



(51) Classification internationale des brevets :
C07D 401/14 (2006.01) C22B 60/02 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2010/060280

(22) Date de dépôt international :
16 juillet 2010 (16.07.2010)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0955069 21 juillet 2009 (21.07.2009) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :
**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES** [FR/FR]; 25 rue
Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D", F-75015 Paris (FR).
**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE** [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75016
Paris (FR). **UNIVERSITÉ DE NANTES** [FR/FR]; 1
Quai de Tourville, B.P. 13522, F-44035 Nantes Cedex 1
(FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **MARIE,
Cécile** [FR/FR]; 45 avenue de Monclar, F-84000
Avignon (FR). **MIGUIRDITCHIAN, Manuel** [FR/FR];
34 rue Banasterie, F-84000 Avignon (FR). **BISSON,**

Julia [FR/FR]; 223 boulevard Schumann, F-44300
Nantes (FR). **GUILLANEUX, Denis** [FR/FR]; 12 rue
Camp de Bataille, F-30400 Villeneuve Les Avignon (FR).
DUBREUIL, Didier [FR/FR]; 7 La Boulaye, F-44710
Port Saint Pere (FR).

(74) Mandataire : **ILGART, Jean-Christophe**; Brevalex, 3,
rue du Docteur Lancereaux, F-75008 Paris (FR).

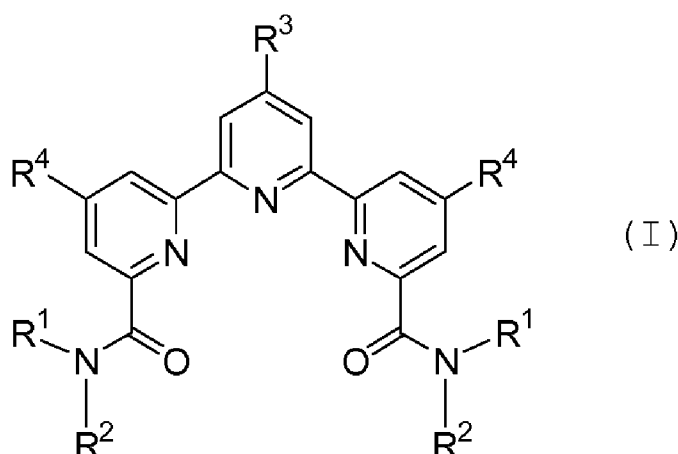
(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : COMPOUNDS SUITABLE FOR USE AS ACTINIDE LIGANDS, SYNTHESIS AND USES THEREOF

(54) Titre : COMPOSES UTILES COMME LIGANDS DES ACTINIDES, LEUR SYNTHÈSE ET LEURS UTILISATIONS



(57) Abstract : The invention relates to novel compounds that can be used as actinide ligands, to the synthesis of said compounds and to the uses thereof. Said compounds have the following general formula (I): (formula I) in which R¹ and R², identical or different, are H, a hydrocarbon group, saturated or unsaturated, linear or branching, in C₁ to C₁₂, a phenyl, benzyl, biphenyl or tolyl group; R³ is H, a hydrocarbon group, saturated or unsaturated, linear or branching, in C₁ to C₁₂, a phenyl, tolyl or alkoxy group, linear or branching, in C₁ to C₁₂; while R⁴ is H, a hydrocarbon group, saturated or unsaturated, linear or branching, in C₁ to C₁₂, a phenyl or tolyl group. The invention can be used in the following field: hydrometallurgical treatment of spent nuclear fuel.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]



SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :
— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

L'invention se rapporte à de nouveaux composés qui sont utiles comme ligands des actinides, à la synthèse de ces composés et à leurs utilisations. Ces composés répondent à la formule générale (I) ci-après: (formule I) dans laquelle R^1 et R^2 , identiques ou différents, représentent H, un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{12} , un groupe phényle, benzyle, biphényle ou tolyle; R^3 représente H, un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{12} , un groupe phényle, tolyle ou alcoxy, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{12} ; tandis que R^4 représente H, un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{12} , un groupe phényle ou tolyle. Domaine d'applications: traitement des combustibles nucléaires usés par voie hydrométallurgique.

COMPOSES UTILES COMME LIGANDS DES ACTINIDES, LEUR SYNTHESE ET LEURS UTILISATIONS

DESCRIPTION

5 **DOMAINE TECHNIQUE**

La présente invention se rapporte à de nouveaux composés qui sont utiles comme ligands des actinides.

Elle se rapporte également à la synthèse de
10 ces composés et à leurs utilisations.

Les composés selon l'invention, qui présentent une affinité plus marquée pour les actinides que pour les lanthanides et qui sont capables d'extraire les actinides d'une solution aqueuse
15 fortement acide comme une solution d'acide nitrique de molarité au moins égale à 2, sont notamment susceptibles d'être utilisés dans le domaine du traitement des combustibles nucléaires usés par voie hydrométallurgique, en particulier pour séparer de
20 façon groupée l'ensemble des actinides (uranium, plutonium, neptunium, américium et/ou curium) et, notamment, des lanthanides présents dans des solutions de dissolution de combustibles nucléaires usés.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

25 Pour séparer de façon groupée le plutonium, le neptunium, l'américium, le curium et éventuellement l'uranium des lanthanides présents dans une solution de dissolution d'un combustible nucléaire usé, il a été proposé récemment deux procédés qui utilisent comme
30 extractant, un malonamide comme le *N,N'*-diméthyl-*N,N'*-

dioctylhexyl-éthoxymalonamide (ou DMDOHEMA) ou un diglycolamide comme le *N,N,N',N'*-tétraoctyl-3-oxapentanediamide (ou TODGA).

Ces procédés sont respectivement décrits dans les demandes internationales PCT publiées sous les n° WO 2007/118904 (référence **[1]**) et WO 2008/049807 (référence **[2]**).

Il se trouve que les extractants présentant des atomes d'oxygène donneurs tels que les malonamides et les diglycolamides ne permettent pas d'extraire, d'une solution aqueuse acide contenant à la fois des actinides et des lanthanides, les actinides sans extraire en même temps les lanthanides.

De ce fait, les procédés décrits dans les références précitées comprennent tout d'abord une étape visant à co-extraire les actinides et les lanthanides de la solution aqueuse dans laquelle ils se trouvent, au moyen d'une phase organique qui contient le malonamide ou le diglycolamide. Cette étape de co-extraction est suivie d'une étape visant à désextraire sélectivement les actinides de la phase organique, que l'on réalise au moyen d'une phase aqueuse faiblement acide, c'est-à-dire d'un pH compris entre 2 et 3, et contenant un agent complexant, par exemple un acide polyaminocarboxylique. Les lanthanides sont alors retenus dans la phase organique soit grâce à la présence dans cette phase organique d'un extractant acide du type acide phosphorique (référence **[1]**) soit grâce à la présence dans la phase aqueuse faiblement acide d'ions nitrate (référence **[2]**). Vient ensuite une étape visant à désextraire les lanthanides de la phase

organique pour, d'une part, récupérer ces lanthanides dans une phase aqueuse propre à être soumise ultérieurement aux opérations de vitrification, et, d'autre part, épurer la phase organique en radio-
5 éléments en vue de sa réutilisation.

Or, dans la perspective d'un développement de nouveaux procédés de traitement des combustibles nucléaires usés, il serait souhaitable de disposer d'extractants permettant d'isoler de façon groupée tous
10 les actinides présents dans des solutions de dissolution de combustibles nucléaires usés. Les procédés de traitement des combustibles nucléaires usés s'en trouveraient notablement simplifiés et donc moins coûteux à mettre en œuvre.

On connaît des composés qui présentent une affinité plus grande pour les actinides et, en particulier, pour les actinides(III) que pour les lanthanides.

Il s'agit de composés polyaromatiques azotés comme la 2,2':6',2''-terpyridine et certains de ses
20 dérivés alkylés, la 2,4,6-tri(2-pyridinyl)-1,3,5-triazine (ou TPTZ), la 2,6-bis(pyridin-2-yl)-4-amino-1,3,5-triazine (ou ADPTZ) et les 2,6-bis(1,2,4-triazinyl)pyridines, de picolinamides, de dipicolin-
25 amides et de bipyridines à substitutions amide.

Toutefois, aucun de ces composés n'apparaît susceptible d'être utilisé dans un procédé industriel qui viserait à séparer de façon groupée l'ensemble des actinides présents dans des solutions de dissolution de
30 combustibles nucléaires usés des lanthanides également présents dans ces solutions, soit parce qu'ils sont

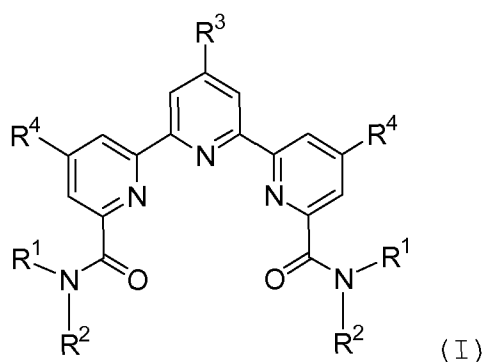
5 tout simplement incapables d'extraire seuls les actinides d'une phase aqueuse fortement acide (ce qui est, par exemple, le cas de la 2,2':6',2''-terpyridine et de ses dérivés alkylés, de la TPTZ, de l'ADPTZ et des picolinamides qui ne sont capables d'extraire qu'à faible acidité et en mélange synergique avec un autre extractant, typiquement, l'acide α -bromodécanoïque), soit parce qu'ils présentent une capacité de charge trop faible (ce qui est, par exemple, le cas des 2,6-10 bis(1,2,4-triazinyl)pyridines), soit encore parce qu'ils nécessitent d'être en solution dans un diluant polaire, halogéné et toxique comme le chloroforme ou le *mé*ta-nitrotrifluorotoluène, et donc difficilement utilisables dans un procédé industriel (ce qui est, par 15 exemple, le cas des dipicolinamides).

