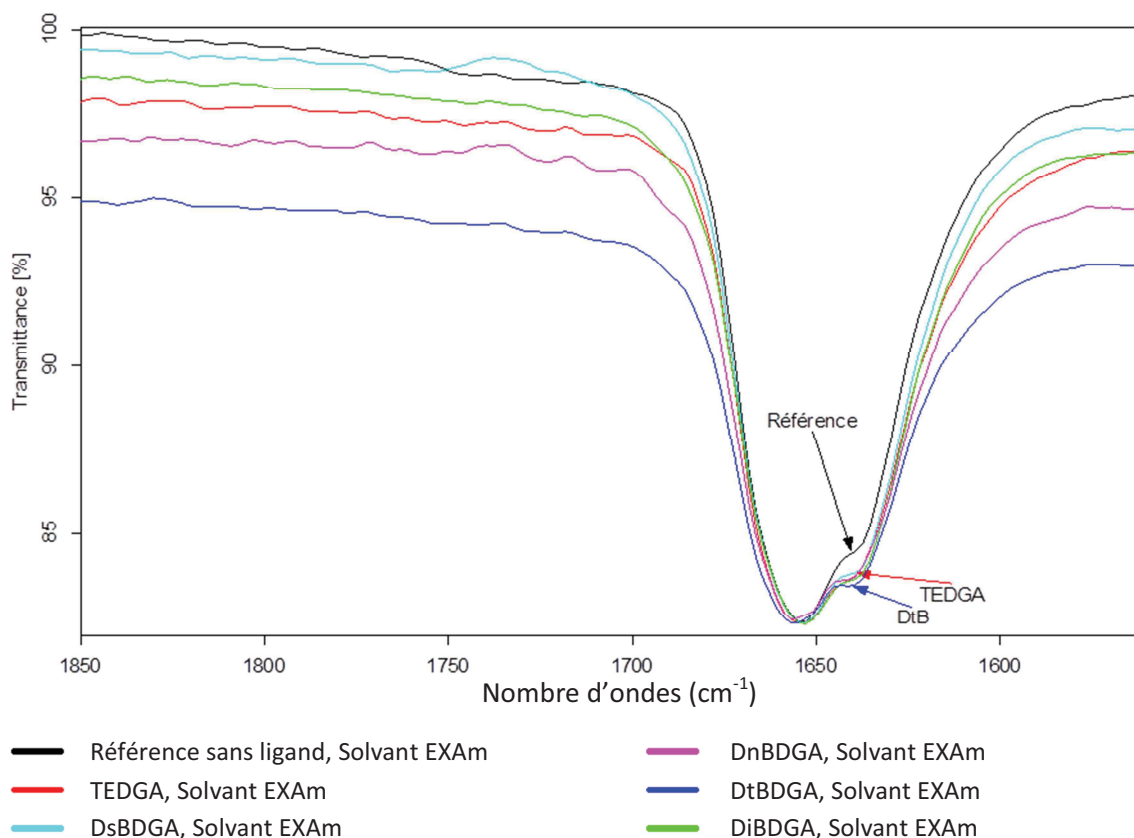


Figure 76: Spectres IR avec superposition des bandes du CO du DMDOHEMA

La superposition des spectres montre l'apparition d'un épaulement dans le signal du carbonyle. Celui-ci semble bien montrer une interaction entre les ligands extraits et le DMDOHEMA. Cependant, il ne semble pas exister de variation dans cet épaulement en fonction des ligands extraits puisque le TEDGA montre le même spectre que le DtBDGA. De plus, ces résultats montrent que les modifications observées sont trop faibles pour être pleinement exploitées afin de déterminer la présence et surtout la nature des interactions mises en jeu entre le DMDOHEMA et les différents ligands extraits. Il serait peut-être possible

d'améliorer la visibilité des interactions en dopant artificiellement les phases organiques en ligands. Néanmoins, cette méthode n'a pas été mise en œuvre dans le cadre de cette étude.

V. Conclusion sur l'étude des DGA secondaires

Durant cette étude, 4 nouveaux analogues (DnBDGA, DiBDGA, DsBDGA et DtBDGA) du TEDGA ont été synthétisés puis évalués en extraction liquide-liquide dans des conditions proches du procédé EXAm. Ces composés, présentant la particularité d'être des amides secondaires possédant le même nombre de carbones que le TEDGA, ont été choisis afin de tenter de conserver une bonne solubilité en phase aqueuse (liaisons H avec l'eau) tout en ayant la possibilité d'ajouter de l'encombrement stérique.

La détermination des conditions d'évaluation de ces ligands a mis en évidence que les chaines alkyle avaient un fort impact sur la solubilité des complexes formés avec les cations en phase aqueuse. En effet, dans les mêmes conditions, le DtBDGA précipite en entraînant beaucoup de cations, alors que le DsBDGA ne précipite pas du tout. Il est aussi intéressant de noter que les cations entraînant le plus de précipités sont les lanthanides lourds et le Zr, ce qui dénote de complexes moins solubles avec ces cations. En observant la quantité de cations qui précipite avec les ligands, un classement peut être donné du ligand qui précipite le moins à celui qui précipite le plus : DsBDGA > DiBDGA > DnBDGA > DtBDGA.

En plus de leur faible capacité de charge, ces ligands se révèlent être inutilisables dans les conditions du procédé EXAm. Ils présentent des coefficients de partage très élevés qui montrent que la majorité des ligands se trouve en phase organique après contact. Ils ne retiennent donc aucun cation en phase aqueuse et ont même tendance à améliorer leur extraction.

Le partage élevé est très surprenant car ces molécules avaient tout d'abord été sélectionnées pour leur bonne hydrophilie due à leur capacité à réaliser des liaisons hydrogène avec l'eau grâce aux protons portés par les azotes. Afin de déterminer s'il s'agit d'un simple partage par solubilisation ou plutôt d'une extraction des ligands par le solvant, une étude de partage a été réalisée avec différents solvants contenant ou non des extractants. Ces expériences montrent que ces DGA secondaires ne sont pas, ou très peu, solubles dans le

TPH. En revanche, ils se partagent en présence d'extractants, et particulièrement avec le DMDOHEMA.

Un mécanisme faisant intervenir des liaisons hydrogène ayant été envisagé, une étude par spectroscopie IR a été réalisée pour déterminer la nature de ce partage avec les extractants. Cette étude ne permet néanmoins pas de conclure sur le type d'interactions impliquées, la liaison hydrogène supposée n'étant pas mise en évidence.

Les DGA N-méthylés ayant des structures proches des DGA secondaires (même nombre de carbones) mais sans proton sur les azotes, leur évaluation devrait permettre de voir l'impact de ce proton sur le partage des ligands. Ainsi, en plus d'être comparés entre eux, les résultats d'extraction, et en particulier le partage des analogues N-méthylés, seront comparés aux DGA secondaires. De plus, l'effet de l'encombrement stérique des complexants aqueux sur la séparation Am/Cm n'ayant pas pu être observé jusque-là, leur étude semble très intéressante.

VI. Etude des DGA N-méthylés en extraction liquide-liquide

Des tests préliminaires ont été réalisés afin de déterminer si la solubilité de ces DGA ayant des chaînes alkyle dissymétriques permet d'atteindre 70mM dans l'acide nitrique 5M, ainsi que leur stabilité en présence d'une charge de cations. Aucun précipité ni aucune dégradation des ligands n'ont été observés ce qui permet d'évaluer les ligands dans des conditions très proches du procédé EXAm :

- Solvant EXAm (DMDODHEMA 0,6M ; HDEHP 0,45M dans le TPH),
- 70mM de ligand dans de l'acide nitrique 5M contenant 400mg/L de 12 cations (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Y, Mo, Zr, Fe et Pd) tracé en ^{241}Am , ^{244}Cm et ^{152}Eu .

La Figure 77 montre les coefficients de distribution de l'Am et du Cm, ainsi que le facteur de séparation Am/Cm pour le TEDGA, DMDnPDGA, DMDiPDGA et la référence sans ligand dans ces conditions.

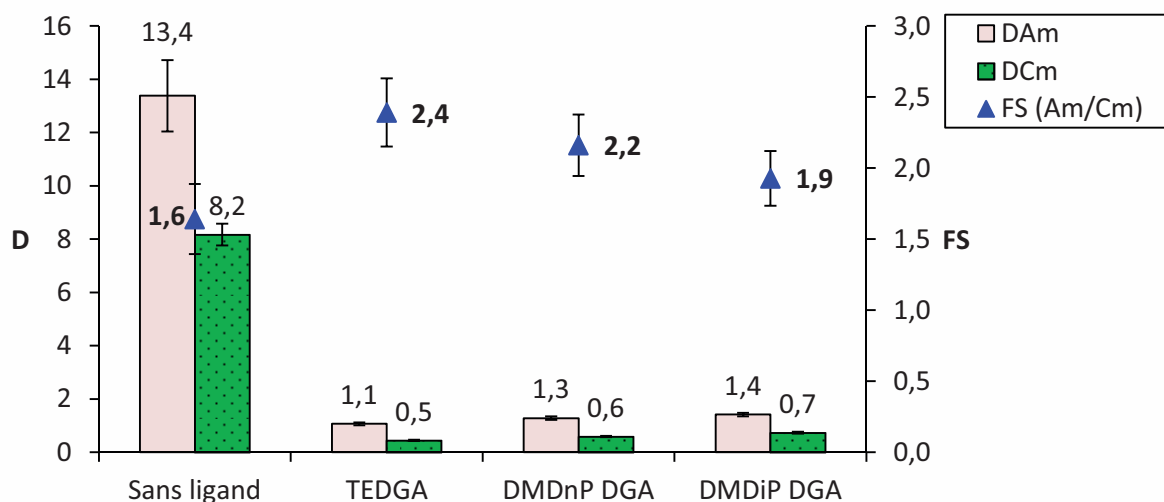


Figure 77 : Résultats d'extraction avec les DGA dissymétriques synthétisés
Solvant : DMDOHEMA 0,6M, HDEHP 0,45M dans le TPH
Phase aqueuse : HNO₃ 5M ; La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Y, Mo, Zr, Fe et Pd 400mg/L ;
Ligand 70mM ; tracee avec ²⁴¹Am, ²⁴⁴Cm et ¹⁵²Eu

Lors de l'expérience, des précipités sont apparus à l'interphase dans les échantillons de DMDtBDGA. Les résultats obtenus avec cette molécule ne sont donc pas exploitables et ne seront pas présentés ici.

Les résultats obtenus pour le TEDGA sont cohérents avec ceux obtenus précédemment, avec une bonne complexation de l'Am et du Cm qui se traduit par une diminution des D des deux éléments par rapport à la référence sans ligand. Les DGA N-méthylés montrent, eux aussi, une bonne aptitude à la complexation de l'Am et du Cm avec des valeurs de D proches du TEDGA mais légèrement supérieures, ce qui montre qu'elles les retiennent un peu moins en phase aqueuse. En ce qui concerne la sélectivité, les deux molécules sont proches du TEDGA sans toutefois l'égaliser puisque le DMDnPDGA et le DMDiPDGA présentent respectivement des FS_{Am/Cm} de 2,2 et 1,9. Cette expérience semble confirmer l'observation faite précédemment lors de l'évaluation du TiBDGA (*cf.* chapitre III partie III.2) : l'ajout d'encombrement stérique en position α des azotes diminue le FS_{Am/Cm}. Les valeurs des D des lanthanides ont aussi été déterminées dans les mêmes conditions.

La Figure 78 montre les coefficients de distribution des lanthanides et de l'yttrium obtenus dans les conditions proches du procédé EXAm.

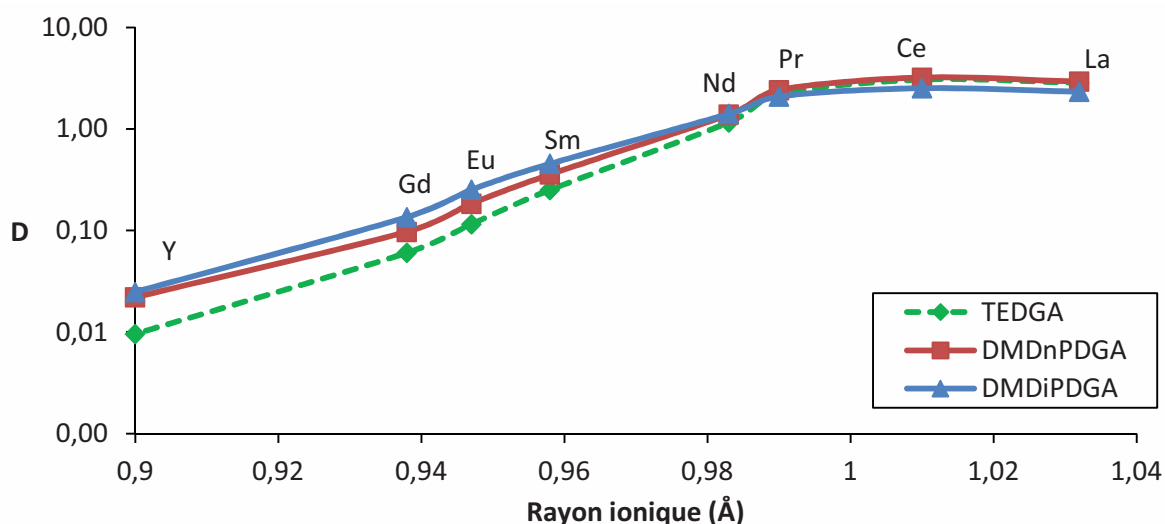


Figure 78 : Coefficients de distribution des lanthanides et de l'yttrium en fonction de leur rayon ionique

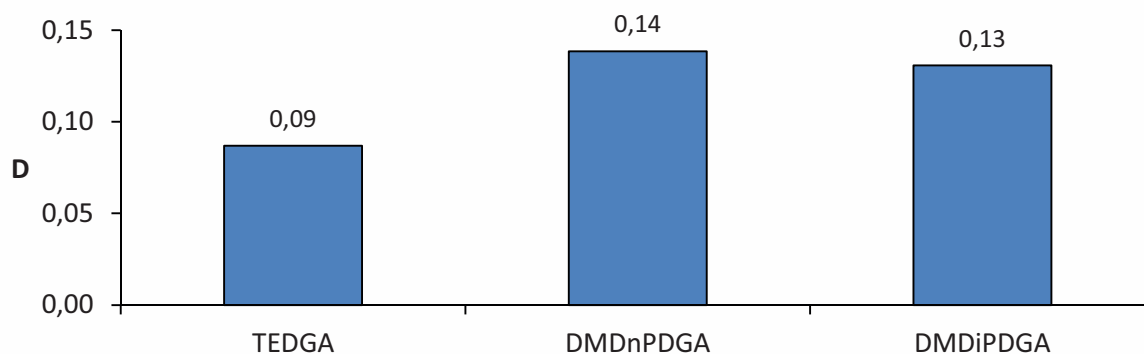
Solvant : DMDOHEMA 0,6M, HDEHP 0,45M dans le TPH

Phase aqueuse : HNO_3 5M ; La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Y, Mo, Zr, Fe et Pd 400mg/L ;
Ligand 70mM

Les DGA dissymétriques évalués présentent la même sélectivité en fonction du rayon ionique que le TEDGA, avec des D plus faibles pour les lanthanides lourds ainsi que pour l'yttrium. Cette sélectivité est un peu moins marquée que dans le cas du TEDGA, ce qui confirme la tendance observée sur la sélectivité Am/Cm de ces ligands.

Que ce soit vis-à-vis des actinides ou des lanthanides, les DGA N-méthylés présentent un comportement très proche du TEDGA, contrairement aux DGA secondaires qui ne semblaient rien complexer dans un premier temps (*cf.* partie III.2). Dans la partie III.2, il a été montré que les DGA secondaires se trouvaient majoritairement en phase organique après contact, mais qu'en est-il du DMDnPDGA et du DMDiPDGA ?

La Figure 79 présente les coefficients de distribution des différents ligands évalués.



*Figure 79 : Partage des ligands déterminé par HPLC
Solvant : DMDOHEMA 0,6M, HDEHP 0,45M dans le TPH
Phase aqueuse : HNO_3 5M ; La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Y, Mo, Zr, Fe et Pd 400mg/L ;
Ligand 70mM*

Comme vu précédemment, dans ces conditions, le coefficient de distribution du TEDGA est de 0,1. Mais là où les DGA secondaires présentaient tous des D supérieurs à 1, le DMDnPDGA et le DMDiPDGA, avec le même nombre de carbones, se partagent beaucoup moins avec des D très proches de ceux du TEDGA. Il est intéressant de voir qu'avec le même nombre de carbones mais des chaines dissymétriques, les DGA N-méthylés se partagent légèrement plus que le TEDGA dans ces conditions.

De plus, étant donné que le partage des DGA tertiaires est 10 fois plus faible que celui des secondaires, cela semble confirmer que l'extraction des DGA secondaires est bien due à une interaction entre les extractants (probablement le DMDOHEMA) et les protons des azotes.

VII. Conclusions sur l'étude des DGA N-méthylés

Dans cette étude, trois ligands N-méthylés ont été synthétisés, mais seulement deux ont été évalués car le DMDtBDGA a précipité lors de l'extraction. Vis-à-vis de la sélectivité, ceux-ci présentent des résultats très proches de ceux du TEDGA tout en étant systématiquement inférieurs. Ainsi, le fait d'utiliser le même nombre de carbones que le TEDGA mais avec deux chaines alkyle linéaires différentes sur les azotes (DMDnPDGA) permet de s'approcher du $\text{FS}_{\text{Am/Cm}}$ du TEDGA sans toutefois l'égaliser avec, respectivement, un $\text{FS}_{\text{Am/Cm}}$ de 2,2 et 2,5 pour le DMDnPDGA et le TEDGA. L'ajout d'encombrement stérique

Chapitre IV : Désymétrisation des chaînes alkyle des amides

en α des azotes avec le DMDiPDGA, abaisse encore la séparation Am/Cm dans ces conditions avec un $FS_{Am/Cm}$ de 1,9, ce qui semble confirmer que l'ajout d'encombrement stérique proche de l'azote est délétère pour la sélectivité.

Ces analogues montrent aussi des données de partage très proches de celles du TEDGA, ce qui semble confirmer que le partage très élevé des DGA secondaires observé dans la partie III.4 serait dû à la présence des protons sur les azotes.

Bien que les $FS_{Am/Cm}$ obtenus avec les DGA dissymétriques, et plus particulièrement avec le DMDnPDGA, soient inférieurs à celui du TEDGA, il est tout de même possible que dans certaines conditions ils permettent d'améliorer la séparation. En effet, il a été montré dans le Chapitre I qu'une part importante de la sélectivité du TEDGA venait de son partage ; partage qui dépend grandement des conditions, notamment en termes de charge de cations présente dans la solution initiale. Il serait donc très intéressant de mener une étude avec une charge variable de cations sur les DGA dissymétriques pour confirmer cette hypothèse.

VIII. Conclusion générale

Dans ce chapitre, 6 analogues du TEDGA ayant le même nombre de carbones que ce dernier ont été évalués. Les DGA secondaires se sont révélés être inutilisables dans les conditions du procédé car ils sont extraits par le solvant. En revanche, les DGA N-méthylés ont montré des capacités de séparation Am/Cm très proches de celle du TEDGA tout en restant inférieures. Elles ont aussi mis en évidence l'impact négatif de l'ajout d'encombrement stérique en α des azotes.

Les études présentées jusqu'ici semblent unanimement montrer qu'il est très difficile d'améliorer la séparation Am/Cm avec de simples modifications des chaînes alkyle des DGA. En effet, le TEDGA semble posséder la meilleure configuration au niveau des chaînes alkyle afin d'obtenir la meilleure sélectivité possible vis-à-vis de l'Am et du Cm. C'est pourquoi, dans la suite de cette étude, il a été décidé de conserver le motif tétraéthyle et de modifier l'espaceur.

Chapitre V

Variation de la longueur de l'espaceur

Chapitre V : Variation de la longueur de l'espaceur

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'impact de l'espaceur (élément structural entre les deux fonctions amide) des DGA sur la sélectivité Am/Cm. Il est décidé de conserver le motif glycolique ($\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$) lors de l'augmentation de la longueur de l'espaceur avec le N,N,N',N'-tétraéthyl-dioxaoctanediamide (TEDOODA) et le N,N,N',N'-tétraéthyl-trioxaundécanediamide (TETOUDA), et de les comparer au N,N,N',N'-tétraéthyl-malonamide (TEMA) et au TEDGA (Figure 80).

