



HAL
open science

Recherche de nouveaux ligands pour l'extraction sélective de l'uranium et des terres rares

Guillaume Mossand

► **To cite this version:**

Guillaume Mossand. Recherche de nouveaux ligands pour l'extraction sélective de l'uranium et des terres rares. Biochimie, Biologie Moléculaire. Université Grenoble Alpes, 2017. Français. NNT : 2017GREAV053 . tel-03086901

HAL Id: tel-03086901

<https://theses.hal.science/tel-03086901v1>

Submitted on 23 Dec 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE
GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **Chimie Organique**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Guillaume MOSSAND

Thèse dirigée par **Daniel IMBERT**, Ingénieur chercheur,
Université Grenoble Alpes – CEA Grenoble, et
codirigée par **Marinella MAZZANTI**, Professeur, Ecole
Polytechnique Fédérale de Lausanne

préparée au sein du **Laboratoire de Conception des Procédés
d'Extraction (CEA Marcoule)**
dans **l'École Doctorale de Chimie et Sciences du Vivant**

Recherche de nouveaux ligands pour l'extraction sélective de l'uranium et des terres rares

Thèse soutenue publiquement le **24 octobre 2017**,
devant le jury composé de :

M. Christophe DEN AUWER

Professeur, Université de Nice Sophia Antipolis, Rapporteur

M. Alexandre CHAGNES

Professeur, Université de Lorraine, Rapporteur

M. Fabrice THOMAS

Professeur, Université Grenoble Alpes, Président

Mme Agnès GRANDJEAN

Directrice de recherche, CEA Marcoule, Examinatrice

M. Fabien BURDET

Ingénieur, ERAMET Research, Examineur

M. Eugen ANDREIADIS

Ingénieur chercheur, CEA Marcoule, Membre invité



À ma chérie,

« Une confrontation permanente entre théorie et expérience est une condition nécessaire à l'expression de la créativité. »

Pierre Joliot

Remerciements

J'ai été accueilli durant ces trois années de thèse au Laboratoire de Conception des Procédés d'Extraction (LCPE) du CEA Marcoule. A travers ces quelques mots, je souhaiterais exprimer toute ma gratitude envers les personnes qui m'ont aidé, de près ou de loin, et qui ont fait de cette thèse un projet enrichissant et une expérience unique. Je vous suis, à tous, extrêmement redevable !

Je tiens à remercier les Pr. Christophe Den Auwer et Alexandre Chagnes de m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger ce travail de thèse en qualité de rapporteurs. Merci également au Pr. Fabrice Thomas et aux Dr. Agnès Grandjean et Fabien Burdet d'avoir accepté d'apporter leur expertise le jour de ma soutenance en tant qu'examineurs.

Un grand merci à mes directeurs de thèse, Daniel Imbert et Marinella Mazzanti, d'avoir accepté de diriger ces travaux. Merci à vous pour votre expertise en chimie de coordination et de m'avoir passionné pour cette discipline.

Merci également à Manuel Miguiditchian et Christian Sorel, chefs du LCPE, de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire, d'avoir toujours été disponible pour répondre à mes questions et de m'avoir toujours encouragé, même quand la chimie ne marchait pas. Vos conseils et votre confiance m'ont vraiment permis d'avancer de façon productive.

Bien évidemment, un immense merci à Eugen Andreiadis ! Tu as toujours su trouver les mots justes pour m'aider à avancer efficacement. Merci de m'avoir fait confiance, de m'avoir laissé un degré de liberté énorme sur mes manips, de m'avoir transmis ta grande rigueur sur de nombreux points et de m'avoir toujours encouragé et félicité à tout moment. Ton encadrement a été pour moi la meilleure des motivations pour mener à bien ces travaux.

Seul, je n'aurais jamais pu réaliser, ne serait-ce que la moitié de ces travaux sans l'aide précieuse de plusieurs personnes du Laboratoire des Interactions Ligands-Actinides (LILA). En premier lieu, un immense merci à Dominique Guillaumont pour avoir réalisé les calculs de chimie quantique et à Thomas Dumas pour l'analyse et l'interprétation des spectres EXAFS. Merci à vous deux d'avoir pris du temps (beaucoup de temps) pour moi et d'avoir persévéré à m'expliquer de nombreux aspects de la chimie théorique qui étaient, jusqu'alors, très sombres pour moi. Je vous suis vraiment redevable pour tout. Merci également à Laurence Berthon, Julie Muller et Georges Saint Louis pour l'analyse et l'interprétation des spectres ESI-MS. Merci aussi à Philippe Guilbaud, chef du LILA, pour nos discussions et d'avoir également suivi cette thèse de près, et merci à Nathalie, Laetitia, Christelle et Claude pour votre aide et vos nombreux conseils.

Merci à Elisabeth Zekri d'avoir pris part à ce projet et d'avoir synthétisé plusieurs ligands, ce qui m'a d'autant plus permis d'avancer rapidement sur d'autres expériences en parallèle.

Un grand merci également aux personnes du Laboratoire de Développement des Procédés de Séparation (LDPS). Je remercie spécialement Manon d'avoir pris le temps de m'expliquer le fonctionnement de l'ICP. Et surtout un grand merci à Laure d'avoir partagé ces trois ans de thèse avec moi, on ne compte plus maintenant le nombre de pauses clopes/Coca qui ont vraiment permis de décompresser quand il le fallait. Merci également à Jérôme Serp, chef du LDPS, mais aussi à Guillaume, Béatrice, Danielle, Patricia, Fred et Christian pour nos discussions et vos conseils. Merci également à Joël Faure et Antoine Vinck du LMAC d'avoir réalisé les analyses par ICP-MS.

Un immense merci à toutes les personnes du LCPE qui ont énormément contribué au bon déroulement de cette thèse. Je remercie tout d'abord Damien pour sa bonne humeur et pour avoir réalisé un excellent travail durant son stage sur la synthèse de ligands pour l'extraction des TR. Je remercie également Marie-Thé pour avoir réalisé des essais d'extraction des TR mais surtout pour son sourire et sa joie de vivre. Merci également à Milie P. et Emilie R., Juju, Sonia, Boris, Clémence et Florian pour votre bonne humeur au quotidien et pour toutes ces chenilles que l'on a partagé !

Un Merci général aux thésards de Marcoule avec qui on a passé d'excellents moments ! Merci à Guillaume, Florence, Bertrand, Thomas, Théo, et plein d'autres pour ces barbeucs, Paintball, Laser game, parties de pétanques, canoë, soirées, etc.

Je remercie énormément ma famille, et plus particulièrement ma petite maman de croire en moi depuis le début, ma sœur Grougrou et mes grands-parents pour m'avoir toujours accompagné et soutenu. Merci beaucoup à ma belle-famille, spécialement Annick, Ninou et Stéphane, de m'encourager depuis le début de cette thèse. Un immense merci à mes amis pour être là depuis un petit moment maintenant, je pense notamment à Violette, Gael mon beauf, Fred et Vincent. Je ne citerai pas ici tout ce que l'on a pu faire ensemble depuis toutes ces années mais je vous remercie d'être encore là. On a encore tellement de choses à partager.

Merci à Hans Zimmer, Steve Jablonski et James Horner de m'avoir accompagné durant la période de rédaction.

Et pour finir, un merci du plus profond de mon cœur à Carine d'être là depuis plus de sept ans et de m'avoir toujours suivi durant mes études, et surtout de me supporter spécialement depuis ces deux derniers mois où la rédaction a pris une grande place à la maison. Pour toutes ces raisons je crois qu'on peut dire que cette thèse, c'est la nôtre. Je t'aime.

Recherche de nouveaux ligands pour l'extraction sélective de l'uranium et des terres rares

Résumé

L'offre en combustible nucléaire à base d'uranium est un enjeu clé de la stratégie française de production d'électricité, d'autant plus que la demande en uranium naturel continuera à augmenter dans un futur proche. Les terres rares sont aussi considérées comme des métaux stratégiques de par leurs propriétés remarquables qui les rendent indispensables dans de nombreuses applications liées aux nouvelles technologies.

Il y a donc un intérêt à proposer de nouveaux procédés d'extraction de l'uranium et des terres rares plus efficaces que ceux utilisés actuellement. Le but est de répondre à un accroissement permanent de la demande en matières-premières, avec en toile de fond, le développement de procédés de recyclage, plus particulièrement pour les terres rares.

Par le biais d'une étude multi-échelle, ce travail de thèse vise à développer de nouveaux ligands organiques ayant un fort pouvoir extractant pour l'uranyle (UO_2^{2+}) ou pour les terres rares (TR^{3+}), ainsi qu'une forte sélectivité vis-à-vis de diverses impuretés, notamment le fer (Fe^{3+}). Ainsi, de nombreux ligands ont été imaginés, synthétisés et testés par extraction liquide-liquide dans plusieurs milieux synthétiques acides. Des molécules bifonctionnelles bi-, tri- et pentadentates ont été développés et leurs propriétés complexantes et leur spéciation en milieu organique évaluées avec l' UO_2^{2+} et le Fe^{3+} par différentes approches (DFT, UV-visible, IR, ESI-MS, EXAFS). Plusieurs nouveaux ligands ont été évalués dans le cadre de l'extraction sélective des terres rares et les résultats obtenus sont remarquables. Ces études ont permis, dans certains cas, d'aboutir au développement de nouveaux designs moléculaires ayant d'excellentes propriétés extractantes. Leur optimisation, couplée à différentes techniques analytiques, a permis d'atteindre les objectifs de cette thèse et servira dans le futur au développement de nouveaux extractants efficaces et sélectifs.

Mots-clés : synthèse, ligands, extraction sélective, chimie de coordination, uranium, terres rares

Development of novel ligands for the selective extraction of uranium and rare earths

Abstract

The supply of uranium-based nuclear fuel is a key issue of the electricity production strategy in France, especially as demand for natural uranium will continue to increase in the near future. Rare earths are also considered as strategic metals due to their remarkable properties which make them essential in many applications related to new technologies.

There is therefore an interest in developing new, more efficient processes for the extraction of uranium and rare earths than those currently used. The aim is to respond to a permanent increase in demand for raw materials, against the backdrop of the development of new recycling processes, especially for rare earths.

Through a multi-scale approach, this PhD thesis sets to develop novel organic ligands with a strong extractant ability for uranyl (UO_2^{2+}) or for rare earths (TR^{3+}), as well as a high selectivity with respect to various impurities, in particular iron (Fe^{3+}). Thus, many ligands have been designed, synthesized and tested by liquid-liquid extraction in several acidic synthetic media. Bifunctional bi-, tri- and pentadentate molecules have been developed and their complexing properties and their speciation in organic medium have been evaluated in the presence of UO_2^{2+} and Fe^{3+} by different approaches (DFT, UV-visible, IR, ESI-MS, EXAFS). Furthermore, several new ligands have been evaluated for the selective extraction of rare earths and the results obtained are remarkable. Overall, these studies have led in some cases to the development of novel molecular designs with excellent extractant properties. Their optimization, coupled with different analytical techniques, fulfilled the objectives of this thesis and will serve in the future to the development of new efficient and selective extractants.

Keywords: synthesis, ligands, selective extraction, coordination chemistry, uranium, rare earths

Table des matières

Remerciements	i
Résumé	iii
Table des matières	v
Table des illustrations	ix
Liste des Figures	ix
Liste des Tableaux	xiii
Sigles et abréviations	xv
Introduction générale	1
I - Bibliographie générale	9
1. Propriétés fondamentales de l'uranium, des terres rares et du fer	11
A. Propriétés électroniques	12
a. Structure et localisation électronique.....	12
b. Degrés d'oxydation	13
B. Rayons ioniques et nombre de coordination	14
2. Nature des liaisons uranyle-ligand, lanthanides-ligand et fer-ligand	18
A. Le principe HSAB	18
B. Application aux cations étudiés	19
C. Caractère covalent des liaisons éléments f-ligands	19
3. Extraction liquide-liquide	21
A. Principe	21
B. Différents types d'extraction	24
a. Extraction par solvation	24
b. Extraction par échange d'ions.....	26
(1) Échangeurs cationiques.....	26
(2) Échangeurs anioniques.....	27
c. Extraction par un système synergique	28
d. Extraction par des molécules bifonctionnelles	29
4. Procédés d'extraction de l'uranium des minerais par extraction liquide-liquide	31
A. L'uranium, du minerai au Yellow cake	31
B. Procédés d'extraction de l'uranium à partir de ressources conventionnelles	33
C. Procédés d'extraction de l'uranium à partir de ressources non conventionnelles	35
5. Procédés d'extraction des terres rares par extraction liquide-liquide	39
II – Développement de nouveaux ligands bifonctionnels pour l'extraction sélective de l'uranyle des minerais	43
1. Évaluation et choix des nouvelles familles	45
2. Synthèse et évaluation de nouvelles molécules bifonctionnelles bidentates pour l'extraction en milieu sulfurique	51
A. Famille des Amidophosphoramidates	51
a. Introduction sur le motif Phosphoramide.....	51
b. Évaluation de l'affinité des APA pour l' UO_2^{2+} par approche théorique.....	52

c.	Synthèse de la famille des APA	54
(1)	<i>Première stratégie de synthèse</i>	54
(2)	<i>Deuxième stratégie de synthèse</i>	56
(3)	<i>Troisième stratégie de synthèse</i>	58
(4)	<i>Quatrième stratégie de synthèse</i>	58
d.	Conclusion	59
B.	Famille des N-oxyde pyridinephosphonates	60
a.	Introduction sur le motif N-Oxyde Pyridine	60
b.	Évaluation de l'affinité des NOPP pour l' UO_2^{2+} par approche théorique	62
c.	Synthèse de la famille des NOPP	63
d.	Performance des NOPP par extraction liquide-liquide en milieu sulfurique	68
e.	Études de complexation, coordination et spéciation des NOPP avec l' UO_2^{2+} et le Fe^{3+}	71
(1)	<i>Spectroscopie infrarouge</i>	71
(2)	<i>Spectrophotométrie UV-visible</i>	75
(3)	<i>Spectrométrie de masse</i>	88
(4)	<i>Spectroscopie EXAFS : Étude de la spéciation des cations en phase organique</i>	91
f.	Conclusion	98
C.	Famille des N-oxyde pyridinéméthylène phosphonates : optimisation du design des NOPP	100
a.	NOPMP, vers un design optimal ?	100
b.	Synthèse de la famille des NOPMP	104
(1)	<i>Première stratégie de synthèse</i>	104
(2)	<i>Deuxième stratégie de synthèse</i>	106
c.	Performance des NOPMP par extraction liquide-liquide en milieu sulfurique	111
d.	Études de complexation, coordination et spéciation des NOPMP avec l' UO_2^{2+} et le Fe^{3+}	112
(1)	<i>Spectrophotométrie UV-visible : Détermination du pH de dégradation de NOPNPB-OK</i>	112
(2)	<i>Spectrométrie de masse</i>	113
(3)	<i>Spectroscopie EXAFS</i>	115
e.	Conclusion	124
D.	Famille des Sulfoxydephosphonates	125
a.	Introduction sur le motif Sulfoxyde	125
b.	Synthèse de la famille des SOP	126
c.	Performance des SOP par extraction liquide-liquide en milieu sulfurique	129
d.	Détermination de la stœchiométrie des complexes formés en phase organique avec EHSNPB par spectrométrie de masse	131
e.	Conclusion	134
3.	Synthèse et évaluation de nouvelles molécules bifonctionnelles tridentates pour l'extraction en milieu sulfurique	135
A.	Famille des Acides carbamoylpicoliniques et des Carbamoylpyridinephosphonates	135
a.	Introduction sur le motif CarbamoylPyridine	135
b.	Évaluation de l'affinité des CPA et des CPP pour l' UO_2^{2+} par approche théorique	137
c.	Synthèse de la famille des CPA	138
d.	Performance des CPA par extraction liquide-liquide en milieu sulfurique	141
e.	Étude de la coordination des CPA avec l' UO_2^{2+} et le Fe^{3+} par infrarouge	142
f.	Conclusion	145
B.	Familles des Acides carbamoylpyrazinecarboxyliques et des Carbamoylpyrazinephosphonates	145
a.	Introduction sur le groupement Pyrazine	145
b.	Performance des CPzA et des CPzP par extraction liquide-liquide en milieu sulfurique	147
c.	Détermination de la stœchiométrie des complexes formés en phase organique avec DEHCPzPB par spectrométrie de masse	149
d.	Conclusion	151
4.	Synthèse et évaluation de nouvelles molécules bifonctionnelles pentadentates pour l'extraction en milieu sulfurique	152
A.	Introduction sur les ligands polydentates	152

B. Famille des Éthylène glycol phosphonates	154
a. Évaluation de l'affinité des EGP pour l' UO_2^{2+} par approche théorique.....	154
b. Performance des EGP par extraction liquide-liquide en milieu sulfurique	154
c. Conclusion	156
C. Familles des Tri-<i>N</i>-oxyde pyridinephosphonates	156
a. Évaluation de l'affinité des TriNOPP pour l' UO_2^{2+} par approche théorique.....	156
b. Synthèse de la famille des TriNOPP.....	157
c. Performance des TriNOPP par extraction liquide-liquide en milieu sulfurique	161
d. Conclusion	162
5. Évaluation des propriétés extractantes de ces nouveaux ligands bifonctionnels pour l'extraction en milieu phosphorique	163
6. Conclusion générale sur les nouvelles molécules bifonctionnelles pour l'extraction sélective de l'uranyle	167
III – Développement de nouveaux ligands tridentates pour l'extraction sélective des terres rares	171
1. Introduction	173
2. Évaluation des molécules bifonctionnelles CPzP	176
A. Choix des CPzP	176
B. Performances des CPzP en extraction liquide-liquide	177
C. Conclusion	178
3. Synthèse et évaluation de nouveaux DGA dissymétriques amphiphiles	180
A. Choix des DGA dissymétriques amphiphiles	180
B. Synthèse des DGA	183
a. Synthèse des DGA dissymétriques de type I	183
b. Synthèse des DGA dissymétriques de type II	183
C. Performance des DGA en extraction liquide-liquide	184
a. Milieu nitrique 3 M.....	185
b. Milieu sulfurique 2 M	187
c. Milieu chlorhydrique 1 M, 2 M et 3 M	188
d. Milieu phosphorique 5 M.....	191
D. Conclusion	192
4. Conclusion générale sur les nouvelles molécules pour extraire les terres rares	194
Conclusion générale et perspectives	195
Méthode et Partie expérimentale	201
1. APA : modes opératoires et analyses	203
2. NOPP : modes opératoires et analyses	207
3. NOPMP : modes opératoires et analyses	212
4. SOP : modes opératoires et analyses	217
5. CPA : modes opératoires et analyses	221
6. TriNOPP : modes opératoires et analyses	224
7. DGA de type I : modes opératoires et analyses	227
8. DGA de type II : modes opératoires et analyses	229

9.	Protocole des essais d'extraction liquide-liquide de l'uranium	232
10.	Protocole des essais d'extraction liquide-liquide des terres rares.....	233
11.	DFT (Density Functionnal Theory - Théorie de la Fonctionnelle de la Densité).....	234
12.	Spectrophotométrie UV-visible	236
13.	Spectromètre de masse à ionisation électrospray (ESI-MS)	240
14.	Spectroscopie EXAFS : principe et méthode	243
	Bibliographie	247
	Annexes.....	263
	Annexe 1 : Matériel et méthodes	265
	Annexe 2 : Nomenclature des dérivés organophosphorés	267
	Annexe 3 : Norme ASTM C967-13 sur les spécifications d'un concentré minier d'uranium	268
	Annexe 4 : Structures des modèles A et B des complexes d'uranyle en présence d'une molécule de la famille des amidophosphonates, le DMCMPPM	269
	Annexe 5 : Composition des phases aqueuses sulfurique et phosphorique d'uranyle	270
	Annexe 6 : UV-visible : Protocole général de détermination des constantes d'équilibre en mode batch	271
	Annexe 7 : UV-visible : Protocole général de la compétition entre NOPB et DEHCNPB en mode continu	273
	Annexe 8 : Variation du spectre d'absorption de NOPNPB-OK en fonction du pH.....	274
	Annexe 9 : Composition des phases aqueuses sulfurique et phosphorique de terres rares testées par les CPzP.....	275
	Annexe 10 : Composition des phases aqueuses nitrique, sulfurique et chlorhydriques de terres rares testées par les DGA	276
	Annexe 11 : Facteurs de séparation Ln ³⁺ /impuretés des DGA dissymétriques en milieu HNO ₃ 3 M.....	277
	Annexe 12 : Facteurs de séparation Ln ³⁺ /impuretés des DGA dissymétriques en milieu H ₂ SO ₄ 2 M	278
	Annexe 13 : Facteurs de séparation Ln ³⁺ /impuretés des DGA dissymétriques en milieu HCl 2 M	279
	Familles de molécules synthétisées	281

Table des illustrations

Liste des Figures

Figure 1 : Schéma représentatif du cycle du combustible nucléaire français ²	3
Figure 2 : Répartition mondiale des 15 pays dotés de 95% des Ressources Identifiées. Les 5% restants sont répartis dans 22 autres pays ³	4
Figure 3 : Matrice de criticité des métaux à moyen terme (2015 - 2025) ¹⁵	6
Figure 4 : Fonctions d'onde des orbitales 4f, 5s et 5p du Nd ³⁺ et des orbitales 5f, 6s et 6p de l'U ³⁺ ²⁶	13
Figure 5 : Schéma représentatif du trans-dioxocation uranyle(VI) UO ₂ ²⁺	14
Figure 6 : Polyèdres de coordination et distribution équatoriale de l'uranyle ³¹⁻³²	15
Figure 7 : Polyèdres de coordination usuels des ions lanthanides.....	16
Figure 8 : Coordination octaédrique du Fe ³⁺	16
Figure 9 : Schéma représentatif de l'extraction liquide-liquide de l'uranium à partir de jus de lixiviation de minerais.....	22
Figure 10 : Exemples d'extractants solvatants décrits dans la littérature.....	25
Figure 11 : Exemples d'échangeurs cationiques décrits dans la littérature.....	26
Figure 12 : Structure de l'échangeur anionique Alamine® 336.....	27
Figure 13 : Spéciation du système HDEHP/TOPO/UO ₂ ²⁺ en phase organique. ⁸ À gauche : proposé par Baker et al. ⁷¹ . À droite : proposé par Kennedy et al. ⁷⁰	29
Figure 14 : Structure du ligand bifonctionnel bidentate DEHCNPB.....	30
Figure 15 : Structure du ligand bifonctionnel tridentate C ₁₂ DGAA.....	30
Figure 16 : Ligands et procédés développés pour l'extraction de l'uranium à partir de minerais de phosphates.....	38
Figure 17 : Répartition de la production mondiale de terres rares ⁸⁶⁻⁸⁷	39
Figure 18 : Schéma simplifié du procédé de lixiviation utilisé à l'usine de Baotou en Chine ⁹¹	41
Figure 19 : Procédé Rhône-Poulenc utilisé à l'usine Solvay de La Rochelle pour la séparation des terres rares.....	42
Figure 20 : Exemples de ligands bifonctionnels développés pour l'extraction de l'uranium à partir d'un milieu phosphorique.....	46
Figure 21 : Comparaison relative du pouvoir donneur de plusieurs extractants solvatants.....	47
Figure 22 : Stratégie adoptée pour le développement de nouveaux ligands bifonctionnels bi-, tri- et pentadentates.....	48
Figure 23 : Structure des différentes familles de molécules synthétisées et évaluées pour l'extraction de l'uranyle.....	50
Figure 24 : Formules structurales des ligands de type phosphoramidate décrits dans la littérature ¹⁰⁹⁻¹¹³	51
Figure 25 : Structure générale de la famille des APA.....	52
Figure 26 : Structures des modèles A et B des complexes d'uranyle en présence d'une molécule de la famille des APA.....	53
Figure 27 : Premier schéma rétrosynthétique envisagé pour la famille des APA.....	54
Figure 28 : Synthèse des carbamides asymétriques trisubstitués.....	54
Figure 29 : Formation de la liaison N-P catalysée par le cuivre.....	55
Figure 30 : Formation de la liaison N-P catalysée par le cuivre sur des substrats décrits dans la littérature.....	55
Figure 31 : Cycle catalytique proposé pour la formation des liaisons N-P.....	55
Figure 32 : Synthèse du phosphorochloridate de di-iso-propyle.....	56
Figure 33 : Formation de la liaison N-P à partir du phosphorochloridate.....	56
Figure 34 : Réaction de mono-saponification du phosphoramidate de di-iso-propyle.....	57
Figure 35 : Troisième stratégie de synthèse envisagée pour les APA.....	58
Figure 36 : Quatrième stratégie de synthèse envisagée pour les APA.....	59
Figure 37 : Formules structurales des ligands de type N-oxyde pyridine décrits dans la littérature ^{108, 120, 122}	60
Figure 38 : Isothermes d'extraction de la N-oxyde 4-(5-nonyl)pyridine diluée à 0,1 M dans le xylène ¹²²	61
Figure 39 : Structure générale de la famille des NOPP.....	61
Figure 40 : Structures des modèles A et B des complexes d'uranyle en présence d'une molécule de la famille des NOPP.....	62
Figure 41 : Influence des substituants R ₁ et R ₂ du motif NOPP sur la différence d'enthalpie associée à la formation des complexes avec l'uranyle (modèles A et B). Variations relatives ($\Delta\Delta H$ kJ·mol ⁻¹), la référence est la NOPP où R ₁ = R ₂ = H.....	63
Figure 42 : Schéma rétrosynthétique envisagé pour la famille des NOPP.....	64
Figure 43 : Synthèse de la 2-bromo-6-octylpyridine.....	64
Figure 44 : Cycle catalytique de la réaction de couplage avec le phosphite de dialkyle ¹²⁸	65
Figure 45 : Réaction de couplage pallado-catalysée avec un phosphite de dialkyle.....	65
Figure 46 : Réaction d'oxydation de l'azote en présence de m-CPBA pour la famille des NOPP.....	66
Figure 47 : Réaction de mono-saponification du phosphonate de dialkyle en présence de TMSOK.....	66
Figure 48 : Réaction de saponification totale en présence d'un excès de TMSOK.....	67
Figure 49 : Schéma de synthèse de la famille des NOPP.....	67

Figure 50 : Spectres IR de la NOPB (rouge), du nitrate d'uranyle (vert) et de solutions de NOPB et d' UO_2^{2+} (ligand/métal : 1/1 à 4/1, bleues) dans l'acétonitrile de 750 à 1300 cm^{-1}	72
Figure 51 : Structure du DEHCNPB sous forme de dimère ⁷⁴	73
Figure 52 : Spectres IR de la NOPB seule (rouge), du nitrate de fer(III) (vert) et de solutions de NOPB et d' UO_2^{2+} (ligand/métal : 1/1 à 6/1, bleues) dans l'acétonitrile de 750 à 1300 cm^{-1}	75
Figure 53 : Molécule NOPB-OK utilisée pour la détermination des pK_a et des $\log\beta_i$ par spectrophotométrie UV-visible.....	76
Figure 54 : Variation du spectre d'absorption de NOPB en fonction du pH, $[NOPB] = 2,5 \cdot 10^{-5} M$, milieu chlorure, MeOH/H ₂ O (75/25), $l = 1 cm$, 21 °C.....	77
Figure 55 : Diagramme potentiel-pH de l'uranium en solution aqueuse à 25 °C, $[U]_{tot} = 10^{-5} M$. La ligne pointillée représente la zone de stabilité de l'eau ¹⁴²	78
Figure 56 : pH de précipitation de $UO_2(OH)_2$ en fonction de $[UO_2^{2+}]$. Les zones rouges représentent les valeurs de pH incompatibles à la complexation de l' UO_2^{2+} par NOPB. La zone bleue représente la valeur de pH appliquée, $pH = 4,7 \pm 0,2$..	79
Figure 57 : Diagramme potentiel-pH du fer en solution aqueuse à 25 °C, $[Fe]_{tot} = 10^{-2} M$ ¹⁴⁵	79
Figure 58 : pH de précipitation de $Fe(OH)_3$ en fonction de $[Fe^{3+}]$. Les zones rouges représentent les valeurs de pH incompatibles à la complexation du Fe^{3+} par NOPB	81
Figure 59 : Variations du spectre d'absorption de NOPB en fonction du rapport M/L ($[UO_2^{2+}]/[NOPB]$), $[NOPB] = 2,5 \cdot 10^{-5} M$, $pH = 4,7 \pm 0,2$, milieu chlorure, MeOH/H ₂ O (75/25), $l = 1 cm$, 21 °C.....	82
Figure 60 : Variations du spectre d'absorption de NOPB en fonction du rapport M/L ($[Fe^{3+}]/[NOPB]$), $[NOPB] = 1,0 \cdot 10^{-5} M$, $pH = 1,8 \rightarrow 4,7 \pm 0,2$, milieu chlorure, MeOH/HCl 0,1 M (75/25), $l = 1 cm$, 21 °C.....	82
Figure 61 : Spectres calculés d' UO_2^{2+} et de Fe^{3+} à partir des spectres d'absorption. $[UO_2^{2+}] = 5,0 \cdot 10^{-5} M$, $[Fe^{3+}] = 2,50 \cdot 10^{-4} M$, $pH = 4,7 \pm 0,2$, milieu chlorure, MeOH/H ₂ O (75/25), $l = 1 cm$, 21 °C.....	84
Figure 62 : Spectres calculés de NOPB et de DEHCNPB à partir des spectres d'absorption. $[NOPB] = [DEHCNPB] = 2,5 \cdot 10^{-5} M$, $pH = 4,7 \pm 0,2$, milieu chlorure, MeOH/H ₂ O (75/25), $l = 1 cm$, 21 °C.....	85
Figure 63 : Variations du spectre d'absorption du mélange NOPB/DEHCNPB ($[NOPB] = [DEHCNPB] = 2,5 \cdot 10^{-5} M$) en fonction du rapport M/L ($[UO_2^{2+}]/[NOPB]$), $pH = 4,7 \pm 0,2$, milieu chlorure, MeOH/H ₂ O (75/25), $l = 1 cm$, 21 °C.....	85
Figure 64 : Variations du spectre d'absorption du mélange $UO_2^{2+}/NOPB = 0,5$ ($[UO_2^{2+}] = 1,25 \cdot 10^{-5} M$, $[NOPB] = 2,50 \cdot 10^{-5} M$) en fonction de l'ajout d'une solution de DEHCNPB, $pH = 4,7 \pm 0,2$, milieu chlorure, MeOH/H ₂ O (75/25), $l = 1 cm$, 21 °C.....	87
Figure 65 : Spectres ESI-MS en mode positif d'une phase organique contenant du NOPB mise en contact avec une solution d' $U(VI)$ en milieu sulfurique obtenus dans le MeOH, tension de cône = 30 V, $[NOPB] = 5 \cdot 10^{-4} M$	88
Figure 66 : Spectres ESI-MS en mode négatif d'une phase organique contenant du NOPB mise en contact avec une solution d' $U(VI)$ en milieu sulfurique obtenus dans le MeOH, tension de cône = 20 et 60 V, $[NOPB] = 5 \cdot 10^{-4} M$	89
Figure 67 : Fragmentation MS^2 des espèces NOPB- UO_2^{2+} par ESI-MS.....	90
Figure 68 : Spectres ESI-MS en mode positif d'une phase organique contenant du NOPB mise en contact avec une solution d' $U(VI)$ et de $Fe(III)$ en milieu sulfurique obtenus dans le MeOH, tension de cône = 30 V, $[NOPB] = 5 \cdot 10^{-4} M$	90
Figure 69 : Ajustements des oscillations EXAFS (à gauche) et de la fonction de distribution pseudo-radiale (à droite) de l'échantillon UO_2^{2+} -NOPB à l'aide des modèles 1 à 4	95
Figure 70 : Complexe modélisé par DFT utilisé pour l'exploitation des données EXAFS (L représente NOPB déprotoné). L'atome de fer est représenté en marron, les atomes d'oxygène en rouge, les phosphores en orange et les azotes en bleu ..	96
Figure 71 : Ajustements des oscillations EXAFS (à gauche) et de la fonction de distribution pseudo-radiale (à droite) de l'échantillon Fe^{3+} -NOPB à l'aide du modèle $[FeL_3]$	97
Figure 72 : Schéma représentatif de complexes octaédriques du fer(III) avec trois ligands bidentés. À gauche : site de chélation à 6 chaînons favorisé. À droite : site de chélation à 7 chaînons défavorisé	100
Figure 73 : Structure générale de la famille des NOPMP.....	101
Figure 74 : Structures des modèles A et B des complexes d'uranyle en présence d'une molécule de la famille des NOPMP .	102
Figure 75 : Structures du modèle C des complexes de Fe^{3+} en présence d'une molécule de la famille des NOPMP et d'une molécule de la famille des NOPMP.....	103
Figure 76 : Premier schéma rétrosynthétique envisagé pour la synthèse des NOPMP.....	105
Figure 77 : Synthèse du ((6-bromopyridin-2-yl)méthyl)phosphonate de dibutyle en trois étapes.....	105
Figure 78 : Compétition entre l'échange bromo-lithien et la déprotonation en α du phosphonate et de la pyridine.....	105
Figure 79 : Schéma réactionnel de la première stratégie de synthèse des NOPMP.....	106
Figure 80 : Deuxième schéma rétrosynthétique envisagé pour la synthèse des NOPMP	107
Figure 81 : Synthèse de la 2-méthyl-6-octylpyridine.....	107
Figure 82 : Stratégies pour la synthèse du pyridinylméthylphosphonate de dialkyle	107
Figure 83 : Synthèse du dérivé pyridinylméthylphosphonate de dialkyle	108
Figure 84 : Synthèse du (1-(6-octanoylpyridin-2-yl)-2-oxononyl)phosphonate de dibutyle	108
Figure 85 : Oxydation de la pyridine en présence de m-CPBA pour la famille des NOPMP.....	108
Figure 86 : Réactions de mono-saponification et dégradation du dérivé NOPMP.....	109
Figure 87 : Proposition de mécanisme de dégradation de la famille des NOPMP sous forme d'acide phosphonique.....	110
Figure 88 : Schéma de synthèse de la famille des NOPMP	110

Figure 89 : Spectres ESI-MS en mode positif et en mode négatif d'une phase organique contenant la NOPNPB-OK mise en contact avec une solution d'uranyle en milieu sulfurique obtenus dans le MeOH à différentes tensions de cône, [NOPB] = 5·10 ⁻⁴ M.....	114
Figure 90 : Spectre ESI-MS en mode positif d'une phase organique contenant du NOPB mise en contact avec une solution d'UO ₂ ²⁺ et de Fe ³⁺ en milieu sulfurique obtenus dans le MeOH, tension de cône = 30 V, [NOPB] = 5·10 ⁻⁴ M	115
Figure 91 : Complexe modélisé par DFT utilisé pour l'exploitation des données EXAFS (L représente NOPNPB-OK déprotoné). L'atome de fer est représenté en marron, les atomes d'oxygène en rouge, les phosphores en orange et les azotes en bleu	116
Figure 92 : Ajustements des oscillations EXAFS (à gauche) et de la fonction de distribution pseudo-radiale (à droite) de l'échantillon Fe-NOPNPB à l'aide du modèle FeL ₃	117
Figure 93 : Ajustements des oscillations EXAFS (à gauche) et de la fonction de distribution pseudo-radiale (à droite) de l'échantillon Fe ³⁺ -NOPNPB à l'aide du modèle [FeL ₃ H ₂ O].....	119
Figure 94 : Spectres d'absorption des complexes de Fe ³⁺ avec NOPB (à gauche) et NOPNPB (à droite), ajustement du pré-seuil et normalisation de la courbe.....	121
Figure 95 : Comparaison des pré-seuils des spectres d'absorption du Fe ³⁺ avec NOPB et NOPNPB.....	122
Figure 96 : Schémas simplifiés d'un complexe octaédrique (à gauche) et de deux complexes pseudo-octaédriques représentatifs de l'environnement local du Fe ³⁺ pour NOPB (au milieu) et NOPNPB (à droite).....	123
Figure 97 : Formules structurales des ligands de type sulfoxyde décrits dans la littérature.....	125
Figure 98 : Structure générale de la famille des SOP	126
Figure 99 : Schéma rétrosynthétique envisagé pour la famille des SOP	127
Figure 100 : Synthèse du ((2-éthylhexyl)thio)méthylphosphonate de dibutyle à partir du 2-éthylhexanethiol.....	127
Figure 101 : Oxydation du thiophosphonate par le m-CPBA	127
Figure 102 : Greffage de l'alkyle en position R ₂ sur le sulfoxydephosphonate de dialkyle.....	128
Figure 103 : Mono-saponification des SOP par KOH	128
Figure 104 : Schéma de synthèse de la famille des SOP en suivant la première stratégie.....	129
Figure 105 : SOP synthétisés au CEA Saclay	129
Figure 106 : Coefficients de distribution (D _M) et facteurs de séparation (FS) obtenus pour l'extraction en milieu sulfurique par les molécules de la famille des SOP	130
Figure 107 : Spectres ESI-MS en mode positif d'une phase organique contenant l'EHSNPB mise en contact avec une solution d'uranyle en milieu sulfurique obtenus dans le MeOH à différentes tensions de cône, [EHSNPB] = 5·10 ⁻⁴ M.....	132
Figure 108 : Spectres ESI-MS en mode positif d'une phase organique contenant l'EHSNPB mise en contact avec une solution d'UO ₂ ²⁺ et de Fe ³⁺ en milieu sulfurique obtenus dans le MeOH à différentes tensions de cône, [EHSNPB] = 5·10 ⁻⁴ M	133
Figure 109 : Dérivés de carbamoylpyridine décrits dans la littérature	135
Figure 110 : Structure cristalline du complexe [UO ₂ L ₂ Na ₂ (H ₂ O) ₈]. Les H, Na et molécules d'eau ne sont pas montrés par soucis de clarté. U, jaune ; O, rouge ; C, gris ; N, bleu.....	136
Figure 111 : Structure générale de la famille des CPA et des CPP	136
Figure 112 : Formules chimiques des molécules de la famille des CPA et des CPP utilisées dans les calculs DFT	137
Figure 113 : Structures A et B des complexes d'uranyle en présence d'une molécule de la famille des CPA et des CPP.....	137
Figure 114 : Influence du substituant R ₂ du motif CPA sur l'enthalpie associée à la formation des complexes avec l'uranyle (structures A et B). Variations d'enthalpie relatives (ΔΔH en kJ·mol ⁻¹), la référence est le motif non substitué (R ₂ = H).....	138
Figure 115 : Schéma rétrosynthétique pour la famille des CPA.....	139
Figure 116 : Réaction d'estérification des fonctions acide carboxylique	140
Figure 117 : Formation du 4-(octanoyloxy)pyridine-2,6-dicarboxylate de diéthyle	140
Figure 118 : Réactions d'amidation et de mono-saponification réalisées en une seule étape	140
Figure 119 : Schéma de synthèse de la famille des CPA	141
Figure 120 : Spectres IR du DEHCPA (rouge), du nitrate d'uranyle (vert) et de plusieurs solutions de DEHCPA et d'UO ₂ ²⁺ (ligand/métal : 1/1 à 6/1, bleues) dans l'acétonitrile de 870 à 1820 cm ⁻¹	143
Figure 121 : Spectres IR du DEHCPA (rouge), du nitrate de fer(III) (vert) et de plusieurs solutions de DEHCPA et de Fe ³⁺ (ligand/métal : 1/1 à 6/1, bleues) dans l'acétonitrile de 1200 à 1820 cm ⁻¹	143
Figure 122 : Structure générale de la famille des CPzA et des CPzP	147
Figure 123 : CPzA et CPzP synthétisés au CEA Saclay	148
Figure 124 : Spectres ESI-MS en mode positif d'une phase organique contenant de la DEHCPzPB mise en contact avec une solution d'UO ₂ ²⁺ en milieu sulfurique obtenus dans le MeOH, [NOPB] = 5·10 ⁻⁴ M	150
Figure 125 : Spectres ESI-MS en mode positif d'une phase organique contenant de la DEHCPzPB mise en contact avec une solution d'UO ₂ ²⁺ et de Fe ³⁺ en milieu sulfurique obtenus dans le MeOH, [NOPB] = 5·10 ⁻⁴ M	150
Figure 126 : Exemples de ligands polydentates décrits dans la littérature pour la complexation de l'uranyle. ^{209, 211-215} En haut : molécules podantes. En bas : molécules linéaires	152
Figure 127 : Structure générale de la famille des EGP et des TrinOPP	153
Figure 128 : Structures A et B des complexes d'uranyle en présence d'une molécule de la famille des EGP en fonction de la longueur du bras entre les phosphonates acides et les oxygènes du triéthylèneglycol	154

Figure 129 : EGP synthétisés au CEA Saclay	155
Figure 130 : Structures A et B des complexes d'uranyle en présence d'une molécule de la famille des TriNOPP en fonction de la présence ou non d'un pont méthylène entre les phosphonates acides et les N-oxyde pyridines.....	156
Figure 131 : Schéma rétrosynthétique de la famille des TriNOPP.....	157
Figure 132 : Synthèse de la 2,6-bis(pyridin-2-ylméthyl)pyridine.....	158
Figure 133 : Greffage de deux groupements dodécyle sur la 2,6-bis(pyridin-2-ylméthyl)pyridine	158
Figure 134 : Mécanisme réactionnel de la formation du pyridin-2-ylphosphonate de diéthyle par phosphorylation désoxygénative du N-oxyde correspondant ²¹⁸	159
Figure 135 : Formation one-pot du di-phosphonate de tétraalkyle et des trois N-oxyde pyridines à partir de la tripyridine alkylée	159
Figure 136 : Formation de la TriNOPB par mono-saponification du di-phosphonate de tétraalkyle.....	160
Figure 137 : Schéma de synthèse de la famille des TriNOPP	160
Figure 138 : Proposition de nouvelles structures dérivées des NOPMP, des SOP et des TriNOPP.....	169
Figure 139 : Structure des différentes molécules synthétisées et évaluées pour l'extraction des terres rares	175
Figure 140 : Exemples de ligands tridentates décrits dans la littérature pour l'extraction des TR	176
Figure 141 : Proposition d'une nouvelle structure issue des CPzP pour l'extraction des TR.....	179
Figure 142 : Structures du TODGA et du TEHDGA	180
Figure 143 : Formule générique des DGA symétriques, des DGA dissymétriques et des DGA asymétriques	181
Figure 144 : DGA dissymétriques décrits dans la littérature pour l'extraction des TR à partir de différents milieux.....	182
Figure 145 : Schéma de synthèse de la famille des DGA dissymétriques de type I	183
Figure 146 : Synthèse des amines secondaires asymétriques par amination réductrice	184
Figure 147 : Schéma de synthèse de la famille des DGA dissymétriques de type II	184
Figure 148 : Coefficients de distribution des TR obtenus avec les nouveaux DGA dissymétriques en milieu HNO ₃ 3 M.....	185
Figure 149 : Facteurs de séparation Nd ³⁺ /Pr ³⁺ des DGA dissymétriques en milieu HNO ₃ 3 M.....	186
Figure 150 : Coefficients de distribution des TR obtenus avec les nouveaux DGA dissymétriques en milieu H ₂ SO ₄ 2 M	188
Figure 151 : Isothermes d'extraction et facteurs de séparation des TR par le TODGA en milieu chlorhydrique en fonction de la concentration en acide chlorhydrique	189
Figure 152 : Coefficients de distribution des TR obtenus avec les nouveaux DGA dissymétriques en milieu HCl 2 M	190
Figure 153 : Nouveaux DGA dissymétriques amphiphiles présentant les meilleurs résultats d'extraction des TR	194
Figure 154 : Schéma du spectromètre de masse Bruker Esquire LC.....	240
Figure 155 : Interface électrospray du spectromètre Bruker Esquire LC.....	241
Figure 156 : Processus d'ionisation	241
Figure 157 : Schéma de principe de l'EXAFS. À gauche : représentation schématique de l'effet photoélectrique par absorption d'un photon X et éjection d'un électron de couche profonde. À droite : rétrodiffusion de l'onde produite par le photoélectron des atomes voisins de l'atome central.....	243
Figure 158 : Spectre XAFS avec distinction des trois régions d'intérêt : pré-seuil, XANES et EXAFS.....	244
Figure 159 : À gauche : oscillations EXAFS. À droite : transformée de Fourier des oscillations EXAFS (fonction de distribution pseudo-radiale) d'un échantillon contenant de l'uranyle.	246
Figure 160 : Variation du spectre d'absorption de NOPNPB-OK en fonction du pH, [NOPB] = 2,5·10 ⁻⁵ M, milieu chlorure, MeOH/H ₂ O (75/25), l = 1 cm, 21 °C	274

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Proportion d'uranium sur Terre ^{4,6}	5
Tableau 2 : Composition typique en uranium et terres rares des minerais de phosphates ⁷⁻⁹	5
Tableau 3 : Classification des terres rares légères et des terres rares lourdes ²¹	11
Tableau 4 : Structure électronique et états d'oxydation les plus stables des terres rares, des actinides et du fer	12
Tableau 5 : Rayons ioniques du Fe ³⁺ , des ions TR ³⁺ et de l'UO ₂ ²⁺ en fonction de leur nombre de coordination	17
Tableau 6 : Propriétés des espèces dures et molles selon le principe HSAB	18
Tableau 7 : Mines d'uranium les plus productrices en 2016	32
Tableau 8 : Composition moyenne des minerais de la mine de Somaïr au Niger	33
Tableau 9 : Composition des solutions de Somaïr et de « type » Imouraren	34
Tableau 10 : Comparaison des procédés AMEX et DAPEX	35
Tableau 11 : Composition des minerais des mines de phosphates de Khourigba (Maroc) et de Floride (États-Unis)	36
Tableau 12 : Composition en principaux éléments contenus dans les jus de lixiviation issues des mines marocaine et américaine	36
Tableau 13 : Abondance moyenne des terres rares dans la croûte terrestre	39
Tableau 14 : Performances du DEHCNPB en milieu phosphorique et sulfurique comparées respectivement à celles du mélange HDEHP/TOPO et de l'Alamine® 336 ^{65, 102}	46
Tableau 15 : Variations d'enthalpie associées à la formation des complexes d'uranyle avec la famille des APA pour les modèles A et B. Variations relatives ($\Delta\Delta H$ en kJ·mol ⁻¹), la référence est l'amidophosphonate DMCMPM	53
Tableau 16 : Différentes conditions testées pour la formation de la liaison N-P à partir d'un phosphorochloridate	57
Tableau 17 : Différentes conditions testées pour la mono-saponification du phosphoramidate de di-iso-propyle	57
Tableau 18 : Variations d'enthalpie associées à la formation des complexes d'uranyle avec la famille des NOPP pour les modèles A et B. Variations relatives ($\Delta\Delta H$ en kJ·mol ⁻¹), la référence est l'amidophosphonate DMCMPM	62
Tableau 19 : Composition des phases aqueuses sulfuriques utilisées pour tous les essais d'extraction liquide-liquide	68
Tableau 20 : Coefficients de distribution (D_M), pourcentages d'extraction (% E_M) et facteurs de séparation (FS) obtenus pour l'extraction en milieu sulfurique par la NOPB, la NOPiP et le DEHCNPB	69
Tableau 21 : Effets de la concentration en uranium et de la nature du diluant sur la capacité de charge de la NOPB	69
Tableau 22 : Effets des fonctions portées par le phosphore de la NOPB sur le pourcentage d'extraction de l'uranyle et du fer	70
Tableau 23 : Composition des solutions pour les études de coordination de NOPB par spectroscopie infrarouge	72
Tableau 24 : Attribution des bandes d'absorption observées sur le spectre infrarouge expérimental de la NOPB	73
Tableau 25 : Variation de la fréquence de vibration de la liaison U=O en fonction du ratio NOPB/UO ₂ ²⁺	74
Tableau 26 : Phases organiques de complexes de NOPB analysés par ESI-MS	88
Tableau 27 : Composition des phases organiques NOPB étudiées par EXAFS	91
Tableau 28 : Complexes modélisés par DFT utilisés pour l'exploitation des données EXAFS (LH et L représentent respectivement NOPB et NOPB déprotoné). L'atome d'uranium est représenté en bleu clair, les atomes d'oxygène en rouge, les phosphores en orange et les azotes en bleu foncé	92
Tableau 29 : Distances entre l'uranium et les atomes voisins pour les modèles optimisés par DFT	93
Tableau 30 : Paramètres structuraux obtenus après ajustement des données pour l'échantillon UO ₂ ²⁺ -NOPB	94
Tableau 31 : Distances entre le fer et les atomes voisins pour le modèle optimisé par DFT	96
Tableau 32 : Paramètres structuraux obtenus après ajustement des données pour l'échantillon Fe ³⁺ -NOPB	97
Tableau 33 : Variations d'enthalpie associées à la formation des complexes d'uranyle avec la famille des NOPMP et des NOPP pour les modèles A et B. Variations relatives ($\Delta\Delta H$ en kJ·mol ⁻¹), la référence est l'amidophosphonate DMCMPM	102
Tableau 34 : Influence des substituants R ₂ des motifs amidophosphonate et NOPMP sur l'enthalpie associée à la formation des complexes avec l'uranyle (structures A et B). Variations relatives (en kJ·mol ⁻¹), la référence est la molécule où R ₂ = H	103
Tableau 35 : Influence des substituants R ₁ et R ₂ des molécules NOPP et NOPMP sur l'enthalpie associée à la formation des complexes avec le Fe ³⁺ (structure C). Variations d'enthalpie relatives ($\Delta\Delta H$ en kJ·mol ⁻¹), la référence est le motif non substitué (R ₁ = R ₂ = H)	104
Tableau 36 : Analyse par spectrométrie de masse (ESI-MS) de la dégradation de la NOPMP sous forme d'acide phosphonique	109
Tableau 37 : Coefficients de distribution (D_M), pourcentages d'extraction (% E_M) et facteurs de séparation (FS) obtenus pour l'extraction en milieu sulfurique par la NOPB, la NOPNPB-OK et le DEHCNPB	111
Tableau 38 : Phases organiques de complexes de NOPNPB analysés par ESI-MS	113
Tableau 39 : Distances entre le fer et les atomes voisins pour le modèle optimisé par DFT pour NOPNPB-OK	116
Tableau 40 : Paramètres structuraux obtenus après ajustement des données pour l'échantillon Fe ³⁺ -NOPNPB avec le modèle FeL ₃ à trois ligands bidentés	117

Tableau 41 : Paramètres structuraux obtenus après ajustement des données pour l'échantillon Fe^{3+} -NOPNPB avec le modèle FeL_3H_2O	119
Tableau 42 : Aire normalisée des pré-seuils des complexes de Fe^{3+} avec NOPB et NOPNPB	122
Tableau 43 : Phases organiques de complexes d'EHSONPB analysés par ESI-MS	131
Tableau 44 : Variations d'enthalpie associées à la formation des complexes d'uranyle avec les molécules CPA et CPP pour les modèles structuraux A et B. Variations relatives ($\Delta\Delta H$ en $kJ\cdot mol^{-1}$), la référence est l'amidophosphonate DMCMPM.....	138
Tableau 45 : Coefficients de distribution (D_M) et facteurs de séparation (FS) obtenus pour l'extraction en milieu sulfurique par le DEHCPA, le DEHCOOPA et le DEHCNPB	141
Tableau 46 : Composition des solutions pour les études de coordination de DEHCPA par spectroscopie infrarouge.....	142
Tableau 47 : Attribution des bandes observées sur le spectre infrarouge expérimental du DEHCPA	144
Tableau 48 : Impact de l'ajout d'un groupement électroattracteur sur le pK_a expérimental d'un hétérocycle aromatique azoté ^{189, 195, 197, 203}	146
Tableau 49 : Influence du substituant R_2 des motifs CPA, CPP, CPzA et CPzP sur la différence des pK_a calculés dans l'eau de l'acide et de l'azote du cycle aromatique. Variations relatives, la référence est la molécule de chaque famille où $R_2 = H$	147
Tableau 50 : Coefficients de distribution (D_M) et facteurs de séparation (FS) obtenus pour l'extraction en milieu sulfurique par les molécules de la famille des CPzA, des CPzP et le DEHCNPB	148
Tableau 51 : Phases organiques de complexes de DEHCPzPB analysés par ESI-MS	149
Tableau 52 : Pourcentages d'extraction ($\%E_M$) obtenus pour l'extraction en milieu sulfurique par les ligands EGPB, EGPB_C8 et le DEHCNPB	155
Tableau 53 : Coefficients de distribution (D_M), pourcentages d'extraction ($\%E_M$) et facteurs de séparation (FS) obtenus pour l'extraction en milieu sulfurique par la TriNOPB et le DEHCNPB	161
Tableau 54 : Composition de la phase aqueuse phosphorique utilisée pour tous les essais d'extraction liquide-liquide	163
Tableau 55 : Coefficients de distribution (D_M), pourcentages d'extraction ($\%E_M$) et facteurs de séparation (FS) obtenus pour l'extraction en milieu phosphorique par les nouvelles molécules bifonctionnelles bidentates et le DEHCNPB.....	164
Tableau 56 : Coefficients de distribution (D_M), pourcentages d'extraction ($\%E_M$) et facteurs de séparation (FS) obtenus pour l'extraction en milieu phosphorique par les nouvelles molécules bifonctionnelles tridentates et le DEHCNPB	165
Tableau 57 : Coefficients de distribution (D_M), pourcentages d'extraction ($\%E_M$) et facteurs de séparation (FS) obtenus pour l'extraction en milieu phosphorique par les nouvelles molécules bifonctionnelles pentadentates et le DEHCNPB	165
Tableau 58 : Composition de la phase aqueuse sulfurique 0,1 M utilisée pour l'extraction des TR et résultats des essais	177
Tableau 59 : Composition de la phase aqueuse phosphorique 5 M utilisée pour l'extraction des TR et résultats des essais .	178
Tableau 60 : Composition de la phase aqueuse nitrique 3 M utilisée pour l'extraction des TR	185
Tableau 61 : Composition de la phase aqueuse sulfurique 2 M utilisée pour l'extraction des TR.....	187
Tableau 62 : Composition des phases aqueuses chlorhydriques utilisées pour l'extraction des TR avec le TODGA	189
Tableau 63 : Composition de la phase aqueuse phosphorique 5 M utilisée pour l'extraction des TR et résultats des essais .	191

Sigles et abréviations

(DH-DD)-DGA : *N,N*-dihexyl-*N',N'*-didécyldiglycolamide
AIEA : Agence Internationale de l'Énergie Atomique
Alamine® 336 : Mélange de tri-*n*-octylamine et de tri-*n*-décylamine
AMEX : Procédé d'extraction de l'uranium par des amines (AMine EXtraction)
APA : AmidoPhosphorAmidate
ASTM : Société américaine de l'analyse de la matière (American Society for Testing Material)
BiDiBOPP : Acide bis(1,3-dibutoxyprop-2-yl)phosphorique
Bis-CMSO : Bis(dioctylcarbamoylméthyl)sulfoxyde
C₁₂DGAA : Acide *N*-dodécyldiglycolamidique
CEA : Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives
CMPO : Oxyde de carbamoylméthylphosphine
CMSO : Carbamoylméthylsulfoxyde
COGEMA : COmpagnie GÉNérale des MATières nucléaires
COMU : hexafluorophosphate de (1-cyano-2-éthoxy-2-oxoéthylidenaminoxy)diméthylamino-morpholino-carbénium
CPA : Acide carbamoylpicolinique (CarbamoylPicolinic Acid)
CPP : CarbamoylPyridinePhosphonate
CPZA : Acide carbamoylpyrazinecarboxylique (CarbamoylPyrazinecarboxylic Acid)
CPzP : CarbamoylPyrazinePhosphonate
Cyanex 923 : Mélange d'oxydes de trialkylphosphine
DAPEX : Procédé d'extraction de l'uranium par un acide dialkylphosphorique (DiAlkylPhosphoric acid EXtraction)
DCM : DiChloroMéthane
DEHCNPB : *N,N*-di(2-éthylhexyl)carbamoylnonylphosphonate de butyle acide
DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functionnal Theory)
DGA : DiGlycolAmide
DIAMEX : Procédé de coextraction des actinides et des lanthanides par un diamide (DIAMide EXtraction)
di-*n*-HMOPO : Oxyde de di-*n*-hexyl-méthoxyoctylphosphine
DEHiBA : *N,N*-di(2-éthylhexyl)-2-méthylpropanamide
D_M : Coefficient de distribution
DMCEPM : *N,N*-diméthylcarbamoyléthylphosphonate de méthyle acide
DMCMPM : *N,N*-diméthylcarbamoylméthylphosphonate de méthyle acide
DMDODGA : *N,N'*-diméthyl-*N,N'*-dioctyldiglycolamide
DMSO : DiMéthylSulfOxyde
DOCPA : Acide dioctylcarbamoylpicolinique (DiOctylCarbamoylPicolinic Acid)
DODGAA : Acide dioctyldiglycolamidique (DiOctylDiGlycolAmidic Acid)
DOPPA : Acide di-(*p*-1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phényle phosphorique
DPPA : Acide di-*n*-décylpyrophosphorique
EGP : Éthylène Glycol Phosphonate
ESI-MS : Spectrométrie de Masse à Source d'Ionisation Électrospray
EtOAc : Acétate d'éthyle
EXAFS : Extended X-ray Absorption Fine Structure
EXAm : Procédé d'EXtraction de l'Américium
FS_{A/B} : Facteur de séparation
GWe : GigaWatt électrique
HDEHP : di-(2-éthylhexyl)phosphate acide
HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital

HSAB : Hard and Soft Acids and Bases
HMPA : HexaMéthylPhosphorAmide
ICP-AES : Spectrométrie d'émission atomique avec plasma couplé par induction (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy)
ICP-MS : Spectrométrie de masse avec plasma couplé par induction (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)
ICSM : Institut de Chimie Séparative de Marcoule
iPrOH : Isopropanol
LDA : Diisopropylamidure de lithium
LILA : Laboratoire des Interactions Ligands-Actinides
LRMO : Laboratoire de Radiolyse et de la Matière Organique
LUCA : Procédé de séparation sélective de l'américium (Lanthaniden Und Curium Americum)
LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MARS : Multi analyses d'échantillons radioactifs (Multi Analyses on Radioactive Samples)
m-CPBA : Acide *mé*ta-chloroperbenzoïque (*meta*-ChloroPerBenzoic Acid)
MeOH : Méthanol
MOPPA : Acide mono-(*p*-1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phényle phosphorique
NC : Nombre de Coordination
NCS : *N*-ChloroSuccinimide
NIPA : NonaméthylImidodiPhosphorAmide
NOA : *N*-Oxyde triAlkylamine
NOP : *N*-Oxyde Pyridine
NOPMP : *N*-Oxyde PyridineMéthylènePhosphonate
NOPP : *N*-Oxyde PyridinePhosphonate
OPAP : Acide mono- et di-(*p*-1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phényle phosphorique
OPPA : Acide di-*n*-octylpyrophosphorique
ORNL : Laboratoire national d'Oak Ridge (Oak Ridge National Laboratory)
OTR : Oxydes de Terres Rares
PC88A : (2-éthylhexyl)-2-éthylhexylphosphonate acide
PUREX : Procédé de raffinage de l'uranium et du plutonium par extraction (Plutonium and Uranium Refining by Extraction)
RI : Ressources Identifiées
RP : Ressources Présumées
RRA : Ressources Raisonnablement Assurées
SANEX : Procédé d'extraction sélective des actinides mineurs (Selective ActiNide EXtraction)
SOLEIL : Source Optimisée de Lumière d'Energie Intermédiaire du LURE
SOP : SulfOxydePhosphonate
TBP : Tri-*n*-ButylPhosphate
TEBAC : Chlorure de triéthylbenzylammonium (TriEthylBenzylAmmonium Chloride)
TEDGA : *N,N,N',N'*-tétraéthylidiglycolamide
TEHDGA : *N,N,N',N'*-tétra-2-éthylhexylidiglycolamide
THF : TétraHydroFurane
TMSBR : Bromotriméthylsilane (TriMethylSilyl BRomide)
TMSOK : Triméthylsilanolate de potassium
TODGA : *N,N,N',N'*-tétraoctylidiglycolamide
TOPO : Oxyde de Tri-*n*-OctylPhosphine
TPH : TétraPropylène Hydrogéné
TR : Terres Rares
TriNOPP : Tri-*N*-Oxyde PyridinePhosphonate
UOX : Oxyde d'uranium (Uranium OXide, UO₂)
XAFS : X-ray Absorption Fine Structure
XANES : X-ray Absorption Near Edge Structure

Introduction générale

La France est l'un des pays dotés du plus grand nombre de centrales nucléaires au monde.

Depuis le 7 janvier 1956, date à laquelle le réacteur G1, au CEA Marcoule, a produit le premier kilowattheure d'électricité d'origine nucléaire, le CEA est resté l'acteur majeur de la recherche, du développement et de l'innovation, notamment au service du nucléaire civil. Après la crise pétrolière de 1971, la France a cherché à atteindre son autosuffisance énergétique. Aujourd'hui, les 58 réacteurs des 19 centrales nucléaires françaises produisent 72,3% de l'électricité française.¹ Le nucléaire occupe donc une place majoritaire dans la production nationale d'électricité, ce qui fait de l'offre en combustible un enjeu clé de la stratégie française de production d'électricité.

Les réacteurs français sont tous alimentés en UOX (oxyde d'uranium UO_2 enrichi à hauteur de 3 à 5% en uranium 235) ou en MOX (mélange d'oxydes d'uranium et de plutonium). En effet, la France a opté pour un cycle du combustible fermé, c'est-à-dire qu'elle a choisi de retraiter et de recycler les combustibles usés (Figure 1). L'uranium et le plutonium, issus des combustibles usés d'oxyde uranium, sont recyclés *via* le procédé PUREX (Plutonium and Uranium Refining by Extraction) à l'usine AREVA de La Hague.

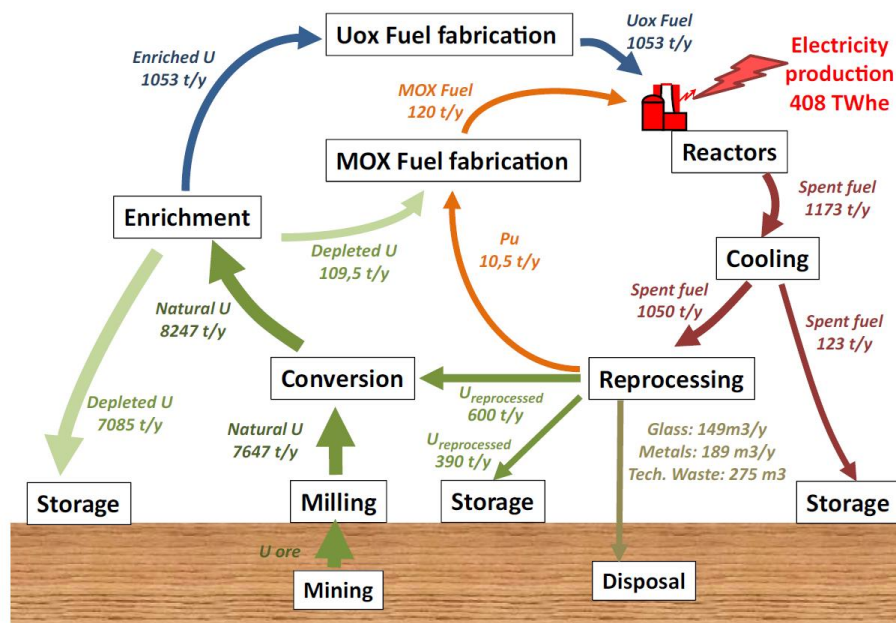


Figure 1 : Schéma représentatif du cycle du combustible nucléaire français²

Malgré l'utilisation de produits issus du recyclage des combustibles, la France a besoin, de façon pérenne, de quantités importantes d'uranium qu'elle doit importer de l'étranger. En effet, elle importe approximativement chaque année 8000 tonnes de minerai d'uranium². Selon l'AIEA (Agence Internationale de l'Énergie Atomique), le parc électronucléaire mondial devrait passer d'une capacité d'environ 377 GWe au début de l'année 2015 à une capacité comprise entre 418 GWe (projection basse) et 683 GWe (projection haute) d'ici 2035. En contrepartie, l'Allemagne et la Belgique devraient cesser toute production d'ici 2025. La demande en uranium naturelle devrait quant à elle augmenter de 18 à 85% d'ici 2035 par rapport à 2014 où la demande était de 56585 t/an, ce qui laisse entrevoir une augmentation de la demande en uranium, quel que soit le scénario futur³. En 2015, l'Australie, le

Kazakhstan, le Canada et la Russie disposaient des plus grandes ressources prouvées d'uranium naturel dans le monde avec 60% des ressources (Figure 2).

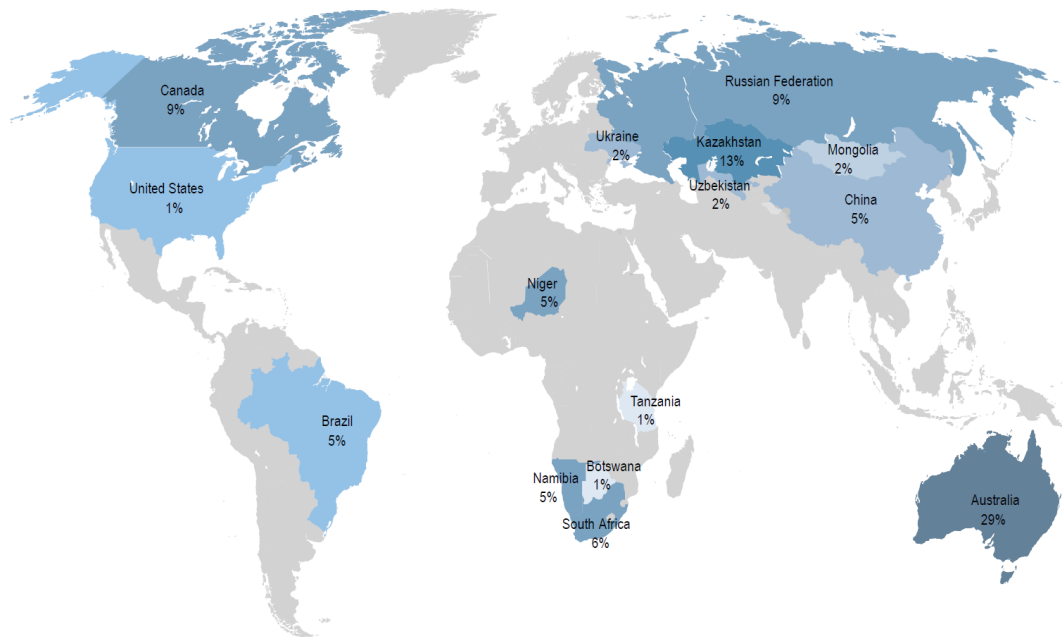


Figure 2 : Répartition mondiale des 15 pays dotés de 95% des Ressources Identifiées. Les 5% restants sont répartis dans 22 autres pays³

Indépendamment de la future augmentation de la demande en uranium, les coûts et impacts économiques évoluent. Les ressources doivent être estimées au regard d'un coût d'extraction. Les ressources uranifères sont classées en trois catégories : les ressources conventionnelles, les ressources secondaires et les ressources non conventionnelles.⁴⁻⁵

- **Les ressources conventionnelles** (ou ressources primaires) sont des minerais pour lesquelles l'uranium est le produit principal de production, accessible par les techniques minières traditionnelles. Elles se subdivisent en diverses catégories, par degré de connaissance géologique des gisements et par catégorie de coût de récupération de l'uranium. Elles comportent les Ressources Identifiées (RI) (qui sont le regroupement des Ressources Raisonnablement Assurées (RRA) et des Ressources Présumées (RP)) et les ressources non découvertes (pronostiquées et spéculatives). Les RRA correspondent à la part des ressources techniquement exploitables à un coût d'extraction satisfaisant. Par exemple, entre 2013 et 2015, les RRA récupérables à moins de 40, 130 et 260 \$/kg d'uranium subissent en moyenne une baisse de 5,5%. Il y a donc un certain intérêt aujourd'hui à proposer des procédés économiquement viables afin de pérenniser les installations minières à travers le monde. C'est dans ce cadre que les procédés de l'amont du cycle du combustible doivent perpétuellement évoluer.

Tableau 1 : Proportion d'uranium sur Terre^{4,6}

Minerai de très haute qualité (Canada)	≈ 200 000 ppm
Minerai de haute qualité	≈ 20 000 ppm
Minerai de basse qualité	≈ 1 000 ppm
Minerai de très basse qualité (Namibie)	≈ 100 ppm
Granite	3 – 5 ppm
Roches sédimentaires	2 – 3 ppm
Croûte terrestre continentale	1,6 - 2,8 ppm
Eau de mer	≈ 0,0033 ppm

- **Les ressources secondaires** correspondent à de l'uranium déjà extrait, stocké ou déjà utilisé, mais retraité afin d'être réutilisable. On distingue trois types de ressources secondaires :

- Les stocks d'uranium, naturel et enrichi, civils existant ou militaires excédentaires disponibles pour conversion en combustible civil.
- Les stocks d'uranium appauvri disponibles pour ré-enrichissement.
- L'uranium et le plutonium obtenus par traitement ou recyclage du combustible usé.

- **Les ressources non conventionnelles**, où l'uranium n'est qu'un sous-produit mineur récupérable, la plus grande partie de ces ressources étant les mines de phosphates. Elles sont classiquement exploitées pour la production d'acide phosphorique et d'engrais phosphatés pour l'agriculture. La teneur en uranium présent dans ces minerais est généralement comprise entre 10 et 200 ppm.⁷ 20 000 tonnes d'uranium ont déjà été extraites à partir de minerais de phosphates sur les 7,6 millions potentiellement accessibles aujourd'hui. Malheureusement, depuis les années 1990, la baisse du prix de l'uranium rend l'exploitation de cette filière sans intérêt économique. L'uranium peut également être extrait à partir d'autres types de ressources non conventionnelles : les minerais non-ferreux, les monazites, les carbonatites, les schistes noirs et le lignite. Une autre source d'uranium représente un potentiel considérable, l'eau de mer qui, malgré sa très faible teneur en uranium (≈ 0,0033 ppm), est une ressource qui représenterait environ 4 milliards de tonnes d'uranium exploitables.

Tableau 2 : Composition typique en uranium et terres rares des minerais de phosphates⁷⁻⁹

	Russie	Afrique du Sud (Phalaborwa)	Maroc (Khouribga)	États Unis (Floride)	Israël	Algérie	Jordanie
U (ppm)	11	134	80 - 185	50 - 200	150	25	46
Terres rares (ppm)	6200 - 8800	4800	900 - 1600	600 - 2900	100	1300 - 1800	100

Parmi les ressources non conventionnelles d'uranium, les minerais de phosphates contiennent également des teneurs en terres rares (TR) non-négligeables (Tableau 2) et très variables selon les gisements à travers le monde. Les TR (Yttrium, Scandium et lanthanides) se retrouvent en partie

comme produits de fission dans les combustibles irradiés. Ces métaux sont donc bien connus dans le monde du nucléaire et plus particulièrement dans le domaine de l'extraction liquide-liquide. En effet, dans le cadre du recyclage du combustible irradié, plusieurs procédés de séparation des TR vis-à-vis du plutonium, des actinides mineurs ou d'autres produits de fission ont été développés. Parmi ces procédés, on peut citer les procédés SANEX,¹⁰ EXAm,¹¹ LUCA,¹² DIAMEX, etc.¹³ Depuis de nombreuses années, les compétences acquises dans le domaine de la séparation sélective des TR par extraction liquide-liquide s'est développée hors-nucléaire. En effet, les propriétés remarquables des TR en font aujourd'hui des éléments chimiques indispensables dans de nombreuses applications : aimants, batteries, catalyseurs, luminophores, céramiques, etc. La popularité de ces éléments et leur utilisation dans de nouvelles technologies devraient faire augmenter la demande totale de 50% d'ici 2020.¹⁴ De plus, les TR sont considérées comme les matières premières les plus critiques avec le risque d'offre le plus élevé (Figure 3). Il y a donc un intérêt de développer de nouveaux procédés d'extraction des terres rares afin de répondre à la demande en matières-premières de plus en plus grandissante.

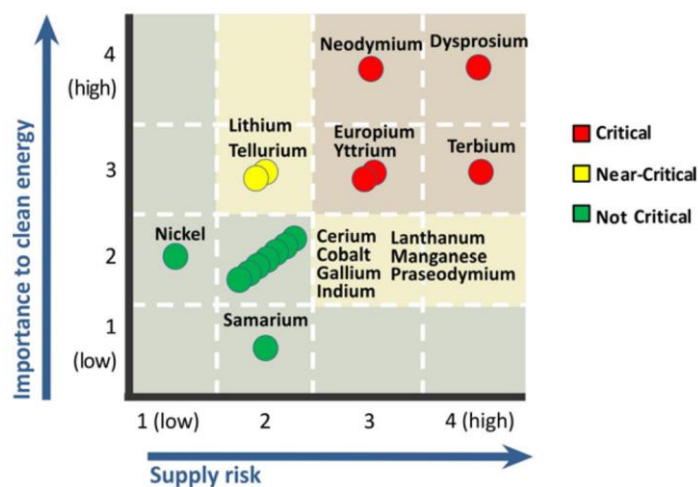


Figure 3 : Matrice de criticité des métaux à moyen terme (2015 - 2025)¹⁵

Comme évoqué précédemment, l'exploitation des minerais de phosphate, du fait de leur teneur, semble être une bonne option pour la récupération groupée des terres rares et de l'uranium. Plusieurs projets de recherche ont vu le jour depuis une vingtaine d'années afin de coextraire l'uranium et les TR à partir de l'acide phosphorique issu de minerais de phosphates.¹⁶⁻¹⁹ Cette coextraction apporterait un intérêt économique supplémentaire par rapport à la seule extraction de l'uranium. D'autres minerais, de type carbonates, oxydes ou silicates, sont exploités afin d'extraire les TR seules, de façon séparées ou non, selon l'utilisation. En 2016, un total de 126 000 tonnes de TR ont été produites par les 9 pays producteurs, la Chine étant le producteur principal.

Bien que d'autres techniques existent et montrent également d'excellents résultats (extraction solide-liquide, précipitation, filtration membranaire, etc.), l'une des voies hydrométallurgiques les plus utilisées dans l'industrie minière est l'extraction liquide-liquide de métaux présents initialement dans une phase aqueuse acide issue de la lixiviation de minerais. Tous les enjeux de cette technique résident dans l'extraction sélective du(es) métal(aux) d'intérêt(s) devant les autres impuretés (fer, nickel, cobalt, titane, etc.) présentes souvent en grande quantité dans les jus de lixiviation. De nombreux procédés ont vu le jour afin de récupérer l'uranium des minerais selon la nature de la ressource exploitée (procédés AMEX, DAPEX, URPHOS, OPAP, etc.). Dans la majorité des cas, de nouveaux ligands ont été développés pour optimiser les performances de ces procédés. Aujourd'hui encore, des améliorations peuvent être apportées afin de rendre ces procédés de plus en plus performants et économiquement viables. La recherche de nouvelles molécules efficaces et sélectives est donc une des

clés du développement de nouveaux procédés pour l'extraction de métaux et un levier économique majeur pour l'industrie minière.

Le projet de recherche relatif à ce travail de thèse s'inscrit donc dans cette démarche de développement de nouveaux ligands afin de pouvoir proposer à long terme des procédés plus compacts et économiquement viables. Ce processus ne peut être envisagé sans une étude multi-échelle permettant de sonder l'environnement du métal et du ligand par différentes approches. Le but de ce travail est donc, par une démarche pluridisciplinaire, de proposer de nouvelles molécules organiques ayant un fort pouvoir extractant pour l'uranium(VI) **et/ou** un fort pouvoir extractant pour les terres rares (Ln(III)) **et** une forte sélectivité vis-à-vis de diverses impuretés, notamment les métaux de transition de la 4^{ème} période du tableau de Mendeleïev et particulièrement le fer. Le terme « et/ou » a son importance puisqu'il sera envisagé de développer des molécules pour l'uranium(VI) d'une part et des molécules pour les TR d'autre part, mais certaines molécules seront envisagées pour l'extraction des deux familles de métaux. Des études de compréhension sur les mécanismes de coordination seront réalisées en parallèle afin d'optimiser le design de certaines familles de molécules synthétisées.

Afin de répondre aux diverses problématiques énoncées, ce mémoire s'orientera autour de trois principaux chapitres :

- **Bibliographie générale** : les notions utiles à la compréhension des travaux réalisés seront présentées et s'articuleront autour de trois thèmes : les propriétés des métaux d'intérêt, l'extraction liquide-liquide de façon générale et l'extraction liquide-liquide appliquée à l'uranium et aux terres rares.

- **Développement de nouveaux ligands pour l'extraction sélective de l'uranium(VI)** : après une présentation de la démarche adoptée pour le choix des ligands, les paragraphes suivants seront consacrés à la stratégie employée pour synthétiser et évaluer les diverses propriétés de ces nouvelles molécules bifonctionnelles. L'accent sera mis sur le développement de nouveaux ligands ayant un fort pouvoir extractant vis-à-vis de l' UO_2^{2+} et une forte sélectivité $\text{UO}_2^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Deux familles seront particulièrement étudiées, les NOPP et les NOPMP.

- **Développement de nouveaux ligands pour l'extraction sélective des TR** : une première partie présentera le potentiel d'extraction d'une famille de ligands pouvant également être utilisée pour l'extraction de l' UO_2^{2+} . Le dernier chapitre détaillera les synthèses et les résultats d'extraction de plusieurs molécules développées afin d'extraire sélectivement les TR à partir de différents milieux.

I - Bibliographie générale

1. Propriétés fondamentales de l'uranium, des terres rares et du fer

L'uranium ($Z = 92$) est un élément radioactif faisant partie de la famille des actinides. Les terres rares (TR) sont constituées de la famille des lanthanides ($Z = 57 - 71$) ainsi que des éléments scandium ($Z = 21$) et yttrium ($Z = 39$). Les lanthanides ont des masses atomiques qui croissent progressivement avec leurs numéros atomiques, passant d'une masse atomique de 138,9 pour le lanthane ($Z = 57$) à 175,0 pour le lutétium ($Z = 71$). Les TR sont donc de plus en plus lourdes au fur et à mesure que les numéros atomiques augmentent. Pour les classer, les lanthanides de faible numéro atomique (La, Ce, Pr et Nd) sont donc qualifiés de **terres rares légères**, et celles de numéro atomique élevé (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb et Lu) de **terres rares lourdes**. Le classement des lanthanides intermédiaires (Sm, Eu, et Gd) est variable selon les auteurs, certains les classant comme TR « intermédiaires » sans qu'il n'y ait de consensus.²⁰ L'yttrium, bien que plus léger que tous les lanthanides, est généralement classé parmi les TR lourdes du fait qu'il y est préférentiellement associé dans ses gisements. Le scandium est rarement classé dans l'une ou l'autre de ces deux catégories du fait qu'il ne se concentre que très rarement dans les mêmes gisements. La majorité des articles décrit tout de même une délimitation de ces deux sous-familles entre le samarium et l'euporium (Tableau 3).²¹

Tableau 3 : Classification des terres rares légères et des terres rares lourdes²¹

Terres rares légères						Terres rares lourdes									
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	21
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Sc
138,9	140,1	140,9	144,2	146,9	150,4	152,0	157,3	158,9	162,5	164,9	167,3	168,9	173,0	175,0	45,0
															39
															Y
															88,9

Le fer ($Z = 26$) est un métal de transition faisant partie du bloc d et de la quatrième période du tableau périodique de Mendeleïev.

La première terre rare à avoir été découverte est l'yttrium, en 1787 par le chimiste et minéralogiste suédois Carl Axel Arrhenius. La majorité des autres TR ont été découvertes à partir du milieu du XIX^{ème} siècle. L'uranium a quant à lui été découvert en 1789 par le chimiste allemand Martin Heinrich Klaproth.²² Ces éléments ont été classés en familles à partir de 1940 grâce aux travaux de G.T. Seaborg.²³ Malgré leur nom, les terres rares ne sont pas si « rares ». ²⁴⁻²⁵ Actuellement, plus de deux cents cinquante minéraux contenant des TR ont été répertoriés. Les TR les plus abondantes sont le cérium (67 ppm), le néodyme (42 ppm) et le lanthane (39 ppm) dont les concentrations moyennes sont notamment supérieures à celles du cobalt (environ 25 ppm) ou du plomb (environ 14 ppm). Les autres terres rares sont beaucoup moins présentes dans la croûte terrestre, particulièrement le thulium (0,5 ppm) et le lutécium (0,8 ppm). Leur rareté vient essentiellement du fait que les minerais contenant des TR en contiennent souvent une faible proportion et que l'obtention de TR pures est très compliquée du fait de la difficulté à les séparer chimiquement.

L'uranium et les TR se retrouvent parfois ensemble dans plusieurs minerais, le fer étant une impureté majeure. Les propriétés de ces éléments sont détaillées dans la suite de ce chapitre.

A. Propriétés électroniques

a. Structure et localisation électronique

La connaissance de la structure électronique d'un élément et de ses formes ioniques est fondamentale pour la compréhension de ses propriétés chimiques et physiques. Les actinides et les lanthanides se distinguent des autres éléments de la classification périodique essentiellement par leur structure électronique. Ils ont pour caractéristique de posséder des couches f partiellement ou complètement remplies (sauf pour le lanthane, l'actinium et le thorium où elles sont vides). Ils sont donc communément dénommés « éléments f ». Ils présentent la particularité de remplir les sous-couches $4f$ pour les lanthanides et $5f$ pour les actinides avant la couche d^3 . De plus, on peut donner comme définition d'un métal de transition tout métal qui forme un ou plusieurs ions stables avec des orbitales d incomplètes. Sur la base de cette définition, le scandium et l'yttrium ne sont pas des métaux de transition, même s'ils font partie du bloc d . Leur configuration électronique étant très proche de celle des lanthanides, ils ont été classés dans le groupe des terres rares. Les configurations électroniques des actinides, des terres rares et du fer à leur état fondamental et dans leur état ionique le plus stable sont rappelées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Structure électronique et états d'oxydation les plus stables des terres rares, des actinides et du fer

Terres rares (Z)	Configuration électronique	Etat d'oxydation le plus stable	Configuration électronique de l'état le plus stable	Fer et actinides (Z)	Configuration électronique	Etat d'oxydation le plus stable	Configuration électronique de l'état le plus stable
Sc (21)	[Ar]3d ¹ 4s ²	3	[Ar]3d ⁰	Fe (26)	[Ar]3d ⁶ 4s ²	3	[Ar]3d ⁵
Y (39)	[Kr]4d ¹ 5s ²	3	[Kr]4d ⁰				
La (57)	[Ar]5d ¹ 6s ²	3	[Xe]4f ⁰	Ac (89)	[Rn]6d ¹ 7s ²	3	[Rn]5f ⁰
Ce (58)	[Ar]5d ¹ 6s ² 4f ¹	3	[Xe]4f ¹	Th (90)	[Rn]6d ² 7s ²	4	[Rn]5f ⁰
Pr (59)	[Ar]5d ⁰ 6s ² 4f ³	3	[Xe]4f ²	Pa (91)	[Rn]6d ¹ 7s ² 5f ²	5	[Rn]5f ⁰
Nd (60)	[Ar]5d ⁰ 6s ² 4f ⁴	3	[Xe]4f ³	U (92)	[Rn]6d ¹ 7s ² 5f ³	6	[Rn]5f ⁰
Pm (61)	[Ar]5d ⁰ 6s ² 4f ⁵	3	[Xe]4f ⁴	Np (93)	[Rn]6d ¹ 7s ² 5f ⁴	5	[Rn]5f ²
Sm (62)	[Ar]5d ⁰ 6s ² 4f ⁶	3	[Xe]4f ⁵	Pu (94)	[Rn]6d ⁰ 7s ² 5f ⁶	4	[Rn]5f ⁴
Eu (63)	[Ar]5d ⁰ 6s ² 4f ⁷	3	[Xe]4f ⁶	Am (95)	[Rn]6d ⁰ 7s ² 5f ⁷	3	[Rn]5f ⁶
Gd (64)	[Ar]5d ¹ 6s ² 4f ⁷	3	[Xe]4f ⁷	Cm (96)	[Rn]6d ¹ 7s ² 5f ⁷	3	[Rn]5f ⁷
Tb (65)	[Ar]5d ⁰ 6s ² 4f ⁹	3	[Xe]4f ⁸	Bk (97)	[Rn]6d ⁰ 7s ² 5f ⁹	3	[Rn]5f ⁸
Dy (66)	[Ar]5d ⁰ 6s ² 4f ¹⁰	3	[Xe]4f ⁹	Cf (98)	[Rn]6d ⁰ 7s ² 5f ¹⁰	3	[Rn]5f ⁹
Ho (67)	[Ar]5d ⁰ 6s ² 4f ¹¹	3	[Xe]4f ¹⁰	Es (99)	[Rn]6d ⁰ 7s ² 5f ¹¹	3	[Rn]5f ¹⁰
Er (68)	[Ar]5d ⁰ 6s ² 4f ¹²	3	[Xe]4f ¹¹	Fm (100)	[Rn]6d ⁰ 7s ² 5f ¹²	3	[Rn]5f ¹¹
Tm (69)	[Ar]5d ⁰ 6s ² 4f ¹³	3	[Xe]4f ¹²	Md (101)	[Rn]6d ⁰ 7s ² 5f ¹³	3	[Rn]5f ¹²
Yb (70)	[Ar]5d ⁰ 6s ² 4f ¹⁴	3	[Xe]4f ¹³	No (102)	[Rn]6d ⁰ 7s ² 5f ¹⁴	2	[Rn]5f ¹⁴
Lu (71)	[Ar]5d ¹ 6s ² 4f ¹⁴	3	[Xe]4f ¹⁴	Lr (103)	[Rn]6d ¹ 7s ² 5f ¹⁴	3	[Rn]5f ¹⁴

Pour la série des lanthanides, le remplissage commence par le lanthane ($Z = 57$, sous-couche $4f$ vide) où un électron occupe la première orbitale $5d$ plus basse en énergie que l'orbitale $4f$. Ensuite, le remplissage des orbitales $4f$ est progressif jusqu'à l'ytterbium et le lutécium pour lesquels la sous-couche $4f$ est pleine. Pour la série des actinides, le remplissage est similaire de l'actinium au nobélium mais le faible écart énergétique entre les deux sous-couches $5f$ et $6d$ par rapport aux $4f$ et $5d$ des lanthanides, rend le remplissage moins progressif. Les électrons f se situent dans des couches profondes des éléments actinides et lanthanides. 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 $4f$ (Figure 4) et des niveaux énergétiques des orbitales $5f$ plus proches de ceux des orbitales de valence $6d$ et $7s$. Les orbitales $4f$ dans la série des lanthanides sont des orbitales internes et les électrons ne participent pas directement à la liaison chimique. Les électrons $5f$, qui sont moins liés au noyau, sont plus sensibles à leur environnement chimique et seraient donc plus aptes à participer à la liaison chimique que les électrons $4f$ ce qui confère aux actinides une chimie plus riche.²⁶

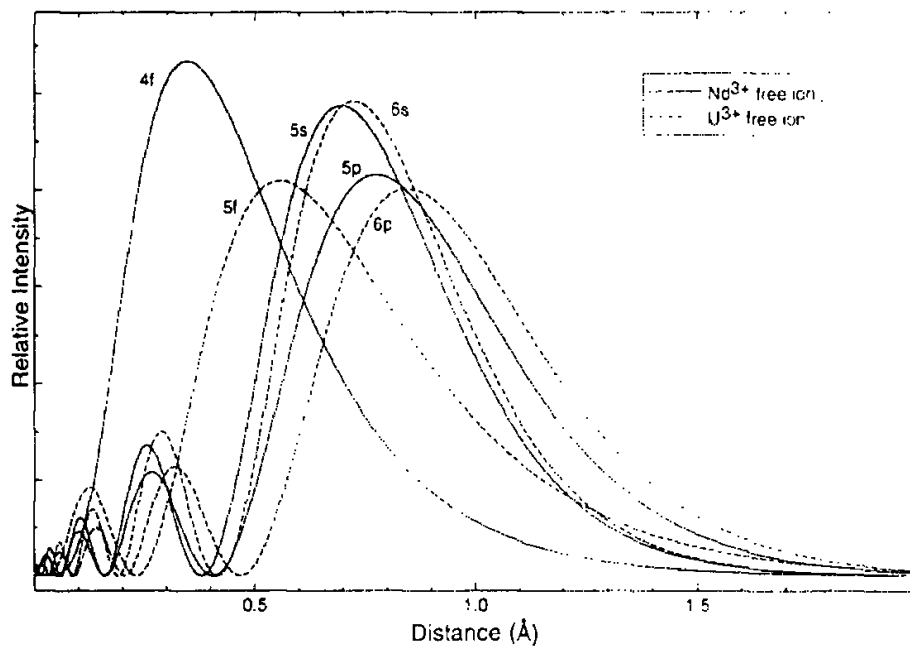


Figure 4 : Fonctions d'onde des orbitales $4f$, $5s$ et $5p$ du Nd^{3+} et des orbitales $5f$, $6s$ et $6p$ de l' U^{3+} .²⁶

b. Degrés d'oxydation

Les électrons $4f$ des lanthanides étant des électrons de cœur, l'état d'oxydation le plus stable (+III) est homogène pour toute la série, au même titre que le scandium et l'yttrium. Cependant certains lanthanides comme le samarium, l'euporium et l'ytterbium peuvent exister à l'état d'oxydation (+II) et sont utilisés comme fort réducteurs à un électron. L'état d'oxydation (+IV) peut également être 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). Ceci est dû au fait que les orbitales $5f$ sont plus étendues et donc plus proches des niveaux électroniques $6d$ et $7s$, ce qui rend

possible une interpénétration entre ces niveaux énergétiques et une plus grande aptitude à l'ionisation.

Une propriété remarquable des actinides de début de série par rapport aux lanthanides, est leur aptitude à former des entités trans-dioxocations AnO_2^+ ou AnO_2^{2+} de forme linéaire pour les éléments au degré d'oxydation (+V) ou (+VI). Dans ce cas, on parle alors d'ions actinyles. Seuls l'uranium, le neptunium, le plutonium et l'américium peuvent former des cations actinyles. Le trans-dioxocation actinyle le plus répandu, et qui fait l'objet de ces travaux de recherche, est l'ion uranyle (UO_2^{2+} , Figure 5) au degré d'oxydation (+VI).²³ A partir de l'américium, les orbitales $5f$ sont stabilisées par leur remplissage et la différence d'énergie augmente entre ces orbitales et les orbitales $6d$ et $7s$. Les électrons $5f$ sont plus localisés et le degré d'oxydation (+III) devient le plus stable. Le nobélium, dont l'état divalent est le plus stable, apparaît comme une exception de fin de série. L'uranium et le fer se retrouvent sous la forme UO_2^{2+} et Fe^{3+} dans les solutions issues de lixiviation acide. Le Tableau 4 représente les états d'oxydation les plus stables des terres rares, des actinides et du fer ainsi que leur configuration électronique.

B. Rayons ioniques et nombre de coordination

Le rayon d'un ion est un paramètre fondamental influant sur ses propriétés et dépendant de l'état de cet ion (degré d'oxydation, nombre de coordination, etc.). Contrairement aux éléments de transition du bloc d , les éléments f ont une stéréochimie de complexes métal-ligand qui est dictée essentiellement par des répulsions stérique et électrostatique. Le caractère non directionnel de l'interaction métal-ligand se traduit par des nombres de coordination et des géométries associées très variables.²⁷⁻²⁸

Dans le cas de l'uranyle, la liaison trans-dioxo est à l'origine d'une forte anisotropie axiale et il en résulte une chimie de coordination dite « du plan équatorial » dans lequel des ligands pourront compléter la sphère de coordination de l'oxocation (Figure 5).

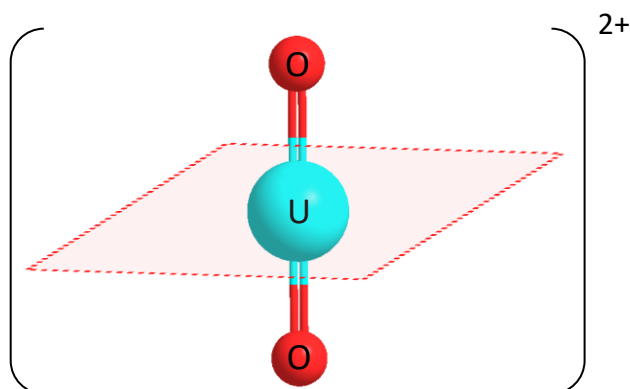


Figure 5 : Schéma représentatif du trans-dioxocation uranyle(VI) UO_2^{2+}

On parlera de polyèdres de coordination de type bipyramidal avec des nombres de coordination préférentiels de 6, 7 ou 8, en considérant les deux oxygènes yle (Figure 6).²⁹ Ces valeurs peuvent varier selon la nature et la taille du ligand. Dans le cas de ligands polydentates, le nombre de coordination préférentiel de l'uranyle est de 7.³⁰

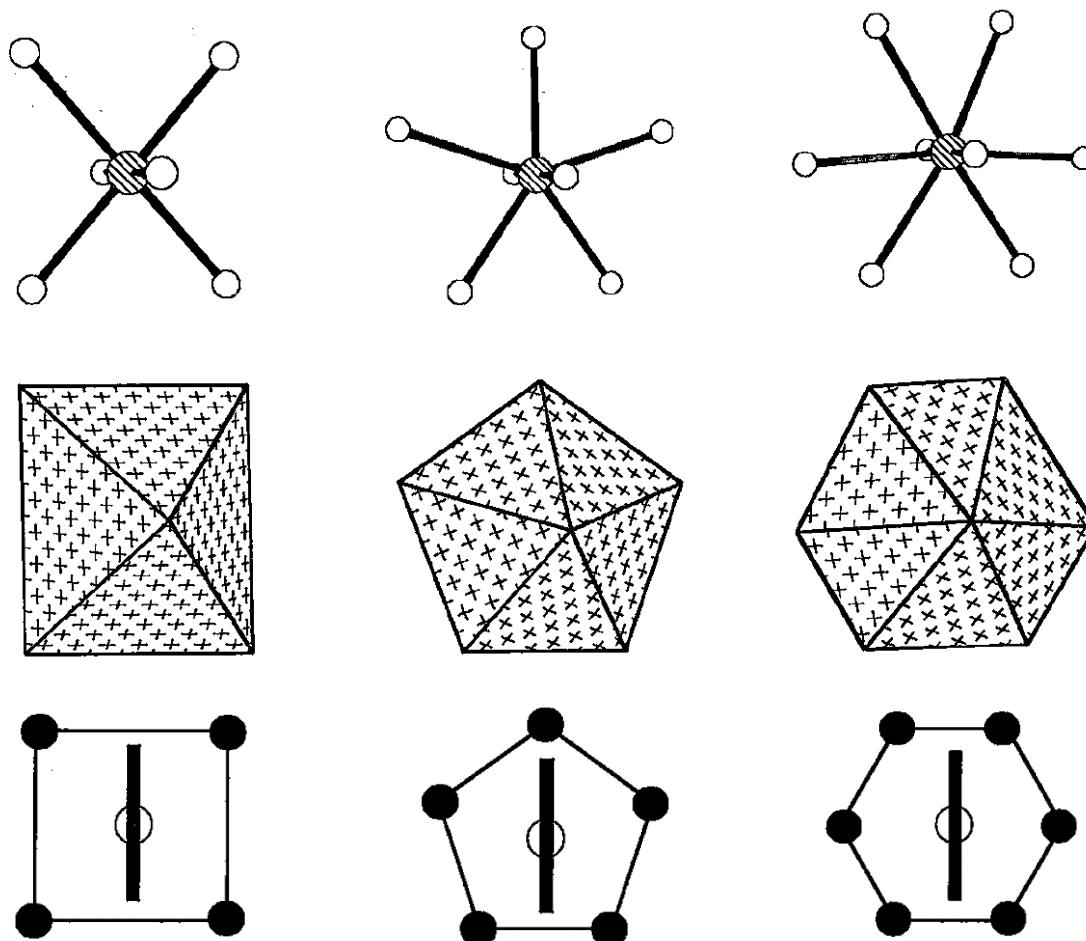


Figure 6 : Polyèdres de coordination et distribution équatoriale de l'uranyle³¹⁻³²

Dans le cas des Ln^{3+} , ces ions vont accommoder un plus grand nombre de petits ligands de façon à satisfaire leur demande électronique. D'un autre côté, les contraintes stériques vont avoir une grande influence sur la sphère de coordination et un ligand polydentate donné peut imposer une coordination particulière autour de l'ion. À l'état solide, des nombres de coordination de 3 à 14 sont observés, les plus fréquents se situant entre 8 et 10, selon le degré d'oxydation et le ligand étudié (Figure 7).³³ En solution, des nombres de coordination élevés sont généralement observés mais les coordinations de 8 et 9 sont les plus courantes. Les ions Ln^{3+} vont avoir tendance à compléter leur sphère de coordination avec des molécules de solvant ou des anions si le nombre de sites donneurs offerts par le ligand est trop petit, ou leur électronégativité trop faible. Le nombre de coordination et le rayon ionique des lanthanides sont étroitement liés.³⁴ De nombreuses études ont montré que la coordination de l'ion aquo passe de 9 pour le début de la série ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$) à 8 pour les ions plus petits ($\text{Ln} = \text{Tb} - \text{Lu}$).³⁵ Les ions lanthanides ont donc la possibilité de s'adapter à différents environnements et c'est pourquoi J.-C.G. Bünzli les surnomme les « caméléons » de la chimie de coordination.³³

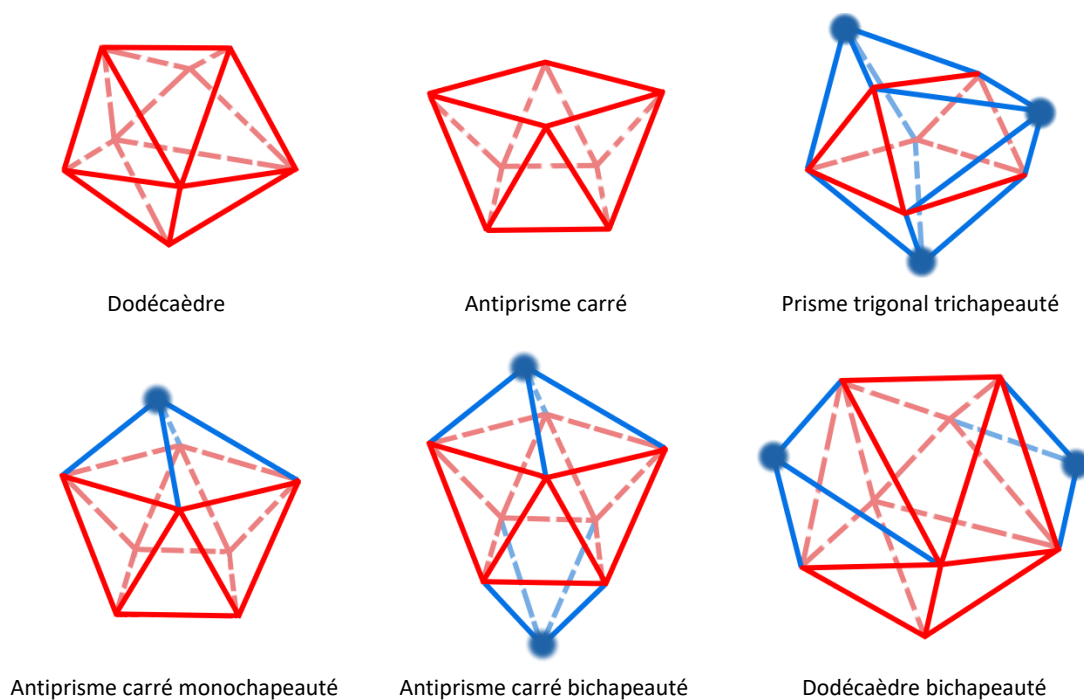


Figure 7 : Polyèdres de coordination usuels des ions lanthanides

Dans le cas du Fe^{3+} , des nombres de coordination de 4, 5, 6 ou 8 peuvent être rencontrés mais celui qui est le plus souvent observé est un nombre de coordination de 6 avec une symétrie de complexe octaédrique. Ce dernier peut d'autant plus être stabilisé par des ligands bi-, tri- ou hexadentates (Figure 8).

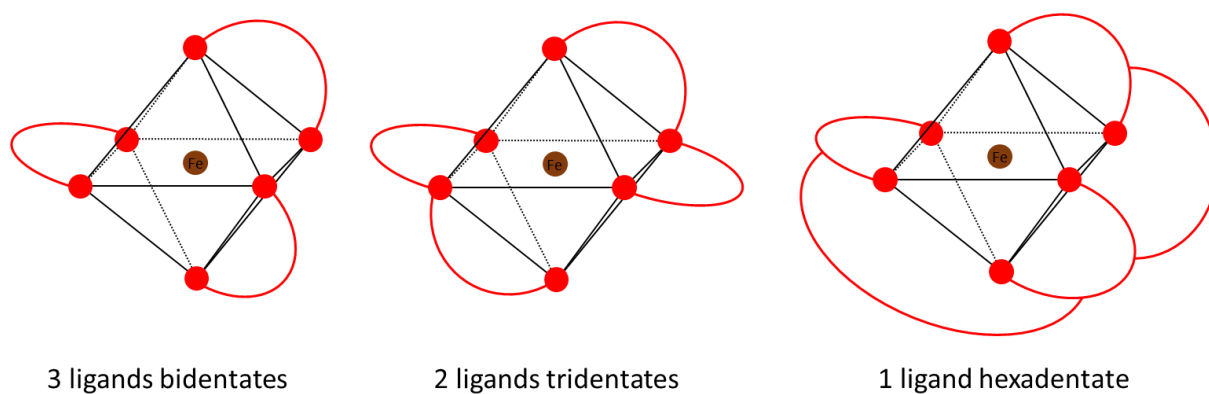


Figure 8 : Coordination octaédrique du Fe^{3+}

Les valeurs des rayons ioniques déterminés par R.D. Shannon et F. David sont énumérées dans le Tableau 5 pour des nombres de coordination des métaux allant de 6 à 12.

Tableau 5 : Rayons ioniques du Fe^{3+} , des ions TR^{3+} et de UO_2^{2+} en fonction de leur nombre de coordination

Rayon ionique (Å)	NC = 6	NC =7	NC =8	NC =9	NC =10	NC =12
Fe^{3+}	0,645		0,78			
Sc^{3+}	0,745		0,870			
Y^{3+}	0,900	0,96	1,019	1,075		
La^{3+}	1,032	1,10	1,161	1,216	1,27	1,36
Ce^{3+}	1,01	1,07	1,140	1,196	1,25	1,34
Pr^{3+}	0,996		1,124	1,179		
Nd^{3+}	0,983		1,108	1,163		1,27
Pm^{3+}	0,968		1,092	1,144		
Sm^{3+}	0,958	1,02	1,079	1,132		1,24
Eu^{3+}	0,947	1,01	1,066	1,120		
Gd^{3+}	0,937	1,00	1,054	1,107		
Tb^{3+}	0,923	0,98	1,040	1,095		
Dy^{3+}	0,912	0,97	1,027	1,083		
Ho^{3+}	0,901		1,015	1,072	1,12	
Er^{3+}	0,890	0,945	1,004	1,062		
Tm^{3+}	0,880		0,994	1,052		
Yb^{3+}	0,868	0,925	0,985	1,042		
Lu^{3+}	0,862		0,978	1,032		
UO_2^{2+}	0,73	0,81	0,86			

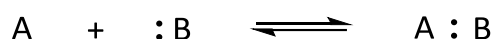
Les rayons ioniques des TR sont très proches et varient entre 0,75 Å et 1,22 Å et dans le cas des lanthanides ils décroissent lorsque le numéro atomique augmente. Ils diminuent d'environ 20 % tout au long de la série des lanthanides. Il existe une contraction du rayon ionique le long des séries 4f (mais également 5f) lorsque le numéro atomique augmente. Cette contraction, appelée contraction lanthanidique, provient du fait que les lanthanides sont caractérisés par le remplissage de la sous-couche 4f. L'effet d'écran d'un électron 4f sur le noyau atomique est plus faible qu'un électron 5s ou 6s. Lors de l'augmentation du numéro atomique, la charge nucléaire agit davantage sur les électrons périphériques de sorte que le rayon des lanthanides diminue du lanthane jusqu'au lutécium. Les éléments lourds des deux séries devraient donc se lier plus fortement aux ligands que les éléments légers.³⁶ Néanmoins, la séparation intra-TR reste difficile, surtout concernant les TR avec des rayons ioniques proches.

2. Nature des liaisons uranyle-ligand, lanthanides-ligand et fer-ligand

La capacité des ions à interagir ou à former des liaisons de coordination avec d'autres ions ou avec des ligands dépend de la disponibilité de leurs électrons de valence et de leurs orbitales moléculaires vides.³⁷ Cette caractéristique, plus importante que tout effet électrostatique principalement gouverné par la charge et la taille des ions, peut être décrite grâce aux paramètres de dureté/mollesse et aux paramètres d'acidité/basicité de Lewis des espèces.

A. Le principe HSAB

Le principe HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) est un modèle qualitatif défini par R.G. Pearson permettant de prédire si un ion, une molécule ou un groupement fonctionnel est susceptible de réagir plus ou moins fortement avec un autre partenaire.³⁸⁻⁴⁰ Ce principe est lié aux notions d'acidité et de basicité de G.N. Lewis illustrées par la réaction acide-base :



où 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. Leurs caractéristiques sont énumérées dans le Tableau 6.⁴¹⁻⁴²

Tableau 6 : Propriétés des espèces dures et molles selon le principe HSAB

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

Ce principe est fondé sur le postulat suivant : « les acides durs interagissent plus fortement avec les bases dures, les acides mous avec les bases molles ».

D'un point de vue orbitalaire, les acides mous possèdent des orbitales LUMO vides de basse énergie alors que les bases molles ont des orbitales HOMO de haute énergie. En conséquence, les orbitales HOMO et LUMO sont assez proches en énergie pour permettre le recouvrement de ces

orbitales et un partage de la paire électronique lors de la formation de la liaison. Une liaison entre un acide mou et une base molle est donc principalement de nature covalente (niveaux d'énergie proches).

À l'inverse, les acides durs possèdent des orbitales LUMO de haute énergie et les orbitales HOMO des bases dures sont de basse énergie. La grande différence d'énergie limite le recouvrement des orbitales et le transfert électronique de la base vers l'acide. Ce défaut de covalence implique la formation d'une liaison à caractère essentiellement électrostatique. Une liaison entre un acide dur et une base dure est donc principalement de nature ionique (niveaux d'énergie éloignés).^{40, 43}

B. Application aux cations étudiés

Les cations UO_2^{2+} , TR^{3+} , et Fe^{3+} sont tous considérés comme des acides durs. Plus particulièrement, les éléments f possèdent une densité de charge élevée et sont peu polarisables du fait de la faible extension spatiale des orbitales f .³⁷

Ces cations forment donc des liaisons de nature essentiellement électrostatique avec des ligands de type base dure tels que les ligands à atomes d'oxygène donateurs. Ils ont notamment une forte affinité pour les molécules d'eau. Les ligands oxygénés chargés, du type carboxylate ou phosphonate, sont capables de déplacer les molécules d'eau fortement liées au cation et forment des complexes stables dans l'eau. Or, l'extraction d'un cation métallique en phase organique nécessite souvent sa déshydratation partielle (voire totale) qui ne peut être effectuée que par un ligand suffisamment électro-négatif. Ainsi, les sites donateurs des bases molles peuvent difficilement déplacer l'eau de la sphère de coordination interne du cation métallique. Cependant, les électrons $5f$ des actinides étant plus délocalisés que les électrons $4f$ des lanthanides, leur polarisabilité est plus élevée. Les cations actinide sont ainsi légèrement moins durs que les lanthanides.

Deux facteurs permettent de favoriser l'interaction des bases, dures ou molles, avec les cations :

- **La préorganisation des atomes donateurs sur le ligand.** Un ligand polydentate formera des complexes plus stables qu'un ligand monodentate. En effet, le nombre de ligands polydentates requis pour la chélation d'un ion métallique est inférieur à celui des molécules d'eau. De plus, alors que les molécules d'eau créent une sphère de solvation désordonnée autour de l'ion métallique, les ligands polydentates s'organisent en structure ordonnée.⁴²

- **La densité de charge sur l'atome donneur.** Plus la densité de charge est forte sur l'atome donneur, plus le complexe formé avec l'ion est stable. Ce résultat est attribué au caractère covalent de la liaison métal-ligand.⁴⁴ Dans ce cas, plus l'enthalpie est minimale, plus la réaction de complexation est favorable.

Ces deux paramètres seront exploités durant ce travail de thèse.

C. Caractère covalent des liaisons éléments f -ligands

Le caractère fortement ionique de la liaison métal-ligand mise en jeu par les actinides et les lanthanides est reflété par une large gamme de nombres de coordination et de symétries. Les facteurs gouvernant cette liaison sont essentiellement de nature stérique et électrostatique. En milieu anhydre particulièrement, de nombreuses interactions électrostatiques renforcent cette covalence. Dans le cas

des Ln^{3+} , la nature ionique de la liaison a été confirmée, par exemple, par la corrélation linéaire entre le logarithme de la constante de stabilité du complexe 1:1 ($\log\beta_1$) et la somme des pK_a des ligands, dans une large gamme d'acides mono ou polycarboxyliques.⁴⁵ Il est supposé depuis les années 1950 que les liaisons actinide-ligand auraient une part de covalence plus marquée que les liaisons lanthanide-ligand de par la plus grande extension radiale des orbitales $5f$ par rapport aux orbitales $6s$ et $6p$.

En l'occurrence, l'utilisation des orbitales $5f$ dans la formation de la liaison entre un uranyle et un nitrate est montrée depuis longtemps.⁴⁶ L'utilisation de la diffraction aux rayons X a également permis de confirmer que les orbitales f de l'uranyle participaient à la formation de liaisons métal-oxygène.⁴⁷ Malgré le nombre d'études portant sur l'implication des orbitales f des actinides sur la formation de liaisons métal-ligand, cette question reste aujourd'hui sujet à controverse. Certains supposent que l'hybridation des orbitales $5f$ des actinides pourrait expliquer la plus forte affinité de certains ligands par rapport aux lanthanides.⁴⁸ D'autres chercheurs avancent uniquement le caractère partiellement covalent des liaisons mettant en jeu les éléments f et précisent qu'aucune preuve expérimentale ne permet de conclure de façon précise sur la participation des orbitales f à la part covalente des liaisons.²⁸

3. Extraction liquide-liquide

Depuis les années 1960, l'extraction liquide-liquide est largement utilisée dans l'industrie au même titre que d'autres techniques de séparation dont la distillation, l'échange d'ions, la précipitation et plus récemment les techniques membranaires. L'industrie nucléaire est l'une des pionnières du développement de cette technique à l'échelle industrielle à partir des années 1950. C'est à partir de 1960 qu'elle a connu un réel essor dans le domaine de l'hydrométallurgie en permettant la récupération de métaux contenus dans des solutions aqueuses variées.

A. Principe

L'extraction liquide-liquide, ou extraction par solvant, est une opération unitaire utilisée en hydrométallurgie qui consiste à transférer sélectivement un élément d'intérêt contenu dans une phase (par exemple une phase aqueuse) vers une autre phase (souvent une phase organique) en mettant à profit les déséquilibres de distribution entre ces deux phases.⁴⁹

Dans le cas de l'extraction de métaux, la phase organique, appelée solvant, est souvent constituée d'un ligand organique spécifique à(aux) l'élément(s) d'intérêt dilué dans un solvant organique, appelé diluant. Ces ligands sont amphiphiles, avec une tête polaire formée de groupements donneurs d'électrons (groupements oxygénés, azotés, phosphorés ou soufrés) permettant de se coordonner aux métaux et de longues chaînes organiques hydrophobes qui favorisent sa solubilité dans la phase organique. Plusieurs diluants sont utilisés à l'échelle industrielle, tels que le TPH (TétraPropylène Hydrogéné), le kérosène, l'Isane IP 185 ou l'Amsco 450. Ces diluants sont majoritairement issus du raffinage du pétrole et sont constitués d'un mélange d'hydrocarbures aliphatiques linéaires ou ramifiés allant généralement de 9 à 16 carbones. Ils sont privilégiés du fait de leur faible coût et de leur point éclair bas.

La phase aqueuse est, dans le cadre de ce travail, une solution très acide ($\text{pH} \leq 1$) synthétique dont la composition est inspirée des jus de lixiviation de minerais ou de dissolution de déchets industriels ou urbains. Elle contient le ou les cations métalliques d'intérêt à séparer mais également une grande quantité d'impuretés métalliques (Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , etc.) et d'anions complexants (SO_4^{2-} , H_2PO_4^- , NO_3^- , etc.) selon sa nature.

Le transfert de solutés met en jeu des réactions d'extraction régies par des équilibres de distribution liquide-liquide. Une mise en contact des deux phases sous forte agitation, durant un temps variable, suffisant à l'obtention de l'équilibre, permet au(x) soluté(s) d'être transféré(s) de la phase aqueuse vers le solvant. Après contact, une étape de décantation des deux phases, sous l'effet de la gravité ou grâce à une centrifugeuse, permet de séparer le mélange en deux phases distinctes et d'en faire la séparation physique. La Figure 9 permet d'avoir une représentation schématique d'une étape d'extraction dans le cadre de l'extraction de l'uranium à partir de jus de lixiviation de minerais.

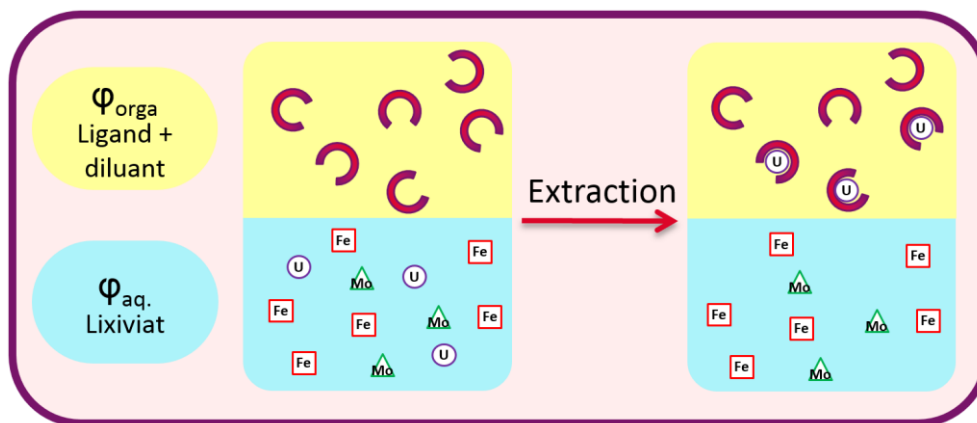


Figure 9 : Schéma représentatif de l'extraction liquide-liquide de l'uranium à partir de jus de lixiviation de minerais

Afin de caractériser les performances extractantes des nouveaux ligands, dans des conditions données, trois paramètres fondamentaux peuvent être déterminés :

- **Le coefficient de distribution D_M** . Pour un cation métallique M^{n+} , le coefficient de distribution D_M caractérise la façon dont cette espèce est répartie entre les deux phases à la fin de l'extraction. Il est défini comme étant le rapport entre sa concentration totale en phase organique (indépendamment de sa forme chimique et de sa spéciation) et sa concentration totale en phase aqueuse à l'équilibre thermodynamique. Le coefficient de distribution donne donc une indication sur l'affinité du ligand vis-à-vis du métal dans les conditions d'extraction. Il n'a de sens que si l'on obtient deux phases, organique et aqueuse, bien séparées à l'équilibre (absence de démixtion, d'émulsion, de précipité ou de troisième phase). Par soucis de simplicité, le coefficient de distribution de l' UO_2^{2+} sera noté D_U .

$$D_M = \frac{[M^{n+}]_{org,eq.}}{[M^{n+}]_{aq,eq.}}$$

- **Le rendement d'extraction $\%E_M$** . Cette grandeur peut être calculée que les deux phases se séparent bien ou non à l'équilibre. Le rendement d'extraction (appelé également pourcentage d'extraction) d'un cation métallique M^{n+} est défini par le rapport entre la quantité de cation extraite et la quantité de cation initiale avant extraction. Il permet de donner une idée de l'affinité du ligand pour un cation donné lorsqu'il y a formation d'une démixtion. Dans ce cas-là, le rendement d'extraction ne reflète en aucun cas la concentration du cation en phase organique du fait de l'hétérogénéité de cette phase. Néanmoins, lorsqu'il y a bonne séparation des deux phases à l'équilibre, et uniquement dans ce cas, il existe une relation entre le coefficient de distribution et le rendement d'extraction :

Démixtion	Bonne séparation des deux phases
$\%E_M = \frac{[M^{n+}]_{aq,ini} - [M^{n+}]_{aq,eq.}}{[M^{n+}]_{aq,eq.}} \cdot \frac{V_{org}}{V_{aq}}$	$\%E_M = \frac{D_M}{D_M + \frac{V_{aq}}{V_{org}}}; D_M = \frac{\frac{V_{aq}}{V_{org}} \%E_M}{1 - \%E_M}$

La formation de troisième phase peut être limitée par l'ajout d'un modificateur de phase dans le solvant. Le plus souvent des alcools primaires lipophiles à longues chaînes, tels que le *n*-octanol ou le *n*-tridécanol, sont privilégiés. Ils sont souvent ajoutés à hauteur de 5 à 10% dans le diluant aliphatique et permettent de limiter les forces attractives s'exerçant sur les micelles et ainsi de retarder l'apparition des troisièmes phases.⁵⁰ C'est l'une des raisons pour lesquelles les solvants d'extraction utilisés à l'échelle industrielle contiennent le plus souvent un modificateur de phase.

