UNIVERSITÉ DE NANTES
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

———

ÉCOLE DOCTORALE 3MPL

Année 2011

N° attribué par la bibliothèque

Synthèse de nouvelles molécules polyfonctionnelles pour la séparation groupée des actinides - Influence de la structure sur leurs propriétés complexantes et extractantes

———

THÈSE DE DOCTORAT
Discipline : Chimie
Spécialité : Chimie organique

Présentée
et soutenue publiquement par

Julia BISSON

Le 21 octobre 2011, devant le jury ci-dessous

Président	Pr. Jacques LEBRETON	Professeur, Université de Nantes
Rapporteurs	Pr. Laurence HARWOOD	Professeur, Reading University, UK
	Dr. Philippe MOISY	Directeur de Recherche, CEA Marcoule
Examinateurs	Pr. Didier DUBREUIL	Professeur, Université de Nantes
	Dr. Marie-Christine CHARBONNEL	Ingénieur chercheur, CEA Marcoule
	Dr. Denis GUILLANEUX	Ingénieur chercheur, CEA Marcoule
Membres invités	Dr. Muriel PIPELIER	Maitre de Conférences, Université de Nantes

Directeur de thèse : Pr. Didier DUBREUIL

ED : …….
(Uniquement pour STIM et SPIGA)

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je tiens à remercier vivement les membres du jury pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail : Pr. Laurence Harwood et Dr. Philippe Moisy en qualité de rapporteurs et Pr. Jacques Lebreton et Dr. Denis Guillaneux en qualité d'examinateur.

Je tiens également à remercier le professeur Didier Dubreuil qui a dirigé cette thèse et m'a accueillie pendant 20 mois dans son équipe à Nantes. Merci pour la confiance et la liberté qu'il m'a accordé tout au long de ce travail.

Un grand merci à Marie-Christine Charbonnel qui m'a accueillie au sein du laboratoire LILA pour la dernière année de thèse. Merci pour la confiance qu'elle m'a accordée, sa gentillesse, sa disponibilité, sa rigueur scientifique ainsi que pour toute l'attention qu'elle a portée à l'avancée de ce travail et à la rédaction de ce mémoire.

Je tiens également à remercier Muriel Pipelier et Virginie Blot pour leur aide précieuse en synthèse organique et pour la rédaction du manuscrit.

Je voudrais également remercier Denis Guillaneux et Manuel Miguirditchian qui m'ont fait confiance pour mon stage de M2 et pour cette thèse et également pour avoir suivi le déroulement de ce travail avec intérêt ainsi que pour leurs conseils pendant ces trois années.

Un grand merci à Dominique Guillaumont qui a suivi la thèse depuis le début à Nantes et qui m'a initiée et épaulée pour réaliser la partie modélisation. Merci pour les nombreux calculs de dernières minutes qui ont permis de préciser les résultats obtenus.

Je remercie également tous les ingénieurs du laboratoire LILA et particulièrement Claude Berthon pour les études RMN mais également Philippe Guilbaud pour ses conseils avisés lors des répétitions pour les communications orales, Laurence Berthon pour ses conseils en ESI-MS, sans oublier Clara Filiaux et Christophe den Auwer. Je remercie également Isabelle Dantille, notre secrétaire, pour ses services et sa constante disponibilité.

Merci à tous mes collègues du laboratoire CEISAM : la DD's team bien évidemment Cécile, Julie, Alexandra, Christophe, Ouassila et Jean-Christophe. Merci également à Guillaume,

stagiaire DUT, qui m'a aider à re-synthétiser les phénanthrolines-diamides. Je remercie aussi la BB's team : Julien, Verena, Marc et Matthieu.

Merci également à tous les thésards et postdocs que j'ai côtoyé au CEA : Julie, Stéphanie, Geoffroy, Steve, Delphine, Lucie, Thomas, Guillaume, Delphine, Sarah, Kristina, Claire et Janeth. Un merci particulier à Florian, mon collègue de bureau pour nos discussions qui m'ont permis de faire de longues pauses pendant la période de rédaction ! Un grand merci également à Roy, qui m'a beaucoup aidé dans la synthèse de cristaux et pour leur résolution structurale en DRX.

Je voudrais remercier très chaleureusement mes collègues du laboratoire LN1 pour leur gentillesse, leur gaieté et les très bons moments passés ensemble mais également pour m'avoir aidé à de nombreux égard pour mes manips : Nathalie pour m'avoir initiée au travail en boite à gant et pour m'avoir aidé à réaliser les tests d'extraction, Nicole pour les manips ESI-MS (merci de m'avoir prêter ton « bébé » sur lequel je laissais parfois de petits souvenirs), Sébastien pour ton aide sur les manips Np et enfin Laetitia pour tous le travail fourni en RMN pour moi !

Je tiens également à remercier les équipes des laboratoires L16 pour leur bonne humeur et leur gentillesse: Laurence, Marie-Thé, Estelle, Manon,…

Et enfin, je voudrais terminer en remerciant mes proches, famille et amis, en particulier mes parents sans qui je n'aurais pas pu arriver jusque là. Je remercie également tout particulièrement Mickaël, mon *Elsässisch* préféré, pour avoir été à mes côtés et m'avoir soutenu pendant ces trois ans, dans les bons comme dans les mauvais moments.

Merci à tous…

RESUME

Synthèse et Évaluation Structure/Propriétés Extractantes et Complexantes de Nouvelles Molécules Polyfonctionnelles pour la Séparation Groupée des Actinides

Ces travaux de thèse concernent la synthèse et l'évaluation structure/propriétés de nouvelles molécules d'intérêt pour le retraitement du combustible nucléaire usé. Pour diminuer la radiotoxicité à long terme des déchets nucléaires, il est envisagé, par le procédé GANEX, de séparer conjointement tous les actinides (U, Np, Pu, Am, Cm) en les discriminant des produits de fission (dont les lanthanides) par extraction liquide-liquide. Quatorze nouveaux ligands bifonctionnels constitués d'une partie polyaromatique azotée, de type dipyridyl-phénanthroline ou dipyridyl-1,3,5-triazine, fonctionnalisée par des amides ont été synthétisés. Des tests d'extraction ont confirmé l'intérêt de ces familles pour séparer sélectivement les actinides à différents degrés d'oxydation, à partir d'une phase aqueuse HNO_3 3M. Pour étudier l'influence de la structure des ligands sur la complexation des cations, une étude en phase homogène $MeOH/H_2O$ a été menée. Différentes techniques, dont la spectrométrie de masse à ionisation électro-spray, ont permis d'identifier la stœchiométrie 1:1 pour les complexes formés avec différents cations (Eu^{3+}, Nd^{3+}, Am^{3+}, Pu^{4+} et NpO_2^+). Les constantes de stabilité de ces complexes, évaluées par spectrophotométrie d'absorption UV-Visible, confirment la sélectivité de ces ligands pour les actinides. Des complexes de lanthanides et d'actinides ont également été caractérisés à l'état solide par spectroscopie infra-rouge et par diffraction des rayons X. Associés à une étude de résonance magnétique nucléaire et à des calculs de modélisation moléculaire, une meilleure connaissance du mode de coordination de ces ligands a été acquise.

Mots clés : actinides, lanthanides, extraction liquide-liquide, ligands bifonctionnels, GANEX, complexation

ABSTRACT

Synthesis and Evaluation Structure / Extracting and Complexing Properties of New Bitopic Ligands for Group Actinides Extraction

The aim of this project is to design and study new extractants for spent nuclear fuel reprocessing. To decrease the long-term radiotoxicity of the waste, the GANEX process is an option to homogenously recycle actinides. All actinides (U, Np, Pu, Am, Cm) would be extracted together from a highly acidic media and separated from fission products (especially from lanthanides). In this context, fourteen new bitopic ligands constituted of a nitrogen polyaromatic unit from the dipyridyl-phenanthroline and dipyridyl-1,3,5-triazine families and functionnalized by amid groups were synthesized. Extraction studies performed with some of these ligands confirmed their interest to selectively separate actinides at different oxidation states from an aqueous solution 3M HNO_3. To determine the influence of ligands'structure on cation complexation, a study in a homogenous media ($MeOH/H_2O$) has been carried out. Electrospray ionization mass spectrometry have been used to characterize the complexes stoichiometries formed with several cations (Eu^{3+}, Nd^{3+}, Am^{3+}, Pu^{4+} and NpO_2^+). Stability constants, evaluated by UV-Visible spectrophotometry, confirm the selectivity of these ligands toward actinides. Lanthanides and actinides complexes have also been characterized in the solid state by infra-red spectroscopy and X-Ray diffraction. Associated to nuclear magnetic resonance experiments and DFT calculations (Density Functional Theory), a better knowledge of their coordination mode was achieved.

Key Words : actinides, lanthanides, solvent extraction, bitopic ligands, GANEX, complexation

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I : OUTILS BIBLIOGRAPHIQUES 5

1 Propriétés des actinides et des lanthanides 5

1.1. Propriétés électroniques 5

1.2. Propriétés ioniques 7

1.3. Propriétés spectroscopiques (Absorption) 9

1.4. Solvatation des cations 10

1.5. Complexation des actinides et des lanthanides 13

1.6. Conclusion 16

2 La séparation groupée des actinides : le procédé GANEX 16

2.1. Exemples d'extractants des actinides 17

2.2. Recherches actuelles sur le procédé GANEX 22

2.3. Design de nouvelles molécules « bifonctionnelles » 23

2.4. Molécules bifonctionnelles : état de l'art 24

2.5. Molécules bifonctionnelles ciblées 28

CHAPITRE II : SYNTHESE DE NOUVEAUX LIGANDS 35

1 Introduction 35

2 Synthèse en série phénanthroline 37

2.1. 2-pyridyl-[1,10]-phénanthroline (pyphen) 37

2.2. 2,9-dipyridyl-[1,10]phénanthroline (dipyphen) 39

2.3. Oxydation des groupements méthyle 45

2.4. Introduction des fonctions amide 46

3 Synthèse en série dipyridyl-*s*-triazine 48

3.1. VOIE A : Réaction de couplage C-C pallado-catalysée 50

3.2. VOIE B : Réaction de condensation 57

3.3. VOIE C : Cyclisation du 2,4-dipyridyl-1,3,5-triazapentadiene 65

3.4. VOIE D : Chloration puis substitutions nucléophiles 70

3.5. Bilan des intermédiaires 2,4-bis-(6-méthyl-pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine synthétisés 72

3.6. Oxydation des 2,4-bis-(6-méthyl-pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine 72

3.7. Introduction des amides 74

3.8. Triazines : Autre stratégie 76

4 Bilan des synthèses des 14 nouveaux ligands bifonctionnels 79

4.1. Série phénanthroline 79

4.2. Série s-triazine 80

CHAPITRE III : COMPLEXATION EN PHASE HOMOGENE 81
1 Vérification préliminaire du pouvoir complexant des ligands 81
2 Modélisation des propriétés des ligands et des complexes 84
2.1. Méthode et paramètres de calculs 85
2.2. Etude par DFT des propriétés des ligands libres 86
2.3. Etude par DFT des complexes d'actinides et de lanthanides 92
2.4. Simulation des spectres FTIR 97
2.5. Bilan de la modélisation des propriétés des ligands et des complexes 101
3 Etude de la complexation des cations en solution 102
3.1. Sélection des conditions expérimentales 102
3.2. Détermination de la stœchiométrie des complexes 103
3.3. Détermination des constantes de protonation et de complexation 109
4 Etude du mode de coordination des ligands 146
4.1. Etude du mode de coordination en solution 146
4.2. Etude du mode de coordination en phase solide 153
4.3. Conclusion 159
CHAPITRE IV : EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE 161
1 L'extraction liquide-liquide 161
1.1. Principe 161
1.2. Classification des systèmes d'extraction 162
1.3. Mode d'extraction des ligands étudiés 164
2 Tests sur les ligands synthétisés 164
2.1. Choix du diluant 164
2.2. Tests préliminaires 164
2.3. Tests d'extraction à partir de solutions multi-élémentaires 166
2.4. Evaluation de la désextraction 171
3 Conclusion 172
CONCLUSION GENERALE 175
BIBLIOGRAPHIE 177
ANNEXE A: LISTE DES ABBREVIATIONS 189
ANNEXE B: SYNTHESE DES LIGANDS (LIGANDS'SYNTHESIS) 193
ANNEXE C: OUTILS ANALYTIQUES 221
ANNEXE D: FTIR - MODELISATION MOLECULAIRE 225

ANNEXE E: COMPLEXATION EN SOLUTION - SPECTROMETRIE DE MASSE A IONISATION ELECTROSPRAY 231

ANNEXE F : COMPLEXATION EN SOLUTION – SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE ... 241

ANNEXE G: DIFFRACTION DES RAYONS X 269

ANNEXE H: COMPLEXATION EN SOLUTION - RMN 273

ANNEXE I: TESTS D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE..... 275

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Classification de Mendeleïev – éléments présents dans le combustible irradié 1

Figure 2 : Représentation schématique du recyclage homogène envisagé pour le recyclage intégral des actinides (R=réacteur, T=séparation, refabrication du combustible) 2

Figure 3 : Fraction molaire en sphère interne (Ls) en fonction de la fraction molaire en solution (Xs) du solvant organique dans des mélanges mixtes eau-DMSO, -DMF et –MeOH.[23,24] 12

Figure 4 : Structures des ligands **tpy**, **adptz**, **btp** et **tpen** 14

Figure 5 : Représentation schématique du procédé GANEX 16

Figure 6 : Exemples de monoamides 17

Figure 7 : Structure du **DMDOHEMA** et d'un diamide cyclique (3,9-diaza-3,9-dioctylbicyclo[4.4.0]décane-2,10-dione) 18

Figure 8 : Structure du **CMPO** 19

Figure 9 : Structure de **TODGA** 19

Figure 10 : Structures des acides dithiophosphiniques **Cyanex 301** et ***o*-CF_3** 19

Figure 11 : Structure des ligands **tpy**, **tptz**, **adptz, btp** et **btbp** 20

Figure 12 : Schéma d'une molécule bifonctionnelle pour l'extraction groupée des actinides 23

Figure 13 : Structure générales des picolinamides 24

Figure 14 : Exemples de structures des dipicolinamides 25

Figure 15 : Structure du ligand **PTA** 27

Figure 16 : Structures des terpyridines-diamides (**to-tpyda** et **tb-tpyda**) 27

Figure 17 : Molécules bifonctionnelles ciblées 29

Figure 18 : Structure des ligands **bipy** et **phen** 30

Figure 19 : Cycles chélates favorables pour obtenir une sélectivité selon la taille des cations métalliques 31

Figure 20 : Structure du ligand **BTPhen** 32

Figure 21 : Structure d'un analogue lipophile de **adptz** 33

Figure 22 : Séries de ligands symétriques et dissymétriques 36

Figure 23 : Intermédiaire de la réaction d'arylation du cycle phénanthroline 39

Figure 24 : Structure des ligands ciblés en série dipyridyl-triazines 48

Figure 25 : Exemples de 2-pyridylboronates 55

Figure 26 : Bilan des neufs intermédiaires triazine synthétisés 72

Figure 27 : Bilan des nouveaux ligands bifonctionnels synthétisés en série phénanthroline 79

Figure 28 : Bilan des nouveaux ligands bifonctionnels synthétisés en série triazine 80

Figure 29 : Spectres infra-rouge du ligand **NH_2TzDiEt** seul et après dépôt de 1 à 3 gouttes de Nd^{3+} (0,2 mol/L dans l'acétonitrile). (Référence = air) 82

Figure 30 : Spectres infra-rouge du ligand **DiPyPhenDiEt** seul et après dépôt de 1 à 3 gouttes de Nd^{3+} (0,2 mol/L dans l'acétonitrile). (Référence = air) 82

Figure 31 : Spectres infra-rouge du ligand **NH_2TzDiEt** seul et du complexe obtenu avec Nd(III) en milieu nitrate et en milieu chlorure. 84

Figure 32 : Conformations possibles du composé N,N-diéthyl-6-[1,10]phénanthrolin-2-yl-pyridine-2-carboxamide **PyPhenDiEt** 86

Figure 33 : Conformations stables pour le composé N,N-diéthyl-6-[1,10]phénanthrolin-2-yl-pyridine-2-carboxamide **PyPhenDiEt** 87

Figure 34 : Conformations stables pour *N,N*-diéthyl-6,6'-([1,10]phénanthrolin-2,9-diyl-)bis-2-pyridinecarboxamide **DiPyPhenDiEt** 88

Figure 35 : Conformations stables pour N,N-diéthyl-6,6'-(2-amino-[1,3,5]triazin-4,6-diyl-)bis-2-pyridine carboxamide **NH_2TzDiEt** 89

Figure 36 : Exemples de conformations considérées lors du calcul des charges éléctroniques atomiques 90

Figure 37 : Structures optimisées des complexes Nd-**DiPyPhenDiEt** et Nd-**NH_2TzDiEt** 93

Figure 38 : Structures optimisées des complexes Pu-**DiPyPhenDiEt** et Pu-**NH_2TzDiEt** 95

Figure 39 : Spectres IR calculés pour le ligand **DiPyPhenDiEt** (libre et complexé avec Nd(III)) 98

Figure 40 : Comparaison entre le spectre expérimental et le spectre calculé pour le ligand **DiPyPhenDiEt** **(A)** ligand libre ; **(B)** complexe de Nd(III) 99

Figure 41 : Spectres IR calculés de **NH_2TzDiEt** et **NH_2TzDiEt**-Nd 100

Figure 42 : Comparaison spectre expérimental / spectre calculé pour le ligand **NH_2TzDiEt** **A)** ligand libre ; **B)** complexe de Nd(III) 101

Figure 43 : Spectres ESI-MS obtenus dans MeOH-H_2O (75 :25), milieu chlorure avec **DiPyPhenDiEt,** en présence d'europium(III), tension de cône = 30V, TD50, C_{ligand} = 2,5.10^{-5} mol/L, pH=4-5 104

Figure 44 : Spectres ESI-MS obtenus dans MeOH-H_2O (75 :25), milieu chlorure avec **DiPyPhenDiEt,** en présence d'américium(III), tension de cône = 30V, TD50, C_{ligand} = 2,5.10^{-5} mol/L, pH=4-5 104

Figure 45 : Exemple de massifs isotopiques observés pour les complexes d'europium(III) et d'américium(III) avec **DiPyPhenDiEt** 104

Figure 46 : Fragmentation MS^2 des espèces **DiPyPhenDiEt**-Eu par ESI-MS 105

Figure 47 : Spectres ESI-MS obtenus dans MeOH-H_2O (75 :25), milieu chlorure avec **DiPyPhenDiEt,** en présence de neptunium(V), tension de cône = 30V, TD50, C_{ligand} = 2,5.10^{-5} mol/L, pH=4-5 106

Figure 48 : Spectres obtenus pour Pu(IV) en milieu HNO_3 ou HCl dans MeOH-eau (75:25 %vol) 107

Figure 49 : Spectres ESI-MS obtenus dans MeOH/H_2O (75:25), milieu nitrate avec **DiPyPhenDiEt,** en présence de plutonium(IV), tension de cône = 30V, TD90, C_{ligand} = 10^{-4} mol/L, [HNO_3] = 1,5 mol/L 107

Figure 50 : Schéma de spectres présentant des points isobestiques 110

Figure 51 : Variation du spectre d'absorption de **DiPyPhenDiEt** en fonction du pH, C_{ligand} = 2,1.10^{-5} mol/L, milieu chlorure, MeOH/H_2O (75:25 %vol), cellule 1cm, 21°C 114

Figure 52 : Variations des spectres d'absorption de **NH_2TzDiEt** en fonction du rapport Eu^{3+}/L, C_{ligand} = 2,5.10^{-5}M, pH = 4 à 5, milieu chlorure, MeOH/H_2O (75:25 %vol.), cellule 1cm, 21°C, 0<μ<0,05 118

Figure 53 : Variations des spectres d'absorption de **DiPyPhenDiEt** en fonction du rapport Eu^{3+}/L, C_{ligand} = 2,5.10^{-5}M, pH = 4 à 5, milieu chlorure, MeOH/H_2O (75:25 %vol.), cellule 1cm, 21°C, 0<μ<0,05 118

Figure 54 : Diagramme de répartition des espèces en fonction du rapport M/L pour les couples **PhTzDiEt**-Eu et **NH_2TzEtPh**-Eu (C_{ligand} = 2,5.10^{-5}M, pH = 5) 120

Figure 55 : Variations des spectres d'absorption de **NH_2TzDiEt** en fonction du rapport Am^{3+}/L, C_{ligand} = 2,5.10^{-5}M, pH = 4 à 5, milieu chlorure, MeOH/H_2O (75:25 %vol.), cellule 1cm, 21°C, spectres corrigés en Am^{3+}, 0<μ<2.10^{-3} 122

Figure 56 : Variations des spectres d'absorption de **DiPyPhenDiEt** en fonction du rapport Am^{3+}/L, C_{ligand} = 2,5.10^{-5}M, pH = 4 à 5, milieu chlorure, MeOH/H_2O (75:25 %vol.), cellule 1cm, 21°C, spectres corrigés en Am^{3+}, 0<μ<2.10^{-3} 122

Figure 57 : Diagramme de répartition des espèces en fonction du rapport M/L pour le couple **PhTzDiEt**-Am (C_{ligand} = 2,5.10^{-5}M, pH = 5) 124

Figure 58 : Variations des spectres d'absorption de l'américium en fonction du rapport L/M avec L=**PhTzDiEt**, C_{Am} = 3,3.10^{-4}M, pH = 4 à 5, milieu chlorure, MeOH/H_2O (75:25 %vol.), cellule 1cm, 21°C, μ = 2.10^{-3} 125

Figure 59 : Variations des spectres d'absorption de l'américium en fonction du rapport L/M avec L=**PyPhenDiEt**, C_{Am} = 3,3.10^{-4}M, pH = 4 à 5, milieu chlorure, MeOH/H_2O (75:25 %vol.), cellule 1cm, 21°C, μ = 2.10^{-3} 125

Figure 60 : Domaines de concentration étudiés lors de l'étude de la complexation de l'américium(III), pH = 5 127

Figure 61 : Spectres ESI-MS obtenus dans MeOH-H_2O (75 :25), milieu chlorure avec **PhTzDIEt,** en présence d'américium(III), tension de cône = 30V, TD50, C_{Am} = 3,3.10^{-4} mol/L, pH=4-5, μ=2.10^{-3} 129

Figure 62 : Spectres ESI-MS obtenus dans MeOH-H_2O (75 :25), milieu chlorure avec **PyPhenDiEt,** en présence d'américium(III), tension de cône = 30V, TD50, C_{Am} = 3,3.10^{-4} mol/L, pH=4-5, μ=2.10^{-3} 129

Figure 63 : Variations des spectres d'absorption de **NH_2TzDiEt** en fonction du rapport NpO_2^+/L, C_{ligand} = 2,5.10^{-5}M, pH = 4 à 5, milieu chlorure, MeOH/H_2O (75:25 %vol.), cellule 1cm, 21°C, spectres corrigés NpO_2^+, 0<μ<3.10^{-4} 131

Figure 64 : Variations des spectres d'absorption de **DiPyPhenDiEt** en fonction du rapport NpO_2^+/L, C_{ligand} = 2,5.10^{-5}M, pH = 4 à 5, milieu chlorure, MeOH/H_2O (75:25%vol.), cellule 1cm, 21°C, spectres corrigés NpO_2^+, 0<μ<3.10^{-4} 131

Figure 65 : Variations des spectres d'absorption de Np(V) en fonction du rapport L/NpO_2^+ avec **PhTzDiEt**, C_{NpO2+} = 2,4.10^{-4}M, pH = 4 à 5, milieu chlorure, MeOH/H_2O (75:25 %vol.), cellule 1cm, 21°C, μ = 2.10^{-3} 134

Figure 66 : Variations des spectres d'absorption de Np(V) en fonction du rapport L/NpO_2^+avec **PyPhenDiEt**, C_{NpO2+} = 2,4.10^{-4}M, pH = 4 à 5, milieu chlorure, MeOH/H_2O (75:25 %vol.), cellule 1cm, 21°C, μ = 2.10^{-3} 134

Figure 67 : Variations des spectres d'absorption de Pu(IV) en fonction du rapport **NH_2TzDiEt**/Pu, C_{Pu} = 4.10^{-3}M, [HNO_3]=1,5M, MeOH/H_2O (75:25 %vol.), cellule 1cm, 21°C, μ = 1,5 136

Figure 68 : Suivi cinétique de **CF_3TzDiEt** dans CD_3OD-D_2O (75:25 % vol) par RMN ^{19}F, C_{ligand} = 10^{-2}mol/L, de t_0=15min à t_{fin}=15h 139

Figure 69 : Suivi cinétique de **CF_3TzDiEt** dans CD_3OD-D_2O (75:25 % vol) par RMN ^1H, C_{ligand} = 10^{-2}mol/L,de t_0=15min à t_{fin}=15h 139

Figure 70 : Spectre ESI-MS obtenu pour **CF_3TzDiEt** dans CH_3OH-H_2O (75:25 % vol), 30V, C_{ligand} = 10^{-2} mol/L 140

Figure 71 : Constantes de stabilité logβ_{1M} calculées par la méthode de suivi des bandes d'absorption du ligand pour tous les ligands étudiés 142

Figure 72 : Sélectivité An/Eu(III) en fonction de la dureté du ligand 145

Figure 73 : Structures des ligands étudiés pour la localisation du site de protonation par RMN 147

Figure 74 : Spectres de corrélation gHMBC ^1H-^{15}N de **DiPyPhenDiEt** en milieu neutre et en milieu acide ([DCl]=0,32M) à 25 °C dans CD_3OD/D_2O (75:25 %vol), $C_{\mathbf{DiPyPhenDiEt}}$ = 10^{-2} mol/L (référence = nitrométhane) 147

Figure 75 : Positions probables de protonation des ligands dans MeOH/H_2O (75:25 % vol) 148

Figure 76 : Spectres RMN ^1H de **NH_2TzDiEt** en présence de Nd(III) avec C_{ligand}/C_{Nd} = 2 en milieu CD_3OD/D_2O (75/25) à 25°C, C_{ligand} = 10^{-2} mol/L. 150

Figure 77: Attribution des signaux ^1H de **DiPyPhenDiEt** libre dans CD_3OD/D_2O (75:25 %vol) avec 10μL de nitrométhane, C_{ligand} = 10^{-2} mol/L. 150

Figure 78: Evolution des spectres RMN ^1H de **DiPyPhenDiEt** en fonction du rapport C_{ligand}/C_{Nd} en milieu CD_3OD/D_2O (75:25 %vol) à 25°C, C_{ligand} = 10^{-2} mol/L. 151

Figure 79 : Spectres RMN ^1H avec C_{ligand}/C_{Nd} =10 et 1 en milieu CD_3OD/D_2O (75:25 %vol) à 55°C, C_{ligand} = 10^{-2} mol/L. 151

Figure 80: Spectres RMN ^1H de **DiPyPhenDiEt** à différentes températures C_{ligand}/C_{Nd} =10 en milieu CD_3OD/D_2O (75:25 %vol), C_{ligand} = 10^{-2} mol/L. 152

Figure 81 : Représentation ORTEP de la structure du complexe [Eu(**NH_2TzDiEt**)$NO_3(H_2O)_2]^{2+}(^-NO_3)_2.(H_2O)_2$ 154

Figure 82 : Représentation ORTEP de la structure du complexe [Eu(**NH_2TzEtPh**)$(NO_3)_3$]$(MeOH)_3.H_2O$ 154

Figure 83: Représentation ORTEP de la structure du complexe [Eu(**DiPyPhenEtPh**)$(NO_3)_2]^+(^-NO_3)$.(MeOH) 154

Figure 84 : Représentation ORTEP de la structure du complexe [Pu(**NH_2TzDiEt**)$(NO_3)_2.H_2O]^{2+}(^-NO_3)_2.(MeOH).(HNO_3)$ 157

Figure 85 : Représentation ORTEP de la structure du complexe $[NpO_2$(**NH_2TzDiEt**)$.H_2O]^+(^-NO_3).(H_2O)_3$.EtOH 158

Figure 86 : Structure des ligands testés en extraction 161

Figure 87: Facteurs de séparation An/Ln et Am/Cm obtenus ([ligand] = 0,01 mol/L dans le *n*-octanol) à partir d'une solution aqueuse acide HNO_3 3M 169

Figure 88 : Complexation de Nd(III) par **PyPhenDiEt** en milieu nitrate 225

Figure 89 : Complexation de Nd(III) par **PhTzDiEt** en milieu nitrate 225

Figure 90 : Complexation de Nd(III) par **CF_3TzDiEt** en milieu nitrate 225

Figure 91 : Complexation de Nd(III) par **DiPyPhenDiEt** en milieu chlorure 226

Figure 92 : Complexation de Nd(III) par **PyPhenDiEt** en milieu chlorure 226

Figure 93 : Complexation de Nd(III) par **PhTzDiEt** en milieu chlorure 226

Figure 94 : Complexation de Nd(III) par **CF_3TzDiEt** en milieu chlorure 226

Figure 95 : Structures du ligand libre et du complexe utilisées pour le calcul des spectres FTIR pour **PyPhenDiEt** 226

Figure 96 : Spectres FTIR calculés pour le ligand **PyPhenDiEt** et le complexe **PyPhenDiEt**-Nd 227

Figure 97 : Comparaison spectre expérimental / spectre calculé pour le ligand **PyPhenDiEt** **A)** ligand libre ; **B)** complexe de Nd(III) 227

Figure 98 : Structures du ligand libre et du complexe utilisées pour le calcul des spectres FTIR pour **PhTzDiEt** 227

Figure 99 : Spectres FTIR calculés pour le ligand **PhTzDiEt** et le complexe **PhTzDiEt** –Nd 228

Figure 100 : Comparaison spectre expérimental / spectre calculé pour le ligand **PhTzDiEt** **A)** ligand libre ; **B)** complexe de Nd(III) 228

Figure 101 : Structures du ligand libre et du complexe utilisées pour le calcul des spectres FTIR pour **CF_3TzDiEt** 228

Figure 102 : Spectres FTIR calculés pour le ligand **CF_3TzDiEt** et le complexe **CF_3TzDiEt** –Nd 229

Figure 103 : Comparaison spectre expérimental / spectre calculé pour le ligand **CF_3TzDiEt** **A)** ligand libre ; **B)** complexe de Nd(III) 229

Figure 104 : Spectres ESI-MS obtenus dans MeOH/H_2O (75 :25), milieu chlorure avec **NH_2TzDiEt**, en présence d'europium(III), tension de cône 30V, TD50, $C_{ligand} = 2{,}5.10^{-5}$M, pH =4-5 234

Figure 105 : Spectres ESI-MS obtenus dans MeOH/H_2O (75 :25), milieu chlorure avec **DiPyPhenDiEt**, en présence d'europium(III), tension de cône 30V, TD50, $C_{ligand} = 2{,}5.10^{-5}$M, pH =4-5 234

Figure 106 : Spectres ESI-MS obtenus dans MeOH/H_2O (75 :25), milieu chlorure avec **NH_2TzDiEt**, en présence d'américium(III), tension de cône 30V, TD50, $C_{ligand} = 2{,}5.10^{-5}$M, pH =4-5,..... 235

Figure 107 : Spectres ESI-MS obtenus dans MeOH/H_2O (75 :25), milieu chlorure avec **PyPhenDiEt**, en présence d'américium(III), tension de cône 30V, TD50, $C_{ligand} = 2{,}5.10^{-5}$M, pH =4-5..... 235

Figure 108 : Spectres ESI-MS obtenus dans MeOH/H_2O (75 :25), milieu chlorure avec **NH_2TzDiEt**, en présence de neptunium(V), tension de cône 30V, TD50, $C_{ligand} = 2{,}5.10^{-5}$M, pH =4-5 235