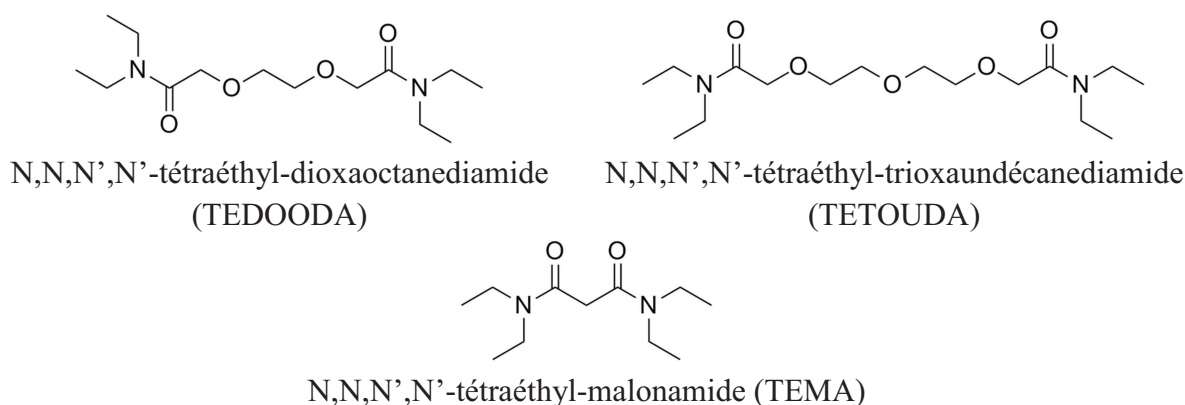


Figure 80 : Structure des ligands évalués dans ce chapitre

Dans un premier temps, l'état des connaissances sur les modifications de l'espaceur des DGA sera présenté afin de justifier le choix de ces cibles.

I. Etat de l'art sur les modifications de l'espaceur

Nous avons distingué deux grands types de modifications de l'espaceur étudiés dans la littérature : celles qui conservent le motif DGA (avec 3 atomes d'oxygène donneurs) en le rigidifiant ou en ajoutant de l'encombrement stérique, comme dans les études de Modolo *et al.*,^{55,128} et les modifications de la longueur et éventuellement du nombre d'atomes donneurs qui ne conservent pas le motif DGA comme dans les études de Sasaki *et al.*^{129-131,53}

I.1. Conservation du motif DGA

Dans ce premier cas, le motif DGA est conservé mais des groupements comme des méthyles ou des phényles ont été introduits sur les carbones de l'espaceur, ou des cycles (furane et tétrahydrofurane) ont été utilisés pour apporter une certaine rigidité (Figure 81).^{55,128}

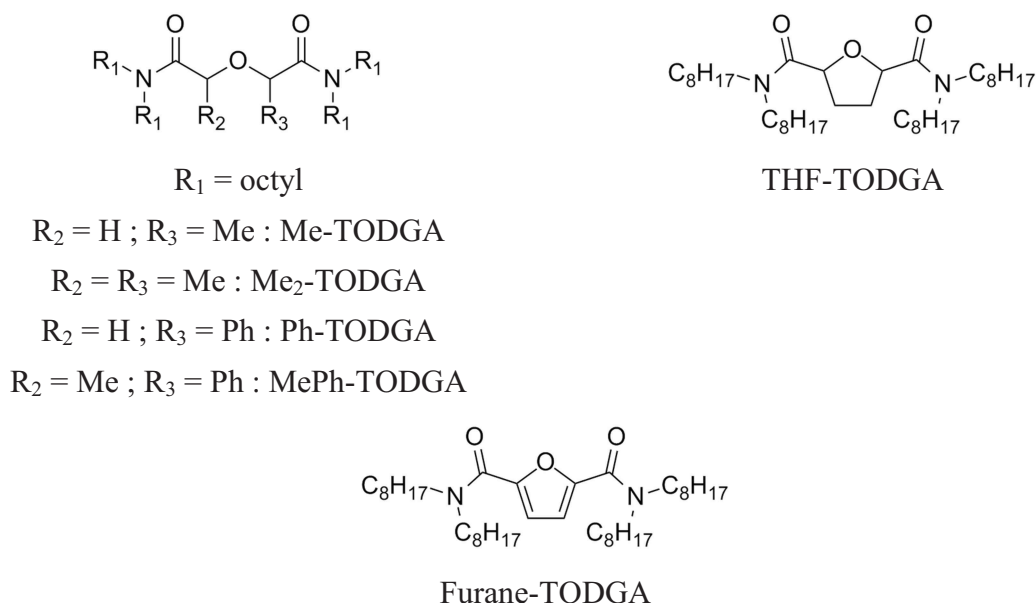


Figure 81 : Structure des nouveaux extractants étudiés par le groupe de Modolo⁵⁵

L'utilisation d'un cycle furane modifie fortement les propriétés électroniques de l'espaceur et aucune extraction n'est observée avec ce ligand. En revanche, les autres molécules montrent une bonne extraction de l'Am et de l'Eu bien qu'inférieure à celle du TODGA. Le THF-TODGA montre une absence de sélectivité entre l'Am et l'Eu et les études ne semblent pas avoir été poursuivies. En revanche, les Me-TODGA et Me₂-TODGA ont fait l'objet d'une étude plus poussée par Wilden *et al.* qui montre une baisse de sélectivité, par rapport au TODGA, le long de la série des lanthanides avec l'ajout de méthyles sur l'espaceur.¹²⁸

Ce type de modifications structurales ne semble donc pas favorable à une amélioration de la sélectivité An(III)/Ln(III).

I.2. Modification de la taille et/ou du nombre d'atomes donneurs de l'espaceur

En 2002, Sasaki *et al.* présentent une étude faisant la comparaison entre le TODGA et de nombreux analogues ayant un espaceur modifié (Figure 82).¹²⁹ Ils ont ainsi comparé des extractants de type : malonamides (MA), succinamides (SCA) et maléamides (MLA) ayant des chaînes méthyle et hexyle, et des diglycolamides (DGA) et oxydipropionamides (ODPA) ayant des chaînes octyle.

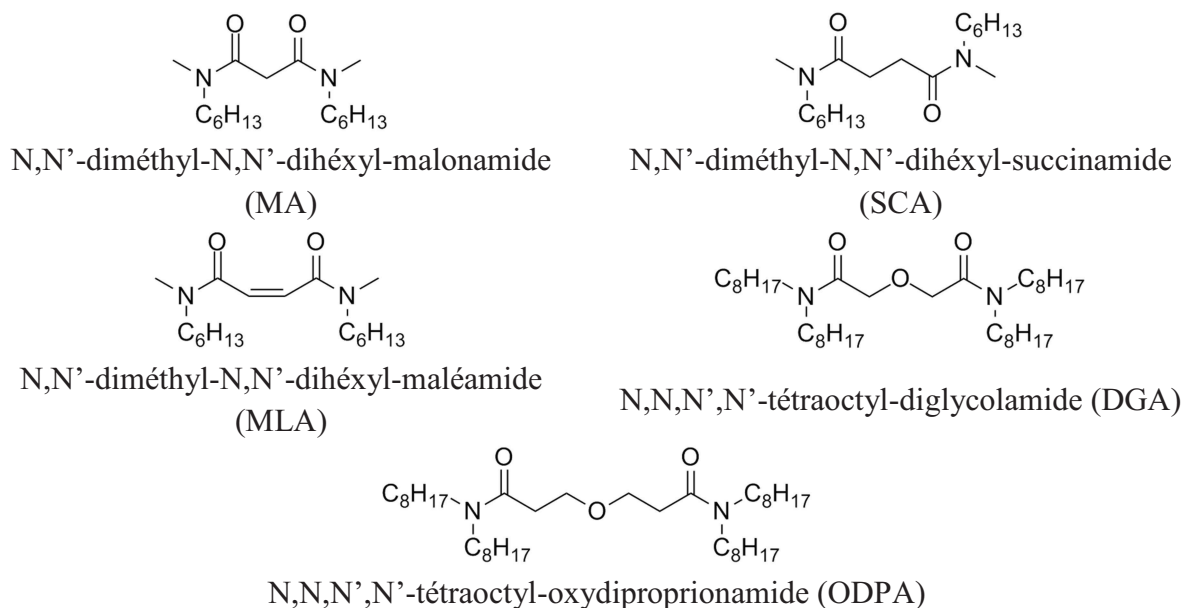


Figure 82 : Structure et abréviation des extractants évalués par Sasaki¹²⁹

Cette étude montre que vis-à-vis de la sélectivité le long de la série des lanthanides, les DGA font office d'exception. En effet, ces derniers extraient mieux les lanthanides lourds alors que tous les autres analogues avec d'autres types d'espaceurs ont une préférence pour les lanthanides légers (Figure 83).

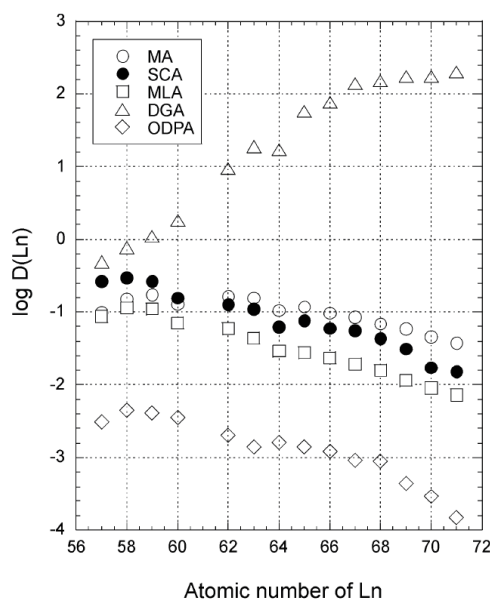


Figure 83 : Coefficients de distribution des lanthanides en fonction de leur nombre atomique avec différents extractants

Phase aqueuse : 0,5M HNO_3 pour DGA; 3M HNO_3 pour MA, SCA, MLA, ODPA

Phase organique : concentration variable d'extractants dans le *n*-dodécane ; 0,1M pour DGA, 0,2M pour MA et ODPA, 1M pour SCA et MLA¹²⁹

Il est intéressant de noter que tous ces ligands sont de moins bons extractants que le TODGA puisque les *D* obtenus sont inférieurs malgré une concentration plus élevée en extractants. Il semble donc préférable de privilégier les liaisons simples et de conserver 2 carbones entre les atomes d'oxygène de l'espaceur.

En 2010, Sasaki *et al.* se sont intéressés à l'allongement de l'espaceur avec les DOODA (DiOxaOctaneDiAmides) (Figure 84).

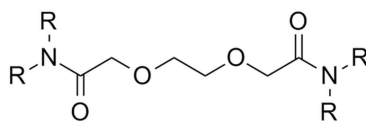
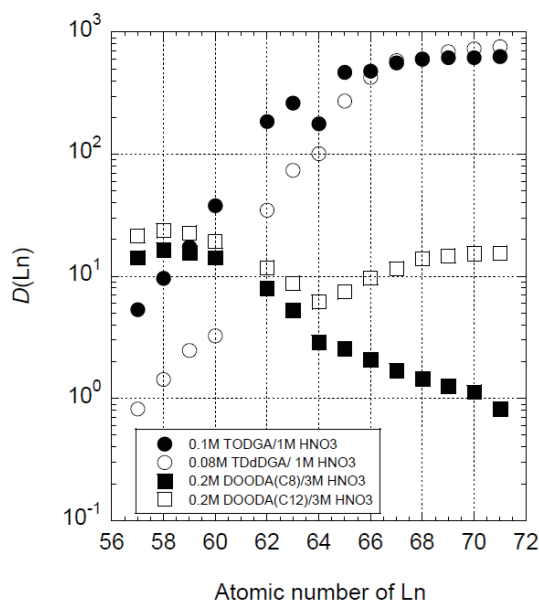


Figure 84 : Structure des DiOxaOctaneDiAmides (DOODA) étudiés par Sasaki
R = éthyl (DOODA C2), octyl (DOODA C8), dodécyl (DOODA C12)

Leur étude vis-à-vis de la séparation Am/Cm a donné lieu à deux brevets.^{130,131} En effet, il a été mis en évidence que les DOODA présentent une sélectivité plus élevée envers

les lanthanides légers que les lourds, comme c'est le cas pour les malonamides par exemple, mais avec une meilleure sélectivité (Figure 85).⁵³



*Figure 85 : Relation entre le D des lanthanides et leur numéro atomique
TODGA : Phase aqueuse, 1M HNO₃ ; Phase organique, 0,1M/ n-dodécane
TDdDGA : Phase aqueuse, 1M HNO₃; Phase organique, 0,08M/ n-dodécane
DOODA (C8, C12) : Phase aqueuse, 3M HNO₃ ; Phase organique, 0,2M/n-dodécane⁵³*

Le TODGA et le tétradodécyl-diglycolamide (TDdDGA) extraient mieux les lanthanides lourds alors que les DOODA, avec des chaînes octyle (C8) ou dodécyle (C12), montrent des D plus élevés pour les lanthanides légers. Cette inversion de sélectivité se retrouve sur l'Am et le Cm. Si les DGA extraient mieux le Cm, les DOODA ont une préférence pour l'Am que ce soit en tant qu'extractant ou en tant que complexant.

Ainsi, l'utilisation d'un DGA lipophile comme extractant, le TDdDGA à 0,1M avec le DOODA C2 (0,2M) en phase aqueuse, permet d'obtenir un facteur de séparation Cm/Am de 3,26 dans l'acide nitrique 3M.⁵³ Ces conditions permettent d'obtenir le FS_{Cm/Am} le plus élevé présenté dans la littérature en extraction liquide-liquide à haute acidité (> HNO₃ 1M). Il est à noter que, dans ce cas, c'est le curium qui est extrait en phase organique alors que la majorité de l'américium reste en phase aqueuse.

Si les DOODA semblent montrer des propriétés de sélectivité Am/Cm très intéressantes, les TOUDA (TriOxaUndécaneDiAmides) n'ont, en revanche, pas été évalués pour cette caractéristique.

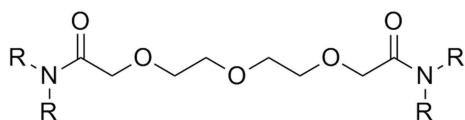


Figure 86 : Structure des *N,N,N',N'*-tétraalkyl-trioxaundécanediamide (TOUDA)

En effet, il n'existe que peu de données dans la littérature sur les TOUDA. Ces molécules ont été synthétisées dès 1980 par Premalatha et Soundararajan, qui ont aussi montré sa capacité à complexer les lanthanides du La au Yb. Elles ont ensuite été testées, sans succès, comme extractants du strontium par Stephan *et al.* en 1991,^{98,132} mais aucune publication ne montre la sélectivité de cette famille de ligands sur les lanthanides ou les actinides(III).

II. Synthèse du TEDOODA et TETOUDA

Dans la partie II du chapitre III, deux voies de synthèse potentielles avaient été proposées pour les DGA. La voie A, permettant d'obtenir les DGA en une seule étape à partir de l'acide diglycolique, avait alors été privilégiée. Dans le cas du TEDOODA et du TETOUDA, il n'existe pas de produit de départ permettant d'atteindre les molécules en une seule étape. En revanche, comme seul l'espaceur change entre les deux molécules, la voie de synthèse B peut facilement être adaptée (Figure 87).

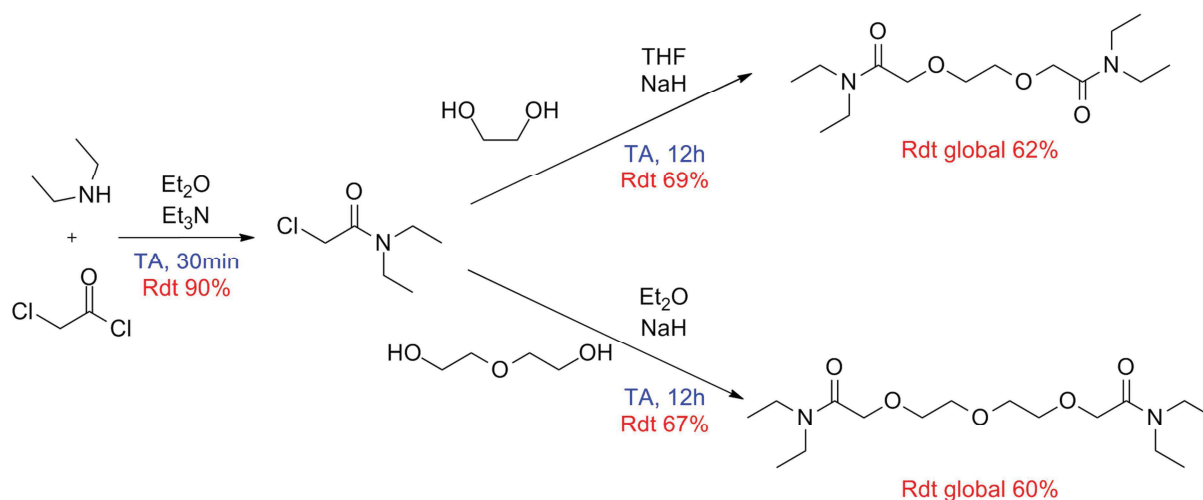


Figure 87 : Protocole de synthèse du TEDOODA et du TETOUDA
TA = température ambiante, Rdt = rendement

Chapitre V : Variation de la longueur de l'espaceur

Le protocole de synthèse développé passe par la synthèse d'un précurseur (le diéthyl-chloroacétamide ou DECAA) à partir de deux produits commerciaux (le chlorure d'acide chloroacétique et la diéthylamine) en seulement 30 minutes dans l'éther diéthylique en présence de triéthylamine. Cette réaction étant rapide, et la purification aisée (filtration sur silice avec de l'éther diéthylique) permettant d'obtenir des rendements de l'ordre de 90%, une grande quantité de précurseur est obtenue rapidement.

Ensuite, le DECAA est mis à réagir dans un solvant étheré en présence d'hydruure de sodium avec respectivement de l'éthylène glycol ou du diéthylène glycol, pour obtenir le TEDOODA ou le TETOUDA. La réaction est agitée pendant 12h à température ambiante puis est stoppée par l'ajout d'eau. La conversion est alors quantitative selon les RMN des bruts réactionnels.

Ces deux molécules étant solubles en phase aqueuse et très hydrophiles, elles ne peuvent donc pas être purifiées par extraction dans une phase organique. Elles ne peuvent pas non plus être distillées à cause d'une température d'ébullition trop élevée. La seule méthode de purification qui soit réellement utilisable est la colonne chromatographique. Néanmoins, le TEDOODA et le TETOUDA sont très difficiles à obtenir avec cette méthode de purification. Etant très retenus sur la silice, un éluant très polaire est utilisé : un mélange DCM:MeOH jusqu'à 90:10. Mais, même avec cette polarité élevée, les produits peuvent mettre plus d'une heure pour être élués. De plus, des sous-produits présentent des temps de rétention très proches de ceux des produits finaux, et il faut donc souvent effectuer plusieurs colonnes successives afin d'obtenir un taux de pureté supérieur à 95%. Le Tableau 8 présente les quantités de molécules obtenues ainsi que leurs purifications et leur pureté déterminée par RMN et GC-HRMS.

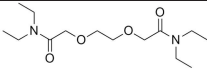
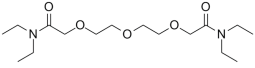
Ligand	Masse (g)	Rdt	Pureté (GC-HRMS et RMN)	Purifications
 TEDOODA	2,9	62%	>98%	Trois colonnes chromatographiques (DCM/MeOH, 90/10)
 TETOUDA	2,9	60%	>98%	Deux colonnes chromatographiques (DCM/MeOH, 90/10)

Tableau 8 : Informations générales sur la purification et les quantités de ligands obtenues
Rdt = rendement, DCM = dichlorométhane, MeOH = méthanol

Une fois synthétisés et purifiés, ces ligands ont ensuite été évalués en extraction liquide-liquide.

III. Extraction liquide-liquide

III.1. Evaluation dans les conditions proches du procédé EXAm

III.1.1. Séparation Am/Cm

Les ligands sont évalués en extraction liquide-liquide avec le solvant EXAm comme phase organique. La phase aqueuse est constituée d'acide nitrique (5M), tracée en ^{241}Am , ^{244}Cm et ^{152}Eu , et contient 12 cations (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Y, Mo, Zr, Fe et Pd) à 400mg/L, ainsi que les ligands à 70mM. Ces conditions sont utilisées afin d'être le plus proche possible des conditions du procédé. Les coefficients de distribution de l'Am et du Cm ainsi que les $\text{FS}_{\text{Am/Cm}}$ obtenus dans ces conditions sont représentés sur la Figure 88.