- **Le facteur de séparation $FS_{A/B}$.** Le facteur de séparation ($FS_{A/B}$, noté parfois $S_{A/B}$ ou $\alpha_{A/B}$) d'une espèce A par rapport à une espèce B quantifie la capacité d'un ligand à séparer ces deux espèces. Il correspond au rapport des coefficients de distribution D_M des deux cations A (D_A) et B (D_B) et donne une indication sur la sélectivité du ligand vis-à-vis de deux espèces. Un facteur de séparation n'a de sens que si les coefficients de distribution des deux métaux ont été mesurés dans les mêmes conditions.

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

Ces trois grandeurs sont les plus utilisées dans le domaine de l'extraction liquide-liquide, et plus particulièrement lors du développement de nouveaux ligands. Cependant, elles sont dépendantes d'un grand nombre de paramètres propres aux conditions opératoires mises en œuvre, telles que la température, la nature du diluant, le pH, la concentration en ligand, la concentration initiale en espèce extraite, etc. Une des difficultés de l'extraction liquide-liquide réside dans la comparaison formelle des coefficients de distribution de plusieurs ligands pour un cation donné. En effet, la diversité des conditions opératoires lors d'une phase d'extraction rendent, des fois, difficiles la comparaison des performances de plusieurs ligands entre eux.

Comme précisé plus haut, les ligands utilisés sont amphiphiles (tête polaire, queue apolaire) et lors de l'extraction, à l'interface entre les deux phases, les cations présents en phase aqueuse interagissent avec le ligand présent en phase organique, induisant le passage de l'espèce d'intérêt de la phase aqueuse vers la phase organique par différents mécanismes.

B. Différents types d'extraction

De façon formelle, il existe deux grands types de mécanismes d'extraction selon la nature des transferts entre les deux phases :⁴⁹

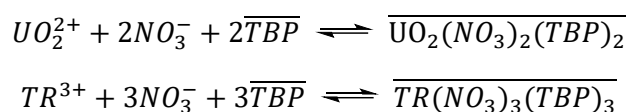
- **Extraction non-compensée.** Lors de l'extraction, le transfert d'espèces (cations, anions, eau, etc.) ne se produit que dans un sens, de la phase aqueuse vers la phase organique. Il existe plusieurs types d'extractions non-compensées mais la seule utilisée dans l'industrie nucléaire est l'extraction par solvatation.

- **Extraction par échange d'ions.** L'extraction se produit dans les deux sens, la phase aqueuse reçoit une nouvelle espèce de la phase organique ou s'enrichit d'une espèce déjà présente (*e.g.* H⁺) parallèlement à l'extraction de l'espèce d'intérêt.

Lors de l'écriture des équilibres d'extraction, les espèces présentes en phase organique seront notées \bar{X} et les espèces présentes en phase aqueuse seront simplement notées X.

a. Extraction par solvatation

L'extraction à l'aide de ligands solvatants neutres met en jeu la formation d'un complexe ou d'un chélate à l'interface aqueux/organique entre l'extractant et le cation métallique, remplaçant partiellement ou en totalité les molécules d'eau et/ou anions liées à l'espèce extraite. Dans le cadre du retraitement du combustible usé, l'acide nitrique étant utilisé, les cations Ln³⁺ sont souvent extraits avec un ou plusieurs nitrates (NO₃⁻). Les extractants solvatants sont principalement des composés possédant des groupements oxygénés, soufrés ou phosphorés donateurs de doublets électroniques comme les phosphates, les phosphonates, les amides, les éthers, les cétones ou encore les sulfoxydes et comportant de longues chaînes alkyles permettant leur solubilité dans des diluants aliphatiques. Le TBP (Tri-*n*-butylphosphate, Figure 10), un extractant solvatant neutre monodentate, utilisé notamment dans le procédé PUREX, permet d'extraire l'UO₂²⁺ et les TR³⁺ à partir d'un milieu nitrique à forte acidité selon les équilibres suivants :⁵¹⁻⁵²



Les monoamides sont une famille d'extractants solvatants neutres envisagés comme alternative au TBP pour la séparation de l'uranium en amont de certains procédés.⁵³ Les monoamides à chaînes alkyles ramifiées, comme par exemple le DEHiBA *N,N*-di(2-éthylhexyl)-2-méthylpropanamide, Figure 10), peuvent présenter une sélectivité UO₂²⁺/Pu⁴⁺ meilleure que celle du TBP.

Des ligands bidentates contenant un ou plusieurs groupements amides ont également été imaginés afin de coextraire les lanthanides(III) et les actinides(III) à partir d'un milieu nitrique. Parmi ceux-ci, les malonamides et les CMPO (Oxyde de carbamoylméthylphosphine, Figure 10) montrent d'excellentes performances avec le même type de mécanisme que rencontré précédemment.⁵⁴⁻⁵⁵

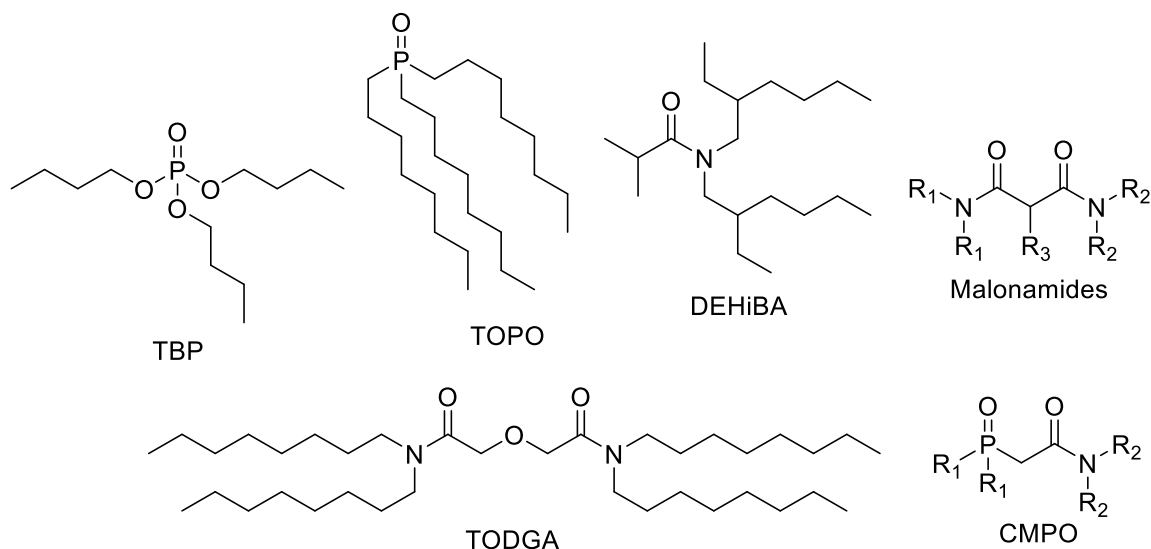
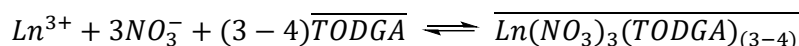


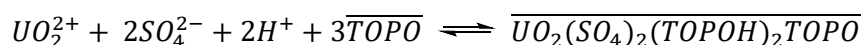
Figure 10 : Exemples d'extractants solvatants décrits dans la littérature

Les diglycolamides (DGA), développés au début des années 1990, sont apparus comme une famille de ligands tridentates très performante pour l'extraction des éléments f trivalents à partir d'un milieu nitrique. Ils sont constitués de deux amides et d'un oxygène étheré central séparé entre eux par deux ponts méthylènes. Le N,N,N',N' -tétraoctyldiglycolamide (TODGA, Figure 10) est le DGA le plus étudié à partir d'un milieu nitrique et a été imaginé initialement pour la coextraction des actinides(III) et des lanthanides(III). Son utilisation dans le cadre d'un procédé portant son nom, le procédé TODGA, a montré d'excellents résultats à partir d'un raffinat PUREX.⁵⁶⁻⁵⁷ Sa très forte affinité pour les Ln^{3+} a intéressé un grand nombre de chercheurs à l'utiliser dans le cadre du recyclage de déchets contenant des lanthanides tels que les aimants permanents NdFeB. Très récemment, l'utilisation du TOGA dans un procédé de recyclage des TR à partir d'aimants permanents a été brevetée et a permis de récupérer le praséodyme, le néodyme et le dysprosium avec une pureté environ égale à 99,99 %.⁵⁸ Le TODGA apparaît aujourd'hui comme l'extractant le plus intéressant en matière d'efficacité pour l'extraction sélective des TR à partir d'un milieu nitrique. Selon la nature de l'élément extrait, entre 3 et 4 ligands se retrouvent coordonnés aux TR dans le complexe formé en phase organique. Le mécanisme d'extraction, lorsque le TODGA est dilué dans le n -dodécane, peut s'écrire selon l'équilibre suivant :⁵⁹



Un état de l'art plus exhaustif sur les DGA est présenté dans un chapitre spécifique (p. 180).

Les espèces neutres extraites sont majoritairement rencontrées en milieu nitrique et sont rarement observées en milieu sulfurique. Néanmoins, des études ont été réalisées en milieu sulfurique avec le ligand TOPO (Oxyde de Tri- n -OctylPhosphine, Figure 10) et montrent un mécanisme différent de celui vu précédemment, avec la coextraction de protons :⁶⁰



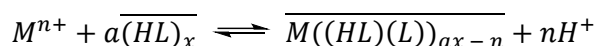
Dans l'industrie nucléaire, ce type d'extraction par solvatation est rencontré dans l'amont et l'aval du cycle du combustible, respectivement lors de la purification du Yellow Cake avant hydrofluoration (usine AREVA de Malvési) et lors du recyclage de l'uranium et du plutonium du combustible usé (usine AREVA de La Hague).

b. Extraction par échange d'ions

(1) *Échangeurs cationiques*

Dans le cadre de l'extraction liquide-liquide, un échangeur cationique est un ligand comportant une ou plusieurs fonctions avec un ou plusieurs protons labiles. Plus particulièrement, ces fonctions sont des acides tels qu'un phosphate acide, un phosphonate acide, un acide phosphonique ou un acide carboxylique.

Le mécanisme d'extraction d'un cation métallique M^{n+} par un échangeur cationique HL, s'écrit de la façon suivante :



Selon la nature du ligand, du cation extrait et des conditions opératoires, un ou plusieurs ligands protonés ou déprotonés peuvent participer à la formation de complexes en phase organique, tout en libérant en phase aqueuse un ou plusieurs protons.

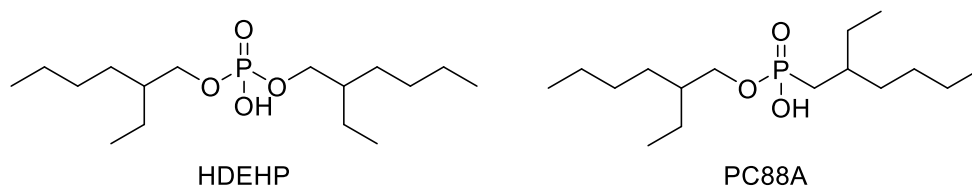
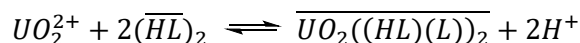
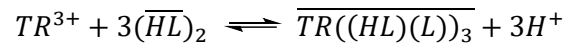


Figure 11 : Exemples d'échangeurs cationiques décrits dans la littérature

L'échangeur cationique le plus étudié pour l'extraction de l'uranium ou des terres rares et le di-(2-éthylhexyl)phosphate acide (Figure 11). Plusieurs acronymes peuvent être rencontrés pour nommer cet extractant, tels que HDEHP, D2EHPA, DEHPA ou même TOPS 99. Plusieurs mécanismes d'extraction ont été proposés pour l'extraction de l'uranium ou des TR à partir d'un milieu phosphorique, notamment avec la coextraction ou non de l'ion $H_2PO_4^-$. Dans les deux cas, ce mécanisme montre bien le rôle de l'échangeur cationique dans l'équilibre d'extraction^{.61-62}



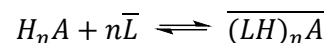


avec HL la forme protonée de HDEHP et L la forme déprotonée. Dans ce cas, on remarque que HDEHP est sous forme de dimères en phase organique $(\overline{HL})_2$.

Le (2-éthylhexyl)-2-éthylhexylphosphonate acide (PC88A ou (HEH)EHP, Figure 11) a également été étudié et certains auteurs rapportent le même type de mécanisme d'extraction que celui observé précédemment avec le dysprosium à partir d'un milieu phosphorique.⁶³

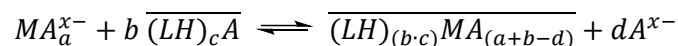
(2) Échangeurs anioniques

Les échangeurs anioniques sont à ce jour principalement des amines lipophiles, sous forme de sels ou non. En milieu acide, ces amines sont protonées et forment en phase organique des complexes neutres avec les anions présents dans la phase aqueuse. Ce premier équilibre peut s'écrire comme suit :

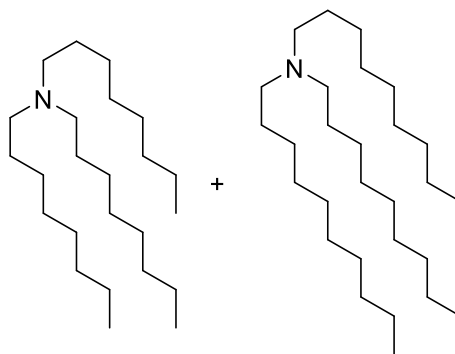


où L est l'échangeur anionique et A un anion complexant.

Une fois cette espèce neutre formée en phase organique, elle va extraire une espèce anionique constituée du métal d'intérêt et d'anions. Le mécanisme d'extraction est donc le suivant :



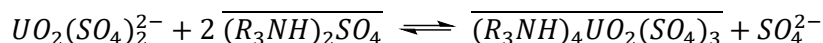
L'amine lipophile la plus développée est l'Alamine® 336 (Figure 12) qui est un mélange de tri-*n*-octylamine et de tri-*n*-décylamine.⁶⁴



Alamine® 336

Figure 12 : Structure de l'échangeur anionique Alamine® 336

Cet échangeur anionique est utilisé à l'échelle industrielle pour la récupération de l'uranium à partir de minerais conventionnels (milieu sulfurique). Son utilisation est privilégiée de par son faible coût et sa très faible affinité pour le Fe^{3+} ($D_{Fe} = 0,008$).⁶⁵ Le mécanisme d'extraction proposé dans la littérature est le suivant :⁶⁶



où R_3N représente une amine tertiaire lipophile telle que l'Alamine® 336.

c. Extraction par un système synergique

L'extraction par synergisme a été mise en évidence en 1954 par J.G. Cuninghame,⁶⁷ dans le cadre de l'extraction de terres rares à partir d'un milieu nitrique.

Le phénomène de synergisme appliqué à l'extraction liquide-liquide signifie que dans des conditions bien définies, l'utilisation d'un système constitué de deux ligands pour l'extraction d'un cation permet de conduire à de meilleures performances que si ces ligands étaient utilisés de façon indépendante dans les mêmes conditions. En d'autres termes, si le coefficient de distribution d'un mélange de deux ligands ($D_M(S_1 + S_2)$), pour un cation M^{n+} , est supérieur à la somme des coefficients de distribution de chacun de ces ligands ($D_M(S_1)$ et $D_M(S_2)$), on parle de système synergique. À l'inverse, si cette somme est inférieure aux coefficients de distribution des ligands seuls, on parle alors d'antagonisme. Ces définitions peuvent être exprimées par la relation suivante :

$$D_M(S_1 + S_2) = D_M(S_1) + D_M(S_2) + \Delta D_M$$

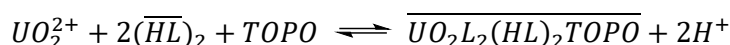
- si $\Delta D_M > 0$, le système est synergique ;
- si $\Delta D_M < 0$, le système est antagoniste ;
- si $\Delta D_M = 0$, le système n'est ni synergique ni antagoniste.

Le synergisme est en général caractérisé par une réaction ayant lieu en phase organique et qui est due :

- Soit au pouvoir extractant du mélange, différent de celui des réactifs pris séparément,
- Soit à la composition des espèces métalliques dans la phase organique, différente de celle obtenue en utilisant chaque réactif seul.

À l'échelle moléculaire, les effets de synergie sont souvent induits par la formation d'un complexe extractible mixte entre le cation et les deux extractants.

Dans l'industrie nucléaire, la majorité des systèmes synergiques étudiés comportent un extractant solvatant et un échangeur cationique. Un exemple de système synergique largement étudié et utilisé à l'échelle industrielle pour la récupération de l'uranium à partir d'un milieu phosphorique est le mélange HDEHP/TOPO. Comme tout système synergique, un ratio optimum entre les deux extractants existe. Pour l'extraction de l'uranium à partir d'un milieu phosphorique, les performances du système HDEHP/TOPO sont optimales au ratio 4/1, quel que soit les concentrations en ligands.⁶⁸ Le mécanisme d'extraction appliqué à ce cas peut s'écrire de la façon suivante :⁶⁹



où HL représente HDEHP protoné et L représente HDEHP déprotoné.

Plusieurs groupes se sont intéressés à la spéciation du système HDEHP/TOPO/ UO_2^{2+} en phase organique (Figure 13) et ont pu proposer deux types de systèmes synergiques différents :⁷⁰⁻⁷²

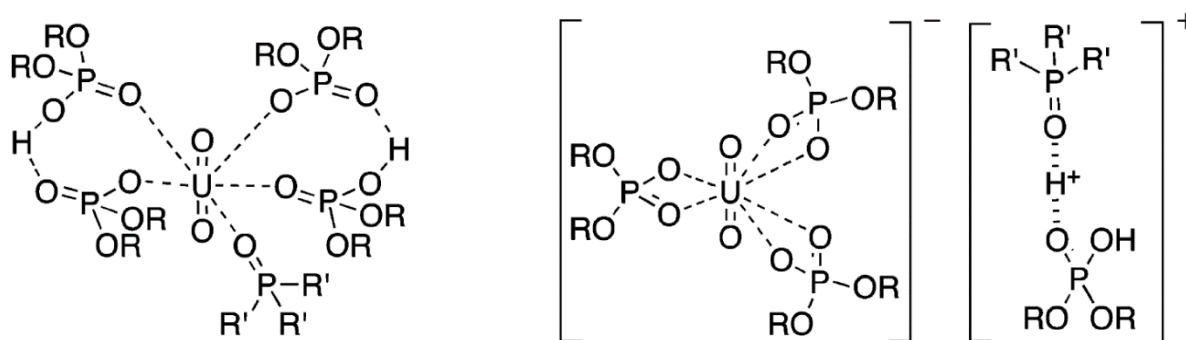
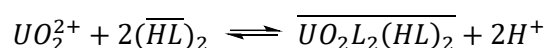


Figure 13 : Spéciation du système HDEHP/TOPO/ UO_2^{2+} en phase organique.⁸ À gauche : proposé par Baker et al.⁷¹. À droite : proposé par Kennedy et al.⁷⁰

d. Extraction par des molécules bifonctionnelles

Une molécule dite « bifonctionnelle » est un ligand constitué d'au moins deux fonctions dont les propriétés d'extraction sont différentes. Au même titre que les systèmes synergiques appliqués à l'industrie du nucléaire, les molécules bifonctionnelles les plus développées sont bidentates et regroupent sur leur architecture moléculaire un extractant solvatant et un échangeur cationique.

En l'occurrence, le développement récent de nouveaux amidophosphonates a permis de réaliser des avancées majeures dans le cadre de la récupération de l'uranium à partir d'un milieu phosphorique. Le *N,N*-di(2-éthylhexyl)carbamoylnonylphosphonate de butyle acide (DEHCNPB, Figure 14) a d'excellentes propriétés pour l'extraction sélective de l'uranium à partir d'un milieu phosphorique 5 M. Le mécanisme d'extraction de ce ligand a été déterminé et montre clairement le rôle de l'échangeur cationique lors de l'extraction :⁷³



où HL représente le DEHCNPB protoné et L le DEHCNPB déprotoné.

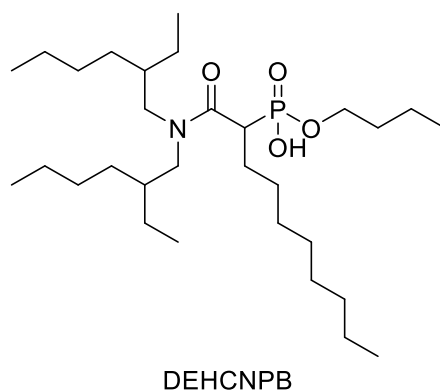


Figure 14 : Structure du ligand bifonctionnel bidentate DEHCNPB

Tout comme le HDEHP, le DEHCNPB est présent sous forme de dimères en phase organique, ce qui a été confirmé plus tard par spectroscopie infrarouge. De plus, la spéciation du DEHCNPB avec l' UO_2^{2+} a été investiguée, notamment par spectroscopie de masse à source d'ionisation électrospray (ESI-MS) et par spectroscopie EXAFS, et ces analyses ont montré la présence majoritaire d'un complexe UO_2 :ligand de type 1:4 en phase organique.⁷⁴ Les ligands sont organisés de telle sorte que seules les fonctions phosphonates participent à la coordination de l' UO_2^{2+} par le biais de trois ligands monodentés et d'un ligand bidenté comportant deux liaisons hydrogène en seconde sphère venant stabiliser le complexe.

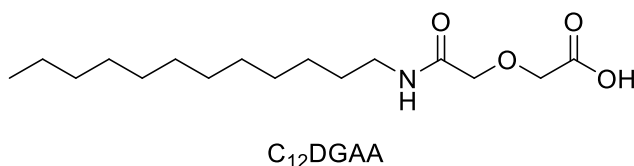
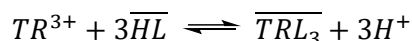


Figure 15 : Structure du ligand bifonctionnel tridentate C_{12}DGAA

Des ligands bifonctionnels tridentates, combinant également un échangeur cationique et un extractant solvatant, ont également été développés pour l'extraction des terres rares. Parmi eux, l'acide *N*-dodécyldiglycolamidique (C_{12}DGAA , Figure 15) montre un mécanisme d'extraction identique quel que soit la nature de la TR :⁷⁵



Un état de l'art plus exhaustif sur les molécules bifonctionnelles appliquées à l'extraction de l' UO_2^{2+} et des TR^{3+} est présenté dans un chapitre spécifique, respectivement en p. 45 et en p. 176.

4. Procédés d'extraction de l'uranium des minerais par extraction liquide-liquide

A. L'uranium, du minerai au Yellow cake

La teneur moyenne (clarke) en uranium de la croûte terrestre est comprise en moyenne entre 1,6 et 2,8 ppm.⁶ Les degrés d'oxydations majoritaires à l'état naturel sont (+IV) et (+VI), néanmoins, l' UO_2^{2+} étant soluble et mobile, sa répartition sur terre est très inégale. Dans des conditions plus rares il est possible de le rencontrer à des degrés d'oxydation (+III) et (+V).

En conséquence, une multitude de minéraux contiennent de l'uranium à l'état naturel, à des degrés d'oxydations et des compositions chimiques variés. Parmi eux, les plus répandus sont :

- Les oxydes, tels que la pechblende, l'uraninite ou la schoepite,
- Les vanadates, tels que la carnotite,
- Les silicates, tels que la coffinite,
- Les phosphates, carbonates, arsenates, etc.

Ces minéraux sont présents dans un grand nombre de gisements de natures différentes sur l'ensemble des continents. Selon l'AIEA, il existe 15 grandes familles de gisement avec des propriétés géologiques différentes.³ Les ressources conventionnelles et non conventionnelles peuvent être réparties de la façon suivante selon la nature du gisement :

- **Ressources conventionnelles** : roches sédimentaires (grès), gisements sous discordance protérozoïque, gisements volcaniques et assimilés, métasomatite, etc.

- **Ressources non conventionnelles** : minerais de phosphates, charbons (lignite), complexes de brèches polymétalliques (oxyde de fer), schiste noir, etc.

Les principaux procédés d'extraction de l'uranium ont été développés dans la seconde moitié du XX^{ème} siècle, et reposent sur des techniques d'hydrométallurgie. En 2016, le pourcentage de production d'uranium par rapport à la méthode ou type d'exploitation des mines se répartissait de la façon suivante :^{3, 76}

- **Les méthodes « classiques »**, représentent 47% de la production. Les mines se déclinent en deux catégories selon la nature de l'exploitation : les mines à ciel ouvert et les mines souterraines. Dans ces deux cas, les minerais sont concassés, broyés, puis lixiviés.

- **La méthode « In-situ-leach » (ISL)**, représente 48% des exploitations d'uranium et ne cesse de croître. Cette méthode repose sur l'injection de solutions (acides principalement) dans le sol par un puit de forage pour solubiliser l'uranium *in situ*. La solution chargée en uranium est ensuite récupérée grâce à d'autres puits de forage. Cette méthode nécessite des conditions géologiques particulières et est surtout utilisée au Kazakhstan.

- Les 5% restants proviennent de ressources non conventionnelles au sein desquelles l'uranium constitue un sous-produit minoritaire.

En 2016, les trois plus grands producteurs mondiaux d'uranium sont KazAtomProm (Kazakhstan, 21%), Cameco (Canada, 17%) et Areva (France, 13%) et produisent à eux seuls plus de la moitié de l'uranium naturel.

Cette introduction permet de se rendre compte de la grande diversité (nature et qualité) des minerais d'uranium à travers le monde. Le Tableau 7 recense les mines d'uranium qui produisent chacune plus de 4% de la production mondiale.^{3, 76} Ce tableau traduit également la diversité des différentes mines d'uranium exploitées.

Tableau 7 : Mines d'uranium les plus productrices en 2016

Mine	Pays	Propriétaire principal	Type de mine	Type de gisement	Qualité du minerai (Teneur en U)	Production en 2016 (t d'U)	Pourcentage mondial
McArthur River	Canada	Cameco	Souterraine	Discordance protérozoïque	Haute qualité (10,3%)	6945	11%
Cigar Lake	Canada	Cameco	Souterraine	Discordance protérozoïque	Très haute qualité (14,2%)	6666	11%
Tortkuduk & Myunkum	Kazakhstan	Areva	ISL	Sédimentaire	Basse qualité (0,07%)	4002	6%
Olympic Dam	Australie	BHP Billiton	Sous-produit - Souterraine	Brèches polymétalliques	Très basse qualité (0,03%)	3233	5%
Inkai	Kazakhstan	Cameco	ISL	Sédimentaire	Basse qualité (0,06%)	2291	4%
Somaïr	Niger	Areva	Ciel ouvert	Sédimentaire	Basse qualité (0,14%)	2164	4%

Quel que soit l'origine des minerais, après extraction, concassage et broyage, ils subissent une phase de lixiviation permettant de faire passer l'uranium, mais également un grand nombre d'impuretés, en solution aqueuse. Deux types de lixiviation sont usuellement rencontrés selon la nature du minerai :

- **Lixiviation acide.** L'acide le plus utilisé est l'acide sulfurique du fait de sa grande disponibilité et de son coût relativement faible. C'est pourquoi les jus de lixiviation de minerais sont essentiellement sulfuriques. Avec de nombreux minerais, il est nécessaire d'ajouter un oxydant tels que le dioxyde de manganèse (MnO_2) ou le chlorate de sodium ($NaClO_4$) afin d'obtenir l'uranium sous forme d' UO_2^{2+} . L'oxydant est nécessaire car la plupart des minerais contiennent de l'uranium sous sa forme quadrivalente (+IV). L'association d'acide sulfurique combiné à un oxydant représente 80% de la production d'uranium quelle que soit la méthode d'exploitation de la mine.⁴¹

- **Lixiviation alcaline** ou basique. Ce procédé est utilisé lorsque le minerai a une forte teneur en argile et que l'attaque acide n'est donc pas économique. Les réactifs utilisés sont des solutions de carbonate de sodium (Na_2CO_3) ou de bicarbonate de sodium ($NaHCO_3$).

Après lixiviation, les précipités et autres éléments insolubles formés sont filtrés. C'est à cette étape que l'extraction liquide-liquide a lieu afin de transférer l'élément d'intérêt de la phase aqueuse vers la phase organique. À l'échelle industrielle, l'étape d'extraction est suivie d'une opération de lavage consistant en une nouvelle étape d'extraction liquide-liquide réactive. Cette fois-ci, le transfert de matière s'effectue de la phase organique vers la phase aqueuse de telle sorte que les impuretés coextraites (*e.g.* fer, molybdène, vanadium, etc.) passent en solution aqueuse et que l'élément d'intérêt (*e.g.* l'uranium) reste en solution organique. Sur le même principe, une dernière opération de dés extraction permet la récupération en solution aqueuse de l'élément d'intérêt. À l'échelle industrielle, plusieurs solutions technologiques peuvent être employées pour réaliser ces opérations d'extraction liquide-liquide. En effet, des mélangeurs décanteurs, des centrifugeuses, des colonnes à contre-courant (gravitaires, agitées, pulsées, etc.) peuvent être utilisés.

Dans le cadre de l'extraction de l'uranium, une fois la solution d'uranium pure obtenue, elle subit des phases de précipitation, séchage et calcination afin de former de l'octaoxyde de triuranium (U_3O_8), plus connu sous le nom de « Yellow cake », matière première pour la production du combustible nucléaire sous forme de dioxyde d'uranium (UO_2).

B. Procédés d'extraction de l'uranium à partir de ressources conventionnelles

Selon l'AIEA,³ les ressources conventionnelles d'uranium sont « *celles qui ont une histoire de production établie où l'uranium est un produit principal, un co-produit ou un sous-produit important (par exemple, de l'extraction du cuivre et de l'or)* ».

Comme cela a été précisé précédemment, la grande diversité des minerais rencontrés à travers le monde ne permet pas de fournir la composition type d'un minerai conventionnel. Le Tableau 8 donne un exemple de composition moyenne des minerais rencontrés dans la mine de Somaïr au Niger (roche sédimentaire).⁷⁷

Tableau 8 : Composition moyenne des minerais de la mine de Somaïr au Niger

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	CaO	U ₃ O ₈	MgO	MnO
Teneur moyenne (%)	89,9	5,0	1,35	1,15	0,64	0,29	0,29	0,14	0,13	0,01

Après lixiviation par l'acide sulfurique et filtration des précipités et autres insolubles, les jus de lixiviation contiennent une grande quantité d'espèces solubles (anions et cations) à des concentrations très diverses selon leur aptitude à être solubilisées dans ce type de milieu. La composition classique des jus de lixiviation issus des mines de Somaïr et d'Imouraren est détaillée dans le Tableau 9.⁷⁸⁻⁷⁹

Tableau 9 : Composition des solutions de Somaïr et de « type » Imouraren

Concentration élémentaire (mg·L ⁻¹)	Solution Somaïr	Solution « type » Imouraren
U	2 710	389
Fe	8 730	4 220
S	33 600 [SO ₄ ²⁻] = 1,05 M	52 300 [SO ₄ ²⁻] = 1,64 M
Mo	8 540	13
Ti	343	66
V	355	187
Zr	108	7
Al	3 730	548
Ca	801	476
Mg	1 790	4 480
K	245	53
Na	108	9
Acidité [H ⁺] (M)	0,1 M	0,1 M

Cette fois-ci encore, les compositions en cations varient énormément entre les deux sites d'exploitation, bien que ces deux mines ne soient séparées que de 80 km.³ Cependant, la concentration en ions sulfates et l'acidité des solutions sont très proches les unes des autres, voire égales. Ces valeurs sont dues à l'étape de lixiviation par l'acide sulfurique qui permet d'obtenir des concentrations en sulfates élevées et une acidité plus faible (due à la formation de précipités et d'insolubles).

La mine d'Imouraren est l'une des plus grandes ressources conventionnelles d'uranium au monde, elle s'étend sur 20 km² et possède un potentiel de production d'environ 5 000 t d'U/an sur 35 ans. Malheureusement, la baisse du prix de l'uranium, associée à la faible teneur en uranium dans les minerais, ne rend pas l'exploitation de cette mine économiquement viable. C'est pourquoi il n'est plus possible à l'heure actuelle d'obtenir un jus de lixiviation réel de ces minerais, d'où le terme « type » Imouraren.

À l'échelle industrielle, l'étape d'extraction liquide-liquide est réalisée par le biais de deux procédés développés initialement dans les années 1950 :⁸⁰⁻⁸¹

- **Procédé AMEX** (AMine EXtraction). Ce procédé utilise une amine tertiaire à longues chaînes telle que l'Alamine® 336 (décrite précédemment, Figure 12), diluée à 0,1 M dans du kérosène. Dans certains cas, l'addition d'un alcool primaire à longue chaîne permet de limiter la formation d'une émulsion (e.g. 5% de *n*-tridécane).

- **Procédé DAPEX** (DiAlkylPhosphoric acid EXtraction). Ce procédé utilise un mélange de HDEHP (Figure 11) et de TBP (Figure 10), chacun dilués à 4% dans le kérosène.

Le Tableau 10 permet de comparer les avantages et les inconvénients de chacun de ces deux procédés.⁴¹

Tableau 10 : Comparaison des procédés AMEX et DAPEX

Concentration élémentaire (mg·L ⁻¹)	Procédé AMEX	Procédé DAPEX
Extractant	Alamine® 336	HDEHP + TBP
Coextraction d'impuretés	Mo ⁶⁺ , Zr ⁴⁺	Fe ³⁺ , Th ⁴⁺ , Ti ⁴⁺ , Mo ⁶⁺ , TR ³⁺
Stabilité des ligands	Stabilité modérée	Plus stable que les amines
Diluant	Kérosène + modificateur (alcool)	Kérosène
Cinétique d'extraction	Rapide	Lente
Séparation des phases	Lente	Rapide

Le procédé AMEX est largement plus utilisé que le procédé DAPEX, notamment pour sa forte sélectivité UO_2^{2+}/Fe^{3+} . Cependant, aujourd'hui ces procédés méritent d'être améliorés en particulier en ce qui concerne la sélectivité vis-à-vis des impuretés. Selon la nature des minerais exploités, ils ne permettent pas de répondre aux normes ASTM (Annexe 3). La mine d'Imouraren est un exemple flagrant des limitations des procédés actuels (manque de sélectivité, coûts de production élevés) qui ne permettent pas de répondre aux enjeux économiques d'aujourd'hui.

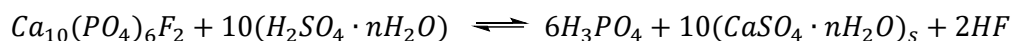
C. Procédés d'extraction de l'uranium à partir de ressources non conventionnelles

Dans cette partie, seuls les minerais de phosphates seront détaillés. Ils sont classiquement exploités pour la production d'acide phosphorique et d'engrais phosphatés pour l'agriculture. Les principaux minéraux composant les gisements exploités sont l'apatite et la francolite. Ils sont constitués d'une grande quantité de phosphates et de calcium, comme le montre le Tableau 11. Cependant, l'uranium est présent en très faible quantité contrairement aux ressources conventionnelles et est considéré comme un sous-produit pouvant être valorisable. La maturité des procédés de production d'acide phosphorique et les enjeux économiques et environnementaux font de la récupération de l'uranium, dans le cadre de la dépollution de l'acide phosphorique, un atout à fort potentiel. 20 000 tonnes d'uranium ont déjà été extraites à partir de minerais de phosphates mais malheureusement, depuis les années 1990, la baisse du prix de l'uranium rend l'exploitation de cette filière sans intérêt économique.⁸

Tableau 11 : Composition des minerais des mines de phosphates de Khourigba (Maroc) et de Floride (États-Unis)

Composition (%)	Khourigba (Maroc)	Floride (États-Unis)
P ₂ O ₅	33,4	34,3
CaO	50,6	49,8
SiO ₂	1,9	3,7
F	4,0	3,9
CO ₂	4,5	3,1
Al ₂ O ₃	0,4	1,1
Fe ₂ O ₃	0,2	1,1
U ₃ O ₈	0,02	0,01

Tout comme les ressources conventionnelles, les minerais subissent une phase de lixiviation. Cependant, seule la lixiviation acide est appliquée pour les minerais de phosphates. Plusieurs acides peuvent être utilisés comme l'acide nitrique ou l'acide chlorhydrique mais c'est l'acide sulfurique qui est privilégiée, à hauteur de 75% de la production d'acide phosphorique.⁸ La forte teneur en phosphate dans ces minerais permet de générer de l'acide phosphorique comme le montre l'équilibre suivant :



La forte teneur en calcium produit également une grande quantité de phosphogypse insoluble dans ces conditions qui génère environ 5 tonnes de gypse pour 1 tonne de P₂O₅ produit. Après décantation et filtration, l'acide phosphorique produit subit une phase d'évaporation pour atteindre des concentrations allant de 50 à 60% massique.

C'est entre les étapes de filtration et d'évaporation que l'acide phosphorique peut subir une phase intermédiaire de purification permettant la récupération de l'uranium. Le Tableau 12 recense la concentration des principaux éléments présents dans les acides phosphoriques d'origine marocaine et américaine.

Tableau 12 : Composition en principaux éléments contenus dans les jus de lixiviation issues des mines marocaine et américaine

Concentration élémentaire (mg·L ⁻¹)	Khourigba (Maroc)	Floride (États-Unis)
U	144	165
Fe	2 170	9 000
Al	1 840	2 400
V	221	200
P ₂ O ₅	30%	30%
Acidité [H ⁺] (M)	5,0	5,0

À l'échelle industrielle, plusieurs procédés ont vu le jour des années 1950 aux années 1990, tous utilisant des ligands organophosphorés. Les différents procédés utilisés pour la récupération de l'uranium par extraction liquide-liquide à partir d'acide phosphorique sont :^{8,82}

- **Le procédé OPPA.** Du nom du ligand utilisé, l'acide di-*n*-octylpyrophosphorique (Figure 16), ce procédé, développé par The Dow Company, a été appliqué industriellement en 1955. Un autre dérivé, l'acide di-*n*-décyloxyphosphorique (DPPA, Figure 16) a également été utilisé dans les années 1950. Ces ligands, dilués à 3% dans le kérosène permettait d'extraire l' U^{4+} après réduction de l'acide phosphorique par de la limaille de fer. L'inconvénient principal de ce procédé est que le ligand se dégradait rapidement, à tel point que le solvant devait être renouvelé toutes les 24 h et que les unités responsables de sa synthèse devaient se situer à proximité des unités d'extraction. Il n'a été utilisé que dans certaines mines américaines pour être définitivement abandonné en 1982.

- **Le procédé OPAP.** Le système extractant utilisé est un mélange d'acide mono- et di-(*p*-1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phényle phosphorique (MOPPA et DOPPA, Figure 16). Ce procédé a été utilisé à partir de 1976 dans une mine en Floride et en 1980 dans une mine canadienne. Tout comme le procédé OPPA, celui-ci permettait d'extraire l'uranium sous sa forme U^{4+} . Malheureusement, malgré une très forte affinité de ce système pour l' U^{4+} , ce procédé présentait une faible sélectivité U^{4+}/Fe^{3+} . Cette faible sélectivité obligeait à appliquer un second cycle d'extraction dans le procédé, en utilisant le système extractant HDEHP/TOPO (Figure 16) plus sélectif vis-à-vis du Fe^{3+} après une phase de lavage oxydant au chlorate de sodium. Ce procédé a été abandonné en 1981, du fait de sa mise en œuvre complexe.

- **Le procédé Oak Ridge.** Ce procédé utilise le système extractant HDEHP/TOPO (Figure 16) rencontré comme deuxième cycle d'extraction dans le procédé OPAP. Il a été inventé en 1969 au Laboratoire National d'Oak Ridge (ORNL) et cette fois-ci, l'uranium était extrait sous sa forme UO_2^{2+} . L'utilisation de HDEHP/TOPO au ratio 4/1 et aux concentrations respectives de 0,5 M et 0,125 M permet d'obtenir de meilleures sélectivités U/Fe que les procédés développés précédemment mais une moins bonne affinité pour l'uranium. Le raffinat obtenu subit une phase de lavage réducteur par Fe^{2+} qui nécessite l'utilisation de gaz inertes pour éviter l'oxydation trop rapide de Fe^{2+} en Fe^{3+} . Un second cycle d'extraction est nécessaire afin de récupérer environ 99% de l'uranium. L'inconvénient de ce procédé est la nécessité de réduire l'uranium lors de la phase de dés-extraction du premier cycle.

- **Le procédé URPHOS.** Inspiré du procédé Oak Ridge et utilisant des ligands identiques, il a été développé à partir de 1977 par COGEMA (l'ancien nom d'AREVA NC, Compagnie Générale des Matières Nucléaires) dans le but de proposer un procédé en un seul cycle d'extraction et sans agent réducteur lors de l'étape de dés-extraction. La dés-extraction de l'uranium est, cette fois-ci, réalisée à l'aide de carbonate d'ammonium qui engendre par la même occasion la précipitation du fer extrait sous forme d'hydroxydes $Fe(OH)_3$.

- **Le procédé URPHOS-bis.** Ce procédé, développé par le CEA en 1982, utilisait cette fois-ci un nouveau système extractant, le mélange BiDiBOPP/di-*n*-HMOPO (acide bis(1,3-dibutoxyprop-2-yl) phosphorique/oxyde de di-*n*-hexyl-méthoxyoctyl-phosphine, Figure 16). Ce procédé utilisait également un seul cycle d'extraction et son affinité pour l' UO_2^{2+} était bien meilleure que celle du procédé URPHOS. Cependant, la sélectivité UO_2^{2+}/Fe^{3+} était plus faible. Malgré cela, des calculs de viabilité économique ont été réalisés et montrèrent que ce procédé était plus rentable économiquement que le procédé URPHOS. Malheureusement, la chute du prix de l'uranium à la fin des années 1970, notamment à cause de l'accident de Three Mile Island en 1979 et celui de Tchernobyl en 1986, n'a pas permis à ce procédé d'être étendu à l'échelle industrielle.

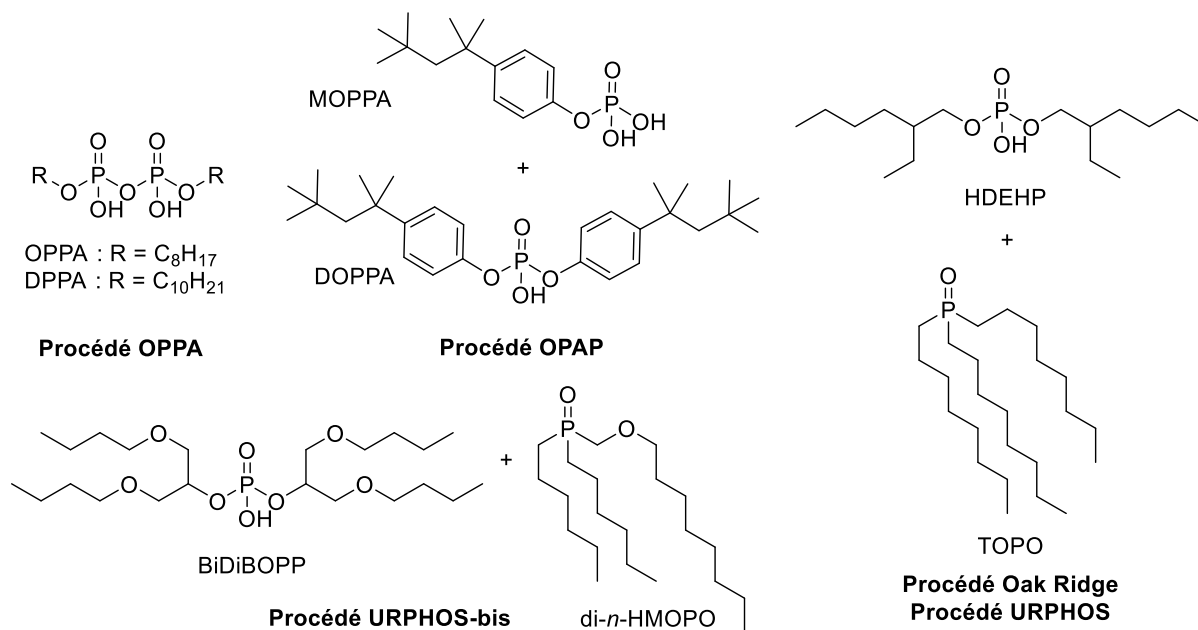


Figure 16 : Ligands et procédés développés pour l'extraction de l'uranium à partir de minerais de phosphates

Le système synergique HDEHP/TOPO est donc à ce jour le seul à avoir largement été utilisé pour la récupération de l'uranium à partir de minerais de phosphates. Malheureusement, la baisse du prix de l'uranium dans les années 1990 rend l'exploitation de cette filière sans intérêt économique et la dernière récupération de l'uranium a été réalisée en 1998.

Un regain d'intérêt pour la valorisation de la filière de production d'acide phosphorique a récemment permis de réaliser des avancées majeures par le biais du développement du DEHCNPB. Ce dernier permet de multiplier par 90 le coefficient de distribution de l'uranyle ($D_U = 70$) mais surtout de multiplier par 40 la sélectivité vis-à-vis du Fe³⁺ ($FS_{U/Fe} = 8700$). Après l'utilisation de ce ligand d'une échelle laboratoire à une échelle pilote, le DEHCNPB pourrait rapidement s'affirmer comme un extractant industriel de référence pour la récupération de l'uranium contenu dans l'acide phosphorique.⁸³

5. Procédés d'extraction des terres rares par extraction liquide-liquide

L'abondance naturelle des terres rares dans la croûte terrestre varie de 0,5 ppm pour le thulium à 67 ppm pour le cérium (Tableau 13). Le prométhium (Pm), radioactif, n'existe pas à l'état naturel. Il apparaît comme isotope instable dans les produits de fission de l'uranium.

Tableau 13 : Abondance moyenne des terres rares dans la croûte terrestre

	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Teneur (ppm)	22	33	39	67	9,2	42	7,1	2	6,2	1,2	5,2	1,3	3,5	0,5	3,2	0,8

Deux types de ressources peuvent être exploités pour la récupération des terres rares :⁸⁴

- **Les minerais et exploitations minières (ressources primaires)**. À l'heure actuelle, plus de 250 minéraux contenant des TR ont été répertoriés, certains contenant de grandes quantités d'oxydes de TR (OTR). Différents types de minéraux peuvent être rencontrés selon leur degré d'oxydation et leur composition chimique. Parmi eux, les plus répandus sont :⁸⁵

- Les phosphates, tels que la monazite (35 à 71% d'OTR) ou le xénotime (52 à 67% d'OTR)
- Les carbonates, tels que la bastnasite (70 à 75% d'OTR)
- Les argiles (minerais ioniques)
- Les oxydes, tels que la loparite
- Les halogénures et les silicates

Les plus exploités sont la bastnasite, la monazite, le xénotime et les argiles.

Depuis le début des années 1990, la Chine est le producteur principal de terres rares à partir de ressources primaires, avec près de 85% de la production mondiale en 2016 (Figure 17) et un pic à plus de 95% entre 2005 et 2010.

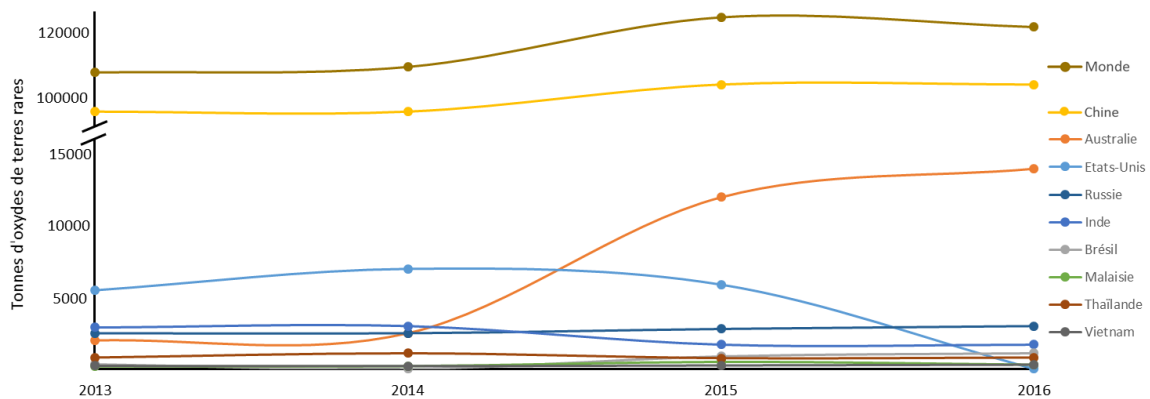


Figure 17 : Répartition de la production mondiale de terres rares⁸⁶⁻⁸⁷

- **Les ressources secondaires.** Cette catégorie représente une grande variété de ressources pouvant contenir une grande quantité de terres rares. Elle est constituée en majorité de sous-produits issus des procédés miniers et industriels. Elle peut donc se diviser en plusieurs sous-parties :^{15,88}

- **Les déchets miniers.** Le phosphogypse issu de la production d'acide phosphorique (p. 35) contient une quantité non-négligeable de TR (0,1 - 1%). Il est intéressant à exploiter au regard de la grande quantité de phosphogypse produit (entre 160 et 170 millions t/an).⁸⁹ Les boues rouges, issues de la production d'alumine et d'aluminium à partir de bauxite, sont également une source non-négligeable de TR.

- **Les déchets industriels.** Cette catégorie regroupe essentiellement des rebuts de fabrication industrielle, des sous-produits d'élaboration métallurgique (scories), des laitiers de fusion, etc.

- **Les produits en fin de vie et les déchets urbains (ou « mine urbaine »).** Les générateurs représentent une ressource importante de terres rares et sont constitués d'un aimant permanent NdFeB pesant jusqu'à plusieurs tonnes pour les plus importants. Ils sont notamment présents dans les éoliennes et contiennent une grande quantité de néodyme (entre 25 et 30%), ce qui peut représenter entre 150 et 200 kg de néodyme par mégawatt. La plupart des déchets urbains contient également des aimants permanents NdFeB (disques durs, téléphones portables, ordinateurs, véhicules hybrides et électriques, etc.). Certains d'entre eux contiennent également d'autres sources de TR tels que les batteries NiMH (batteries rechargeables, véhicules hybrides et électriques, etc.) ou les luminophores (écrans plasma et LCD, lampes fluorescentes, LED, tubes cathodiques, etc.).

Un grand nombre de procédés sont utilisés pour récupérer les TR à partir de ces différentes ressources. Dans la majorité des cas, une phase de dissolution/lixiviation est appliquée afin de faire passer les TR en solution aqueuse.⁹⁰ Les minerais peuvent être lixiviés par voie acide (H_2SO_4 , HCl, HNO_3) ou par voie basique (essentiellement NaOH). Pour ce dernier cas, un grand nombre de précipités se forme, dont les hydroxydes de terres rares $TR(OH)_3$ qui sont alors filtrés, lavés puis dissouts à nouveau par un des trois acides cités précédemment. Dans le cas des ressources secondaires et des produits en fin de vie, c'est la voie acide qui est la plus utilisée pour dissoudre les fractions contenant des TR. C'est pourquoi un grand nombre de solutions comportant divers acides peuvent être rencontrées à l'échelle industrielle, que ce soit des jus de lixiviation de minerais ou des solutions de dissolution de déchets.

Différentes étapes s'ensuivent selon la nature, la quantité de TR visées et leur pureté en fin de procédé. Si l'objectif est la récupération groupée de plusieurs TR avec une qualité moyenne, des techniques de flottation et de précipitation sélectives seront privilégiées. Ces étapes permettent d'obtenir les TR sous forme de sulfates ou d'oxydes (après calcination). Si l'objectif est la récupération sélective de TR avec une grande pureté (> 99%), plusieurs étapes d'extraction liquide-liquide, de lavages et de désextractions sélectives seront nécessaires. Un exemple typique de ce type de procédé est l'usine de Baotou en Chine qui est un des gisements de terres rares les plus importants au monde (Figure 18).⁸⁴

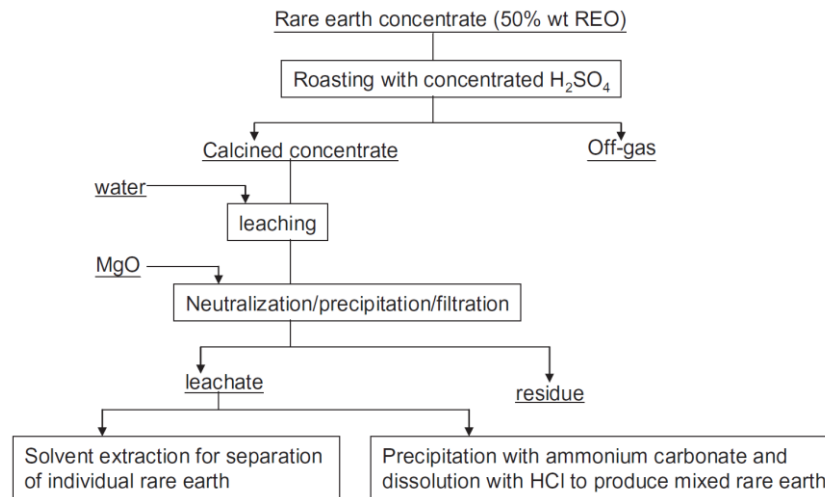


Figure 18 : Schéma simplifié du procédé de lixiviation utilisé à l'usine de Baotou en Chine⁹¹

Un grand nombre de ligands ont été utilisés à l'échelle industrielle pour la récupération des TR à partir de différents milieux acides :⁹¹

- **Échangeurs cationiques** : acides carboxyliques, phosphates acides (HDEHP), phosphonates acides (PC88A), acides phosphiniques, etc.

- **Échangeurs anioniques** : amines primaires, amines tertiaires (Alamine® 336), ammoniums quaternaires, etc.

- **Extractants solvatants** : phosphates (TBP), oxydes de phosphine (TOPO), β -dicétones, etc.

Le procédé Molycorp, développé en 1965, utilise uniquement l'échangeur cationique HDEHP comme solvant mais à plusieurs reprises dans le procédé. Après passage par plusieurs batteries d'extraction et de précipitations sélectives, il permet d'obtenir de l'oxyde d'euporium, à partir d'un concentré de bastnasite, avec une pureté de 99,99%.⁹⁰

À l'inverse, le procédé Rhône-Poulenc utilise un grand nombre d'extractants différents. Il permet d'obtenir, à partir de différents minerais, un grand nombre de TR avec de grandes puretés.⁹¹ À l'aide de plusieurs batteries d'extraction, le lanthane est extrait dans un premier temps (99,995% de pureté), puis le cérium (99,5%), le didyme (alliage Nd/Pr séparé ensuite en Nd à 96% et Pr à 96%), le samarium/euporium (séparé ensuite en Sm à 96% et Eu à 99,99%), le gadolinium (99,99%), le terbium (99,99%), et l'ensemble des autres terres rares, l'yttrium étant obtenu en fin d'extraction avec une pureté de 99,99% (Figure 19). Ces diverses extractions impliquent l'emploi de nombreux ligands (HDEHP, TBP, ammoniums quaternaires, acides carboxyliques, etc.), selon les conditions du procédé (pH, milieu, etc.) et les TR visées. L'usine Solvay de La Rochelle comporte environ 18 batteries d'extraction pour un total d'environ 1 200 mélangeurs décanteurs. Ce procédé permet de produire environ 9 000 tonnes d'oxydes de TR par an à partir de plusieurs types de minerais (monazite, bastnasite, xénotime).⁹²

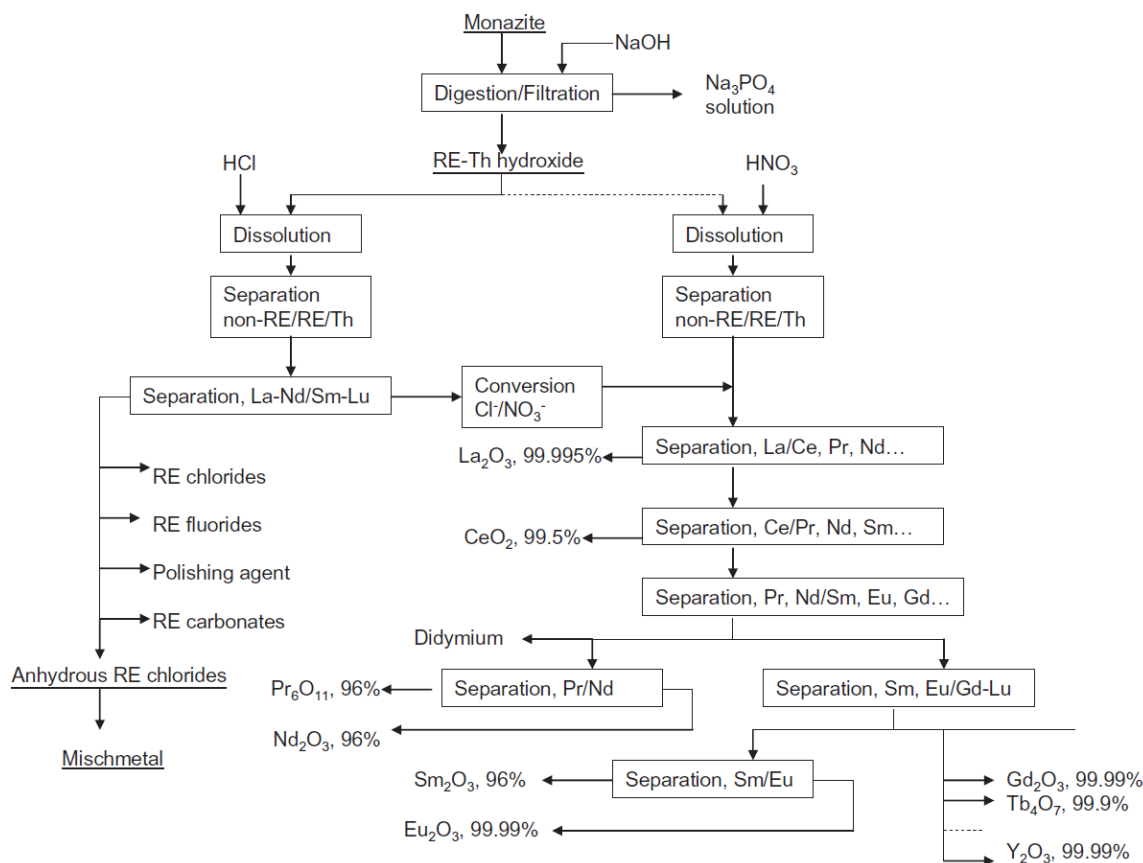


Figure 19 : Procédé Rhône-Poulenc utilisé à l'usine Solvay de La Rochelle pour la séparation des terres rares

Ce procédé, représenté ici à titre d'exemple, permet de rendre compte de la complexité de mise en œuvre d'un procédé de récupération sélective de terres rares à l'échelle industrielle. Toutes ces étapes sont autant de facteurs qui vont venir affecter la productivité du procédé.

À l'heure actuelle, la récupération des TR se fait majoritairement à partir de minerais. Malgré le potentiel en TR des produits en fin de vie, en 2011, à peine 1% de la production de TR est issu du recyclage de cette filière.¹⁴ En Europe, seule l'entreprise Solvay recyclait des déchets en fin de vie et séparait les TR par extraction liquide-liquide.⁹³ Cette activité de recyclage semble s'être arrêtée depuis fin 2016, faute de rentabilité.⁹⁴

La complexité des procédés de séparation et le faible pourcentage de recyclage mondial montrent l'intérêt de développer de nouveaux procédés plus efficaces et compacts. La recherche de nouveaux ligands efficaces et sélectifs est l'une des clés de cette démarche. Très récemment, un procédé de recyclage des TR à partir d'aimants permanents par le TODGA a été développé afin de récupérer le praséodyme, le néodyme et le dysprosium avec une pureté environ égale à 99,99 %.⁵⁸

II – Développement de nouveaux ligands bifonctionnels pour l'extraction sélective de l'uranyle des minerais

1. Évaluation et choix des nouvelles familles

L'étude de la bibliographie montre qu'un grand nombre de systèmes extractants ont été développés pour l'extraction liquide-liquide de l'uranium depuis plus de 60 ans (échangeur cationique, échangeur anionique, extractant solvatant, mélange synergique, etc.). Aujourd'hui encore, le type d'extractant le plus utilisé pour la récupération de l'uranium à partir d'un milieu sulfurique est une amine tertiaire comportant de longues chaînes aliphatiques, tel que l'Alamine® 336, qui permet par échange anionique de former des espèces neutres sulfatés en phase organique du type $(R_3NH)_4UO_2(SO_4)_3$.^{66, 95-96} Ce solvant est utilisé dans le procédé AMEX pour l'extraction de l'uranium à partir de minerais conventionnels. Concernant l'extraction de l'uranium à partir de minerais de phosphates et malgré la fermeture de cette filière depuis la fin des années 1990, les plus grandes avancées concernant le développement de nouveaux ligands ont été réalisées dans ce domaine. Tout comme l'Alamine® 336 pour le milieu sulfurique, le système extractant le plus utilisé pour l'extraction de l'uranyle à partir d'un milieu phosphorique est un mélange synergique HDEHP/TOPO au ratio 4/1. Ce solvant a particulièrement été exploité dans les procédés Oak Ridge et URPHOS. Plusieurs études ont été menées sur l'amélioration des performances de ce procédé telles que l'utilisation du système synergique BiDiBOPP/di-*n*-HMOPO dans le procédé URPHOS-bis.⁹⁷ Ce procédé n'a finalement jamais pu être appliqué à une échelle industrielle du fait de la chute du prix de l'uranium dans les années 1990. Néanmoins, plusieurs travaux ont été menés afin de proposer un système synergique présentant plus d'efficacité et de sélectivité pour l'extraction de l'uranium à partir d'un milieu phosphorique.^{69, 98} Aujourd'hui encore, les extractants les plus rentables à l'échelle industrielle sont l'Alamine® 336 pour le milieu sulfurique et le mélange HDEHP/TOPO pour le milieu phosphorique.

Cependant, un regain d'intérêt pour la valorisation de la filière de production d'acide phosphorique a récemment permis de réaliser des avancées majeures par le biais du développement des amidophosphonates. Le mélange HDEHP/TOPO a toujours été privilégié pour son faible coût et sa faible affinité pour le Fe^{3+} . Cependant, ce système présente une affinité modérée pour l'uranyle ($D_U = 4$ pour une concentration en ligand de 0,25 M), nécessitant souvent l'utilisation de plusieurs cycles d'extraction. De plus, l'utilisation d'un mélange de ligands à un ratio précis complique les étapes de mise en œuvre à l'échelle industrielle. Un groupe israélien s'est intéressé à la fin des années 1980 au développement de nouveaux ligands bifonctionnels pour l'extraction de l'uranium à partir d'un milieu phosphorique. L'idée était de combiner sur une même architecture moléculaire un échangeur cationique et un extractant solvatant afin de remplir les fonctions du système synergique HDEHP/TOPO. Ainsi, cette équipe a développé et breveté des ligands contenant un phosphate acide, comme échangeur cationique, associé à un oxyde de phosphine, comme extractant solvatant (Figure 20, à gauche).⁹⁹⁻¹⁰⁰ Ces molécules permettent d'obtenir de meilleurs résultats que le mélange HDEHP/TOPO. Néanmoins, en présence de Fe^{3+} , les coefficients de distribution décroissent lorsque la concentration en acide phosphorique augmente passant de 67 (2 M de H_3PO_4) à 2,5 (8 M de H_3PO_4). La sélectivité, quant à elle, augmente mais n'est pas aussi élevée que celle observée avec HDEHP/TOPO. Jusqu'en 2013, cette étude était la seule à traiter du développement de molécules bifonctionnelles pour l'extraction de l'uranium à partir d'un milieu phosphorique. Plus récemment, le CEA, en collaboration avec l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM), a développé et breveté, pour cette application, de nouveaux ligands bifonctionnels comportant un groupement amide et un groupement phosphonate acide.^{73, 101-102} Ainsi la famille des amidophosphonates (Figure 20, au milieu), et plus particulièrement le DEHCNPB, a permis de multiplier par 90 le coefficient de distribution de l'uranyle ($D_U = 70$) mais surtout de multiplier par 40 la sélectivité vis-à-vis du Fe^{3+} ($FS_{U/Fe} = 8700$) lorsque le ligand est dilué à 0,1 M dans le *n*-dodécane. À l'heure actuelle, bien que d'autres ligands bifonctionnels aient été développés depuis, tels que les oxyde de phosphine-phosphonates (Figure 20,

à droite),¹⁰³ aucune autre molécule ne permet d'atteindre d'aussi bonnes performances en milieu phosphorique. Cette étude a suscité un réel intérêt pour le développement de nouveaux ligands bifonctionnels permettant l'extraction sélective de l'uranyle à partir de plusieurs milieux.

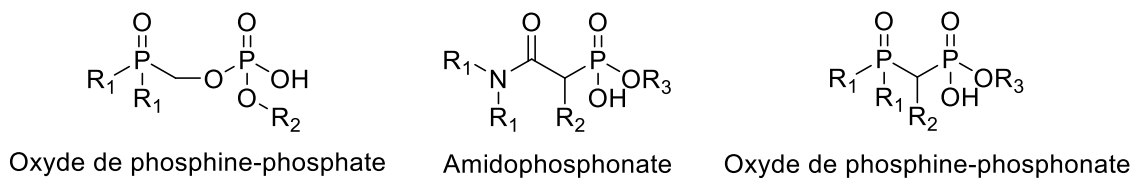


Figure 20 : Exemples de ligands bifonctionnels développés pour l'extraction de l'uranium à partir d'un milieu phosphorique

Les performances du DEHCNPB ont également été évaluées en interne CEA à partir d'un milieu sulfurique 0,1 M et comparées à celles de l'Alamine® 336 dans les mêmes conditions.⁶⁵ Les essais batch ont en partie, été lancés à une concentration en ligand de 0,1 M. Les résultats permettent de conclure qu'en milieu sulfurique le DEHCNPB conserve une excellente affinité pour l'uranyle ($D_U = 100$) mais son affinité pour le Fe^{3+} est cependant bien plus importante ($D_{Fe} = 0,85$) avec un coefficient de distribution environ 100 fois plus élevé qu'en milieu phosphorique. De plus, en milieu sulfurique, le DEHCNPB a également un coefficient de distribution environ 100 fois plus élevé que l'Alamine® 336 ($D_{Fe} = 0,008$). Le Tableau 14 recense les performances du DEHCNPB dans les deux milieux évoqués comparées à celles des systèmes de référence. Malgré une affinité du DEHCNPB pour le fer encore trop importante pour les applications visées, le développement de nouveaux ligands bifonctionnels pour le milieu sulfurique reste néanmoins une approche très intéressante et prometteuse méritant un développement avancé.

Tableau 14 : Performances du DEHCNPB en milieu phosphorique et sulfurique comparées respectivement à celles du mélange HDEHP/TOPO et de l'Alamine® 336^{65, 102}

	H₃PO₄ 5 M^[a]	
	HDEHP/TOPO	DEHCNPB
D_U	0,8	70
D_{Fe}	0,003	0,008
FS_{U/Fe}	230	8700
	H₂SO₄ 0,1 M^[b]	
	Alamine® 336	DEHCNPB
D_U	65	100
D_{Fe}	0,008	0,85
FS_{U/Fe}	8200	118

^[a] Milieu phosphorique, diluant : n-dodécane ; [L] = 0,1 M ; ratio HDEHP/TOPO = 4/1 ; [H₃PO₄] = 5 M. ^[b] Milieu sulfurique, diluant : TPH ; [L] = 0,1 M ; [H₂SO₄] = 0,1 M ; [SO₄²⁻] = 1,4 M

Dans ce contexte, l'objectif principal de cette thèse est de développer de nouveaux ligands efficaces et sélectifs pour l'extraction de l'uranyle des minerais à partir d'un milieu sulfurique. Le choix s'est spécifiquement porté sur le développement des **molécules bifonctionnelles**, contenant au moins (i) **un extractant solvant neutre** et au moins (ii) **un échangeur cationique**, pour **l'extraction efficace et sélective de l'uranyle** à partir d'un **milieu sulfurique**. Néanmoins, les performances de ces molécules en milieu phosphorique seront également étudiées en parallèle, plus brièvement. Seuls les cations **UO₂²⁺** et **Fe³⁺** ont été étudiés, la finalité étant de proposer des ligands dont les propriétés dépassent celles du **DEHCNPB** dans des conditions proches de l'application visée.

Pour cela, différents axes de recherche sur la modification des molécules bifonctionnelles ont été abordés, le premier étant de travailler sur (i) **l'extractant solvant neutre** de la molécule bifonctionnelle :

- **Amélioration du pouvoir donneur.** L'extractant solvant porté par la molécule bifonctionnelle peut être modifié. De nombreuses études ont été réalisées en étudiant la nature de la fonction chimique donneuse d'électrons portée par une molécule sur sa capacité à coordonner et par la même extraire l'uranyle. De plus, le pouvoir donneur, ou basicité, de nombreuses fonctions chimiques a largement été étudié. Ces recherches ont permis d'effectuer un classement relatif de plusieurs ligands en fonction de leur capacité à extraire l'uranyle. La Figure 21 permet de réaliser une comparaison relative du pouvoir donneur de plusieurs extractants à partir d'une étude bibliographique portant sur la capacité qu'ont différents ligands à coordonner des molécules d'eau ou de phénol ou à coordonner et extraire l'uranyle.¹⁰⁴⁻¹⁰⁸

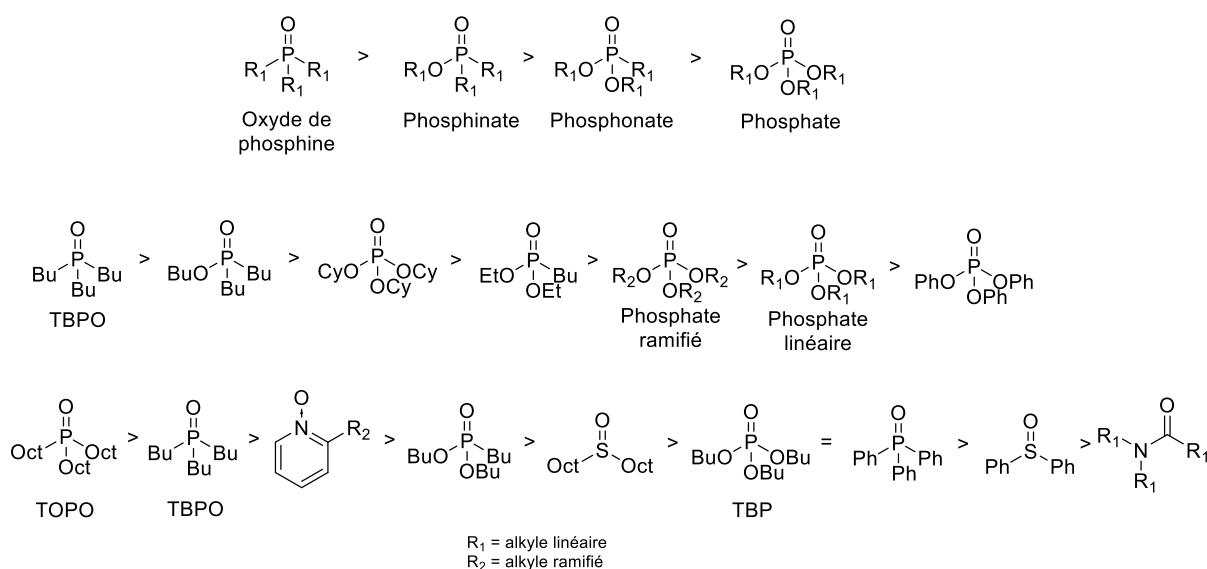


Figure 21 : Comparaison relative du pouvoir donneur de plusieurs extractants solvants

Cette étude permet de voir l'impact qu'a la présence d'un ou plusieurs oxygènes portés par un groupement phosphoré sur la basicité du ligand. Cependant, l'effet électronique apporté par un hétéroatome comme l'oxygène n'est pas le seul critère permettant de faire varier le pouvoir donneur. La longueur des chaînes alkyles, l'utilisation d'alkyles cycliques ou la présence d'une ramification sur ces chaînes sont autant d'éléments qui améliorent la basicité. Ainsi le phosphate de tricyclohexyle extrait l'uranyle de façon plus efficace qu'un phosphonate à chaînes courtes mais moins bien qu'un

phosphinate. Cependant la présence d'aryles sur n'importe quelle fonction chimique diminue drastiquement le pouvoir donneur. De plus, la nature de la fonction extractante a également été étudiée et rend compte, par exemple, que le pouvoir donneur d'un oxyde de phosphine est meilleur que celui d'un N-oxyde pyridine, lui-même meilleur que celui d'un sulfoxyde et d'un amide.

- **Modification de la denticité de la molécule.** La majorité des ligands étudiés, et même utilisés, dans le domaine de l'extraction liquide-liquide sont des extractants solvatants monodentates (e.g. TBP, TOPO). L'utilisation d'un extractant solvatant combiné à un échangeur cationique permet de former des ligands bidentates. De nombreuses études traitent de l'utilisation de ligands polydentates selon le domaine d'application. Des ligands tridentates type dipicolinamide ou diglycolamide ont largement été étudiés pour l'extraction de l'uranyle, d'actinides mineurs ou de lanthanides. Des ligands tétra-, penta- et hexadentates ont également été étudiés, particulièrement dans le domaine de la décorporation. Ce type de structure a l'avantage d'avoir une certaine préorganisation afin de complexer sélectivement l'uranyle. Ces modifications structurales seront étudiées dans le cadre de ce travail et l'accent sera particulièrement mis sur la modification de la pince de coordination (par le biais d'espaceur, ou linker) entre différentes structures, la modification du site de chélation et l'augmentation de la rigidité de plusieurs molécules. **Une présentation plus exhaustive de la littérature est développée dans chacune des parties de ce chapitre.**

Le deuxième axe de recherche à avoir été exploité durant cette thèse est l'optimisation de (ii) l'**échangeur cationique**. Pour cela, deux voies ont été envisagées : l'utilisation de nouvelles fonctions acides portées le ligand ou la modification des effets électroniques au sein de la molécule. Des groupements tels qu'un acide carboxylique ou un acide sulfonique peuvent être utilisés à la place d'un phosphonate acide. L'utilisation de plusieurs groupements avec des effets inductifs différents peut aussi être envisagée afin de moduler l'acidité ou la basicité de l'échangeur cationique. Ce type de groupement pourra également présenter un effet sur la structure entière du ligand et donc sur le pouvoir donneur de l'extractant solvatant.

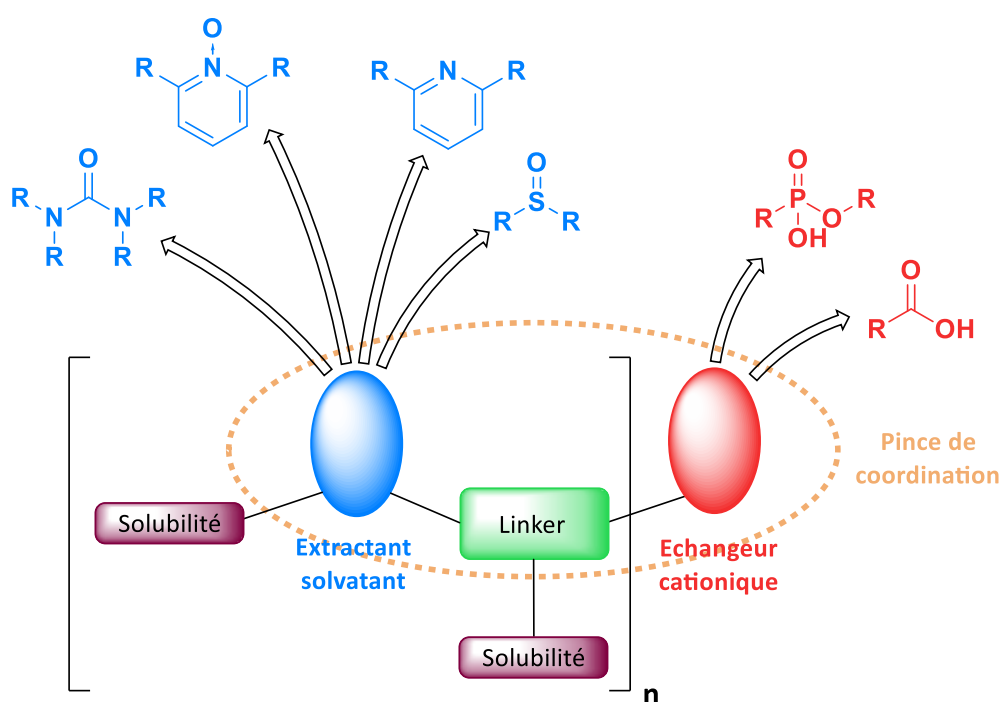
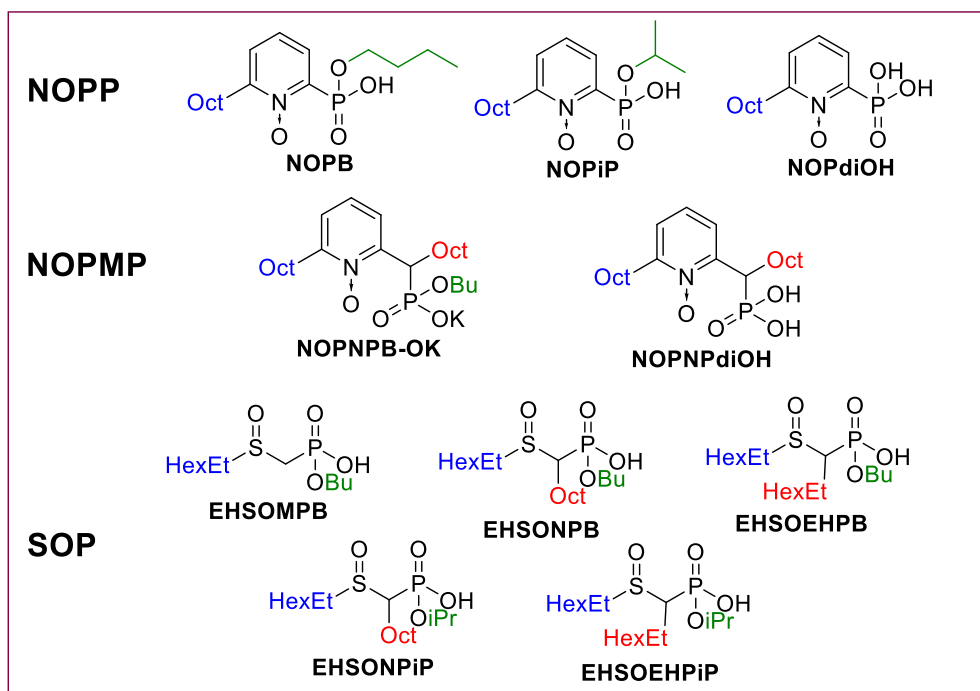


Figure 22 : Stratégie adoptée pour le développement de nouveaux ligands bifonctionnels bi-, tri- et pentadentates

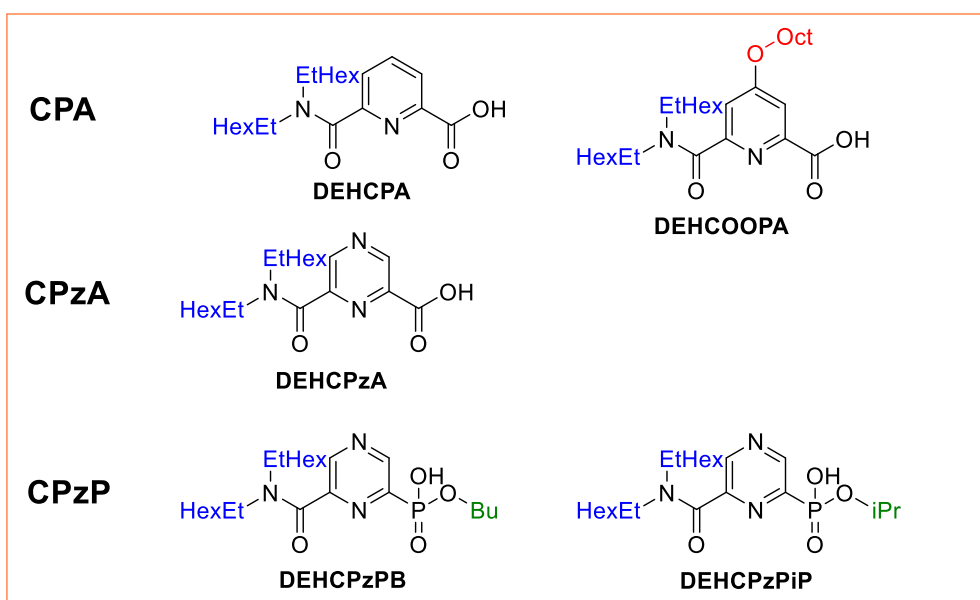
L'ensemble des voies d'améliorations citées précédemment ont été exploitées dans le cadre de ce travail afin de proposer un nombre important de nouveaux ligands bifonctionnels (Figure 22). Chacune des architectures moléculaires proposées sera rassemblée sous le terme « famille ». Au sein d'une même famille, différents groupements R_n (alkyles ou alkoxyles) seront évalués. La Figure 23 représente les 9 nouvelles familles de molécules imaginées durant cette thèse qui seront réparties, dans la suite de ce manuscrit, en trois catégories selon leur denticité.

Cette série de molécules est également rappelée à la fin de cet ouvrage afin de pouvoir comparer les familles entre elles pendant la lecture du manuscrit.

Molécules bidentates



Molécules tridentates



Molécules pentadentates

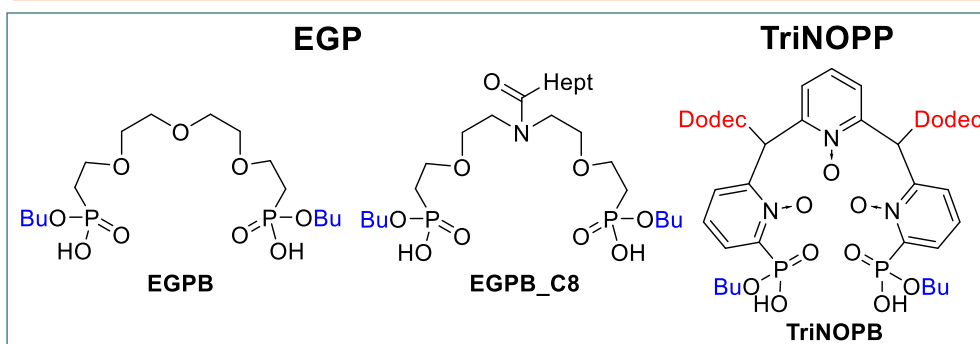


Figure 23 : Structure des différentes familles de molécules synthétisées et évaluées pour l'extraction de l'uranyle

2. Synthèse et évaluation de nouvelles molécules bifonctionnelles bidentates pour l'extraction en milieu sulfurique

A. Famille des Amidophosphoramidates

a. Introduction sur le motif Phosphoramidate

Les complexes de coordination de l'uranyle avec les phosphoramides, notamment l'hexaméthylphosphoramidate (HMPA), sont décrits dans la littérature depuis les années 1970.¹⁰⁹ Des études d'extraction liquide-liquide avec différents types de phosphoramides ont été conduites dans les années 1990.¹¹⁰ L'extraction de l'uranyle, présent en milieu nitrate ou sulfate, par le nonaméthylimidodiphosphoramidate (NIPA, Figure 24) et ses homologues à longues chaînes alkyles a été étudiée et comparée au TBP (Figure 21) dans les mêmes conditions. Plus précisément, le NIPA, dilué dans le nitrométhane ou le toluène, a montré d'excellents résultats en terme d'affinité pour l'uranyle ($D_U = 103$ avec NIPA/nitrométhane à 3 M HNO_3 comparé à $D_U = 0,5$ pour TBP). Une sélectivité importante a été observée vis-à-vis de certains cations comme le Fe^{3+} ($FS_{U/Fe} \geq 100$). Les résultats en milieu sulfate ($[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 1 \text{ M}$) se sont révélés cependant moins satisfaisants ($D_U = 3,3$) principalement du fait de la stabilité importante des complexes d'uranyle avec les ions sulfate en phase aqueuse. Aucune mention de la potentielle dégradation de cet extractant n'a été rapportée.

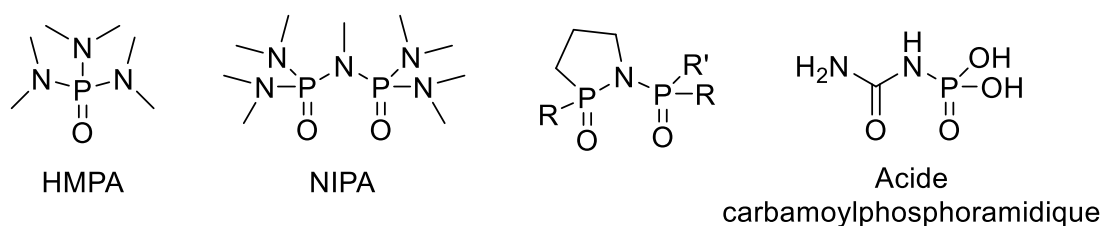


Figure 24 : Formules structurales des ligands de type phosphoramidate décrits dans la littérature¹⁰⁹⁻¹¹³

Plus récemment, une étude sur une série de ligands comportant un motif 2-oxo-1,2-azaphospholane (structure P-N-P cyclique, Figure 24) a été réalisée par le groupe d'I. L. Odinets.¹¹¹⁻¹¹² Ces travaux décrivent la synthèse « one-pot » et la chimie de coordination avec l'uranyle de plusieurs dérivés de type phosphoramidate cyclique sans que leurs propriétés extractantes n'aient encore été étudiées. Encore plus récemment,¹¹³ des matériaux de type MOF (Metal-Organic Frameworks), comprenant des fonctions acide carbamoylphosphoramidique (Figure 24) dans leur structure, ont été utilisés pour la récupération de l'uranium de l'eau de mer. Bien que ces matériaux présentent une bonne adsorption de l'uranyle, aucune analyse structurale ne permet de confirmer la formation de l'acide carbamoylphosphoramidique au sein du MOF et le type de coordination mise en jeu.

Ces recherches montrent l'intérêt des phosphoramides pour la chimie d'extraction de l'uranium. Dans ce contexte, des ligands bifonctionnels combinant une fonction amide ajoutée à la fonction phosphoramidate acide peuvent être imaginés (Figure 25). En effet, le choix d'un phosphoramidate acide par rapport à un acide phosphoramidique est essentiel pour obtenir de bonnes performances et une bonne sélectivité $\text{UO}_2^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Plusieurs études ont en effet montré que la

présence d'un acide phosphonique sur un ligand bifonctionnel augmentait drastiquement l'affinité pour le Fe^{3+} .¹⁰¹

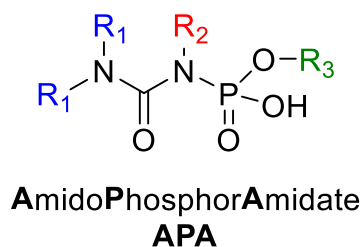


Figure 25 : Structure générale de la famille des APA

Dans cette famille, le phosphoramidate acide est lié de façon covalente au motif solvant amide, la molécule bifonctionnelle résultante étant assez similaire d'un point de vue structural aux extractants de type amidophosphonate (Figure 20, au milieu). La présence de l'azote central apportera néanmoins un renforcement de l'effet électronique et une géométrie de coordination différente autour du métal, qui pourraient améliorer les propriétés extractantes de l'uranyle et la sélectivité.

La stabilité à l'hydrolyse en milieu acide est faible pour les phosphoramides non-substitués comme le HMPA. Cependant, la présence d'une fonction amide adjacente dans la famille APA devrait diminuer la basicité de l'azote central et par la même sa protonation à bas pH.

b. Évaluation de l'affinité des APA pour l' UO_2^{2+} par approche théorique

Des calculs de chimie quantique par DFT ont permis d'évaluer l'affinité théorique de la famille des APA pour l' UO_2^{2+} . Les détails de la technique utilisée sont présentés dans le chapitre Méthode et partie expérimentale (p. 234).

Ces calculs d'affinité ont été réalisés au Laboratoire des Interactions Ligands-Actinides (LILA) du CEA Marcoule, par le Dr. Dominique Guillaumont, en considérant deux modes de coordination des ligands avec l'uranyle correspondant aux modèles structuraux A et B (Figure 26). Afin de diminuer le temps de calcul, les modèles présentés correspondent aux structures moléculaires simplifiées où $\text{R}_1 = \text{R}_3 = \text{CH}_3$ et $\text{R}_2 = \text{H}$ (Figure 25).

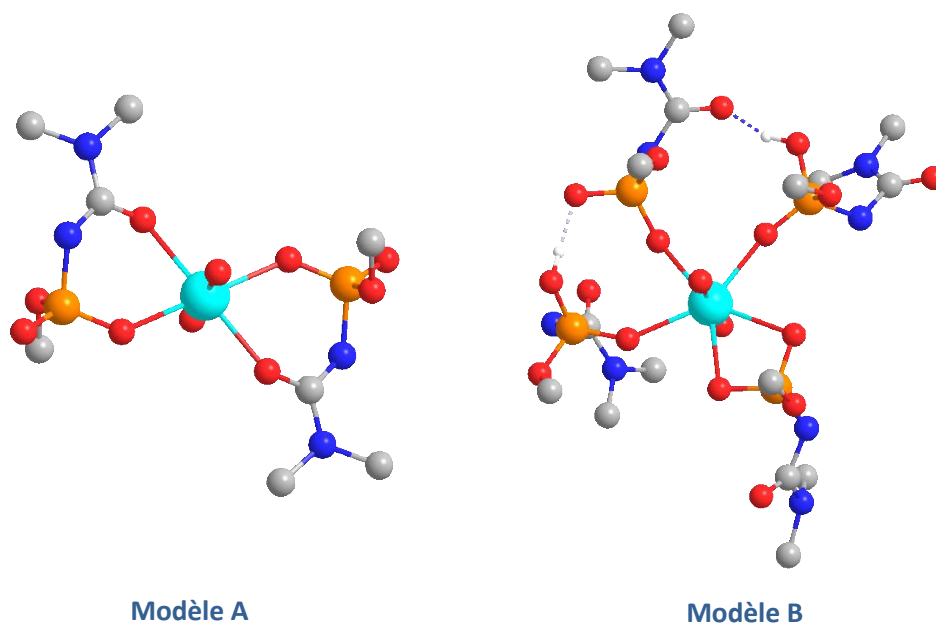


Figure 26 : Structures des modèles A et B des complexes d'uranyle en présence d'une molécule de la famille des APA.

Le modèle A présente le type de coordination attendu naturellement, l'uranyle étant tétracoordiné par deux ligands bidentés $[UO_2L_2]$ à travers les deux fonctions P=O et C=O. Le modèle B, $[UO_2L_2(LH)_2]$ est inspiré des résultats obtenus avec le DEHCNPB,⁷⁴ l'uranyle est pentacoordiné par quatre ligands par les fonctions P=O (dont une liée de façon bidentée et les trois autres de façon monodentée). Les fonctions C=O et P=O de deux ligands sont liées de manière indirecte à l'uranium par liaison hydrogène en sphère externe.

Tableau 15 : Variations d'enthalpie associées à la formation des complexes d'uranyle avec la famille des APA pour les modèles A et B. Variations relatives ($\Delta\Delta H$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), la référence est l'amidophosphonate DMCMPM

Modèle	APA
A	-16
B	-21

Les résultats obtenus pour ces deux modèles sont reportés dans le Tableau 15. L'amidophosphonate DMCMPM (Annexe 4) est pris comme référence. Pour chaque modèle structural A et B, les grandeurs reportées correspondent aux variations d'enthalpie relatives à celles obtenues avec le DMCMPM pour les mêmes modèles A et B. Plus la valeur reportée est négative, plus l'affinité de la molécule pour l'uranyle est forte. Quel que soit le modèle structural A ou B, les deux motifs présentent une affinité systématiquement plus forte que l'amidophosphonate en terme de variation d'enthalpie, ce qui justifie leur synthèse et l'évaluation de leurs propriétés extractantes.

c. Synthèse de la famille des APA

(1) Première stratégie de synthèse

Le schéma rétrosynthétique de cette famille de molécule envisagé initialement consiste à former un carbamide à partir d'un isocyanate sur lequel sera greffé le groupement phosphonate (Figure 27). La mono-saponification de la molécule est envisagée en dernière étape.

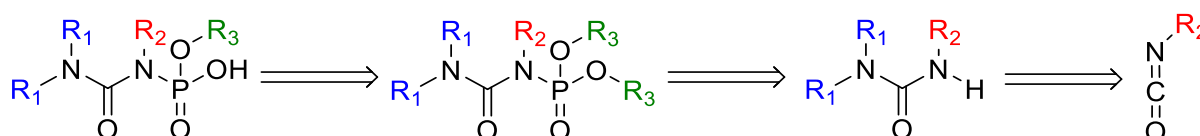


Figure 27 : Premier schéma rétrosynthétique envisagé pour la famille des APA

La première étape de cette synthèse consiste à former un carbamide asymétrique trisubstitué par condensation d'une amine secondaire symétrique à longues chaînes aliphatiques sur un isocyanate également à longue chaîne. Cette première étape simple et rapide largement décrite dans la littérature¹¹⁴ permet ainsi de former une grande quantité de différents carbamides en faisant varier les groupements **R₁** et **R₂**. Ainsi, quatre carbamides ont été synthétisés (Figure 28) en partant de la bis(2-éthylhexyl)amine, de la dioctylamine, de l'isocyanate d'octyle, de l'isocyanate de 2-éthylhexyle et de l'isocyanate de cyclohexyle. Ces réactions sont quantitatives ou presque, les rendements obtenus variant de 83% à 100% selon la facilité à purifier les bruts de synthèse.

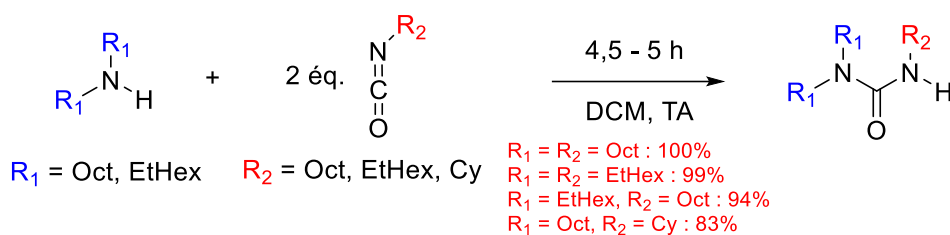


Figure 28 : Synthèse des carbamides asymétriques trisubstitués

La deuxième étape consiste à former la liaison N-P par réaction de couplage oxydant catalysée au cuivre entre un carbamide et un phosphite de dialkyle (Figure 29). Cette réaction récemment décrite dans la littérature est la seule actuellement qui permet de former une liaison N-P entre un carbamide et un phosphite de dialkyle en une seule étape de synthèse.¹¹⁵ Son inconvénient est qu'elle nécessite l'utilisation d'une grande quantité de carbamide (3 équivalents). Cependant, malgré trois tentatives de synthèse en faisant varier les conditions opératoires, la réaction ne se produit pas.

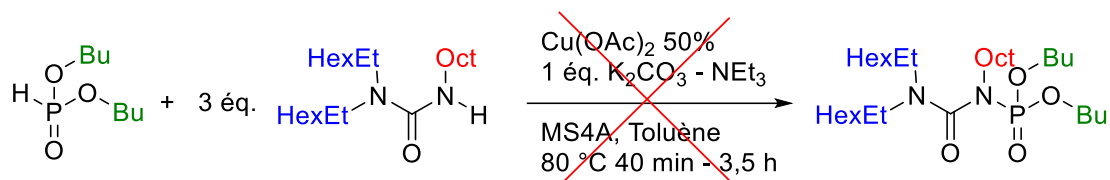


Figure 29 : Formation de la liaison N-P catalysée par le cuivre

Afin de comprendre les raisons pour lesquelles la réaction ne fonctionnait pas, la synthèse a été réalisée telle que décrite dans la littérature avec la 1-méthyl-2-imidazolidinone et le phosphite de di-*iso*-propyle (Figure 30). Alors que la publication décrit un rendement de 80% pour cette synthèse, les rendements obtenus après de nombreux essais dans différentes conditions ne dépassent pas les 29% après purification.

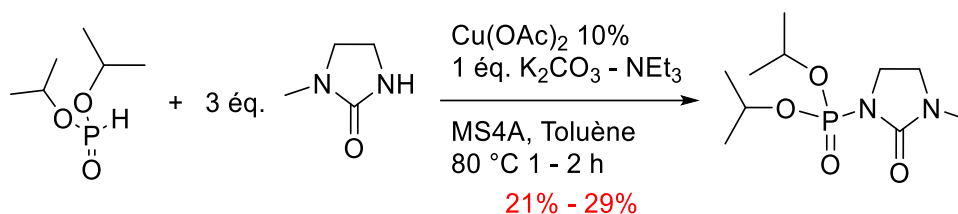


Figure 30 : Formation de la liaison N-P catalysée par le cuivre sur des substrats décrits dans la littérature

Le cycle catalytique hypothétique de cette réaction (Figure 31) proposé par les auteurs permet d'identifier le rôle de chacun des réactifs dans la formation de la liaison N-P.

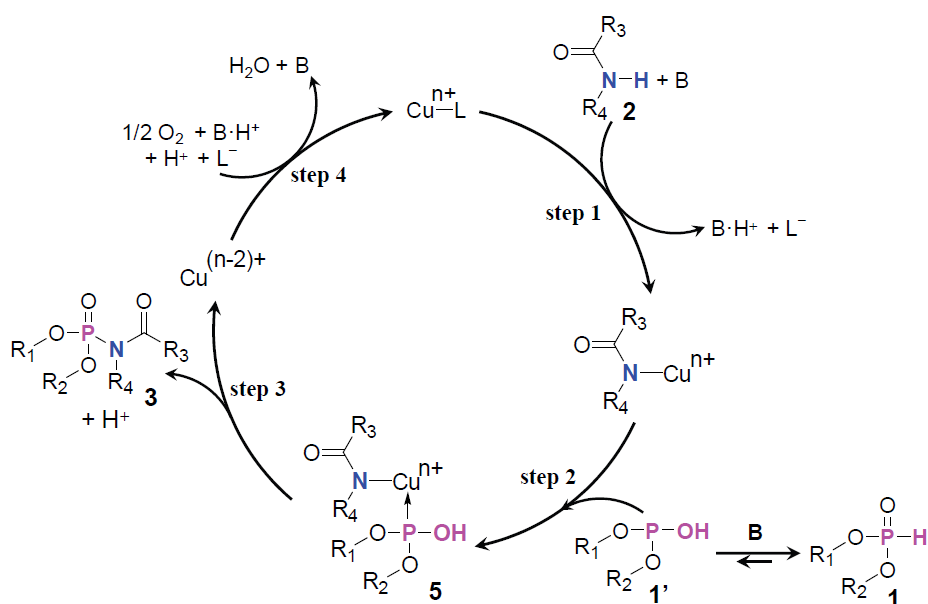


Figure 31 : Cycle catalytique proposé pour la formation des liaisons N-P

Plus particulièrement, l'oxygène présent dans l'air a un rôle crucial dans la réoxydation du cuivre pour être réengagé dans le cycle. C'est pourquoi plusieurs essais ont été réalisés en faisant buller de l'air directement dans le milieu réactionnel. Malheureusement ces expériences n'ont pas permis d'obtenir de meilleurs rendements.

Malgré les rendements non-reproductibles, cette synthèse fonctionne avec les substrats décrits dans la publication. Il est supposé que, dans le cas des carbamides synthétisés, la synthèse ne fonctionne pas car ils sont linéaires et par la même, du fait de la présence de longues chaînes aliphatiques, une trop grande gêne stérique est engendrée pour pouvoir boucler le cycle catalytique comme décrit dans la littérature sur des carbamides cycliques.

(2) Deuxième stratégie de synthèse

Afin de rendre le phosphite de dialkyle électrophile, par l'insertion d'un groupe partant halogéné, une étape supplémentaire a été ajoutée au schéma réactionnel initial. La formation de la liaison N-P sera donc réalisée en deux étapes de synthèse. L'utilisation du *N*-chlorosuccinimide (NCS) est largement décrite dans la littérature pour substituer un atome de chlore à un atome d'hydrogène porté par un phosphite de dialkyle.¹¹⁶ Ainsi, une quantité importante de phosphorochloridate de di-*iso*-propyle a été synthétisée avec un rendement de 95% en faisant réagir le phosphite de di-*iso*-propyle avec du NCS (Figure 32).

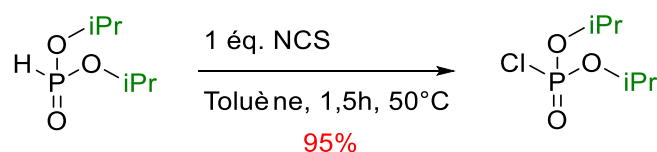


Figure 32 : Synthèse du phosphorochloridate de di-*iso*-propyle

La deuxième étape consiste à former la liaison N-P pour synthétiser l'amidophosphoramidate de di-*iso*-propyle. Pour cela, un carbamide précédemment synthétisé est déprotoné par une base pour réaliser une substitution nucléophile sur le phosphorochloridate de di-*iso*-propyle.¹¹⁷ La synthèse fonctionne mais avec de très faibles rendements. Une phase d'optimisation des rendements a été initiée en faisant varier plusieurs paramètres en jouant notamment sur la force de la base et la température de réaction (Figure 33 et Tableau 16). Malheureusement, après de nombreux essais, le rendement obtenu pour cette réaction reste au mieux de 18%.

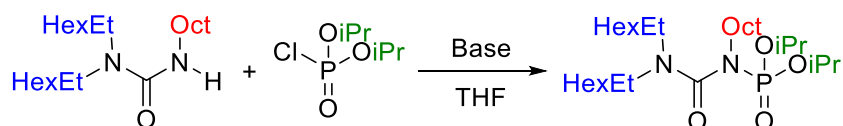


Figure 33 : Formation de la liaison N-P à partir du phosphorochloridate

Tableau 16 : Différentes conditions testées pour la formation de la liaison N-P à partir d'un phosphorochloridate

Entrée	Base		Déprotonation		O=P-Cl		Réaction		Rdt (%)
	Nature	éq.	T (° C)	Temps (min)	éq.	Temps d'ajout	T (° C)	Temps (h)	
1	<i>n</i> -BuLi /	1,05	-78	60	2	5 min	TA	1,5	13
2	Toluène	3		30				3,5	
3	<i>n</i> -BuLi /	2	TA	45	2	1 h	TA	3,5	18
4	Toluène	1,1						16	
5	<i>n</i> -BuLi / Cyclohexane	1,05	-78	40	1,1	5 min	TA	5	10
6	LiHMDS	2	TA	40	1,2	5 min	TA	17	16
7	NaH	5	70	40	3				X
8	KH	2	TA		1,2	5 min	70	7	X
9	LiCl + NEt ₃	1,2	TA	x	1,1				X

La dernière étape de cette synthèse est la mono-saponification du phosphonate de dialkyle. De nombreux réactifs ont été utilisés dans différentes conditions (Figure 34 et Tableau 17). Malheureusement, après huit essais de synthèse, la molécule finale n'a pas pu être obtenue car, dans chacun des cas, le diester de départ se dégrade durant la réaction. La dégradation est néanmoins différente selon la nature de l'énergie employée : thermique ou micro-ondes. Si la réaction est réalisée en thermique (de TA à 100 °C), c'est la liaison N-P qui se coupe pour former le carbamide correspondant. Si la réaction est réalisée à l'aide de micro-ondes, c'est la liaison N-C qui se coupe pour former l'amine secondaire correspondante.

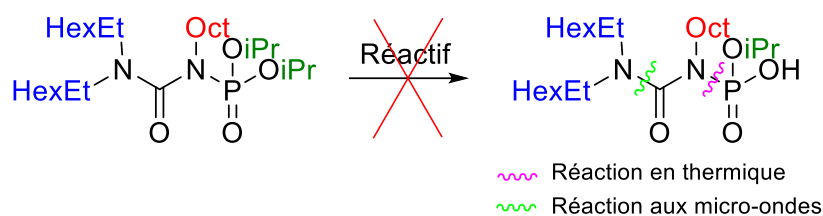


Figure 34 : Réaction de mono-saponification du phosphoramidate de di-iso-propyle

Tableau 17 : Différentes conditions testées pour la mono-saponification du phosphoramidate de di-iso-propyle

Réactif	Température	Solvant
NaOH (0,1 M)	120 °C	Eau/DMSO
NaOH (0,1 M)	100 °C	Eau/iPrOH
NaOH (0,1 M)	Micro-ondes, 150 °C	Eau/iPrOH
KOH (0,25 M)	100 °C	iPrOH
KOH (0,25 M)	Micro-ondes, 150 °C	iPrOH
TMSOK	50 °C	Tétrahydrofurane
TMSBr	Température ambiante	Dichlorométhane
Thiourée	80 °C	Acétonitrile

(3) Troisième stratégie de synthèse

La mono-saponification ne pouvant pas être réalisée lors de la dernière étape de cette synthèse, une nouvelle stratégie a été imaginée où la mono-saponification est réalisée en amont. L'objectif est de former un phosphorochloridate mono-saponifié pour le faire réagir en dernière étape avec un carbamide afin de former directement la molécule finale. Pour cela deux voies de synthèse différentes peuvent être appliquées : soit un phosphite de dialkyle est chloré en première étape puis mono-saponifié en seconde étape, soit l'inverse. Ces deux voies ont été explorées avec le phosphite de di-*iso*-propyle et le phosphite de dibutyle (Figure 35). L'agent de chloration est le NCS et le réactif utilisé pour réaliser la mono-saponification est le triméthylsilanolate de potassium (TMSOK).

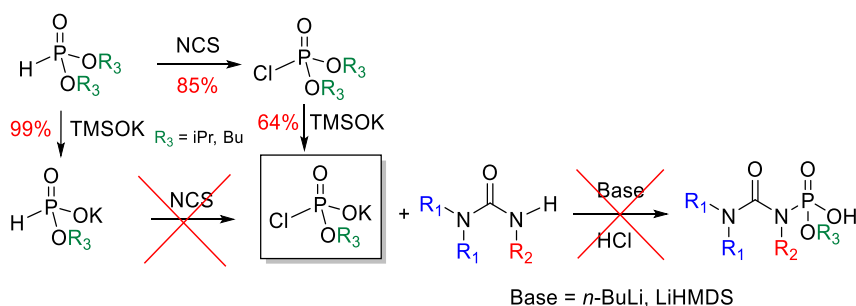


Figure 35 : Troisième stratégie de synthèse envisagée pour les APA

Cette stratégie permet d'obtenir le phosphorochloridate mono-saponifié en deux étapes. En premier lieu le phosphite de dialkyle est chloré, puis le phosphorochloridate ainsi formé est mono-saponifié. La stratégie inverse ne permet pas d'arriver à la molécule souhaitée.

Malheureusement, la dernière étape de cette synthèse ne se produit pas, bien que différentes conditions opératoires aient été testées.

(4) Quatrième stratégie de synthèse

Une dernière stratégie de synthèse a été envisagée consistant à faire réagir un carbamide sur un dichlorophosphate d'alkyle (Figure 36). Cette étape aurait permis d'obtenir un phosphoramidochloridate et ainsi d'éviter la dernière étape de mono-saponification sur le phosphonate. En effet, le phosphoramidochloridate étant plus réactif que le phosphonate, une simple hydrolyse acide aurait permis d'obtenir la molécule finale. Cette synthèse a été réalisée comme précédemment en déprotonant le carbamide par une solution de *n*-BuLi pour le faire réagir sur le dichlorophosphate d'éthyle.

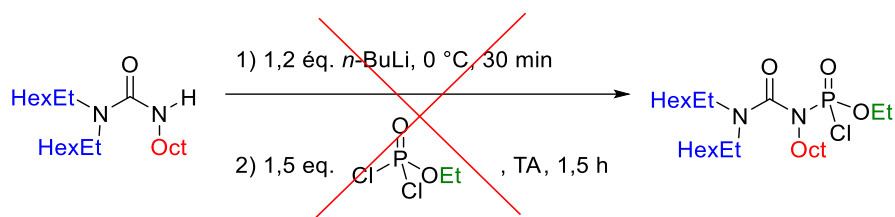


Figure 36 : Quatrième stratégie de synthèse envisagée pour les APA

Malheureusement cette étape n'a pas fonctionné et le phosphoramidochloridate souhaité n'a pas pu être obtenu.

d. Conclusion

Dans la famille des amidophosphoramidates (APA), le motif phosphoramidate est connecté de façon covalente au motif amide, la molécule bifonctionnelle résultante étant assez similaire d'un point de vue structural aux extractants de type amidophosphonate. La présence de l'azote central à la place d'un carbone devrait néanmoins apporter un effet électronique et une géométrie différente, qui pourraient améliorer les propriétés extractantes pour l'uranyle et la sélectivité.

Les calculs théoriques d'affinité réalisés en considérant deux modes de coordination des ligands avec l'uranium (lié à deux ligands bidentés, chaque ligand étant lié par ses deux fonctions P=O et C=O, ou lié à quatre ligands, comme pour les amidophosphonates) conduisent à une affinité plus forte que les amidophosphonates.

Quatre stratégies de synthèse différentes ont été imaginées et appliquées afin de préparer une molécule de cette famille mais malheureusement aucun de ces schémas réactionnels n'a donné les résultats escomptés. Seul le dérivé diester a pu être obtenu, mais lors de l'étape de mono-saponification celui-ci se dégrade dans le milieu réactionnel.

Un essai d'extraction liquide-liquide a été réalisé avec l'amidophosphoramidate de di-*iso*-propyle, mais aucune extraction d'uranyle n'a été observée.

Le temps consacré à cette famille est justifié par son fort potentiel quant à son affinité pour l' UO_2^{2+} . Cette étude illustre le risque majeur inhérent aux synthèses de nouvelles molécules polyfonctionnelles, selon les structures visées et la complexité des voies de synthèse envisagées.

Néanmoins les synthèses de cette famille ont pu être valorisées dans le cadre d'une autre application. Les carbamides intermédiaires synthétisés durant cette thèse ont été utilisés pour la séparation de l'uranium et du plutonium des produits de fission sans agent redox dans un procédé de retraitement du combustible nucléaire usé. L'utilisation des carbamides pour cette application a fait l'objet d'un dépôt de brevet.

B. Famille des *N*-oxyde pyridinephosphonates

a. Introduction sur le motif *N*-Oxyde Pyridine

Un nombre assez important de complexes de coordination de l'uranyle comportant le motif *N*-oxyde sont décrits dans la littérature, avec principalement les ligands *N*-oxyde trialkylamine (NOA) et *N*-oxyde pyridine (NOP) (Figure 37). Ce dernier est particulièrement présent sous la forme de complexes mixtes comportant des groupements β -dicétones et NOP. Dans le domaine de la chimie séparative, les premières études sur ces extractants ont été effectuées par des équipes israéliennes et russes dans les années 1960.¹¹⁸⁻¹¹⁹ La capacité des ligands *N*-oxyde pyridine à extraire les ions uranyle présents dans un milieu acide nitrique faiblement concentré est plus importante que celle du TBP, du dibutylbutylphosphonate ou du dioctylsulfoxyde.¹⁰⁸ Le caractère donneur du motif *N*-oxyde pyridine reste néanmoins inférieur à celui de l'oxyde de phosphine, comme indiqué par l'étude de plusieurs ligands bi- et trifonctionnels de type *N*-oxyde pyridine-oxyde de phosphine (NOPO, MNOPO, NOPOPO, Figure 37) dans le contexte de la séparation lanthanides/actinides trivalents.¹²⁰ Les chercheurs ont démontré que la version la plus adaptée pour la complexation des lanthanides(III) possède un pont méthylène entre le cycle aromatique et la fonction oxyde de phosphine permettant de former un cycle à 7 chaînons. L'optimum est obtenu en passant de ligands bidentates à tridentates dans le cas du ligand NOPOPO qui forme des complexes homoleptiques $\text{Ln}^{3+}:\text{Ligand}$ de type 1:2. De plus, ces ligands sont stables en milieu acide nitrique 1 M et résistent bien à la radiolyse.¹²¹

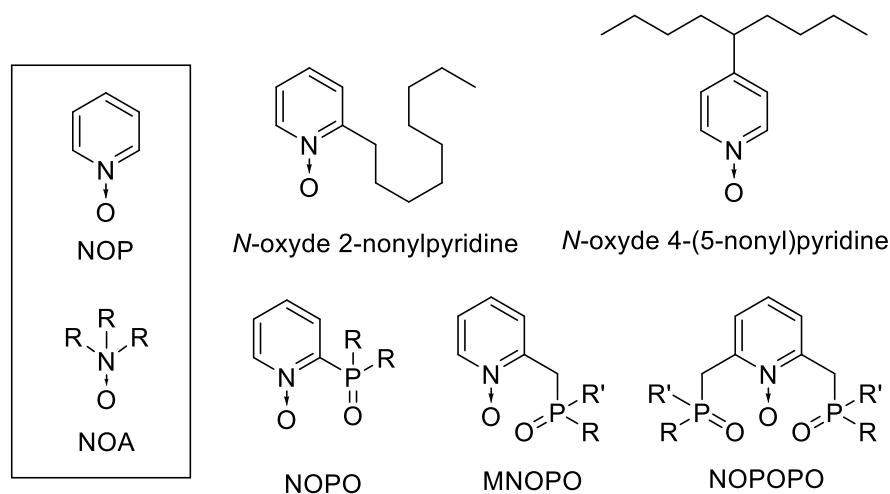


Figure 37 : Formules structurales des ligands de type *N*-oxyde pyridine décrits dans la littérature^{108, 120, 122}

La molécule *N*-oxyde 4-(5-nonyl)pyridine (Figure 37) a été utilisée comme extractant solvant neutre et son affinité pour différents éléments présents dans les milieux nitrique, chlorhydrique ou sulfurique à différentes concentrations en acide a été étudiée (Figure 38).¹²²⁻¹²⁴ Concernant ce dernier milieu, il a été mis en évidence que le coefficient de distribution de l'uranium(VI) baisse fortement avec l'augmentation de la concentration d'acide sulfurique, ce qui traduit la compétition pour l' UO_2^{2+} entre un complexant fort en phase aqueuse (SO_4^{2-}) et un extractant solvant en phase organique. L'extraction de l'acide sulfurique est très faible ($D_{\text{acide}} < 10^{-2}$) sur toute la gamme de concentrations étudiées. La sélectivité de cet extractant pour l'uranyle vis-à-vis d'autres cations diffère selon les

milieux mais reste faible (Figure 38). Cependant, l'effet de l'interaction synergique avec un échangeur cationique n'a pas été étudié.

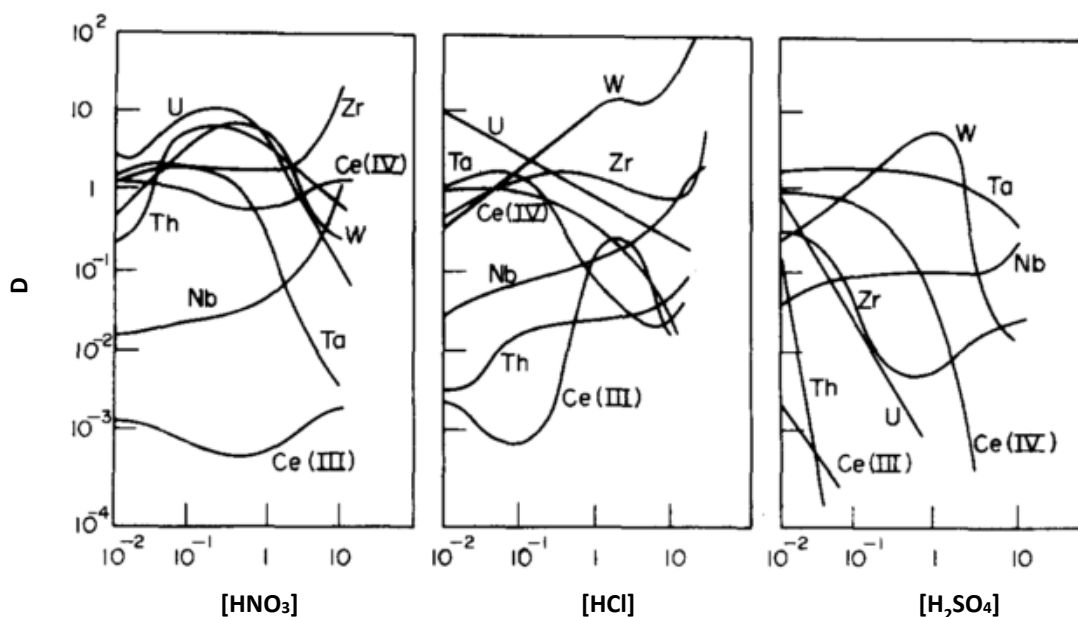
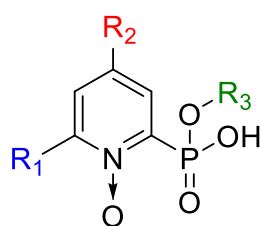


Figure 38 : Isothermes d'extraction de la N-oxyde 4-(5-nonyl)pyridine diluée à 0,1 M dans le xylène¹²²

Ces données nous conduisent à proposer la synthèse de ligands bifonctionnels en adaptant ces motifs. Une fonction N-oxyde pyridine combinée à une fonction phosphonate acide peut être imaginée (Figure 39).