Figure 109 : Spectre ESI-MS obtenu dans MeOH/H_2O (75 :25), milieu chlorure avec **PyPhenDiEt**, en présence de neptunium(V), tension de cône 30V, TD50, $C_{ligand} = 2{,}5.10^{-5}$M, pH =4-5 236

Figure 110 : Variation de l'intensité des signaux ESI-MS des espèces **NH_2TzDiEt**-Eu^{3+} en fonction de la tension de cône (L = **NH_2TzDiEt**), $C_{Eu}/C_{Ligand} = 1$ 236

Figure 111 : Variation de l'intensité des signaux ESI-MS des espèces **DiPyPhenDiEt**-Eu^{3+} en fonction de la tension de cône (L = **DiPyPhenDiEt**), $C_{Eu}/C_{Ligand} = 1$ 236

Figure 112 : Variation de l'intensité des signaux ESI-MS des espèces **NH_2TzDiEt**-Am^{3+} en fonction de la tension de cône (L = **NH_2TzDiEt**), C_{Am}/C_{Ligand} = 1 237

Figure 113 : Variation de l'intensité des signaux ESI-MS des espèces **DiPyPhenDiEt**-Am^{3+} en fonction de la tension de cône (L = **DiPyPhenDiEt**), C_{Am}/C_{Ligand} = 1 237

Figure 114 : Variation de l'intensité des signaux ESI-MS des espèces **PyPhenDiEt**-Am^{3+} en fonction de la tension de cône (L = **PyPhenDiEt**), C_{Am}/C_{Ligand} = 1 237

Figure 115 : Variation de l'intensité des signaux ESI-MS des espèces **NH_2TzDiEt**- NpO_2^+ en fonction de la tension de cône (L = **NH_2TzDiEt**), C_{NpO2+}/C_{Ligand} = 1 238

Figure 116 : Variation de l'intensité des signaux ESI-MS des espèces **DiPyPhenDiEt**- NpO_2^+ en fonction de la tension de cône (L = **DiPyPhenDiEt**), C_{NpO2+}/C_{Ligand} = 1 238

Figure 117 : Variation de l'intensité des signaux ESI-MS des espèces **PyPhenDiEt**- NpO_2^+ en fonction de la tension de cône (L = **PyPhenDiEt**), C_{NpO2+}/C_{Ligand} = 1 238

Figure 118 : Spectres ESI-MS obtenus dans MeOH/H_2O (75:25), milieu nitrate avec **NH_2TzDiEt,** en présence de plutonium(IV), tension de cône = 30V, TD90, $C_{ligand} = 10^{-4}$ mol/L, [HNO_3] = 1,5 mol/L 239

Figure 119 : Spectre ESI-MS obtenu dans MeOH/H_2O (75:25), milieu nitrate avec **NH_2TzEtPh,** en présence de plutonium(IV), tension de cône = 30V, TD90, $C_{ligand} = 10^{-4}$ mol/L, [HNO_3] = 1,5 mol/L 239

Figure 120 : Variation de l'intensité des signaux ESI-MS des espèces **PhTzDiEt**-Am^{3+} en fonction de la tension de cône (L = **PhTzDiEt**), C_{Ligand}/C_{Am} = 1 239

Figure 121 : Variation de l'intensité des signaux ESI-MS des espèces **PhTzDiEt**-Am^{3+} en fonction de la tension de cône (L = **PhTzDiEt**), C_{Ligand}/C_{Am} = 4 240

Figure 122 : Variation de l'intensité des signaux ESI-MS des espèces **PyPhenDiEt**-Am^{3+} en fonction de la tension de cône (L = **PyPhenDiEt**), C_{Ligand}/C_{Am} = 1 240

Figure 123 : Variation de l'intensité des signaux ESI-MS des espèces **PyPhenDiEt**-Am^{3+} en fonction de la tension de cône (L = **PyPhenDiEt**), C_{Ligand}/C_{Am} = 4 240

Figure 124 : Spectres de corrélation gHMBC ^1H-^{15}N de **PhenDiEt** en milieu neutre et en milieu acide ([DCl]=0,32M) à 25 °C dans CD_3OD/D_2O (75:25 %vol), $C_{\mathbf{PyPhenDiEt}} = 10^{-2}$ mol/L (référence = nitrométhane) 273

LISTE DES SCHEMAS

Schéma 1 : Modèle des zones d'hydratation des cations en solution, M^{n+} = cation métallique[15] 10
Schéma 2 : Structures possibles pour les complexes de **qtpy** et **dipyphen** 30
Schéma 3 : Schéma rétrosynthétique général 35
Schéma 4 : Schéma rétrosynthétique adptz et phdptz 36
Schéma 5 : Rétrosynthèse des ligands bifonctionnels **pyphen 1** 37
Schéma 6 : Réaction de Friedländer 37
Schéma 7 : Synthèse du 8-amino-7-quinolinecarbaldéhyde **4** 38
Schéma 8 : Synthèse à partir de la 1,10-phénanthroline **8** (protocole de Oshige) 38
Schéma 9 : Fonctionnalisation de la 1,10-phénanthroline (protocole de Sauvage) 39
Schéma 10 : Synthèse de la 2-(6-methylpyridin-2-yl)-[1,10]phenanthroline 39
Schéma 11 : Rétrosynthèse des ligands bifonctionnels **dipyphen 11** 40
Schéma 12 : Biarylation d'une 1,10-phénanthroline en position 2 et 9 40
Schéma 13 : Fonctionnalisation de la 2,9-dichloro-1,10-phénanthroline **16** 42
Schéma 14 : Synthèse de la 2,9-(6-méthylpyridin-2-yl)-[1,10]phénanthroline **13** 43
Schéma 15 : Synthèse de la 2,9-dichloro-[1,10]phénanthroline **16** 44
Schéma 16 : Synthèse de la 2-méthyl-6-(tributylstannyl)pyridine **20** 44
Schéma 17 : Synthèse de 2,9-(6-methylpyridin-2-yl)-[1,10]phenanthroline 45
Schéma 18 : Oxydation des méthylpyridinyl-[1,10]phenanthrolines 45
Schéma 19 : Introduction des fonctions amide en série phénanthroline 46
Schéma 20 : Synthèse de la 2,4-bis-(6-méthyl-pyridin-2-yl)-[1,3,5]triazine **22**, VOIE A Schéma rétrosynthétique 49
Schéma 21 : Synthèse de la 2,4-bis-(6-méthyl-pyridin-2-yl)-[1,3,5]triazine **22**, VOIE B Schéma rétrosynthétique 49
Schéma 22 : Synthèse de la 2,4-bis-(6-méthyl-pyridin-2-yl)-[1,3,5]triazine **22**, VOIE C Schéma rétrosynthétique 50
Schéma 23 : Synthèse de la 2,4-bis-(6-méthyl-pyridin-2-yl)-[1,3,5]triazine **22**, VOIE D Schéma rétrosynthétique 50
Schéma 24 : Schéma général pour le couplage C-C 51
Schéma 25 : Exemple de couplage de Stille sur la 2-chloro-4,6-diméthoxy-1,3,5-triazine **29** 51
Schéma 26 : Exemple de couplage de Stille sur la 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine **23a** 52
Schéma 27 : Exemple de couplage de Suzuki sur la 2-méthoxy-4,6-dichloro-1,3,5-triazine 52
Schéma 28 : Exemple de couplage de Suzuki sur une chlorotriazine 52
Schéma 29 : Couplage de Negishi entre une chlorotriazine et une pyridine 53
Schéma 30 : Synthèse de la 2-méthoxy-4,6-dichloro-1,3,5-triazine **23b** 54
Schéma 31 : Triiodation de la 1,3,5-trichloro-2,4,6-triazine 54
Schéma 32 : Schéma général pour les couplages C-C 54
Schéma 33 : Obtention des 6-méthyl-2-pyridyl-boronate **41** et **42** 56
Schéma 34 : Formation de la 2-amino-4,6-bis-(6-méthyl-pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine **22c** 59
Schéma 35 : Formation de la 2-hydroxy-4,6-bis-(6-méthyl-pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine **23** 59

Schéma 36 : Mécanisme de la réaction de formation des 1,3,5-triazine **22** 60
Schéma 37 : Formation de la 2-trifluorométhyl-4,6-bis-(6-méthyl-pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine **22d** 61
Schéma 38 : Formation de 2-phényl-4,6-bis-(pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine et dérivés 62
Schéma 39 : Formation de la 2-phényl-4,6-bis-(6-méthyl-pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine **22e** 63
Schéma 40 : Formation de la 2-R-4,6-bis-(6-méthyl-pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine **22** 64
Schéma 41 : Formation du 2,4-bis(6-methyl-pyridin-2-yl)-1,3,5-triazapentadiene **28** 65
Schéma 42 : Formation de triazines non symétriques en présence d'un anhydride et d'un triazapentadiène 66
Schéma 43 : Formation de triazines non symétriques en présence d'un chlorure d'acide et d'un triazapentadiène 66
Schéma 44 : Formation de trifluoromethyltriazines en présence d'un anhydride ou d'un ester 66
Schéma 45 : Formation du 2,4-bis(6-methyl-pyridin-2-yl)-1,3,5-triazapentadiene **28** 67
Schéma 46 : Synthèse de 4,6-bis-(pyridin-2-yl)-1,3,5-triazines **22** par la méthode par cyclisation 68
Schéma 47 : Réaction du triaziapentadiène **28** en présence de diméthylcarbonate 69
Schéma 48 : Mécanisme réactionnel de la cyclisation de **24** avec un anhydride d'acide 69
Schéma 49 : Chloration de l'hydroxy-triazine **55** 70
Schéma 50 : Obtention de la 2-chloro-4,6-bis-(6-méthyl-pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine **31** 70
Schéma 51 : Mécanisme de formation de la chloro-triazine **22a** 71
Schéma 52 : Substitution nucléophile sur la chloro-triazine **22a** 71
Schéma 53 : Oxydation des [1,3,5]-triazines 72
Schéma 54 : Introduction des fonctions amide en série triazine 74
Schéma 55 : Retrosynthèse pour l'obtention des triazines 76
Schéma 56 : Synthèse des 6-cyano-2-pyridinecarboxamides **58a** et **58b** 76
Schéma 57 : Synthèse alternative de la NH_2-Triazine 77
Schéma 58 : Synthèse alternative de la Ph-Triazine 78
Schéma 59 : Renforcement de la liaison métal-ligand par délocalisation des électrons 144
Schéma 1 : Principe du spectromètre de masse Brucker Esquire LC 231
Schéma 2 : Interface électrospray du spectromètre Brucker Esquire LC 232
Schéma 3 : Processus d'ionisation 232

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Configuration électronique des lanthanides et des actinides à l'état fondamental[2] 6

Tableau 2 : Etats d'oxydation des actinides et des lanthanides en solution aqueuse[2] 7

Tableau 3 : Rayons ioniques des ions Ln^{3+} et An^{3+} [7,8] NC = nombre de coordination 8

Tableau 4 : Données d'extraction obtenues avec les ligands **tpy**, **tptz** et **adptz** [α-BrC10] = 1M, [ligand] = 0,02M, diluant = TPH, T = 22°C 21

Tableau 5 : Constantes de protonation pour différents ligands polyazotés (milieu MeOH-eau 75:25) 21

Tableau 6 : Extraction de l'américium et de l'europium par **EtPhDPDPA** et **EtPhDPA** dans F-3 à partir d'une phase aqueuse HNO_3 3M 26

Tableau 7 : Extraction des actinides par les terpyridines-diamides **to-tpyda** et **tb-tpyda** [ligand]=0,1M dans n-octanol, T=25°C, $[HNO_3]$=3M 28

Tableau 8 : Données obtenue en complexation pour **tpy**, **tptz** et **adptz** (milieu chlorure, MeOH-eau 75:25, 21°C) 32

Tableau 9 : Exemples de biarylation d'une 1,10-phénanthroline en position 2 et 9 41

Tableau 10 : Fonctionnalisation de la 2,9-dichloro-1,10-phénanthroline **16** par divers groupements hétéroaromatiques 42

Tableau 11 : Conditions d'oxydation testées pour les ligands en série phénanthroline 45

Tableau 12 : Bilan des amides synthétisés en série phénanthroline 47

Tableau 13 : Résultats couplages C-C 55

Tableau 14 : Exemples de synthèses de triazines 58

Tableau 15 : Tableau récapitulatif des ligands de type 2-phényl-4,6-bis-(pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine décrits dans la littérature 63

Tableau 16 : Résultats pour la synthèse de 4,6-bis-(pyridin-2-yl)-1,3,5-triazines **22** par la méthode par cyclisation 68

Tableau 17 : Résultats des oxydations en série triazine 73

Tableau 18 : Bilan des ligands synthétisés en série triazine 75

Tableau 19 : Différences d'enthalpie libre $\Delta(\Delta G)$ entre les conformations cis et trans (en $kJ.mol^{-1}$) pour le ligand **PyPhenDiEt** 87

Tableau 20: Différences d'enthalpie libre $\Delta(\Delta G)$ entre les conformations cis-cis et cis-trans vis-à-vis de trans-trans (en $kJ.mol^{-1}$) pour les ligands **DiPyPhenDiEt** 88

Tableau 21 : Différences d'enthalpie libre $\Delta(\Delta G)$ entre les conformations cis-cis et cis-trans vis-à-vis de trans-trans (en kJ/mol) pour les ligands en série triazine 89

Tableau 22 : Charges électroniques partielles (calculées par NBO) des atomes de la cavité de coordination pour les ligands phénanthroline en phase gaz (e^-) 91

Tableau 23 : Charges électroniques partielles (calculées par NBO) des atomes de la cavité de coordination pour les ligands triazine en phase gaz (e^-) 91

Tableau 24 : Dureté η des ligands libres en phase gaz (eV) 92

Tableau 25 : Charges électroniques du cation et distances cation-ligand au sein du complexe 93

Tableau 26 : Enthalpie libre $\Delta G_{éch}$ de la réaction d'échange Am(III)/Nd(III) au sein des complexes (kJ/mol) 94

Tableau 27 : Charge électronique du cation, distances cation-ligand et énergie d'interaction au sein de quelques complexes avec Pu(IV) 95

Tableau 28 : Complexes observés en ESI-MS pour les différents cations et ligands étudiés à 30V 108

Tableau 29 : Constantes de protonation log K_{1H} des ligands étudiés déterminés en milieu chlorure, MeOH-eau (75:25%vol), 21°C, 0<μ<1 115

Tableau 30 : Constantes de protonation de ligands polyazotés dans MeOH/eau (75:25) et dans l'eau, milieu chlorure[65] 116

Tableau 31 : Constantes de complexation log β_{1M} avec Eu(III) et Nd(III) des ligands étudiés déterminés en milieu chlorure, MeOH-eau (75:25 %vol), 21°C, 0<μ<0,05 119

Tableau 32 : Constantes de complexation log β_{1Am} avec Am(III) des ligands étudiés déterminés en milieu chlorure, MeOH-eau (75:25 %vol), 21°C, 0<μ<2.10^{-3} 123

Tableau 33 : Constantes de complexation log β_{iAm} avec Am(III) déterminés en milieu chlorure, MeOH-eau (75:25 %vol) par la méthode de suivi du cation, 21°C, μ=2.10^{-3} 126

Tableau 34 : Constantes de complexation log β_{iM} avec Am(III) et Eu(III) déterminés en milieu chlorure, MeOH-eau (75:25 %vol) 21°C, ... 127

Tableau 35 : Constantes de complexation apparentes log β_{1Eu} des ligands **DiPyPhenDiEt** et **NH_2TzDiEt** déterminés en milieu chlorure, MeOH-eau (75:25 %vol), 21°C 128

Tableau 36: Constantes de complexation log β_{1NpO2} avec Np(V) des ligands étudiés déterminés en milieu chlorure, MeOH-eau (75:25 %vol), 21°C, 0<μ<3.10^{-4} 132

Tableau 37 : Constantes de complexation log β_{1Pu} avec Pu(IV) des ligands étudiés déterminés en milieu nitrate, [HNO_3]=1,5M, MeOH-eau (75:25 %vol), 21°C, μ = 1,5 137

Tableau 38 : Corrélation charges électroniques partielles des atomes d'azote de la cavité de coordination des ligands / constantes de stabilité des ligands vis-à-vis des cations Eu(III) et Am(III) et leur sélectivité 143

Tableau 39 : Distances europium-hétéroatome dans les complexe [Eu(**NH_2TzDiEt**)$NO_3(H_2O)_2]^+(^-NO_3)_2.(H_2O)_2$, [Eu(**$NH_2$TzEtPh**)$(NO_3)_3](MeOH)_3.H_2O$ et [Eu(**DiPyPhenEtPh**)$(NO_3)_2]^{2+}(^-NO_3).(MeOH)$ 156

Tableau 40 : Distances cation-hétéroatome dans les complexes [Eu(**NH_2TzDiEt**)$NO_3(H_2O)_2]^+(^-NO_3)_2.(H_2O)_2$, [Pu(**$NH_2$TzDiEt**)$(NO_3)_2.H_2O]^{2+}(^-NO_3)_2.(MeOH).(HNO_3)$ 158

Tableau 41 : Distances cation-hétéroatome dans les complexes [NpO_2(**NH_2TzDiEt**)$.H_2O]^+(^-NO_3).(H_2O)_3$.EtOH 159

Tableau 42 : Extraction d'eau par le *n*-octanol, équilibreé avec différentes phases aqueuses (conditions d'équilibre : 1h à 25°C, $V_{org}=V_{aq}$ = 1mL) 165

Tableau 43 : Extraction d'acide par le *n*-octanol, contact phase aqueuse/phase organique 1h à 25°C, $V_{org}=V_{aq}$ = 1mL 165

Tableau 44 : Coefficients de distribution obtenus pour différents cations, [ligand] = 0,01M dans *n*-octanol, $[HNO_3]_{ini}$ = 3M, $V_{org}=V_{aq,}$ contact 1h à 25°C 166

Tableau 45 : Coefficients de distribution obtenus pour Am(III) et Eu(III), [ligand] = 0,01M dans *n*-octanol, $[HCl]_{ini}$ = 2,9M, $V_{org}=V_{aq,}$ contact 1h à 25°C 170

Tableau 46 : Désextraction des actinides en série phénanthroline à partir d'une solution multi-élémentaire Pu(IV), Am(III), Cm(III) et Eu(III) en traces dans *n*-octanol, 30 min, $V_{aq} = 5V_{org}$, $[HNO_3]_{ini}$ = 0,1M ou 0,01M 171

Tableau 1: Paramètres structuraux relatifs à la résolution structurale des différents complexes synthétisés 270

Tableau 2 : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents ($Å^2$) pour les complexes d'europium 271

Tableau 3 : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents ($Å^2$) pour les complexes d'actinide 272

Tableau 4 : Extraction directe de Pu(IV), Am(III), Cm(III) et Eu(III) à l'état de traces à partir de HNO_3 3M dans le *n*-octanol ([ligand]=0,01 mol/L) 276

Tableau 5 : Extraction de Np(V) $5,8.10^{-4}$ mol/L à partir de HNO_3 3M dans le *n*-octanol ([ligand]=0,01 mol/L) 277

Tableau 6 : Extraction de U(VI) $4,4.10^{-3}$ mol/L à partir de HNO_3 3M dans le *n*-octanol ([ligand]=0,01 mol/L) 277

INTRODUCTION GENERALE

Le combustible des réacteurs nucléaires actuels est constitué d'oxyde d'uranium (UOx) ou d'un mélange d'oxydes d'uranium et de plutonium (MOx). Le combustible nucléaire usé présente, à l'issue de son séjour en réacteur, une diversité très importante. Environ un tiers des éléments de la classification périodique de Mendeleïev sont ainsi présents. Parmi ces éléments on retrouve :

- les actinides (ou transuraniens) qui proviennent essentiellement de captures neutroniques par les éléments du combustible initial (en rose sur la Figure 1)

- les produits de fission (en bleu) qui représentent la famille la plus abondante, du sélénium aux lanthanides

- les produits d'activation (en jaune) qui sont issus de la corrosion et de l'activation des éléments de structure de l'assemblage du combustible.

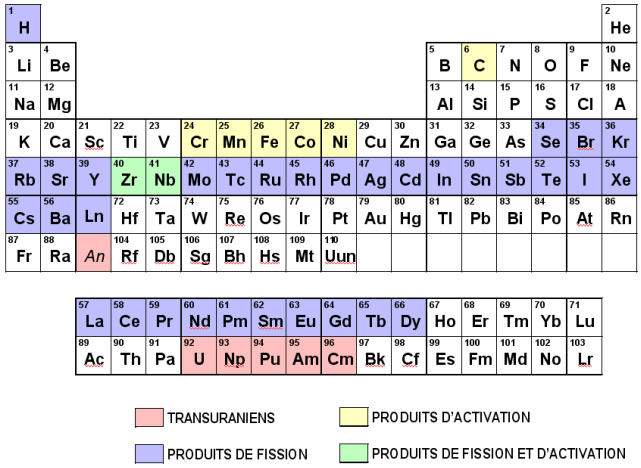


Figure 1 : Classification de Mendeleïev – éléments présents dans le combustible irradié

La majeure partie du combustible usé est composée d'actinides. Parmi ces éléments, on distingue les actinides majeurs car ils sont présents à 96% (uranium à 95% et plutonium à 1%), et les actinides mineurs (américium, curium et neptunium) qui représentent 0,1% du combustible usé. Le plutonium est le principal contributeur de la radiotoxicité à long terme du combustible nucléaire irradié. Une fois le plutonium « retiré », la principale composante de la radiotoxicité sur plusieurs siècles est apportée par les actinides mineurs (AM).

Outre la volonté de diminuer la toxicité et le volume des déchets nucléaires ultimes, la récupération des actinides à des fins de recyclage présente un intérêt énergétique puisque ces éléments sont fissiles ou fertiles. Le recyclage du plutonium et de l'uranium est déjà mis en œuvre à l'usine de retraitement de la Hague par le procédé PUREX (Plutonium and Uranium Rafining by Extraction) qui permet de séparer ces éléments du reste du combustible usé avec un taux de récupération de 99,9%. La molécule extractante mise en œuvre dans ce procédé est le TBP (tri-*n*-butyl-phosphate) sélective de ces éléments.

En ce qui concerne les actinides mineurs, les résultats des recherches menées depuis la loi du 30 décembre 1991 (« loi Bataille ») ont permis de montrer la faisabilité d'une récupération séparée des actinides mineurs jusqu'à 99,8% par des étapes d'extraction liquide-liquide à partir d'un raffinat PUREX (scénario de « séparation poussée »). La séparation actinides(III)/lanthanides(III) est l'étape la plus délicate à développer car ces éléments ont des propriétés physico-chimiques très proches.

De nouvelles options de séparation-transmutation sont étudiées aujourd'hui dans le cadre de la loi du 28 juin 2006 qui prévoit le recyclage intégral des éléments fissiles dans les réacteurs de génération IV à neutrons rapides, après refabrication d'un combustible constitué d'un mélange U, Pu, AM. Dans ce contexte, plusieurs scénarios de séparation-transmutation sont étudiés.[1] Le recyclage homogène, l'un des scénarios envisagé, prévoit le recyclage de tous les actinides en une seule étape d'extraction (Figure 2).

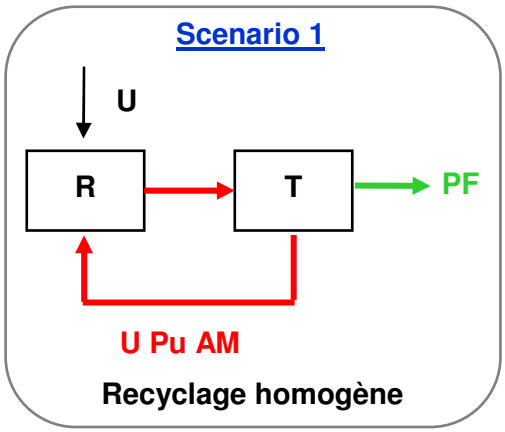


Figure 2 : Représentation schématique du recyclage homogène envisagé pour le recyclage intégral des actinides (R=réacteur, T=séparation, refabrication du combustible)

C'est dans le cadre du recyclage homogène des actinides que s'inscrivent mes travaux de thèse. L'objectif consiste à proposer de nouvelles molécules potentiellement utiles pour une mise en œuvre dans un procédé d'extraction liquide-liquide dénommé GANEX (Group

Actinide Extraction). Outre la volonté de cibler une famille de molécules possédant des propriétés en accord avec les exigences requises par un tel procédé, une approche plus fondamentale a été mise en œuvre pour **étudier l'effet de la structure des différents ligands proposés sur les propriétés complexantes et extractantes des actinides et des lanthanides**. Après avoir réalisé la synthèse de ces nouvelles molécules au laboratoire CEISAM de Nantes (UMR CNRS 6230) dans l'équipe du Pr. Didier Dubreuil, les propriétés de ces ligands ont ensuite été évaluées sur le centre CEA de Marcoule, dans le Laboratoire des Interactions Ligands-Actinides (LILA).

Ce mémoire de thèse s'articule autour de quatre chapitres. Le chapitre I est consacré à une synthèse bibliographique qui rassemble d'une part les données nécessaires à une bonne compréhension des systèmes chimiques étudiés (propriétés des actinides et des lanthanides) et qui permet d'autre part d'expliquer la stratégie utilisée et de justifier le choix des ligands sélectionnés lors de ce travail.

Après avoir présenté dans le chapitre II, les méthodes et résultats obtenus pour la synthèse des nouveaux ligands ciblés, le chapitre III est consacré à l'étude des propriétés de ces ligands en milieu homogène. Pour déterminer l'affinité des ligands pour les cations et décrire les complexes formés, de nombreuses techniques tant expérimentales que théoriques ont été mises en œuvre. Dans un premier temps, la spectroscopie infra-rouge et la diffraction des rayons X ont permis de déterminer le mode de coordination à l'état solide des ligands en présence d'un cation métallique. Puis, des études de complexation et de protonation ont été réalisées en milieu méthanol-eau. Les constantes de stabilité ligand-cation ont été déterminées par spectroscopie UV-Visible après avoir étudié la stœchiométrie de ces complexes par spectrométrie de masse à ionisation électrospray. Enfin, la résonance magnétique nucléaire (RMN) a été utilisée pour déterminer les modes de protonation et de coordination des cations en solution. Associés à des calculs de chimie quantique, les résultats de ces études ont permis de décrire ces systèmes ligand-cation et de corréler l'effet de leur structure avec les propriétés observées.

Enfin, le chapitre IV est consacré aux tests d'extraction liquide-liquide validant l'intérêt de ces ligands pour la mise en œuvre dans le procédé GANEX.

CHAPITRE I : OUTILS BIBLIOGRAPHIQUES

1 Propriétés des actinides et des lanthanides

Les actinides et les lanthanides sont deux familles d'éléments qui sont parmi les plus complexes de la classification périodique. Les ions actinide(III) et lanthanide(III) ont des propriétés physicochimiques et électroniques très voisines, ce qui explique que leur séparation soit une des plus difficiles à réaliser.

Dans cette partie, nous décrirons les propriétés physico-chimiques de ces familles d'éléments, leur comportement en solution et la nature des liaisons métal-ligand en mettant en avant les faibles différences exploitables pour entreprendre la séparation des éléments au degré d'oxydation (III).

1.1. Propriétés électroniques

1.1.1. Structure électronique

Les actinides et les lanthanides se distinguent des autres éléments de la classification périodique essentiellement par leur structure électronique. Ils possèdent des couches *f* partiellement remplies. Ils sont donc communément dénommés « éléments *f* ». Chacune des deux séries est construite par remplissage progressif des orbitales 4*f* pour les lanthanides et 5*f* pour les actinides. Les configurations électroniques des actinides et des lanthanides[2] à l'état fondamental sont rappelées dans le Tableau 1.

Les électrons *f* se situent dans les couches profondes des éléments lanthanides et actinides, ce qui les rend peu sensibles à leur environnement moléculaire. Ils ne sont généralement pas considérés comme des électrons de valence. Cependant, les actinides présentent, d'une part, une extension radiale de leurs orbitales 5*f* plus importante par rapport aux orbitales 4*f* des lanthanides, et d'autre part, des niveaux énergétiques des orbitales 5*f* plus proches de ceux des orbitales de valence 6*d* et 7*s*. Les électrons 5*f*, qui sont « plus éloignés » du noyau, participeraient donc plus facilement à la liaison chimique que les électrons 4*f*[3] particulièrement dans le cas des actinides légers (jusqu'à l'américium). À partir du curium, les orbitales 5*f* deviennent de plus en plus localisées, conférant aux actinides lourds des propriétés chimiques très proches de celles des lanthanides.

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

Tableau 1 : Configuration électronique des lanthanides et des actinides à l'état fondamental[2]

1.1.2. Etat d'oxydation

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

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

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

Les éléments en italiques indiquent les éléments présents dans le combustible usé
Les chiffres en orange indiquent les éléments les plus stables
Les chiffres entre parenthèses indiquent les états mal caractérisés

Tableau 2 : Etats d'oxydation des actinides et des lanthanides en solution aqueuse[2]

Dans les solutions de dissolution du combustible usé, les actinides sont présents à différents degrés d'oxydation : U(VI), Np(V) et Np(VI), Pu(IV), Am(III), Cm(III). La majorité des lanthanides, du lanthane au lutécium, sont également présents au degré d'oxydation (III). La différence d'état d'oxydation des actinides légers (U, Np et Pu) peut être exploitée pour une séparation des lanthanides. Par exemple, les actinides légers (uranium et plutonium) sont séparés par des extractants neutres organophosphorés[4] tels que le **TBP** (tri-*n*-butylphosphate) utilisé dans le procédé PUREX, qui a une affinité particulièrement élevée avec les actinides(IV) et les actinides(VI). En revanche, cette propriété ne peut pas être exploitée dans le cas de la séparation actinides(III) (Am et Cm)/lanthanides(III) de même degré d'oxydation.

1.2. Propriétés ioniques

1.1.1 Nombre de coordination

Contrairement aux éléments de transition du bloc *d*, le caractère ionique des interactions ligands-actinide entraine des nombres de coordination et des géométries de complexe variés qui sont la conséquence de facteurs stériques et électrostatiques.[5] Les nombres de coordination (NC) des ions lanthanide et actinide, à l'état solide, varient de 3 à 14, les plus fréquents se situant entre 7 et 12[6] selon le degré d'oxydation et le ligand étudié. En solution, des nombres de coordination élevés sont généralement observés mais les coordinations de 8 et 9 sont les plus courantes.

1.2.1. Rayon ionique

Le rayon d'un ion est un paramètre fondamental influant sur ses propriétés et dépendant de l'état de cet ion (degré d'oxydation, nombre de coordination, etc.). Les valeurs des rayons ioniques ont été déterminés par Shannon,[7] pour la série des lanthanides(III), et par David[8] pour la série des actinides(III) pour différents nombres de coordination (NC) (Tableau 3).

