

⑬ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 072 824

⑳ N° d'enregistrement national : 17 59993

⑤① Int Cl⁸ : G 21 F 9/12 (2018.01), C 22 B 3/00, 60/02, G 21 C 19/46

⑫ DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 23.10.17.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 26.04.19 Bulletin 19/17.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablissement public — FR.

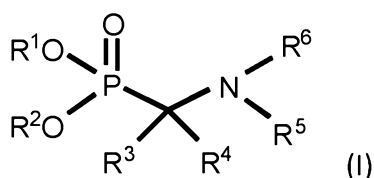
⑦② Inventeur(s) : PELLET-ROSTAING STEPHANE, ARRACHART GUILHEM, LEYDIER ANTOINE, TURGIS RAPHAEL et CHAPRON SIMON.

⑦③ Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablissement public.

⑦④ Mandataire(s) : BREVALEX Société à responsabilité limitée.

⑤④ UTILISATION DE COMPOSES BIFONCTIONNELS, A FONCTIONS ACIDE PHOSPHONIQUE/PHOSPHONATE ET AMINE, POUR EXTRAIRE L'URANIUM(VI) DE SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDE NITRIQUE.

⑤⑦ L'invention se rapporte à l'utilisation d'un composé de formule générale (I) :



dans laquelle:
R^{>1} et R^{>2}, identiques ou différents, représentent H ou un groupe hydrocarboné acyclique, saturé ou insaturé, en C_{>4} à C_{>12};

R^{>3}, R^{>4}, R^{>5} et R^{>6}, identiques ou différents, représentent H, un groupe hydrocarboné acyclique, saturé ou insaturé, en C_{>1} à C_{>12} et comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes; un groupe hydrocarboné cyclique, saturé ou insaturé, en C_{>5} ou C_{>6}; ou un groupe hétérocyclique, saturé ou insaturé, à 5 ou 6 chaînons;

en tant qu'extractant, pour extraire l'uranium(VI) d'une solution aqueuse comprenant de l'acide nitrique.

L'invention se rapporte également à un procédé qui per-

met de récupérer l'uranium(VI) présent dans une solution aqueuse comprenant de l'acide nitrique et qui met en œuvre les composés de formule générale (I) en tant qu'extractants ainsi qu'à de nouveaux composés bifonctionnels à fonctions phosphonique/phosphonate et amine.

Applications: raffinage des concentrés d'uranium naturel; traitement de solutions aqueuses nitriques de dioxyde d'uranium.

FR 3 072 824 - A1



**UTILISATION DE COMPOSÉS BIFONCTIONNELS, À FONCTIONS ACIDE
PHOSPHONIQUE/PHOSPHONATE ET AMINE, POUR EXTRAIRE L'URANIUM(VI) DE
SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDE NITRIQUE**

5

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

L'invention se rapporte au domaine de l'extraction de l'uranium de milieux aqueux contenant de l'acide nitrique.

10 Plus spécifiquement, l'invention se rapporte à l'utilisation de composés bifonctionnels comprenant à la fois une fonction acide phosphonique ou phosphonate et une fonction amine, en tant qu'extractants, pour extraire l'uranium(VI) d'une solution aqueuse d'acide nitrique dans lequel cet uranium est présent.

15 L'invention se rapporte également à un procédé qui permet de récupérer l'uranium(VI) présent dans une solution aqueuse comprenant de l'acide nitrique et qui met en œuvre lesdits composés en tant qu'extractants.

Elle se rapporte encore à de nouveaux composés bifonctionnels à fonctions phosphonique ou phosphonate et amine.

20 L'invention trouve notamment application dans le domaine du raffinage des concentrés d'uranium naturel qui sont produits par les mines d'uranium et dont l'uranium qu'ils renferment est destiné, après purification, à être converti soit en uranium métal soit en composés d'uranium tels que UF_6 , UF_4 , UO_2 ou U_3O_8 , qui sont des produits intermédiaires de la fabrication des combustibles nucléaires.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

25 Les usines de raffinage des concentrés d'uranium naturel utilisent, pour amener l'uranium contenu dans ces concentrés à une pureté dite « nucléaire », un procédé qui comprend, après dissolution desdits concentrés dans de l'acide nitrique pour obtenir une solution aqueuse d'uranium(VI) impur :

- l'extraction de cet uranium par une phase organique contenant un extractant très affine pour lui, dans un diluant organique, puis
- le lavage de la phase organique obtenue à l'issue de cette extraction, par une phase aqueuse en vue d'éliminer de la phase organique les impuretés métalliques (Fe, Mo, Ce, La, Zr, Ti, ...) susceptibles d'avoir été extraites avec l'uranium, et
- la désextraction de l'uranium de la phase organique ainsi lavée, de manière à récupérer cet uranium dans une phase aqueuse.

Ces trois opérations sont effectuées dans des appareils d'extraction liquide-liquide, par exemple des colonnes agitées.

10 L'extractant utilisé est le phosphate de tri-*n*-butyle (ou TBP) qui est également employé comme extractant dans le traitement des combustibles nucléaires irradiés et qui a été choisi par les raffineurs comme étant le mieux adapté au cumul des contraintes de sélectivité, de faible solubilité dans l'eau, de stabilité chimique, de densité, de corrosion, de toxicité et de sécurité imposées par le procédé.

15 Toutefois, l'utilisation du TBP n'est pas exempte d'inconvénients. En particulier, cet extractant présente une solubilité non négligeable en phase aqueuse acide, ce qui a pour conséquence une perte d'extractant au fur et à mesure du déroulement du procédé. Par ailleurs, la désextraction de l'uranium est relativement difficile à mettre en œuvre en raison d'une extraction non négligeable de cet élément même en présence d'une phase aqueuse de faible acidité.

20 Des travaux de recherche ont donc été entrepris pour trouver une solution de remplacement au TBP.

25 C'est ainsi qu'il a été proposé dans la demande internationale PCT WO 2011/076739, ci-après référence [1], un procédé de traitement d'un concentré d'uranium naturel qui est basé sur l'utilisation d'un *N,N*-dialkylamide et, plus spécifiquement, du *N,N*-di-(2-éthylhexyl)isobutyramide (ou DEHiBA) comme extractant.

30 Ont également été étudiées les capacités d'extraction d'autres composés monofonctionnels comme le di(2-éthylhexyl)sulfoxyde (cf. S. Chaogong et al., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 1994, 178(1), 91-98, ci-après référence [2]), ainsi que de composés bifonctionnels comme le *N,N,N',N'*-tétrabutyladipicamide (cf. W. You-

Shao et al., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 1996, 214(1), 67-76, ci-après référence [3]), la *N,N'*-dioctanoylpipérazine (cf. Y. Xing-Cun et al., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 1999, 241(1), 215-217, ci-après référence [4]) et les acides alkyliminodiméthylène diphosphoniques du type acide hexadécylimino-
 5 diméthylène disphosphonique (cf. M. Bouhoun Ali et al., *Journal of Applied Sciences* 2011, 11, 284-291, ci-après référence [5]).

Il se trouve que la plupart de ces extractants présente une affinité modérée pour l'uranium(VI) avec peu ou pas de sélectivité pour cet élément vis-à-vis des autres espèces métalliques.

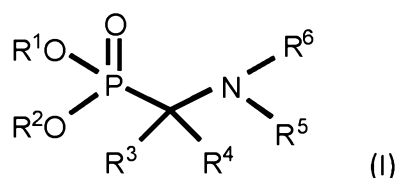
10 Les Inventeurs se sont donc fixé pour but de trouver des composés qui soient capables d'extraire l'uranium(VI) d'une solution d'acide nitrique à la fois très efficacement et sélectivement vis-à-vis des autres espèces métalliques susceptibles d'être présentes dans cette solution tout en étant exempts des inconvénients présentés par le TBP.

En particulier, ils se sont fixé pour but que ces composés, tout en présentant
 15 une affinité et une sélectivité élevée pour l'uranium(VI) élevée, permettent de récupérer aisément l'uranium d'une phase organique après l'avoir extrait dans cette phase.

Ils se sont de plus fixé pour but que ces composés soient simples à synthétiser et puissent être utilisés à des concentrations les plus faibles possibles.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

20 Ces buts sont atteints par l'invention qui propose, en premier lieu, l'utilisation d'un composé répondant à la formule générale (I) :



dans laquelle :

R^1 et R^2 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un
 25 groupe hydrocarboné acyclique, saturé ou insaturé, comprenant de 4 à 12 atomes de carbone ;

R^3 , R^4 , R^5 et R^6 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un groupe hydrocarboné acyclique, saturé ou insaturé, comprenant de 1 à 12 atomes de carbone et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ; un groupe hydrocarboné cyclique, saturé ou insaturé, à 5 ou 6 atomes de carbone ; ou un groupe hétérocyclique, saturé ou insaturé, à 5 ou 6 chaînons ;

5 en tant qu'extractant, pour extraire l'uranium(VI) d'une solution aqueuse comprenant de l'acide nitrique.

Ainsi, les composés utiles selon l'invention sont caractérisés en ce qu'ils comprennent, d'une part, une fonction acide phosphonique ou mono- ou diphosphonate, et, d'autre part, une fonction amine, ces fonctions étant reliées l'une à l'autre par un pont méthylène dont l'un des deux atomes d'hydrogène, voire les deux atomes d'hydrogène, peuvent être substitués.

10

Dans ce qui précède et ce qui suit, on entend :

– par « *groupe hydrocarboné acyclique, saturé ou insaturé, comprenant de 4 à 12 atomes de carbone* », tout groupe alkyle comprenant 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 ou 12 atomes de carbone, ou tout groupe alcényle ou alcynyle comprenant 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 ou 12 atomes de carbone, dont la chaîne est linéaire ou ramifiée, tel qu'un groupe *n*-butyle, *sec*-butyle, isobutyle, *tert*-butyle, *n*-pentyle, *sec*-pentyle, isopentyle, *n*-hexyle, isohexyle, *n*-heptyle, isoheptyle, *n*-octyle, isooctyle, *n*-nonyle, isononyle, *n*-décyle, isodécyle, *n*-undécyle, *n*-dodécyle, 1-éthylpentyle, 2-éthylhexyle, 2-butylhexyle, 2-méthylheptyle, 2-éthylheptyle, 2-méthylloctyle, 2-méthylnonyle, 1,5-diméthylhexyle, 2,4,4-triméthylpentyle, 1,2-diméthylheptyle, 2,6-diméthylheptyle, 3,5,5-triméthylhexyle, 3,7-diméthylloctyle, 2,4,6-triméthylheptyle, etc ;

15

20

– par « *groupe hydrocarboné acyclique, saturé ou insaturé, comprenant de 1 à 12 atomes de carbone et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes* », tout groupe hydrocarboné saturé comprenant 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 ou 12 atomes de carbone ou tout groupe hydrocarboné insaturé comprenant 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 ou 12 atomes de carbone, dont la chaîne est linéaire ou ramifiée et peut comprendre de plus un ou plusieurs hétéroatomes (c'est-à-dire être interrompue par un ou plusieurs

25

hétéroatomes) ou être substituée par un ou plusieurs hétéroatomes ou par un ou plusieurs groupes comprenant un ou plusieurs hétéroatomes ;

– par « *hétéroatome* », tout atome autre que de carbone et d'hydrogène, cet atome étant typiquement un atome d'azote, d'oxygène ou de soufre ;

5 – par « *groupe hydrocarboné cyclique, saturé ou insaturé, à 5 ou 6 atomes de carbone* », tout groupe monocyclique, saturé ou insaturé, dont le cycle est formé par 5 ou 6 atomes de carbone ; ainsi, ce groupe peut être un groupe cycloalkyle, cycloalcényle ou cycloalcynyle (par exemple, cyclopentyle, cyclohexyle, cyclopentényle ou cyclohexényle), ou bien un groupe aromatique (c'est-à-dire un groupe dont le cycle
10 répond à la règle d'aromaticité de Hückel et présente donc un nombre d'électrons π délocalisés égal à $4n + 2$, par exemple, phényle ou benzyle) ;

– par « *groupe hétérocyclique, saturé ou insaturé, à 5 ou 6 chaînons* », tout groupe monocyclique, saturé ou insaturé, dont le cycle est formé par 5 ou 6 atomes dont l'un au moins de ces atomes est un hétéroatome ; ainsi, ce groupe peut être un groupe
15 hétérocyclique saturé (par exemple, tétrahydrofuryle, tétrahydrothiophényle, pyrrolidinyle ou pipéridinyle), un groupe hétérocyclique insaturé mais non aromatique (par exemple, pyrrolinyle), ou bien un groupe hétéroaromatique (par exemple, furanyle, thiophényle ou pyrrolyle).