Les Inventeurs se sont donc fixé pour but de fournir de nouveaux composés qui non seulement présentent une affinité plus grande pour les actinides que pour les lanthanides mais soient de plus capables 20 d'extraire d'une solution aqueuse fortement acide l'ensemble des actinides présents dans cette solution de sorte que ces composés permettent d'isoler de façon groupée tous les actinides présents à différents degrés d'oxydation dans une solution de dissolution de 25 combustibles nucléaires usés.

Ils se sont, de plus, fixé pour but que les composés en question puissent être employés en solution dans un diluant apte à être utilisé dans un procédé industriel de traitement de combustibles nucléaires 30 usés.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

Ces buts et d'autres encore sont atteints par l'invention qui propose, en premier lieu, un composé qui répond à la formule générale (I) ci-après :



5

dans laquelle :

- R^1 et R^2 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{12} , un groupe phényle, un groupe benzyle, un groupe biphényle ou un groupe tolyle ;

- R^3 représente un atome d'hydrogène, un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{12} , un groupe phényle, un groupe tolyle ou un groupe alcoxy, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{12} ; tandis que

- R^4 représente un atome d'hydrogène, un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{12} , un groupe phényle ou un groupe tolyle.

Ainsi, le composé selon l'invention a la particularité de comprendre à la fois un motif terpyridine et deux groupes amides, ces derniers étant

respectivement situés sur l'un des cycles pyridine latéraux du motif terpyridine.

Dans ce qui précède et ce qui suit, on entend par « groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, en C₁ à C₁₂ », tout groupe alkyle, à chaîne linéaire ou ramifiée, qui comprend au moins 1 atome de carbone mais pas plus de 12 atomes de carbone et tout groupe alcényle ou alcynyle, à chaîne linéaire ou ramifiée, qui comprend au moins 2 atomes de carbone et pas plus de 12 atomes de carbone.

De tels groupes hydrocarbonés sont, par exemple, les groupes méthyle, éthyle, *n*-propyle, isopropyle, butyle comme le *n*-butyle, le *sec*-butyle ou l'*isobutyle*, pentyle comme le *n*-pentyle, le *sec*-pentyle ou l'*isopentyle*, hexyle comme le *n*-hexyle ou l'*isohexyle*, octyle comme le *n*-octyle ou l'*isooctyle*, décyle comme le *n*-décyle ou l'*isodécyle*, dodécyle, éthylényle, propylényle, butényle, pentényle, hexényle, méthyl-pentényle, buta-1,3-diényle, octényle, décényle, dodécényle, éthynyle, propynyle, butynyle, pentynyle, hexynyle, octynyle, décynyle, dodécynyle, etc.

Par ailleurs, on entend par « groupe alcoxy, linéaire ou ramifié, en C₁ à C₁₂ », tout groupe O-alkyle dans lequel le groupe alkyle est à chaîne linéaire ou ramifiée et comprend de 1 à 12 atomes de carbone.

Un tel groupe alcoxy est, par exemple, un groupe méthoxy, éthoxy, *n*-propoxy, isopropoxy, butoxy comme le *n*-butoxy, le *sec*-butoxy ou l'*isobutoxy*, pentoxy comme le *n*-pentoxy, le *sec*-pentoxy ou l'*isopentoxy*, hexyloxy comme le *n*-hexyloxy ou l'*isohexyloxy*,

octoxy comme le *n*-octoxy ou l'isooctoxy, décyloxy comme le *n*-décyloxy ou l'isodécyloxy, dodécyloxy, etc.

Conformément à l'invention, le composé répond, de préférence, à la formule générale (I) dans laquelle :

- R^1 et R^2 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, en C_1 à C_{12} ou un groupe phényle ;
- R^3 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ou alcoxy, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{12} ; tandis que

- R^4 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifiée, en C_1 à C_{12} .

Plus encore, on préfère que, dans la formule générale (I), R^3 et R^4 représentent un atome d'hydrogène pour la simple raison que la synthèse de terpyridines ne comportant aucun autre substituant que les deux groupes amides portés par les cycles pyridine latéraux du motif terpyridine est plus simple à mettre en œuvre que celle de terpyridines davantage substituées.

Egalement, on préfère que, dans la formule générale (I), R^1 et R^2 soient identiques, auquel cas ils représentent avantageusement une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, en C_1 à C_{12} et, mieux encore une chaîne à nombre pair d'atomes de carbone, c'est-à-dire en C_2 , en C_4 , en C_6 , en C_8 , en C_{10} ou en C_{12} .

De tels composés sont, par exemple :

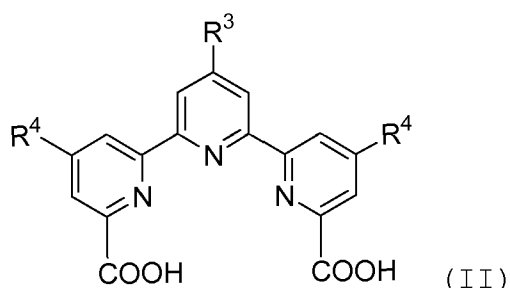
- le *N,N,N',N'*-tétraéthyl-6,6''-(2,2':6',2''-terpyridine)diamide, qui répond à la formule générale (I) dans laquelle $R^1 = R^2 = C_2H_5$ tandis que $R^3 = R^4 = H$;

- le *N,N,N',N'*-tétrabutyl-6,6''-(2,2':6',2''-terpyridine)diamide, qui répond à la formule générale (I) dans laquelle $R^1 = R^2 = C_4H_9$ tandis que $R^3 = R^4 = H$;
et

5 - le *N,N,N',N'*-tétraoctyl-6,6''-(2,2':6',2''-terpyridine)diamide, qui correspond au composé de formule générale (I) dans laquelle $R^1 = R^2 = C_8H_{17}$ tandis que $R^3 = R^4 = H$.

Toutefois, des composés de formule générale
10 (I) dans laquelle R^1 et R^2 n'ont pas la même signification comme, par exemple, le *N,N'*-diéthyl-*N,N'*-diphényl-6,6''-(2,2':6',2''-terpyridine)diamide, qui répond à la formule générale (I) dans laquelle R^1 représente un groupe phényle tandis que R^2 représente un groupe
15 éthyle, peuvent également très bien convenir.

L'invention a également pour objet un procédé de synthèse d'un composé tel que précédemment défini, qui comprend la réaction d'un composé de formule générale (II) ci-après :



20

dans laquelle R^3 et R^4 , identiques ou différents, ont la même signification que dans la formule générale (I), avec une amine de formule HNR^1R^2 dans laquelle R^1 et R^2 ,
25 identiques ou différents, ont la même signification que dans la formule générale (I), en présence d'un agent de

couplage peptidique et d'un catalyseur de couplage peptidique.

Conformément à l'invention, cette réaction peut être réalisée en utilisant tout agent de couplage et tout catalyseur de couplage dont l'utilisation a été proposée pour la synthèse peptidique. Ainsi, on peut notamment utiliser le chlorhydrate de 1-éthyl-3-[3-diméthylaminopropyl]carbodiimide comme agent de couplage et le N-hydroxybenzotriazole comme catalyseur de couplage, en solution dans un solvant organique dipolaire et aprotique comme, par exemple, le diméthylformamide anhydre.

Le composé de formule générale (II) peut, être obtenu par hydrolyse du 2,2':6',2''-terpyridine-6,6''-dicarbonitrile correspondant en milieu basique hydro-alcoolique et par traitement du produit résultant de l'hydrolyse au reflux d'une solution d'acide sulfurique et d'acide acétique, comme décrit par C. Galaup et al. dans *Journal of Organic Chemistry* 2005, 70(6), 2274-2284 (référence [3]).

Le 2,2':6',2''-terpyridine-6,6''-dicarbonitrile peut être obtenu par réaction du 2,2':6',2''-terpyridine-1,1''-dioxyde correspondant avec du cyanotriméthylsilane en présence de chlorure de benzoyle, comme décrit par W. K. Fife dans *Journal of Organic Chemistry* 1983, 48(8), 1375-1377 (référence [4]), tandis que le 2,2':6',2''-terpyridine-1,1''-dioxyde peut, lui, être obtenu par oxydation de l'atome d'azote de chacun des cycles pyridine latéraux de la 2,2':6',2''-terpyridine correspondante par l'acide *mé*ta-chloroperbenzoïque, comme décrit par R. P. Thummel et Y. Jahng dans *Journal*

of Organic Chemistry 1985, 50(19), 3635-3636 (référence [5]).