Lanthanides				**Actinides**		
Ion M^{3+}	**Rayon ionique (Å)**			**Ion M^{3+}**	**Rayon ionique (Å)**	
	NC = 6	**NC = 8**	**NC = 9**		**NC = 6**	**NC = 8**
La^{3+}	1,032	1,160	1,216	Ac^{3+}	1,120	1,260
Ce^{3+}	1,010	1,143	1,196	Th^{3+}	1,080	-
Pr^{3+}	0,990	1,126	1,179	Pa^{3+}	1,050	1,200
Nd^{3+}	0,983	0,109	1,163	U^{3+}	1,028	1,160
Pm^{3+}	0,970	1,093	1,144	Np^{3+}	1,011	1,141
Sm^{3+}	0,958	1,079	1,132	Pu^{3+}	0,995	1,123
Eu^{3+}	0,947	1,066	1,120	Am^{3+}	0,980	1,106
Gd^{3+}	0,938	1,053	1,107	Cm^{3+}	0,970	1,094
Tb^{3+}	0,923	1,040	1,095	Bk^{3+}	0,955	1,077
Dy^{3+}	0,912	1,027	1,085	Cf^{3+}	0,945	1,066
Ho^{3+}	0,901	1,015	1,072	Es^{3+}	0,934	1,053
Er^{3+}	0,890	1,004	1,062	Fm^{3+}	0,922	1,040
Tm^{3+}	0,880	0,994	1,052	Md^{3+}	0,912	1,028
Yb^{3+}	0,868	0,985	1,042	No^{3+}	0,902	1,017
Lu^{3+}	0,861	0,977	1,032	Lr^{3+}	0,896	1,010

Tableau 3 : Rayons ioniques des ions Ln^{3+} et An^{3+} [7,8]
NC = nombre de coordination

Les rayons ioniques des lanthanides(III) et des actinides(III) sont voisins et ils diminuent lorsque le numéro atomique de cet ion augmente. Cette « contraction » s'explique par l'incapacité des électrons des orbitales 4f et 5f à empêcher les électrons des orbitales externes 5s et 6s de ressentir l'augmentation de la charge du noyau. L'effet sur les orbitales externes est une contraction progressive accompagnée d'une diminution du rayon ionique. Il a également été observé que pour un même nombre d'électrons f, le rayon de l'ion actinide(III) est toujours légèrement supérieur à celui de l'ion lanthanide correspondant. La relation rayon $_{n}Ln^{3+} \approx$ rayon $_{n+3}An^{3+}$ peut être appliquée (avec n = nombre d'électrons *f*). L'américium par exemple ($5f^6$) possède un rayon ionique similaire à celui du néodyme ($4f^3$) de 0,98Å. La variation du rayon ionique peut être exploitée pour des séparations intra-groupe mais pas pour la séparation lanthanides(III)/actinides(III).

1.3. Propriétés spectroscopiques (Absorption)

Malgré le caractère « interne » des électrons *f*, il est possible d'étudier par spectroscopie les actinides et les lanthanides. Cependant, leurs spectres sont très différents avec pour origine l'extension radiale plus importante des orbitales 5*f*.

Les spectres d'absorption des actinides et lanthanides dans le domaine UV-Visible à proche infra-rouge résultent de trois types de transitions électroniques entre l'état fondamental et l'état excité :

- les transitions *f-f* entre niveaux d'une même configuration f^n

Les transitions f-f des lanthanides et actinides, de nature dipôle électrique, sont interdites par les règles de sélections de Laporte.[9] Cependant, ces transitions peuvent être observées en cas d'abaissement de symétrie provoqué par les effets de champ cristallin, et sont également appelées transitions « dipôles électriques forcés ». Il en résulte des bandes spectrales faibles et étroites. En outre, ces transitions *f-f* sont responsables de la coloration de certains ions (rose pour Nd^{3+} ou vert pour Pr^{3+} par exemple).

L'extension radiale plus grande des orbitales 5f, jusqu'à l'américium, conduit à une interaction plus forte des actinides avec leurs ligands. L'effet de champ cristallin, normalement faible, est donc plus important pour les 5f, donnant lieu à une bande d'absorption *f-f* plus intense des actinides par rapport à celle des lanthanides de même nombre d'électrons *f*. Concrètement, le coefficient d'extinction molaire des ions lanthanides(III) aquo est très faible (entre 1 et 10 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$)[9] comparé aux actinides (par exemple dans $HClO_4$ 1M, 390 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ pour Am(III) à 503 nm et 49,6 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ pour Pu(IV) à 470nm) à l'exception d'U(VI) (8 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$).[10]

- les transitions f-d entre niveaux d'une configuration f^n et d'une configuration $f^{n-1}d$

Les transitions $nf^q \rightarrow nf^{q-1}d$,[11,12,13] dites inter-configurationnelles, où un électron f est envoyé de la configuration fondamentale f^q à la configuration excité $f^{q-1}d$, sont permises donnant lieu à des bandes d'absorption beaucoup plus larges et intenses que celles des transitions *f-f*, grâce au caractère « étendu » de la fonction d'onde *d*. En général, les bandes *f-d* larges et intenses sont plutôt positionnées dans la région de l'ultraviolet.

- les transitions de transfert de charge (TC) du ligand vers le métal

Ces transitions se produisent lorsqu'un électron *p* de valence du ligand est transféré à des états *d* ou *f* libres du métal. Ce sont des bandes intenses et larges situées en général dans la région de l'ultra-violet. L'intensité des transitions TC des actinides légers (jusqu'à l'américium) doit être plus forte que celle des lanthanides en raison de l'extension radiale plus élevée des orbitales *5f*. Par rapport aux transitions f-d, les transitions TC sont en général plus intenses et peuvent masquer les bandes *f-d* dans le même domaine. L'énergie de la transition TC dépend de plusieurs facteurs, tels que l'électronégativité du ligand coordiné, l'affinité électronique du cation et la distance métal-ligand (ou indirectement le nombre de coordination).[14]

1.4. Solvatation des cations

1.1.2 Hydratation

La molécule d'eau possède un moment dipolaire élevé et peut être considérée comme une base de Lewis. En effet, c'est un bon donneur d'électrons et elle possède des propriétés acido-basiques significatives. Les cations actinides et lanthanides sont considérés comme des acides de Lewis et interagissent donc fortement avec l'eau.

Pour rendre compte de l'hydratation des cations en solution, un modèle de quatre zones d'hydratation différentes de l'ion est employé (Schéma 1).[15]

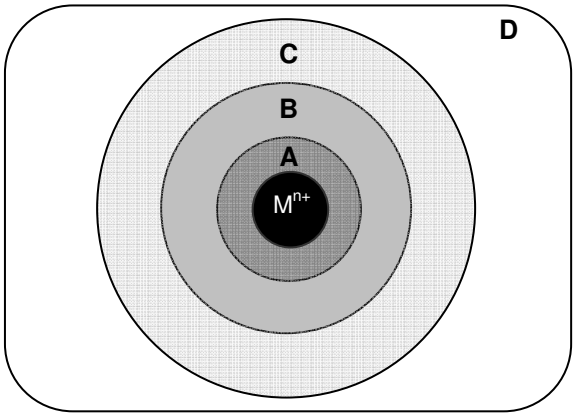


Schéma 1 : Modèle des zones d'hydratation des cations en solution, M^{n+} = cation métallique[15]

- La zone A est la première sphère d'hydratation ou sphère interne dans laquelle les molécules d'eau sont directement liées au cation. Le nombre des molécules d'eau N dans cette zone défini « le nombre d'hydratation ».

- La zone B est la seconde sphère d'hydratation ou sphère externe, dans laquelle les molécules d'eau sont influencées par la densité de charge du cation. Le nombre des molécules d'eau dans cette zone est noté H.

- La zone D possède une structure normale d'eau libre au sein de laquelle les molécules d'eau se lient par des liaisons hydrogène. Lorsque la solution est suffisamment diluée, on distingue la zone C : région désordonnée dans laquelle les molécules d'eau de la zone B, orientées par le champ électrique du cation, sont en compétition avec la structure normale de la zone D. Par contre, si la solution est concentrée, les zones B et C sont confondues.

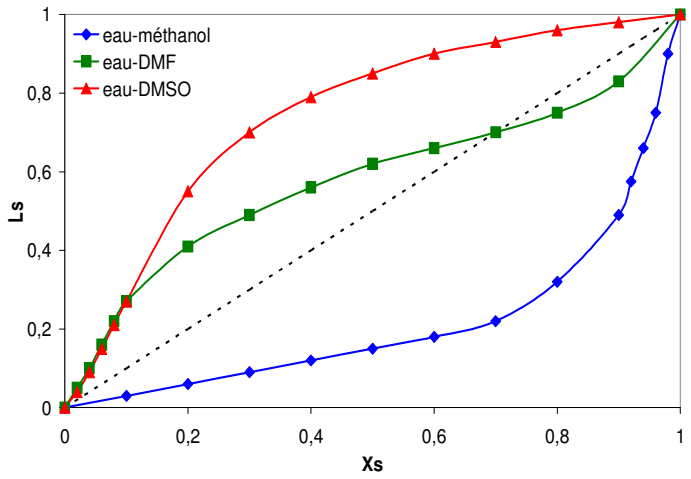
La solvatation dans les solvants mixtes pourrait être décrite de la même manière, dépendant aussi de l'interaction cation-solvant et solvant-solvant.

En solution aqueuse acide, les actinides existent sous la forme d'espèces hydratées. Pour les états d'oxydation (+III) et (+IV), les ions hydratés peuvent s'écrire : $M(H_2O)_n^{3+}$ et $M(H_2O)_n^{4+}$ (avec n = nombre de molécules d'eau en première sphère). Pour les lanthanides, le nombre d'hydratation N est de 9 pour les éléments du début de la série et de 8 pour les éléments de la fin de la série. Le passage de NC=9 à NC=8 est défini classiquement par une zone de transition allant du samarium au gadolinium.[16] Des études se poursuivent pour décrire cette zone : citons les approches par dynamique moléculaire ainsi que par spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS : Extended X-Ray Absorption Spectroscopy) qui indiquent une évolution progressive entre les éléments Sm et Tm.[17,18,19] En ce qui concerne les actinides, un nombre d'hydratation de 9 pour les éléments du début de la série et de 8 pour les éléments de la fin de la série sont également observés avec une zone de transition située entre l'américium et l'einsteinium.[20] Aux états d'oxydation plus élevés (+V) et (+VI), les ions existent sous la forme oxohydratée $MO_2(H_2O)_n^{+}$ et $MO_2(H_2O)_n^{2+}$. Antonio *et al.*[21] ont suggéré, d'après des mesures EXAFS, un nombre d'hydratation de 5 pour UO_2^{2+}, NpO_2^{2+} et NpO_2^{+} tout en soulignant la dépendance de ces résultats avec la force ionique du milieu. Des nombres d'hydratation de 5 ont également été observés pour PuO_2^{2+} et PuO_2^{+}.[22]

1.4.1. Solvatation en milieu mixte

Les ligands polyaromatiques azotés retenus pour notre étude ont une solubilité restreinte en milieu aqueux ($<10^{-5}$ mol/L). Pour permettre des expérimentations en solution, le milieu d'étude choisi est un milieu mixte MeOH-eau (75:25 en proportion volumique). Les

propriétés de solvatation des lanthanides(III) dans un mélange binaire miscible d'eau et d'un solvant non aqueux ont été étudiées : des mesures de fluorescence ont permis de quantifier la compétition entre l'eau et le solvant organique au niveau de la première sphère de coordination du cation.[23,24] Pour les mélanges eau-acétonitrile, eau-acétone et eau-1,4-dioxane, l'ion Eu(III) (milieu perchlorate) est exclusivement solvaté par l'eau même pour une faible fraction molaire en eau. En revanche, pour les solvants coordinants tels que le méthanol, le DMSO (diméthylsulfoxide) et le DMF (diméthylformamide), la compétition entre l'eau et le solvant est plus visible (Figure 3).



La ligne pointillée représente la solvatation non-préférentielle

Figure 3 : Fraction molaire en sphère interne (Ls) en fonction de la fraction molaire en solution (Xs) du solvant organique dans des mélanges mixtes eau-DMSO, -DMF et –MeOH.[23,24]

Le DMSO solvate préférentiellement le cation alors que dans le milieu DMF-eau, la solvatation préférentielle est moins régulière, avec une solvatation par le DMF pour $X_s < 0,7$ puis par l'eau pour $X_s > 0,7$, à cause d'un effet stérique provoqué par l'encombrement des molécules de DMF. En revanche, pour un milieu eau-méthanol (milieu d'étude choisi dans ce travail avec Xs = 0,6), on remarque que l'europium(III) est préférentiellement solvaté par les molécules d'eau quelque soit la fraction molaire en solvant organique dans le milieu.

La solvatation des actinides dans des solvants mixtes aqueux a été moins étudiée. Néanmoins, on peut citer l'étude des ions Am^{3+}et Cm^{3+} solvatés dans des mélanges eau-DMSO, eau-DMF ou eau-MeOH.[25] La séquence d'affinité obtenue pour ces solvants est similaire à celle obtenue pour les lanthanides(III).

1.5. Complexation des actinides et des lanthanides

1.5.1. Principe HSAB

Le principe HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) est un modèle qualitatif défini par Pearson[26,27,28] afin de prédire si un ion, une molécule ou un groupement fonctionnel sont susceptibles de réagir plus ou moins fortement avec un autre partenaire. Ce principe est lié aux notions d'acidité et de basicité de Lewis illustrées par la réaction acide-base où l'acide de Lewis A est un accepteur d'électrons et la base de Lewis :B est un donneur d'électrons (équilibre 1).

$$A + :B \rightarrow A:B \qquad \text{(équilibre 1)}$$

Dans le principe HSAB, les acides et les bases sont classés en deux catégories que sont les espèces dures et les espèces molles et qui présentent des caractéristiques spécifiques :

- **Espèce dure** : petite taille, densité de charge élevée, difficiles à oxyder (acide) ou à réduire (base), faible polarisabilité
- **Espèce molle** : grande taille, faible densité de charge, faciles à oxyder (acide) ou réduire (bases), forte polarisabilité

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

Les cations actinide et lanthanide sont considérés comme des acides durs. Ils forment donc des liaisons de nature essentiellement électrostatique avec des ligands de type base dure tels que les ligands à atomes d'oxygène donneurs. Cependant, les électrons 5*f* des actinides étant plus délocalisés que les électrons 4*f* des lanthanides, leur polarisabilité est plus élevée. Les cations actinide sont ainsi légèrement moins durs que les lanthanides. L'interaction des actinides avec des ligands moins durs (azotés ou soufrés) sera donc supérieure à celle observée avec les lanthanides. Ce paramètre pourra être exploité pour une discrimination actinides(III)/lanthanides(III).[4]

1.5.2. Caractère covalent de la liaison actinide-ligands

De nombreux auteurs ont tenté de caractériser la covalence actinide-ligand par des techniques expérimentales ou théoriques. En 2002, Choppin[5] publie une revue concernant diverses

études spectroscopiques, RMN ou thermodynamiques, ayant pour but de mettre en évidence le caractère partiellement covalent des liaisons métal-ligand. D'après Choppin, aucune preuve expérimentale ne permet cependant d'établir la participation des orbitales f à la part de covalence des liaisons.

Des études concernant la description de structures cristallines de U(III) (ion 5f) et de Ce(III) (ion 4f) avec les ligands **tpy** (2,2';6',2''-terpyridine terpyridine) et **R-btp** (2,6-bis(5,6-dialkyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridines) ont été publiées (Figure 4).[29,30,31] Les distances N-U(III) sont systématiquement plus courtes que les distances N-Ce(III) alors que les rayons ioniques sont similaires. Des calculs DFT ont permis de mettre en évidence une rétrodonation des électrons des orbitales 5f de l'uranium(III) vers les orbitales vacantes π* du ligand.[32] En revanche, en ce qui concerne l'américium(III) et le curium(III), ces études ne montrent aucune contribution significative des orbitales 5f dans la liaison métal-ligand. D'autre part, une étude par spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS) montre qu'en solution, les distance métal-N au sein des complexes [Cm(***n*-Prbtp**)$_3$] et [Eu(***n*-Prbtp**)$_3$] sont similaires.[33] Dans ce paragraphe, les exemples présentés concernent exclusivement des ligands azotés, puisque ils font l'objet de ces travaux de thèse, mais des conclusions similaires ont été obtenues pour des ligands soufrés.[34]

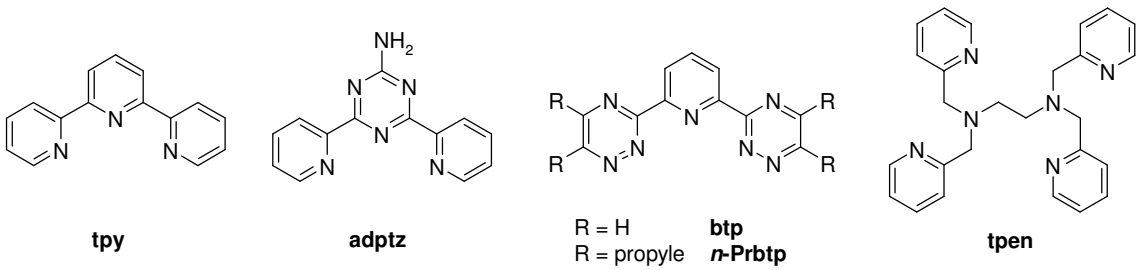


Figure 4 : Structures des ligands **tpy**, **adptz**, **btp** et **tpen**

Expérimentalement, une stabilité thermodynamique plus importante des complexes d'actinides formés avec des ligands azotés « mous » a pu être mise en évidence. La détermination des paramètres thermodynamiques de complexation du ligand **adptz** (2-amino-4,6-dipyridyl-1,3,5-triazine) avec les actinides(III) et les lanthanides(III) montre en effet, que le terme enthalpique est légèrement plus exothermique pour les actinides(III), ce qui conduit à l'augmentation de la constante de stabilité du complexe américum(III)-**adptz** par rapport au complexe néodyme(III)-**adptz**.[35] Les mêmes tendances ont été observées pour les complexes de **tpen** (*N,N,N',N'*-tétrakis(2-pyridylméthyl)éthylènediamine).[36]

Bien qu'il soit admis que les actinides forment des liaisons ioniques avec un caractère covalent légèrement plus marqué que les lanthanides, aucune preuve expérimentale (différence de stœchiométrie, de coordination, de longueur de liaison métal-ligand ou contribution des orbitales 5f dans la liaison) entre les complexes d'américium(III) (ou de curium(III)) et de lanthanides(III) n'a pu être mise en évidence, ce qui ne permet donc pas d'interpréter la sélectivité An(III)/Ln(III) observée avec les ligands azotés (ou soufrés).

1.5.3. Influence du solvant

Les conséquences de l'ajout d'un solvant organique dans une solution aqueuse sur la réaction de complexation des lanthanides(III) ont été très étudiées, notamment pour l'interaction du cation avec les contre-ions classiques. Dans ce paragraphe ne seront présentées que les études réalisées en milieu mixte eau/méthanol puisque c'est le solvant choisi pour ce travail de thèse (cf. Chapitre III).

Le méthanol étant moins solvatant que l'eau, l'augmentation de la part de méthanol dans le solvant mixte diminue la constante diélectrique du milieu et favorise ainsi la présence de certains contre-ions en sphère interne. Les ions chlorure complexent le lanthane en sphère interne dans un mélange eau/méthanol lorsque la fraction molaire en eau est inférieure à 0,69 (50% volume).[37] La formation de complexes chloro $LnCl^{2+}$ et $LnCl_2^{+}$ a également été observée dans le méthanol pur par spectrophotométrie UV-visible.[38] Cependant, dans les mélanges méthanol-eau (95/5% et 90/10% en volume), seul le complexe 1 :1 se forme et sa constante de stabilité diminue régulièrement pour chaque lanthanide étudié, lorsque la fraction en eau augmente dans le solvant.

L'augmentation de la stabilité des complexes formés avec la diminution de la constante diélectrique du mélange méthanol/eau a été confirmée par plusieurs études de complexation des lanthanides et de l'américium(III) par les ions chlorure,[39,40,41] fluorure,[42] nitrate[43] et acétate.[44] Dans le cas des ions nitrate et perchlorate, la formation de complexes en sphère interne est favorisée lorsque le pourcentage de méthanol augmente dans le mélange.[43,45]

Cependant, il faut noter que dans le cas de la complexation par des ligands neutres, l'influence de l'ajout de méthanol est moindre par rapport à des systèmes pour lesquels la complexation réduit la charge des espèces réactives.[46,47]

1.6. Conclusion

Les actinides et les lanthanides ont des propriétés physicochimiques très proches. Les actinides légers (uranium, neptunium et plutonium) sont présents dans les solutions de dissolution du combustible nucléaire irradié à des degrés d'oxydation élevés (IV, V et VI) alors que les lanthanides sont au degré d'oxydation (III). L'utilisation de ligands sélectifs de ces degrés d'oxydation élevés permettra de les séparer des lanthanides sans difficulté. En revanche, la séparation actinide(III)/lanthanide(III) s'avère beaucoup plus délicate. Ces éléments sont des acides de Lewis durs possédant le même état d'oxydation, des rayons ioniques similaires et forment des liaisons de nature essentiellement électrostatique avec des ligands de type bases de Lewis à atomes donneurs durs. La seule différence exploitable pour les séparer est l'extension radiale des orbitales 5*f* des actinides légèrement plus marquée que celle des orbitales 4*f* des lanthanides. Ainsi, l'utilisation de ligands à atomes donneurs soufrés ou azotés légèrement « plus mous » que l'oxygène, induirait une liaison actinide(III)-ligand à caractère covalent plus marqué que celui des liaisons lanthanides(III)-ligand, ce qui permettrait d'envisager une sélectivité actinide(III) / lanthanide(III).

2 La séparation groupée des actinides : le procédé GANEX

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du procédé GANEX (pour Group Actinide Extraction) qui vise à extraire de façon groupée et sélective, tous les actinides présents dans le combustible usé (uranium, neptunium, plutonium, américium et curium) tout en les séparant par extraction liquide-liquide des produits de fission. (Figure 5). Une étape préliminaire de séparation de l'uranium est envisagée pour éviter les risques de saturation du solvant sachant que l'uranium est prépondérant dans les combustibles en fin de vie (> 95% dans UOx et > 80% dans MOx).

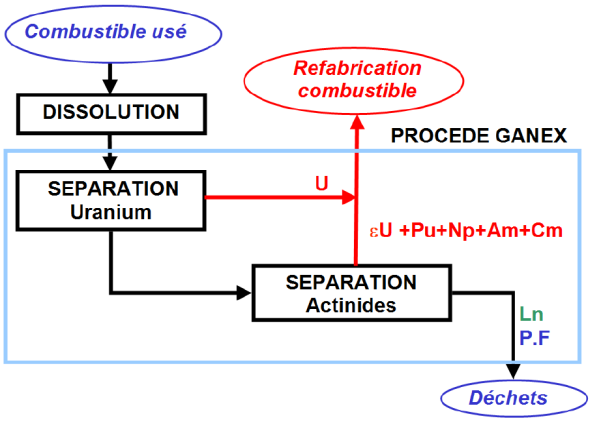


Figure 5 : Représentation schématique du procédé GANEX

Pour pouvoir mettre en œuvre un tel procédé, un extractant sélectif des actinides, à tous leurs degrés d'oxydation doit être développé. Dans ce paragraphe, nous décrirons dans un premier temps des exemples d'extractants des actinides, sélectifs de certains degrés d'oxydation. Puis après une brève introduction concernant les recherches actuelles dans le cadre du procédé GANEX, nous décrirons la stratégie employée et la structure des ligands que nous avons ciblés.

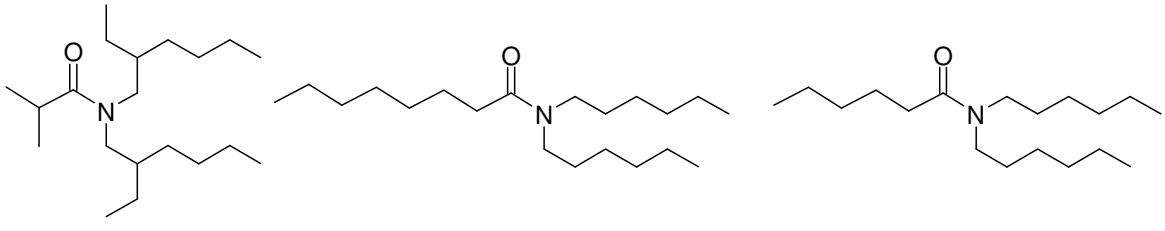
2.1. Exemples d'extractants des actinides

Dans un premier temps, nous présenterons des molécules à atomes donneurs « durs » capables d'extraire les actinides à divers degrés d'oxydation mais également les lanthanides(III). Nous décrirons ensuite les ligands à atomes donneurs « mous » capables d'extraire sélectivement les actinides(III) vis-à-vis des lanthanides(III).

2.1.1. Molécules à atomes donneurs durs

Molécules monodentées

Les monoamides font partis des extractants monodentés les plus étudiés dans le cadre de l'extraction des actinides (après les alkylesphosphates). Ils permettent d'extraire les éléments de degrés d'oxydation (IV) et (VI) à partir d'une phase aqueuse fortement acide ($HNO_3 \geq$ 3M). Ils ont été étudiés comme alternative au **TBP** (tri-*n*-butylphosphate) pour la séparation de l'uranium en amont de certains procédés.[48] Ces molécules sont facilement synthétisables, résistantes à la radiolyse et à l'hydrolyse. Les monoamides à chaînes alkyles ramifiées, comme par exemple le **DEHiBA** (*N*,*N*-di-2-éthyl)héxyl-2-méthylpropanamide, Figure 6), présentent une sélectivité uranium(VI)/plutonium(IV) meilleure que celle du **TBP**.[49] En revanche, les monoamides non ramifiés comme par exemple le **DHOA** (*N,N,*-dihexyloctanamide) ou le **DHHA** (*N,N,*-dihexylhexylamide) extraient mieux Pu(IV) que U(VI) pour HNO_3 3M.[50] Par ailleurs, aucune extraction des actinides(III) et des lanthanides(III) n'a été observée avec ce type de molécules.

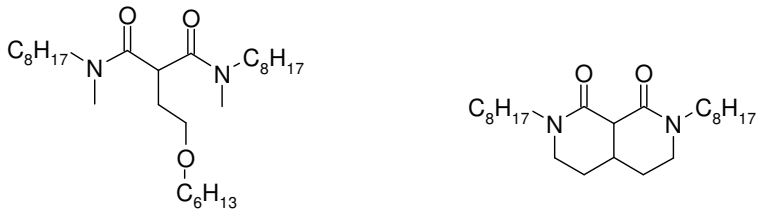


DEHiBA **DHOA** **DHHA**

Figure 6 : Exemples de monoamides

Molécules bidentées

Parmi les molécules bidentées, les malonamides sont particulièrement étudiés car ils sont capables d'extraire les actinides aux degrés d'oxydation (III), (IV) et (VI) à partir d'une phase aqueuse fortement acide ($HNO_3 \geq 3M$). Cependant, ils ne permettent pas de les séparer des lanthanides(III). Par exemple, le **DMDOHEMA** (*N*,*N'*-diméthyl-*N*,*N'*-dioctyl-héxyléthoxy-malonamide, Figure 7), utilisé dans le procédé DIAMEX[51] (DIAMide EXtraction), permet de co-extraire les actinides(III) et les lanthanides(III) à partir d'un raffinat PUREX (solution débarrassée des actinides de degrés d'oxydation élevés, U, Np et Pu, contenant les actinides(III) et le reste des produits de fission dont les lanthanides(III)). Des essais menés à l'ITU[52] (Institute for Transuranium Elements, Karlsruhe, Allemagne) et au CEA-Marcoule ont montré qu'à partir d'un raffinat PUREX, 99,9% de l'américium, du curium et des lanthanides(III) peuvent être récupérés en utilisant **DMDOHEMA.**



DMDOHEMA **3,9-diaza-3,9-dioctylbicyclo[4.4.0]décane-2,10-dione**

Figure 7 : Structure du **DMDOHEMA** et d'un diamide cyclique (3,9-diaza-3,9-dioctylbicyclo[4.4.0]décane-2,10-dione)

Lumetta *et al.* ont développé des diamides cycliques, tels que le 3,9-diaza-3,9-dioctylbicyclo[4.4.0]décane-2,10-dione (Figure 7).[53,54] Les coefficients de distribution de l'europium et de l'américium sont améliorés d'un facteur 10^7 par rapport à ceux des diamides. Cette amélioration des performances extractantes serait liée à la pré-organisation des deux atomes d'oxygène constituant le site de coordination du ligand. Cependant, la faible solubilité dans les diluants alkylés et leur hydrolyse aisée en milieu acide limite leur intérêt.

Le ligand **CMPO** a également été largement étudié comme agent chélatant des actinides(III) et des lanthanides(III). Le mélange d'extractant **CMPO / TBP**, développé par Horwitz *et al.*[55,56] est appliqué industriellement dans le procédé TRUEX (TRansUranic elements EXtraction) qui sépare également conjointement actinides(III) et lanthanides(III) à partir d'un raffinat PUREX. L'inconvénient principal de ce procédé concerne l'utilisation de ligands phosphorés non incinérables contrairement aux extractants composés exclusivement d'atomes de CHON (cas des malonamides).

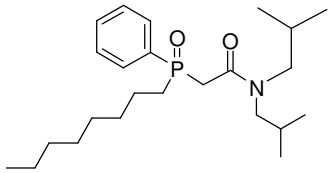


Figure 8 : Structure du **CMPO**

Diglycolamides

Les diglycolamides, qui ont un caractère tridentate apporté par la présence de l'oxygène sur la chaîne centrale, permettent d'extraire conjointement actinides(III) et lanthanides(III) plus efficacement que les diamides. La molécule de référence **TODGA** (N,N,N',N'-tétraoctyldiglycolamide) développée au Japon par Sasaki[57,58] présente la caractéristique de mieux extraire les actinides(III) et (IV) (D compris entre 100 et 1000) que les actinides(VI) (coefficients de distribution D compris entre 1 et 10).

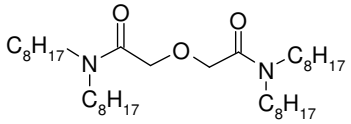


Figure 9 : Structure de **TODGA**

Un procédé basé sur l'extractant **TODGA**[59,60] a été développée pour la co-extraction des actinides(III) et des lanthanides(III) à partir d'un raffinat PUREX et présente les mêmes caractéristiques que le procédé DIAMEX.

2.1.2. Molécules à atomes donneurs mous

Ligands soufrés

L'acide dithiophosphinique **Cyanex 301** (Figure 10) permet de séparer l'américium de l'europium avec un facteur de séparation $FS_{Am/Eu}>10^3$ à partir d'une phase aqueuse faiblement acide (pH=3-4).[61] L'acide dithiophosphinique ***o*-CF_3** substitué par des groupements aromatiques présente des capacités de séparation An(III)/Ln(III) encore plus élevées ($>10^5$ à pH ≥ 2).[62]

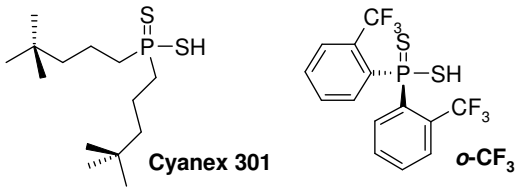


Figure 10 : Structures des acides dithiophosphiniques **Cyanex 301** et ***o*-CF_3**

L'inconvénient majeur de ces molécules réside dans leur constitution (présence d'atomes de soufre, phosphore, voire fluor).

Ligands azotés polydentes

Les composés aromatiques azotés multidentates ont largement été étudiés pour réaliser la séparation An(III)/Ln(III) car leur composition (atomes C, H, O, N) les rend totalement incinérables contrairement aux extractants soufrés. Cependant les sélectivités obtenues sont moins importantes. Z. Kolarik a publié une revue résumant les études effectuées sur la complexation et la séparation des actinides et des lanthanides par ces molécules.[63]

Parmi ces ligands, nous résumerons plus particulièrement les propriétés des ligands 2,2';6',2''-terpyridine (**tpy**), 2,4,6-tri(2-pyridinyl)-1,3,5-triazine (**tptz**), 2,6-bis-(pyridin- 2-yl)-4-amino-1,3,5-triazine (**adptz**), 2,6-bis(5,6-dialkyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridines (**btp**) et 6,6'-bis(5,6-dialkyl-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridyl (**btbp**) (Figure 11) .