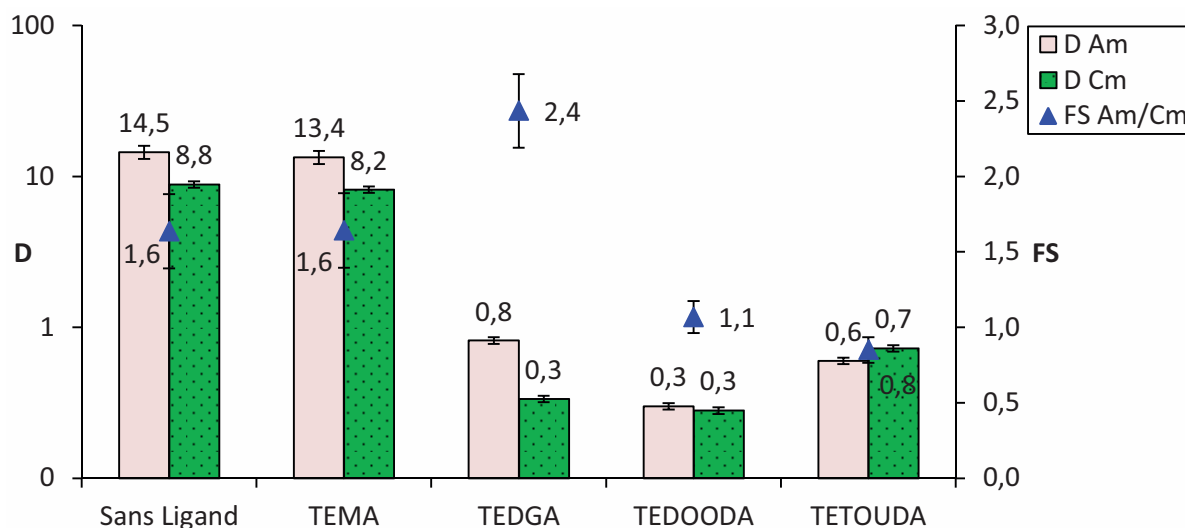


Figure 88 : Résultats d'extraction avec les ligands ayant une modification de l'espaceur
 Solvant : DMDOHEMA 0,6M, HDEHP 0,45M dans le TPH
 Phase aqueuse : HNO_3 5M ; La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Y, Mo, Zr, Fe et Pd 400mg/L ;
 Ligand 70mM ; tracée avec ^{241}Am , ^{244}Cm et ^{152}Eu

Dans ces conditions, il semblerait que le TEMA ne retienne pas du tout l'Am et le Cm en phase aqueuse puisqu'il présente des valeurs de D pour ces deux éléments ainsi qu'un facteur de séparation Am/Cm quasiment identiques à la référence sans ligand ($FS_{Am/Cm} = 1,6$). Le TEDGA présente une fois de plus la meilleure séparation Am/Cm avec un FS de l'ordre de 2,4 tout en retenant bien en phase aqueuse les deux actinides. Les deux ligands ayant des espaceurs plus longs que celui du TEDGA semblent bien complexer l'Am et le Cm avec des valeurs de D qui se rapprochent de celles obtenues avec le DGA. En revanche, avec ces deux ligands, la séparation est non seulement moins bonne qu'avec le TEDGA, mais aussi inférieure aux données obtenues avec la référence sans ligand. Le TETOUDA présente même un $FS_{Am/Cm}$ inférieur à 1 ce qui témoigne d'une meilleure complexation de l'Am que du Cm dans ce cas ($FS_{Cm/Am} = 1,25$).

Ces premières données semblent non seulement confirmer l'inversion de sélectivité, par rapport au TEDGA, du TEDOODA montrée par Sasaki,⁵³ mais montrent aussi qu'un espaceur encore plus long (TETOUDA) semble augmenter la capacité du ligand à retenir l'américium en phase aqueuse. Quant au TEMA, si son pouvoir complexant semble très faible dans ces conditions, cela est probablement dû à la forte concentration en acide nitrique (5M) qui pourrait fortement limiter ces interactions en protonnant le ligand.¹³³ Le comportement des lanthanides a aussi été évalué avec chacun de ces ligands.

III.1.2. Extraction des lanthanides

La Figure 89 présente les coefficients de distribution des lanthanides (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) et de l'Y dans les mêmes conditions que celles utilisées pour la séparation Am/Cm de la partie III.1.1.

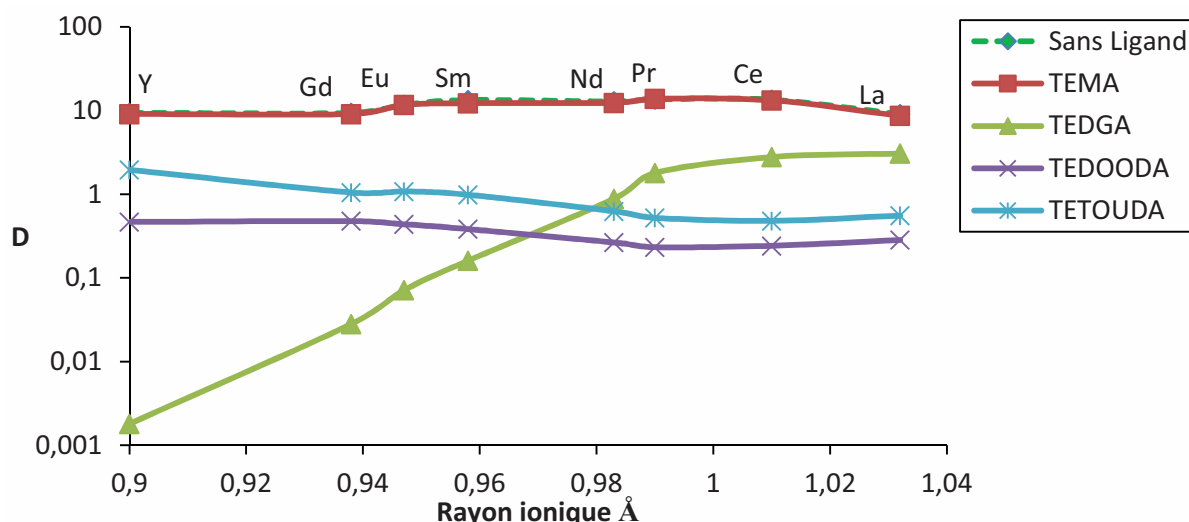


Figure 89 : Coefficients de distribution des lanthanides et de l'yttrium en fonction de leur rayon ionique

Solvant : DMDOHEMA 0,6M, HDEHP 0,45M dans le TPH

Phase aqueuse : HNO_3 5M ; La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Y, Mo, Zr, Fe et Pd 400mg/L ;
Ligand 70mM

Sur ces analyses, le TEDGA présente sa sélectivité habituelle avec des coefficients de distribution plus faibles pour les lanthanides lourds et l'yttrium. Le TEMA semble retenir très peu les cations en phase aqueuse (comme pour l'Am et le Cm), et présente des valeurs de D pour les lanthanides similaires à celles obtenues avec la référence sans ligand. Cela semble confirmer que dans ces conditions il ne complexe pas les cations. Le TEDOODA et le TETOUDA présentent des profils similaires le long de la série des lanthanides avec une légère sélectivité pour les lanthanides légers, ce qui semble confirmer encore une inversion de sélectivité de ces ligands. Il est aussi à noter que le TEDOODA semble un peu mieux retenir ces cations en phase aqueuse que le TETOUDA bien qu'il présente moins d'oxygènes donneurs dans son espaceur.

Le partage des ligands a aussi été évalué dans ces conditions afin de déterminer leur répartition entre la phase organique et la phase aqueuse.

III.1.3. Partage des ligands

La Figure 90 présente le partage des ligands obtenu dans les conditions décrites dans la partie III.1.1.

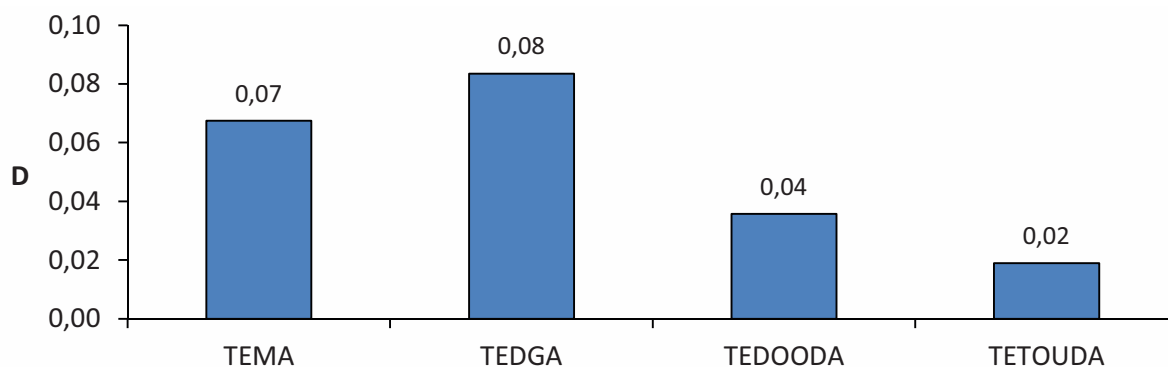


Figure 90 : Partage des ligands déterminé par HPLC
Solvant : DMDOHEMA 0,6M, HDEHP 0,45M dans le TPH
Phase aqueuse : HNO_3 5M ; La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Y, Mo, Zr, Fe et Pd 400mg/L ;
Ligand 70mM

L'étude du partage des ligands montre que le TEDOODA et le TETOUDA se partagent beaucoup moins que le TEDGA et le TEMA, ce qui semble diminuer les chances d'un mécanisme de sélectivité par partage des espèces $\text{Ln}(\text{ligand})_n^{3+}$ comme c'est le cas pour le TEDGA (*cf.* Chapitre II).

Néanmoins, afin de confirmer cette hypothèse une expérience d'extraction liquide-liquide avec une très faible charge de cations a été réalisée.

III.2. Evaluation des ligands en fonction de la concentration en cations

III.2.1. Séparation Am/Cm

Afin de déterminer l'impact de la charge sur la sélectivité Am/Cm des analogues du TEDGA, une expérience est réalisée dans des conditions proches de celles utilisées dans la partie III.1, mais avec seulement 1mM de néodyme au lieu des 12 éléments à 400mg/L :

- Solvant EXAm (DMDOHEMA 0,6M et HDEHP 0,45M dans du TPH),
- 70mM de ligand dans de l'acide nitrique 5M contenant 1mM de Nd et tracé avec ^{241}Am , ^{244}Cm et ^{152}Eu .

La Figure 91 présente à la fois les résultats obtenus pour l'Am et le Cm avec et sans charge.

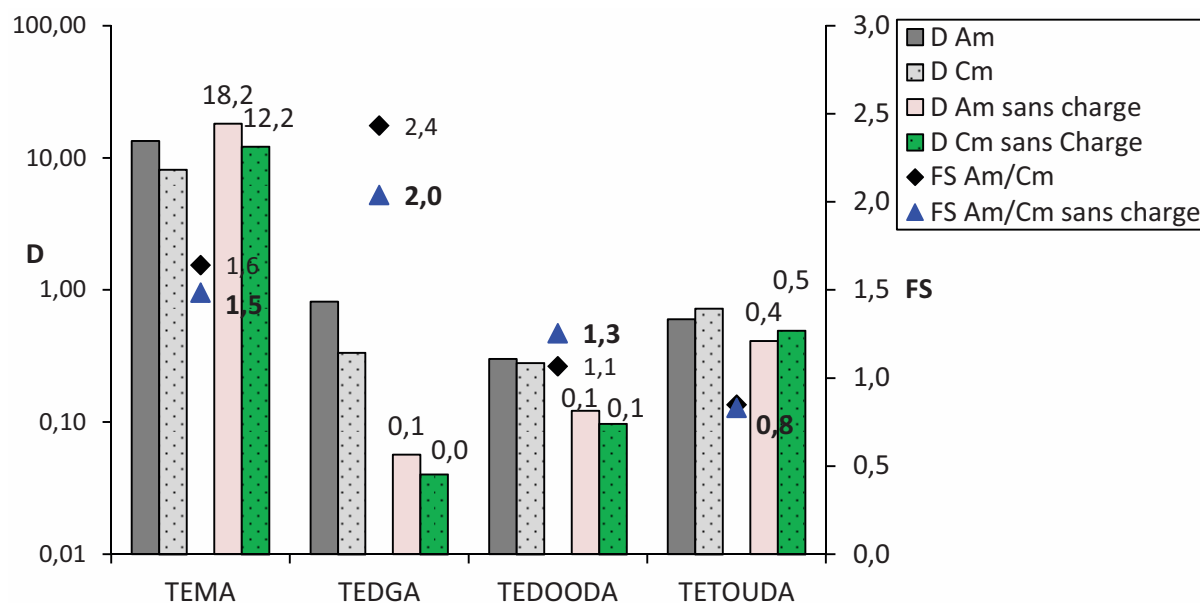


Figure 91 : Résultats d'extraction avec les ligands ayant une modification de l'espaceur avec différentes concentrations de cations

Solvant : DMDOHEMA 0,6M, HDEHP 0,45M dans le TPH

Phase aqueuse : HNO_3 5M ; Nd 1mM ; Ligand 70mM ; tracée avec ^{241}Am , ^{244}Cm et ^{152}Eu (données colorées, sans charge)

Phase aqueuse : HNO_3 5M ; La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Y, Mo, Zr, Fe et Pd 400mg/L ; Ligand 70mM ; tracée avec ^{241}Am , ^{244}Cm et ^{152}Eu (données en noir et blanc)

Comme montré dans le chapitre II, la capacité de séparation du TEDGA est intimement liée aux cations présents en phase aqueuse. Ainsi, avec uniquement 1mM de Nd le $\text{FS}_{\text{Am/Cm}}$ du TEDGA passe de 2,4 à 2,0. En revanche, avec les autres ligands, les différences sont bien plus modérées. Si le TETOUDA ne présente aucune modification de son facteur de séparation et que celui du TEMA baisse très légèrement, celui du TEDOODA augmente de 1,1 avec la charge, à 1,3 avec seulement 1mM de néodyme. Les différences observées avec le TEDOODA sont néanmoins très faibles et nécessiteraient une étude approfondie.

Le partage des ligands a aussi été réalisé afin de voir l'impact de la charge sur leur répartition entre la phase aqueuse et la phase organique.

III.2.2. Partage des ligands en fonction de la concentration de cations

La Figure 92 présente les coefficients de distribution obtenus pour les ligands avec ou sans charge de cations.

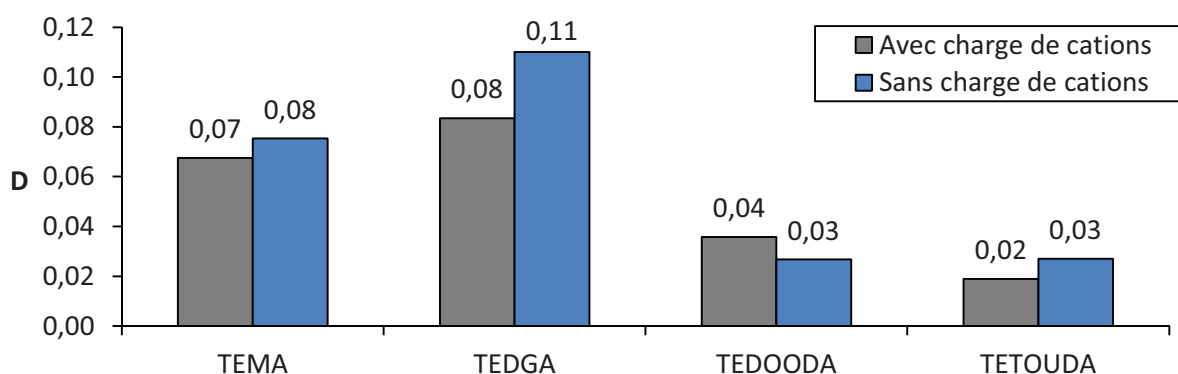


Figure 92 : Partage des ligands déterminé par HPLC
 Solvant : DMDOHEMA 0,6M, HDEHP 0,45M dans le TPH
 Phase aqueuse : HNO_3 5M ; Nd 1mM ; Ligand 70mM (bleu)
 Phase aqueuse : HNO_3 5M ; La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Y, Mo, Zr, Fe et Pd 400mg/L ;
 Ligand 70mM (gris)

Les plus grosses modifications observées concernent le TEDGA qui se partage mieux sans charge de cations qu'avec toute la charge. Ce résultat peut sembler surprenant puisqu'il a été montré dans le chapitre II qu'il se partageait avec les cations. Néanmoins, comme l'a montré Charbonnel *et al.*, le TEDGA se partage avec les lanthanides légers et reste préférentiellement en phase aqueuse avec les lanthanides lourds.⁷⁷ Son partage dépendra donc des différents éléments présents en phase aqueuse et pas uniquement de leur quantité. En ce qui concerne les analogues évalués ici, il n'y a pas de différence notable dans leur partage avec ou sans charge de cations.

Dans ces expériences, le TETOUDA a montré une capacité à conserver l'américium en phase aqueuse qui semble supérieure au TEDOODA. Il est donc intéressant de voir si en se rapprochant des conditions expérimentales développées par Sasaki il est possible d'obtenir un $\text{FS}_{\text{Cm/Am}}$ supérieur à celui obtenu avec le TEDOODA. C'est pourquoi une expérience utilisant le TODGA comme extractant a été réalisée.⁵³ En effet, le TODGA a plus d'affinité pour le Cm, contrairement au mélange DMDOHEMA/HDEHP, ce qui pourrait exacerber la séparation Cm/Am. De plus, cela permettra de confirmer, ou non, l'inversion de sélectivité par rapport au TEDGA observée avec TEDOODA et TETOUDA.

III.3. Evaluation des ligands avec le TODGA

De très nombreux tests ont été nécessaires afin de déterminer les conditions d'évaluation des analogues du TEDGA avec le TODGA comme extractant. En effet, la capacité de charge des DGA en tant que solvants est assez faible (*cf.* chapitre III partie I.1.1.2) ce qui limite la quantité de cations utilisables. Ces tests visaient à obtenir des valeurs de D pour l'Am et le Cm les plus proches possible de 1 (en se basant sur le TEDGA), afin d'avoir des facteurs de séparation les plus précis possible.

Ainsi, seulement 1mM de Nd a été ajouté à la phase aqueuse afin d'éviter la formation de troisièmes phases tout en maintenant une macro-concentration de cations pour limiter l'effet d'éventuelles traces d'impuretés organiques sur les résultats Am et Cm. Le solvant est constitué de TODGA (0,2M) et de TBP (0,5M) dans du TPH. La phase aqueuse, elle, est constituée d'acide nitrique 1 molaire contenant le néodyme (1mM), le ligand (10mM) et les traceurs (^{241}Am et ^{244}Cm). La Figure 93 présente les coefficients de distribution de l'Am et du Cm, ainsi que les facteurs de séparation Cm/Am obtenus avec TEDGA, TEDOODA et TETOUDA.