**N-Oxyde PyridinePhosphonate
NOPP**

Figure 39 : Structure générale de la famille des NOPP

Grace à ce motif N-oxyde plus donneur qu'un amide, couplé directement à une fonction phosphonate acide, il est envisagé que cette famille de molécules bifonctionnelles puisse complexer l'uranyle de façon bidentate et conduire par conséquent à un très bon pouvoir extractant.

b. Évaluation de l'affinité des NOPP pour l' UO_2^{2+} par approche théorique

Tout comme la famille des APA, des calculs de chimie quantique par DFT ont permis d'évaluer l'affinité théorique de la famille des *N*-oxyde pyridine phosphonates (NOPP) pour l' UO_2^{2+} . Les calculs d'affinité ont été réalisés en considérant deux modes de coordination des ligands avec l'uranyle correspondant aux modèles structuraux A et B (Figure 40). Afin de simplifier les calculs, les modèles présentés correspondent aux structures de molécules où $R_1 = R_3 = CH_3$ et $R_2 = H$ (Figure 39).

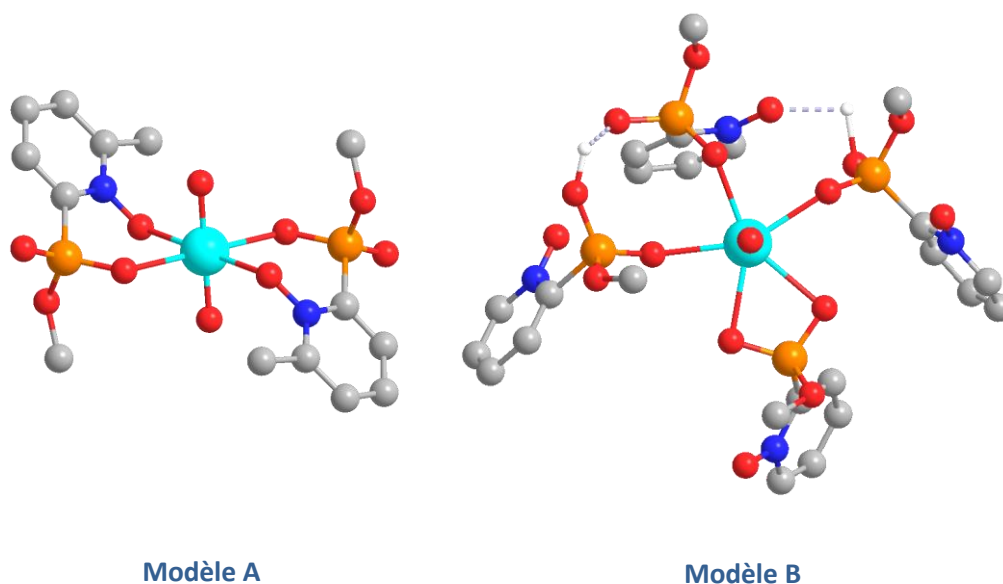


Figure 40 : Structures des modèles A et B des complexes d'uranyle en présence d'une molécule de la famille des NOPP

Les mêmes modèles que ceux étudiés dans le cas des APA ont été utilisés pour les NOPP (Modèle A : 2 ligands bidentés ; modèle B : 4 ligands avec liaisons hydrogène en sphère externe). Les résultats obtenus pour ces deux modèles sont reportés dans le Tableau 18. L'amidophosphonate DMCMPPM (Annexe 4) est pris comme référence. Pour chaque modèle structural A et B, les grandeurs reportées correspondent aux variations d'enthalpie relatives à celles obtenues pour l'amidophosphonate dans ces modèles A et B. Selon ces calculs, quel que soit le modèle structural A ou B, les deux motifs présentent une affinité théorique systématiquement plus forte que l'amidophosphonate et proche des valeurs obtenues pour les APA. Néanmoins dans le cas de NOPP plus rigides la géométrie autour du métal semble conduire préférentiellement à un mode de coordination de type bidentate comparativement au DMCMPPM.

Tableau 18 : Variations d'enthalpie associées à la formation des complexes d'uranyle avec la famille des NOPP pour les modèles A et B. Variations relatives ($\Delta\Delta H$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), la référence est l'amidophosphonate DMCMPPM

Modèle	NOPP
A	-22
B	-9

L'effet de la substitution en position R_1 et R_2 , avec $R_3 = CH_3$ (Figure 39), sur la variation d'enthalpie relative est décrit sur la Figure 41. Pour caractériser cet effet, les valeurs reportées

correspondent aux variations d'enthalpie relatives à celles obtenues pour le motif NOPP non substitué ($R_1 = R_2 = H$). L'effet le plus favorable est obtenu en insérant un groupement alkoxy en position R_2 . L'ajout d'un groupement alkoxy en *para* du *N*-oxyde permet donc de renforcer la densité électronique autour de l'oxygène par effet inductif mésomère. Ce groupement permet de gagner environ 20 kJ·mol⁻¹ par rapport à un alkyle. En revanche, l'ajout d'un alkyle en position R_1 augmente la gêne stérique dans la sphère de coordination et tend à diminuer l'affinité vis à vis de l'uranyle.

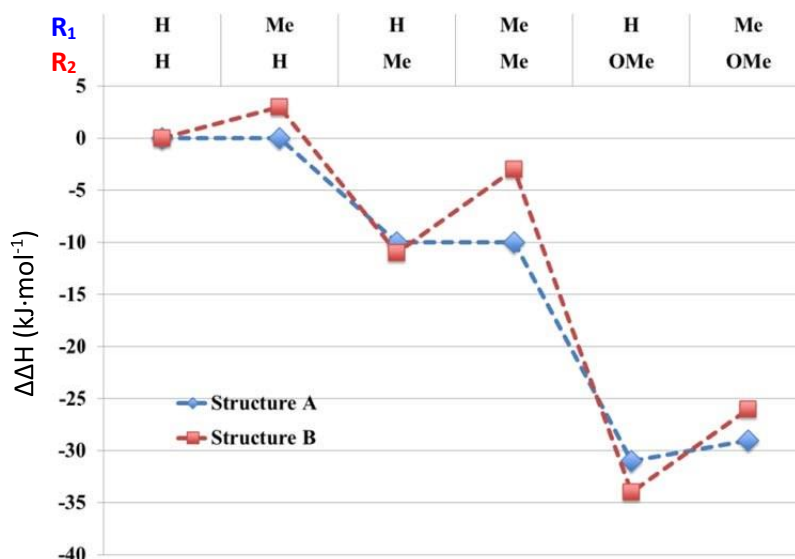


Figure 41 : Influence des substituants R_1 et R_2 du motif NOPP sur la différence d'enthalpie associée à la formation des complexes avec l'uranyle (modèles A et B). Variations relatives ($\Delta\Delta H$ kJ·mol⁻¹), la référence est la NOPP où $R_1 = R_2 = H$

En conclusion, selon les calculs DFT, les molécules NOPP présentent une forte affinité vis-à-vis de l'uranyle, plus forte que les amidophosphonates, ce qui justifie leur synthèse et l'évaluation de leurs propriétés extractantes d'autant plus qu'il sera relativement aisé de décliner plusieurs séries à base de différents groupements pour moduler leurs propriétés.

c. Synthèse de la famille des NOPP

Dans un premier temps et dans un souci de simplicité de synthèse, malgré les calculs précédents indiquant une moindre affinité théorique lorsque $R_2 = H$, les NOPP envisagées en priorité ne comportent qu'un seul groupement R_1 porté en position *ortho* sur le motif *N*-oxyde pyridine (Figure 39). L'idée première étant d'obtenir un ligand modèle simple dans un délai raisonnable permettant de valider l'approche théorique par des essais d'extraction et de complexation, le développement de molécules comportant un groupement R_2 pourrait être envisagé dans un deuxième temps ou en perspectives de ce travail.

Le schéma rétrosynthétique envisagé pour cette famille de molécules (Figure 42) a pour point de départ une pyridine di-halogénée commerciale sur les deux positions *ortho*. Ainsi, les deux premières étapes consistent à la dissymétriser en greffant un groupement alkyle (R_1) et un phosphonate de dialkyle. Dans un souci de simplicité de synthèse et de purification, il sera préférable

de poursuivre la synthèse par l'oxydation de la pyridine pour former le groupement *N*-oxyde, puis en dernière étape de réaliser la mono-saponification de la molécule.

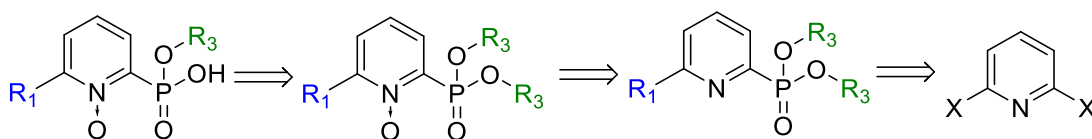


Figure 42 : Schéma rétrosynthétique envisagé pour la famille des NOPP

La pyridine envisagée comme réactif de départ de cette synthèse est la 2,6-dibromopyridine. Cette molécule a été choisie car elle est plus réactive que son homologue di-chloré. La dibromopyridine mélangée avec une solution de *n*-butyllithium permet de réaliser un échange bromo-lithien¹²⁵ et de former l'intermédiaire (6-bromopyridin-2-yl)lithium afin de rendre la pyridine nucléophile. Un iodure d'alkyle est rajouté en solution afin de réaliser une substitution nucléophile par l'intermédiaire formé.¹²⁶⁻¹²⁷ L'iodure d'alkyle choisi pour cette série de synthèse est l'iodure d'octyle (Figure 43) afin d'augmenter la lipophilie de la molécule et permettre sa solubilisation en milieu organique. Après plusieurs essais dans différentes conditions, le meilleur rendement obtenu pour cette synthèse est de 54%.

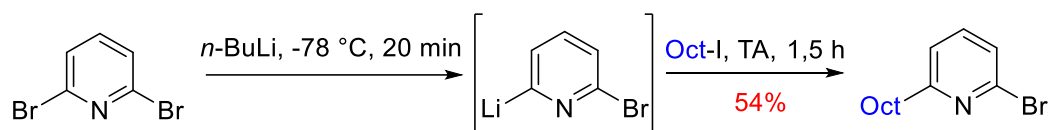


Figure 43 : Synthèse de la 2-bromo-6-octylpyridine

À partir de cet intermédiaire de synthèse, une réaction de couplage catalysée au palladium est réalisée en présence d'un phosphite de dialkyle, d'une base, d'un agent de couplage et d'un additif sous forme d'acétate.¹²⁸ Le cycle catalytique de cette réaction (Figure 44), tel que proposé par Kalek *et al.*, permet de mieux comprendre le rôle cinétique de l'additif acétate et la raison pour laquelle la base est utilisée en quantité stœchiométrique. En effet, l'ajout d'un acétate externe permet de rendre plus réactif le complexe anionique de palladium(0) (A) lors de l'addition oxydante. L'intermédiaire (C) est également très réactif et va venir coordonner le phosphite, suivi par sa déprotonation afin de former l'intermédiaire (D) qui, par élimination réductrice, va former l'arylphosphonate.

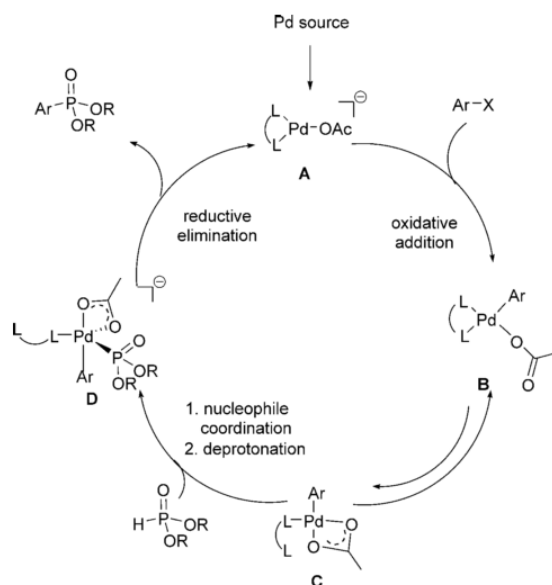


Figure 44 : Cycle catalytique de la réaction de couplage avec le phosphite de dialkyle¹²⁸

Un long travail de développement a été conduit sur cette synthèse à partir de dérivés aryl-halogénés et a permis de trouver les conditions optimales en termes de rendement et de temps de réaction. Ces conditions sont appliquées dans le cadre de ce travail (Figure 45) et permettent d'obtenir de très bons rendements à partir de deux phosphites différents. La difficulté à purifier la molécule avec un phosphonate de dibutyle justifie son rendement plus faible.

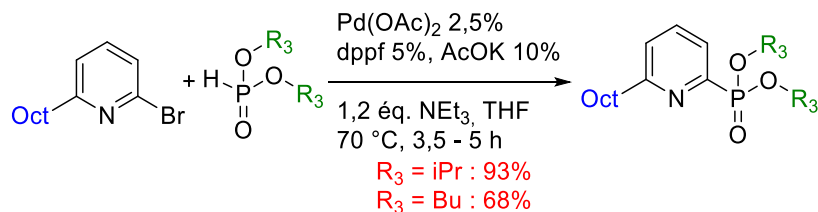


Figure 45 : Réaction de couplage pallado-catalysée avec un phosphite de dialkyle

Les premières molécules contenant des motifs *N*-oxyde pyridine ont été décrites au milieu des années 1920.¹²⁹ De nombreux réactifs ont été utilisés pour l'oxydation de l'azote de la pyridine, les plus utilisés étant l'acide *mé*ta-chloroperbenzoïque (*m*-CPBA), l'eau oxygénée en présence d'acide acétique ou bien l'acide de Caro (H₂SO₅). Dans un souci de simplicité de synthèse et de facilité de manipulation, le réactif utilisé pour l'oxydation de ces molécules est le *m*-CPBA. Il a l'avantage de pouvoir être utilisé à température ambiante et est compatible avec des molécules portant des fonctions phosphorées.¹³⁰ Après plusieurs essais d'optimisation des conditions opératoires (quantité de *m*-CPBA, temps de réaction, etc.), les meilleurs rendements obtenus pour cette étape sont de 80% pour R₃ = Bu et 66% pour R₃ = iPr (Figure 46).

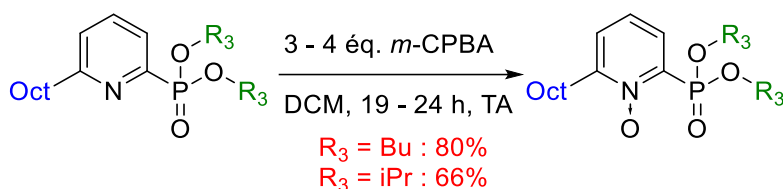


Figure 46 : Réaction d'oxydation de l'azote en présence de *m*-CPBA pour la famille des NOPP

La dernière étape de cette synthèse consiste à mono-saponifier le groupement phosphonate de dialcyle lié au motif *N*-oxyde pyridine. Pour cela, la majorité des publications décrivent l'utilisation d'un excès de soude (NaOH) ou de potasse (KOH) en solution aqueuse comme réactif, suivi d'une acidification par une solution de HCl. Selon la nature et la structure de la molécule, les temps de réaction peuvent varier de quelques heures à plusieurs jours. De plus, la lipophilie de la molécule la rend insoluble en solution aqueuse et l'ajout d'un solvant miscible à l'eau (éthanol, dioxane, etc.) est souvent nécessaire.

Il a été ainsi préférable d'utiliser un autre réactif, soluble dans les solvants organiques pour cette étape, le triméthylsilanolate de potassium (TMSOK). Ce réactif est une base organique agissant de la même façon que NaOH ou KOH. Il est largement décrit pour saponifier les acides carboxyliques mais de nombreux travaux ont prouvé son efficacité sur la mono-saponification sélective des phosphonates de dialcyle.¹³¹⁻¹³² Dans le cadre de ce travail, il permet d'obtenir le produit désiré après seulement trente minutes de réaction (Figure 47). Après différents essais, les rendements obtenus sont de 86% pour $R_3 = \text{Bu}$ et 82% pour $R_3 = \text{iPr}$.

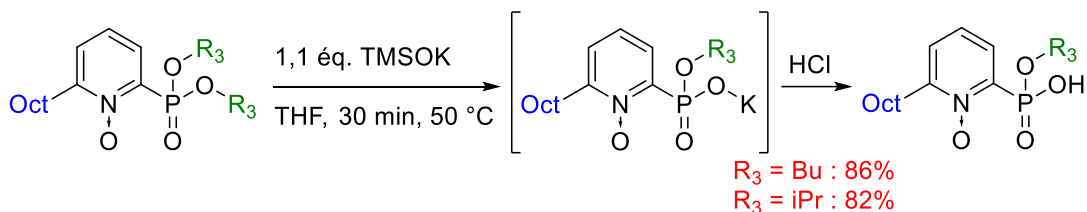


Figure 47 : Réaction de mono-saponification du phosphonate de dialcyle en présence de TMSOK

Pour cette dernière étape, la purification des bruts de synthèse est réalisée par chromatographie liquide flash sur colonne de silice greffée C18 en phase inverse. En effet, la présence d'une fonction acide sur la molécule la rend très affine avec un gel de silice classique, comprenant des groupements silanols, ce qui rend difficile la purification en phase normale. Ceci est communément observé en synthèse organique dès lors qu'une molécule contient un proton labile (alcool, acide carboxylique, etc.). Une silice greffée C18 est une silice sur laquelle des groupements octadécyle sont greffés. Les molécules protiques ont donc une affinité plus faible pour la phase stationnaire, rendant la purification plus aisée. Les deux impuretés majoritaires observées durant la purification sont la molécule sous forme de diester (réactif de départ) et la molécule sous forme d'acide phosphonique.

La synthèse de cette famille de molécule sous forme d'acide phosphonique (saponification des deux fonctions ester) a également été envisagée afin de comparer ses propriétés extractantes à celles de ses homologues sous forme de phosphonate acide. Pour cela deux réactifs ont été étudiés, le bromotriméthylsilane (TMSBr) et le TMSOK vu précédemment. Contrairement à la synthèse

précédente, un excès de réactif doit être utilisé afin de saponifier les deux fonctions esters portées par le phosphonate. Les meilleurs rendements sont obtenus lorsque 2,5 équivalents de TMSOK sont utilisés (Figure 48), cependant cette réaction reste particulièrement lente. Ceci est essentiellement dû à la formation de la deuxième fonction acide (étape limitante), la saponification du premier ester étant rapide.

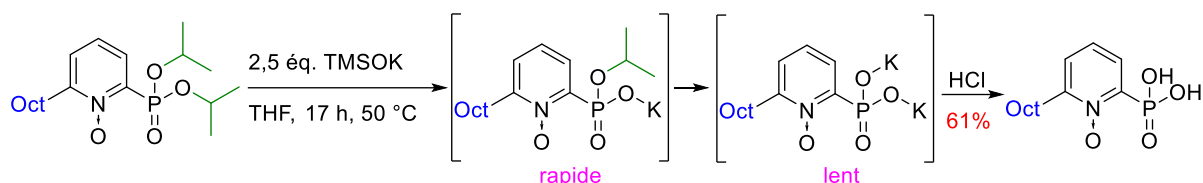


Figure 48 : Réaction de saponification totale en présence d'un excès de TMSOK

La Figure 49 rassemble les différentes étapes de la synthèse de la famille des NOPP.

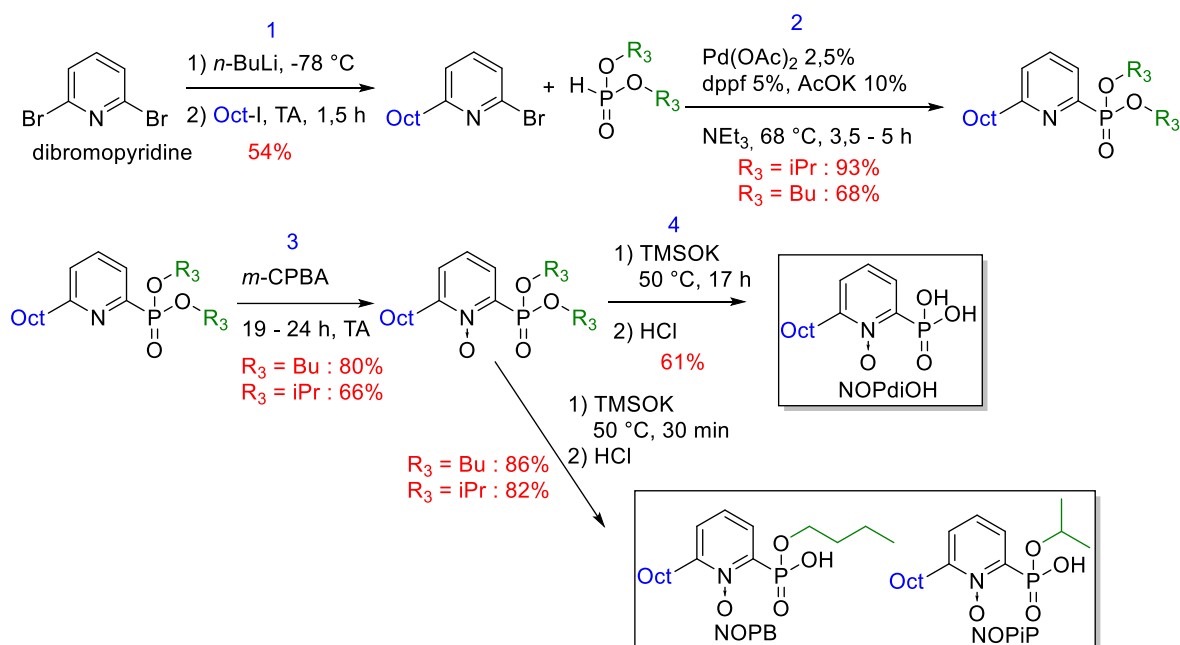


Figure 49 : Schéma de synthèse de la famille des NOPP

Les rendements globaux obtenus en quatre étapes de synthèse sont de 27% pour NOPiP ((6-octyl-2-pyridinyl-*N*-oxyde)phosphonate acide d'*iso*-propyle), 25% pour NOPB ((6-octyl-2-pyridinyl-*N*-oxyde)phosphonate acide de butyle) et 20% pour NOPdiOH (acide (6-octyl-2-pyridinyl-*N*-oxyde)phosphonique). L'ensemble des molécules synthétisées ont été caractérisées par RMN (^1H , ^{13}C , ^{31}P) et les ligands finaux également par ESI-MS en mode négatif. Les modes opératoires détaillés et les analyses sont disponibles dans le chapitre Méthode et partie expérimentale (p. 207).

d. Performance des NOPP par extraction liquide-liquide en milieu sulfurique

Afin d'évaluer les performances des NOPP, des essais d'extraction liquide-liquide en micro-tubes ont été réalisés, avant les études de coordination avec différents métaux. Tous les essais d'extraction et toutes les valeurs de coefficients de distribution et de facteurs de séparation présentés dans ce mémoire ont été comparés à ceux du DEHCNPB obtenus dans les mêmes conditions.

La NOPB et la NOPiP n'étant que partiellement solubles dans le TPH (un diluant aliphatique à longues chaînes) à 0,1 M (observation d'un léger trouble), un mélange TPH/*n*-octanol (97/3) a été choisi comme diluant. Les concentrations en ligands retenues sont de 0,05 M pour les essais en milieu sulfurique. Cette valeur a été choisie car elle correspond à la concentration en DEHCNPB utilisée pour des essais en continu réalisés sur solution sulfurique réelle (type Imouraren) au CEA Marcoule.⁷⁸ Les compositions des solutions synthétiques utilisées pour ces essais sont listées dans le Tableau 19 et rappelées en Annexe 5.

Tableau 19 : Composition des phases aqueuses sulfuriques utilisées pour tous les essais d'extraction liquide-liquide

Milieux	U/H ₂ SO ₄		Fe/H ₂ SO ₄	U, Fe/H ₂ SO ₄
[Acide] (M)	0,1			
[SO ₄ ²⁻] (M)	1,4			
C _U (g·L ⁻¹)	0,84	4,39	-	0,88
[U] (M)	3,5·10⁻³	1,84·10 ⁻²	-	3,7·10⁻³
C _{Fe} (g·L ⁻¹)	-	-	1,34	1,39
[Fe] (M)	-	-	2,40·10⁻²	2,49·10⁻²

Les concentrations **en gras** sont celles qui ont été les plus utilisées durant ce travail.

Bien que NOPB et NOPiP soient solubles dans le diluant TPH/*n*-octanol 97/3, la formation d'une émulsion à l'interface a été observée après extraction dans le cas de NOPB en milieux Fe/H₂SO₄ et U, Fe/H₂SO₄. L'utilisation du diluant TPH/*n*-octanol 90/10 permet d'empêcher la formation de cette émulsion. Des essais de solubilité ont été réalisés avec NOPdiOH et montrent que la molécule n'est pas soluble dans le mélange TPH/*n*-octanol (30/70) à la concentration de 0,02 M. Elle ne devient soluble que dans le *n*-octanol pur à une concentration de 0,01 M. De ce fait ce ligand n'est pas utilisable dans ces conditions d'extraction.

Remarque : Un coefficient de distribution (D_M) ne peut être calculé que s'il y a bonne séparation des deux phases à l'équilibre. Dans le cas d'une démixtion (émulsion ou troisième phase), seules les valeurs de pourcentage d'extraction ($\%E_M$) peuvent être données.

Tableau 20 : Coefficients de distribution (D_M), pourcentages d'extraction ($\%E_M$) et facteurs de séparation (FS) obtenus pour l'extraction en milieu sulfurique par la NOPB, la NOPIP et le DEHCNPB

Extractant	Entrée	[U] _i (M)	[Fe] _i (M)	D _U (%E _U)	D _{Fe} (%E _{Fe})	FS _{U/Fe}
NOPB	1	3,5·10 ⁻³	x	> 4200* (> 99,97%)	x	x
	2	x	2,40·10 ⁻²	x	1,4 (59%)	x
	3	3,7·10 ⁻³	2,49·10 ⁻²	1,2 (54%)	1,7 (63%)	0,7
NOPIP	4	3,7·10 ⁻³	2,49·10 ⁻²	0,2 (16%)	0,5 (34%)	0,4
DEHCNPB	5	3,5·10 ⁻³	x	> 4200* (> 99,97%)	x	x
	6	3,7·10 ⁻³	2,49·10 ⁻²	161 (99,4%)	0,7 (40%)	246

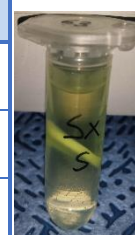
Diluant NOPB : TPH/n-octanol 90/10. Diluant NOPIP : TPH/n-octanol 97/3. Diluant DEHCNPB : TPH. [L] = 0,05 M ; [H₂SO₄] = 0,1 M ; [SO₄²⁻] = 1,4 M. *Analyses réalisées par ICP-MS

Les résultats de ces essais, présentés dans le Tableau 20, permettent de dresser les conclusions suivantes :

- En milieu sulfurique contenant uniquement de l'uranium, la NOPB a une excellente affinité pour l'uranyle ($D_U > 4200$), similaire au DEHCNPB.
- En présence de fer, cette affinité décroît considérablement ($D_U = 1,2$) à cause d'une compétition entre l'extraction des deux métaux. Cette observation est également vraie dans le cas de la NOPIP où l'extraction des deux métaux est encore plus faible.
- Dans le cas de NOPB, en faisant l'hypothèse de complexes métal:ligand de type 1:2 avec l'uranyle et 1:3 avec le fer, les phases organiques après extraction, issues d'un contact avec une phase aqueuse contenant du fer (seul ou avec de l'uranium), sont saturées en cations. Aucun ligand en excès n'est disponible pour complexer l'un ou l'autre des deux cations.

Tableau 21 : Effets de la concentration en uranium et de la nature du diluant sur la capacité de charge de la NOPB

Extractant (TPH/n-octanol)	Entrée	[U] _i (M)	[Fe] _i (M)	D _U (%E _U)	D _{Fe} (%E _{Fe})	FS _{U/Fe}
NOPB (97/3)	1	3,5·10 ⁻³	x	> 4200* (> 99,97%)	x	x
	2	1,84·10 ⁻²	x	Emulsion (94%)	x	x
	3	3,7·10 ⁻³	2,49·10 ⁻²	Emulsion (52%)	Emulsion (50%)	x
NOPB (90/10)	4	3,7·10 ⁻³	2,49·10 ⁻²	1,2 (54%)	1,7 (63%)	0,7



Emulsion

[L] = 0,05 M ; [H₂SO₄] = 0,1 M ; [SO₄²⁻] = 1,4 M. *Analyse réalisée par ICP-MS

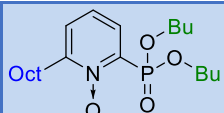
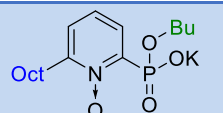
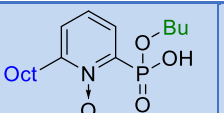
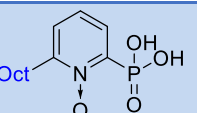
La faible capacité de charge de NOPB par rapport au DEHCNPB, observée expérimentalement par l'apparition d'une émulsion à l'interface, peut s'expliquer par la présence d'une seule longue chaîne alkyle (octyle) sur le ligand, contre trois pour le DEHCNPB (deux éthylhexyles et un octyle). En effet, alors qu'il n'y a pas de démixtion lorsque la NOPB est mise en contact avec une solution en milieu

sulfurique contenant $0,85 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ($3,5\cdot 10^{-3} \text{ M}$) d'uranyle, une émulsion se forme lorsque la concentration est de $4,39 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ($1,84\cdot 10^{-2} \text{ M}$), faisant légèrement baisser le pourcentage d'extraction.

De plus, la disparition de l'émulsion à l'interface au ratio TPH/*n*-octanol 90/10 permet d'obtenir des valeurs de coefficients de distribution et de facteur de séparation (Tableau 21). Néanmoins, l'expérience montre que les valeurs de pourcentage d'extraction restent similaires qu'il y ait ou non apparition d'une démixtion.

Une comparaison des performances d'extraction entre NOPB sous forme de phosphonate de dialcyle, NOPB mono-saponifiée sous forme de sel de potassium (NOPB-OK), NOPB et NOPB sous forme d'acide phosphonique a également été réalisée (Tableau 22).

Tableau 22 : Effets des fonctions portées par le phosphore de la NOPB sur le pourcentage d'extraction de l'uranyle et du fer

[U] = $3,7\cdot 10^{-3} \text{ M}$ [Fe] = $2,49\cdot 10^{-2} \text{ M}$	 NOPB_diester	 NOPB-OK	 NOPB	 NOPDiOH
	%E _U	< 2%	50%	52%
%E _{Fe}	< 2%	57%	50%	

[L] = 0,05 M ; [H₂SO₄] = 0,1 M ; [SO₄²⁻] = 1,4 M. *Analyse réalisée par ICP-MS

Les performances d'extraction de la NOPB sous forme mono-saponifiée avant ou après acidification (NOPB et NOPB-OK) sont similaires. La présence d'un échangeur cationique est néanmoins importante pour l'extraction de l'uranyle dans ces conditions. En effet, la forme phosphonate de dialcyle de la NOPB n'extrait ni l'uranyle ni le fer (%E_M < 2%) dans ces conditions, l'utilisation d'une molécule bifonctionnelle comportant un échangeur cationique est donc justifiée. Ce même résultat a également été observé dans le cas des amidophosphonates où la forme diester n'extrait aucun cation.⁷³ En revanche, une saponification totale du phosphonate de diester en acide phosphonique entraîne l'insolubilité de la molécule dans un mélange TPH/*n*-octanol 97/3, cette dernière étant sous forme de poudre alors que NOPB et NOPB-OK sont sous formes d'huiles.

En conclusion, le design actuel des NOPP permet de confirmer la forte affinité théorique pour l'uranyle évaluée précédemment par des calculs de DFT. Cependant, en présence de Fe³⁺, du fait de la forte affinité des NOPP pour ce métal, une compétition existe entre les complexes UO₂:NOPP et Fe:NOPP formés en phase organique. Globalement, la capacité de charge de ces molécules reste faible dans le diluant TPH/*n*-octanol 97/3, puisque dans tous les cas de saturation de la phase organique en cations, une démixtion est apparue. L'utilisation d'une quantité supplémentaire de *n*-octanol (TPH/*n*-octanol 90/10) permet d'empêcher la formation d'un précipité lors d'un contact avec une solution contenant de l'UO₂²⁺ et du Fe³⁺. L'ajout d'un groupement alcoxyle en position R₂ sur la structure de la molécule, comme proposé précédemment (p. 62), permettrait d'augmenter sa capacité de charge et de limiter l'utilisation de *n*-octanol dans le diluant.

e. Études de complexation, coordination et spéciation des NOPP avec l' UO_2^{2+} et le Fe^{3+}

Les résultats d'extraction liquide-liquide obtenus précédemment permettent de confirmer le choix du développement des NOPP quant à son affinité pour l' UO_2^{2+} . Cette forte affinité est nuancée par une forte extraction du Fe^{3+} , la molécule étant peu sélective.

Afin de comprendre la nature de cette faible sélectivité, des études de complexation, coordination et spéciation ont été menées à l'aide de différentes techniques analytiques en présence d' UO_2^{2+} et de Fe^{3+} . Dans un premier temps, ces études ont été réalisées en milieu homogène afin de connaître les propriétés coordonnantes et complexantes de cette nouvelle famille. Puis, la spéciation de l' UO_2^{2+} et du Fe^{3+} a été étudiée en phase organique après extraction liquide-liquide à partir d'un milieu sulfurique.

Pour chacune des études présentées ci-dessous, la molécule NOPB a été choisie préférentiellement pour représenter la famille des NOPP car elle présente une plus forte affinité pour les deux cations que son homologue NOPiP.

(1) Spectroscopie infrarouge

L'étude par spectroscopie infrarouge présentée ici a permis d'obtenir des informations sur le mode de coordination des molécules de la famille des NOPP en milieu homogène grâce à la mise au point d'une méthode permettant de consommer une quantité minimale de ligand. Cette méthode est inspirée de celle utilisée classiquement à partir de phases organiques après extraction.⁷⁴ Plus précisément, cette technique consiste à réaliser plusieurs extractions à partir de phases organiques contenant une concentration constante en ligand et de phases aqueuses à différentes concentrations en métal. Le but est d'analyser par infrarouge chaque phase organique après extraction et d'interpréter les décalages des bandes d'absorption en fonction du ratio ligand/métal. Cette technique, bien que représentative des conditions réelles d'extraction, a pour inconvénients de consommer une grande quantité de ligand car elle nécessite de réaliser plusieurs extractions avec une solution concentrée en extractant (*e.g.* 0,5 M) et de devoir soustraire le spectre du diluant à chaque analyse.

La technique utilisée dans ce travail consiste à réaliser plusieurs solutions contenant une concentration connue en ligand et en métal dans un solvant organique et de déposer à plusieurs reprises cette solution sur le cristal du spectromètre en faisant des séchages intermédiaires afin d'évaporer le solvant. Les phases de séchage permettent de concentrer les éléments présents en solution en faibles concentrations directement sur le spectromètre. La cinétique de complexation étant supposée rapide, des modifications spectrales peuvent être observées lorsque le ligand a une forte affinité pour le métal. Elle a donc l'avantage de pouvoir réaliser une solution unique en ligand à faible concentration, de s'abstenir des phases préliminaires d'extraction et donc d'être réalisable plus rapidement.

Dans le cadre de cette étude, plusieurs solutions de NOPB (0,001 M) et de métal ont été réalisées dans l'acétonitrile. Ce solvant a été choisi préférentiellement à un alcool (*e.g.* méthanol) afin de limiter les interactions avec la sphère de coordination des complexes. Les sels d'uranyle et de fer

hydratés utilisés sont respectivement l' $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et le $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. La composition des solutions est résumée dans le Tableau 23 :

Tableau 23 : Composition des solutions pour les études de coordination de NOPB par spectroscopie infrarouge

	UO_2^{2+}	NOPB/ UO_2^{2+}				Fe^{3+}	NOPB/ Fe^{3+}				
[M] (mM)	1,00	1,00	0,50	0,33	0,25	1,00	1,00	0,50	0,33	0,25	0,17
Ratio L/M	0	1	2	3	4	0	1	2	3	4	6

Les spectres infrarouge obtenus avec l' UO_2^{2+} et le Fe^{3+} sont présentés respectivement sur la Figure 50 et sur la Figure 52. Dans les deux cas, ils sont comparés aux spectres du métal seul et à celui de la NOPB.

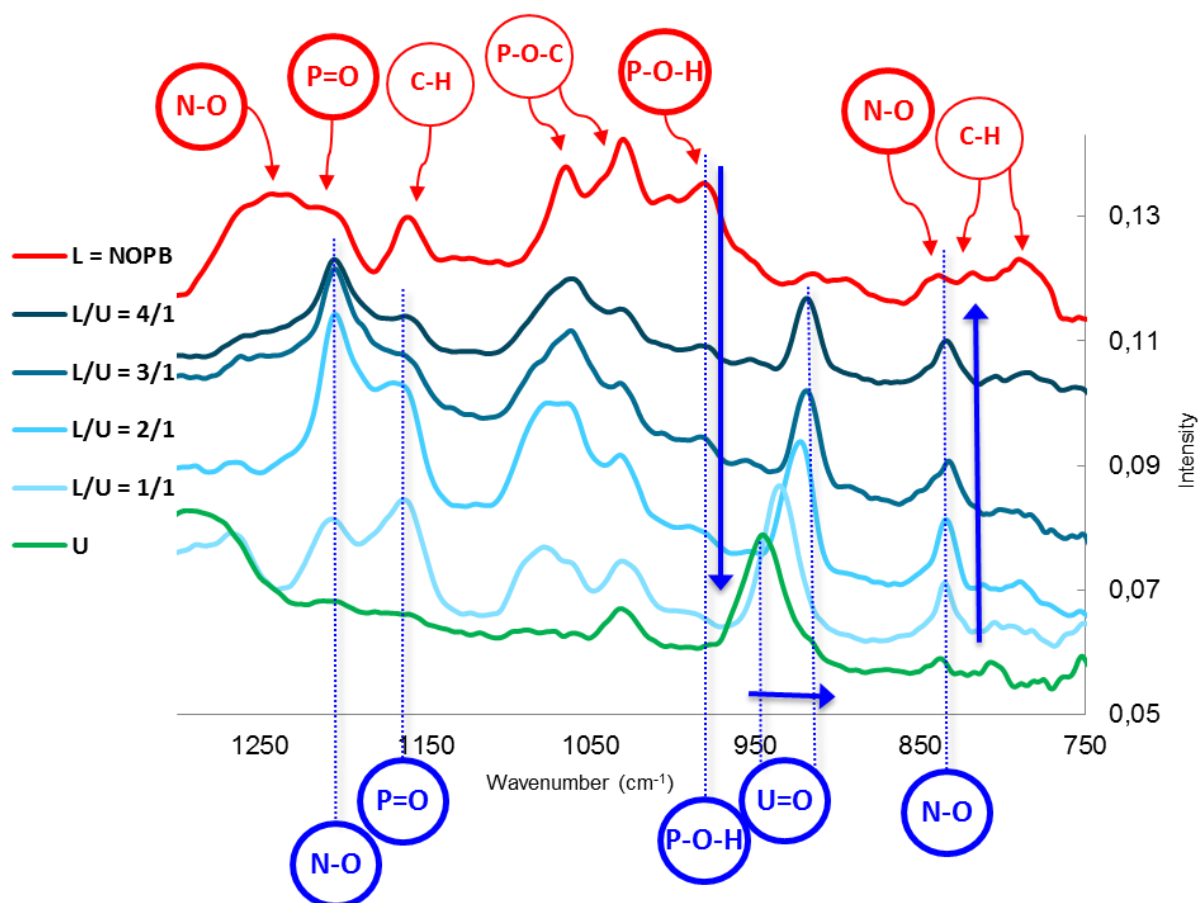


Figure 50 : Spectres IR de la NOPB (rouge), du nitrate d'uranyle (vert) et de solutions de NOPB et d' UO_2^{2+} (ligand/métal : 1/1 à 4/1, bleues) dans l'acétonitrile de 750 à 1300 cm^{-1}

D'importantes modifications spectrales liées à la coordination de l' UO_2^{2+} ont été observées. L'interprétation de ces modifications et l'attribution des bandes d'absorption (Tableau 24) ont été

réalisées grâce à la littérature et à des calculs de chimie quantique par DFT.^{74, 133-135} La zone d'intérêt est située entre 1300 et 750 cm^{-1} .

Tableau 24 : Attribution des bandes d'absorption observées sur le spectre infrarouge expérimental de la NOPB

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution
1243	$\nu(\text{N-O})$
1212	$\nu(\text{P=O})$
1161	$\nu(\text{C-H})$
1065	$\nu(\text{P-OC})$
1030	$\nu(\text{P-OC})$
982	$\nu(\text{P-OH})_{\text{lié}}$
839	$\nu(\text{N-O})$
818	$\nu(\text{C-H})$
790	$\nu(\text{C-H})$

Dans un premier temps, la bande caractéristique de la liaison P-OH se situe à 980 cm^{-1} et non vers les 880 cm^{-1} , ce qui indique que le ligand serait sous forme liée en solution (formation d'un dimère). En effet, deux spectres infrarouge théoriques du DEHCNPB ont été calculés par O. Pecheur et al.,⁷⁴ l'un sous forme de monomère et l'autre sous forme de dimère (Figure 51). Ces calculs ont permis de montrer que la bande caractéristique de la liaison P-OH se situe vers les 880 cm^{-1} lorsqu'il est sous forme de monomère et vers les 980 cm^{-1} lorsqu'il est sous forme de dimère.

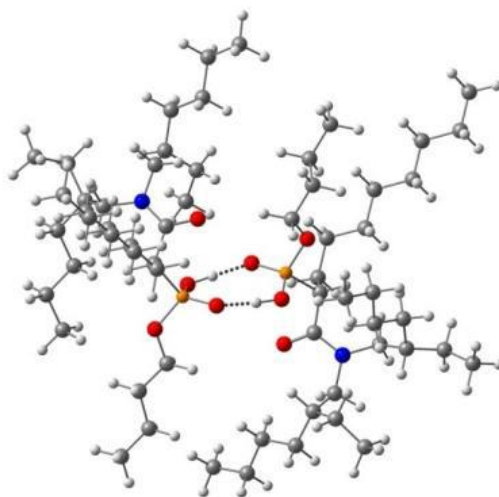


Figure 51 : Structure du DEHCNPB sous forme de dimère⁷⁴

Plusieurs modifications caractéristiques des spectres infrarouge de la NOPB et de l' $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ sont observées lors de l'ajout de ligands :

- La bande d'élongation de la liaison N-O (1243 cm^{-1}) se décale vers les basses fréquences (1206 cm^{-1}) indiquant la participation du N-oxyde pyridine à la coordination de l'uranyle.

- La bande d'élongation de la liaison P=O (1212 cm^{-1}) se décale également vers les basses fréquences (1170 cm^{-1}) indiquant la participation du phosphonate à la coordination de l'uranyle.
- La bande caractéristique de la liaison U=O de l'uranyle (945 cm^{-1}) se décale vers les basses fréquences, ce qui est caractéristique d'un apport d'électrons à l'uranyle. Ce décalage a déjà été observé sur des complexes uranyle/acétone.¹³⁶
- L'intensité de la bande de vibration de la liaison P-OH (982 cm^{-1}) diminue lorsqu'il y a présence d'uranyle indiquant une déprotonation de la molécule.
- La bande de vibration de la liaison N-O (839 cm^{-1}) se décale légèrement vers les basses fréquences (833 cm^{-1}) et augmente en intensité lorsqu'il y a présence d'uranyle. Des calculs par DFT montrent également l'augmentation de cette bande de vibration lorsque la liaison N-O coordonne l'uranyle.

La bande de vibration de la liaison U=O se décale de 26 cm^{-1} entre le nitrate d'uranyle seul et la solution contenant quatre ligands pour un uranyle (Tableau 25). La valeur de ce $\Delta\nu$ est bien plus élevée que celle observée dans le cas du DEHCNPB⁷⁴ ou du modèle synergique HDEHP/TOPO,¹³⁷ suggérant une très forte affinité de la molécule pour l'uranyle. Ce résultat est en adéquation avec les résultats d'extraction liquide-liquide et les calculs théoriques présentés précédemment.

Tableau 25 : Variation de la fréquence de vibration de la liaison U=O en fonction du ratio NOPB/ UO_2^{2+}

Ratio NOPB/ UO_2^{2+}	$\nu(\text{U=O})\text{ (cm}^{-1}\text{)}$
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ seul	945
1	935
2	923
3	919
4	919

Des essais ont également été réalisés dans les mêmes conditions avec le nitrate de fer(III). Les spectres infrarouge obtenus avec le fer sont présentés sur la Figure 52.

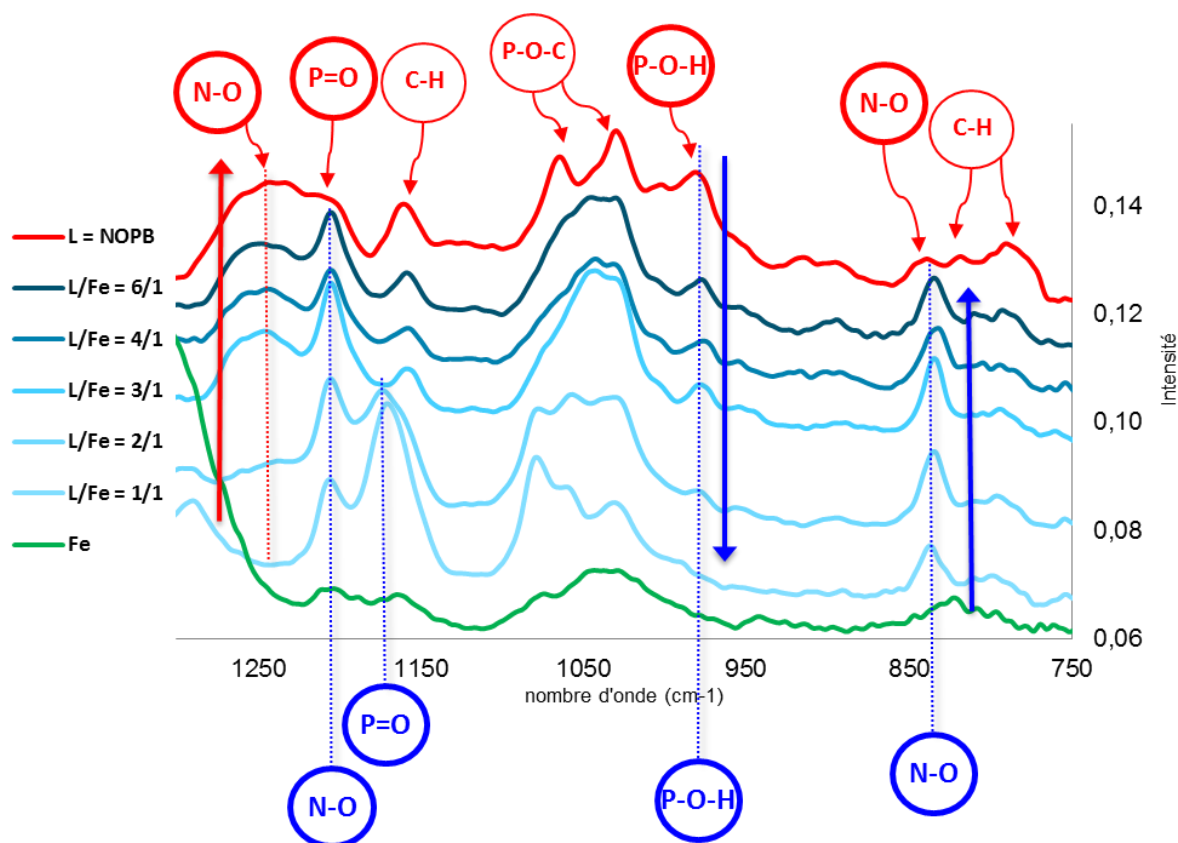


Figure 52 : Spectres IR de la NOPB seule (rouge), du nitrate de fer(III) (vert) et de solutions de NOPB et d' UO_2^{2+} (ligand/métal : 1/1 à 6/1, bleues) dans l'acétonitrile de 750 à 1300 cm^{-1}

Les modifications spectrales liées à la NOPB, observées dans le cas de l'uranyle lors de l'ajout de ligands, se retrouvent dans le cas du fer, à savoir :

- Le même type de décalage vers les basses fréquences des liaisons N-O et P=O sont observées.
- La diminution de la bande d'absorption de la liaison P-OH et l'augmentation et le décalage vers les basses fréquences de celle de la liaison N-O à 839 cm^{-1} sont également observées.

Ces essais permettent de conclure d'une part que la NOPB dans l'acétonitrile est sous forme liée et d'autre part que les groupements phosphonate acide et N-oxyde pyridine participent à la coordination de l' UO_2^{2+} et du Fe^{3+} dans ces conditions. De plus, il est montré que le phosphonate acide joue bien son rôle d'échangeur cationique. Concernant les ratios Ligand/Métal utilisés, dans les deux cas on remarque une diminution de l'évolution des spectres aux ratios 2/1 et 3/1 pour l' UO_2^{2+} et le Fe^{3+} respectivement, suggérant la formation préférentielle des complexes UO_2 :Ligand de type 1:2 et Fe:Ligand de type 1:3.

(2) Spectrophotométrie UV-visible

La constante de protonation (K_{a1}) de NOPB ainsi que les constantes de complexation ($\log\beta_i$) de NOPB avec l' UO_2^{2+} et le Fe^{3+} ont été déterminées par spectrophotométrie UV-visible. Une étude de

compétition entre NOPB et le DEHCNPB a également été mise au point afin d'évaluer l'affinité relative de NOPB vis-à-vis du DEHCNPB.

Les expériences de protonation et de complexation ont été réalisées en milieu chlorure car, contrairement aux nitrates, les ions chlorure n'absorbent pas dans le domaine UV. Ce remplacement est possible du fait que les ions nitrates ne sont pas impliqués dans la sphère de coordination des métaux et sont complètement dissociés dans les phases liquides. Les ligands étant insolubles dans l'eau, toutes les manipulations se sont déroulées dans un milieu méthanol/eau 75/25 (proportions volumiques).

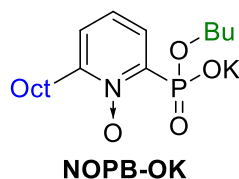


Figure 53 : Molécule NOPB-OK utilisée pour la détermination des pK_a et des $\log\beta$, par spectrophotométrie UV-visible

Les deux méthodes d'analyse (mode batch et mode continu), détaillées dans le chapitre Méthode et Partie expérimentale (p. 236) ont été utilisées pour ce travail en suivant les bandes d'absorption caractéristiques du ligand en UV. La méthode d'analyse en mode batch a été utilisée pour la détermination des constantes d'équilibre (pK_a et $\log\beta_i$) et la méthode d'analyse en mode continu a été utilisée pour les expériences de compétition NOPB/DEHCNPB. Les modes opératoires sont décrits dans l'Annexe 6. Les solutions mères de cations ont été dosées par ICP-AES et chaque spectre a été réalisé à force ionique constante ($[KCl] = 0,1 \text{ M}$). Dans le cas des analyses réalisées en mode batch, chaque solution de complexe a été préparée par pesées successives des réactifs afin de tenir compte de la contraction volumique entre le méthanol et l'eau. Les volumes exacts ajoutés ont ensuite été déterminés par prise en compte de la densité des solutions mères.

Pour la détermination des constantes de protonation, la variation des spectres a été observée en fonction du pH. Pour les expériences de complexation, la variation des spectres sera observée en fonction du rapport $[\text{métal}]/[\text{ligand}]$ (M/L) à un pH fixe. Dans chaque cas le ligand utilisé est NOPB sous forme saponifiée avant acidification (NOPB-OK) tel que représenté dans la Figure 53. Toutes les expériences ont été effectuées à température ambiante contrôlée (21 °C).

Détermination de la constante de protonation pK_{a1} de NOPB

Les spectres d'absorption de NOPB dissous dans un mélange MeOH/H₂O (75/25) en fonction de la quantité de protons ajoutés (pH = 7 à 0,91) sont représentés sur la Figure 54. Les conditions opératoires sont détaillées en Annexe 6. À pH neutre, le spectre d'absorption UV de NOPB-O⁻ seul présente une bande d'absorption intense à 225 nm qui correspond à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ des électrons du cycle pyridine et une bande d'absorption moins intense à 267 nm.¹³⁸ La diminution du pH de la solution conduit à une baisse d'intensité des deux bandes d'absorption, due à la protonation de la molécule et à un effet bathochrome sur la bande à 267 nm, cette dernière se décalant à 273 nm.

D'autre part, on note la présence de points isobestiques à 213, 235 et 243 nm, ce qui permet de conclure que seules deux espèces sont présentes en solution.

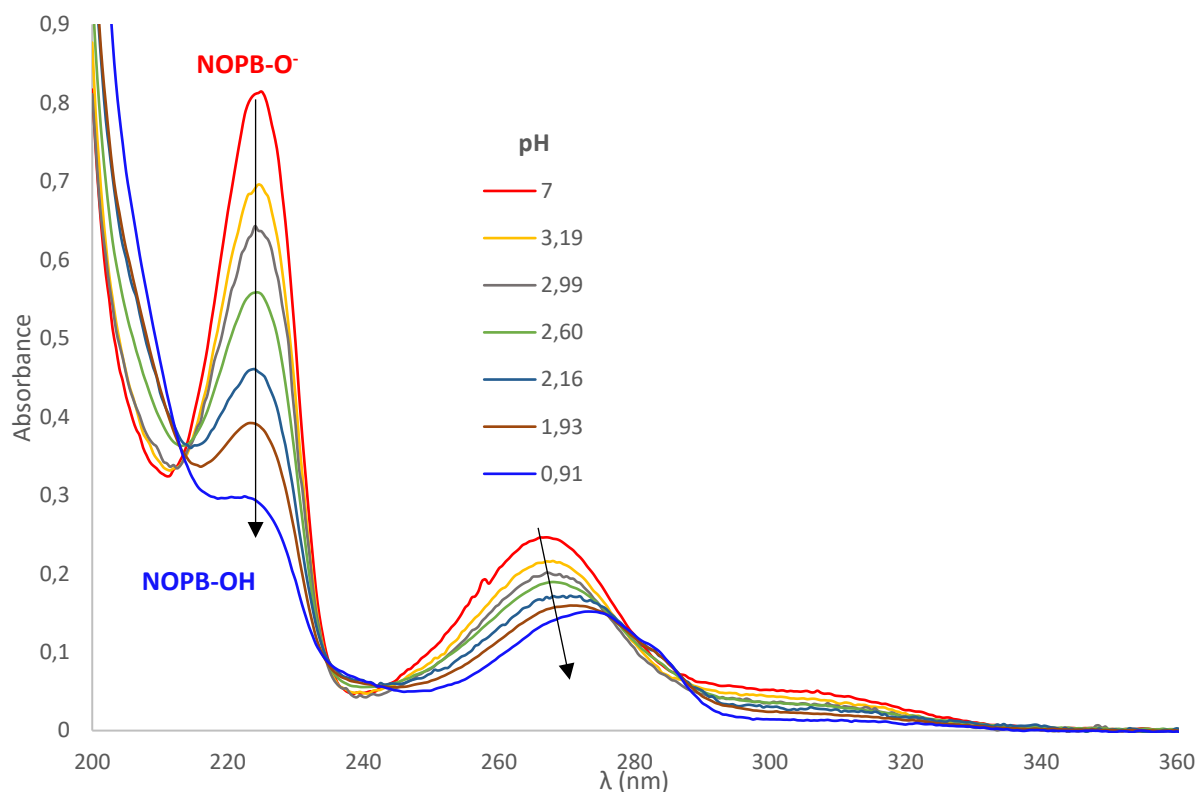
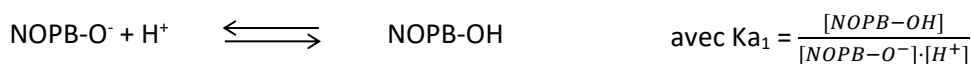


Figure 54 : Variation du spectre d'absorption de NOPB en fonction du pH, $[NOPB] = 2,5 \cdot 10^{-5} M$, milieu chlorure, MeOH/H₂O (75/25), $l = 1 cm$, 21 °C

La valeur de la constante de protonation de NOPB est calculée avec le programme HypSpec. Un traitement des données entre 210 et 360 nm permet de mettre en évidence une étape de protonation. Le meilleur résultat est obtenu en considérant l'équilibre :



pour une valeur de $pK_{a1} = 2,5 \pm 0,1$.

Remarque : L'incertitude donnée pour les valeurs des constantes d'équilibre (pK_{a_i} et $\log \beta_i$) est l'incertitude liée à l'ajustement mathématique de la constante et elle n'est représentative que de la différence entre l'absorbance théorique et expérimentale. Une faible valeur de cette incertitude permet de confirmer la convergence des résultats et valide les hypothèses établies sur le nombre de protons impliqués dans la protonation ou, le cas échéant, sur la stœchiométrie du complexe formé. L'incertitude réelle, qui ferait intervenir les incertitudes des nombreux équipements analytiques utilisés (densimètre, balance, ICP-AES, etc.) ainsi que celles dues aux prélèvements par pipette, n'a pas été déterminée. Cette incertitude sera évaluée de la même manière pour la détermination des prochaines constantes d'équilibre.

Détermination du pH de travail pour la détermination des constantes de complexation $\log\beta$

La constante de complexation de l' UO_2^{2+} a été déterminée en milieu chlorure dans le mélange MeOH/H₂O (75/25) à pH constant. Le choix du pH a été crucial pour la réalisation et l'interprétation des résultats. Le pK_{a1} de NOPB étant de 2,5, il a été choisi de réaliser les analyses à un pH supérieur ou égal à 4,5 (2 points supérieurs au pK_{a1}) afin que la quantité de ligand protoné soit négligeable. Ainsi NOPB sera présent au moins à 99% sous sa forme déprotonée (NOPB-O⁻). La minimisation de la compétition proton/cation permet de simplifier la détermination des constantes de stabilité conditionnelles.

D'un autre côté, le pH des solutions ne doivent pas dépasser un certain seuil. En effet, au-delà d'un certain pH, l'uranyle précipite sous forme d'hydroxydes ($\text{UO}_2(\text{OH})_2$) rendant impossible la complexation de l' UO_2^{2+} . Le diagramme potentiel-pH (Figure 55) de l'uranium en solution aqueuse permet de dresser une zone de pH adaptée à la complexation de l' UO_2^{2+} par la NOPB en milieu homogène. Le pH de précipitation de l' $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ dépend de différents paramètres comme notamment la température, la concentration totale en uranium et la force ionique. Le produit de solubilité (pK_s) de l' $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ a été fixé à 22 après avoir rassemblé plusieurs valeurs trouvées dans la littérature.¹³⁹⁻¹⁴¹

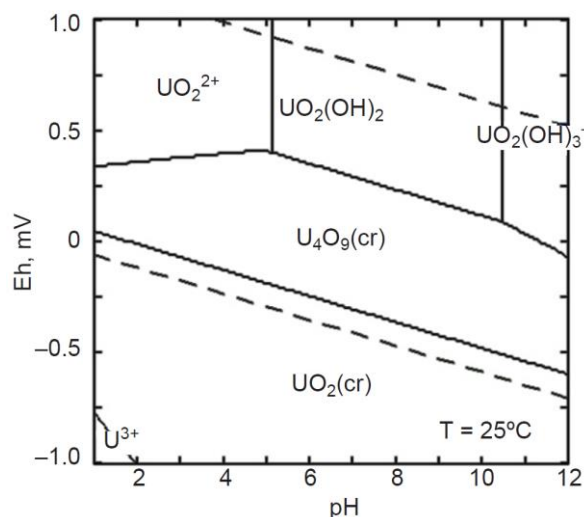
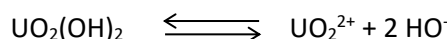


Figure 55 : Diagramme potentiel-pH de l'uranium en solution aqueuse à 25 °C, $[\text{U}]_{\text{tot}} = 10^{-5} \text{ M}$. La ligne pointillée représente la zone de stabilité de l'eau¹⁴².

L'équilibre de précipitation de l' $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ étant :



Le pH de précipitation a été déterminé à partir de l'équation du produit de solubilité (Équation 1) :

$$K_s = [\text{UO}_2^{2+}] \cdot [\text{HO}^-]^2 \quad \text{avec } [\text{HO}^-] = 10^{(\text{pH} - \text{pK}_e)}, \text{ pK}_e = 14 \text{ et } \text{pK}_s = 22$$

Équation 1

Après passage au logarithme, l'Équation 2 permet de déterminer le pH de précipitation de l' $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ en fonction de la concentration en UO_2^{2+} à 25 °C :

$$pH = \frac{6 - \log([UO_2^{2+}])}{2}$$

Équation 2

Ainsi, pour une concentration en UO_2^{2+} d'environ 10^{-5} M, le pH de précipitation de l' $UO_2(OH)_2$ sera d'environ 5,5. C'est pourquoi, pour la réalisation de ces analyses, le pH a été strictement maintenu constant à la valeur de $4,7 \pm 0,2$ comme précisé dans la Figure 56.

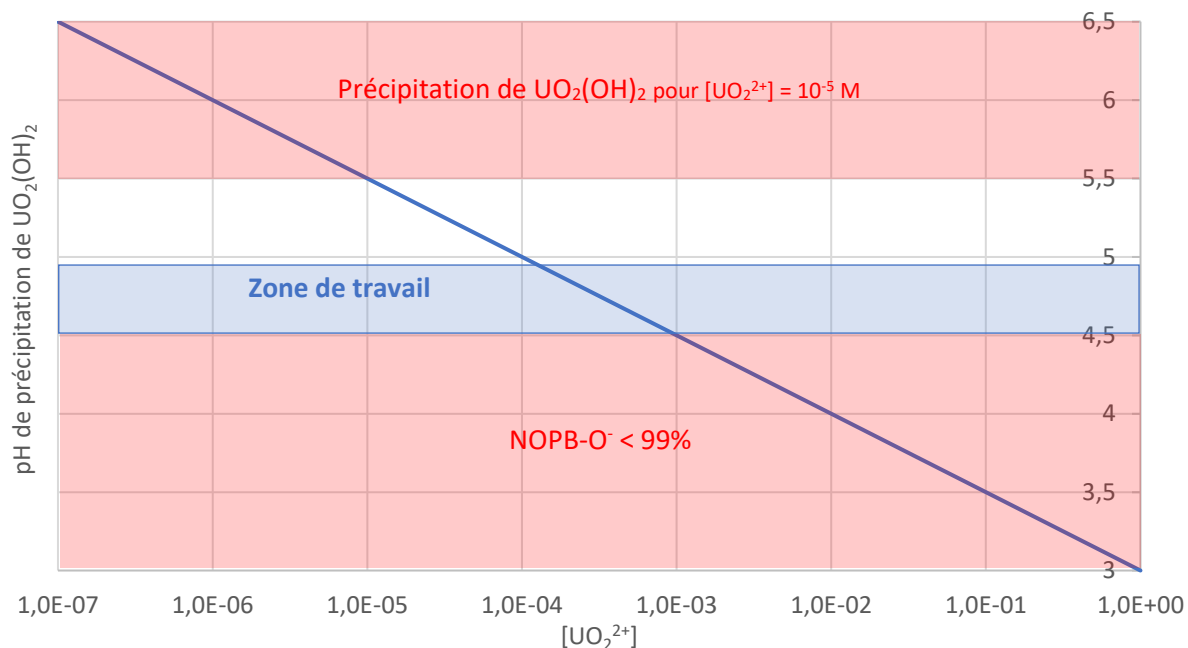


Figure 56 : pH de précipitation de $UO_2(OH)_2$ en fonction de $[UO_2^{2+}]$. Les zones rouges représentent les valeurs de pH incompatibles à la complexation de l' UO_2^{2+} par NOPB. La zone bleue représente la valeur de pH appliquée, $pH = 4,7 \pm 0,2$

Dans le cas du fer, le diagramme potentiel-pH (Figure 57) est beaucoup plus restrictif quant au choix de la zone de travail, le pH de précipitation du $Fe(OH)_3$ étant plus bas. Le produit de solubilité (pK_s) du $Fe(OH)_3$ a été fixé à 37 après avoir rassemblé plusieurs valeurs trouvées dans la littérature.¹⁴³⁻¹⁴⁴

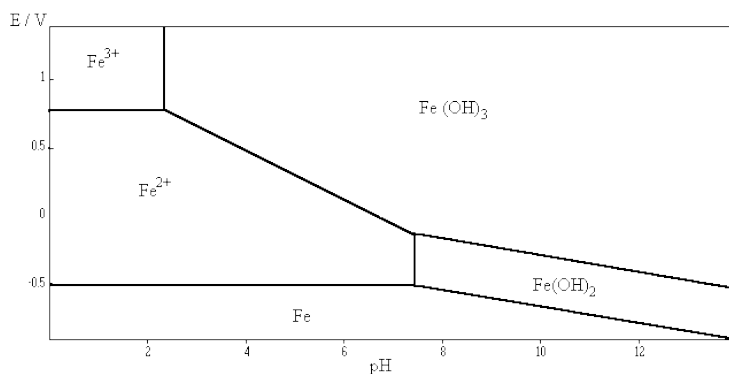
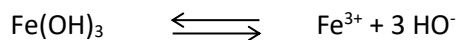


Figure 57 : Diagramme potentiel-pH du fer en solution aqueuse à 25 °C, $[Fe]_{tot} = 10^{-2} M$ ¹⁴⁵

L'équilibre de précipitation du $\text{Fe}(\text{OH})_3$ étant :



Le pH de précipitation a été déterminé à partir de l'équation du produit de solubilité (Équation 3) :

$$K_s = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{HO}^-]^3 \quad \text{avec } [\text{HO}^-] = 10^{(\text{pH} - \text{p}K_e)}, \text{ p}K_e = 14 \text{ et } \text{p}K_s = 37$$

Équation 3

De même que précédemment, l'Équation 4 permet de déterminer le pH de précipitation du $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en fonction de la concentration en Fe^{3+} à 25 °C :

$$\text{pH} = \frac{5 - \log([\text{Fe}^{3+}])}{3}$$

Équation 4

Ainsi, pour une concentration en Fe^{3+} d'environ 10^{-6} M, le pH de précipitation du $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sera d'environ 3,7 (contre 2,3 pour $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-2}$ M, comme indiqué sur la Figure 57). Malheureusement, à ce pH-là, le ligand NOPB ne sera pas entièrement sous sa forme déprotonée. Les analyses ne peuvent donc pas être réalisées de la même façon que précédemment à cause d'une incompatibilité entre la zone de précipitation du $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et de la zone de prédominance de NOPB sous sa forme déprotonée ($\text{pH} > 4,5$), comme représenté en Figure 58.

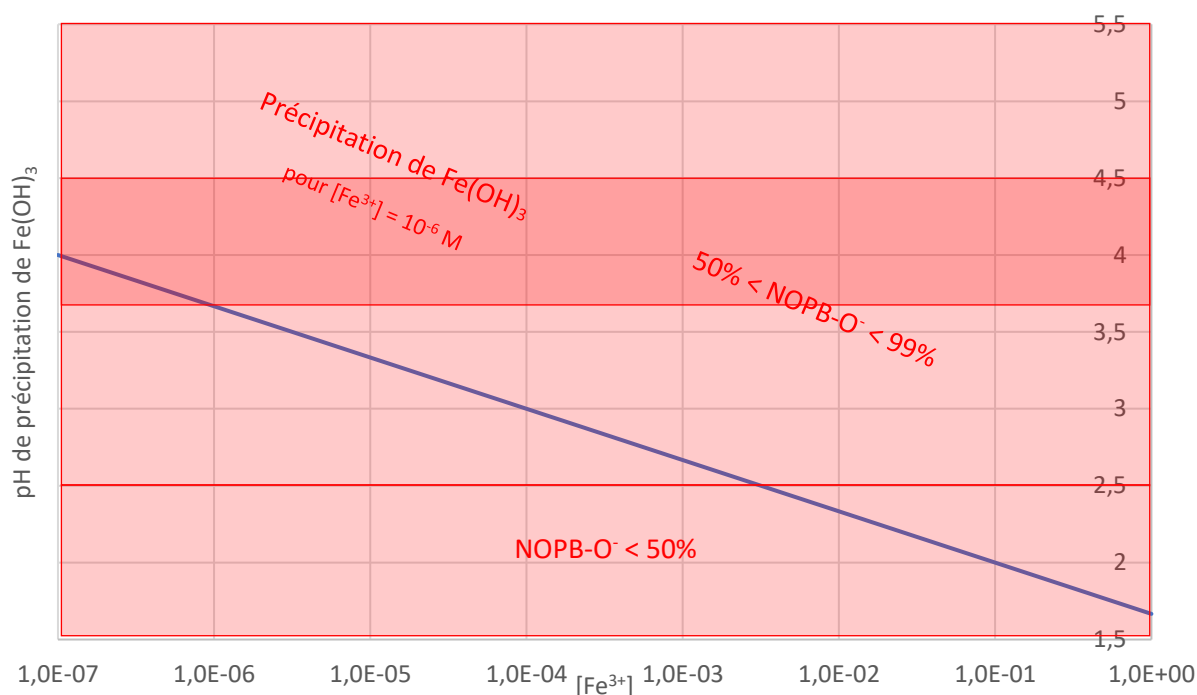


Figure 58 : pH de précipitation de Fe(OH)₃ en fonction de [Fe³⁺]. Les zones rouges représentent les valeurs de pH incompatibles à la complexation du Fe³⁺ par NOPB

Malgré l'incompatibilité des différentes zones de pH à la complexation du fer(III), une technique a cependant été mise en place afin de mesurer le $\log\beta_i$. Au lieu de réaliser les solutions dans un mélange MeOH/H₂O, les différentes solutions ont été réalisées dans un mélange MeOH/HCl 0,1 M afin de maintenir le pH à environ 1,8. Ainsi, après mélange des différents réactifs (notamment NOPB et Fe³⁺), le pH de la solution a été lentement ajusté de pH ≈ 1,8 à pH = 4,7 ± 0,2 afin de privilégier la complexation à la précipitation du Fe(OH)₃. Cette technique n'est réalisable qu'en émettant l'hypothèse d'une cinétique de complexation rapide entre NOPB et Fe³⁺. Les différents protocoles sont disponibles en Annexe 6.

Détermination des constantes de complexation de NOPB avec l'UO₂²⁺ et le Fe³⁺

Les solutions de chlorure d'uranyle utilisées sont préparées à partir d'une solution mère de nitrate d'uranyle. L'UO₂²⁺ est précipité sous la forme d'hydroxyde UO₂(OH)₂ par ajout d'une solution de soude puis dissous dans l'acide chlorhydrique dilué (pH ≈ 3). Les solutions de chlorure de fer(III) utilisées sont préparées par dissolution directe du sel ferrique hexahydraté FeCl₃·6H₂O. Les spectres d'absorption de NOPB en fonction de la quantité de cations UO₂²⁺ et Fe³⁺ ajoutés sont respectivement représentés sur la Figure 59 et la Figure 60.

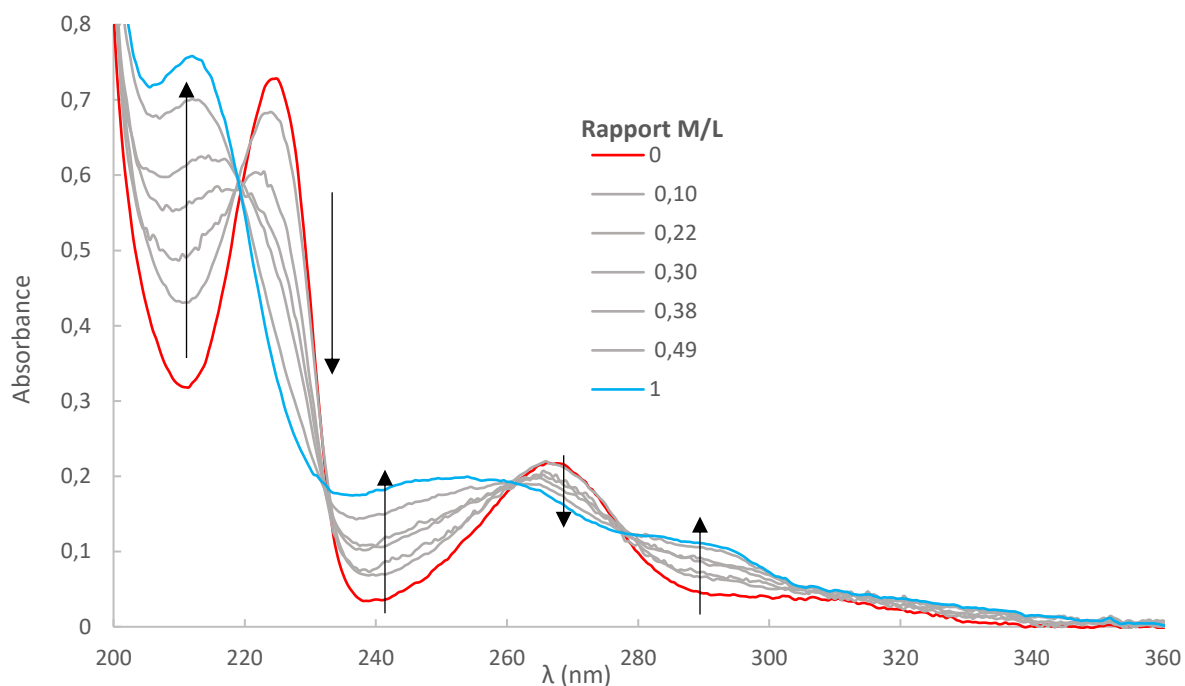


Figure 59 : Variations du spectre d'absorption de NOPB en fonction du rapport M/L ($[UO_2^{2+}]/[NOPB]$), $[NOPB] = 2,5 \cdot 10^{-5} M$, $pH = 4,7 \pm 0,2$, milieu chlorure, MeOH/H₂O (75/25), $l = 1 cm$, 21 °C

L'augmentation de la concentration en UO_2^{2+} entraîne l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption à 212 nm liée à la complexation de la molécule. La présence de quatre points isobestiques à 219 nm, 233 nm, 263 nm et 278 nm indique l'existence de seulement deux espèces en solution et donc la formation probable d'un seul complexe.

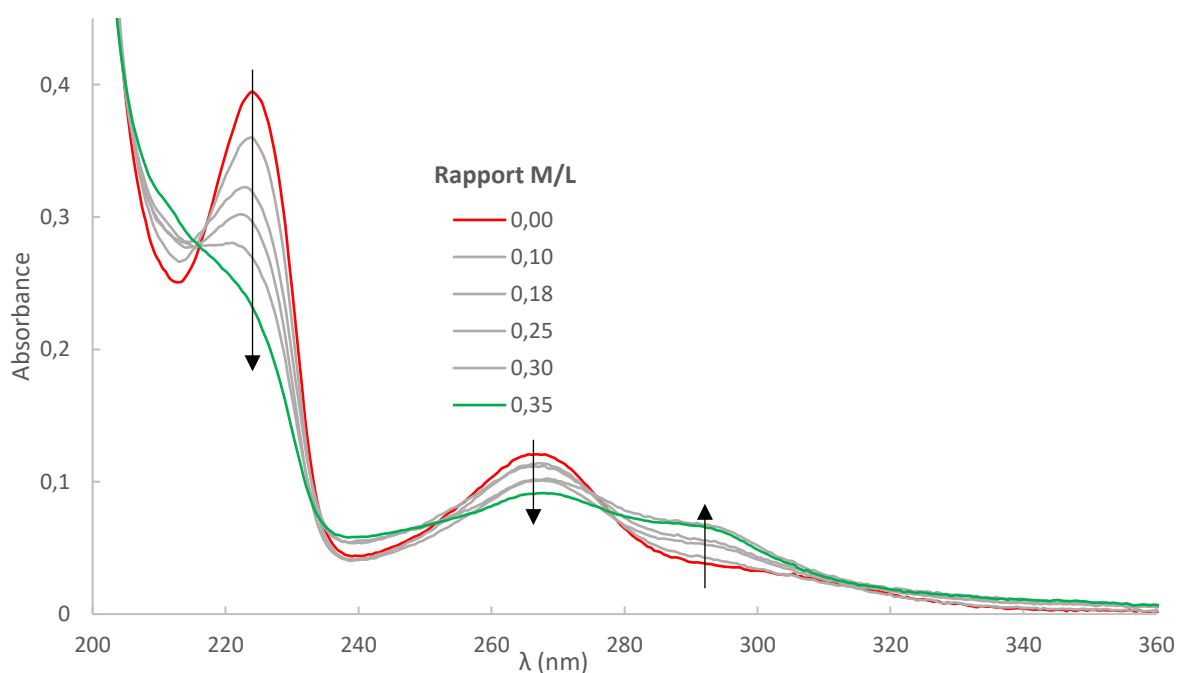
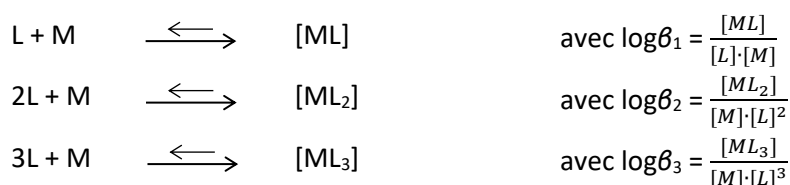


Figure 60 : Variations du spectre d'absorption de NOPB en fonction du rapport M/L ($[Fe^{3+}]/[NOPB]$), $[NOPB] = 1,0 \cdot 10^{-5} M$, $pH = 1,8 \rightarrow 4,7 \pm 0,2$, milieu chlorure, MeOH/HCl 0,1 M (75/25), $l = 1 cm$, 21 °C

L'augmentation de la concentration en Fe^{3+} entraîne la disparition de la bande d'absorption à 225 nm liée à la complexation de la molécule. La présence d'un point isobestique à 216 nm indique l'existence de seulement deux espèces en solution et donc la formation probable d'un seul complexe.

Dans les deux cas, les ratios M/L utilisés sont très faibles et suffisent à observer des modifications spectrales importantes. L'ajout de faibles quantités de métal par rapport au ligand entraînant de grandes modifications spectrales justifie d'une grande affinité de ce ligand pour les métaux étudiés. Les valeurs des constantes de complexation ont été déterminées entre 210 nm et 360 nm par traitement mathématique des données spectrales avec le logiciel HypSpec et le logiciel Specfit.¹⁴⁶⁻¹⁴⁷ Les données spectrales ont également permis de déterminer la stœchiométrie du complexe étudié dans les deux cas. Le traitement statistique des données s'ajuste et confirme le modèle suivant proposant la coordination successive de plusieurs ligands déprotonés NOPB (L) autour du fer ou de l'uranyle (M) :



Pour ces deux titrations il a été nécessaire de considérer les métaux comme des espèces absorbantes au vu de leurs coefficients d'absorptions dans la zone de mesure. Pour cela les spectres ont été enregistrés (Figure 61) à des concentrations de $5,0 \cdot 10^{-5}$ (UO_2^{2+}) et $2,50 \cdot 10^{-4}$ M (Fe^{3+}) puis fixés dans les modèles de traitement. Les facteurs d'analyse indiquent la présence de nouvelles espèces absorbantes durant la titration et les constantes de stabilité conditionnelles extraites sont $\log\beta_2 = 10,6 \pm 0,3$ pour la complexation de l' UO_2^{2+} et $\log\beta_3 = 16,9 \pm 0,8$ pour la complexation du Fe^{3+} . Ces constantes correspondent aux espèces de stœchiométrie 1:2 (UO_2 :NOPB) et 1:3 (Fe:NOPB). Dans le cas de l'uranyle en fixant une valeur de $\log\beta_2 = 10,6$ il a été possible d'ajuster une nouvelle espèce de stœchiométrie 1:3 (U:NOPB) pour une valeur de $\log\beta_3 = 13,6 \pm 0,4$ mais il est possible que cela ne soit qu'une espèce « calculée » permettant d'obtenir un meilleur ajustement des données sans réelle présence en solution.

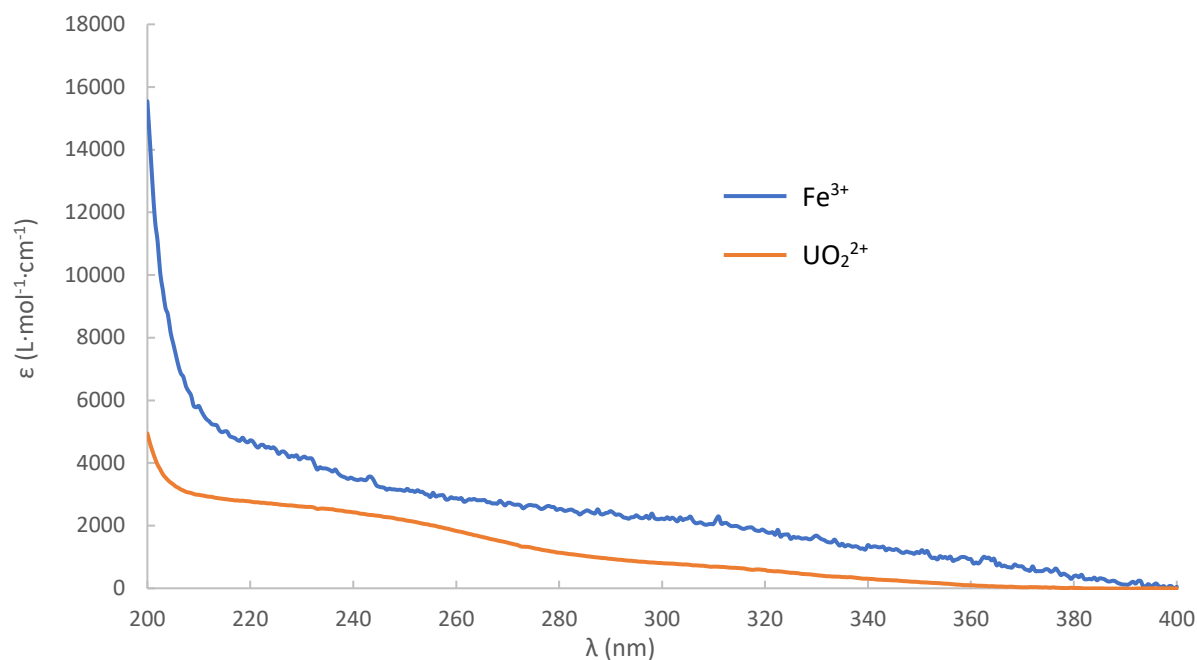


Figure 61: Spectres calculés d' UO_2^{2+} et de Fe^{3+} à partir des spectres d'absorption. $[UO_2^{2+}] = 5,0 \cdot 10^{-5} M$, $[Fe^{3+}] = 2,50 \cdot 10^{-4} M$, $pH = 4,7 \pm 0,2$, milieu chlorure, MeOH/H₂O (75/25), $l = 1 cm$, 21 °C

Ces valeurs des deux constantes de complexation sont dans la norme pour des équilibres successifs de complexation de ligands bidentés à des métaux, particulièrement pour le Fer.¹⁴⁸ Cela indique une bonne affinité de la NOPB pour les deux cations. Néanmoins si l'on considère les deux $\log\beta_3$, on observe un facteur 1000 de complexation pour le fer et même plus si l'on considère les espèces 1:3 et 1:2, pour le Fe^{3+} et l' UO_2^{2+} , respectivement. Cette bonne affinité va dans le sens des résultats obtenus précédemment (p. 68) lors des essais d'extraction liquide-liquide montrant une très forte extraction des deux métaux lorsqu'il n'y a que l'un des deux métaux en phase aqueuse. De plus, lorsqu'il y a présence d' UO_2^{2+} et de Fe^{3+} en solution, la coextraction non sélective des deux cations va également dans le sens d'une affinité équivalente.

Une analyse factorielle, réalisée par le logiciel HypSpec, sur la plage de longueurs d'onde donnée a également permis de déterminer la stœchiométrie des complexes formés en phase homogène MeOH/H₂O. Il en ressort que le complexe formé entre l' UO_2^{2+} et NOPB est de type 1:2 et que le complexe formé entre le Fe^{3+} et NOPB est de type 1:3.

Détermination par compétition de l'affinité relative de NOPB et DEHCNPB pour l'uranyle

Dans le cadre de ce travail, il a été intéressant d'évaluer la différence d'affinité entre les ligands NOPB et DEHCNPB pour l'uranyle et de développer une méthode applicable dans le futur à d'autres ligands. En effet, comme démontré précédemment (p. 68), ces deux molécules montrent une excellente affinité pour ce cation ($D_U > 4200$). Cette démarche permettra également d'évaluer une différence de stabilité entre les deux ligands et d'en déduire une constante de complexation pour le DEHCNPB dans ces conditions. En effet, le DEHCNPB n'absorbant quasiment pas pour des longueurs

d'onde supérieures à 240 nm (Figure 62), la détermination directe du $\log\beta_i$ n'aurait pas pu être réalisable par spectrométrie UV-visible.

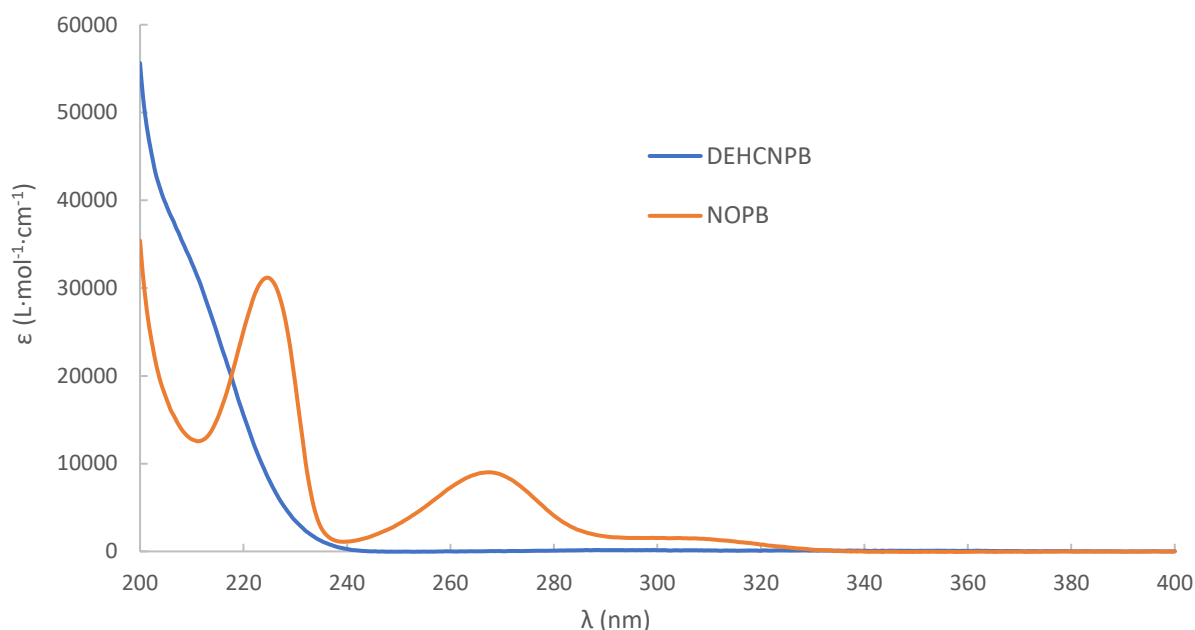


Figure 62 : Spectres calculés de NOPB et de DEHCNPB à partir des spectres d'absorption. $[NOPB] = [DEHCNPB] = 2,5 \cdot 10^{-5}$ M, $pH = 4,7 \pm 0,2$, milieu chlorure, MeOH/H₂O (75/25), $l = 1$ cm, 21 °C

Les deux expériences ont été réalisées en suivant la méthode d'analyse en mode continu. Afin de comparer les spectres de NOPB avec l' UO_2^{2+} , en l'absence (Figure 59) ou en présence (Figure 63) de DEHCNPB, une solution d'uranyle a été ajoutée dans une solution contenant les ligands NOPB et DEHCNPB à des concentrations équivalentes.

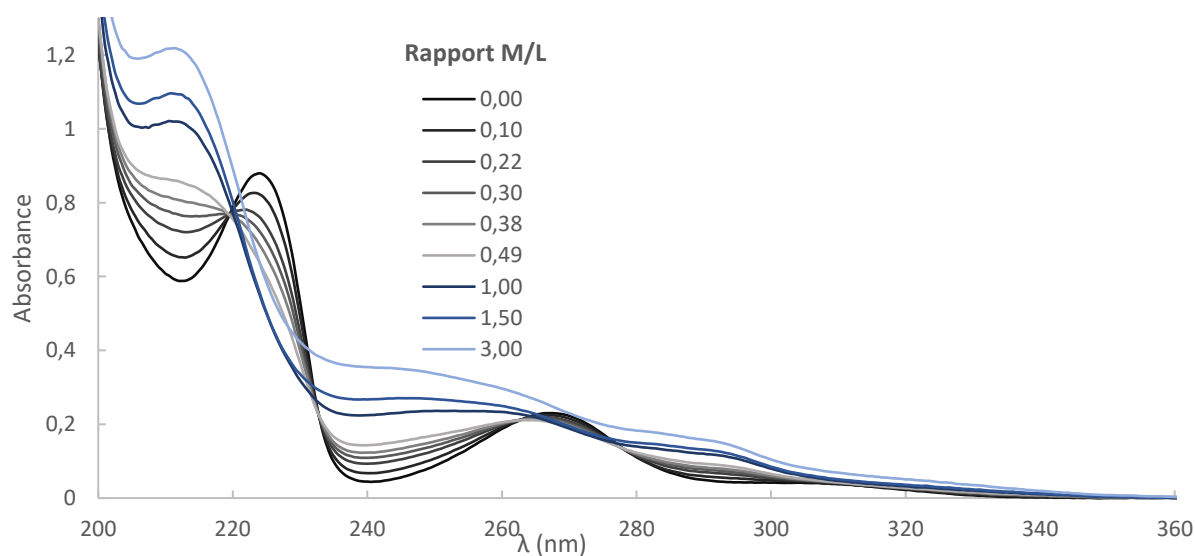


Figure 63 : Variations du spectre d'absorption du mélange NOPB/DEHCNPB ($[NOPB] = [DEHCNPB] = 2,5 \cdot 10^{-5}$ M) en fonction du rapport M/L ($[UO_2^{2+}]/[NOPB]$), $pH = 4,7 \pm 0,2$, milieu chlorure, MeOH/H₂O (75/25), $l = 1$ cm, 21 °C

L'augmentation de la concentration en UO_2^{2+} entraîne l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption à 212 nm. Cette nouvelle bande d'absorption est identique à celle observée précédemment pour le NOPB lorsqu'il n'y avait pas de DEHCNPB présent en solution (Figure 59). De plus, la présence des quatre points isobestiques à 219 nm, 233 nm, 263 nm et 278 nm pour les ratios M/L allant de 0 à 0,5, identiques à ceux observés précédemment, permettent de confirmer la formation préférentielle du complexe de type 1:2 entre NOPB et l'uranyle. Ainsi, pour des rapports de concentration identiques entre NOPB et DEHCNPB seul le complexe de NOPB se forme indiquant un facteur important entre les constantes de stabilité des espèces de stœchiométrie 1 :2 pour les deux ligands et permet donc de confirmer que NOPB a une meilleure affinité pour l'uranyle que le DEHCNPB.

Le traitement statistique des données par le logiciel Specfit¹⁴⁶⁻¹⁴⁷ entre 235 et 360 nm nous a permis de déterminer d'après les facteurs d'analyse la présence de 3 espèces absorbantes donc potentiellement le ligand NOPB, l'espèce 1:2 ($\text{UO}_2\text{:NOPB}$) ainsi que l'uranyle. Une constante de stabilité est extraite correspondant à l'espèce de stœchiométrie 1:2 (U:NOPB) pour un $\log\beta_2 = 10,4 \pm 0,7$ valeur similaire à celle obtenue lors de la complexation directe de NOPB avec l'uranyle. Il a également été possible d'ajuster la présence d'une espèce non absorbante (le ligand n'absorbe quasiment pas dans la zone de longueur d'onde considérée et par conséquent ses complexes non plus) de stœchiométrie 1:2 ($\text{UO}_2\text{:DEHCNPB}$) pour un $\log\beta_2 = 5,8 \pm 0,4$. Ce fort différentiel tend à confirmer l'affinité préférentielle pour le NOPB dans le mélange des deux ligands considérés.

Au vu de ces résultats, il a été intéressant de quantifier cette différence d'affinité et de calculer un $\Delta(\log\beta_2)$ entre la complexation de l'uranyle par NOPB et par DEHCNPB. La deuxième expérience consiste donc à rajouter une solution de DEHCNPB dans une solution de NOPB et d' UO_2^{2+} au ratio M/L = 0,5. De ce fait, l'espèce de départ est le complexe de stœchiométrie 1:2 ($\text{UO}_2\text{:NOPB}$) et l'objectif est de déplacer les équilibres vers la formation du complexe de stœchiométrie 1:2 ($\text{UO}_2\text{:DEHCNPB}$) par ajout d'un fort excès de ce ligand. Cette compétition permettra de déterminer la différence d'affinité entre les deux ligands vis-à-vis de l'uranyle. Les spectres d'absorption du complexe de NOPB avec l'uranyle au ratio M/L = 0,5 en fonction de la quantité de DEHCNPB ajoutés sont représentés sur la Figure 64.

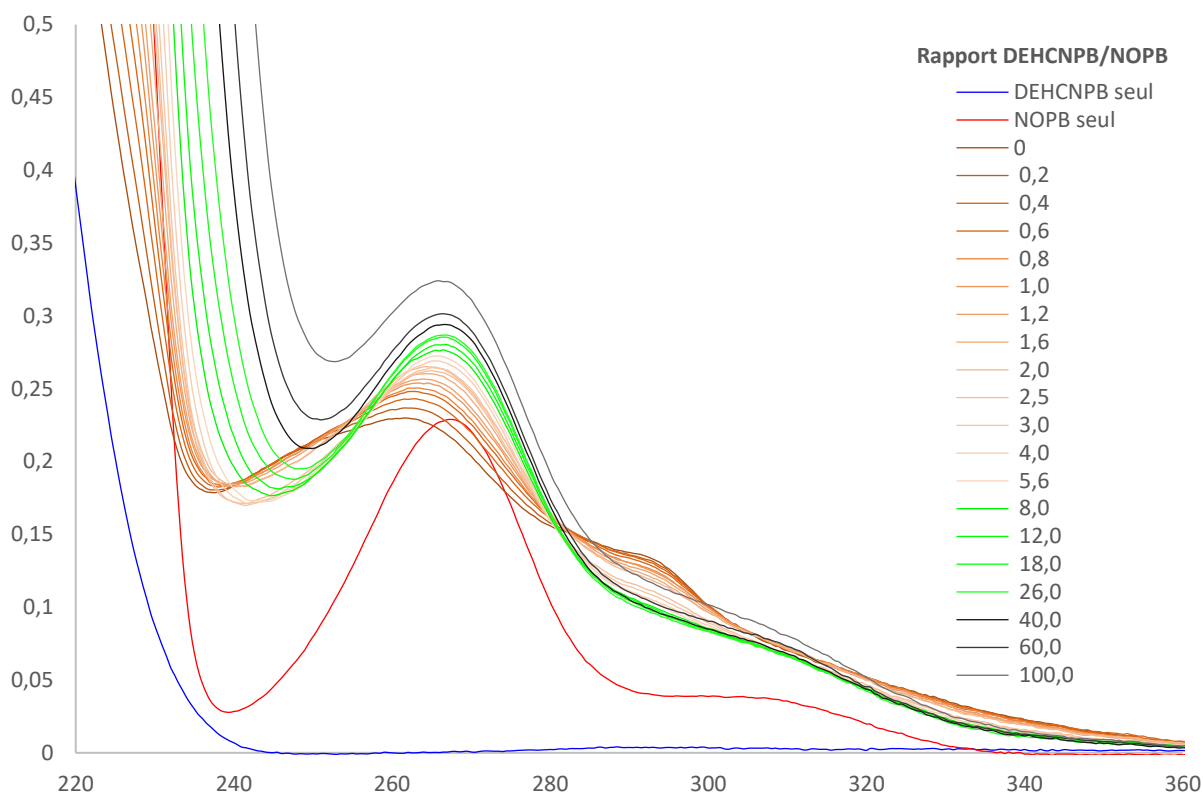


Figure 64 : Variations du spectre d'absorption du mélange $UO_2^{2+}/NOPB=0,5$ ($[UO_2^{2+}] = 1,25 \cdot 10^{-5} M$, $[NOPB] = 2,50 \cdot 10^{-5} M$) en fonction de l'ajout d'une solution de DEHCNPB, $pH = 4,7 \pm 0,2$, milieu chlorure, MeOH/H₂O (75/25), $l = 1 cm$, 21 °C

Cet essai permet de confirmer qu'aux faibles ratios DEHCNPB/NOPB (de 0 à 8), de très faibles modifications spectrales sont observées justifiant la meilleure affinité de NOPB pour l'uranyle par rapport au DEHCNPB. Les plus grandes modifications spectrales sont observées au-delà du ratio 8 démontrant un déplacement de l'équilibre de complexation de NOPB avec l' UO_2^{2+} au profit de la complexation de DEHCNPB avec l' UO_2^{2+} . Ce déplacement d'équilibre progressif peut être quantifié par traitement mathématique des données spectrales avec le logiciel Specfit. En considérant les ligands NOPB et DEHCNPB, le complexe de stœchiométrie 1:2 ($UO_2:NOPB$) comme espèce absorbante et en fixant son $\log\beta_2$ à une moyenne de 10,5 on obtient une valeur de $\log\beta_2 = 6,2 \pm 0,3$ pour le complexe de stœchiométrie 1:2 ($UO_2:DEHCNPB$). Le différentiel de stabilité représenté par la différence entre les deux constantes de stabilité $\Delta(\log\beta_2)$ est de 4,3 ou 4,7 en considérant la première expérience. Ces valeurs confirment bien la différence d'affinité pour les deux ligands et cette méthode pourra dans le futur être utilisée pour d'autres ligands en utilisant le DEHCNPB comme référence.

Cette étude par spectrophotométrie UV-visible a permis de déterminer la constante de protonation pK_{a1} , les constantes de complexation $\log\beta_i$ de NOPB avec l' UO_2^{2+} et le Fe^{3+} et la stœchiométrie des complexes formés en phase homogène. Les valeurs trouvées de $\log\beta_i$ permettent de montrer que NOPB a une bonne affinité tant pour l' UO_2^{2+} que pour le Fe^{3+} avec une préférence pour ce dernier, en accord avec les résultats d'extraction liquide-liquide. Les études de compétition entre NOPB et DEHCNPB ont permis de montrer que NOPB a une plus forte affinité pour l' UO_2^{2+} que DEHCNPB, en accord avec les essais réalisés par spectroscopie IR et les calculs de chimie théorique.

(3) Spectrométrie de masse

Afin d'obtenir des informations sur le mode de coordination de NOPB en phase organique lors de l'extraction liquide-liquide, la stœchiométrie des complexes formés a été déterminée par spectrométrie de masse à source d'ionisation électrospray (ESI-MS). Cette technique permet d'observer aussi bien les complexes formés que les ligands libres qui apparaissent sous forme protonée ou déprotonée selon le mode d'ionisation. Des ions sont générés en phase gazeuse en nébulisant par un flux d'azote une solution sortant de l'extrémité d'un capillaire électriquement chargé. Le spectre obtenu est exprimé en masse/charge (m/z). Plusieurs études ont montré un bon accord entre la spéciation en solution et celle observée en phase gazeuse pour des complexes métalliques présents dans des solutions à l'équilibre thermodynamique.¹⁴⁹⁻¹⁵¹ Cette technique est présentée plus en détail dans le chapitre Méthode et Partie expérimentale (p. 240).

Tableau 26 : Phases organiques de complexes de NOPB analysés par ESI-MS

Extractant (TPH/ <i>n</i> -octanol)	[U] _i (M)	[Fe] _i (M)	%E _U	%E _{Fe}
NOPB (97/3)	$3,5 \cdot 10^{-3}$	x	> 99,97%	x
	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$2,49 \cdot 10^{-2}$	52%	50%

Les échantillons analysés par ESI-MS sont les phases organiques, diluées cent fois dans le méthanol, après extraction liquide-liquide à partir de deux milieux sulfuriques comme représenté dans le Tableau 26. Les spectres de masse en mode positif et en mode négatif correspondant aux complexes formés avec NOPB et l' UO_2^{2+} ainsi que les résultats de fragmentations MS² sont respectivement représentés en Figure 65, Figure 66 et Figure 67. Les spectres de masse en mode positif correspondant aux complexes formés avec NOPB et le mélange d' UO_2^{2+} et de Fe^{3+} sont représentés en Figure 68.

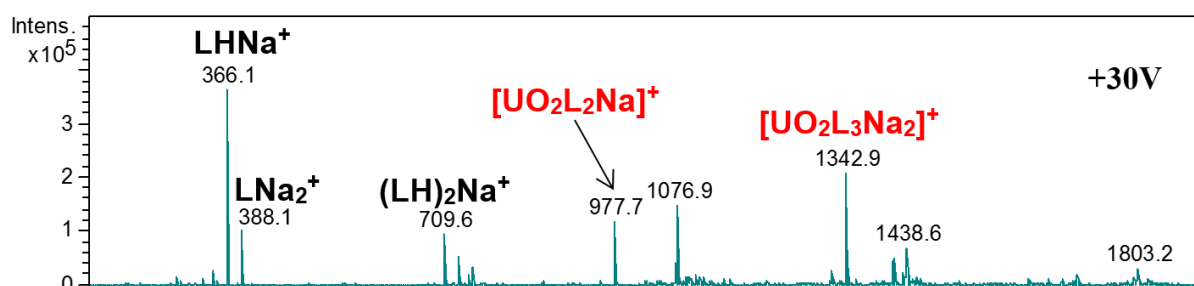


Figure 65 : Spectres ESI-MS en mode positif d'une phase organique contenant du NOPB mise en contact avec une solution d' U(VI) en milieu sulfurique obtenus dans le MeOH, tension de cône = 30 V, $[\text{NOPB}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

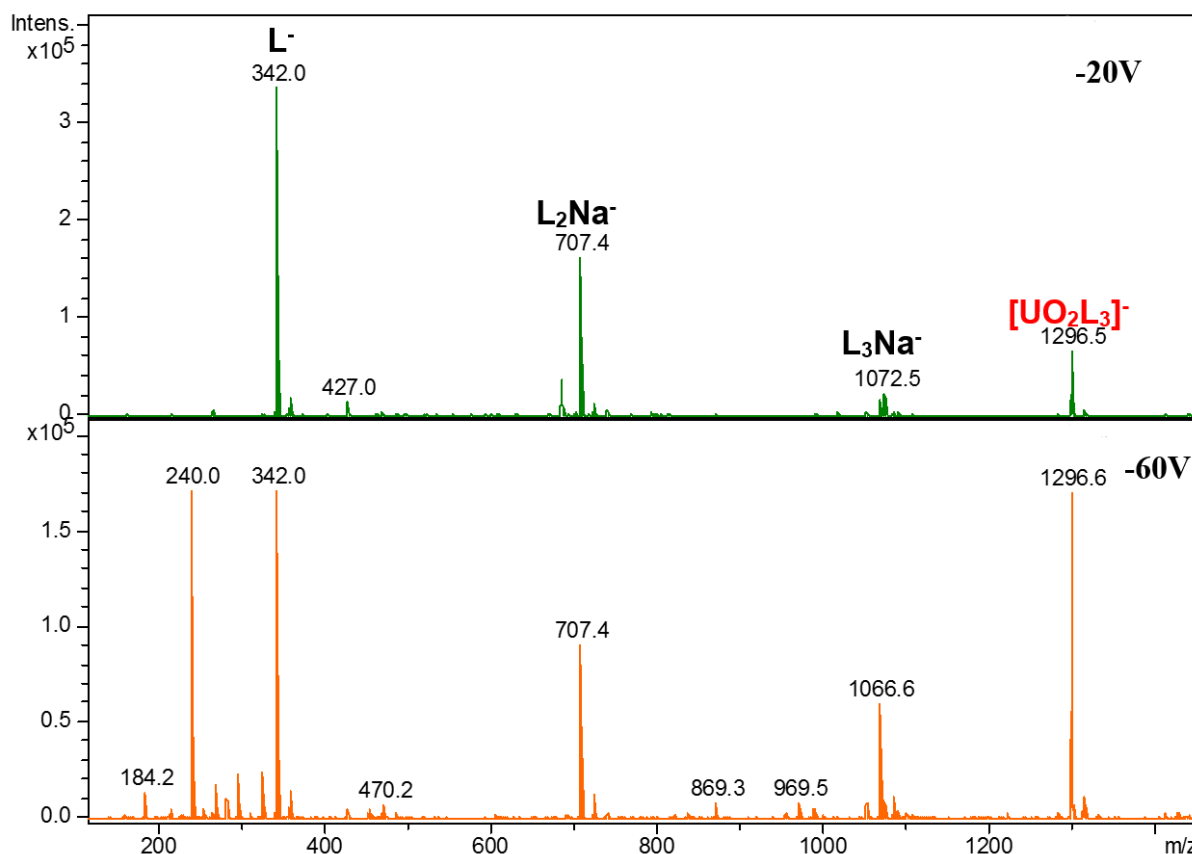


Figure 66 : Spectres ESI-MS en mode négatif d'une phase organique contenant du NOPB mise en contact avec une solution d'U(VI) en milieu sulfurique obtenus dans le MeOH, tension de cône = 20 et 60 V, [NOPB] = $5 \cdot 10^{-4}$ M

Pour le solvant issu du contact avec la solution d'uranyle en milieu sulfurique, des espèces contenant un uranyle et de 2 à 3 ligands déprotonés associés à des ions Na^+ sont observées en mode positif. De nombreuses espèces Na-ligand sont également détectées, phénomène classique dû à l'importante concentration de Na_2SO_4 initialement présente en phase aqueuse (1,4 M) et au facteur de réponse très élevé en ESI-MS des espèces contenant du sodium. Des spectres ont été réalisés en faisant varier la tension de cône sans impact significatif sur l'abondance des pics. Des expériences de fragmentation MS^2 sur les complexes de type 1:2 et 1:3 ont été réalisées (Figure 67). La fragmentation du complexe 1:3 engendre la perte d'un ligand L pour former le complexe 1:2. La fragmentation du complexe 1:2 génère la fragmentation du ligand par la perte d'un butyle (- 56,1 m/z) ou d'un phosphonate de butyle (- 136 m/z). Deux hypothèses peuvent être émises quant à la présence du complexe 1:2. Soit le complexe est présent en solution, soit il existe en phase gaz à cause de la fragmentation du complexe 1:3. De plus, le large excès de ligands par rapport à l' UO_2^{2+} dans les conditions opératoires pourrait favoriser la formation du complexe 1:3 en solution même si le complexe 1:2 est très présent.

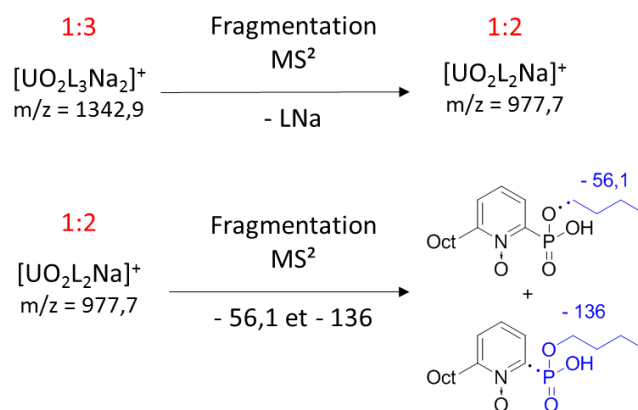


Figure 67 : Fragmentation MS² des espèces NOPB-UO₂²⁺ par ESI-MS

En mode négatif, hormis des espèces Na-ligand, seul l'ion $[UO_2L_3]^-$ est observé. L'espèce $[UO_2L_2]$ ne serait à priori pas observée en mode négatif du fait de sa neutralité et l'on ne peut conclure quant à sa présence. Cette fois-ci, la variation de la tension de cône a un impact significatif sur l'intensité des pics. Le passage de - 20 à - 60 V fait considérablement baisser l'intensité des pics correspondant aux espèces Na-ligand et fait augmenter celle de l'ion $[UO_2L_3]^-$. L'augmentation de l'abondance de cette espèce est caractéristique d'une stabilité du complexe de type 1:3. De plus, la présence d'ions visibles en mode négatif suggère la présence d'un proton labile dans le complexe. Au final, dans le cas de NOPB, en présence d'uranyle seul, les études en spectrométrie de masse suggèrent la présence d'un ligand protoné au sein du complexe de type 1:3.

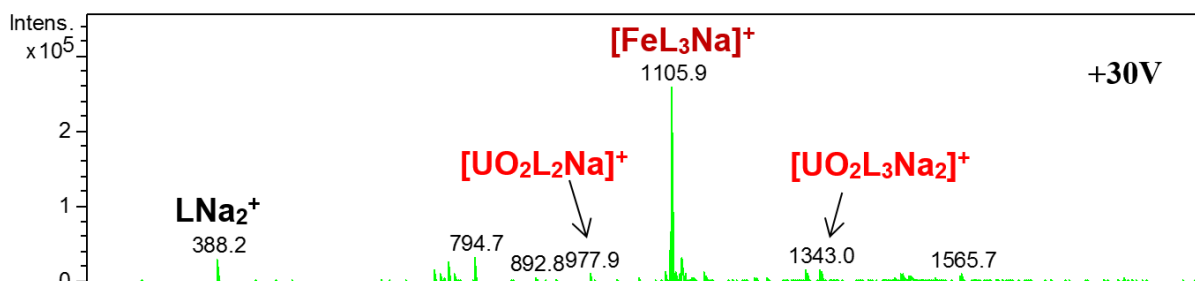


Figure 68 : Spectres ESI-MS en mode positif d'une phase organique contenant du NOPB mise en contact avec une solution d'U(VI) et de Fe(III) en milieu sulfurique obtenus dans le MeOH, tension de cône = 30 V, $[NOPB] = 5 \cdot 10^{-4}$ M

Concernant le solvant issu du contact avec la solution d'UO₂²⁺ et de Fe³⁺ en milieu sulfurique, les mêmes espèces contenant le ligand avec l'uranyle que celles observées précédemment sont également visibles en mode positif. Le sodium est également présent dans la plupart des espèces observées. On note également la présence majoritaire d'une espèce Fe-ligand contenant un cation Fe³⁺ et 3 ligands déprotonés associés à un ion Na⁺ suggérant une stœchiométrie de complexe Fe:L de type 1:3. Des essais ont été réalisés en faisant varier la tension de cône sans impact significatif sur l'abondance des pics. En mode négatif, hormis des espèces ligand-Na, seul l'ion $[UO_2L_3]^-$ est observé, tout comme précédemment.

La formation d'une émulsion dans le cas de l'extraction avec l'UO₂²⁺ et le Fe³⁺ rend la comparaison des deux échantillons délicate. Cependant, les espèces Ligand-UO₂ observées conservent

la même stœchiométrie en absence ou en présence de Fe^{3+} , la nouvelle espèce formée est uniquement une espèce Ligand-Fe. Aucun complexe mixte contenant de UO_2^{2+} et du Fe^{3+} n'est observé.

Les analyses ESI-MS montrent la formation de complexes entre le ligand et les ions UO_2^{2+} ou Fe^{3+} en phase organique. Des espèces M:L de stœchiométrie 1:2 et 1:3 sont observées pour UO_2^{2+} alors qu'une espèce majoritaire de stœchiométrie 1:3 est observée dans le cas des complexes de Fe^{3+} . Dans le cas de l'uranyle, les essais de fragmentation MS^2 couplés aux spectres réalisés en mode négatif suggèrent la présence d'un complexe de type 1:3 en solution comportant une fonction acide protonée.

(4) Spectroscopie EXAFS : Étude de la spéciation des cations en phase organique

Une présentation non-exhaustive de la technique est réalisée dans le chapitre Méthode et partie expérimentale (p. 243). Les analyses EXAFS et l'interprétation des spectres ont été réalisées en collaboration avec le Dr. Thomas Dumas.

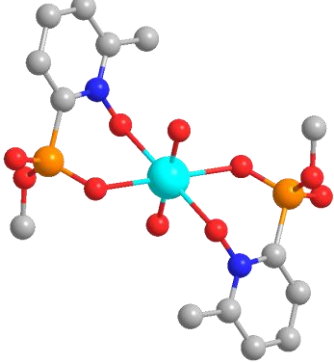
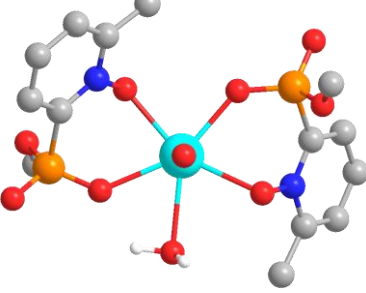
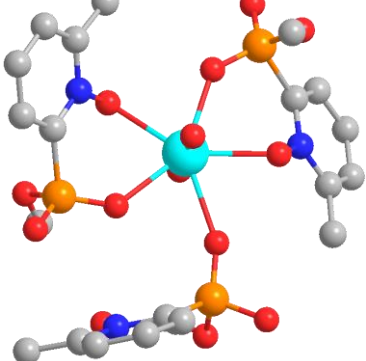
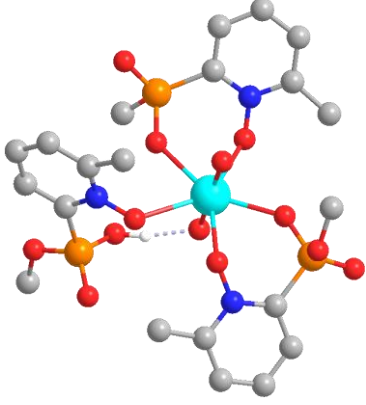
La spectroscopie d'absorption des rayons X a été mise en œuvre afin de déterminer la nature des complexes formés entre NOPB et UO_2^{2+} et NOPB et le Fe^{3+} en phase organique après extraction mais également pour confirmer les conclusions des analyses précédentes par UV-visible, infrarouge et masse. Pour cela deux phases organiques contenant du NOPB (0,05 M) ont été contactées à deux phases aqueuses contenant séparément de UO_2^{2+} ou du Fe^{3+} en milieu sulfurique. Ces deux essais d'extraction correspondent respectivement à l'entrée 1 du Tableau 21 et à l'entrée 2 du Tableau 20. Le Tableau 27 présente la composition des phases organiques analysées par EXAFS.

Tableau 27 : Composition des phases organiques NOPB étudiées par EXAFS

Extractant (TPH/ <i>n</i> -octanol)	[NOPB] (M)	[U] _{org} (M)	[Fe] _{org} (M)
NOPB (97/3)	0,05	$3,5 \cdot 10^{-3}$	x
NOPB (90/10)		x	$2,40 \cdot 10^{-2}$

Afin d'interpréter quantitativement les données EXAFS obtenues au seuil L_{III} de l'uranium, les spectres ont été ajustés dans un premier temps à partir de quatre modèles structuraux de complexes d'uranium optimisés par DFT. Ces modèles correspondent à différentes hypothèses faites sur le nombre de coordination autour de l'uranium et sur la présence de ligands monodentés ou bidentés ou d'eau en première sphère. Les modèles ont été construits à partir des structures des complexes d'uranyle décrites dans la littérature, notamment celles proposées pour le DEHCNPB.⁷⁴ Les modèles utilisés sont représentés dans le Tableau 28.