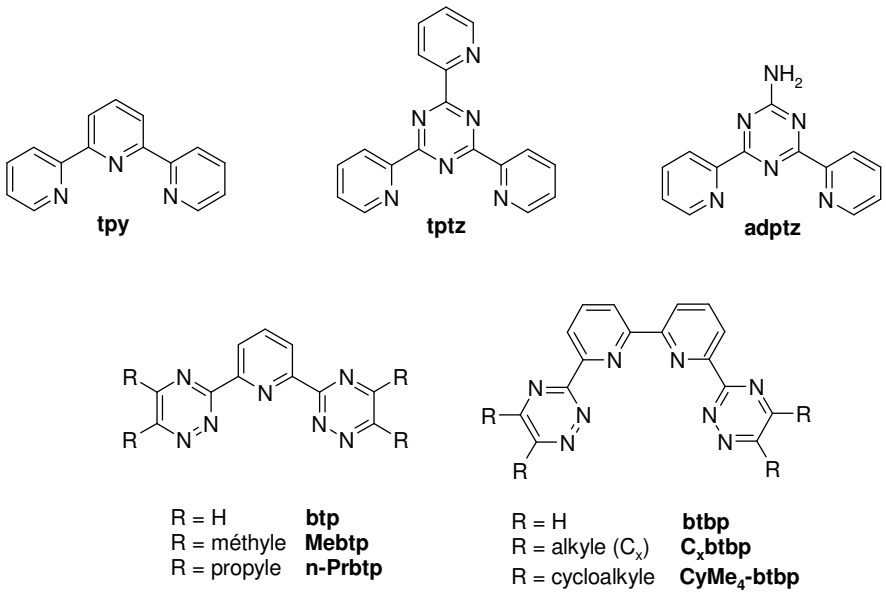


Figure 11 : Structure des ligands **tpy**, **tptz**, **adptz, btp** et **btbp**

Les ligands **tpy**, **tptz** et **adptz** sont capables d'extraire sélectivement les actinides en synergie avec un acide carboxylique lipophile mais ne peuvent pas extraire les actinides à partir d'un milieu fortement acide, contrairement aux **btp** et **btbp** qui sont efficaces seules et à forte acidité avec un mode d'extraction par solvatation.

Les coefficients de distribution D ainsi que les facteurs de séparation Am(III)/Eu(III) obtenus pour **tpy**, **adptz** et **tptz** sont regroupés dans le Tableau 4 pour une utilisation en synergie avec l'acide 2-bromodécanoïque à 1 mol/L dans le TPH à partir de solutions faiblement acides.[64]

Ligand	$[HNO_3]_{eq}$	$D_{Eu(III)}$	$D_{Am(III)}$	$FS_{Am/Eu}$
tpy	0,03	2,8	27	9,5
	0,11	0,03	0,3	9
tptz	0,03	8,7	124	14
	0,11	0,08	0,8	9
adptz	0,03	4,6	45	9,5
	0,11	0,02	0,2	11,5

Tableau 4 : Données d'extraction obtenues avec les ligands **tpy**, **tptz** et **adptz**
[α-BrC10] = 1M, [ligand] = 0,02M, diluant = TPH, T = 22°C

Dans ces conditions, les meilleures performances sont obtenues avec la **tptz** qui permet une séparation Am(III)/Eu(III) avec un facteur de séparation de 14 à partir d'une phase aqueuse HNO_3 0,03M. L'augmentation de l'acidité dans la phase aqueuse entraine une diminution importante des coefficients de distribution due à une compétition avec la protonation de l'extractant acide et du ligand azoté basique. Les constantes de protonation de ces ligands ont été déterminées dans un mélange MeOH/H_2O par N. François[65] (Tableau 5).

Ligand	log K_{1H}	log K_{2H}
tpy	3,6	2,0
tptz	2,9	0,7
adptz	3,5	1,7
btp	3,3	1,0
Me-btp	1,8	< 0

Tableau 5 : Constantes de protonation pour différents ligands polyazotés (milieu MeOH-eau 75:25)

En revanche, les ligands **btp**, notamment la **Mebtp,** sont moins basiques que les ligands azotés tridentés cités précédemment, grâce au caractère attracteur du groupement 1,2,4-triazine.[66] La basicité peut également être diminuée en milieu aqueux par ajout d'un groupement électroattracteur (Cl par exemple), et inversement dans le cas d'un groupement électrodonneur (OMe par exemple).[67,68] Par ailleurs, ces molécules sont capables de séparer les actinides(III) des lanthanides(III) à partir d'un milieu fortement acide ($HNO_3 \geq 2M$) avec une sélectivité importante (FS > 100) sans la mise en œuvre d'un système synergique.[69,70] Cependant, les **btp** ne peuvent pas être utilisées dans un procédé de séparation des actinides à partir d'une charge réelle de combustible irradié car elles extraient aussi très bien d'autres produits de fission (notamment le palladium).[71] De plus, ces molécules **btp** sont très sensibles à la radiolyse.

Pour diminuer l'affinité de ce type de ligands vis-à-vis des produits de fission sans compromettre la séparation An(III)/Ln(III) et renforcer leur résistance, les ligands de la famille des **btbp** ont été développés. Leur affinité vis-à-vis des actinides est quelque peu diminuée mais leur sélectivité est améliorée (par exemple, pour la 6,6'-bis(5,6-dipentyl-[1,2,4]triazin-3-yl)-[2,2']bipyridine dans un diluant kérosène/octanol, le facteur de séparation Am(III)/Eu(III) atteint 180 pour une acidité 1M HNO_3).[72]

2.2. Recherches actuelles sur le procédé GANEX

Dans le cadre du développement du procédé GANEX, deux voies sont envisagées pour la co-extraction des actinides :

- Voie 1 : Les actinides et les lanthanides sont extraits conjointement dans une phase organique contenant un extractant solvatant ou un mélange synergique d'extractants. Puis les actinides sont désextraits sélectivement par un complexant sélectif hydrophile.
- Voie 2 : Les actinides sont sélectivement extraits par un solvant contenant un extractant ou un mélange d'extractants et les lanthanides restent dans la phase aqueuse avec les produits de fission.

La voie 1 a été privilégiée lors des recherches menées au CEA sur le procédé GANEX. Deux méthodes d'extraction similaires ont été mises au point à l'échelle du laboratoire. Dans une première étape, les actinides et les lanthanides sont co-extraits par une phase organique contenant le diglycolamide **TODGA**,[73] ou le malonamide **DMDOHEMA**, en mélange synergique avec l'acide phosphorique **HDEHP**.[74] Dans les deux cas, la mise en œuvre d'une étape de désextraction sélective des actinides par une phase aqueuse faiblement acide (pH de 2 à 3) contenant un complexant sélectif des actinides de type acide polyaminocarboxylique (**HEDTA** ou **DTPA**) est nécessaire. Les lanthanides sont retenus dans la phase organique par la présence de sels de nitrate dans la phase aqueuse, ou par ajout d'un deuxième extractant échangeur de cations de type acide phosphorique dans la phase organique (**HDEHP**). La faisabilité du procédé utilisant **DMDOHEMA** et **HDEHP** a été validée par des essais à partir d'un combustible réel à haute activité.

Récemment, Aneheim et al.[75] ont testé la séparation conjointe des actinides selon la voie 2 en utilisant une molécule polyazotée type **btbp** et une molécule donneur oxygéné type **TBP**. Des performances intéressantes ont été obtenues ($\log D_{Am}$ et $\log D_{Pu} > 2$ - $FS_{Am/Eu} = 100$ et $FS_{Pu/Eu} > 300$). Cependant, l'inconvénient de ce concept reste la gestion d'une solution

organique multicomposants et des produits de dégradation résultants. Par ailleurs, les essais ont été réalisés dans la cyclohexanone qui est, d'une part, un diluant peu compatible avec un procédé et, d'autre part, qui n'est pas inerte vis-à-vis de Pu et U puisque l'extraction de ces éléments par le diluant a été mise en évidence.

2.3. Design de nouvelles molécules « bifonctionnelles »

Les méthodes présentées précédemment pour la séparation groupée des actinides sont efficaces mais nécessitent, soit l'utilisation de plusieurs molécules extractantes et complexantes, soit la mise en place de plusieurs cycles d'extraction. Une simplification du procédé pourrait être obtenue avec une molécule capable d'extraire directement les actinides à différents degrés d'oxydation à partir d'une solution aqueuse fortement acide, tout en discriminant les lanthanides(III).

En considérant les propriétés des différents ligands présentés au paragraphe 2.1 (atomes donneurs « durs » ou « mous »), la stratégie proposée est de combiner au sein d'une même molécule, deux motifs de nature différente (Figure 12) :

- un motif poly-hétérocyclique azoté, site plutôt « mou » devant induire une extraction sélective des actinides(III) (américium et curium) vis-à-vis des lanthanides(III),
- un motif amide, site « dur », permettant l'extraction des actinides légers (uranium, neptunium, plutonium) à partir d'un milieu fortement acide (HNO_3 3M), ainsi que la séparation de ces actinides du reste des produits de fission.

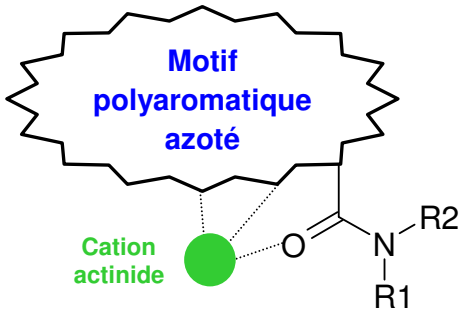


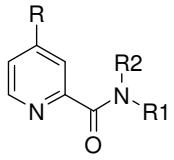
Figure 12 : Schéma d'une molécule bifonctionnelle pour l'extraction groupée des actinides

Dans la suite de ce paragraphe, nous dresserons dans un premier temps un bilan des premiers résultats obtenus avec des molécules répondant à cette démarche. Ensuite, le choix des motifs polyaromatiques sélectionnés sera discuté.

2.4. Molécules bifonctionnelles : état de l'art

2.4.1. Les picolinamides et les dipicolinamides

Les picolinamides (Figure 13) ont été étudiés au cours de la thèse de P.Y. Cordier[76] pour la séparation actinides(III) / lanthanides(III).

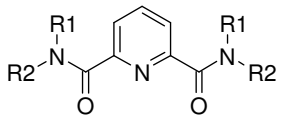


classe I R=H ou alkyle; R1=R2=H
classe II R=H; R1=alkyle, R2=H
classe III R=H; R1=R2=alkyle

Figure 13 : Structure générales des picolinamides

Tous les picolinamides présentent une sélectivité Am(III) / Eu(III) avec des facteurs de séparation compris entre 4 et 6 et des coefficients de distribution de l'américium(III) compris entre 0,05 et 2 (conditions : sel de fond $LiNO_3$, $[HNO_3]$ = 0,1 M, Eu et Am à l'état de traces, molécule extractante 1 mol/L dans le 1,1,2,2-tétrachloroéthane). L'utilisation de ces picolinamides dans un procédé d'extraction sélective des actinides(III) est décrite dans un brevet.[77] Cependant, ces molécules ne peuvent extraire les radionucléides qu'à partir d'une solution aqueuse faiblement acide (HNO_3<0,5M) et l'ajout d'ions nitrate, ou thiocyanate (sel de fond), est indispensable pour favoriser l'extraction des actinides. Ces ligands ont une basicité trop élevée et une trop faible affinité vis-à-vis des actinides pour pouvoir extraire à forte acidité.

Des dipicolinamides ont également été étudiés lorsqu'ils sont utilisés en mélange synergique avec le cobalt dicarbollide **CCD** dans un solvant polaire fluoré, tel que le *méta*-nitrotrifluorotoluène (F-3).[78,79,80] Dans ces conditions, la *N,N,N',N'*-tétra-butyl-dipicolinamide (**TBDPA**, Figure 14) permet d'extraire l'uranium (D_U=81), l'américium (D_{Am}>1000) mais également le césium et le strontium à partir d'une phase aqueuse HNO_3 3M. Le facteur de séparation Am/Eu est supérieur à 4. Si la molécule bifonctionnelle (trois atomes coordinants) permet *a priori* d'améliorer l'extraction, les gains sont insuffisants pour permettre une à partir d'une phase aqueuse fortement acide.



TBDPA R1=R2=butyle
Et(p)TDPA R1=éthyle; R2=*para*-tolyle
PhMDPA R1=méthyle; R2=phényl

Figure 14 : Exemples de structures des dipicolinamides

Des études supplémentaires ont montré que la substitution de deux chaînes alkyles par deux groupements aryles permettait d'améliorer les performances extractantes des dipicolinamides.[81,82,83] Dans des solvants polaires fluorés, ces ligands peuvent extraire les actinides sans agent synergique. Le composé le plus performant, le *N,N'*-diéthyl-*N,N'*-di(*para*-tolyl)-dipicolinamide (**Et(p)TDPA**, Figure 14), permet d'extraire l'uranium(VI), l'américium(III) et l'europium(III) avec des coefficients de distribution supérieurs à 1 à partir de HNO_3 3M ([extractant] = 0,2 mol/L dans F-3). Le facteur de séparation Am/Eu est égal à 6 et il reste constant pour une concentration en acide nitrique inférieur à 3M. Mais lorsque l'acidité est plus élevée, la sélectivité chute.

Le *N,N'*-diméthyl-*N,N'*-diphényldipicolinamide (**PhMDPA**, Figure 14) est capable d'extraire le plutonium(IV), l'uranium(VI) et l'américium(III), à partir d'une solution d'acide nitrique 3M.[84] Les coefficients de distribution obtenus pour le **PhMDPA** à 0,5 mol/L dans le chloroforme sont : $D_{Pu(IV)}$=10,2, $D_{U(VI)}$=0,17 et $D_{Am(III)}$=1,3 avec un facteur de séparation Am/Eu égal à 5.

En conclusion, ces études montrent que **la présence de deux fonctions amide et leur substitution par des groupes aryles permet d'augmenter** suffisamment **l'affinité pour les actinides(III)** pour pouvoir extraire à partir d'un milieu fortement acide, sans utiliser de co-extractant.

2.4.2. Les bipyridine-diamides

Des bipyridines substituées par des fonctions amide ont également été décrites pour la séparation An(III)/Ln(III).[85,86] L'acide 2,2'-dipyridyl-6,6'-dicarboxylique di(*N*-éthyl-*N*-phénylamide) (**EtDPDPA**), dissout à 0,03 mol/L dans le diluant F-3, permet d'extraire l'américium à partir d'une phase aqueuse HNO_3 3 M avec un coefficient de distribution D_{Am}=0,33 et un facteur de séparation Am/Eu égal à 18 (Tableau 6). Comme dans le cas des dipicolinamides, l'extraction de l'américium peut être améliorée en utilisant l'anion **CCD**

comme co-extractant. La présence de groupements aromatiques sur les azotes des fonctions amide semble également améliorer le pouvoir extractant des molécules.

Si l'on compare les performances extractantes de **EtDPDPA** et du dipicolinamide **EtPhDPA** analogue (Tableau 6), il faut noter que, dans le même diluant F-3 et sans utilisation de coextractant, la bipyridine **EtPhDPDPA** présente un facteur de séparation Am/Eu trois fois supérieur. La bipyridine possède un cycle pyridine de plus que le picolinamide ce qui lui confère un mode de coordination tétradente. La présence d'un atome coordinant « mou » supplémentaire permettrait donc d'améliorer la sélectivité Am/Eu.

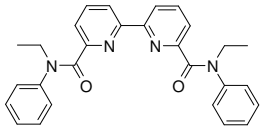
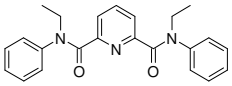
Structure du Ligand	[ligand] mol/L	$D_{Am(III)}$	$FS_{Am/Eu}$
 **EtPhDPDPA**	0,03	0,33	**18**
 **EtPhDPA**	0,1	1,5	**6**

Tableau 6 : Extraction de l'américium et de l'europium par **EtPhDPDPA** et **EtPhDPA** dans F-3 à partir d'une phase aqueuse HNO_3 3M

D'après ces études, l'ajout d'un azote supplémentaire dans le site de coordination permet donc d'améliorer la sélectivité An(III)/Ln(III).

2.4.3. Les phénanthroline-amides

Les propriétés extractantes d'une 1,10-phénanthroline, substituée par une fonction *N*-alkyl-*N*-phénylamide, ont également été étudiées.[84] Le *N*-octyl-*N*-phényl-1,10-phénanthroline-2-carboxamide (**PTA,** Figure 15), solubilisé dans le chloroforme à 0,5 mol/L, permet d'extraire l'américium (D_{Am}=6) avec un bon facteur de séparation vis-à-vis de l'europium ($FS_{Am/Eu}$=20 pour HNO_3 1M). De plus, ce ligand extrait efficacement Pu(IV) à forte acidité (D_{Pu}=10,2 pour HNO_3 3M). En revanche, l'extraction de U(VI) est moins performante avec D_U=0,17 (HNO_3 3M).

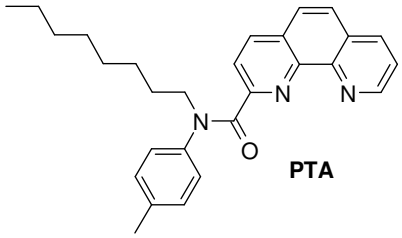


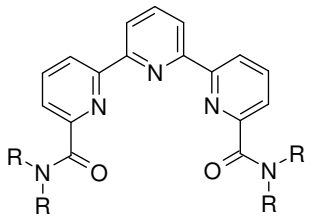
Figure 15 : Structure du ligand **PTA**

Cette famille de ligand présente donc des propriétés prometteuses et il serait intéressant d'étudier plus précisément l'influence du motif phénanthroline sur l'extraction des actinides.

2.4.4. Les terpyridine-diamides

Les différents exemples de ligands présentés précédemment présentent des performances extractantes des actinides intéressantes à partir d'une phase aqueuse fortement acide avec une bonne sélectivité vis-à-vis des lanthanides. Elles sont cependant utilisées dans des diluants très polaires (solvants chlorés ou fluorés) qui favorisent la solubilité des molécules et des complexes formés dans la phase organique et améliorent les performances extractantes. Il est important de trouver des molécules performantes dans des diluants moins toxiques et moins polaires pour envisager une application industrielle. Les diluants utilisés dans les procédés de retraitement du combustible nucléaire sont des diluants aliphatiques apolaires tels que le TPH (tétrapropylène hydrogéné).

Le premier exemple de ligand capable de co-extraire tous les actinides à partir d'une phase aqueuse acide (HNO_3 3M), sans ajout de co-extractant et dans un solvant peu polaire (le *n*-octanol), a été publié par Marie *et al*. concernant des terpyridines substituées par des fonctions amide.[87,88]



to-tpyda R = C_8H_{17}
tb-tpyda R = C_4H_9

Figure 16 : Structures des terpyridines-diamides (**to-tpyda** et **tb-tpyda**)

Ces ligands ont une affinité particulièrement prononcée pour Pu(IV) et ils permettent également d'extraire U(VI) et Np(V et VI). Les actinides(III) sont sélectivement extraits avec

des facteurs de séparation $FS_{An(III)/Ln(III)}$ de l'ordre de 3 à 5. Cependant les coefficients de distribution des actinides(III) restent faibles (Tableau 7).

ligand	Coefficient de distribution (D)							
	U(VI)	Np(V)+ 6%Np(VI)	Np(VI)	Pu(IV)	Eu(III)	Am(III)	Cm(III)	D_{Am}/D_{Eu}
to-tpyda	0,3	0,8	0,7	3,8	0,003	0,015	0,009	**5**
tb-tpyda	0,5	1,0	1,0	2,4	0,004	0,018	0,009	**4,5**

Tableau 7 : Extraction des actinides par les terpyridines-diamides **to-tpyda** et **tb-tpyda**
[ligand]=0,1M dans n-octanol, T=25°C, $[HNO_3]$=3M

Pour s'assurer de l'effet induit par la présence des fonctions amide directement greffées sur le motif terpyridine, des essais d'extraction de Pu(IV) ont été réalisés à forte acidité (HNO_3 3M) avec la 2,2':6',2''-terpyridine non fonctionnalisée **tpy** et le monoamide **DOPA** (*N*,*N*'-dioctylpentanamide), seuls ou en mélange. Ces extractants ont été dissouts à 0,01 mol/L dans le *n*-octanol. Un mélange équimolaire **tpy/DOPA** a également été testé. Aucun de ces extractants ne permet d'atteindre, seul ou en mélange, un coefficient de distribution aussi élevé pour le plutonium(IV) que celui obtenu avec **to-tpyda** dans les mêmes conditions d'extraction. **Ces observations permettent de valider la stratégie qui consiste à greffer des fonctions amide sur le motif polyaromatique puisqu'il induit un effet positif sur le pouvoir extractant des ligands.**

2.4.5. Conclusion

Ces différentes études ont permis de montrer que :

- l'introduction de **fonctions amide** sur un motif polyaromatique permettait d'augmenter l'affinité des ligands pour les actinides à forte acidité (cas des terpyridine-diamide)
- la substitution des azotes des fonctions amide par des **groupements aryles** permettait également d'augmenter l'affinité des ligands pour les actinides (cas des picolinamides et des dipicolinamides)
- l'introduction **d'atomes d'azote supplémentaires** dans la coordination permettait d'améliorer la sélectivité Am/Eu (cas des dipicolinamides et des bipyridines-diamides)

2.5. Molécules bifonctionnelles ciblées

De manière à augmenter l'affinité des ligands bifonctionnels pour les actinides, notre stratégie a consisté à introduire de nouveaux motifs hétéro-polyaromatiques connus pour induire une

affinité particulière avec les métaux (blocs *d* et *f*). Le choix des structures des ligands a également été réalisé en tenant compte des observations mises en évidence précédemment. Les structures de ces nouveaux ligands sont décrites dans la Figure 17.

Les motifs polyaromatiques choisis sont les 2-pyridyl-[1,10]phénanthroline (**pyphen**), les 2,9-dipyridyl-[1,10]phénanthroline (**dipyphen**) et les 2-R-4,6-dipyridyl-[1,3,5]triazine (**Rdptz**). Pour chacun des ligands bifonctionnels, différentes chaînes R_1 et R_2 ont été introduites sur la fonction amide. Ainsi, des chaînes alkyles courtes (éthyle) et/ou aryle (phényle) ont été choisies pour réaliser des études de complexation. Des chaînes plus longues de type octyle, hexyle et/ou phényle ont été utilisées pour augmenter la lipophilie du ligand et réaliser des études d'extraction. En ce qui concerne les ligands **Rdptz**, les groupements R sélectionnés sont de nature électronique variée (amine, phényle ou trifluorométhane).

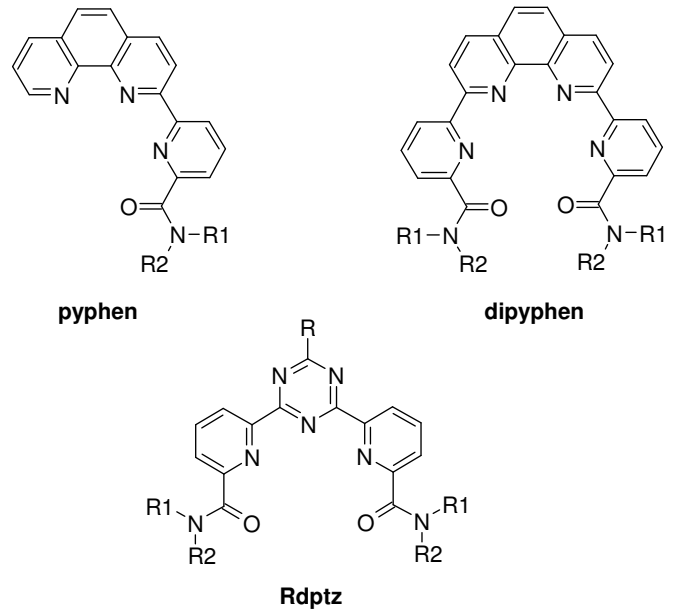


Figure 17 : Molécules bifonctionnelles ciblées

Dans cette partie, nous décrirons plus précisément les raisons qui nous ont conduits à choisir ces motifs polyaromatiques, qu'il s'agisse de leurs propriétés en tant que complexants ou en tant qu'extractants.

2.5.1. Motifs pyridyl-[1,10]-phénanthroline (pyphen et dipyphen)

Complexation de métaux par les ligands de la famille phénanthroline

Comparé à son analogue 2,2'-bipyridine (**bipy**), le ligand 1,10-phénanthroline (**phen**) possède une géométrie plus rigide (avec ces trois cycles aromatiques coplanaires) et deux atomes

d'azotes juxtaposés (Figure 18), ce qui lui confère un pouvoir chélatant plus important et thermodynamiquement favorable.[89,90] Le ligand **phen** a déjà été très largement utilisé pour la complexation de cations métalliques et en particulier pour les métaux de transition comme Cu(I), Ru(II), Zn(II) ou encore les éléments *f* comme Eu(III) ou Gd(III).[91,92,93,94]

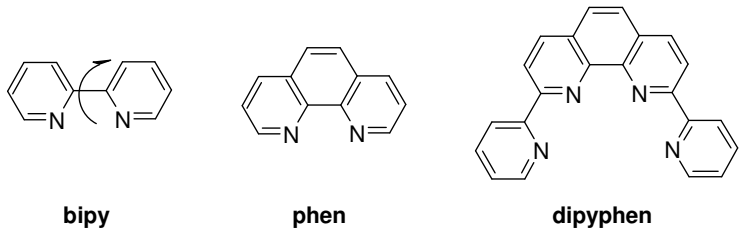


Figure 18 : Structure des ligands **bipy** et **phen**

Divers complexes de métaux à partir de 2,9-dipyridyl-[1,10]-phénanthroline **dipyphen** (Figure 18) sont également décrits dans la littérature (par exemple, Ru(II),[95] Eu(III)[96] ou encore Cd(II)[97]).

La comparaison entre **dipyphen** et son analogue quaterpyridine (**qtpy**) permet de montrer que la rigidification de la structure polyazotée dans le ligand **dipyphen** oriente la complexation vers une coordination exclusivement mononucléaire tetradente[95] (Schéma 2-A). Le ligand **qtpy** peut quant à lui agir soit comme un ligand tetradente,[98] soit comme un ligand pontant par rotation de la liaison centrale, complexant ainsi de façon bidentate deux cations métalliques[99] (Schéma 2 -**B**).

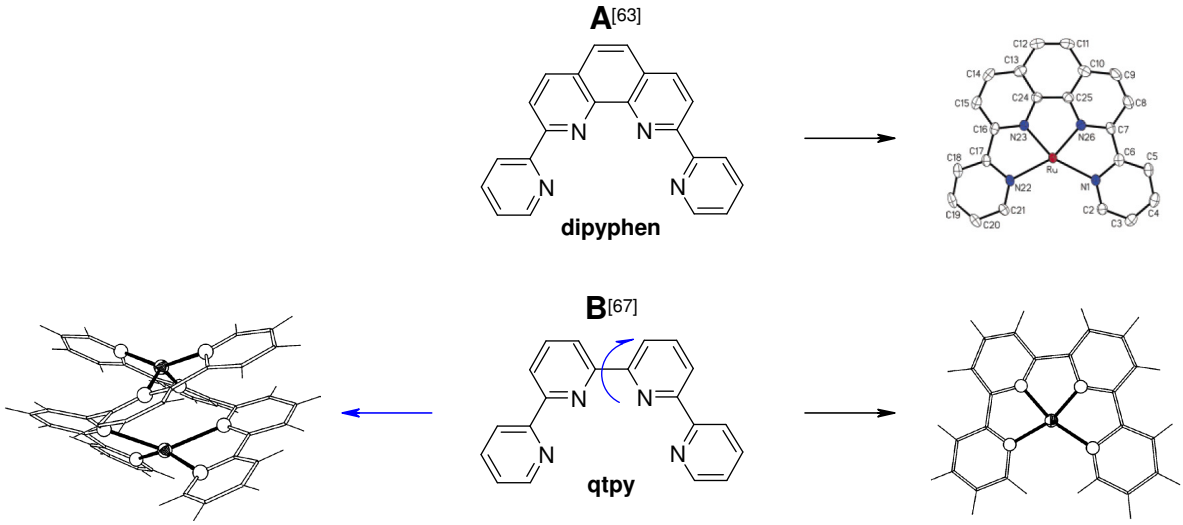


Schéma 2 : Structures possibles pour les complexes de **qtpy** et **dipyphen**

De plus, la pré-organisation du ligand **dipyphen** permet d'augmenter la stabilité thermodynamique des complexes associés par comparaison avec les ligands **qtpy** ou **tpy**. Par

exemple, les constantes de complexation obtenues dans l'eau pour La(III) ou encore Gd(III) sont plus élevées pour **dipyphen** que pour **tpy** ($\Delta\log_\beta$>3).[100]

S'agissant de la sélectivité, Cockrell[97] a récemment montré que les atomes d'azote « mou » de **dipyphen** permettaient d'augmenter l'affinité du ligand vis à vis des ions relativement « mous » (par exemple Cd(II)) par rapport à des ions métalliques plus « durs » comme Ca(II) ou Mg(II) ($\Delta\log_\beta$=4). Il a également remarqué que les constantes de stabilité étaient particulièrement élevées dans le cas où le rayon ionique était de l'ordre de 1Å (ordre de grandeur du rayon ionique des actinides). Cette préférence pour les cations de taille importante provient de la formation de cycles chélates à 5 chaînons, idéals pour favoriser la chélation de cations de rayon ionique d'environ 1Å (longueur de liaison associée ≈ 2,5 Å) (Figure 19).[97,101,102,103]

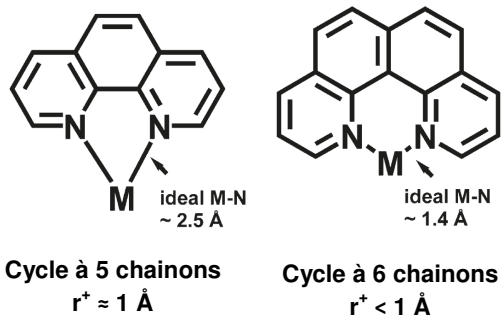


Figure 19 : Cycles chélates favorables pour obtenir une sélectivité selon la taille des cations métalliques

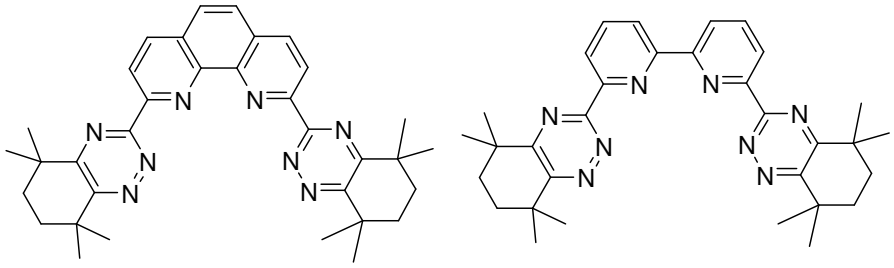
Des complexes de type **pyphen**-Pt(II),[104,105] **pyphen**-Ru(II)[106] ou encore **pyphen**-Mn(II)[107] ont également été décrits mais seulement dans le cas de l'étude de leurs propriétés photophysiques. A notre connaissance, aucune donnée thermodynamique de complexation n'est disponible pour ce type de ligand.