Par ailleurs, les termes « solution aqueuse » et « phase aqueuse » sont
20 équivalents et interchangeable tout comme les termes « solution organique » et « phase organique » sont équivalents et interchangeables.

Également, les expressions « de à » et « compris(e) entre et » sont équivalentes et entendent signifier que les bornes sont incluses.

Conformément à l'invention, R^1 et R^2 , qui peuvent être identiques entre eux
25 ou différents l'un de l'autre, représentent, de préférence, un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, lequel groupe alkyle comprend avantageusement de 6 à 12 atomes de carbone.

Plus encore, on préfère que R^1 et R^2 soient identiques entre eux et qu'ils
représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 8 à 10 atomes de carbone, tel qu'un groupe *n*-octyle, isooctyle, *n*-nonyle, isononyle, *n*-décyle, isodécyle,
30 2-éthylhexyle, 2-butylhexyle, 2-méthylheptyle, 2-éthylheptyle, 2-méthylloctyle,

2-méthylnonyle, 1,5-diméthylhexyle, 2,4,4-triméthylpentyle, 1,2-diméthylheptyle, 2,6-diméthylheptyle, 3,5,5-triméthylhexyle, 3,7-diméthylloctyle, 2,4,6-triméthylheptyle, toute préférence étant donnée aux groupes *n*-octyle et 2-éthylhexyle.

5 Par ailleurs, R³ représente, de préférence, un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, lequel groupe alkyle comprend avantageusement de 6 à 12 atomes de carbone, un groupe cyclopentyle ou un groupe cyclohexyle, toute préférence étant donnée aux groupes 2,4,4-triméthylpentyle, 1-éthylpentyle, *n*-octyle et cyclohexyle.

R⁴ représente, lui, de préférence un atome d'hydrogène.

10 Quant à R⁵ et R⁶, qui peuvent être identiques entre eux ou différents l'un de l'autre, ils représentent, de préférence, un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, lequel groupe alkyle comprend avantageusement de 6 à 12 atomes de carbone, un groupe cyclopentyle ou un groupe cyclohexyle.

15 Plus encore, on préfère que R⁵ et R⁶ soient identiques entre eux et qu'ils représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 8 à 10 atomes de carbone, toute préférence étant donnée aux groupes *n*-octyle et 2-éthylhexyle.

Des composés de formule générale (I) qui répondent à ces préférences sont notamment :

20 – le composé dénommé ci-après DEHANPDEH, qui répond à la formule générale (I) dans laquelle R¹ et R² représentent un groupe 2-éthylhexyle, R³ représente un groupe *n*-octyle, R⁴ représente un atome d'hydrogène tandis que R⁵ et R⁶ représentent un groupe 2-éthylhexyle ;

25 – le composé dénommé ci-après DOANPDEH, qui répond à la formule générale (I) dans laquelle R¹ et R² représentent un groupe 2-éthylhexyle, R³ représente un groupe *n*-octyle, R⁴ représente un atome d'hydrogène tandis que R⁵ et R⁶ représentent un groupe *n*-octyle ;

– le composé dénommé ci-après DCHANPDEH, qui répond à la formule générale (I) dans laquelle R¹ et R² représentent un groupe 2-éthylhexyle, R³ représente un groupe *n*-octyle, R⁴ représente un atome d'hydrogène tandis que R⁵ et R⁶ représentent un groupe cyclohexyle ;

– le composé dénommé ci-après DEHAEPPEH, qui répond à la formule générale (I) dans laquelle R^1 et R^2 représentent un groupe 2-éthylhexyle, R^3 représente un groupe 1-éthylpentyle, R^4 représente un atome d'hydrogène tandis que R^5 et R^6 représentent un groupe 2-éthylhexyle ;

5 – le composé dénommé ci-après DEHACHMPPEH, qui répond à la formule générale (I) dans laquelle R^1 et R^2 représentent un groupe 2-éthylhexyle, R^3 représente un groupe cyclohexyle, R^4 représente un atome d'hydrogène tandis que R^5 et R^6 représentent un groupe 2-éthylhexyle ; et

10 – le composé dénommé ci-après DEHATMPPPEH, qui répond à la formule générale (I) dans laquelle R^1 et R^2 représentent un groupe 2-éthylhexyle, R^3 représente un groupe 2,4,4-triméthylpentyle, R^4 représente un atome d'hydrogène tandis que R^5 et R^6 représentent un groupe 2-éthylhexyle.

15 Parmi ces composés, toute préférence est donnée aux composés DEHANPPEH, DEHAEPPEH, DEHACHMPPEH et DEHATMPPPEH et, notamment, au composé DEHANPPEH.

20 Typiquement, le composé de formule générale (I) est utilisé pour extraire l'uranium(VI) de la solution aqueuse comprenant de l'acide nitrique par extraction liquide-liquide, c'est-à-dire en mettant en contact cette solution aqueuse avec une solution organique qui comprend ce composé puis en séparant les solutions aqueuse et organique.

25 Dans ce cas, la solution organique comprend, de préférence, le composé en solution, à une concentration de 0,01 mol/L à 0,25 mol/L, dans un diluant organique, lequel est avantageusement un hydrocarbure acyclique ou un mélange d'hydrocarbures acycliques, par exemple le *n*-dodécane, le tétrapropylène hydrogéné (TPH), le kérosène, l'Isane™ IP-185T ou l'Isane™ IP-175T, préférence étant donnée au *n*-dodécane.

30 Conformément à l'invention, la solution aqueuse dont est extrait l'uranium(VI) est avantageusement une solution qui comprend de 0,01 mol/L à 3 mol/L d'acide nitrique et de 0,1 g/L à 10 g/L d'uranium(VI). Une telle solution est, par exemple, une solution issue de la dissolution d'un concentré d'uranium naturel dans de l'acide nitrique ou bien une solution issue de la dissolution d'un dioxyde d'uranium UO_2 dans de l'acide nitrique

et dont l'uranium présent dans ces solutions doit être purifié avant d'être converti en uranium métal ou en composés d'uranium comme le tétrafluorure d'uranium (UF_4), l'hexafluorure d'uranium (UF_6), le sesquioxyde de triuranium (U_3O_8) ou le dioxyde d'uranium (UO_2) qui sont des produits intermédiaires de la fabrication des combustibles nucléaires.

L'invention a également pour objet un procédé de récupération de l'uranium(VI) présent dans une solution aqueuse comprenant de l'acide nitrique, lequel procédé comprend :

a) une extraction de l'uranium(VI) de la solution aqueuse par mise en contact de la solution aqueuse avec une solution organique comprenant un composé de formule générale (I), puis séparation des solutions aqueuse et organique ; et

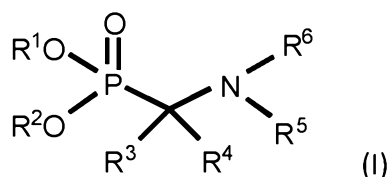
b) une dés extraction de l'uranium(VI) de la solution organique obtenue à l'issue de l'étape a) par mise en contact de la solution organique avec de l'eau ou une solution aqueuse comprenant un carbonate, par exemple un carbonate d'ammonium ou de sodium, puis séparation des solutions organique et aqueuse.

Dans ce procédé, la concentration du composé en solution organique, la concentration de l'acide nitrique en solution aqueuse et la concentration de l'uranium en solution aqueuse sont, de préférence, telles que précédemment indiquées.

Par ailleurs, le rapport volumique entre la solution organique et la solution aqueuse comprenant de l'acide nitrique, qui sont utilisées à l'étape a) est, de préférence, inférieur ou égal à 1 et, mieux encore, compris entre 0,2 et 1, tandis que le rapport volumique entre la solution organique et la solution aqueuse comprenant le carbonate, qui sont utilisées à l'étape b), est, de préférence, supérieur à 1, et ce, de manière à induire une concentration de l'uranium en solution organique à l'étape a) et une concentration de l'uranium en solution aqueuse à l'étape b).

Parmi les composés de formule générale (I), certains font partie de l'état de la technique. En revanche, d'autres n'ont, à la connaissance des Inventeurs, jamais été décrits dans l'état de la technique.

Aussi, l'invention a-t-elle également pour objet un composé de formule générale (I) :



dans laquelle :

5 R^1 et R^2 , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 6 à 12 atomes de carbone ;

R^3 représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 6 à 12 atomes de carbone, ou un groupe cyclopentyle ou cyclohexyle ;

R^4 représente un atome d'hydrogène ;

10 R^5 et R^6 , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 6 à 12 atomes de carbone, ou un groupe cyclopentyle ou cyclohexyle.

Conformément à l'invention, R^1 et R^2 sont, de préférence, identiques entre eux et représentent avantageusement un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 8 à 10 atomes de carbone, toute préférence étant donnée aux groupes *n*-octyle et 2-éthylhexyle.

15 Par ailleurs, R^5 et R^6 sont, de préférence, identiques entre eux et représentent avantageusement un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 8 à 10 atomes de carbone, toute préférence étant donnée aux groupes *n*-octyle et 2-éthylhexyle.

20 Là également, des composés de formule générale (I) qui répondent à ces préférences sont notamment les composés DEHANPDEH, DOANPDEH, DCHANPDEH, DEHAEPDEH, DEHACHMPDEH et DEHATMPPDEH tels que précédemment définis.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture du complément de description qui suit et qui se rapporte à des exemples de synthèse de composés de formule générale (I) et de démonstration de leurs propriétés et qui est donné en référence aux figures annexées.

25 Bien entendu, ce complément de description n'est donné qu'à titre d'illustration de l'objet de l'invention et ne constitue en aucun cas une limitation de cet objet.

BRÈVE DESCRIPTION DES FIGURES

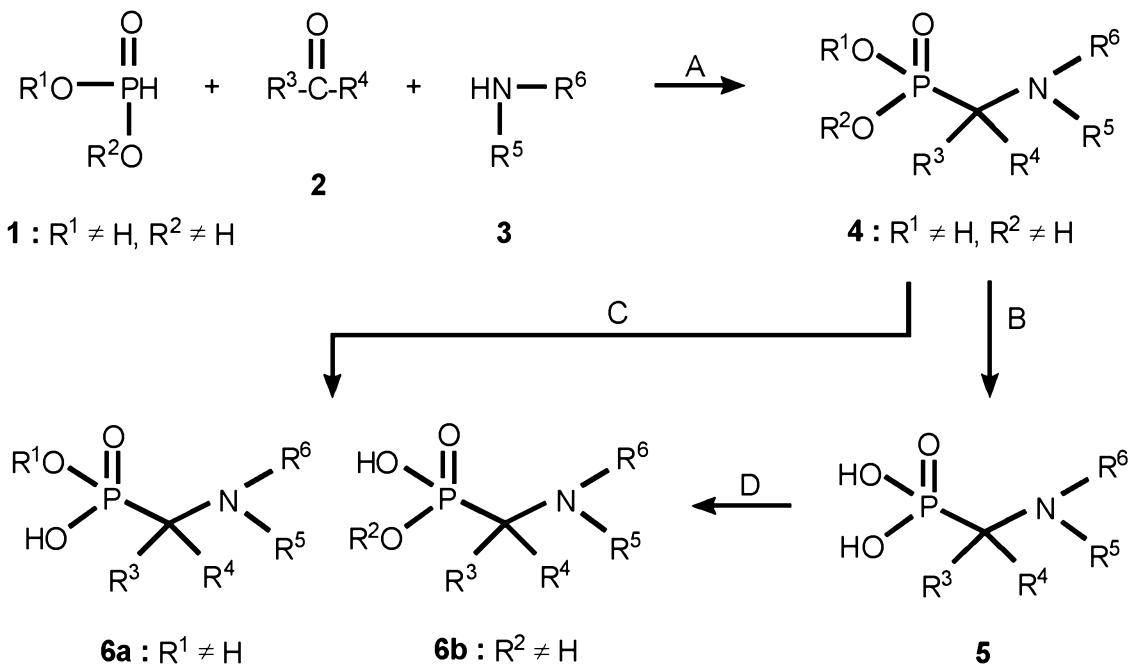
La figure 1 illustre la variation du logarithme du coefficient de distribution de l'uranium(VI), noté $\log(D_U)$, telle qu'obtenue lors d'extractions réalisées avec des phases organiques comprenant un composé de formule générale (I), en fonction du logarithme de la concentration molaire en ce composé libre, noté $\log([L_{\text{libre}}])$, de ces phases organiques.