Tableau 28 : Complexes modélisés par DFT utilisés pour l'exploitation des données EXAFS (LH et L représentent respectivement NOPB et NOPB déprotoné). L'atome d'uranium est représenté en bleu clair, les atomes d'oxygène en rouge, les phosphores en orange et les azotes en bleu foncé

<p>Modèle 1</p>	<p>L'UO_2^{2+} est coordonné en première sphère par 2 ligands bidentés, la symétrie envisagée étant plan carré ; NC = 6.</p>	 <p>$[\text{UO}_2\text{L}_2]$</p>
<p>Modèle 2</p>	<p>L'UO_2^{2+} est coordonné en première sphère par 2 ligands bidentés et une molécule d'eau ; NC = 7.</p>	 <p>$[\text{UO}_2\text{L}_2\text{H}_2\text{O}]$</p>
<p>Modèle 3</p>	<p>L'UO_2^{2+} est coordonné en première sphère par 3 ligands, dont deux ligands bidentés et un ligand monodenté par le groupement P=O ; NC = 7.</p>	 <p>$[\text{UO}_2\text{L}_2\text{LH}]$</p>
<p>Modèle 4</p>	<p>L'UO_2^{2+} est coordonné en première sphère par 3 ligands, dont deux ligands bidentés et un ligand monodenté par le groupement N-O ; NC = 7.</p>	 <p>$[\text{UO}_2\text{L}_2\text{LH}]$</p>

Les paramètres structuraux obtenus par DFT sont reportés dans le Tableau 29. Les coordonnées atomiques de ces modèles sont ensuite introduites comme données d'entrée dans le programme FEFF¹⁵² et sont utilisées pour ajuster les données expérimentales avec le programme Artemis.¹⁵³

Tableau 29 : Distances entre l'uranium et les atomes voisins pour les modèles optimisés par DFT

Distances moyennes (Å)	Modèle 1	Modèle 2	Modèle 3	Modèle 4
U-O _{yle}	1,78	1,78	1,78	1,79
U-O (P=O)	2,29	2,35	2,34	2,33
U-O (N-O)	2,35	2,38	2,42	2,39
U-O monodenté (N-O, P=O ou H ₂ O)	-	2,63	2,49	2,52
U-N (N-O)	3,27	3,30	3,34	3,34
U-N (N-O) ou U-P (P=O) monodenté	-	-	3,91	3,52
U-P (P=O)	3,52	3,60	3,61	3,59

Les paramètres structuraux obtenus après ajustement des données EXAFS pour l'échantillon contenant des complexes d'uranium-NOPB sont présentés dans le Tableau 30. Ce tableau regroupe les informations suivantes pour chaque ajustement réalisé :

- Le R-factor : estimation de l'écart entre les données expérimentales et calculées. Ce coefficient ne doit pas dépasser 5% pour valider un ajustement.
- S_0^2 : paramètre global de l'ajustement qui permet de corriger l'amplitude de l'ensemble des chemins de diffusion. L'amplitude doit être comprise entre 0,6 et 1.
- ΔE_0 : paramètre de déphasage global, il permet de corriger la position du niveau de Fermi des chemins de diffusion par rapport à celui fixé pour les données expérimentales.
- N : nombre de coordination de l'atome rétrodiffuseur. Pour l'ajustement des spectres expérimentaux, les nombres de coordination ont été fixés (non ajustés) par rapport au modèle.
- R : distance entre l'uranium et l'atome rétrodiffuseur. Les distances sont ajustées par rapport au modèle théorique de manière globale pour tous les atomes dans le plan équatorial de l'uranyle, à l'aide d'un paramètre ΔR_{eq} unique. La distance U-O_{yle} a été ajustée à l'aide d'un paramètre ΔR_{ax} .
- σ^2 : facteur de Debye-Waller, permet de prendre en compte l'agitation. Trois paramètres ont été introduits pour ajuster les données : σ_{yl}^2 pour le chemin de diffusion U-O_{yle}, σ_1^2 pour les chemins de diffusion équatoriaux en 1^{ère} sphère et σ_2^2 pour les chemins de diffusion concernant les atomes en 2^{ème} sphère de coordination.

Les nombres entre parenthèses à côté des valeurs ajustées représentent l'erreur sur le dernier chiffre significatif.

Les ajustements ont été réalisés en prenant en compte des chemins de diffusion simples et multiples. Ils ont été réalisés couche par couche en ajustant en premier lieu les distances les plus proches de l'uranium (oxygènes-yle) puis en s'éloignant au fur et à mesure jusqu'à l'ajustement des distances uranium-phosphore. Les fonctions de distribution pseudo-radiales ont été obtenues par transformée de Fourier des oscillations EXAFS pondérées par k^3 entre 2 et 13 Å⁻¹ et le calcul du R-factor a été réalisé entre 1 et 5 Å. Les oscillations EXAFS expérimentales ainsi que les fonctions de distribution pseudo-radiales associées sont représentées sur la Figure 69. Les ajustements de ces signaux sont représentés en rouge sur la même figure.

Tableau 30 : Paramètres structuraux obtenus après ajustement des données pour l'échantillon UO₂²⁺-NOPB

Paramètres	Modèle 1	Modèle 2	Modèle 3	Modèle 4
R-factor	4,4%	5,5%	4,3%	2,5%
S₀²	0,93	0,99	0,87	0,94
ΔE₀	3,45 eV	4,99 eV	3,81 eV	5,12 eV
U-O_{yle}	N = 2 R = 1,77(1) Å σ ² = 0,002(1) Å ²	N = 2 R = 1,78(1) Å σ ² = 0,002(1) Å ²	N = 2 R = 1,78(1) Å σ ² = 0,002(1) Å ²	N = 2 R = 1,78(1) Å σ ² = 0,002(1) Å ²
U-O (P=O)	N = 2 R = 2,32(1) Å σ ² = 0,003(1) Å ²	N = 2 R = 2,37(1) Å σ ² = 0,004(1) Å ²	N = 2 R = 2,33(1) Å σ ² = 0,002(1) Å ²	N = 2 R = 2,34(1) Å σ ² = 0,002(1) Å ²
U-O (N-O)	N = 2 R = 2,41(1) Å σ ² = 0,003(1) Å ²	N = 2 R = 2,39(1) Å σ ² = 0,004(1) Å ²	N = 2 R = 2,41(1) Å σ ² = 0,002(1) Å ²	N = 2 R = 2,40(1) Å σ ² = 0,002(1) Å ²
U-O monodenté (N-O, P=O ou H₂O)	-	N = 1 R = 2,65(1) Å σ ² = 0,004(1) Å ²	N = 1 R = 2,48(1) Å σ ² = 0,002(1) Å ²	N = 1 R = 2,53(1) Å σ ² = 0,002(1) Å ²
U-N (N-O)	N = 2 R = 3,32(1) Å σ ² = 0,007(3) Å ²	N = 2 R = 3,31(1) Å σ ² = 0,005(4) Å ²	N = 2 R = 3,32(1) Å σ ² = 0,006(4) Å ²	N = 2 R = 3,35(1) Å σ ² = 0,004(2) Å ²
U-N (N-O) ou U-P (P=O) monodenté	-	-	N = 1 R = 3,89(1) Å σ ² = 0,006(4) Å ²	N = 1 R = 3,53(1) Å σ ² = 0,004(2) Å ²
U-P (P=O)	N = 2 R = 3,58(1) Å σ ² = 0,007(3) Å ²	N = 2 R = 3,62(1) Å σ ² = 0,005(4) Å ²	N = 2 R = 3,60(1) Å σ ² = 0,006(4) Å ²	N = 2 R = 3,60(1) Å σ ² = 0,004(2) Å ²

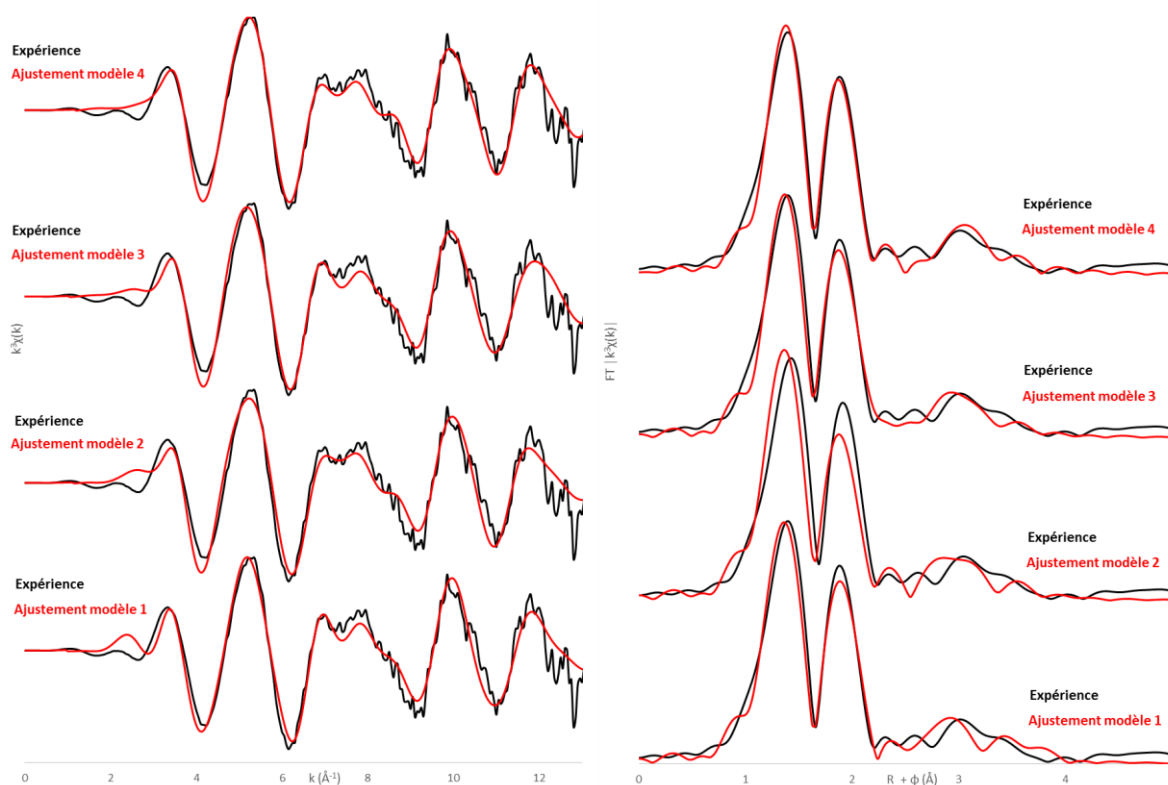


Figure 69 : Ajustements des oscillations EXAFS (à gauche) et de la fonction de distribution pseudo-radiale (à droite) de l'échantillon UO_2^{2+} -NOPB à l'aide des modèles 1 à 4

Les ajustements permettent clairement de discriminer un seul modèle. En effet, le modèle 4 se démarque des trois autres notamment par la pertinence de ses paramètres structuraux obtenus après ajustement : (i) R-factor = 2,5% ; facteurs de Debye-Waller les plus faibles pour chaque chemin de diffusion ($0,002 \leq \sigma^2 \leq 0,004$) et (ii) incertitudes très faibles pour les R et les σ^2 . Il est donc réaliste d'envisager la présence de trois types d'oxygène dans le plan équatorial : deux oxygènes du N-oxyde de la NOPB déprotonée bidentée, deux oxygènes du phosphonate de la NOPB déprotonée bidentée et un oxygène du N-oxyde de NOPB protonée monodentée. De plus, ce modèle reproduit particulièrement bien les distances en première sphère. En effet, quatre oxygènes se trouvent à une distance courte de l'uranium (deux molécules bidentées) et un dernier oxygène se retrouve plus éloigné (une molécule monodentée). Ce qui permet de différencier les modèles 3 et 4 assez proches par le mode de coordination et structurellement sont notamment les valeurs des σ^2 et leurs incertitudes obtenues en deuxième sphère pour le ligand monodenté. Le modèle 4 suggérerait d'ailleurs la présence également d'une liaison hydrogène apicale¹⁵⁴ entre un oxygène-yle porté par l'uranium et le proton porté par le phosphonate de la NOPB liée par le N-oxyde de façon monodentée. Cette liaison hydrogène n'est qu'une hypothèse qui irait dans le sens d'une plus grande stabilisation conduisant à la formation de ce complexe mais ne peut pas être confirmée par l'EXAFS.

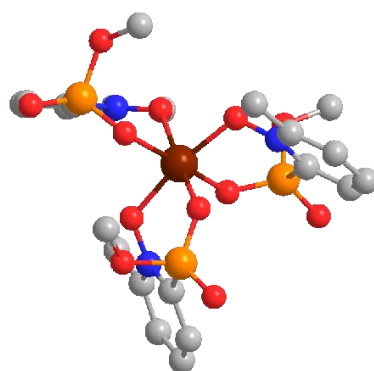
Ces analyses permettent donc de confirmer la présence majoritaire du complexe $[UO_2L_2LH]$ en phase organique dans les conditions d'extraction. Plus précisément, l'uranyle a un nombre de coordination de 7 et est entouré par trois ligands, deux NOPB déprotonées bidentées, et une NOPB protonée liée par le N-oxyde. Une coordination de 5 est très favorable à la complexation de l'uranyle.³⁰ Ces résultats sont en accord avec les expériences d'ESI-MS vues précédemment (p. 88). En effet, en

mode négatif, seul l'ion $[\text{UO}_2\text{L}_3]^-$ était observé dans le cas d'une phase organique contactée avec une solution d'uranyle, ce qui suggère la présence d'un ligand protoné au sein du complexe 1:3. On peut donc raisonnablement conclure que l'hypothèse émise précédemment est confirmée par la spectroscopie EXAFS.

Concernant l'étude de la spéciation du Fe^{3+} en phase organique, les spectres ont été ajustés à partir d'un seul modèle structural. Le modèle utilisé est celui du complexe $[\text{FeL}_3]$ où le fer est lié à trois molécules bidentées déprotonées en géométrie octaédrique, cas le plus couramment observé au degré d'oxydation (+III). Ce modèle a été choisi suite aux résultats obtenus en ESI-MS (p. 88). Les paramètres structuraux obtenus par DFT sont reportés dans le Tableau 31. Les coordonnées atomiques de ces modèles sont ensuite introduites comme données d'entrée dans le programme FEFF¹⁵² et sont utilisées pour ajuster les données expérimentales avec le programme Artemis.¹⁵³ Ce modèle est représenté sur la Figure 70.

Tableau 31 : Distances entre le fer et les atomes voisins pour le modèle optimisé par DFT

Distances moyennes (Å)	Modèle $[\text{FeL}_3]$
Fe-O (P=O)	1,98
Fe-O (N-O)	2,06
Fe-N (N-O)	2,96
Fe-P (P=O)	3,19



Modèle : $[\text{FeL}_3]$

Figure 70 : Complexe modélisé par DFT utilisé pour l'exploitation des données EXAFS (L représente NOPB déprotoné). L'atome de fer est représenté en marron, les atomes d'oxygène en rouge, les phosphores en orange et les azotes en bleu

Les paramètres structuraux obtenus après ajustement des données EXAFS pour l'échantillon contenant des complexes de Fe-NOPB sont présentés dans le Tableau 32. Ce tableau regroupe les mêmes informations que celui vu précédemment dans le cas de l'uranium. Les ajustements ont également été réalisés de la même manière que précédemment. Les fonctions de distribution pseudo-radiales ont été obtenues par transformée de Fourier des oscillations EXAFS pondérées par k^3 entre 2 et 14 \AA^{-1} et le calcul du R-factor a été réalisé entre 1 et 5 \AA . Les oscillations EXAFS ainsi que les fonctions

de distribution pseudo-radiales associées sont représentées sur la Figure 71. Les ajustements de ces signaux sont représentés en rouge sur la même figure.

Tableau 32 : Paramètres structuraux obtenus après ajustement des données pour l'échantillon Fe³⁺-NOPB

Paramètres	Modèle [FeL ₃]
R-factor	1,2%
S ₀ ²	0,65
ΔE ₀	-0,3 eV
Fe-O (P=O)	N = 3 R = 1,99(1) Å σ ² = 0,006(1) Å ²
Fe-O (N-O)	N = 3 R = 2,02(1) Å σ ² = 0,004(1) Å ²
Fe-N (N-O)	N = 3 R = 2,89(1) Å σ ² = 0,004(1) Å ²
Fe-P (P=O)	N = 3 R = 3,14(1) Å σ ² = 0,003(1) Å ²

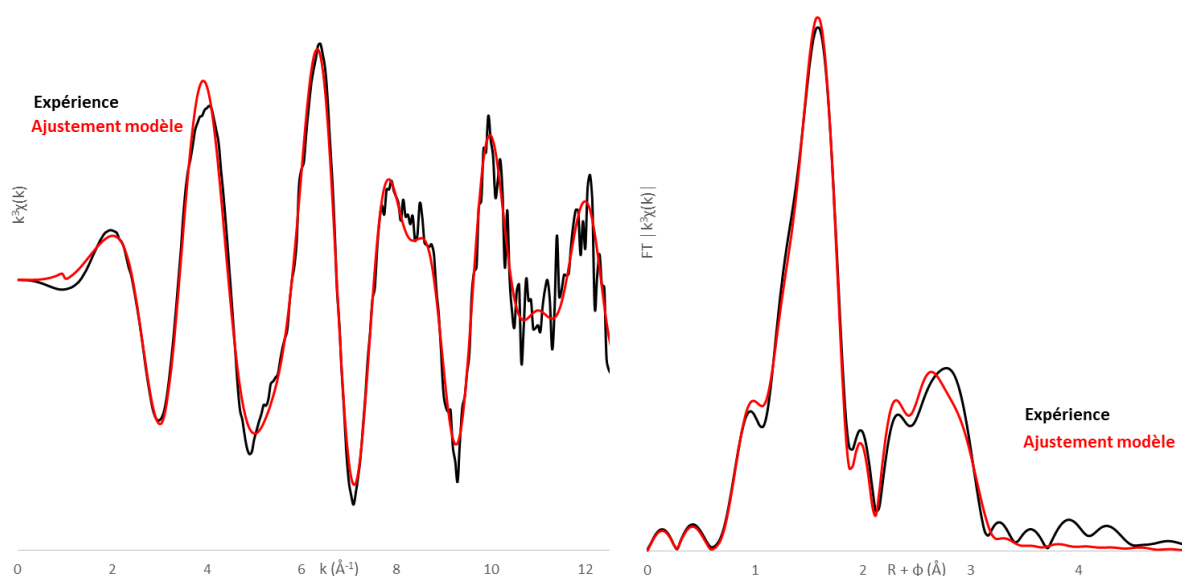


Figure 71 : Ajustements des oscillations EXAFS (à gauche) et de la fonction de distribution pseudo-radiale (à droite) de l'échantillon Fe³⁺-NOPB à l'aide du modèle [FeL₃]

Les ajustements permettent clairement de valider l'hypothèse du modèle [FeL₃]. En effet, les paramètres structuraux obtenus après ajustement confirment la présence majoritaire de ce type de complexe : (i) R-factor = 1,2% ; 0,003 ≤ σ² ≤ 0,006 et (ii) incertitudes très faibles pour les R et les σ². De

plus, l'utilisation de très peu de variables permet tout de même d'obtenir une très bonne corrélation entre l'ajustement et la fonction de distribution pseudo-radiale. Il est donc réaliste d'envisager la présence de seulement deux couches d'oxygènes : trois oxygènes du *N*-oxyde de NOPB et trois oxygènes du phosphonate de NOPB, les trois ligands étant déprotonés et coordonnés de façon bidentates.

Ces analyses permettent donc de confirmer la présence majoritaire du complexe $[FeL_3]$ en phase organique dans les conditions d'extraction. Plus précisément, le Fe^{3+} est entouré par trois ligands déprotonés bidentés, formant ainsi un complexe pseudo-octaédrique avec un nombre de coordination de 6. Le terme pseudo-octaèdre est employé dans ce cas-là à cause de la différence entre les différentes distances Fe-O. Le Fe^{3+} a une grande aptitude à former des complexes octaédriques ou pseudo-octaédriques très stables. Ces résultats sont en accord avec les expériences d'ESI-MS réalisées précédemment (p. 88) et avec la géométrie octaédrique généralement observée pour des complexes de Fe^{3+} avec des ligands bidentates. En effet, en mode positif, la seule espèce contenant du fer était l'ion $[FeL_3Na]^+$.

En conclusion, les analyses par spectroscopie EXAFS ont permis de déterminer la stœchiométrie et la nature des complexes majoritaires formés en phase organique après extraction. Dans le cas de l'uranyle, le complexe majoritaire formé est constitué de trois ligands, dont deux bidentés et un monodenté par le *N*-oxyde pyridine. Ce complexe contient deux ligands déprotonés et un ligand protoné. Dans le cas du Fe^{3+} , le complexe majoritaire formé est pseudo-octaédrique, constitué de trois ligands bidentés déprotonés.

f. Conclusion

La famille des NOPP comportant un motif *N*-oxyde Pyridine associé à un groupement phosphonate acide a été étudiée pour l'extraction de l'uranium à partir d'un milieu sulfurique.

Cette famille a été identifiée comme particulièrement intéressante pour l'extraction de l'uranium. Les calculs de chimie théorique montrent que cette famille présente une affinité systématiquement plus forte que les amidophosphonates en termes de variation d'enthalpie (entre - 9 et - 22 kJ.mol⁻¹). L'ajout en position *para* de la pyridine d'un groupement alkyle, ou encore mieux d'un groupement alkoxy, augmenterait l'affinité pour l'uranyle, par contre l'alkylation en position *ortho* augmenterait l'encombrement stérique dans la première sphère de coordination et tendrait à diminuer légèrement l'affinité.

Les NOPP synthétisées comportent un seul groupement octyle porté en position *ortho* sur le motif *N*-oxyde pyridine. Le schéma de synthèse organique envisagé pour cette famille commence par le greffage successif sur la dibromopyridine d'une chaîne octyle et d'un groupement phosphonate de dialkyle. La synthèse est poursuivie par l'oxydation de l'azote de la pyridine pour former le *N*-oxyde, puis en dernière étape est réalisée la mono-saponification de la molécule. Cette stratégie de synthèse en quatre étapes a permis d'obtenir trois extractants de la famille des NOPP avec des rendements globaux d'environ 25%.

Des essais d'extraction liquide-liquide ont été réalisés dans plusieurs milieux synthétiques sulfuriques avec deux molécules de la famille des NOPP solubilisées dans un mélange TPH/*n*-octanol (97/3 ou 90/10) à 0,05 M. Une comparaison avec le DEHCNPB dans les mêmes conditions a été réalisée. Ces essais ont permis de constater qu'en milieu sulfurique contenant uniquement de l'uranyle, la NOPB a une excellente affinité (similaire à celle du DEHCNPB) pour ce cation ($D_U > 4200$),

en accord avec les résultats obtenus par les calculs DFT. D'ailleurs, l'ajout d'un groupement alkoxy en position *para* de la pyridine n'aura donc pas d'intérêt en terme de gain sur l'affinité pour l'uranyle. Cependant, en présence de macro concentrations de fer, cette affinité décroît considérablement à cause d'une compétition avec l'extraction du fer ($FS_{U/Fe} = 0,7$).

Afin de comprendre cette perte d'affinité pour l'uranyle au profit du fer, des études de complexation/cooordination ont été menées en milieu organique homogène. Dans un premier temps, la spectroscopie infrarouge a permis de conclure d'une part que la molécule NOPB existe sous forme liée en solution et d'autre part que les groupements phosphonate et *N*-oxyde pyridine participent à la coordination de l' UO_2^{2+} et du Fe^{3+} . De plus, il a été montré que le phosphonate acide joue bien son rôle d'échangeur cationique. D'autre part, la spectrophotométrie UV-visible a permis de déterminer la constante de protonation, les constantes de complexation de NOPB avec l' UO_2^{2+} et le Fe^{3+} et la stœchiométrie des complexes formés en phase homogène. Les valeurs déterminées expérimentalement permettent de montrer que la NOPB a une excellente affinité pour l' UO_2^{2+} et le Fe^{3+} et que ces affinités sont similaires, en accord avec les résultats d'extraction liquide-liquide. Néanmoins, la forte concentration en Fe^{3+} est préjudiciable quant à l'obtention d'un bon facteur de sélectivité $FS_{U/Fe}$. De plus, les études de compétition entre NOPB et DEHCNPB ont permis de montrer que NOPB a une plus forte affinité pour l' UO_2^{2+} que DEHCNPB, en accord avec les calculs de chimie théorique. Cette méthode permettra par la suite de pouvoir élaborer une échelle de stabilité, de nos ligands et des futurs ligands qui seront développés, comparativement au DEHCNPB.

Afin d'acquérir des données dans les conditions réelles d'extraction liquide-liquide, la spéciation des cations en phase organique a également été étudiée. Tout d'abord, la stœchiométrie des complexes formés a été investiguée par spectrométrie ESI-MS. Ces analyses montrent la formation d'espèces M:L de stœchiométrie 1:2 et 1:3 pour l' UO_2^{2+} alors qu'une espèce majoritaire de stœchiométrie 1:3 est observée dans le cas du Fe^{3+} . Les essais de fragmentation MS^2 couplés aux spectres réalisés en mode négatif suggèrent la présence d'un complexe de type 1:3 en solution comportant une fonction acide protonée. Les analyses par spectroscopie EXAFS ont permis de déterminer la nature des complexes majoritaires formés en phase organique après extraction. Ces analyses confirment la présence majoritaire du complexe $[UO_2L_2LH]$ constitué de deux ligands bidentés et un ligand monodenté par le *N*-oxyde pyridine, l'uranyle ayant un nombre de coordination de 7. Dans le cas du Fe^{3+} , le complexe majoritaire formé, $[FeL_3]$, est pseudo-octaédrique et constitué de trois ligands déprotonés bidentés. L'EXAFS a ainsi permis de confirmer les résultats obtenus par ESI-MS à partir des phases organiques.

Ces résultats permettent de comprendre l'origine d'une forte affinité de la molécule pour les deux cations. En effet, il a été montré que la géométrie de coordination des complexes formés avec le Fe^{3+} est très favorable à une stabilisation de ces complexes, d'où une forte affinité pour ce métal. Cette nouvelle famille de molécules étant néanmoins intéressante, notamment à cause de sa forte affinité pour l'uranyle, il a été envisagé d'optimiser le design moléculaire des NOPP. La stratégie vise à déstabiliser les espèces ferriques formées tout en gardant la forte affinité pour l'uranyle qui s'accommode plus facilement d'une géométrie plus distordue en jouant sur la coordination des complexes potentiellement formés en phase organique. Ainsi, la prochaine partie de cet ouvrage concerne le développement des NOPMP (*N*-Oxyde PyridineMéthylènePhosphonate) issue du retour d'expérience des NOPP.

C. Famille des *N*-oxyde pyridineméthylène phosphonates : optimisation du design des NOPP

a. *NOPMP*, vers un design optimal ?

Cette famille de molécules a été développée grâce aux résultats obtenus avec les NOPP, dans le but de gagner en sélectivité $\text{UO}_2^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Comme cela a été présenté précédemment, les NOPP ont une excellente affinité pour l'uranyle en sa seule présence en phase aqueuse. La présence de fer induit une compétition lors de l'extraction des deux métaux. Cette compétition se traduit par une affinité quasiment équivalente du ligand pour les deux cations ($D_{\text{U}} \approx D_{\text{Fe}}$), phénomène qui a été montré par différentes techniques. Enfin, les modes de coordination en phase organique ont été investigués et ont permis de mettre en avant la formation d'un complexe à géométrie préférentielle pour le Fe^{3+} .

Au vu de ces résultats, deux stratégies peuvent être employées afin d'optimiser le design moléculaire des NOPP et gagner en sélectivité $\text{UO}_2^{2+}/\text{Fe}^{3+}$:

- Augmenter l'affinité pour l'uranyle en espérant conserver une affinité similaire pour le Fe^{3+} .
- Baisser l'affinité pour le Fe^{3+} tout en conservant une affinité similaire pour l'uranyle.

Le retour d'expérience des NOPP montre que la meilleure stratégie à adopter serait de modifier le design afin de baisser l'affinité pour le Fe^{3+} , l'affinité pour l' UO_2^{2+} étant déjà très élevée. Il est plus hypothétique d'espérer augmenter l'affinité pour l'uranyle sans augmenter en parallèle celle pour le Fe^{3+} .

Pour cela, la réflexion s'est concentrée sur la rupture du mode de coordination préférentiel pour le Fe^{3+} , et plus particulièrement, deux voies d'optimisation ont été privilégiées :

- **Modification du site de chélation.** Le complexe Fe-ligand confirmé par EXAFS est constitué de trois ligands bidentés, chacun ayant un site de chélation à 6 chaînons. Plusieurs études montrent que dans le cas de ligands bidentés, les sites de chélation préférentiels pour un complexe octaédrique sont de 5 ou 6 (Figure 72), contrairement aux sites à 4 (trop contraint) ou 7 chaînons (effets entropiques) très défavorisés.¹⁵⁵

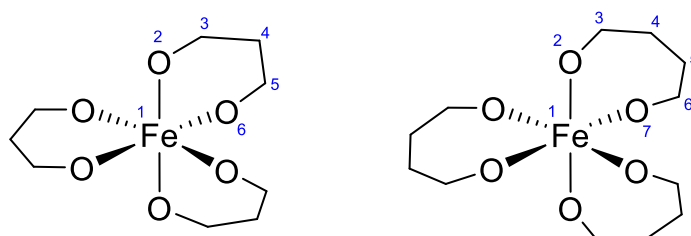
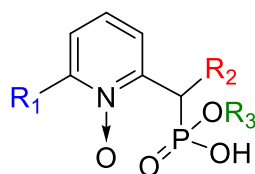


Figure 72 : Schéma représentatif de complexes octaédriques du fer(III) avec trois ligands bidentés. À gauche : site de chélation à 6 chaînons favorisé. À droite : site de chélation à 7 chaînons défavorisé

- **Augmentation de l'encombrement stérique.** L'ajout d'un groupement encombrant permettrait de défavoriser la formation du complexe à trois ligands bidentés par gêne stérique dans l'espace entre les ligands, limitant leur ajustement autour du métal.

La combinaison de ces deux voies d'amélioration, dans le but de défavoriser la complexation du Fe^{3+} , semble être une bonne option. C'est pourquoi la famille des *N*-Oxyde PyridineMéthylènePhosphonate (NOPMP, Figure 73) a été imaginée pour répondre aux problèmes évoqués.



***N*-Oxyde PyridineMéthylènePhosphonate
NOPMP**

Figure 73 : Structure générale de la famille des NOPMP

Cette nouvelle structure moléculaire se différencie de celle des NOPP par l'ajout d'un pont méthylène entre le *N*-oxyde pyridine et le phosphonate acide. Elle présente plusieurs avantages, par rapport à la famille des NOPP, qui devraient lui permettre d'obtenir de meilleurs résultats en termes d'affinité et de sélectivité :

- L'ajout d'un pont méthylène entre le *N*-oxyde pyridine et le phosphonate acide engendre un potentiel site de chélation à 7 chaînons qui défavoriserait la complexation du Fe^{3+} par trois ligands bidentés.

- Le pont méthylène permet d'ajouter un groupement **R₂** encombrant, rajoutant une gêne stérique dans l'espace, ce qui défavoriserait la complexation du Fe^{3+} par trois ligands bidentés.

- Ce groupement **R₂** permettrait également d'augmenter la lipophilie de la molécule s'il se présente sous la forme d'une longue chaîne aliphatique. Cette augmentation de la lipophilie permettrait de résoudre les problèmes de précipité rencontrés avec la famille des NOPP (p. 68).

Néanmoins, cette famille présente deux inconvénients :

- Le pont méthylène engendre un degré de liberté supplémentaire qui n'était pas présent dans le cas des NOPP. Cela engendrerait des effets entropiques additionnels au niveau de la complexation en phase organique. Ceci est néanmoins vrai pour les deux cations.

- La synthèse de cette famille nécessitera au moins une étape de plus par rapport aux NOPP. D'autre part, la structure de la molécule impose des étapes différentes de celles des NOPP et donc des risques supplémentaires propres à la synthèse organique.

Des calculs de chimie quantique par DFT ont également été réalisés avec cette famille de molécules, mais cette fois-ci la complexation avec l' UO_2^{2+} et le Fe^{3+} a été modélisée. Les calculs d'affinité ont été réalisés en considérant deux modes de coordination des ligands avec l' UO_2^{2+} , correspondant aux modèles structuraux A et B (Figure 74), identiques à ceux étudiés dans le cas des NOPP. Afin de simplifier les calculs, les modèles présentés correspondent aux structures de molécules où $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$ et $\text{R}_3 = \text{CH}_3$ (Figure 73).

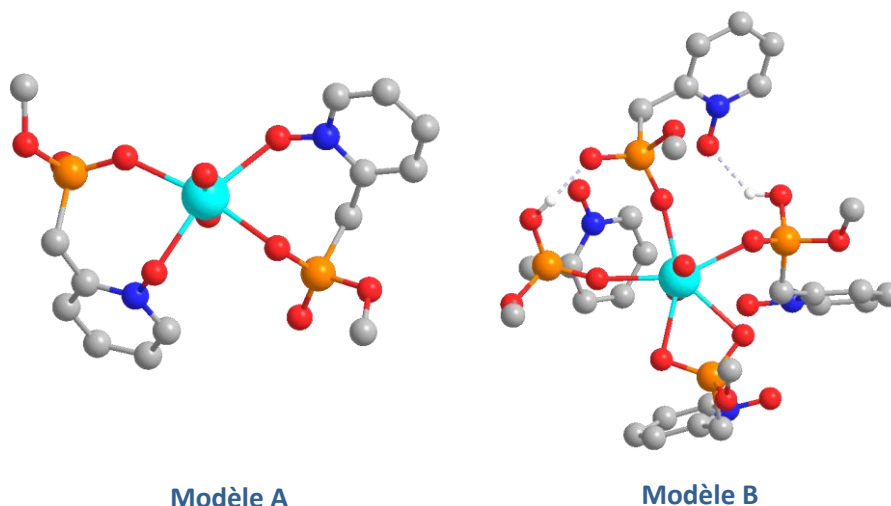


Figure 74 : Structures des modèles A et B des complexes d'uranyle en présence d'une molécule de la famille des NOPMP

Quel que soit le modèle structural A ou B, les deux motifs présentent une affinité systématiquement plus forte que l'amidophosphonate en terme de variation d'enthalpie (Tableau 33). Les NOPMP présentent même une meilleure affinité théorique pour l' UO_2^{2+} que les NOPP pour les deux modèles (Tableau 18). On observe, dans le cas présent, que le degré de mobilité structurale autour du métal apporté par le pont méthylène confère aux modèles A et B des variations d'enthalpie équivalentes comparativement aux NOPP précédentes plus contraintes et rigides.

Tableau 33 : Variations d'enthalpie associées à la formation des complexes d'uranyle avec la famille des NOPMP et des NOPP pour les modèles A et B. Variations relatives ($\Delta\Delta H$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), la référence est l'amidophosphonate DMCMPPM

Modèle	NOPMP	NOPP
A	-35	-22
B	-32	-9

L'effet de l'ajout d'un groupement méthyle en position R_2 sur les molécules amidophosphonate (Annexe 4) et NOPMP (Figure 73) est décrit dans le Tableau 34. Pour caractériser cet effet, les valeurs reportées pour chaque motif correspondent aux variations d'enthalpie relatives à celles obtenues pour le motif non substitué ($\text{R}_2 = \text{H}$).

Tableau 34 : Influence des substituants R_2 des motifs amidophosphonate et NOPMP sur l'enthalpie associée à la formation des complexes avec l'uranyle (structures A et B). Variations relatives (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), la référence est la molécule où $R_2 = \text{H}$

	Amidophosphonates	NOPMP
R_2	CH_3	
Modèle A	- 10	+ 8
Modèle B	- 45	+ 35

Pour les amidophosphonates, il a été montré de manière expérimentale que l'ajout d'un méthyle en position R_2 multiplie par 10 le coefficient de distribution de l'uranium en milieu acide phosphorique et divise par 10 celui du fer.⁷³ Pour l'amidophosphonate DMCMPPM, en accord avec ces observations expérimentales, l'ajout d'un méthyle (DMCEPM, Annexe 4) augmente l'affinité théorique vis à vis de l'uranyle. L'effet inverse est observé pour la molécule NOPMP, l'ajout d'un méthyle en position R_2 diminuerait son affinité vis à vis de l'uranyle.

Des calculs d'affinité ont également été réalisés avec le Fe^{3+} . Cette fois-ci, un seul mode de coordination a été considéré, correspondant au modèle structural C (Figure 75). Le but est de comparer l'affinité théorique des NOPP et des NOPMP vis-à-vis du Fe^{3+} . Le modèle C correspond au complexe $[\text{FeL}_3]$ bidenté observé en EXAFS avec NOPB (p. 91). L'effet de la substitution en position R_1 et R_2 des deux familles est décrit dans le Tableau 35. Pour caractériser cet effet, les valeurs reportées correspondent aux variations d'enthalpie relatives à celles obtenues pour les motifs NOPP ou NOPMP non substitués.

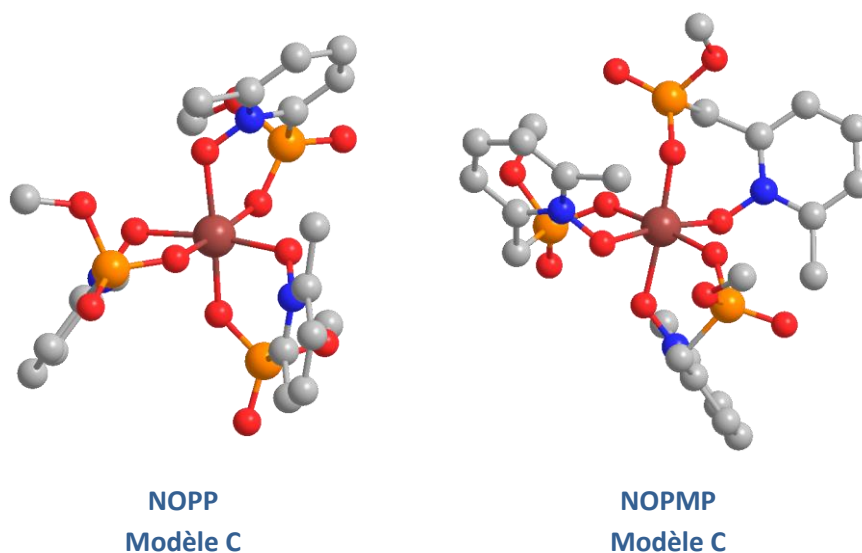


Figure 75 : Structures du modèle C des complexes de Fe^{3+} en présence d'une molécule de la famille des NOPP et d'une molécule de la famille des NOPMP

Tableau 35 : Influence des substituants R_1 et R_2 des molécules NOPP et NOPMP sur l'enthalpie associée à la formation des complexes avec le Fe^{3+} (structure C). Variations d'enthalpie relatives ($\Delta\Delta H$ en $kJ\cdot mol^{-1}$), la référence est le motif non substitué ($R_1 = R_2 = H$).

	NOPP	NOPMP	
R_1	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R_2	-	CH ₃	2 CH ₃
$\Delta\Delta H$ ($kJ\cdot mol^{-1}$)	+ 4	+ 26	+ 38

Ces calculs permettent de conclure dans un premier temps que pour un même modèle de complexe, la différence d'affinité théorique est bien plus marquée dans le cas de NOPMP, où $R_1 = R_2 = CH_3$, que dans le cas de NOPP, où $R_1 = CH_3$. Cela permet de confirmer que l'ajout du groupement R_2 sur le motif NOPMP irait dans le sens d'une déstabilisation du complexe $[FeL_3]$ à trois molécules bidentées. De plus, dans le cas de NOPMP, l'augmentation de l'encombrement stérique ($R_2 = 2 CH_3$) va également dans le sens d'une déstabilisation de ce complexe.

En conclusion, le design des NOPP a été optimisé en rajoutant un pont méthylène entre le N-oxyde pyridine et le phosphonate acide. Cette modification avait pour but de défavoriser la formation du complexe $[FeL_3]$ à trois ligands bidentés observé expérimentalement dans le cas de NOPB. Des calculs par DFT ont permis de montrer d'une part que, malgré ce changement de structure, la forte affinité pour l'uranyle devrait être conservée. De plus, ils ont également permis de confirmer une plus faible affinité théorique pour le Fe^{3+} . Cette nouvelle famille de molécules a donc été sélectionnée pour être synthétisée.

b. Synthèse de la famille des NOPMP

(1) Première stratégie de synthèse

Bien que les calculs par DFT indiquent une baisse d'affinité pour l'uranyle avec l'ajout d'un groupement alkyle en R_2 (Tableau 34), la synthèse envisagée dans un premier temps comportera un ou deux groupements R_2 . Ce choix a été privilégié afin d'augmenter la lipophilie de la molécule pour permettre une phase d'essais d'extraction liquide-liquide et de suivre les calculs réalisés avec le Fe^{3+} qui prédisent une baisse d'affinité avec l'augmentation de l'encombrement stérique.

Le schéma rétrosynthétique envisagé initialement (Figure 76) a été proposé afin de synthétiser une grande quantité de l'intermédiaire bromopyridineméthylphosphonate de dialkyle. Cet intermédiaire devrait permettre par la suite de pouvoir greffer plus facilement les groupements R_1 et R_2 . Il permet également de partir du même réactif de départ que pour la synthèse des NOPP, la 2,6-dibromopyridine.

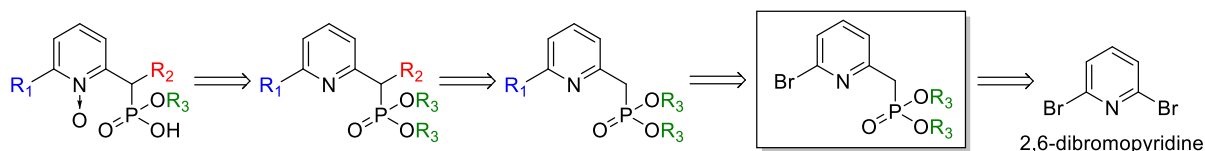


Figure 76 : Premier schéma rétrosynthétique envisagé pour la synthèse des NOPMP

La synthèse de l'intermédiaire monobromé (Figure 77) a pu être réalisée aisément en trois étapes à partir de la 2,6-dibromopyridine avec un rendement global de 47%.¹⁵⁶⁻¹⁵⁸

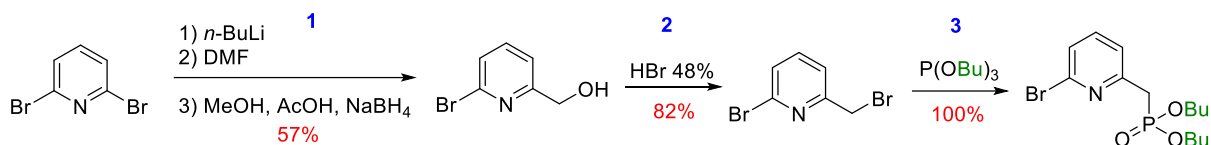


Figure 77 : Synthèse du ((6-bromopyridin-2-yl)méthyl)phosphonate de dibutyle en trois étapes

La quatrième étape de la synthèse consiste en l'échange bromo-lithien de l'intermédiaire monobromé en présence d'une solution de *n*-butyllithium puis d'une substitution nucléophile sur un iodure d'octyle (même mécanisme que la première étape de synthèse de la famille des NOPP). Malheureusement le design propre à la famille des NOPMP ne permet pas de réaliser cette étape de synthèse à partir de cet intermédiaire. En effet, la présence du pont méthylène entre le *N*-oxyde pyridine et le phosphonate (absent dans la famille des NOPP) apporte une certaine acidité sur la molécule et par la même une compétition entre l'échange bromo-lithien et la déprotonation en *alpha* du phosphonate. La constante d'acidité d'un proton en *alpha* d'un phosphonate et d'une pyridine n'a jamais été déterminée. En revanche, la littérature montre que le pKa dans le DMSO d'un proton en *alpha* d'un phosphonate et d'un phényle est similaire à celui de l'acétylène (≈ 29).¹⁵⁹⁻¹⁶⁰ Dans l'eau, ce pKa descend à 23.¹⁶¹ Quoi qu'il en soit, le *n*-butyllithium ayant un pKa d'environ 50, la compétition entre l'échange bromo-lithien et la déprotonation est justifiée. L'expérience montre que l'équilibre réactionnel est en faveur de la déprotonation (Figure 78), d'où l'obtention d'une molécule non-souhaitée initialement, le (1-(6-bromopyridin-2-yl)-2-oxononyl)phosphonate de dibutyle.

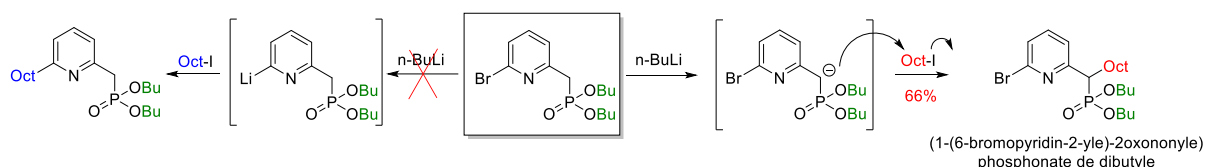


Figure 78 : Compétition entre l'échange bromo-lithien et la déprotonation en α du phosphonate et de la pyridine

Malgré cela, la synthèse a été poursuivie malgré l'alkylation en **R**₂ ce qui n'était pas prévu pour la molécule modèle. En effet cette mono-alkylation était un point d'optimisation prévu de développement. Nous avons donc tenté d'obtenir la molécule totalement alkylée et comportant trois groupements octyle (1 octyle en **R**₁ et 2 octyles en **R**₂). Malheureusement cette molécule n'a pas pu être obtenue. Lors de la sixième étape de synthèse (Figure 79), l'échange bromo-lithien a bien eu lieu

mais la substitution nucléophile sur l'iodure d'octyle n'a pas pu être réalisée. Bien que la raison ne soit pas clairement établie, il est probable que l'ion lithium soit engagé dans un cycle formé par l'azote de la pyridine et l'oxygène du phosphonate durant l'échange bromo-lithien. Cette espèce chargée étant stabilisée, cela limiterait au site nucléophile de la pyridine l'accès à l'iodure d'octyle. L'ajout d'eau en fin de manipulation permet d'obtenir un proton comme groupement **R₂**.

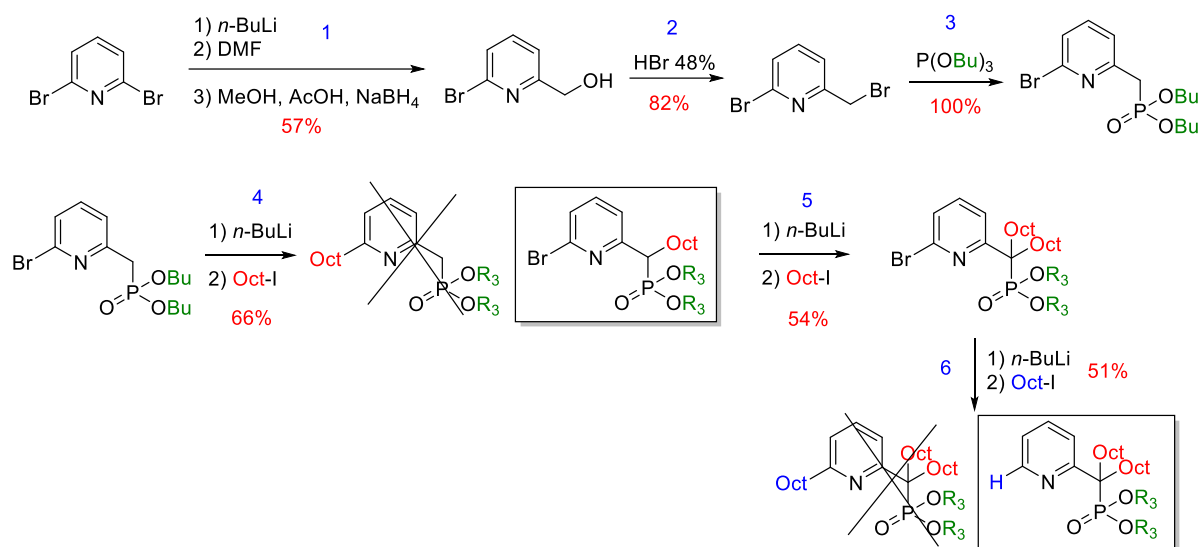


Figure 79 : Schéma réactionnel de la première stratégie de synthèse des NOPMP

Ces deux problèmes de réactivité ne permettent pas de rendre cette stratégie de synthèse viable. Il faudrait compter huit étapes de synthèse au total pour obtenir la molécule finale sous forme de phosphonate acide avec une optimisation des rendements à entreprendre. De plus, les faibles quantités de produit obtenues après six étapes de synthèse justifient l'abandon de cette voie. Une deuxième stratégie a été envisagée afin de réduire les étapes de synthèse et de limiter les problèmes de réactivité rencontrés.

(2) Deuxième stratégie de synthèse

L'expérience précédente montre d'une part qu'il faut au préalable greffer un groupement alkyle en *ortho* de la pyridine avant d'en greffer un en *alpha* du phosphonate et d'autre part que le greffage d'un groupement alkyle en *alpha* du phosphonate peut se faire facilement. C'est pourquoi un deuxième schéma rétrosynthétique a été imaginé (Figure 80). Cette fois-ci le réactif de départ n'est pas la 2,6-dibromopyridine mais la 2-bromo-6-méthylpyridine, la première étape de cette synthèse étant le greffage d'un groupement **R₁** en *ortho* de la pyridine.

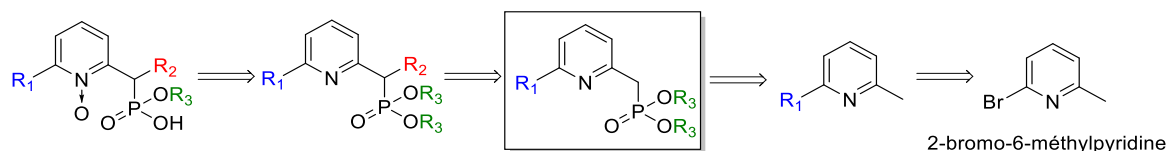


Figure 80 : Deuxième schéma rétrosynthétique envisagé pour la synthèse des NOPMP

Comme précédemment, la première étape de cette synthèse consiste en l'échange bromolithien de la 2-bromo-6-méthylpyridine en présence d'une solution de *n*-butyllithium puis d'une substitution nucléophile sur un iodure d'octyle afin de former la 2-méthyl-6-octylpyridine (Figure 81). Cette synthèse a été optimisée avec un rendement de 71%.

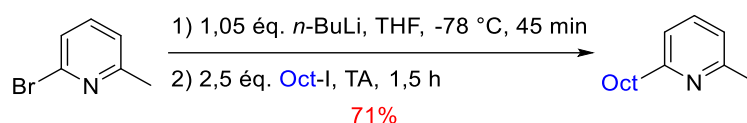


Figure 81 : Synthèse de la 2-méthyl-6-octylpyridine

La formation de l'intermédiaire diester peut être réalisée en une ou deux étapes à partir de la 2-méthyl-6-alkylpyridine (Figure 82). Bien que la synthèse en deux étapes soit chronophage, elle permet de passer par une réaction de Michaelis-Arbuzov bien connue pour ses très bons rendements. Dans un premier temps, le but étant de synthétiser rapidement la molécule finale, la synthèse en une étape a été privilégiée.

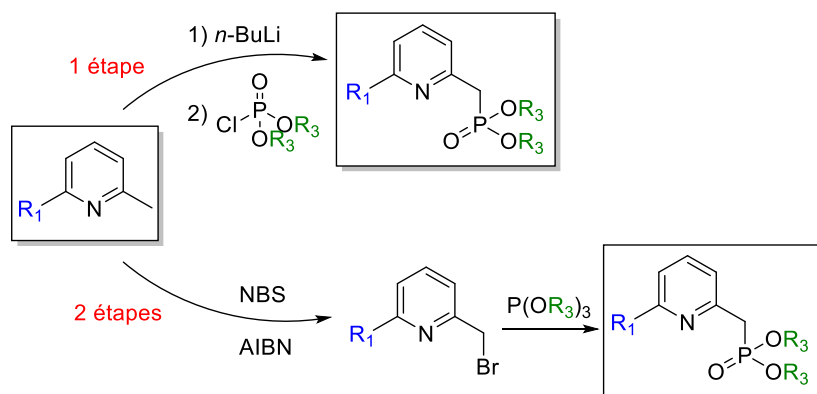


Figure 82 : Stratégies pour la synthèse du pyridinylméthylphosphonate de dialkyle

Cette étape consiste en la déprotonation du méthyle porté par la pyridine par une solution de *n*-butyllithium suivie d'une substitution nucléophile sur le phosphorochloridate de dibutyle (Figure 83). Ce dernier a été préalablement synthétisé en grosse quantité en une étape avec un rendement de 96% selon le protocole décrit dans le chapitre concernant la synthèse de la famille des APA (p. 56).

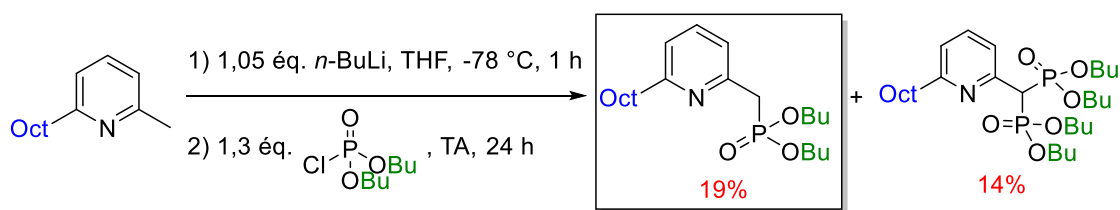


Figure 83 : Synthèse du dérivé pyridinylméthylphosphonate de dialkyle

Le mauvais rendement de cette réaction est principalement dû à la formation d'une molécule doublement substituée sous forme de di-phosphonate de tétrabutyle. En effet, une étude montre que le carbanion formé en *alpha* d'un phényle et d'un phosphonate de dialkyle est très stable à température ambiante.¹⁵⁹ La 2-méthyl-6-octylpyridine, une fois déprotonée, doit agir comme base vis-à-vis du pyridinylméthylphosphonate de dialkyle et ainsi former le dérivé di-phosphonate de tétrabutyle.

L'étape suivante consiste à greffer un octyle sur le pont méthylène en *alpha* du phosphonate. Comme précédemment, la réaction se déroule en deux étapes, la première étant une déprotonation et la deuxième étant la substitution nucléophile sur l'iodure d'octyle (Figure 84). Après plusieurs essais, le meilleur rendement obtenu sur cette étape est de 77%.

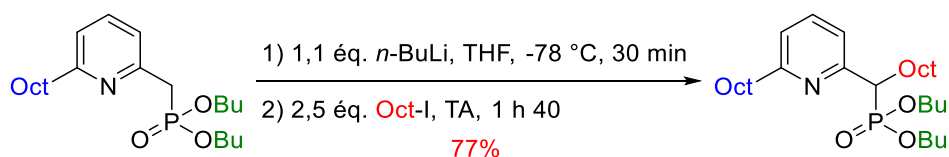


Figure 84 : Synthèse du (1-(6-octanoylpyridin-2-yl)-2-oxononyl)phosphonate de dibutyle

Comme pour la famille des NOPP, l'avant-dernière étape de cette synthèse consiste à oxyder la pyridine afin de former le motif *N*-oxyde. Cette réaction est réalisée, comme précédemment, en présence de *m*-CPBA à température ambiante (Figure 85). Après plusieurs essais, le meilleur rendement obtenu sur cette étape est de 87% et la molécule a pu être obtenue sans purification.

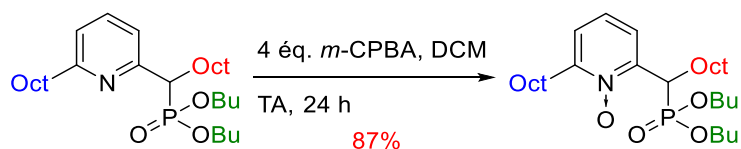


Figure 85 : Oxydation de la pyridine en présence de *m*-CPBA pour la famille des NOPMP

La dernière étape de mono-saponification est réalisée en présence de TMSOK comme pour la famille des NOPP (Figure 25). Malheureusement, la molécule finale n'a pas pu être obtenue sous forme de phosphonate acide mais uniquement sous forme de sel de potassium ou d'acide phosphonique (Figure 86). En effet, l'acidification du sel de potassium avec une solution d'acide chlorhydrique ou

sulfurique, à différentes acidités, engendre une dégradation de la molécule (perte d'un groupement butyle) pour conduire à la molécule sous forme d'acide phosphonique.

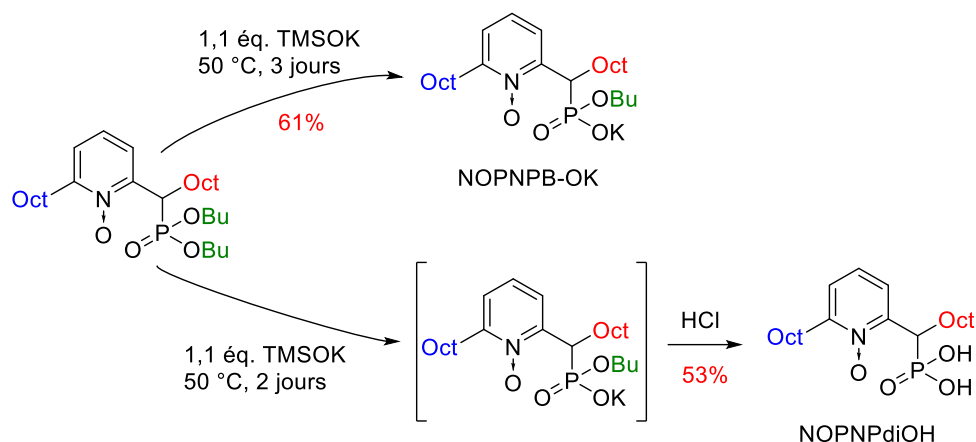


Figure 86 : Réactions de mono-saponification et dégradation du dérivé NOPMP

La spectrométrie de masse a permis de confirmer la formation de la molécule initialement attendue sous forme de phosphonate acide instable et sa dégradation rapide sous forme d'acide phosphonique. Le Tableau 36 recense les espèces observées par spectrométrie ESI-MS en mode positif et négatif lors de la mono-saponification et de l'acidification de la NOPMP. Ces analyses permettent de conclure que l'espèce attendue sous forme de phosphonate acide est bel et bien obtenue mais que sa dégradation intervient très rapidement dès lors qu'elle est formée.

Tableau 36 : Analyse par spectrométrie de masse (ESI-MS) de la dégradation de la NOPMP sous forme d'acide phosphonique

	 Mw : 525,8	 Mw : 507,7 NOPNPB-OK	 Mw : 469,6	 Mw : 413,5 NOPNPdiOH
ESI + (m/z)	526	508	470	414
ESI - (m/z)	-	468	468	412

Le passage en milieu acide est l'origine de cette dégradation. Bien que le mécanisme de cette dégradation n'ait pas été étudié, l'origine étant cependant connue, la Figure 87 présente un mécanisme plausible de la dégradation sous forme d'acide phosphonique.

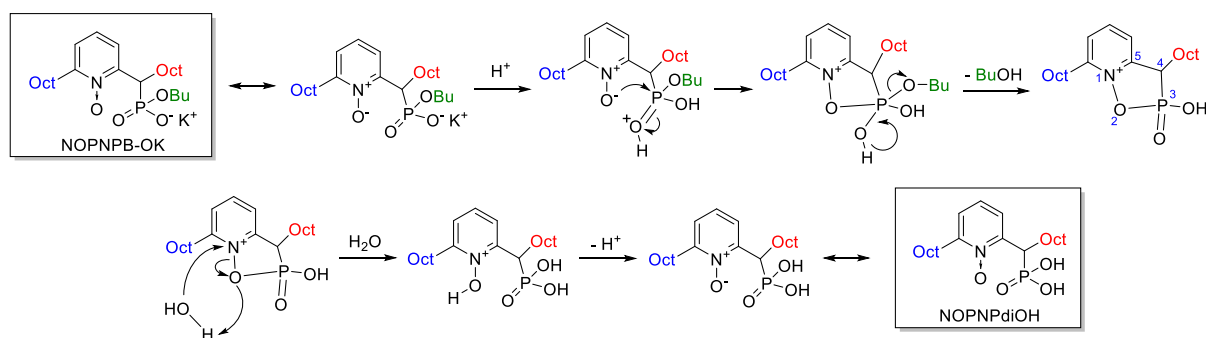


Figure 87 : Proposition de mécanisme de dégradation de la famille des NOPMP sous forme d'acide phosphonique

Cette dégradation aurait donc lieu, non seulement à cause de la présence d'acide en solution mais également du fait de la présence d'un intermédiaire sous forme de phosphonate acide cyclique à 5 chaînons. Ce type d'intermédiaire est couramment observé en synthèse organique. Il est dû ici à la présence du pont méthylène entre le *N*-oxyde pyridine et le phosphonate acide, c'est pourquoi cette dégradation n'a pas été observée dans le cas des NOPP où la formation d'un cycle intermédiaire à 4 chaînons n'aurait pas été favorisée.

En suivant ce mécanisme, il aurait été intéressant de réaliser l'oxydation de l'azote de la pyridine en dernière étape de synthèse, après la mono-saponification et l'acidification du sel de potassium. En effet, la nucléophilie de l'oxygène porté par le *N*-oxyde pyridine n'aurait probablement pas été suffisante pour venir former une liaison covalente avec le phosphore du fait de l'absence d'acide en solution. Malheureusement, par manque de temps, cette étude n'a pas été réalisée.

La Figure 88 permet d'avoir une vue d'ensemble du schéma de synthèse de la famille des NOPMP :

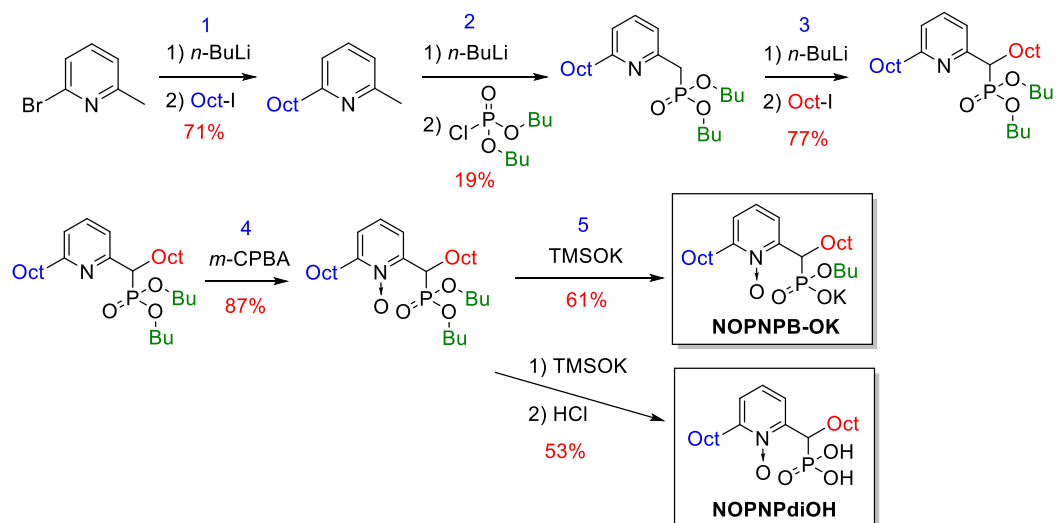


Figure 88 : Schéma de synthèse de la famille des NOPMP

Les rendements globaux obtenus en cinq étapes de synthèse sont d'environ 5% pour les deux molécules finales. Ce faible rendement est principalement dû à la deuxième étape de synthèse, où le rendement obtenu n'est que de 19%. L'ensemble des molécules synthétisées ont été caractérisées par RMN (^1H , ^{13}C , ^{31}P) et les ligands finaux également par ESI-MS en mode négatif. Les modes opératoires détaillés et les analyses sont disponibles dans le chapitre Méthode et partie expérimentale (p. 212).

Malgré une dégradation de cette molécule en milieu acide, des essais d'extraction liquide-liquide ont tout de même été réalisés avec la molécule sous forme de sel de potassium (NOPNPB-OK). En effet, la cinétique très rapide de complexation des métaux par ce ligand devrait limiter voir supprimer sa potentielle dégradation lors de la mise en contact avec un milieu acide lors de l'extraction liquide-liquide.

c. Performance des NOPMP par extraction liquide-liquide en milieu sulfurique

Tout comme la famille des NOPP, les valeurs de coefficients de distribution et de facteurs de séparation obtenus sont comparés à ceux du DEHCNPB obtenus dans les mêmes conditions.

Contrairement aux molécules NOPB et NOPiP (p. 68), la NOPNPB-OK est soluble dans le TPH seul, malgré la présence du potassium. L'ajout de la deuxième chaîne octyle en position **R₂** a donc permis d'augmenter la lipophilie de la molécule. Cette observation permet d'envisager l'augmentation de la capacité de charge en phase organique. La composition des solutions aqueuses utilisées pour ces essais sont rappelées en Annexe 5. Pour une meilleure comparaison des performances de NOPNPB-OK, le Tableau 37 présente également les valeurs des constantes d'équilibre obtenues précédemment pour NOPB.

Tableau 37 : Coefficients de distribution (D_M), pourcentages d'extraction ($\%E_M$) et facteurs de séparation (FS) obtenus pour l'extraction en milieu sulfurique par la NOPB, la NOPNPB-OK et le DEHCNPB

[U] _i (M)	[Fe] _i (M)	Entrée	Extractant	D _U (%E _U)	D _{Fe} (%E _{Fe})	FS _{U/Fe}
3,5·10 ⁻³	x	1	NOPB	> 4200* (> 99,97%)	x	x
		2	NOPNPB-OK	> 4200* (> 99,97%)	x	x
		3	DEHCNPB	> 4200* (> 99,97%)	x	x
x	2,40·10 ⁻²	4	NOPB	x	1,4 (59%)	x
		5	NOPNPB-OK	x	1,9 (65%)	x
3,7·10 ⁻³	2,49·10 ⁻²	6	NOPB	1,2 (54%)	1,7 (63%)	0,7
		7	NOPNPB-OK	600* (99,8%)	1,0 (51%)	590
		8	DEHCNPB	161 (99,4%)	0,7 (40%)	246

Diluant NOPB : TPH/n-octanol 90/10. Diluant NOPNPB-OK et DEHCNPB : TPH. [L] = 0,05 M ; [H₂SO₄] = 0,1 M ; [SO₄²⁻] = 1,4 M. *Analyses réalisées par ICP-MS

Ces essais permettent de dresser les conclusions suivantes :

- Malgré la dégradation de la NOPNPB-OK observée précédemment en milieu acide, ces essais permettent de confirmer l'hypothèse que la molécule puisse extraire et complexer les cations avant de se dégrader. Une étude plus précise sur la spéciation en phase organique par ESI-MS sera détaillée par la suite (p. 113).

- En milieu sulfurique contenant uniquement de l'uranium, la NOPNPB-OK a une excellente affinité pour l'uranyle ($D_U > 4200$), similaire à la NOPB et au DEHCNPB. En faisant l'hypothèse de complexes de type 1:3 entre la NOPNPB-OK et l' UO_2^{2+} (similaires à ceux observés dans le cas de NOPB, p. 91), la phase organique n'est pas saturée en cations compte tenu des quantités engagées. C'est pourquoi il y a formation d'un précipité blanc, correspondant à la dégradation des ligands NOPNPB-OK libres en NOPNPdiOH. En effet, le ligand étant uniquement stable sous forme de sel ou coordiné à des cations, et non sous forme d'acide libre, il aura tendance à se dégrader comme expliqué précédemment et devenir insoluble dans les milieux.

- Dans le cas du milieu sulfurique ne contenant que des ions Fe^{3+} en solution, cette dégradation n'est pas observée. Dans ce cas-là, en faisant l'hypothèse de complexes 1:3 en solution, la phase organique est saturée en cations, il n'y a donc pas de ligands libres en solution qui engendreraient une dégradation.

- Aucune troisième phase ou précipité ne s'est formé, l'ajout d'un groupement octyle en position **R₂** a donc bel et bien permis d'augmenter la capacité de charge comparé à la NOPB.

- Malgré la présence de fer en solution, **la NOPNPB-OK préserve une excellente affinité pour l'uranyle ($D_U = 600$) et une excellente sélectivité vis-à-vis du Fe^{3+} ($FS_{U/Fe} = 590$), ces deux valeurs étant bien meilleures que celles obtenues avec le DEHCNPB.**

Pour conclure sur ces essais d'extraction liquide-liquide, malgré la dégradation de la molécule, la NOPNPB-OK permet d'atteindre l'objectif principal de cette thèse, à savoir proposer des molécules ayant des performances supérieures à celles obtenues avec le DEHCNPB en milieu sulfurique. Ces résultats doivent cependant être nuancés car cette molécule ne peut pas être utilisée dans un procédé d'extraction liquide-liquide du fait de sa dégradation en milieu acide.

Malgré cela, la démarche d'optimisation du design des NOPP pour proposer les NOPMP a porté ses fruits, à savoir déstabiliser les complexes ferriques tout en préservant ceux à base d'uranyle. Il est donc intéressant maintenant d'étudier la spéciation des cations en phase organique. Pour cela, une démarche similaire à celle menée avec les NOPP a été conduite avec la molécule NOPNPB-OK.

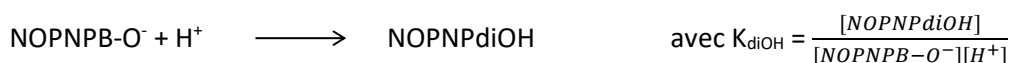
d. Études de complexation, coordination et spéciation des NOPMP avec l' UO_2^{2+} et le Fe^{3+}

(1) Spectrophotométrie UV-visible : Détermination du pH de dégradation de NOPNPB-OK

Contrairement à la molécule NOPB, la constante de protonation (pK_{a1}) de NOPNPB-OK ne peut pas être déterminée à cause de la dégradation de la molécule. En revanche, un pH de dégradation

(pH_{diOH}) peut être mesuré par spectrophotométrie UV-visible. Tout comme l'étude réalisée avec NOPB, les expériences ont été réalisées en milieu chlorure dans un mélange MeOH/H₂O 75/25 à force ionique et température constantes en suivant la méthode d'analyse en mode batch. La variation des spectres est observée en fonction du pH.

Contrairement à une expérience de protonation classique, la réaction de dégradation de la molécule NOPNPB-OK est irréversible. Cette réaction peut donc s'écrire de la façon suivante :



Les spectres d'absorption de NOPNPB-OK dissous dans un mélange MeOH/H₂O (75/25) en fonction de la quantité d'ions H⁺ ajoutés sont représentés en Annexe 8.

La valeur de la constante de protonation de NOPNPB-OK calculée avec le programme HypSpec est : $pH_{diOH} = 3,5 \pm 0,1$.

(2) Spectrométrie de masse

La stœchiométrie des complexes formés avec le ligand NOPNPB a été déterminée par spectrométrie de masse ESI-MS.

Tableau 38 : Phases organiques de complexes de NOPNPB analysés par ESI-MS

Extractant (TPH)	[U] _i (M)	[Fe] _i (M)	D _U (%E _U)	D _{Fe} (%E _{Fe})
NOPNPB	3,5·10 ⁻³	x	> 4200 (> 99,97%)	x
	3,7·10 ⁻³	2,49·10 ⁻²	600 (99,8%)	1,0 (51%)

Les échantillons analysés par ESI-MS sont les phases organiques, diluées cent fois dans le méthanol, après extraction liquide-liquide à partir de deux milieux sulfuriques comme représenté dans le Tableau 38. Les spectres de masse en mode positif et en mode négatif correspondant aux complexes formés avec NOPNPB-OK et l'UO₂²⁺ sont représentés en Figure 89. Les spectres de masse en mode positif issus du contact avec une solution contenant de l'UO₂²⁺ et du Fe³⁺ sont représentés en Figure 90.

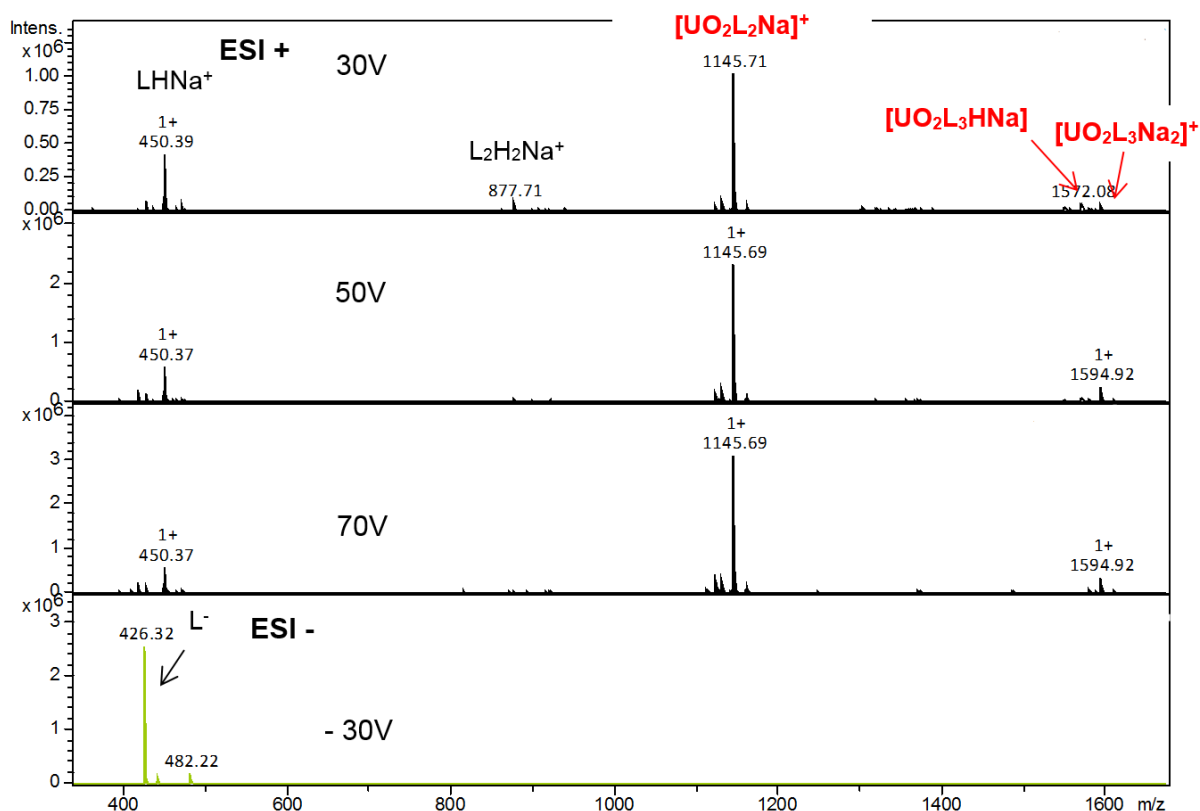


Figure 89 : Spectres ESI-MS en mode positif et en mode négatif d'une phase organique contenant la NOPNPB-OK mise en contact avec une solution d'uranyle en milieu sulfurique obtenus dans le MeOH à différentes tensions de cône, $[NOPB] = 5 \cdot 10^{-4} M$

Tout d'abord, les ions observés ne correspondent pas à la masse molaire de la NOPNPB-OK : en ionisation positive l'ion de $m/z = 450$ est observé ($LHNa^+$), et en ionisation négative un ion majoritaire de $m/z = 426$ est présent (L^-). Ceci signifie que la molécule sous sa forme protonée (LH) possède une masse de 427 uma. Une formule brute compatible avec les masses observées pourrait être $C_{23}H_{41}NO_4P$ pour la forme déprotonée de la molécule (L^-), ceci pourrait correspondre à un remplacement de la chaîne butyle (liée à l'oxygène du phosphore) par un groupement méthyle. Cette observation va dans le sens d'une dégradation de la molécule, comme observé précédemment. Cette fois-ci, le solvant de dilution étant le méthanol, l'échange du groupement butoxyyle par un groupement méthoxyyle est plausible car fréquemment rencontré en présence d'excès d'un autre alcool.

A partir de cette hypothèse ($L = C_{23}H_{41}NO_4P$), des ions contenant de l'uranyle ont été identifiés indiquant une stœchiométrie UO_2 -ligand 1:2 ou 1:3. Une augmentation de la tension de cône a peu d'effet sur l'abondance de ces ions et donc l'hypothèse d'une stabilité similaire peut être envisagée. Contrairement au spectre ESI-MS en mode négatif de NOPB, ici, aucune espèce contenant de l' UO_2^{2+} n'est observée. L'absence d'ions négatifs contenant de l'uranyle suggérerait un mode de coordination différent de la NOPB (absence d'une fonction acide protonée dans le complexe).

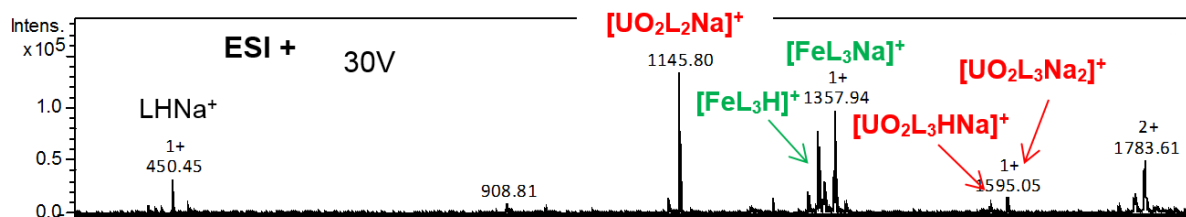


Figure 90 : Spectre ESI-MS en mode positif d'une phase organique contenant du NOPB mise en contact avec une solution d' UO_2^{2+} et de Fe^{3+} en milieu sulfurique obtenus dans le MeOH, tension de cône = 30 V, $[\text{NOPB}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

Concernant le solvant issu du contact avec la solution d' UO_2^{2+} et de Fe^{3+} en milieu sulfurique, les mêmes espèces contenant le ligand avec l'uranyle que celles observées précédemment sont également visibles. Le sodium est également présent dans la plupart des espèces observées. On note également la présence majoritaire d'une espèce Fe-ligand contenant un ion Fe^{3+} et 3 ligands déprotonés suggérant une stœchiométrie de complexe Fe:L de type 1:3. La variation de la tension de cône n'a pas d'impact significatif sur l'abondance des pics. En mode négatif, seul le ligand déprotoné (L⁻) est observé, tout comme précédemment. De même, les espèces uranyle-ligand observées conservent la même stœchiométrie en absence ou en présence de Fe^{3+} , la nouvelle espèce formée est uniquement une espèce Fe-Ligand. Aucun complexe mixte contenant de l' UO_2^{2+} et du Fe^{3+} n'est observé.

Ces analyses montrent la formation de complexes de stœchiométrie 1:2 et 1:3 pour l'uranyle alors qu'une espèce majoritaire de stœchiométrie 1:3 est observée dans le cas des complexes de fer.

(3) Spectroscopie EXAFS

Étude de la spéciation des cations en phase organique

La spectroscopie d'absorption des rayons X a été mise en œuvre afin de déterminer la nature des complexes formés avec le Fe^{3+} en phase organique après extraction. L'objectif était surtout de vérifier si le même type de complexe observé dans le cas de NOPB était également présent dans le cas de NOPNPB-OK. Pour cela, une phase organique contenant de la NOPNPB-OK (0,05 M) a été contactée à une phase aqueuse contenant du fer ($[\text{Fe}^{3+}] = 2,40 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) en milieu sulfurique. Cet essai d'extraction correspond à l'entrée 5 du Tableau 37.

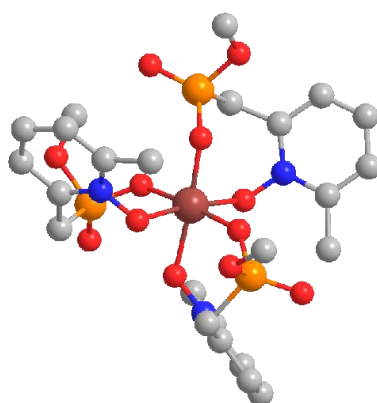
Afin d'interpréter quantitativement les données EXAFS, les spectres ont été ajustés dans un premier temps à partir d'un modèle structural de complexe de fer optimisé par DFT. Le modèle utilisé est le suivant :

- **Modèle 1** : Le fer est coordonné en première sphère par trois ligands déprotonés bidentés avec un NC de 6 dans une géométrie de type octaédrique. Il correspond au complexe observé dans le cas de NOPB.

Les paramètres structuraux obtenus par DFT sont reportés dans le Tableau 39. Les coordonnées atomiques de ce modèle sont ensuite introduites comme données d'entrée dans le programme FEFF¹⁵² et sont utilisées pour ajuster les données expérimentales avec le programme Artemis.¹⁵³ Ce modèle est représenté sur la Figure 91.

Tableau 39 : Distances entre le fer et les atomes voisins pour le modèle optimisé par DFT pour NOPNPB-OK

Distances moyennes	Modèle 1
Fe-O (P=O)	1,99 Å
Fe-O (N-O)	2,09 Å
Fe-N (N-O)	3,06 Å
Fe-P (P=O)	3,25 Å



Modèle : $[FeL_3]$

Figure 91 : Complexe modélisé par DFT utilisé pour l'exploitation des données EXAFS (L représente NOPNPB-OK déprotoné). L'atome de fer est représenté en marron, les atomes d'oxygène en rouge, les phosphores en orange et les azotes en bleu

Pour ce modèle, les mêmes paramètres que ceux utilisés précédemment dans le cas de NOPB ont été repris pour réaliser l'ajustement. Plus précisément, les mêmes nombre de coordination (N), ΔR et facteurs de Debye-Weller (σ^2) ont été utilisés pour chaque chemin de diffusion que ceux ajustés pour le modèle $[FeL_3]$ avec NOPB. Cette démarche est appliquée en première approximation afin d'apprécier la qualité de l'ajustement par rapport aux données expérimentales et de vérifier la cohérence des paramètres ajustés.

Les paramètres structuraux obtenus après ajustement des données EXAFS pour l'échantillon contenant des complexes de Fe-NOPNPB sont présentés dans le Tableau 40. Les fonctions de distribution pseudo-radiales ont été obtenues par transformée de Fourier des oscillations EXAFS pondérées par k^3 entre 2 et $14,3 \text{ \AA}^{-1}$ et le calcul du R-factor a été réalisé entre 1 et 5 \AA . Les oscillations EXAFS expérimentales ainsi que les fonctions de distribution pseudo-radiales associées sont représentées sur la Figure 92. Les ajustements de ces signaux sont représentés en rouge sur la même figure.

Tableau 40 : Paramètres structuraux obtenus après ajustement des données pour l'échantillon Fe^{3+} -NOPNPB avec le modèle FeL_3 à trois ligands bidentés

Paramètres	Modèle FeL_3
R-factor	4,9%
S_0^2	0,64
ΔE_0	0,73 eV
Fe-O (P=O)	N = 3 R = 2,01(4) Å $\sigma^2 = 0,006 \text{ \AA}^2$
Fe-O (N-O)	N = 3 R = 1,98(2) Å $\sigma^2 = 0,004 \text{ \AA}^2$
Fe-N (N-O)	N = 3 R = 3,04(1) Å $\sigma^2 = 0,004 \text{ \AA}^2$
Fe-P (P=O)	N = 3 R = 3,25(1) Å $\sigma^2 = 0,003 \text{ \AA}^2$

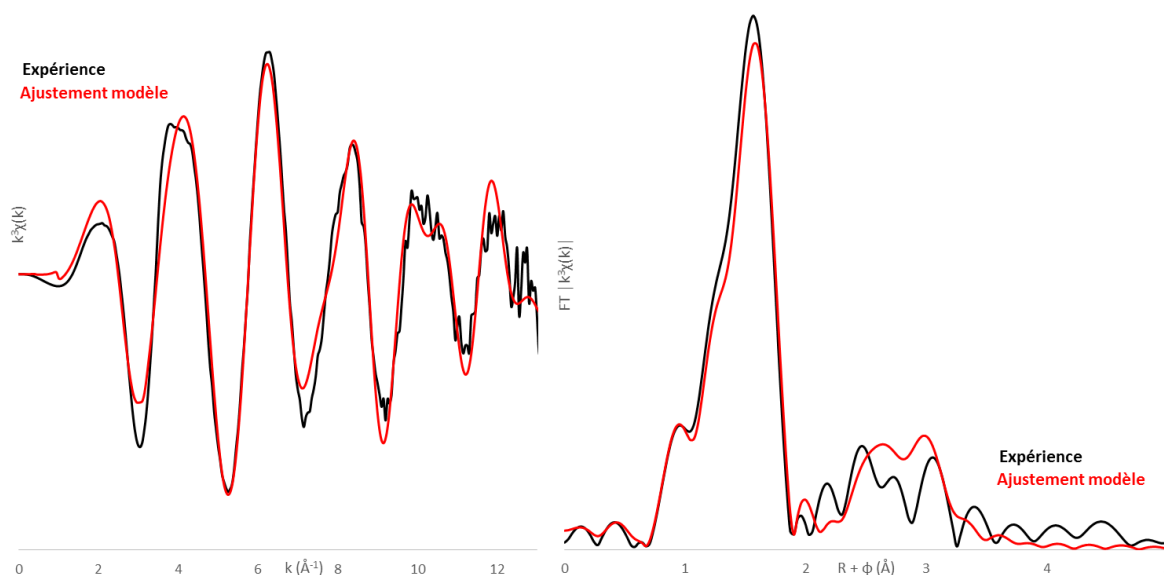


Figure 92 : Ajustements des oscillations EXAFS (à gauche) et de la fonction de distribution pseudo-radiale (à droite) de l'échantillon Fe-NOPNPB à l'aide du modèle FeL_3

L'ajustement permet clairement de réfuter l'hypothèse du modèle FeL_3 pour la molécule NOPNPB-OK. De plus, plusieurs paramètres structuraux obtenus ne permettent pas de valider la présence de ce type de complexe. Bien que le R-factor soit aux alentours de 5%, on peut noter une grande différence entre le spectre expérimental et l'ajustement, notamment au niveau de la contribution en deuxième sphère (entre 2,5 et 3 Å) qui semble plus importante dans le cas de

l'ajustement. De plus, une distance Fe-O du phosphonate plus élevée que celle du *N*-oxyde est proposée, ce qui est en inadéquation avec le modèle optimisé par DFT. Pour finir, les fortes incertitudes ΔR obtenues sur les distances Fe-O justifient également l'incohérence des résultats et confirment que le Fe^{3+} n'est pas coordonné par trois molécules bidentées. Ces résultats sont en accord avec les calculs réalisés par DFT (p. 100) indiquant que le complexe à trois ligands bidentés est défavorisé lorsqu'il y a augmentation de l'encombrement stérique sur le pont méthylène de la molécule. La théorie de la formation du complexe $[\text{FeL}_3]$ avec trois molécules bidentées peut donc être écartée.

Ce modèle n'étant pas acceptable, il a fallu chercher à valider la présence d'un autre type de complexe en phase organique. Afin de quitter cette géométrie de coordination à trois ligands bidentés, le plus probable est d'envisager dans un premier temps la présence de deux molécules bidentées et d'une molécule monodentée. Cette hypothèse est cohérente avec la présence du pont méthylène et l'augmentation de la contrainte stérique par rapport à NOPB. De plus, l'ESI-MS nous montre la présence probable de complexes de stœchiométrie 1:3 pour l'uranyle. Pour ces raisons, et dans l'hypothèse d'un nombre de coordination de 6, une molécule d'eau peut être envisagée afin de compléter la sphère de coordination.

En suivant cette théorie, deux modèles de complexes peuvent être proposés, le ligand monodenté pouvant coordonner par les fonctions *N*-oxyde ou phosphonate, cette dernière devant naturellement générer moins d'encombrement stérique autour du métal :

- **Modèle 2** : Le fer est coordonné en première sphère par **un ligand monodenté par le *N*-oxyde pyridine**, une molécule d'eau et deux ligands déprotonés bidentés avec un NC de 6.

- **Modèle 3** : Le fer est coordonné en première sphère par **un ligand monodenté par le phosphonate**, une molécule d'eau et deux ligands déprotonés bidentés avec un NC de 6.

Afin de valider l'un des deux modèles, deux couches d'oxygènes ont été différenciées en première sphère : 5 oxygènes avec le même ΔR_{O1} et un oxygène avec un ΔR_{O2} , chacun ayant les mêmes σ^2 . En seconde sphère, les nombres de coordination (N) n'ont pas été fixés mais des restrictions ont été appliquées :

- Le nombre d'azotes et de phosphores en 2ème sphère est compris entre 0 et 3.

- Le nombre total d'azotes et de phosphores en 2ème sphère est compris entre 4,8 et 5,2.

- Les σ^2 de chaque chemin de diffusion (simple ou multiple) des azotes ou des phosphores en deuxième sphère sont compris entre 0,002 et 0,007.

Les paramètres structuraux obtenus après ajustement des données EXAFS sont présentés dans le Tableau 41. Les oscillations EXAFS expérimentales ainsi que les fonctions de distribution pseudo-radiales associées sont représentées sur la Figure 93. Les ajustements de ces signaux sont représentés en rouge sur la même figure.

Tableau 41 : Paramètres structuraux obtenus après ajustement des données pour l'échantillon Fe^{3+} -NOPNPB avec le modèle FeL_3H_2O

Paramètres	Modèle FeL_3H_2O
R-factor	1,3%
S_0^2	0,71
ΔE_0	0,3 eV
Fe-O (P=O et N-O)	N = 5 R = 1,98(1) Å $\sigma^2 = 0,004(1) \text{ \AA}^2$
Fe-O (H_2O)	N = 1 R = 2,10(3) Å $\sigma^2 = 0,004(1) \text{ \AA}^2$
Fe-N (N-O)	N = 2,2(8) R = 2,93(2) Å $\sigma^2 = 0,007(3) \text{ \AA}^2$
Fe-P (P=O)	N = 3,0(5) R = 3,24(1) Å $\sigma^2 = 0,004(1) \text{ \AA}^2$

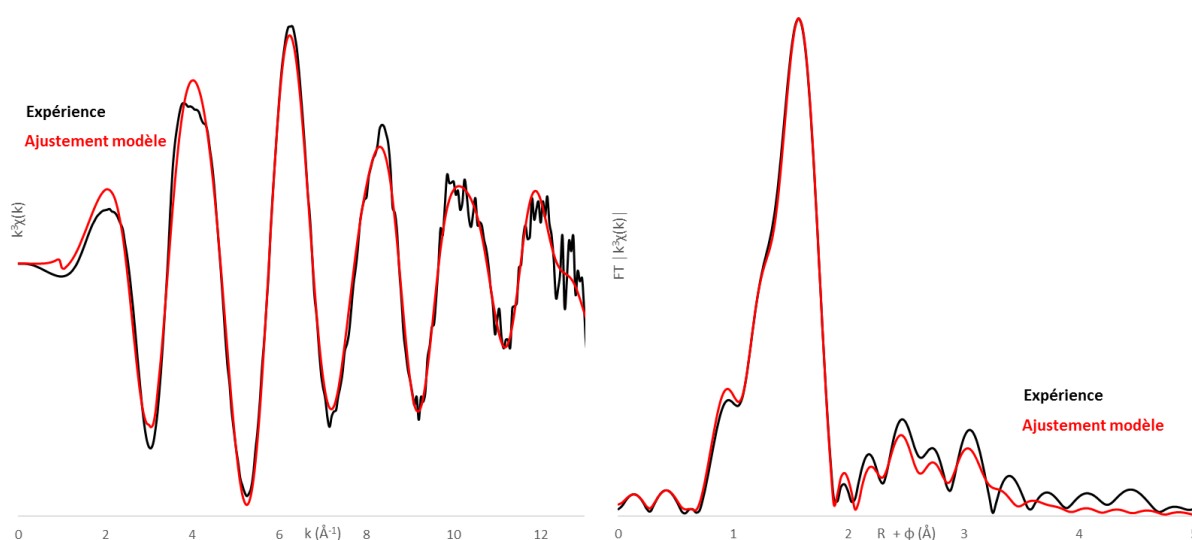


Figure 93 : Ajustements des oscillations EXAFS (à gauche) et de la fonction de distribution pseudo-radiale (à droite) de l'échantillon Fe^{3+} -NOPNPB à l'aide du modèle $[FeL_3H_2O]$

Le faible R-factor et la cohérence des σ^2 obtenus permettent de valider la présence majoritaire d'un complexe contenant deux ligands déprotonés bidentés, un ligand monodenté et une molécule d'eau. Les restrictions imposées lors de l'ajustement indiquent la présence préférentielle de 3 phosphores et 2 azotes en deuxième sphère de coordination. Ce modèle permet donc de confirmer la présence d'un ligand monodenté par le phosphonate au sein du complexe. De plus, les deux ligands déprotonés bidentés ne permettent pas à eux seuls de neutraliser la charge « 3+ » apportée par le fer.

La théorie du phosphonate déprotoné monodenté permet également d'équilibrer les charges et va dans le sens de la formation d'un complexe neutre en phase organique, chose qui n'aurait pas été possible avec un ligand monodenté par le *N*-oxyde pyridine.

Coordination et géométrie des NOPB et NOPNPB autour du Fe³⁺

Cette étude concerne l'analyse des pré-seuils des spectres d'absorption des complexes de Fe³⁺ avec NOPB et NOPNPB.

Le pré-seuil correspond à la transition d'électrons $1s$ vers les premiers niveaux complètement ou partiellement vides auxquels participent les orbitales atomiques (OA) $3d$ du métal. La symétrie ponctuelle et l'interaction avec les orbitales moléculaires (OM) du ligand lève la dégénérescence des niveaux $3d$ et donne des OM :¹⁶²

- t_{2g} et e_g dans le cas d'un complexe octaédrique (système centrosymétrique),
- e et t_2 dans le cas d'un complexe tétraédrique (système non-centrosymétrique).

Dans le cas d'un octaèdre parfait, les seules OA du métal qui participent aux niveaux moléculaires sont les orbitales $3d$. À partir du moment où le métal ne se trouve plus dans un environnement centrosymétrique, il y a également participation des OA $3d$ et $4p$.¹⁶³⁻¹⁶⁵ Or au seuil K, seules les transitions vers des niveaux de symétrie p sont autorisées. C'est pourquoi un pré-seuil intense est observé dans le cas de complexes tétraédriques du Fe³⁺ alors que l'intensité est bien plus faible pour des complexes octaédriques.

Cette observation peut être généralisée :

- Lorsque l'atome absorbant est dans un environnement centrosymétrique (O_h , D_{4h} , etc.), le pré-seuil est peu intense,
- Lorsque l'atome absorbant est dans un environnement non centrosymétrique (T_d , C_{4v} , etc.), il est plus intense.

Des études montrent également une corrélation entre l'aire normalisée du pré-seuil et le nombre de coordination autour du métal dans le complexe.¹⁶⁶⁻¹⁶⁷ Une faible aire de pré-seuil indiquera la présence de 6 atomes en première sphère du métal. Plus cette aire augmente et plus le nombre d'atomes en première sphère diminuera pour atteindre la valeur de 4 dans le cas de complexes tétraédriques. Ces deux observations vont dans le même sens et permettent donc de conclure que le signal du pré-seuil est une bonne signature de la symétrie du site de l'atome absorbant.

A cause de l'influence du champ cristallin, les pré-seuils apparaissent souvent comme des doublets, en raison de la levée de dégénérescence des orbitales $3d$ en deux niveaux t_{2g} et e_g (transitions quadrupolaires $1s \rightarrow 3d$). Ceci est vrai pour les environnements centrosymétriques. Des écarts à un environnement octaédrique régulier (non centrosymétrique) peuvent de surcroît engendrer des levées de dégénérescence au sein même des niveaux t_{2g} et e_g (transitions quadrupolaires $1s \rightarrow 3d$ et transitions dipolaires $1s \rightarrow 4p$). Ceci peut notamment s'observer sur le pré-seuil par la présence d'un

doublet avec une forte différence d'énergie, ou même par la présence de multiplets (cas notamment de certains minéraux tels que l'hématite ou l'épidote).^{162, 165-166}

Ces phénomènes ont été étudiés dans le cas des complexes de NOPB et NOPNPB-OK avec le Fe^{3+} . Dans un premier temps, l'aire normalisée du pré-seuil a été mesurée pour les deux échantillons. Pour cela, un ajustement du spectre d'absorption a été réalisé grâce au tracé d'une fonction arc tangente et d'une fonction gaussienne. La courbe normalisée du pré-seuil a ainsi pu être obtenue pour les deux complexes et leur aire a pu être déterminée par la méthode des trapèzes. La Figure 94 représente les spectres d'absorption des complexes de Fe^{3+} avec NOPB et NOPNPB, l'ajustement du pré-seuil et l'absorption normalisée du pré-seuil.

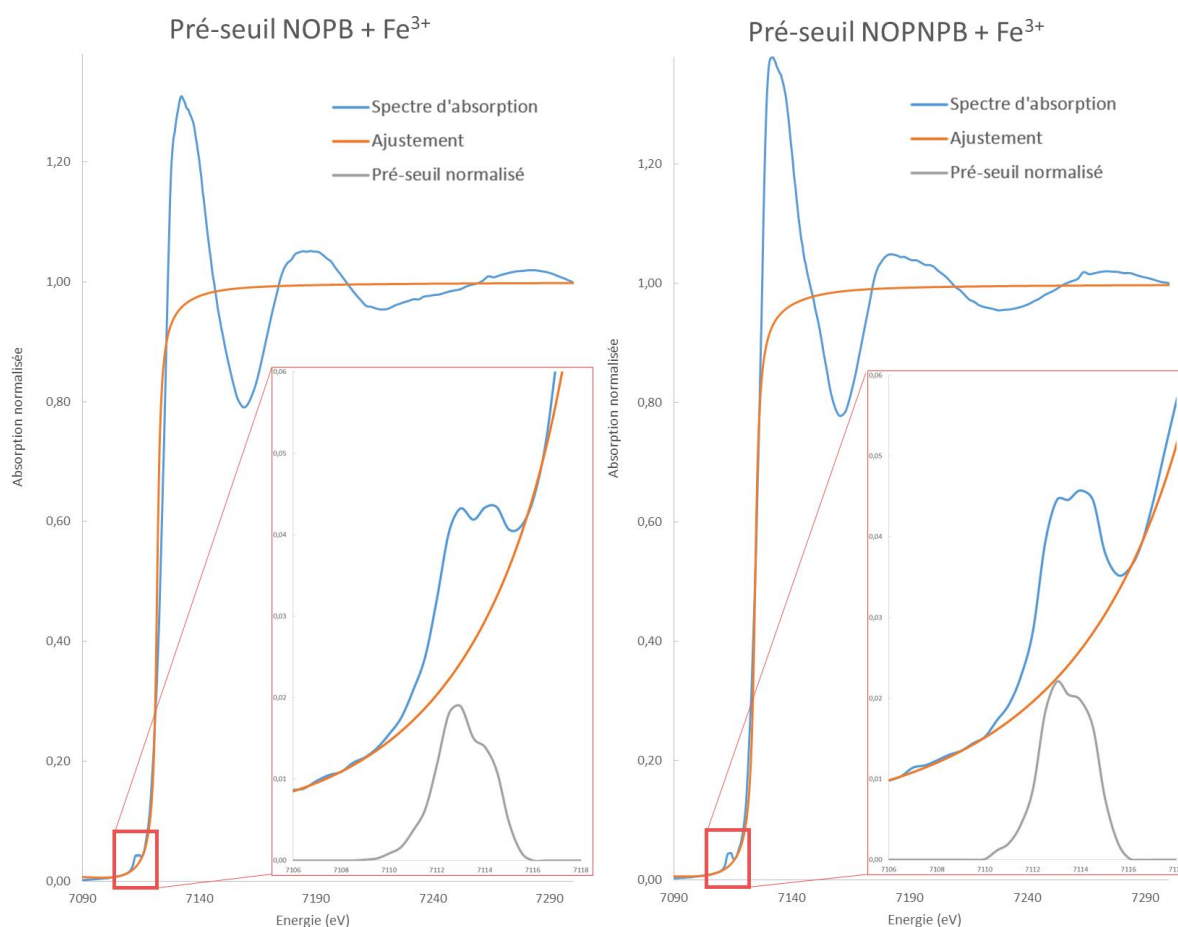


Figure 94 : Spectres d'absorption des complexes de Fe^{3+} avec NOPB (à gauche) et NOPNPB (à droite), ajustement du pré-seuil et normalisation de la courbe

L'aire normalisée sous la courbe du pré-seuil a ainsi pu être déterminée. Les valeurs obtenues sont reportées dans le Tableau 42.

Tableau 42 : Aire normalisée des pré-seuils des complexes de Fe^{3+} avec NOPB et NOPNPB

	NOPB + Fe^{3+}	NOPNPB + Fe^{3+}
Aire normalisée du pré-seuil	0,054	0,062

D'après la littérature,¹⁶⁶⁻¹⁶⁷ la relation entre l'aire normalisée (A) du pré-seuil du Fe^{3+} centrée sur 7113,5 eV et le nombre de coordination indique que :

- $0,05 < A < 0,10$: **NC = 6**

- $0,16 < A < 0,21$: **NC = 5**

- $0,32 < A < 0,37$: **NC = 4**

Ces données permettent de confirmer la présence de **6 atomes en première sphère de coordination pour les deux échantillons**. D'ailleurs, tout comme la littérature le précise, ces deux pré-seuils sont centrés sur 7113,5 eV.

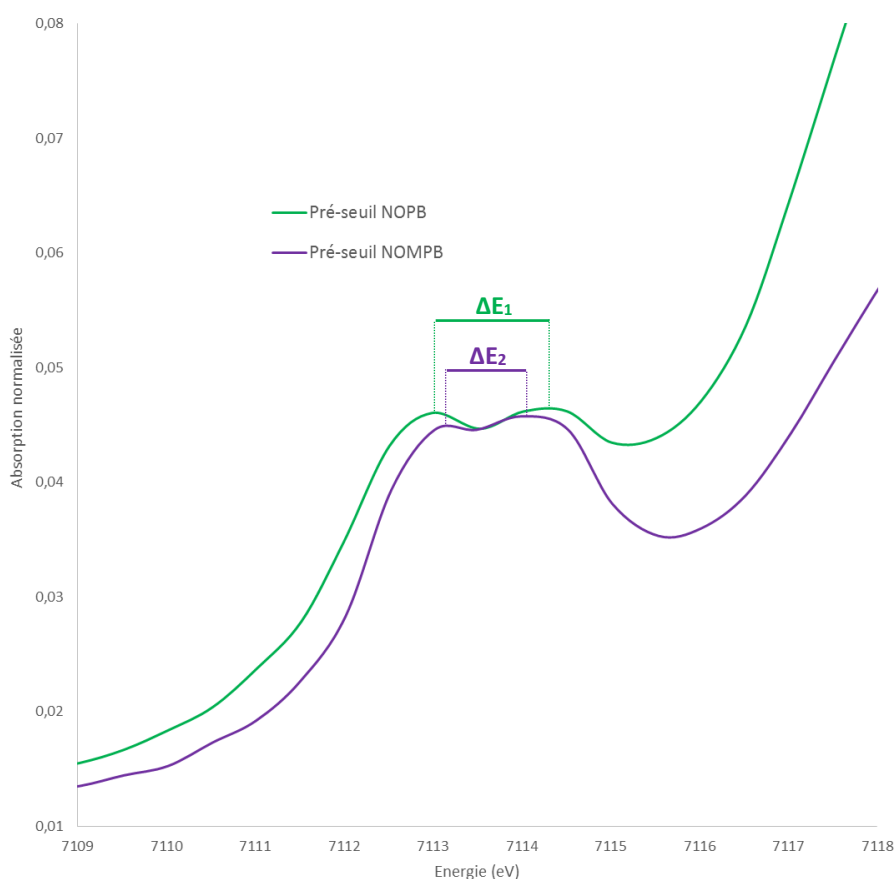


Figure 95 : Comparaison des pré-seuils des spectres d'absorption du Fe^{3+} avec NOPB et NOPNPB

Une comparaison directe des deux pré-seuils (Figure 95), correspondant aux deux échantillons, a permis d'observer une différence notable au niveau de l'écart d'énergie des deux doublets. Cet écart

d'énergie des maximums locaux d'absorption est dû à la levée de dégénérescence des orbitales 3d. D'après l'interprétation des spectres EXAFS, le complexe majoritaire obtenu pour chaque échantillon a une géométrie pseudo-octaédrique et donc un environnement local de l'atome de fer non-centrosymétrique. Dans ce cas-là, la géométrie régulière étant rompue, il peut y avoir levée de dégénérescence au sein même des OM t_{2g} et e_g . Cet écart à l'idéalité octaédrique est d'autant plus marqué expérimentalement par une grande différence d'énergie (ΔE) des maximums d'absorption des pré-seuils. Dans le cas des échantillons de Fe^{3+} analysés, il y a clairement une levée de dégénérescence plus importante dans le cas de NOPB que dans le cas de NOPNPB. En effet, la différence d'énergie du doublet du pré-seuil de NOPB (ΔE_1) est clairement plus grande que celle de NOPNPB (ΔE_2). Cette levée de dégénérescence se justifie par les valeurs des distances O-Fe obtenues après ajustement des signaux EXAFS mais également par la nature des couches d'oxygènes proches du fer. Dans le cas de NOPB où il y a 3 oxygènes à une distance et 3 oxygènes à une autre distance, le pseudo-octaèdre est plus distordu que celui de NOPNPB où cinq oxygènes se retrouvent quasiment à égale distance du fer.

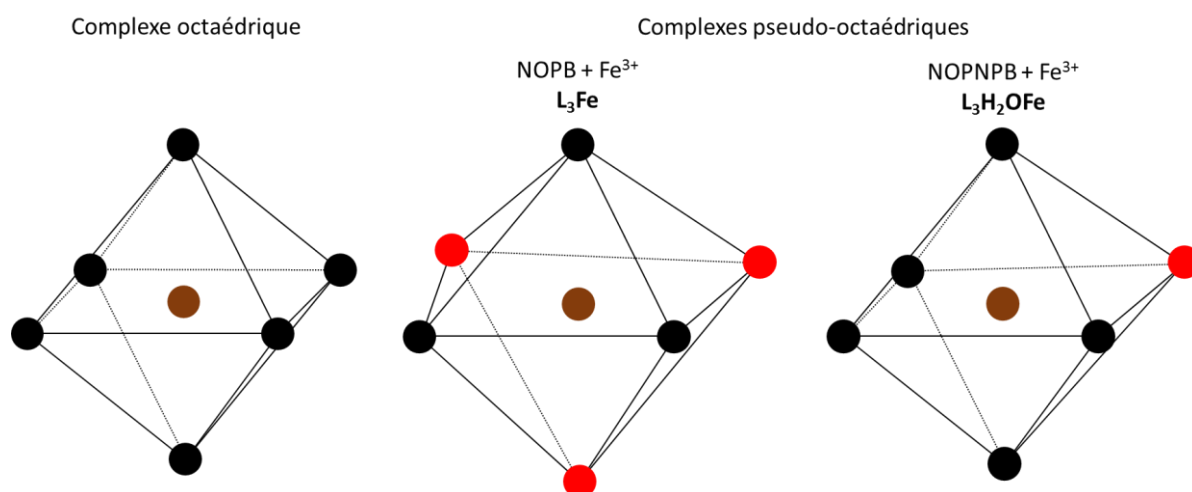


Figure 96 : Schémas simplifiés d'un complexe octaédrique (à gauche) et de deux complexes pseudo-octaédriques représentatifs de l'environnement local du Fe^{3+} pour NOPB (au milieu) et NOPNPB (à droite)

La Figure 96 permet de se rendre compte de l'environnement local du Fe^{3+} dans les deux échantillons et ainsi de mieux comprendre l'origine du ΔE_1 plus élevé que le ΔE_2 .

En conclusion, les analyses par spectroscopie EXAFS ont permis de déterminer la stœchiométrie et la nature du complexe de Fe^{3+} majoritaire formé en phase organique après extraction. Après une première démarche basée sur les résultats obtenus avec la NOPB, le modèle de complexe à trois ligands bidentés a été réfuté. Finalement, le complexe majoritaire formé est pseudo-octaédrique, constitué de deux ligands bidentés déprotonés, un ligand déprotoné monodenté par le phosphonate et probablement une molécule d'eau. L'étude du pré-seuil de NOPB et NOPNPB avec Fe^{3+} a permis d'apprécier les similitudes et les différences, en terme de géométrie, de ces deux complexes.

e. Conclusion

La nouvelle famille des NOPMP, comportant un *N*-oxyde pyridine et un phosphonate acide séparés par un pont méthylène, a été développée à partir du design des NOPP. Cette démarche d'optimisation avait pour but de déstabiliser les complexes $[FeL_3]$ à trois ligands bidentés, observé expérimentalement dans le cas de NOPB, tout en conservant une forte affinité pour l'uranyle. Ce type de complexe a été défavorisé grâce à l'ajout de ce pont méthylène apportant une gêne stérique supplémentaire et modifiant la chélation autour du Fe^{3+} .

Des calculs par DFT ont permis de montrer d'une part que, malgré ce changement de structure, la forte affinité pour l'uranyle devait être conservée. De plus, ils ont également permis de confirmer une plus faible affinité théorique pour le Fe^{3+} avec une enthalpie de formation du complexe à trois ligands bidentés défavorisée avec l'augmentation de la contrainte stérique engendrée par le pont méthylène.

Plusieurs stratégies de synthèse ont été développées, notamment à cause de problèmes de réactivité et de l'obtention de faibles rendements. Finalement, après plusieurs essais d'optimisation des conditions réactionnelles, la molécule finale n'a pu être obtenue et isolée que sous forme de sel de potassium, la NOPNPB-OK. Le rendement global de cette synthèse en cinq étapes est seulement de 5% notamment à cause d'une étape intermédiaire présentant un faible rendement, et ce malgré plusieurs essais d'optimisation réalisés.

Des essais d'extraction liquide-liquide avec la molécule NOPNPB-OK ont été réalisés en milieux synthétiques sulfuriques contenant de UO_2^{2+} et/ou du Fe^{3+} . Ces essais ont permis de montrer qu'en présence de cations en phases aqueuse, la molécule tendait à extraire ces cations en phase organique, les complexes étant formés et stabilisés plus rapidement que le ligand ne se dégrade. Ils ont également permis de confirmer la forte affinité de cette molécule pour l'uranyle ($D_U > 4200$, similaire à la NOPB et au DEHCNPB). Le résultat marquant est qu'en présence de Fe^{3+} , la NOPNPB-OK a une excellente sélectivité UO_2^{2+}/Fe^{3+} , meilleure que celle du DEHCNPB dans les mêmes conditions ($FS_{U/Fe} = 590$). Malgré sa dégradation sous forme saline, la NOPNPB-OK permet d'atteindre l'objectif principal de cette thèse, à savoir proposer des molécules ayant des performances supérieures à celles obtenues avec le DEHCNPB en milieu sulfurique.

Afin de comprendre l'origine de ce gain de sélectivité vis-à-vis des NOPP, des études de coordination/spéciation ont été réalisées. Dans un premier temps, la spectroscopie UV-visible a permis de montrer que la NOPNPB-OK avait un pH de dégradation relativement élevé ($3,5 \pm 0,1$). Cependant la spectrométrie de masse ESI-MS a confirmé non seulement la présence de complexes avec UO_2^{2+} ou le Fe^{3+} en phase organique mais également l'absence de la molécule dégradée sous forme d'acide phosphonique. Ces spectres confirment également la présence d'espèces métal:ligand de type 1:2 et 1:3 avec UO_2^{2+} et uniquement de type 1:3 avec le Fe^{3+} . Les analyses par spectroscopie EXAFS ont permis de déterminer la nature du complexe majoritaire formé avec le Fe^{3+} en phase organique après extraction. Ces analyses confirment la présence majoritaire du complexe pseudo-octaédrique avec deux ligands déprotonés bidentés, un ligand déprotoné monodenté par le phosphonate et la présence probable d'une molécule d'eau. Une étude du pré-seuil du spectre d'absorption, comparé à celui de la NOPB, a permis de confirmer le nombre de coordination en première sphère du Fe^{3+} égal à 6 pour les deux ligands, mais également la différence de symétrie ponctuelle entre les deux complexes due à une levée de dégénérescence des orbitales moléculaires plus élevée dans le cas de NOPB.

Le développement des NOPMP à partir du design des NOPP a donc porté ses fruits. Les hypothèses émises en amont afin de baisser l'affinité du ligand pour le Fe^{3+} ont permis d'atteindre les objectifs fixés initialement. Bien que la structure de la NOPNPB-OK se dégrade en milieu acide, cette famille de molécules n'en reste pas moins très intéressante. Des études plus poussées sur la nature et les mécanismes de dégradation méritent d'être menées afin de modifier en conséquence le design des NOPMP et de pouvoir proposer, grâce au retour d'expérience de ce travail, une architecture moléculaire plus stable dans les conditions d'extraction.

D. Famille des Sulfoxydephosphonates

a. Introduction sur le motif Sulfoxyde

Les sulfoxydes sont des forts donneurs d'électrons et se comportent comme des extractants solvatants. Plusieurs études montrent que leur pouvoir donneur est légèrement plus faible qu'un oxyde de phosphine.^{106-107, 168-169} La basicité des extractants dialkylsulfoxyde (Figure 97) augmente dans l'ordre : diphenylsulfoxyde < oxyde de triphénylphosphine = TBP < dibutylsulfoxyde < TOPO. Cette série est bien en accord avec leur efficacité à l'extraction. La capacité des sulfoxydes à extraire l'uranyle est connue depuis les années 1960 et ils ont même été envisagés à plusieurs reprises pour remplacer le TBP.¹⁷⁰ Leurs qualités sont principalement une bonne efficacité et sélectivité vis-à-vis de diverses impuretés (Fe, Zr, Ce, etc.) à l'extraction, une bonne stabilité thermique, un coût peu élevé et une faible toxicité. En milieu nitrique le Fe^{3+} est très peu extrait par le diheptylsulfoxyde avec un coefficient de distribution $D_{\text{Fe}} = 0,017$ à 2 M HNO_3 dans le 1,1,2-trichloroéthane. Ils ont un pouvoir extractant pour l'uranyle supérieur à celui du TBP mais présentent une plus faible capacité de charge dans les diluants aliphatiques (moins de 50 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ pour le bis-éthylhexylsulfoxyde dans le dodécane). L'étape de dés-extraction de la phase organique est également plus difficile qu'avec le TBP. Leur stabilité radiolytique a également été étudiée et montre la formation de produits de dégradation soufrés (sulfones, sulfures, etc.) qui peuvent s'avérer gênants pour l'exploitation d'un procédé de retraitement du combustible. Dans le cas de l'amont du cycle, la dégradation radiolytique est faible, voire nulle. Un effet synergique a été observé¹⁷¹ lors de l'extraction de l'uranyle en milieu acide nitrique par un mélange équimolaire de PC88A (un phosphonate acide) et de dioctylsulfoxyde.

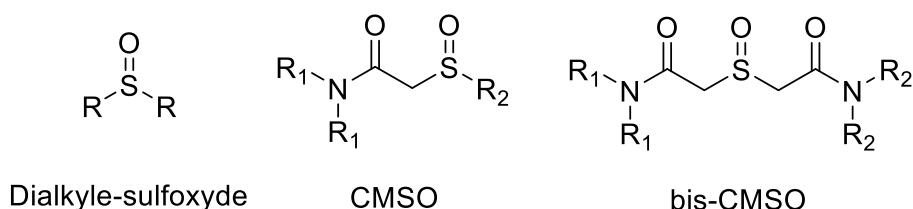


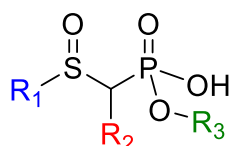
Figure 97 : Formules structurales des ligands de type sulfoxyde décrits dans la littérature

Des ligands bifonctionnels neutres de type carbamoylméthylsulfoxyde (CMSO, Figure 97) ont également été développés.¹⁷²⁻¹⁷³ Leurs propriétés extractantes et complexantes ont été étudiées avec l'uranyle. Ces extractants se comportent de façon similaire à d'autres extractants neutres de type carbamoylméthyl phosphonate, oxyde de carbamoylméthylphosphine (CMPO) ou malonamides, avec

des coefficients de distribution de l'ordre de 5 pour un milieu 5 M HNO₃. Cependant, la dés extraction de l'uranyle est plus aisée avec ces ligands qu'avec des ligands de type CMPO. Les analyses thermogravimétriques ont montré que les ligands de type CMSO sont entièrement détruits par incinération sans laisser de résidus, de la même façon que les ligands de type amide (molécules CHON).

Des extractants tridentates comportant une fonction sulfoxyde et deux fonctions amide ont également été étudiés, comme notamment le bis(dioctylcarbamoyleméthyl)sulfoxyde (bis-CMSO, Figure 97) ayant une meilleure solubilité dans le dodécane.¹⁷⁴ Le coefficient de distribution D_U est égal à 11 en milieu acide nitrique 5 M pour une concentration de 0,2 M en ligand. Plus récemment, la structure des complexes formés par les ligands bis-CMSO a été résolue par diffraction des rayons X et complétée par des études en solution.¹⁷⁵ Les résultats montrent qu'en milieux aqueux, l'espèce formée avec le nitrate d'uranyle comporte un seul ligand bis-CMSO coordonné de façon bidentate à l'uranium, la sphère de coordination étant complétée par deux nitrates bidentés dans le plan équatorial.

Au vu de ces résultats antérieurs, il semble intéressant d'étudier l'ajout d'un groupement sulfoxyde au sein d'une molécule bifonctionnelle. Ainsi la famille des SulfOxydePhosphonate (SOP, Figure 98) peut être imaginée comme nouveaux extractants bifonctionnels bidentates pour l'extraction de l'uranyle.