Propriétés extractantes vis-à-vis des actinides

La 1,10-phénanthroline fait partie des premiers ligands étudiés pour la séparation actinide(III)/lanthanide(III). En extraction, couplé à un acide synergique (acide pelargonique), le facteur de séparation obtenu est environ de 17-18 à partir d'une solution nitrique diluée.[108]

Par ailleurs, comme décrit au paragraphe 2.4, des ligands de type phénanthroline-amide se sont révélés être de bons extractants sélectifs des actinides.[84]

En 2011, Lewis *et al.*[90] ont étudié les propriétés extractantes du ligand **BTPhen**, analogue rigide du ligand **CyMe$_4$BTBP** (Figure 20) pour la séparation An(III)/Ln(III).



BTPhen **CyMe$_4$BTBP**

Figure 20 : Structure du ligand **BTPhen**

Le ligand **BTPhen** est un très bon extractant de l'américium(III) dans le *n*-octanol (D_{Am} > 1000 pour une extraction à partir d'une phase aqueuse HNO_3 3M) et présente une sélectivité An(III)/Ln(III) très élevée ($FS_{Am/Eu}$ = 250). L'extraction de l'américium(III) par ce ligand est environ 100 fois supérieure à l'extraction par le ligand **CyMe$_4$BTBP**. De plus, sa cinétique d'extraction est significativement plus rapide, principalement grâce à la préorganisation de sa structure mais également car la concentration en ligand à l'interface est élevée en raison de sa polarité élevée et de sa forte capacité à coordiner l'eau.

2.5.2. Motifs 2-R-4,6-dipyridyl-[1,3,5]triazine (Rdptz)

Complexation de métaux par les ligands de type **Rdptz**

Les ligands de type **Rdptz** ont été largement étudiés pour la complexation de métaux de transitions et des éléments *f*. De nombreux complexes de Fe(II),[109] Cu(II),[110] Ru(II),[111,112,113] Pt(II),[114] ou encore Ln(III),[115,116] sont décrits en association avec **tptz**, **Ph-dptz** ou **adptz** principalement pour leurs propriétés photophysiques (complexes luminescents). Outre la basicité de ces ligands (déjà mentionnée au paragraphe 2.1.2), les propriétés thermodynamiques de complexation pour Eu(III) et Am(III) ont été étudiées pour **adptz**[35,65] et **tptz**[65] dans un milieu MeOH-eau 75:25 (Tableau 8).

Ligand	log K_{1Eu}	log K_{1Am}	ref
tpy	2,5	3,4	[65]
tptz	3,6	3,5	[65]
adptz	4,6	5,8	[35,65]

Tableau 8 : Données obtenue en complexation pour **tpy**, **tptz** et **adptz** (milieu chlorure, MeOH-eau 75:25, 21°C)

Les résultats permettent de mettre en évidence que le groupement porté par la triazine a une influence sur les propriétés du ligand. En effet, le groupement NH_2, groupement électrodonneur, permet d'obtenir un ligand plus complexant des éléments *f* en comparaison du

groupement pyridine plutôt électroattracteur. En revanche, ces deux représentants de la famille triazine ont une affinité supérieure pour les éléments *f* que **tpy**.

Propriétés extractantes vis-à-vis des actinides

Divers ligands de la famille **Rdptz** ainsi que leurs propriétés extractantes des actinides ont déjà été présentés au paragraphe 2.1.2. Ces extractants sont capables d'extraire efficacement et sélectivement les actinides(III) mais seulement en présence d'un acide carboxylique lipophile co-extractant et en milieu faiblement acide.

Une étude réalisée sur des analogues plus lipophiles de l'**adptz** ont permis de montrer que la modification du groupement porté par la triazine permettait également de moduler les propriétés extractantes du ligand.[64] En effet, le ligand **hept-adptz** (Figure 21), présentant une sélectivité comparable à **adptz** ($FS_{Am/Eu} \approx 10$), extrait deux fois moins efficacement Am(III) et Eu(III) dans des conditions similaires.

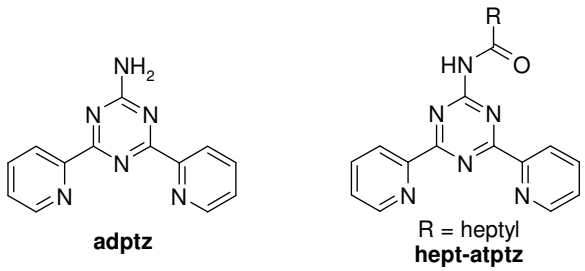


Figure 21 : Structure d'un analogue lipophile de **adptz**

Ainsi, comme observé dans le cas de la complexation, il semble que l'introduction d'un groupement à effet électronique attracteur (ici le groupement amide) diminue les capacités extractantes du ligand considéré.

2.5.3. Conclusion

Les ligands de type **dipyphen** ont donc été choisis en raison, d'une part, du nombre d'azotes coordinants, et d'autre part car la rigidification du système devrait permettre de favoriser la complexation et l'extraction des actinides. Quant aux ligands de type **pyphen**, ils ont été retenus pour vérifier l'importance de la fonctionnalisation par des fonctions amide et pour les comparer avec les ligands **tpy-diamides** qui contiennent également trois atomes d'azotes.

Enfin, les ligands de type **R-dptz** ont été sélectionnés pour leur affinité reconnue avec les actinides mais également pour étudier l'effet du groupement porté en position 2 de la triazine sur les propriétés du ligand (groupement électroattracteur *vs* électrodonneur). Le choix de ces groupements R sera orienté en fonction des facilités de synthèse.

CHAPITRE II : SYNTHESE DE NOUVEAUX LIGANDS

1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la mise au point de la synthèse de nouveaux ligands bifonctionnels constitués d'une partie polyaromatique azotée fonctionnalisée par un ou deux motifs amide. La stratégie employée est commune aux différentes familles de ligands ciblées : 2-pyridyl-[1,10]phénanthroline (**pyphen**), 2,9-dipyridyl-[1,10]phénanthroline (**dipyphen**), 2-amino-4,6-dipyridyl-[1,3,5]triazine (**adptz**), 2-phényl-4,6-dipyridyl-[1,3,5]triazine (**phdptz**) et 2-trifluorométhyl-4,6-dipyridyl-[1,3,5]triazine (**tfdptz**). Le schéma rétrosynthétique général, présentant la stratégie utilisée pour toutes les familles de ligands, est illustré dans le Schéma 3. Les groupements amide sont introduits dans la dernière étape à partir d'un intermédiaire clé constitué du motif polyaromatique azoté fonctionnalisé par un ou deux acides carboxyliques. Cette fonction acide est obtenue par oxydation d'un groupement méthyle en position α de l'azote d'un cycle pyridinique du motif polyaromatique.

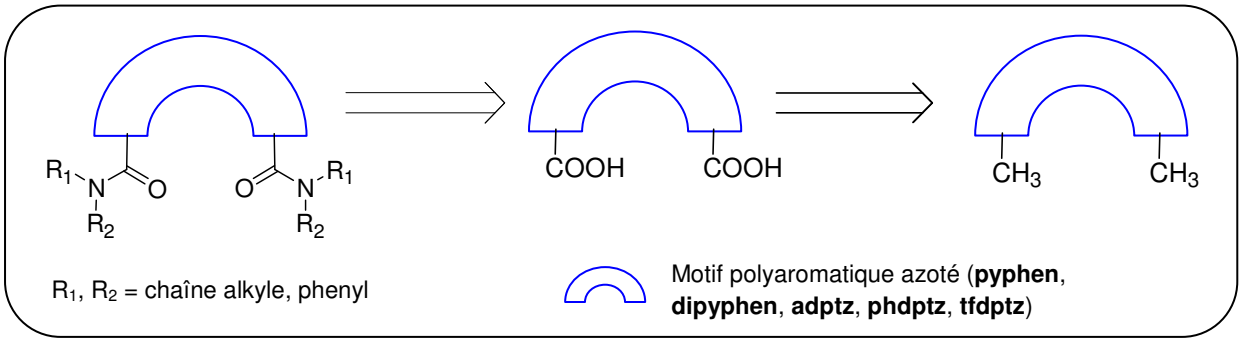


Schéma 3 : Schéma rétrosynthétique général

Dans le cas des familles **adptz** et **phdptz**, une alternative de synthèse a été utilisée (Schéma 4). Le motif triazine est construit par condensation entre deux dérivés nitriles et un composé amidine. Les dérivés nitriles sont des motifs cyano-pyridines fonctionnalisés par des groupements amide introduits à partir de précurseurs acides carboxyliques.

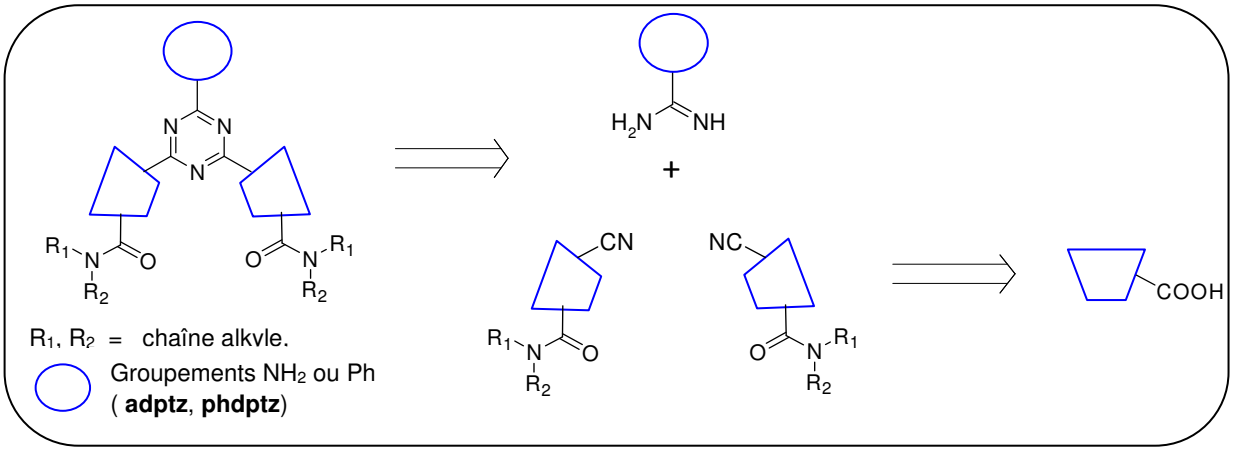


Schéma 4 : Schéma rétrosynthétique adptz et phdptz

Pour les familles comportant un motif phénanthroline (**pyphen** et **dipyphen**), deux séries de ligands ont été synthétisés : une série appelée « série symétrique » comportant deux motifs amido-pyridyles et une série appelée « série dissymétrique » comportant un seul motif amido-pyridyle (Figure 22). En revanche, pour les familles comportant un motif triazine (**adptz**, **phdptz** et **tfdptz**), seules les séries symétriques ont été synthétisées.

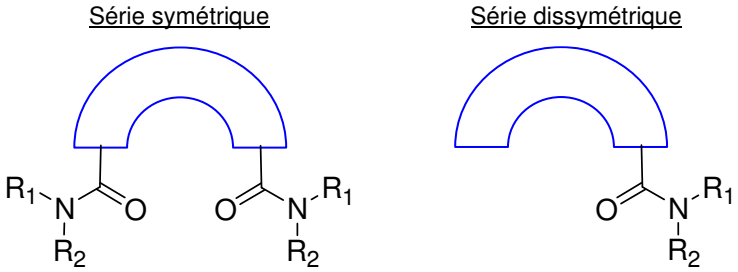


Figure 22 : Séries de ligands symétriques et dissymétriques

Diverses natures de groupement ont été introduits sur les azotes des fonctions amide :

- pour les études en phase homogène, $R_1 = R_2$ = éthyle ou R_1 = éthyle et R_2 = phényle
- pour les études d'extraction liquide-liquide, des groupements plus lipophiles à longues chaînes carbonées ont été introduits de manière à augmenter la solubilité des ligands dans les diluants organiques classiques d'extraction (*n*-octanol, par exemple) avec $R_1 = R_2$ = octyle ou R_1 = hexyle et R_2 = phényle

Ce chapitre se divise en deux parties. La première sera consacrée aux voies de synthèse développées en série phénanthroline. Les ligands obtenus en série triazine et leurs voies d'obtention feront l'objet de la seconde partie.

2 Synthèse en série phénanthroline

2.1. 2-pyridyl-[1,10]-phénanthroline (pyphen)

Les ligands bifonctionnels de type 6-[1,10]-phénanthrolin-2-yl-pyridine-2-carboxamide **1** (série **pyphen**) sont préparés suivant le Schéma 5 à partir du monoacide **2**, lui-même obtenu par oxydation de la méthyl-pyridyl-phénanthroline **3**.

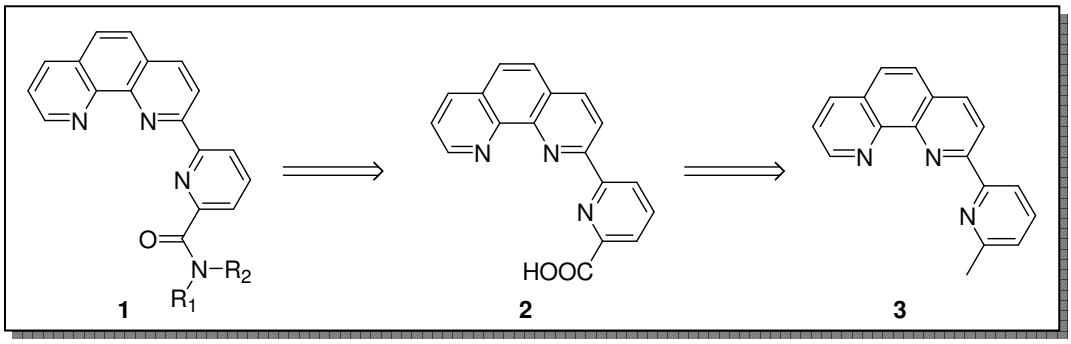


Schéma 5 : Rétrosynthèse des ligands bifonctionnels **pyphen 1**

2.1.1. Données bibliographiques

D'après la littérature, deux voies de synthèses pourraient être appliquées à la synthèse de l'intermédiaire 2-(6-méthylpyridin-2-yl)-[1,10]-phénanthroline **3.**

Une première approche consiste à utiliser la réaction de Friedländer[117] qui permet de former le motif phénanthroline par construction du 2nd cycle pyridinique par aldolisation suivi de la cyclisation de l'intermédiaire formé. Selon ce principe, Thummel a décrit la synthèse de la 2-pyridin-[1,10]-phénanthroline **6** à partir du 8-amino-7-quinolinecarbaldéhyde **4** et de l'acétylpyridine **5**, dans l'éthanol, en présence de potasse à reflux pendant 18h avec un rendement de 75% (Schéma 6).[118]

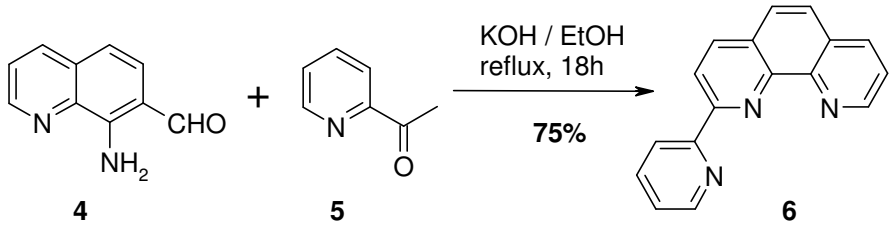


Schéma 6 : Réaction de Friedländer

L'inconvénient de cette méthode réside dans la préparation du 8-amino-7-quinolinecarbaldéhyde **4** qui nécessite 6 étapes de synthèse avec un rendement de 30% à partir de la 8-hydroxyquinoline **7** (Schéma 7).

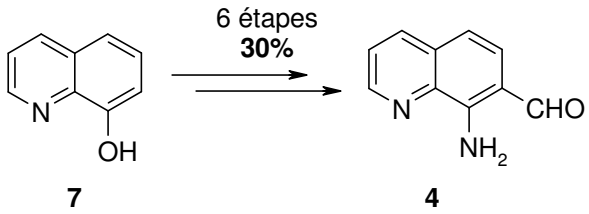


Schéma 7 : Synthèse du 8-amino-7-quinolinecarbaldéhyde **4**

Une deuxième approche, décrite par Oshige, permet d'obtenir, en une seule étape, la 2-(6-méthylpyridin-2-yl)-[1,10]phénanthroline **3** à partir de [1,10]-phénanthroline commerciale **8** et de 2-méthyl-6-bromopyridine, toutes deux commerciales, avec un rendement de 54% (Schéma 8).[119] La méthylpyridine lithiée **9**, formée à partir de la 2-méthyl-6-bromopyridine en présence de *n*-BuLi dans le THF à -78°C pendant 20 min, réagit tout d'abord avec la phénanthroline commerciale dans le THF à -78°C pendant 3h. Un traitement par NaClO pendant une nuit, permet d'obtenir le produit attendu **3**, par oxydation puis réaromatisation.

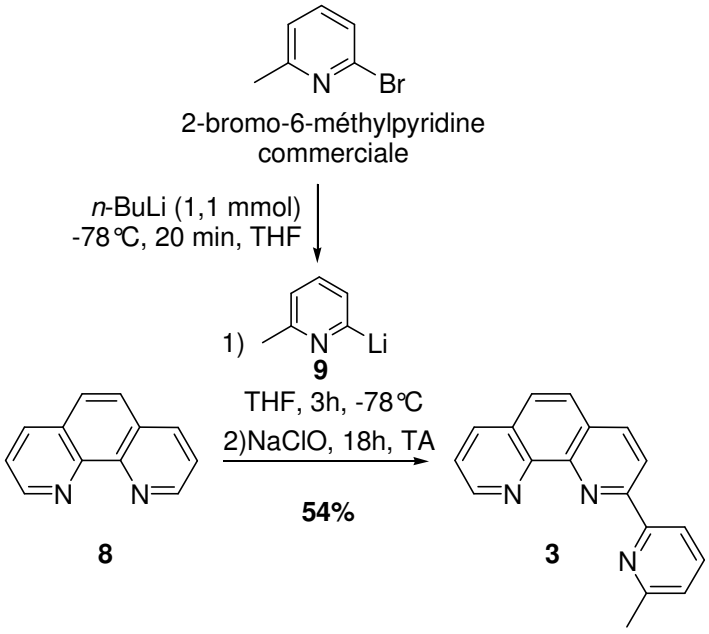


Schéma 8 : Synthèse à partir de la 1,10-phénanthroline **8** (protocole de Oshige)

C'est cette dernière voie qui a été choisie pour réaliser la synthèse de l'intermédiaire **3** car elle permet d'obtenir le produit attendu en un minimum d'étapes et avec des produits de départs facilement accessibles. Cependant, le traitement utilisé par Oshige pour cette réaction a été modifié en s'inspirant du protocole de Sauvage qui décrit l'introduction de divers groupements alkyles ou aryles sur la 1,10-phénanthroline en position 2 et 9 selon la même voie de synthèse. L'exemple de la synthèse de la 2-(4-methoxyphén-2-yl)-[1,10]-phénanthroline **10** réalisée par ce protocole avec un rendement de 70 % est décrit sur le Schéma 9.[120]

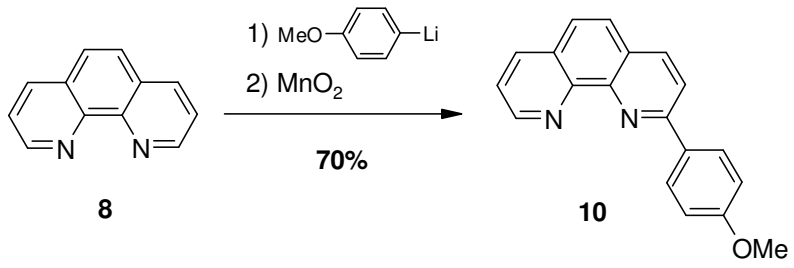


Schéma 9 : Fonctionnalisation de la 1,10-phénanthroline (protocole de Sauvage)

Après une hydrolyse et une extraction du milieu réactionnel pour éliminer l'excès de lithien, l'oxydation est réalisée ici par MnO_2, car la ré-aromatisation de l'intermédiaire chargé formé (Figure 23) est plus efficace et les rendements sont ainsi améliorés.

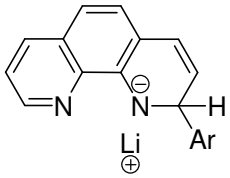


Figure 23 : Intermédiaire de la réaction d'arylation du cycle phénanthroline

2.1.2. Application à la synthèse de la 2-(6-méthylpyridin-2-yl)-[1,10]phénanthroline

Cette stratégie a été mise en œuvre pour réaliser la synthèse de la 2-(6-méthylpyridin-2-yl)-[1,10]-phénanthroline **3** (Schéma 10). La méthylpyridine lithiée **9** réagit avec la phénanthroline commerciale **8** à -78°C pendant 3h. Après hydrolyse de l'excès de lithien et extraction de la phase aqueuse au dichlorométhane, MnO_2 permet de réaliser la ré-aromatisation de l'intermédiaire formé, aboutissant au produit attendu avec un rendement de 82%.

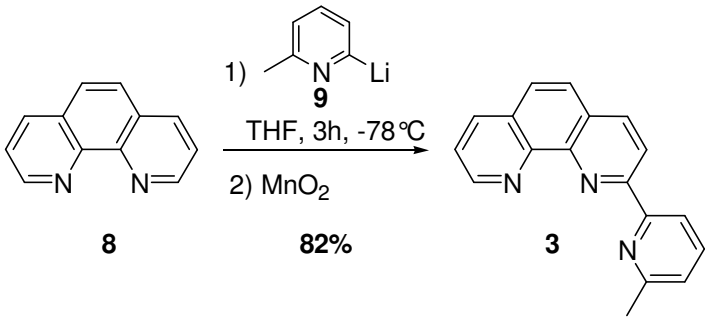


Schéma 10 : Synthèse de la 2-(6-methylpyridin-2-yl)-[1,10]phenanthroline

2.2. 2,9-dipyridyl-[1,10]phénanthroline (dipyphen)

Suivant un schéma rétrosynthétique similaire à la série **pyphen** présentée sur le Schéma 5, les ligands bifonctionnels de type 6,6'-([1,10]phénanthrolin-2,9-diyl-)bis-2-pyridinecarboxamide

11 (série **dipyphen**) ont été préparés à partir du monoacide **12** lui-même obtenu par oxydation de la diméthyl-pyridyl-phénanthroline **13** (Schéma 11).

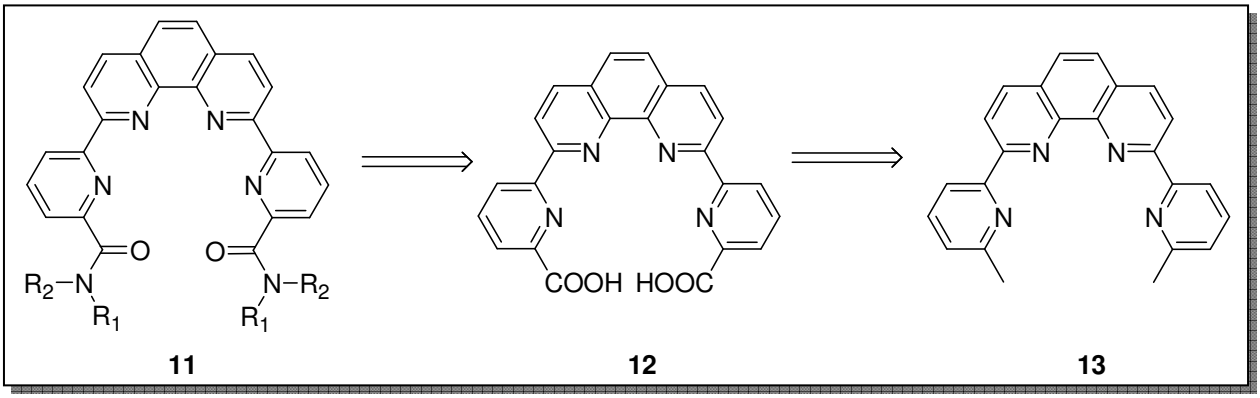


Schéma 11 : Rétrosynthèse des ligands bifonctionnels **dipyphen 11**

2.2.1. Données bibliographiques

Comme dans le cas précédent, il existe, d'après la littérature, deux stratégies pour fonctionnaliser de façon symétrique une [1,10]-phénanthroline en position 2 et 9 par des cycles aromatiques.

La première stratégie décrite par Schmittel[94] reprend la stratégie utilisée en série dissymétrique. Cette méthode consiste à faire réagir la [1,10]-phénanthroline **8** une première fois avec l'aryl-lithien correspondant, suivi par une hydrolyse et la ré-aromatisation de l'intermédiaire formé par ajout de MnO_2 (Schéma 12). L'espèce monoarylée **14** est alors engagée en présence d'un autre équivalent d'aryl-lithien puis, après hydrolyse, l'intermédiaire est ré-aromatisé pour obtenir la phénanthroline **15** disubstituée en position 2 et 9.

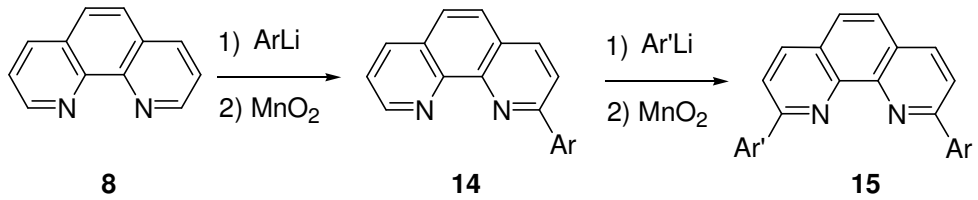


Schéma 12 : Biarylation d'une 1,10-phénanthroline en position 2 et 9

L'arylation simultanée en position 2 et 9 ne peut être menée à bien par cette méthode car l'intermédiaire chargé, qui se forme après la première arylation (Figure 23, § 2.1.1), est fortement enrichi en électrons ce qui défavorise une nouvelle attaque nucléophile en position 9. La ré-aromatisation du cycle est donc nécessaire avant une nouvelle étape de substitution.

Shmittel a démontré que sa méthode était applicable pour divers groupements aryliques plus ou moins encombrés de type phényle, naphtyle et anthracényle (Tableau 9). Il a cependant

remarqué que la 2ème substitution dépendait fortement de l'encombrement stérique du groupement introduit lors de la deuxième arylation. Ainsi, un groupement moins encombré (type phényle, entrée **(2)**) sera plus facilement introduit qu'un groupement stériquement encombré (type anthracényle, entrée **(4)**).

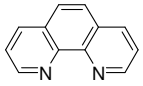
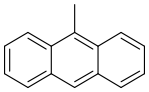
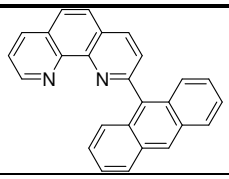
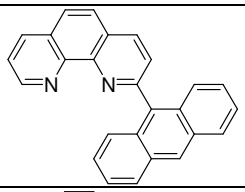
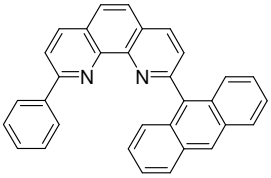
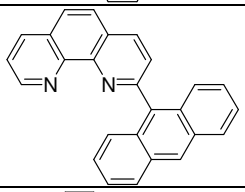
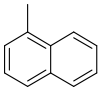
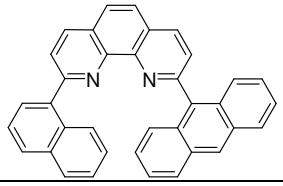
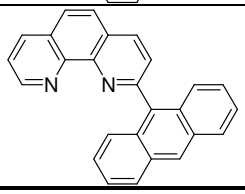
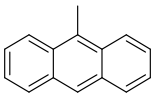
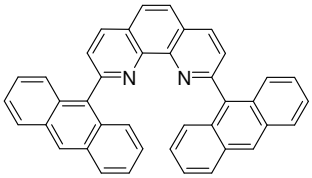
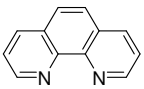
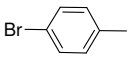
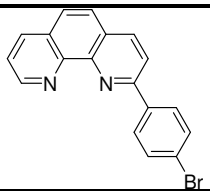
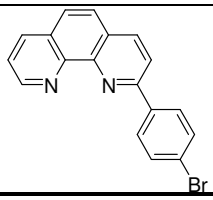
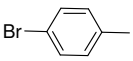
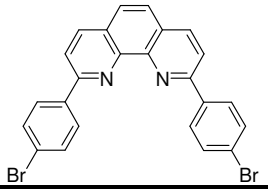
Entrée	Produit de départ	Ar ou Ar'	Produit 14 ou 15	Rend^{t} (%)	Ref
(1)				67%	[94]
(2)				64%	
(3)				25%	
(4)				21%	
(5)				82%	[121]
(6)				88%	

Tableau 9 : Exemples de biarylation d'une 1,10-phénanthroline en position 2 et 9

Cette stratégie en 2 étapes a également été utilisée par Dietrich-Buchecker pour la substitution en position 2 et 9 de la [1,10]-phénanthroline **8** par le groupement 1,4-dibromophényle.[121] Les deux substitutions sont réalisées successivement avec des rendements respectifs de 82% et 88% (entrées **(5)** et **(6)**).

Cependant, à notre connaissance, cette méthodologie n'a pas été mise en œuvre pour l'introduction de groupements hétéroaromatiques, et en particulier pyridiniques, pour une disubstitution en position 2 et 9 de la phénanthroline.

En revanche, une deuxième stratégie développée par Zong,[95] permet de fonctionnaliser la 2,9-dichloro-[1,10]-phénanthroline **16** par des 2-pyridines en utilisant une méthode de couplage pallado catalysées de Stille. L'obtention de la 2,9-(pyridin-2-yl)-[1,10]phénanthroline **17** en présence de tributylstannylpyridine et d'un catalyseur au Pd^0 dans le toluène est décrite avec un rendement de 62% (Schéma 13).

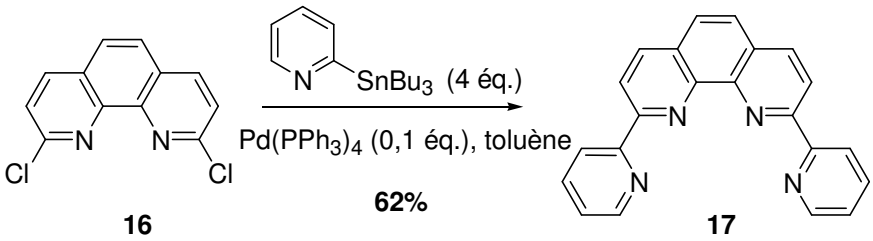


Schéma 13 : Fonctionnalisation de la 2,9-dichloro-1,10-phénanthroline **16**

En 2008, Zhang a validé cette méthode pour divers groupements hétéroaromatiques (pyridines substituées et imidazoles) et a obtenu les produits de couplage correspondants avec des rendements de 50% à 85% (Tableau 10).[122]

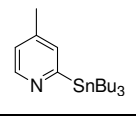
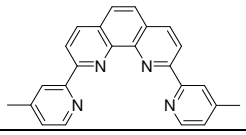
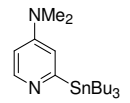
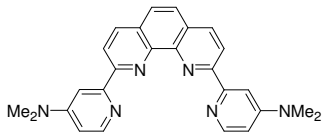
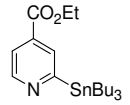
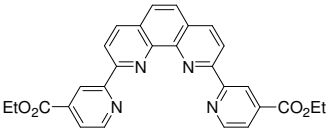
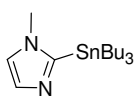
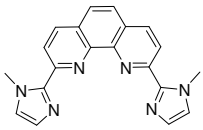
Aromatique stannylé	**Produit de couplage**	**Rend^t (%)**
		74%
		50%
		71%
		85%

Tableau 10 : Fonctionnalisation de la 2,9-dichloro-1,10-phénanthroline **16** par divers groupements hétéroaromatiques

2.2.2. Application à la synthèse de la 2,9-(6-méthylpyridin-2-yl)-[1,10]phénanthroline

Les deux stratégies présentées précédemment ont été mises en œuvre pour réaliser la synthèse de la 2,9-(6-méthylpyridin-2-yl)-[1,10]-phénanthroline **13**.