La figure 2 illustre la variation du coefficient de distribution de l'uranium(VI), noté D_U , telle qu'obtenue lors d'extractions réalisées avec des phases organiques comprenant un composé de formule générale (I), en fonction de la concentration en uranium, notée $[U_{\text{org.}}]$ et exprimée en g/L, présentée par ces phases organiques à l'issue de ces extractions.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

EXEMPLE 1 : SYNTHÈSE DES COMPOSÉS DE FORMULE GÉNÉRALE (I)

Tous les composés de formule générale (I) peuvent être préparés en mettant en œuvre tout ou partie du schéma réactionnel suivant.



La première étape, notée **A**, de ce schéma permet d'obtenir les composés de formule générale (I) dans laquelle R^1 et R^2 sont tels que définis dans la formule générale (I) mais sont tous deux différents d'un atome d'hydrogène, quelles que soient par ailleurs les significations de R^3 , R^4 , R^5 et R^6 . Ces composés sont notés **4** dans le schéma réactionnel ci-avant.

L'étape **A** consiste en une réaction de Kabachnik-Fields, c'est-à-dire une réaction de condensation entre un diphosphonate **1**, de formule $(R^1O)(R^2O)P(O)H$ dans laquelle R^1 et R^2 sont tels que définis dans la formule générale (I) mais sont tous deux différents d'un atome d'hydrogène et, d'une part, un composé **2**, de formule $R^3-C(O)-R^4$, et, d'autre part, une amine **3**, de formule HNR^5R^6 .

Le composé **2** est soit un aldéhyde si l'un et/ou l'autre de R^3 et R^4 représente(nt) un atome d'hydrogène soit une cétone si R^3 et R^4 sont tous deux différents d'un atome d'hydrogène.

L'étape **A** est, par exemple, réalisée en chauffant à reflux un mélange comprenant n mmol du diphosphonate **1**, $1,2n$ mmol du composé **2** et $1,2n$ mmol de l'amine **3** dans du toluène ($10n$ mL + 50 mL pour compléter le Dean-Stark) avec approximativement 250 mg d'acide *para*-toluène sulfonique (quantité catalytique) jusqu'à ce qu'au moins 90% du diphosphonate **1** soient consommés, ce que l'on contrôle par RMN ^{31}P . Le solvant est ensuite évaporé et le résidu est purifié par chromatographie flash (Agilent Intelliflash 971-FP) sur gel de silice (éluant : cyclohexane/acétate d'éthyle 100-0/80-20, v/v) avec un suivi par chromatographie en couche mince (CCM – Merck TLC Silica Gel 60 F₂₅₄) en utilisant de l'acide phosphomolybdique en solution éthanolique comme révélateur.

Les composés **4** obtenus à l'étape **A** peuvent ensuite être engagés :

- soit dans une étape d'hydrolyse, notée **B**, par l'action d'un halogénure (par exemple, un bromure) de triméthylsilane, pour obtenir les composés de formule générale (I) dans laquelle R^1 et R^2 représentent tous deux un atome d'hydrogène (composés notés **5** dans le schéma réactionnel ci-avant) ;
- soit à une étape de monosaponification, notée **C**, par l'action d'une base forte (par exemple, de la soude ou de la potasse), pour obtenir les composés de formule

générale (I) dans laquelle l'un de R^1 et R^2 est un atome d'hydrogène tandis que l'autre de R^1 et R^2 est différent d'un atome d'hydrogène (composés notés **6a** et **6b** dans le schéma réactionnel ci-avant).

5 L'étape **B** est, par exemple, réalisée en ajoutant, goutte à goutte et sous agitation, à une solution comprenant n mmol d'un composé **4** dans $10n$ mL de dichlorométhane anhydre, $2n$ mmol de bromure de triméthylsilane, puis en chauffant à reflux le mélange résultant pendant 18 heures. Après ajout de 5 mL de méthanol, le milieu est concentré par évaporation et $10n$ mL d'acide chlorhydrique à 0,1 mol/L sont ajoutés. Le mélange est extrait avec 2 fois $10n$ mL de dichlorométhane. La phase
10 organique est extraite avec $5n$ mL d'eau, puis $5n$ mL de saumure, séchée sur $MgSO_4$, filtrée et concentrée par évaporation pour conduire au composé **5** désiré.

L'étape **C** est, par exemple, être réalisée en ajoutant, à une solution comprenant n mmol d'un composé **4** dans $10n$ mL d'éthanol, une solution comprenant 6 à 8 éq. de la base forte et en portant à reflux le mélange pendant 2,5 à 12 heures selon le
15 cas. Puis le milieu est évaporé et $10n$ mL d'acide chlorhydrique à 0,1 mol/L sont ajoutés. Le mélange est extrait avec 2 fois $10n$ mL de dichlorométhane. La phase organique est extraite avec $5n$ mL d'eau, puis $5n$ mL de saumure, séchée sur $MgSO_4$, filtrée et concentrée par évaporation pour conduire au composé **6a** ou **6b** désiré.

Comme le montre le schéma réactionnel ci-avant, les composés notés **6a** et
20 **6b** peuvent également être obtenus à partir des composés notés **5** en soumettant ces derniers à une étape d'estérification, notée **D**, que l'on réalise avec un alcool de formule R^1-OH ou R^2-OH .

Sont ainsi synthétisés les composés suivants.

1.2 – Composé DEHAMPDB :

25 Le composé titre, qui répond à la formule générale (I) dans laquelle $R^1 = R^2 = n$ -butyle, $R^3 = R^4 = H$ et $R^5 = R^6 = 2$ -éthylhexyle, est synthétisé en mettant en œuvre l'étape **A** à partir de di- n -butylphosphite, de paraformaldéhyde et de di-2-éthylhexylamine, avec un reflux de 24 heures à 140°C.

Rendement : 82 %

30 **RMN ^{31}P** ($CDCl_3$, 162 MHz) δ (ppm) : 26,8

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, 25°C) δ (ppm) : 3,99 (dt, $J_{\text{P-H}} = 6,8$ Hz, $J_{\text{H-H}} = 6,4$ Hz, 4H, P-O- CH_2) ; 2,78 (d, $J_{\text{P-H}} = 9,7$ Hz, 2H, P- CH_2 -N) ; 1,61 (m, 4H, P-O- CH_2 - CH_2) ; 1,40-1,16 (m, 24H) ; 0,90-0,76 (m, 20H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz, 25°C) δ (ppm) : 65,2 (CH_2 -OP); 60,4 (CH_2 -N) ; 51,4 & 49,9 (d, $J_{\text{C-P}} = 155$ Hz, P- CH_2 -N) ; 37,4 (CH- CH_2 -N) ; 32,7 ; 31,0 ; 28,9 ; 24,1 ; 23,3 (CH_2) ; 14,1 ; 13,6 ; 10,7 (CH_3)

HR-ESI-MS : calculé pour $\text{C}_{25}\text{H}_{55}\text{NO}_3\text{P}^+$ = 448,3920 ; trouvé = 448,3914

I.3 – Composé DEHAMPDEH :

Le composé titre, qui répond à la formule générale (I) dans laquelle $\text{R}^1 = \text{R}^2 =$ 2-éthylhexyle, $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$ et $\text{R}^5 = \text{R}^6 =$ 2-éthylhexyle, est synthétisé en mettant en œuvre l'étape A à partir de di-2-éthylhexylphosphite, de paraformaldéhyde et de di-éthylhexylamine, avec un reflux de 6 heures à 140°C.

Rendement : 91 %

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 162 MHz) δ (ppm) : 27,1

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, 25°C) δ (ppm) : 3,99 (m, $J_{\text{P-H}} = 5,6$ Hz, 4H, P-O- CH_2) ; 2,78 (m, $J_{\text{P-H}} = 6,4$ Hz, 2H, P- CH_2 -N) ; 2,32 (m, 4H, N- CH_2 -CH) ; 1,61 (m, 4H) ; 1,51 (m, 2H) ; 1,42-1,17 (m, 30H) ; 0,92-0,77 (m, 24H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz, 25°C) δ (ppm) : 67,8 (CH_2 -OP) ; 60,5 (CH_2 -N) ; 51,5 & 50,0 (d, $J_{\text{C-P}} = 152$ Hz, P- CH_2 -N), 40,5 (CH- CH_2 -O-P) ; 37,6 (CH- CH_2 -N) ; 32,7 ; 31,2 ; 30,1 ; 29,1 ; 24,2 ; 23,5 ; 23,2 (CH_2) ; 14,2 ; 11,1 ; 10,9 (CH_3)

HR-ESI-MS : calculé pour $\text{C}_{33}\text{H}_{71}\text{NO}_3\text{P}^+$ = 560,5172 ; trouvé = 560,5166

I.4 – Composé DOAMPDEH :

Le composé titre, qui répond à la formule générale (I) dans laquelle $\text{R}^1 = \text{R}^2 =$ 2-éthylhexyle, $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$ et $\text{R}^5 = \text{R}^6 = n$ -octyle, est synthétisé en mettant en œuvre l'étape A à partir de di-2-éthylhexylphosphite, de paraformaldéhyde et de di- n -octylamine, avec un reflux de 6 heures à 140°C.

Rendement : 76 %

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 162 MHz) δ (ppm) : 26,5

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, 25°C) δ (ppm) : 3,93 (m, $J_{\text{P-H}} = 7,6$ Hz, 4H, P-O- CH_2) ; 2,84 (d, $J_{\text{P-H}} = 9,8$ Hz, 2H, P- CH_2 -N) ; 2,52 (m, 4H, N- CH_2 -CH) ; 1,52 (m, 2H) ; 1,43-1,19 (m, 40H) ; 0,86 (m, 18H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz, 25°C) δ (ppm) : 68,0 (CH_2 -OP) ; 55,5 (CH_2 -N) ; 50,5 & 49,0 (d, $J_{\text{C-P}} = 150$ Hz, P- CH_2 -N) ; 40,5 (CH- CH_2 -O-P) ; 32,1 ; 30,2 ; 29,8 ; 29,6 ; 29,1 ; 27,5 ; 27,2 ; 23,5 ; 23,2 ; 22,9 (CH_2) ; 14,2 ; 11,1 (CH_3)

HR-ESI-MS : calculé pour $\text{C}_{33}\text{H}_{71}\text{NO}_3\text{P}^+$ = 560,5172 ; trouvé = 560,5203

I.5 – Composé DEHANPDEH :

Le composé titre, qui répond à la formule générale (I) dans laquelle $\text{R}^1 = \text{R}^2 =$ 2-éthylhexyle, $\text{R}^3 = n$ -octyle, $\text{R}^4 = \text{H}$ et $\text{R}^5 = \text{R}^6 =$ 2-éthylhexyle, est synthétisé en mettant en œuvre l'étape A à partir de di-2-éthylhexylphosphite, de n -nonanal et de di-2-éthylhexylamine, avec un reflux de 24 heures à 140°C.