**SulfOxydePhosphonate
SOP**

Figure 98 : Structure générale de la famille des SOP

L'utilisation d'un groupement sulfoxyde au sein d'une molécule bifonctionnelle permettrait d'apporter un pouvoir donneur intermédiaire entre un amide (DEHCNPB) et un oxyde de phosphine (TOPO). Cette modification pourrait permettre de diminuer l'extraction du Fe³⁺, d'autant plus que l'étude bibliographique irait également dans ce sens.

b. Synthèse de la famille des SOP

Le schéma rétrosynthétique envisagé pour cette stratégie de synthèse (Figure 99) permet de partir d'un thiol sur lequel un dihalogénométhane sera greffé. La formation du sulfoxydephosphonate de dialkyle intermédiaire permettra de greffer plus facilement le groupement R₂ grâce à l'acidité du proton entre le sulfoxyde et le phosphonate. La dernière étape envisagée pour cette synthèse est, comme pour les autres familles de molécules, la mono-saponification du phosphonate de dialkyle en phosphonate acide.

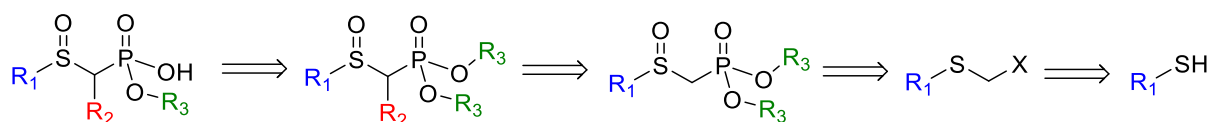


Figure 99 : Schéma rétrosynthétique envisagé pour la famille des SOP

La première étape de cette synthèse consiste donc à former un dérivé chlorométhylsulfane à partir d'un thiol et d'un dihalogénométhane. Afin de ne réaliser qu'une seule substitution nucléophile du thiol sur le dihalogénométhane, deux halogènes différents ont été utilisés, l'un étant plus nucléofuge que l'autre. Le bromochlorométhane a donc été privilégié pour une meilleure dissymétrisation de la molécule. Des études, à partir du benzénethiol, rapportent que la réaction doit tout de même être réalisée dans un large excès de bromochlorométhane et à température ambiante afin de ne réaliser qu'une seule substitution nucléophile.¹⁷⁶ Les auteurs rapportent également un rendement quantitatif sur cette réaction. C'est pourquoi, afin de diminuer le nombre d'étapes de synthèse et de limiter les phases de purification, le greffage du phosphonate de dialcyle a été réalisé sans purification intermédiaire. Pour cela, l'excès de bromochlorométhane est évaporé suivi d'une réaction de Michaelis-Arbuzov.¹⁷⁷⁻¹⁷⁸

Cette synthèse a donc été réalisée à partir du 2-éthylhexanethiol en présence de chlorure de triéthylbenzylammonium (TEBAC) et de KOH, puis le phosphite de tributyle a été utilisé pour la réaction de Michaelis-Arbuzov (Figure 100). Le rendement obtenu pour cette étape de synthèse est de 88%, ce qui a permis de former une quantité importante de thiophosphonate de dibutyle.

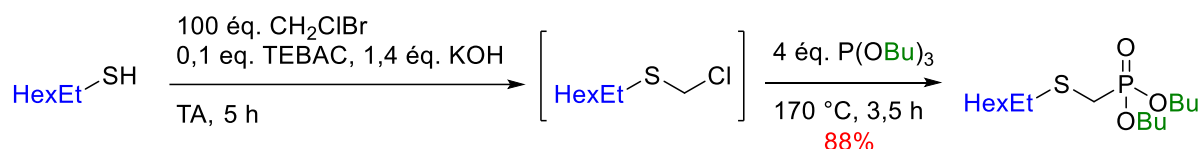


Figure 100 : Synthèse du ((2-éthylhexyl)thio)méthyl)phosphonate de dibutyle à partir du 2-éthylhexanethiol

La deuxième étape de cette synthèse consiste à oxyder le soufre du thiophosphonate en sulfoxydephosphonate. Tout comme la formation du *N*-oxyde pyridine, de nombreux réactifs sont décrits pour oxyder un soufre en sulfoxyde, les principaux étant l'eau oxygénée (H₂O₂)¹⁷⁹ et le *m*-CPBA.¹⁸⁰ Tout comme les NOPP ou les NOPMP, le *m*-CPBA a été privilégié de par sa solubilité dans les solvants organiques contrairement à H₂O₂ présent en solution aqueuse. Cependant, dans le cas du soufre, le *m*-CPBA doit être utilisé en quantité équimolaire vis-à-vis du substrat afin de se limiter à la formation du sulfoxyde et de ne pas suroxyder et entraîner la formation de la sulfone correspondante. Le rendement obtenu pour cette étape de synthèse (Figure 101) est de 95%.

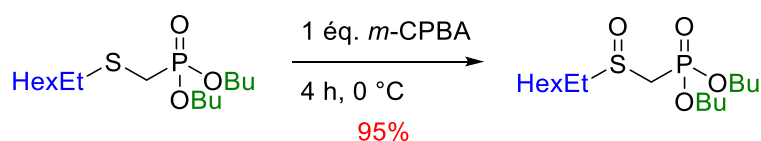


Figure 101 : Oxydation du thiophosphonate par le *m*-CPBA

La troisième étape de cette synthèse consiste à greffer un groupement alkyle en R_2 , entre le sulfoxyde et le phosphonate.¹⁸¹ Deux groupements alkyle ont été utilisés pour aboutir à deux molécules différentes : un octyle et un 2-éthylhexyle. Pour cela, plusieurs conditions opératoires ont été testées. Malgré l'utilisation de différentes bases (NaH, LDA), et l'optimisation des conditions opératoires (température de déprotonation, température de réaction, temps de réaction, etc.) les rendements obtenus sur cette étape sont très faibles. Ces faibles valeurs sont dues à une dégradation de la molécule formée au cours de la synthèse. En effet, une synthèse a été lancée sur 24h et montre la dégradation totale de la molécule attendue dans les conditions réactionnelles. La synthèse doit donc être lancée sur une durée relativement faible. Malgré cela, la molécule formée se dégrade au fur et à mesure que d'autres se forment en solution et les rendements obtenus pour le greffage des deux groupements R_2 n'est que de 10% (Figure 102). Ce rendement faible pourrait être amélioré en réalisant des essais avec des temps de réaction très court (*e.g.* 10 min) ou encore en utilisant des micro-ondes. Ceci reste une perspective d'amélioration des conditions opératoires mais dans notre cas, la quantité générée était suffisante pour poursuivre notre schéma synthétique vers la molécule finale

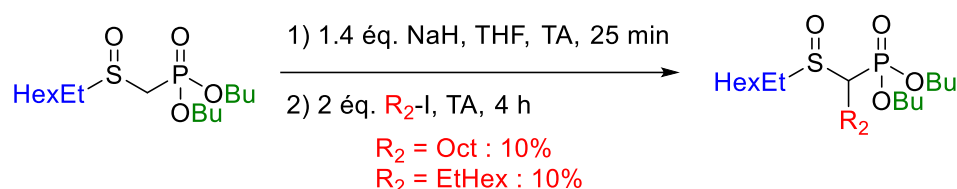


Figure 102 : Greffage de l'alkyle en position R_2 sur le sulfoxydephosphonate de dialkyle

La dernière étape de cette synthèse est la mono-saponification du phosphonate de dialkyle. Deux groupements alkyle R_2 ont été greffés afin de proposer deux molécules différentes. Une troisième molécule a été mono-saponifiée comportant un proton comme groupement R_2 . Cette fois-ci, le TMSOK n'a pas été privilégié car il présentait des temps de synthèse plus élevés (> 24 h) que ceux obtenus avec le KOH dans un mélange Ethanol/ H_2O . La purification de ces molécules a été particulièrement difficile comparée à celle des NOPP ou des NOPMP, c'est pourquoi certains rendements sont plus faibles et fortement dépendants du groupement R_2 introduit (Figure 103).

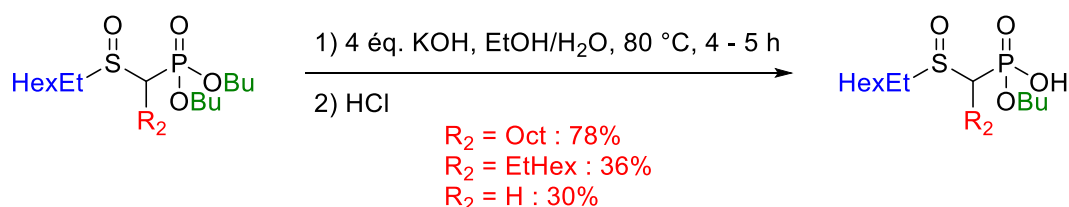


Figure 103 : Mono-saponification des SOP par KOH

La Figure 104 rassemble les différentes étapes de la synthèse de la famille des SOP :

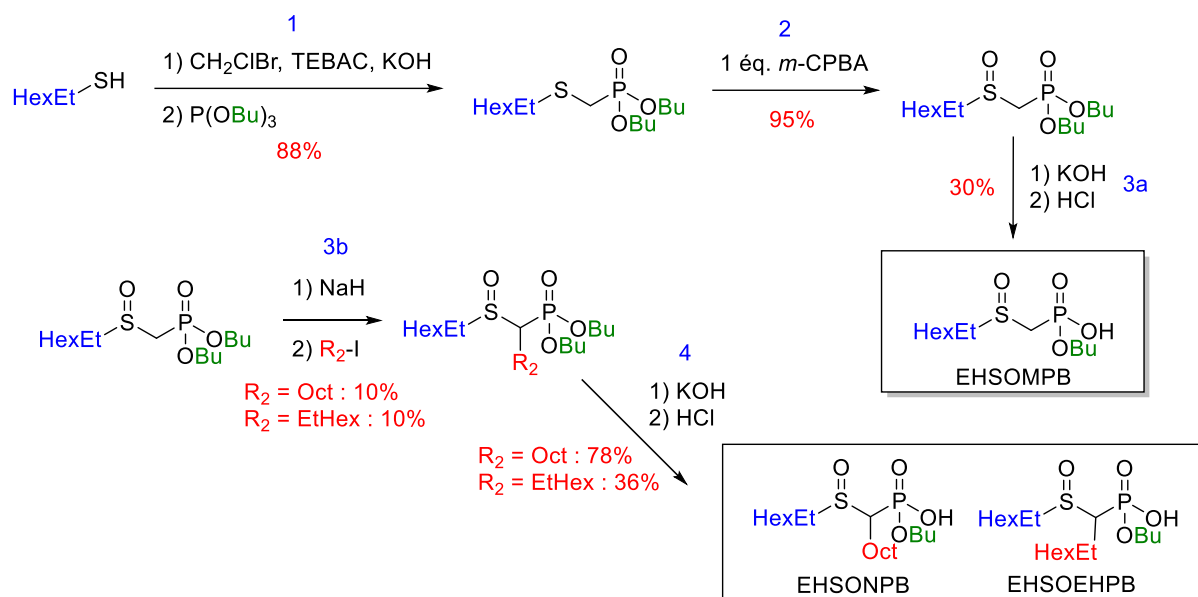


Figure 104 : Schéma de synthèse de la famille des SOP en suivant la première stratégie

Les rendements globaux obtenus en trois ou quatre étapes de synthèse sont de 25% pour EHSOMPb (((2-éthylhexyl)sulfinyl)méthyl)phosphonate acide de butyle), 7% pour EHSOHPb ((1-((2-éthylhexyl)sulfinyl)nonyl)phosphonate acide de butyle) et 3% pour EHSOEHPb ((3-éthyl-1-((2-éthylhexyl)sulfinyl)heptyl)phosphonate acide de butyle). L'ensemble des molécules synthétisées ont été caractérisées par RMN (^1H , ^{13}C , ^{31}P) et les ligands finaux également par ESI-MS en mode négatif. Les modes opératoires détaillés et les analyses sont disponibles dans le chapitre Méthode et partie expérimentale (p. 217).

Une collaboration a été réalisée avec le CEA Saclay afin d'obtenir des ligands supplémentaires et d'entamer une démarche d'optimisation des conditions opératoires et des rendements. Ainsi, deux ligands supplémentaires (Figure 105) faisant partie de la famille des SOP ont été synthétisés par le Dr. Elisabeth Zekri du Laboratoire de Radiolyse et de la Matière Organique (LRMO) du CEA Saclay.

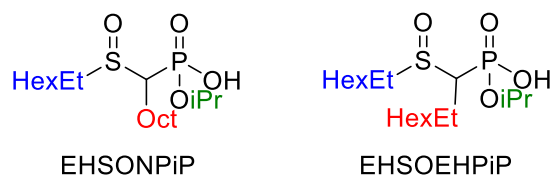


Figure 105 : SOP synthétisés au CEA Saclay

c. Performance des SOP par extraction liquide-liquide en milieu sulfurique

Des essais d'extraction liquide-liquide ont été lancés à partir de milieux sulfuriques avec la famille des SOP et comparés à ceux réalisés avec le DEHCNPb. Les cinq molécules testées sont solubles

dans le TPH seul à la concentration de 0,05 M. La composition des solutions aqueuses utilisées pour ces essais est rappelée en Annexe 5. Les résultats d'extraction en termes de coefficients de distribution et de facteurs de séparation sont représentés sur la Figure 106.

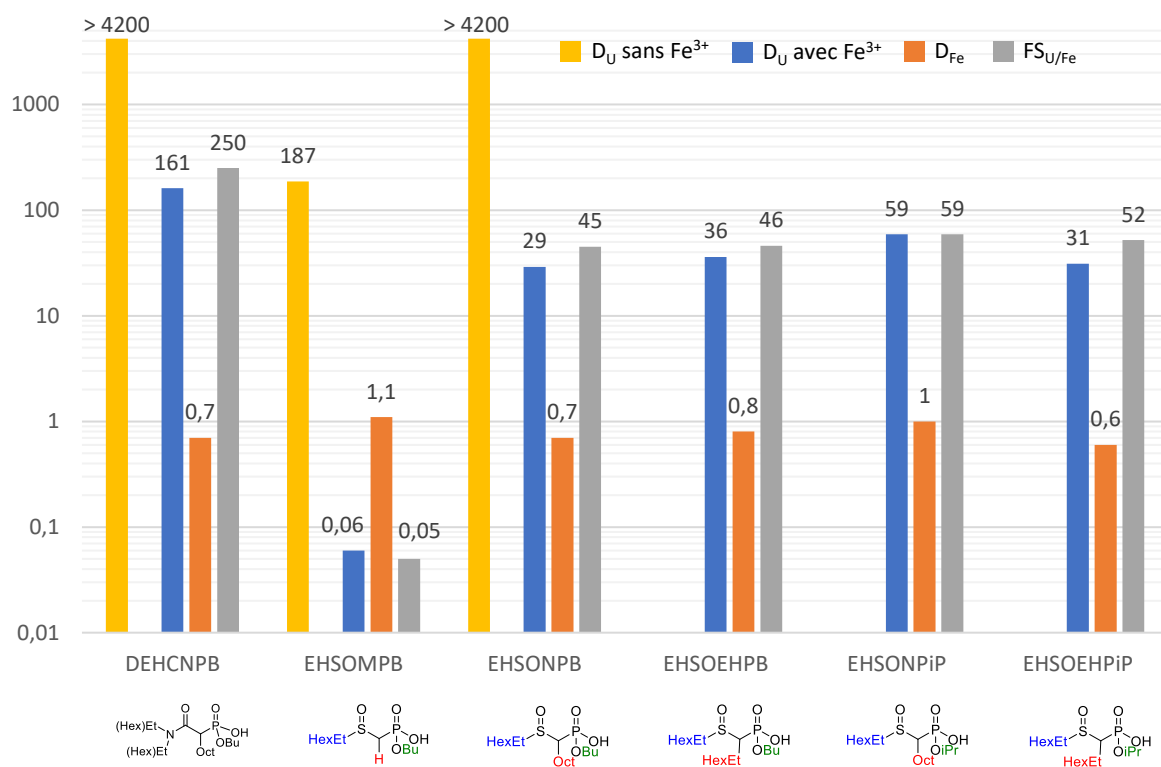


Figure 106 : Coefficients de distribution (D_M) et facteurs de séparation (FS) obtenus pour l'extraction en milieu sulfurique par les molécules de la famille des SOP

Ces résultats permettent de dresser différentes conclusions :

- Lorsqu'il n'y a pas de Fe^{3+} en solution, les SOP ont une excellente affinité pour l'uranyle ($D_U > 4200$), similaire au DEHCNPB. Dans le cas de EHSOMPb ($R_2 = H$), cette affinité est légèrement plus faible ($D_U = 187$) mais représente quand même un pourcentage d'extraction de 99,5%.

- Dans le cas des SOP avec une chaîne centrale ($R_2 = \text{alkyl}$), en présence de Fe^{3+} , l'affinité pour l'uranyle décroît au profit d'une certaine affinité pour le Fe^{3+} . Les valeurs des coefficients de distribution pour l'uranyle sont tout de même de 40 à 60 fois plus élevés que ceux du Fe^{3+} selon la molécule. Le changement de la ramification en position R_2 ou R_3 n'a donc pas d'impact significatif sur la sélectivité UO_2^{2+}/Fe^{3+} .

- Dans le cas d'EHSOMPb ($R_2 = H$), cette affinité décroît considérablement. **Il y a donc un impact significatif, et une nécessité, à l'ajout d'une chaîne centrale sur la sélectivité UO_2^{2+}/Fe^{3+} .** Ce même phénomène a été observé dans le cas des amidophosphonates en milieu phosphorique où le DEHCMPB avait une faible sélectivité UO_2^{2+}/Fe^{3+} ($D_U = 24$, $FS_{U/Fe} = 10$) alors que l'ajout d'une chaîne octyle centrale (DEHCNPB) permettait d'améliorer considérablement cette sélectivité ($D_U = 117$, $FS_{U/Fe} = 2800$).⁷³

- En comparant toutes ces valeurs avec celles du DEHCNPB, on peut noter une affinité pour le Fe^{3+} relativement équivalente. Cependant, l'affinité pour l' UO_2^{2+} reste au moins trois fois supérieure à celles obtenues avec les SOP.

La famille des SOP a permis de proposer quatre nouvelles molécules ayant une bonne affinité pour l'uranyle et une forte sélectivité $\text{UO}_2^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. De plus, ces ligands sont solubles dans le TPH seul et n'engendrent aucune démixtion à l'extraction ou à la désextraction, même dans le cas d'EHSOMP. Ces propriétés extractantes restent néanmoins plus faibles que celles du DEHCNPB dans les mêmes conditions en milieu sulfurique. Cette étude montre également le fort impact que peut avoir la chaîne centrale sur l'affinité des différents cations. En effet, l'ajout d'un groupement R_2 semble essentiel à la conservation de cette forte sélectivité $\text{UO}_2^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Cependant, la nature de la chaîne alkyle portée en R_2 ou R_3 ne semble pas avoir d'impact significatif sur les propriétés extractantes des ligands.

En l'état, cette famille de molécule ne présente pas de plus-value par rapport au DEHCNPB mais reste néanmoins très intéressante et mérite d'être étudiée de façon plus approfondie. En l'occurrence, la modification du groupement R_1 , l'utilisation de chaînes alkyles plus ramifiées que le 2-éthylhexyle (e.g. *ter*-butyle) ou le greffage de deux groupements R_2 n'ont pas encore été étudiés et pourraient présenter une avancée significative.

d. Détermination de la stœchiométrie des complexes formés en phase organique avec EHSNPB par spectrométrie de masse

La stœchiométrie des complexes formés en phase organique avec le ligand EHSNPB a été déterminée par spectrométrie de masse ESI-MS.

Tableau 43 : Phases organiques de complexes d'EHSNPB analysés par ESI-MS

Extractant (TPH)	$[\text{U}]_i$ (M)	$[\text{Fe}]_i$ (M)	D_{U} (%Eu)	D_{Fe} (%EFe)
EHSNPB	$3,5 \cdot 10^{-3}$	x	> 4200 (> 99,97%)	x
	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$2,49 \cdot 10^{-2}$	29 (96,7%)	0,7 (41%)

Deux échantillons ont été analysés correspondant à deux phases organiques, diluées cent fois dans le méthanol, après extraction liquide-liquide à partir de deux milieux sulfuriques comme représenté dans le Tableau 43. La présence d'espèces contenant du sodium est due à la présence d'une grande quantité de sulfate de sodium initialement en phase aqueuse. Les spectres de masse en mode positif correspondant aux complexes formés avec EHSNPB et l'uranyle sont représentés en Figure 107.

Ces spectres montrent la présence d'espèces contenant de l' UO_2^{2+} et 2 ou 3 ligands partiellement déprotonés associés à des ions Na^+ . Celles-ci traduisent la présence de complexes en phase organique avec une stœchiométrie UO_2 :ligand 1:2 ou 1:3. Une augmentation de la tension de cône conduit à une diminution de l'abondance des ions de stœchiométrie 1:3 au profit des ions de

stœchiométrie 1:2 suggérant une meilleure stabilité du complexe 1:2. Des expériences de fragmentation MS² sur les complexes de type 1:2 et 1:3 ont été réalisées. La fragmentation du complexe 1:3 engendre la perte d'un ligand L pour former le complexe 1:2. La fragmentation du complexe 1:2 génère la fragmentation du ligand par la perte d'un butyle (- 56,1 m/z) et d'un groupement octyle ou 2-éthylhexyle (- 112 m/z). Deux hypothèses peuvent être émises quant à la présence du complexe 1:2. Soit le complexe est présent en solution, soit il existe en phase gaz à cause de la fragmentation du complexe 1:3. Des expériences réalisées en mode négatif ne révèlent que la présence du ligand déprotoné L⁻.

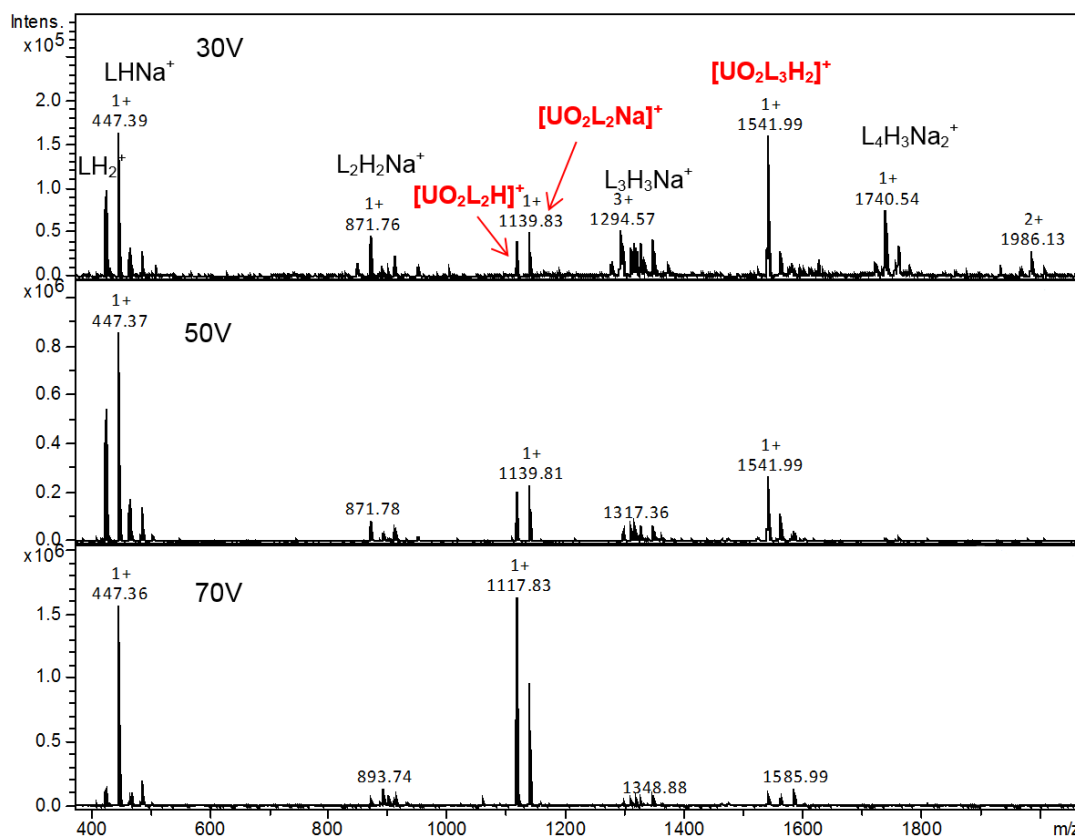


Figure 107 : Spectres ESI-MS en mode positif d'une phase organique contenant l'EHSONPB mise en contact avec une solution d'uranyle en milieu sulfurique obtenus dans le MeOH à différentes tensions de cône, [EHSONPB] = 5 · 10⁻⁴ M

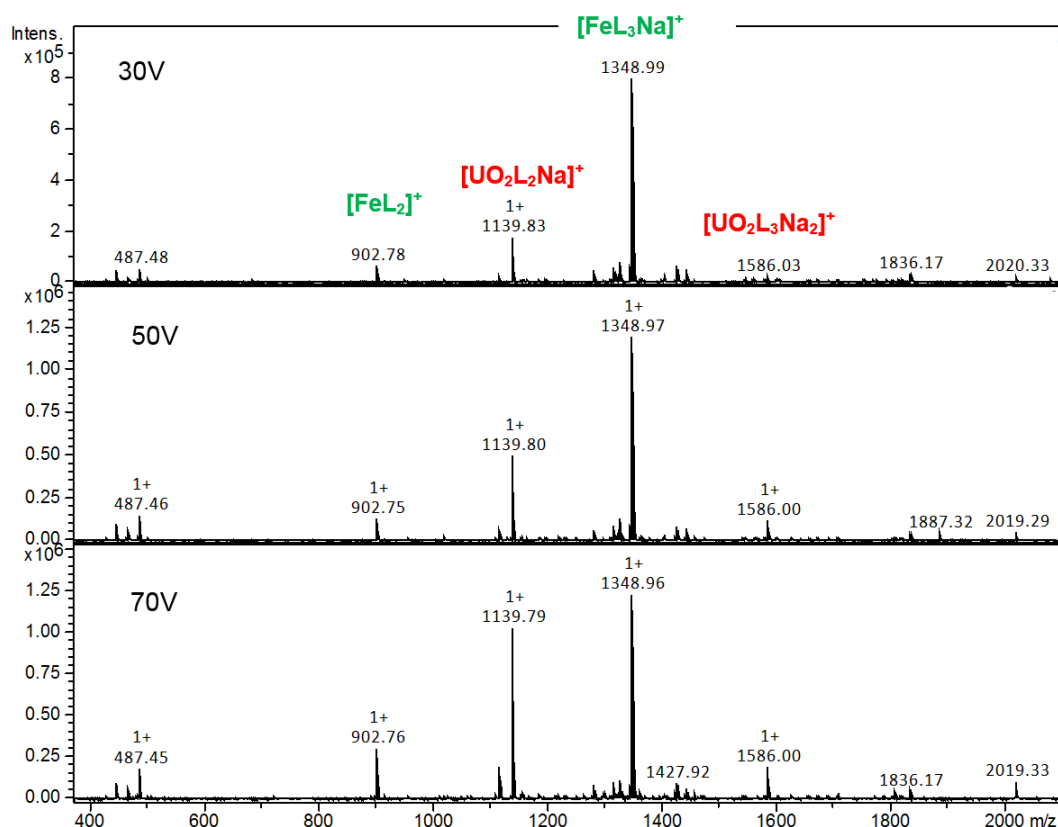


Figure 108 : Spectres ESI-MS en mode positif d'une phase organique contenant l'EHSNPB mise en contact avec une solution d' UO_2^{2+} et de Fe^{3+} en milieu sulfurique obtenus dans le MeOH à différentes tensions de cône, $[EHSNPB] = 5 \cdot 10^{-4} M$

Les mêmes analyses ont été réalisées avec l'échantillon contenant du Fe^{3+} et de UO_2^{2+} , les spectres associés sont représentés en Figure 108. Ces spectres montrent la présence d'espèces contenant du Fe^{3+} et 2 ou 3 ligands déprotonés. Celles-ci traduisent la présence de complexes en phase organique avec une stœchiométrie Fe:Ligand 1:2 ou 1:3. La variation de la tension de cône n'a pas d'impact significatif sur l'abondance des ions $[FeL_2]^+$ ou $[FeL_3Na]^+$. Des expériences de fragmentation MS^2 sur les complexes de type 1:2 et 1:3 ont été réalisées. La fragmentation du complexe 1:3 engendre la perte d'un ligand L pour former le complexe 1:2 et la perte d'un fragment 2-éthylhexyle sulfoxyde (- 162 m/z). La fragmentation du complexe 1:2 génère la fragmentation du ligand par la perte d'un butyle (- 56,1 m/z) et d'un groupement 2-éthylhexyle sulfoxyde (- 162 m/z). Des expériences réalisées en mode négatif ne révèlent que la présence du ligand déprotoné L⁻. Ces résultats ne permettent pas de conclure sur une éventuelle stabilité relative de l'une ou l'autre des deux espèces.

Les analyses ESI-MS suggèrent donc la formation de complexes de stœchiométrie 1:2 et 1:3 dans le cas de l'uranyle avec une meilleure stabilité pour l'espèce de type 1:2. Deux complexes contenant du Fe^{3+} ont été identifiés avec une stœchiométrie 1:2 et 1:3, leurs stabilités étant similaires.

e. Conclusion

La famille des SOP, comportant un groupement sulfoxyde associé à un groupement phosphonate acide, a été étudiée pour l'extraction de l'uranium à partir d'un milieu sulfurique. Cinq molécules ont pu être synthétisées en trois ou quatre étapes et une stratégie de synthèse est en développement afin d'obtenir des rendements globaux plus importants.

Des essais d'extraction liquide-liquide ont été réalisés à partir de deux milieux synthétiques sulfuriques avec une concentration en ligand de 0,05 M dans le TPH. Aucune troisième phase ou précipité n'a été observé durant les phases d'extraction ou de dés extraction. Ces essais ont permis de constater qu'en milieu sulfurique contenant uniquement de l'uranyle, les SOP possédant une chaîne centrale alkyle ont une excellente affinité (similaire à celle du DEHCNPB) pour l'uranyle ($D_U > 4200$). En présence de macro concentrations de fer, cette affinité reste élevée mais décroît ($D_U \approx 40$) au profit d'une certaine affinité pour le Fe^{3+} . La sélectivité de ces ligands est tout de même élevée ($FS_{U/Fe} \approx 50$) mais pas suffisante pour dépasser les performances du DEHCNPB ($FS_{U/Fe} = 250$). Cette étude a également permis de montrer que la chaîne alkyle centrale a un impact significatif sur la sélectivité. Sans ce groupement, la sélectivité UO_2^{2+}/Fe^{3+} chute considérablement ($FS_{U/Fe} < 0,1$ pour EHSOMP) dans les conditions testées.

La stœchiométrie des complexes formés en phase organique a également été étudiée par spectrométrie ESI-MS. Ces analyses montrent la présence d'espèces de type 1:2 et 1:3 tant pour l' UO_2^{2+} que pour le Fe^{3+} coordonné à l'EHSNPB. La stabilité des complexes de stœchiométrie 1:2 et 1:3 mériterait d'être étudiée par d'autres techniques spectroscopiques telles que l'infrarouge ou l'EXAFS dans le but d'améliorer les performances de cette famille.

Dans ce sens, la synthèse de nouvelles molécules de la famille des SOP mérite d'être poursuivie. La modification de l'alkyle porté par le sulfoxyde ou l'ajout de deux chaînes centrales semblent être de bonnes perspectives afin de poursuivre les travaux entamés sur cette famille.

3. Synthèse et évaluation de nouvelles molécules bifonctionnelles tridentates pour l'extraction en milieu sulfurique

A. Famille des Acides carbamoylpicoliniques et des Carbamoylpyridinephosphonates

a. Introduction sur le motif CarbamoylPyridine

Les dipicolinamides (Figure 109) ont particulièrement été étudiés pour l'extraction des actinides tétra- et hexavalents et montrent de bonnes performances, similaires à celle de l'oxyde de carbamoylméthylphosphine (CMPO).¹⁸²⁻¹⁸⁴ Leur efficacité à extraire les actinides et les lanthanides trivalents est faible à forte acidité. De même, le Fe, Zn ou Mo sont peu extraits de l'acide nitrique 3 M, avec des coefficients de distribution ne dépassant pas 0,1.¹⁸⁴ Les meilleures performances pour l'uranyle ont été obtenues pour les dipicolinamides substitués à la fois avec des groupements alkyles et aryles. Par exemple, le dérivé *N,N'*-diéthyl-*N,N'*-ditolyl-dipicolinamide dilué dans un diluant polaire est capable d'extraire l'uranyle d'un milieu nitrique 3 M avec un coefficient $D_U = 16$.¹⁸⁵ Dans ce cas, le dipicolinamide se comporte comme un ligand tridentate et forme des complexes de type 1:1 avec l'uranyle, la première sphère de coordination étant complétée par des nitrates.

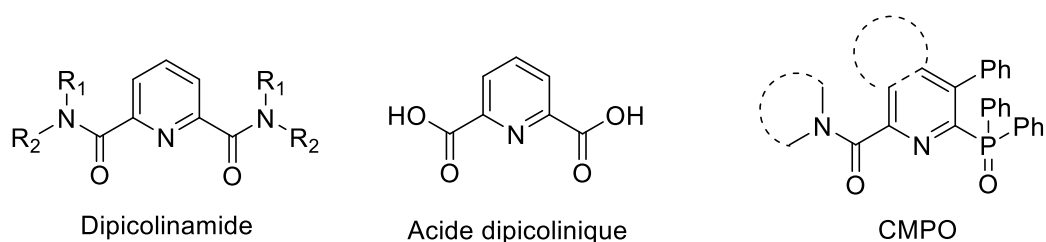


Figure 109 : Dérivés de carbamoylpyridine décrits dans la littérature

Plus récemment la complexation de l'uranyle avec l'acide dipicolinique (Figure 109) a été étudiée en milieu perchlorate¹⁸⁶ et les constantes de complexation des deux complexes successifs ont été déterminées par spectrophotométrie UV-visible ($\log\beta_1 = 10,7$ et $\log\beta_2 = 16,3$) justifiant une très forte affinité du ligand pour l'uranyle. La structure obtenue par diffraction des rayons X du complexe de type $[UO_2L_2]$ montre que les deux ligands tridentates coordonnent de façon symétrique l'uranyle dans le plan équatorial (Figure 110). La structure plane et conjuguée du ligand avec les atomes donneurs disposés de façon optimale leur confère une préorganisation pour la coordination des ions actinyle hexavalents, qui nécessite peu d'énergie pour la complexation.

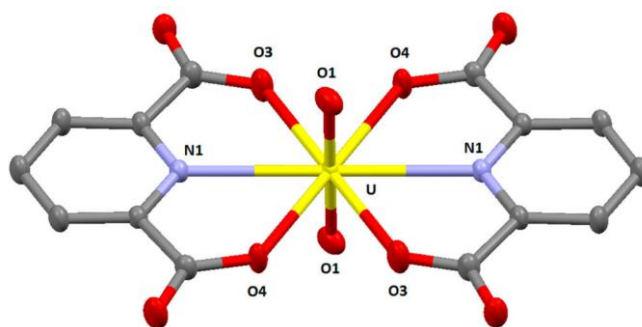


Figure 110 : Structure cristalline du complexe $[UO_2L_2Na_2(H_2O)_8]$. Les H, Na et molécules d'eau ne sont pas montrés par soucis de clarté. U, jaune ; O, rouge ; C, gris ; N, bleu

Sur la base de ces résultats et dans l'optique de proposer des molécules bifonctionnelles, il a été envisagé de substituer un des deux amides porté par la pyridine par un acide carboxylique ou un phosphonate acide. Ainsi, les familles des Acides CarbamoylPicoliniques (CPA) et CarbamoylPyridinePhosphonate (CPP) ont été envisagées (Figure 111). Ces ligands peuvent conduire à la formation de complexes ayant une stœchiométrie métal:ligand de type 1:2. La famille des CPA est déjà décrite dans la littérature comme intermédiaires réactionnels pour diverses applications et certaines molécules sont même commerciales, mais aucune publication ne traite de la chimie de coordination de ces molécules avec l'uranyle ou les potentielles applications dans le domaine de l'extraction en général.

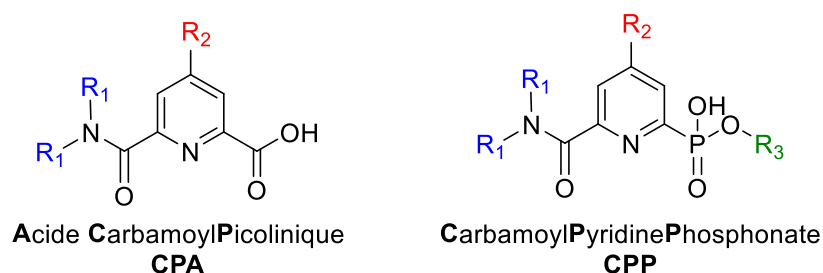


Figure 111 : Structure générale de la famille des CPA et des CPP

Très récemment, l'utilisation de l'acide dioctylcarbamoylpicolinique (DOCPA) pour l'extraction des terres rares, en tant qu'analogue de l'acide dioctyldiglycolamidique (DODGAA), a été étudiée.¹⁸⁷ Cette molécule, diluée à 0,1 M dans du chloroforme, permet d'extraire les terres rares lourdes comme le dysprosium à partir de pH 2.

La famille des CPP avec une fonction phosphonate acide à la place d'un acide carboxylique aurait comme avantage d'être potentiellement plus efficace et pouvoir se coordonner au métal même dans les milieux plus acides, car le pKa d'un phosphonate acide ($\approx 2,5$)¹⁸⁸ est inférieur à celui de l'acide picolinique (5,3).¹⁸⁹ Récemment, une équipe chinoise a décrit la synthèse de dérivés carbamoylpyridine-oxyde de phosphine¹⁹⁰ (Figure 109) mais la combinaison d'un amide, d'une pyridine et d'un phosphonate acide n'a jamais été décrit dans la littérature.

b. Évaluation de l'affinité des CPA et des CPP pour l' UO_2^{2+} par approche théorique

Les molécules de la famille des CPA et des CPP sont des molécules bifonctionnelles tridentates (Figure 112). Contrairement aux molécules bidentates étudiées précédemment, d'autres types de modèles ont été utilisés pour les calculs par DFT. Leur affinité pour l'uranyle a été calculée en prenant en compte deux modes de coordination. Dans le premier (Figure 113, modèle A), l'uranyle est hexacoordiné avec 2 molécules tridentées. Le nombre de coordination préféré de l'uranyle étant de 7,³⁰ une deuxième structure a été considérée (Figure 113, modèle B) avec une molécule tridentée et une molécule bidentée par le phosphonate.

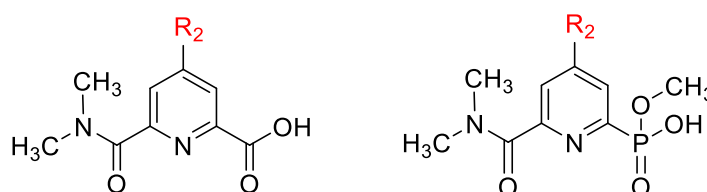


Figure 112 : Formules chimiques des molécules de la famille des CPA et des CPP utilisées dans les calculs DFT

Dans les calculs (Tableau 44), le motif amidophosphonate DMCMPPM (Annexe 4) a été pris comme référence. Selon les enthalpies calculées, les deux motifs présentent une moins bonne affinité que l'amidophosphonate. Il faut cependant préciser que les molécules sont très différentes de par leur mode de coordination et qu'il est donc plus difficile de les comparer à une molécule bidentate. Il est notamment fort possible que les effets entropiques soient plus favorables pour ces motifs tridentés par rapport au motif bidenté de l'amidophosphonate, la contribution enthalpique est donc partielle pour apprécier l'affinité.

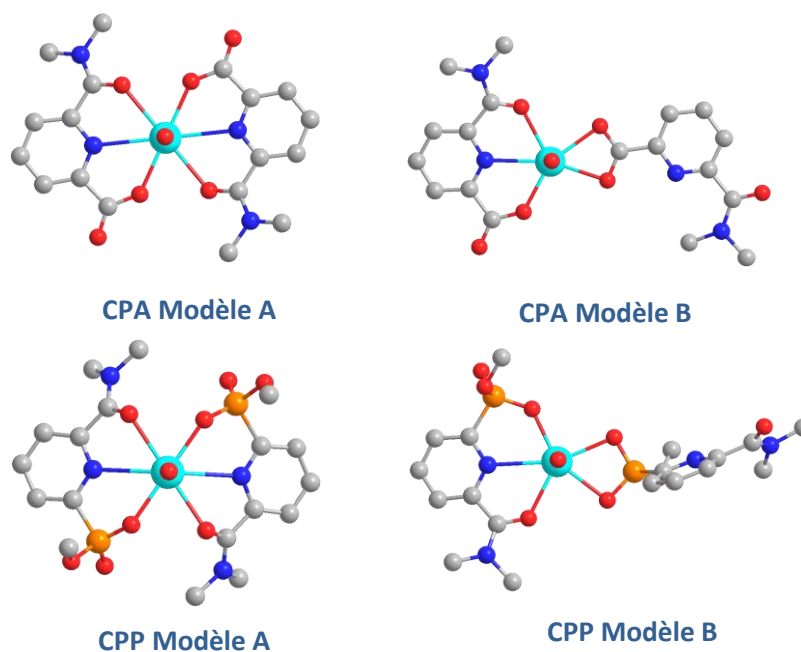


Figure 113 : Structures A et B des complexes d'uranyle en présence d'une molécule de la famille des CPA et des CPP

Les calculs d'énergies indiquent que les affinités sont peu dépendantes du mode de coordination. Entre les deux familles, le motif CPP présente une affinité supérieure à celle du CPA. Les affinités ont ensuite été calculées en faisant varier la nature du substituant R_2 porté en *para* de la pyridine pour la famille des CPA (Figure 114). Selon ces résultats, il est possible de moduler l'affinité du ligand par des groupements électrodonneurs CH_3 , OCH_3 (augmentation de l'affinité) ou électroattracteurs NO_2 , CF_3 (diminution de l'affinité) afin d'augmenter ou diminuer la densité électronique sur les groupements coordonnants.

Tableau 44 : Variations d'enthalpie associées à la formation des complexes d'uranyle avec les molécules CPA et CPP pour les modèles structuraux A et B. Variations relatives ($\Delta\Delta H$ en $kJ\cdot mol^{-1}$), la référence est l'amidophosphonate DMCMPPM

Mode de coordination	CPA	CPP
A	+44	+23
B	+42	+13

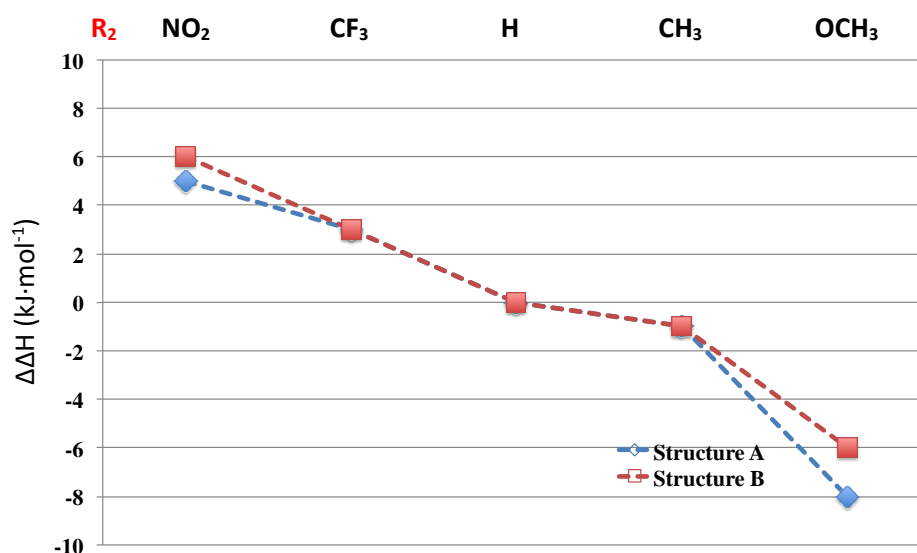


Figure 114 : Influence des substituants R_2 du motif CPA sur l'enthalpie associée à la formation des complexes avec l'uranyle (structures A et B). Variations d'enthalpie relatives ($\Delta\Delta H$ en $kJ\cdot mol^{-1}$), la référence est le motif non substitué ($R_2 = H$)

Bien que ces molécules présentent une affinité enthalpique moindre pour l'uranyle que les amidophosphonates, leur affinité reste forte. De plus, les effets entropiques favorables pour ces motifs tridentés sont susceptibles de compenser les variations enthalpiques. L'affinité du motif CPA est moins forte que celle de CPP mais elle peut être augmentée par l'ajout d'un groupement alkoxy.

c. Synthèse de la famille des CPA

D'après les résultats des calculs par DFT, la synthèse de CPA comportant un groupement électrodonneur en *para* de la pyridine semble être une bonne option. Cependant, afin de comparer

leurs affinités respectives, mais également dans un souci de simplicité de synthèse, deux CPA ont été envisagées dans un premier temps, l'une comportant un groupement $R_2 = H$ et l'autre où $R_2 = O$ -alkyle.

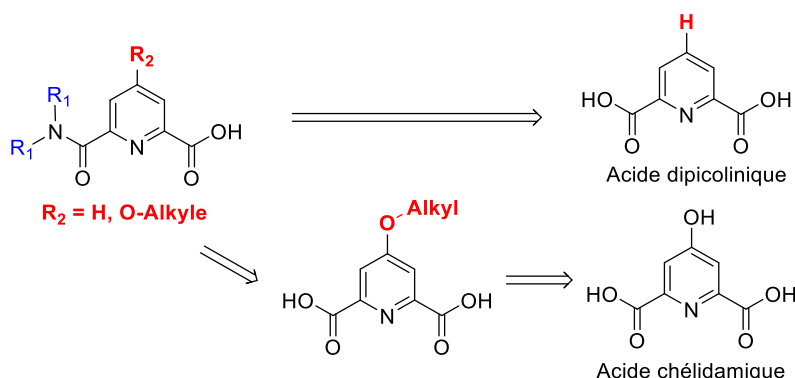


Figure 115 : Schéma rétrosynthétique pour la famille des CPA

Selon la molécule finale envisagée, le réactif de départ de cette synthèse diffère. Le schéma rétrosynthétique reste néanmoins le même, à une étape près (Figure 115). La synthèse la plus simple consiste à partir de l'acide dipicolinique ($R_2 = H$) ou de l'acide chélidamique ($R_2 = O$ -Alkyle), sur lequel sera greffée une amine secondaire symétrique à longues chaînes aliphatiques afin d'apporter de la solubilité à la molécule. De plus, afin d'augmenter cette solubilité, le groupement envisagé en *para* de la pyridine sera un octoxyle.

Deux stratégies de synthèse peuvent être envisagées afin de former la fonction amide.

- Couplage peptidique

La première stratégie consiste à réaliser un couplage peptidique à partir du réactif de départ. Cette voie a été écartée notamment parce que l'existence de deux fonctions acide carboxylique dans le réactif de départ conduirait à une grande quantité d'impuretés : les bruts de synthèse contiendraient la molécule finale sous forme de monoacide carboxylique, la molécule sous forme de diamide et les deux réactifs de départ, le diacide carboxylique et l'amine secondaire. Il faudrait donc séparer potentiellement trois molécules contenant un ou plusieurs protons labiles. Ce type de purification pourrait s'avérer longue et fastidieuse et cela même en phase inverse (silice greffée C18). Une autre stratégie a donc été envisagée.

- Estérification, puis substitution nucléophile

Bien que cette stratégie contienne une étape supplémentaire, elle permet de s'affranchir de la présence d'acide carboxylique durant chacune des étapes de cette synthèse. De plus, la première étape d'estérification est largement décrite et permet d'obtenir d'excellents rendements.

La première étape de cette synthèse consiste donc à estérifier totalement les deux fonctions acide carboxylique portées en *ortho* de la pyridine (Figure 116) avec le même protocole pour les deux réactifs engagés (acide dipicolinique et acide chélidamique). Le diacide de départ est solubilisé dans l'éthanol et mélangé avec un excès de chlorure de thionyle.¹⁹¹ Ainsi le chlorure d'acyle intermédiaire formé est directement transformé en ester éthylique. Cette réaction est quantitative lorsque $R_2 = H$ et le produit pur est obtenu sans purification. Un moins bon rendement est obtenu lorsque $R_2 = OH$ notamment à cause de la formation partielle de l'éther éthylique en *para* de la pyridine.

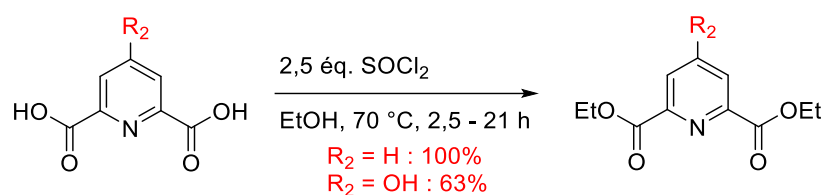


Figure 116 : Réaction d'estérification des fonctions acide carboxylique

L'étape suivante n'est réalisée que pour la molécule où $R_2 = \text{OH}$. Elle consiste à greffer une longue chaîne aliphatique (octyle) sur l'oxygène en *para* de la pyridine (Figure 117). La fonction alcool portée par le 4-hydroxychélidamate de diéthyle est déprotonée par le carbonate de potassium (K_2CO_3) dans l'acétonitrile afin de réaliser la substitution nucléophile sur l'iodure d'octyle.¹⁹² Le rendement obtenu pour cette réaction est de 56%.

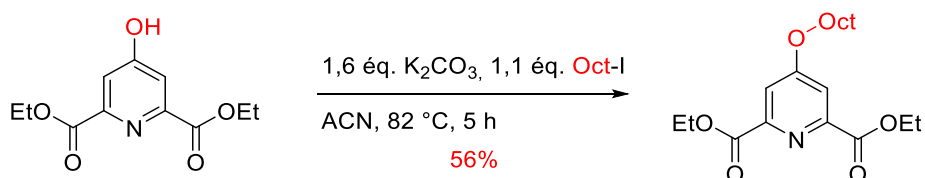


Figure 117 : Formation du 4-(octanoyloxy)pyridine-2,6-dicarboxylate de diéthyle

Afin de diminuer le nombre d'étapes, il a été décidé de former les deux molécules finales en une seule étape à partir des dérivés sous forme d'esters diéthyliques (Figure 118) bien que la littérature décrive cette synthèse en deux étapes.¹⁹³⁻¹⁹⁴ Le groupement R_1 choisi pour former l'amide porté par la pyridine est le 2-éthylhexyle. Après avoir déprotoné la bis(2-éthylhexyl)amine par une solution de *n*-butyllithium, le réactif sous forme de diester est ajouté à 0 °C et le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant plusieurs heures. Cette première partie permet de former l'amide. La deuxième partie de cette synthèse consiste à saponifier l'ester éthylique par le TMSOK, puis par lavage par une solution d'acide chlorhydrique à pH 3 de former l'acide carboxylique correspondant. L'avantage de réaliser cette synthèse en une étape est un gain de temps mais l'inconvénient est un mauvais rendement. En l'occurrence, la formation d'un grand nombre d'impuretés durant la synthèse est la raison principale pour laquelle les rendements sont faibles (formation de diamides, saponification totale, etc.).

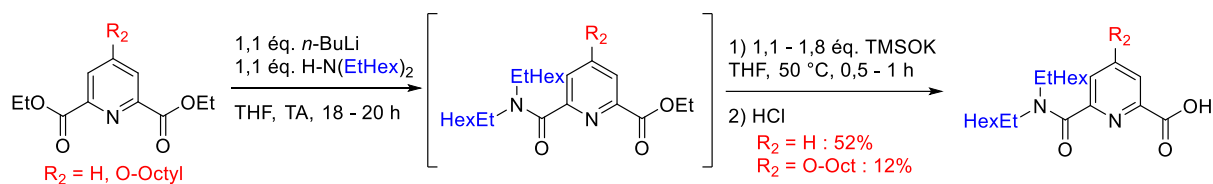


Figure 118 : Réactions d'amidation et de mono-saponification réalisées en une seule étape

La Figure 119 permet d'avoir une vue d'ensemble du schéma de synthèse de la famille des CPA.

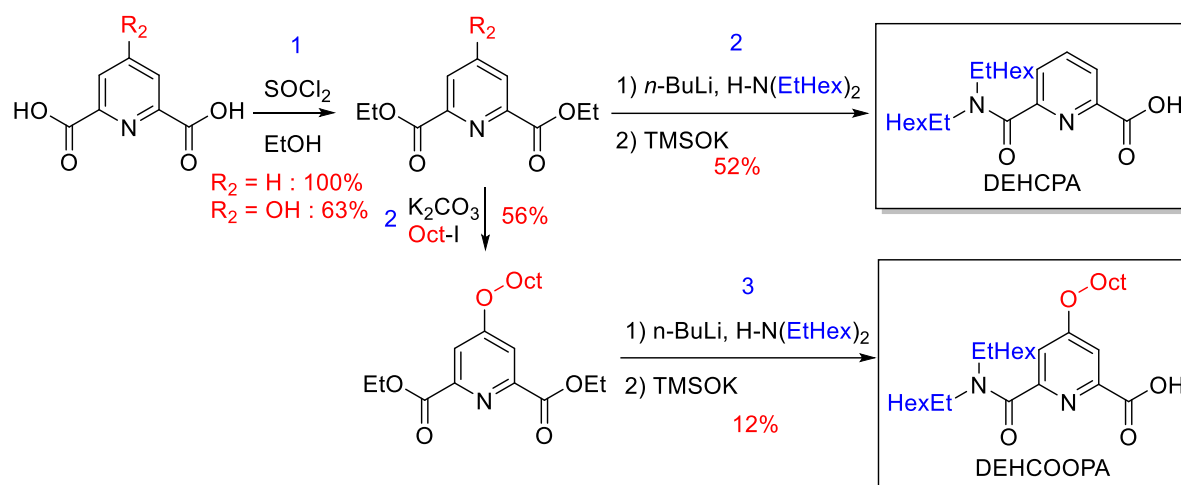


Figure 119 : Schéma de synthèse de la famille des CPA

Cette famille de molécules peut être obtenue rapidement en deux ou trois étapes selon la nature du groupement R_2 . Les rendements obtenus pour ces synthèses n'ont pas été optimisés et méritent de l'être, notamment concernant la dernière étape. Les rendements globaux sont de 52% pour DEHCPA (acide 6-(bis(2-éthylhexyl)carbamoyl)picolinique) et 4% pour DEHCOOPA (acide 6-(bis(2-éthylhexyl)carbamoyl)-4-(octyloxy)picolinique). L'ensemble des molécules synthétisées ont été caractérisées par RMN (^1H , ^{13}C , ^{31}P) et les ligands finaux également par ESI-MS en mode négatif. Les modes opératoires détaillés et les analyses sont disponibles dans le chapitre Méthode et partie expérimentale (p. 221).

d. Performance des CPA par extraction liquide-liquide en milieu sulfurique

Les résultats d'extraction de l' UO_2^{2+} et du Fe^{3+} à partir d'un milieu sulfurique pour chacune des deux molécules testées ont été comparés avec ceux du DEHCNPB dans les mêmes conditions (Tableau 45). La DEHCPA et la DEHCOOPA sont solubles dans le TPH à 0,05 M.

Tableau 45 : Coefficients de distribution (D_M) et facteurs de séparation (FS) obtenus pour l'extraction en milieu sulfurique par le DEHCPA, le DEHCOOPA et le DEHCNPB

[U] _i (M)	[Fe] _i (M)	Entrée	Entrée	D _U (%E _U)	D _{Fe} (%E _{Fe})	FS _{U/Fe}
$3,7 \cdot 10^{-3}$	$2,49 \cdot 10^{-2}$	1	DEHCPA	0,02	< 0,02	x
		2	DEHCOOPA	0,02	0,04	0,6
		3	DEHCNPB	161	0,7	246

Diluant : TPH. [L] = 0,05 M ; [H₂SO₄] = 0,1 M ; [SO₄²⁻] = 1,4 M. *Analyses réalisées par ICP-MS

Ces essais montrent que le design actuel des CPA ne permet pas d'extraire l'uranyle dans les conditions d'extraction, et ce malgré l'ajout d'un groupement alkoxy en *para* de la pyridine.

Deux hypothèses sont émises quant à la mauvaise extraction de l' UO_2^{2+} et du Fe^{3+} dans ces conditions (H_2SO_4 0,1 M). La première est que le pKa du couple acide carboxylique/carboxylate des CPA ne doit pas être suffisamment faible pour réaliser un bon échange cationique et ainsi complexer l'uranyle. La deuxième hypothèse est que le pKa du couple pyridinium/pyridine ne doit pas être suffisamment bas et l'azote de la pyridine doit donc être protoné. La pyridine étant sous forme de pyridinium, l'effet donneur de l'azote est alors inhibé, sa charge positive empêchant la complexation de l'uranyle. Par conséquent, la coordination tridentée attendue ne peut pas se réaliser. Les CPA étant de nouvelles molécules, les pKa des deux couples évoqués ne sont pas encore décrits. Néanmoins ils peuvent être évalués en s'inspirant de motifs similaires. Ainsi les pKa des couples acide carboxylique/carboxylate et pyridinium/pyridine doivent être respectivement d'environ 5 et 1.^{189, 195-197} Il est difficile d'évaluer réellement ces pKa du fait de la présence de l'amide et de l'acide carboxylique en *ortho* de la pyridine. Plusieurs études montrent cependant que ces deux groupements abaissent la valeur du pKa du couple pyridinium/pyridine. Ces résultats montrent donc qu'il y a de fortes chances qu'un atome d'hydrogène soit localisé sur l'azote de la pyridine. Ces molécules devraient néanmoins être intéressantes dans des conditions d'acidité plus faibles ($\text{pH} > 2$).

e. Étude de la coordination des CPA avec l' UO_2^{2+} et le Fe^{3+} par infrarouge

Afin d'identifier les fonctions chimiques qui participent à la coordination de l' UO_2^{2+} et du Fe^{3+} , une étude par spectroscopie infrarouge en milieu homogène a été réalisée. Le protocole utilisé est le même que celui décrit dans le cadre des NOPP (p. 71). Ici, plusieurs solutions de DEHCPA (0,001 M) et de métal ont été réalisées dans l'acétonitrile. Les sels d'uranyle et de fer utilisés sont respectivement le $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et le $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. La composition des solutions est résumée dans le Tableau 46 :

Tableau 46 : Composition des solutions pour les études de coordination de DEHCPA par spectroscopie infrarouge

	UO_2^{2+}	DEHCPA/ UO_2^{2+}						Fe^{3+}	NOPB/ Fe^{3+}					
[M] (mM)	1,00	1,00	0,50	0,33	0,25	0,20	0,17	1,00	1,00	0,50	0,33	0,25	0,17	
Ratio L/M	0	1	2	3	4	5	6	0	1	2	3	4	6	

Les spectres infrarouge obtenus avec l' UO_2^{2+} et le Fe^{3+} sont respectivement présentés sur la Figure 120 et sur la Figure 121. Dans les deux cas, ils sont comparés aux spectres du métal seul et à celui du DEHCPA.

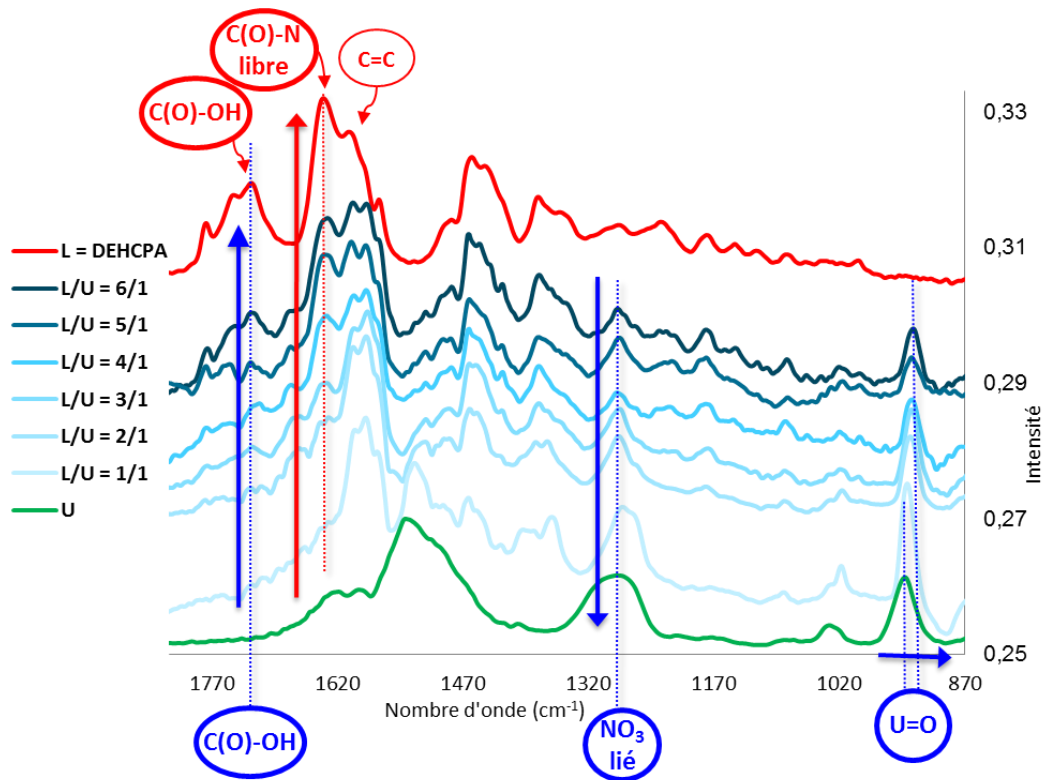


Figure 120 : Spectres IR du DEHCPA (rouge), du nitrate d'uranyle (vert) et de plusieurs solutions de DEHCPA et d' UO_2^{2+} (ligand/métal : 1/1 à 6/1, bleues) dans l'acétonitrile de 870 à 1820 cm^{-1}

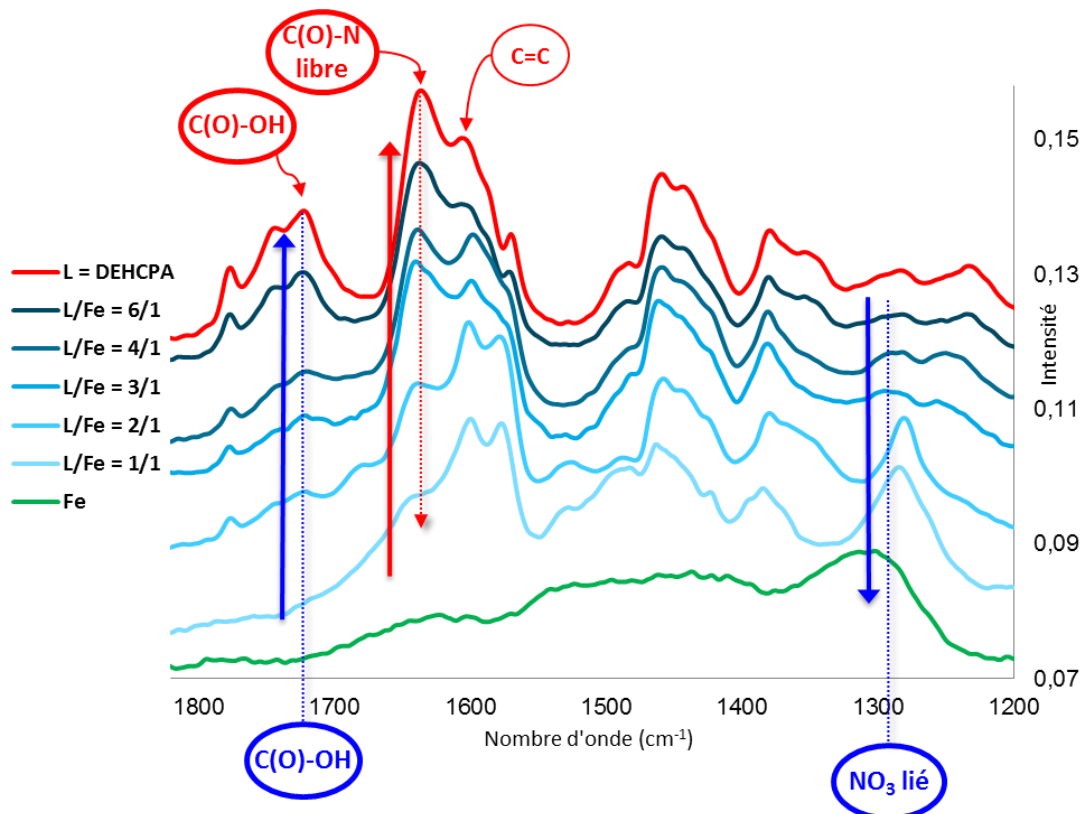


Figure 121 : Spectres IR du DEHCPA (rouge), du nitrate de fer(III) (vert) et de plusieurs solutions de DEHCPA et de Fe^{3+} (ligand/métal : 1/1 à 6/1, bleues) dans l'acétonitrile de 1200 à 1820 cm^{-1}

Plusieurs modifications spectrales liées à la coordination des deux cations ont été observées. L'interprétation de ces modifications et l'attribution des bandes d'absorption ont été réalisées grâce à la littérature (Tableau 47).^{185, 198-202} Ces spectres sont beaucoup plus difficiles à interpréter que ceux concernant la NOPB (p. 71) car les molécules de la famille des CPA contiennent plusieurs fonctions chimiques qui ont des bandes caractéristiques à des nombre d'onde très proches. De plus, la zone entre 1300 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} contient un grand nombre de bandes d'absorption difficilement interprétables. Les calculs des bandes d'absorption théoriques par DFT sont également ininterprétables pour ces mêmes raisons. La zone d'intérêt est située entre 870 et 1820 cm^{-1} pour l' UO_2^{2+} et entre 1200 et 1820 cm^{-1} pour le Fe^{3+} .

Tableau 47 : Attribution des bandes observées sur le spectre infrarouge expérimental du DEHCPA

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution
1722	$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{acide}}$
1636	$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{amide libre}}$
1606	$\nu(\text{C}=\text{C})$

Plusieurs modifications caractéristiques des spectres infrarouge du DEHCPA et des deux cations sont observées :

- L'intensité de la bande d'élongation de la liaison C=O de l'acide carboxylique (1722 cm^{-1}) diminue lorsqu'il y a présence d'uranyle indiquant une déprotonation de la molécule.
- La bande d'élongation de la liaison C=O de l'amide libre (1636 cm^{-1}) est quasiment inexistante aux faibles ratios L/M. Son intensité augmente progressivement aux plus hauts ratios L/M. Ce phénomène confirme la participation de l'amide dans la coordination des métaux.
- La bande de vibration des nitrates liés (1285 cm^{-1} pour l' UO_2^{2+} et 1302 cm^{-1} pour le Fe^{3+}) disparaît progressivement avec l'augmentation de la quantité de ligand en solution. Ce phénomène justifie l'échange entre un nitrate et un ligand en première sphère du métal, ce qui appuie la participation du ligand à la coordination du métal.
- Dans le cas de l'uranyle, la bande caractéristique de la liaison U=O (945 cm^{-1}) se décale vers les basses fréquences, ce qui est caractéristique d'un apport d'électrons à l'uranyle. Ce décalage (-10 cm^{-1}) est plus faible que celui observé dans le cas de la NOPB (-26 cm^{-1}) ce qui suggère que DEHCPA a une plus faible affinité pour l'uranyle que la NOPB.

Ces essais permettent donc de conclure que les groupements acide carboxylique et amide portés par le DEHCPA participent à la coordination de l' UO_2^{2+} et du Fe^{3+} dans l'acétonitrile. Des complexes sont bien formés indiquant que l'acide carboxylique joue bien son rôle d'échangeur cationique. Ces essais permettent donc de confirmer que les CPA peuvent complexer l'uranyle et que c'est bien le pH initial des solutions aqueuses dans le mélange d'extraction liquide-liquide qui empêcherait la complexation en phase organique par protonation du site de coordination des ligands.

f. Conclusion

La famille des CPA, comportant un groupement carbamoylpyridine associé à un acide carboxylique a été étudiée pour l'extraction de l'uranium à partir d'un milieu sulfurique.

Deux molécules ont pu être synthétisées en deux ou trois étapes de synthèse. Les rendements obtenus lors de la dernière étape de synthèse peuvent être améliorés. Cette famille est donc intéressante quant à sa synthèse puisqu'elle permet d'obtenir différents types de ligands relativement rapidement.

Les essais d'extraction liquide-liquide qui ont été réalisés à partir des milieux sulfuriques ont permis de constater que dans les conditions de l'extraction, les deux ligands testés ne permettent pas d'extraire l'uranyle en phase organique. Ce manque d'efficacité est principalement dû à l'acidité de la solution (pH = 1) qui engendre la protonation partielle de la pyridine et par la même son impossibilité à coordonner le métal. La présence de cette protonation ne permet pas non plus d'obtenir des cycles de chélation faisant intervenir les fonctions amide et acide carboxylique et ainsi la complexation bi- ou tridentate du cation. Le pKa du couple acide carboxylique/carboxylate semble trop élevé pour assurer un bon échange cationique lors de la complexation. Cependant, la famille des CPA pourrait être utilisée pour l'extraction de l' UO_2^{2+} dans des conditions moins acides, notamment pour la décontamination des effluents faiblement radioactifs.

Une étude en milieu organique homogène a été menée par spectroscopie infrarouge afin de déterminer la nature des fonctions chimiques participant à la coordination de l' UO_2^{2+} et du Fe^{3+} . Ces essais ont permis de conclure que les groupements acide carboxylique et amide participent à la coordination de ces deux cations. De plus, il a été montré que l'acide carboxylique joue bien son rôle d'échangeur cationique. À cause de la nature des fonctions chimiques portées par les molécules de la famille des CPA, les spectres infrarouge sont difficiles à interpréter malgré l'aide de la DFT.

Au vu de ces différents résultats (DFT, synthèse, extraction, IR) il semble intéressant de poursuivre l'étude de nouvelles molécules bifonctionnelles tridentates pour l'extraction de l'uranyle. La première option serait de synthétiser et de tester des molécules de la famille des CPP afin de voir l'impact de la modification de l'échangeur cationique sur l'extraction de l'uranyle. Il est clair que les problèmes d'acidité rencontrés lors de l'extraction poussent à envisager un nouveau design moléculaire. Cependant la famille des CPP ne sera pas évaluée durant ce travail de thèse, l'accent ayant été mis en priorité sur la modification des effets électroniques portés par le cycle pyridine afin de limiter la protonation de l'azote. C'est pour cela que la prochaine partie de ce manuscrit traite de l'optimisation des CPA en CPzA et CPzP afin de s'affranchir de ces problèmes.

B. Familles des Acides carbamoylpyrazinecarboxyliques et des Carbamoylpyrazinephosphonates

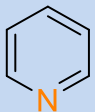
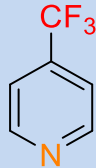
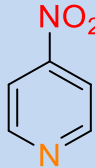
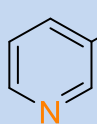
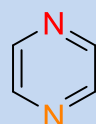
a. Introduction sur le groupement Pyrazine

Les résultats d'extraction obtenus avec la famille des CPA étant décevants, les deux axes d'optimisation du design moléculaire sont :

- La diminution du pKa du couple pyridinium/pyridine.
- La diminution du pKa du couple acide carboxylique/carboxylate.

Dans un premier temps, seulement un des deux problèmes a été traité. L'accent a été mis en priorité sur la diminution du pKa du couple pyridinium/pyridine. Pour cela, les effets électroniques au sein du cycle pyridine peuvent être modifiés. Classiquement, le greffage de groupements électroattracteurs (-NO₂, -CF₃, -CN, etc.) sur une pyridine permet de baisser son pKa (Tableau 48).¹⁹⁵ Dans le cas des CPA, ces groupements peuvent être greffés en *mé*ta ou en *para* de l'azote. Les meilleures diminutions de pKa sont obtenues lorsque ce groupement est greffé en *mé*ta de l'azote. Cependant, une étude de la bibliographie en termes de simplicité de synthèse et de disponibilité des réactifs montre que l'option la plus rentable est de greffer un groupement électroattracteur en *para* de l'azote de la pyridine.

Tableau 48 : Impact de l'ajout d'un groupement électroattracteur sur le pKa expérimental d'un hétérocycle aromatique azoté^{189, 195, 197, 203}

					
pKa	5,2	2,6	1,5	0,7	0,6

Un autre problème vient s'ajouter au greffage d'un groupement électroattracteur : la solubilité de la molécule. En effet, l'ajout d'un groupement trifluoro ou nitro risque de baisser sensiblement la solubilité du ligand dans un diluant aliphatique tel que le TPH, malgré la présence de longues chaînes aliphatiques portées par l'amide. Finalement, une dernière solution serait de substituer la pyridine par un autre hétérocycle aromatique azoté qui abaisserait le pH de protonation de l'azote. Pour cela, la pyrazine semble être une bonne option à différents points de vue : pKa, disponibilité des réactifs, synthèses décrites. En effet, plusieurs études montrent que le pKa₁ de la pyrazine est d'environ 0,6.¹⁹⁷ Des travaux ont même été réalisés afin de déterminer le pKa₂ qui s'avère être aux environs de - 6.²⁰⁴

La modification de la pyridine par une pyrazine semble donc être une bonne option afin de limiter la protonation de l'azote. Afin de valider ce choix, des calculs par DFT (Tableau 49) ont été réalisés dans le but d'évaluer théoriquement les différences de pKa (Δ pKa) dans l'eau entre différentes molécules de la famille des CPA et des CPP en prenant comme référence la molécule ne comportant pas de groupements électroattracteurs ($R_2 = H$). Les molécules contenant un cycle pyrazine feront partie, dans la suite de cet ouvrage, de deux nouvelles familles (Figure 122) : les Acides CarbamoylPyrazinecarboxyliques (CPzA) et les Carbamoylpyrazinephosphonates (CPzP).

Tableau 49 : Influence du substituant R_2 des motifs CPA, CPP, CPzA et CPzP sur la différence des pK_{a_i} calculés dans l'eau de l'acide et de l'azote du cycle aromatique. Variations relatives, la référence est la molécule de chaque famille où $R_2 = H$

	CPA		CPzA	CPP		CPzP
R_2	CF ₃	NO ₂	-	CF ₃	NO ₂	-
ΔpK_{a_1} (acide)	-1,2	-2,2	-2,2	-1,5	-1,9	-1,5
ΔpK_{a_2} (azote)	-3,5	-5,6	-6,0	-3,4	-5,2	-5,3

Les calculs montrent d'une part que chacune des modifications proposées permet d'abaisser le pK_{a_2} de l'acide mais également le pK_{a_1} de l'azote porté par le cycle aromatique. Les valeurs obtenues sont cohérentes avec celles trouvées dans la littérature et permettent de valider le choix du remplacement de la pyridine par la pyrazine où le ΔpK_{a_2} est le plus faible.

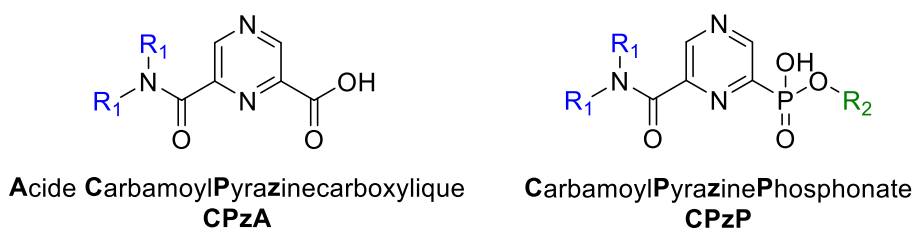


Figure 122 : Structure générale de la famille des CPzA et des CPzP

Ces deux nouvelles familles de molécules ont donc été choisies pour être synthétisées et testées par extraction liquide-liquide. Bien que l'ensemble des résultats précédents suggèrent de tester en priorité les CPzP, la famille des CPzA a tout de même été investiguée afin de voir l'impact de la simple modification de l'hétérocycle aromatique sur les performances d'extraction vis-à-vis des CPA.

b. Performance des CPzA et des CPzP par extraction liquide-liquide en milieu sulfurique

Une molécule de la famille des CPzA et deux molécules de la famille des CPzP (Figure 123) ont été synthétisées par le Dr. Elisabeth Zekri du Laboratoire de Radiolyse et de la Matière Organique (LRMO) du CEA Saclay.

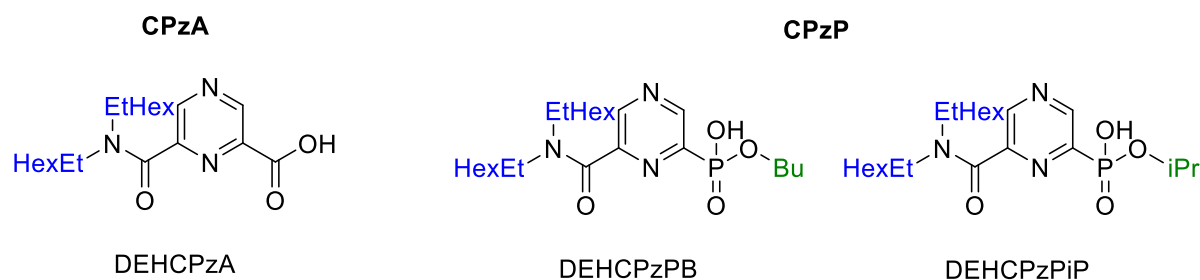


Figure 123 : CPzA et CPzP synthétisés au CEA Saclay

Ces ligands ont été testés par extraction liquide-liquide en milieu sulfurique et les résultats ont été comparés avec ceux du DEHCNPB dans les mêmes conditions (Tableau 50). Les trois molécules sont solubles dans le TPH à 0,05 M et aucun précipité ou troisième phase n'a été observé dans les phases d'extraction.

Tableau 50 : Coefficients de distribution (D_M) et facteurs de séparation (FS) obtenus pour l'extraction en milieu sulfurique par les molécules de la famille des CPzA, des CPzP et le DEHCNPB

Famille	Extractant	Entrée	[U] _i (M)	[Fe] _i (M)	D _U	D _{Fe}	FS _{U/Fe}
CPzA	DEHCPzA	1	3,5·10 ⁻³	x	< 0,02	x	x
		2	3,7·10 ⁻³	2,49·10 ⁻²	< 0,02	0,07	x
CPzP	DEHCPzPB	3	3,5·10 ⁻³	x	> 4200*	x	x
		4	3,7·10 ⁻³	2,49·10 ⁻²	33	0,6	56
	DEHCPzPiP	5	3,5·10 ⁻³	x	> 4200*	x	x
		6	3,7·10 ⁻³	2,49·10 ⁻²	0,1	1,0	0,1
Amido-phosphonate	DEHCNPB	7	3,5·10 ⁻³	x	> 4200*	x	x
		8	3,7·10 ⁻³	2,49·10 ⁻²	161	0,7	246

Diluant : TPH. [L] = 0,05 M ; [H₂SO₄] = 0,1 M ; [SO₄²⁻] = 1,4 M. *Analyses réalisées par ICP-MS

Ces essais montrent que, dans le cas des CPzA, malgré l'utilisation d'un cycle pyrazine à la place d'une pyridine, l'extraction de l'uranyle n'est pas améliorée à l'identique de la famille des CPA. Une très faible extraction du fer est cependant observée (D_{Fe} = 0,07). Cela permet de conclure que la modification de l'hétérocycle à elle seule ne permet pas de résoudre les problèmes cités précédemment. En supposant que le pKa du couple pyrazinium/pyrazine est relativement bas pour que l'azote ne soit pas protoné, le manque d'affinité pour l'uranyle semble donc provenir de l'acide carboxylique. Soit ce groupement n'est pas assez donneur pour permettre la complexation en phase organique, soit son pKa n'est toujours pas assez bas pour permettre une bonne déprotonation.

Ces hypothèses se confirment au regard des résultats d'extraction de la famille des CPzP. En effet, en l'absence de Fe³⁺ en solution, les deux molécules (DEHCPzPB et DEHCPzPiP) ont une excellente affinité pour l'uranyle (D_U > 4200) similaire au DEHCNPB. Cependant, en présence de Fe³⁺, seule la DEHCPzPB conserve une bonne affinité pour l'UO₂²⁺, avec une bonne sélectivité vis-à-vis du Fe³⁺. La DEHCPzPiP, quant à elle, voit son affinité pour l'uranyle considérablement baisser. La seule différence

entre ces deux ligands est la modification du groupement R_2 qui est égal à un butyle ou un *iso*-propyle. Malheureusement, des études sur la compréhension de ce phénomène n'ont pas été menées et seules des hypothèses peuvent être émises. En l'occurrence, la présence d'un *iso*-propyle comme groupement R_2 suggère une augmentation de l'encombrement stérique en première sphère de coordination par rapport au butyle. Cette faible modification engendrerait une déstabilisation du plan formé par deux ligands dans les complexes de stœchiométrie 1:2 par rapport à la DEHCPzPB. Des études récentes menées au CEA montrent que dans le cas des amidophosphonates le passage d'un phosphonate de butyle acide (DEHCNPB) à un phosphonate d'*iso*-propyle acide (DEHCNPiP) permet également de modifier le coefficient de distribution de certains métaux.²⁰⁵

Au vu de ces résultats, les CPzP semblent être de bons candidats pour l'extraction de l'uranyle. La modification du groupement R_2 a un impact significatif sur la sélectivité et l'étude de cet effet mérite d'être approfondie.

c. Détermination de la stœchiométrie des complexes formés en phase organique avec DEHCPzPB par spectrométrie de masse

La stœchiométrie des complexes formés en phase organique a été déterminée par spectrométrie de masse ESI-MS.

Tableau 51 : Phases organiques de complexes de DEHCPzPB analysés par ESI-MS

Extractant (TPH)	[U] _i (M)	[Fe] _i (M)	D _U (%E _U)	D _{Fe} (%E _{Fe})
DEHCPzPB	3,5·10 ⁻³	x	> 4200 (> 99,97%)	x
	3,7·10 ⁻³	2,49·10 ⁻²	33 (97,1%)	0,6 (38%)

Deux échantillons ont été analysés correspondant à deux phases organiques, diluées cent fois dans le méthanol, après extraction liquide-liquide à partir de deux milieux sulfuriques comme représenté dans le Tableau 51. Les spectres de masse en mode positif correspondant aux espèces formées avec l'UO₂²⁺ seul et le mélange avec le Fe³⁺ sont respectivement représentés en Figure 124 et Figure 125.

Ces spectres montrent la présence d'espèces contenant de l'UO₂²⁺ et 2 ligands. Celles-ci traduisent la présence probable de complexes en phase organique avec une stœchiométrie UO₂:ligand de type 1:2. Ces ions sont très stables et peu sensible à une augmentation de la tension de cône. Un ion de m/z = 725,4 est attribué à la formation d'adduit entre le ligand initial et la bis(2-éthylhexyl)amine de m/z = 242 (impureté du ligand). Des espèces multichargées contenant plusieurs ligands sont également observées, mais ne sont pas très stables. Leur abondance diminue lorsque la tension de cône augmente, elles proviennent probablement d'une agrégation de plusieurs molécules de ligands pendant les étapes de désolvatation/ionisation de l'échantillon.

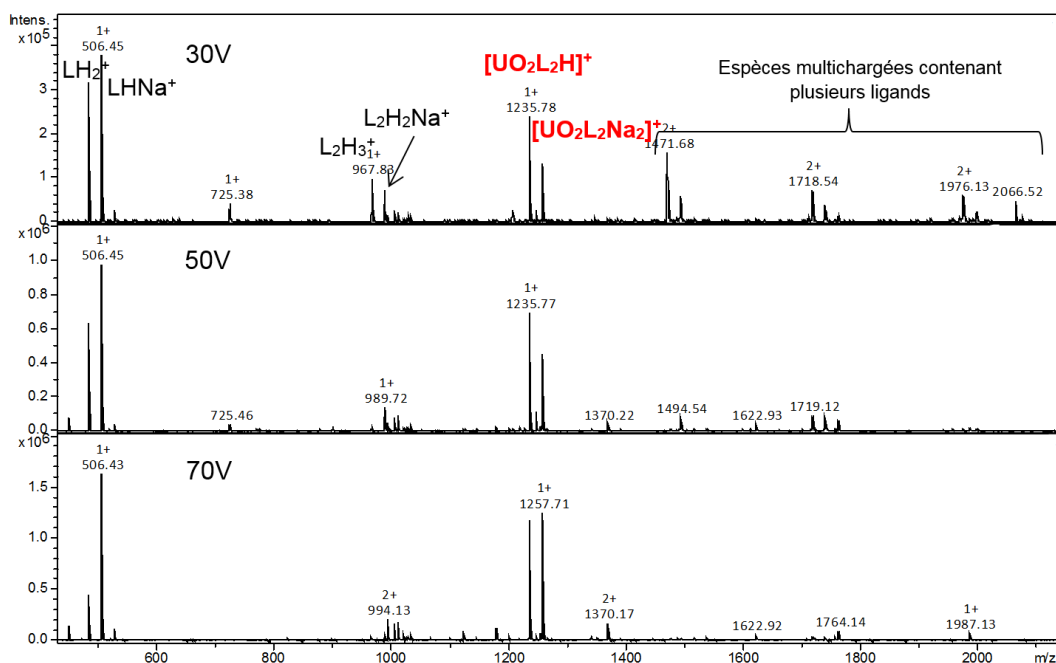


Figure 124 : Spectres ESI-MS en mode positif d'une phase organique contenant de la DEHCPzPB mise en contact avec une solution d' UO_2^{2+} en milieu sulfurique obtenus dans le MeOH, $[\text{NOPB}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

Concernant l'échantillon contenant de l' UO_2^{2+} et du Fe^{3+} , la plupart des ions observés étaient déjà visible dans l'échantillon précédent. Seul l'ion de $m/z = 1020,9$ correspondant à l'espèce $[\text{FeL}_2]^+$, suggère la présence de complexes en phase organique avec une stœchiométrie Fe:Ligand de type 1:2. La présence de deux ligands dans ce type de complexe ne permet pas de former une espèce neutre en phase organique. La présence d'un anion supplémentaire, qui ne se verrait pas en ESI-MS, tel que HSO_4^- , est probable afin d'équilibrer les charges.

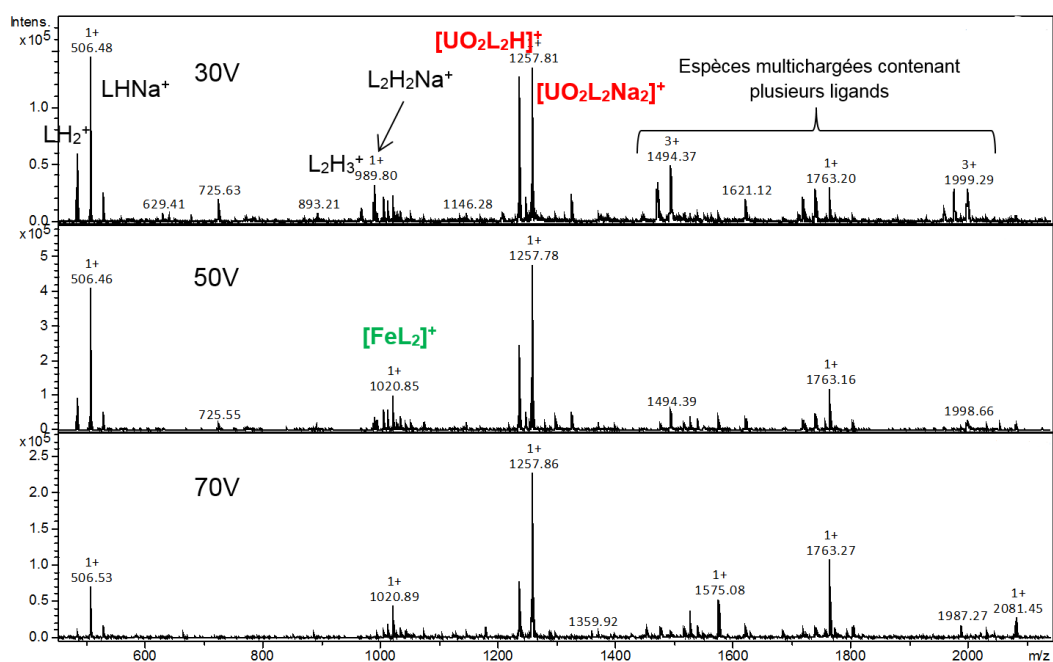


Figure 125 : Spectres ESI-MS en mode positif d'une phase organique contenant de la DEHCPzPB mise en contact avec une solution d' UO_2^{2+} et de Fe^{3+} en milieu sulfurique obtenus dans le MeOH, $[\text{NOPB}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

Comme évoqué précédemment, ces essais mériteraient d'être approfondis, notamment en analysant le même type d'échantillons contenant le ligand DEHCPzPiP, afin de voir si le même type de complexes est présent en phase organique.

Cependant, ces analyses permettent de déterminer la stœchiométrie des espèces formées en phase organique. Ainsi, les spectres ESI-MS suggèrent la présence majoritaire d'un complexe de stœchiométrie 1:2 dans le cas du Fe^{3+} et également 1:2 dans le cas de l' UO_2^{2+} .

d. Conclusion

Les familles des CPzA et des CPzP, issues de l'optimisation du design des CPA et des CPP, comportant un groupement carbamoylpyrazine associées respectivement à un acide carboxylique et un phosphonate acide ont été étudiées pour l'extraction de l'uranyle à partir d'un milieu sulfurique.

Une molécule de la famille des CPzA et deux molécules de la famille des CPzP ont été synthétisées. Des essais d'extraction liquide-liquide ont été réalisés à partir de deux milieux synthétiques sulfuriques avec une concentration en ligand de 0,05 M dans le TPH. Aucune troisième phase ou précipité n'a été observé durant les phases d'extraction. Ces essais ont permis de montrer que la présence de l'acide carboxylique porté par la famille des CPzA ne permet pas d'extraire l'uranyle dans les conditions testées. Cependant le passage à un phosphonate acide pour les CPzP permet d'extraire la totalité de l'uranyle ($D_U > 4200$) dès lors qu'il n'y ait que ce cation en phase aqueuse. La présence de Fe^{3+} modifie cette affinité pour l' UO_2^{2+} de différentes façons selon la nature du groupement porté par le phosphonate. Dans le cas d'une chaîne linéaire (*n*-butyle), le ligand présente une bonne sélectivité $\text{UO}_2^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ($\text{FS}_{\text{U/Fe}} = 56$). Dans le cas d'une chaîne ramifiée en *alpha* de l'oxygène (*iso*-propyle), la sélectivité décroît considérablement ($\text{FS}_{\text{U/Fe}} = 0,1$). Cette baisse d'affinité en présence de Fe^{3+} est probablement due à un encombrement stérique plus important en première sphère qui déstabiliserait le complexe avec l'uranyle.

La stœchiométrie des espèces formées en phase organique a également été étudiée par spectrométrie ESI-MS. Ces analyses montrent la présence d'une espèce majoritaire pour chacun des deux cations. Dans les deux cas les spectres ESI-MS suggèrent la présence majoritaire d'un complexe de stœchiométrie 1:2 dans le cas du Fe^{3+} et également 1:2 dans le cas de l' UO_2^{2+} . Ces essais pourraient être complétés par l'analyse des phases organiques après extraction contenant le ligand DEHCPzPiP.

Le développement de nouvelles molécules bifonctionnelles tridentates pour l'extraction de l'uranyle semble être une bonne option. Dans le cas de cette étude, il a été montré que les pKa des fonctions portées par le ligand a une importance considérable sur ses propriétés extractives dans le cas de milieux acides ($\text{pH} = 1$). De plus, les contraintes géométriques propres aux ligands étudiés méritent d'être exploitées davantage, à l'image des NOPP et des NOPMP, afin de comprendre l'origine de la sélectivité $\text{UO}_2^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ et de pouvoir, à terme, proposer des molécules plus sélectives. Du fait de la géométrie apportée par ces ligands tridentates et leur rigidité, il est possible de pouvoir moduler plus fortement les sélectivités respectives $\text{UO}_2^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, par la modification des chaînes alkyles, par rapport aux molécules bidentates qui peuvent accommoder plus facilement la coordination autour des cations.

4. Synthèse et évaluation de nouvelles molécules bifonctionnelles pentadentates pour l'extraction en milieu sulfurique

A. Introduction sur les ligands polydentates

Dans cette dernière partie, la particularité propre aux cations trans-dioxo d'être coordonnés dans leur plan équatorial a été exploitée. La complexation sélective de l'uranyle en présence de métaux de transition de degré d'oxydation inférieur repose sur sa particularité à pouvoir former des complexes avec des ligands polydentates qui ont une géométrie contrainte et des atomes donneurs localisés dans son plan équatorial. Par exemple, les ligands podants sont un bon exemple de molécules ayant ces propriétés (Figure 126, en haut). Un des pionniers du développement de ce type d'extractants pour la complexation des actinides est K.N. Raymond.²⁰⁶⁻²⁰⁸ Ce type de molécules a particulièrement été développé dans le domaine de la décorporation.²⁰⁹⁻²¹² En particulier, des ligands podants comportant plusieurs fonctions acides phosphoniques ont une très bonne affinité pour l'uranyle et forment des complexes stables à pH physiologiques. Certaines structures décrites dans la littérature pourraient être intéressantes dans le domaine de l'extraction liquide-liquide. Cependant, les conditions opératoires étant très différentes, notamment à cause du pH et de la nature de la matrice utilisée, les structures devraient être drastiquement modifiées afin de les rendre lipophiles et performantes à forte acidité. La raison principale d'une haute performance de ces ligands à pH physiologique réside dans l'utilisation d'un grand nombre de fonctions protiques (acide phosphonique, acide carboxylique, alcools, hydroxypyridines, etc.) incompatibles à la complexation de cations à pH faible et à leur solubilisation en phase organique.

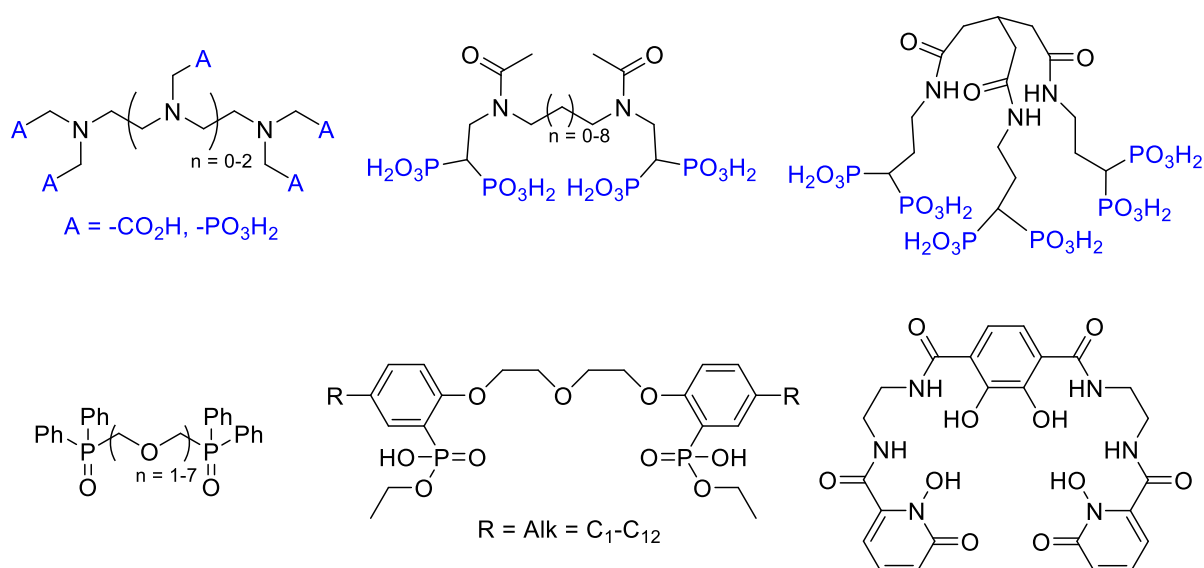


Figure 126 : Exemples de ligands polydentates décrits dans la littérature pour la complexation de l'uranyle.^{209, 211-215}
 En haut : molécules podantes. En bas : molécules linéaires

Une autre voie a été envisagée afin de proposer des molécules polydentates avec une géométrie préférentielle pour l'uranyle. Au lieu de proposer des structures podantes, le choix s'est porté sur le développement de structures linéaires préorganisées pour former des complexes de type

1:1 avec l'uranyle en phase organique avec un nombre de coordination de 7³⁰ et, par la même, peu aptes à fournir un environnement de coordination préférentiel pour le Fe³⁺. Trois critères principaux doivent être réunis afin de répondre à cette problématique : une **géométrie relativement contrainte** afin de préorganiser les sites de complexation, la **solubilité du ligand** en phase organique et la présence de **deux fonctions acides** pour former un complexe neutre. Dans cette optique, deux nouvelles familles de molécules ont été imaginées en utilisant les données obtenues sur les ligands bi- et tridentates décrits précédemment.

Une première famille de molécules a été inspirée par plusieurs travaux traitant de l'extraction de l'UO₂²⁺ par des dérivés contenant des motifs éthylène glycol. Des résines de type polystyrène fonctionnalisées par des chaînes éthylène glycol de longueurs différentes et terminées par un phosphonate de dialkyle ont été déjà décrites.²¹⁶ Ces résines ont une excellente affinité pour l'uranyle (D_U = 4650) en milieu nitrique à pH 2. Dans la même idée, une grande série de ligands de type éthylène glycol-oxyde de phosphine a été développée pour l'extraction de plusieurs métaux, dont l'uranyle (Figure 126, en bas).²¹³ Les ligands dilués à 0,05 M dans le dichloroéthane montrent de très bons résultats à partir d'un milieu nitrique 2 M (10 < D_U < 100). Cette même équipe a récemment breveté (en russe) l'utilisation de résines imprégnées par des dérivés triéthylène glycol-phosphonate acide en mélange avec un ammonium à longues chaînes aliphatiques pour une application dans le domaine du recyclage du combustible.²¹⁴ C'est pourquoi la famille des Éthylène Glycol Phosphonates (EGP) a été imaginée (Figure 127) permettant de répondre aux critères cités précédemment.

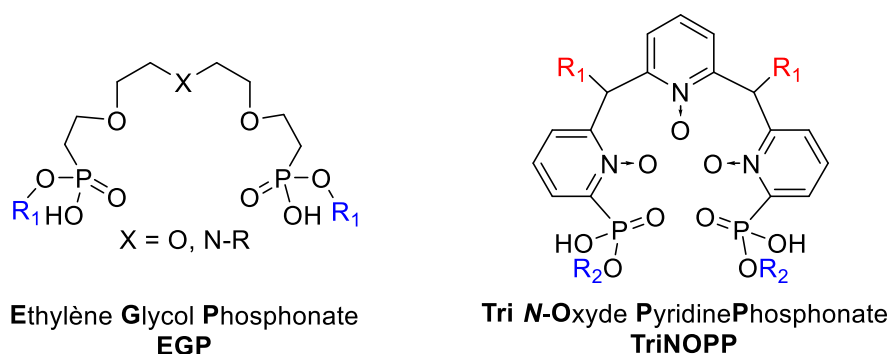


Figure 127 : Structure générale de la famille des EGP et des TriNOPP

Une dernière famille de molécules a été pensée en prenant en compte la bibliographie sur les molécules polydentates linéaires²¹⁵ (Figure 126, en bas) mais également grâce au retour d'expérience de la famille des NOPP et des NOPMP. En outre, l'idée a été de combiner des groupements N-oxyde pyridine sur une structure contrainte en respectant les critères énoncés précédemment. Ainsi la famille des Tri-N-Oxyde PyridinePhosphonates (TriNOPP) a été imaginée (Figure 127) pour l'extraction de l'uranyle.

B. Famille des Éthylène glycol phosphonates

a. Évaluation de l'affinité des EGP pour l' UO_2^{2+} par approche théorique

L'objectif des calculs DFT menés dans cette partie est de comparer l'affinité des molécules de la famille des EGP en fonction de la longueur du bras alkyle entre les phosphonates acides et les oxygènes du triéthylène glycol. Deux structures ont été prises en compte : 1 méthylène entre le phosphore et l'oxygène (Figure 128, modèle A) ; 1 éthylène entre le phosphore et l'oxygène (Figure 128, modèle B). La complexation de l'ion uranyle par ces molécules et les amidophosphonates étant très différente, l'affinité entre les deux familles de molécules n'est pas comparée. Les calculs ont été effectués uniquement pour les 2 modèles A et B en considérant des complexes 1:1 entre un uranyle et une molécule extractante.

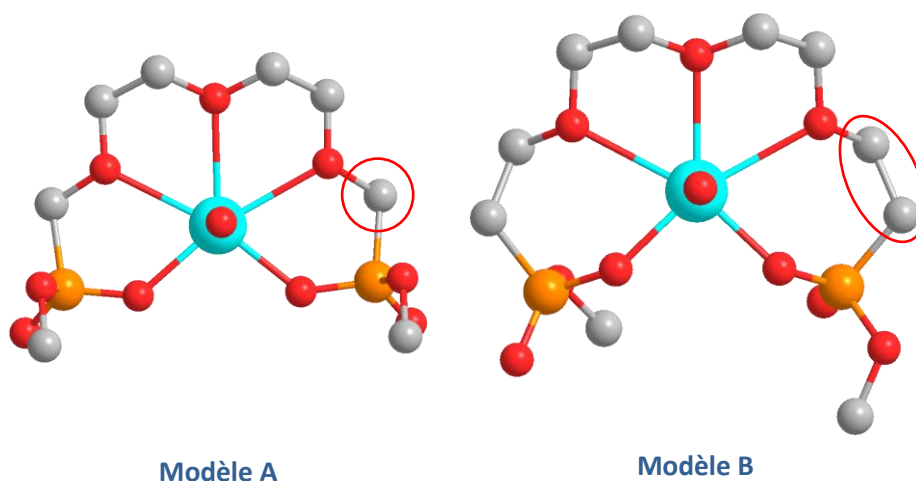


Figure 128 : Structures A et B des complexes d'uranyle en présence d'une molécule de la famille des EGP en fonction de la longueur du bras entre les phosphonates acides et les oxygènes du triéthylène glycol

Les calculs d'énergie indiquent que la variation d'enthalpie associée à la formation des complexes d'uranyle est de $7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ plus négative pour le modèle A. Ainsi, l'affinité théorique pour l'uranyle est légèrement plus importante lorsque le ligand comporte un méthylène entre le triéthylène glycol et le phosphonate acide.

b. Performance des EGP par extraction liquide-liquide en milieu sulfurique

Pour des raisons de simplicité de synthèse, et compte tenu de la faible différence d'affinité théorique pour l'uranyle entre les deux modèles A et B vus précédemment, deux molécules différentes comportant un éthylène entre le triéthylène glycol et le phosphonate acide (EGPB et EGPB_C8 comportant à la place de l'oxygène central une fonction amide avec une longue chaîne alkyle pour favoriser la solubilité) ont été synthétisées (Figure 129). Ces synthèses ont été réalisées par le Dr. Elisabeth Zekri du Laboratoire de Radiolyse et de la Matière Organique (LRMO) du CEA Saclay.

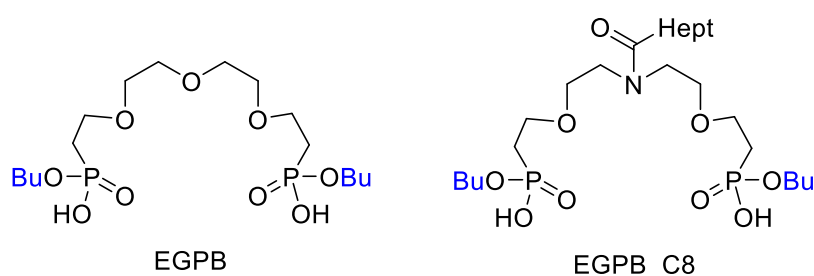


Figure 129 : EGP synthétisés au CEA Saclay

Les molécules de la famille des EGP ont été testées par extraction liquide-liquide en milieu sulfurique. Malheureusement, l'EGPB et l'EGPB_C8 ne sont pas solubles à 0,05 M dans le TPH, dans le mélange TPH/*n*-octanol (85/15), ou même dans l'heptane, mais sont partiellement solubles dans le perchloroéthylène (formation d'un léger trouble), et ce malgré la présence de la chaîne octyle pour l'EGPB_C8. Afin d'évaluer leurs propriétés extractantes, des tests ont tout de même été initiés à 0,05 M dans un mélange perchloroéthylène/dichlorométhane (95/5). Le Tableau 52 présente les résultats d'extraction obtenus avec les deux EGP et ceux obtenus précédemment avec le DEHCNPB dilué dans le TPH. Le diluant étant différent, il est difficile de comparer les performances des EGP avec celles du DEHCNPB. Dans les deux cas, une émulsion se forme à l'interface lors de la phase d'extraction. Ces molécules présentent donc un vrai problème de solubilité et de capacité de charge. Seuls les pourcentages d'extraction (%E_M) seront donc présentés.

Tableau 52 : Pourcentages d'extraction (%E_M) obtenus pour l'extraction en milieu sulfurique par les ligands EGPB, EGPB_C8 et le DEHCNPB

Extractant	Entrée	[U] _i (M)	[Fe] _i (M)	%E _U	%E _{Fe}
EGPB	1	3,7·10 ⁻³	2,49·10 ⁻²	96,4%	99,9%
EGPB_C8	2			75%	96,2%
DEHCNPB	3			99,4%	40%

Diluant EGP : perchloroéthylène/dichlorométhane 95/5. Diluant DEHCNPB : TPH. [L] = 0,05 M ; [H₂SO₄] = 0,1 M ; [SO₄²⁻] = 1,4 M.

Ces essais permettent de conclure que les deux ligands de la famille des EGP ont globalement une très bonne affinité pour les deux cations avec une préférence pour le Fe³⁺ dans les deux cas. La forte affinité pour le Fe³⁺ vient peut-être du fait que le ligand coordonne le métal uniquement par la fonction phosphonate acide et de ce fait engendre des complexes sous forme d'oligomères, ce qui appuierait l'apparition d'une démixtion. La géométrie de ces molécules ne serait donc pas assez contrainte pour favoriser la complexation sélective de l'uranyle. L'ajout d'une chaîne octyle sous forme d'amide en position centrale n'a pas d'effets bénéfiques sur l'augmentation de la capacité de charge et engendre même une diminution de l'affinité pour l'uranyle.

c. Conclusion

Deux molécules ont été synthétisées et des essais d'extraction liquide-liquide ont été réalisés. Ces molécules ne sont malheureusement pas solubles dans le TPH, le mélange TPH/*n*-octanol 85/15 ou même l'heptane probablement à cause de la présence de deux phosphonates acides et des éthylènes glycols. Une émulsion solide à l'interface se forme durant les phases d'extraction pour les deux ligands et les résultats d'extraction montrent que cette famille a globalement une trop forte affinité pour le Fe³⁺ vis-à-vis de l'UO₂²⁺. Ces problèmes de solubilité et de sélectivité suggèrent que malgré une éventuelle phase d'optimisation du design, peu d'améliorations seraient obtenus sur ces deux points, vu la structure de cette famille. Il a donc été décidé de ne pas poursuivre les phases de synthèse et de ne pas lancer d'études de coordination/complexation. Cette famille de molécules pourrait cependant être intéressante dans le domaine de l'extraction solide-liquide où la présence d'un azote en position centrale permettrait le greffage du ligand sur un support solide (silice, polymère, etc.).

Le point à retenir pourrait être que la forte affinité pour le Fe³⁺ serait due au fait que la structure des EGP n'est pas assez contrainte pour complexer préférentiellement l'uranyle. Ces résultats confortent le choix du développement des TriNOPP dont la géométrie semble plus favorable à la complexation de l'uranyle.

C. Familles des Tri-*N*-oxyde pyridinephosphonates

a. Évaluation de l'affinité des TriNOPP pour l'UO₂²⁺ par approche théorique

L'objectif des calculs DFT menés dans cette partie est le même que ceux réalisés précédemment pour les EGP. L'impact de la présence ou non d'un pont méthylène entre le *N*-oxyde pyridine et le phosphonate acide sur l'affinité théorique pour l'uranyle a été évalué. Deux structures ont donc été prises en compte : une TriNOPP où le phosphonate est directement greffé sur le *N*-oxyde pyridine (Figure 130, modèle A) et une autre où un pont méthylène est présent entre le phosphonate et le *N*-oxyde pyridine (Figure 130, modèle B). Ces deux structures sont inspirées des familles de molécules bidentates NOPP et NOPMP étudiées plus haut dans cet ouvrage.

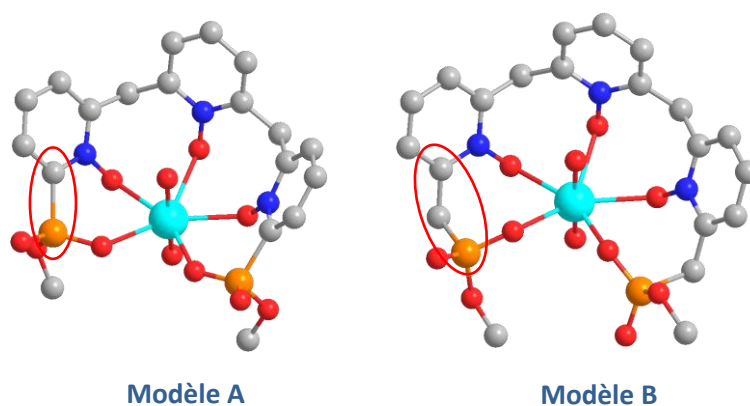


Figure 130 : Structures A et B des complexes d'uranyle en présence d'une molécule de la famille des TriNOPP en fonction de la présence ou non d'un pont méthylène entre les phosphonates acides et les *N*-oxyde pyridines

Les calculs d'énergie indiquent que la variation d'enthalpie associée à la formation des complexes d'uranyle est de $2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ entre les deux modèles. Cette faible différence d'énergie n'est pas significative pour privilégier l'une ou l'autre des deux structures.

b. Synthèse de la famille des TriNOPP

Compte tenu de la faible différence d'affinité théorique pour l'uranyle entre les deux modèles A et B vus précédemment, le choix de la structure à étudier s'est donc décidé sur sa simplicité de synthèse. L'expérience des NOPP et des NOPMP montre que les NOPP sont plus simples à synthétiser mais présentent une meilleure affinité pour le Fe^{3+} . D'un autre côté, les NOPMP présentent une dégradation lorsque la molécule est sous forme de phosphonate acide mais ont une très bonne affinité pour l' UO_2^{2+} et une excellente sélectivité $\text{UO}_2^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Le type de complexes potentiellement formés entre les TriNOPP et l'uranyle étant différents de ceux obtenus avec les NOPP et le fait que cette famille ait été étudiée en toute fin de thèse, la synthèse des TriNOPP sans pont méthylène a été privilégiée. Selon les résultats, il pourra toutefois être intéressant d'étudier l'ajout d'un pont méthylène entre le phosphonate acide et le *N*-oxyde pyridine.

Le schéma rétrosynthétique des TriNOPP a donc pu être envisagé (Figure 131) en s'inspirant en partie de celui proposé pour les NOPP (Figure 42).

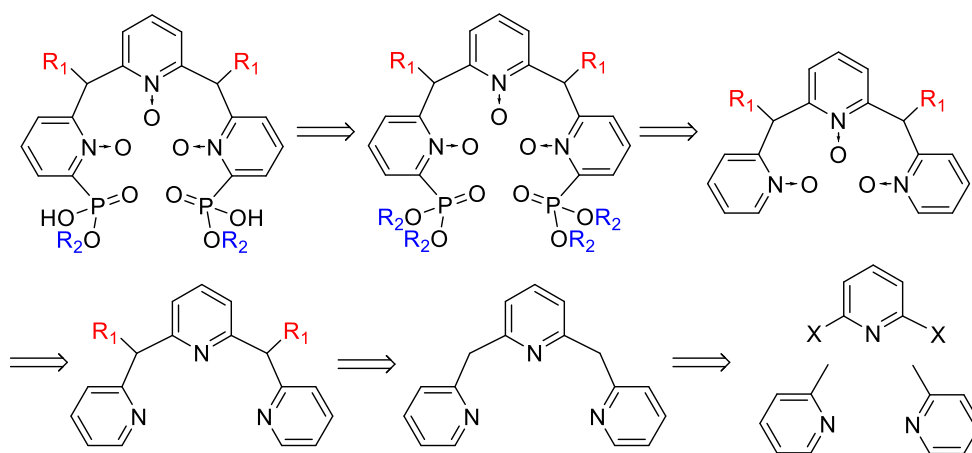


Figure 131 : Schéma rétrosynthétique de la famille des TriNOPP

La rétrosynthèse de cette famille a été imaginée de façon symétrique en envisageant la mono-saponification des deux phosphonates en dernière étape. L'ordre des trois autres étapes peut être modifié en fonction de la bibliographie mais la différence de réactivité entre une pyridine et un *N*-oxyde pyridine sera exploitée afin d'optimiser les dernières étapes de synthèse.

La première étape consiste à former un motif contenant trois pyridines. Dyker *et al.* décrivent la synthèse d'une grande série d'oligopyridines avec d'excellents rendements à partir de la 2-picoline et de la 2,6-difluoropyridine.²¹⁷ Les auteurs précisent que l'utilisation de la 2,6-dibromopyridine à la

place de la 2,6-difluoropyridine engendre la formation d'une grande quantité d'impuretés et ne permet pas d'atteindre les rendements obtenus avec le dérivé difluoré. Dans un premier temps, le méthyle présent sur la 2-picoline est déprotoné par une solution de *n*-butyllithium, puis la 2,6-difluoropyridine est ajoutée afin de former quantitativement la 2,6-bis(pyridin-2-ylméthyl)pyridine sans purification (Figure 132).

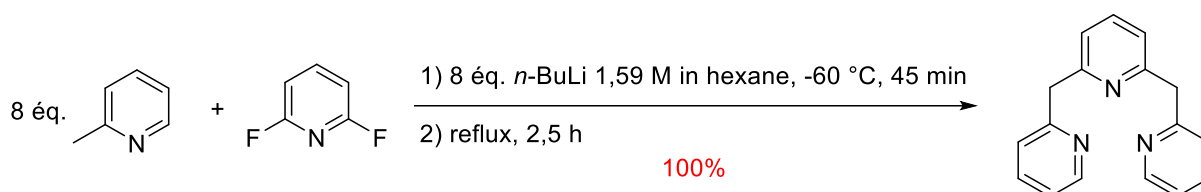


Figure 132 : Synthèse de la 2,6-bis(pyridin-2-ylméthyl)pyridine

L'étape suivante exploite l'acidité des protons présents sur les deux ponts méthylènes pour greffer un groupement alkyle à longues chaînes. Vu le retour d'expérience du manque de solubilité de la famille des EGP, il a été décidé de greffer deux chaînes dodécyle afin d'augmenter sensiblement la solubilité des TriNOPP. Une solution de *n*-butyllithium permet donc de déprotoner les deux méthylènes présents sur la molécule et l'ajout d'un excès d'iodure de dodécyle permet de réaliser la substitution nucléophile (Figure 133). Cette étape permet d'obtenir le produit désiré après purification avec un rendement de 92%.

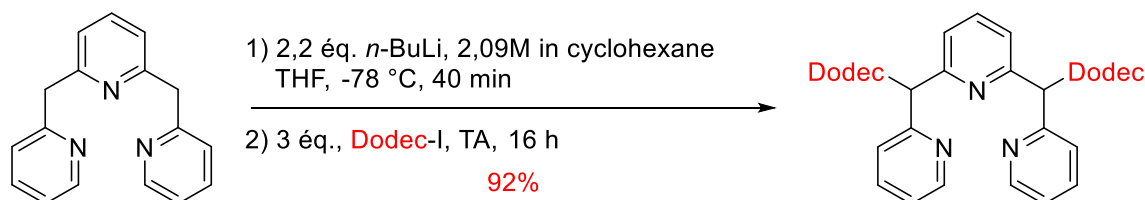


Figure 133 : Greffage de deux groupements dodécyle sur la 2,6-bis(pyridin-2-ylméthyl)pyridine

Le greffage des deux phosphonates et l'oxydation des azotes portés par les trois pyridines ont été réalisés en one-pot. Plusieurs études décrivent le greffage d'un phosphonate de dialkyle sur une pyridine à partir d'un phosphite de trialkyle et d'un *N*-oxyde pyridine. Dans cette synthèse, les caractères électrophile et nucléophile du *N*-oxyde pyridine sont exploités,²¹⁸ contrairement à celle réalisée dans le cas des NOPP où une réaction de couplage pallado-catalysée a été privilégiée. Comme détaillé dans la Figure 134, l'oxygène du *N*-oxyde réagit avec le chloroformate d'éthyle pour former le sel de pyridinium **4** qui subira une réaction d'Arbuzov afin de former l'intermédiaire **6**. Le cycle intermédiaire à 6 chaînons favorise la décarboxylation et la déshydrogénation intramoléculaire afin de donner le produit final **2a**.