La stratégie de Schmittel a d'abord été testée (Schéma 14). Après l'addition du lithien de la 2-bromo-6-méthylpyridine sur la 1,10-phénanthroline **8**, une deuxième substitution nucléophile sur la 2-(6-méthylpyridin-2-yl)-[1,10]-phénanthroline **3** est réalisée en présence de ce même lithien. Le produit attendu **13** est obtenu avec un rendement de 41% soit 34% sur deux étapes à partir de la phénanthroline commerciale **8**.

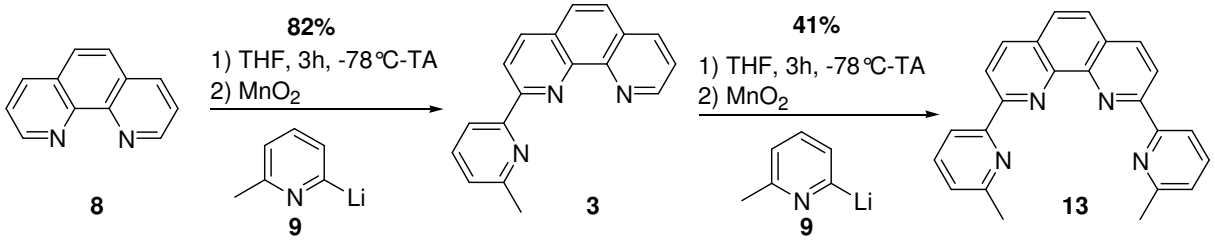


Schéma 14 : Synthèse de la 2,9-(6-méthylpyridin-2-yl)-[1,10]phénanthroline **13**

Cependant, cette deuxième substitution est peu reproductible et le rendement n'a pu être amélioré. De plus, le rendement chute de manière significative (< 20%) pour des quantités supérieures au gramme, ce qui limite la poursuite de la synthèse.

Il convient de noter cependant l'intérêt de cette stratégie car elle permet l'accès à des phénanthrolines symétriques en seulement 2 étapes de synthèse. Elle pourrait également permettre d'introduire des groupements différents en position 2 et en position 9 de la phénanthroline donnant ainsi accès à des composés dissymétriques.

La stratégie de Zong a ensuite été appliquée à la synthèse de la 2,9-(6-méthylpyridin-2-yl)-[1,10]-phénanthroline **13**. La préparation de la 2,9-dichloro-[1,10]-phénanthroline **16** est nécessaire préalablement à l'étape de couplage de Stille. La voie de synthèse retenue est décrite en trois étapes par Yamada[123] (Schéma 15). La phénanthroline commerciale est traitée par un large excès de 1,3-dibromopropane dans le nitrobenzène à 120°C pendant 4h. Après recristallisation dans un mélange EtOH / H_2O (75:25), le sel **18**, obtenu avec un rendement de 98%, est oxydé en diione **19** par ajout de $K_3Fe(CN)_6$ dans une solution aqueuse basique (NaOH) à 0°C. Cette étape est limitante pour la synthèse car les rendements n'excèdent pas 40% et chute lors du passage à des quantités supérieures au gramme. La

chloration de la dione **19** est effectuée en présence de 2 éq. de PCl_5 dans le $POCl_3$ à 110°C pour obtenir la 2,9-dichloro-[1,10]phénanthroline **16** avec un rendement de 88%.

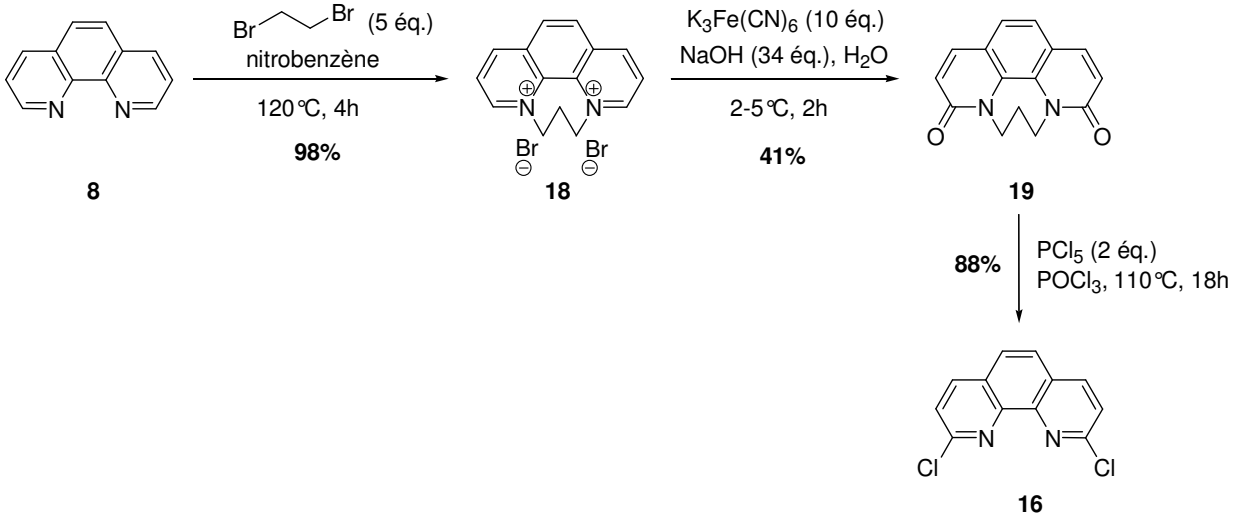


Schéma 15 : Synthèse de la 2,9-dichloro-[1,10]phénanthroline **16**

En parallèle, la 2-méthyl-6-(tributylstannyl)pyridine **20** est préparée d'après les conditions décrites dans la littérature[124,125] à partir de la 2-bromo-6-méthylpyridine (Schéma 16).

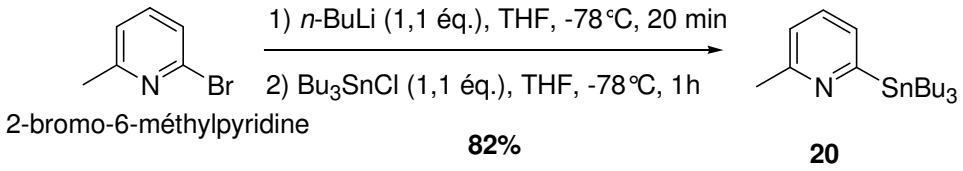
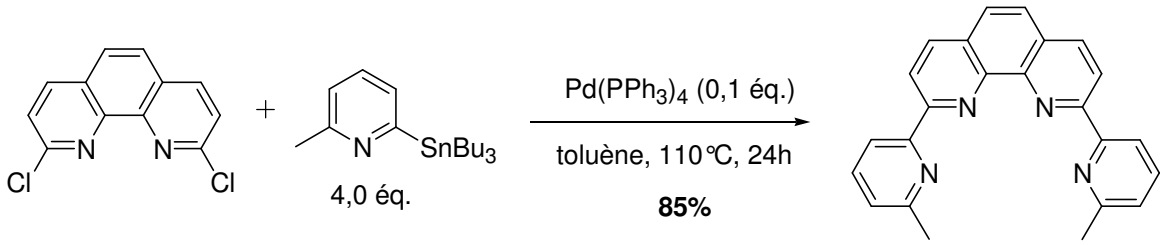


Schéma 16 : Synthèse de la 2-méthyl-6-(tributylstannyl)pyridine **20**

L'organolithien correspondant est tout d'abord formé par un échange brome-lithium avec du *n*-butyllithium dans le THF à -78°C pendant 30 minutes. Du Bu_3SnCl distillé est ensuite ajouté lentement à la solution de lithien et le milieu réactionnel est agité à -78°C pendant une heure. La 2-méthyl-6-(tributylstannyl)pyridine est alors obtenue avec un rendement de 82% (après distillation au Kugelrohr).

La dichlorophénanthroline **16** et la 2-méthyl-6-(tributylstannyl)pyridine **20** sont ensuite engagées dans un couplage de Stille catalysé par un complexe palladié $Pd(PPh_3)_4$. Après 24h de réaction à reflux dans le toluène, la 2,9-(6-méthylpyridin-2-yl)-[1,10]-phénanthroline **13** est obtenue avec un rendement de 85%, soit un rendement global de 25% sur 5 étapes (Schéma 17).



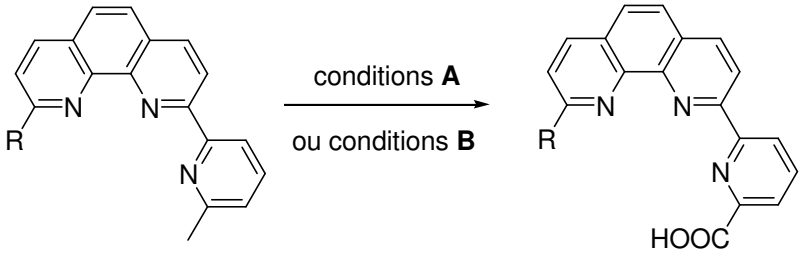
16 **20** **13**

Schéma 17 : Synthèse de 2,9-(6-methylpyridin-2-yl)-[1,10]phenanthroline

2.3. Oxydation des groupements méthyle

Les méthylpyridinyl-[1,10]-phénanthrolines **3** et **13** sont ensuite oxydées pour former les acides correspondants **2** et **12**. Il existe différents agents capables d'oxyder une méthyl-pyridine en acide picolinique : l'oxyde de chrome CrO_3,[126] l'oxyde de sélénium SeO_2,[127] le permanganate de potassium $KMnO_4$[128,129] ou encore le *tert*-butanoate de potassium tBuOK associé à un bullage de dioxygène.[130]

Deux de ces méthodes ont été testées pour l'oxydation des méthylpyridinyl-[1,10]-phénanthrolines **3** et **13** (Schéma 18). Dans le cas de la 2-(6-méthylpyridin-2-yl)-[1,10]-phénanthroline **3**, l'oxyde de chrome (VI) a tout d'abord été utilisé d'après les conditions décrites dans la littérature par Cooper *et al.*[126] (pour l'oxydation de la 5-nitro-6-methylpyridine). Cependant, cette méthode n'a pas permis d'obtenir l'acide **2** attendu (Tableau 11).



3 R = H
13 R = méthylpyridyl

2 R = H
12 R = pyridyl-COOH

Schéma 18 : Oxydation des méthylpyridinyl-[1,10]phenanthrolines

Phénanthroline de départ	**Produit final**	**Rendement**	
		conditions **A** : CrO_3 (3 éq.) / H_2SO_4 conc. 0°C puis TA pdt 40h	conditions **B** : SeO_2 (4 éq./CH_3) pyridine, reflux, 5 jours
3	**2**	0%	52 %
13	**12**	non réalisé	98 %

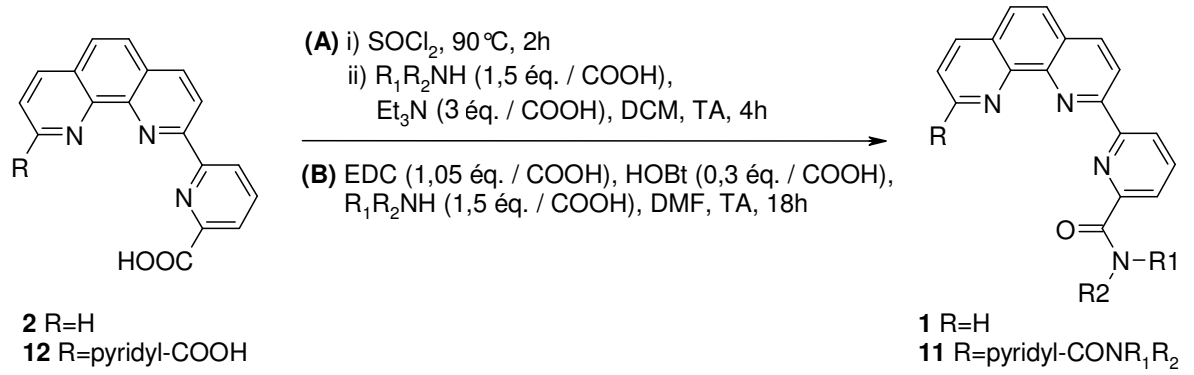
Tableau 11 : Conditions d'oxydation testées pour les ligands en série phénanthroline

L'oxyde de sélénium a également été utilisé en tant qu'agent oxydant en utilisant les conditions décrites par Adamczyk *et al.*[127] (pour l'oxydation de la 2,5-lutidine). Les méthylpyridinyl-[1,10]-phénanthrolines **3** et **13** réagissent pendant 5 jours avec 4 éq. de SeO_2 par groupement méthyle à reflux dans la pyridine (Tableau 11). Les acides **2** et **12** sont ensuite obtenus par précipitation dans le dichlorométhane avec des rendements respectifs de 52% et 98%. Cependant, des résidus de sélénium contaminent le produit final. Ils n'ont pas pu être éliminés totalement, principalement à cause de la faible solubilité des acides carboxyliques dans les solvants organiques usuels. Cependant, cette méthode présente l'avantage de produire les acides attendus avec des rendements satisfaisants.

2.4. Introduction des fonctions amide

A partir des acides **2** et **12** synthétisés en voie phénanthroline, les fonctions amide sont introduites par couplage peptidique en présence d'une amine.

Plusieurs fonctions amine ont été introduites sur chacun des intermédiaires dissymétrique **2** et symétrique **12** en faisant varier la nature et la longueur des substituants. Deux conditions opératoires différentes ont été testées pour cette dernière étape (Schéma 19).



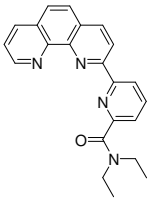
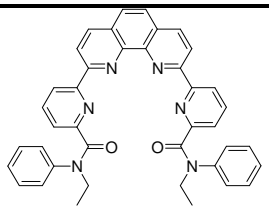
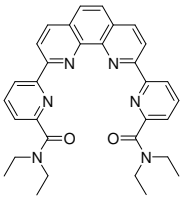
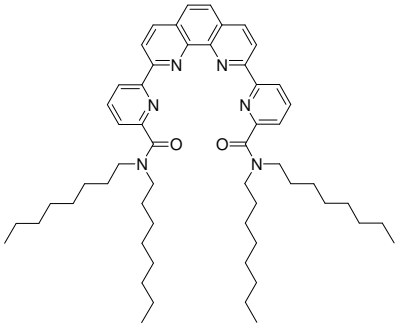
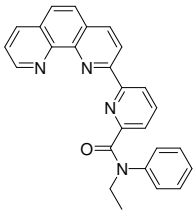
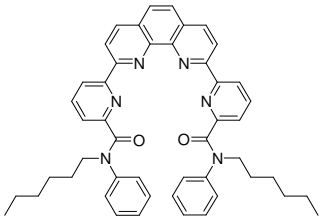
2 R=H
12 R=pyridyl-COOH

1 R=H
11 R=pyridyl-CONR$_1$R$_2$

Schéma 19 : Introduction des fonctions amide en série phénanthroline

Dans les conditions **A**, l'acide carboxylique est activé sous forme de chlorure d'acide en présence de chlorure de thionyle à 90°C pendant 2h. Puis, après évaporation du $SOCl_2$ en excès et reprise du résidu obtenu dans du dichlorométhane, le milieu est neutralisé par de la triéthylamine. L'amine désirée est alors introduite et le milieu réactionnel agité à TA (température ambiante) pendant 4h sous atmosphère inerte. L'autre méthode utilisée (conditions **B**) est une méthode de couplage peptidique directe, réalisée à TA dans le DMF pendant 18h, à l'aide d'hydrochlorure de 1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide (EDC) en tant qu'agent de couplage, en combinaison avec le 1-hydroxybenzotriazole (HOBt)

qui joue le rôle de catalyseur basique.[131] Quatre amines différentes (diéthylamine, *N*-éthyaniline, dioctylamine, *N*-hexylaniline) ont ainsi été introduites à partir des acides précédemment obtenus. Les six ligands synthétisés sont représentés dans le Tableau 12 avec les rendements obtenus en fonction des conditions utilisées.

Structure	Conditions et rd[t]	Structure	Conditions et rd[t]
 **PyPhenDiEt**	**(A) 32%** **(B) 34%**	 **DiPyPhenEtPh**	**(A) 31%**
 **DiPyPhenDiEt**	**(A) 52%** **(B) 15%**	 **DiPyPhenDiOct**	**(A) 58%**
 **PyPhenEtPh**	**(A) 52%**	 **DiPyPhenHexPh**	**(A) 58%**

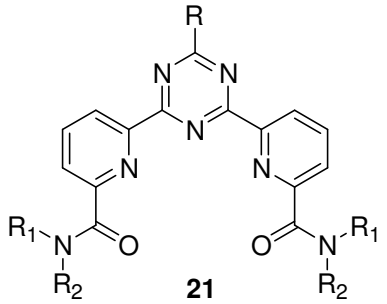
(A) i) $SOCl_2$, 90°C, 2h, ii) R_1R_2NH (1,5 éq./COOH), Et_3N (6 éq./COOH), DCM, TA, 4h
(B) EDC (1,05 éq.COOH), HOBt (0,3 éq./COOH), R_1R_2NH (1,5 éq./COOH), DMF, TA, 18h

Tableau 12 : Bilan des amides synthétisés en série phénanthroline

Les ligands **PyPhenDiEt** et **DiPyPhenDiEt** ont été synthétisés en utilisant les conditions **A** et **B** décrites. Si dans le cas de **PyPhenDiEt**, les rendements sont comparables (de l'ordre de 30%), dans le cas de **DiPyPhenDiEt**, le rendement obtenu est meilleur lorsque l'acide est préalablement activé en chlorure d'acide (52%) par rapport aux conditions de couplage peptidique (15%). Ces observations nous ont amenés à utiliser systématiquement les conditions **A** pour les autres ligands de cette série. Les rendements obtenus varient de 31% à 58%.

3 Synthèse en série dipyridyl-*s*-triazine

Nous nous sommes ensuite intéressés à la synthèse des 4,6-dipyridyl-1,3,5-triazines **21** (Figure 24). L'objectif principal de cette série est de réaliser la synthèse de divers ligands dont les groupements R, en position 2 de la triazine, présentent des effets électroniques donneurs ou attracteurs marqués. Divers groupements ont été envisagés : amino (NH_2), trifluorométhyle (CF_3), phényle (Ph), halogène (Cl, Br ou I) ou encore méthoxy (OMe).



21

Figure 24 : Structure des ligands ciblés en série dipyridyl-triazines

Comme pour la série phénanthroline, la voie de synthèse imaginée passe par la formation d'un intermédiaire di-méthylpyridyl-triazine fonctionnalisé par le groupement R désiré. Les substituants méthyle devront ensuite être oxydés en acides carboxyliques puis couplés avec l'amine choisie.

Plusieurs voies d'obtention d'intermédiaires dipyridyl-triazines (fonctionnalisés ou non en position 2 des pyridines) sont décrites dans la littérature, mais pour un nombre très limité de groupements R présent sur la triazine centrale. Pour obtenir l'intermédiaire di-méthylpyridyl-triazine **22** désiré, plusieurs stratégies de synthèse décrites ci-après ont été mises en œuvre en reproduisant ou en s'inspirant des données de la littérature.

La première voie envisagée (VOIE A) met en jeu une étape de couplage C-C pallado-catalysée à partir de pyridines métallées **24** et de la 1,3,5-trichloro-2,4,6-triazine commerciale **23**, fonctionnalisée ou non en position 2 par un groupement R (Schéma 20). Cette méthode a été, dans un premier temps, envisagée car elle permettait de développer une méthode générale, en peu d'étapes, et applicable aux divers groupements R envisagés. De plus, de nombreux couplages entre des chlorotriazines et des partenaires aryliques ou hétéroaryliques étaient décrits avec succès dans la littérature.

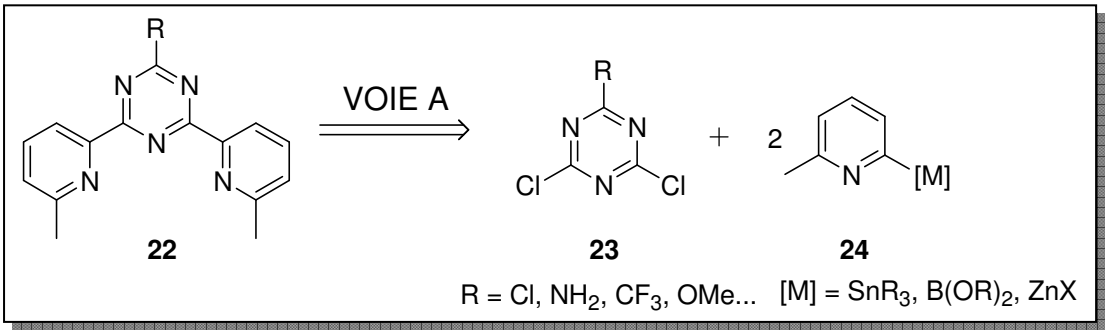


Schéma 20 : Synthèse de la 2,4-bis-(6-méthyl-pyridin-2-yl)-[1,3,5]triazine **22**, VOIE A Schéma rétrosynthétique

La deuxième voie de synthèse envisagée (VOIE B), présentée dans le Schéma 21, est basée sur une réaction de condensation entre deux 2-cyano-6-méthylpyridines **25** et le partenaire nitrile désiré **26**, activé par un groupement de type amine (représenté par XY sur le schéma). Cependant, cette méthode n'est appliquée dans la littérature que pour un nombre limité de groupements R (NH_2, OH et Ph ou des dérivés de groupements Ph).

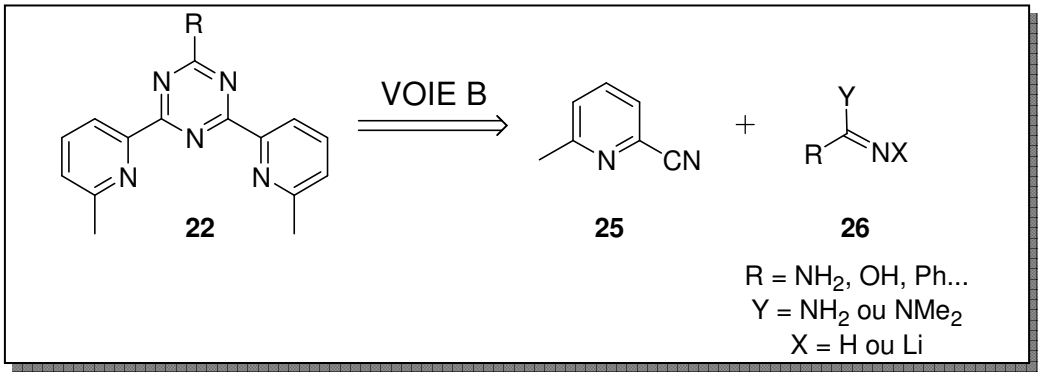


Schéma 21 : Synthèse de la 2,4-bis-(6-méthyl-pyridin-2-yl)-[1,3,5]triazine **22**, VOIE B Schéma rétrosynthétique

Une troisième voie de synthèse (VOIE C) a été développée pour la synthèse des intermédiaires 2,4-bis-(6-méthyl-pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine **22** (Schéma 22). La formation de la triazine se fait, dans ce cas, par cyclisation entre un anhydride d'acide **27** correspondant au groupement R désiré et un intermédiaire 2,4-dipyridyl-1,3,5-triazapentadiène **28**. Cet intermédiaire est lui-même obtenu par condensation de deux cyano-pyridines **25**.

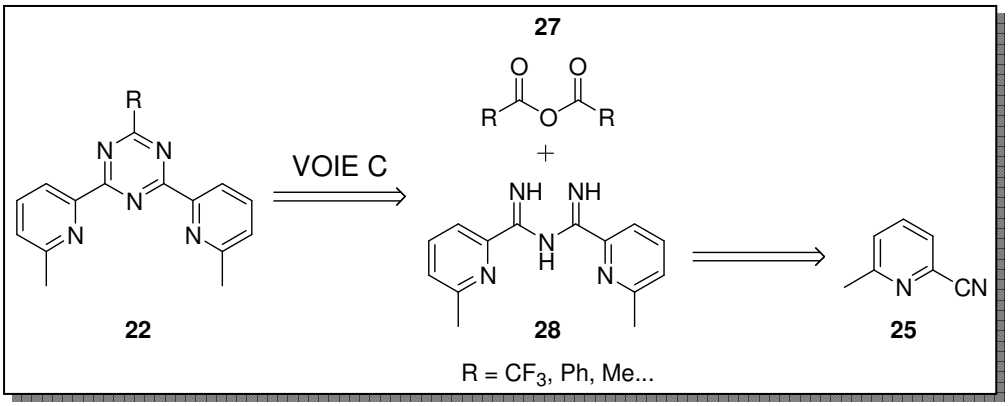


Schéma 22 : Synthèse de la 2,4-bis-(6-méthyl-pyridin-2-yl)-[1,3,5]triazine **22**, VOIE C Schéma rétrosynthétique

Cette voie peut être utilisée pour une large gamme de groupements R, excepté pour des groupements de type OMe ou Cl. Pour introduire de tels groupements, une dernière voie de synthèse (VOIE D) a été développée (Schéma 23). La triazine désirée **22** peut être obtenue par substitution nucléophile sur une chloro-dipyridyltriazine **22a**, très réactive aux attaques de nucléophiles comme des alcools, des amines, ou des halogènes. La chlorotriazine peut, quant à elle, être formée par chloration de la triazine OH **22b** (synthétisée en utilisant la VOIE B).

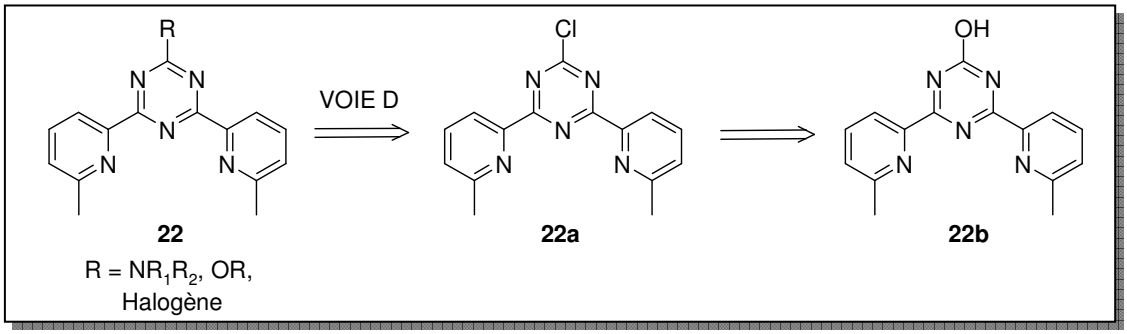


Schéma 23 : Synthèse de la 2,4-bis-(6-méthyl-pyridin-2-yl)-[1,3,5]triazine **22**, VOIE D Schéma rétrosynthétique

Dans la suite de ce paragraphe, pour chacune des stratégies décrites ci-dessus, l'optimisation des synthèses sont présentées après de brefs rappels bibliographiques.

3.1. VOIE A : Réaction de couplage C-C pallado-catalysée

Cette VOIE A a été étudiée pour pouvoir développer une synthèse généralisable à un grand nombre de groupements R. Pour cela, l'introduction des deux pyridines pourrait être réalisée par une étape de couplage C-C sur la trichloro-triazine **23a** en présence d'une quantité appropriée de pyridine métallée **24** (2 équivalents au minimum), comme décrit dans le Schéma 24. La fonctionnalisation de l'une des positions de la trichlorotriazine **23a** par un groupement R sera, dans l'idéal, réalisée après l'étape de couplage pour éviter la

multiplication des étapes (VOIE 1) mais pourra également être réalisée préalablement (VOIE 2).

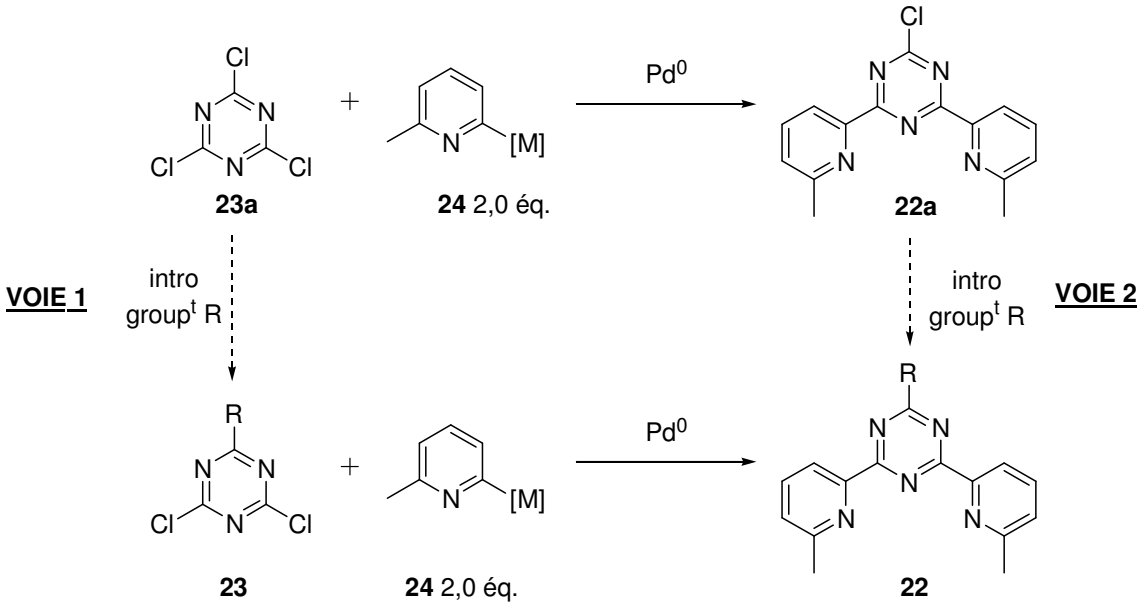


Schéma 24 : Schéma général pour le couplage C-C

3.1.1. Données bibliographiques

Divers couplages C-C entre la trichlorotriazine (ou un de ses dérivés) et des composés aromatiques ont déjà été largement décrits dans la littérature. Les couplages les plus fréquemment rencontrés sont de type Stille et Suzuki. Cependant, à notre connaissance, aucun exemple d'introduction de pyridine sur un noyau triazinique par ces deux types de couplage n'a été décrit.

Menicagli a décrit la synthèse de la 2-(3'-fluorophényl)-4,6-diméthoxy-1,3,5-triazine **30a** et de la 2-(2'-thiènyl)-4,6-diméthoxy-1,3,5-triazine **30b** par un couplage de Stille à partir de 2-chloro-4,6-diméthoxy-1,3,5-triazine **29** en présence d'un complexe au Pd dans le THF à reflux pendant 12h.[132] Les deux composés attendus ont été obtenus avec des rendements respectifs de 71% et de 86% (Schéma 25).