Rendement : 77 %

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 162 MHz) δ (ppm) : 30,9

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, 25°C) δ (ppm) : 3,92 (m, 4H, P-O- CH_2) ; 2,84 (m, $J_{\text{P-H}} = 12,6$ Hz, 1H, P-CH(Oct)-N) ; 2,61 (m, 2H, N- CH_2 -CH) ; 2,32 (m, 2H, N- CH_2 -CH) ; 1,67-1,43 (m, 8H) ; 1,40-1,05 (m, 42H) ; 0,87 (m, 27H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz, 25°C) δ (ppm) : 67,3, 66,8 (CH_2 -OP) ; 60,1 & 58,9 (d, $J_{\text{C-P}} = 120$ Hz, P-CH-N) ; 57,0 (CH_2 -N) ; 40,6 (CH- CH_2 -O-P) ; 38,4 ; 38,1 (CH- CH_2 -N) ; 32,7 ; 31,2 ; 30,4 ; 29,8 ; 29,7 ; 29,5 ; 28,9 ; 27,1 ; 24,5 ; 24,1 ; 23,7 ; 23,5 ; 23,2 ; 22,9 (CH_2) ; 14,4 ; 14,3 ; 11,4 ; 11,2 ; 10,7 (CH_3)

HR-ESI-MS : calculé pour $\text{C}_{41}\text{H}_{87}\text{NO}_3\text{P}^+$ = 672,6424 ; trouvé = 672,6421

I.6 – Composé DEHANPDE :

Le composé titre, qui répond à la formule générale (I) dans laquelle $\text{R}^1 = \text{R}^2 =$ éthyle, $\text{R}^3 = n$ -octyle, $\text{R}^4 = \text{H}$ et $\text{R}^5 = \text{R}^6 =$ 2-éthylhexyle, est synthétisé en mettant en œuvre l'étape A à partir de diéthylphosphite, de n -nonanal et de di-2-éthylhexylamine, avec un reflux de 24 heures à 140°C.

Rendement : 64 %

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 162 MHz) δ (ppm) : 30,4

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, 25°C) δ (ppm) : 4,07 (m, 4H, P-O- CH_2) ; 2,82 (m, $J_{\text{P-H}} = 16,4$ Hz, 1H, P-CH(Oct)-N) ; 2,59 (m, 2H, N- CH_2 -CH) ; 2,33 (m, 2H, N- CH_2 -CH) ; 1,59-1,40 (m, 4H) ; 1,38-1,02 (m, 34H) ; 0,90-0,77 (m, 15H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz, 25°C) δ (ppm) : 61,5 ; 61,4 (CH_2 -OP) ; 60,0 & 58,7 (d, $J_{\text{C-P}} = 130$ Hz, P-CH-N) ; 57,0 (CH_2 -N) ; 38,5 (CH- CH_2 -N) ; 32,4 ; 31,4 ; 30,1 ; 29,8 ; 29,5 ; 28,7 ; 28,1 ; 24,8 ; 24,4 ; 23,9 ; 23,7 ; 23,2(CH_2) ; 17,1 ; 14,9 ; 14,6 ; 11,6 ; 11,0(CH_3)

HR-ESI-MS : calculé pour $\text{C}_{29}\text{H}_{63}\text{NO}_3\text{P}^+$ = 504,4546 ; trouvé = 504,4533

I.7 – Composé DEHANPDB :

Le composé titre, qui répond à la formule générale (I) dans laquelle $\text{R}^1 = \text{R}^2 = n$ -butyle, $\text{R}^3 = n$ -octyle, $\text{R}^4 = \text{H}$ et $\text{R}^5 = \text{R}^6 = 2$ -éthylhexyle, est synthétisé en mettant en œuvre l'étape A à partir de di- n -butylphosphite, de n -nonanal et de di-2-éthylhexylamine, avec un reflux de 3 heures à 110°C.

Rendement : 64 %

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 162 MHz) δ (ppm) : 30,5

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, 25°C) δ (ppm) : 4,00 (m, 4H, P-O- CH_2) ; 2,82 (m, $J_{\text{P-H}} = 10,8$ Hz, 1H, P-CH(Oct)-N) ; 2,58 (m, 2H, N- CH_2 -CH) ; 2,31 (m, 2H, N- CH_2 -CH) ; 1,60-1,09 (m, 40H) ; 0,99-0,83 (m, 21H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz, 25°C) δ (ppm) : 64,9 ; 64,7 (CH_2 -OP) ; 59,8 & 58,6 (d, $J_{\text{C-P}} = 125,7$ Hz, P-CH-N) ; 58,8 ; 56,7 (N- CH_2) ; 38,3 ; 38,0 (CH- CH_2 -N) ; 32,9 ; 32,1 ; 31,3 ; 31,1 ; 29,8 ; 29,6 ; 29,4 ; 29,1 ; 28,6 ; 28,1 ; 27,7 ; 24,6 ; 24,1 ; 23,6 ; 23,3 ; 22,9 ; 19,1 (CH_2) ; 14,3 ; 13,8 ; 11,3 ; 10,9 (CH_3)

HR-ESI-MS : calculé pour $\text{C}_{33}\text{H}_{71}\text{NO}_3\text{P}^+$ = 560,5172 ; trouvé = 560,5171

I.8 – Composé DOANPDEH :

Le composé titre, qui répond à la formule générale (I) dans laquelle $\text{R}^1 = \text{R}^2 = 2$ -éthylhexyle, $\text{R}^3 = n$ -octyle, $\text{R}^4 = \text{H}$ et $\text{R}^5 = \text{R}^6 = n$ -octyle, est synthétisé en mettant en œuvre l'étape A à partir de di-2-éthylhexylphosphite, de n -nonanal et de di- n -octylamine, avec un reflux de 24 heures à 140°C.

Rendement : 68 %

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 162 MHz) δ (ppm) : 30,4

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, 25°C) δ (ppm) : 3,91 (m, 4H, P-O- CH_2) ; 2,88 (m, $J_{\text{P-H}} = 15,2$ Hz, 1H, P-CH(Oct)-N) ; 2,61 (m, 4H, N- CH_2 - CH_2) ; 1,59-1,47 (m, 4H) ; 1,40-1,18 (m, 52H) ; 0,86 (m, 21H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz, 25°C) δ (ppm) : 67,7 ; 67,0 (CH_2 -OP) ; 59,6 & 58,3 (d, $J_{\text{C-P}} = 130$ Hz, P-CH-N) ; 52,1 (N- CH_2) ; 40,6 (CH- CH_2 -O-P) ; 32,2 ; 30,5 ; 30,0 ; 29,8 ; 29,7 ; 29,6 ; 29,2 ; 28,3 ; 27,6 ; 27,4 ; 23,8 ; 23,4 ; 23,0 (CH_2) ; 14,4 ; 14,3 ; 11,3 (CH_3)

HR-ESI-MS : calculé pour $\text{C}_{41}\text{H}_{87}\text{NO}_3\text{P}^+$ = 672,6424 ; trouvé = 672,6423

I.9 – Composé DCHANPDEH :

Le composé titre, qui répond à la formule générale (I) dans laquelle $\text{R}^1 = \text{R}^2 =$ 2-éthylhexyle, $\text{R}^3 = n$ -octyle, $\text{R}^4 = \text{H}$ et $\text{R}^5 = \text{R}^6 =$ cyclohexyle, est synthétisé en mettant en œuvre l'étape A à partir de di-2-éthylhexylphosphite, de n -nonanal et de dicyclohexylamine, avec un reflux de 24 heures à 140°C.

Rendement : 59 %

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 162 MHz) δ (ppm) : 30,1

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, 25°C) δ (ppm) : 3,87 (m, 4H, P-O- CH_2) ; 3,03 (m, $J_{\text{P-H}} = 15,6$ Hz, 1H, P-CH(Oct)-N) ; 2,72 (m, 2H, N-CH) ; 1,82 (m, 2H) ; 1,69 (m, 6H) ; 1,53 (m, 8H) ; 1,41-1,16 (m, 36H) ; 0,95-0,79 (m, 15H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz, 25°C) δ (ppm) : 67,9 ; 67,1 (CH_2 -OP) ; 55,5 (N-CH-(CH_2) $_2$) ; 55,0 & 53,6 (d, $J_{\text{C-P}} = 147$ Hz, P-CH-N) ; 40,7 (CH- CH_2 -O-P) ; 34,6 ; 33,8 ; 32,1 ; 30,9 ; 30,8 ; 30,4 ; 30,3 ; 30,2 ; 29,7 ; 29,5 ; 29,2 ; 29,1 ; 27,7 ; 27,6 ; 26,9 ; 26,1 ; 23,7 ; 23,6 ; 23,2 ; 22,9 (CH_2) ; 14,3 ; 11,2(CH_3)

HR-ESI-MS : calculé pour $\text{C}_{37}\text{H}_{75}\text{NO}_3\text{P}^+$ = 612,5485 ; trouvé = 612,5483

I.10 – Composé DEHAEPDEH :

Le composé titre, qui répond à la formule générale (I) dans laquelle $\text{R}^1 = \text{R}^2 =$ 2-éthylhexyle, $\text{R}^3 = 1$ -éthylpentyle, $\text{R}^4 = \text{H}$ et $\text{R}^5 = \text{R}^6 = 2$ -éthylhexyle, est synthétisé en mettant en œuvre l'étape A à partir de di-2-éthylhexylphosphite, de 2-éthylhexanal et de di-2-éthylhexylamine, avec un reflux de 96 heures à 140°C.

Rendement : 72 %

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 162 MHz) δ (ppm) : 31

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz, 25°C) δ (ppm) : 3,92 (m, 4H, P-O-CH₂) ; 2,81 (m, $J_{P-H} = 16,4$ Hz, 1H, P-CH(EtPent)-N) ; 2,65 (m, 4H, N-CH₂-CH) ; 1,86-1,42 (m, 9H) ; 1,39-1,01 (m, 36H) ; 0,93-0,74 (m, 30H, CH₃)

5 **RMN ¹³C** (CDCl₃, 100 MHz, 25°C) δ (ppm) : 66,9 ; 66,4 (CH₂-OP) ; 63,6 & 62,4 ; 63,2 & 62,0 (d, $J_{C-P} = 125$ Hz, P-CH-N) ; 57,6 ; 57,5 (N-CH₂) ; 40,6 (CH-CH₂-O-P) ; 39,5 ; 39,4 (P-CH(CH)-N) ; 38,6 ; 38,3 (N-CH₂-CH) ; 31,6 ; 31,5 ; 31,2 ; 30,5 ; 29,5 ; 29,2 ; 28,9 ; 28,7 ; 24,5 ; 24,4 ; 23,8 ; 23,7 ; 23,5 ; 23,4 ; 23,2 ; 21,9 ; 21,8 (CH₂) ; 14,4 ; 14,3 ; 14,2 ; 11,4 ; 11,2 ; 10,8 ; 10,7 ; 10,5 ; 10,1(CH₃)

HR-ESI-MS : calculé pour C₄₀H₈₅NO₃P⁺ = 658,6267 ; trouvé = 658,6272

10 **I.11 – Composé DEHACHMPDEH :**

Le composé titre, qui répond à la formule générale (I) dans laquelle R¹ = R² = 2-éthylhexyle, R³ = cyclohexyle, R⁴ = H et R⁵ = R⁶ = 2-éthylhexyle, est synthétisé en mettant en œuvre l'étape A à partir de di-2-éthylhexylphosphite, de cyclohexane-carboxaldéhyde et de di-2-éthylhexylamine, avec un reflux de 96 heures à 140°C.