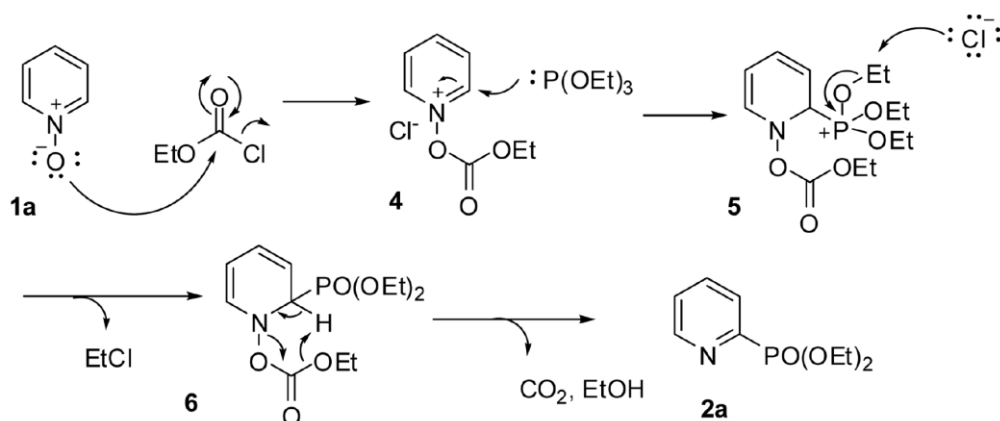


Figure 134 : Mécanisme réactionnel de la formation du pyridin-2-ylphosphonate de diéthyle par phosphorylation désoxygénative du N-oxyle correspondant²¹⁸

Cette synthèse a été appliquée dans le cadre de ce travail mais auparavant les azotes présents sur la tripyridine comportant deux dodécyles ont été oxydés par le *m*-CPBA. De même, une fois les phosphonates greffés, il a fallu réoxyder ces azotes. Cette synthèse, normalement réalisable en trois étapes, a été réalisée ici en une seule étape et n'a jamais été décrite pour des motifs tripyridine. La réussite de cette démarche réside dans l'utilisation d'une solution anhydre de *m*-CPBA dans le dichlorométhane. Ce réactif n'est disponible uniquement qu'avec une grande quantité d'eau, incompatible avec l'utilisation du chloroformate d'éthyle qui se dégrade instantanément en présence d'eau. La solution anhydre de *m*-CPBA a ainsi été réalisée en éliminant l'eau par décantation puis par séchage au MgSO₄. Elle a ensuite été agitée durant 24 h en présence de tamis moléculaire (MS4A) avant utilisation. La Figure 135 présente le schéma réactionnel de la synthèse du dérivé sous forme de tri-N-oxyle di-phosphonate de tétraalkyle à partir de la tripyridine alkylée. Cette synthèse a été une réussite car elle a permis d'obtenir la molécule finale avec un rendement satisfaisant de 31% malgré une purification difficile due à la présence de nombreuses impuretés. Ce rendement pourrait être amélioré en effectuant des étapes de lavages intermédiaires qui permettraient de supprimer ces impuretés qui s'accumulent tout au long du processus de synthèse.

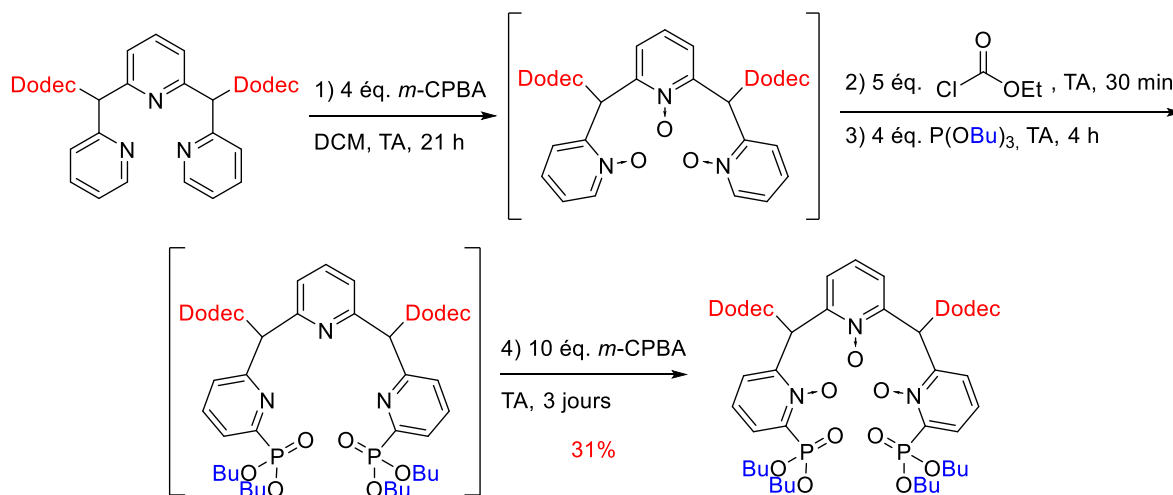


Figure 135 : Formation one-pot du di-phosphonate de tétraalkyle et des trois N-oxyle pyridines à partir de la tripyridine alkylée

La dernière étape de cette synthèse consiste à mono-saponifier les deux phosphonates. Le TMSOK a été utilisé comme pour la famille des NOPP. Cette fois-ci, l'utilisation d'au moins deux équivalents est obligatoire afin de mono-saponifier les deux phosphonates (Figure 136).

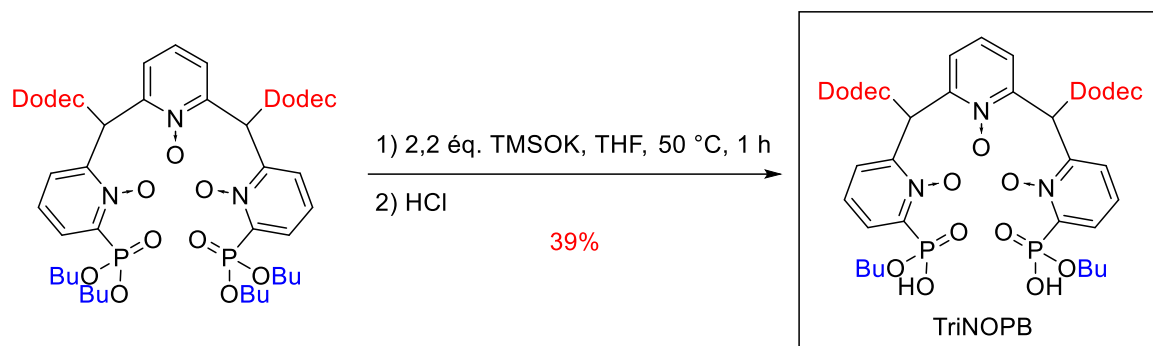


Figure 136 : Formation de la TriNOPB par mono-saponification du di-phosphonate de tétraalkyle

La Figure 137 rassemble les différentes étapes de la synthèse de la famille des TriNOPP.

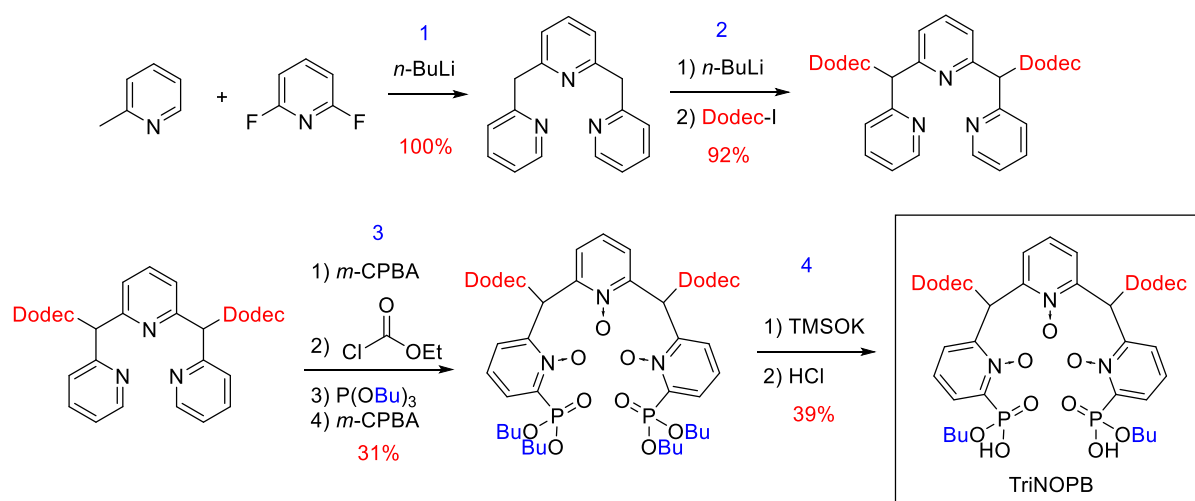


Figure 137 : Schéma de synthèse de la famille des TriNOPP

Le rendement global obtenu en quatre étapes de synthèse est de 11% pour le ligand TriNOPB (6,6'-((1-oxypyridine-2,6-diyl)bis(tridécane-1,1-diyl))bis(2-(butoxy(hydroxy)phosphoryl)pyridine 1-oxide)). L'ensemble des molécules synthétisées ont été caractérisées par RMN (^1H , ^{13}C , ^{31}P) et le ligand final TriNOPB également par ESI-MS en mode négatif. Les modes opératoires détaillés et les analyses sont disponibles dans le chapitre Méthode et partie expérimentale (p. 224).

c. Performance des TriNOPP par extraction liquide-liquide en milieu sulfurique

La molécule TriNOPB a été testée par extraction liquide-liquide en milieu sulfurique. Ce ligand n'est pas soluble à 0,05 M dans le TPH seul mais soluble dans le mélange TPH/*n*-octanol (95/5). La présence des deux chaînes dodécyle ne permet donc pas de compenser le manque de solubilité dû à la présence des trois groupements *N*-oxyde et des deux phosphonates acides. Le Tableau 53 présente les résultats d'extraction obtenus avec la TriNOPB et ceux obtenus précédemment avec le DEHCNPB.

Remarque : Une démixtion a été observée dans la phase d'extraction. Afin d'obtenir tout de même des valeurs de coefficients de distribution, une quantité de *n*-octanol a été rajoutée jusqu'à disparition de la troisième phase. Ce volume rajouté engendre une modification de la composition de la phase organique. Après ajout du *n*-octanol, la concentration en ligand est de 0,04 M dans le mélange TPH/*n*-octanol 70/30.

Tableau 53 : Coefficients de distribution (D_M), pourcentages d'extraction ($\%E_M$) et facteurs de séparation (FS) obtenus pour l'extraction en milieu sulfurique par la TriNOPB et le DEHCNPB

Extractant	Entrée	[U] _i (M)	[Fe] _i (M)	D _U (%E _U)	D _{Fe} (%E _{Fe})	FS _{U/Fe}
TriNOPB	1	3,5·10 ⁻³	x	400 (99,8%)	x	x
	2	3,7·10 ⁻³	2,49·10 ⁻²	82 (98,8%)	9,7 (90,7%)	8,5
DEHCNPB	3	3,5·10 ⁻³	x	> 4200* (> 99,97%)	x	x
	4	3,7·10 ⁻³	2,49·10 ⁻²	161 (99,4%)	0,7 (40%)	246

Diluant TriNOPB : TPH/*n*-octanol 70/30. Diluant DEHCNPB : TPH. [TriNOPB] = 0,04 M ; [DEHCNPB] = 0,05 M ; [H₂SO₄] = 0,1 M ; [SO₄²⁻] = 1,4 M. *Analyses réalisées par ICP-MS

Ces essais permettent de conclure que la TriNOPB a une excellente affinité pour l'uranyle s'il n'y a que ce cation en solution ($D_U = 400$). En présence de Fe³⁺, cette affinité reste très élevée mais une grande partie du Fe³⁺ est extraite avec une sélectivité qui reste en faveur de l'uranyle ($FS_{U/Fe} = 8,5$). La forte affinité pour le Fe³⁺ vient peut-être du fait que le ligand coordonne le métal uniquement par la fonction phosphonate acide, tout comme la famille des EGP.

Cette famille reste néanmoins intéressante et plusieurs modifications peuvent être apportées afin de baisser l'affinité pour le Fe³⁺ :

- Modifier le groupement **R₂** porté par le phosphonate en le remplaçant par une longue chaîne aliphatique (e.g. dodécyle ou 2-éthylhexyle) afin de, non seulement, gagner en solubilité et en capacité de charge mais surtout en augmentant la contrainte stérique en première sphère.

- Greffer deux groupements **R₁** sur les deux ponts méthylène afin d'également gagner en solubilité mais surtout afin de contraindre encore plus la structure.

- Tester la structure TriNOPP où il y a présence d'un pont méthylène entre le phosphonate acide et le *N*-oxyde pyridine. Comme cela a été vu, cette structure défavoriserait la complexation du Fe³⁺ et permettrait de gagner en solubilité. Cependant les mêmes problèmes de stabilité que les NOPMP pourraient être rencontrés.

d. Conclusion

La famille des TriNOPP, comportant trois groupements *N*-oxyde pyridine associés à deux phosphonates acides a été étudiée pour l'extraction de l'uranium à partir d'un milieu sulfurique.

Une molécule, la TriNOPB, a été synthétisée dans le cadre de cette thèse et obtenue en quatre étapes avec un rendement global de 11%. Une étape de synthèse s'est révélée particulièrement intéressante car elle a été réalisée en one-pot. En effet, la littérature ne décrit cette synthèse que sur des structures ne contenant qu'un seul cycle pyridine mais en trois étapes, contre une seule étape dans le cadre de ce travail.

Ce ligand est soluble dans le mélange TPH/*n*-octanol 95/5 mais la formation d'une démixtion lors de l'extraction a été observée. L'essai a donc été lancé dans le mélange TPH/*n*-octanol 70/30 à une concentration de 0,04 M. La présence de deux chaînes dodécyle permet de gagner en solubilité mais restant insuffisante pour obtenir une forte capacité de charge. Ce ligand présente une excellente affinité pour l'uranyle lorsqu'il est seul en solution ($D_U = 400$). La présence de Fe^{3+} n'influe que légèrement sur cette forte affinité mais une grande partie de ce cation est tout de même extraite. La sélectivité reste en faveur de l'uranyle ($FS_{U/Fe} = 8,5$), c'est pourquoi cette famille de molécules est potentiellement intéressante à développer en modifiant certains groupements afin de contraindre la structure et de gagner en solubilité en ajoutant un carbone entre les groupements complexants.

Dans une démarche de compréhension, des études de coordination, complexation et spéciation mériteraient d'être menées.

5. Évaluation des propriétés extractantes de ces nouveaux ligands bifonctionnels pour l'extraction en milieu phosphorique

Comme cela est précisé dans la première partie de ce chapitre (p. 45), l'ensemble des molécules bifonctionnelles bi-, tri- et pentadentates ont été développées et testées pour le milieu sulfurique 0,1 M en présence de sulfates (1,4 M), conditions représentatives du milieu de lixiviation de l'uranium dans les minerais conventionnels. L'ensemble des études de spéciation ont également été réalisées à partir de phases organiques issues d'un contact avec un milieu sulfurique.

Néanmoins il était prévu de tester quelques-unes de ces nouvelles molécules par extraction liquide-liquide en milieu phosphorique. Dans cette étude, un seul milieu synthétique contenant de l'uranium et du fer a été utilisé à une concentration en acide phosphorique de 5 M, similaire aux conditions du procédé. La concentration en ligand utilisée dans cette partie est de 0,1 M. Cette concentration a été choisie car les études récentes portant sur le développement du DEHCNPB ont, en partie, été réalisées à cette concentration et montrent également que cette concentration permet d'obtenir le meilleur compromis entre affinité pour l'uranyle et sélectivité UO_2^{2+}/Fe^{3+} .^{73, 102} Les caractéristiques de la phase aqueuse testée par l'ensemble des nouveaux ligands sont détaillées dans le Tableau 54 et rappelées en Annexe 5.

Tableau 54 : Composition de la phase aqueuse phosphorique utilisée pour tous les essais d'extraction liquide-liquide

Milieu	U, Fe / H ₃ PO ₄
[H ₃ PO ₄] (M)	5
C _U (g·L ⁻¹)	1,01
[U] (M)	4,2·10 ⁻³
C _{Fe} (g·L ⁻¹)	1,82
[Fe] (M)	3,26·10 ⁻²

Remarques : Ces concentrations en cations ont été privilégiées car elles sont similaires à celles utilisées dans le cadre des essais en milieu sulfurique.

Le mode opératoire est le même que celui appliqué lors des essais en milieux sulfuriques. Les coefficients de distribution (D_M), les pourcentages d'extraction ($\%E_M$) ainsi que les facteurs de séparation UO_2^{2+}/Fe^{3+} ($FS_{U/Fe}$) pour les molécules bi-, tri- et pentadentates sont respectivement représentés dans le Tableau 55, le Tableau 56 et le Tableau 57. Lorsque seuls les pourcentages d'extraction sont exprimés, cela signifie qu'il y a eu démixtion lors de la phase d'extraction.

Tableau 55 : Coefficients de distribution (D_M), pourcentages d'extraction ($\%E_M$) et facteurs de séparation (FS) obtenus pour l'extraction en milieu phosphorique par les nouvelles molécules bifonctionnelles bidentates et le DEHCNPB

Famille	Extractant	Entrée	[U] _i (M)	[Fe] _i (M)	D _U (%E _U)	D _{Fe} (%E _{Fe})	FS _{U/Fe}
NOPP	NOPB	1	4,2.10 ⁻³	3,26.10 ⁻²	x (71%)	x (96%)	x
	NOPIp	2			x (23%)	x (75%)	x
NOPMP	NOPNPB-OK	3			x (66%)	x (57%)	x
SOP	EHSOMPb	4			0,15 (13%)	1,8 (64%)	0,1
	EHSONPB	5			18,5 (95%)	0,5 (33%)	40
	EHSOEHPb	6			28 (97%)	0,7 (41%)	41
	EHSONPiP	7			23 (96%)	0,7 (41%)	36
	EHSOEHPiP	8			17 (94%)	0,3 (23%)	56
Amido-phosphonate	DEHCNPB	9			73 (98,6%)	0,015 (1,5%)	5000

Diluant NOPP : TPH/n-octanol 97/3. Diluant NOPMP = SOP = DEHCNPB : TPH. [L] = 0,1 M ; [H₃PO₄] = 5 M

Ces essais permettent de conclure qu'en milieu phosphorique, aucune molécule bidentate ne permet de se rapprocher des performances du DEHCNPB.

Malgré la présence d'une ou de deux chaînes octyle, respectivement pour les familles des NOPP et des NOPMP, une démixtion est observée dans les deux cas contrairement aux essais réalisés en milieu sulfurique où la NOPNPB-OK ne présentait pas de troisième phase. C'est d'ailleurs probablement à cause de cela que les performances de cette molécule sont bien plus faibles en milieu phosphorique.

La tendance des SOP est globalement la même que celle observée en milieu sulfurique. Aucune troisième phase n'est observée lors de l'extraction et la sélectivité UO₂²⁺/Fe³⁺ est globalement bonne. Le ligand EHSOMPb, sans chaîne centrale, présente également une très faible affinité pour l'uranyle, comme les essais réalisés en milieu sulfurique. Le meilleur facteur de séparation est obtenu avec la molécule EHSOEHPiP (FS_{U/Fe} = 56). Cependant ce résultat reste environ 100 fois plus faible que le facteur de séparation obtenu avec le DEHCNPB.

Tableau 56 : Coefficients de distribution (D_M), pourcentages d'extraction ($\%E_M$) et facteurs de séparation (FS) obtenus pour l'extraction en milieu phosphorique par les nouvelles molécules bifonctionnelles tridentates et le DEHCNPB

Famille	Extractant	Entrée	[U] _i (M)	[Fe] _i (M)	D _U (%E _U)	D _{Fe} (%E _{Fe})	FS _{U/Fe}
CPA	DEHCPA	1	4,2.10 ⁻³	3,26.10 ⁻²	< 0,01 (< 1%)	< 0,01 (< 1%)	x
CPzA	DEHCPzA	2			< 0,01 (< 1%)	< 0,01 (< 1%)	x
CPzP	DEHCPzPB	3			0,4 (29%)	2,4 (71%)	0,2
	DEHCPzPiP	4			0,4 (29%)	1,7 (63%)	0,2
Amido-phosphonate	DEHCNPB	5			73 (98,6%)	0,015 (1,5%)	5000

Diluant : TPH. [L] = 0,1 M ; [H₃PO₄] = 5 M

Dans le cas des deux familles de molécules comportant un acide carboxylique comme échangeur cationique (CPA et CPzA), le même phénomène que précédemment est observé, à savoir que l'acidité du milieu ne permet pas la complexation des cations en phase organique. Ce problème est d'autant plus fort en milieu phosphorique puisque l'acidité du milieu est de 5 M contre 0,1 M en milieu sulfurique. Concernant la famille des CPzP, le comportement est complètement différent en milieu phosphorique, notamment concernant la DEHCPzPB. Dans ces milieux-là, l'affinité pour l'uranyle est bien plus faible qu'en milieu sulfurique, au profit d'une bonne affinité pour le Fe³⁺. Le développement de molécules bifonctionnelles tridentates pour l'extraction de l'uranyle à partir d'un milieu phosphorique 5 M ne semble pas pertinent. Ce manque d'efficacité est principalement dû à la modification de l'acidité du milieu. Le pH théorique de cette solution étant négatif (pH ≈ - 0,7), il est d'ailleurs probable que l'azote porté par les ligands CPzP soit partiellement protoné. La modification du design des CPA pour arriver aux CPzP ne semblent donc pas adéquate à l'extraction de l'uranyle dans ce type de milieu.

Tableau 57 : Coefficients de distribution (D_M), pourcentages d'extraction ($\%E_M$) et facteurs de séparation (FS) obtenus pour l'extraction en milieu phosphorique par les nouvelles molécules bifonctionnelles pentadentates et le DEHCNPB

Famille	Extractant	Entrée	[U] _i (M)	[Fe] _i (M)	D _U (%E _U)	D _{Fe} (%E _{Fe})	FS _{U/Fe}
EGP	EGPB	1	4,2.10 ⁻³	3,26.10 ⁻²	4,3 (81%)	0,08 (7%)	56
	EGPiP	2			0,7 (41%)	0,09 (8%)	8
TriNOPP	TriNOPB	3			219 (99,5%)	80 (98,8%)	2,7
Amido-phosphonate	DEHCNPB	4			73 (98,6%)	0,015 (1,5%)	5000

Diluant EGP : perchloroéthylène/dichlorométhane 95/5. Diluant TriNOPP : TPH/n-octanol 70/30. Diluant DEHCNPB : TPH. [EGP] = [DEHCNPB] = 0,1 M ; [TriNOPP] = 0,08 M ; [H₃PO₄] = 5 M

Tout comme le milieu sulfurique, le diluant utilisé pour la famille des EGP est le mélange perchloroéthylène/dichlorométhane 95/5 à 0,1 M. Les résultats sont donc difficilement comparables avec ceux obtenus dans le cas du DEHCNPB. Néanmoins, cette famille de molécule présente une très faible affinité pour le Fe³⁺, et même une bonne affinité pour l'UO₂²⁺ dans le cas de EGPB (FS_{U/Fe} = 56).

Cette sélectivité est inversée par rapport au milieu sulfurique où l'extraction du Fe^{3+} était quasiment quantitative. On peut donc en conclure que ce type de structure est plus performant à forte acidité, bien que la présence de sulfates dans le milieu sulfurique puisse jouer un rôle. Pour ce qui est de la TriNOPB, les résultats montrent une très forte affinité pour les deux cations où leur extraction est quasiment quantitative. Les mêmes conclusions que précédemment peuvent être émises. En l'occurrence, une augmentation de la contrainte de la structure de la molécule permettrait de réduire l'affinité pour le Fe^{3+} .

Ces résultats permettent de conclure que l'ensemble de ces molécules développées et étudiées pour l'extraction de l'uranyle à partir d'un milieu sulfurique ne permettent pas de rivaliser avec les performances du DEHCNPB en milieu phosphorique. L'incroyable sélectivité du DEHCNPB en milieu phosphorique est essentiellement due à sa très faible affinité pour le Fe^{3+} . Pour les nouvelles molécules décrites dans cet ouvrage, la plus faible affinité pour le Fe^{3+} à partir d'un diluant contenant du TPH est obtenue pour l'extractant EHSOEHPIp, faisant partie de la famille des SOP, avec un coefficient de distribution du Fe^{3+} égal à 0,3 qui reste néanmoins 20 fois plus élevé que celui du DEHCNPB dans les mêmes conditions.

6. Conclusion générale sur les nouvelles molécules bifonctionnelles pour l'extraction sélective de l'uranyle

La recherche de nouveaux ligands pour l'extraction sélective de l'uranium a été la partie la plus importante de ce travail de thèse. À l'issue de ce projet, **9 nouvelles familles** de molécules ont été développées et testées lors d'essais d'extraction liquide-liquide. Des études de coordination, complexation et spéciation ont été menées sur certaines d'entre elles. Parmi ces familles, **18 nouvelles molécules** ont été synthétisées. Selon l'intérêt de chacune de ces familles, entre un et cinq nouveaux ligands ont été synthétisés.

La synthèse organique est le cœur de ces recherches mais en est également le frein. La particularité de ce travail est d'avoir pris le parti de développer un grand nombre de familles sur la base de plusieurs postulats de départ. La recherche portait sur la modification des groupements coordonnants, des linkers les reliant, des groupements solubilisants, etc. Ces familles étant parfois très différentes les unes des autres, ce choix accentue le risque de se confronter à des problèmes de synthèse. En l'occurrence certaines familles ont nécessité le développement d'un grand nombre de protocoles afin d'améliorer les conditions opératoires ou d'optimiser les rendements. Malgré cela, à part la famille des APA où aucune molécule finale n'a pu être obtenue à cause d'une dégradation totale, toutes les autres voies de synthèse ont conduit aux molécules désirées. L'objectif visé était de conduire en parallèle le développement de plusieurs familles et d'en tirer des conclusions après une première évaluation.

Chacune des familles développées a subi une phase d'évaluation de l'affinité théorique pour l' UO_2^{2+} , voire même pour le Fe^{3+} lorsque cela était pertinent de la faire, préalable à la synthèse. Cette étape a permis à plusieurs reprises d'orienter les synthèses. En particulier, l'utilisation de la DFT s'est révélée indispensable dans le développement du design des NOPP afin de proposer la famille des NOPMP. La DFT a permis d'évaluer l'affinité enthalpique pour les cations selon la nature de certains groupements portés par le ligand, d'évaluer des différences de pKa théoriques entre différents ligands, d'aider à l'interprétation des spectres d'absorption expérimentaux et enfin de proposer des modèles pour l'interprétation des données EXAFS. Cependant, concernant les affinités enthalpiques, la DFT a montré une certaine limite dans l'orientation de certains choix de synthèse. En l'occurrence, les calculs ne prennent pas en compte la nature du milieu étudié (pH, contre-ions, diluant, etc.) et ils ne pouvaient pas prévoir l'absence d'affinité des CPA à forte acidité ou la dégradation des APA.

Trois types de nouveaux ligands bifonctionnels ont été développés : bidentates, tridentates et pentadentates. Ces nouvelles familles ont été imaginées pour l'extraction de l'uranyle à partir d'un milieu sulfurique mais la majorité des ligands synthétisés a également été testée en milieu phosphorique. En milieu sulfurique uniquement, des études de coordination, complexation et spéciation ont été menées dans un but de compréhension et, dans certains cas, afin de réorienter les synthèses.

L'ensemble des nouvelles familles développées sont issues d'un travail de réflexion sur la modification de plusieurs paramètres intrinsèques aux ligands bifonctionnels. En l'occurrence, plusieurs extractants solvatants ont été proposés, les effets électroniques au sein même de la structure moléculaire ont été modifiés et plusieurs géométries (denticité) ont été développées.

- Molécules bifonctionnelles bidentates pour le milieu sulfurique

Cette classe de molécules a été la plus étudiée durant cette thèse, à tout point de vue. Quatre familles ont été développées et dix molécules synthétisées. Malgré la persévérance consacrée dans le développement des APA (quatre stratégies de synthèse, nombreux essais d'optimisation de la dernière étape, etc.) aucune molécule n'a pu être obtenue sous forme de phosphonate acide. La synthèse des NOPP s'est avérée bien plus simple malgré une phase d'optimisation des rendements. La NOPB, plus particulièrement, a montré une affinité équivalente pour l' UO_2^{2+} et le Fe^{3+} . Les analyses réalisées sur les complexes de Fe^{3+} formés en phase organique montrent la formation majoritaire d'un complexe pseudo-octaédrique à trois ligands bidentés avec un site de chélation à 6 chainons très stable. Une démarche d'optimisation du design des NOPP a été entreprise afin de baisser drastiquement l'affinité du ligand pour le Fe^{3+} . Ainsi, la famille des NOPMP a été développée et montre effectivement une augmentation significative de la sélectivité $\text{UO}_2^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, meilleure que le DEHCNPB. Malheureusement ce ligand se dégrade en milieu acide et ne serait donc pas viable dans un procédé industriel. La famille des SOP a été imaginée afin de voir l'impact d'un sulfoxyde au sein d'une molécule bifonctionnelle sur l'affinité vis-à-vis de l'uranyle et la sélectivité. Ces ligands présentent une bonne affinité vis-à-vis de l'uranyle et une très bonne sélectivité mais encore inférieures aux performances du DEHCNPB. En revanche il serait intéressant de poursuivre les études entamées sur cette famille ainsi que sur celle des NOPMP. L'impact de la nature de différents groupements portés par ces molécules sur l'affinité pour le Fe^{3+} mérite d'être étudié.

- Molécules bifonctionnelles tridentates pour le milieu sulfurique

Trois nouvelles familles tridentates ont été développées et cinq nouveaux ligands synthétisés. Cette classe de nouvelles molécules a également permis d'appliquer une démarche d'optimisation du design moléculaire selon les résultats obtenus en extraction liquide-liquide. Initialement la famille des CPA a été imaginée. Les molécules testées ont permis de se rendre compte d'une absence d'affinité entre les ligands et les cations présents en solution. Cela est dû aux pK_a du ligand qui ne permettent pas de réaliser la complexation des cations dans la gamme de pH étudiée. L'utilisation d'une pyrazine à la place de la pyridine (CPZA) n'augmente pas l'affinité pour les cations. Les CPA et les CPZA pourraient cependant être utilisées pour l'extraction de l' UO_2^{2+} dans des conditions moins acides, notamment pour la décontamination des effluents faiblement radioactifs. Il a fallu modifier l'échangeur cationique pour rendre ces ligands utilisables dans les conditions d'extraction. Ainsi la famille des CPzP, et plus particulièrement la DEHCPzPB, a présenté une bonne affinité pour l'uranyle et une bonne sélectivité $\text{UO}_2^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. La DEHCPzPiP, comportant un phosphonate d'*iso*-propyle acide, voit son affinité pour l'uranyle décroître. Ces résultats montrent l'impact que peut avoir le groupement alkyle porté par le phosphonate acide sur l'affinité pour l'uranyle.

- Molécules bifonctionnelles pentadentates pour le milieu sulfurique

Cette dernière classe de molécules a été développée grâce aux nombreuses études réalisées sur le développement de ligands polydentates pour la complexation de l'uranyle. Deux familles ont été imaginées et trois molécules synthétisées. Afin de suivre la démarche du développement de molécules bifonctionnelles, ces nouveaux ligands ont été imaginés afin de former des complexes 1:1 avec l'uranyle comportant un nombre de coordination de 7. Dans cette optique, ces deux nouvelles familles comportent deux phosphonates acides et trois groupements donneurs d'électrons. Des structures

linéaires ont été imaginées afin de complexer l'uranyle dans son plan équatorial. La famille des EGP, comportant un groupement triéthylène glycol, ne permet pas d'être solubilisée dans un diluant aliphatique. Les essais lancés dans le mélange perchloroéthylène/dichlorométhane 95/5 montrent une très forte affinité des ligands pour le Fe^{3+} . Ces premiers résultats ont permis de proposer une structure de ligand plus contrainte afin de privilégier l'extraction de l'uranyle. C'est pourquoi la famille des TriNOPP, comportant trois motifs *N*-oxyde pyridine, a été imaginée. Cette famille permet cette fois-ci de conserver une excellente affinité pour l' UO_2^{2+} . Malheureusement, le ligand conserve aussi une bonne affinité pour le Fe^{3+} .

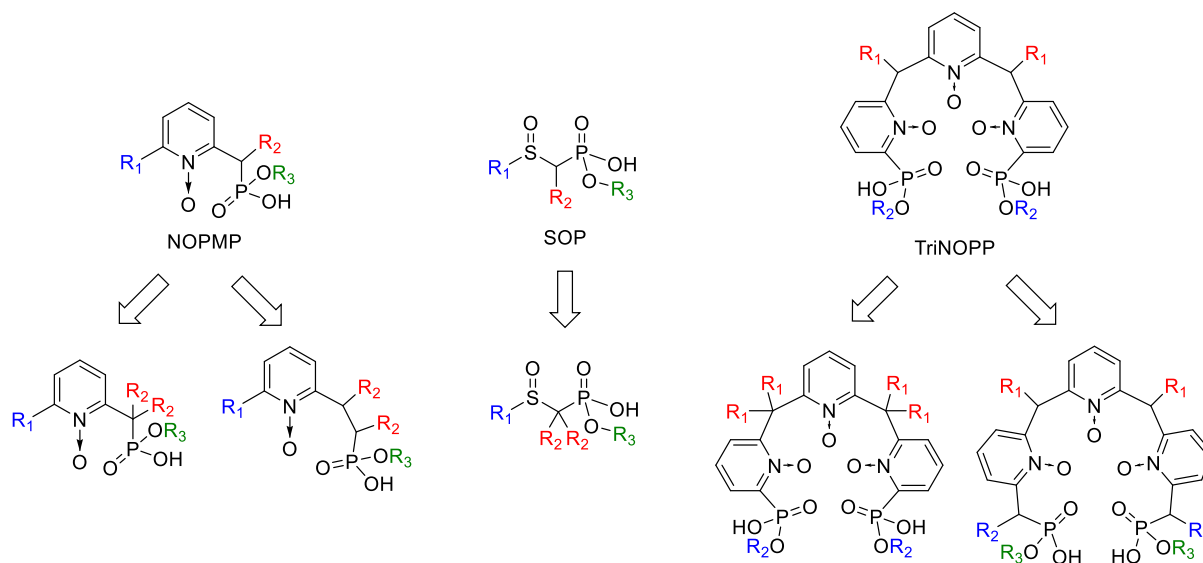


Figure 138 : Proposition de nouvelles structures dérivées des NOPMP, des SOP et des TriNOPP

Le retour d'expérience de ce travail suggère de continuer les études sur la recherche de nouveaux ligands pour l'extraction sélective de l'uranium. Certaines familles de molécules ne présentent pas un intérêt suffisant pour que des études soient poursuivies mais quelques familles présentent un fort potentiel pour l'extraction sélective de l'uranyle à partir d'un milieu sulfurique. Les NOPMP, les SOP et les TriNOPP font partie de celles-là. La Figure 138 représente quelques propositions de nouvelles molécules issues du retour d'expérience de ce travail de thèse.

Concernant les NOPMP, il serait intéressant dans un premier temps de trouver la raison de la dégradation en milieu acide. Selon la nature de cette dégradation, l'effet de la contrainte stérique pourrait être davantage augmenté. Le greffage de deux groupements sur le pont méthylène permettrait d'accentuer cet effet. L'utilisation d'un pont éthylène serait également intéressante à étudier, toujours avec la présence de longues chaînes alkyles.

Pour les SOP, seul l'impact de la modification de la chaîne centrale et du groupement porté par le phosphonate a été étudié, bien que d'autres groupements méritent d'être testés (*e.g. ter-butyle*). Il serait intéressant d'étudier l'impact d'une modification de la chaîne portée par le sulfoxyde sur l'affinité et la sélectivité du ligand. Le greffage de deux chaînes centrales pourrait également apporter une contrainte stérique supplémentaire.

Dans la même optique, le design des TriNOPP pourrait être modifié en ajoutant un pont méthylène entre le *N*-oxyde et le phosphonate, comme cela a déjà été suggéré. Ce pont contiendrait

également une longue chaîne aliphatique pour augmenter la capacité de charge du ligand. Le greffage de deux chaînes centrales pourrait également contraindre encore plus la structure du ligand.

Globalement, les perspectives proposées afin de poursuivre ces études concernent l'ajout d'une contrainte stérique afin de diminuer l'affinité pour le Fe^{3+} (géométrie de complexe octaédrique défavorisé), ce groupement permettant également d'augmenter la lipophilie du ligand. De plus, des études de complexation et de spéciation doivent être menées afin de pouvoir proposer à terme des molécules avec une forte sélectivité. Une dernière perspective serait d'utiliser certaines de ces molécules comme greffons pour la synthèse de supports solides (silice, résines, MOF, etc.) afin de les utiliser dans le domaine de l'extraction solide-liquide. Les NOPMP, les SOP et les TriNOPP permettraient notamment d'être greffées par leurs groupements R_1 ou R_2 .

III – Développement de nouveaux ligands tridentates pour l'extraction sélective des terres rares

1. Introduction

Ce dernier chapitre traite du développement de nouvelles molécules pour l'extraction sélective des terres rares (TR) à partir de différents milieux acides.

Du fait de l'utilisation des TR dans de très nombreuses applications récentes et de leur difficulté de production, un grand nombre d'études ont été dédiées à leur extraction par voie liquide-liquide, la majorité étant réalisée sur des solutions en milieu nitrique. Cependant, les propriétés extractantes d'une molécule peuvent considérablement être modifiées en présence de milieux fortement complexant tels que le milieu sulfurique ou phosphorique et, par comparaison, très peu de recherches ont été effectuées dans ces conditions. La difficulté à extraire les terres rares à partir d'acide sulfurique ou phosphorique concentré est d'autant plus grande que de nombreux autres métaux sont présents à des concentrations importantes. Parmi ces « impuretés », comme pour l'extraction sélective de l'uranium, le Fe^{3+} peut être extrait de manière compétitive avec les ions trivalents de terres rares (Ln^{3+}).

Comme cela a déjà été développé (p. 39), trois grandes classes de ligands ont été décrites pour l'extraction des TR : les échangeurs cationiques, les échangeurs anioniques et les extractants solvatants. Depuis les années 1960, l'échangeur cationique le plus étudié est le HDEHP en raison de son efficacité, de sa stabilité chimique et de sa faible solubilité en milieu aqueux. Bien que la plupart des références concernant le HDEHP traite de l'extraction des terres rares en milieu sulfurique, ses performances en milieu phosphorique sont également étudiées depuis les années 1990 et montrent de bons résultats pour les TR lourdes (entre 20 et 100% d'extraction du terbium jusqu'à l'ytterbium à partir d'un milieu H_3PO_4 5 M).²¹⁹ Comme dans le cas de l'uranyle, son utilisation dans un mélange synergique avec un extractant solvatant est également décrite. D'ailleurs, de nombreux extractants solvatants, issus du retour d'expérience de l'industrie nucléaire, tels que le TBP, le TOPO, le Cyanex 923 (un mélange d'oxydes de trialkylphosphine)²²⁰ ou les CMPO ont eux aussi été étudiés pour l'extraction des TR.

En général, ces extractants présentent certaines limitations, telles que (i) une forte dépendance au pH de la solution acide, (ii) une cinétique lente d'extraction, et plus particulièrement (iii) une affinité prononcée pour les métaux de transition comme notamment le fer. De ce fait, leur utilisation dans un procédé d'extraction liquide-liquide pour la récupération des TR en présence de métaux de transition, ne pourrait être envisagée sans l'ajout d'opérations préliminaires de séparation (comme par exemple des étapes de précipitation sélective) afin d'éliminer les métaux de transition de la phase aqueuse avant d'en extraire les terres rares, ce qui conduirait à un procédé lourd à mettre en œuvre et donc peu intéressant à l'échelle industrielle. De nombreux chercheurs ont tenté de développer de nouveaux dérivés présentant une sélectivité et une efficacité plus élevées. Dans ce contexte, et afin d'utiliser des molécules uniquement constituées de carbone, hydrogène, oxygène et azote (CHON), de nouveaux ligands pour l'extraction des actinides, des lanthanides et d'autres ions métalliques ont été développés.²²¹⁻²²⁴

Les diglycolamides (DGA) sont apparus comme une famille très intéressante d'extractants tridentates pour la séparation des Ln^{3+} par rapport aux ions métalliques hexavalents présents dans des solutions d'acide nitrique.²²⁵⁻²²⁷ Plusieurs groupes de recherche ont exploité le pouvoir extractant du *N,N,N',N'*-tétraoctyldiglycolamide (TODGA) dans le cadre d'études sur le traitement du combustible nucléaire usé dans le but de coextraire les actinides trivalents et les lanthanides. De nombreux projets ont également vu le jour sur l'extraction par les DGA d'autres éléments faisant partie du tableau périodique de Mendeleïev.²²⁸ Le TODGA apparaît aujourd'hui comme l'extractant le plus intéressant

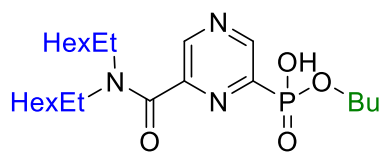
en termes d'efficacité pour l'extraction sélective des TR (et en particulier les TR lourdes) à partir d'un milieu nitrique. Cependant, ses performances d'extraction des TR légères, ou dans d'autres milieux acides (H_2SO_4 , HCl) pourraient encore être améliorées.

Dans le cadre de ce travail, il a été intéressant d'évaluer les performances de nouveaux ligands bifonctionnels tridentates principalement dérivés des DGA pour l'extraction des TR et plus spécifiquement de deux milieux dont les compositions sont similaires aux jus de lixiviation de minerais (H_2SO_4 0,1 M et H_3PO_4 5 M). D'autres milieux ont également été étudiés (HNO_3 3 M, H_2SO_4 2 M, HCl , etc.) pour corrélérer les résultats à la littérature. À l'heure actuelle aucun ligand bifonctionnel, contenant un extractant solvatant et un échangeur cationique, n'est décrit dans la littérature pour l'extraction des TR à partir d'un milieu très acide ($\text{pH} \leq 1$). Au vu des résultats obtenus pour l'extraction de l'uranyle, la famille des CPzP nous a paru intéressante à mettre en œuvre pour l'extraction sélective des TR. Ainsi, les performances des deux ligands étudiés précédemment, le DEHCPzPB et le DEHCPzPiP, ont été évaluées dans des conditions opératoires très acides. De plus, de nouveaux dérivés des DGA, dissymétriques et amphiphiles ont été synthétisés et testés afin d'augmenter leur affinité pour les TR et leur sélectivité vis-à-vis de plusieurs métaux.

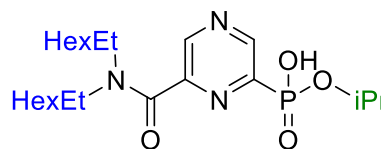
La Figure 139 représente les 2 molécules de la famille des CPzP et les 7 nouvelles molécules dissymétriques amphiphiles basées sur le motif DGA imaginés durant cette thèse pour l'extraction des TR.

Cette série de molécules est également rappelée à la fin de cet ouvrage afin de pouvoir comparer les familles entre elles pendant la lecture du manuscrit.

CPzP



DEHCPzPB



DEHCPzPiP

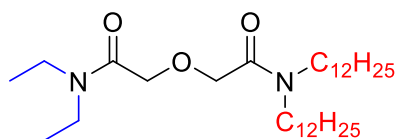
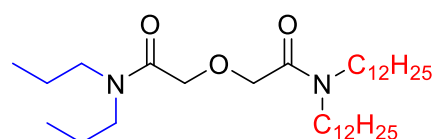
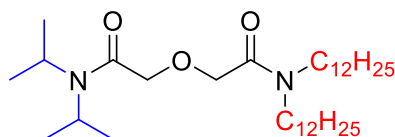
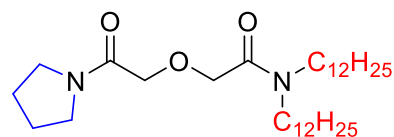
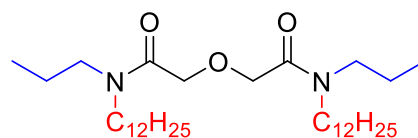
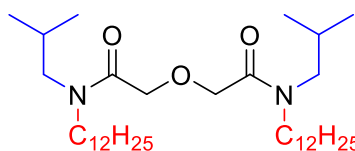
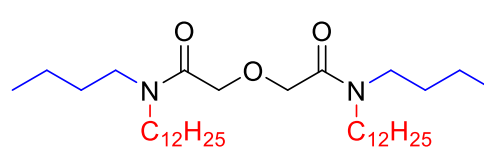
DGA
type I*N,N*-diéthyl-*N',N'*-didodécyl DGA
N,N-E*N,N*-dipropyl-*N',N'*-didodécyl DGA
N,N-P*N,N*-diisopropyl-*N',N'*-didodécyl DGA
N,N-iP*N*-pyrrolidinyln',*N'*-didodécyl DGA
N-PyDGA
type II*N,N'*-dipropyl-*N,N'*-didodécyl DGA
N,N'-P*N,N'*-diisobutyl-*N,N'*-didodécyl DGA
N,N'-iB*N,N'*-dibutyl-*N,N'*-didodécyl DGA
N,N'-B

Figure 139 : Structure des différentes molécules synthétisées et évaluées pour l'extraction des terres rares

2. Évaluation des molécules bifonctionnelles CPzP

A. Choix des CPzP

La famille des CPzP a été développée dans le cadre de la recherche de nouveaux ligands bifonctionnels pour l'extraction de l'uranyle (p. 145). Deux molécules ont été synthétisées, la DEHCPzPB et la DEHCPzPiP. Leurs performances ont été évaluées lors d'essais d'extraction liquide-liquide à partir d'un milieu sulfurique 0,1 M et phosphorique 5 M.

En présence uniquement d'uranyle en solution sulfurique, les deux molécules de la famille des CPzP extraient le cation de façon quantitative ($D_U > 4200$). En présence de Fe^{3+} , seule la DEHCPzPB conserve une bonne affinité pour l' UO_2^{2+} et une bonne sélectivité UO_2^{2+}/Fe^{3+} ($D_U = 33$, $FS_{U/Fe} = 56$). En milieu phosphorique, l'affinité des ligands est en faveur du Fe^{3+} ($FS_{U/Fe} = 0,2$).

Comme rappelé, des structures similaires à ces ligands ont largement été décrites dans la littérature pour l'extraction et la complexation de lanthanides (Figure 140).^{182, 184, 199, 229-231} Plus particulièrement, l'acide dipicolinique et une grande série de dipicolinamides ont largement été étudiés et montrent d'excellentes constantes de complexation avec les TR et d'excellents coefficients de distribution en extraction liquide-liquide, particulièrement en milieu nitrique.

À l'heure actuelle, aucune publication ne traite de la chimie de coordination de dérivés d'acides carbamoylpicoliniques avec les TR ou ses potentielles applications dans le domaine de l'extraction en général. Le premier dérivé tridentate comportant un acide carboxylique et un amide pour l'extraction des TR a été développé en 2007 par une équipe japonaise.²³²⁻²³³ L'acide dioctyldiglycolamique (DODGAA) montre une excellente affinité pour les TR lourdes mais uniquement à partir de $pH = 2$ (Figure 140). Plus récemment, l'impact de la modification de la longueur de chaîne portée par l'amide sur l'extraction des TR a été étudié afin de moduler les solubilité et affinité des molécules.⁷⁵ Ce changement n'a que très peu d'effets sur l'affinité pour les TR. Les TR légères sont même moins bien extraites comparé au DODGAA.

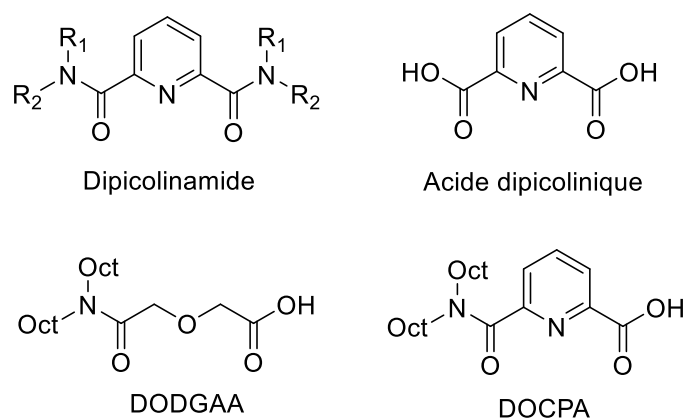


Figure 140 : Exemples de ligands tridentates décrits dans la littérature pour l'extraction des TR

Très récemment, l'utilisation de l'acide dioctylcarbamoylpicolinique (DOCPA) pour l'extraction des terres rares, en tant qu'analogue de l'acide dioctyldiglycolamidique (DODGAA), a été présentée

lors d'une communication orale (Figure 140).¹⁸⁷ Des isothermes d'extraction ont été réalisés et montrent que ce ligand permet également d'extraire les TR lourdes à un pH > 2, ses performances étant similaires au DODGAA. À l'heure actuelle, ces résultats ne sont pas encore publiés.

Il nous apparaissait logique d'utiliser les CPzP, ayant montrés de très bonnes propriétés d'extractions pour l'uranyle, du fait de leur structure proche du DOCPA. Ces ligands seront étudiés dans le cadre de l'extraction liquide-liquide des TR à partir des milieux sulfurique 0,1 M (pH = 1) et phosphorique 5 M (pH < 0). La présence d'une pyrazine à la place de la pyridine et d'un phosphonate acide à la place d'un acide carboxylique permettrait donc d'améliorer le pouvoir extractant de ces ligands pour les TR à partir de milieux très acides.

B. Performances des CPzP en extraction liquide-liquide

Afin d'évaluer les performances des CPzP, des essais d'extraction liquide-liquide en micro-tubes ont été réalisés. La concentration en ligand choisie pour ces essais est de 0,1 M car la majorité des données de la littérature sont reportées à cette concentration et permettront d'avoir un point de comparaison. Bien que l'ensemble des ligands synthétisés dans cette partie soient tous solubles dans le TPH à cette concentration, le diluant utilisé est le mélange TPH/*n*-octanol 90/10 afin de limiter la formation d'une démixtion lors des phases d'extraction. Les compositions des solutions synthétiques polymétalliques et les résultats associés sont respectivement listés dans le Tableau 58 pour les essais en milieu sulfurique 0,1 M et dans le Tableau 59 pour les essais en milieu phosphorique 5 M et rappelées en Annexe 9. Un panel assez large de lanthanides, lourdes et légères, sera utilisé pour couvrir toute la gamme de rayons ioniques.

Tableau 58 : Composition de la phase aqueuse sulfurique 0,1 M utilisée pour l'extraction des TR et résultats des essais

	Milieu H ₂ SO ₄ 0,1 M				
	La	Pr	Nd	Dy	Fe
C_M (g·L⁻¹)	0,897	0,994	0,994	1,031	7,227
[M] (mM)	6,5	7,1	6,9	6,3	129,4
	D_{La}	D_{Pr}	D_{Nd}	D_{Dy}	D_{Fe}
DEHCPzPB	0,01	0,02	< 0,01	0,02	0,26
DEHCPzPiP	0,02	0,05	0,01	0,48	0,23

Diluant : TPH. [L] = 0,1 M ; [H₂SO₄] = 0,1 M ; [SO₄²⁻] = 0,2 M.

Ces essais permettent de conclure que les CPzP ont globalement une très faible affinité pour les TR en milieu sulfurique 0,1 M et une affinité modérée pour le Fe³⁺. Cependant, dans le cas de DEHCPzPiP, l'affinité du ligand pour le Dy³⁺ est bien plus élevée que son homologue DEHCPzPB et même plus élevée que celle pour le Fe³⁺ (FS_{Dy/Fe} = 2). Cette affinité sélective pour DEHCPzPiP, par rapport à DEHCPzPB, viendrait probablement d'une préorganisation préférentielle des ligands pour le Dy³⁺ lorsqu'il y a présence d'un *iso*-propyle proche de la première sphère de coordination des

complexes. Il serait intéressant d'étudier l'extraction de lanthanides dont le rayon ionique est proche du Dy^{3+} (e.g. Tb^{3+} , Y^{3+}) dans les mêmes conditions avec DEHCPzPiP afin de voir l'impact sur le coefficient de distribution.

Tableau 59 : Composition de la phase aqueuse phosphorique 5 M utilisée pour l'extraction des TR et résultats des essais

	Milieu H_3PO_4 5 M				
	La	Pr	Nd	Dy	Fe
C_M ($g \cdot L^{-1}$)	0,185	0,196	0,175	0,204	1,915
[M] (mM)	1,3	1,4	1,2	1,3	34,3
	D_{La}	D_{Pr}	D_{Nd}	D_{Dy}	D_{Fe}
DEHCPzPB	0,11	0,17	0,14	0,51	2,04
DEHCPzPiP	0,08	0,15	0,10	0,73	1,66

Diluant : TPH. $[L] = 0,1 M$; $[H_3PO_4] = 5 M$.

Les essais en milieu phosphorique montrent également une faible affinité pour les TR au profit d'une bonne affinité pour le Fe^{3+} ($D_{Fe} \approx 2$). Des essais réalisés en interne CEA avec le TODGA en milieu phosphorique 5 M montrent également une très faible extraction des TR ($D_{Ln} < 0,03$).²³⁴

C. Conclusion

Ces essais, réalisés avec les molécules de la famille des CPzP, ne permettent pas d'obtenir des résultats satisfaisants, notamment à cause d'une trop forte affinité des ligands pour le Fe^{3+} . Ils ne pourraient donc pas être utilisés dans le cadre de la récupération des TR à partir de jus de lixiviation contenant cette impureté. Cependant, ils ont montré une certaine affinité pour quelques TR. Des essais supplémentaires méritent d'être lancés, comme la détermination des coefficients de distribution des TR seules en solution et l'évaluation de la sélectivité pour différentes concentrations en Ln^{3+} et en Fe^{3+} . De plus, il sera nécessaire de connaître plus précisément la stœchiométrie des complexes formés en appliquant la méthode des pentes qui permettrait d'évaluer le nombre moyen de ligands présents autour des métaux.

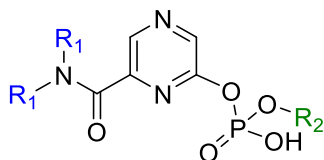


Figure 141 : Proposition d'une nouvelle structure issue des CPzP pour l'extraction des TR

En perspective de ces essais, le design des CPzP pourrait être modifié afin d'augmenter l'affinité pour les TR, en particulier pour le milieu phosphorique. En l'occurrence, l'utilisation d'un phosphate acide à la place d'un phosphonate acide permettrait d'améliorer l'échange cationique par diminution des constantes d'acidité des groupements se liant aux métaux (Figure 141). En effet, plusieurs études montrent l'inefficacité du PC88A (phosphonate acide) pour l'extraction des TR à partir d'un milieu phosphorique 5 M. En revanche, comme précisé en introduction (p. 173), le HDEHP (phosphate acide) présente de bonnes performances pour l'extraction des TR lourdes à partir du même milieu.²¹⁹

3. Synthèse et évaluation de nouveaux DGA dissymétriques amphiphiles

A. Choix des DGA dissymétriques amphiphiles

La première synthèse de diglycolamides (DGA) date du début des années 1990 et a été réalisée par Stephan *et al.* afin de récupérer le strontium par extraction liquide-liquide.²³⁵ Les DGA sont constitués de deux amides et d'un oxygène étheré central séparés entre eux par deux ponts méthylènes. Cela permet à cette famille de ligands tridentates de complexer fortement les lanthanides(III) et des actinides(III) par le biais des deux amides et de l'oxygène central.²³⁶ Cette force de complexation repose sur l'auto assemblage des ligands autour d'un ou de plusieurs métaux à des stœchiométries diverses. Le complexe le plus souvent rencontré avec les lanthanides, quel que soit la nature du milieu, est le $[Ln(DGA)_3A_3]$ où A représente un anion (NO_3^- , ClO_4^- , etc.). Y. Sasaki a été le premier à utiliser des dérivés de DGA pour l'extraction de lanthanides et d'actinides à différents degrés d'oxydation.²²⁵ Ils sont apparus comme une famille très intéressante d'extractants solvatants tridentates pour la séparation des Ln^{3+} en tant que produits de fission par rapport à un grand nombre d'éléments (Fe, Mo, Pd, Sr, Zr, Ba, Cu, etc.) présents dans des solutions d'acide nitrique issues du recyclage du combustible nucléaire usé.⁵⁶⁻⁵⁷

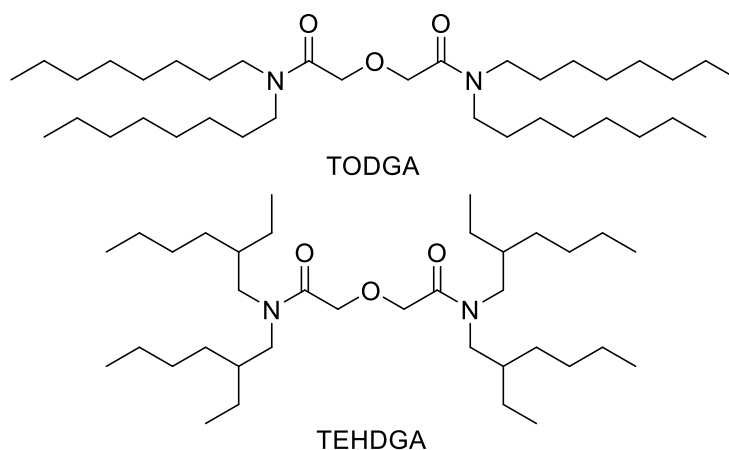


Figure 142 : Structures du TODGA et du TEHDGA

L'utilisation du *N,N,N',N'*-tétraoctyldiglycolamide (TODGA, Figure 142) dans un procédé d'extraction de l'américium, du curium et de lanthanides a été brevetée en 2002.²³⁷ Ce ligand extrait de façon quantitative l'américium et l'euprium à partir d'un milieu nitrique ≥ 1 M.²³⁸ De plus, il a été montré à plusieurs reprises que ce ligand dilué dans le *n*-dodécane forme des complexes 1:3 notamment avec l' Eu^{3+} en milieu nitrique.⁵⁹ D'autres dérivés du TODGA ont également été étudiés, tel que le *N,N,N',N'*-tétra-2-éthylhexyldiglycolamide (TEHDGA, Figure 142), et montrent une affinité plus faible que le TODGA dans les mêmes conditions.²³⁹ Globalement, la ramification des chaînes alkyles portées par les amides diminuent la capacité d'extraction des TR. En 2016, l'utilisation du TODGA dans un procédé de recyclage des TR à partir d'aimants permanents a été brevetée et a permis de récupérer le praséodyme, le néodyme et le dysprosium devant plusieurs métaux (Fe, Co, Ni, B, Cu) avec une pureté environ égale à 99,99 %.⁵⁸ Le TODGA apparaît aujourd'hui comme l'extractant le plus

intéressant en termes de coût et d'efficacité pour l'extraction des TR à partir d'un milieu nitrique. C'est pourquoi il sera utilisé comme extractant de référence dans les paragraphes suivants.

Cependant, le TODGA a pour principal inconvénient de moins bien extraire les TR légères ($D_{Ln} < 0,4$ pour La, Ce, Pr et Nd ; $D_{Dy} \approx 30$; $[TODGA] = 0,04$ M ; $[HNO_3] = 1$ M).²³⁹ C'est pourquoi de nombreux groupes se sont également intéressés à l'amélioration de l'efficacité et de la sélectivité de ces DGA. Une des améliorations potentielles serait le développement de DGA dissymétriques, associant des chaînes alkyle à différentes longueurs et ramifications, afin de varier l'encombrement stérique autour du site de coordination. Parmi la famille des DGA dissymétriques, deux sous-familles peuvent être envisagées (Figure 143) :

- **Les DGA dissymétriques de type I** dont la formule semi-développée est $(R_1)_2NC(O)CH_2OCH_2C(O)N(R_2)_2$ où R_1 et R_2 sont strictement différents. Plus particulièrement, les DGA dissymétriques de type I comportent uniquement un plan de symétrie σ qui traverse l'axe de la molécule.

- **Les DGA dissymétriques de type II** dont la formule semi-développée est $(R_1)(R_2)NC(O)CH_2OCH_2C(O)N(R_1)(R_2)$ où R_1 et R_2 sont strictement différents. Plus particulièrement, les DGA dissymétriques de type II comportent uniquement un plan de symétrie σ perpendiculaire à l'axe de la molécule qui coupe l'atome d'oxygène central en son centre.

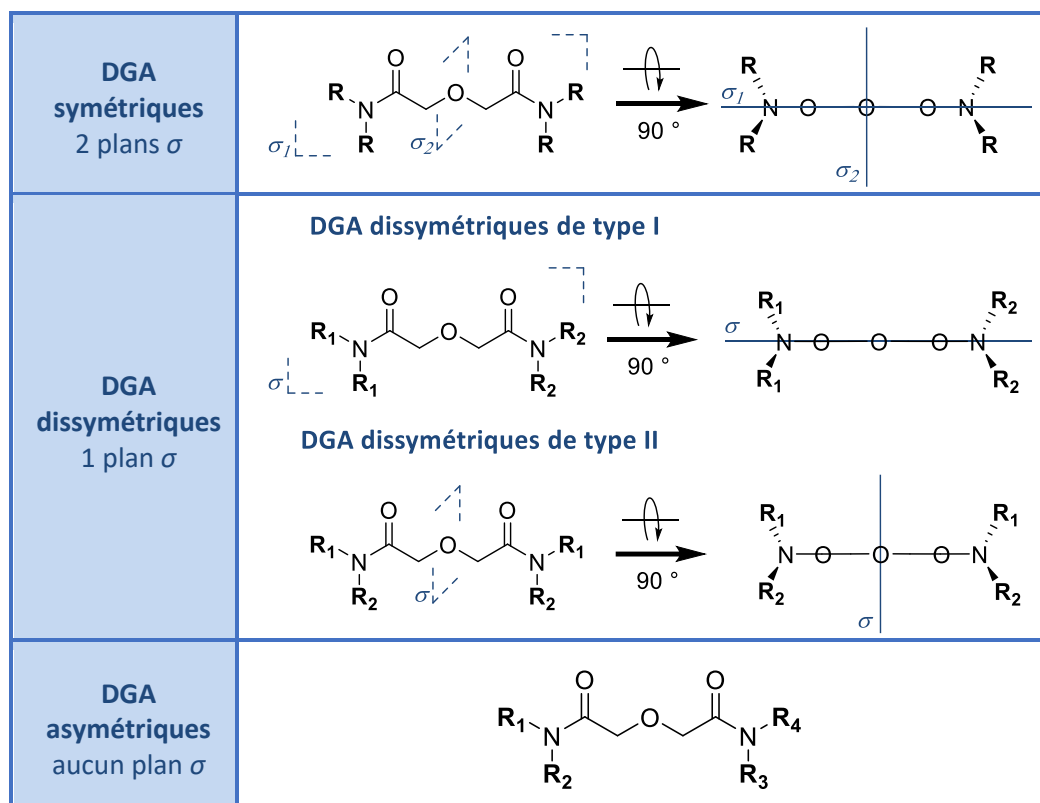


Figure 143 : Formule générale des DGA symétriques, des DGA dissymétriques et des DGA asymétriques

Ces DGA dissymétriques sont à différencier des DGA symétriques de formule $(R)_2NC(O)CH_2OCH_2C(O)N(R)_2$ qui contiennent deux plans de symétrie σ identiques à ceux évoqués

précédemment (e.g. TODGA) et des DGA asymétriques de formule $(R_1)(R_2)NC(O)CH_2OCH_2C(O)N(R_3)(R_4)$ ne comportant aucun plan de symétrie σ .

Parmi les **DGA dissymétriques de type I**, la littérature recense l'utilisation de chaînes *n*-butyle, *n*-hexyle, *n*-octyle, 2-éthylhexyle, *n*-décyle et *n*-dodécyle. En outre, des études démontrent que le coefficient de distribution de l' Eu^{3+} en milieu nitrique augmente lorsque la longueur des chaînes R_2 des DGA de type I diminue. De plus, la capacité de charge des ligands diminue également avec l'ajout de groupements alkyles ramifiés (e.g. 2-éthylhexyle).²⁴⁰ Très récemment, Mowafy *et al.* ont utilisé le *N,N*-dihexyl-*N',N'*-didécyldiglycolamide ((DH-DD)-DGA, Figure 144) afin d'extraire plusieurs lanthanides à partir de trois milieux acides (HNO_3 , H_2SO_4 et HCl).²⁴¹ La sélectivité de cette molécule pour les lanthanides vis-à-vis du Fe^{3+} , du Ni^{3+} , du Co^{2+} et du Cs^+ a également été évaluée mais uniquement en milieu HNO_3 . Cet article montre d'excellents facteurs de séparations Ln^{3+} /impuretés. Cependant, les concentrations en cations utilisées dans cette étude (0,002 M) sont bien plus faibles que celles attendues dans une solution aqueuse industrielle, notamment concernant la concentration en Fe^{3+} qui est une problématique essentielle vu sa concentration dans les milieux visés. De plus, seule la sélectivité en milieu nitrique a été étudiée.

Parmi les **DGA dissymétriques de type II**, la littérature recense l'utilisation d'hydrogène, du groupement phényle et des chaînes méthyle, *iso*-butyle, *n*-hexyle, *n*-heptyle, *n*-octyle, 2-éthylhexyle, *n*-décyle et *n*-dodécyle. La plupart des publications rapportent l'utilisation de DGA de type II comprenant un groupement méthyle. Récemment, Narita *et al.* se sont servis du *N,N'*-diméthyl-*N,N'*-dioctyldiglycolamide (DMDODGA, Figure 144) afin de récupérer plusieurs lanthanides présents dans trois milieux différents (HNO_3 , H_2SO_4 et HCl).²⁴² Cet article montre qu'il est possible de séparer sélectivement le néodyme et le dysprosium des métaux de transition tels que le fer et le nickel en milieu HNO_3 et H_2SO_4 .

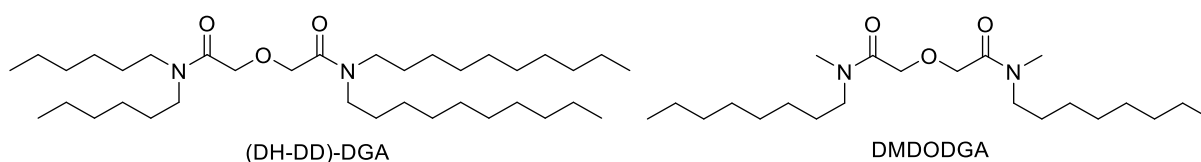


Figure 144 : DGA dissymétriques décrits dans la littérature pour l'extraction des TR à partir de différents milieux

L'objectif de cette partie est donc, en se basant sur cette littérature, de synthétiser et de tester de nouveaux DGA dissymétriques en travaillant sur le caractère amphiphile des ligands. Pour cela, des DGA dissymétriques de type I et de type II ont été synthétisés en modifiant la nature des groupements lipophiles et hydrophiles portés par les deux amides des DGA. En l'occurrence, plusieurs groupements hydrophiles ont été testés afin d'améliorer la complexation des TR à l'interface organique/aqueux : éthyle, *n*-propyle, *iso*-propyle, *n*-butyle, *iso*-butyle et pyrrolidine. D'un autre côté, seul le groupement *n*-dodécyle a été testé afin d'apporter un caractère lipophile important au ligand et d'anticiper les éventuels problèmes de démixtion et de faible capacité de charge. Ces travaux ont été réalisés dans le cadre du stage M2 de Damien Rinsant en 2016.²⁴³

B. Synthèse des DGA

a. Synthèse des DGA dissymétriques de type I

La synthèse des DGA de type I est largement décrite dans la littérature, notamment depuis ces dernières années.^{240-241, 244} La synthèse de ces ligands a l'avantage d'être réalisable en une seule étape. L'anhydride diglycolique et la dodécylamine sont mélangés en premier afin de former un intermédiaire acide carbamoyldiglycolamidique. Une réaction de couplage peptidique est ensuite réalisée avec une amine secondaire à chaînes courtes et le COMU comme agent de couplage afin de former le diglycolamide correspondant (Figure 145) avec un rendement compris entre 37 et 71% selon la nature des chaînes courtes. L'ensemble des ligands synthétisés ont été caractérisés par RMN (¹H, ¹³C, ³¹P). Les modes opératoires détaillés et les analyses sont disponibles dans le chapitre Méthode et partie expérimentale (p. 227).

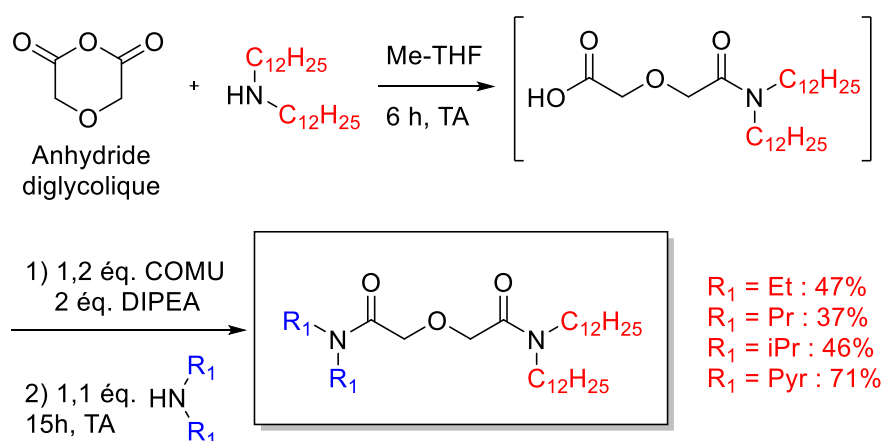


Figure 145 : Schéma de synthèse de la famille des DGA dissymétriques de type I

b. Synthèse des DGA dissymétriques de type II

De même que précédemment, la synthèse des DGA dissymétriques de type II repose sur la formation d'amides par couplage peptidique. Cependant les amines secondaires utilisées dans ce cas-là sont asymétriques et ne sont pas disponibles commercialement comme les amines secondaires symétriques vues précédemment. Il a donc fallu synthétiser ces amines secondaires asymétriques. C'est pourquoi la synthèse des DGA dissymétriques de type II a été réalisée en deux étapes.

La première étape consiste donc à former l'amine secondaire asymétrique comportant une chaîne courte hydrophile et une chaîne longue lipophile. Pour cela, la réaction d'amination réductrice a été privilégiée.²⁴⁵ Le principe est de faire réagir une amine avec un composé carbonylé (aldéhyde ou cétone) afin de former l'imine correspondant. Un agent réducteur, le NaBH₄, est ensuite utilisé pour réduire l'imine en amine. Dans le cadre de cette étude, la dodécylamine et un aldéhyde à chaîne courte ont été utilisés pour former l'amine secondaire asymétrique correspondante (Figure 146). Trois amines ont été synthétisées en faisant varier le groupement hydrophile (*n*-propyle, *n*-butyle et *iso*-butyle) avec des rendements allant de 46 à 61%.

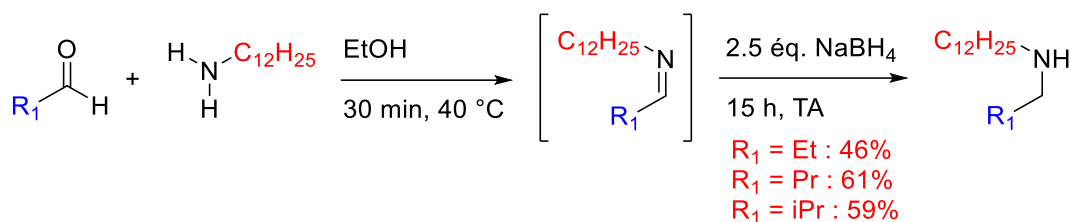


Figure 146 : Synthèse des amines secondaires asymétriques par amination réductrice

La deuxième étape consiste à former le diglycolamide en partant, cette fois-ci, de l'acide diglycolique. Deux équivalents d'amine et de COMU doivent être utilisés pour greffer l'amine des deux côtés de l'acide diglycolique (Figure 147). Les rendements obtenus sur cette dernière étape de synthèse varient de 40 à 47% selon la nature de la chaîne courte.

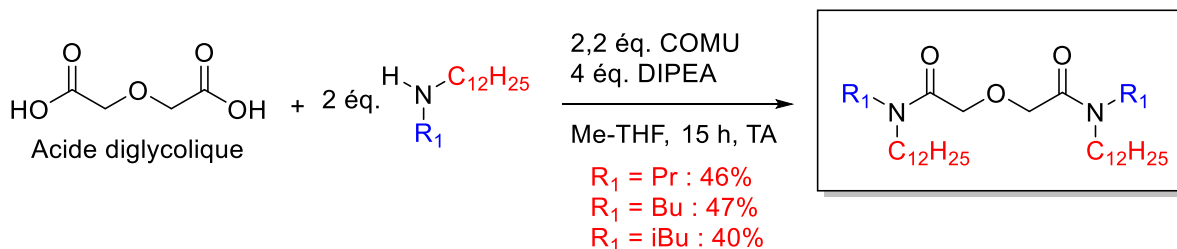


Figure 147 : Schéma de synthèse de la famille des DGA dissymétriques de type II

Les DGA dissymétriques de type II peuvent donc être obtenus en deux étapes de synthèse avec des rendements globaux de 21% pour le *N,N'*-dipropyl-*N,N'*-didodécyldiglycolamide (*N,N'*-P), 29% pour le *N,N'*-dibutyl-*N,N'*-didodécyldiglycolamide (*N,N'*-B) et 24% pour le *N,N'*-diisobutyl-*N,N'*-didodécyldiglycolamide (*N,N'*-iB). L'ensemble des molécules synthétisées ont été caractérisées par RMN (^1H , ^{13}C , ^{31}P). Les modes opératoires détaillés et les analyses sont disponibles dans le chapitre Méthode et partie expérimentale (p. 229). Cette méthode de synthèse est bien maîtrisée et peut permettre de synthétiser à façon de multiples variantes selon les besoins futurs.

C. Performance des DGA en extraction liquide-liquide

Dans cette partie, les résultats des essais d'extraction liquide-liquide sont comparés à ceux du TODGA réalisés dans les mêmes conditions. Les concentrations en ligands ont été fixées à 0,1 M dans le mélange TPH/*n*-octanol 90/10. Le mode opératoire des essais et la composition des solutions testées sont respectivement rappelés dans le chapitre Méthode et partie expérimentale (p. 233) et en Annexe 10. Globalement, chaque solution contient environ 1 g·L⁻¹ de TR, 10 g·L⁻¹ de Fe et éventuellement 1 g·L⁻¹ d'autres métaux. Plusieurs solutions synthétiques ont été testées avec les nouveaux DGA dissymétriques :

- **Milieu nitrique 3 M, milieu sulfurique 2 M, milieux chlorhydriques 1 M, 2 M et 3 M.** Ces solutions simulent des jus de dissolution d'aimants permanents NdFeB, de batteries NiMH ou d'autres déchets issus du recyclage des déchets urbains. C'est pourquoi elles contiennent les quatre terres rares habituellement rencontrées dans ce type de solutions (La, Pr, Nd et Dy), ainsi que du Ni, du Co et du Fe en macro-concentration.

- **Milieu phosphorique 5 M.** Cette solution simule un jus de lixiviation de minerais de phosphates. Les quatre mêmes TR que précédemment (La, Pr, Nd et Dy) ont été utilisées et seul le Fe en macro-concentration a été ajouté. Des essais réalisés en interne CEA montrent que le TODGA n'extrait pas les TR à partir d'un milieu phosphorique 5 M. Ce milieu a été testé uniquement à titre de comparaison et pour voir l'influence d'un DGA dissymétrique sur les performances d'extraction.

a. Milieu nitrique 3 M

Dans un premier temps, les performances de l'ensemble des DGA dissymétriques synthétisés ont été testées à partir d'un milieu nitrique 3 M. La composition de la solution testée est rappelée dans le Tableau 60. Aucune troisième phase n'a été observée durant les phases d'extraction.

Tableau 60 : Composition de la phase aqueuse nitrique 3 M utilisée pour l'extraction des TR

	Milieu HNO ₃ 3 M						
	La	Pr	Nd	Dy	Fe	Co	Ni
C _M (g·L ⁻¹)	0,955	0,977	0,972	0,963	9,420	0,970	0,937
[M] (mM)	6,9	6,9	6,7	5,9	168,7	16,5	16,0

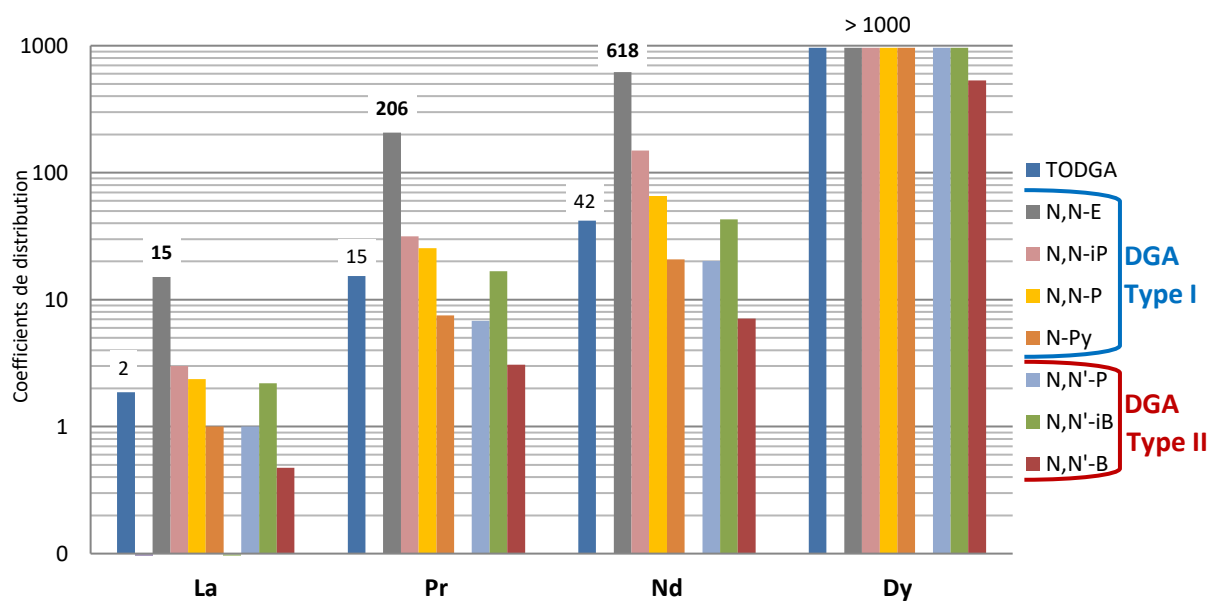


Figure 148 : Coefficients de distribution des TR obtenus avec les nouveaux DGA dissymétriques en milieu HNO₃ 3 M

Ces essais permettent d'obtenir de biens meilleurs résultats que ceux du TODGA, notamment avec le ligand **N,N-E** (portant deux chaines courtes éthyle, Figure 148). Tout d'abord, tout comme le TODGA, les coefficients de distribution augmentent avec la diminution du rayon ionique des TR. Cette tendance est également observée dans la littérature quel que soit le type de DGA et la nature du milieu.²³⁹ L'ensemble des DGA synthétisés ont une excellente affinité pour le Dy^{3+} . Globalement les DGA dissymétriques de type I ont une meilleure affinité pour les TR que ceux de type II. Un ligand se démarque des autres, le N,N-E avec deux chaines éthyle d'un côté du DGA, permettant certainement l'accessibilité à plus de ligands coordonnants autour du métal. La présence de ces deux éthyles permet d'améliorer significativement l'extraction des TR, notamment comparé à son homologue N,N-P avec deux chaines *n*-propyle (coefficients de distribution 5 à 9 fois meilleurs). L'augmentation de la longueur des chaines hydrophiles diminue l'affinité pour les TR quel que soit le type de DGA. À l'inverse, la présence d'une ramification augmente l'affinité. Le phénomène inverse a été observé dans le cas des DGA symétriques où la présence d'une ramification diminuait l'affinité pour les TR, notamment en comparant les performances du TODGA et du TEHDGA.^{226, 239} En comparant directement les performances du N,N-E à celles du TODGA, on obtient des coefficients de distribution 8 à 15 fois supérieurs.

Un autre ligand se démarque également en ce qui concerne la séparation intra-TR. En effet, comme détaillé dans la Figure 149, le **N,N-iP** permet de multiplier le facteur de séparation Nd^{3+}/Pr^{3+} par ≈ 2 par rapport au TODGA. L'extraction sélective du néodyme par rapport au praséodyme est connue pour être très difficile du fait de leur rayon ionique très proche. Pour le moment, ces premiers résultats ne permettent pas de donner d'explications qui pourraient indiquer que des ajustements fins au niveau des chaines alkyles pourraient permettre de séparer des lanthanides très proches en taille.

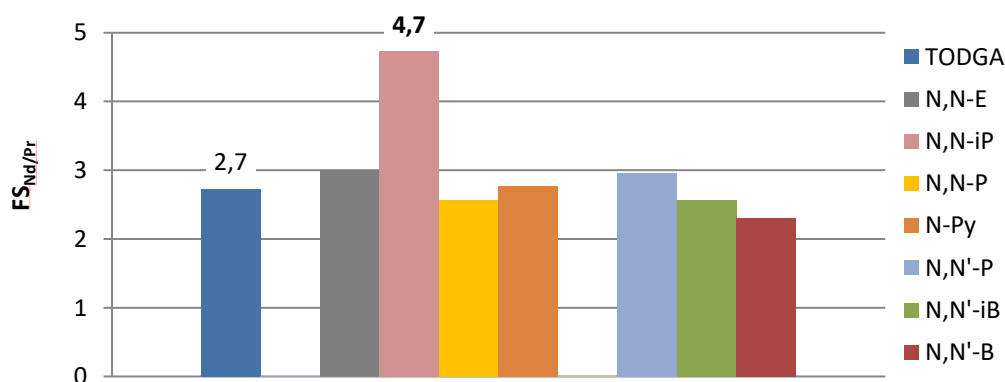


Figure 149 : Facteurs de séparation Nd^{3+}/Pr^{3+} des DGA dissymétriques en milieu HNO_3 3 M

Concernant l'extraction des impuretés (Fe, Ni et Co), les résultats indiquent, pour chacun des DGA testés, des coefficients de distribution du Fe^{3+} inférieurs ou égaux à 0,01 et des coefficients de distribution du Ni^{2+} et du Co^{2+} inférieur à 0,03. Ces valeurs correspondent aux limites de quantification des appareils analytiques (ICP-AES, ICP-MS) utilisés dans la méthode d'analyse. La mise en place d'une méthode d'analyse qui pourrait aller plus bas en limite de quantification permettrait d'obtenir des valeurs plus précises de coefficients de distribution et donc de facteurs de séparation $Ln^{3+}/impuretés$.

Les valeurs des facteurs de séparation Ln^{3+} /impuretés sont listées dans l'Annexe 11. Ces valeurs ne peuvent pas être comparées entre elles à cause des très faibles coefficients de distribution des métaux de transition qui rendent impossible leur quantification précise. Cependant les facteurs de séparations du lanthane, du praséodyme et du néodyme vis-à-vis des impuretés sont très élevés et semblent même, à la précision de l'appareil de mesure près, tendre à être plus élevés que ceux du TODGA.

Le N,N-E est à ce jour le meilleur ligand connu pour l'extraction conjointe et sélective du La, Pr, Nd et Dy à partir d'un milieu nitrique 3 M.

b. Milieu sulfurique 2 M

Les performances des nouveaux DGA ont également été évaluées à partir d'un milieu sulfurique 2 M. La composition de la solution testée est rappelée dans le Tableau 61. Un précipité à l'interface a été observée durant la phase d'extraction pour les quatre ligands faisant partie de la famille des DGA dissymétriques de type I (N,N-E, N,N-iP, N,N-P et N,N-Py). Seuls les DGA de type II ne présentaient pas de démixtion. Pour ces DGA de type I, du *n*-octanol a progressivement été rajouté, puis les tubes d'extraction agités à nouveau jusqu'à disparition de la troisième phase. Pour N,N-P, la troisième phase avait disparu au ratio 75/25 TPH/*n*-octanol et 67/33 pour N,N-iP. Cependant, pour N,N-E et N-Py, la troisième phase était toujours persistante au ratio 40/60. Cette observation permet de donner une information importante sur la capacité de charge des ligands de type I dans les milieux utilisés lorsque les chaînes hydrophiles sont très courtes. En l'occurrence, la présence d'uniquement 4 carbones sur la partie hydrophile (N,N-E ou N-Py) change considérablement la capacité de charge des DGA par rapport au N,N-P où 6 carbones sont présents. La ramification a également un impact sur la capacité de charge. En effet, la présence de l'*iso*-propyle baisse la capacité de charge par rapport au *n*-propyle.

Tableau 61 : Composition de la phase aqueuse sulfurique 2 M utilisée pour l'extraction des TR

	Milieu H ₂ SO ₄ 2 M						
	La	Pr	Nd	Dy	Fe	Co	Ni
C_M (g·L⁻¹)	0,914	0,966	0,957	0,962	10,150	0,981	0,967
[M] (mM)	6,6	6,9	6,6	5,9	181,8	16,6	16,5

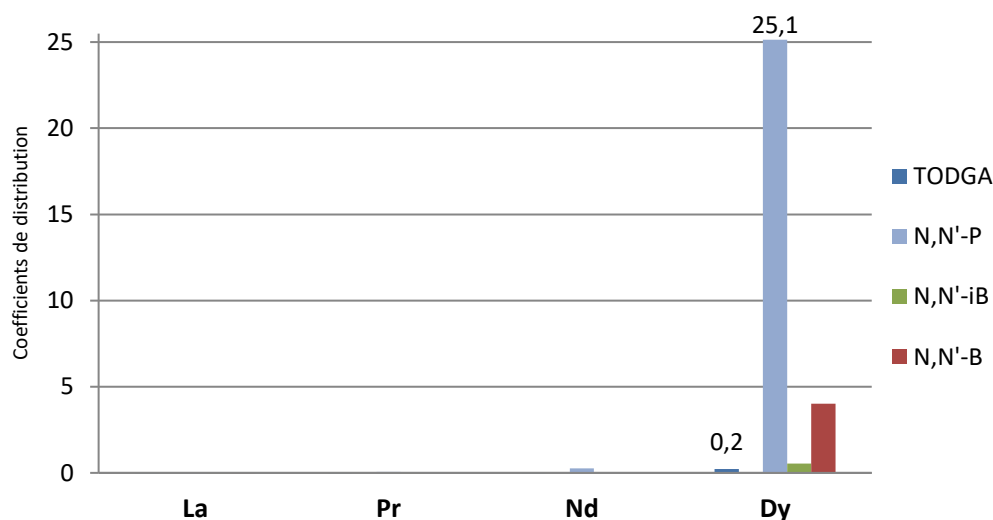


Figure 150 : Coefficients de distribution des TR obtenus avec les nouveaux DGA dissymétriques en milieu H_2SO_4 2 M

Ces essais permettent d'obtenir des valeurs de coefficients de distribution bien meilleurs que ceux du TODGA, notamment avec le ligand **N,N'-P** (Figure 150). La première observation à faire est que l'affinité globale des DGA pour les TR est bien plus faible en milieu sulfurique qu'en milieu nitrique. Ceci est dû au fait que les ions SO_4^{2-} sont beaucoup plus complexants pour les TR que les ions NO_3^- en solution.²⁴⁶ Seules les TR lourdes (Dy) sont partiellement extraites par le TODGA ($D_{Dy} = 0,2$) dans ces conditions. La très faible extraction des TR lourdes et l'absence d'affinité du TODGA pour les TR légères en milieu sulfurique ont déjà été rapportées.²⁴⁷ Contrairement au milieu nitrique, la présence d'une ramification entre l'*iso*-butyle et le *n*-butyle permet d'améliorer l'extraction. Cette étude montre que les DGA de type II améliorent sensiblement l'extraction des TR en milieu sulfurique. Plus particulièrement, le N,N'-P permet de multiplier par 110 le coefficient de distribution du Dy^{3+} par rapport au TODGA. Ces essais montrent l'intérêt du milieu sulfurique pour une extraction efficace et sélective du dysprosium. En effet, le dysprosium qui est un des lanthanides à plus fort potentiel applicatif peut être extrait sélectivement vis-à-vis des autres TR avec des facteurs de séparation Dy/La, Dy/Pr et Dy/Nd, > 5 000, et égaux à 350 et 93, respectivement.

Comme précédemment, les coefficients de distribution des métaux de transition sont inférieurs à 0,01 pour le Fe^{3+} et inférieurs à 0,03 pour Ni^{2+} et Co^{2+} , ce qui rend difficile la comparaison des facteurs de séparation Ln^{3+} /impuretés. De plus, les coefficients de distribution du La, Pr et Nd étant inférieurs à 0,005 dans quelques cas, certains facteurs de séparation Ln^{3+} /impuretés ne peuvent pas être calculés.

Les valeurs des facteurs de séparation Ln^{3+} /impuretés sont listées dans l'Annexe 12. Ces valeurs ne peuvent pas être comparées entre elles, cependant les facteurs de séparation du dysprosium vis-à-vis des impuretés sont très élevés ($FS_{Dy/Fe} > 2\,500$ pour **N,N'-P**) et semblent même tendre à être bien plus élevés que ceux du TODGA ($FS_{Dy/Fe} > 23$).

c. Milieu chlorhydrique 1 M, 2 M et 3 M

Dans un premier temps, différentes acidités ont été testées avec le TODGA. L'acide chlorhydrique est un acide souvent utilisé pour la lixiviation de minerais ou la dissolution de déchets

urbains. En l'occurrence, le procédé Rhône-Poulenc utilise HCl pour obtenir un concentré minier (Figure 19). La composition des solutions testées est présentée dans le Tableau 62 et rappelée en Annexe 10. Aucune troisième phase n'a été observée durant les phases d'extraction. Les isothermes d'extraction sont rassemblés dans la Figure 151 et les facteurs de séparation $\text{Ln}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ y sont également représentés.

Tableau 62 : Composition des phases aqueuses chlorhydriques utilisées pour l'extraction des TR avec le TODGA

		Milieu HCl 1 M						
		La	Pr	Nd	Dy	Fe	Co	Ni
C_M (g·L ⁻¹)		0,921	1,115	0,854	1,058	9,173	1,013	0,874
[M] (mM)		6,6	7,9	5,9	6,5	164,2	17,2	14,9
		Milieu HCl 2 M						
		La	Pr	Nd	Dy	Fe	Co	Ni
C_M (g·L ⁻¹)		0,940	1,071	0,859	1,073	9,488	1,015	0,937
[M] (mM)		6,8	7,6	6,0	6,6	169,9	17,2	16,0
		Milieu HCl 3 M						
		La	Pr	Nd	Dy	Fe	Co	Ni
C_M (g·L ⁻¹)		0,911	1,122	0,874	1,162	9,169	0,999	0,859
[M] (mM)		6,6	8,0	6,1	7,2	164,2	17,0	14,6

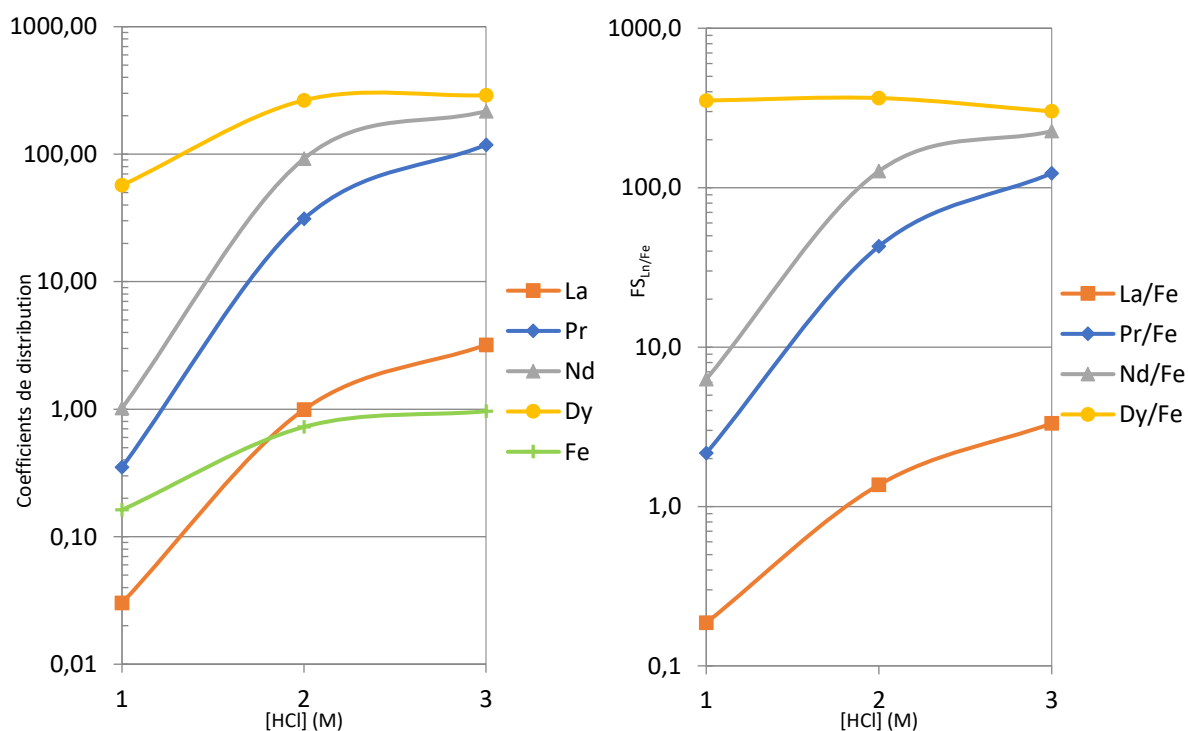


Figure 151 : Isothermes d'extraction et facteurs de séparation des TR par le TODGA en milieu chlorhydrique en fonction de la concentration en acide chlorhydrique

Il y a une très forte influence de la concentration en acide chlorhydrique sur l'affinité pour les différentes TR entre 1 M et 3 M. Notamment, le néodyme a un coefficient de distribution qui passe de 1 à plus de 200 respectivement pour une acidité de 1 M et 3 M. Pour les trois acidités, les coefficients de distribution du Ni et du Co sont inférieurs à 0,004. Le facteur de séparation Dy^{3+}/Fe^{3+} est très élevé et relativement constant en fonction de l'acidité du fait d'une évolution similaire de l'affinité pour ces deux métaux. En revanche, pour les trois autres TR le facteur de séparation est très impacté par l'augmentation de l'acidité. De façon générale, l'affinité pour le Fe^{3+} est bien plus élevée en milieu chlorhydrique que dans les deux autres milieux (HNO_3 , H_2SO_4) étudiés précédemment. Certaines études supposent l'extraction de l'espèce $FeCl_4^-$ avec la forme protonée des DGA.^{242, 248} Shanker et al. ont confirmé l'extraction de cette espèce à forte acidité avec des extractants solvatants de type dialkylsulfoxyde.¹⁶⁸ Des analyses EXAFS permettraient de confirmer cette hypothèse.¹⁶⁵

L'acidité choisie pour l'étude de l'extraction des nouveaux DGA a été fixée à 2 M. Ce milieu a été privilégié afin de pouvoir comparer le TODGA aux nouveaux DGA de façon pertinente, notamment à cause des trop faibles coefficients de distribution obtenus à 1 M et des facteurs de séparation trop élevés à 3 M. La composition de la solution chlorhydrique à 2 M est la même que celle utilisée pour l'étude réalisée avec le TODGA (Tableau 62). La Figure 152 regroupe les résultats d'extraction obtenus avec 5 nouveaux DGA comparés au TODGA en milieu HCl 2 M.

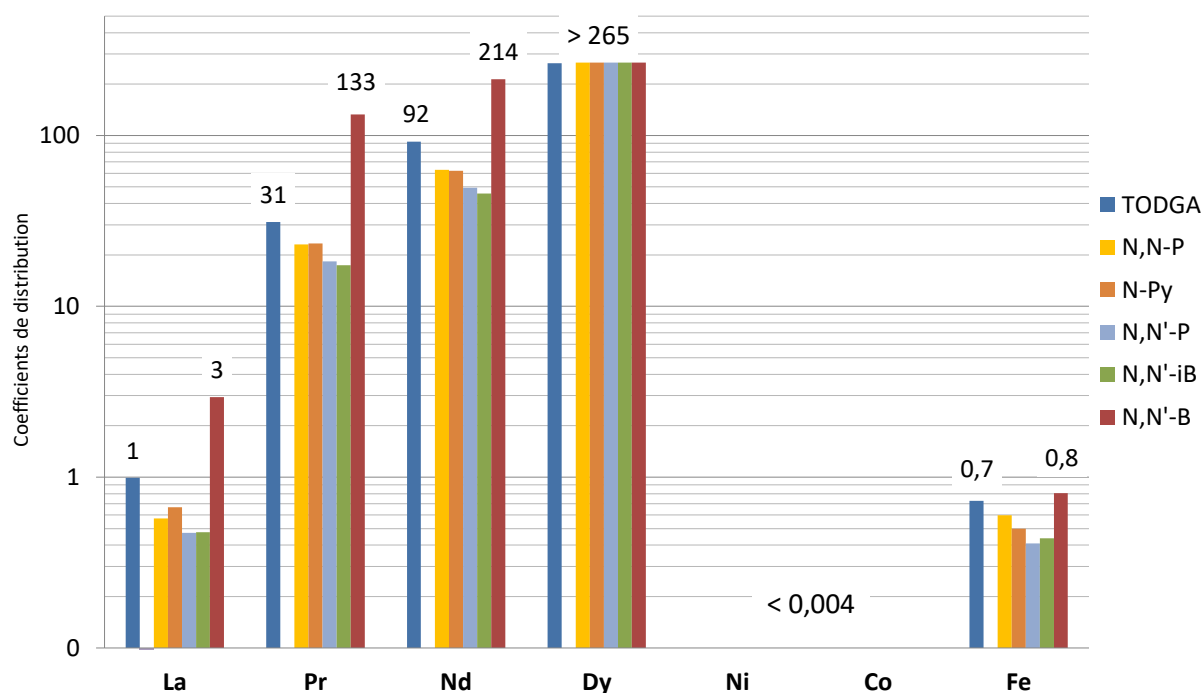


Figure 152 : Coefficients de distribution des TR obtenus avec les nouveaux DGA dissymétriques en milieu HCl 2 M

Ces essais permettent d'obtenir de meilleurs résultats que ceux du TODGA, uniquement avec le ligand **N,N'-B**. Encore une fois, les coefficients de distribution augmentent avec la diminution du rayon ionique des TR. En comparant les performances du N,N'-B à celles du TODGA, on obtient des coefficients de distribution 2,3 à 4,3 fois supérieurs. Ce ligand a une excellente affinité pour le Pr, le Nd et le Dy mais l'extraction du La reste faible. Cependant, tout comme le TODGA, le Ni et le Co ne sont pas extraits par les nouveaux DGA ($D_M < 0,004$). En revanche, le Fe^{3+} est relativement bien extrait

avec une affinité similaire au TODGA. La sélectivité intra-TR, notamment entre le Nd et le Pr, est relativement faible en milieu chlorhydrique, seul le lanthane est faiblement extrait.

Les valeurs des facteurs de séparation Ln^{3+} /impuretés sont listées dans l'Annexe 13. La meilleure affinité du N,N'-B pour les TR permet néanmoins d'augmenter significativement la sélectivité vis-à-vis du fer. La sélectivité vis-à-vis du Ni et du Co sont difficilement comparables.

d. Milieu phosphorique 5 M

Comme cela est précisé plus haut, le TODGA est connu pour ne pas extraire les TR en milieu phosphorique 5 M. Néanmoins un essai a été réalisé afin de voir l'impact de la présence d'une structure dissymétrique sur la capacité des DGA amphiphiles à extraire les TR. Pour cela, une solution phosphorique ne contenant que les quatre TR utilisés précédemment (La, Pr, Nd et Dy) et du Fe^{3+} en macro-concentration a été testée avec le N,N'-B (meilleur extractant pour le milieu HCl 2 M). Ce ligand a été privilégié dans un premier temps afin de limiter la formation de troisième phase, rencontrée notamment dans le cas de N,N-E en milieu sulfurique 2 M. La composition de la solution synthétique et les résultats associés sont regroupés dans le Tableau 63.

Tableau 63 : Composition de la phase aqueuse phosphorique 5 M utilisée pour l'extraction des TR et résultats des essais

	Milieu H_3PO_4 5 M				
	La	Pr	Nd	Dy	Fe
C_M ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,844	0,936	0,801	0,811	8,886
[M] (mM)	6,1	6,6	5,6	5,0	159,1
	D_{La}	D_{Pr}	D_{Nd}	D_{Dy}	D_{Fe}
TODGA	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
N,N'-B	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,41	< 0,005

Cette fois-ci, le N,N'-B a la capacité d'extraire le dysprosium, contrairement au TODGA. Ce milieu phosphorique permet de confirmer l'aptitude qu'ont les DGA à améliorer l'affinité pour les TR par rapport aux DGA lipophiles. Cependant, seul le dysprosium (TR lourde) est extrait. Comme cela est précisé plus haut, cet essai n'est qu'un essai préliminaire qui mérite d'être poursuivi en testant d'autres DGA dissymétriques, notamment à chaînes plus courtes, comme le N,N'-P.

D. Conclusion

La famille des diglycolamides dissymétriques amphiphiles a été étudiée pour l'extraction des terres rares à partir de plusieurs milieux acides synthétiques.

L'idée première était d'accentuer le caractère amphiphile des DGA en combinant sur leur structure des groupements hydrophiles et lipophiles identiques répartis différemment autour des sites de coordination des métaux. Ceci pouvait nous permettre d'améliorer les effets de coordination des TR à l'interface organique/aqueux, au plus près du métal. À cette fin, deux familles (Type I et II) ont été synthétisées, en une ou deux étapes de synthèse, présentant l'avantage d'être réalisables rapidement et à partir d'une grande gamme de réactifs largement disponibles commercialement.

Ces nouveaux DGA ont été testés à partir de plusieurs milieux acides synthétiques représentant assez fidèlement des jus de lixiviation ou de dissolution industriels contenant une forte teneur en métaux afin d'évaluer leur potentiel à différentes acidités et au contact de plusieurs anions complexants. Il s'avère que ces deux familles réagissent de façon différente selon la nature du milieu étudié. En l'occurrence, un ligand différent s'est démarqué à chaque fois, présentant des propriétés extractantes bien supérieures à celles du TODGA.

En milieu nitrique 3 M, tous les nouveaux DGA ont été testés. Ils présentent tous une excellente affinité pour le dysprosium ($D_{Dy} > 1000$). Un nouveau DGA, le **N,N-E**, se démarque des autres et notamment du TODGA avec des coefficients de distribution entre 8 et 15 fois meilleurs que ce dernier et une excellente sélectivité vis-à-vis des autres métaux en solution. En milieu sulfurique 2 M, tous les DGA dissymétriques de type I présentent la formation d'une démixtion dans les conditions d'extraction ($[L] = 0,1$ M dans TPH/*n*-octanol = 9/1). En revanche, les phases organiques contenant les DGA de type II se séparent bien après extraction. L'affinité pour les TR est globalement bien plus faible en milieu sulfurique qu'en milieu nitrique. En l'occurrence, le TODGA présente un coefficient de distribution du dysprosium seulement égale à 0,23 en milieu H_2SO_4 contre plus de 1000 en milieu HNO_3 . Néanmoins, un DGA se démarque à nouveau, le **N,N'-P** présente un coefficient de distribution pour le dysprosium 110 fois plus élevé que celui du TODGA ($D_{Dy} = 25,1$), la sélectivité Dy^{3+} /impuretés étant encore une fois très élevée. Des isothermes d'extraction ont été réalisés en milieu chlorhydrique avec le TODGA et montrent une modification significative de l'affinité pour les TR entre les acidités 1 M et 3 M. Finalement, les essais d'extraction avec les nouveaux DGA ont été lancés à partir d'un milieu HCl 2 M. Encore une fois, un DGA, le **N,N'-B** présente de meilleures affinités pour les TR dans ces conditions par rapport au TODGA. Cependant, cette fois-ci une forte affinité pour le Fe^{3+} est observée pour chacun des DGA (environ 40% de fer extrait). Cette forte affinité dans ce milieu est due à l'extraction de l'espèce anionique $FeCl_4^-$.

L'utilisation de ces nouveaux DGA pour l'extraction sélective des TR à partir de différents milieux acides fait l'objet d'un dépôt de brevet.

Un nouveau DGA amphiphile, le **N,N'-B** a également été testé en milieu phosphorique 5 M. Ce dernier ne présente qu'une faible extraction du dysprosium ($D_{Dy} = 0,41$) mais cependant bien supérieure à celle du TODGA ($D_{Dy} < 0,005$). Néanmoins, ce ligand ne permet pas d'extraire d'autres TR. Ces études sur l'extraction des TR à partir d'un milieu phosphorique méritent d'être poursuivies.

En perspective de ce travail, des études de coordination et de complexation méritent d'être menées afin de comprendre les différences de performances entre les milieux et surtout d'évaluer les différences au niveau de l'extraction et de la complexation par rapport aux DGA symétriques lipophiles (*e.g.* TODGA). Des études sur la stœchiométrie des espèces complexées en solution ainsi que des analyses EXAFS pourraient nous en apprendre davantage sur l'influence de la longueur des chaînes à proche distance des centres métalliques et sur le mode de coordination mono-, bi- et/ou tridenté. De plus, des essais d'extraction liquide-liquide à partir de jus de dissolution de déchets industriels (aimants permanents NdFeB, batteries NiMH, etc.), et non plus synthétiques, permettraient de valider les performances de ces nouveaux DGA sur des solutions réelles. Cette étude permettrait de développer à terme de nouveaux procédés performants et compacts pour le recyclage des TR.

4. Conclusion générale sur les nouvelles molécules pour extraire les terres rares

La deuxième partie de ce travail de thèse a permis d'atteindre les objectifs fixés, à savoir la modification fine et dirigée d'un ligand existant, le TODGA, afin d'en améliorer ses performances pour l'extraction sélective des terres rares dans divers milieux acides. À l'issue de ce projet, **7 nouvelles molécules** ont été développées et testées lors d'essais d'extraction liquide-liquide.

Parallèlement à cela, deux ligands bifonctionnels tridentates, synthétisés initialement pour l'extraction de l'uranium, et présentant les prérequis pour l'extraction des TR, ont également été testés. Ces extractants, le DEHCPzPB et le DEHCPzPiP faisant partie de la famille des CPzP, ont été inspirés par plusieurs travaux portant sur le développement de nouveaux ligands bifonctionnels tridentates tels que le DODGAA ou le DOCPA. Ces derniers montrent de très bonnes performances mais uniquement à partir de pH = 2. Le développement des CPzP a permis de proposer de nouveaux ligands bifonctionnels tridentates dont le but était d'augmenter l'affinité pour les TR à haute acidité. En l'occurrence, les milieux phosphorique 5 M et sulfurique 0,1 M ont été testés afin d'envisager la coextraction de l'uranyle et des TR à partir de jus de lixiviation de minerais. Finalement, ces essais ne permettent pas d'obtenir des résultats satisfaisants, notamment à cause d'une trop forte affinité des ligands pour le Fe³⁺.

Concernant le développement de nouveaux diglycolamides dissymétriques amphiphiles, trois ligands ont permis d'améliorer significativement les performances du TODGA à partir de trois milieux différents. En l'occurrence, le **N,N-E**, le **N,N'-P** et le **N,N'-B** ont respectivement montré d'excellentes propriétés extractantes, meilleures que celles du TODGA, dans les milieux HNO₃ 3 M, H₂SO₄ 2 M et HCl 2 M (Figure 153). En particulier, **le N,N-E est à ce jour le meilleur ligand connu pour l'extraction conjointe et sélective du La, Pr, Nd et Dy à partir d'un milieu nitrique 3 M.**

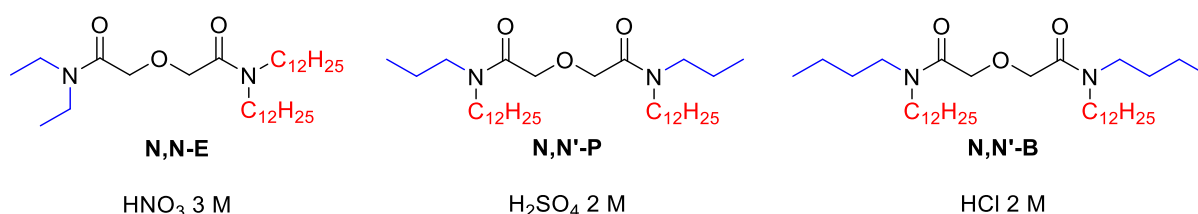


Figure 153 : Nouveaux DGA dissymétriques amphiphiles présentant les meilleurs résultats d'extraction des TR

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse comportait deux objectifs principaux : (i) la synthèse de nouveaux ligands pour l'extraction sélective de l'uranyle et des terres rares ainsi que (ii) l'étude, par différentes approches, des facteurs permettant d'améliorer l'affinité et la sélectivité de ceux-ci par rapport à d'autres métaux. Alors que le premier objectif a été atteint pour l'uranyle et les TR, le deuxième a été mené essentiellement sur les deux familles de molécules développées les plus prometteuses pour l'extraction sélective de l'uranyle.

Le premier chapitre de cet ouvrage a permis de réaliser un état de l'art sur la chimie de coordination et de complexation des métaux d'intérêt. Ce faisant nous avons pu déterminer les paramètres clés d'une stratégie pouvant nous mener, par plusieurs approches développées en parallèle, à plus de sélectivité. Dans un second temps, une étude bibliographique plus axée sur l'extraction liquide-liquide rendait compte des travaux réalisés dans le domaine depuis plus de soixante ans, avec un accent particulier sur le design des extractants. Chacun des chapitres suivants rend compte d'un état de l'art plus spécifique au thème développé, tout en mettant l'accent sur la démarche adoptée et l'intérêt des ligands développés.

La recherche de nouveaux ligands pour l'extraction sélective de l'uranyle à partir des minerais et plus particulièrement le développement de méthodes de synthèse a représenté la majeure partie de ce travail de thèse. À l'issue de cette étude, **9 nouvelles familles** de molécules ont été imaginées, développées, et évaluées lors d'essais d'extraction liquide-liquide. Des études de coordination, de complexation et de spéciation ont été menées sur certaines d'entre elles. Parmi ces 9 familles, **18 nouvelles molécules** ont été synthétisées.

Ce travail a montré l'importance d'une étude multi-échelle permettant de sonder l'environnement autour du métal et des ligands par différentes approches théoriques et expérimentales. Chacune des familles développées a subi une phase d'évaluation de l'affinité théorique par DFT pour l' UO_2^{2+} , voire même pour le Fe^{3+} , préalablement à la synthèse organique. Cette étape a permis à plusieurs reprises d'orienter et de réorienter les synthèses. L'accent a été mis sur l'affinité enthalpique pour les cations selon la nature de certains groupements portés par le ligand et sur la stabilité des complexes finaux. Une fois cette étape réalisée, la suivante était de synthétiser ces nouveaux ligands en faisant un compromis entre affinité théorique et faisabilité de la synthèse.

La synthèse organique est majeure, notamment devant le nombre important de familles étudiées et les différences structurales entre chacune d'elles. Les ligands développés n'ayant jamais été synthétisés auparavant, de nombreux problèmes de réactivité et de dégradation ont été rencontrés du fait de la présence de nombreux hétéroatomes et fonctions réactives sur leurs structures. Des phases d'optimisation des conditions opératoires ont été menées lorsque cela était pertinent mais, malgré cela, certains rendements n'ont pu être améliorés et une famille de molécules n'a pu être obtenue, la famille des APA. Il a fallu faire des choix entre le développement de molécules permettant d'explorer et valider nos hypothèses et l'amélioration des processus et des rendements de synthèse. La particularité de ce travail est d'avoir pris le parti de développer un grand nombre de familles différentes et ce choix a multiplié les risques inhérents à la synthèse de nouvelles molécules.

Trois types de nouveaux ligands bifonctionnels (bi-, tri- et pentadentates) ont été développés, en combinant des motifs solvatants neutres avec des fonctions acides comme échangeur cationique. Ces nouvelles familles ont été pensées pour l'extraction de l'uranyle à partir d'un milieu sulfurique mais la majorité des ligands synthétisés, pouvant aussi être utilisés en milieu phosphorique, ont également été testés. L'ensemble des nouvelles familles sont issues d'un travail de réflexion sur la modification de plusieurs paramètres intrinsèques aux ligands bifonctionnels. En l'occurrence,

plusieurs motifs extractants ont été étudiés, les effets électroniques au sein même de la structure moléculaire ont été modifiés et plusieurs géométries de coordination ont été testées.

La recherche sur les ligands bifonctionnels bidentates a permis de proposer une première famille, les NOPP. Ces ligands présentent une affinité pour l' UO_2^{2+} comparable à celle du Fe^{3+} en milieu sulfurique. Une phase d'optimisation des NOPP a été menée afin de proposer un design qui permette de réduire la formation de complexes ferriques en jouant sur la géométrie du ligand et la coordination des complexes potentiellement formés en phase organique. Cette démarche a porté ses fruits et a permis de développer la famille des NOPMP présentant une sélectivité $\text{UO}_2^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ bien plus élevée que celle de la molécule de référence, le DEHCNPB. Des analyses EXAFS réalisées avec des échantillons de Fe^{3+} ont notamment permis de montrer que les complexes observés expérimentalement dans le cas des NOPP n'avaient pas la même stœchiométrie et géométrie que ceux des NOPMP. En l'occurrence, la géométrie des NOPMP a permis de défavoriser la formation de complexes à trois ligands bidentés, très stables dans le cas du Fe^{3+} . Les familles des SOP et des CPzP ont également été développées et ont montré de très bonnes performances en milieu sulfurique mais, au final, inférieures au DEHCNPB avec notamment des sélectivités $\text{UO}_2^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ environ 5 fois plus faibles. Des ligands bifonctionnels pentadentates ont également été développés, tels que les TriNOPP. Ces nouveaux ligands ont été imaginés afin de former des complexes 1:1 avec l'uranyle pour un nombre de coordination de 7. Cette nouvelle famille a été inspirée du retour d'expérience de la famille des NOPP bidentates. Un seul ligand a été synthétisé durant ce travail et a montré une excellente affinité pour l'uranyle ($D_U = 82$) mais une sélectivité $\text{UO}_2^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ encore trop faible ($FS_{\text{U/Fe}} = 8,5$).

De façon générale, ce travail a notamment permis de mieux appréhender les facteurs responsables de l'augmentation ou de la baisse d'affinité d'un ou plusieurs ligands pour un métal. En l'occurrence, les effets électroniques qui s'opèrent au sein d'une molécule peuvent avoir un impact significatif sur sa coordination au métal. De même, l'influence de très faibles variations sur les chaînes aliphatiques à proximité du cation, ou même en deuxième sphère du complexe, peuvent entraîner des équilibres de complexation très éloignés à l'interface liquide-liquide en comparaison à un milieu homogène d'étude. Ces observations sont en adéquation avec d'autres études menées précédemment sur l'extraction de l'uranyle. La géométrie d'un ligand, mais également celle du complexe formé, est régie par différents paramètres, dont l'encombrement stérique. Cet aspect de la chimie de coordination a été essentiel durant cette thèse, notamment pour l'amélioration de la sélectivité $\text{UO}_2^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

Plusieurs perspectives peuvent être proposées afin de poursuivre le développement de ces nouveaux ligands bifonctionnels. Concernant les NOPMP, il serait intéressant dans un premier temps de trouver la raison de la dégradation en milieu acide. Selon la nature de cette dégradation, l'effet de la contrainte stérique pourrait être augmenté, le greffage de deux groupements sur le pont méthylène permettant d'accentuer cet effet. L'utilisation d'un pont éthylène serait également intéressante à étudier, toujours avec la présence de longues chaînes alkyle. Pour les SOP, seul l'impact de la modification de la chaîne centrale et du groupement porté par le phosphonate a été étudié. Il serait intéressant d'étudier l'impact d'une modification de la chaîne portée par le sulfoxyde sur l'affinité et la sélectivité du ligand. Le greffage de deux chaînes centrales pourrait également apporter une contrainte stérique supplémentaire. Finalement, et dans la même optique, le design des TriNOPP pourrait être modifié en ajoutant un pont méthylène entre le *N*-oxyde et le phosphonate, comme cela a déjà été suggéré. Ce pont contiendrait également une longue chaîne aliphatique afin d'augmenter la capacité de charge du ligand. Le greffage de deux chaînes centrales pourrait également apporter une contrainte supplémentaire sur la structure du ligand.

Globalement, les perspectives proposées sur les familles développées concernent l'ajout d'une contrainte stérique afin de diminuer l'affinité pour le Fe^{3+} (géométrie de complexe octaédrique défavorisé), ce groupement permettant également d'augmenter la lipophilie du ligand. De plus, des études de complexation et de spéciation doivent être menées afin de pouvoir proposer à terme des molécules avec une forte sélectivité. Une dernière perspective serait d'utiliser certaines de ces molécules comme greffons pour la synthèse de supports solides (silice, résines, MOF, etc.) afin de les utiliser dans le domaine de l'extraction solide-liquide.

Ce travail de thèse a également permis de développer de nouveaux ligands sélectifs pour l'extraction sélective des terres rares. En première approche, les ligands bifonctionnels tridentates de la famille des CPzP ont été testés en milieu phosphorique 5 M. Malheureusement ces extractants ne permettent pas d'obtenir des résultats satisfaisants, notamment à cause d'une trop forte affinité pour le Fe^{3+} .