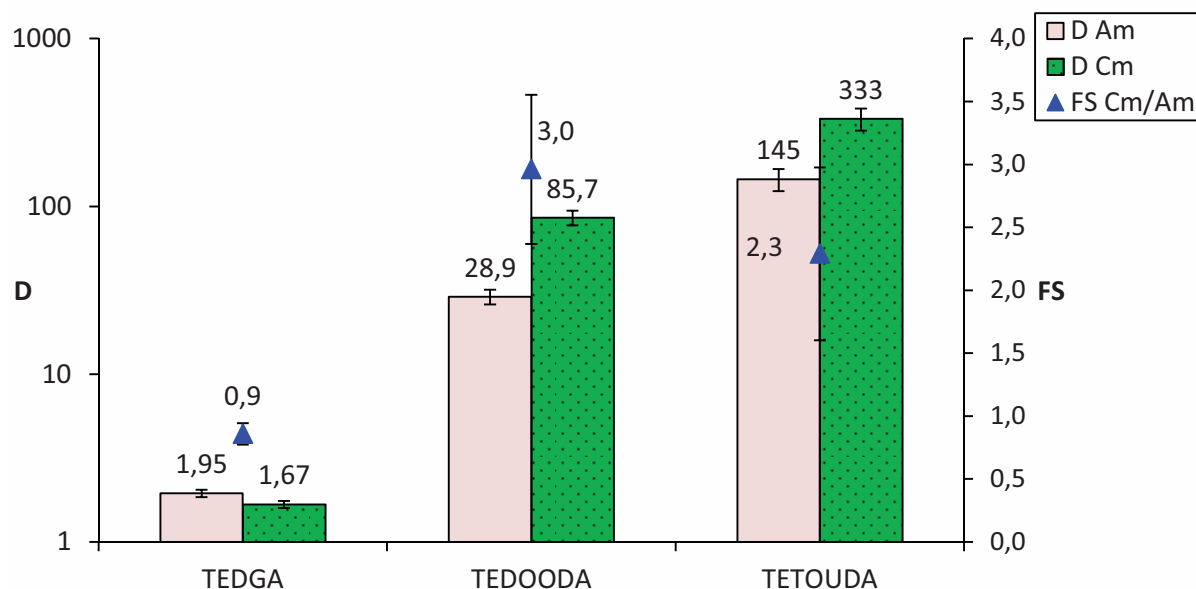


Figure 93 : Résultats d'extraction avec les ligands ayant une modification de l'espaceur
 Solvant : TODGA 0,2M et TBP 0,5M dans le TPH
 Phase aqueuse : HNO_3 1M ; Nd 1mM ; Ligand 10mM ; tracée avec ^{241}Am et ^{244}Cm

Il est à noter que la même expérience a également été réalisée avec le TEMA et sans ligand mais, les valeurs de D étant supérieures à 1 000 pour les deux actinides, aucun facteur de séparation n'a pu être déterminé.

Dans ces conditions, le TEDGA se montre le plus complexant envers l'Am et le Cm et conserve sa sélectivité en faveur du Cm ce qui permet d'obtenir un $FS_{Am/Cm}$ de 1,16. Ces résultats indiquent qu'il y a compétition entre le TEDGA en phase aqueuse qui complexe le Cm, et le TODGA dans le solvant qui extrait préférentiellement le Cm. Il est intéressant de voir que dans ces conditions le TEDOODA et le TETOUDA sont beaucoup moins complexants que le TEDGA, et présentent des valeurs de D pour l'Am et le Cm bien supérieures. Bien que ces deux ligands retiennent moins les deux actinides que le TEDGA, ils permettent d'améliorer le $FS_{Cm/Am}$. En effet, Sasaki donne un facteur de séparation Cm/Am de l'ordre de 1,9 avec le TODGA seul dans son étude de 2011.⁵³ Les analogues présentent un $FS_{Cm/Am}$ de 3 et 2,3 respectivement pour le TEDOODA et le TETOUDA, ce qui montre bien une capacité à retenir préférentiellement l'Am en phase aqueuse.

Le TEDOODA semble avoir le plus d'affinités avec l'Am en présentant le facteur de séparation le plus élevé. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la longueur de l'espaceur du TETOUDA qui augmente en même temps les degrés de liberté de ce dernier, et donc abaisse potentiellement la stabilité des complexes formés. Cette hypothèse semble être appuyée par les valeurs plus élevées obtenues pour les D avec ce ligand qui témoignent d'un pouvoir complexant plus faible.

Les résultats obtenus dans les conditions du procédé EXAm et en présence de TODGA semblent confirmer l'inversion de sélectivité des ligands avec un espaceur allongé par rapport au TEDGA. Il serait tout de même très intéressant de réaliser une étude de complexation en milieu aqueux homogène afin de savoir précisément si leur mécanisme de séparation repose sur une véritable différence d'affinité pour les cations ou si, comme dans le cas du TEDGA, il s'agit plutôt d'une sélectivité basée sur un mécanisme de partage des espèces formées.

IV. Etude de complexation en milieu aqueux

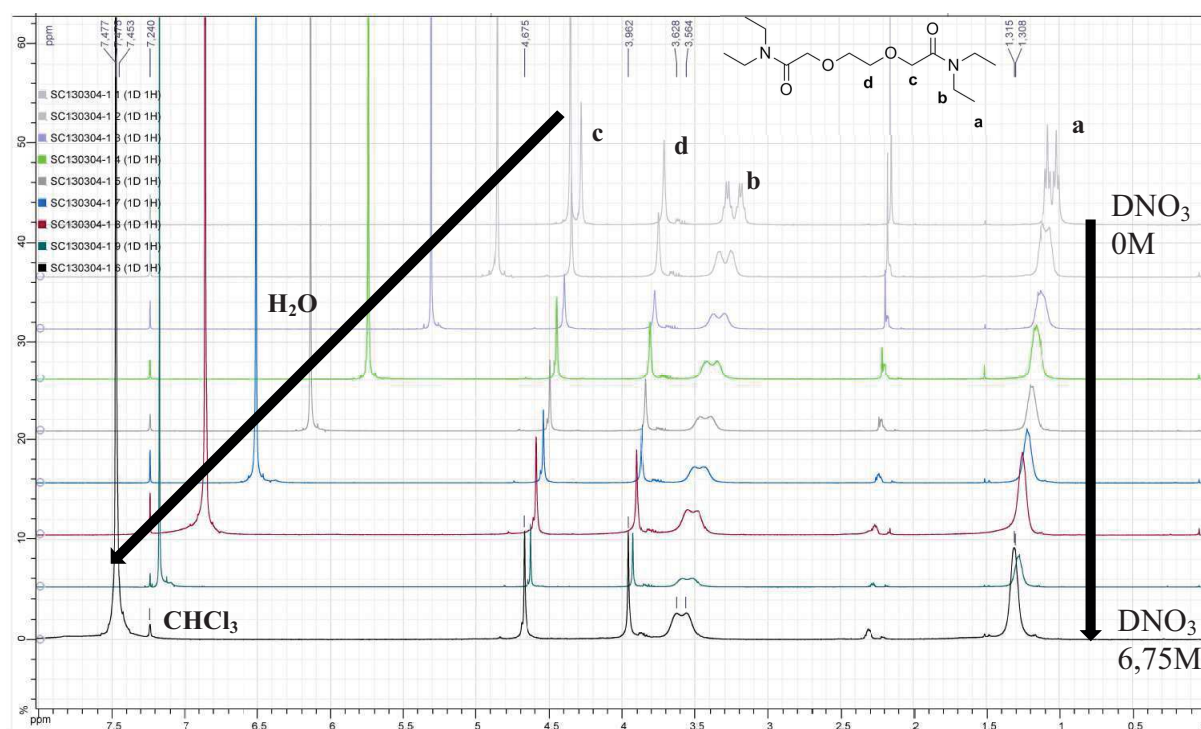
Afin de déterminer plus finement le comportement du TEDOODA et du TETOUDA envers les cations en phase aqueuse, une étude de complexation de ces composés a été réalisée. Dans un premier temps, les constantes de protonation de ces ligands et du TEDGA ont été déterminées par RMN dans le cadre de la thèse, puis les constantes de complexation du TEDGA et du TEDOODA ont été obtenues pour différents lanthanides par Nathalie Boubals et Carine Castano du Laboratoire d'étude des Interactions Ligands Actinides (LILA) du CEA Marcoule.

IV.1. Détermination des constantes de protonation

Les amides présentent une certaine basicité qui dépend fortement des groupements qui leur sont liés. Dans les conditions du procédé EXAm, les ligands sont utilisés à forte acidité (HNO_3 5M), il est donc très probable qu'au moins une partie des molécules soit protonée. La méthode retenue pour obtenir les constantes de protonation est la RMN.

En effet, le déplacement chimique d'un proton étant dépendant de son environnement électronique, l'ajout d'une charge (en l'occurrence un H^+) modifie suffisamment le nuage électronique de la molécule pour que les déplacements chimiques des protons soient modifiés et que ces modifications soient visibles par RMN. Afin de déterminer les constantes de protonation, le spectre des molécules est réalisé en présence d'une concentration croissante de DNO_3 , de 0 à 6,75M, dans du D_2O . Le solvant et l'acide utilisés sont deutérés afin de ne faire apparaître que les protons des ligands sur les spectres RMN. La force ionique est gardée constante grâce à l'ajout de LiNO_3 pour que les modifications observées ne soient imputables qu'à la présence de H^+ sur les molécules. Enfin, une référence composée de chloroforme deutéré est ajoutée pour aligner les spectres sur la même échelle de déplacements chimiques.

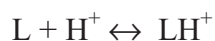
La Figure 94 présente le fuseau de spectres RMN obtenus dans le cas du TEDOODA.



*Figure 94 : Fuseau des spectres RMN du TEDOODA dans le D₂O
DNO₃ de 0 à 6,75M ; LiNO₃ de 6.75M à 0M ; TEDOODA 18mM ; 298 K*

Lorsque l'acidité augmente, les déplacements chimiques des différents protons de la molécule se décalent vers la gauche, ce qui signifie qu'ils se déblindent. En effet, l'ajout d'une charge positive à la molécule va diminuer le bouclier électronique des noyaux, ce qui entraîne logiquement un déplacement des signaux vers la gauche.

Les spectres observés sont le résultat de la moyenne entre les spectres des molécules protonées et ceux des molécules neutres car il y a un échange rapide :



Ainsi, en l'absence d'acide nitrique, les signaux présents sont ceux des molécules neutres et, avec l'ajout d'acide, les signaux se déplacent de plus en plus vers la gauche jusqu'à obtenir uniquement le spectre de la molécule protonée.

Les déplacements chimiques de chaque proton sont déterminés en fonction des conditions. Chacun des déplacements est ensuite exprimé en fonction de la concentration en proton. Ces données sont ensuite exploitées de manière numérique avec HypNMR afin de

déterminer la ou les constantes de protonation des molécules en faisant correspondre un modèle aux données expérimentales.

La Figure 95 présente la correspondance entre le modèle (ligne noire) et les points expérimentaux (cercles noirs) obtenus avec le TETOUDA.

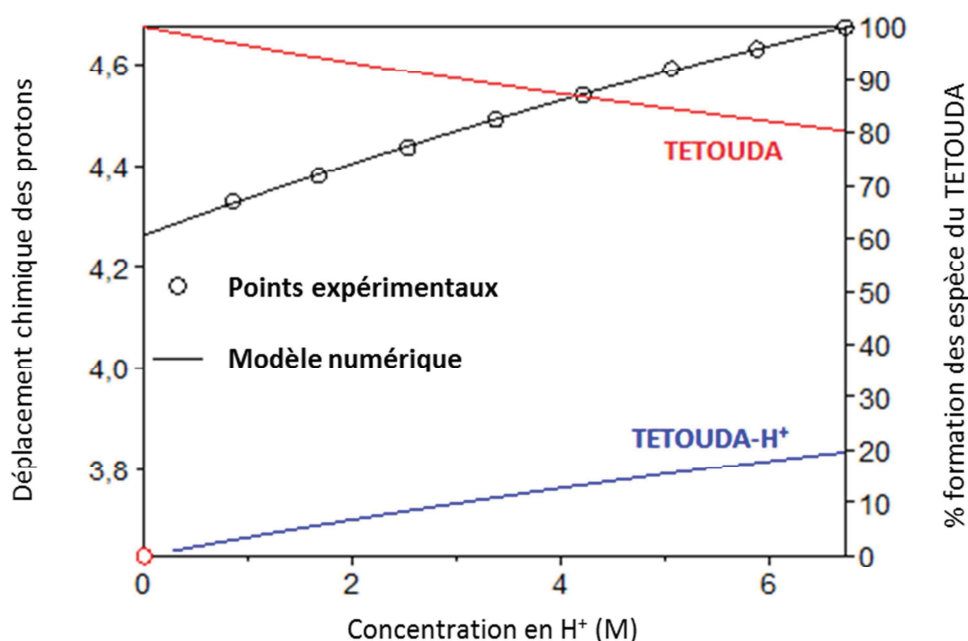


Figure 95 : Déplacements des signaux des protons $-OCH_2CON-$ du TETOUDA en fonction de la concentration en H^+

○ Points expérimentaux, — simulation numérique ; — pourcentage de TETOUDA, — pourcentage de TETOUDA protoné

Après avoir fait une hypothèse de départ sur la constante de protonation, l'optimisation numérique déterminant la somme des carrés de l'écart entre le modèle et les données expérimentales la plus faible est utilisée. Ensuite, la même procédure est répétée en prenant en compte deux constantes de protonation comme hypothèses de départ et la solution choisie est celle qui présente les RMS (Root Mean Square ou racine carrée de la moyenne des carrés traduisant l'écart entre le modèle et les données expérimentales) les plus bas. La meilleure correspondance obtenue avec le modèle numérique donne une seule constante de protonation ($\log \beta = -1,63$). La spéciation du TETOUDA avec cette constante est aussi représentée sur la Figure 95 et montre le pourcentage de TETOUDA neutre (en rouge) et le pourcentage de TETOUDA protoné (en bleu) en fonction de la concentration en proton. Ainsi,

il est possible de voir que dans les conditions du procédé EXAm, à 5M en acide nitrique, seulement 15% du TETOUDA se trouve sous forme protonée.

Les mêmes expériences ont été réalisées avec le TEDGA et le TEDOODA et les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 9.

Ligand	Constante de protonation LogK _a	Quantité de ligand protoné dans HNO ₃ 5M
TEDGA	-0,25	75%
TEDOODA	-1,60	15%
TETOUDA	-1.63	15%

Tableau 9 : Constantes de protonation déterminées pour les ligands

Si le TETOUDA et le TEDOODA présentent des constantes de protonation très proches, le TEDGA quant à lui montre un caractère basique plus important. Cette constante de protonation plus élevée implique que dans les conditions du procédé EXAm, jusqu'à 75% du TEDGA se trouve protoné.

Ce résultat est assez surprenant puisque c'est la même fonction chimique, l'amide, qui va se protoner pour tous les ligands. Or, comme le motif glycolique est maintenu dans les espaceurs des deux analogues, et que les chaînes alkyle portées par les azotes sont les mêmes, un tel écart dans les constantes ne peut pas être expliqué par de simples effets électroniques de la molécule.

Une hypothèse a donc été formulée, postulant que dans le cas du TEDGA le proton fixé sur un des oxygènes de l'amide peut potentiellement être stabilisé par la proximité de la seconde fonction amide (Figure 96).

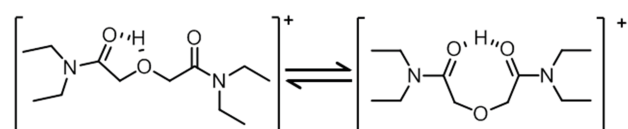


Figure 96 : Possible stabilisation du proton par les deux amides du TEDGA

Lorsqu'un espaceur plus long est introduit entre les fonctions amide, cette stabilisation est amoindrie par l'existence d'un plus grand nombre de degrés de liberté de la molécule (Figure 97).

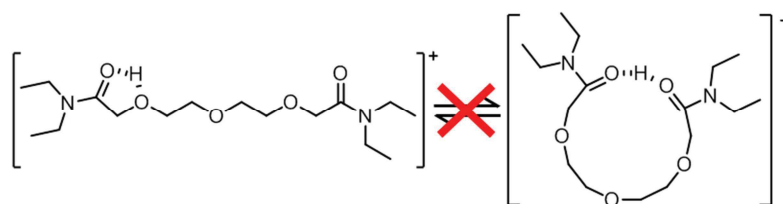


Figure 97 : Proton stabilisé par une seule fonction amide dans le cas du TETOUDA

Afin de confirmer cette hypothèse, des calculs DFT (théorie fonctionnelle de la densité) ont été réalisés par Dominique Guillaumont du LILA au CEA Marcoule. Ces calculs confirment notre hypothèse en montrant qu'effectivement la conformation la plus stable dans le cas du TEDGA- H^+ se trouve avec le proton stabilisé par les deux oxygènes des amides (Figure 98).

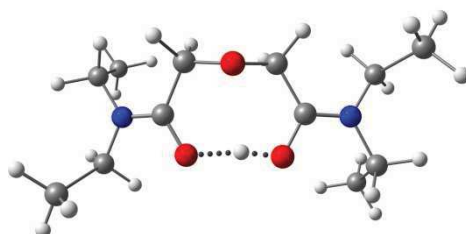


Figure 98 : Conformation la plus stable obtenue par DFT pour le TEDGA- H^{+j}

Au contraire, dans le cas du TETOUDA la longueur de l'espaceur n'est pas favorable à la stabilisation du proton par les deux fonctions amide (Figure 99).

^j Résultats obtenus par Dominique Guillaumont (LILA)

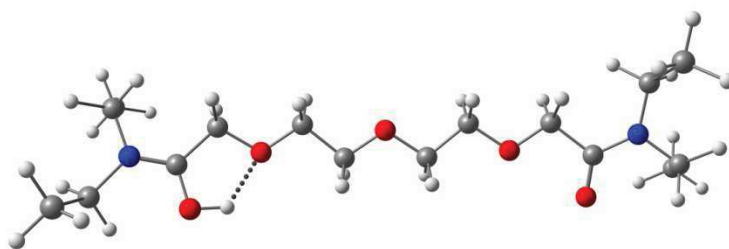


Figure 99 : Conformation la plus stable obtenue par DFT pour le TETOUDA- H^+ ^k

IV.2. Constantes de complexation

Parallèlement à l'étude réalisée pour déterminer les constantes de protonation, des constantes de complexation pour le TEDOODA ont été déterminées au LILA par Nathalie Boubals et Carine Castano. Ces données peuvent être comparées aux constantes de complexation du TEDGA présentées par Charbonnel *et al.* qui ont été discutées dans le chapitre II (*cf.* partie I.2.1).⁷⁷ Le Tableau 10 présente les constantes obtenues pour le TEDGA et le TEDOODA par microcalorimétrie (298 K, pH 2, NaNO₃ 1M).

Cation	TEDGA			TEDOODA		
	Log(β_{1-1})	Log(β_{1-2})	Log(β_{1-3})	Log(β_{1-1})	Log(β_{1-2})	Log(β_{1-3})
La	2,9	5,4			5,3	7,4
Pr						
Nd					5,6	7,9
Sm				2,6	5,2	
Eu				3,0	5,4	
Dy				2,3	4,8	
Lu			9,2	2,4	5,2	

Tableau 10 : Constantes de complexation du TEDGA et du TETOUDA pour les lanthanides

Les constantes obtenues confirment une inversion de sélectivité du TEDOODA par rapport au TEDGA. En effet, une affinité plus importante pour les lanthanides légers (comme le lanthane ou le néodyme) est observable pour le TEDOODA, alors que les constantes les

^k Résultats obtenus par Dominique Guillaumont (LILA)

plus élevées avec le TEDGA sont obtenues avec les lanthanides lourds comme le lutécium. Ceci va tout à fait dans le sens des résultats d'extraction obtenus jusqu'ici et présentés dans la partie III.1.2. Mais ce qui est encore plus intéressant, c'est de constater la répartition des complexes entre le TEDGA et le TEDOODA. Comme le montre l'étude de Charbonnel *et al.*, les complexes 1:1 et 1:2 sont favorisés pour les lanthanides légers avec le TEDGA,⁷⁷ alors que ce sont plutôt des complexes 1:3 qui sont favorisés avec les lourds. Le TEDOODA semble montrer l'exact opposé, avec plutôt des complexes 1:2 et 1:3 avec les légers, et des complexes 1:1 et 1:2 avec les lourds.

Ces données, en plus de confirmer l'affinité préférentielle du TEDOODA pour les lanthanides légers et donc potentiellement l'Am, montrent aussi une inversion dans la spéciation des complexes entre le TEDGA et le TEDOODA. Sachant qu'il a été mis en évidence dans le chapitre II que la spéciation du TEDGA et son partage jouent un rôle important sur la sélectivité Am/Cm, il est possible que le même mécanisme existe pour le TEDOODA. En effet, avec les espèces 1:1 et 1:2, la sphère de coordination du cation n'est pas encore saturée, ce qui rend le complexe potentiellement extractible par les extractants. Cela expliquerait notamment les différences de $FS_{Am/Cm}$ observées en fonction de la quantité de cations utilisée dans la partie III.2 de ce chapitre. Cette étude ne permet néanmoins pas de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse, et des expériences d'extraction avec une charge variable de cations associées à une modélisation de l'extraction, comme présentée dans le chapitre II, seraient nécessaires.

V. Conclusion

Dans ce chapitre, 2 analogues du TEDGA avec des espaceurs modifiés ont été synthétisés et 3 ont été étudiés en extraction liquide-liquide : le TEMA, le TEDOODA et le TETOUDA.