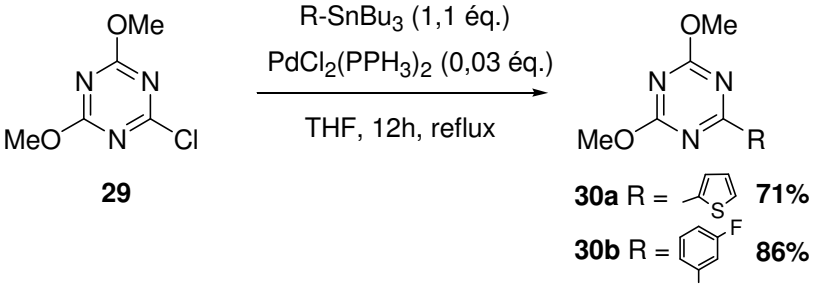


Schéma 25 : Exemple de couplage de Stille sur la 2-chloro-4,6-diméthoxy-1,3,5-triazine **29**

Plus récemment, Leriche a décrit le couplage de la 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine **23a** et du dérivé thiophène stannylé dans le toluène en présence de Pd^0 pendant 5h à reflux (Schéma 26). Le produit de tri-couplage attendu **31** a été obtenu avec un rendement de 80%.[133]

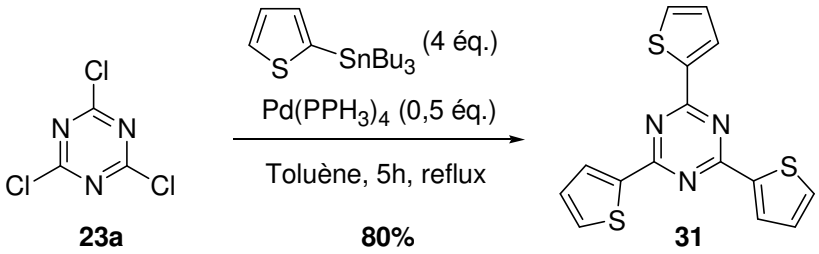


Schéma 26 : Exemple de couplage de Stille sur la 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine **23a**

De nombreux exemples de couplages de type Suzuki-Myiaura mettant en jeu une chlorotriazine sont également décrits dans la littérature.[134,135,136,137] Les couplages les plus couramment rencontrés impliquent une chlorotriazine et un groupement phényle ou un de ses dérivés. Janietz a décrit l'introduction de deux groupements phényles sur la 2-méthoxy-4,6-dichlorotriazine **23b**.[136] En présence d'acide phénylboronique, d'un complexe de Pd^0 et d'une base (ici Na_2CO_3) dans un mélange toluène/H_2O à reflux pendant 48h, le produit attendu **32** est obtenu avec un rendement 82% (Schéma 27).

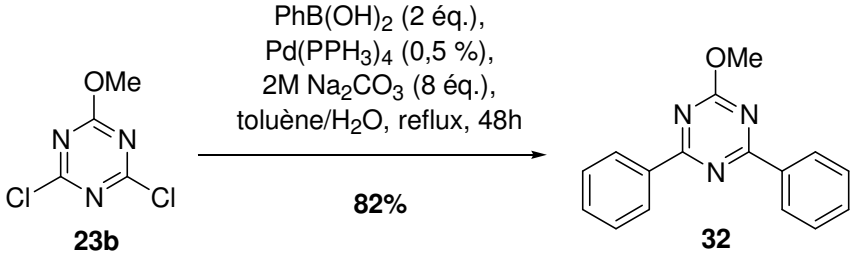


Schéma 27 : Exemple de couplage de Suzuki sur la 2-méthoxy-4,6-dichloro-1,3,5-triazine

Rewcastle a publié le couplage d'une chlorotriazine **33** et d'un ester boronique phénolique en présence de $PdCl_2$(dppf) et de Na_2CO_3 dans un mélange dioxane/H_2O à reflux pendant 3h. Le produit de couplage **34** est alors isolée avec un rendement de 88% (Schéma 28).[137]

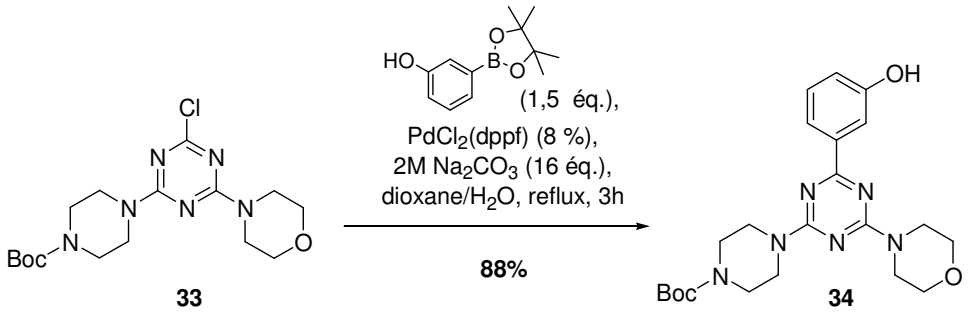


Schéma 28 : Exemple de couplage de Suzuki sur une chlorotriazine

Le seul exemple de la littérature d'un couplage entre une pyridine et une chloro-triazine met en jeu un couplage de type Negishi et a été décrit par Kuo.[138] L'intermédiaire zincique est formé à partir d'une 3-bromo-5-amino-pyridine **35** et est ensuite mis en présence de la chlorotriazine et de palladium tetrakis-triphénylphosphine à reflux dans le THF pendant 22h. Après une déprotection des groupements Boc dans le TFA pendant 2h, le produit de couplage **36** attendu est finalement isolé avec un rendement de 73% (Schéma 29).

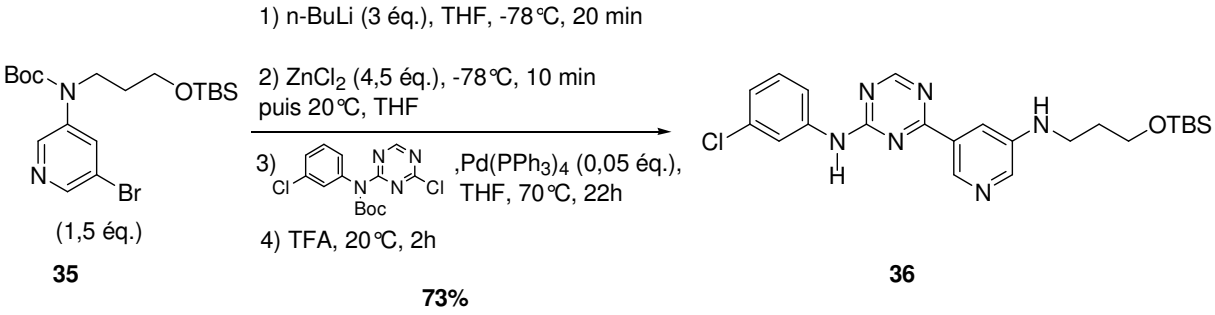


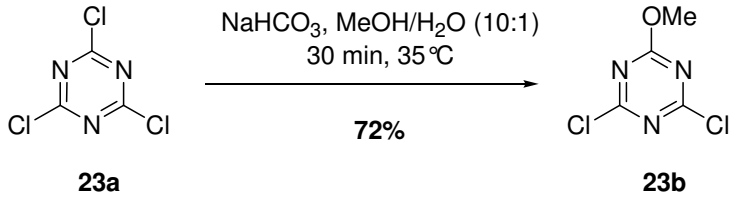
Schéma 29 : Couplage de Negishi entre une chlorotriazine et une pyridine

3.1.2. Application à la synthèse de la 2,4-bis-(6-méthyl-pyridin-2-yl)-[1,3,5]triazine

Les bons rendements décrits pour ces différents types de couplage dans la littérature, nous ont encouragés à les utiliser pour réaliser la synthèse de la 2,4-bis-(6-méthyl-pyridin-2-yl)-[1,3,5]-triazine **22**.

Différentes triazines de départ ont été testées pour ces essais : dans un premier temps, la 2-méthoxy-4,6-dichloro-1,3,5-triazine **23b** a été utilisée pour bloquer l'une des positions de la triazine afin d'éviter les réactions de trisubstitution et faciliter la mise au point des conditions de couplage. Puis, la 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine **23a** a été testée dans les mêmes conditions. Enfin, dans le cas de la 2,4,6-tri-iodo-1,3,5-triazine **37**, un couplage de Negishi a été utilisée car cette dernière est *a priori* plus réactive vis-à-vis de cette procédure. Ces produits de départ ont pu être obtenus à partir de la 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine **23a** commerciale.

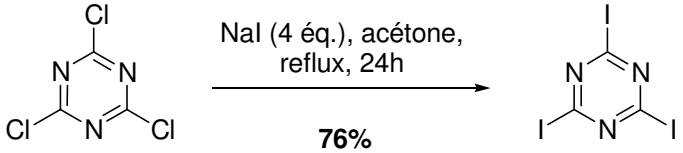
La synthèse de la 2-méthoxy-4,6-dichloro-1,3,5-triazine **23b** a été réalisée en utilisant le protocole décrit par Karapinar sur la 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine **23a** dans un mélange H_2O/MeOH en présence de $NaHCO_3$ pendant 30 min à 35°C (Schéma 30).[139] La triazine attendue **23b** a été préparée avec un rendement de 72%.



23a **23b**

Schéma 30 : Synthèse de la 2-méthoxy-4,6-dichloro-1,3,5-triazine **23b**

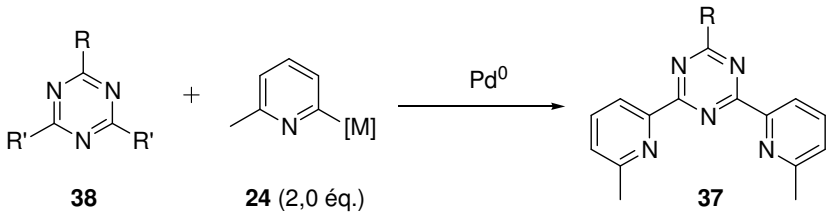
La tri-iodation de la trichloro-triazine a été réalisée en adaptant le protocole de Chakrabarti.[140] En présence d'un excès de NaI, dans l'acétone à reflux pendant 24h, la 2,4,6-triiodo-1,3,5-triazine **37** a été obtenue avec un rendement de 76% (Schéma 31).



23a **37**

Schéma 31 : Triiodation de la 1,3,5-trichloro-2,4,6-triazine

A partir des triazines de départ décrites ci-dessus, les différents tests effectués pour introduire des groupements pyridiniques par couplage C-C (Schéma 32) sont récapitulés dans le Tableau 13.



38 **24** (2,0 éq.) **37**

Schéma 32 : Schéma général pour les couplages C-C

Les deux couplages de Stille (essais **(1)** et **(2)**) sur la 2-méthoxy-4,6-dichloro-1,3,5-triazine **23b**, réalisés dans les conditions classiques (THF, reflux, 24h, catalyseur au Pd) en présence de 6-méthyl-2-tributystannyl-pyridine **20**, ont permis d'obtenir le produit de couplage attendu mais avec de faibles rendements de 6%. Les mêmes conditions testées sur la 2,4,6-dichloro-1,3,5-triazine **23a** (essais **(3)** et **(4)**) n'ont en revanche pas permis d'observer la formation du produit attendu. Aucun produit de couplage (mono, di ou tricouplage des groupements pyridine) n'a d'ailleurs été observé.

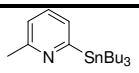
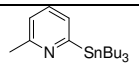
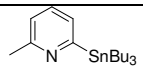
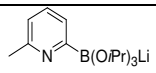
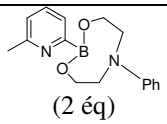
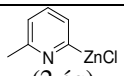
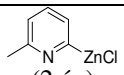
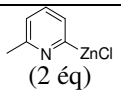
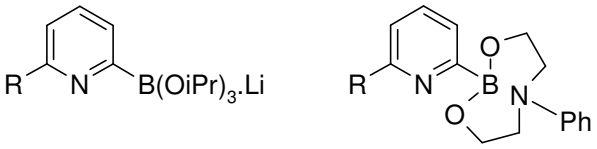
N° essai	Triazine de départ	Pyridine [M] 24	Conditions	Rend^t (%)
(1)	R = OMe, R' = Cl	 (2 éq)	$Pd(PPh_3)_4$ (0,1 éq.), THF, reflux, 24h	6
(2)	R = OMe, R' = Cl	 (2 éq)	$PdCl_2(PPh_3)_2$ (0,1 éq.), THF, reflux, 24h	6
(3) et (4)	R = R' = Cl	 (2 éq)	$Pd(PPh_3)_4$ (0,1 éq.), THF, reflux, 24h	échec
(5)	R = OMe, R' = Cl	 (2 éq)	$Pd(PPh_3)_4$ (0,1 éq.), CsF, dioxane, reflux, 24h	échec
(6)	R = OMe, R' = Cl	 (2 éq)	$Pd(PPh_3)_4$ (0,1 éq.), K_3PO_4 2M, toluène/H_2O, reflux, 24h	échec
(7)	R = R' = Cl	 (2 éq)	$Pd(PPh_3)_4$ (0,1 éq.), THF, reflux, 24 h	échec (3% de tripyridyl-triazine)
(8)	R = R' = Cl	 (2 éq)	$Pd(PPh_3)_4$ (0,1 éq.), THF, reflux, 48 h	échec (14% de tripyridyl-triazine)
(9)	R = R' = I	 (2 éq)	$Pd(PPh_3)_4$ (0,1 éq.), THF, reflux, 48 h	échec

Tableau 13 : Résultats couplages C-C

Deux couplages de Suzuki ont ensuite été testés sur la 2-méthoxy-4,6-dichloro-1,3,5-triazine **23b**. Pour cela, il était nécessaire de réaliser au préalable la synthèse d'acide 2-pyridylboroniques. Toutefois, ces réactifs sont instables et difficilement utilisables dans des conditions de couplage hétéromoléculaire.[141,142] En revanche, quelques esters 2-pyridylboroniques, plus stables ont déjà été décrits et utilisés avec succès dans des réactions de couplage au palladium. Deux exemples de 2-pyridylboronates issus de la littérature sont représentés Figure 25 : le lithium triisopropyl-2-pyridylboronate **40** décrit par Bilingsley[143] et le *N*-phényldiéthanolamine-2-pyridylboronate **39** décrit par Hodgson.[144] Les 6-méthyl-2-pyridyl-boronates **41** et **42** ont alors été préparés suivant ces mêmes protocoles.



39 R = H
41 R = Me

40 R = H
42 R = Me

Figure 25 : Exemples de 2-pyridylboronates

La préparation des deux boronates **41** et **42** est décrite dans le Schéma 33. Dans un premier temps, la réaction entre la 2-bromo-6-méthylpyridine **43** et le *n*-BuLi ,à TA pendant 16 à 18h, en présence de triisopropylborate, permet de former le lithium triisopropyl-6-méthyl-2-pyridylboronate **41** avec un rendement de 71%. En ce qui concerne la préparation du composé **42**, le début de la synthèse est similaire puisque **41** est l'intermédiaire réactionnel de la réaction (cependant **41** n'est pas isolé lors de la préparation de **42**). Après ajout *in situ* d'un équivalent de *N*-phényldiéthanolamine et agitation à reflux pendant 4h, le boronate **42** est obtenu avec un rendement de 75%.

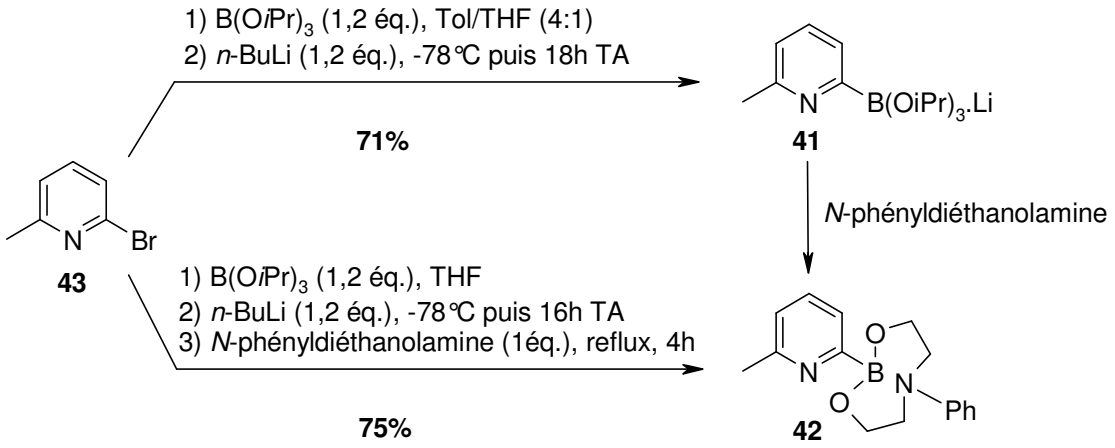


Schéma 33 : Obtention des 6-méthyl-2-pyridyl-boronate **41** et **42**

Les couplages de Suzuki mettant en jeu la 2-méthoxy-4,6-dichloro-1,3,5-triazine **23b** et les pyridinyl-boronates **41** (essai **(5)** du Tableau 13) et **42** (essai **(6)** du Tableau 13) ont été testés dans des conditions réactionnelles optimisées de la littérature, propres à chacun des boronates décrits ci-dessus (un catalyseur au Pd° en présence d'une base donnée pendant 24h à reflux).[145,146] Cependant, les produits de couplage attendus n'ont jamais été observés. En fin de réaction, après lavages et extraction, la RMN du produit brut de la réaction ne contient pas le signal caractéristique du groupement OMe présent sur la triazine, ce qui peut amener à penser que le produit dihalogéné de départ s'est dégradé ou a subi des transformations non attendues lors de la réaction. Au vu de ces mauvais résultats, le couplage de Suzuki n'a pas été réalisé sur la trichlorotriazine.

Le dernier type de couplage mis en œuvre est le couplage de Negishi. Il a été testé directement sur la 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine **23a**. A partir de la 2-bromo-6-méthylpyridine, le dérivé zincique correspondant est formé *in situ* par addition de *n*-BuLi, suivi d'une transmétallation par du $ZnCl_2$ à -78°C en solution dans du THF. La pyridine zincique ainsi obtenue est mise en présence de la 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine **23a** et de $Pd(PPh_3)_4$ dans du

THF à reflux pendant 24h (essai **(7)**) ou 48h (essai **(8)**, Tableau 13). Dans les deux cas, le produit de di-couplage attendu n'a pas été obtenu. En revanche, le tri-couplage (formation de la 2,4,6-tris-(6-méthyl-pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine) a été observé dans des proportions de 3% dans l'essai **(7)** et de 14% dans l'essai **(8)**. La formation de ce produit peut s'expliquer par la dégradation d'une partie de la trichlorotriazine présente dans le milieu réactionnel ce qui implique alors la présence d'un large excès de pyridine métallée par rapport à la triazine favorisant la tri-substitution. Si tel est le cas, les résultats suggèrent que la quantité de triazine de départ dégradée est importante.

Enfin, toujours dans le cas du couplage de Negishi, dans le but d'augmenter la réactivité du substrat de départ, les groupements chlorures de la trichloro-triazine ont été remplacés par des groupements iodures. Mais dans ce cas encore, le produit attendu n'a pas été obtenu.

3.1.3. Conclusion de la voie par couplages C-C

Pour cette VOIE A, trois types de couplages C-C ont été testés : le couplage de Stille, le couplage de Suzuki-Miyaura et le couplage de Negishi. Divers substrats ont été utilisés : la 2,4,6-trichloro1,3,5-triazine, la 2-méthoxy-4,6-dichloro-1,3,5-triazine et la 2,4,6-triiodo-1,3,5-triazine. Les mauvais résultats obtenus et la probable dégradation du substrat de départ lors de la réaction nous ont amenés à abandonner cette voie de synthèse puisqu'elle paraissait difficile à optimiser.

3.2. VOIE B : Réaction de condensation

Dans la littérature, les réactions de condensation sont les voies de synthèses les plus anciennement utilisées pour la formation de 1,3,5-triazines substituées par des groupements aromatiques (Tableau 14).

Lorsque les trois groupements portés par la triazine sont identiques, ce type de réaction s'effectue par trimérisation de trois équivalents de nitrile aromatique entre 120°C et 180°C, en présence d'une quantité catalytique de NaH[147,148,149] (entrées **(1)** à **(3)** du Tableau 14). Lorsque l'un des substituants de la triazine est différent des deux autres groupements (triazine disymétrique), les exemples les plus fréquemment rencontrés de réactions de condensation concernent les groupements R = NH_2[148,150,151] ou R = Ph (ou l'un de ses dérivés).[109,112,113,152] Dans ce cas, pour éviter une trimérisation aléatoire, le groupement nitrile portant le substituant différent doit être préalablement activé. Dans les cas où R = NH_2 ou R = OH, le groupement nitrile est activé en amidine (par addition de NH_3) (entrées **(4)** et **(5)** du Tableau

14). Lorsque R est un groupement phényle ou un de ses dérivés, le groupement activant est une amine lithiée ($LiNMe_2$) (entrée **(6)** et **(7)** du Tableau 14). Ces groupements activants partent de façon concomitante lors de la réaction.

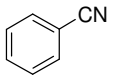
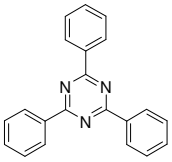
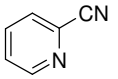
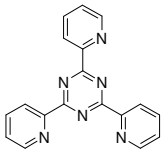
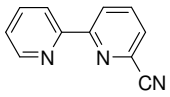
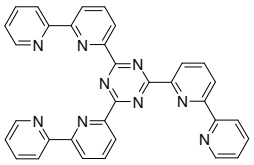
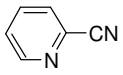
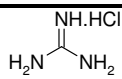
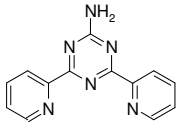
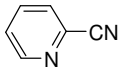
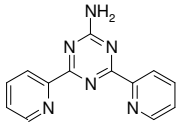
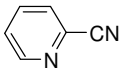
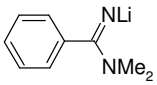
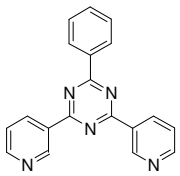
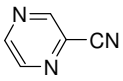
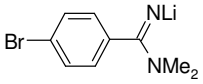
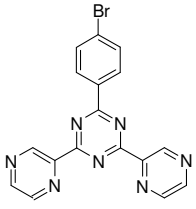
	Entrée	Nitrile de départ	Conditions	Triazine finale	Rend^t (%)	Ref
Triazines symétriques	**(1)**		NaH (4%) 150°C, 7h		93%	[147]
	(2)		NaH (20%) 160°C, 5h, N_2		56%	[148]
	(3)		NaH (20%) 130°, 4h		28%	[149]
Triazines dissymétriques	**(4)**		 , NaH (40%), EtOH reflux, 15h		32%	[148]
	(5)		 NaH (1éq.) EtOH, 75°C, 2h		49%	[151]
	(6)		 Et_2O, 2h		93%	[112]
	(7)		 Et_2O, 4h, N_2		16%	[109]

Tableau 14 : Exemples de synthèses de triazines

3.2.1. Groupement nitrile activé en amidine (cas de R= NH_2, OH et CF_3)

La synthèse de la 2-amino-4,6-bis-(6-méthyl-pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine **22c** a été effectuée selon le protocole décrit par Case pour l'obtention de la 2-amino-4,6-bis-pyridin-2-yl-1,3,5-triazine.[148] Deux équivalents de 2-cyano-6-méthylpyridine **25** réagissent avec la guanidine **26a** (sous forme de sel d'hydrochlorure) en présence d'hydrure de sodium dans l'éthanol à

75°C pendant 23h pour conduire à la triazine attendue **22c** avec un rendement de 77% (Schéma 34).

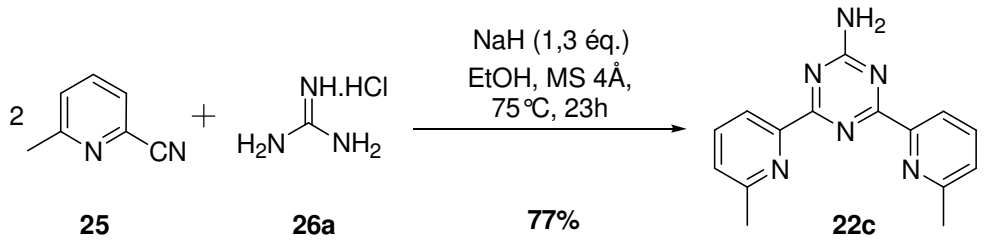


Schéma 34 : Formation de la 2-amino-4,6-bis-(6-méthyl-pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine **22c**

Il faut noter que l'utilisation de NaH dans EtOH conduit à la formation de NaOH par la présence de traces d'eau dans l'EtOH (malgré la distillation du solvant en présence d'un déshydratant, ici CaH_2). Il est ainsi nécessaire d'ajouter du tamis moléculaire dans le milieu réactionnel pour piéger l'eau et éviter ainsi l'hydrolyse de la cyanopyridine de départ **25** en amide primaire. Sans l'ajout de tamis, le rendement est de 51%. La même réaction dans le DMSO (tel que décrit par Wieprecht)[151] permet d'obtenir le produit attendu avec un rendement de 71%. Dans ces conditions, l'ajout de tamis moléculaire dans le milieu réactionnel n'est pas nécessaire. En effet, malgré son caractère hygroscopique, le DMSO conservé sur tamis et sous argon permet d'éviter la présence d'eau dans le milieu réactionnel.

La synthèse de la 2-hydroxy-4,6-bis(6-méthyl-pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine **22b** a été effectuée en s'inspirant du protocole également décrit par Wieprecht pour la synthèse de la 2-hydroxy-4,6-bispyridin-2-yl-1,3,5-triazine.[151] Les conditions sont similaires à celles utilisées dans le cas du dérivé NH_2 décrit précédemment : deux équivalents de 2-cyano-6-méthylpyridine **25** réagissent avec l'urée **26b** (sa forme tautomère) en présence d'hydrure de sodium dans le DMSO à 75°C pendant 23h pour fournir la triazine attendue **22b** avec un rendement de 54% (Schéma 35).

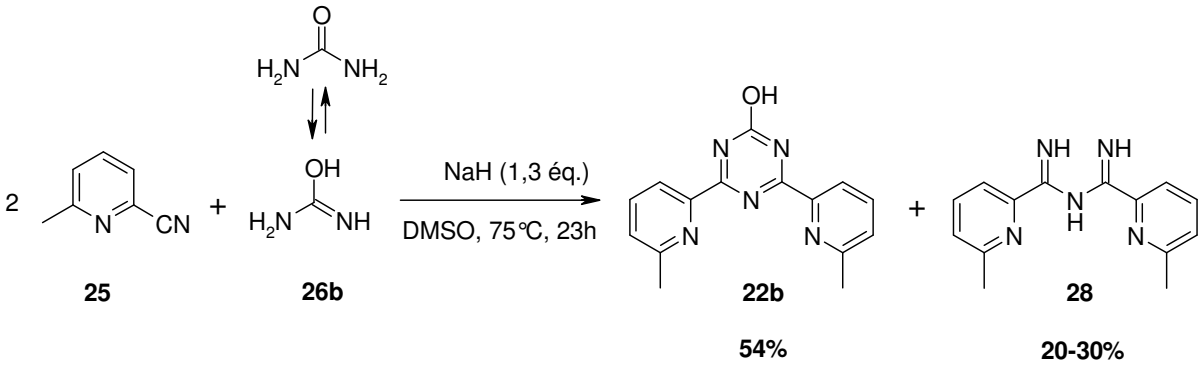


Schéma 35 : Formation de la 2-hydroxy-4,6-bis-(6-méthyl-pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine **23**

Il faut remarquer que lors de cette réaction, un produit secondaire se forme : le triazapentadiène **28** avec un rendement non négligeable de 20 à 30%, selon les essais, produit secondaire non observé lors de la formation du dérivé R = NH_2. La mise en réaction de ce produit en présence d'urée et de NaH, à 75°C dans le DMSO, ne permet pas de former le produit final **22b** ce qui indique que **28** n'est pas un intermédiaire de la réaction.

Pour expliquer la formation des composés **22b**, **22c** et **28**, le mécanisme décrit dans le Schéma 36 peut être proposé.

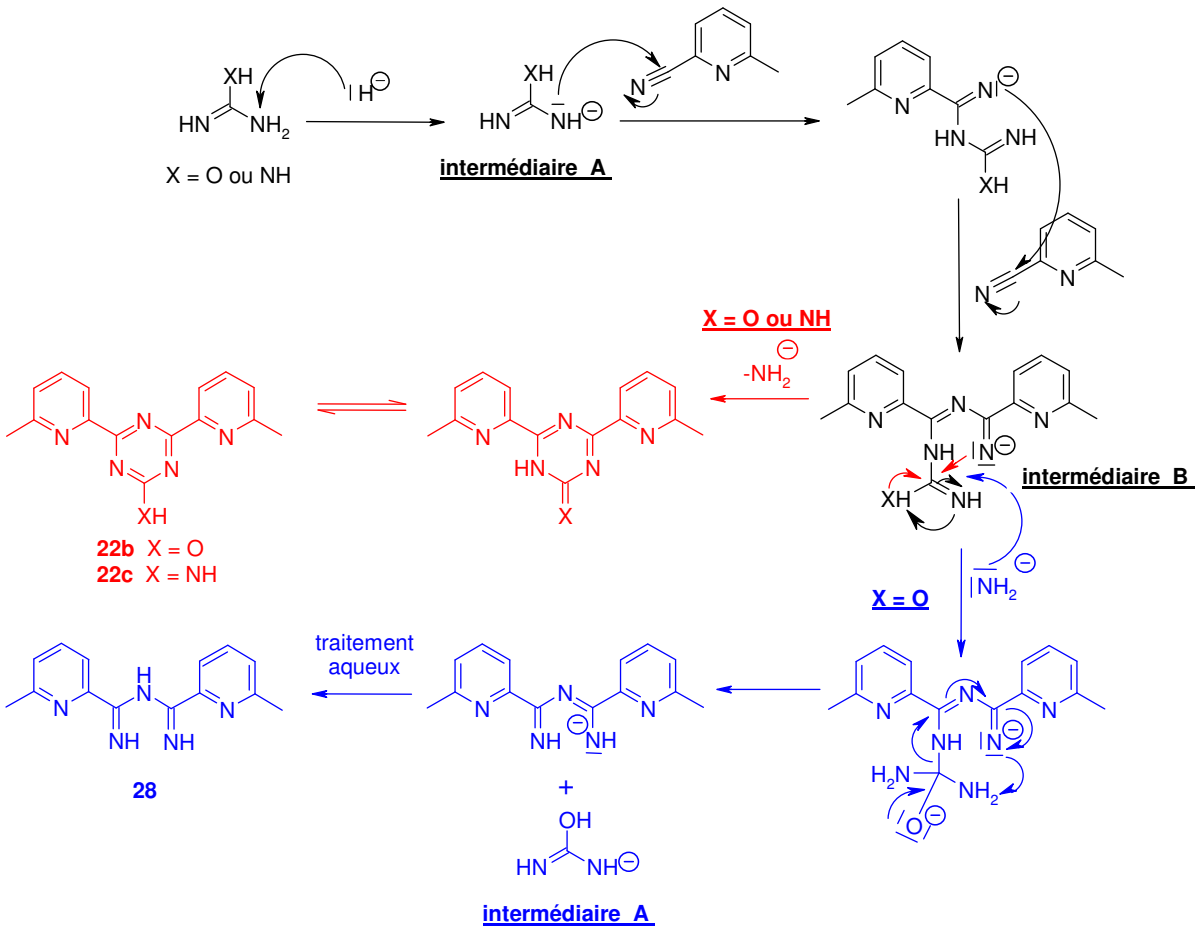


Schéma 36 : Mécanisme de la réaction de formation des 1,3,5-triazine **22**

L'action de NaH sur le dérivé guanidine, ou urée selon le cas, permet de générer l'anion correspondant. Ce dernier, que nous appellerons **intermédiaire A** par la suite, réagit sur la fonction nitrile de la méthyl-pyridine. L'espèce anionique ainsi formée peut à nouveau réagir sur le carbone électrophile d'un autre équivalent de 2-cyano-6-méthyl-pyridine pour obtenir l'**intermédiaire B**. Dans les 2 cas (lorsque X = NH ou X = O), la cyclisation intramoléculaire de cet **intermédiaire B** (voie rouge) conduit aux produits attendus **22b** et **22c** par perte d'un anion NH_2^- et aromatisation. La formation du composé **28**, observé seulement dans le cas où

X = O (voie bleue), s'expliquerait par la présence de l'anion NH_2^- dans le milieu. En effet, l'attaque de ce dernier sur le carbone électrophile de l'urée permet, après élimination d'un équivalent d'**intermédiaire A**, d'obtenir le dérivé triazapentadiène ionique. Un traitement aqueux en fin de réaction permet de neutraliser le milieu et d'obtenir le produit secondaire **28** observé. Lorsque X = NH, le carbone réactif de l'**intermédiaire B** est beaucoup moins électrophile et la réaction intramoléculaire est donc favorisée ce qui explique que le produit **28** n'est pas observé dans ce cas.