15 **Rendement** : 97 %

RMN ³¹P (CDCl₃, 162 MHz) δ (ppm) : 30,3

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz, 25°C) δ (ppm) : 3,91 (m, 4H, P-O-CH₂) ; 2,65 (m, 2H, N-CH) ; 2,58 (dd, $J_{P-H} = 15,2$ Hz, $J_{C-H} = 9,6$ Hz, 1H, P-CH(CycloHex)-N) ; 2,46 (d, 1H) ; 2,30 (m, 3H) ; 1,99 (d, 1H) ; 1,66-1,43, (m, 6H) ; 1,40-1,03 (m, 38H) ; 0,91-0,77 (m, 24H, CH₃)

20 **RMN ¹³C** (CDCl₃, 100 MHz, 25°C) δ (ppm) : 66,8 ; 66,6 ; 66,3 ; 66,2 ; 66,1 (CH₂-OP) ; 66,8 ; 65,6 (d, $J_{C-P} = 119$ Hz, P-CH-N) ; 57,5 (CH₂-N) ; 40,6 ; 40,5 ; 39,4 ; 38,8 ; 38,7 ; 38,5 ; 38,1 (CH) ; 32,6 ; 32,5 ; 32,4 ; 32,3 ; 31,6 ; 31,4 ; 31,2 ; 30,5 ; 29,5 ; 29,2 ; 29,0 ; 28,8 ; 27,1 ; 26,9 ; 26,7 ; 24,7 ; 24,6 ; 24,2 ; 23,8 ; 23,7 ; 23,5 ; 23,5 ; 23,4 ; 23,3 ; 23,2 (CH₂) ; 14,4 ; 14,3 ; 14,2 ; 11,4 ; 11,2 ; 10,8 ; 10,7 ; 10,5 ; 10,1(CH₃)

25 **HR-ESI-MS** : calculé pour C₃₉H₈₁NO₃P⁺ = 642,5954 ; trouvé = 642,5957

I.12 – Composé DEHATMPPDEH :

Le composé titre, qui répond à la formule générale (I) dans laquelle R¹ = R² = 2-éthylhexyle, R³ = 2,4,4-triméthylpentyle, R⁴ = H et R⁵ = R⁶ = 2-éthylhexyle, est synthétisé

en mettant en œuvre l'étape A à partir de di-2-éthylhexylphosphite, de 3,5,5-triméthylhexanal et de di-2-éthylhexylamine, avec un reflux de 96 heures à 140°C.

Rendement : 97 %

RMN ³¹P (CDCl₃, 162 MHz) δ (ppm) : 31

5 **RMN ¹H** (CDCl₃, 400 MHz, 25°C) δ (ppm) : 3,91 (m, 4H, P-O-CH₂) ; 2,91 (m, 1H, P-CH(triMePent)-N) ; 2,63 (m, 2H, N-CH) ; 2,29 (m, 2H) ; 1,82 (m, 1H) ; 1,26 (m, 40H) ; 0,87 (m, 36H, CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz, 25°C) δ (ppm) : 67,3 ; 66,9 (CH₂-OP) ; 57,7 ; 56,4 (d, J_{C-P} = 124 Hz, P-CH(triMePent)-N) ; 57,3 ; 56,9 ; 56,8 ; 56,7 (CH₂-N) ; 40,6 ; 40,5 ; 38,6 ; 38,5 ; 38,4 ; 10 38,3 ; 37,9 ; 27,3 ; 27,1 ; 26,5 ; 26,3 ; 22,9 (CH) ; 52,7 ; 52,5 ; 40,0 ; 39,8 ; 39,4 ; 39,1 ; 38,9 ; 31,6 ; 31,5 ; 31,2 ; 31,1 ; 30,5 ; 30,4 ; 29,6 ; 29,4 ; 29,2 ; 28,9 ; 28,8 ; 24,5 ; 24,0 ; 23,7 ; 23,6 ; 23,4 ; 23,2 (CH₂) ; 30,7 ; 30,6 ; 21,4 ; 21,2 ; 14,4 ; 14,3 ; 11,4 ; 11,2 ; 11,0 ; 10,5 (CH₃)

HR-ESI-MS : calculé pour C₄₁H₈₇NO₃P⁺ = 672,6424 ; trouvé = 672,6420

I.13 – Composé DEHAMPB :

15 Le composé titre, qui répond à la formule générale (I) dans laquelle R¹ = *n*-butyle, R² = R³ = R⁴ = H et R⁵ = R⁶ = 2-éthylhexyle, est synthétisé en mettant en œuvre l'étape C à partir du composé DEHAMPDB.

Rendement : 58 %

RMN ³¹P (CDCl₃, 162 MHz) δ (ppm) : 21,1

20 **RMN ¹H** (CDCl₃, 400 MHz, 25°C) δ (ppm) : 3,91 (m, J_{P-H} = 5,6 Hz, 2H, P-O-CH₂) ; 2,79-2,58 (m, 2H, P-CH₂-N) ; 2,32-2,18 (m, 4H, N-CH₂-CH) ; 1,56 (m, 2H, N-CH₂-CH) ; 1,45-1,16 (m, 20H) ; 0,93-0,78 (m, 15H, CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz, 25°C) δ (ppm) : 64,9 (CH₂-OP) ; 61,1 (CH₂) ; 37,6 (C-CH₂-N) ; 33,7 ; 33,6 ; 31,8 ; 31,7 ; 29,6 ; 29,5 ; 24,8 ; 24,7 ; 23,8 ; 19,7 (CH₂) ; 14,7 ; 14,5 ; 11,3 ; 11,2 25 (CH₃)

HR-ESI-MS : calculé pour C₂₁H₄₇NO₃P⁺ = 392,3294 ; trouvé = 392,3253

I.14 – Composé DEHAMPEH :

Le composé titre, qui répond à la formule générale (I) dans laquelle $R^1 = 2\text{-éthylhexyle}$, $R^2 = R^3 = R^4 = H$ et $R^5 = R^6 = 2\text{-éthylhexyle}$, est synthétisé en mettant en œuvre l'étape C à partir du composé DEHAMPDEH.

- 5 **Rendement** : 89 %
- RMN ^{31}P** (CDCl₃, 162 MHz) δ (ppm) : 7,3
- RMN 1H** (CDCl₃, 400 MHz, 25°C) δ (ppm) : 3,78 (m, $J_{P-H} = 4,8$ Hz, 2H, P-O-CH₂) ; 3,22-2,87 (m, 6H, P-CH₂-N & N-CH₂-CH) ; 1,73 (m, 2H, N-CH₂-CH) ; 1,60-1,18 (m, 25H) ; 0,92-0,78 (m, 18H, CH₃)
- 10 **RMN ^{13}C** (CDCl₃, 100 MHz, 25°C) δ (ppm) : 67,4 (CH₂-OP) ; 59,2 (CH₂-N) ; 53,4 & 52,1 (d, $J_{C-P} = 132$ Hz, P-CH₂-N) ; 40,9 (CH-CH₂-O-P) ; 34,9 (CH-CH₂-N) ; 31,6 ; 30,6 ; 29,5 ; 28,9 ; 24,7 ; 23,9 ; 23,6 ; 23,4 (CH₂) ; 14,6 ; 11,4 ; 10,7 (CH₃)
- HR-ESI-MS** : calculé pour C₂₅H₅₅NO₃P⁺ = 448,3920 ; trouvé = 448,3917

I.15 – Composé DOAMPEH :

- 15 Le composé titre, qui répond à la formule générale (I) dans laquelle $R^1 = 2\text{-éthylhexyle}$, $R^2 = H$, $R^3 = R^4 = H$ et $R^5 = R^6 = n\text{-octyle}$, est synthétisé en mettant en œuvre l'étape C à partir du composé DOAMPDEH.

- Rendement** : 99 %
- RMN ^{31}P** (CDCl₃, 162 MHz) δ (ppm) : 7,4
- 20 **RMN 1H** (CDCl₃, 400 MHz, 25°C) δ (ppm) : 3,79 (m, $J_{P-H} = 7,6$ Hz, 4H, P-O-CH₂) ; 3,28-3,02 (m, $J_{P-H} = 12,8$ Hz, 6H, P-CH₂-N & N-CH₂-CH) ; 1,69 (m, 4H) ; 1,49 (m, 1H, CH-CH₂-O-P) ; 1,42-1,17 (m, 26H) ; 0,92-0,82 (m, 12H, CH₃)
- RMN ^{13}C** (CDCl₃, 100 MHz, 25°C) δ (ppm) : 67,4 (CH₂-OP) ; 53,8 (CH₂-N) ; 50,2 & 48,8 (d, $J_{C-P} = 150$ Hz, P-CH₂-N) ; 40,6 (CH-CH₂-O-P) ; 31,9 ; 30,2 ; 29,4 ; 29,2 ; 27,0 ; 23,5 ; 23,3 ; 23,2 ; 22,8 (CH₂) ; 14,3 ; 11,1 (CH₃)
- 25 **HR-ESI-MS** : calculé pour C₂₅H₅₅NO₃P⁺ = 448,3920 ; trouvé = 448,3923

I.16 – Composé ADEHANP :

Le composé titre, qui répond à la formule générale (I) dans laquelle $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = n$ -octyle, $R^4 = H$ et $R^5 = R^6 = 2$ -éthylhexyle, est synthétisé en mettant en œuvre l'étape B à partir du composé DEHANPDE.

5 **Rendement** : 91 %

RMN ^{31}P (CDCl₃, 162 MHz) δ (ppm) : 11,1

RMN 1H (CDCl₃, 400 MHz, 25°C) δ (ppm) : 6,17 (s, 2H, P-(OH)₂) ; 3,48 (m, 1H) ; 3,33 (m, 1H) ; 2,83 (m, 4H) ; 2,04 (m, 1H) ; 1,89 (m, 2H) ; 1,73-1,19 (m, 28H) ; 0,95-0,81 (m, 15H, CH₃)

10 **RMN ^{13}C** (CDCl₃, 100 MHz, 25°C) δ (ppm) : 77,2 (P-CH(Oct)-N) ; 50,9 (N-CH₂) ; 35,6 (CH-CH₂-N) ; 32,1 ; 30,6 ; 29,8 ; 29,5 ; 29,4 ; 28,5 ; 27,3 ; 23,9 ; 23,1 ; 22,9 ; 22,3 (CH₂) ; 14,3 ; 11,0 (CH₃)

HR-ESI-MS : calculé pour C₂₅H₅₅NO₃P⁺ = 448,3920 ; trouvé = 448,3926

EXEMPLE 2 : PROPRIÉTÉS DES COMPOSÉS DE FORMULE GÉNÉRALE (I)

15 **II.1 – Performances d'extraction :**

La capacité des composés de formule générale (I) à extraire l'uranium(VI) d'une solution aqueuse comprenant de l'acide nitrique, et ce, sélectivement vis-à-vis des impuretés métalliques susceptibles d'être présentes dans cette solution est appréciée par plusieurs série de tests d'extraction.

20 **II.1.1 – Série n°1 :**

Une première série de tests d'extraction est réalisée en utilisant comme phases aqueuses, des aliquotes de 1 ou 2 mL d'une solution aqueuse synthétique comprenant 2 mol/L d'HNO₃ et 250 mg/L de chacun des éléments suivants : uranium(VI), fer(III), molybdène, cérium, lanthane, gadolinium, ytterbium, néodyme, zirconium, titane
25 et thorium, pour s'approcher au mieux des conditions rencontrées lors de l'extraction de l'uranium(VI) de concentrés d'uranium naturel.

Les tests d'extraction sont réalisés en mettant en contact, dans des tubes de 15 mL, un volume de la solution aqueuse synthétique avec un volume identique d'une solution organique comprenant soit 0,1 mol/L d'un composé utile selon l'invention dans

du *n*-dodécane, soit 0,1 mol/L du *N,N*-di-(2-éthylhexyl)-isobutyramide (ou DEHiBA) proposé dans la référence [1] dans du *n*-docédane. Cette mise en contact est maintenue pendant 1 heure, sous agitation mécanique et à une température de 22°C.