Si la synthèse du TEDOODA et du TETOUDA ne présente pas de difficulté, leur purification est un vrai challenge du fait de leur hydrophilie. La difficulté d'obtention de ces ligands a ainsi fortement impacté les études réalisées sur ceux-ci en entraînant une importante contrainte sur la quantité de molécules disponible. Néanmoins, l'évaluation de ces molécules en extraction a révélé leur inversion de sélectivité le long de la série des lanthanides et entre Am et Cm par rapport au TEDGA. En effet, si le TEMA se montre non complexant à forte

acidité, le TEDOODA et le TETOUDA ont montré une bonne capacité à conserver l'Am et le Cm en phase aqueuse. Contrairement au TEDGA, ces ligands montrent une préférence pour l'Am et les lanthanides légers en extraction liquide-liquide, ce qui dénote une inversion de sélectivité.

Cette inversion de sélectivité a été confirmée par l'acquisition de constantes de complexation pour le TEDOODA. Cette étude, réalisée par le LILA, montre une affinité supérieure du TEDOODA pour les lanthanides du début de la série. Ces constantes mettent aussi en évidence une inversion dans la stœchiométrie des complexes mis en jeu avec des complexes 1:2 et 1:3 favorisés au début de la série des lanthanides, et des complexes 1:1 en fin de série. Or, le TEDGA présente un comportement diamétralement opposé. Cette constatation, couplée aux résultats d'extraction montrant une variation dans le facteur de séparation Am/Cm du TEDOODA en fonction de la charge de cation, semble appuyer l'existence d'un mécanisme de sélectivité par partage des complexes formés pour le TEDOODA comme il en existe un pour le TEDGA (*cf.* chapitre II). Il est tout de même à noter que, tout comme le TETOUDA, le TEDOODA se partage bien moins que le TEDGA lors des tests d'extraction et que l'hypothèse d'un mécanisme par partage est à vérifier par une étude approfondie.

Il est aussi intéressant de comparer ces résultats aux rayons ioniques de l'Am et du Cm. En effet, en augmentant la taille de l'espaceur, l'affinité des ligands pour l'Am augmente. Or, une des rares différences quantifiable entre le Cm et l'Am est leur rayon ionique. L'américium est environ 3% plus volumineux que le curium (*cf.* chapitre I partie I.2). Or, ce sont les ligands présentant les espaceurs les plus longs, et donc avec une plus grosse cavité de complexation, qui semblent les plus sélectifs envers Am. C'est pourquoi de possibles effets structuraux peuvent être suspectés dans la sélectivité Am/Cm (Figure 100).



Figure 100 : Possibles effets structuraux intervenant dans la sélectivité Am/Cm

Chapitre V : Variation de la longueur de l'espaceur

Les constantes de protonation obtenues pour le TEDOODA et le TETOUDA vont dans ce sens. Elles ont aussi montré que la protonation des analogues ayant un espaceur allongé est faible, même à 5M en acide nitrique, puisque seulement 15% des ligands sont protonés. En revanche, le TEDGA présente une basicité plus élevée du fait de la proximité spatiale de ses deux fonctions amide qui stabilisent le proton, ce qui entraîne la protonation de 75% du ligand dans les mêmes conditions.

Les résultats obtenus dans ce chapitre montrent que la nature de l'espaceur joue un rôle primordial sur l'effet complexant des ligands. En diminuant la taille de l'espaceur (TEMA), le ligand devient très peu complexant dans un milieu fortement acide. En revanche, lorsqu'un espaceur plus long que celui des DGA est utilisé, comme dans les cas du TEDOODA et du TETOUDA, les ligands deviennent alors plus sélectifs envers l'Am et les lanthanides légers. Il semblerait donc que l'espaceur le plus approprié pour le maintien préférentiel du Cm en phase aqueuse dans le procédé EXAm soit celui des DGA.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de cette étude était de mieux comprendre la sélectivité du TEDGA vis-à-vis de la séparation Am/Cm dans le procédé EXAm, afin, si possible, de l'améliorer. La stratégie choisie pour répondre à cette question impliquait la synthèse et l'évaluation d'analogues structuraux faisant varier les propriétés physico-chimiques des ligands. Ainsi, 14 molécules ont été synthétisées et en tout 17 analogues ont été évalués en extraction liquide-liquide (Figure 101).

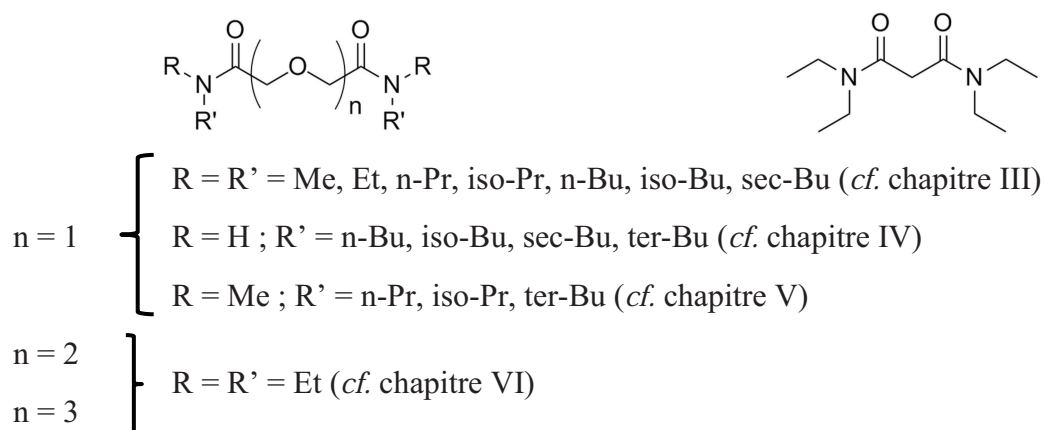


Figure 101 : Récapitulatif des molécules étudiées durant cette thèse

Une première étude d'extraction a été réalisée avec le TEDGA et exploitée pour la modélisation des espèces formées en phase aqueuse et organique. Celle-ci a mis en évidence que la sélectivité de ce ligand vis-à-vis de l'Am et du Cm dans le procédé ne dépend pas uniquement de son affinité pour ces actinides, mais aussi d'un mécanisme de partage sélectif. En effet, il semblerait que la nature des complexes formés avec ces deux actinides, et surtout leur extractabilité par le solvant, jouent un rôle important dans la séparation Am/Cm puisque le solvant se montre capable d'extraire les complexes du TEDGA de faibles stœchiométries (1:1 et 1:2) alors que ceux de stœchiométrie 1:3 ne sont pas extraits. Cet effet conditionne une meilleure extraction de l'Am qui forme préférentiellement des complexes 1:1 et 1:2 avec le ligand, plutôt que celle du Cm qui forme des complexes 1:2 et 1:3 (*cf.* chapitre II). Fort de ce constat, il est apparu intéressant d'étudier l'augmentation de la lipophilie du ligand afin de tenter d'exacerber ce partage des espèces et son impact sur la sélectivité ou, au contraire, de la diminuer pour limiter le partage et simplifier la chimie du procédé. Ainsi, une première famille de molécules faisant varier la balance hydrophilie/lipophilie a été déterminée,

Conclusion générale et perspectives

synthétisée et évaluée. Celle-ci, composée du TMDGA, TEDGA, TnPDGA et TnBDGA, a permis de révéler la faible marge de manœuvre disponible par rapport à la modification de la longueur des chaînes sur les DGA solubles en phase aqueuse. En effet, à partir des chaînes butyle (TnBDGA) les molécules ne sont plus assez solubles en milieu nitrique pour y être évaluées en tant que complexants. De plus, l'étude du TMDGA et du TnPDGA en tant que complexants a mis en évidence une diminution de la séparation Am/Cm par rapport aux performances du TEDGA (*cf.* chapitre III).

Les molécules les plus lipophiles (TnBDGA, TiBDGA et TsBDGA) n'ayant pas pu être testées en tant que complexants aqueux, elles ont été évaluées en tant qu'extractants et comparées au TODGA. Les résultats montrent que l'ajout d'encombrement stérique en position β des azotes semble diminuer à la fois le pouvoir extractant et la sélectivité des DGA. En revanche, l'ajout de méthyles en position α améliore fortement l'extraction de l'Am et du Cm tout en diminuant la sélectivité du ligand. Ceci pourrait être dû à l'augmentation de l'effet donneur des chaînes alkyle, ce qui augmente la basicité du DGA (*cf.* chapitre III). Il est aussi à noter qu'en phase aqueuse l'ajout d'encombrement stérique en α (TiPDGA) entraîne une hydrolyse rapide du ligand en conditions fortement acides (HNO_3 6M).

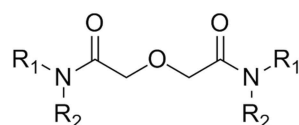
Afin de tenter de maintenir les DGA en phase aqueuse en conservant le même nombre de carbones que pour le TEDGA, et tout en travaillant sur l'encombrement stérique apporté par les chaînes alkyle, la famille des DGA secondaires (composée du DnBDGA, du DiBDGA, du DsBDGA et du DtBDGA) a été synthétisée et testée (*cf.* chapitre IV). Bien que très solubles en phase aqueuse, il s'avère que ces molécules se retrouvent systématiquement dans le solvant après contact, ce qui les rend inutilisables dans le procédé. Néanmoins, afin de comprendre la nature des interactions menant à leur partage, des tests d'extraction complémentaires, avec ou sans extractants, ont été réalisés. Ces travaux révèlent que les DGA secondaires ne présentent pas d'affinité particulière pour le diluant mais sont extraits par les extractants probablement sous forme d'adduits stabilisés par des liaisons H.

La famille des DGA méthylés a ensuite été synthétisée (*cf.* chapitre IV). Elle est constituée de DMDnPDGA et de DMDiPDGA, ayant tous deux le même nombre de carbones que le TEDGA et les DGA secondaires, ainsi que de DMDtBDGA. Leur évaluation a permis tout d'abord de confirmer le rôle du proton porté par les azotes dans l'extraction des DGA secondaires, puisque ces molécules se partagent à peine plus que le TEDGA. Le DMDnPDGA est la molécule qui se rapproche le plus du TEDGA puisqu'elle possède elle

Conclusion générale et perspectives

aussi des chaînes linéaires et le même nombre de carbones. C'est donc sans surprise qu'elle permet d'atteindre un $FS_{Am/Cm}$ très proche de celui de la molécule de référence, tout en lui étant légèrement inférieur (2,2 au lieu de 2,4). L'ajout d'encombrement stérique avec des chaînes iso-propyle entraîne une baisse de la sélectivité du ligand alors que l'ajout de *tert*-butyle conduit à la formation de complexes moins solubles qui ont tendance à précipiter.

Il serait cependant intéressant d'étudier plus finement la balance lipophilie/hydrophilie avec des molécules présentant seulement 2 atomes de carbone de plus ou de moins que le TEDGA (Figure 102).



R1 = éthyle

R2 = méthyle, *n*-propyle

Figure 102 : Molécules permettant d'évaluer finement la balance hydrophilie/lipophilie

Les données obtenues sur les modifications des chaînes alkyle semblant montrer que le motif tétra éthyle est le plus adapté à la sélectivité Am/Cm, il a donc été décidé d'étudier l'impact de l'espaceur sur cette dernière. Ainsi, une famille composée de TEMA, TEDOODA et TETOUDA a été évaluée après synthèse des molécules TEDOODA et TETOUDA (*cf.* chapitre VI). Ce travail a mis en évidence l'importance de l'espaceur vis-à-vis de la sélectivité des ligands. En effet, alors qu'une diminution de la taille de l'espaceur rend la molécule peu complexante à forte acidité (TEMA), une augmentation de ce dernier entraîne une inversion de sélectivité. Ainsi, TEDOODA et TETOUDA montrent une affinité supérieure pour l'Am alors que TEDGA complexe préférentiellement le Cm. La détermination des constantes de complexation du TEDOODA pour certains lanthanides (La, Nd, Sm, Eu, Dy, Lu) réalisée au LILA, couplée aux résultats d'extraction avec une charge variable de cations, semble également montrer qu'un mécanisme de sélectivité par partage tel qu'il existe pour le TEDGA pourrait être envisageable avec le TEDOODA (mais moins marqué).

Ainsi, l'ensemble des résultats acquis lors de cette thèse semble montrer qu'il sera difficile d'améliorer la séparation Am/Cm avec des DGA au sein du procédé EXAm. En effet, au niveau des chaînes alkyle, le motif tétra éthyle permet apparemment d'obtenir la meilleure séparation Am/Cm. Cet optimum est probablement dépendant du mécanisme de partage

Conclusion générale et perspectives

sélectif qui intervient vis-à-vis des complexes du TEDGA lors de l'extraction. Quant à l'espaceur, les résultats montrent son importance primordiale et le fait que le motif DGA semble être le meilleur pour retenir le Cm en phase aqueuse. En effet, la taille semble notamment jouer un rôle important puisque l'allongement de l'espaceur (TEDOODA et TETOUDA) entraîne une inversion de sélectivité.

Il existe néanmoins des pistes de recherche qui méritent encore d'être explorées. La Figure 103 présente des DGA ayant des modifications dans leur espaceur qui ont été synthétisés et évalués comme extractants des lanthanides et de l'américium par le groupe de Modolo.^{55,128,134}

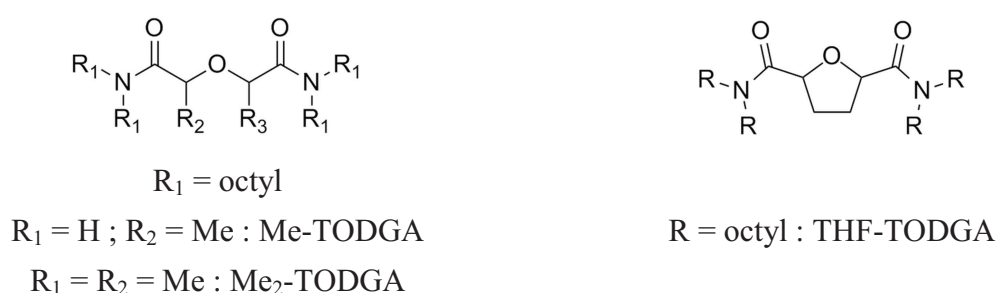


Figure 103 : Structure des nouveaux extractants étudiés par le groupe de Modolo^{55,128,134}

Bien qu'ils soient de moins bon extractants que le TODGA pour les lanthanides et l'Am, ils semblent être des candidats intéressants vis-à-vis de la sélectivité Am/Cm de par la rigidification apportée à l'espaceur. Ainsi, leur évaluation en tant que complexants aqueux avec des chaînes alkyle (méthyle ou éthyle) pourrait aider à améliorer la compréhension de la relation structure-sélectivité liée à l'espaceur.

Références Bibliographiques

- (1) Boullis, B. Radioactives Waste: Constant Advances with Solutions. *Clefs CEA* **2005**, 53, 80–87.
- (2) Lecomte, M.; Abonneau, E.; Baron, P.; Berthon, C.; Berthon, L.; Béziat, A.; Bisel, I.; Bonin, L.; Bossé, E.; Boullis, B.; et al. *Treatment and Recycling of Spent Nuclear Fuel. (Actinide Partitioning - Application to Waste Management)*; e-den A Nuclear Energy Division Monograph; CEA Saclay and Groupe Moniteur.; e-den A Nuclear Energy Division Monograph: Paris, 2008.
- (3) Poinssot, C.; Rostaing, C.; Grandjean, S.; Boullis, B. Recycling the Actinides, The Cornerstone of Any Sustainable Nuclear Fuel Cycles. *Procedia Chem.* **2012**, 7, 349–357.
- (4) Birkett, J. E.; Carrott, M. J.; Fox, O. D.; Jones, C. J.; Maher, C. J.; Roubé, C. V.; Taylor, R. J.; Woodhead, D. A. Recent Developments in the Purex Process for Nuclear Fuel Reprocessing: Complexant Based Stripping for Uranium/Plutonium Separation. *Chim. Int. J. Chem.* **2005**, 59, 898–904.
- (5) Warin, D. Future Nuclear Fuel Cycles: Prospect and Challenges for Actinide Recycling. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2010**, 9, 012063.
- (6) Rostaing, C.; Poinssot, C.; Warin, D.; Baron, P.; Lorrain, B. Development and Validation of the EXAm Separation Process for Single Am Recycling. *Procedia Chem.* **2012**, 7, 367–373.
- (7) Poinssot, C.; Rostaing, C.; Baron, P.; Warin, D.; Boullis, B. Main Results of the French Program on Partitioning of Minor Actinides, a Significant Improvement Towards Nuclear Waste Reduction. *Procedia Chem.* **2012**, 7, 358–366.
- (8) Bollesteros, M.-J.; Calor, J.-N.; Costenoble, S.; Montuir, M.; Pacary, V.; Sorel, C.; Burdet, F.; Espinoux, D.; Hérès, X.; Eysseric, C. Implementation of Americium Separation from a PUREX Raffinate. *Procedia Chem.* **2012**, 7, 178–183.
- (9) Rostaing, C.; Burdet, F.; Charbonnel, M.-C.; Berthon, L.; Guilbaud, P.; Pacary, V.; Hérès, X.; Bisel, I.; Bollesteros, M.-J.; Eysseric, C.; et al. Faisabilité du procédé EXAm de Séparation de l'américium seul - Résultats des études et essais menés dans Atalante. *Rapp. Tech. DEN-DRCP* **2011**, 2011.
- (10) Hérès, X.; Baron, P. Increase in the Separation Factor between Americium and Curium And/or between Lanthanides in a Liquid-Liquid Extraction Process. WO2011012579, 2009.
- (11) Seaborg, G. T. Overview of the Actinide and Lanthanide (the F) Elements. *Radiochim. Acta* **1993**, 61, 115–122.
- (12) Edelstein, N. M. Comparison of the Electronic Structure of the Lanthanides and Actinides. *J. Alloys Compd.* **1995**, 223, 197–203.
- (13) Nash, K. L. A Review of the Basic Chemistry and Recent Developments in Trivalent F-Elements Separations. *Solvent Extr. Ion Exch.* **1993**, 11, 729–768.
- (14) Shannon, R. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, 32, 751–767.
- (15) David, F. Thermodynamic Properties of Lanthanide and Actinide Ions in Aqueous Solution. *J. Common Met.* **1986**, 121, 27–42.
- (16) Rizkalla, E. N.; Choppin, G. R. Hydration of Lanthanides and Actinides in Solution. *J. Alloys Compd.* **1992**, 180, 325–336.
- (17) Habenschuss, A.; Spedding, F. H. The Coordination (hydration) of Rare Earth Ions in Aqueous Chloride Solutions from X Ray Diffraction. I. TbCl₃, DyCl₃, ErCl₃, TmCl₃, and LuCl₃. *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 2797–2806.
- (18) Habenschuss, A.; Spedding, F. H. The Coordination (hydration) of Rare Earth Ions in Aqueous Chloride Solutions from X-ray Diffraction. II. LaCl₃, PrCl₃, and NdCl₃a). *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 3758–3763.