La partie la plus importante concernant l'extraction des TR portait sur le développement de nouveaux diglycolamides dissymétriques. Contrairement à l'étude sur l'extraction de l'uranyle, les ligands développés pour l'extraction des TR font tous partie d'une seule et même famille, les DGA. Des groupements hydrophiles et lipophiles ont été répartis de façon dissymétrique sur **7 nouveaux DGA** afin d'améliorer la complexation des TR à l'interface organique/aqueux. Ces ligands présentent d'excellentes propriétés d'extraction et de sélectivité, bien meilleures que le TODGA, quel que soit le milieu acide étudié (HNO_3 3 M, H_2SO_4 2 M et HCl 2 M). En particulier, trois ligands se distinguent, le **N,N-E**, le **N,N'-P** et le **N,N'-B**, respectivement pour les trois milieux cités. Ainsi, l'utilisation de ces DGA pour l'extraction sélective des TR à partir de différents milieux acides fait l'objet d'un dépôt de brevet.

Cette étude a montré l'impact significatif de l'affinité d'une structure pour un métal selon la nature de ses chaînes alkyles. La présence de chaînes courtes à proximité du métal, augmentant le caractère amphiphile et diminuant l'encombrement stérique sur le site de coordination contrairement aux DGA symétriques lipophiles, s'avère être également un facteur essentiel à l'extraction efficace des TR et notamment des TR légères.

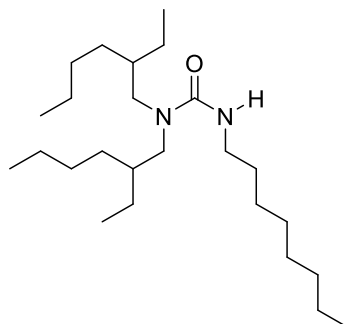
En perspective, des études de coordination, de complexation et de spéciation seront certainement menées (méthode des pentes, ESI-MS, EXAFS, etc.). De plus, des essais d'extraction liquide-liquide à partir de jus de dissolution réels de déchets industriels permettraient de valider les performances de ces DGA. Cette étude permettrait de développer à terme de nouveaux procédés performants et compacts pour le recyclage des TR.

Ce sujet de thèse est né d'une demande forte et d'un réel besoin de développer de nouveaux ligands plus performants pour l'extraction sélective de l'uranyle et des terres rares et pouvant être utilisés dans des processus industriels. À l'issue de ce projet, **25 nouvelles molécules**, avec des structures souvent très éloignées les unes des autres, ont été synthétisées. La particularité de cette thèse réside dans le screening d'un grand nombre de familles différentes en adoptant une démarche d'optimisation du design moléculaire. Une famille de molécules a été suffisamment approfondie pour pouvoir proposer une nouvelle structure qui permette de répondre aux objectifs. Cette démarche d'optimisation du design moléculaire couplée à différentes techniques analytiques a permis d'atteindre la plupart des objectifs initiaux et servira de base dans le futur au développement de nouvelles molécules extractantes efficaces et sélectives.

Méthode et Partie expérimentale

1. APA : modes opératoires et analyses

1,1-bis(2-ethylhexyl)-3-octylurea

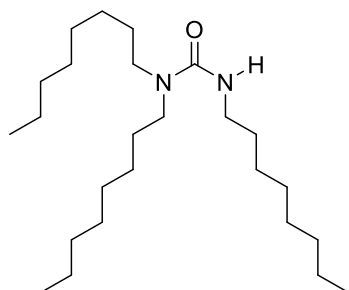


$C_{25}H_{52}N_2O$
MW = 396.70 g·mol⁻¹
Mass = 1.84 g
Yield = 94%
Colorless oil

A solution of bis(2-ethylhexyl)amine (1.49 mL, 4.92 mmol) and octyl isocyanate (1.75 mL, 9.84 mmol) in dry DCM (50 mL) was stirred at room temperature for 5 h. The reaction was diluted with DCM (40 mL) and the mixture was washed with aqueous HCl (2 x 40 mL, 1.0 M) and saturated aqueous NaHCO₃ (2 x 40 mL). The organic layer was dried and concentrated under reduced pressure and the residue was purified by flash column chromatography eluting with a gradient of DCM/EtOAc = (100/0 to 90/10) to give 1.84 g (94%) of the pure carbamide as a colorless oil.

¹ H (CDCl ₃ , 400 MHz)	δ 4.25 (t, <i>J</i> = 4.9 Hz, 1H), 3.20 (q, <i>J</i> = 6.1 Hz, 2H), 3.07 (m, 4H), 1.61 (hept, <i>J</i> = 5.6 Hz, 2H), 1.46 (quint, <i>J</i> = 6.4 Hz, 2H), 1.25 (m, 26H), 0.86 (m, 15H)
¹³ C (CDCl ₃ , 101 MHz)	δ 158.3, 51.5, 41.0, 38.5, 31.9, 30.8, 30.5, 29.5, 29.4, 29.0, 27.2, 24.1, 23.2, 22.8, 14.2, 10.9
IR (KBr, ν _{max} /cm ⁻¹)	3344, 2957, 2924, 2857, 1618, 1533, 1459, 1408, 1378, 1241, 765, 725
HRMS (positive mode)	Calculated for C ₂₅ H ₅₃ N ₂ O: 397.4158; found: 397.4154
Elemental analysis (C ₂₅ H ₅₂ N ₂ O)	Calculated : C 75.69, H 13.21, N 7.06; found : C 75.87, H 13.49, N 6.89

1,1,3-trioctylurea



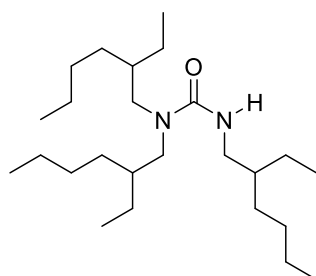
$C_{25}H_{52}N_2O$
MW = 396.70 g·mol⁻¹
Mass = 1.92 g
Yield = quantitative
Colorless oil

A solution of dioctylamine (1.50 mL, 4.87 mmol) and octyl isocyanate (1.74 mL, 9.74 mmol, 2 eq.) in anhydrous DCM (50 mL) was stirred at room temperature for 4.5 h. The reaction was diluted with DCM (40 mL) and the mixture was washed with aqueous HCl (2 x 40 mL, 1.0 M) and saturated aqueous NaHCO₃ (2 x 40 mL). The organic layer was dried (MgSO₄) and concentrated under reduced

pressure. The residue was purified by a column chromatography eluting with a mixture of dichloromethane/ethyl acetate (95/5) to give 1.92 g (100%) of the pure carbamide as a colorless oil.

¹H (CDCl₃, 400 MHz)	δ 4.25 (s, 1H), 3.20 (q, <i>J</i> = 5.4 Hz, 2H), 3.14 (q, <i>J</i> = 7.7 Hz, 4H), 1.50 (m, 6H), 1.46 (m, 30H), 0.87 (t, <i>J</i> = 7.2 Hz, 9H)
¹³C (CDCl₃, 101 MHz)	δ 157.8, 47.5, 41.0, 32.0, 30.6, 29.6, 29.5, 29.4, 28.8, 27.2, 22.8, 14.2
IR (KBr, ν_{max}/cm⁻¹)	3345, 2955, 2922, 2853, 1622, 1533, 1465, 1376, 1274, 767, 722
HRMS (positive mode)	Calculated for C ₂₅ H ₅₃ N ₂ O: 397.4158; found: 397.4156
Elemental analysis (C₂₅H₅₂N₂O·0.18EtOAc)	Calculated : C 74.88, H 13.06, N 6.79; found : C 75.17, H 12.74, N 6.88

1,1,3-tris(2-ethylhexyl)urea

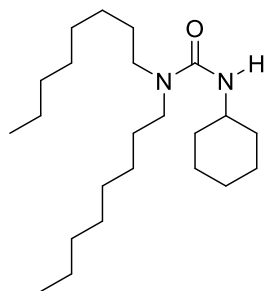


C₂₅H₅₂N₂O
MW = 396.70 g·mol⁻¹
Mass = 1.94 g
Yield = 99%
Colorless oil

A solution of bis(2-ethylhexyl)amine (1.49 mL, 4.92 mmol) and 2-ethylhexyl isocyanate (1.76 mL, 9.84 mmol, 2 eq.) in anhydrous DCM (50 mL) was stirred at room temperature for 5 h. The reaction was diluted with DCM (40 mL) and the mixture was washed with aqueous HCl (2 x 40 mL, 1.0 M) and saturated aqueous NaHCO₃ (2 x 40 mL). The organic layer was dried (MgSO₄) and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by a column chromatography eluting with a gradient of dichloromethane/ethyl acetate (99/1 - 90/10) to give 1.94 g (99%) of the pure carbamide as a thick colorless oil.

¹H (CDCl₃, 400 MHz)	δ 4.26 (s, 1H), 3.17 (t, <i>J</i> = 5.7 Hz, 2H), 3.09 (m, 4H), 1.62 (m, 2H), 1.46 (m, 25H), 0.88 (m, 18H)
¹³C (CDCl₃, 101 MHz)	δ 158.2, 51.6, 43.6, 39.8, 38.4, 31.2, 30.7, 28.9, 24.4, 24.0, 23.1, 14.1, 11.0, 10.8
IR (KBr, ν_{max}/cm⁻¹)	3348, 2957, 2925, 2859, 1617, 1534, 1459, 1378, 1240, 765, 727
HRMS (positive mode)	Calculated for C ₂₅ H ₅₃ N ₂ O: 397.4158; found: 397.4156
Elemental analysis (C₂₅H₅₂N₂O)	Calculated : C 75.69, H 13.21, N 7.06; found : C 75.49, H 13.45, N 6.91

3-cyclohexyl-1,1-dioctylurea

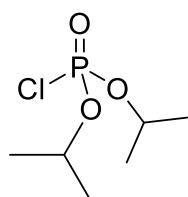


$C_{23}H_{46}N_2O$
MW = 366.63 g·mol⁻¹
Mass = 1.48 g
Yield = 83%
Colorless oil

A solution of dioctylamine (1.50 mL, 4.87 mmol) and cyclohexyl isocyanate (1.27 mL, 9.74 mmol, 2 eq.) in dry DCM (50 mL) was stirred at room temperature for 5 h. The reaction was diluted with DCM (40 mL) and the mixture was washed with aqueous HCl (2 x 40 mL, 1.0 M) and saturated aqueous NaHCO₃ (2 x 40 mL). The organic layer was dried (MgSO₄) and concentrated under reduced pressure to give a crude material, and the residue was purified by puriflash eluting with a gradient of DCM/EtOAc = (96/4 - 90/10) to give 1.48 g (83%) of the pure carbamide as a colorless oil.

¹ H (CDCl ₃ , 400 MHz)	δ 4,11 (s, 1H), 3,64 (m, 1H), 3,13 (t, <i>J</i> = 7,6 Hz, 4H), 1,94 (m, 2H), 1,59 (m, 8H), 1,28 (m, 24H), 0,87 (t, 6H)
¹³ C (CDCl ₃ , 101 MHz)	δ 157,1; 49,3; 47,5; 34,3; 32,0; 29,6; 29,4; 28,8; 27,2; 25,9; 25,2; 22,8; 14,2
IR (KBr, ν _{max} /cm ⁻¹)	3330; 2922; 2853; 1617; 1528; 1451; 1407; 1314; 1251; 1214; 890; 767; 722
HRMS (positive mode)	Calculated for C ₂₃ H ₄₇ N ₂ O: 367.3688; found: 367.3686
Elemental analysis (C ₂₃ H ₄₆ N ₂ O)	Calculated : C 75.35, H 12.65, N 7.64 ; found : C 75.33, H 12.80, N 7.47

Diisopropyl phosphorochloridate

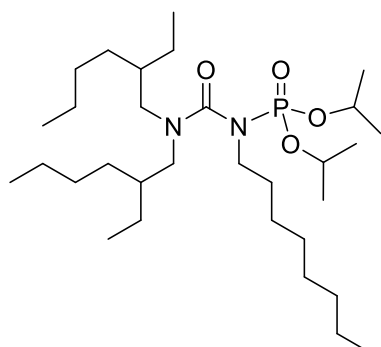


$C_6H_{14}ClO_3P$
MW = 200.60 g·mol⁻¹
Mass = 6.74 g
Yield = 95%
Colorless liquid

N-chlorosuccinimide (4855 mg, 35.27 mmol, 1 eq.) was dissolved in dry toluene (120 mL) under Argon flux. Diisopropyl phosphite (6.0 mL, 35.27 mmol, 1 eq.) was added dropwise at 0 °C, and the mixture was stirred for 1.5 h at 50 °C. The mixture was cooled to 0 °C and filtered off. The precipitate was washed with heptane (15 mL) and the filtrate was evaporated. This residue was purified by flash column chromatography eluting with a gradient of DCM/EtOAc (99/1 to 93/7) to give 6.74 g (95%) of the pure phosphorochloridate as a colorless liquid.

¹ H (CDCl ₃ , 400 MHz)	δ 4.82 (m, 2H), 1.39 (m, 12H)
³¹ P with ¹ H coupling (CDCl ₃ , 162 MHz)	δ 2.2 (t, <i>J</i> = 9.3 Hz)

Diisopropyl (bis(2-ethylhexyl)carbamoyl)(octyl)phosphoramidate



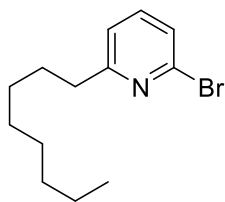
$C_{31}H_{65}N_2O_4P$
MW = 560.84 g·mol⁻¹
Mass = 215 mg
Yield = 18%
Pale yellow oil

To a solution of 1,1-bis(2-ethylhexyl)-3-octylurea (830 mg, 2.09 mmol, 1 eq.) in dry THF (4 mL) at 0 °C was added a solution of *n*-BuLi (2.00 mL, 2.09 M in toluene, 4.18 mmol, 2 eq.). After stirring at room temperature for 45 min, a solution of diisopropyl phosphorochloridate (839 mg, 4.18 mmol, 2 eq.) in dry toluene (4 mL) was added during 1 h with a syringe pump at room temperature and the mixture was stirred 3.5 h. The reaction was quenched with H₂O (5 mL) and extracted with EtOAc (3 x 10 mL). The organic fractions were combined, dried over MgSO₄, and evaporated. The residue was purified by a flash column chromatography eluting with a mixture of DCM/EtOAc (96/4) to give 215 mg (18%) of the pure phosphoramidate as a pale yellow oil.

¹ H (CDCl ₃ , 400 MHz)	δ 4.60 (oct, <i>J</i> = 6.2 Hz, 2H), 3.30 (m, 6H), 1.65 (hept, <i>J</i> = 5.6 Hz, 2H), 1.43 (quint, <i>J</i> = 6.4 Hz, 2H), 1.32 (d, <i>J</i> = 6.2 Hz, 12H), 1.25 (m, 26H), 0.87 (m, 15H)
¹³ C (CDCl ₃ , 101 MHz)	δ 158.6, 71.4, 47.1, 36.8, 31.9, 30.6, 29.4, 29.4, 29.3, 28.9, 27.3, 23.9, 23.8, 23.7, 23.3, 22.8, 14.2, 14.2, 10.7
³¹ P with ¹ H coupling (CDCl ₃ , 162 MHz)	δ 0.4 (quint, <i>J</i> = 7.3 Hz)

2. NOPP : modes opératoires et analyses

2-bromo-6-octylpyridine

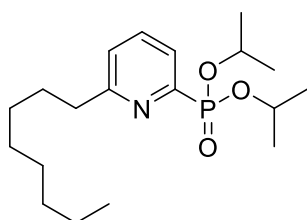


$C_{13}H_{20}BrN$
 MW = 270.21 g·mol⁻¹
 Mass = 181 mg
 Yield = 54%
 Pale yellow oil

To a solution of 2,6-dibromopyridine (300 mg, 1.24 mmol, 1 eq.) in dry THF (5 mL) at -78 °C was added dropwise a solution of *n*-BuLi (600 μL, 2.09 M in cyclohexane, 1.25 mmol, 1.01 eq.). After completion of the addition, the resulting dark green solution was stirred for an additional 20 min. 1-iodooctane (570 μL, 3.10 mmol, 2.5 eq.) was added to this solution and the mixture was stirred at room temperature for 1.5h. The reaction was poured into brine (10 mL) and extracted with EtOAc (3 x 10 mL). The combined organic layer was dried over MgSO₄, filtered and concentrated to give a crude material which was purified by a flash column chromatography eluting with a gradient of Heptane/DCM (70/30 to 50/50) to give 181 mg (54%) of the pure alkylpyridine as a pale yellow oil.

¹ H (CD ₂ Cl ₂ , 400 MHz)	δ 7.45 (t, <i>J</i> = 7.8 Hz, 1H), 7.28 (d, <i>J</i> = 7.8 Hz, 1H), 7.11 (d, <i>J</i> = 7.6 Hz, 1H), 2.72 (t, <i>J</i> = 7.7 Hz, 2H), 1.69 (quint, <i>J</i> = 7.2 Hz, 2H), 1.30 (m, 10H), 0.88 (t, <i>J</i> = 7.1 Hz, 3H)
¹³ C (CD ₂ Cl ₂ , 101 MHz)	δ 164.9, 141.9, 139.2, 125.6, 122.1, 38.49, 32.4, 30.2, 30.0, 29.9, 29.8, 23.3, 14.5

Diisopropyl (6-octylpyridin-2-yl)phosphonate

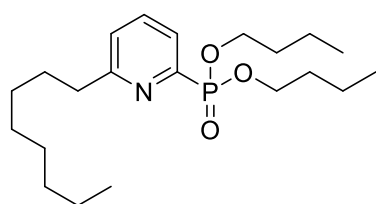


$C_{19}H_{34}NO_3P$
 MW = 355.46 g·mol⁻¹
 Mass = 164 mg
 Yield = 93%
 Brown oil

Pd(OAc)₂ (3 mg, 0.01 mmol, 0.025 eq.), 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene (dppf) (14 mg, 0.02 mmol, 0.05 eq.) and AcOK (5 mg, 0.05 mmol, 0.1 eq.) were placed in a round bottomed flask. Dry THF was introduced (2 mL), followed by triethylamine (83 μL, 0.60 mmol, 1.2 eq.), and the mixture was stirred and heated at 68 °C. After 15 min, diisopropyl phosphite (84 μL, 0.50 mmol, 1 eq.) and 2-bromo-6-octylpyridine (134 mg, 0.50 mmol, 1 eq.) were added. After heating at 68 °C for 3.5 h, the mixture was filtered and evaporated. The product was purified by flash column chromatography eluting with a gradient of Heptane/EtOAc (5/5 to 2/8) to give 164 mg (93%) of the pure pyridinylphosphonate as a brown oil.

¹ H (CD ₂ Cl ₂ , 400 MHz)	δ 7.69 (m, 2H), 7.26 (td, <i>J</i> = 7.6, 1.9 Hz, 1H), 4.75 (heptd, <i>J</i> = 7.7, 6.2 Hz, 2H), 2.83 (t, <i>J</i> = 7.9 Hz, 2H), 1.73 (quint, <i>J</i> = 7.7 Hz, 2H), 1.34 (d, <i>J</i> = 6.2 Hz, 6H), 1.28 (m, 10H), 1.26 (d, <i>J</i> = 6.3 Hz, 6H), 0.88 (t, <i>J</i> = 7.1 Hz, 3H)
¹³ C (CD ₂ Cl ₂ , 101 MHz)	δ 163.7, 152.8 (d, <i>J</i> = 226 Hz), 136.3, 125.5, 125.3, 71.7, 38.7, 32.3, 30.2, 29.9, 29.7, 29.6, 24.3, 24.0, 23.1, 14.3
³¹ P with ¹ H coupling (CD ₂ Cl ₂ , 162 MHz)	δ 9.0 (quint, <i>J</i> = 6.8 Hz)

Dibutyl (6-octylpyridin-2-yl)phosphonate

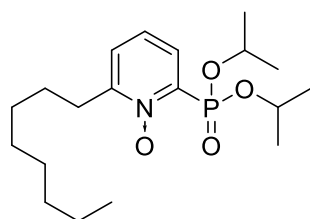


C₂₁H₃₈NO₃P
MW = 383.51 g·mol⁻¹
Mass = 446 mg
Yield = 68%
Pale yellow oil

Pd(OAc)₂ (9 mg, 0.04 mmol, 0.025 eq.), 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene (dppf) (47 mg, 0.08 mmol, 0.05 eq.) and AcOK (16 mg, 0.16 mmol, 0.1 eq.) were placed in a round bottomed flask. Dry THF was introduced (4 mL), followed by triethylamine (274 μL, 1.96 mmol, 1.2 eq.), and the mixture was stirred and heated at 70 °C. After 15 min, dibutyl phosphite (333 μL, 1.64 mmol, 1 eq.) and a solution of 2-bromo-6-octylpyridine (464 mg, 1.72 mmol, 1.05 eq.) in dry THF (3 mL) were added. After heating at 70 °C for 5.5 h, the mixture was filtered and evaporated. The crude material was purified by a flash column chromatography eluting with a gradient of Heptane/EtOAc (7/3 to 6/4) to give 446 mg (68 %) of the pure pyridinylphosphonate as a pale yellow oil.

¹ H (CD ₂ Cl ₂ , 400 MHz)	δ 7.69 (m, 2H), 7.27 (m, 1H), 4.10 (m, 4H), 2.83 (t, <i>J</i> = 8.1 Hz, 2H), 1.69 (m, 6H), 1.32 (m, 14H), 0.90 (m, 9H)
¹³ C (CD ₂ Cl ₂ , 101 MHz)	δ 164.0, 151.8 (d, <i>J</i> = 226 Hz), 136.5, 125.6, 125.5, 67.0, 38.6, 33.0, 32.3, 30.1, 29.9, 29.7, 29.7, 23.1, 19.1, 14.3, 13.8
³¹ P with ¹ H coupling (CD ₂ Cl ₂ , 162 MHz)	δ 10.7 (quint, <i>J</i> = 6.8 Hz)

2-(diisopropoxyphosphoryl)-6-octylpyridine 1-oxide



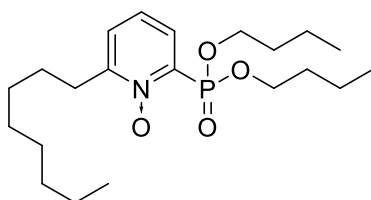
C₁₉H₃₄NO₄P
MW = 371.46 g·mol⁻¹
Mass = 288 mg
Yield = 66%
Yellow oil

To a solution of diisopropyl (6-octylpyridin-2-yl)phosphonate (421 mg, 1.18 mmol, 1 eq.) in DCM (15 mL) was added *m*-CPBA (69%, 889 mg, 3.55 mmol, 3 eq.). The mixture was stirred 19 h at room temperature and then washed with an aqueous solution of NaOH 1 M (3 x 15 mL). The aqueous phase was washed with DCM (30 mL) and the combined organic phase was washed with water (15

mL), dried, filtered, and concentrated. This residue was purified by flash column chromatography eluting with a gradient of EtOAc/EtOH (99/1 to 95/5) to give 288 mg (66%) of the pure pyridine *N*-oxide as a yellow oil.

¹H (CD₂Cl₂, 400 MHz)	δ 7.66 (td, <i>J</i> = 8.3, 2.1 Hz, 1H), 7.31 (d, <i>J</i> = 7.5 Hz, 1H), 7.17 (td, <i>J</i> = 7.8, 3.6 Hz, 1H), 4.95 (heptd, <i>J</i> = 7.8, 6.1 Hz, 2H), 2.84 (t, <i>J</i> = 7.8 Hz, 2H), 1.68 (quint, <i>J</i> = 7.5 Hz, 2H), 1.38 (d, <i>J</i> = 6.2 Hz, 6H), 1.32 (d, <i>J</i> = 6.2 Hz, 6H), 1.28 (m, 10H), 0.88 (t, <i>J</i> = 7.0 Hz, 3H)
¹³C (CD₂Cl₂, 101 MHz)	δ 153.3, 142.5 (d, <i>J</i> = 219 Hz), 129.4, 128.1, 123.9, 72.7, 32.3, 30.6, 30.1, 29.8, 29.8, 29.6, 26.3, 24.5, 24.0, 23.1, 14.3
³¹P with ¹H coupling (CD₂Cl₂, 162 MHz)	δ 2.8 (m)

2-(dibutoxyphosphoryl)-6-octylpyridine 1-oxide

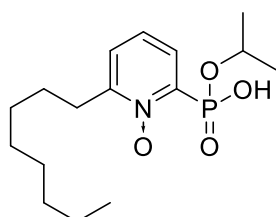


C₂₁H₃₈NO₄P
MW = 399.51 g·mol⁻¹
Mass = 357 mg
Yield = 80%
Yellow oil

To a solution of dibutyl (6-octylpyridin-2-yl)phosphonate (426 mg, 1.11 mmol, 1 eq.) in DCM (15 mL) was added *m*-CPBA (69%, 1111 mg, 4.44 mmol, 4 eq.). The mixture was stirred 24 h at room temperature and then washed with an aqueous solution of NaOH 1 M (3 x 15 mL). The aqueous phase was washed with DCM (30 mL) and the combined organic phase was washed with water (15 mL), dried, filtered, and concentrated. This residue was purified by flash column chromatography eluting with a gradient of EtOAc/EtOH (100/0 to 99/1) to give 357 mg (80%) of the pure pyridine *N*-oxide as a yellow oil.

¹H (CD₂Cl₂, 400 MHz)	δ 7.64 (td, <i>J</i> = 8.3, 2.1 Hz, 1H), 7.33 (d, <i>J</i> = 7.1 Hz, 1H), 7.19 (td, <i>J</i> = 7.8, 3.6 Hz, 1H), 4.24 (m, 4H), 2.84 (t, <i>J</i> = 7.8 Hz, 2H), 1.69 (m, 6H), 1.36 (m, 14H), 0.94 (t, <i>J</i> = 7.4 Hz, 6H), 0.88 (t, <i>J</i> = 7.0 Hz, 3H)
³¹P with ¹H coupling (CD₂Cl₂, 162 MHz)	δ 5.2 (m)

2-(hydroxy(isopropoxy)phosphoryl)-6-octylpyridine 1-oxide



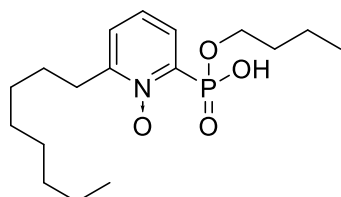
C₁₆H₂₈NO₄P
MW = 329.38 g·mol⁻¹
Mass = 134 mg
Yield = 82%
Orange oil

A mixture of 2-(diisopropoxyphosphoryl)-6-octylpyridine 1-oxide (184 mg, 0.50 mmol, 1 eq.) and potassium trimethylsilanolate (79 mg, 0.54 mmol, 1.1 eq.) in dry THF (7 mL) was stirred at 50 °C

for 30 min. The mixture was evaporated, dry loaded and purified by a reverse phase flash column chromatography (C18) eluting respectively with two ratios of the ternary mixture ACN/NH₃ 25%/H₂O (2/1/7 and 7/2/1). The tubes containing the pure product were combined and acidified with HCl 10% until pH < 2 (≈ 25 mL). Acetonitrile was evaporated and the aqueous solution was extracted with DCM (3 x 50 mL). The organic fractions were combined, washed with water (25 mL), dried over MgSO₄, filtered and concentrated to give 134 mg (82%) of the pure pyridine *N*-oxide as an orange oil.

¹H (CD₂Cl₂, 400 MHz)	δ 12.29 (bs, 1H), 7.96 (td, <i>J</i> = 8.0, 1.6 Hz, 1H), 7.77 (td, <i>J</i> = 7.8, 1.9 Hz, 1H), 7.56 (d, <i>J</i> = 7.6 Hz, 1H), 4.66 (heptd, <i>J</i> = 8.4, 6.2 Hz, 1H), 3.01 (t, <i>J</i> = 8.0 Hz, 2H), 1.75 (quint, <i>J</i> = 7.6 Hz, 2H), 1.32 (m, 10H), 1.22 (d, <i>J</i> = 6.2 Hz, 6H), 0.88 (t, <i>J</i> = 7.0 Hz, 3H)
¹³C (CD₂Cl₂, 101 MHz)	δ 152.5, 144.9 (d, <i>J</i> = 164 Hz), 134.3, 129.0, 128.8, 71.8, 32.3, 31.3, 29.8, 29.7, 29.6, 26.9, 24.4, 23.2, 14.4
³¹P with ¹H coupling (CD₂Cl₂, 162 MHz)	δ 2.2 (t, <i>J</i> = 7.9 Hz)
MS (negative mode)	328 (L ⁻)

2-(butoxy(hydroxy)phosphoryl)-6-octylpyridine 1-oxide

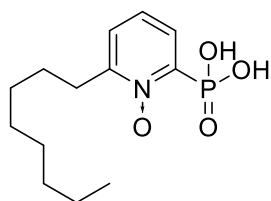


C₁₇H₃₀NO₄P
MW = 343.40 g·mol⁻¹
Mass = 258 mg
Yield = 86%
Orange oil

A mixture of 2-(dibutoxyphosphoryl)-6-octylpyridine 1-oxide (350 mg, 0.88 mmol, 1 eq.) and potassium trimethylsilanolate (140 mg, 0.96 mmol, 1.1 eq.) in dry THF (12 mL) was stirred at 50 °C for 30 min. The mixture was evaporated, dry loaded and purified by a reverse phase flash column chromatography (C18) eluting respectively with two ratios of the ternary mixture ACN/NH₃ 25%/H₂O (2/1/7 and 6/2/2). The tubes containing the pure product were combined and acidified with HCl 10% until pH < 2 (≈ 25 mL). Acetonitrile was evaporated and the aqueous solution was extracted with DCM (3 x 50 mL). The organic fractions were combined, washed with water (25 mL), dried over MgSO₄, filtered and concentrated to give 258 mg (86%) of the pure pyridine *N*-oxide as an orange oil.

¹H (CD₂Cl₂, 400 MHz)	δ 9.90 (bs, 1H), 7.96 (td, <i>J</i> = 7.9, 1.9 Hz, 1H), 7.79 (td, <i>J</i> = 7.8, 2.1 Hz, 1H), 7.56 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H), 3.98 (q, <i>J</i> = 7.6 Hz, 2H), 3.02 (t, <i>J</i> = 7.9 Hz, 2H), 1.76 (quint, <i>J</i> = 7.6 Hz, 2H), 1.58 (quint, <i>J</i> = 7.9 Hz, 2H), 1.34 (m, 12H), 0.89 (t, <i>J</i> = 6.2 Hz, 3H), 0.88 (t, <i>J</i> = 7.3 Hz, 3H)
¹³C (CD₂Cl₂, 101 MHz)	δ 152.5, 144.2 (d, <i>J</i> = 162 Hz), 134.2, 129.0, 128.7, 66.9, 32.9, 32.2, 31.2, 29.6, 29.6, 29.5, 26.8, 23.0, 19.1, 14.2, 13.8
³¹P with ¹H coupling (CD₂Cl₂, 162 MHz)	δ 3.3 (q, <i>J</i> = 7.6 Hz)
MS (negative mode)	342 (L ⁻)

2-octyl-6-phosphonopyridine 1-oxide



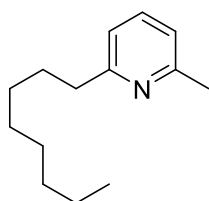
$C_{13}H_{22}NO_4P$
 MW = 287.30 g·mol⁻¹
 Mass = 137 mg
 Yield = 61%
 Beige powder

A mixture of 2-(diisopropoxyphosphoryl)-6-octylpyridine 1-oxide (290 mg, 0.78 mmol, 1 eq.) and potassium trimethylsilanolate (285 mg, 1.95 mmol, 2.5 eq.) in dry THF (11 mL) was stirred at 50 °C for 17 h. The mixture was evaporated, dry loaded and purified by a reverse phase flash column chromatography (C18) eluting with a ternary mixture of ACN/NH₃ 25%/H₂O (2/1/7). The tubes containing the pure product were combined and acidified with HCl 10% until pH < 2. Acetonitrile was evaporated and the aqueous solution was extracted three times with DCM. The organic fractions were combined, washed with water, dried over MgSO₄, filtered and concentrated to give 137 mg (61%) of the pure pyridine *N*-oxide as a beige powder.

¹ H (CD ₂ Cl ₂ , 400 MHz)	δ 8.20 (bs, 2H), 8.13 (t, <i>J</i> = 7.3 Hz, 1H), 7.87 (t, <i>J</i> = 6.3 Hz, 1H), 7.58 (d, <i>J</i> = 7.8 Hz, 1H), 3.03 (t, <i>J</i> = 7.8 Hz, 2H), 1.77 (quint, <i>J</i> = 7.6 Hz, 2H), 1.35 (m, 10H), 0.89 (t, <i>J</i> = 7.0 Hz, 3H)
¹³ C (CDCl ₃ , 101 MHz)	δ 151.8, 145.3 (d, <i>J</i> = 168 Hz), 135.0, 129.1, 128.1, 31.9, 31.1, 29.9, 29.4, 29.3, 29.2, 26.6, 22.8, 14.2
³¹ P with ¹ H coupling (CD ₂ Cl ₂ , 162 MHz)	δ 4.5 (s)
MS (negative mode)	285 (L ²⁻)

3. NOPMP : modes opératoires et analyses

2-methyl-6-octylpyridine

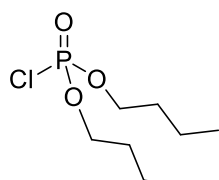


$C_{14}H_{23}N$
MW = 205.35 g·mol⁻¹
Mass = 1.75 g
Yield = 71%
Orange oil

To a solution of 6-bromo-2-picoline (1.40 mL, 11.94 mmol, 1 eq.) in dry THF (50 mL) at -78 °C was added dropwise a solution of *n*-BuLi (6.00 mL, 2.09M in cyclohexane, 12.54 mmol, 1.05 eq.). After completion of the addition, the resulting red solution was stirred for an additional 45 min. 1-iodooctane (5.50 mL, 29.86 mmol, 2.5 eq.) was added to this solution and the mixture was stirred at room temperature for 1.5 h. The reaction was poured into brine (20 mL) and extracted with EtOAc (3 x 30 mL). The combined organic layer was dried over MgSO₄, filtered and concentrated to give a crude material which was purified by flash column chromatography eluting with a gradient of Heptane/DCM/EtOAc (100/0/0 to 0/80/20) to give 1.75 g (71%) of the pure picoline as an orange oil.

¹ H (CD ₂ Cl ₂ , 400 MHz)	δ 7.46 (t, <i>J</i> = 7.7 Hz, 1H), 6.94 (d, <i>J</i> = 7.6 Hz, 1H), 6.93 (d, <i>J</i> = 7.6 Hz, 1H), 2.70 (t, <i>J</i> = 7.7 Hz, 2H), 2.47 (s, 3H), 1.67 (quint, <i>J</i> = 7.7 Hz, 2H), 1.31 (m, 10H), 0.88 (t, <i>J</i> = 7.1 Hz, 3H)
¹³ C (CD ₂ Cl ₂ , 101 MHz)	δ 162.3, 158.0, 136.6, 120.5, 119.7, 38.8, 32.3, 30.5, 29.9, 29.9, 29.7, 24.6, 23.1, 14.3

Dibutyl phosphorochloridate

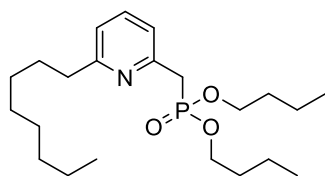


$C_8H_{18}ClO_3P$
MW = 228.65 g·mol⁻¹
Mass = 4.93 g
Yield = 96%
Colorless liquid

N-chlorosuccinimide (2985 mg, 22.36 mmol, 1 eq.) was added in dry toluene (120 mL) under Argon flux. Dibutyl phosphite (5.000 mL, 24.60 mmol, 1.1 eq.) was added dropwise at 0 °C and the mixture was stirred for 1.5 h at 50 °C. The mixture was cooled to 0 °C and filtered off. The precipitate was washed with heptane (15 mL) and the filtrate was evaporated to give a crude material which was purified by flash column chromatography eluting with a gradient of DCM/EtOAc (99/1 to 96/4) to give 4.93 g (96%) of the pure phosphorochloridate as a colorless liquid.

¹ H (CDCl ₃ , 400 MHz)	δ 4.19 (m, 4H), 1.72 (quint, <i>J</i> = 7.8 Hz, 4H), 1.43 (hex, <i>J</i> = 7.5 Hz, 4H), 0.94 (t, <i>J</i> = 7.4 Hz, 6H)
³¹ P (CDCl ₃ , 162 MHz)	δ 4.82

Dibutyl ((6-octylpyridin-2-yl)methyl)phosphonate

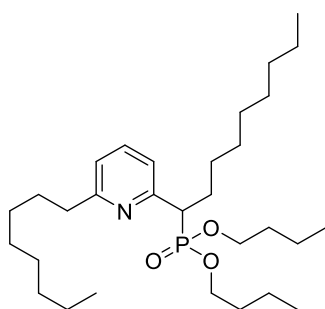


$C_{22}H_{40}NO_3P$
MW = 397.54 g·mol⁻¹
Mass = 575 mg
Yield = 19%
Yellow oil

To a solution of 2-methyl-6-octylpyridine (1710 mg, 7.50 mmol, 1 eq.) in dry THF (30 mL) at -78 °C was added dropwise a solution of *n*-BuLi (3.77 mL, 2.09M in cyclohexane, 7.87 mmol, 1.05 eq.). After completion of the addition, the resulting dark red solution was stirred for an additional 1 h. Dibutyl phosphorochloridate (2.23 g, 9.75 mmol, 1.3 eq.) was added to this solution and the mixture was stirred at room temperature for 24 h. The reaction was poured into brine (20 mL) and extracted with EtOAc (3 x 30 mL). The combined organic layer was dried over MgSO₄, filtered and concentrated to give a crude material which was purified by a reverse phase (C18) flash column chromatography eluting with two ratios of the ternary mixture ACN/*i*PrOH/H₂O (6/2/2 and 4/5/1 to finish). The tubes containing the pure product were combined, the organic solvents were evaporated and the resulting aqueous material was extracted with DCM (3 x 30 mL), dried and concentrated to give 575 mg (19%) of the pure pyridinylphosphonate as yellow oil.

¹ H (CD ₂ Cl ₂ , 400 MHz)	δ 7.53 (t, <i>J</i> = 7.7 Hz, 1H), 7.14 (dd, <i>J</i> = 7.6, 2.2 Hz, 1H), 7.02 (dd, <i>J</i> = 7.6, 1.3 Hz, 1H), 3.96 (q, <i>J</i> = 7.0 Hz, 4H), 3.32 (d, <i>J</i> = 21.9 Hz, 2H), 2.72 (t, <i>J</i> = 8.0 Hz, 2H), 1.68 (quint, <i>J</i> = 7.6 Hz, 2H), 1.58 (quint, <i>J</i> = 8.1 Hz, 4H), 1.32 (m, 14H), 0.89 (m, 9H)
¹³ C (CD ₂ Cl ₂ , 101 MHz)	δ 162.7, 152.6, 136.8, 121.6, 120.9, 66.07, 38.7, 36.8 (d, <i>J</i> = 134 Hz), 33.0, 32.9, 32.3, 30.4, 29.9, 29.9, 29.7, 23.1, 19.1, 14.3, 13.8
³¹ P with ¹ H coupling (CD ₂ Cl ₂ , 162 MHz)	δ 25.0 (m)

Dibutyl (1-(6-octylpyridin-2-yl)nonyl)phosphonate

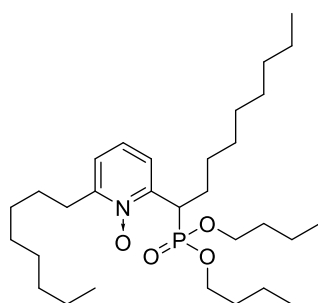


$C_{30}H_{56}NO_3P$
MW = 509.76 g·mol⁻¹
Mass = 569 mg
Yield = 77%
Pale yellow oil

To a solution of dibutyl ((6-octylpyridin-2-yl)methyl)phosphonate (575 mg, 1.45 mmol, 1 eq.) in dry THF (7 mL) at -78 °C was added dropwise a solution of *n*-BuLi (761 μL, 2.09M in cyclohexane, 1.59 mmol, 1.1 eq.). After completion of the addition, the resulting yellow solution was stirred for an additional 30 min. 1-iodooctane (666 μL, 3.62 mmol, 2.5 eq.) was added to this solution and the mixture was stirred at room temperature for 1 h 40. The reaction was diluted with EtOAc (10 mL), poured into brine (10 mL) and extracted with EtOAc (3 x 10 mL). The combined organic layer was dried over MgSO₄, filtered and concentrated to give a crude material which was purified by flash column chromatography eluting with a gradient of Heptane/EtOAc (80/20 to 50/50) to give 569 mg (77%) of the pure pyridinylphosphonate as a pale yellow oil.

¹H (CD₂Cl₂, 400 MHz)	δ 7.53 (t, <i>J</i> = 7.6 Hz, 1H), 7.14 (dd, <i>J</i> = 7.7, 1.8 Hz, 1H), 7.00 (d, <i>J</i> = 7.7 Hz, 1H), 3.88 (m, 4H), 3.25 (ddd, <i>J</i> = 22.2, 10.8, 4.5 Hz, 1H), 2.72 (t, <i>J</i> = 7.8 Hz, 2H), 2.03 (m, 2H), 1.69 (quint, <i>J</i> = 7.6 Hz, 2H), 1.60 (quint, <i>J</i> = 8.2 Hz, 2H), 1.47 (quint, <i>J</i> = 8.2 Hz, 2H), 1.28 (m, 26H), 0.92 (t, <i>J</i> = 7.3 Hz, 3H), 0.88 (t, <i>J</i> = 8.0 Hz, 3H), 0.85 (t, <i>J</i> = 7.3 Hz, 6H)
¹³C (CD₂Cl₂, 101 MHz)	δ 162.4, 156.9, 136.7, 121.0, 121.0, 66.1, 65.9, 47.6 (d, <i>J</i> = 134 Hz), 38.7, 33.0, 32.9, 32.3, 30.3, 30.0, 29.8, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 28.1, 23.1, 19.1, 14.3, 13.8, 13.8
³¹P with ¹H coupling (CD₂Cl₂, 162 MHz)	δ 28.0 (m)

2-(1-(dibutoxyphosphoryl)nonyl)-6-octylpyridine 1-oxide

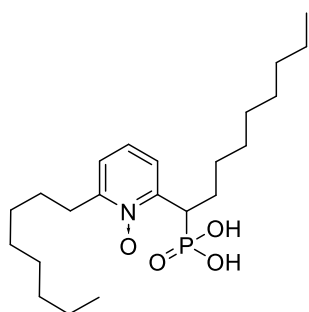


C₃₀H₅₆NO₄P
 MW = 525.75 g·mol⁻¹
 Mass = 513 mg
 Yield = 87%
 Pale yellow oil

To a solution of dibutyl (1-(6-octylpyridin-2-yl)nonyl)phosphonate (569 mg, 1.12 mmol, 1 eq.) in DCM (15 mL) was added *m*-CPBA (69%, 1117 mg, 4.46 mmol, 4 eq.). The mixture was stirred 24 h at room temperature and then washed with an aqueous solution of NaOH 1 M (3 x 20 mL). The aqueous phase was washed with DCM (30 mL) and the combined organic phase was washed with water (15 mL), dried, filtered, and concentrated to give 513 mg (87%) of the pure pyridine *N*-oxide as a pale yellow oil without further purification.

¹H (CD₃OD, 400 MHz)	δ 7.50 (td, <i>J</i> = 7.8, 2.3 Hz, 1H), 7.43 (t, <i>J</i> = 7.9 Hz, 1H), 7.38 (td, <i>J</i> = 7.7, 2.0 Hz, 1H), 4.78 (ddd, <i>J</i> = 22.8, 10.7, 4.3 Hz, 1H), 4.09 (m, 2H), 3.94 (m, 2H), 2.94 (m, 2H), 2.13 (m, 1H), 1.94 (m, 1H), 1.68 (m, 5H), 1.38 (m, 27H), 0.91 (m, 12H)
¹³C (CD₃OD, 101 MHz)	δ 154.2, 149.5, 127.9, 125.5, 124.7, 67.7, 67.5, 36.8 (d, 140 Hz), 33.6, 33.5, 33.0, 32.9, 32.4, 30.6, 30.5, 30.4, 30.3, 30.2, 30.1, 28.7, 28.5, 27.4, 23.7, 19.8, 19.6, 14.5, 14.0, 13.9
³¹P with ¹H coupling (CD₂Cl₂, 162 MHz)	δ 27.0 (m)

2-octyl-6-(1-phosphonononyl)pyridine 1-oxide

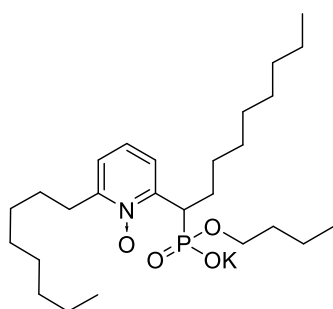


$C_{22}H_{40}NO_4P$
MW = 413.54 g·mol⁻¹
Mass = 96 mg
Yield = 53%
Beige powder

A mixture of 2-(1-(dibutoxyphosphoryl)nonyl)-6-octylpyridine 1-oxide (186 mg, 0.25 mmol, 1 eq.) and potassium trimethylsilanolate (57 mg, 0.39 mmol, 1.05 eq.) in dry THF (5 mL) was stirred at 50 °C for 2 days. The mixture was evaporated, dry loaded and purified by a reverse phase flash column chromatography (C18) eluting with a mixture of ACN/NH₃ 25%/H₂O (70/20/10). The tubes containing the pure product were combined, acetonitrile evaporated and slowly acidified with HCl 10% until pH < 2. During the acidification a product precipitated. The aqueous suspension was extracted with DCM (3 x 20 mL), the organic fractions were combined, dried, filtered and concentrated to give 96 mg of the pure pyridine *N*-oxide as a beige powder.

¹ H (CD ₂ Cl ₂ , 400 MHz)	δ 9.73 (bs, 2H), 7.65 (t, <i>J</i> = 7.9 Hz, 1H), 7.39 (d, <i>J</i> = 7.7 Hz, 1H), 7.35 (d, <i>J</i> = 7.9 Hz, 1H), 3.80 (m, 1H), 3.00 (t, <i>J</i> = 7.5 Hz, 2H), 1.73 (quint, <i>J</i> = 7.5 Hz, 2H), 1.33 (m, 24H), 0.87 (m, 6H)
¹³ C (CD ₂ Cl ₂ , 101 MHz)	δ 155.4, 151.3, 133.4, 124.8, 124.5, 42.3 (d, <i>J</i> = 105 Hz), 32.2, 31.7, 29.8, 29.7, 29.6, 29.6, 27.1, 26.3, 23.1, 14.3
³¹ P with ¹ H coupling (CD ₂ Cl ₂ , 162 MHz)	δ 26.6 (m)
MS (negative mode)	412 (L ²⁻), 825 (2L ²⁻)

Potassium butyl (1-(6-octyl-1-oxidopyridin-2-yl)nonyl)phosphonate



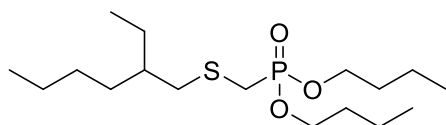
$C_{26}H_{47}KNO_4P$
MW = 507.74 g·mol⁻¹
Mass = 102 mg
Yield = 61%
Red oil

A mixture of 2-(1-(dibutoxyphosphoryl)nonyl)-6-octylpyridine 1-oxide (177 mg, 0.33 mmol, 1 eq.) and potassium trimethylsilanolate (53 mg, 0.36 mmol, 1.1 eq.) in dry THF (5 mL) was stirred at 50 °C for 6 days. The mixture was evaporated, dry loaded and purified by a reverse phase flash column chromatography (C18) eluting with a mixture of ACN/H₂O (60/40). ACN and water were evaporated and the residue was washed and concentrated twice with Acetone to give 102 mg (61%) of the pure pyridine *N*-oxide as a red oil.

^1H (CD_2Cl_2, 400 MHz)	δ 7.34 (d, $J = 6.9$ Hz, 1H), 7.14 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.02 (d, $J = 7.1$ Hz, 1H), 4.32 (m, 1H), 3.70 (m, 2H), 3.02 (m, 1H), 2.72 (m, 1H), 1.67 (m, 2H), 1.29 (m, 28H), 0.88 (t, $J = 6.9$ Hz, 6H), 0.84 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H)
^{13}C (CD_2Cl_2, 101 MHz)	δ 152.8, 152.5, 124.6, 123.1, 121.8, 64.7, 38.1 (d, 129 Hz), 33.7, 32.4, 31.7, 30.1, 30.1, 30.1, 29.8, 29.8, 26.7, 23.1, 19.6, 14.3, 14.3, 14.2
^{31}P with ^1H coupling (CD_2Cl_2, 162 MHz)	δ 18.7 (d, $J = 17$ Hz)
MS (negative mode)	468 (L^-)

4. SOP : modes opératoires et analyses

Dibutyl (((2-ethylhexyl)thio)methyl)phosphonate

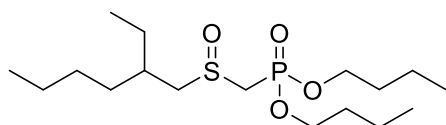


$C_{17}H_{37}O_3PS$
MW = 352.51 g·mol⁻¹
Mass = 8.12 g
Yield = 88%
Colorless oil

To a solution of 2-ethylhexanethiol (4.70 mL, 26.26 mmol, 1 eq.) in bromochloromethane (170 mL, ≈ 100 eq.) were added successively TEBAAC (604 mg, 2.63 mmol, 0.1 eq.) and a fine powder of KOH (2385 mg, 36.76 mmol, 1.4 eq.) at room temperature under nitrogen. After vigorous stirring at r.t. for 5 h, a saturated aq. solution of NH₄Cl was added to the mixture to reach pH ≈ 7, the organic layer was washed with water, dried and evaporated under a 40 mbar pressure at 40 °C. The crude material and tributyl phosphite (30 mL, 105 mmol, 4 eq.) were mixed and the mixture was stirred at 170 °C for 3.5 h. The reaction solution was distilled at 190 °C under a reduced pressure to remove the residual byproducts to give a crude product that was purified by a flash column chromatography eluting with a gradient of heptane/EtOAc (100/0 to 60/40) to give 8120 mg (88%) of the pure thiophosphonate as a colorless oil.

¹ H (CDCl ₃ , 400 MHz)	δ 4.09 (m, 4H), 2.69 (m, 4H), 1.6 (quint, <i>J</i> = 6.6 Hz, 4H), 1.52 - 1.20 (m, 13H), 0.92 (t, <i>J</i> = 7.4 Hz, 6H), 0.87 (m, 6H)
¹³ C (CDCl ₃ , 101 MHz)	δ 66.4, 39.1, 38.5, 32.8, 32.7, 32.4, 28.9, 26.8, 25.6, 25.3, 23.1, 18.9, 14.2, 13.7, 10.8
³¹ P (CDCl ₃ , 162 MHz)	δ 24.6

Dibutyl (((2-ethylhexyl)sulfinyl)methyl)phosphonate

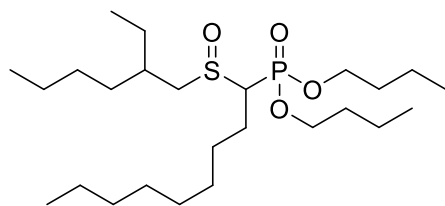


$C_{17}H_{37}O_4PS$
MW = 368.51 g·mol⁻¹
Mass = 8.05 g
Yield = 95%
Colorless oil

To a solution of dibutyl (((2-ethylhexyl)thio)methyl)phosphonate (8.11 g, 23.0 mmol, 1 eq.) in DCM (75 mL) was added *m*-CPBA (69%, 5.754 g, 23.0 mmol, 1 eq.). The mixture was stirred 4 h at 0 °C and then washed with an aqueous solution of NaOH 1 M (2 x 50 mL) and water (50 mL). The organic phase was dried, filtered, and concentrated. The residue (8.7 g) was purified by flash column chromatography eluting with a gradient of Heptane/EtOAc (8/2 to 1/9) to give 8.05 g (95%) of the pure sulfoxydephosphonate as a colorless oil.

¹ H (CDCl ₃ , 400 MHz)	δ 4.10 (m, 4H), 3.26 (d, <i>J</i> = 15.9 Hz, 2H), 3.02 – 2.91 (m, 1H), 2.82 (td, <i>J</i> = 12.9, 3.6 Hz, 1H), 1.97 (m, 1H), 1.66 (quint, <i>J</i> = 7.0 Hz, 4H), 1.62 - 1.23 (m, 12H), 0.96 – 0.86 (m, 12H)
¹³ C (CDCl ₃ , 101 MHz)	δ 60.5, 50.9, 49.6, 34.3, 32.8, 32.5, 32.1, 28.7, 28.3, 26.3, 25.2, 22.9, 18.8, 14.1, 13.7, 10.8, 10.2
³¹ P (CDCl ₃ , 162 MHz)	δ 16.6

Dibutyl (1-((2-ethylhexyl)sulfinyl)nonyl)phosphonate

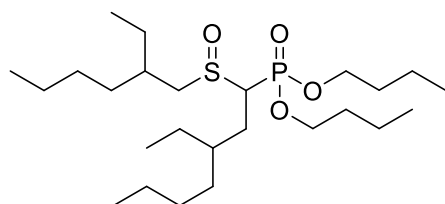


$C_{25}H_{53}O_4PS$
MW = 480.73 g·mol⁻¹
Mass = 103 mg
Yield = 10%
Yellow oil

To a suspension of sodium hydride (305 mg, 3.00 mmol, 1.4 eq.) in dry THF (7.5 mL) under N₂ atmosphere was added dropwise under stirring a solution of dibutyl (((2-ethylhexyl)sulfinyl)methyl)phosphonate (789 mg, 2.14 mmol, 1 eq) in dry THF (7.5 mL). After 25 min the solution was cooled to 0 °C and iodoctane (0.79 mL, 4.28 mmol, 2 eq.) was slowly added. After complete addition, the solution was allowed to stir at room temperature for 4 h. The mixture was then quenched with 1M HCl and extracted with EtOAc (x 3). The combined organic phases were washed with brine, dried and concentrated. This crude material was purified by a flash column chromatography eluting with a gradient of Heptane/EtOAc (80/20 to 65/35) to give 103 mg (10%) of the pure sulfoxydephosphonate as a yellow oil.

¹ H (CDCl ₃ , 400 MHz)	δ 4.09 (m, 4H), 3.19 – 2.65 (m, 3H), 2.29 – 1.76 (m, 3H), 1.70 – 1.20 (m, 28H), 0.96 – 0.83 (m, 15H)
¹³ C (CDCl ₃ , 101 MHz)	δ 66.4, 59.8, 59.6, 58.4, 34.6, 32.9, 32.7, 32.6, 32.0, 29.7, 29.3, 28.3, 26.4, 25.1, 23.0, 22.8, 18.9, 14.2, 14.2, 13.7, 10.2
³¹ P (CDCl ₃ , 162 MHz)	δ 22.0

Dibutyl (3-ethyl-1-((2-ethylhexyl)sulfinyl)heptyl)phosphonate

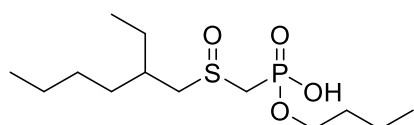


$C_{25}H_{53}O_4PS$
MW = 480.73 g·mol⁻¹
Mass = 183 mg
Yield = 10%
Orange oil

To a suspension of sodium hydride (574 mg, 5.65 mmol, 1.2 eq.) in dry THF (10 mL) at 0 °C under N₂ atmosphere was added dropwise under stirring a solution of dibutyl (((2-ethylhexyl)sulfinyl)methyl)phosphonate (1487 mg, 4.04 mmol, 1 eq) in dry THF (10 mL). After 25 min 2-Ethylhexyl iodide (1.50 mL, 8.07 mmol, 2 eq.) was slowly added. After complete addition, the solution was allowed to stir at room temperature for 4 h. The mixture was then quenched with 1 M HCl and extracted with EtOAc (x 3). The combined organic phases were washed with brine, dried and concentrated. This crude material was purified by a flash column chromatography eluting with a gradient of DCM/EtOAc (100/0 to 60/40) to give 183 mg (10%) of the pure sulfoxydephosphonate as an orange oil.

¹ H (CDCl ₃ , 400 MHz)	δ 4.08 (m, 4H), 3.31 – 2.66 (m, 3H), 2.10 – 1.13 (m, 28H), 0.95 – 0.80 (m, 18H)
¹³ C (CDCl ₃ , 101 MHz)	δ 67.4, 66.6, 59.2, 55.6, 37.1, 36.7, 34.9, 34.6, 32.8, 32.7, 32.4, 32.0, 28.7, 28.3, 27.7, 26.4, 25.0, 23.2, 23.0, 18.9, 18.8, 14.2, 14.1, 13.7, 13.7, 10.7, 10.4
³¹ P (CDCl ₃ , 162 MHz)	δ 21.3

Butyl hydrogen (((2-ethylhexyl)sulfinyl)methyl)phosphonate

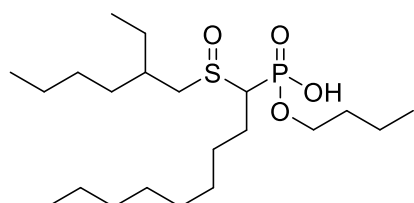


$C_{13}H_{29}O_4PS$
MW = 312.40 g·mol⁻¹
Mass = 237 mg
Yield = 30%
Pale yellow oil

A mixture of dibutyl (((2-ethylhexyl)sulfinyl)methyl)phosphonate (922 mg, 2.5 mmol, 1 eq.) in EtOH (50 mL) and an aqueous solution of KOH (5 mL, 2 M, 10.0 mmol, 4 eq.) was added and the mixture was stirred at 80 °C for 4 h. The mixture was then quenched with 1 M HCl until acidic pH was reached. The mixture was extracted twice with DCM, dried and concentrated. This crude material was dry loaded and purified by a flash column chromatography eluting with a gradient of DCM/iPrOH (100/0 to 50/50). The tubes were combined and concentrated to give 237 mg (30%) of the pure sulfoxydephosphonate as a pale yellow oil.

¹ H (CDCl ₃ , 400 MHz)	δ 7.57 (bs, 1H), 4.08 (q, <i>J</i> = 6.9 Hz, 2H), 3.32 (d, <i>J</i> = 16.0 Hz, 2H), 2.90 (m, 2H), 1.93 (m, 1H), 1.65 (quint, <i>J</i> = 6.9 Hz, 2H), 1.60 - 1.23 (m, 10H), 0.94 - 0.85 (m, 9H)
¹³ C (CDCl ₃ , 101 MHz)	δ 66.3, 66.2, 64.7, 59.8, 49.9, 48.5, 34.6, 34.4, 32.7, 32.5, 32.4, 32.1, 28.6, 28.3, 26.2, 25.2, 25.1, 23.0, 22.9, 18.8, 14.1, 13.7, 10.7, 10.2
³¹ P (CDCl ₃ , 162 MHz)	δ 16.2
MS (negative mode)	311 (L ⁻)

Butyl hydrogen (1-((2-ethylhexyl)sulfinyl)nonyl)phosphonate

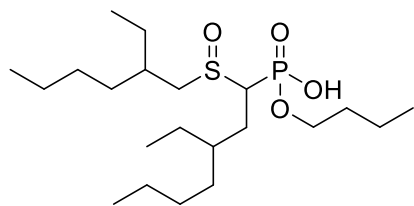


$C_{21}H_{45}O_4PS$
MW = 424.62 g·mol⁻¹
Mass = 68 mg
Yield = 78%
Orange oil

A mixture of dibutyl (1-((2-ethylhexyl)sulfinyl)nonyl)phosphonate (99 mg, 0.21 mmol, 1 eq.) in EtOH (5 mL) and an aqueous solution of KOH (420 μL, 2 M, 0.84 mmol, 4 eq.) was added and the mixture was stirred at 80 °C for 4 h. The mixture was then quenched with 1 M HCl until acidic pH was reached. The mixture was extracted twice with DCM, dried and concentrated. This crude material was dry loaded and purified by a reverse phase flash column chromatography (C18) eluting with a gradient of ACN/H₂O (99/1 to 75/25) and iPrOH to finish. The tubes were combined, the solvents evaporated and the aqueous solution was extracted three times with DCM. The organic fractions were combined, washed once with water, dried, filtered and concentrated to give 68 mg (78%) of the pure sulfoxydephosphonate as an orange oil.

¹ H (CDCl ₃ , 400 MHz)	δ 8.82 (bs, 1H), 4.12 (m, 2H), 3.19 - 2.43 (m, 3H), 1.96 (m, 2H), 1.73 - 1.20 (m, 25H), 0.97 - 0.84 (m, 12H)
¹³ C (CDCl ₃ , 101 MHz)	δ 66.0, 55.7, 54.8, 34.7, 34.4, 32.5, 31.8, 29.2, 28.6, 28.3, 25.0, 22.6, 18.8, 14.1, 13.7, 10.6, 10.2
³¹ P (CDCl ₃ , 162 MHz)	δ 22.0 (d, <i>J</i> = 173 Hz)
MS (negative mode)	423 (L ⁻)

Butyl hydrogen (3-ethyl-1-((2-ethylhexyl)sulfinyl)heptyl)phosphonate



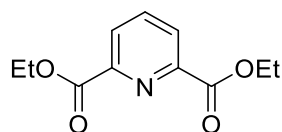
$C_{21}H_{45}O_4PS$
MW = 424.62 g·mol⁻¹
Mass = 51 mg
Yield = 36%
Orange oil

A mixture of dibutyl (3-ethyl-1-((2-ethylhexyl)sulfinyl)heptyl)phosphonate (159 mg, 0.33 mmol, 1 eq.) in EtOH (6.6 mL) and an aqueous solution of KOH (660 μ L, 2 M, 1.32 mmol, 4 eq.) was added and the mixture was stirred at 80 °C for 5 h. The mixture was then quenched with 1 M HCl until acidic pH was reached. The mixture was extracted twice with DCM, dried and concentrated. This crude material was dry loaded and purified by a flash column chromatography eluting with a gradient of DCM/iPrOH (100/0 to 60/40). The tubes were combined and concentrated to give 51 mg (36%) of the pure sulfoxydephosphonate as an orange oil.

¹H (CDCl₃, 400 MHz)	δ 7.31 (bs, 1H), 4.09 (m, 2H), 3.29 – 2.60 (m, 3H), 2.04 – 1.77 (m, 2H), 1.71 – 1.18 (m, 22H), 0.96 – 0.82 (m, 15H)
¹³C (CDCl₃, 101 MHz)	δ 65.8, 65.6, 55.2, 54.9, 54.0, 52.6, 36.9, 34.9, 34.7, 34.6, 32.8, 32.5, 32.3, 32.1, 32.0, 28.6, 28.4, 28.1, 26.2, 25.5, 25.3, 25.0, 23.2, 23.0, 19.0, 14.2, 14.1, 13.7, 10.7, 10.4
³¹P (CDCl₃, 162 MHz)	δ 21.2 (d, J = 134 Hz)
MS (negative mode)	423 (L ⁻)

5. CPA : modes opératoires et analyses

Diethyl pyridine-2,6-dicarboxylate

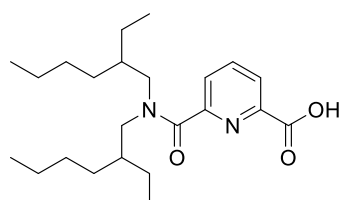


$C_{11}H_{13}NO_4$
MW = 223.23 g·mol⁻¹
Mass = 1.23 g
Yield = quantitative
White solid

To a mixture of ethanol (25 mL) and SOCl₂ (1.00 mL, 13.77 mmol, 2.5 eq.) in an ice bath and under nitrogen, was added dipicolinic acid (930 mg, 5.51 mmol, 1 eq.) and the mixture was heated at 70 °C for 2.5 h. The mixture was concentrated and the residue was washed and concentrated with toluene (3 x 10 mL) and Et₂O (20 mL) to give 1.23 g (100%) of the pure dipicolinate as a white solid without further purification.

¹ H (CD ₂ Cl ₂ , 400 MHz)	δ 8.25 (d, <i>J</i> = 7.8 Hz, 2H), 8.00 (t, <i>J</i> = 8.0 Hz, 1H), 4.46 (q, <i>J</i> = 7.2, Hz, 4H), 1.44 (t, <i>J</i> = 7.2 Hz, 6H)
¹³ C (CD ₂ Cl ₂ , 101 MHz)	δ 146.9, 149.0, 138.5, 128.1, 62.5, 14.5

6-(bis(2-ethylhexyl)carbamoyl)picolinic acid

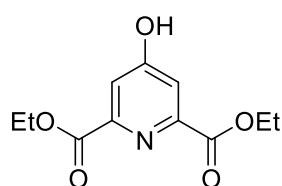


$C_{23}H_{38}N_2O_3$
MW = 390.57 g·mol⁻¹
Mass = 551 mg
Yield = 52%
Brown oil

A *n*-BuLi solution (1,486 mL, 2.0 M in cyclohexane, 2.97 mmol, 1.1 eq.) was added slowly under a nitrogen atmosphere to a mixture of bis(2-ethylhexyl)amine (900 μL, 2.97 mmol, 1.1 eq.) in dry THF (35 mL) in an ice bath. After 10 min stirring, this yellow pale mixture was added very slowly under controlled atmosphere and with vigorous stirring to a solution of diethyl pyridine-2,6-dicarboxylate (603 mg, 2.70 mmol, 1 eq.) in THF (15 mL) in an ice bath. The mixture became brown and was stirred at r.t. for 20 h. After solvent evaporation, the residue was dissolved in DCM and extracted with a half-saturated aqueous solution of NH₄Cl (x 2). The organic phase was finally washed with water, dried over MgSO₄, filtered and concentrated. To a solution of TMSOK (433 mg, 2.97 mmol, 1.1 eq.) in dry THF (10 mL) was added a solution of the residue in dry THF (25 mL). The resulting red solution was stirred at 50 °C for 30 min. The reaction mixture was cooled to r.t. and extracted with a solution of HCl until pH 3 and the aqueous phase was extracted with EtOAc (x 2). The organic phases were combined, dried over MgSO₄, filtered and concentrated. The residue was purified by a reverse phase flash column chromatography (C18) eluting with a mixture of Acetonitrile/Water (90/10) to give 551 mg (52%) of the pure carbamoylpicolinic acid as a brown oil.

^1H (CD_2Cl_2, 400 MHz)	δ 8.22 (dd, $J = 7.8, 1.0$ Hz, 1H), 8.06 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.74 (dd, $J = 7.8, 1.1$ Hz, 1H), 3.47 (m, 2H), 3.19 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.83 (hept, $J = 5.9$ Hz, 1H), 1.40 (m, 9H), 1.20 (m, 4H), 1.08 (m, 4H), 0.95 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H), 0.92 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H), 0.82 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H), 0.68 (td, $J = 7.3, 1.3$ Hz, 3H)
^{13}C (CD_2Cl_2, 101 MHz)	δ 168.4, 163.8, 154.9, 145.3, 140.0, 127.8, 124.2, 52.3, 48.4, 38.2, 37.2, 31.0, 30.7, 29.1, 29.0, 24.4, 24.0, 23.5, 23.3, 14.3, 14.1, 10.9, 10.8
MS (negative mode)	389 (L^-)

Diethyl 4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylate

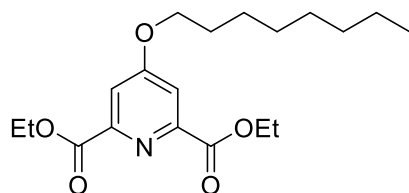


$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_5$
MW = 239.23 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Mass = 831 mg
Yield = 63%
Pale yellow solid

To a mixture of dry ethanol (25 mL) and SOCl_2 (1.00 mL, 13.71 mmol, 2.5 eq.) in an ice bath and under nitrogen, chelidamic acid (1008 mg, 5.48 mmol, 1 eq.) was added and the mixture was heated at 70 °C for 21 h. The mixture was concentrated and the residue was purified by a flash column chromatography eluting with a gradient of DCM/EtOAc (9/1 to 5/5) to give 831 mg (63%) of the pure chelidamate as a pale yellow solid.

^1H (CD_2Cl_2, 400 MHz)	δ 7.44 (s, 2H), 4.43 (q, $J = 7.2$, Hz, 4H), 1.39 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H)
---	---

Diethyl 4-(octyloxy)pyridine-2,6-dicarboxylate

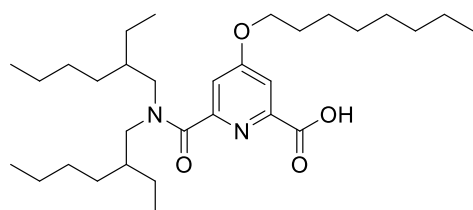


$\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{NO}_5$
MW = 351.44 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Mass = 587 mg
Yield = 56%
Colorless oil

To a solution of diethyl 4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylate (714 mg, 2.98 mmol, 1 eq.) and K_2CO_3 (667 mg, 4.78 mmol, 1.6 eq.) in dry Acetonitrile (20 mL) was carefully added 1-iodooctane (605 μL , 3.28 mmol, 1.1 eq.). The resulting solution was refluxed at 82 °C for 5 h. The reaction was stopped by filtration and the solvent was removed under reduced pressure. The residue was purified by flash column chromatography eluting with a gradient of Heptane/EtOAc (7/3 to 4/6) to give 587 mg (56%) of the pure chelidamate as a colorless oil.

¹H (CDCl₃, 400 MHz)	δ 7.76 (s, 2H), 4.46 (q, <i>J</i> = 7.1 Hz, 4H), 4.12 (t, <i>J</i> = 6.6 Hz, 2H), 1.82 (quint, <i>J</i> = 8.0 Hz, 2H), 1.46 (m, 2H), 1.44 (t, <i>J</i> = 7.2 Hz, 6H), 1.31 (m, 8H), 0.88 (t, <i>J</i> = 7.0 Hz, 3H)
¹³C (CDCl₃, 101 MHz)	δ 167.2, 164.9, 150.2, 114.5, 69.2, 62.5, 31.9, 29.3, 29.3, 28.9, 26.0, 22.8, 14.3, 14.2

6-(bis(2-ethylhexyl)carbamoyl)-4-(octyloxy)picolinic acid



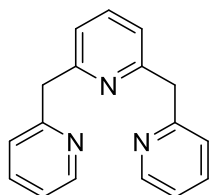
C₃₁H₅₄N₂O₄
 MW = 518.78 g·mol⁻¹
 Mass = 100 mg
 Yield = 12%
 Yellow oil

A *n*-BuLi solution (900 μL, 2.0 M in cyclohexane, 1.80 mmol, 1.1 eq.) was added slowly under a nitrogen atmosphere to a mixture of bis(2-ethylhexyl)amine (545 μL, 1.80 mmol, 1.1 eq.) in dry THF (25 mL) in an ice bath. After 20 min stirring, this yellow pale mixture was added very slowly under controlled atmosphere and with vigorous stirring to a solution of diethyl 4-(octyloxy)pyridine-2,6-dicarboxylate (575 mg, 1.64 mmol, 1 eq.) in THF (10 mL) in an ice bath. The mixture became yellow and was stirred at r.t. for 18 h and turned to orange. To this solution was added TMSOK (310 mg, 2.13 mmol, 1.3 eq.) at 0 °C in one part and the mixture was stirred at 50 °C for 40 min. Then, TMSOK (119 mg, 0.82 mmol, 0.5 eq.) was added one more time and the mixture was stirred at 50 °C for 20 min. The RM was cooled to r.t. and extracted with a solution of HCl 5% until pH 3 and the aqueous phase was extracted with EtOAc. The organic phases were combined, dried over MgSO₄, filtered and concentrated. The residue was purified by a normal phase column chromatography eluting with a gradient of EtOAc/iPrOH (100/0 to 97/3). The purification was very difficult because the transition from TLC to flash column was not reproducible. This column enabled to give 100 mg (12%) of the pure carbamoylpicolinic acid as a yellow oil.

¹H (CD₂Cl₂, 400 MHz)	δ 7.69 (d, <i>J</i> = 2.2 Hz, 1H), 7.17 (d, <i>J</i> = 2.4 Hz, 1H), 4.14 (t, <i>J</i> = 6.6 Hz, 2H), 3.44 (m, 2H), 3.19 (m, 2H), 1.83 (m, 3H), 1.27 (m, 30H), 0.94 (t, <i>J</i> = 7.3 Hz, 3H), 0.89 (t, <i>J</i> = 6.9 Hz, 3H), 0.83 (t, <i>J</i> = 7.3 Hz, 3H), 0.71 (t, <i>J</i> = 7.3 Hz, 3H)
¹³C (CD₂Cl₂, 101 MHz)	δ 168.4, 168.4, 163.9, 156.4, 147.2, 113.9, 110.4, 69.9, 52.2, 48.2, 38.2, 37.2, 32.2, 31.0, 30.8, 29.6, 29.1, 29.0, 26.2, 24.4, 24.0, 23.5, 23.4, 23.1, 14.3, 14.2, 10.9, 10.9
MS (negative mode)	517 (L ⁻)

6. TriNOPP : modes opératoires et analyses

2,6-bis(pyridin-2-ylmethyl)pyridine

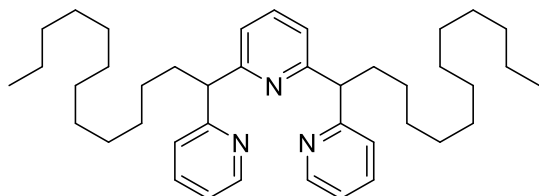


$C_{17}H_{15}N_3$
MW = 261.33 g·mol⁻¹
Mass = 4.27 g
Yield = quantitative
Brown solid

A solution of 2-methylpyridine (13.0 mL, 131.2 mmol, 8 eq.) in dry THF (70 mL) was cooled to -60 °C, and *n*-butyllithium (82.5 mL, 131.2 mmol, 1.59 M in hexane, 8 eq.) was added within 15 min. The reaction mixture was stirred at -60 °C for 45 min and then warmed up to -20 °C. 2,6-Difluoropyridine (1.50 mL, 16.4 mmol, 1 eq.) was added within 15 min, and the reaction mixture was heated to reflux for 2.5 h. Water was added (30 mL), and after separation the aqueous phase was extracted with DCM (3 x 30 mL). The combined organic layers were dried, concentrated and the residue was distilled bulb-to-bulb at 190 °C to give 4.27 g (100%) of the pure tripyridine as a brown solid.

¹ H (CD ₂ Cl ₂ , 400 MHz)	δ 8.50 (qd, <i>J</i> = 4.9, 0.8 Hz, 2H), 7.59 (td, <i>J</i> = 7.6, 1.8 Hz, 2H), 7.52 (t, <i>J</i> = 7.7 Hz, 1H), 7.23 (d, <i>J</i> = 7.8 Hz, 2H), 7.12 (ddd, <i>J</i> = 7.4, 4.9, 0.9 Hz, 2H), 7.06 (d, <i>J</i> = 7.7 Hz, 2H), 4.27 (s, 4H)
¹³ C (CD ₂ Cl ₂ , 101 MHz)	δ 160.1, 159.6, 149.6, 137.2, 136.6, 123.8, 121.7, 121.5, 47.5

2,6-bis(1-(pyridin-2-yl)tridecyl)pyridine

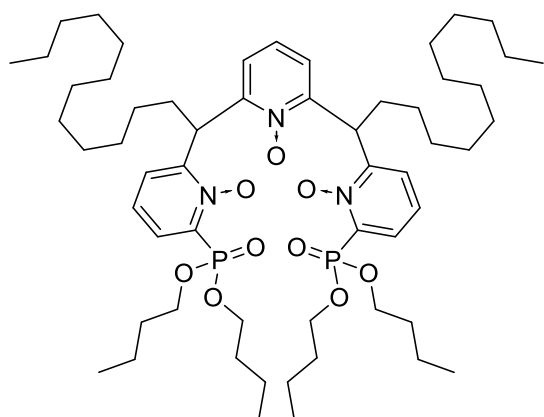


$C_{41}H_{63}N_3$
MW = 597.98 g·mol⁻¹
Mass = 4.69 g
Yield = 92%
Yellow pale solid

To a solution of 2,6-bis(pyridin-2-ylmethyl)pyridine (2235 mg, 8.55 mmol, 1 eq.) in THF (50 mL) at -78 °C was added a solution of *n*-BuLi (9.0 mL, 2.09M in cyclohexane, 18.8 mmol, 2.2 eq.) dropwise. After completion of the addition, the resulting dark red solution was stirred for an additional 40 min. 1-iodododecane (6.4 mL, 25.7 mmol, 3 eq.) was added to this solution and the mixture was stirred at room temperature for 16 h. The reaction was poured into brine (30 mL) and extracted with EtOAc (3 x 30 mL). The combined organic layer was dried over MgSO₄, filtered and concentrated to give a crude material which was purified by flash column chromatography eluting with a gradient of Heptane/EtOAc (100/0 to 40/60) to give 4.69 g (92%) of the pure alkyltripyridine as a yellow pale solid.

¹ H (CD ₂ Cl ₂ , 400 MHz)	δ 8.47 (qd, <i>J</i> = 4.9, 1.0 Hz, 2H), 7.56 (td, <i>J</i> = 7.6, 1.8 Hz, 2H), 7.46 (t, <i>J</i> = 7.6 Hz, 1H), 7.38 (d, <i>J</i> = 7.9 Hz, 2H), 7.10 – 7.06 (m, 4H), 4.21 (t, <i>J</i> = 8.1 Hz, 2H), 2.27 (m, 2H), 2.12 (m, 2H), 1.35 – 1.12 (m, 40H), 0.91 – 0.85 (m, 6H)
¹³ C (CD ₂ Cl ₂ , 101 MHz)	δ 164.1, 162.5, 149.2, 136.9, 136.4, 123.1, 121.6, 121.1, 56.5, 35.2, 32.4, 30.1, 30.1, 30.0, 29.8, 28.3, 23.1

6,6'-((1-oxidopyridine-2,6-diyl)bis(tridecane-1,1-diyl))bis(2-(dibutoxyphosphoryl)pyridine 1-oxide)

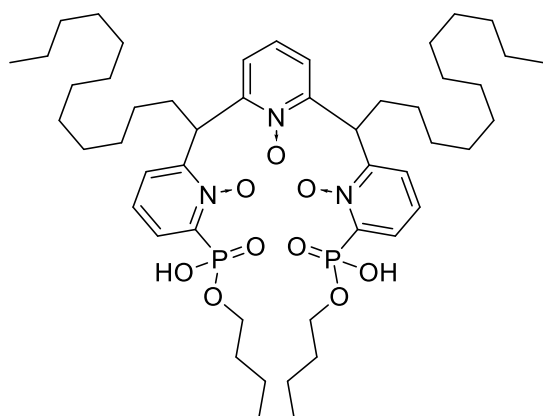


$C_{57}H_{97}N_3O_9P_2$
MW = 1030.36 g·mol⁻¹
Mass = 1.10 g
Yield = 31%
Orange oil

A dry solution of *m*-CPBA was firstly prepared. 25.0 g of *m*-CPBA (69%) was dissolved in 125 mL (0.8 M) of dichloromethane, the solution was dried with MgSO₄, filtered, and molecular sieves was added under nitrogen. To a solution of 2,6-bis(1-(pyridin-2-yl)tridecyl)pyridine (2066 mg, 3.5 mmol, 1 eq.) in dry DCM (17 mL) was added the dry solution of *m*-CPBA (0.8 M in DCM, 25.0 mL, 13.8 mmol, 4 eq.). The mixture was stirred 21 h at room temperature and then washed with an aqueous solution of NaOH 1 M (2 x 30 mL). The aqueous phase was washed with DCM (x 5) and the combined organic phase was washed with water, dried, filtered, and concentrated. This residue was diluted in dry DCM (17 mL) and ethyl chloroformate (1.65 mL, 17.3 mmol, 5 eq.) was added and the reaction mixture was stirred 30 min at room temperature. Then tributyl phosphite (4.0 mL, 13.8 mmol, 4 eq.) was added and the reaction mixture was stirred 4 h at room temperature. Then the solution was diluted with dry DCM (50 mL), *m*-CPBA (8.6 g, 35.5 mmol, 10 eq.) was added, the reaction mixture was stirred 3 days at room temperature and then washed with an aqueous solution of NaOH 1 M (x 2). The aqueous phase was washed with DCM (x 5) and the combined organic phase was washed with water, dried, filtered, and concentrated. The residue was purified by flash column chromatography eluting with a gradient of EtOAc/*i*PrOH (100/0 to 50/50) to give 1102 mg (31%) of the pure TriN-Oxyde pyridinephosphonate as an orange oil.

¹ H (CD ₂ Cl ₂ , 400 MHz)	δ 7.75 – 7.06 (m, 9H), 4.32 – 3.88 (m, 10H), 2.27 – 1.91 (m, 4H), 1.78 – 1.04 (m, 56H), 0.97 – 0.78 (m, 18H)
¹³ C (CD ₂ Cl ₂ , 101 MHz)	δ 161.7, 161.7, 153.6, 151.4, 150.0, 142.5, 140.4, 136.1, 129.7, 127.0, 123.4, 67.3, 66.6, 45.8, 41.4, 32.6, 31.9, 29.6, 29.3, 27.7, 22.7, 18.8, 13.9, 13.4
³¹ P (CD ₂ Cl ₂ , 162 MHz)	δ 5.1

6,6'-((1-oxidopyridine-2,6-diyl)bis(tridecane-1,1-diyl))bis(2-(butoxy(hydroxy)phosphoryl)pyridine 1-oxide)



$C_{49}H_{81}N_3O_9P_2$
MW = 918.15 g·mol⁻¹
Mass = 186 mg
Yield = 39%
Orange solid

A mixture of 6,6'-((1-oxidopyridine-2,6-diyl)bis(tridecane-1,1-diyl))bis(2-(dibutoxyphosphoryl)pyridine 1-oxide) (540 mg, 0.52 mmol, 1 eq.) and potassium trimethylsilanolate (168 mg, 1.15 mmol, 2.2 eq.) in dry THF (7.5 mL) was stirred at 50 °C for 1 hour. The mixture was evaporated, dry loaded and purified by a reverse phase flash column chromatography (C18) eluting with a mixture of ACN/iPrOH (100/0 to 0/100). The tubes containing the pure product were combined and concentrated. The product was dissolved in DCM and washed with HCl 5%. The organic phase was washed with water, dried over MgSO₄, filtered and concentrated to give 186 mg (39%) of the pure TriNOPP as an orange solid.

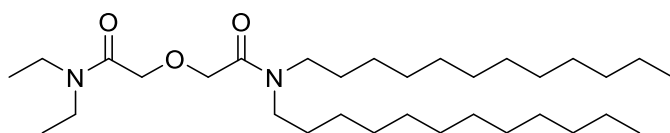
¹ H (CD ₂ Cl ₂ , 400 MHz)	δ 10.92 (bs, 2H), 8.12 – 7.12 (m, 9H), 5.03 (m, 2H), 3.98 (m, 4H), 2.11 (m, 4H), 1.78 – 1.05 (m, 48H), 0.97 – 0.74 (m, 12H)
¹³ C (CD ₂ Cl ₂ , 101 MHz)	δ 151.0, 149.4, 143.9, 142.2, 132.6, 128.8, 128.0, 124.6, 66.6, 66.5, 41.9, 38.5, 32.6, 32.5, 31.9, 29.6, 29.5, 29.3, 27.4, 22.7, 18.7, 13.9, 13.4
³¹ P (CD ₂ Cl ₂ , 162 MHz)	δ 3.7
MS (negative mode)	916 (L ⁻)

7. DGA de type I : modes opératoires et analyses

Mode opératoire de la synthèse des DGA :

Diglycolic anhydride (1 eq.) was mixed with Methyl-THF (5 mL per mmol) in a round-bottom flask at room temperature during 5 min under N₂. Di-*n*-dodecylamine diluted in Me-THF was introduced dropwise to this solution and stirred during 6 h. After this time, COMU (1.2 eq.) and DIPEA (2 eq.) were added and the mixture was stirred during 15 min. Finally, the second secondary amine was added (1.1 eq.) and the stirring was maintained for 15 h. Then the mixture was quenched with water and diluted with EtOAc. The aqueous phase was removed and the organic layer washed with water, saturated K₂CO₃ and a 10% HCl solution. The organic phase was dried with anhydrous MgSO₄ and the solvent was removed under vacuum. The crude product was purified by column chromatography an eluent EtOAc/DCM to give the expected DGA.

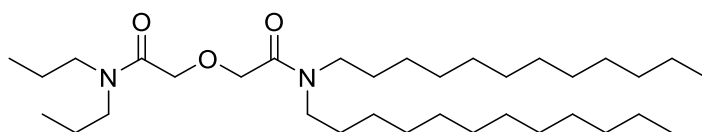
N,N-diéthyl-*N',N'*-didodécyldiglycolamide



C₃₂H₆₄N₂O₃
MW = 524.88 g·mol⁻¹
Mass = 350 mg
Yield = 47%
Yellow oil

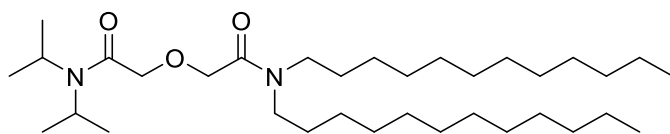
¹ H (CDCl ₃ , 400 MHz)	δ 4.30 (bs, 4H), 3.24 (m, 8H), 1.49 (m, 4H), 1.25 (m, 36H), 1.15 (t, <i>J</i> = 7.1 Hz, 3H), 1.08 (m, 3H), 0.86 (t, <i>J</i> = 7,1 Hz, 6H)
¹³ C (CDCl ₃ , 101 MHz)	δ 168.4, 168.1, 68.7, 46.8, 45.9, 41.0, 40.2, 31.9, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.5, 29.4, 29.4, 29.3, 28.8, 27.5, 27.1, 26.8, 22.7, 14.1, 12.8

N,N-dipropyl-*N',N'*-didodécyldiglycolamide



C₃₄H₆₈N₂O₃
MW = 552.93 g·mol⁻¹
Mass = 53 mg
Yield = 37%
Yellow oil

¹ H (CDCl ₃ , 400 MHz)	δ 4.26 (s, 2 H), 4.28 (s, 2 H), 3.24 (m, 4 H), 3.14 (t, <i>J</i> = 8.0 Hz, 4 H), 1.51 (m, 8 H), 1.22 (m, 36 H), 0.85 (m, 12 H)
¹³ C (CDCl ₃ , 101 MHz)	δ 168.6, 168.4, 69.1, 69.0, 48.5, 47.3, 46.9, 45.7, 31.9, 29.6, 29.6, 29.6, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.3, 28.9, 27.6, 27.0, 26.8, 22.7, 22.1, 20.8, 14.1, 11.4, 11.1

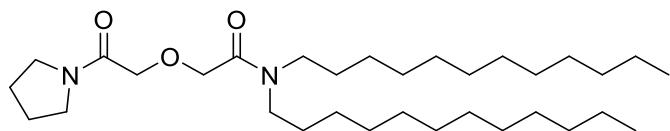
***N,N*-diisopropyl-*N',N'*-didodécyldiglycolamide**C₃₄H₆₈N₂O₃MW = 552.93 g·mol⁻¹

Mass = 630 mg

Yield = 46%

Yellow oil

¹ H (CDCl ₃ , 400 MHz)	δ 4.27 (s, 2 H), 4.23 (s, 2 H), 3.93 (s, 1H), 3.43 (s, 1H), 3.28 (t, <i>J</i> = 7.6 Hz, 2H), 3.16 (t, <i>J</i> = 7.6 Hz, 2H), 1.51 (m, 4H), 1.40 (d, <i>J</i> = 5.7 Hz, 6H), 1.25 (m, 36H), 1.17 (d, <i>J</i> = 6.4 Hz, 6H), 0.87 (t, <i>J</i> = 6.7 Hz, 6H)
¹³ C (CDCl ₃ , 101 MHz)	δ 168.6, 167.8, 71.0, 69.2, 48.1, 47.1, 46.0, 45.9, 32.0, 29.8, 29.8, 29.7, 29.7, 29.6, 29.5, 29.1, 27.7, 27.2, 26.9, 22.8, 20.9, 20.6, 14.2

***N,N*-pyrrolidinyl-*N',N'*-didodécyldiglycolamide**C₃₂H₆₂N₂O₃MW = 522.86 g·mol⁻¹

Mass = 927 mg

Yield = 71%

Pale yellow oil

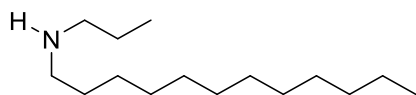
¹ H (CDCl ₃ , 400 MHz)	δ 4.30 (s, 2H), 4.24 (s, 2H), 3.46 (t, <i>J</i> = 6.8 Hz, 2H), 3.36 (t, <i>J</i> = 6.8 Hz, 2H), 3.26 (t, <i>J</i> = 7.6 Hz, 2H), 3.26 (t, <i>J</i> = 7.8 Hz, 2H), 1.94 (quint, <i>J</i> = 6.8 Hz, 2H), 1.82 (quint, <i>J</i> = 6.7 Hz, 2H), 1.49 (m, 4H), 1.62 (m, 36H), 0.86 (t, <i>J</i> = 6.7 Hz, 6H)
¹³ C (CDCl ₃ , 101 MHz)	δ 168.5, 167.7, 69.5, 69.0, 47.0, 46.0, 45.9, 45.5, 32.0, 29.8, 29.7, 29.7, 29.7, 29.7, 29.6, 29.5, 29.5, 29.0, 27.7, 27.2, 26.9, 26.2, 24.0, 22.8, 14.2

8. DGA de type II : modes opératoires et analyses

General procedure of unsymmetrical secondary amines:

A mixture of dodecylamine (1.0 eq.), aldehyde (1.0 eq.) and ethanol (0.5 mL per mmol) was heated at 40 °C for 30 min in a round-bottomed flask under N₂. After cooling to 0 °C and addition of EtOH (2 mL per mmol), NaBH₄ (2.5 eq.) was carefully added and the reaction mixture was stirred 15 h at r.t. and quenched with a mixture of saturated ammonium chloride solution. Then, 20 mL of water was added and the aqueous layer was extracted twice with EtOAc. The combined organic layers were dried with MgSO₄, filtered and concentrated under vacuum. The crude product was purified by flash column chromatography eluting with a gradient of iPrOH + 5% NH₃/DCM to give the expected unsymmetrical secondary amine.

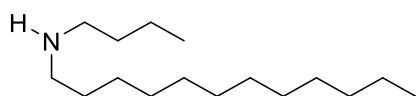
N-propyldodecan-1-amine



C₁₅H₃₃N
MW = 227.44 g·mol⁻¹
Mass = 630 mg
Yield = 46%
Colorless oil

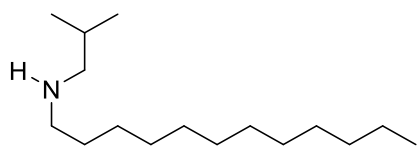
¹ H (CDCl ₃ , 400 MHz)	δ 7.82 (bs, 1H), 2.86 (m, 4H), 1.88 (m, 4H), 1.22 (m, 18H), 0.98 (t, <i>J</i> = 7.5 Hz, 3H), 0.85 (t, <i>J</i> = 6.8 Hz, 3H)
¹³ C (CDCl ₃ , 101 MHz)	δ 49.4, 47.9, 31.9, 29.6, 29.6, 29.5, 29.5, 29.3, 29.1, 26.9, 26.0, 22.7, 19.5, 14.1, 11.3

N-butyl-dodecan-1-amine



C₁₆H₃₅N
MW = 241.46 g·mol⁻¹
Mass = 1475 mg
Yield = 61%
Colorless oil

¹ H (CDCl ₃ , 400 MHz)	δ 6.37 (bs, 1 H), 2.77 (m, 4 H), 1.73 (m, 4 H), 1.30 (m, 20 H), 0.94 (t, <i>J</i> = 6.9 Hz, 3 H), 0.88 (t, <i>J</i> = 7.0 Hz, 3 H)
¹³ C (CDCl ₃ , 101 MHz)	δ 48.9, 48.6, 32.0, 29.8, 29.7, 29.7, 29.6, 29.4, 29.4, 27.8, 27.2, 22.8, 20.4, 14.2, 13.8

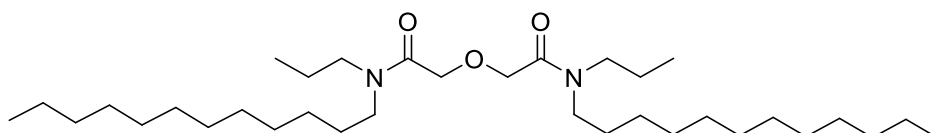
N-isobutyldodecan-1-amine

$C_{16}H_{35}N$
 MW = 241.46 g·mol⁻¹
 Mass = 910 mg
 Yield = 59%
 Colorless oil

¹ H (CDCl ₃ , 400 MHz)	δ 2.55 (t, <i>J</i> = 7.1 Hz, 2 H), 2.38 (d, <i>J</i> = 6.7 Hz, 2 H), 1.72 (hep, <i>J</i> = 6.7 Hz, 1 H), 1.46 (m, 2 H), 1.25 (m, 18 H), 1.12 (bs, 1 H), 0.86 (m, 9 H)
¹³ C (CDCl ₃ , 101 MHz)	δ 58.3, 50.4, 32.0, 30.3, 29.8, 29.8, 29.8, 29.7, 29.5, 28.4, 27.6, 22.8, 20.8, 14.2

General procedure of DGA:

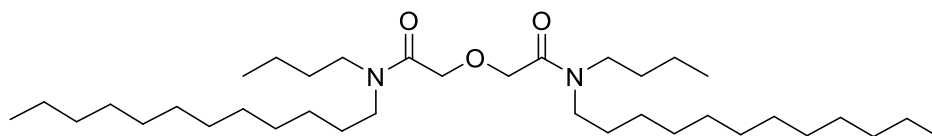
Diglycolic acid was mixed with COMU (2.2 eq) in Me-THF (5 mL per mmol) under N₂. DIPEA (4 eq.) was added and stirred during 15 min. Then the secondary amine (2 eq.) prepared as described above was added to the mixture and stirred for 15 h. The mixture was quenched with 20 mL of water and diluted in 20 mL of EtOAc. After separation, the organic layer was washed with water, saturated K₂CO₃ and a 10% HCl solution. The organic phase was then dried with anhydrous MgSO₄ and the solvent removed under vacuum. The crude product was purified by flash column chromatography with an eluent EtOAc/DCM to give the expected DGA.

N,N'-dipropyl-N,N'-didodecyldiglycolamide

$C_{34}H_{68}N_2O_3$
 MW = 552.93 g·mol⁻¹
 Mass = 369 mg
 Yield = 46%
 Yellow oil

¹ H (CDCl ₃ , 400 MHz)	δ 4.31 (s, 4H), 3.26 (q, <i>J</i> = 7.5 Hz, 4H), 3.10 (q, <i>J</i> = 7.6 Hz, 4H), 1.54 (m, 8H), 1.25 (m, 36H), 0.88 (m, 12H)
¹³ C (CDCl ₃ , 101 MHz)	δ 168.6, 168.6, 68.5, 68.5, 48.3, 47.5, 46.9, 45.9, 32.1, 29.8, 29.8, 29.7, 29.7, 29.6, 29.5, 29.5, 28.9, 27.6, 27.2, 26.9, 26.9, 22.8, 22.0, 20.8, 14.3, 11.5, 11.2, 11.2

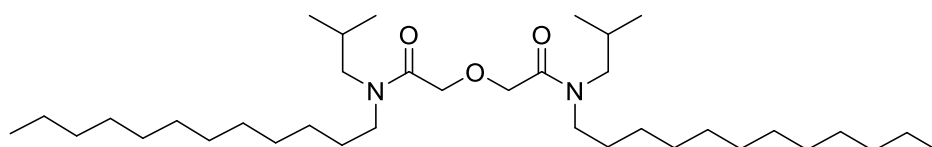
***N,N'*-dibutyl-*N,N'*-didodecyldiglycolamide**



$C_{36}H_{72}N_2O_3$
MW = 580.98 g·mol⁻¹
Mass = 369 mg
Yield = 46%
Yellow oil

¹ H (CDCl ₃ , 400 MHz)	δ 4.38 (bs, 4 H), 3.22 (m, 4 H), 3.09 (m, 4 H), 1.45 (m, 8 H), 1.25 (m, 40 H), 0.93 (t, <i>J</i> = 7.4 Hz, 3 H), 0.88 (t, <i>J</i> = 6.8 Hz, 9H)
¹³ C (CDCl ₃ , 101 MHz)	δ 169.1, 169.1, 68.5, 46.9, 46.8, 46.3, 45.8, 32.1, 30.8, 29.9, 29.9, 29.9, 29.8, 29.8, 29.8, 29.7, 29.7, 29.6, 29.5, 29.5, 29.5, 29.5, 28.8, 27.6, 27.4, 26.8, 22.8, 20.2, 20.0, 20.0, 14.2, 14.0, 13.9

***N,N'*-diisobutyl-*N,N'*-didodecyldiglycolamide**



$C_{36}H_{72}N_2O_3$
MW = 580.98 g·mol⁻¹
Mass = 225 mg
Yield = 40%
Yellow oil

¹ H (CDCl ₃ , 400 MHz)	δ 4.32 (m, 4 H), 3.29 (t, <i>J</i> = 7.5 Hz, 2 H), 3.17 (m, 4 H), 3.01 (d, <i>J</i> = 7.5 Hz, 2 H), 1.93 (m, 2 H), 1.51 (m, 4 H), 1.25 (m, 36 H), 0.88 (m, 18 H)
¹³ C (CDCl ₃ , 101 MHz)	δ 169.0, 168.9, 69.0, 53.8, 52.4, 47.2, 46.0, 31.9, 29.6, 29.3, 28.8, 27.5, 27.3, 27.1, 26.9, 26.7, 22.7, 20.2, 19.9, 14.1

9. Protocole des essais d'extraction liquide-liquide de l'uranium

1) Etape d'extraction

- 900 μL de phase organique et 900 μL de phase aqueuse ($O/A^* = 1$) sont contactés pendant 30 min à 22 °C.
- Le milieu est centrifugé 5 min à 13400 rpm.
- Les deux phases sont ensuite séparées.

2) Etape de dés extraction sélective du Fe^{3+}

- 600 μL de phase organique et 600 μL d'une solution d'oxalate d'ammonium à 0,3 M ($O/A^* = 1$) sont contactés pendant 30 min à 45 °C.
- Le milieu est centrifugé 5 min à 13400 rpm.
- Les deux phases sont ensuite séparées.

3) Etape de dés extraction sélective de l' UO_2^{2+}

- 200 μL de phase organique et 1000 μL d'une solution de carbonate d'ammonium à 1,0 M ($O/A^* = 0,2$) sont contactés pendant 30 min à 45 °C.
- Le milieu est centrifugé 5 min à 13400 rpm.
- Les deux phases sont ensuite séparées.

* *Ratio entre le volume de phase organique et le volume de phase aqueuse*

10. Protocole des essais d'extraction liquide-liquide des terres rares

1) Etape de pré-équilibre de la phase organique

- 600 μL de phase organique et 1200 μL d'une solution acide, correspondant au milieu exploité lors de l'étape d'extraction ($O/A^* = 0,5$), sont contactés pendant 30 min à 22 °C.
- Le milieu est centrifugé 2 min à 13400 rpm.
- La phase aqueuse est enlevée et l'opération est répétée une deuxième fois.
- Les deux phases sont ensuite séparées.

2) Etape d'extraction

- 450 μL de phase organique et 450 μL de phase aqueuse ($O/A^* = 1$) sont contactés pendant 30 min à 22 °C.
- Le milieu est centrifugé 2 min à 13400 rpm.
- Les deux phases sont ensuite séparées.

3) Etape de désextraction

- 200 μL de phase organique et 1000 μL d'une solution de *N,N,N',N'*-tétraéthylglycolamide (TEDGA) à 0,2 M et d'acide oxalique à 0,5 M dans l'acide nitrique 1 M ($O/A^* = 0,2$) sont contactés pendant 15 min à 22 °C.
- Le milieu est centrifugé 2 min à 13400 rpm.
- Les deux phases sont ensuite séparées.

* *Ratio entre le volume de phase organique et le volume de phase aqueuse*

11. DFT (Density Functionnal Theory - Théorie de la Fonctionnelle de la Densité)

Les calculs de chimie théorique ont été réalisés par le Dr. Dominique Guillaumont du Laboratoire des Interactions Ligands-Actinides (LILA) du CEA Marcoule.

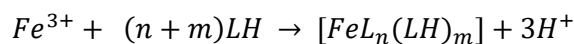
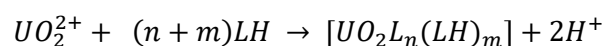
La DFT a été utilisée dans ce travail afin d'évaluer l'affinité théorique d'un ligand pour un cation (UO_2^{2+} ou Fe^{3+}), pour des calculs de pKa théoriques et en complément de deux techniques différentes :

- **La spectroscopie infrarouge** : les mesures infrarouge ont été complétées par des calculs de chimie quantique afin d'aider à l'interprétation des spectres. Pour cela, les modèles de complexe $[UO_2L_2]$ ont été fixés dans le cas de UO_2^{2+} et $[FeL_3]$ dans le cas du Fe^{3+} . Ces modèles, bien que non-représentatifs du mode de coordination de chaque ligand analysé par infrarouge, permettent tout de même d'aider à l'attribution des fréquences de vibration des fonctions qui participent à la coordination.

- **La spectroscopie EXAFS** : des structures ont été construites et optimisées par DFT puis les coordonnées atomiques de ces structures ont été injectées dans le programme FEFF afin de procéder aux ajustements.

En amont des synthèses organiques, des calculs de chimie quantique sont effectués afin d'évaluer l'affinité des nouvelles familles de molécules pour UO_2^{2+} et pour le Fe^{3+} . Pour effectuer ces calculs, des hypothèses sont faites sur la spéciation des cations en phase organique, hypothèses basées sur des données expérimentales obtenues pour des systèmes extractants voisins⁷⁴ ou grâce aux stœchiométries obtenues expérimentalement par ESI-MS.

Ces calculs reposent sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Il s'agit de déterminer l'énergie de formation des complexes M^{n+} -ligands. Pour un extractant acide, la réaction de complexation avec UO_2^{2+} ou le Fe^{3+} peut respectivement s'écrire :



Avec :

- L : ligand déprotoné
- LH : ligand protoné
- n : nombre de ligands déprotonés
- m : nombre de ligands protonés

Les variations d'énergie (ΔH) associées à cette réaction sont calculées par DFT. Ces calculs ne permettent pas de prédire quantitativement le coefficient de distribution de l'ion uranyle du fait de la complexité des mécanismes chimiques entrant en jeu lors de l'extraction (solvatation/désolvatation des espèces en phases aqueuse et organique, complexation, coextraction d'eau ou d'acide, etc.). En revanche, ils permettent de classer les molécules par ordre d'affinité « intrinsèque » pour un cation.

L'obtention de molécules très affines pour l'uranyle est l'une des cibles de ce travail de thèse. Ces calculs sont par conséquent très utiles pour éliminer les structures les moins affines et pour optimiser les substituants d'un motif moléculaire afin d'augmenter son affinité vis-à-vis du cation. Les données d'entrée nécessaires pour ces calculs sont :

- **La stœchiométrie du complexe** métallique formé : nombre de molécules extractantes (n et m).
- **Le mode de coordination du ligand** autour du cation : fonctions extractantes liées au métal en sphère interne ou en sphère externe.

Ces données n'étant pas disponibles pour des nouvelles familles de molécules, il a été nécessaire de faire des hypothèses quant à la stœchiométrie et la chimie de coordination. Afin de limiter les erreurs, les calculs ont été effectués en considérant plusieurs stœchiométries de complexes et plusieurs modes de coordination. Les modes de coordination de plus basse énergie (donc les plus favorables) ont ensuite été retenus. Pour le cas des molécules bifonctionnelles bidentates, les modèles retenus ont été inspirés des résultats obtenus avec les amidophosphonates.

Les calculs d'énergie sont effectués en plusieurs étapes :

- **Optimisation de la géométrie des ligands libres** LH et L : recherche des conformations des ligands libres d'énergie minimum, par minimisation d'énergie.
- **Optimisation de la géométrie des complexes** pour chaque stœchiométrie et mode de coordination envisagés : recherche des conformations des complexes d'énergie minimum.
- **Calcul des énergies et des corrections thermodynamiques** à partir du calcul des fréquences de vibration pour la conformation d'énergie minimum du complexe et du ligand libre. Les contributions translationnelles, rotationnelles et vibrationnelles sont déterminées et sont calculées dans l'approximation harmonique. La contribution conformationnelle à l'entropie n'est pas calculée. Si les variations d'enthalpie sont calculées avec une bonne précision, les calculs des variations d'enthalpie libre sont moins précis en raison de la difficulté à déterminer tous les effets entropiques.

Pour l'ensemble du mémoire, seules les variations d'enthalpie sont reportées.

Les calculs ont été réalisés grâce au logiciel Gaussian 09 (Frisch 2009) en utilisant les paramètres suivants : fonctionnelle B3LYP, base atomique 6-31G(d) sur les atomes légers, potentiel effectif RECP à petit cœur sur l'uranium, calculs sans modèle de solvant. Afin de simplifier les calculs pour les complexes, les longues chaînes alkyles éloignées des sites de complexation sont remplacées et modélisées par des protons, des méthyles ou des éthyles. Les structures des modèles représentées dans l'ensemble du manuscrit ne laissent apparaître que les protons des fonctions acides, les autres protons étant enlevés par soucis de clarté.

12. Spectrophotométrie UV-visible

Méthode physique

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer une constante de stabilité d'un complexe comme la potentiométrie, la RMN ou l'extraction liquide-liquide. La spectrophotométrie UV-visible a été choisie car la présence du motif *N*-oxyde pyridine dans la structure des NOPP entraîne une forte absorption dans l'UV (transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ entre 200 et 400 nm) ce qui permet d'utiliser de faibles quantités de ligands et de cations.

L'analyse spectrophotométrique repose sur la loi de Beer-Lambert (Équation 5). Elle permet de calculer la densité optique transmise après passage du faisceau lumineux à travers une épaisseur donnée (l) d'une solution d'un composé dans une matrice non absorbante selon l'équation ci-dessous :

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \cdot l \cdot C$$

Équation 5

- A_{λ} : densité optique de la solution étudiée, à la longueur d'onde λ
- l : épaisseur de la solution traversée (en cm)
- C : concentration molaire du composé ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
- ε_{λ} : coefficient d'absorption molaire ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

La loi de Beer-Lambert étant additive, elle peut s'écrire selon l'Équation 6, pour un mélange contenant n espèces absorbantes :

$$A_{\lambda} = \sum_{i=0}^n \varepsilon_{\lambda}^i \cdot l \cdot C^i$$

Équation 6

Cette loi n'est vérifiée que dans certaines conditions :

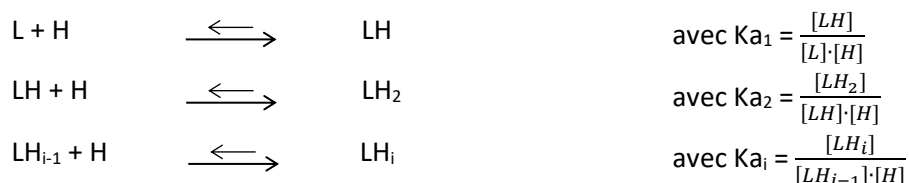
- La lumière utilisée doit être monochromatique.
- Les concentrations doivent être faibles.
- La solution ne doit être ni fluorescente ni hétérogène.
- L'échantillon ne doit pas donner lieu à des transformations photochimiques.

Les spectres d'absorption de solutions contenant deux espèces absorbantes X et Y avec $[X] + [Y] = \text{constante}$, peuvent présenter une ou plusieurs longueurs d'onde caractéristiques pour laquelle $\varepsilon_{X(\lambda)} = \varepsilon_{Y(\lambda)}$. Ces points π sont appelés **points isobestiques**. Lorsque tous les spectres enregistrés se croisent en un ou plusieurs points isobestiques, la présence de seulement deux espèces absorbantes en solution est probable. En revanche, l'absence de points d'intersection indique la présence vraisemblable d'au moins trois espèces absorbantes en solution.²⁴⁹

Equilibres et constantes

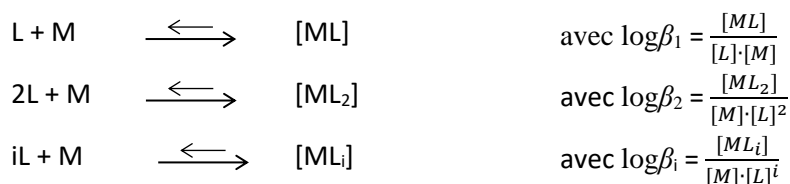
Les charges des espèces chimiques, ligands, complexes et protons, sont omises dans ce qui suit par souci de clarté.

Les équilibres successifs de protonation d'un ligand L sont définis de la manière suivante :



Les constantes apparentes d'acidité K_{ai} sont déterminées à partir des concentrations des espèces en solution à l'équilibre. On considère que les coefficients d'activité des espèces varient très peu et sont très proches de l'unité.

Les équilibres de complexation s'écrivent de façon similaire et ne tiennent également compte que des concentrations des espèces en solution à l'équilibre.



Les constantes K_i sont également des constantes apparentes. Les résultats seront présentés en $\log \beta$ avec $\beta_i = \sum K_i$, soit $\beta_1 = K_1$, $\beta_2 = K_1 + K_2$ et $\beta_i = K_1 + K_2 \dots + K_i$.

Méthode numérique

L'exploitation mathématique des spectres expérimentaux s'appuie sur une résolution matricielle de la loi de Beer-Lambert. Ainsi, si n spectres sont acquis à m longueurs d'onde dans des conditions de concentrations différentes, pour p espèces absorbantes, la loi de Beer-Lambert s'écrit alors selon l'Équation 7 :

$$A = l \cdot E \cdot C$$

Équation 7

- A : matrice $m \times n$ dont chaque colonne est un spectre expérimental
- l : longueur de la cuve
- C : matrice $p \times n$ dont les colonnes contiennent les concentrations de chaque espèce absorbante dans chaque échantillon
- E : matrice $m \times p$ dont les colonnes contiennent les spectres d'absorption propres aux différentes espèces

La méthode d'analyse de ces données consiste tout d'abord à déterminer le nombre d'espèces absorbantes, c'est-à-dire le nombre d'équilibres de protonation ou de complexation mis en jeu. Le nombre d'équilibres est la dimension p des matrices E et C. Les valeurs des constantes pK_{a_i} ou $\log\beta_i$ sont optimisées en utilisant les logiciels HypSpec²⁵⁰ et Specfit.¹⁴⁶⁻¹⁴⁷ Les valeurs sont ajustées jusqu'à ce que le produit des deux matrices E et C reproduise au mieux la matrice des absorbances expérimentales.

Conditions expérimentales

Deux techniques d'analyse principales peuvent être utilisées pour la détermination de constantes d'équilibre par spectrophotométrie UV-visible : la méthode d'analyse en mode batch et la méthode d'analyse en mode continu.

La **méthode d'analyse en mode batch** consiste à réaliser plusieurs solutions contenant différents ratios [métal]/[ligand], l'une des deux concentrations étant constante. Cette méthode peut donc être réalisée de deux façons différentes :

- *Méthode d'analyse en mode batch par suivi du ligand*

Lorsque le cation n'absorbe pas ou trop peu en UV-Visible (cas de H^+ notamment), la détermination des constantes de protonation et de complexation s'effectue par ajouts croissants de cation pour une concentration constante en ligand, tout en maintenant un volume identique, en suivant les modifications spectrales des bandes d'absorption du ligand dans l'UV (entre 200 et 400 nm).

- *Méthode d'analyse en mode batch par suivi du cation*

Lorsque le cation absorbe fortement dans l'UV-Visible, la méthode par suivi du ligand reste applicable, puisque l'absorption des cations (dans le visible) ne se trouve pas dans le même domaine de longueur d'onde que celle des ligands (dans l'UV). Cependant, on peut également préparer des solutions par ajouts croissants de ligand pour une concentration constante en cation, tout en maintenant un volume identique, en suivant les modifications spectrales des bandes d'absorption du cation dans le visible.

La **méthode d'analyse en mode continu** consiste à ajouter progressivement une solution de cation dans une solution unique de ligand et de suivre les modifications spectrales des bandes d'absorption du ligand dans l'UV (entre 200 et 400 nm). Pour rendre la méthode applicable et interprétable, la solution de cation doit être suffisamment concentrée et la solution de ligand initiale

doit contenir un volume relativement grand, le but étant de limiter l'effet de dilution. Cet effet de dilution minime sera corrigé et l'absorbance recalculée par les logiciels de traitement des données. Cette méthode est également applicable par ajout progressif d'une solution de ligand suffisamment concentrée dans une solution de cation.

Ces deux méthodes ont leurs avantages et leurs inconvénients. La méthode d'analyse en mode batch a l'avantage principal d'être plus précise si chaque réactif est pesé (densité mesurée pour chaque réactif). L'inconvénient principal de cette méthode est qu'elle est chronophage à cause de la réalisation de plusieurs solutions et de la mesure préalable des densités de chaque solution de réactifs. À l'inverse, la méthode d'analyse en continu est moins précise car différents paramètres ne peuvent pas être pris en compte (contraction volumique, etc.). De plus, les cinétiques de complexation ou décomplexation doivent être prises en compte pour stabiliser les solutions avant l'enregistrement des spectres.

13. Spectromètre de masse à ionisation électrospray (ESI-MS)

Les analyses ESI-MS et l'interprétation des spectres ont été réalisés en collaboration avec le Dr. Laurence Berthon, le Dr. Julie Muller et Georges Saint Louis du Laboratoire des Interactions Ligands-Actinides (LILA) du CEA Marcoule.

Description de la technique

La spectrométrie de masse permet d'identifier les espèces d'une solution, après leur ionisation et leur transfert en phase gazeuse, en fonction de leur rapport masse/charge (m/z). L'appareil utilisé est un spectromètre de masse Bruker Esquire LC (Figure 154) constitué :

- D'une source d'ionisation électrospray,
- D'un analyseur du type piège à ions quadripolaire (ou trappe ionique) qui assure la séparation des ions suivant leur rapport m/z ,
- D'un détecteur qui mesure l'abondance relative de chaque ion.

La technique d'ionisation par électronébulisation (electrospray ionisation ou ESI) est considérée comme une méthode d'ionisation douce qui permet d'analyser des complexes en solution en préservant les interactions métal-ligand. L'appareil a été nucléarisé pour pouvoir travailler sur un grand nombre d'actinides.

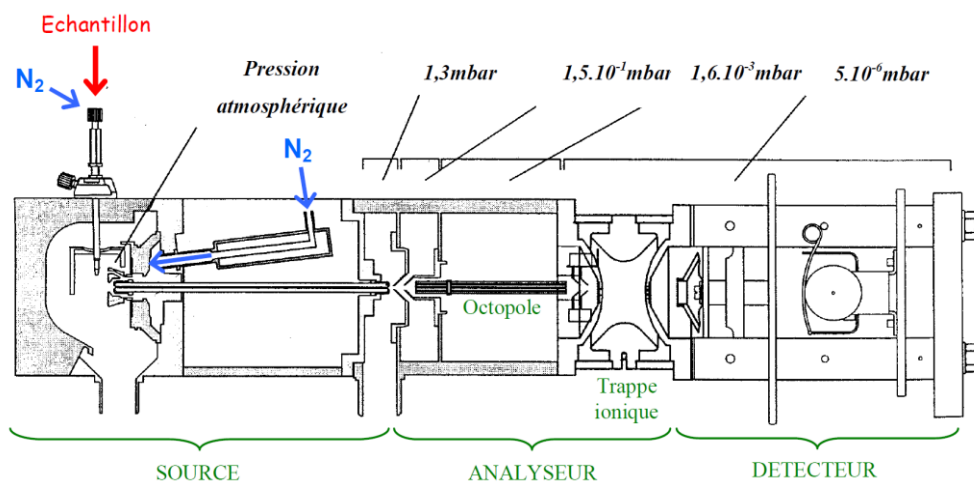


Figure 154 : Schéma du spectromètre de masse Bruker Esquire LC

Source d'ionisation électrospray – Principe de l'ionisation

L'électrospray est un mode d'ionisation à pression atmosphérique. Comme le montre la Figure 155, l'échantillon est introduit, dans l'appareil, au moyen d'un pousse seringue par l'intermédiaire d'un capillaire dont l'extrémité traverse une aiguille métallique portée à un potentiel de plusieurs kilovolts (typiquement 3 à 5 kV pour la détection d'ions positifs).