5 Après quoi, les phases aqueuses et organiques sont séparées les unes des autres par décantation gravitaire en moins de 3 minutes.

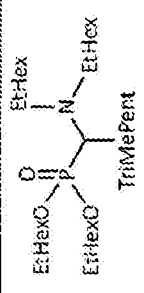
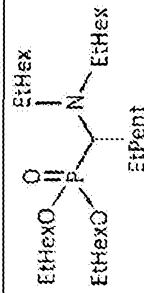
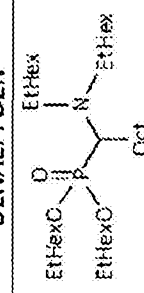
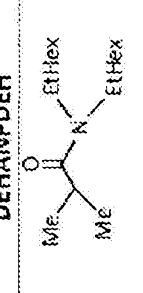
Les concentrations de l'uranium et des impuretés métalliques sont mesurées par spectrométrie d'émission optique par torche à plasma (ICP-OES) :

- 10 – dans la solution aqueuse synthétique avant qu'elle ne soit mise en contact avec les phases organiques mais après dilution pour ramener ses concentrations en uranium et en fer à des valeurs mesurables (c'est-à-dire inférieures à 20 ppm) ; et
- dans les phases aqueuses une fois celles-ci séparées des phases organiques, également après dilution de ces phases aqueuses.

15 Le tableau I ci-après présente les coefficients de distribution de l'uranium, du fer, du molybdène, du cérium, du lanthane, du gadolinium, de l'ytterbium, du néodyme, du zirconium, du titane et du thorium, respectivement notés D_U , D_{Fe} , D_{Mo} , D_{Ce} , D_{La} , D_{Gd} , D_{Yb} , D_{Nd} , D_{Zr} , D_{Ti} et D_{Th} obtenus pour trois composés de formule générale (I), à savoir les composés DEHATMPPDEH, DEHAEPPEH et DEHANPDEH, ainsi que pour le DEHiBA.

20 On rappelle que, dans le domaine des extractions liquide-liquide, le coefficient de distribution D_M d'un élément M correspond au rapport des concentrations de cet élément dans les phases organique et aqueuse à l'équilibre et que la concentration de l'élément dans la phase organique, notée $[M_{org.}]$, peut notamment être déterminée en faisant la différence entre la concentration initiale, notée $[M_{aq. ini.}]$, et la concentration à l'équilibre, notée $[M_{aq. éq.}]$, de cet élément dans la phase aqueuse.

Tableau I

Composés	D _U	D _{Fe}	D _{Mo}	D _{Ce}	D _{La}	D _{Gd}	D _{Yb}	D _{Nd}	D _{Zr}	D _{Ti}	D _{Th}
 DEHATMPPDEH	> 20	5,2.10 ⁻⁴	2,6.10 ⁻³	1,1.10 ⁻³	6,8.10 ⁻⁴	3,8.10 ⁻⁴	5,2.10 ⁻⁴	4,0.10 ⁻⁴	8,5.10 ⁻³	5,8.10 ⁻⁴	8,5.10 ⁻³
 DEHAEMPPDEH	> 20	4,9.10 ⁻⁴	2,3.10 ⁻³	1,2.10 ⁻³	6,4.10 ⁻⁴	3,9.10 ⁻⁴	5,2.10 ⁻⁴	4,0.10 ⁻⁴	2,5.10 ⁻³	6,4.10 ⁻⁴	4,6.10 ⁻³
 DEHAEPPEDEH	> 20	4,0.10 ⁻⁴	5,6.10 ⁻³	1,1.10 ⁻³	3,9.10 ⁻⁴	5,1.10 ⁻⁴	1,3.10 ⁻³	4,0.10 ⁻⁴	1,2.10 ⁻²	4,3.10 ⁻⁴	3,3.10 ⁻²
 DEHANPDEH	9,5.10 ⁻³	8,2.10 ⁻³	4,8.10 ⁻³	4,9.10 ⁻³	2,0.10 ⁻³	6,5.10 ⁻⁴	1,5.10 ⁻³	1,7.10 ⁻³	5,6.10 ⁻³	2,5.10 ⁻³	---

Me = méthyle ; EtHex = 2-éthylhexyle ; TriMePent = 2,4,4-triméthylpentyle ; EtPent = 1-éthylpentyle ; Oct = n-octyle

Ce tableau montre que les coefficients de distribution de l'uranium obtenus pour les composés de formule générale (I) sont plus de 2 000 fois plus élevés que celui obtenu pour le DEHiBA dans les mêmes conditions opératoires, tandis que les coefficients de distribution des impuretés métalliques obtenus pour les composés utiles selon l'invention sont du même ordre de grandeur, voire sensiblement plus faibles dans un certain nombre de cas, que ceux obtenus pour le DEHiBA.

Les composés de formule générale (I) sont donc d'excellents ligands sélectifs de l'uranium(VI).

II.1.2 – Série n°2 :

Une deuxième série de tests d'extraction visant à apprécier l'influence de la température d'extraction sur les propriétés extractantes des composés de formule générale (I) est réalisée selon le même protocole que celui décrit au point II.1.1 ci-avant (concentration en extractant = 0,1 mol/L ; O/A = 1 ; durée de contact = 1 heure ; agitation mécanique ; séparation par décantation gravitaire) mais en utilisant comme phases aqueuses, des aliquotes de 1 ou 2 mL d'une solution aqueuse synthétique comprenant de plus 250 mg/L de vanadium et en effectuant les contacts phase aqueuse/phase organique à 20°C, 30°C ou 45°C.

Le tableau II ci-après présente les coefficients de distribution de l'uranium, du fer, du molybdène, du cérium, du lanthane, du gadolinium, de l'ytterbium, du néodyme, du zirconium, du titane, du thorium et du vanadium tels qu'obtenus pour le composé DEHANPDEH.

Tableau II

Températures	20°C	30°C	45°C
D_U	> 20	7,7	4,8
D_{Fe}	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$9,7 \cdot 10^{-3}$
D_{Mo}	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$
D_{Ce}	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$
D_{La}	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$
D_{Gd}	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$
D_{Yb}	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$
D_{Nd}	$8,8 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$
D_{Zr}	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$
D_{Ti}	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$9,9 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$
D_{Th}	$4,1 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$
D_V	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$

Ce tableau montre que le coefficient de distribution de l'uranium diminue lorsque la température d'extraction augmente, ce qui indique que la réaction d'extraction est exothermique.

5

À 45°C, le coefficient de distribution de l'uranium est proche de 5 tandis que les coefficients de distribution des impuretés métalliques sont de 0,1 ou inférieurs à cette valeur. Il est donc possible de réaliser l'extraction de l'uranium à des températures de l'ordre de 40-45°C avec des facteurs de sélectivité d'environ 50 pour l'ensemble des impuretés métalliques.

10

II.1.3 – Série n° 3 :

Une troisième série de tests d'extraction est réalisée selon le même protocole que celui décrit au point II.1.1 ci-avant ($O/A = 1$; durée de contact = 1 heure ; agitation mécanique ; séparation par décantation gravitaire) mais en utilisant :

15

– comme phases aqueuses : des aliquotes de 1 mL d'une solution aqueuse synthétique comprenant 1,5 mol/L d' HNO_3 , 30 g/L d' $U(VI)$, 10 mg/L de calcium, 110 mg/L de fer, 15 mg/L de molybdène, 10 mg/L de vanadium et 5 mg/L de zirconium ; et

– comme phases organiques : des solutions comprenant soit 0,1 mol/L ou 0,5 mol/L du composé DEHANPDEH en solution dans du *n*-dodécane soit 1,2 mol/L du composé DEHANPDEH (ce qui correspond à une utilisation de ce composé sous forme pure) soit encore 0,5 mol/L ou 1,5 mol/L de DEHiBA en solution dans du *n*-dodécane.

5 Dans cette série de tests, les contacts phase aqueuse/phase organique sont réalisés à 25°C.

Les concentrations de l'uranium et des impuretés métalliques sont mesurées dans la solution synthétique avant qu'elle ne soit mise en contact avec les solutions organiques et dans les phases aqueuses une fois celles-ci séparées des phases organiques, 10 à la fois par ICP-OES et par spectrométrie de masse plasma à couplage inductif (ou ICP-MS) pour la détermination des traces.

Le tableau III ci-après présente les coefficients de distribution de l'uranium, D_U , et les pourcentages d'extraction, $E\%$, tels qu'obtenus pour le composé DEHANPDEH et pour le DEHiBA à partir des mesures faites par ICP-OES, tandis que le tableau IV présente 15 les coefficients de distribution de l'uranium, du calcium, du fer, du molybdène, du vanadium et du zirconium tels qu'obtenus pour le composé DEHANPDEH à partir des mesures faites par ICP-MS.

Tableau III

Composé	DEHANPDEH			DEHiBA	
	0,1 mol/L	0,5 mol/L	1,2 mol/L	0,5 mol/L	1,5 mol/L
D_U	0,47	62	540	0,14	1,19
$\%E$	32	98,4	99,8	12,7	54,4

Tableau IV

Concentration	DEHANPDEH		
	0,1 mol/L	0,5 mol/L	1,2 mol/L
D_U	0,42	56	470
D_{Ca}	< 0,01	< 0,01	< 0,01
D_{Fe}	< 0,01	< 0,01	< 0,01
D_{Mo}	< 0,01	< 0,01	0,17
D_V	0,08	0,1	0,14
D_{Zr}	< 0,01	0,25	0,86

Le tableau III confirme l'excellente affinité du DEHANPDEH pour l'uranium puisqu'il montre qu'en présence d'une teneur en uranium de 30 g/L en solution aqueuse nitrique 1,5 M, plus de 98% de l'uranium sont extraits en un seul contact avec le DEHANPDEH à la concentration de 0,5 mol/L. En comparaison, ce ne sont que 13% de l'uranium qui sont extraits par le DEHiBA à cette même concentration et ce ne sont que 55% de l'uranium qui sont extraits par le DEHiBA à la concentration de 1,5 mol/L.

À la concentration de 1,2 mol/L, le DEHANPDEH conduit à un coefficient de distribution de l'uranium supérieur à 500 alors que ce coefficient est inférieur à 2 pour le DEHiBA à la concentration de 1,5 mol/L.

Le tableau IV montre, lui, que les impuretés métalliques ne sont pas extraites par le DEHANPDEH ou que très faiblement puisque les coefficients de distribution de ces impuretés sont toujours inférieurs à 1.

15 **II.2 – Désextraction :**

La possibilité de récupérer quantitativement en phase aqueuse l'uranium(VI) après l'avoir extrait en phase organique au moyen d'un composé utile selon l'invention est également testée.

Pour ce faire, les phases organiques obtenues à l'issue des tests d'extraction décrit au point II.1.1 ci-avant sont mises en contact, dans des tubes de 15 mL, volume à volume, avec soit une solution aqueuse comprenant 0,5 mol/L de carbonate d'ammonium

(NH₄)₂CO₃ ou de carbonate de sodium Na₂CO₃ soit de l'eau Milli-Q™. Le contact est maintenu pendant 1 heure, sous agitation mécanique et à une température de 22°C. Après quoi, les phases aqueuses et organiques sont séparées les unes des autres par décantation gravitaire en moins de 3 minutes et les phases aqueuses sont soumises à une

5 analyse par ICP-OES pour mesurer leur concentration en uranium.

Ces tests de dés extraction montrent que l'uranium(VI) est quantitativement dés extrait en un seul contact avec une solution d'un carbonate tel que (NH₄)₂CO₃ ou Na₂CO₃ et que, de manière remarquable, 75% massiques de l'uranium(VI) sont dés extraits en un seul contact avec de l'eau Milli-Q™.