- (19) Habenschuss, A.; Spedding, F. H. The Coordination (hydration) of Rare Earth Ions in Aqueous Chloride Solutions from X-ray Diffraction. III. SmCl_3 , EuCl_3 , and Series Behavior. *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 442–450.
- (20) Fourest, B.; Duplessis, J.; David, F. Hydrated Radii Determination for Some Trivalent Actinide Ions. *Comptes Rendus Acad. Sci. Ser. II* **1982**, *294*, 1179–1181.
- (21) Fourest, B.; Duplessis, J.; David, F. Limited Diffusion-Coefficient and Hydrated Radii of Eu-3+ , Am-3+ , Cm-3+ , Cf-3+ and Es-3+ . *J. -Common Met.* **1983**, *92*, 17–27.
- (22) Fourest, B.; Duplessis, J.; David, F. Comparison of Diffusion-Coefficients and Hydrated Radii for Some Trivalent Lanthanide and Actinide Ions in Aqueous-Solution. *Radiochim. Acta* **1984**, *36*, 191–195.
- (23) David, F.; Fourest, B.; Duplessis, J. Hydration Numbers of Trivalent Lanthanide and Actinide Ions. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **1987**, *194*, 65 – NUCL.
- (24) Pearson, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
- (25) Pearson, R. G. Absolute Electronegativity and Hardness: Application to Inorganic Chemistry. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 734–740.
- (26) Pearson, R. G. Hard and Soft Acids and Bases—the Evolution of a Chemical Concept. *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 403–425.
- (27) Constantino, E.; Rimola, A.; Rodríguez-Santiago, L.; Sodupe, M. Coordination Properties of Glycylglycine to Cu^+ , Ni^+ and Co^+ . Influence of Metal Cation Electronic Configuration. *New J. Chem.* **2005**, *29*, 1585–1593.
- (28) Beneito-Cambra, M.; Ripoll-Seguer, L.; Herrero-Martínez, J. M.; Simó-Alfonso, E. F.; Ramis-Ramos, G. Determination of Fatty Alcohol Ethoxylates and Alkylether Sulfates by Anionic Exchange Separation, Derivatization with a Cyclic Anhydride and Liquid Chromatography. *J. Chromatogr. A* **2011**, *1218*, 8511–8518.
- (29) Huang, X.; Lin, J.; Yuan, D. A New Anionic Exchange Stir Bar Sorptive Extraction Coating Based on Monolithic Material for the Extraction of Inorganic Anion. *J. Chromatogr. A* **2010**, *1217*, 4898–4903.
- (30) Katsuta, S. Distribution Behavior of Neutral and Anionic Compounds in Ionic Liquid/Water Biphasic Systems. *Bunseki Kagaku* **2013**, *62*, 297–315.
- (31) Nilsson, M.; Nash, K. L. Review Article: A Review of the Development and Operational Characteristics of the TALSPEAK Process. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2007**, *25*, 665–701.
- (32) Paiva, A. P.; Malik, P. Recent Advances on the Chemistry of Solvent Extraction Applied to the Reprocessing of Spent Nuclear Fuels and Radioactive Wastes. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2004**, *261*, 485–496.
- (33) Kolarik, Z. Complexation and Separation of Lanthanides(III) and Actinides(III) by Heterocyclic N-Donors in Solutions. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 4208–4252.
- (34) Ekberg, C.; Fermvik, A.; Retegan, T.; Skarnemark, G.; Foreman, M. R. S.; Hudson, M. J.; Englund, S.; Nilsson, M. An Overview and Historical Look Back at the Solvent Extraction Using Nitrogen Donor Ligands to Extract and Separate An(III) from Ln(III). *Radiochim. Acta* **2009**, *96*, 225–233.
- (35) Cordier, P. Y.; Hill, C.; Baron, P.; Madic, C.; Hudson, M. J.; Liljenzin, J. O. Am (III)/Eu (III) Separation at Low pH Using Synergistic Mixtures Composed of Carboxylic Acids and Neutral Nitrogen Polydendate Ligands. *J. Alloys Compd.* **1998**, *271–273*, 738–741.
- (36) Zhu, Y.; Chen, J.; Jiao, R. Extraction of Am(III) and Eu(III) from Nitrate Solution with Purified Cyanex 301. *Solvent Extr. Ion Exch.* **1996**, *14*, 61–68.

Références bibliographiques

- (37) Hill, C.; Madic, C.; Baron, P.; Ozawa, M.; Tanaka, Y. Trivalent Minor Actinides/Lanthanides Separation, Using Organophosphinic Acids. *J. Alloys Compd.* **1998**, 271–273, 159–162.
- (38) Cordier, P. Y. Séparation Par Extraction Liquide-Liquide Des Actinides (III) Des Lanthanides (III) Par de Nouvelles Molécules : Les Picolinamides. Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal: Clermont Ferrand, 1997.
- (39) Kosyakov, V. N.; Yerin, E. A. Separation of Transplutonium and Rare-Earth Elements by Extraction with HDEHP from DTPA Solutions. *J. Radioanal. Chem.* **1978**, 43, 37–51.
- (40) Fuger, J. Actinide and Lanthanide Ion Exchange Separation studies—II Separations by Aminopolyacetic Acids. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, 18, 263–269.
- (41) Geist, A.; Müllich, U.; Magnusson, D.; Kaden, P.; Modolo, G.; Wilden, A.; Zevaco, T. Actinide(III)/Lanthanide(III) Separation Via Selective Aqueous Complexation of Actinides(III) Using a Hydrophilic 2,6-Bis(1,2,4-Triazin-3-Yl)-Pyridine in Nitric Acid. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2012**, 30, 433–444.
- (42) Modolo, G.; Odoj, R. Synergistic Selective Extraction of Actinides(iii) Over Lanthanides from Nitric Acid Using New Aromatic Diorganyldithiophosphinic Acids and Neutral Organophosphorus Compounds. *Solvent Extr. Ion Exch.* **1999**, 17, 33–53.
- (43) Madic, C.; Hudson, M. J.; Liljenzin, J.-O.; Glatz, J.-P.; Nannicini, R.; Facchini, A.; Kolarik, Z.; Odoj, R. Recent Achievements in the Development of Partitioning Processes of Minor Actinides from Nuclear Wastes Obtained in the Frame of the NEWPART European Programme (1996–1999). *Prog. Nucl. Energy* **2002**, 40, 523–526.
- (44) Gannaz, B.; Chiarizia, R.; Antonio, M. R.; Hill, C.; Cote, G. Extraction of Lanthanides(III) and Am(III) by Mixtures of Malonamide and Dialkylphosphoric Acid. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2007**, 25, 313–337.
- (45) Premalatha, C.; Soundararajan, S. Adducts of Lanthanide Perchlorates with N, N, N', N'-Tetramethyl Oxydiacetamide. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1980**, 42, 1783–1786.
- (46) Stephan, H.; Gloe, K.; Beger, J.; Mühl, P. Liquid-Liquid Extraction of Metal Ions with Amido Podands. *Solvent Extr. Ion Exch.* **1991**, 9, 459–469.
- (47) Bradshaw, J. S.; An, H.; Krakowiak, K. E.; Wang, T.; Zhu, C.; Izatt, R. M. Synthesis and Complexation Properties of New Unsymmetrical Cryptands. *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 6112–6118.
- (48) Sasaki, Y.; Choppin, G. R. Solvent Extraction of Eu, Th, U, Np and Am with N, N'-Dimethyl-N,N'-Dihexyl-3-Oxapentanediamide Ans Its Analogous Compounds. *Anal. Sci.* **1996**, 12, 225–230.
- (49) Sasaki, Y.; Adachi, T.; Choppin, G. R. Solvent Extraction Study of Actinide Elements by N,N'-Dimethyl-N,N'-Dihexyl-3-Oxapentanediamide and Thenoyltrifluoroacetone. *J. Alloys Compd.* **1998**, 271–273, 799–802.
- (50) Sasaki, Y.; Sugo, Y.; Tachimori, S. Actinide Separation with a Novel Tridentate Ligand, Diglycolic Amide for Application to Partitioning Process. *ATALANTE 2000* **2000**.
- (51) Sasaki, Y.; Tsubata, Y.; Kitatsuji, Y.; Sugo, Y.; Shirasu, N.; Morita, Y. Multiplier Effect on Separation of Am and Cm with Hydrophilic and Lipophilic Diamides. *Procedia Chem.* **2012**, 7, 380–386.
- (52) Sasaki, Y.; Sugo, Y.; Suzuki, S.; Tachimori, S. The Novel Extractants, Diglycolamides, for the Extraction of Lanthanides and Actinides in HNO₃-n-Dodecane System. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2001**, 19, 91–103.

- (53) Sasaki, Y.; Kitatsuji, Y.; Tsubata, Y.; Sugo, Y.; Morita, Y. Separation of Am, Cm and Lanthanides by Solvent Extraction with Hydrophilic and Lipophilic Organic Ligands. *Solvent Extr. Res. Dev. Jpn.* **2011**, *18*, 93–101.
- (54) Sasaki, Y.; Tsubata, Y.; Kitatsuji, Y.; Morita, Y. Novel Soft and Hard Donor Ligand, NTAamide, for Mutual Separation of Trivalent Actinoids and Lanthanoids. *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 91–92.
- (55) Iqbal, M.; Huskens, J.; Verboom, W.; Sypula, M.; Modolo, G. Synthesis and Am/Eu Extraction of Novel TODGA Derivatives. *Supramol. Chem.* **2010**, *22*, 827–837.
- (56) Heres, X.; Burdet, F.; Borrini, J.; Duchesne, M.-T.; Mazzanti, M.; Bernier, G.; Pellet-Rostaing, S.; Favre-Reguillon, A.; Lemaire, M. Process for Separating Americium from Other Metallic Elements Present in an Acidic Aqueous or Organic Phase and Applications Thereof. WO2012069573 (A1), May 31, 2012.
- (57) Sasaki, Y.; Suzuki, H.; Sugo, Y.; Kimura, T.; Choppin, G. R. New Water-Soluble Organic Ligands for Actinide Cations Complexation. *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 256–257.
- (58) Wagner, C.; Müllich, U.; Panak, P. J.; Geist, A. A New System for Separating Americium from PUREX Raffinate. *Int. Solvent Extr. Conf.* **2014**, 136.
- (59) Terry Todd A. Separation of Trivalent Actinides from Lanthanides: Current Progress and Trends. *Int. Solvent Extr. Conf.* **2014**, 111–116.
- (60) KAMOSHIDA, M.; FUKASAWA, T. Solvent Extraction of Americium(VI) by Tri-N-Butyl Phosphate. *J. Nucl. Sci. Technol.* **1996**, *33*, 403–408.
- (61) Mason, G. W.; Bollmeier, A. F.; Peppard, D. F. Partition of Oxidized Americium from actinides(III) and lanthanides(III). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32*, 1011–1022.
- (62) C. MUSIKAS; M. GERMAIN; A. BATHELLIER. Americium-Curium Separation by Means of Selective Extraction of Hexavalent Americium Using a Centrifugal Contactor. In *Actinide Separations*; ACS Symposium Series; AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1980; Vol. 117, pp. 157–173.
- (63) Myasoedov, B. F.; Milyukova, M. S.; Kuzovkina, E. V.; Malikov, D. A.; Varezhkina, N. S. Extraction of Tetravalent Americium. *J. Common Met.* **1986**, *122*, 195–198.
- (64) Adnet, J.-M.; Donnet, J.-L.; Brossard, P.; Bourges, J. Process for the Electrochemical Oxidation of Am(III) to Am(VI) Usable for Separating Americium from Spent Nuclear Fuel Reprocessing Solutions. US5609745, 1996.
- (65) Bernier, G.; Sorel, C.; Hill, C. Extraction Am Seul: Etude Bibliographique et Propositions de Voies de Recherche. *Note Tech. DRCPCPS* **2008**.
- (66) Ansari, S. A.; Pathak, P.; Mohapatra, P. K.; Manchanda, V. K. Aqueous Partitioning of Minor Actinides by Different Processes. *Sep. Purif. Rev.* **2011**, *40*, 43–76.
- (67) Serrano-Purroy, D.; Baron, P.; Christiansen, B.; Malmbeck, R.; Sorel, C.; Glatz, J.-P. Recovery of Minor Actinides from HLLW Using the DIAMEX Process. *Radiochim. Acta* **2007**, *93*, 351–355.
- (68) Modolo, G.; Odoj, R. Method for Separating Trivalent Actinides from at Least One Trivalent Lanthanides by Means of (Bis)arylDiThioPhosphonic Acid as Organophosphate as Synergist. WO9914386, 1999.
- (69) Modolo, G.; Seekamp, S. Hydrolysis and Radiation Stability of the Alina Solvent for Actinide(iii)/Lanthanide(iii) Separation During the Partitioning of Minor Actinides. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2002**, *20*, 195–210.
- (70) Modolo, G.; Nabet, S. Thermodynamic Study on the Synergistic Mixture of Bis(chlorophenyl)dithiophosphinic Acid and Tris(2-Ethylhexyl)phosphate for Separation of Actinides(III) from Lanthanides(III). *Solvent Extr. Ion Exch.* **2005**, *23*, 359–373.
- (71) Modolo, G.; Odoj, R. Method for Separating Trivalent Americium from Trivalent Curium. WO2005021810, 2005.

- (72) Modolo, G.; Kluxen, P.; Geist, A. Demonstration of the LUCA Process for the Separation of americium(III) from curium(III), californium(III), and lanthanides(III) in Acidic Solution Using a Synergistic Mixture of Bis(chlorophenyl)dithiophosphinic Acid and tris(2-Ethylhexyl)phosphate. *Radiochim. Acta Int. J. Chem. Asp. Nucl. Sci. Technol.* **2010**, *98*, 193–201.
- (73) Miguirditchian, M.; Chareyre, L.; Hérès, X.; Hill, C.; Baron, P.; Masson, M. GANEX: Adaptation of the DIAMEX-SANEX Process for the Group Actinide Separation. *Proc. Int. Conf. Nucl. Fuel Cycle Syst. Glob. 2007* **2007**, 550–552.
- (74) Miguirditchian, M.; Roussel, H.; Chareyre, L.; Baron, P. HA Demonstration in the ATALANTE Facility of the GANEX 2nd Cycle for the Grouped TRU Extraction. *Proc. Int. Conf. Nucl. Fuel Cycle Sustain. Option Ind. Perspect. Glob. 2009* **2009**, 1036–1040.
- (75) Muller, J. Spéciation dans les phases organiques des systèmes d'extraction liquide-liquide contenant un malonamide et un acide dialkylphosphorique. *Thèse Dr. Univ. Pierre Marie Curie* **2012**.
- (76) Sasaki, Y.; Sugo, Y.; Kitatsuji, Y.; Kirishima, A.; Kimura, T.; Choppin, G. R. Complexation and Back Extraction of Various Metals by Water-Soluble Diglycolamide. *Anal. Sci.* **2007**, *23*, 727–731.
- (77) Charbonnel, M.-C.; Berthon, C.; Berthon, L.; Boubals, N.; Burdet, F.; Duchesne, M.-T.; Guilbaud, P.; Mabilie, N.; Petit, S.; Zorz, N. Complexation of Ln(III) and Am(III) with the Hydrosoluble TEDGA: Speciation and Thermodynamics Studies. *Procedia Chem.* **2012**, *7*, 20–26.
- (78) Pacary, V.; Burdet, F.; Duchesne, M.-T. Experimental and Modeling of Extraction of Lanthanides in System HNO₃-TEDGA-{DMDOHEMA-HDEHP}. *Procedia Chem.* **2012**, *7*, 328–333.
- (79) Martin, H.; Baumann, W.; Gysin, H. Furane-Dicarboxylic-Acid-Amides and Their Manufacture. US2317286 (A), April 20, 1943.
- (80) Stein, E. D.; Bayer, O. D. D. H. C. Verfahren Zur Herstellung von Dialkylamiden Aliphatischer Oder Aromatischer Carbonsaeuren. DE875807 (C), May 7, 1953.
- (81) Ackerman, L.; du Preez, J. G. H.; Gibson, M. L. The Co-Ordination Chemistry of Divalent Cobalt, Nickel and Copper. Part I. Five-Coordinate copper(II) Complexes with New Thiodiacetamide Ligands. *Inorganica Chim. Acta* **1971**, *5*, 539–543.
- (82) Oesch, U.; Simon, W. Kinetische Betrachtung Der Verteilung von Elektrisch Neutralen Ionophoren Zwischen Einer Flüssigmembran Und Einer Wässerigen Phase. *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 754–767.
- (83) Pretsch, E.; Ammann, D.; Osswald, H. F.; Güggi, M.; Wilhelm, S. Ionophore Vom Typ Der 3-Oxapentandiamide. *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 191–196.
- (84) Neupert-Laves, K.; Dobler, M. Crystal Structure Analyses of Divalent Metal Cation Complexes with Neutral Noncyclic Ionophores. II. Mg²⁺ and Ca²⁺ Complexes of N,N,N',N'-Tetracyclohexyl-3-Oxapentanediamide. *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1982**, *12*, 287–299.
- (85) Bussmann, W.; Morf, W. E.; Vigneron, J.-P.; Lehn, J.-M.; Simon, W. Messkette Zur Direkten Potentiometrischen Bestimmung Des Enantiomerenüberschusses von 1-Phenyläthylmmonium-Ionen. *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 1439–1447.
- (86) Lindner, E.; Toth, K.; Pungor, E. Lead-Selective Neutral Carrier Based Liquid Membrane Electrode. *Anal. Chem.* **1984**, *56*, 1127–1131.
- (87) Morf, W. E.; Bussmann, W.; Simon, W. Elektromotorisches Verhalten von Flüssigmembranelektroden-Messketten Mit Enantiomereenselektiven Chiralen Ionophoren. *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 1427–1438.

Références bibliographiques

- (88) Laeubli, M. W.; Dinten, O.; Pretsch, E.; Simon, W.; Voegtli, F.; Bongardt, F.; Kleiner, T. Barium-Selective Electrodes Based on Neutral Carriers and Their Use in the Titration of Sulfate in Combustion Products. *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 2756–2758.
- (89) Gadzekpo, V. P. Y.; Hungerford, J. M.; Kadry, A. M.; Ibrahim, Y. A.; Xie, R. Y.; Christian, G. D. Comparative Study of Neutral Carriers in Polymeric Lithium Ion Selective Electrodes. *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 1948–1953.
- (90) Schefer, U.; Ammann, D.; Pretsch, E.; Oesch, U.; Simon, W. Neutral Carrier Based calcium(2+)-Selective Electrode with Detection Limit in the Sub-Nanomolar Range. *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 2282–2285.
- (91) Zhou, Z.-N.; Xie, R. Y.; Christian, G. D. Relation of Plasticizers and Ionophore Structures on Selectivities of Lithium Ion-Selective Electrodes. *Anal. Lett.* **1986**, *19*, 1747–1757.
- (92) Armstrong, R. D.; Todd, M. Study of Calcium Ion Selective Electrodes Containing Simon Ionophores Using Impedance Methods: Bulk Properties. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1988**, *257*, 161–166.
- (93) Yi-long, M.; Xiao-hong, R.; Shi-ming, Z.; Shu, R.; Tian-xiang, Y.; Qiong, Z. A Study of Calcium Ion-Selective PVC Membrane Electrode Based on Neutral Carrier N,n',n'-Tetracyclo-3-Oxapetanediamide. *J. Tongji Med. Univ.* **1992**, *12*, 98–102.
- (94) Prestipino, G.; Falugi, C.; Falchetto, R.; Gazzotti, P. The Ionophore ETH 129 as Ca²⁺ Translocator in Artificial and Natural Membranes. *Anal. Biochem.* **1993**, *210*, 119–122.
- (95) Wang, E.; Erdahl, W. L.; Hamidinia, S. A.; Chapman, C. J.; Taylor, R. W.; Pfeiffer, D. R. Transport Properties of the Calcium Ionophore ETH-129. *Biophys. J.* **2001**, *81*, 3275–3284.
- (96) Bakker, E.; Crespo, G.; Afshar, M. G. Reversible Detection of Ions with Permselective Membranes. WO2014016791 (A2), January 30, 2014.
- (97) Niazi, K.; Rabizadeh, S.; Golovato, J.; Soon-Shiong, P.; Le, N.; Buzko, O. Calcium Flux Agonists and Methods Therefor. WO2014078447 (A1), May 22, 2014.
- (98) Stephan, H.; Gloe, K.; Beger, J.; Mühl, P. Liquid-Liquid Extraction of Strontium with Amido Podands. *Solvent Extr. Ion Exch.* **1991**, *9*, 435–458.
- (99) Ansari, S. A.; Pathak, P. N.; Husain, M.; Prasad, A. K.; Parmar, V. S.; Manchanda, V. K. Extraction of Actinides Using N, N, N', N'-Tetraoctyl Diglycolamide (TODGA): A Thermodynamic Study. *Radiochim. Acta* **2006**, *94*, 307–312.
- (100) Wilden, A.; Modolo, G.; Schreinemachers, C.; Sadowski, F.; Lange, S.; Sypula, M.; Magnusson, D.; Geist, A.; Lewis, F. W.; Harwood, L. M.; et al. Direct Selective Extraction of Actinides (III) from PUREX Raffinate Using a Mixture of CyMe4BTBP and TODGA as 1-Cycle SANEX Solvent Part III: Demonstration of a Laboratory-Scale Counter-Current Centrifugal Contactor Process. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2013**, *31*, 519–537.
- (101) Ansari, S. A.; Pathak, P. N.; Manchanda, V. K.; Husain, M.; Prasad, A. K.; Parmar, V. S. N,N,N',N'-Tetraoctyl Diglycolamide (TODGA): A Promising Extractant for Actinide-Partitioning from High-Level Waste (HLW). *Solvent Extr. Ion Exch.* **2005**, *23*, 463–479.
- (102) Magnusson, D.; Geist, A.; Wilden, A.; Modolo, G. Direct Selective Extraction of Actinides(III) from PUREX Raffinate Using a Mixture of CyMe4-BTBP and TODGA as 1-Cycle SANEX Solvent PART II: Flow-Sheet Design for a Counter-Current Centrifugal Contactor Demonstration Process. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2013**, *31*, 1–11.
- (103) Zhu, Z.-X.; Sasaki, Y.; Suzuki, H.; Suzuki, S.; Kimura, T. Cumulative Study on Solvent Extraction of Elements by N,N,N',N'-Tetraoctyl-3-Oxapentanediamide (TODGA) from Nitric Acid into N-Dodecane. *Anal. Chim. Acta* **2004**, *527*, 163–168.