Si ladite 2,2':6',2''-terpyridine est substituée en positions 4, 4' et 4'', c'est-à-dire que R³ et R⁴ sont différents d'un atome d'hydrogène, et si R³ est différent d'un groupe alcoxy, ou si ladite 2,2':6',2''-terpyridine est substituée en position 4' uniquement, c'est-à-dire que R³ est différent d'un atome d'hydrogène mais que R⁴ est un atome d'hydrogène, et si R³ est différent d'un groupement alcoxy, alors celle-ci peut être obtenue par la méthode décrite par F. H. Case et T. J. Kasper dans *Journal of the American Chemical Society* 1956, 78, 5842-5844 (référence [6]), c'est-à-dire par réaction d'une 2-acétylpyridine fonctionnalisée en position 4 par le groupe R⁴ souhaité avec l'aldéhyde R³CHO substitué par le groupe R³ souhaité, en présence d'acétate d'ammonium et d'ammoniaque en solution aqueuse, à température élevée.

Si ladite 2,2':6',2''-terpyridine est substituée en positions 4' par un groupe alcoxy, c'est-à-dire que R³ est un groupe alcoxy, alors celle-ci peut être obtenue par réaction de la 4'-chloro-2,2':6',2''-terpyridine fonctionnalisée en positions 4 et 4'' par le groupe R⁴ souhaité avec un alcool de formule R-OH dans laquelle R représente une chaîne alkyle en C₁ à C₁₂, dans du diméthylsulfoxyde et en présence d'hydroxyde de potassium, comme décrit par G. R. Newkome et al. dans *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 1993, 925-927 (référence [7]).

La 4'-chloro-2,2':6',2''-terpyridine fonction-
nalisée en positions 4 et 4'' par le groupe R⁴ souhaité
est, elle, préparée en trois étapes dans les conditions
décrites par E. C. Constable et al. dans *Journal of the*
5 *Chemical Society, Dalton Transactions* 1990, 1405-1409
(référence [8]). Dans ce cas, on fait tout d'abord
réagir de l'acétone avec un excès de 2-pyridinyl-
carboxylate d'éthyle fonctionnalisé en position 4 par
le groupe R⁴ souhaité pour obtenir l'intermédiaire
10 1,3,5-trione correspondant qui, par réaction avec
l'acétate d'ammonium, permet d'obtenir ensuite la 4'-
hydroxy-2,2':6',2''-terpyridine fonctionnalisée en
positions 4 et 4'' par le groupe R⁴ souhaité. Cette
dernière est alors chlorée avec du pentachlorure de
15 phosphore ou de l'oxychlorure de phosphore.

Les composés selon l'invention se sont
révélés présenter une affinité pour les actinides et
ce, quel que soit leur degré d'oxydation : III, IV, V
ou VI. De plus, cette affinité est supérieure à celle
20 qu'ils présentent vis-à-vis des lanthanides.

Par ailleurs, les composés selon
l'invention se sont révélés être capables d'extraire
l'ensemble des actinides d'une phase aqueuse acide et,
en particulier, d'une phase aqueuse fortement acide
25 comme une solution d'acide nitrique de molarité
supérieure ou égale à 2.

De ce fait, l'invention a encore pour objet
l'utilisation d'un composé tel que précédemment défini
en tant que ligand des actinides et, en particulier,
30 pour extraire un ou des actinides d'une solution

aqueuse acide par la technique d'extraction liquide-liquide.

Dans le cadre de cette utilisation, le composé peut notamment être utilisé pour séparer les actinides présents dans une solution aqueuse acide des lanthanides qui sont également présents dans cette solution.

Conformément à l'invention, la solution aqueuse acide est, de préférence, une solution d'acide nitrique de molarité au moins égale à 2.

Une telle solution aqueuse est, par exemple, une solution issue de la dissolution d'un combustible nucléaire usé dans de l'acide nitrique.

Toutefois, il peut également s'agir d'une solution aqueuse issue de la dissolution d'un combustible nucléaire usé dans de l'acide nitrique mais que l'on a préalablement débarrassée de l'uranium qu'elle contient.

Dans tous les cas, le composé est avantageusement utilisé en solution, à raison de 0,1 à 2 mole/L, dans un solvant organique, lequel est, de préférence, choisi parmi le *n*-octanol, le nitrobenzène, le *n*-dodécane et le tétrapropylène hydrogéné (ou TPH).

Typiquement, l'utilisation du composé pour séparer les actinides des lanthanides présents dans une solution aqueuse acide comprend :

- l'extraction des actinides de la solution aqueuse par mise en contact avec une phase organique comprenant ce composé dans un diluant organique du type de ceux précités puis séparation de

ladite solution aqueuse et de ladite phase organique ;
et

- la dés extraction des actinides présents
dans la phase organique obtenue à l'issue de
5 l'extraction par mise en contact de cette phase avec
une phase aqueuse acide, de préférence de pH allant de
2 à 3.

D'autres caractéristiques et avantages de
l'invention apparaîtront mieux à la lecture du
10 complément de description qui suit, qui se rapporte à
des exemples de synthèse de composés selon l'invention
et de démonstration de leur aptitude à être utilisés
pour extraire les actinides d'une solution aqueuse
fortement acide et pour les séparer des lanthanides se
15 trouvant également dans cette solution.

Bien entendu, ces exemples ne sont donnés
qu'à titre d'illustrations de l'objet de l'invention et
ne constituent en aucun cas une limitation de cet
objet.

20 **BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS**

La figure 1 correspond à la représentation
ORTEP de la structure cristallographique d'un premier
composé selon l'invention, telle que résolue par
diffraction des rayons X.

25 La figure 2 correspond à la représentation
ORTEP de la structure cristallographique du complexe
formé par le composé de la figure 1 et le néodyme(III),
telle que résolue par diffraction des rayons X.

La figure 3 représente, sous la forme d'un
30 diagramme en bâtons, les facteurs de séparation $FS_{Pu/Ce}$,

FS_{Pu/Eu}, FS_{Am/Ce}, FS_{Am/Eu}, FS_{Cm/Ce} et FS_{Cm/Eu} tels qu'obtenus lors d'extractions réalisées sur une phase aqueuse nitrique contenant du plutonium, de l'américium, du curium, de l'euprium et du cérium, au moyen de deux
5 phases organiques contenant pour la première, un deuxième composé selon l'invention (bâtons pleins) et pour la seconde, un troisième composé selon l'invention (bâtons hachurés) dans du *n*-octanol.

La figure 4 représente la variation des
10 coefficients de distribution (D_M) du plutonium, de l'américium, du curium, de l'euprium et du cérium tels qu'obtenus lors d'extractions réalisées sur des phases aqueuses nitriques contenant du plutonium, de l'américium, du curium, de l'euprium et du cérium, au
15 moyen de phases organiques contenant le deuxième composé selon l'invention dans du *n*-octanol, en fonction de la concentration de ce composé dans lesdites phases organiques.

La figure 5 représente, sous la forme d'un
20 diagramme en bâtons, les facteurs de séparation FS_{Pu/Ce}, FS_{Pu/Eu}, FS_{Am/Ce}, FS_{Am/Eu}, FS_{Cm/Ce} et FS_{Cm/Eu} tels qu'obtenus lors d'extractions réalisées sur une phase aqueuse nitrique contenant du plutonium, de l'américium, du curium, de l'euprium et du cérium, au moyen d'une
25 phase organique contenant le troisième composé selon l'invention dans du nitrobenzène.

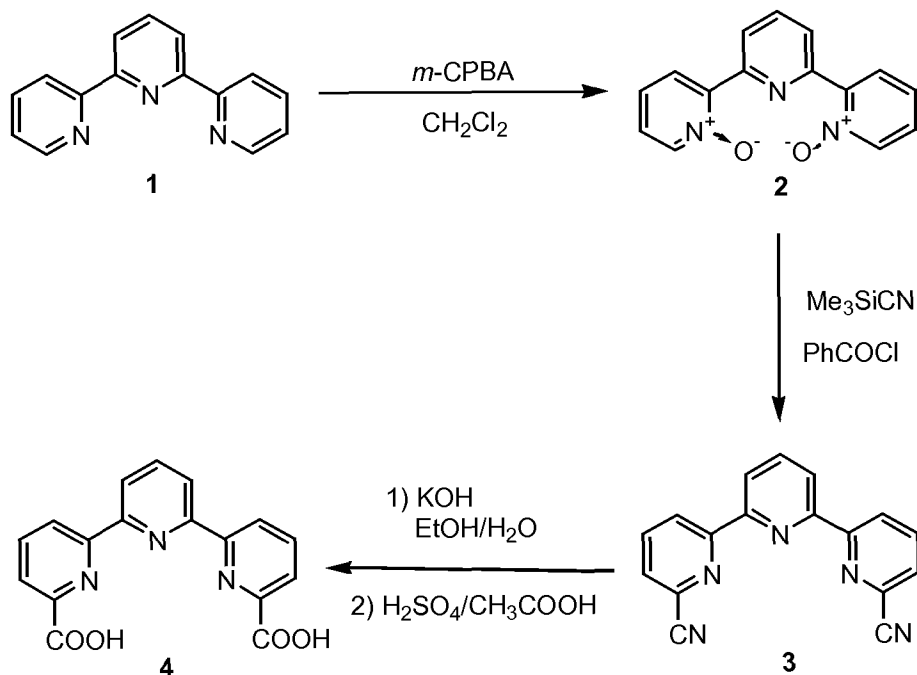
EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

EXEMPLE 1 : SYNTHÈSE DE COMPOSÉS SELON L'INVENTION

Les composés selon l'invention sont
30 synthétisés à partir de l'acide 2,2':6',2''-terpyridine-

6,6''-dicarboxylique, noté ci-après composé 4, lequel est préalablement obtenu à partir de la 2,2':6',2''-terpyridine, notée ci-après composé 1, selon le schéma réactionnel suivant :

5



Le composé 1 est commercialement disponible.