10 **II.3 – Étude paramétrique sur le composé DEHANPDEH :**

II.3.1 – Influence de la concentration initiale du DEHANPDEH en phase organique sur l'extraction de l'uranium(VI) :

On réalise des tests d'extraction selon le même protocole que celui décrit au point II.1.1 ci-avant (O/A = 1 ; durée de contact = 1 heure ; agitation mécanique ;

15 séparation par décantation gravitaire, température = 22°C) mais en utilisant :

– comme phases aqueuses : des aliquotes d'une solution aqueuse comprenant 2 mol/L d'HNO₃ et 250 mg/L d'uranium(VI) ; et

– comme phases organiques : des solutions comprenant de 0,01 mol/L à 0,1 mol/L de DEHANPDEH dans du *n*-dodécane.

20 Les concentrations de l'uranium sont mesurées par ICP-OES :

* dans la solution aqueuse avant qu'elle ne soit mise en contact avec les phases organiques mais après dilution pour ramener ses concentrations en uranium à des valeurs mesurables (c'est-à-dire inférieures à 20 ppm), ce qui permet d'obtenir [U_{aq. ini.}] ; et

25 * dans les phases aqueuses une fois celles-ci séparées des phases organiques, également après dilution de ces phases aqueuses, ce qui permet d'obtenir [U_{aq. éq.}] pour chacune des extractions.

Les concentrations de l'uranium dans les phases organiques obtenues à l'issue des extractions, [U_{org.}], sont déterminées :

30 – d'une part, par la différence entre [U_{aq. ini.}] et [U_{aq. éq.}] ; et

– d'autre part, par dés-extraction de l'uranium de ces phases organiques – ces dés-extractions étant réalisées comme décrit au point II.2 ci-avant en utilisant des aliquotes d'une solution aqueuse comprenant 0,5 mol/L de carbonate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ –, mesure par ICP-OES de la concentration en uranium des phases aqueuses
5 obtenues à l'issue de ces dés-extractions, ce qui permet d'obtenir $[\text{U}_{\text{aq. dés-ex.}}]$, laquelle est égale à $[\text{U}_{\text{org.}}]$ puisque, comme précisé précédemment, la dés-extraction de l'uranium est, dans ce cas, quantitative.

Pour chaque extraction, on a donc deux valeurs de $[\text{U}_{\text{org.}}]$: l'une qui est dite « par différence » et l'autre qui est dite « par dés-extraction » et, donc, deux valeurs de
10 D_U : celle qui est calculée à partir de $[\text{U}_{\text{org.}}]$ par différence et celle calculée à partir de $[\text{U}_{\text{org.}}]$ par dés-extraction.

La figure 1 illustre la variation du logarithme du coefficient de distribution de l'uranium(VI), noté $\log(D_U)$, en fonction du logarithme de la concentration molaire en composé DEHANPDEH libre, noté $\log([\text{L}_{\text{libre}}])$, des phases organiques, les symboles ▲
15 correspondant aux valeurs de $\log(D_U)$ obtenues à partir des valeurs de $[\text{U}_{\text{org.}}]$ par différence et les symboles ■ correspondant aux valeurs de $\log(D_U)$ obtenues à partir des valeurs de $[\text{U}_{\text{org.}}]$ par dés-extraction.

Quelle que soit la manière dont $[\text{U}_{\text{org.}}]$ est déterminée, cette variation se présente sous la forme d'une droite de pente d'environ 2, ce qui suggère que l'ion UO_2^{2+}
20 serait extrait par le composé DEHANPDEH sous la forme d'un complexe 1:2.

II.3.2 – Influence de la concentration initiale de l'uranium(VI) en phase aqueuse sur l'extraction de l'uranium(VI) :

On réalise des tests d'extraction selon le même protocole que celui décrit au point II.1.1 ci-avant (O/A = 1 ; durée de contact = 1 heure ; agitation mécanique ;
25 séparation par décantation gravitaire, température = 22°C) mais en utilisant :

- comme phases aqueuses : des solutions aqueuses comprenant 1 mol/L d' HNO_3 et de 250 mg/L à 8 g/L d'uranium(VI) ; et
- comme phases organiques : des aliquotes d'une solution comprenant 0,1 mol/L de DEHANPDEH dans du *n*-dodécane.

Là également, les concentrations de l'uranium dans les phases organiques obtenues à l'issue des extractions, $[U_{org.}]$, sont déterminées par différence et par dés extraction.

La figure 2 illustre la variation du coefficient de distribution de l'uranium(VI), noté D_U , en fonction de la concentration en uranium, notée $[U_{org.}]$ et exprimée en g/L, présentée par les phases organiques à l'issue des extractions, les symboles ▲ correspondant aux valeurs de D_U obtenues à partir des valeurs de $[U]_{org.}$ par différence et les symboles ■ correspondant aux valeurs de D_U obtenues à partir des valeurs de $[U]_{org.}$ par dés extraction.

Cette figure montre que le coefficient de distribution de l'uranium diminue avec la concentration initiale en uranium de la phase aqueuse. Il reste néanmoins proche de 6 pour la concentration en uranium maximale testée, à savoir 8 g/L.

Cet exemple illustre la possibilité d'extraire l'uranium(VI) de solutions d'acide nitrique en conditions concentrantes avec le composé DEHANPDEH.

15 II.3.3 – Solubilité en phase aqueuse :

La solubilité du DEHANPDEH en phase aqueuse est appréciée par des tests qui consistent à mettre en contact, dans un tube de 15 mL, 10 mL d'une phase aqueuse (eau Milli-Q™ ; résistivité à 25°C : 18,2 MΩ.cm ; carbone organique total (ou COT) : 2 ppb) avec une phase organique constituée soit de DEHANPDEH pur soit d'une solution 20 comprenant 0,1 mol/L de cet extractant dans du *n*-dodécane pendant 1 heure, sous agitation rotative et à température ambiante (22°C).

Après décantation par centrifugation (8 000 rpm pendant 10 minutes), les phases organique et aqueuse sont séparées et le COT de la phase aqueuse est mesuré au moyen d'un analyseur TOC-VCSH (Shimadzu) avec un étalonnage qui est effectué avec du 25 phthalate de potassium entre 0 et 50 mg/L.

Le tableau V ci-après présente les résultats des mesures COT et les pourcentages de perte massique de matière organique (extractant ou extractant + diluant) par solubilité en phase aqueuse ayant été déterminées à partir de ces mesures (en calculant le rapport entre la masse de matière organique retrouvée en phase aqueuse

après le contact et la masse d'extractant ou d'extractant+ diluant initialement présente dans la phase organique et en multipliant ce rapport par 100).

Tableau V

Phase organique	Mesure COT (mg/L)	Perte massique (%)
DEHANPDEH pur (250 mg – 0,3 mL)	15,8 ± 1,2	0,063
DEHANPDEH en solution à 0,1 mol/L dans 1 ml de <i>n</i> -dodécane	22,4 ± 0,4	0,027

5 Ce tableau montre que le pourcentage de perte massique de matière organique (extractant ou extractant + diluant) obtenu pour le DEHANPDEH en solution dans le *n*-dodécane est légèrement inférieur à celui obtenu pour le DEHANPDEH pur alors que les valeurs de solubilité en phase aqueuse englobent la solubilité de cet extractant ainsi que celle du diluant organique. Ceci pourrait être dû aux différences de densité
10 entre les phases organiques et/ou à des phénomènes d'entraînement différents.

Néanmoins, dans les deux cas, la solubilité du DEHANPDEH est très faible.

À titre de comparaison, la solubilité du TBP pur en phase aqueuse (eau pure) est de l'ordre de 0,4 g/L (cf. P. Velavendan et al., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 2013, 295(2), 1113-1117, ci-après référence [6]).

15 RÉFÉRENCES CITÉES

[1] Demande internationale PCT WO 2011/076739

[2] S. Chaogong et al., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 1994, 178(1), 91-98

[3] W. You-Shao et al., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 1996, 214(1),
20 67-76

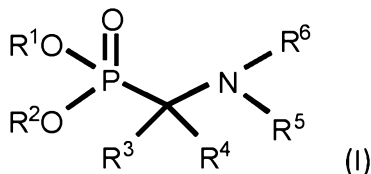
[4] Y. Xing-Cun et al., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 1999, 241(1), 215-217

[5] M. Bouhoun Ali et al., *Journal of Applied Sciences* 2011, 11, 284-291

- [6] P. Velavendan et al., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 2013, 295(2), 1113-1117

REVENDEICATIONS

1. Utilisation d'un composé de formule générale (I) :



dans laquelle :

- 5 R^1 et R^2 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné acyclique, saturé ou insaturé, comprenant de 4 à 12 atomes de carbone ;

- 10 R^3 , R^4 , R^5 et R^6 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un groupe hydrocarboné acyclique, saturé ou insaturé, comprenant de 1 à 12 atomes de carbone et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ; un groupe hydrocarboné cyclique, saturé ou insaturé, à 5 ou 6 atomes de carbone ; ou un groupe hétérocyclique, saturé ou insaturé, à 5 ou 6 chaînons ;

en tant qu'extractant, pour extraire l'uranium(VI) d'une solution aqueuse comprenant de l'acide nitrique.

15

2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle R^1 et R^2 , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié.

- 20 3. Utilisation selon la revendication 2, dans laquelle R^1 et R^2 sont identiques entre eux et représentent un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 8 à 10 atomes de carbone, de préférence *n*-octyle ou 2-éthylhexyle.

4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle R^3 représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ou bien un groupe cycloalkyle.

25

5. Utilisation selon la revendication 4, dans laquelle R^3 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de 6 à 12 atomes de carbone, de préférence 2,4,4-triméthylpentyle, 1-éthylpentyle, *n*-octyle ou cyclohexyle.

5 6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle R^4 représente un atome d'hydrogène.

10 7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle R^5 et R^6 , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ou un groupe cycloalkyle.

8. Utilisation selon la revendication 7, dans laquelle R^5 et R^6 sont identiques entre eux et représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 8 à 10 atomes de carbone, de préférence *n*-octyle ou 2-éthylhexyle.

15 9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans laquelle:
– R^1 et R^2 représentent un groupe 2-éthylhexyle, R^3 représente un groupe *n*-octyle, R^4 représente un atome d'hydrogène, et R^5 et R^6 représentent un groupe 2-éthylhexyle ;

20 – R^1 et R^2 représentent un groupe 2-éthylhexyle, R^3 représente un groupe *n*-octyle, R^4 représente un atome d'hydrogène, et R^5 et R^6 représentent un groupe *n*-octyle ;

25 – R^1 et R^2 représentent un groupe 2-éthylhexyle, R^3 représente un groupe *n*-octyle, R^4 représente un atome d'hydrogène, et R^5 et R^6 représentent un groupe cyclohexyle ;

– R^1 et R^2 représentent un groupe 2-éthylhexyle, R^3 représente un groupe 1-éthylpentyle, R^4 représente un atome d'hydrogène, et R^5 et R^6 représentent un groupe 2-éthylhexyle ;

– R^1 et R^2 représentent un groupe 2-éthylhexyle, R^3 représente un groupe cyclohexyle, R^4 représente un atome d'hydrogène, et R^5 et R^6 représentent un groupe 2-éthylhexyle ; ou

5 – R^1 et R^2 représentent un groupe 2-éthylhexyle, R^3 représente un groupe 2,4,4-triméthylpentyle, R^4 représente un atome d'hydrogène, et R^5 et R^6 représentent un groupe 2-éthylhexyle.

10 10. Utilisation selon la revendication 9, dans laquelle R^1 et R^2 représentent un groupe 2-éthylhexyle, R^3 représente un groupe *n*-octyle, R^4 représente un atome d'hydrogène, et R^5 et R^6 représentent un groupe 2-éthylhexyle.

15 11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans laquelle le composé est utilisé pour extraire l'uranium(VI) de la solution aqueuse par extraction liquide-liquide.