- (104) Narita, H.; Yaita, T.; Tamura, K.; Tachimori, S. Solvent Extraction of Trivalent Lanthanoid Ions with N, N'-Dimethyl-N, N'-Diphenyl-3-Oxapentanediamide. *Radiochim. Acta* **1998**, *81*, 223–226.
- (105) Narita, H.; Yaita, T.; Tamura, K.; Tachimori, S. Study on the Extraction of Trivalent Lanthanide Ions with N,N'-Dimethyl-N,N'-Diphenyl-Malonamide and Diglycolamide. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1999**, *239*, 381–384.
- (106) Sasaki, Y.; Zhu, Z.-X.; Sugo, Y.; Kimura, T. Extraction of Various Metal Ions from Nitric Acid to N-Dodecanen by Diglycolamide (DGA) Compounds. *J. Nucl. Sci. Technol.* **2007**, *44*, 405–409.
- (107) Guoxin, S.; Min, L.; Yu, C.; Meilong, Y. Synthesis of N,N'-Dimethyl-N,N'-Dioctyl-3-Oxadiglycolamide and Its Extraction Properties for Lanthanides. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2010**, *28*, 482–494.
- (108) Hecke, K. V.; Modolo, G. Separation of Actinides from Low Level Liquid Wastes (LLLW) by Extraction Chromatography Using Novel DMDOHEMA and TODGA Impregnated Resins. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2004**, *261*, 269–275.
- (109) Shimojo, K.; Kurahashi, K.; Naganawa, H. Extraction Behavior of Lanthanides Using a Diglycolamide Derivative TODGA in Ionic Liquids. *Dalton Trans.* **2008**, 5083–5088.
- (110) Mowafy, E. A.; Mohamed, D. Extraction Behavior of Trivalent Lanthanides from Nitric Acid Medium by Selected Structurally Related Diglycolamides as Novel Extractants. *Sep. Purif. Technol.* **2014**, *128*, 18–24.
- (111) Tachimori, S.; Sasaki, Y.; Suzuki, S. Modification of TODGA-N-Dodecane Solvent with a Monoamide for High Loading of Lanthanides(III) and Actinides(III). *Solvent Extr. Ion Exch.* **2002**, *20*, 687–699.
- (112) Sasaki, Y.; Zhu, Z.-X.; Sugo, Y.; Suzuki, H.; Kimura, T. Extraction Capacity of Diglycolamide Derivatives for Ca(II), Nd(III) and Zr(IV) from Nitric Acid to N-Dodecane Containing a Solvent Modifier. *Anal. Sci.* **2005**, *21*, 1171–1175.
- (113) Sasaki, Y.; Sugo, Y.; Suzuki, S.; Kimura, T. A Method for the Determination of Extraction Capacity and Its Application to N,N,N',N'-Tetraalkyl derivatives of Diglycolamide-Monoamide/n-Dodecane Media. *Anal. Chim. Acta* **2005**, *543*, 31–37.
- (114) Suresh, A.; Rao, C. V. S. B.; Sabharwal, K. N.; Srinivasan, T. G.; Rao, P. R. V. Third Phase Formation in the Extraction of Nd(III) by Octyl(phenyl)-N,N-Diisobutyl Carbamoyl Methyl Phosphine (OΦCMPO). *Solvent Extr. Ion Exch.* **1999**, *17*, 73–86.
- (115) Modolo, G.; Asp, H.; Schreinemachers, C.; Vijgen, H. Development of a TODGA Based Process for Partitioning of Actinides from a PUREX Raffinate Part I: Batch Extraction Optimization Studies and Stability Tests. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2007**, *25*, 703–721.
- (116) Sugo, Y.; Sasaki, Y.; Tachimori, S. Studies on Hydrolysis and Radiolysis of N,N,N',N'-Tetraoctyl-3-Oxapentane-1,5-Diamide. *Radiochim. Acta* **2002**, *90*, 161–165.
- (117) Sugo, Y.; Izumi, Y.; Yoshida, Y.; Nishijima, S.; Sasaki, Y.; Kimura, T.; Sekine, T.; Kudo, H. Influence of Diluent on Radiolysis of Amides in Organic Solution. *Radiat. Phys. Chem.* **2007**, *76*, 794–800.
- (118) Tian, G.; Xu, J.; Rao, L. Optical Absorption and Structure of a Highly Symmetrical Neptunium(V) Diamide Complex. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6200–6203.
- (119) Mowafy, E. A.; Aly, H. F. Synthesis of Some N,N,N',N'-Tetraalkyl-3-Oxa-Pentane-1,5-Diamide and Their Applications in Solvent Extraction. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2007**, *25*, 205–224.
- (120) Liu, J.-F.; Yang, H.-J.; Wang, W.; Li, Z. Solubilities of Amides Compounds in Supercritical Carbon Dioxide. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 2189–2192.

- (121) El-Faham, A.; Albericio, F. Peptide Coupling Reagents, More than a Letter Soup. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 6557–6602.
- (122) McMaster, L.; Ahmann, F. F. Action of Thionyl Chloride on Organic Acids. *J. Am. Chem. Soc.* **1928**, *50*, 145–149.
- (123) Charton, M. Steric Effects. 6. Hydrolysis of Amides and Related Compounds. *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2906–2910.
- (124) Anelli, P. L.; Lunazzi, L.; Montanari, F.; Quici, S. Doubly and Triply Bridged Polyoxapolyazaheterophanes Derived from 2,4,6-Trichloro-S-Triazine. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4197–4203.
- (125) Chiba, K.; Kitsunai, M. Kit and Method for Separating Chemical Substance. JP2011106857 (A), June 2, 2011.
- (126) Chiba, K.; Ono, S.; Kitsunai, M. Kit Device and Method for Separation of Chemical Substance. JP2011179848 (A), September 15, 2011.
- (127) Questel, J.-Y. L.; Laurence, C.; Lachkar, A.; Helbert, M.; Berthelot, M. Hydrogen-Bond Basicity of Secondary and Tertiary Amides, Carbamates, Ureas and Lactams. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1992**, 2091–2094.
- (128) Wilden, A.; Modolo, G.; Lange, S.; Sadowski, F.; Beele, B. B.; Skerencak-Frech, A.; Panak, P. J.; Iqbal, M.; Verboom, W.; Geist, A.; et al. Modified Diglycolamides for the An(III) + Ln(III) Co-Separation: Evaluation by Solvent Extraction and Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2014**, *32*, 119–137.
- (129) Sasaki, Y.; Tachimori, S. Extraction of Actinide(III), (IV), (V), (VI), and Lanthanides(III) by Structurally Tailored Diamides. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2002**, *20*, 21–34.
- (130) Sasaki, Y.; Morita, T.; Kitatsuji, A.; Kimura, T. N,N,N',N'-Tetraalkyl-3,6-Dioxaoctane-1,8-Diamide and Extractant for Solvent-Extracting Actinide Element and Lanthanide Element from High Level Radioactive Waste Liquid Including N,N,N',N'-Tetraalkyl-3,6-Dioxaoctane-1,8-Diamide. JP2010271243, December 2, 2010.
- (131) Sasaki, Y.; Morita, T.; Kitatsuji, A.; Kimura, T. Method of mutual separation between Am, Cm and Sm, Eu, Gd with concomitant use of N,N,N',N'-tetraalkyl-3,6-dioxaoctane-1,8-diamide (DOODA) and TADGA (N,N,N',N'-tetraalkyl-diglycolamide). JP2011169888, September 1, 2011.
- (132) Premalatha, C.; Soundararajan, S. Complexes of Lanthanide Perchlorates with N,N,N',N' - Tetraethyl-3, 6-Dioxaoctane Diamide. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1980**, *16*, 135–140.
- (133) Déjugnat, C.; Berthon, L.; Dubois, V.; Meridiano, Y.; Dourdain, S.; Guillaumont, D.; Pellet-Rostaing, S.; Zemb, T. Liquid-Liquid Extraction of Acids and Water by a Malonamide: I-Anion Specific Effects on the Polar Core Microstructure of the Aggregated Malonamide. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2014**, *32*, 601–619.
- (134) Iqbal, M.; Huskens, J.; Sypula, M.; Modolo, G.; Verboom, W. Synthesis and Evaluation of Novel Water-Soluble Ligands for the Complexation of Metals during the Partitioning of Actinides. *New J. Chem.* **2011**, *35*, 2591–2600.

Annexes

Annexe I : Protocole expérimental des expériences d'extraction liquide-liquide

Dans cette annexe sont décrites les procédures générales utilisées pour évaluer les molécules en extraction liquide-liquide.

Deux expériences sont réalisées simultanément : la première « en actif » contenant les radiotraceurs (^{241}Am , ^{244}Cm , ^{152}Eu), et la deuxième « en inactif » sans élément radioactif. La première permet de déterminer les coefficients de distribution des radiotraceurs par spectrométrie alpha et gamma, alors que la seconde permet d'acquérir les données relatives aux autres éléments par ICP-AES, ainsi que la distribution du ligand par HPLC. Il est à noter que les molécules sont testées au moins en double afin de s'assurer de la reproductibilité. Les deux expériences sont réalisées de la même manière et le même jour à partir des mêmes solutions mères de ligands afin de pouvoir être comparées.

Les expériences étant réalisées à forte acidité (HNO_3 5 à 6M) les molécules évaluées peuvent se dégrader dans le temps par hydrolyse. Une étude précédente a cependant montré que la perte de TEDGA n'excède pas 3,1 % du titre en 24h dans ces conditions.¹ Afin de limiter l'impact de l'hydrolyse sur la concentration en ligand durant nos expériences il a donc été décidé de réaliser les expériences sur une seule journée.

I. Protocole expérimental

Les concentrations en HNO_3 cations et ligands sont adaptées en fonction des différentes molécules à évaluer. Les conditions opératoires sont ainsi données directement dans les chapitres de ce manuscrit. En revanche le protocole expérimental, décrit ci-après, est toujours le même.

I.1. Préparation des charges et pré-équilibre du solvant

Les solutions de départ chargées (en cations, acide et ligand) sont préparées dans des fioles jaugées. Les ligands sont pesés puis solubilisé dans de l'eau distillée. Ensuite, l'acide

nitrique est ajouté et enfin la charge de cations. Une fois la solution homogénéisée les analyses suivantes sont effectuées:

- vérification de la concentration en H^+ par dosage potentiométrique par la soude 1M,
- dosage des cations par analyses ICP après dilution dans de l' HNO_3 0,3M,
- dosage du ligand par HPLC après précipitation des cations dans de l'oxalate de sodium 0,2M, centrifugation pour éliminer les précipités formés et dilution. Les échantillons sont conservés par congélation afin d'éviter l'hydrolyse des ligands.

Pendant la préparation des charges le solvant utilisé est pré-contacté avec des solutions aqueuses contenant de l'acide nitrique. En effet, le solvant EXAm (DMDOHEMA 0,6M et HDEHP 0,45M dans le TPH) extrait de l'acide nitrique. Pour éviter de modifier la concentration en HNO_3 dans la phase aqueuse il est donc nécessaire de pré-équilibrer le solvant utilisé avec de l'acide nitrique. Le solvant est ainsi mis en contact durant 10 minutes avec le double de son volume d'acide nitrique à la même concentration que les solutions à évaluer. Ensuite la phase aqueuse est remplacée par une solution fraîche d'acide nitrique dans les mêmes proportions et est de nouveau mis en contact avec le solvant pendant la même durée.

I.2. Ajout des radiotraceurs dans le solvant

Les radiotraceurs sont ajoutés au solvant par extraction en mettant en contact durant 10 minutes le solvant pré-équilibré avec une phase aqueuse contenant les radioéléments (^{241}Am , ^{244}Cm et $^{152}Eu \sim 10^{-7} M$ soit 8 000 à 10 000 Bq/mL) dans de l'acide nitrique à la même concentration que les solutions de ligand. Cette phase organique de départ est diluée dix fois dans du solvant EXAm afin de connaître précisément la quantité de radiotraceurs utilisée dans l'expérience.

I.3. Mise en contact des solutions

Enfin, 800µL de solution aqueuse chargée sont mis en contact avec le même volume de solvant pré-équilibré et chargé en radiotraceurs, puis agités à l'aide d'un agitateur de type vortex à vitesse maximale pendant une demi-heure dans des cellules thermostatées à $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Des études préliminaires ont montré que ce temps d'agitation à cette température permet d'atteindre l'équilibre thermodynamique.¹

Ensuite les échantillons sont centrifugés puis les phases organiques et aqueuses séparées afin d'être analysées.

II. Protocole analytique

Une analyse potentiométrique est réalisée pour chacune des phases aqueuses à l'équilibre afin de vérifier l'acidité..

En inactif, les cations et les ligands ne pouvant être analysés en phase organique directement, ils sont désextraits en utilisant une solution de désextraction.

- Solutions de désextraction :
 - des cations en inactif pour les analyses ICP : TEDGA (0,2M) acide oxalique (0,5M) HEDTA (0,07M) HNO_3 (1M),
 - des ligands (HPLC) : oxalate de sodium (0,2M). L'échantillon est ensuite centrifugé pour éliminer les précipités formés.
- Solutions de dilution :
 - ICP : HNO_3 (0,3M),
 - HPLC : oxalate de sodium (0,05M),

Les échantillons dédiés à l'HPLC sont conservés au congélateur afin de limiter l'hydrolyse du ligand avant analyse.

En actif, les phases aqueuses et organiques sont directement diluées respectivement dans HNO_3 (1 M) et du solvant EXAm. L'activité des radiotraceurs dans chacune des phases est alors déterminée par spectrométrie α (^{241}Am et ^{244}Cm) (silicon detector, CANBERRA) et γ (^{241}Am et ^{152}Eu) (Hyper pure Ge detector, CANBERRA).

Suite à ces analyses, trois données importantes sont déterminées :

- Le bilan de matière, qui permet de vérifier le bon déroulement de l'expérience. Il est exprimé en pourcentage et est défini par l'équation suivante :

$$Bilan = \frac{[M]_{aqueux} + [M]_{organique}}{[M]_{initial}} \times 100$$

Pour être valide, le bilan de matière des différents éléments doit être compris entre 95 et 105%.

- Le coefficient de distribution (D) d'un élément ou des ligands, défini par :

$$D_M = \frac{[M]_{organique}}{[M]_{aqueux}}$$

Les valeurs de D comprises entre 0,1 et 10 présentent une erreur maximum de 5%, alors qu'elle peut monter à 10% pour des valeurs inférieures (0,01-0,1) et supérieures (10-100).

- Le facteur de séparation (FS) d'un élément A par rapport à un élément B :

$$FS_{A/B} = \frac{D_A}{D_B}$$

III. Appareillage utilisé

III.1. ICP

L'ICP utilisé est un Optima 8300. Les analyses sont réalisées par étalonnage externe. L'appareil utilise une double visée axiale/radiale et permet une analyse simultanée de tous les éléments. Pour chaque métal analysé, deux à trois longueurs d'ondes sont utilisées. Ces dernières sont choisies afin d'éviter les interférences entre les différents cations, c'est pourquoi il ne s'agit pas systématiquement des signaux les plus intenses. Les longueurs d'ondes utilisées sont données dans le Tableau 11.

Annexe I

Eléments	Longueurs d'ondes analysées
La	379,478
	407,735
	408,358
Ce	413,380
	413,764
	418,660
Pr	390,844
	414,311
	422,293
Nd	406,109
	430,358
Sm	359,260
	388,529
	442,434
Eu	381,967
	393,048
	412,970
Gd	335,047
	336,223
	342,247
Y	324,227
	360,073
	371,029
Fe	238,204
	239,562
	259,939
Zr	257,139
	339,197
	343,823
Mo	202,031
	203,845
	204,597
Pd	324,270
	340,458
	363,470

Tableau 11 : Longueur d'ondes utilisée pour les différents éléments lors des analyses ICP-AES

III.2. HPLC

Les analyses HPLC sont réalisées sur une colonne C18 en utilisant un détecteur UV à 210nm. L'éluant est un mélange eau/acétonitrile 70/30 à un débit de 1mL/min. Dans ces conditions voici les temps de rétentions moyens des molécules évaluées durant cette étude.

Annexe I

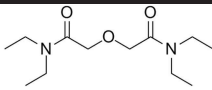
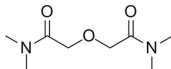
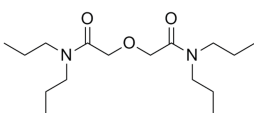
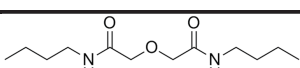
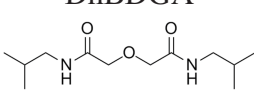
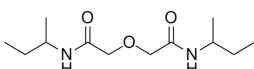
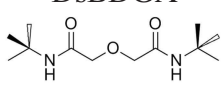
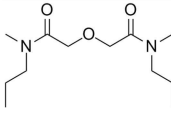
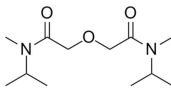
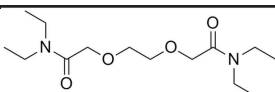
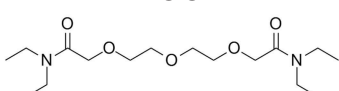
Molécule	Temps de rétention moyen en minutes
 TEDGA	4,13
 TMDGA	2,23
 TnPDGA	4,70
 DnBDGA	9,00
 DiBDGA	7,61
 DsBDGA	6,37
 DtBDGA	10,74
 DMDnPDGA	4,57
 DMDiPDGA	4,13
 TEDOODA	4,37
 TETOUA	4.65

Tableau 12 : Temps de rétentions moyen en HPLC des ligands étudiés.
Colonne C18, éluant H₂O/CH₃CN 70/30, débit 1mL/min

Annexe I

Annexe II : Synthèse des molécules

Synthesis of ligands

Reactants and solvents (analytical grade) were supplied by Aldrich, Alfa Aesar and Carlo Erba and were used without further purification. Moisture sensitive reactions were carried out under an argon atmosphere with anhydrous solvents (AcroSeal®).

NMR spectra were recorded on a Bruker 400 ultrashield VS (^1H : 400 MHz ^{13}C : 100 MHz) instrument using deuterated chloroform as solvent. The chemical shifts (δ ppm) are reported using the solvent (CDCl_3 : 7.26 ppm ^1H ; 77.16 ppm ^{13}C) as an internal reference and coupling constants (Hz) are reported in the standard fashion. High-resolution mass spectra (HRMS) were recorded on a GCT Waters (EI + CI) TOF analyzer.

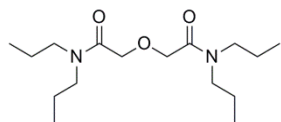
Analytical thin-layer chromatography was carried out on silica gel Merck 60 F_{254} (0.25 mm) using several revealing agents (UV: 254nm, ninhydrin (1% in ethanol), phosphomolybdic acid (50g.L $^{-1}$ in ethanol) or I_2 vapors). Flash chromatography separation was performed on an Agilent Intelliflash 971-FP instrument.

General procedure for the preparation of diglycolamides:

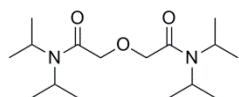
2.5eq of oxalyl chloride was added to 1eq of diglycolic acid in dichloromethane (DCM) at room temperature. Then some drops of dimethylformamide (DMF) were added as catalyst and the mixture was stirred until the complete solubilization of solids (average 1h). The solvent and excess of oxalyl chloride were removed under reduced pressure to give diglycolic chloride which was engaged in the next step without further purifications.

A mixture of 2.5eq of triethylamine and 2.5eq of the desired secondary amine was stirred for 1h in DCM at room temperature. Then diglycolic chloride diluted in DCM was added dropwise to the mixture. The reaction was stirred for 1h at room temperature. The mixture was filtered off to remove precipitates (triethylammonium chloride) and then the organic phase was washed by a 1M hydrochloric acid solution and brine. The organic phase was then dried over anhydrous sodium sulfate, filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was dissolved in ethyl acetate and filtered on silica gel. Solvent was removed under reduced pressure to give the desired product.