10

Le composé 2 est tout d'abord obtenu par oxydation de l'atome d'azote des deux cycles pyridine latéraux du composé 1 avec 4 équivalents d'acide *m*-chloroperbenzoïque (ou *m*-CPBA) dans les conditions décrites dans la référence [5] précitée (Rendement :

15

73%).

Puis, le composé 3 est obtenu en faisant réagir le composé 2 avec 10 équivalents de cyanotriméthylsilane (ou Me_3SiCN) en présence de 4 équivalents de chlorure de benzoyle (ou PhCOCl) dans les conditions

décrites dans la référence [4] précitée (Rendement : 88%).

Le composé 3 est ensuite hydrolysé en milieu basique hydroalcoolique (KOH/éthanol/H₂O) avant de subir un traitement au reflux d'une solution d'acide sulfurique et d'acide acétique comme décrit dans la référence [3] précitée (Rendement : 96%).

1.1. Synthèse du *N,N,N',N'*-tétraéthyl-6,6''-(2,2':6',2''-terpyridine)diamide

Le composé titre, noté ci-après TETPYDA, est obtenu par réaction du composé 4 avec la *N,N*-diéthylamine.

Pour ce faire, 350 mg (1,1 mmole) du composé 4 et 100 mg de *N*-hydroxybenzotriazole (ou HOBT - 0,7 mmole) sont dissous dans 3 mL de DMF anhydre. Puis, sont ajoutés à cette solution 440 mg de chorhydrate de 1-éthyl-3-[3-diméthylaminopropyl]carbodiimide (ou EDC - 2,3 mmoles) et 237 µL de *N,N*-diéthylamine (2,3 mmoles) et le mélange résultant est agité pendant 18 heures, à température ambiante et sous atmosphère d'argon. Après évaporation du solvant, le produit brut est repris dans du CH₂Cl₂ et lavé trois fois avec de l'eau distillée. La phase organique est ensuite séchée sur MgSO₄ et le solvant est évaporé. Le résidu obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice (élution par un mélange CH₂Cl₂/MeOH 95:5 en mode isocratique).

Après évaporation des solvants, on obtient 300 mg de TETPYDA (Rendement : 64%) sous la forme d'une poudre blanche qui est constituée d'un mélange de deux

rotamères représentant chacun 50% en masse de ce mélange.

Formule brute : $C_{25}H_{29}N_5O_2$

5 **Masse molaire :** 431 g/mole

Point de fusion : 132°C

RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$) :

rotamère 1 : δ ppm : 8.66 (dd, $^3J = 7.8$, $^4J = 0.9$, 2H, $H_{pyridine}$), 8.46 (d, $^3J = 7.8$, 2H, $H_{pyridine}$), 7.97 (t, $^3J = 7.8$, 2H, $H_{pyridine}$), 7.94 (t, $^3J = 7.8$, 1H, $H_{pyridine}$), 7.66 (dd, $^3J = 7.8$, $^4J = 0.9$, 2H, $H_{pyridine}$), 3.63 (q, $^3J = 7.0$, 8H, CH_2), 1.32 (t, $^3J = 7.0$, 12H, CH_3)

rotamère 2 : tous les signaux coïncident avec le rotamère 1 exceptés ceux à 3.47 (q, $^3J = 7.0$, 8H, CH_2), 1.27 (t, $^3J = 7.0$, 12H, CH_3)

RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) :

rotamère 1 : δ ppm : 168.5 (2C=O), 154.9 (2Cq), 154.5 (4Cq), 137.9 (2 $CH_{pyridine}$), 137.7 ($CH_{pyridine}$), 123.4 (2 $CH_{pyridine}$), 121.4 (2 $CH_{pyridine}$), 121.3 (2 $CH_{pyridine}$), 40.3 (4 CH_2), 12.9 (4 CH_3)

rotamère 2 : tous les signaux coïncident avec ceux du rotamère 1 exceptés les signaux à 43.3 (4 CH_2), 14.5 (4 CH_3)

Spectrométrie de masse (EI), m/z (I%) : 431 (M^+ , 30%), 232 ($M^+ - 2CONEt_2$, 82%), 72 ($^+NEt_2$, 100%)

Pureté HPLC à 210 nm : 99,6%

La structure cristallographique du TETPYDA ainsi que celle du complexe formé par ce composé après réaction avec 1 équivalent de nitrate de néodyme(III) ont été résolues par diffraction des rayons X. Leur

représentation ORTEP est illustrée sur les figures 1 et 2.

Les cristaux de TETPYDA et de son complexe avec le néodyme(III) ont été obtenus dans le méthanol
5 par évaporation lente.

La figure 1 montre qu'à l'état cristallin, le TETPYDA en conformation *s-trans* n'est pas pré-organisé en vue d'une complexation puisque les atomes d'azote des cycles pyridine sont en position opposée
10 les uns par rapport aux autres et les fonctions carbonyles sont orientées pratiquement perpendiculairement au plan de ces cycles, tandis que la figure 2 montre qu'après complexation, le TETPYDA est pentadenté et forme un complexe de stœchiométrie 1:1
15 avec le néodyme(III). Ce dernier est complexé en sphère interne à la fois par les atomes d'oxygène (durs) des groupes amides et par les atomes d'azote des cycles pyridine (plus mous selon la théorie de Pearson).

1.2. Synthèse du *N,N,N',N'*-tétrabutyl-6,6''-(2,2':6',2''-terpyridine)diamide

20

Le composé titre, noté ci-après TBTPYDA, est obtenu par réaction du composé 4 avec la *N,N*-dibutylamine.

Pour ce faire, 1,4 g (4,3 mmoles) du composé 4 et 383 mg d'HOBt (2,5 mmoles) sont dissous
25 dans 13 mL de DMF anhydre. Puis, sont ajoutés à cette solution 1,7 g d'EDC (9,0 mmoles) et 1,5 mL de *N,N*-dibutylamine (9,0 mmoles) et le mélange résultant est agité pendant 18 heures, à température ambiante et
30 sous atmosphère d'argon. Après évaporation du solvant, le produit brut est repris dans du CH₂Cl₂ et lavé avec

une solution aqueuse d'HCl 1 N puis avec une solution aqueuse de bicarbonate de sodium à 5%. La phase organique est ensuite séchée sur MgSO₄ et le solvant est évaporé. Le résidu obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice (élution par un mélange CH₂Cl₂/acétate d'éthyle en mode gradient d'élution) et recristallisé dans l'éther de pétrole.

On obtient ainsi 970 mg de TBTPYDA (Rendement : 42%) sous la forme d'une poudre blanche qui est constituée d'un mélange de deux rotamères représentant chacun 50% en masse de ce mélange.

Formule brute : C₃₃H₄₅N₅O₂

Masse molaire : 543 g/mole

Point de fusion : 105°C

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) :

rotamère 1 : δ ppm : 8.67 (d, ³J = 8.1, 2H, H_{pyridine}), 8.45 (d, ³J = 8.1, 2H, H_{pyridine}), 8.02-7.85 (m, 3H, H_{pyridine}), 7.64 (d, ³J = 7.5, 2H, H_{pyridine}), 3.56 (t, ³J = 7.5, 8H, CH₂), 1.81-1.59 (m, 8H, CH₂), 1.54-1.36 (m, 8H, CH₂), 1.01 (t, ³J = 7.2, 12H, CH₃)

rotamère 2 : tous les signaux coïncident avec ceux du rotamère 1 exceptés les signaux à 3.40 (t, ³J = 7.5, 8H, CH₂), 1.81-1.59 (m, 8H, CH₂), 1.21-1.06 (m, 8H, CH₂) et 0.77 (t, ³J = 7.2, 12H, CH₃)

Spectrométrie de masse (ESI), m/z (I%) : 544 (MH⁺, 52%), 566 (MNa⁺, 36%)

Pureté HPLC à 210 nm : 99,9%

1.3. Synthèse du *N,N,N',N'*-tétraoctyl-6,6''-(2,2':6',2''-terpyridine)diamide

Le composé titre, noté ci-après TOTPYDA, est obtenu par réaction du composé 4 avec la
5 *N,N*-dioctylamine.