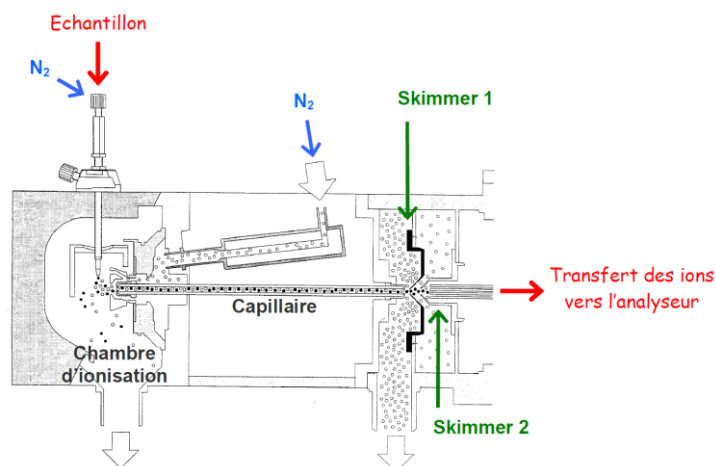


Figure 155 : Interface électrospray du spectromètre Bruker Esquire LC

Le champ électrique intense appliqué à la sortie de l'aiguille de nébulisation provoque la formation d'un nuage de gouttelettes chargées positivement ou négativement selon le mode d'ionisation. Celui-ci est canalisé par une contre-électrode qui permet de diriger le faisceau ionique vers l'interface de l'analyseur. Un flux d'azote chaud à contre-courant du trajet des ions conduit à l'évaporation progressive du solvant. Le premier effet est la diminution de la taille des gouttelettes accompagnée d'une augmentation de la densité de charge au sein de la solution. Lorsque les forces de répulsions électrostatiques sont égales aux forces de tension de surfaces, la gouttelette devient instable et explose en formant des gouttelettes de seconde génération, beaucoup plus petites et ainsi de suite sur plusieurs générations. Après plusieurs étapes de désintégration, la densité de charge de la gouttelette devient telle que le champ électrique local, très intense conduit à la désorption des ions (Figure 156).

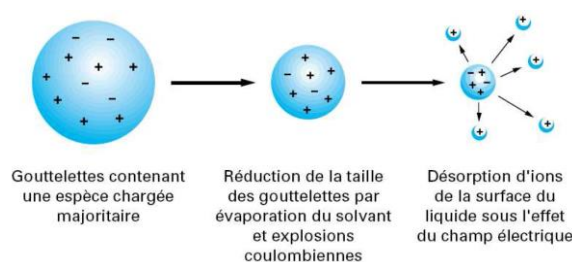


Figure 156 : Processus d'ionisation

La nébulisation de la solution est liée à la fois au champ électrique et au flux d'azote chaud coaxial à contre-courant dans le capillaire. Ce flux permet également de faciliter la désolvatation des espèces chargées. La taille des gouttelettes diminue ensuite avec l'évaporation du solvant par explosions coulombiennes successives (division spontanées de la gouttelette chargée en gouttelettes plus petites, provoquées par une charge spécifique très élevée). Au-delà d'une certaine limite, la valeur du champ électrique est telle qu'il y a éjection de molécules chargées. Les ions ainsi formés sont ensuite guidés à l'aide de potentiels électriques appliqués sur deux cônes d'échantillonnage successifs, appelés skimmers. En modulant le premier potentiel de cône (skimmer 1), il est possible de

faire varier l'énergie des collisions et ainsi provoquer une fragmentation plus ou moins importante en fonction de la tension appliquée. Ceci permet d'évaluer la stabilité relative des espèces ionisées.

L'analyseur : piège à ions quadripolaire

L'interface de transmission, constituée de lentilles de focalisation et de multipôles va focaliser le jet d'ions sur une trajectoire z . Ensuite la trappe à ions constituée d'une électrode d'entrée, d'une électrode de sortie ainsi que d'une électrode annulaire va permettre de :

- 1) Piéger des ions (piégeage),
- 2) Mesurer la masse des ions accumulés (éjection),
- 3) Isoler un ion (isolation),
- 4) Fragmenter un ion (fragmentation).

Pour réaliser un spectre de masse simple (MS), les étapes 1) et 2) sont enchainées. La détection des espèces ionisées en phase gazeuse est rendue possible par un balayage en amplitude d'une tension RF (radio-fréquence) sur l'électrode circulaire. Ceci a pour effet d'éjecter successivement les ions de l'analyseur vers le détecteur. Pour réaliser un spectre MS^n , les étapes 3) et 4) sont ajoutées et enchainées n fois. Ces spectres permettent d'obtenir des informations sur la structure moléculaire d'un composé et également de préciser la stabilité d'un composé ionisé.

Le détecteur

Le détecteur du spectromètre de masse transforme un courant ionique très faible (de l'ordre de 10^{-13} à 10^{-17} A) arrivant de l'analyseur en un signal mesurable. Le courant ionique est donc amplifié par un multiplicateur d'électrons, constitué d'une série de plaques appelées dynodes.

Conditions expérimentales

Pour notre étude, les spectres de masse ont été obtenus en mode d'ionisation positif avec une tension de 4 kV et en mode d'ionisation négatif avec une tension de 3,5 kV appliquée au capillaire. Un débit d'azote de $5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ est utilisé à la fois pour la désolvatation et pour la nébulisation avec une pression de 5 psi. Les échantillons sont injectés avec un débit de $90 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ dans la source électrospray à l'aide d'un pousse-seringue. Les solutions injectées sont des phases organiques à l'équilibre après extraction liquide-liquide. La température de la source est de $250 \text{ }^\circ\text{C}$ et la tension de cône comprise entre 20 et 90 V pour les deux modes d'ionisation. Les spectres sont acquis sur une gamme de rapport m/z variant de 45 à 2200 avec un « trap drive » égal à 50 ou 90 selon les cas.

14. Spectroscopie EXAFS : principe et méthode

Les analyses EXAFS et l'interprétation des spectres ont été réalisés en collaboration avec le Dr. Thomas Dumas du Laboratoire des Interactions Ligands-Actinides (LILA) du CEA Marcoule.

L'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) est une technique d'analyse utilisant l'interaction entre un rayonnement X monochromatique et la matière. Les rayons X utilisés en EXAFS sont produits par rayonnement synchrotron. La spectroscopie d'absorption X permet d'accéder à la nature et à la position des atomes voisins de l'atome absorbeur et se révèle être un outil intéressant pour l'étude non destructive de la spéciation des actinides.²⁵¹⁻²⁵³

Le principe repose sur l'effet photoélectrique par absorption d'un photon X et éjection d'un électron d'une couche profonde (K, L, etc.) de l'atome absorbeur vers le continuum interatomique (Figure 157). L'atome absorbeur est alors excité, et différents mécanismes vont permettre de le relaxer comme l'émission d'un rayonnement de fluorescence X. Ce phénomène a lieu lorsqu'un électron de plus grande énergie revient à un état d'énergie plus faible, émettant ainsi un photon X caractéristique de l'atome photoabsorbeur. Pour obtenir la partie EXAFS du spectre, il faut que l'énergie incidente des photons soit sensiblement supérieure à l'énergie d'ionisation E_0 de l'électron de cœur considéré.

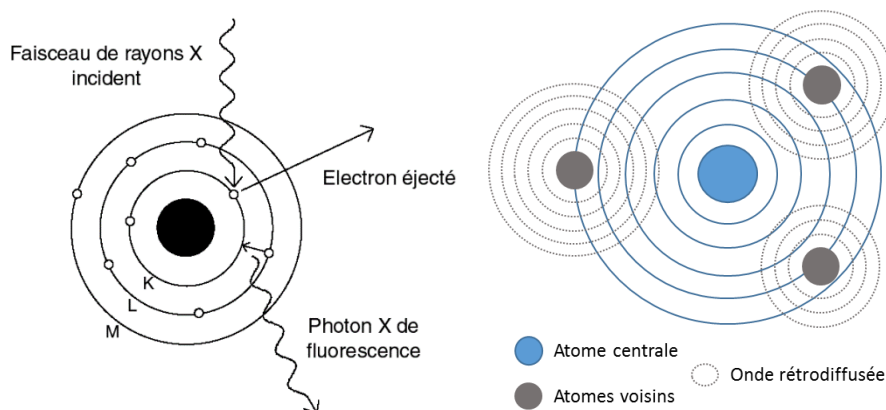


Figure 157 : Schéma de principe de l'EXAFS. À gauche : représentation schématique de l'effet photoélectrique par absorption d'un photon X et éjection d'un électron de couche profonde. À droite : rétrodiffusion de l'onde produite par le photoélectron des atomes voisins de l'atome central

Dans le cas du seuil K du fer et L_{III} de l'uranium, ces énergies de liaison sont respectivement de 7112 eV et 17166 eV. Le photoélectron est rétrodiffusé par les premiers voisins de l'atome dont il a été éjecté (Figure 157). Il se produit des phénomènes d'interférence entre l'électron éjecté de l'atome et les nuages électroniques des atomes environnants. Ce sont ces interférences qui se traduisent sur le spectre d'absorption par la présence d'oscillations amorties.

La Figure 158 présente l'allure d'un spectre d'absorption des rayons X. Comme le montre cette figure, un spectre XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) est composé de trois régions d'intérêt (pré-seuil, XANES et EXAFS), associées à différents phénomènes physiques.

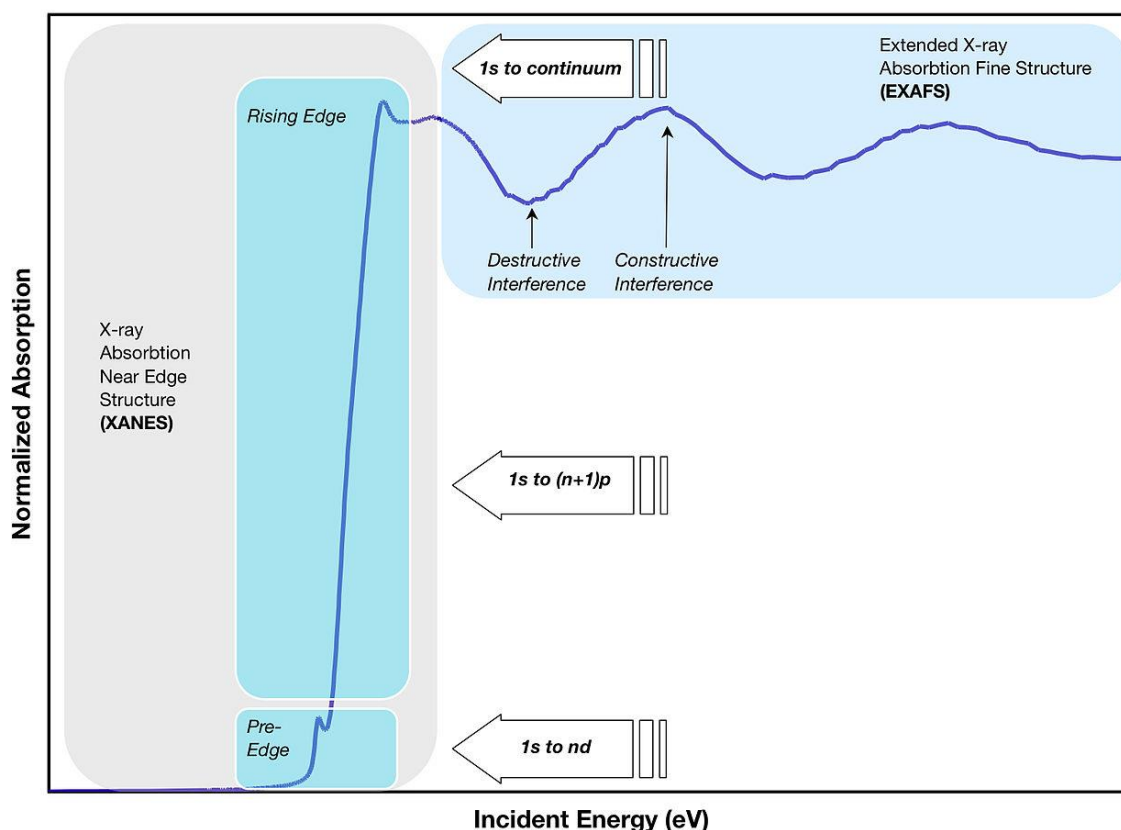


Figure 158 : Spectre XAFS avec distinction des trois régions d'intérêt : pré-seuil, XANES et EXAFS

L'absorption des rayons X au **pré-seuil** correspond à un phénomène de photoexcitation qui met en jeu des transitions électroniques depuis des niveaux d'énergie profonds vers des niveaux complètement, ou partiellement vides, généralement $1s \rightarrow 3d$ pour les seuils K des métaux de transition. Au seuil K, un électron s n'est excité que vers des orbitales atomiques de symétrie p . Par ailleurs, les transitions vers les états d sont théoriquement interdites. Cependant, des transitions quadrupolaires sont autorisées pour les sites centrosymétriques de type octaèdre, plan carré, etc.^{162, 254-255} De plus, pour les sites non-centrosymétriques, une combinaison partielle des orbitales p et d est possible. La transition dipolaire devient donc partiellement autorisée. La transition électrique est alors mixte « dipolaire-quadrupolaire », ce qui implique une intensité du pré-seuil plus importante.

Le spectre **XANES** correspond à la partie du spectre XAFS située de part et d'autre du seuil d'absorption, et s'étend environ jusqu'à 50 eV après le seuil. Le seuil d'absorption correspond au phénomène de photo-ionisation, où un électron d'une couche profonde est éjecté vers le continuum interatomique. La discontinuité K d'un seuil d'absorption correspond à l'ionisation de la couche $n = 1$ (électron $1s$). Il existe trois discontinuités d'absorption L, notées L_I , L_{II} , L_{III} , qui correspondent respectivement à l'ionisation des sous-couches $2s$, $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$. Les discontinuités K et L d'un élément de numéro atomique Z , sont situées dans des domaines d'énergie bien distincts. De plus, le potentiel d'ionisation d'un électron de cœur varie avec le numéro atomique de l'atome excité. Il varie aussi de quelques électron-volts en fonction de sa charge électrique. La position du seuil d'absorption d'un spectre XANES renseigne donc sur la nature du photoabsorbeur, mais aussi sur son degré d'oxydation au sein du matériau sondé.

Le spectre **EXAFS** correspond à la région du spectre XAFS située entre quelques dizaines d'électron-volts et environ 1000 eV après le seuil d'absorption. Il permet d'étudier l'environnement local d'un élément par le choix de l'un de ses seuils d'absorption. Cette technique est donc particulièrement bien adaptée à cette étude puisqu'elle permet d'étudier la spéciation de l'U(VI) et du Fe(III). Les distances absorbeurs-voisins sont obtenues en simulant les oscillations EXAFS (Figure 159 à gauche) extraites du spectre d'absorption, constituées d'une somme de sinusoïdes amorties, correspondant chacune à un chemin de diffusion. L'analyse des différentes composantes de ces signaux s'effectue par analyse de Fourier. Les paramètres structuraux sont ainsi obtenus par ajustement de la courbe expérimentale à une courbe théorique.

Les mesures EXAFS ont été réalisées au synchrotron SOLEIL à Saint-Aubin, sur la ligne de lumière MARS, dédiée à l'étude d'échantillons radioactifs. Cette ligne comporte un monochromateur à double cristaux refroidi par eau et les spectres sont enregistrés en mode fluorescence. Les spectres d'absorption X ont été enregistrés au seuil K du fer (7112 eV) et L_{III} de l'uranium (17 166 eV).²⁵⁶ Le traitement des données a été effectué avec le code Athena.¹⁵³

A partir du spectre d'absorption, on exprime le vecteur d'onde du photoélectron, appelé k , comme une fonction de l'énergie du photon incident :

$$k = \sqrt{\frac{2m_e(E - E_0)}{h^2}}$$

Équation 8

Avec :

- m_e : masse de l'électron
- h : constante de Planck
- E : énergie du photon incident
- E_0 : énergie d'ionisation

Le signal EXAFS, fonction du vecteur d'onde k , s'exprime de la façon suivante :

$$\chi(k) = \sum_{i=1}^N \frac{N_i S_0^2 f_i(k) e^{-2\sigma_i^2 k^2} e^{\frac{-2r_i}{\lambda_i(k)}}}{kr_i^2} \sin(2kr_i + \alpha_i(k))$$

Équation 9

Avec :

- N_i : le nombre d'atomes voisins
- S_0^2 : le terme de réduction d'amplitude dû aux effets multi-électroniques
- $f_i(k)$: l'amplitude de rétrodiffusion de l'onde
- σ_i^2 : le facteur de Debye-Waller

- r_i : la distance moyenne entre l'atome excité et les atomes rétrodiffuseurs
- $\lambda_i(k)$: le libre parcours moyen du photoélectron
- $\alpha_i(k)$: le déphasage dû à l'atome central et aux atomes rétrodiffuseurs

La résolution des spectres EXAFS consiste donc, en partie, à la détermination des divers paramètres structuraux comme les distances interatomiques (R), le nombre d'atomes voisins (N) mais aussi le facteur de Debye-Waller (σ^2). Ce signal est souvent multiplié par une puissance de k (en général k^3 , Figure 159 à droite) afin de renforcer le signal à haut k . L'analyse par transformée de Fourier des oscillations donne la distribution des atomes voisins autour de l'atome absorbeur en fonction de leur distance.

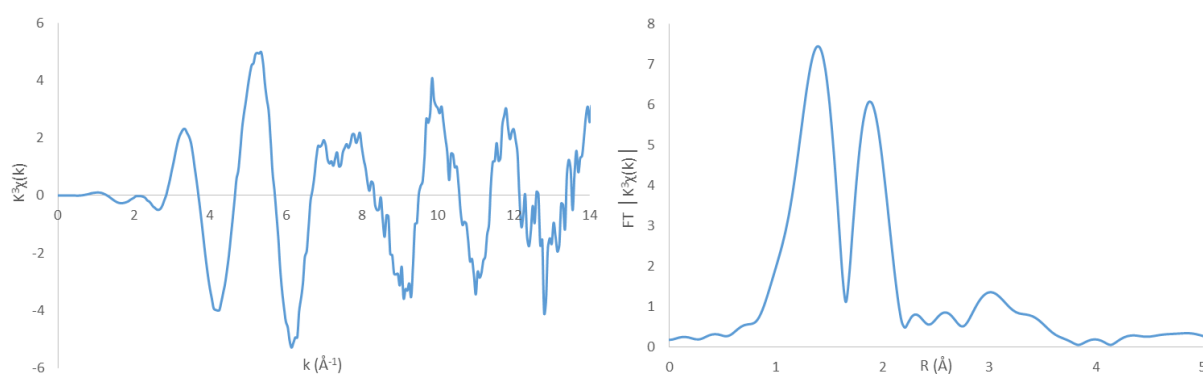


Figure 159 : À gauche : oscillations EXAFS. À droite : transformée de Fourier des oscillations EXAFS (fonction de distribution pseudo-radiale) d'un échantillon contenant de l'uranyle.

Afin d'ajuster les données EXAFS, des structures moléculaires hypothétiques ont été construites grâce à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT - Density Functionnal Theory). Différentes structures ont ainsi été testées pour chaque échantillon. À partir des coordonnées atomiques de ces structures, le programme FEFF a été utilisé pour calculer les contributions de chaque chemin de diffusion (simple et multiple) afin d'extraire pour chacun la phase et l'amplitude des oscillations.¹⁵² Ces phases et amplitudes sont ensuite utilisées comme données d'entrée dans le programme Artemis pour ajuster les données expérimentales.¹⁵³ L'écart entre les données ajustées et expérimentales est évalué par le calcul du R-factor basé sur la méthode des moindres carrés. On considère généralement qu'un ajustement est correct lorsque le R-factor est inférieur à 5%. Ce coefficient est à considérer en dernier lieu, lorsque l'ajustement est terminé et qu'il ne comporte aucune aberration (distances correctes, facteurs de Debye-Waller positifs, incertitudes relativement faibles, etc.).

Bibliographie

1. Réseau de Transport d'Electricité *Bilan électrique français 2016*; 2016.
2. Poinssot, C.; Bourg, S.; Ouvrier, N.; Combernoux, N.; Rostaing, C.; Vargas-Gonzalez, M.; Bruno, J., Assessment of the environmental footprint of nuclear energy systems. Comparison between closed and open fuel cycles. *Energy* **2014**, *69*, 199-211.
3. OECD/NEA IAEA, *Uranium 2016: Resources, Production and Demand*. OECD Publishing: Paris, 2016.
4. World Nuclear Association, Supply of Uranium. <http://www.world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/uranium-resources/supply-of-uranium.aspx> (accessed December 2016).
5. Gabriel, S.; Baschwitz, A.; Mathonniere, G.; Eleouet, T.; Fizaine, F., A critical assessment of global uranium resources, including uranium in phosphate rocks, and the possible impact of uranium shortages on nuclear power fleets. *Ann. Nucl. Energy* **2013**, *58*, 213-220.
6. Yanagi, T., Chemical Composition of Continental Crust and the Primitive Mantle. In *Arc Volcano of Japan*, Springer: 2011.
7. European Fertilizer Manufacturers' Association, Production of phosphoric acid. In *Best available techniques for pollution and control in the European Fertilizer Industry, 2000*; Vol. Booklet 4 of 8.
8. Beltrami, D.; Cote, G.; Mokhtari, H.; Courtaud, B.; Moyer, B. A.; Chagnes, A., Recovery of Uranium from Wet Phosphoric Acid by Solvent Extraction Processes. *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2014**, *114* (24), 12002-12023.
9. Singh, D. K.; Mondal, S.; Chakravartty, J. K., Recovery of Uranium from Phosphoric Acid: A Review. *Solvent Extraction and Ion Exchange* **2016**, *34* (3), 201-225.
10. Hill, C.; Guillaneux, D.; Berthon, L.; Madic, C., Sanex-Btp process development studies. *J. Nucl. Sci. Technol.* **2002**, (Suppl. 3), 309-312.
11. Rostaing, C.; Poinssot, C.; Warin, D.; Baron, P.; Lorraina, B., Development and Validation of the EXAm Separation Process for Single Am Recycling. *Procedia Chemistry* **2012**, *7*, 367-373.
12. 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* **2010**, *98* (4), 193-201.
13. 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* **2005**, *93* (6), 351-355.
14. Binnemans, K.; Jones, P. T.; Blanpain, B.; Van Gerven, T.; Yang, Y.; Walton, A.; Buchert, M., Recycling of rare earths: a critical review. *Journal of Cleaner Production* **2013**, *51*, 1-22.
15. U.S. Department of Energy *2011 Critical Materials Strategy*; 2011.
16. Bunus, F.; Dumitrescu, R., Simultaneous extraction of rare earth elements and uranium from phosphoric acid. *Hydrometallurgy* **1992**, *28* (3), 331-8.
17. Bunus, F.; Miu, I.; Dumitrescu, R., Simultaneous recovery and separation of uranium and rare earths from phosphoric acid in a one-cycle extraction-stripping process. *Hydrometallurgy* **1994**, *35* (3), 375-89.
18. Singh, D. K.; Anitha, M.; Yadav, K. K.; Kotekar, M. K.; Vijayalakshmi, R.; Singh, H., Simultaneous recovery of yttrium and uranium using D2EHPA-TBP and DNPPA-TOPO from phosphoric acid. *Desalin. Water Treat.* **2012**, *38* (1-3), 292-300.
19. Sanghani, R., Novel Technique for Purification of Fertilizer Phosphoric Acid with Simultaneous Uranium Extraction. *Procedia Eng.* **2014**, *83*, 225-232.
20. Bru, K.; Christmann, P.; Labbé, J.-F.; Lefebvre, G. *Panorama mondial 2014 du marché des Terres Rares*; BRGM: 2015.
21. Hower, J.; Granite, E.; Mayfield, D.; Lewis, A.; Finkelman, R., Notes on Contributions to the Science of Rare Earth Element Enrichment in Coal and Coal Combustion Byproducts. *Minerals* **2016**, *6* (2), 32.
22. Enghag, P., *Encyclopedia of the Elements: Technical Data - History - Processing - Applications*. 1 ed.; Wiley-VCH: 2004.

23. Seaborg, G. T., Overview of the Actinide and Lanthanide (the f) Elements. In *Radiochimica Acta*, 1993; Vol. 61, p 115.
24. Moss, R. L.; Tzimas, E.; Willis, P.; Arendorf, J.; Tercero Espinoza, L. *Critical Metals in the Path towards the Decarbonisation of the EU Energy Sector*; European Commission, Joint Research Centre, Institute for Energy and Transport: Luxembourg, 2013.
25. Shaw, S., Changing demand for rare earths in key applications and opportunities for European manufacturers. In *ERES 2017*, Santorini, 2017.
26. Edelstein, N. M., Comparison of the electronic structure of the lanthanides and actinides. *Journal of Alloys and Compounds* **1995**, 223 (2), 197-203.
27. Choppin, G. R., Lanthanide complexation in aqueous solutions. *Journal of the Less Common Metals* **1984**, 100, 141-151.
28. Choppin, G. R., Covalency in f-element bonds. *Journal of Alloys and Compounds* **2002**, 344 (1), 55-59.
29. Moisy, P.; Den Auwer, C., Les ions aquo des actinides. In *Monographie de la DEN : Le traitement-recyclage du combustible nucléaire usé*, 2008; pp 15-8.
30. Cattalini, L.; Croatto, U.; Degetteo, S.; Tondello, E., Uranyl chelate complexes. *Inorg. Chim. Acta, Rev.* **1971**, 5, 19-43.
31. Burns, P. C.; Ewing, R. C.; Hawthorne, F. C., The crystal chemistry of hexavalent uranium: polyhedron geometries, bond-valence parameters, and polymerization of polyhedra. *Can. Mineral.* **1997**, 35 (6), 1551-1570.
32. Lussier, A. J.; Lopez, R. A. K.; Burns, P. C., A Revised and Expanded Structure Hierarchy of Natural and Synthetic Hexavalent Uranium Compounds. *The Canadian Mineralogist* **2017**, 54 (1), 177-283.
33. Bünzli, J.-C. G.; André, N.; Elhabiri, M.; Muller, G.; Piguet, C., Trivalent lanthanide ions: versatile coordination centers with unique spectroscopic and magnetic properties. *Journal of Alloys and Compounds* **2000**, 303, 66-74.
34. Shannon, R. D., Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A* **1976**, A32 (5), 751-67.
35. Rizkalla, E. N.; Choppin, G. R., Chapter 127 Lanthanides and actinides hydration and hydrolysis. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* **1994**, 18, 529-558.
36. Nash, K. L., A REVIEW OF THE BASIC CHEMISTRY AND RECENT DEVELOPMENTS IN TRIVALENT f-ELEMENTS SEPARATIONS. *Solvent Extraction and Ion Exchange* **1993**, 11 (4), 729-768.
37. Marcus, Y., Ion Properties. In *Ionic Interactions in Natural and Synthetic Macromolecules*, John Wiley & Sons, Inc.: 2012; pp 1-33.
38. Pearson, R. G., Hard and Soft Acids and Bases. *J Am Chem Soc* **1963**, 85 (22), 3533-3539.
39. Pearson, R. G., Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry. *Inorganic Chemistry* **1988**, 27 (4), 734-740.
40. Pearson, R. G., Hard and soft acids and bases—the evolution of a chemical concept. *Coordination Chemistry Reviews* **1990**, 100, 403-425.
41. Rydberg, J., Cox, M., Musikas, C., Choppin, G.R., *Principle and Practices of Solvent Extraction*. 2004.
42. Hancock, R. D.; Martell, A. E., Hard and Soft Acid-Base Behavior in Aqueous Solution: Steric Effects Make Some Metal Ions Hard: A Quantitative Scale of Hardness-Softness for Acids and Bases. *Journal of Chemical Education* **1996**, 73 (7), 654.
43. Shriver, D.; Weller, M.; Overton, T.; Rourke, J.; F., A., *Inorganic Chemistry*. 6th ed.; Macmillan Education (W. H. Freeman): 2014.
44. Smith, B. F.; Jarvinen, G. D.; Jones, M. M.; Jeffrey Hay, P., THE SYNTHESIS AND ACTINIDE AND LANTHANIDE COMPLEXATION OF“ SOFT” DONOR LIGANDS: COMPARISON BETWEEN 4-BENZOYL-2,4-DIHYDRO-5-METHYL-2-PHENYL-3H-PYRAZOL-3-THIONE (HBMPPT) AND 4-THIOBENZOYL-2,4-DIHYDRO-5-METHYL-2-PHENYL-3H-PYRAZOL-3-ONE (HTBMPP) WITH TRI-n-OCTYLPHOSPHINE OXIDE (TOPO) SYNERGIST FOR Am(III) AND Eu(III) EXTRACTION. *Solvent Extraction and Ion Exchange* **1989**, 7 (5), 749-765.

45. Choppin, G. R., Thermodynamics of lanthanide-organic ligand complexes. *Journal of the Less Common Metals* **1985**, *112* (1), 193-205.
46. Glueckauf, E.; McKay, H. A. C., Possible F-Shell Covalency in the Actinide Elements. *Nature* **1950**, *165* (4198), 594-595.
47. Connick, R. E.; Hugus, Z. Z., The Participation of f Orbitals in Bonding in Uranium and the Transuranium Elements1. *J Am Chem Soc* **1952**, *74* (23), 6012-6015.
48. Diamond, R. M.; Street, K.; Seaborg, G. T., An Ion-exchange Study of Possible Hybridized 5f Bonding in the Actinides1. *J Am Chem Soc* **1954**, *76* (6), 1461-1469.
49. Cote, G., Extraction liquide-liquide - Présentation générale. *Techniques de l'ingénieur* **2017**, (ref. article : J2760 V2).
50. Kumari, N.; Pathak, P. N., Dynamic light scattering studies on the aggregation behavior of tributyl phosphate and straight chain dialkyl amides during thorium extraction. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2014**, *20* (4), 1382-1387.
51. Scargill, D.; Alcock, K.; Fletcher, J. M.; Hesford, E.; McKay, H. A. C., Tri-n-butyl phosphate as an extracting solvent for inorganic nitrates—II Yttrium and the lower lanthanide nitrates. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1957**, *4* (5), 304-314.
52. Zilberman, B. Y.; Fedorov, Y. S., Interaction of nitric acid and tetravalent actinides with uranium in TBP-phase. *J Radioanal Nucl Ch* **1990**, *143* (2), 373-379.
53. Descouls, N.; Morisseau, J. C.; Musikas, C. Uranium(VI) and/or plutonium(IV) extraction from aqueous solutions by using dialkylamides. FR2591213A1, 1987.
54. Mowafy, E. A.; Aly, H. F., Extraction behaviors of trivalent lanthanides from nitrate medium by selected substituted malonamides. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2006**, *24* (5), 677-692.
55. Horwitz, E. P.; Martin, K. A.; Diamond, H.; Kaplan, L., EXTRACTION OF Am FROM NITRIC ACID BY CARBAMOYL-PHOSPHORYL EXTRACTANTS: THE INFLUENCE OF SUBSTITUENTS ON THE SELECTIVITY OF Am OVER Fe AND SELECTED FISSION PRODUCTS. *Solvent Extraction and Ion Exchange* **1986**, *4* (3), 449-494.
56. 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 Extraction and Ion Exchange* **2007**, *25* (6), 703-721.
57. Magnusson, D.; Christiansen, B.; Glatz, J. P.; Malmbeck, R.; Modolo, G.; Serrano-Purroy, D.; Sorel, C., Demonstration of a TODGA based Extraction Process for the Partitioning of Minor Actinides from a PUREX Raffinate. *Solvent Extraction and Ion Exchange* **2009**, *27* (1), 26-35.
58. Miguirditchian, M.; Haquin, V.; Pacary, V.; Laucournet, R.; Montuir, M. Processes for selective recovery of rare earth metals present in acidic aqueous phases resulting from the treatment of spent or scrapped permanent magnets. WO2016046179A1, 2016.
59. Sasaki, Y.; Rapold, P.; Arisaka, M.; Hirata, M.; Kimura, T.; Hill, C.; Cote, G., An additional insight into the correlation between the distribution ratios and the aqueous acidity of the TODGA system. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2007**, *25* (2), 187-204.
60. Yonghui, Y.; Sixiu, S.; Shuyun, X.; Yanzhao, Y.; Borong, B., Extraction of uranium (VI) from sulfuric acid solution with TOPO. *J Radioanal Nucl Ch* **1998**, *237* (1), 171-173.
61. Beltrami, D.; Cote, G.; Mokhtari, H.; Courtaud, B.; Chagnes, A., Modeling of the extraction of uranium (VI) from concentrated phosphoric acid by synergistic mixtures of bis-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid and tri-n-octylphosphine oxide. *Hydrometallurgy* **2012**, *129-130*, 118-125.
62. Reddy, B. R.; Radhika, S.; Kumar, B. N., Liquid-Liquid Extraction Studies of Trivalent Yttrium from Phosphoric Acid Solutions Using TOPS 99 as an Extractant. *Sep. Sci. Technol.* **2010**, *45* (10), 1426-1432.
63. Surampally, R.; Batchu, N. K.; Mannepalli, L. K.; Bontha, R. R., Studies on solvent extraction of Dy(III) and separation possibilities of rare earths using PC-88A from phosphoric acid solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2012**, *43* (6), 839-844.
64. BASF Fiche de données de sécurité Alamine 336; 2014.

65. Bernier, G.; Ameil, E. *État d'avancement des études d'extraction de l'uranium en milieu sulfurique : Bilan des résultats obtenus avec la DEHCNPB, et avec la DEHCNPcyH*; Note technique CEA SMCS/NT/DO/2016/17/A, 2016.
66. Ramadevi, G.; Sreenivas, T.; Navale, A. S.; Padmanabhan, N. P. H., Solvent extraction of uranium from lean grade acidic sulfate leach liquor with alamine 336 reagent. *J Radioanal Nucl Ch* **2011**, *294* (1), 13-18.
67. Cuninghame, J. G.; Scargill, D.; Willis, H. H. *U.K.A.E., AERE-C1M215*; 1954.
68. Hurst, F. J.; Crouse, D. J.; Brown, K. B., Recovery of Uranium from Wet-Process Phosphoric Acid. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* **1972**, *11* (1), 122-128.
69. Beltrami, D.; Chagnes, A.; Haddad, M.; Laureano, H.; Mokhtari, H.; Courtaud, B.; Jugé, S.; Cote, G., Solvent extraction studies of uranium(VI) from phosphoric acid: Role of synergistic reagents in mixture with bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid. *Hydrometallurgy* **2014**, *144*, 207-214.
70. Kennedy, J.; Deane, A. M., The infra-red spectra of uranium species in carbon tetrachloride solutions of uranium (VI), dibutyl phosphoric acid and Tri-n-octyl phosphine oxide. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1961**, *19* (1), 142-155.
71. Baker, H. T.; Baes, C. F., An infra-red and isopiestic investigation of the interaction between di(2-ethylhexyl) phosphoric acid and tri-n-octylphosphine oxide in octane. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1962**, *24* (10), 1277-1286.
72. Beltrami, D.; Mercier-Bion, F.; Cote, G.; Mokhtari, H.; Courtaud, B.; Simoni, E.; Chagnes, A., Investigation of the speciation of uranium(VI) in concentrated phosphoric acid and in synergistic extraction systems by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS). *Journal of Molecular Liquids* **2014**, *190*, 42-49.
73. Turgis, R.; Leydier, A.; Arrachart, G.; Burdet, F.; Dourdain, S.; Bernier, G.; Miguirditchian, M.; Pellet-Rostaing, S., Carbamoylalkylphosphonates for Dramatic Enhancement of Uranium Extraction from Phosphates Ores. *Solvent Extraction and Ion Exchange* **2014**, *32* (7), 685-702.
74. Pecheur, O.; Guillaumont, D.; Dourdain, S.; Berthon, L.; Turgis, R.; Fillaux, C.; Arrachart, G.; Testard, F., Uranium Extraction by a Bifunctional Amido-Phosphonic Acid: Coordination Structure and Aggregation. *Solvent Extraction and Ion Exchange* **2016**, 1-14.
75. Shimojo, K.; Fujiwara, I.; Fujisawa, K.; Okamura, H.; Sugita, T.; Oshima, T.; Baba, Y.; Naganawa, H., Extraction behavior of rare-earth elements using a mono-alkylated diglycolamic acid extractant. *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.* **2016**, *23*, 151-159.
76. World Nuclear Association, World Uranium Mining Production. <http://www.world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/mining-of-uranium/world-uranium-mining-production.aspx> (accessed July 2017).
77. Durupt, N.; Blanvillain, J.-J.; Jourde, J.; Sanoussi, M. *HEAP LEACHING TREATMENT OF CLAYEY ORE AT SOMAIR*; Areva Mines: Vancouver, 2013.
78. Cuer, F.; Marbet, M. *Qualification d'un nouvel extractant (DEHCNPB) pour l'extraction de l'uranium d'un jus de lixiviation de minerais fortement chargés en sulfate - Bilan de l'essai continu réalisé sur PROUST en juin 2013*; Note Technique CEA SMCS/NT/DR/2014/17/A, 2014.
79. Dehuyser, L. *Extraction de l'uranium en milieux sulfates par le biais de composés de type amido-phosphonate*; Areva Mines: 2015.
80. Kumar, J. R.; Kim, J.-S.; Lee, J.-Y.; Yoon, H.-S., A Brief Review on Solvent Extraction of Uranium from Acidic Solutions. *Separation & Purification Reviews* **2011**, *40* (2), 77-125.
81. Coleman, C. F.; Brown, K. B.; Moore, J. G.; Crouse, D. J., Solvent Extraction with Alkyl Amines. *Industrial & Engineering Chemistry* **1958**, *50* (12), 1756-1762.
82. International Atomic Energy Agency *Uranium Extraction technology*; Vienne, 1993.
83. Miguirditchian, M.; Bernier, G.; Pacary, V.; Balaguer, C.; Sorel, C.; Berlemont, R.; Fries, B.; Bertrand, M.; Camès, B.; Leydier, A.; Turgis, R.; Arrachart, G.; Pellet-Rostaing, S.; Mokhtari, H., Development of a new solvent extraction process based on butyl-1-[N,N-bis(2-ethylhexyl)carbamoyl]nonyl phosphonic acid for the selective recovery of uranium(VI) from phosphoric acid. *Solvent Extraction and Ion Exchange* **2016**, *34* (3), 274-289.

84. Jha, M. K.; Kumari, A.; Panda, R.; Rajesh Kumar, J.; Yoo, K.; Lee, J. Y., Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals. *Hydrometallurgy* **2016**, *165*, 2-26.
85. Kumari, A.; Panda, R.; Jha, M. K.; Kumar, J. R.; Lee, J. Y., Process development to recover rare earth metals from monazite mineral: A review. *Minerals Engineering* **2015**, *79*, 102-115.
86. Survey, U. S. G. *Mineral Commodity Summaries*; 2015; pp 128-129.
87. Survey, U. S. G. *Mineral Commodity Summaries*; 2017; pp 134-135.
88. Vander Hoogerstraete, T.; Blanpain, B.; Van Gerven, T.; Binnemans, K., From NdFeB magnets towards the rare-earth oxides: a recycling process consuming only oxalic acid. *RSC Adv.* **2014**, *4* (109), 64099-64111.
89. Zhang, P., Comprehensive Recovery and Sustainable Development of Phosphate Resources. *Procedia Engineering* **2014**, *83*, 37-51.
90. Gupta, C. K.; Krishnamurthy, N., *Extractive metallurgy of rare earths - Seconde edition*. CRC Press: 2016.
91. Xie, F.; Zhang, T. A.; Dreisinger, D.; Doyle, F., A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. *Minerals Engineering* **2014**, *56*, 10-28.
92. Leveque, A., Extraction and separation of Rare Earths. Solvay: KU Leuven, 2014.
93. Golev, A.; Scott, M.; Erskine, P. D.; Ali, S. H.; Ballantyne, G. R., Rare earths supply chains: Current status, constraints and opportunities. *Resources Policy* **2014**, *41*, 52-59.
94. Industrie.com, Solvay abandonne ses unités de recyclage de terres rares en France. <http://www.industrie.com/chimie/solvay-abandonne-ses-unites-de-recyclage-de-terres-rares-en-france,70544>.
95. Lyle, S. J.; Tamizi, M., A study of equilibria in the extraction of uranium(VI) from aqueous sulfate solution by tri-n-octylamine in benzene or petroleum spirit. *Hydrometallurgy* **1983**, *11* (1), 1-11.
96. Kumar, J. R.; Kim, J.-S.; Lee, J.-Y.; Yoon, H.-S., Solvent extraction of uranium(VI) and separation of vanadium(V) from sulfate solutions using Alamine 336. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2010**, *285* (2), 301-308.
97. Ginisty, C.; Marteau, M.; Mauborgne, B. Recovering uranium(VI) from phosphoric acid solutions. EP53054A1, 1982.
98. Beltrami, D.; Chagnes, A.; Haddad, M.; Varnek, A.; Mokhtari, H.; Courtaud, B.; Cote, G., Recovery of uranium (VI) from concentrated phosphoric acid by mixtures of new bis(1,3-dialkyloxypropan-2-yl) phosphoric acids and tri-n-octylphosphine oxide. *Hydrometallurgy* **2013**, *140*, 28-33.
99. Warshawsky, A.; Kahana, N.; Arad-Yellin, R., O-methyldihexylphosphine oxide O'-2-ethylhexyl phosphoric acid: a bifunctional extractant combining the properties of phosphine oxide and ester of phosphoric acid. *Hydrometallurgy* **1989**, *23* (1), 91-104.
100. Warshawsky, A.; Arad-Yellin, R. Bifunctional and polymeric organophosphorus extraction agents for uranium recovery. FR2604919A1, 1988.
101. Turgis, R.; Leydier, A.; Arrachart, G.; Burdet, F.; Dourdain, S.; Bernier, G.; Miguiditchian, M.; Pellet-Rostaing, S., Uranium Extraction from Phosphoric Acid Using Bifunctional Amido-Phosphonic Acid Ligands. *Solvent Extraction and Ion Exchange* **2014**, *32* (5), 478-491.
102. Arrachart, G.; Aychet, N.; Bernier, G.; Burdet, F.; Leydier, A.; Miguiditchian, M.; Pellet-Rostaing, S.; Plancque, G.; Turgis, R.; Zekri, E. New bifunctional carbamoylphosphonates as extractants for uranium(VI) and a process for preparation thereof. WO2013167516A1, 2013.
103. Leydier, A.; Arrachart, G.; Turgis, R.; Bernier, G.; Marie, C.; Miguiditchian, M.; Pellet-Rostaing, S., Recovery of uranium (VI) from concentrated phosphoric acid using bifunctional reagents. *Hydrometallurgy* **2017**, *171*, 262-266.
104. Burger, L. L., Uranium and plutonium extraction by organophosphorus compounds. *J. Phys. Chem.* **1958**, *62*, 590-3.
105. Nomura, S.; Hara, R., The effect of organic substituents and structure of organophosphorus compounds on their extraction abilities for uranium. *Anal. Chim. Acta* **1961**, *25*, 212-18.
106. Joesten, M. D.; Drago, R. S., The validity of frequency shift-enthalpy correlations. I. Adducts of phenol with nitrogen and oxygen donors. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3817-21.

107. Shanker, R.; Venkateswarlu, K. S., A comparative study of donor properties of sulfoxides and phosphine oxides in solvent extraction. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32* (1), 229-37.
108. Kolarik, Z., Sulfoxide extractants and synergists. In *Ion Exchange and Solvent Extraction series*, Marcel Dekker, Inc.: 2004; Vol. 17, pp 165-241.
109. Majumdar, A. K.; Bhattacharyya, R. G.; Bera, D. C., Uranium(VI) and uranium(IV) complexes with hexamethyl phosphoramidate. *Chem. Ind. (London)* **1971**, (26), 730.
110. Rodehüser, L.; Rubini, P. R.; Bokolo, K.; Laakel, N.; Delpuech, J. J., LIQUID-LIQUID EXTRACTION OF METAL IONS BY NEUTRAL PHOSPHOR-AMIDES. PART I, EXTRACTION OF URANYL IONS FROM NITRATE AND SULPHATE MEDIA. EXAMINATION OF EXTRACTED SPECIES BY UV/VIS AND sip NMR SPECTROSCOPY. *Solvent Extraction and Ion Exchange* **1992**, *10* (4), 559-577.
111. Aladzheva, I. M.; Bykhovskaya, O. V.; Nelyubina, Y. V.; Korlyukov, A. A.; Petrovskii, P. V.; Odinets, I. L., Facile One-Pot Synthesis and X-ray Characterization of N-(Thio)phosphoryl-2-oxo-1,2-azaphospholanes: First Example of Cyclic O,O- and O,S-Bidentate Ligands with the P-N-P Backbone. *Synthesis* **2010**, *2010* (04), 613-618.
112. Aladzheva, I. M.; Bykhovskaya, O. V.; Nelyubina, Y. V.; Klemenkova, Z. S.; Petrovskii, P. V.; Odinets, I. L., Uranium complexes of cyclic O,O-bidentate ligands with the P-N-P backbone. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *373* (1), 130-136.
113. Carboni, M.; Abney, C. W.; Liu, S.; Lin, W., Highly porous and stable metal-organic frameworks for uranium extraction. *Chemical Science* **2013**, *4* (6), 2396.
114. Donald, J. R.; Wood, R. R.; Martin, S. F., Application of a sequential multicomponent assembly process/huisgen cycloaddition strategy to the preparation of libraries of 1,2,3-triazole-fused 1,4-benzodiazepines. *ACS combinatorial science* **2012**, *14* (2), 135-43.
115. Jin, X.; Yamaguchi, K.; Mizuno, N., Copper-Catalyzed Oxidative Cross-Coupling of H-Phosphonates and Amides to N-Acylphosphoramidates. *Org. Lett.* **2013**, *15* (2), 418-421.
116. Gao, F.; Yan, X. X.; Shakya, T.; Baettig, O. M.; Ait-Mohand-Brunet, S.; Berghuis, A. M.; Wright, G. D.; Auclair, K., Synthesis and structure-activity relationships of truncated bisubstrate inhibitors of aminoglycoside 6'-N-acetyltransferases. *Journal of Medicinal Chemistry* **2006**, *49* (17), 5273-5281.
117. Chakravarty, P. K.; Greenlee, W. J.; Parsons, W. H.; Patchett, A. A.; Combs, P.; Roth, A.; Busch, R. D.; Mellin, T. N., (3-Amino-2-oxoalkyl)phosphonic acids and their analogs as novel inhibitors of D-alanine:D-alanine ligase. *J. Med. Chem.* **1989**, *32* (8), 1886-90.
118. Heller, A., Bulletin of the Research Council of Israel: Chemistry. Section A. **1960**, *9A*, 3-4.
119. Nikolaev, A. V.; Torgov, V. G.; Roman, V. K.; Mikhailov, V. A.; Kottyarevskii, I. L., Synthesis and study of the salts of uranium with pyridine oxide derivatives. *Radiokhimiya* **1962**, *4* (3), 296-304.
120. Nash, K. L.; Lavallette, C.; Borkowski, M.; Paine, R. T.; Gan, X., Features of the Thermodynamics of Two-Phase Distribution Reactions of Americium(III) and Europium(III) Nitrates into Solutions of 2,6-Bis[(bis(2-ethylhexyl)phosphino)methyl]pyridine N,P,P'-Trioxide. *Inorg. Chem.* **2002**, *41* (22), 5849-5858.
121. Swancutt, K. L.; Mezyk, S. P.; Tillotson, R. D.; Pailloux, S.; Chakravarty, M.; Paine, R. T.; Martin, L. R., Radiolytic Degradation in Lanthanide/Actinide Separation Ligands-NOPOPO: Radical Kinetics and Efficiencies Determinations. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2011**, *29* (4), 637-654.
122. Ejaz, M.; Carswell, D. J., Amine oxides as solvents for uranium, thorium, and fission products. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1975**, *37* (1), 233-7.
123. Ejaz, M., N-oxides of 4-(5-nonyl)pyridine and trioctylamine as extractants for cerium(IV) and its separation from thorium(IV). *J. Radioanal. Chem.* **1977**, *36* (2), 409-17.
124. Ejaz, M., N-Oxides of 4-(5-nonyl)pyridine and trioctylamine as extractants for zirconium from uranium and fission product nuclides. *Anal. Chem.* **1976**, *48* (8), 1158-61.
125. Chen, L. S.; Chen, G. J.; Tamborski, C., Regiospecific synthesis of aromatic compounds via organometallic intermediates. *Journal of Organometallic Chemistry* **1983**, *251* (2), 139-148.
126. Nagaki, A.; Yamada, D.; Yamada, S.; Doi, M.; Ichinari, D.; Tomida, Y.; Takabayashi, N.; Yoshida, J.-i., Generation and Reactions of Pyridyllithiums via Br/Li Exchange Reactions Using Continuous Flow Microreactor Systems. *Australian Journal of Chemistry* **2013**, *66* (2), 199.

127. Gros, P. C.; Fort, Y., Combinations of Alkylolithiums and Lithium Aminoalkoxides for Generation of Functional Pyridine Organometallics and Derivatives. *European Journal of Organic Chemistry* **2009**, *2009* (25), 4199-4209.
128. Kalek, M.; Jezowska, M.; Stawinski, J., Preparation of Arylphosphonates by Palladium(0)-Catalyzed Cross-Coupling in the Presence of Acetate Additives: Synthetic and Mechanistic Studies. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351* (18), 3207-3216.
129. Meisenheimer, J., Pyridine, quinoline and isoquinoline N-oxide. *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1926**, *59B*, 1848-53.
130. Ouizem, S.; Pailloux, S. L.; Ray, A. D.; Duesler, E. N.; Dickie, D. A.; Paine, R. T.; Hay, B. P., Synthesis and Selected Reactivity Studies of a Dissymmetric (PhosphinoylmethylpyridineN-Oxide) Methylamine Platform. *European Journal of Organic Chemistry* **2014**, *2014* (15), 3132-3148.
131. Rachon, J.; Dziemidowicz, J.; Witt, D.; Sliwka-Kaszynska, M., Potassium Trimethylsilanolate-Mediated Conversion of Dialkyl Phosphonates to Their Anhydrous Potassium Monoalkyl Phosphonates Under Mild, Non-Aqueous Conditions. *Synthesis* **2005**, *2005* (04), 569-574.
132. Zhao, Q.; Vargas, M.; Dong, Y.; Zhou, L.; Wang, X.; Sriraghavan, K.; Keiser, J.; Vennerstrom, J. L., Structure-activity relationship of an ozonide carboxylic acid (OZ78) against *Fasciola hepatica*. *J Med Chem* **2010**, *53* (10), 4223-33.
133. Karayannis, N. M.; Pytlewski, L. L.; Labes, M. M., Spin-free and spin-paired transition metal perchlorate complexes of 2,6-lutidine N-oxide. *Inorg. Chim. Acta* **1969**, *3* (3), 415-20.
134. Kakiuti, Y.; Kida, S.; Quagliano, J. V., Metal-ligand stretching, N--O stretching, and C--H out-of-plane bending vibrations of pyridine N-oxide and hexakis (pyridine N-oxide) metal perchlorates. *Spectrochim. Acta* **1963**, *19*, 201-11.
135. Pitsevich, G.; Malevich, A.; Doroshenko, I.; Kozlovskaya, E.; Pogorelov, V.; Sablinskas, V.; Balevicius, V., Pyridine N-oxide/trichloroacetic acid complex in acetonitrile: FTIR spectra, anharmonic calculations and computations of 1-3D potential surfaces of O-H vibrations. *Spectrochim. Acta, Part A* **2014**, *120*, 585-594.
136. Groenewold, G. S.; Gianotto, A. K.; Cossel, K. C.; Van Stipdonk, M. J.; Moore, D. T.; Polfer, N.; Oomens, J.; de Jong, W. A.; Visscher, L., Vibrational Spectroscopy of Mass-Selected [UO₂(ligand)_n]²⁺ Complexes in the Gas Phase: Comparison with Theory. *J Am Chem Soc* **2006**, *128* (14), 4802-4813.
137. Pecheur, O. Compréhension des mécanismes synergiques pour l'extraction de l'uranium des mines de phosphates. Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines, CEA Marcoule, 2014.
138. Wasylińska, L.; Puzsko, A., Electronic spectra and structure of methyl derivatives of 4-nitropyridine N-oxide. *Chem. Heterocycl. Compd. (N. Y.)* **2000**, *36* (6), 686-692.
139. Fujiwara, K.; Yamana, H.; Fujii, T.; Kawamoto, K.; Sasaki, T.; Moriyama, H., Solubility product of hexavalent uranium hydrous oxide. *J. Nucl. Sci. Technol. (Tokyo, Jpn.)* **2005**, *42* (3), 289-294.
140. Krestou, A.; Panias, D., Uranium (VI) speciation diagrams in the UO₂²⁺/CO₃²⁻-H₂O system at 25 °C. *European Journal of Mineral Processing & Environmental Protection* **2004**, *4* (2), 113-129.
141. Grenthe, I.; Fuger, J.; Konings, R. J. M.; Lemire, R. J.; Muller, A. B.; Cregu, C. N.-T.; Wanner, H., *Chemical thermodynamics Vol 1: Chemical thermodynamics of uranium*. Nuclear Energy Agency: North-Holland, 1992; Vol. 86, p 306.
142. Rosenberg, E.; Pinson, G.; Tsosie, R.; Tutu, H.; Cukrowska, E., Uranium remediation by ion exchange and sorption methods: a critical review. *Johnson Matthey Technol. Rev.* **2016**, *60* (1), 59-77.
143. Meighan, M.; MacNeil, J.; Falconer, R., Determining the solubility product of Fe(OH)₃: An equilibrium study with environmental significance. *J. Chem. Educ.* **2008**, *85* (2), 254-255.
144. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press: 1993.
145. Diagramme potentiel-pH du fer. http://www.sciences-en-ligne.com/DIST/Data/Ressources/lic2/chimie/chi_gen/redox/pot_ph/pot_ph_fe.htm.
146. Gampp, H.; Maeder, M.; Meyer, C. J.; Zuberbuehler, A. D., Calculation of equilibrium constants from multiwavelength spectroscopic data - II SPECFIT: two user-friendly programs in BASIC and standard FORTRAN 77. *Talanta* **1985**, *32* (4), 257-64.

147. Gampp, H.; Maeder, M.; Meyer, C. J.; Zuberbuehler, A. D., Calculation of equilibrium constants from multiwavelength spectroscopic data - IV. Model-free least-squares refinement by use of evolving factor analysis. *Talanta* **1986**, *33* (12), 943-51.
148. Jurchen, K. M. C.; Raymond, K. N., A Bidentate Terephthalamide Ligand, TAMmeg, as an Entry into Terephthalamide-Containing Therapeutic Iron Chelating Agents. *Inorg. Chem.* **2006**, *45* (6), 2438-2447.
149. Ross, A. R. S.; Ikononou, M. G.; Thompson, J. A. J.; Orians, K. J., Determination of Dissolved Metal Species by Electrospray Ionization Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **1998**, *70* (11), 2225-2235.
150. Wang, H.; Agnes, G. R., Evaluation of Electrospray Mass Spectrometry as a Technique for Quantitative Analysis of Kinetically Labile Solution Species. *Anal. Chem.* **1999**, *71* (17), 3785-3792.
151. Wang, H.; Agnes, G. R., Kinetically Labile Equilibrium Shifts Induced by the Electrospray Process. *Anal. Chem.* **1999**, *71* (19), 4166-4172.
152. Rehr, J. J.; Mustre de Leon, J.; Zabinsky, S. I.; Albers, R. C., Theoretical x-ray absorption fine structure standards. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (14), 5135-40.
153. Ravel, B.; Newville, M., ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for x-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J. Synchrotron Radiat.* **2005**, *12* (4), 537-541.
154. Nichols, P.; Bylaska, E. J.; Schenter, G. K.; de Jong, W., Equatorial and apical solvent shells of the UO₂²⁺ ion. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128* (12), 124507/1-124507/8.
155. Lawrance, G. A., *Introduction to Coordination Chemistry*. Wiley: 2010; p 307.
156. Canary, J. W.; Allen, C. S.; Castagnetto, J. M.; Chiu, Y.-H.; Toscano, P. J.; Wang, Y., Solid State and Solution Characterization of Chiral, Conformationally Mobile Tripodal Ligands. *Inorganic Chemistry* **1998**, *37* (24), 6255-6262.
157. Guisado-Barrios, G.; Slawin, A. M. Z.; Richens, D. T., Iron complexes of new hydrophobic derivatives of tris(2-pyridylmethyl)amine: synthesis, characterization, and catalysis of alkane oxygenation by H₂O₂. *Journal of Coordination Chemistry* **2010**, *63* (14-16), 2642-2658.
158. Byeon, S. R.; Lee, J. H.; Sohn, J.-H.; Kim, D. C.; Shin, K. J.; Yoo, K. H.; Mook-Jung, I.; Lee, W. K.; Kim, D. J., Bis-styrylpyridine and bis-styrylbenzene derivatives as inhibitors for A β fibril formation. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2007**, *17* (5), 1466-1470.
159. Teulade, M.-P.; Savignac, P.; Aboujaoude, E. E.; Collignon, N., Carbanions phosphonates α -lithiés: synthèse, basicité comparée et stabilité à l'autocondensation. *Journal of Organometallic Chemistry* **1986**, *312* (3), 283-295.
160. Matthews, W. S.; Bares, J. E.; Bartmess, J. E.; Bordwell, F. G.; Cornforth, F. J.; Drucker, G. E.; Margolin, Z.; McCallum, R. J.; McCollum, G. J.; Vanier, N. R., Equilibrium acidities of carbon acids. VI. Establishment of an absolute scale of acidities in dimethyl sulfoxide solution. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97* (24), 7006-14.
161. Ripin, D. H. B., pKa. In *PRACTICAL SYNTHETIC ORGANIC CHEMISTRY*, Wiley, Ed. 2011; pp 771-803.
162. Yamamoto, T., Assignment of pre-edge peaks in K-edge x-ray absorption spectra of 3d transition metal compounds: electric dipole or quadrupole? *X-Ray Spectrom.* **2008**, *37* (6), 572-584.
163. Roe, A. L.; Schneider, D. J.; Mayer, R. J.; Pyrz, J. W.; Widom, J.; Que, L., Jr., X-ray absorption spectroscopy of iron-tyrosinate proteins. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106* (6), 1676-81.
164. Briois, V.; Cartier Dit Moulin, C.; Verdaguer, M., Seuils d'absorption des rayons X : un outil de caractérisation indispensable en chimie de coordination. *Actualite Chimique* **2000**, *3*, 31-40.
165. Westre, T. E.; Kennepohl, P.; DeWitt, J. G.; Hedman, B.; Hodgson, K. O.; Solomon, E. I., A Multiplet Analysis of Fe K-Edge 1s \rightarrow 3d Pre-Edge Features of Iron Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (27), 6297-6314.
166. Wilke, M.; Farges, F.; Petit, P.-E.; Brown, G. E., Jr.; Martin, F., Oxidation state and coordination of Fe in minerals: An Fe K-XANES spectroscopic study. *Am. Mineral.* **2001**, *86* (5-6), 714-730.
167. Jackson, W. E.; Farges, F.; Yeager, M.; Mabrouk, P. A.; Rossano, S.; Waychunas, G. A.; Solomon, E. I.; Brown, G. E., Multi-spectroscopic study of Fe(II) in silicate glasses: Implications for the coordination environment of Fe(II) in silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2005**, *69* (17), 4315-4332.

168. Shanker, R.; Venkateswarlu, K. S., Solvent extraction on some transition elements with sulfoxides and phosphine oxide. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32* (7), 2369-81.
169. Drago, R. S.; Wayland, B.; Carlson, R. L., Donor properties of sulfoxides, alkyl sulfites, and sulfones. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85* (20), 3125-8.
170. Shukla, J. P.; Pai, S. A.; Subramanian, M. S., Solvent extraction of plutonium(IV), uranium(VI), and some fission products with di-n-octyl sulfoxide. *Sep. Sci. Technol.* **1979**, *14* (10), 883-94.
171. Biswas, S.; Pathak, P. N.; Singh, D. K.; Roy, S. B.; Manchanda, V. K., Synergistic extraction of uranium with mixtures of PC88A and neutral oxodonor. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2010**, *284* (1), 13-19.
172. Kannan, S.; Chetty, K. V.; Venugopal, V.; Drew, M. G. B., Extraction and coordination studies of the unexplored bifunctional ligand carbamoyl methyl sulfoxide (CMSO) with uranium(VI) and cerium(III) nitrates. Synthesis and structures of [UO₂(NO₃)₂(PhSOCH₂CON(i)Bu₂)] and [Ce(NO₃)₃(PhSOCH₂CONBu₂)₂]. *Dalton Trans* **2004**, (21), 3604-10.
173. Gamare, J. S.; Chetty, K. V.; Mukerjee, S. K.; Kannan, S., Extraction studies of uranium(VI), plutonium(IV) and americium(III) from nitric acid using the bi-functional carbamoyl methyl sulfoxide ligands. *Anal Sci* **2009**, *25* (9), 1167-70.
174. Subramanian, M. S., Carbamoylmethyl sulfoxides as novel extractants for actinides. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1994**, *187* (2), 91-7.
175. Deb, S. B.; Kannan, S.; Drew, M. G. B., Synthesis and structural studies of a bis(carbamoyl methyl) sulfoxide complex of uranyl nitrate. *J. Coord. Chem.* **2010**, *63* (20), 3620-3626.
176. Heinrich, L.; Chottard, J.-C.; Li, Y., Synthesis of polydentate ligands containing amides and thiols for biomimetic metal complexes. *Synth. Commun.* **2001**, *31* (9), 1323-1333.
177. Frizler, M.; Yampolsky, I. V.; Baranov, M. S.; Stirnberg, M.; Guetschow, M., Chemical introduction of the green fluorescence: imaging of cysteine cathepsins by an irreversibly locked GFP fluorophore. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11* (35), 5913-5921.
178. Rudolph, A.; Alberico, D.; Jordan, R.; Pan, M.; Souza, F. E. S.; Gorin, B., Early introduction of the amino group to the C27-C35 building block of eribulin. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54* (51), 7059-7061.
179. Liu, F.; Fu, Z.; Liu, Y.; Lu, C.; Wu, Y.; Xie, F.; Ye, Z.; Zhou, X.; Yin, D., A Simple and Environmentally Benign Method for Sulfoxidation of Sulfides with Hydrogen Peroxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49* (5), 2533-2536.
180. Woo, S. Y.; Kim, J. H.; Moon, M. K.; Han, S.-H.; Yeon, S. K.; Choi, J. W.; Jang, B. K.; Song, H. J.; Kang, Y. G.; Kim, J. W.; Lee, J.; Kim, D. J.; Hwang, O.; Park, K. D., Discovery of Vinyl Sulfones as a Novel Class of Neuroprotective Agents toward Parkinson's Disease Therapy. *J. Med. Chem.* **2014**, *57* (4), 1473-1487.
181. Rubino, M. T.; Agamennone, M.; Campestre, C.; Fracchiolla, G.; Laghezza, A.; Loiodice, F.; Nuti, E.; Rossello, A.; Tortorella, P., Synthesis, SAR, and biological evaluation of α -sulfonylphosphonic acids as selective matrix metalloproteinase inhibitors. *ChemMedChem* **2009**, *4* (3), 352-362.
182. Alyapyshev, M. Y.; Babain, V. A.; Smirnov, I. V.; Shadrin, A. Y., Separation of americium and europium from solutions of nitric and perchloric acid using dipicolinic acid diamides. *Czech. J. Phys.* **2006**, *56* (Suppl. D), d469-d475.
183. Romanovskiy, V. N.; Babain, V. A.; Alyapyshev, M. Y.; Smirnov, I. V.; Herbst, R. S.; Law, J. D.; Todd, T. A., Radionuclide extraction by 2,6-pyridinedicarboxylamide derivatives and chlorinated cobalt dicarbollide. *Sep. Sci. Technol.* **2006**, *41* (10), 2111-2127.
184. Alyapyshev, M. Y.; Babain, V. A.; Tkachenko, L. I.; Eliseev, I. I.; Didenko, A. V.; Petrov, M. L., Dependence of Extraction Properties of 2,6-Dicarboxypyridine Diamides on Extractant Structure. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2011**, *29* (4), 619-636.
185. Lapka, J. L.; Paulenova, A.; Alyapyshev, M. Y.; Babain, V. A.; Herbst, R. S.; Law, J. D., Extraction of uranium(VI) with diamides of dipicolinic acid from nitric acid solutions. *Radiochimica Acta* **2009**, *97* (6).
186. Xu, C.; Tian, G.; Teat, S. J.; Rao, L., Complexation of U(VI) with Dipicolinic Acid: Thermodynamics and Coordination Modes. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (5), 2750-2756.
187. Narita, H., In *Rare Earths 2016*, Sapporo, Japan, 2016.

188. Freedman, L. D.; Doak, G. O., The preparation and properties of phosphonic acids. *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **1957**, *57*, 479-523.
189. A. E. Martell; Smith, R. M., *Critical Stability Constants*. 1982; Vol. 5: first supplement.
190. Li, C. X.; Tu, D. S.; Yao, R.; Yan, H.; Lu, C. S., Visible-Light-Induced Cascade Reaction of Isocyanides and N-Arylacrylamides with Diphenylphosphine Oxide via Radical C-P and C-C Bond Formation. *Org Lett* **2016**, *18* (19), 4928-4931.
191. Rizeq, N.; Georgiades, S. N., Linear and Branched Pyridyl-Oxazole Oligomers: Synthesis and Circular Dichroism Detectable Effect on c-Myc G-Quadruplex Helicity. *European Journal of Organic Chemistry* **2016**, *2016* (1), 122-131.
192. Busto, E.; González-Álvarez, A.; Gotor-Fernández, V.; Alfonso, I.; Gotor, V., Optically active macrocyclic hexaazapyridinophanes decorated at the periphery: synthesis and applications in the NMR enantiodiscrimination of carboxylic acids. *Tetrahedron* **2010**, *66* (32), 6070-6077.
193. Chauvin, A. S.; Tripier, R.; Bunzli, J. C. G., A new versatile methodology for the synthesis of 4-halogenated 6-diethylcarbamoilpyridine-2-carboxylic acids. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42* (17), 3089-3091.
194. Catozzi, N.; Edwards, M. G.; Raw, S. A.; Wasnaire, P.; Taylor, R. J. K., Synthesis of the Louisianin Alkaloid Family via a 1,2,4-Triazine Inverse-Electron-Demand Diels-Alder Approach. *J. Org. Chem.* **2009**, *74* (21), 8343-8354.
195. Pilarski, B.; Osmialowski, K.; Kaliszan, R., The Relationship between Electron-Densities and the Electronic Substituent Constants for Substituted Pyridines. *Int J Quantum Chem* **1985**, *28* (2), 233-237.
196. Buglyo, P.; Nagy, E. M.; Sovago, I., Vanadium(III) binding strengths of small biomolecules. *Pure Appl. Chem.* **2005**, *77* (9), 1583-1594.
197. Albert, A.; Serjeant, E. P., *The Determination of Ionization Constants*. Chapman and Hall: USA, 1984; Vol. Third edition.
198. Jagannathan, R.; Soundararajan, S., Complexes of Lanthanide Perchlorates with N,N,N',N'-Tetramethyl Pyridine Dicarboxamide. *Journal of Coordination Chemistry* **1979**, *9* (1), 31-35.
199. Brzyska, W.; Ozga, W., Preparation and properties of rare earth element complexes with pyridine-2,6-dicarboxylic acid. *Thermochim. Acta* **1994**, *247* (2), 329-39.
200. García-Lozano, J.; Martínez-Lorente, M. A.; Escrivá, E.; Ballesteros, R., Synthesis and Spectroscopic Characterisation of bis-Complexes of Cobalt(II), Nickel(II) and Copper(II) with N,N,N',N'-Tetraethylpyridinecarboxamide. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry* **1994**, *24* (3), 365-376.
201. Lapka, J. L.; Paulenova, A.; Zakharov, L. N.; Alyapyshev, M. Y.; Babain, V. A., Coordination of uranium(VI) with N,N'-diethyl-N,N'-ditolyldipicolinamide. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **2010**, *9*, 012029.
202. Shen, L.; Yang, Z.; Tang, R., Synthesis, luminescence properties of Eu(III) and Tb(III) complexes with a novel aromatic carboxylic acid and their interactions with bovine serum albumin. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **2012**, *98*, 170-7.
203. Taagepera, M.; Henderson, W. G.; Brownlee, R. T. C.; Beauchamp, J. L.; Holtz, D.; Taft, R. W., Gas-phase basicities and pyridine substituent effects. *J. Amer. Chem. Soc.* **1972**, *94* (4), 1369-70.
204. Brignell, P. J.; Johnson, C. D.; Katritzky, A. R.; Shakir, N.; Tarhan, H. O.; Walker, G., Acidity functions and the protonation of weak bases. V. Second protonation of diacid bases. *J. Chem. Soc. B* **1967**, (11), 1233-5.
205. Bernier, G.; Ameil, E. *Étude de l'extraction de l'uranium en milieu phosphorique avec la molécule de DEHCNPIP. Acquisitions de données complémentaires pour le développement d'un procédé.*; Note technique CEA SMCS/NT/DO/2016/19/A, 2016.
206. RAYMOND, K. N.; SMITH, W. L.; WEITL, F. L.; DURBIN, P. W.; JONES, E. S.; ABU-DARI, K.; SOFEN, S. R.; COOPER, S. R., Specific Sequestering Agents for the Actinides. In *Lanthanide and Actinide Chemistry and Spectroscopy*, Edelstein, N. M., Ed. AMERICAN CHEMICAL SOCIETY: 1980; Vol. 131, pp 143-72.
207. Franczyk, T. S.; Czerwinski, K. R.; Raymond, K. N., Stereognostic coordination chemistry. 1. The design and synthesis of chelators for the uranyl ion. *J Am Chem Soc* **1992**, *114* (21), 8138-8146.

208. Gorden, A. E. V.; Xu, J.; Raymond, K. N.; Durbin, P., Rational design of sequestering agents for plutonium and other actinides. *Chem Rev* **2003**, *103* (11), 4207-82.
209. Sawicki, M.; Siaugue, J. M.; Jacopin, C.; Moulin, C.; Bailly, T.; Burgada, R.; Meunier, S.; Baret, P.; Pierre, J. L.; Taran, F., Discovery of powerful uranyl ligands from efficient synthesis and screening. *Chemistry* **2005**, *11* (12), 3689-97.
210. Ansoborlo, É.; Amekraz, B.; Moulin, C.; Moulin, V.; Taran, F.; Bailly, T.; Burgada, R.; Hengé-Napoli, M.-H.; Jeanson, A.; Den Auwer, C.; Bonin, L.; Moisy, P., Review of actinide decorporation with chelating agents. *Comptes Rendus Chimie* **2007**, *10* (10-11), 1010-1019.
211. Sawicki, M.; Lecercle, D.; Grillon, G.; Le Gall, B.; Serandour, A. L.; Poncy, J. L.; Bailly, T.; Burgada, R.; Lecouvey, M.; Challeix, V.; Leydier, A.; Pellet-Rostaing, S.; Ansoborlo, E.; Taran, F., Bisphosphonate sequestering agents. Synthesis and preliminary evaluation for in vitro and in vivo uranium(VI) chelation. *Eur J Med Chem* **2008**, *43* (12), 2768-77.
212. Burgada, R.; Bailly, T.; Lecouvey, M., Synthèse de ligands bisphosphoniques pour la complexation de l'ion uranyle du cobalt et du fer. *Comptes Rendus Chimie* **2004**, *7* (1), 35-39.
213. Turanov, A. N.; Karandashev, V. K.; Baulin, V. E., Extraction of Metal Species from Hno3 Solutions by Phosphoryl-Containing Podands. *Solvent Extraction and Ion Exchange* **1999**, *17* (3), 525-552.
214. Baulin, V. E.; Baulin, A. V.; Kovalenko, O. V.; Tsvadze, A. Y.; Usolkin, A. N.; Plekhanov, V. V.; Chukhlantseva, E. V. Composition of extraction chromatographic material for selective separation of U(VI), Th(IV), Np(IV) and Pu (IV) from nitric acid solutions. RU2540603C2, 2015.
215. Szigethy, G.; Raymond, K. N., Hexadentate terephthalamide(bis-hydroxypyridinone) ligands for uranyl chelation: structural and thermodynamic consequences of ligand variation. *J Am Chem Soc* **2011**, *133* (20), 7942-56.
216. Alexandratos, S. D.; Zhu, X., Immobilized Phosphate Ligands with Enhanced Ionic Affinity through Supported Ligand Synergistic Interaction. *Sep. Sci. Technol.* **2008**, *43* (6), 1296-1309.
217. Dyker, G.; Muth, O., Synthesis of Methylene- and Methine-Bridged Oligopyridines. *European Journal of Organic Chemistry* **2004**, *2004* (21), 4319-4322.
218. Lee, S.-J.; Kim, H.-S.; Yang, H.-W.; Yoo, B.-W.; Yoon, C. M., Synthesis of Diethyl Pyridin-2-ylphosphonates and Quinolin-2-ylphosphonates by Deoxygenative Phosphorylation of the Corresponding N-Oxides. *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2014**, *35* (7), 2155-2158.
219. Radhika, S.; Nagaphani Kumar, B.; Lakshmi Kantam, M.; Ramachandra Reddy, B., Solvent extraction and separation of rare-earths from phosphoric acid solutions with TOPS 99. *Hydrometallurgy* **2011**, *110* (1-4), 50-55.
220. Dziwinski, E.; Szymanowski, J., Composition of Cyanex® 923, Cyanex® 925, Cyanex® 921 and Topo. *Solvent Extraction and Ion Exchange* **1998**, *16* (6), 1515-1525.
221. Mowafy, E. A.; Aly, H. F., Extraction and separation of Pd(II), Pt(IV), Fe(III), Zn(II), Cu(II) and Ag(I) from hydrochloric acid solutions with selected cyanamides as novel extractants. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *149* (2), 465-470.
222. Mowafy, E. A.; Mohamed, D., Extraction and separation of gold(III) from hydrochloric acid solutions using long chain structurally tailored monoamides. *Sep. Purif. Technol.* **2016**, *167*, 146-153.
223. Ellis, R. J.; D'Amico, L.; Chiarizia, R.; Antonio, M. R., Solvent Extraction of Cerium(III) Using an Aliphatic Malonamide: The Role of Acid in Organic Phase Behaviors. *Sep. Sci. Technol. (Philadelphia, PA, U. S.)* **2012**, *47* (14-15), 2007-2014.
224. Mowafy, E. A.; Aly, H. F., Extraction behaviours of Nd(III), Eu(III), La(III), Am(III), and U(VI) with some substituted malonamides from nitrate medium. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2002**, *20* (2), 177-194.
225. Sasaki, Y.; Choppin, G. R., Solvent extraction of Eu, Th, U, Np and Am with N,N'-dimethyl-N,N'-dihexyl-3-oxapentanediamide and its analogous compounds. *Anal. Sci.* **1996**, *12* (2), 225-30.
226. Mowafy, E. A.; Aly, H. F., Synthesis of some N,N,N',N'-tetraalkyl-3-oxa-pentane-1,5-diamides and their application in solvent extraction. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2007**, *25* (2), 205-224.
227. Sun, G.; Min, L.; Yu, C.; Yuan, M.; Yin, S., Synthesis of N,N'-Dimethyl-N,N'-Dioctyl-3-Oxadiglycolamide and its Extraction Properties for Lanthanides. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2010**, *28* (4), 482-494.

228. Sasaki, Y.; Zhu, Z.-X.; Sugo, Y.; Kimura, T., Extraction of various metal ions from nitric acid to n-dodecane by diglycolamide (DGA) compounds. *J. Nucl. Sci. Technol. (Tokyo, Jpn.)* **2007**, *44* (3), 405-409.
229. Grenthe, I., Stability relations among the rare earth dipicolinates. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 360-4.
230. Thompson, L. C., Complexes of the rare earths. VIII. Picolinic acid. *Inorg. Chem.* **1964**, *3* (9), 1319-21.
231. Chauvin, A.-S.; Gummy, F.; Imbert, D.; Buenzli, J.-C. G., Europium and Terbium tris(Dipicolinates) as Secondary Standards for Quantum Yield Determination. *Spectrosc. Lett.* **2004**, *37* (5), 517-532.
232. Naganawa, H.; Shimojo, K.; Mitamura, H.; Sugo, Y.; Noro, J.; Goto, M., A new "green" extractant of the diglycol amic acid type for lanthanides. *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.* **2007**, *14*, 151-159.
233. Shimojo, K.; Naganawa, H.; Noro, J.; Kubota, F.; Goto, M., Extraction behavior and separation of lanthanides with a diglycol amic acid derivative and a nitrogen-donor ligand. *Anal. Sci.* **2007**, *23* (12), 1427-1430.
234. Bernier, G.; Laluc, C.; Ameil, E.; Berlemont, R. *Acquisitions de données complémentaires en milieu phosphate avec la molécule DEHCNPB*; Note technique CEA SMCS/NT/DR/2014/34/A, 2015.
235. Stephan, H.; Gloe, K.; Beger, J.; Mühl, P., Liquid-Liquid Extraction of Strontium with Amido Podands. *Solvent Extraction and Ion Exchange* **1991**, *9* (3), 435-458.
236. Sasaki, Y.; Tachimori, S., Extraction of actinides(III), (IV), (V), (VI), and lanthanides(III) by structurally tailored diamides. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2002**, *20* (1), 21-34.
237. Sasaki, Y.; Yaita, T.; Narita, K.; Tatemori, S. Method for extraction of Am, Cm, and lanthanoids from acidic solutions. JP2002001007A, 2002.
238. 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* (1), 91-103.
239. Sasaki, Y.; Sugo, Y.; Morita, K.; Nash, K. L., The Effect of Alkyl Substituents on Actinide and Lanthanide Extraction by Diglycolamide Compounds. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2015**, *33* (7), 625-641.
240. Ravi, J.; Venkatesan, K. A.; Antony, M. P.; Srinivasan, T. G.; Vasudeva Rao, P. R., New unsymmetrical diglycolamide ligands for trivalent actinide separation. *Radiochim. Acta* **2014**, *102* (7), 609-617.
241. Mowafy, E. A.; Mohamed, D., Extraction of rare earth elements from nitrate solution using novel unsymmetrical diglycolamide. *Sep. Sci. Technol. (Philadelphia, PA, U. S.)* **2017**, Ahead of Print.
242. Narita, H.; Tanaka, M., Separation of rare earth elements from base metals in concentrated HNO₃, H₂SO₄ and HCl solutions with diglycolamide. *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.* **2013**, *20*, 115-121.
243. Rinsant, D. *Extraction of rare earth elements for waste management by novel tuned dissymmetrical diglycolamides*; Rapport de stage CEA, 2016.
244. Ravi, J.; Suneesh, A. S.; Prathibha, T.; Venkatesan, K. A.; Antony, M. P.; Srinivasan, T. G.; Vasudeva Rao, P. R., Extraction Behavior of Some Actinides and Fission Products from Nitric Acid Medium by a New Unsymmetrical Diglycolamide. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2011**, *29* (1), 86-105.
245. Shokrolahi, A.; Zali, A.; Keshavarz, M. H., Reductive amination of aldehydes and ketones by NaBH₄ using carbon-based solid acid (CBSA) as catalyst. *Green Chem. Lett. Rev.* **2011**, *4* (3), 195-203.
246. Bansal, B. M. L.; Patil, S. K.; Sharma, H. D., Chloride, nitrate and sulphate complexes of europium (III) and americium (III). *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1964**, *26* (6), 993-1000.
247. Shimojo, K.; Kurahashi, K.; Naganawa, H., Extraction behavior of lanthanides using a diglycolamide derivative TODGA in ionic liquids. *Dalton Trans.* **2008**, (37), 5083-5088.
248. Mowafy, E. A.; Mohamed, D., Extraction and separation of Nd(III), Sm(III), Dy(III), Fe(III), Ni(II), and Cs(I) from concentrated chloride solutions with N,N,N',N'-tetra(2-ethylhexyl) diglycolamide as new extractant. *J. Rare Earths* **2015**, *33* (4), 432-438.
249. Wilkins, R. G., *Kinetics and mechanisms of reactions of transition metal complexes*. Wiley-VCH: 1991; Vol. 2.
250. Gans, P.; Sabatini, A.; Vacca, A., HypSpec2014 - Equilibrium Constants from Spectrophotometric Data. <http://www.hyperquad.co.uk/HypSpec2014.htm>.

251. Jean, D.; José, B., Rayonnement synchrotron et applications. *Techniques de l'ingénieur* **2011**, base documentaire : TIB585DUO (ref. article : p2700).
252. Fontaine, A., Spectroscopie d'absorption X (EXAFS et XANES) Application du rayonnement synchrotron. *Techniques de l'ingénieur* **1989**, (ref. article : p2698).
253. Eric, S.; Christophe, D. A., Spéciation des actinides au moyen du rayonnement synchrotron. *Techniques de l'ingénieur* **2005**, base documentaire : TIB108DUO (ref. article : af6520).
254. Heumann, D.; Drager, G.; Bocharov, S., Angular-dependence in the K pre-edge XANES of cubic crystals: the separation of the empty metal eg and t2g states of NiO and FeO. *J. Phys. IV* **1997**, 7 (C2, X-Ray Absorption Fine Structure, Vol. 1), 481-483.
255. Sivr, O.; Simunek, A.; Bocharov, S.; Kirchner, T.; Drager, G., Polarized Cu K edge XANES spectra of CuO - theory and experiment. *J. Synchrotron Radiat.* **2001**, 8 (2), 235-237.
256. Filhol, J.-M., Synchrotron, rayon SOLEIL. <http://www.reseau-canope.fr/docsciences/Synchrotron-rayon-SOLEIL.html>.

Annexes

Annexe 1 : Matériel et méthodes

Synthèse organique

Les produits chimiques et solvants utilisés pour réaliser les synthèses organiques, fournis par SigmaAldrich, Acros Organics, Fisher et VWR, sont de puretés analytiques ou supérieures et ont été utilisés sans purification complémentaire.

Les purifications des bruts de synthèse ont été réalisées par chromatographie liquide flash grâce à un appareil Interchim Puriflash 4250 en utilisant des solvants de pureté HPLC. Deux types de colonne ont été utilisés : des colonnes remplies de silice (SiOH) pour des purifications en phase normale ou des colonnes de silice greffée C18 pour des purifications en phase inverse. Trois détecteurs sont couplés à cet appareil afin de suivre l'avancement de la purification : un détecteur UV, un détecteur évaporatif à diffusion de lumière (DEDL) et un détecteur par spectrométrie de masse avec deux types d'ionisation (ESI et APCI) en mode positif ou négatif.

Les synthèses sous irradiation micro-ondes ont été réalisées grâce à un appareil Biotage Initiator+.

Les analyses par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (RMN) ont été réalisées à l'ICSM sur un appareil Bruker Avance III à 400 MHz équipé d'une sonde BBFO 5 mm à double résonance. Les noyaux atomiques étudiés ont été ^1H , ^{13}C (en jmod ou classique) et ^{31}P couplé ou découplé avec ^1H . Des spectres de RMN 2D de type HSQC ont également été réalisés sur certaines molécules.

Méthodes d'analyse

Les analyses multiélémentaires des phases aqueuses d'uranium et de terres rares (solutions synthétiques initiales, phases aqueuses après extraction, phases aqueuses après dés extraction) ont été réalisées par spectrométrie d'émission atomique dont la source est un plasma d'argon généré par couplage inductif. Deux appareils ont été utilisés selon la nature de la phase aqueuse : ICP-AES de type ULTIMA 2, HORIBA Jobin-Yvon et ICP-AES PerkinElmer Optima 8300. Pour ces analyses, une méthode dédiée a été développée permettant de quantifier sélectivement les éléments U et Fe dans les cas des solutions d'uranium et Fe, Co et Ni dans le cas des solutions de terres rares. Cette méthode a été validée par dosage de solutions synthétiques à des concentrations connues et dans les conditions représentatives des phases aqueuses après extraction. Les raies d'absorption utilisées pour quantifier les éléments sont : 385,958 nm pour l'U, 259,837 nm pour le Fe, 226,616 nm pour le Co et 231,604 nm pour le Ni.

Les terres rares (La, Pr, Nd et Dy) et quelques solutions d'uranium ont été dosées par ICP-MS grâce à un appareil Thermo Scientific iCAP Q ICP-MS. Dans le cas de l'uranium, ces analyses ont été réalisées pour mesurer des concentrations en U en-dessous de la limite de détection de l'ICP-AES, à savoir des concentrations inférieures à $0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Les coefficients de distribution ont été calculés dans la plupart des cas par différence entre les concentrations initiales en métaux dans les solutions synthétiques et les concentrations en métaux présents en phase aqueuse à l'équilibre après extraction. Lorsque l'extraction était faible, les

coefficients de distribution ont été calculés en évaluant la concentration de métal extrait en phase organique après désextraction quantitative en phase aqueuse. Lorsque cela était possible, une moyenne des deux valeurs (par différence et après désextraction) a été réalisée. Dans le cas de troisième phase, le pourcentage d'extraction a été calculé par différence entre la phase aqueuse initiale et la phase aqueuse après extraction.

Les dosages acido-basiques des solutions aqueuses après extraction ont été réalisés grâce à un appareil Metrohm 905 Titrando équipé d'un système de burette 800 Dosino et d'un passeur d'échantillons.

Les spectres infrarouge ont été enregistrés sur un spectromètre de type Bruker Equinox 55, avec une résolution de 4 cm^{-1} , 32 scans/spectre et après enregistrement d'un blanc sur l'air. L'appareil est équipé d'un cristal ATR (Attenuated Total Reflection) sur lequel l'échantillon à analyser, dilué ou non, est directement déposé.

Les spectres UV-visible ont été enregistrés sur un spectrophotomètre à double faisceau de type Shimadzu UV-2550. Les solutions à analyser sont placées dans des cellules en quartz à 2 faces QS HELMA de trajet optique 1 cm à température ambiante, soit $21\text{ }^{\circ}\text{C}$.

L'appareil utilisé pour l'enregistrement des spectres de masse est un spectromètre de masse à ionisation électrospray (ESI-MS) de type Bruker Esquire-LC. La description de la technique est réalisée dans le chapitre Méthode et partie expérimentale (p. 240).

Le densimètre utilisé pour déterminer la densité des solutions mères de cation et de ligands pour les expériences de spectrophotométrie est un DMA48 de marque Anton Paar. L'échantillon à analyser (environ 1,5 mL) est introduit par le biais d'une seringue dans le tube d'oscillation en U et est porté à la température de mesure choisie (soit $21\text{ }^{\circ}\text{C}$). La présence de deux thermomètres de platine Pt 100 assure une précision de température de $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$. La mesure de la densité est précise à $10^{-5}\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Après chaque analyse, le tube de densimètre est soigneusement lavé à l'éthanol absolu et séché à l'air. Le densimètre est ensuite opérationnel lorsque la densité de l'air à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ est mesurée à $0,0012\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

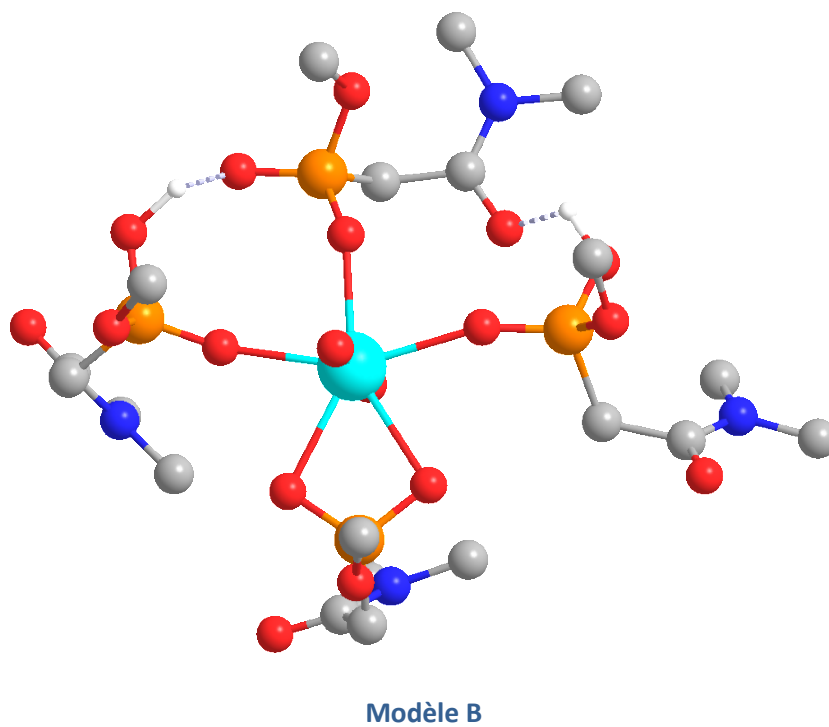
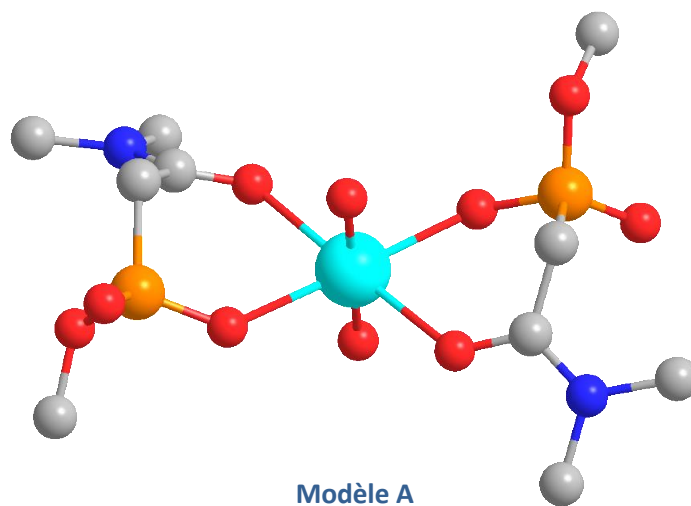
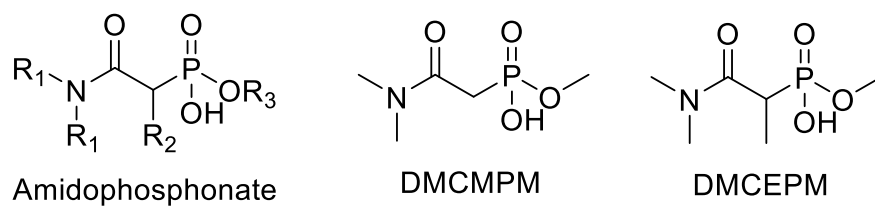
Annexe 2 : Nomenclature des dérivés organophosphorés

Phosphates	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{P}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ Acide phosphorique H_3PO_4	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RO}-\text{P}-\text{OR} \\ \\ \text{OR} \end{array}$ Phosphate	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RO}-\text{P}-\text{OH} \\ \\ \text{OR} \end{array}$ Phosphate acide
Phosphonates	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{P}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ Acide phosphoreux H_3PO_3	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{P}-\text{OR} \\ \\ \text{OR} \end{array}$ Phosphonate	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{P}-\text{OH} \\ \\ \text{OR} \end{array}$ Phosphonate acide
Phosphinates	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{P}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ Acide hypophosphoreux H_3PO_2	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{P}-\text{OR} \\ \\ \text{R} \end{array}$ Phosphinate	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{P}-\text{OH} \\ \\ \text{R} \end{array}$ Acide phosphinique

Annexe 3 : Norme ASTM C967-13 sur les spécifications d'un concentré minier d'uranium

Impurity	Maximum Concentration Limit (Mass %, Uranium Basis) ^A	
	Limit Without Penalty ^B	Limit Without Rejection ^C
As	0.05	0.10
B	0.005	0.10
Ca	0.05	1.00
Carbonate	0.20	0.50
F	0.01	0.10
Halogens ^D	0.05	0.10
Fe	0.15	1.00
Mg	0.02	0.50
Moisture ^E	2.0	5.0
Mo	0.10	0.30
P	0.10	0.70
K	0.20	3.00
Si(calculated as SiO ₂)	0.50	2.50
Na	0.50	7.50
S	1.00	4.00
Th	1.00	2.50
Ti	0.01	0.05
V	0.06	0.30
Zr	0.01	0.10
²³⁴ U	56 ^F	162 ^F

Annexe 4 : Structures des modèles A et B des complexes d'uranyle en présence d'une molécule de la famille des amidophosphonates, le DMCMPM



Annexe 5 : Composition des phases aqueuses sulfurique et phosphorique d'uranyle

Milieu	U/H ₂ SO ₄		Fe/H ₂ SO ₄	U, Fe/H ₂ SO ₄
[Acide] (M)	0,1			
[SO ₄ ²⁻] (M)	1,4			
C _U (g·L ⁻¹)	0,84	4,39	-	0,88
[U] (M)	3,5·10⁻³	1,84·10 ⁻²	-	3,7·10⁻³
C _{Fe} (g·L ⁻¹)	-	-	1,34	1,39
[Fe] (M)	-	-	2,40·10⁻²	2,49·10⁻²

Les concentrations **en gras** sont celles qui ont été les plus utilisées durant ce travail.

Milieu	U, Fe / H ₃ PO ₄
[H ₃ PO ₄] (M)	5
C _U (g·L ⁻¹)	1,01
[U] (M)	4,2·10 ⁻³
C _{Fe} (g·L ⁻¹)	1,82
[Fe] (M)	3,26·10 ⁻²

Annexe 6 : UV-visible : Protocole général de détermination des constantes d'équilibre en mode batch

Plusieurs solutions de MeOH/H₂O (75/25) avec des quantités croissantes d'acide ou de cation métallique pour une quantité fixe de ligand ont été préparées. Tous les ajouts ont été pesés précisément et les volumes corrigés grâce aux mesures de densité réalisées sur chaque solution à l'aide d'un densimètre à la température d'analyse (21 °C). La correction des volumes ajoutés permet d'obtenir une plus grande précision sur les valeurs des concentrations et de tenir compte de la contraction volumique entre le méthanol et l'eau. Chaque solution est analysée dans la journée (ou conservée à 4 °C pendant une semaine au maximum) par spectrophotométrie UV-visible. Une description de la technique est réalisée dans le chapitre Méthode et Partie expérimentale (p. 236) et l'appareil utilisé est présenté en Annexe 1.

Détermination du pK_{a1} de NOPB et du pH de dégradation de NOPNPB-OK

Dans une fiole jaugée de 10 mL, sont ajoutés successivement :

- 1) 400 µL d'une solution aqueuse de KCl à 2,5 M,
- 2) 500 µL de la solution mère de ligand à $5 \cdot 10^{-4}$ M,
- 3) X µL d'une solution d'acide chlorhydrique,
- 4) (2 100 – X) µL d'eau Milli-Q,
- 5) Du méthanol jusqu'au trait de jauge.

Quatre solutions d'acide chlorhydrique de concentration décroissante (5, 0,1, 10^{-3} et 10^{-4} M) ont été préparées dans le but de réaliser une gamme de pH. L'acidité des solutions est déterminée par dosage potentiométrique à la soude 0,1 M avec un titromètre automatique pour les solutions à 5 et 0,1 M, et par mesure de pH pour les solutions à 10^{-3} et 10^{-4} M.

Remarque : les concentrations finales en proton dans les solutions MeOH/H₂O sont calculées théoriquement à partir des concentrations des solutions mères précisément dosées.

Détermination du logβ_i de NOPB avec l'UO₂²⁺

Dans une fiole jaugée de 10 mL, sont ajoutés successivement :

- 1) 400 µL d'une solution aqueuse de KCl à 2,5 M,
- 2) 500 µL de la solution mère de ligand à $5 \cdot 10^{-4}$ M,
- 3) X µL d'une solution d'UO₂²⁺,
- 4) (2 100 – X) µL d'eau Milli-Q,
- 5) Quelques µL d'une solution de NaOH diluée pour ajuster le pH à $4,7 \pm 0,2$,
- 6) Du méthanol jusqu'au trait de jauge.

La solution d'uranyle en milieu chlorure a été préparée à partir du sel de nitrate d'uranyle hydraté $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Celui-ci est tout d'abord dissous dans l'eau, puis une solution de NaOH 1 M est ajoutée afin de précipiter quantitativement l'hydroxyde d'uranyle $\text{UO}_2(\text{OH})_2$. Le précipité est centrifugé puis lavé plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer complètement les nitrates et le sodium. Le précipité est ensuite dissout à l'aide d'acide chlorhydrique afin d'obtenir une solution mère à $\text{pH} \approx 3$ dont la concentration en UO_2^{2+} est d'environ 0,1 M. Deux autres solutions sont préparées par dilution de cette première solution mère à des concentrations d'environ 10^{-2} et 10^{-4} M. Le pH est réajusté à environ 4 par ajout de HCl. Ces trois solutions ainsi préparées sont ensuite dosées précisément par ICP-AES.

Détermination du $\log\beta_i$ de NOPB avec le Fe^{3+}

Dans une fiole jaugée de 10 mL, sont ajoutés successivement :

- 1) 400 μL d'une solution aqueuse de KCl à 2,5 M,
- 2) $(2\ 100 - X)$ μL d'une solution de HCl à 0,1 M,
- 3) X μL d'une solution de Fe^{3+} ,
- 4) Environ 6 mL de méthanol,
- 5) 500 μL d'une solution mère de ligand à $2 \cdot 10^{-4}$ M ($\text{pH} \approx 1,8$),
- 6) Quelques μL d'une solution de NaOH diluée pour ajuster le pH à $4,7 \pm 0,2$,
- 7) Du méthanol jusqu'au trait de jauge.

Une solution mère à 0,1 M de chlorure de fer(III) a été préparée par dissolution directe du sel ferrique hexahydraté $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Cette solution a ensuite été diluée dans l'eau distillée afin d'obtenir deux solutions à des concentrations de 10^{-2} et 10^{-4} M. Le pH de ces deux dernières solutions doivent absolument être maintenues en-dessous 2 pour éviter la précipitation de l'hydroxyde de fer. Ces trois solutions ainsi préparées sont ensuite dosées précisément par ICP-AES.

Annexe 7 : UV-visible : Protocole général de la compétition entre NOPB et DEHCNPB en mode continu

Ajout d' UO_2^{2+} dans une solution de NOPB et de DEHCNPB équimolaire

Dans une fiole jaugée de 50 mL, sont ajoutés successivement :

- 1) 2 mL d'une solution aqueuse de KCl à 2,5 M,
- 2) 2,5 mL d'une solution mère de NOPB à $5 \cdot 10^{-4}$ M,
- 3) 2,5 mL d'une solution mère de DEHCNPB à $5 \cdot 10^{-4}$ M,
- 4) 10,5 mL d'eau Milli-Q,
- 5) Quelques μL d'une solution de NaOH diluée pour ajuster le pH à $4,7 \pm 0,2$,
- 6) Du méthanol jusqu'au trait de jauge.

De faibles quantités de la solution d'uranyle dosée par ICP-AES à 10^{-2} M, précédemment préparée (Annexe 6), sont progressivement ajoutées à une solution contenant la NOPB et le DEHCNPB à l'aide d'une seringue Hamilton. Le pH est contrôlé et éventuellement ajusté entre chaque ajout ($\text{pH} = 4,7 \pm 0,2$) puis l'analyse par UV-visible est réalisée. L'augmentation du volume de la solution, et donc la diminution des concentrations en ligands et complexes, est pris en compte lors de l'analyse par le logiciel HypSpec.

Ajout de DEHCNPB dans une solution d' UO_2^{2+} et de NOPB au ratio 0,5

Dans une fiole jaugée de 50 mL, sont ajoutés successivement :

- 1) 2 mL d'une solution aqueuse de KCl à 2,5 M,
- 2) 2,5 mL d'une solution mère de NOPB à $5 \cdot 10^{-4}$ M,
- 3) 6,25 mL de la solution d' UO_2^{2+} à 10^{-5} M,
- 4) 4,25 mL d'eau Milli-Q,
- 5) Quelques μL d'une solution de NaOH diluée pour ajuster le pH à $4,7 \pm 0,2$,
- 6) Du méthanol jusqu'au trait de jauge.

Des quantités de DEHCNPB à 0,05 M sont progressivement ajoutées à une solution contenant la NOPB et l' UO_2^{2+} à l'aide d'une seringue Hamilton. Le pH est contrôlé et éventuellement ajusté entre chaque ajout ($\text{pH} = 4,7 \pm 0,2$) puis l'analyse par UV-visible est réalisée. L'augmentation du volume de la solution, et donc la diminution des concentrations en ligands et complexes, est pris en compte lors de l'analyse par le logiciel HypSpec.

Annexe 8 : Variation du spectre d'absorption de NOPNPB-OK en fonction du pH

À pH neutre, le spectre d'absorption UV de NOPNPB-O⁻ présente une bande d'absorption intense à 224 nm et une bande d'absorption moins intense à 263 nm. La diminution du pH de la solution fait baisser l'intensité des deux bandes d'absorption, due à la protonation de la molécule et a un effet hypsochrome sur la bande à 224 nm, cette dernière se décalant à 218 nm (Figure 160). D'autre part, on note la présence de points isobestiques à 218, 235 et 252 nm, ce qui permet de conclure que seules deux espèces sont présentes en solution.

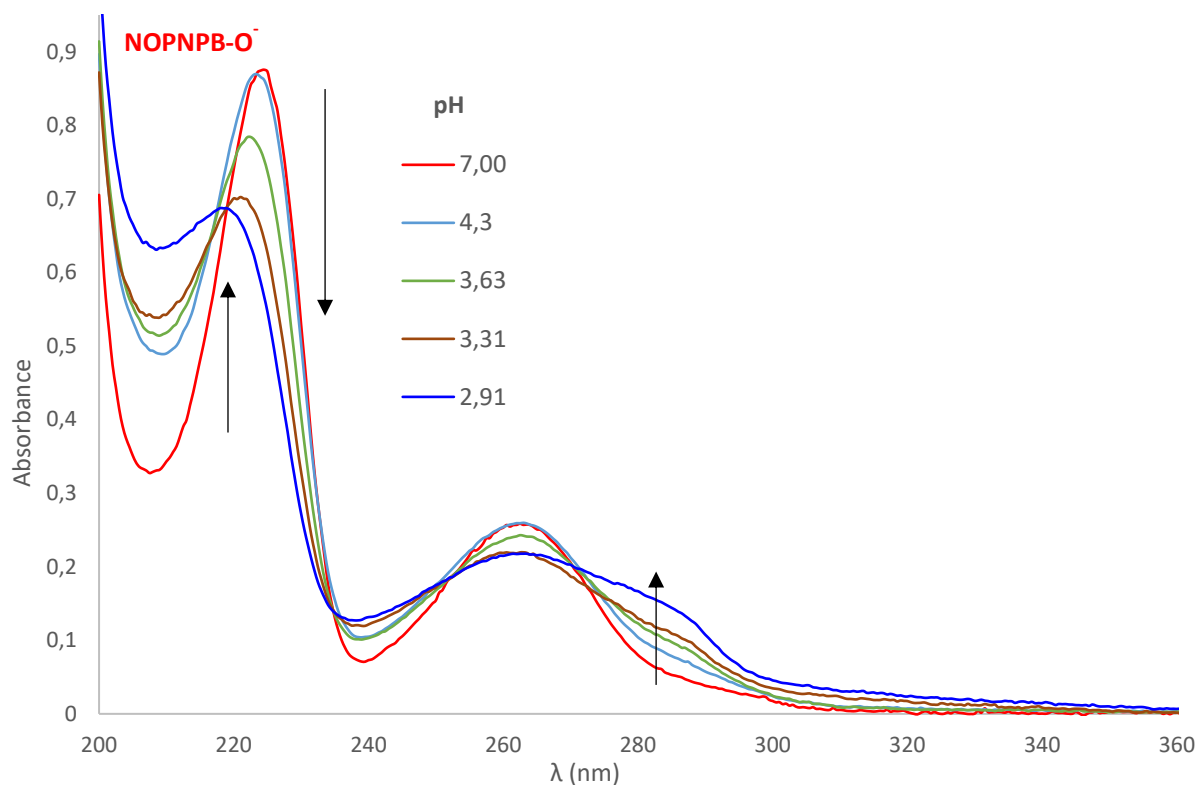


Figure 160 : Variation du spectre d'absorption de NOPNPB-OK en fonction du pH, [NOPB] = $2,5 \cdot 10^{-5}$ M, milieu chlorure, MeOH/H₂O (75/25), l = 1 cm, 21 °C

Annexe 9 : Composition des phases aqueuses sulfurique et phosphorique de terres rares testées par les CPzP

Milieu H ₂ SO ₄ 0,1 M					
	La	Pr	Nd	Dy	Fe
C_M (g·L⁻¹)	0,897	0,994	0,994	1,031	7,227
[M] (mM)	6,5	7,1	6,9	6,3	129,4

Milieu H ₃ PO ₄ 5 M					
	La	Pr	Nd	Dy	Fe
C_M (g·L⁻¹)	0,185	0,196	0,175	0,204	1,915
[M] (mM)	1,3	1,4	1,2	1,3	34,3

Annexe 10 : Composition des phases aqueuses nitrique, sulfurique et chlorhydriques de terres rares testées par les DGA

Milieu HNO ₃ 3 M							
	La	Pr	Nd	Dy	Fe	Co	Ni
C_M (g·L⁻¹)	0,955	0,977	0,972	0,963	9,420	0,970	0,937
[M] (mM)	6,9	6,9	6,7	5,9	168,7	16,5	16,0

Milieu H ₂ SO ₄ 2 M							
	La	Pr	Nd	Dy	Fe	Co	Ni
C_M (g·L⁻¹)	0,914	0,966	0,957	0,962	10,150	0,981	0,967
[M] (mM)	6,6	6,9	6,6	5,9	181,8	16,6	16,5

Milieu HCl 1 M							
	La	Pr	Nd	Dy	Fe	Co	Ni
C_M (g·L⁻¹)	0,921	1,115	0,854	1,058	9,173	1,013	0,874
[M] (mM)	6,6	7,9	5,9	6,5	164,2	17,2	14,9

Milieu HCl 2 M							
	La	Pr	Nd	Dy	Fe	Co	Ni
C_M (g·L⁻¹)	0,940	1,071	0,859	1,073	9,488	1,015	0,937
[M] (mM)	6,8	7,6	6,0	6,6	169,9	17,2	16,0

Milieu HCl 3 M							
	La	Pr	Nd	Dy	Fe	Co	Ni
C_M (g·L⁻¹)	0,911	1,122	0,874	1,162	9,169	0,999	0,859
[M] (mM)	6,6	8,0	6,1	7,2	164,2	17,0	14,6

Milieu H ₃ PO ₄ 5 M					
	La	Pr	Nd	Dy	Fe
C_M (g·L⁻¹)	0,844	0,936	0,801	0,811	8,886
[M] (mM)	6,1	6,6	5,6	5,0	159,1

*Annexe 11 : Facteurs de séparation Ln³⁺/impuretés des DGA dissymétriques en milieu
HNO₃ 3 M*

	TODGA	DGA dissymétriques de type I				DGA dissymétriques de type II		
		N,N-E	N,N-iP	N,N-P	N-Py	N,N'-P	N,N'-iB	N,N'-B
La/Fe	> 190	1 510	> 300	> 240	> 100	> 100	> 220	> 50
Pr/Fe	> 1 500	20 600	> 3 200	> 2 600	> 750	> 680	> 1 700	> 310
Nd/Fe	> 4 200	61 800	> 14 900	> 6 600	> 2 100	> 2000	> 4 300	> 710
Dy/Fe	> 100 000	> 100 000	> 100 000	> 100 000	> 100 000	> 100 000	> 100 000	> 53 400
La/Co, Ni	> 65	> 500	> 100	> 80	> 35	> 35	> 75	> 20
Pr/Co, Ni	> 500	> 6 900	> 1 100	> 850	> 250	> 230	> 560	> 100
Nd/Co, Ni	> 1 400	> 20 600	> 5 000	> 2 200	> 700	> 670	> 1 400	> 240
Dy/Co, Ni	> 33 300	> 33 300	> 33 300	> 33 300	> 33 300	> 33 300	> 33 300	> 17 800

Annexe 12 : Facteurs de séparation Ln^{3+} /impuretés des DGA dissymétriques en milieu H_2SO_4 2 M

	TODGA	DGA dissymétriques de type II		
		N,N'-P	N,N'-iB	N,N'-B
Pr/Fe	N.Q.	> 7	N.Q.	> 2
Nd/Fe	N.Q.	> 27	> 1	> 6
Dy/Fe	> 23	> 2 500	> 55	> 400
Pr/Co, Ni	N.Q.	> 2	N.Q.	> 0,7
Nd/Co, Ni	N.Q.	> 9	> 0,3	> 3
Dy/Co, Ni	> 8	> 840	> 18	> 130

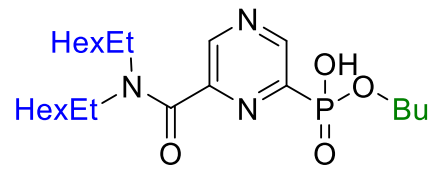
N.Q. : non quantifiable

Annexe 13 : Facteurs de séparation Ln³⁺/impuretés des DGA dissymétriques en milieu HCl 2 M

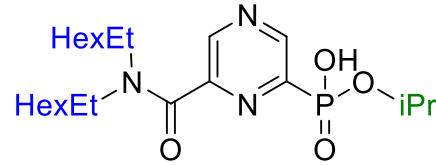
	TODGA	DGA dissymétriques de type I		DGA dissymétriques de type II		
		N,N-P	N-Py	N,N'-P	N,N'-iB	N,N'-B
La/Fe	1,4	1,0	1,4	1,2	1,1	3,6
Pr/Fe	43	38	47	45	40	164
Nd/Fe	126	105	124	121	104	> 330
Dy/Fe	> 360	> 440	> 530	> 650	> 600	> 330
La/Co, Ni	> 250	> 150	> 175	> 125	> 125	> 730
Pr/Co, Ni	> 7 800	> 5 800	> 5 800	> 4 600	> 4 400	> 33 200
Nd/Co, Ni	> 23 100	> 15 800	> 15 600	> 12 400	> 11 400	> 66 300
Dy/Co, Ni	> 66 300	> 66 300	> 66 300	> 66 300	> 66 300	> 66 300

Familles de molécules synthétisées

CPzP

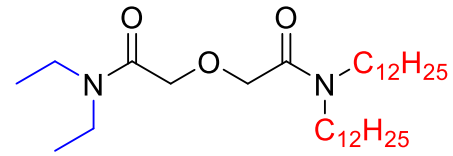


DEHCPzPB

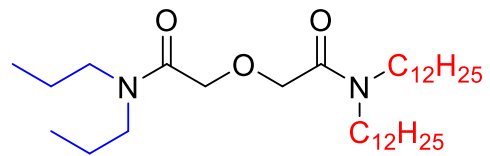


DEHCPzPiP

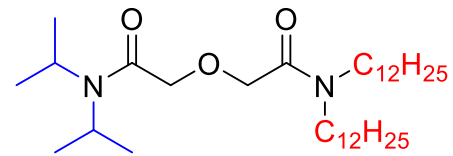
DGA
type I



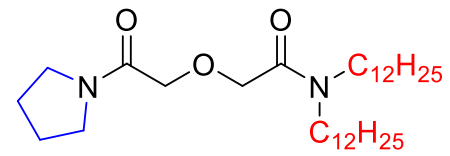
N,N-diéthyl-*N',N'*-didodécyl DGA
N,N-E



N,N-dipropyl-*N',N'*-didodécyl DGA
N,N-P

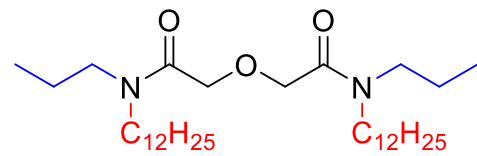


N,N-diisopropyl-*N',N'*-didodécyl DGA
N,N-iP

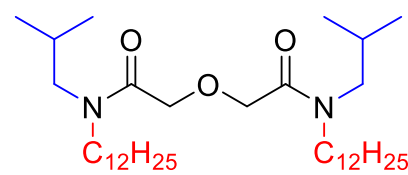


N-pyrrolidiny-*N',N'*-didodécyl DGA
N-Py

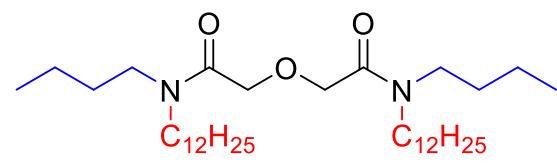
DGA
type II



N,N'-dipropyl-*N,N'*-didodécyl DGA
N,N'-P

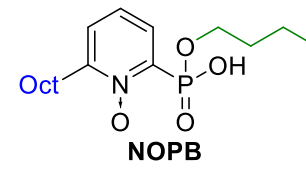


N,N'-diisobutyl-*N,N'*-didodécyl DGA
N,N'-iB

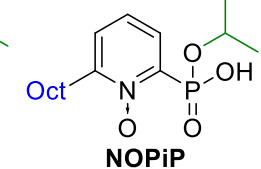


N,N'-dibutyl-*N,N'*-didodécyl DGA
N,N'-B

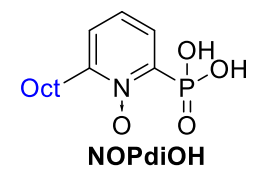
NOPP



NOPB

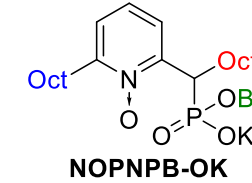


NOiP

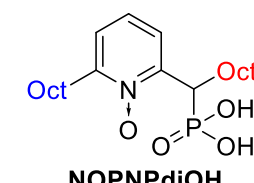


NOPdiOH

NOPMP



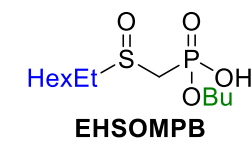
NOPNPB-OK



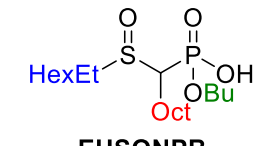
NOPNPdiOH

Molécules
bidentates

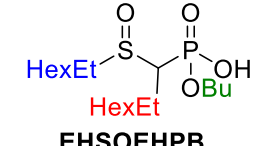
SOP



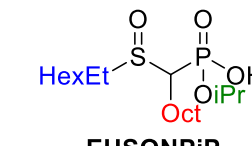
EHSOMP



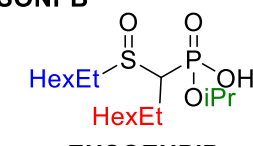
EHSNPB



EHSOHPB

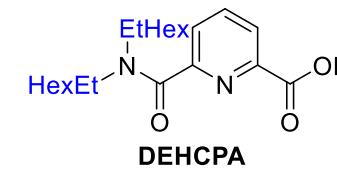


EHSNPiP

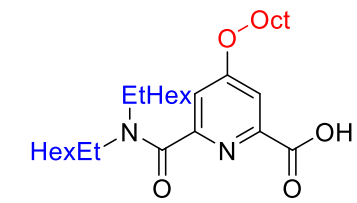


EHSOHPiP

CPA



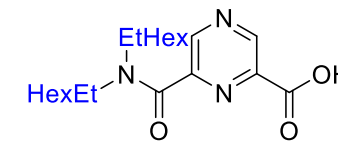
DEHCPA



DEHCOOPA

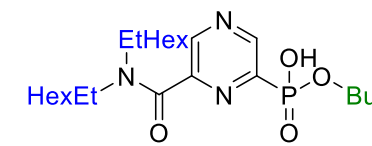
Molécules
tridentates

CPzA

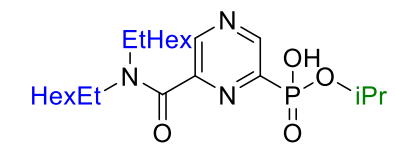


DEHCPzA

CPzP



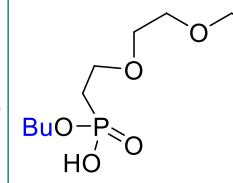
DEHCPzPB



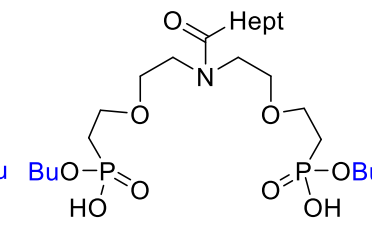
DEHCPzPiP

Molécules
pentadentates

EGP

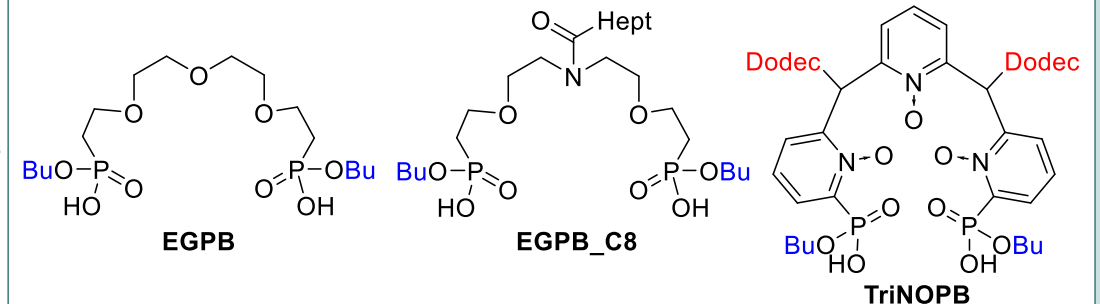


EGPB



EGPB_C8

TriNOPP



TriNOPB