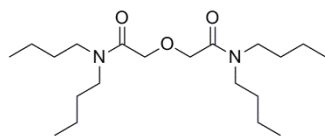
I. Molecules studied in chapter 3



Tetra-*n*-Propyl DiglycolAmide (TnPDGA): The title compound was prepared from diglycolic acid (1.342g, 10.00mmol) and dipropyl amine (3.5mL, 2.58g, 25.5mmol) following the general procedure to give a yellow oil (1.376g, 4.58mmol, 46% yield); ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 4.18 (4H, s, OCH_2CO), 3.09 (8H, dt, NCH_2 , $J=40.8$, 7.6Hz), 1.43 (8H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.75 (12H, m, CH_3); ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ 168.5 (C=O), 69.0 (OCH_2CO), 48.4 (NCH_2), 47.3 (NCH_2), 22.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 20.7 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 11.3 (CH_3), 11.1 (CH_3); HRMS MH^+ (clcd 301.2486) 301.2668

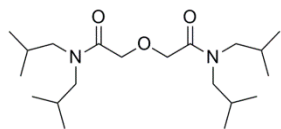


Tetra-*iso*-Propyl DiglycolAmide (TiPDGA): The title compound was prepared from diglycolic acid (1.341g, 10.00mmol) and di-*iso*-propyl amine (3.5mL, 2.53g, 25.5mmol) following the general procedure. The residue was purified by flash chromatography (cyclohexane/ethyl acetate 70/30 to 50/50) to give the product as a white solid (1.03g, 3.37mmol, 34% yield); ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 4.16 (4H, s, OCH_2CO), 3.62 (4H, dm, $\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$, $J=188.2\text{Hz}$), 1.23 (24H, dd, CH_3 , $J=88.2$, 6.8Hz); ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ 167.8 (C=O), 71.0 (OCH_2CO), 48.04 (NCH), 46.0 (NCH), 21.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 20.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); HRMS MH^+ (clcd 301.2486) 301.2651

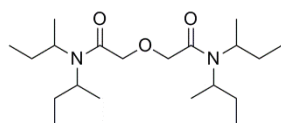


Tetra-*n*-Butyl DiGlycolAmide (TnBDGA): The title compound was prepared from diglycolic acid (1.365g, 10.18mmol) and dibutyl amine (4mL, 3g, 23.74mmol) following the general procedure to give a yellow oil (2.88g, 8.08mmol, 80% yield); ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 4.27 (4H, s, OCH_2CO), 3.21 (8H, dt, NCH_2 , $J=47.7$, 7.7Hz), 1.48 (8H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.27 (8H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.88 (12H, m, CH_3); ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ 168.5 (C=O), 69.0 (OCH_2CO), 46.6 (NCH_2), 45.4 (NCH_2), 31.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 29.7 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 20.2 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 20.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 13.8 (CH_3), 13.7 (CH_3); HRMS MH^+ (clcd 357.3112) 357.3309

Annexe II



Tetra-*iso*-Butyl DiglycolAmide (TiBDGA): The title compound was prepared from diglycolic acid (1.341g, 10.00mmol) and di-*iso*-butyl amine (4.4mL, 3.23g, 25.5mmol) following the general procedure to give a yellow oil (2.581g, 7.22mmol, 72% yield); ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 4.33 (4H, s, OCH_2CO), 3.09 (8H, dd, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$, $J=62.3$, 7.6Hz), 1.93 (4H, dm, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$, $J=41.2\text{Hz}$); ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ 168.2 ($\text{C}=\text{O}$), 70.3 (OCH_2CO), 47.3 (NCH), 46.2 (NCH), 23.4 ($\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.7 ($\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 21.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 20.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); HRMS MH^+ (clcd 357.3112) 357.3302



Tetra-*sec*-Butyl DiGlycolAmide (TsBDGA): The title compound was prepared from diglycolic acid (1.356g, 10.0mmol) and di-*sec*-butyl amine (4.3mL, 3.331g, 25mmol) following the general procedure. The residue was purified by flash chromatography (cyclohexane/ethyl acetate 80/20), then a second flash chromatography was done (cyclohexane/ethyl acetate 70/30) to give a colorless oil (1.721g, 4.8mmol, 48% yield); ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 4.26-4.15 (4H, m, OCH_2CO), 3.54 (2H, br, $\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.96 (2H, br, $\text{NCHCH}_3\text{CH}_2$), 2.13-1.38 (8H, m, $\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.35-1.10 (12H, m, $\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.91-0.79 (12H, m, $\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$); ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ 168.5 ($\text{C}=\text{O}$), 168.4 ($\text{C}=\text{O}$), 70.7 (OCH_2CO), 54.3 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 52.7 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 52.5 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 28.1 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 28.0 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 27.7 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 27.6 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 19.4 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 19.1 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 17.9 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 12.4 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 12.2 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 11.7 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$); HRMS MH^+ (clcd 357.3112) 357.3301

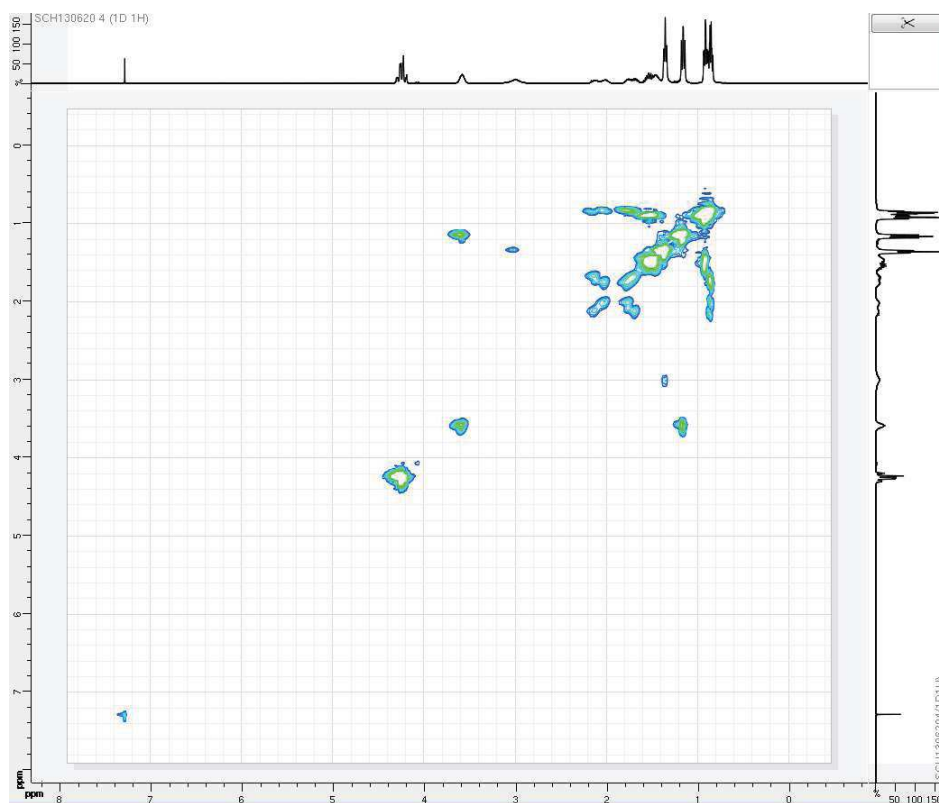


Figure 104: COSY spectrum of TsBDGA

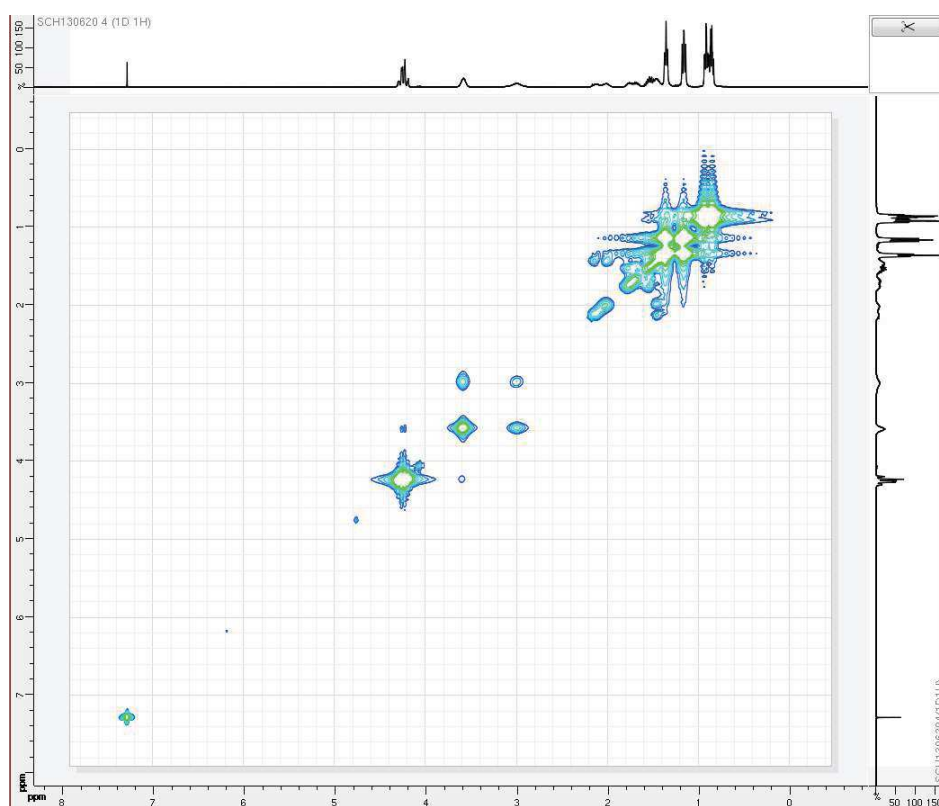
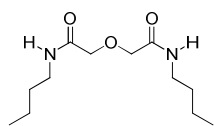


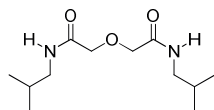
Figure 105: NOESY spectrum of TsBDGA

II. Molecules studied in chapter IV

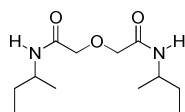
II.1. Secondary DGA



Di-*n*-Butyl DiglycolAmide (DnBDGA): The title compound was prepared from diglycolic acid (1.340g, 10.00mmol) and *n*-butyl amine (2.5mL, 1.83g, 25mmol) following the general procedure. The residue was purified by flash chromatography (DCM/MeOH 98/2) to give the product as a yellow oil (1.891g, 7.74mmol, 77% yield); ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 6.44 (2H, br, CONH) 4.01 (4H, s, OCH_2CO), 3.31-3.26 (4H, m, NHCH_2), 1.53-1.46 (4H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.38-1.30 (4H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.91 (6H, t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $J=7.33\text{Hz}$); ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ 168.3 (CO), 71.2 (OCH_2CO), 38.8 (NHCH_2), 31.6 (NHCH_2CH_2), 20.1 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 19.8 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); IR, ν (cm^{-1}):1635 (C=O); HRMSMH $^+$ (clcd245.1860) 245.2001

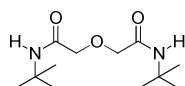


Di-*iso*-Butyl DiglycolAmide (DiBDGA): The title compound was prepared from diglycolic acid (1.338g, 10.00mmol) and *iso*-butyl amine (2.5mL, 1.85g, 25.3mmol) following the general procedure. The residue was purified by recrystallization in ethyl acetate to give the product as a white solid (0.637g, 2.61mmol, 26% yield); ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 6.50 (2H, br, CONH) 4.02 (4H, s, OCH_2CO), 3.11 (4H, dd, NHCH_2CH , $J=6.12, 6.92\text{Hz}$), 1.85-1.71 (2H, m, $\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.9 (12H, d, $\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $J=6.71\text{Hz}$); ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ 168.3 (CO), 70.4 (OCH_2CO), 39.8 (NHCH_2), 35.4 ($\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 19.8 ($\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 19.6 ($\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); IR, ν (cm^{-1}):1635 (C=O); HRMS MH $^+$ (clcd 245.1860) 245.2001



Di-*sec*-Butyl DiGlycolAmide (DsBDGA): The title compound was prepared from diglycolic acid (1.345g, 10.00mmol) and *sec*-butyl amine (2.7mL, 1.94g, 26.6mmol) following the general procedure. The residue was purified by flash chromatography (DCM/MeOH 95/5) to give the product as a yellow oil (1.20g, 4.93mmol, 49% yield); ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 6.23 (2H, br, CONH) 4.05 (4H, s,

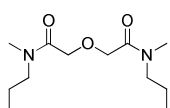
OCH₂CO), 4.02-3.94 (2H, m, NHCH(CH₃)CH₂CH₃), 1.53 (4H, quint, NHCH(CH₃)CH₂CH₃, J = 7.33 Hz), 1.18 (6H, d, NHCH(CH₃)CH₂CH₃, J = 6.64 Hz), 0.94 (6H, t, NHCH(CH₃)CH₂CH₃, J = 7.45 Hz); ¹³C NMR (100MHz, CDCl₃) δ 167.6 (CO), 71.3 (OCH₂CO), 46.4 (NHCH(CH₃)CH₂CH₃), 29.6 (NHCH(CH₃)CH₂CH₃), 20.4 (NHCH(CH₃)CH₂CH₃), 10.4 (NHCH(CH₃)CH₂CH₃); IR, ν (cm⁻¹):1635 (C=O); HRMS MH⁺ (clcd 245.1860) 245.2001



Di-ter-Butyl DiGlycolAmide (DDBDGA): The title compound was prepared

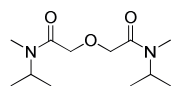
from diglycolic acid (1.339g, 10.00mmol) and *ter*-butyl amine (2.7mL, 1.89g, 25.84mmol) following the general procedure. The residue was purified by flash chromatography (DCM/MeOH 95/5) to give the product as a yellow oil (1.00g, 4.11mmol, 41% yield); ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ 6.15 (2H, br, NH), 3.89 (4H, s, OCH₂CO), 1.36 (18H, s, NHC(CH₃)₃); ¹³C NMR (100MHz, CDCl₃) δ 167.6 (CO), 71.4 (OCH₂CO), 51.3 (NHC(CH₃)₃), 26.8 (NHC(CH₃)₃); IR, ν (cm⁻¹):1635 (C=O); HRMS MH⁺(clcd245.1860) 245.2001

II.2. N-methylated DGA

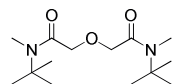


DiMethylDi-*n*-Propyl DiglycolAmide (DMD_nPDGA): The title compound

was prepared from diglycolic acid (1.369g, 10.00mmol) and methyl *n*-propyl amine (2.6mL, 1.829g, 25mmol) following the general procedure. The residue was purified by flash chromatography (acetone) to give the product as a yellow oil (1.988g, 8.1mmol, 81% yield); ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ 4.28, 4.26 (4H, s, OCH₂CO), 3.29, 3.18 (4H, t, NCH₂CH₂CH₃, J = 7.5Hz), 2.93, 2.88 (6H, s, NCH₃), 1.60-1.47 (4H, m, NCH₂CH₂CH₃), 0.89-0.84 (6H, m, NCH₂CH₂CH₃); ¹³C NMR (100MHz, CDCl₃) δ 168.8, 168.6 (CO), 69.5, 69.2 (OCH₂CO), 50.5, 49.4 (NCH₂CH₂CH₃), 34.2, 33.1 (NCH₃), 21.5, 20.3 (NCH₂CH₂CH₃), 11.2, 11.0 (NCH₂CH₂CH₃); IR, ν (cm⁻¹):1635 (C=O); HRMS MH⁺(clcd 245.1860) 245.2017



DiMethyl Di-*iso*-Propyl DiglycolAmide (DMDiPDGA): The title compound was prepared from diglycolic acid (1.341g, 10.00mmol) and methyl *iso*-propyl amine (2.6mL, 1.83g, 25mmol) following the general procedure. The residue was purified by flash chromatography (acetone) to give the product as an yellow oil (2.00g, 81.9mmol, 82% yield); ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 4.84-4.74, 4.07-3.98 (2H, m, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 4.29-4.23 (4H, m, OCH_2CO), 2.76, 2.75 (6H, s, NCH_3), 1.14, 1.05 (12H, d, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$, $J = 6.6, 6.8$ Hz; ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ 168.3, 168.2 (CO), 69.9, 69.8 (OCH_2CO), 47.2, 44.1 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 27.2, 25.7 (NCH_3), 20.4, 19.3 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$); IR, ν (cm^{-1}):1635 (C=O); HRMS MH^+ (clcd245.1860) 245.2037



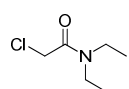
DiMethyl Di-*ter*-Butyl DiGlycolAmide (DMDtBDGA): The title compound was prepared from diglycolic acid (1.338g, 10.00mmol) and methyl *ter*-butyl amine (3.08mL, 2.24g, 25mmol) following the general procedure. The residue was purified by flash chromatography (ethyl ether) to give the product as an yellow oil (2.123g, 77.9mmol, 78% yield); ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 4.21 (4H, s, OCH_2CO), 2.84 (6H, s, NCH_3), 1.39 (18H, s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$); ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ 169.6 (CO), 71.5 (NCH_3), 57.2 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 28.0 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_3$); IR, ν (cm^{-1}):1635 (C=O); HRMS MH^+ (clcd273.2173) 273.2333

III. Molecules studied in chapter V

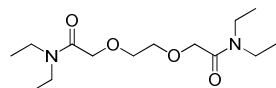
General procedure for the preparation of TEDOODA and TETOUDA:

1eq of chloroacetyl chloride diluted in DCM was added at room temperature to 1.2eq of diethyl and triethyl amine also in DCM. After 30 minutes, the solvent and excess of amines were removed under reduced pressure to give diethyl chloroacetamide (DECAA) which was then purified by a filtration over silica gel with diethyl ether as eluent. After drying with anhydrous sodium sulfate, the solvent was removed under reduce pressure and the product was engaged in the next step.

A mixture of 1eq of ethylene glycol or diethylene glycol, respectively for TEDOODA and TETOUDA, and 4eq of sodium hydride were stirred for 15 minutes in dry tetrahydrofuran (THF), at room temperature. Then diethyl chloroacetamide previously obtained and diluted in dry THF was added dropwise to the mixture. The reaction was stirred for 12h at room temperature. The reaction was quenched by addition of some drops of water. The crude reaction was filtered off to remove the precipitates and then the solvent was removed under reduce pressure. The residue was purified by 3 or 2 flash chromatographies (DCM/MeOH90/10), respectively for TEDOODA and TETOUDA.



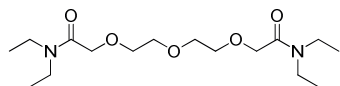
DiEthylChloroAcetAmide (DECAA): The title compound was prepared from chloroacetyl chloride (5.347g, 47.34mmol) and diethyl amine (5.9mL, 4.155g, 56.81mmol) following the general procedure to give the product as a yellow oil (5.636g, 37.67mmol, 80% yield); ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 4.03 (2H, s, ClCH_2CO), 3.39-3.31 (4H, m, NCH_2CH_3), 1.20, 1.11 (6H, t, NCH_2CH_3 , $J = 7.2, 7.1$)



TetraEthylDiOxaOctaneDiAmide (TEDOODA): The title compound was prepared from ethylene glycol (0.310g, 0.280mL, 5.00mmol) and diethyl chloroacetamide (1.87g, 12.5mmol) following the general procedure. to give the product as a yellow oil (0.98g, 3.4mmol, 68% yield); ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 4.18 (4H, s, $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CO}$), 3.73 (4H, s, $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CO}$), 3.34, 3.26 (8H, q, NCH_2CH_3 , $J = 7.1\text{Hz}$), 1.14, 1.09 (12H, t, NCH_2CH_3 , $J = 7.2\text{Hz}$); ^{13}C NMR (100MHz,

Annexe II

CDCl_3) δ 168.2 (CO), 70.6 ($\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CO}$), 70.2 ($\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CO}$), 41.2, 40.1 (NCH_2CH_3), 14.3, 12.9 (NCH_2CH_3); HRMS M^+ (clcd 288.2049) 288.2061



DiEthylTriOxaUndecanDiAmide (TETOUDA): The title compound was prepared from diethylene glycol (0.530g, 0.474mL 5.00mmol) and diethyl chloroacetamide (1.87g, 12.5mmol) following the general procedure. to give the product as a yellow oil (1.109g, 3.33mmol, 67% yield); ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 4.16 (4H, s, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CO}$), 3.69-3.65 (8H, m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CO}$), 3.34, 3.27 (4H, q, NCH_2CH_3 , $J = 7.1$ Hz), 1.14, 1.09 (12H, t, NCH_2CH_3 , $J = 7.1$ Hz); ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ 168.3 (CO), 70.5 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CO}$), 70.4 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CO}$), 41.2, 40.1 (NCH_2CH_3), 14.3, 12.3 (NCH_2CH_3); HRMS M^+ (clcd 332.2311) 332.2314