Pour ce faire, 320 mg (1,0 mmole) du composé 4 et 92 mg d'HOBt (0,6 mmole) sont dissous dans 3 mL de DMF anhydre. Puis, sont ajoutés à cette solution 400 mg d'EDC (2,1 mmoles) et 642 μ L de
10 *N,N*-dioctylamine (2,1 mmoles) et le mélange résultant est agité pendant 18 heures, à température ambiante et sous atmosphère d'argon. Après évaporation du solvant, le produit brut est repris dans du CH_2Cl_2 et lavé trois fois avec de l'eau distillée. La phase organique est
15 ensuite séchée sur MgSO_4 et le solvant est évaporé. Le résidu obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice (élution par de l'éther de pétrole, puis un mélange éther de pétrole/acétate d'éthyle 80:20 en mode isocratique).

20 Après évaporation des solvants, on obtient 565 mg de TOTPYDA (Rendement : 74%) sous la forme d'une huile jaune qui est constituée d'un mélange de deux rotamères représentant chacun 50% en masse de ce mélange.

25

Formule brute : $\text{C}_{49}\text{H}_{77}\text{N}_5\text{O}_2$

Masse molaire : 768 g/mole

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) :

rotamère 1 : δ ppm : 8.66 (dd, $^3J = 7.8$, $^4J = 0.9$, 2H, $\text{H}_{\text{pyridine}}$), 8.44 (d, $^3J = 7.8$, 2H, $\text{H}_{\text{pyridine}}$), 7.94 (t, $^3J = 7.8$, 2H, $\text{H}_{\text{pyridine}}$), 7.91 (t, $^3J = 7.8$, 1H, $\text{H}_{\text{pyridine}}$),
30

7.62 (dd, $^3J = 7.8$, $^4J = 0.9$, 2H, H_{pyridine}), 3.54 (t, $^3J = 7.8$, 8H, CH_2), 1.73-1.68 (m, 8H, CH_2), 1.38-1.12 (m, 40H, CH_2), 0.90 (t, $^3J = 6.6$, 12H, CH_3)

rotamère 2 : tous les signaux coïncident avec ceux du
5 rotamère 1 exceptés les signaux à 3.39 (t, $^3J = 7.8$, 8H, CH_2), 1.12 (m, 40H, CH_2) et 0.79 (t, $^3J = 6.6$, 12H, CH_3)

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) :

rotamère 1 : δ ppm : 168.7 (2C=O), 154.8 (2Cq), 154.7
10 (2Cq), 154.4 (2Cq), 137.7 ($3\text{CH}_{\text{pyridine}}$), 123.4 ($2\text{CH}_{\text{pyridine}}$), 121.3 ($2\text{CH}_{\text{pyridine}}$), 121.2 ($2\text{CH}_{\text{pyridine}}$), 46.0 (4CH_2), 31.8-22.5 (20CH_2), 27.6 (4CH_2), 14.0 (4CH_3)

rotamère 2 : tous les signaux coïncident avec ceux du
15 rotamère 1 exceptés les signaux à 49.0 (4CH_2) et 14.1 (4CH_3)

Spectrométrie de masse (CI), m/z (I%) : 769 (MH^+ , 85%)

Pureté HPLC à 210 nm : 99,0%

1.4. Synthèse du *N,N*-diéthyl-*N,N*-diphényl-6,6''-(2,2':6',2''-terpyridine)diamide

20 Le composé titre, noté ci-après DEDPTPYDA, est obtenu par réaction du composé 4 avec la *N*-éthyl-*N*-phénylamine.

Pour ce faire, 1,2 g (3,8 mmoles) du composé 4 et 355 mg d'HOBt (2,2 mmoles) sont dissous
25 dans 11 mL de DMF anhydre. Puis, sont ajoutés à cette solution 1,5 g d'EDC (7,9 mmoles) et 994 μL de *N*-éthyl-*N*-phénylamine (7,9 mmoles) et le mélange résultant est agité pendant 18 heures, à température ambiante et sous atmosphère d'argon. Après évaporation du solvant, le
30 produit brut est repris dans du CH_2Cl_2 et lavé avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 1 N puis avec

une solution aqueuse de bicarbonate de sodium à 5%. La phase organique est ensuite séchée sur MgSO_4 et le solvant est évaporé. Le résidu obtenu est ensuite purifié par chromatographie sur gel de silice (élution
5 par un mélange CH_2Cl_2 /acétate d'éthyle en mode gradient d'élution) et recristallisé dans l'éther de pétrole.

On obtient ainsi 890 mg de DEDPTPYDA (Rendement : 44%) sous la forme d'une poudre blanche qui est constituée d'un mélange de deux rotamères
10 représentant chacun 50% en masse de ce mélange.

Formule brute : $\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_2$

Masse molaire : 527 g/mole

Point de fusion : 168°C

15 **RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) :**

δ ppm : 8.36 (d, $^3J = 4.6$, 2H, $\text{H}_{\text{pyridine}}$), 7.70 (m, 7H, $\text{H}_{\text{pyridine}}$), 7.17 (m, 10H, $\text{H}_{\text{phényle}}$), 4.06 (q, $^3J = 7.2$, 4H, CH_2), 1.28 (d, $^3J = 7.2$, 6H, CH_3)

Spectrométrie de masse (ESI), m/z (I%) : 528 (MH^+ ,
20 28%), 550 (MNa^+ , 61%)

Pureté HPLC à 210 nm : 99,4%

EXEMPLE 2 : PROPRIETES EXTRACTANTES DES COMPOSES SELON L'INVENTION

2.1. Mise en évidence des propriétés 25 **extractantes des composés selon l'invention**

Des extractions sont réalisées en utilisant :

– comme phases organiques : des solutions comprenant soit du TOTPYDA soit du TBTPYDA à
30 0,10 mole/L dans du *n*-octanol ; et

- comme phases aqueuses : quatre solutions aqueuses dénommées ci-après S1, S2, S3 et S4 et comprenant respectivement :

S1 : un mélange de $^{239-240}\text{Pu(IV)}$, $^{244}\text{Cm(III)}$,
5 $^{241}\text{Am(III)}$, $^{152}\text{Eu(III)}$ et $^{139}\text{Ce(III)}$, tous à l'état de traces (10^{-5} à 10^{-6} mole/L), et de l'acide nitrique à 2,8 ou 2,9 moles/L ;

S2 : du $^{238}\text{U(VI)}$ à 0,01 mole/L et de l'acide nitrique à 2,6 moles/L ;

10 S3 : du $^{237}\text{Np(V)}$ à 0,01 mole/L, 6% de $^{237}\text{Np(VI)}$ rapportés à la masse totale de ^{237}Np , et de l'acide nitrique à 3,0 moles/L ;

S4 : du $^{237}\text{Np(VI)}$ à 0,01 mole/L et de l'acide nitrique à 3,0 moles/L d'acide nitrique.

15 Chacune des phases aqueuses S1 à S4 est mise en contact, dans un tube, avec l'une des phases organiques, à raison de 1 volume de phase aqueuse pour 1 volume de phase organique, et les phases ainsi mises en contact sont laissées sous agitation mécanique
20 pendant une heure à une température constante de 25°C.

Après quoi, les phases aqueuse et organique sont séparées l'une de l'autre et les activités ou les concentrations des différents éléments métalliques dans ces phases sont déterminées par spectrométrie α ,
25 spectrométrie γ ou par fluorescence X selon le cas.

Le tableau I ci-après présente, pour chaque extraction, les coefficients de distribution obtenus à partir des activités ou des concentrations ainsi déterminées, tandis que la figure 3 présente, pour les
30 extractions réalisées sur la phase aqueuse S1, les facteurs de séparation $\text{FS}_{\text{Pu/Ce}}$, $\text{FS}_{\text{Pu/Eu}}$, $\text{FS}_{\text{Am/Ce}}$, $\text{FS}_{\text{Am/Eu}}$,

$FS_{\text{Ce/Ce}}$ et $FS_{\text{Ce/Eu}}$ calculés à partir des coefficients de distribution. Sur cette figure, les bâtons pleins correspondent aux facteurs de séparation obtenus pour l'extraction réalisée avec la phase organique contenant le TOTPYDA tandis que les bâtons hachurés correspondent aux facteurs de séparation obtenus pour l'extraction réalisée avec la phase organique contenant le TBTPYDA.

On rappelle que, dans le domaine des extractions liquide-liquide, le coefficient de distribution, noté D_M , d'un élément M correspond au rapport, à l'équilibre, des concentrations (ou activités) de cet élément dans les phases organique et aqueuse ayant été mises en contact, et que le facteur de séparation entre deux éléments métalliques M1 et M2, noté $FS_{M1/M2}$, correspond à D_{M1}/D_{M2} , c'est-à-dire au rapport des coefficients de distribution des éléments métalliques M1 et M2 obtenus au cours d'une même extraction.