12. Utilisation selon la revendication 11, dans laquelle le composé est utilisé en solution, à une concentration de 0,01 mol/L à 0,25 mol/L, dans un diluant organique.

20 13. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans laquelle la solution aqueuse comprenant de l'acide nitrique comprend de 0,01 mol/L à 3 mol/L d'acide nitrique et de 0,1 g/L à 10 g/L d'uranium(VI).

14. Procédé de récupération de l'uranium(VI) présent dans une solution aqueuse comprenant de l'acide nitrique, qui comprend :

25 a) une extraction de l'uranium(VI) de la solution aqueuse par mise en contact de la solution aqueuse avec une solution organique comprenant un composé tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 10, puis séparation des solutions aqueuse et organique ; et

30 b) une dés extraction de l'uranium(VI) de la solution organique obtenue à l'issue de l'étape a) par mise en contact de la solution organique avec de l'eau ou une

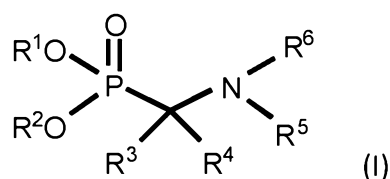
solution aqueuse comprenant un carbonate, puis séparation des solutions organique et aqueuse.

5 15. Procédé selon la revendication 14, dans lequel la solution organique comprend de 0,01 mol/L à 0,25 mol/L du composé en solution dans un diluant organique.

10 16. Procédé selon la revendication 14 ou la revendication 15, dans lequel la solution aqueuse comprenant de l'acide nitrique comprend de 0,01 mol/L à 3 mol/L d'acide nitrique et de 0,1 g/L à 10 g/L d'uranium(VI).

15 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, dans lequel le rapport volumique entre la solution organique et la solution aqueuse comprenant de l'acide nitrique de l'étape a) est inférieur ou égal à 1 et/ou le rapport volumique entre la solution organique et la solution aqueuse comprenant le carbonate de l'étape b) est supérieur à 1.

18. Composé de formule générale (I) :



dans laquelle :

20 R^1 et R^2 , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 6 à 12 atomes de carbone ;

R^3 représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 6 à 12 atomes de carbone, ou un groupe cyclopentyle ou cyclohexyle ;

R^4 représente un atome d'hydrogène ;

25 R^5 et R^6 , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 6 à 12 atomes de carbone, ou un groupe cyclopentyle ou cyclohexyle.

19. Composé selon la revendication 18, dans lequel R^1 et R^2 sont identiques entre eux et représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 8 à 10 atomes de carbone, de préférence *n*-octyle ou 2-éthylhexyle.

5 20. Composé selon la revendication 18 ou la revendication 19, dans lequel R^5 et R^6 sont identiques entre eux et représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 8 à 10 atomes de carbone, de préférence *n*-octyle ou 2-éthylhexyle.

10 21. Composé selon l'une quelconque des revendications 18 à 20, dans lequel :

– R^1 et R^2 représentent un groupe 2-éthylhexyle, R^3 représente un groupe *n*-octyle, R^4 représente un atome d'hydrogène, et R^5 et R^6 représentent un groupe 2-éthylhexyle ;

15 – R^1 et R^2 représentent un groupe 2-éthylhexyle, R^3 représente un groupe *n*-octyle, R^4 représente un atome d'hydrogène, et R^5 et R^6 représentent un groupe *n*-octyle ;

– R^1 et R^2 représentent un groupe 2-éthylhexyle, R^3 représente un groupe *n*-octyle, R^4 représente un atome d'hydrogène, et R^5 et R^6 représentent un groupe cyclohexyle ;

20 – R^1 et R^2 représentent un groupe 2-éthylhexyle, R^3 représente un groupe 1-éthylpentyle, R^4 représente un atome d'hydrogène, et R^5 et R^6 représentent un groupe 2-éthylhexyle ;

– R^1 et R^2 représentent un groupe 2-éthylhexyle, R^3 représente un groupe cyclohexyle, R^4 représente un atome d'hydrogène, et R^5 et R^6 représentent un groupe 2-éthylhexyle ; ou

25 – R^1 et R^2 représentent un groupe 2-éthylhexyle, R^3 représente un groupe 2,4,4-triméthylpentyle, R^4 représente un atome d'hydrogène, et R^5 et R^6 représentent un groupe 2-éthylhexyle.

22. Composé selon la revendication 21, dans lequel R¹ et R² représentent un groupe 2-éthylhexyle, R³ représente un groupe *n*-octyle, R⁴ représente un atome d'hydrogène, et R⁵ et R⁶ représentent un groupe 2-éthylhexyle.

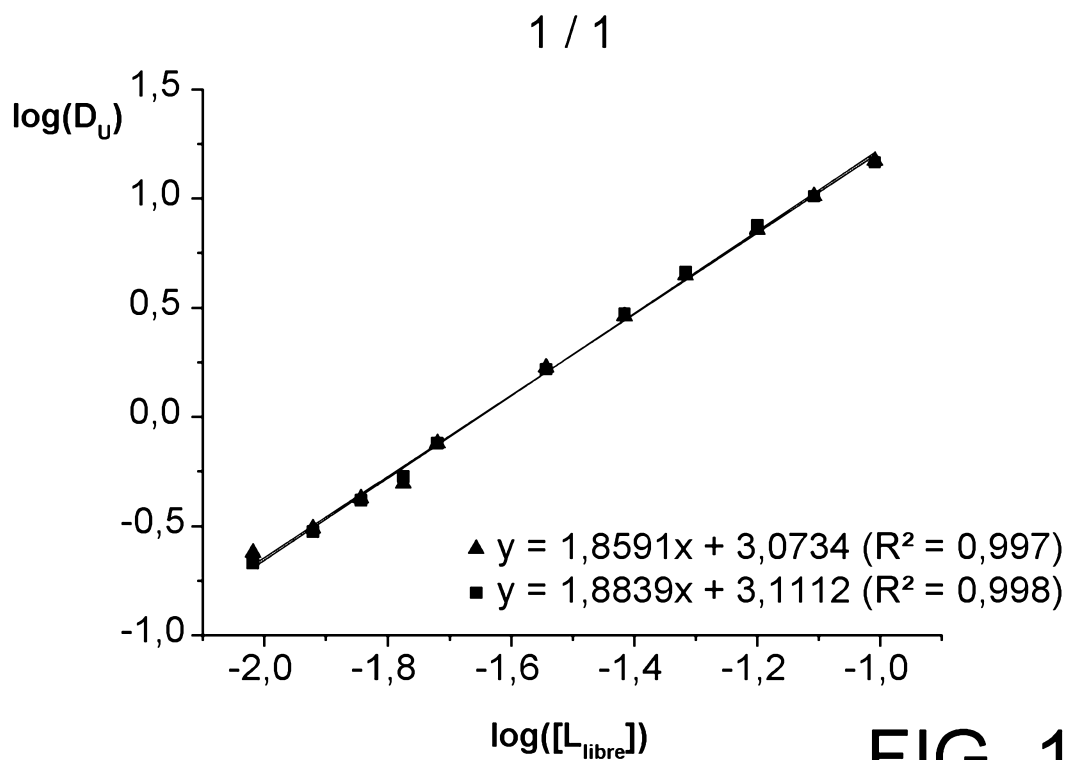


FIG. 1

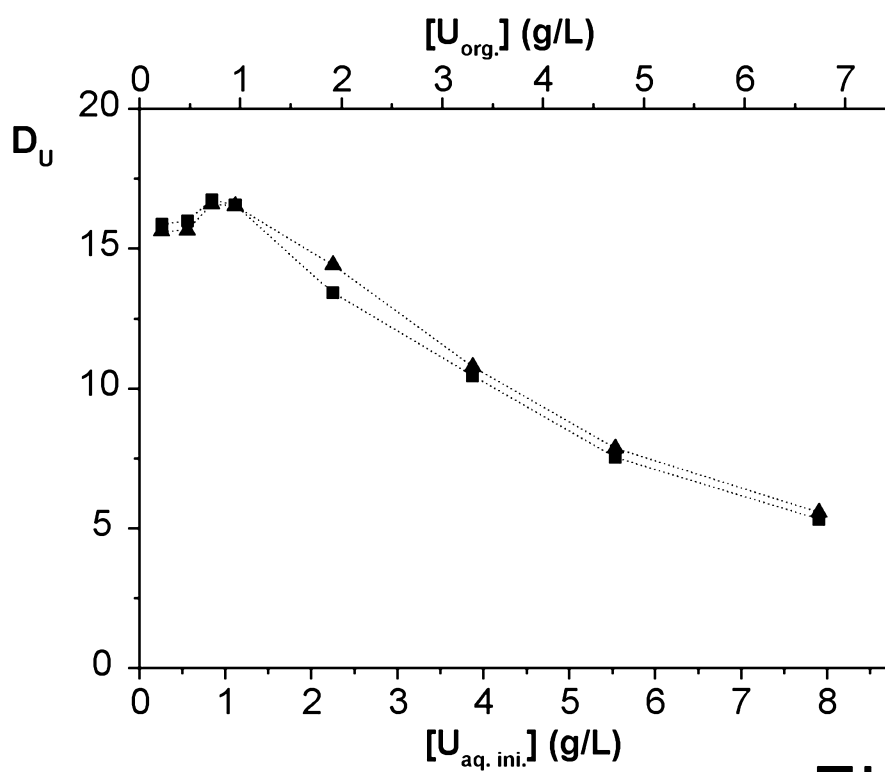


FIG. 2

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 847628
FR 1759993

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	CHERKASOV R A ET AL: "New aminophosphoryl extractants for liquid extraction of Pt(IV) ions", RUSSIAN JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY, M A I K NAUKA - INTERPERIODICA, RU, vol. 80, no. 1, 1 janvier 2010 (2010-01-01), pages 151-152, XP002754515, ISSN: 1070-3632, DOI: 10.1134/S107036321001024X [extrait le 2010-02-20] * pages 62-69 *	1-22	G21F9/12 C22B60/02 C22B3/00 G21C19/46
A	WO 2016/156593 A1 (COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES [FR]; C) 6 octobre 2016 (2016-10-06) * abrégé *	1-22	
A	WO 2016/156591 A1 (COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES [FR]; C) 6 octobre 2016 (2016-10-06) * revendications 1-21 *	1-22	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) G21C C22B C07F C04B G21F
A	FR 3 002 951 A1 (AREVA MINES [FR]) 12 septembre 2014 (2014-09-12) * page 4, ligne 10 - page 11, ligne 2; revendications 1-22 *	1-22	
	----- -/--		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
29 juin 2018		Lohberger, Severin	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		
		& : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 847628
FR 1759993

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	<p>RAPHA?L TURGIS ET AL: "Uranium Extraction from Phosphoric Acid Using Bifunctional Amido-Phosphonic Acid Ligands", SOLVENT EXTRACTION AND ION EXCHANGE., vol. 32, no. 5, 29 juillet 2014 (2014-07-29), pages 478-491, XP055223850, US ISSN: 0736-6299, DOI: 10.1080/07366299.2014.898435 * page 485, alinéa 2-4 *</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-22	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		29 juin 2018	Lohberger, Severin
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>	
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p>			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1759993 FA 847628**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **29-06-2018**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2016156593 A1	06-10-2016	FR 3034416 A1	07-10-2016
		WO 2016156593 A1	06-10-2016

WO 2016156591 A1	06-10-2016	AU 2016240215 A1	26-10-2017
		CA 2981562 A1	06-10-2016
		FR 3034417 A1	07-10-2016
		US 2018094009 A1	05-04-2018
		WO 2016156591 A1	06-10-2016

FR 3002951 A1	12-09-2014	AR 095211 A1	30-09-2015
		AU 2014230996 A1	08-10-2015
		CA 2904956 A1	18-09-2014
		FR 3002951 A1	12-09-2014
		WO 2014139869 A1	18-09-2014