TABLEAU I

Phase aqueuse		Elément	D _M	
			TOTPYDA	TBTPYDA
S1	[HNO ₃] 2,9 M	²³⁹⁻²⁴⁰ Pu (IV)	3,8	---
		²⁴¹ Am (III)	1,5.10 ⁻²	---
		²⁴⁴ Cm (III)	8,7.10 ⁻³	---
		¹⁵² Eu (III)	3,1.10 ⁻³	---
		¹³⁹ Ce (III)	2,3.10 ⁻³	---
	[HNO ₃] 2,8 M	²³⁹⁻²⁴⁰ Pu (IV)	---	2,4
		²⁴¹ Am (III)	---	1,8.10 ⁻²
		²⁴⁴ Cm (III)	---	8,5.10 ⁻³
		¹⁵² Eu (III)	---	3,7.10 ⁻³
		¹³⁹ Ce (III)	---	2,3.10 ⁻³
S2		²³⁸ U (VI)	0,31	0,46
S3		²³⁷ Np (V)	0,78	1,04
S4		²³⁷ Np (VI)	0,68	0,96

Le tableau I et la figure 3 montrent que le plutonium est particulièrement bien extrait d'une phase aqueuse acide par le TOTPYDA et le TBTPYDA puisque les coefficients de distribution D_{Pu} sont supérieurs à 2 et que les facteurs de séparation $FS_{Pu/Ce}$ et $FS_{Pu/Eu}$ sont supérieurs à 500.

Les éléments de degré d'oxydation VI (uranium et neptunium) sont également efficacement extraits puisqu'ils présentent des coefficients de distribution compris entre 0,3 et 1,0.

En ce qui concerne le Np(V), la phase S3 utilisée contenant 6 % de Np(VI), les coefficients de distribution obtenus ne sont pas exactement représentatifs du Np(V) seul. Ils montrent que le
5 TOTPYDA et le TBTPYDA sont capables d'extraire d'une solution aqueuse fortement acide un mélange de Np(V) et de Np(VI), ce qui est très intéressant puisque le neptunium est présent dans les solutions de dissolution des combustibles nucléaires usés aux degrés d'oxydation
10 V et VI. Il ne sera donc pas nécessaire de réduire le Np(VI) en Np(IV), forme souvent mieux extraite par les extractants de l'état de l'art.

Par ailleurs, comme le montre la figure 3, le TOTPYDA et le TBTPYDA présentent une plus grande
15 affinité pour les actinides(III) que pour les lanthanides puisque les facteurs de séparation $FS_{Am/Ce}$, $FS_{Am/Eu}$, $FS_{Cm/Ce}$ et $FS_{Cm/Eu}$ sont tous supérieurs ou égaux à 2.

Avec une phase organique contenant du
20 TOTPYDA ou du TBTPYDA à 0,10 mole/L dans du *n*-octanol, il est donc possible de séparer tous les actinides présents dans une solution aqueuse fortement acide des lanthanides également présents dans cette solution. S'il est vrai que les éléments de degré d'oxydation IV,
25 V ou VI sont particulièrement bien extraits, la séparation des actinides(III) des lanthanides est également assurée.

2.2. Influence de la concentration du composé selon l'invention dans la phase organique

30 Des extractions sont réalisées en utilisant :

- comme phases organiques : des solutions comprenant du TOTPDA à 0,05, 0,10, 0,25, 0,50 et 1 mole/L dans du *n*-octanol ; et

- comme phases aqueuses : des solutions aqueuses comprenant un mélange de $^{239-240}\text{Pu(IV)}$, $^{244}\text{Cm(III)}$, $^{241}\text{Am(III)}$, $^{152}\text{Eu(III)}$ et $^{139}\text{Ce(III)}$, tous à l'état de traces (10^{-5} à 10^{-6} mole/L), et de l'acide nitrique à 2,9 moles/L.

Comme précédemment, chaque phase organique est mise en contact, dans un tube, avec l'une des phases aqueuses, à raison de 1 volume de phase organique pour 1 volume de phase aqueuse, et les phases ainsi mises en contact sont laissées sous agitation mécanique pendant une heure à une température constante de 25°C.

Après quoi, les phases aqueuse et organique sont séparées l'une de l'autre et les activités ou les concentrations des différents éléments métalliques dans ces phases sont déterminées par spectrométrie α ou par spectrométrie γ selon le cas.

La figure 4 représente la variation des coefficients de distribution obtenus à partir des activités ou des concentrations ainsi déterminées, en fonction de la concentration en TOTPDA de la phase organique.

L'augmentation de la concentration en TOTPDA de la phase organique permet donc d'améliorer significativement l'extraction des actinides(III) tout en conservant une meilleure affinité pour les actinides (III) par rapport aux lanthanides (III).

De plus, les pentes des droites d'extrapolation $\log(D_M) = f(\log[\text{extractant}])$ sont à peu près égales à 1, ce qui confirme que les complexes formés au cours de l'extraction mettent en jeu une
5 molécule de ligand pour un cation actinide ou lanthanide (stœchiométrie 1:1) tel que cela est observé à l'état cristallin par diffraction des rayons X.

2.3. Influence de la polarité du diluant de la phase organique

10 Une extraction est réalisée en procédant de la même façon qu'aux points 2.1 et 2.2 ci-avant mais en utilisant :

- comme phase organique : une solution comprenant du TBTPYDA à 1 mole/L dans du nitrobenzène
15 qui est un solvant plus polaire que le *n*-octanol ; et

- comme phase aqueuse : une solution aqueuse comprenant un mélange de $^{239-240}\text{Pu(IV)}$, $^{244}\text{Cm(III)}$, $^{241}\text{Am(III)}$, $^{152}\text{Eu(III)}$ et $^{139}\text{Ce(III)}$, tous à l'état de traces (10^{-5} à 10^{-6} mole/L), et de l'acide
20 nitrique à 3,1 moles/L.

Dans ces conditions, les coefficients de distribution obtenus sont nettement plus élevés que ceux obtenus en utilisant le TBTPYDA à 0,1 mole/L en solution dans du *n*-octanol et ceux obtenus avec le
25 TOTPYDA à 1 mole/L en solution dans du *n*-octanol puisque ces coefficients sont respectivement de 121 pour le plutonium, de 3 pour l'américium, de 1,3 pour le curium, de 0,25 pour l'euporium et de 0,36 pour le cérium.

30 Par ailleurs, comme le montre la figure 5, qui représente les facteurs de séparation $FS_{\text{Pu/Ce}}$,

$FS_{Pu/Eu}$, $FS_{Am/Ce}$, $FS_{Am/Eu}$, $FS_{Cm/Ce}$ et $FS_{Cm/Eu}$ calculés à partir de ces coefficients de distribution, les facteurs de séparation $FS_{Am/Ce}$, $FS_{Am/Eu}$, $FS_{Cm/Ce}$ et $FS_{Cm/Eu}$ sont aussi nettement plus élevés.

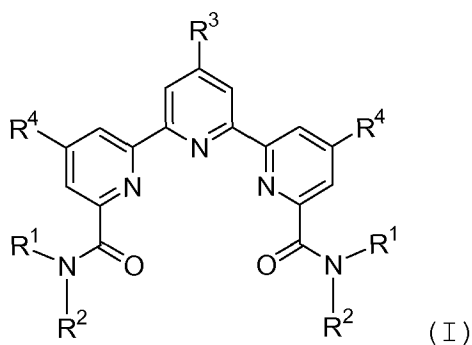
- 5 L'augmentation de la polarité du diluant de la phase organique permet donc d'améliorer significativement l'extraction des actinides(III) et leur séparation des lanthanides.

REFERENCES CITEES

- 10 [1] Demande internationale PCT WO 2007/118904
[2] Demande internationale PCT WO 2008/049807
[3] C. Galaup et al., *Journal of Organic Chemistry* 2005, 70(6), 2274-2284
[4] W. K. Fife, *Journal of Organic Chemistry* 1983,
15 48(8), 1375-1377
[5] R. P. Thummel et Y. Jahng, *Journal of Organic Chemistry* 1985, 50(19), 3635-3636
[6] F. H. Case et T. J. Kasper, *Journal of the American Chemical Society* 1956, 78, 5842-5844
20 [7] G. R. Newkome et al., *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 1993, 925-927
[8] E. C. Constable et al., *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* 1990, 1405-1409

REVENDICATIONS

1. Composé qui répond à la formule générale
(I) ci-après :



5

dans laquelle :

- R^1 et R^2 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{12} , un groupe phényle, un groupe benzyle, un groupe biphényle ou un groupe tolyle ;
- R^3 représente un atome d'hydrogène, un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{12} , un groupe phényle, un groupe tolyle ou un groupe alcoxy, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{12} ; tandis que
- R^4 représente un atome d'hydrogène, un groupe hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{12} , un groupe phényle ou un groupe tolyle.

20

2. Composé selon la revendication 1, qui répond à la formule générale (I) dans laquelle :

- R^1 et R^2 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, en C_1 à C_{12} ou un groupe phényle ;

- R^3 représente un atome d'hydrogène ou un
5 groupe alkyle ou alcoxy, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{12} ; tandis que

- R^4 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifiée, en C_1 à C_{12} .

10 3. Composé selon la revendication 1 ou la revendication 2, qui répond à la formule générale (I) dans laquelle R^3 et R^4 représentent un atome d'hydrogène.

15 4. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes, qui répond à la formule générale (I) dans laquelle R^1 et R^2 sont identiques entre eux.

20 5. Composé selon la revendication 4, qui répond à la formule générale (I) dans laquelle R^1 et R^2 représentent une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, en C_1 à C_{12} et, mieux encore, en C_2 , en C_4 , en C_6 , en C_8 , en C_{10} ou en C_{12} .

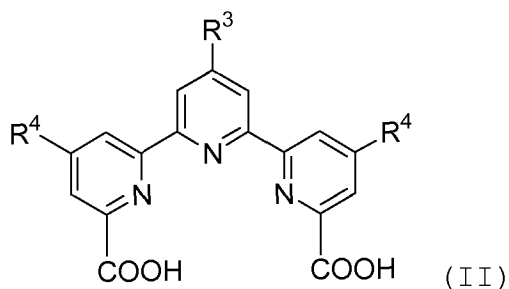
25 6. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes, qui est choisi parmi :

- le N,N,N',N' -tétraéthyl-6,6''-(2,2':6',2''-terpyridine)diamide ;

30 - le N,N,N',N' -tétrabutyl-6,6''-(2,2':6',2''-terpyridine)diamide ; et

- le *N,N,N',N'*-tétraoctyl-6,6''-(2,2':6',2''-terpyridine)diamide.

7. Procédé de synthèse d'un composé selon
5 l'une quelconque des revendications 1 à 6, qui comprend la réaction d'un composé de formule générale (II) ci-après :



10 dans laquelle R^3 et R^4 , identiques ou différents, ont la même signification que dans la formule générale (I), avec une amine de formule HNR^1R^2 dans laquelle R^1 et R^2 , identiques ou différents, ont la même signification que dans la formule générale (I), en présence d'un agent de
15 couplage peptidique et d'un catalyseur de couplage peptidique.

8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel la réaction est réalisée en présence de
20 chlorhydrate de 1-éthyl-3-[3-diméthylaminopropyl]-carbodiimide et de *N*-hydroxy-benzotriazole en solution dans un solvant organique dipolaire et aprotique.

9. Utilisation d'un composé selon l'une
25 quelconque des revendications 1 à 6 en tant que ligand des actinides.

10. Utilisation selon la revendication 9, dans laquelle le composé est utilisé pour extraire un ou des actinides d'une solution aqueuse acide par la technique d'extraction liquide-liquide.

5

11. Utilisation selon la revendication 9, dans laquelle le composé est utilisé pour séparer les actinides présents dans une solution aqueuse acide des lanthanides qui sont également présents dans cette solution.

10

12. Utilisation selon la revendication 10 ou la revendication 11, dans laquelle la solution aqueuse acide est une solution d'acide nitrique de molarité au moins égale à 2.

15

13. Utilisation selon la revendication 12, dans laquelle la solution aqueuse acide est une solution issue de la dissolution d'un combustible nucléaire usé dans de l'acide nitrique.

20

14. Utilisation selon la revendication 12, dans laquelle la solution aqueuse acide est une solution issue de la dissolution d'un combustible nucléaire usé dans de l'acide nitrique, préalablement débarrassée de l'uranium qu'elle contient.

25

15. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 10 à 14, dans laquelle le composé est utilisé en solution dans un solvant organique choisi

30

parmi le *n*-octanol, le nitrobenzène, le *n*-dodécane et le tétrapropylène hydrogéné.

16. Utilisation selon l'une quelconque des
5 revendications 11 à 15, qui comprend :

- l'extraction des actinides de la
solution aqueuse par mise en contact avec une phase
organique comprenant le composé dans un diluant
organique puis séparation de ladite solution et de
10 ladite phase ; et

- la dés extraction des actinides présents
dans la phase organique obtenue à l'issue de
l'extraction par mise en contact de cette phase avec
une phase aqueuse acide, de préférence de pH allant de
15 2 à 3.

1/3

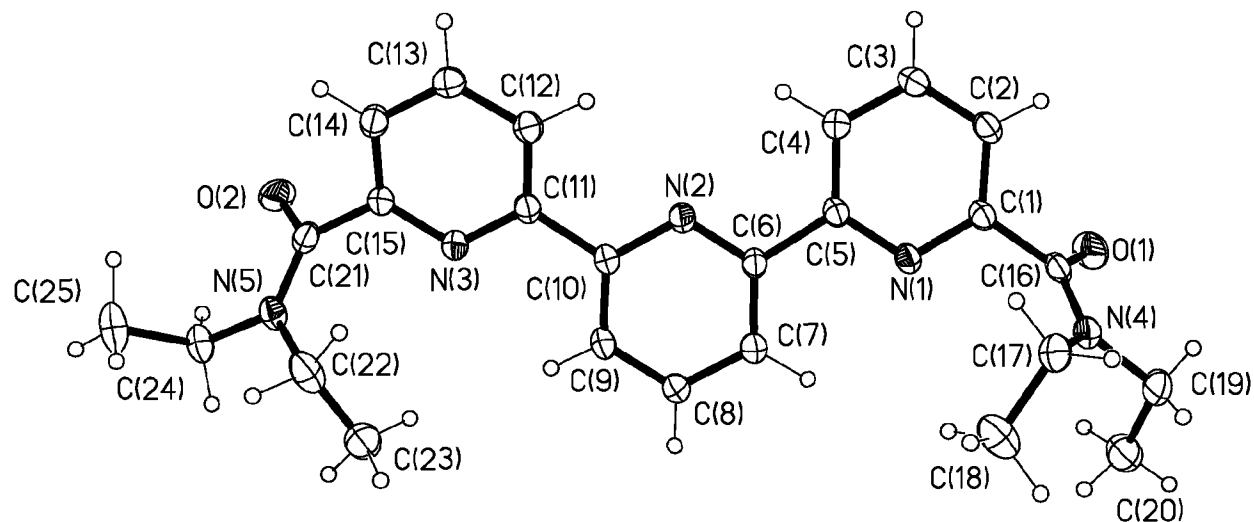


FIG. 1

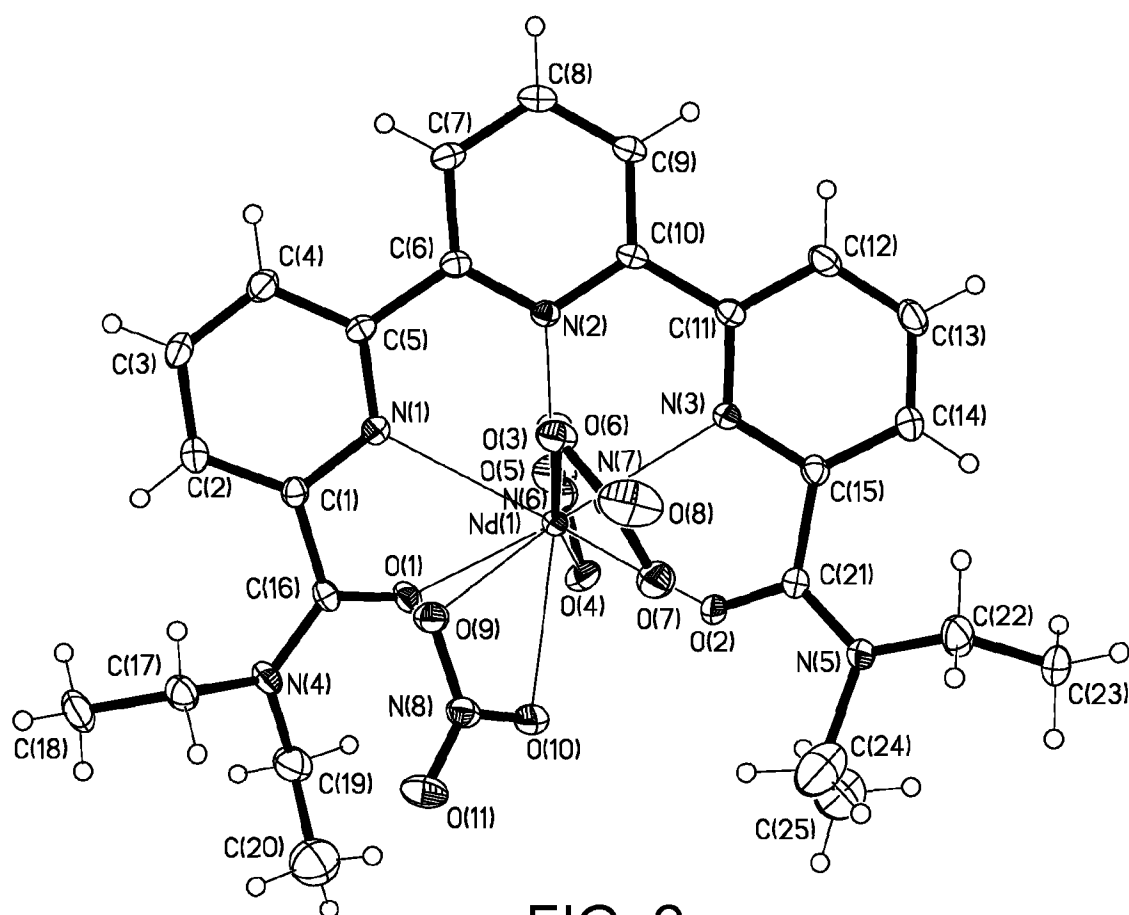


FIG. 2

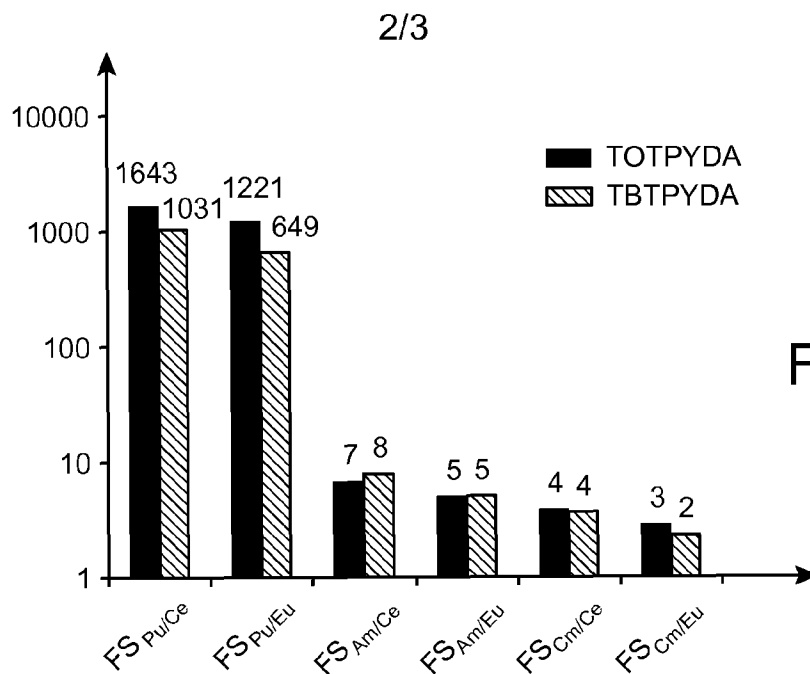


FIG. 3

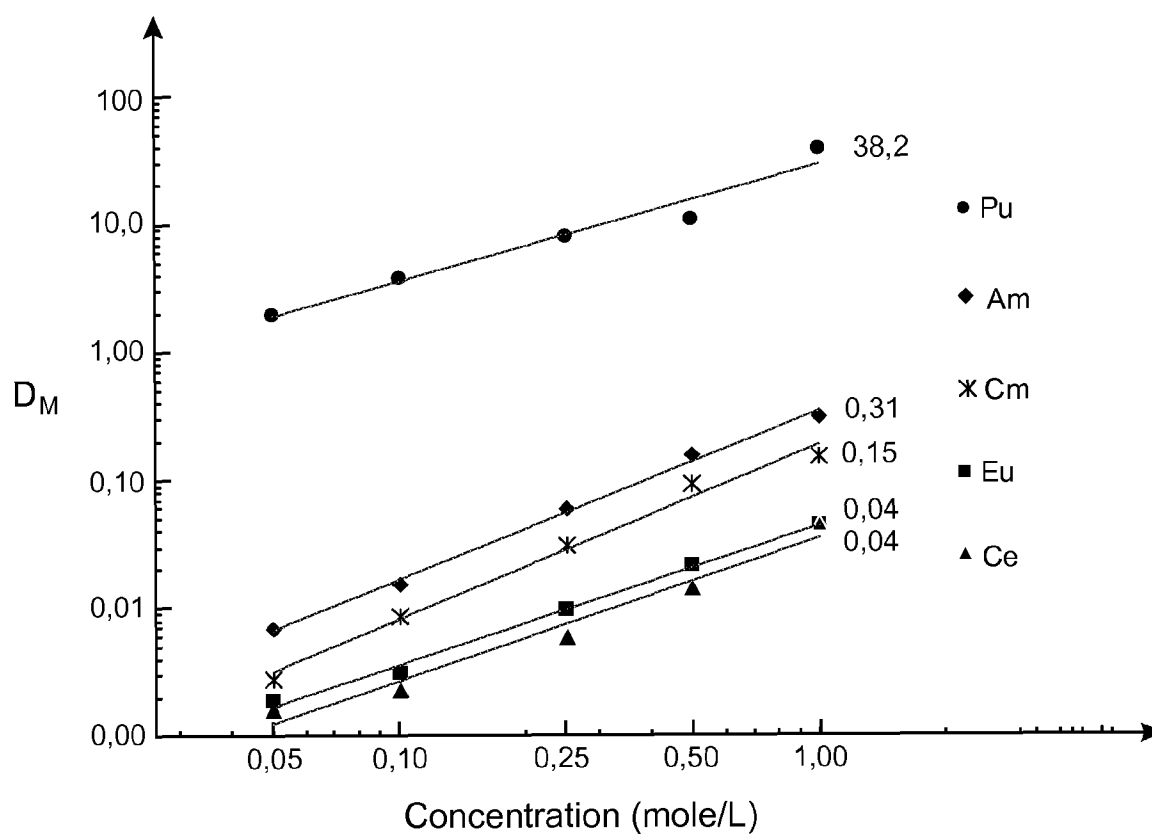


FIG. 4

3/3

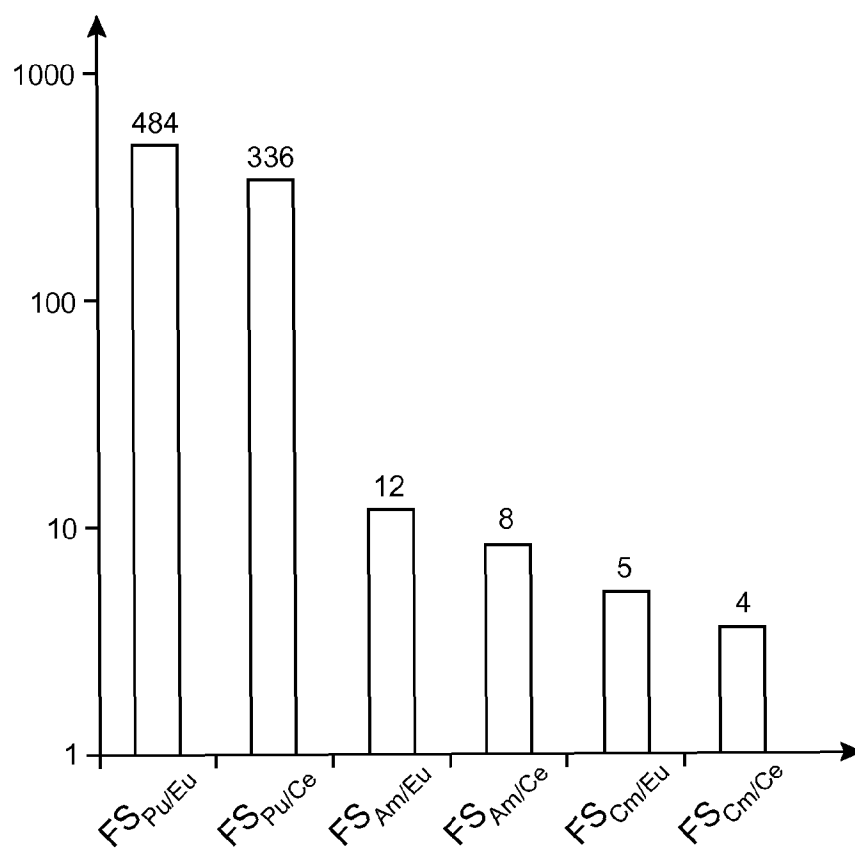


FIG.5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/060280

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07D401/14 C22B60/02
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07D C22B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PETITJEAN A ET AL: "Dynamic devices. Shape switching and substrate binding in ion-controlled nanomechanical molecular tweezers" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, NEW YORK, USA, vol. 126, no. 21, 2 June 2004 (2004-06-02) , pages 6637-6647, XP002523373 ISSN: 0002-7863 [retrieved on 2004-05-05] page 6638	1-16
A	EP 0 850 322 B1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]; UNIV READING [GB]) 9 May 2001 (2001-05-09) paragraphs [0001], [0002]	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 September 2010

Date of mailing of the international search report

06/10/2010

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bourghida, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/060280

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0850322 B1	09-05-2001	EP 0850322 A1	01-07-1998
		JP 3901736 B2	04-04-2007
		JP 2000511593 T	05-09-2000

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2010/060280

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C07D401/14 C22B60/02
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C07D C22B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	PETITJEAN A ET AL: "Dynamic devices. Shape switching and substrate binding in ion-controlled nanomechanical molecular tweezers" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, NEW YORK, USA, vol. 126, no. 21, 2 juin 2004 (2004-06-02), pages 6637-6647, XP002523373 ISSN: 0002-7863 [extrait le 2004-05-05] page 6638	1-16
A	EP 0 850 322 B1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]; UNIV READING [GB]) 9 mai 2001 (2001-05-09) alinéas [0001], [0002]	1-16

☐

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *8* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

29 septembre 2010

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

06/10/2010

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040.
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Bourghida, E

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2010/060280

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0850322 B1	09-05-2001	EP 0850322 A1	01-07-1998
		JP 3901736 B2	04-04-2007
		JP 2000511593 T	05-09-2000