Dans le but d'introduire un groupement électroattracteur sur la triazine (en opposition aux groupements donneurs NH_2 et OH), cette méthode a également été appliquée pour la synthèse de la 2-trifluorométhyl-4,6-bis(6-méthyl-pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine **22d**. Deux équivalents de 2-cyano-6-méthylpyridine **25** réagissent avec la trifluoroacétamidine commerciale **26c**, en présence d'hydrure de sodium dans le DMSO à 75°C pendant 23h, pour obtenir la triazine attendue **22d** avec un faible rendement de 6% (Schéma 37).

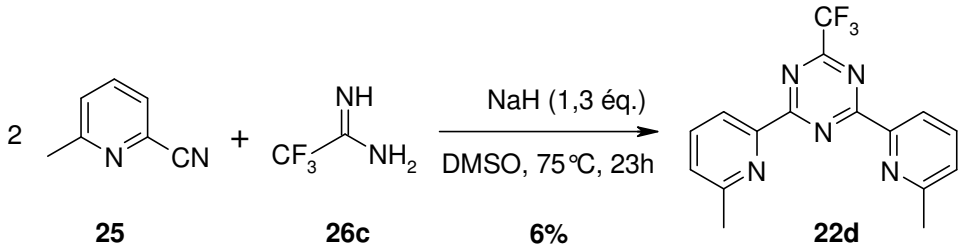


Schéma 37 : Formation de la 2-trifluorométhyl-4,6-bis-(6-méthyl-pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine **22d**

Dans ce cas, on observe la formation du produit secondaire **28** (le triazapentadiène) avec un rendement de 16%, ce qui vient confirmer la formation de ce dernier lorsque le carbone du dérivé amidine est suffisamment électrophile (ce qui est le cas ici avec le groupement CF_3). Le faible rendement observé lors de la formation du composé **22d** est probablement dû au bas point d'ébullition de l'amidine (35°C), ce qui a provoqué son évaporation partielle malgré l'utilisation d'un réfrigérant avec un fort débit d'eau. Un test en tube scellé a également été mis en œuvre conduisant à un rendement de 1%. Dans ce cas précis, le montage n'étant pas équipé d'un réfrigérant, l'amidine est probablement restée sous forme gazeuse à l'extrémité supérieure du tube empêchant ainsi le contact entre les réactifs et par conséquent la réaction d'avoir lieu. Pour contrer ce problème rencontré lors de l'utilisation du tube scellé, il peut être envisagé d'utiliser un large excès d'amidine, diminuant ainsi l'impact de l'évaporation sur la réaction. Par manque de temps, cette méthode n'a pu être mise en œuvre.

3.2.2. Groupement nitrile activé in situ par $LiNMe_2$

La méthode mise en œuvre dans le cas où le groupement nitrile est activé par une amine lithiée est décrite dans la littérature seulement lorsque R est un groupement Ph (ou un de ses dérivés). Cette méthodologie est principalement décrite par Polson[112,113] et Medylcott[109,152] (Schéma 38).

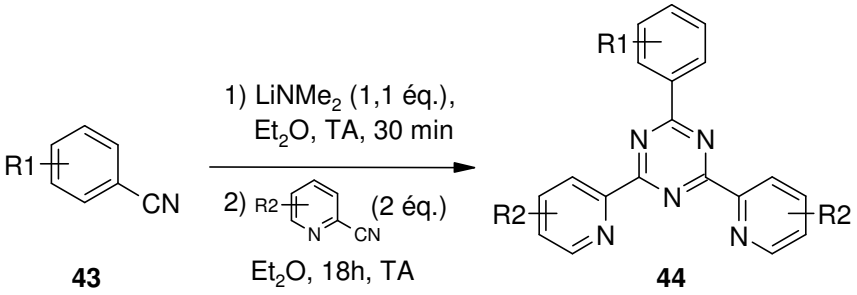


Schéma 38 : Formation de 2-phényl-4,6-bis-(pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine et dérivés

L'activation du groupement benzonitrile **43** (fonctionnalisé ou non) s'effectue par l'amine $LiNMe_2$ (préparée *in situ* par réaction du *n*-BuLi sur la diméthylamine dans l'éther diéthylique pendant 20 min à TA). L'intermédiaire ainsi obtenu est mis en présence de cyano-pyridine (ou un de ses dérivés) pendant une nuit à température ambiante ce qui permet d'obtenir le produit attendu **44**.

Dans le Tableau 15 sont présentés différents ligands décrits dans la littérature et synthétisés par cette méthode ainsi que les rendements obtenus.

Les données apportées par ce tableau nous permettent de conclure que l'introduction de groupements fonctionnels sur le benzonitrile (entrées **(1)** *vs* **(2)**) ou sur la cyano-pyridine (entrées **(4)** *vs* **(5)**) diminue le rendement de manière significative. Plus le groupement introduit est encombrant et plus la chute de rendement est importante (exemples des groupements CH_3 et phénanthrène, entrées **(2)** *vs* **(6)**). Enfin, la position de la fonction introduite a également son importance. En effet, lorsque celle-ci augmente l'encombrement stérique à proximité de la fonction nitrile (exemple du CH_3 entrées **(2)** *vs* **(3)**), l'activation se fait moins facilement ce qui entraine une diminution du rendement.

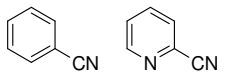
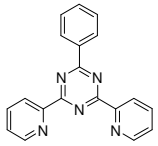
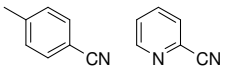
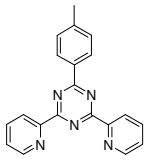
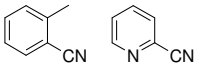
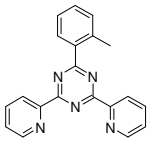
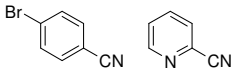
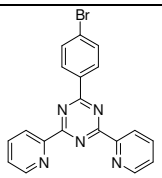
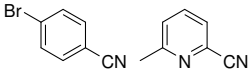
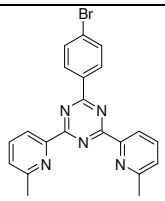
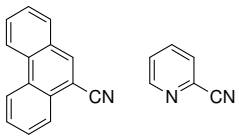
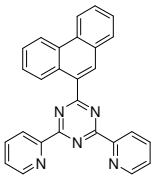
Entrée	Substrats de départ 43	Produit 44	Rend[t]	Ref.
(1)			93 %	[112,113]
(2)			42 %	[112]
(3)			23 %	[112]
(4)			62 %	[109]
(5)			38 %	[109]
(6)			13 %	[152]

Tableau 15 : Tableau récapitulatif des ligands de type 2-phényl-4,6-bis-(pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine décrits dans la littérature

Cette stratégie a ainsi été exploitée pour réaliser la synthèse de la 2-phényl-4,6-bis-(6-méthyl-pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine 22e (Schéma 39).

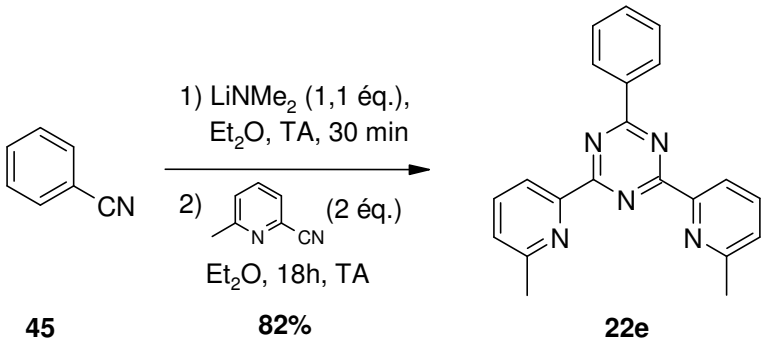


Schéma 39 : Formation de la 2-phényl-4,6-bis-(6-méthyl-pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine **22e**

Après formation *in situ* de la diméthylamine lithiée, par réaction de *n*-BuLi et de $HNMe_2$ dans l'éther diéthylique pendant 20 min sous atmosphère inerte, le benzonitrile **45** est introduit. Après 30 min de réaction, deux équivalents de 2-cyano-6-méthylpyridine sont ajoutés à la solution jaune et après une nuit d'agitation à température ambiante sous atmosphère d'argon, le produit attendu **22e** est isolé avec un bon rendement de 82% malgré la présence de fonctions CH_3 sur la pyridine.

Cette méthode étant simple à mettre en œuvre, il a paru judicieux de tester la synthèse sur d'autres composés contenant un groupement nitrile et disponibles au laboratoire. Les substrats de départs testés sont le 3,5-dinitrobenzonitrile, le trichloroacétonitrile et la 2-cyanopyridine (Schéma 40).

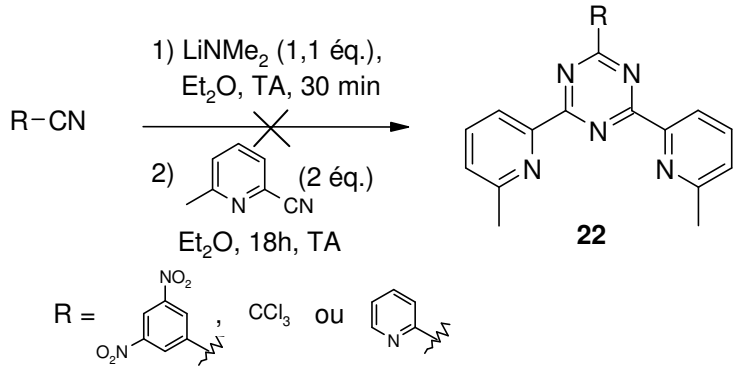


Schéma 40 : Formation de la 2-R-4,6-bis-(6-méthyl-pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine **22**

Lors des différents essais réalisés, aucun des différents produits **22** attendus n'ont pu être obtenus. Le même comportement avait été signalé par Polson[112] pour R = 2-pyridyl. Deux hypothèses sont avancées pour expliquer cette non réactivité : soit le groupement nitrile est trop désactivé lorsque le groupement R est attracteur, soit l'amine ne réagit pas avec le groupement nitrile mais avec une autre fonction portée par le substrat (NO_2, azote de la pyridine ou encore échange halogène-métal sur CCl_3). Cependant, même lorsqu'un excès de lithien (3éq.) est ajouté (dans le cas du 3,5-dinitrobenzonitrile), on n'observe pas la formation du produit attendu et les produits de départs sont récupérés en fin de réaction. Ce résultats est en faveur de la première hypothèse, c'est-à-dire du manque de réactivité du groupement nitrile.

3.2.3. Conclusion de la voie par condensation

Pour cette VOIE B, deux méthodes similaires ont été mises en œuvre pour obtenir quatre intermédiaires 4,6-bis-(6-méthyl-pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine **22** pour lesquels R est un groupement amino, un groupement hydroxyle, un groupement phényle, ou encore un

groupement trifluorométhyle. Cependant pour ce dernier intermédiaire, le rendement obtenu reste faible.

Cette méthode est intéressante pour réaliser la synthèse de triazines dissymétriques puisqu'elle est facile à mettre en œuvre et ne nécessite qu'une étape. En revanche, elle ne reste applicable qu'à un nombre restreint de groupements R, soit pour des raisons de disponibilités des substrats de départ (notamment des amidines), soit pour des raisons de manque de réactivité des composés nitriles.

3.3. VOIE C : Cyclisation du 2,4-dipyridyl-1,3,5-triazapentadiene

Cette troisième voie de synthèse a été développée suite à l'observation de la formation du produit secondaire 2,4-bis(6-méthyl-pyridin-2-yl)-1,3,5-triazapentadiène **28** lors de la réaction de condensation pour former la 2-hydroxy-4,6-bis(6-méthylpyridin-2-yl)-1,3,5-triazine **22b** (Schéma 41).

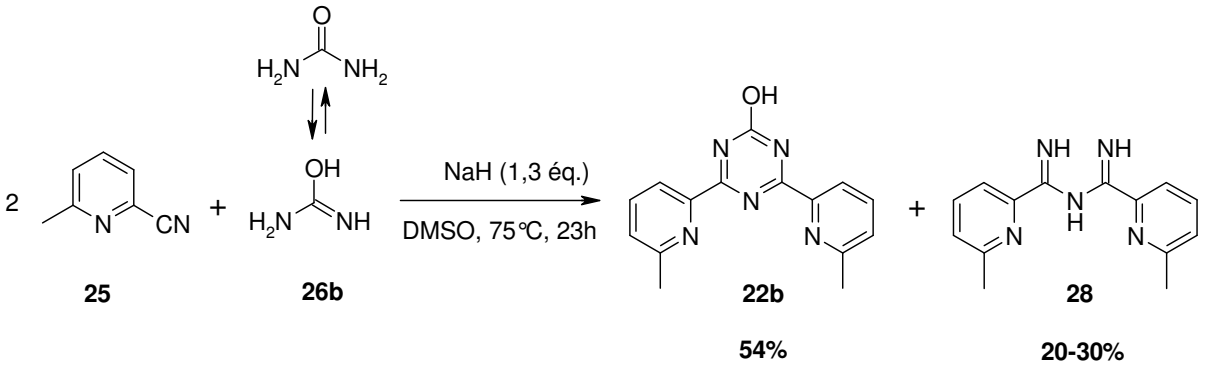


Schéma 41 : Formation du 2,4-bis(6-methyl-pyridin-2-yl)-1,3,5-triazapentadiene **28**

En effet, l'étude bibliographique a permis d'identifier des méthodes de cyclisation de ce type de motif triazapentadiène qui permettent d'obtenir des triazines dissymétriques en présence d'anhydrides d'acide ou d'esters.[153,154,155,156,157]

3.3.1. Données bibliographiques

Stamford[157] a décrit les premiers exemples de synthèses de triazines trisubstituées non symétriques à partir d'un enchaînement triazapentadiène et d'un anhydride ou d'un chlorure d'acide. La réaction entre un trichlorométhyl-triazapentadiène **46** diversement substitué en R_2, et l'anhydride acétique **47**, à reflux pendant 1h, permet d'obtenir les triazines attendues **48a** et **48b** avec des rendements de 89% lorsque R_2 est un groupement méthyle, et de 72% lorsque R_2 est un groupement phényle (Schéma 42).

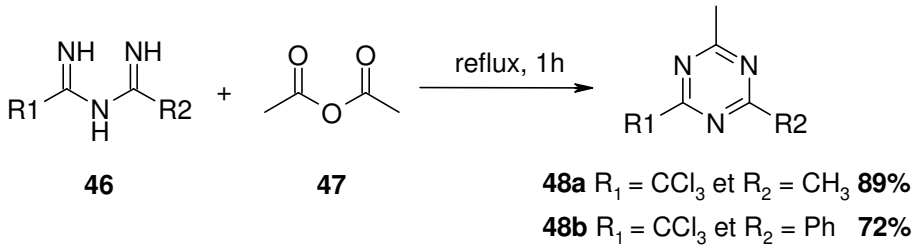


Schéma 42 : Formation de triazines non symétriques en présence d'un anhydride et d'un triazapentadiène

Une réaction similaire en présence de chlorure de benzoyle **50**, dans le benzène à reflux pendant 30 min, ne permet d'obtenir la triazine attendue **48b** qu'avec un rendement de 37% (Schéma 43) contre 72% dans le cas ci-dessus (Schéma 41).

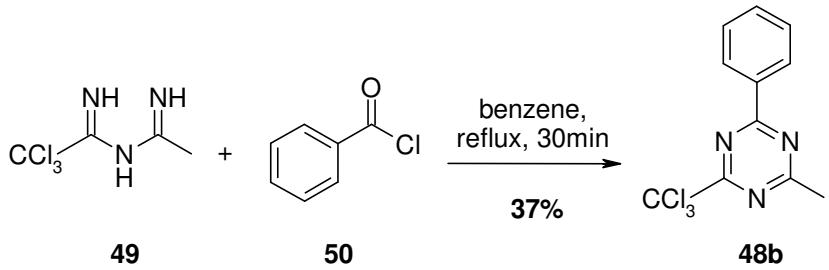


Schéma 43 : Formation de triazines non symétriques en présence d'un chlorure d'acide et d'un triazapentadiène

Par la suite, Mayer a également décrit des exemples de synthèses de triazines trisubstituées non symétriques à partir d'un enchaînement triazapentadiène.[153,154,156] Il a principalement développé la synthèse de trifluorométhyltriazines selon deux voies : une voie **A** qui fait réagir le motif triazapentadiène **52** en présence d'anhydride trifluoroacétique dans l'éther diéthylique 3h à TA, pour obtenir la triazine corespondante **53** avec un rendement de 85% et une voie **B** qui fait réagir le motif triazapentadiène avec l'ester méthylique trifluoroacétate dans le méthanol, en présence d'une base forte (ici MeONa) à 5°C pendant 15 min, pour obtenir la triazine attendue avec un rendement de 95% (Schéma 44).

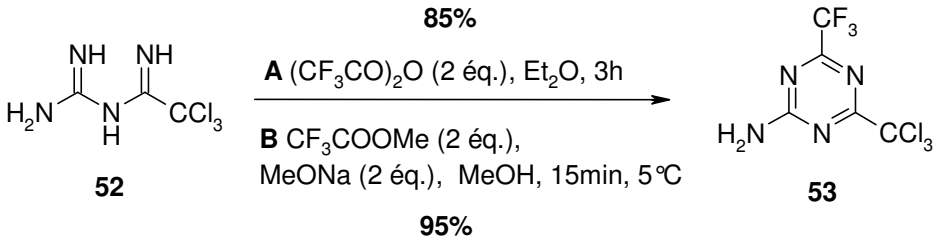


Schéma 44 : Formation de trifluoromethyltriazines en présence d'un anhydride ou d'un ester

3.3.2. Application à la synthèse de la 2,4-bis-(6-méthyl-pyridin-2-yl)-[1,3,5]triazine

La littérature ne contient pas de données pour l'obtention de dipyridyl-triazines. D'après les méthodes décrites ci-dessus, les rendements obtenus et la facilité de mise en œuvre, le choix s'est porté sur la méthode en présence d'un anhydride. Elle a ainsi été mise en œuvre pour réaliser la synthèse de diverses dipyridyl-triazines comportant divers groupements R.

Dans un premier temps, il a fallu trouver une voie de synthèse efficace pour produire le 2,4-bis(6-méthylpyridin-2-yl)-1,3,5-triazapentadiène **28**, plutôt que de l'isoler seulement comme un sous-produit de réaction. Cette préparation peut s'effectuer en 2 étapes à partir de la 2-cyano-6-méthylpyridine **25** (Schéma 45).

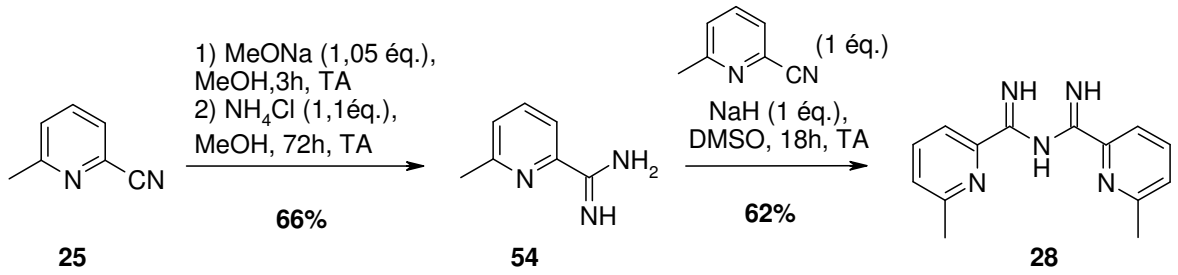
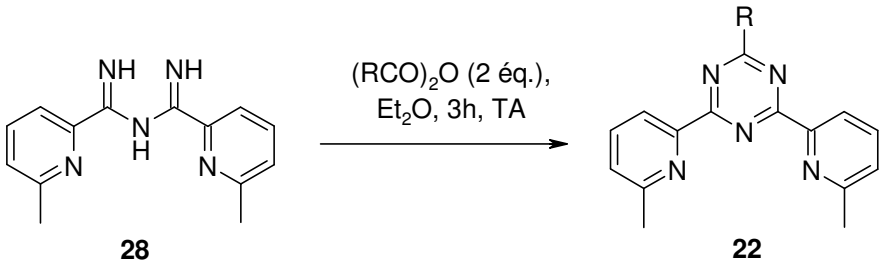


Schéma 45 : Formation du 2,4-bis(6-methyl-pyridin-2-yl)-1,3,5-triazapentadiene **28**

La première étape, décrite dans le littérature pour la 2-cyanopyridine,[158] consiste à former le sel d'hydrochlorure de l'amidine de la 2-cyano-6-méthylpyridine **54**, avec un rendement de 66%, par action de MeONa dans le méthanol 3h à TA puis de NH_4Cl pendant 75h à TA. Le produit attendu **28** est ensuite formé dans une seconde étape selon un protocole inspiré de celui décrit par Stamford pour la synthèse du 2-méthyl-4-trichlorométhyl-1,3,5-triazapentadiène.[157] Le sel d'hydrochlorure de la 6-méthyl-2-pyridinecarboxamidine **54** est neutralisé par une base (ici l'hydrure de sodium) avant l'addition de la 2-cyano-6-méthylpyridine **25** dans le DMSO pendant 18h à TA. Cette procédure permet d'obtenir le triazapentadiène **28** avec un rendement de 62%, soit un rendement de 41% sur deux étapes.

Pour réaliser la synthèse des 2,4-bis-(6-méthyl-pyridin-2-yl)-1,3,5-triazines **22**, le choix s'est porté sur l'utilisation de l'anhydride d'acide qui permettait *a priori* d'obtenir de bons rendements avec une mise en œuvre facile et un nombre de réactifs limité, la seule limite à cette méthode étant la disponibilité des anhydrides dans le commerce. Cependant, la synthèse de ces anhydrides est largement décrite dans la littérature à partir des acides carboxyliques correspondants.[159,160,161] Les synthèses des 2,4-bis-(6-méthyl-pyridin-2-yl)-1,3,5-triazines **22**

ont été réalisées par réaction du 2,4-bis(6-méthyl-pyridin-2-yl)-1,3,5-triazapentadiène **28** en présence d'un anhydride d'acide choisi dans l'éther diéthylique, 3h à TA (Schéma 46).



28 **22**

Schéma 46 : Synthèse de 4,6-bis-(pyridin-2-yl)-1,3,5-triazines **22** par la méthode par cyclisation

Les triazines **22** obtenues par cette méthode suivant la voie de synthèse générale illustrée dans le Schéma 46, sont récapitulées dans le Tableau 16.

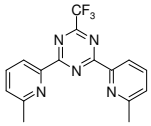
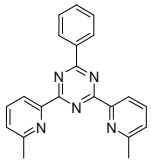
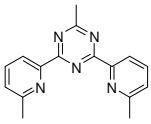
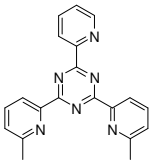
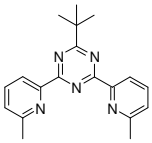
Anhydride	Produit final 22	Rend[t]
R = CF_3	**22d** 	86 %
R = Ph	**22e** 	93 %
R = Me	**22f** 	95 %
R = 2-Pyridyl	**22g** 	82 %
R = *t*-Bu	**22h** 	90 %

Tableau 16 : Résultats pour la synthèse de 4,6-bis-(pyridin-2-yl)-1,3,5-triazines **22** par la méthode par cyclisation

Les résultats obtenus montrent ainsi l'intérêt de cette méthodologie pour des natures variées de groupements R (aromatique, hétéroaromatique, alkyle linéaires ou alkyles ramifiés, halogénoalkyles) avec de bons rendements (de 82% à 95%).

Cependant, lorsque l'on utilise des composés dont le groupement R appartient à la famille des hétéroalkyles, comme par exemple le diméthylcarbonate avec R = OMe, on observe exclusivement la formation de l'hydroxy-triazine **22b** avec un rendement de 81% (Schéma 47).

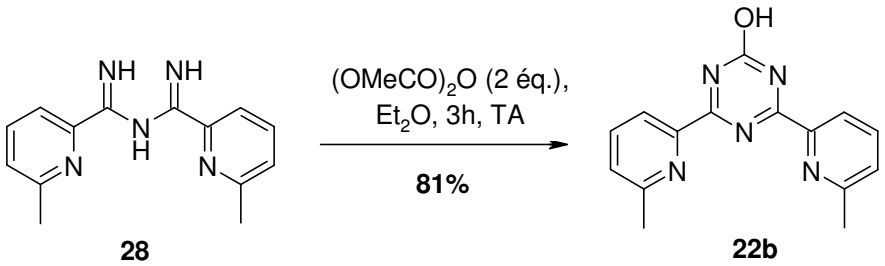


Schéma 47 : Réaction du triaziapentadiène **28** en présence de diméthylcarbonate

Ces observations s'expliquent par l'élimination du groupement OMe lors de l'étape de cyclisation selon le principe suivant (Schéma 48).

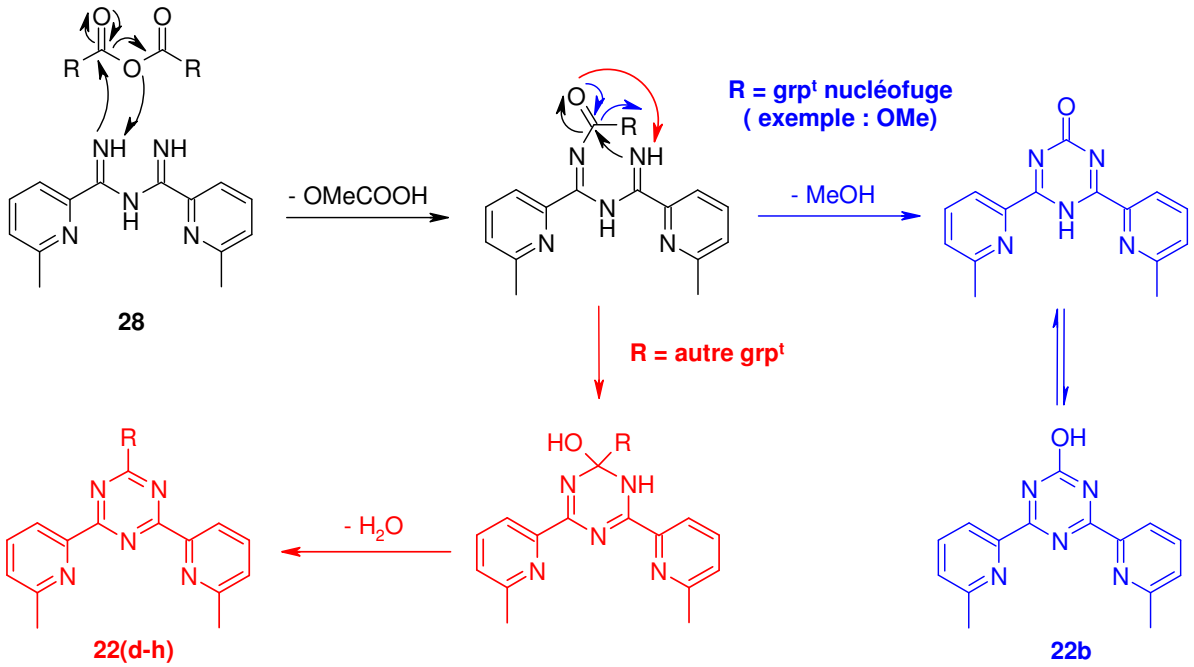


Schéma 48 : Mécanisme réactionnel de la cyclisation de **24** avec un anhydride d'acide

3.3.3. Conclusion de la voie par cyclisation

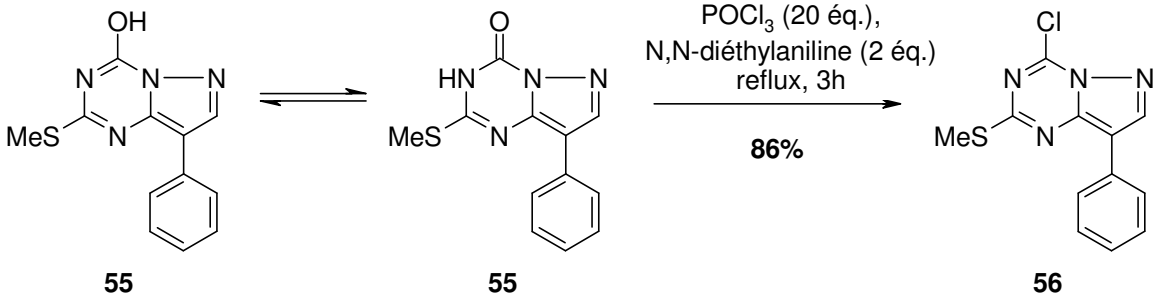
La mise en œuvre de la VOIE C a donc permis d'obtenir six nouveaux composés 4,6-bis-(6-méthyl-pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine avec de très bons rendements pour lesquels R peuvent être les groupements suivants : CF_3, Ph, Me, *t*Bu, Pyridine ou OH. Cette méthode est donc intéressante car elle est applicable à un grand nombre de groupements R, sa mise en œuvre est simple et les rendements obtenus sont élevés. En revanche, lorsque le réactif de départ

n'appartient plus à la famille des anhydrides (dans le cas où R est un nucléofuge), elle n'est pas applicable puisque l'on forme l'hydroxytriazine dans tous les cas.

3.4. VOIE D : Chloration puis substitutions nucléophiles

La VOIE D a été étudiée pour permettre d'obtenir des triazines substituées par des groupements hétéroalkyles (de type alcool, amine ou halogène) et en particulier par le groupement méthoxy. Les chlorotriazines sont décrites dans la littérature comme particulièrement réactives vis-à-vis de la substitution nucléophile.[139,162,163,164,165] Pour cela, l'obtention de la 2-chloro-4,6-bis-(6-méthyl-pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine **22a** est nécessaire.

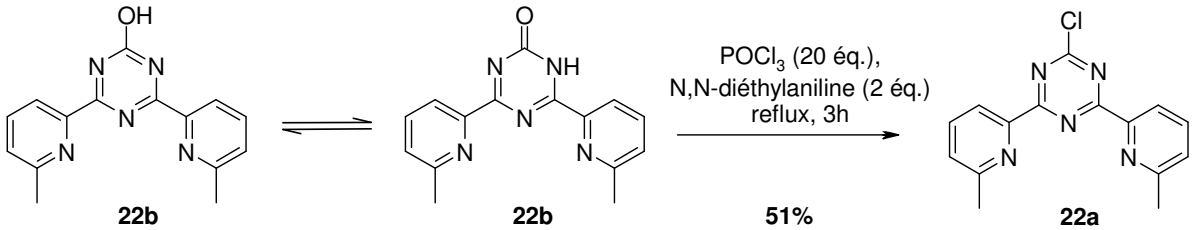
Robins a décrit la chloration de l'hydroxy-triazine **55** par du $POCl_3$ en présence de *N*,*N*-diéthylaniline à 110°C pendant 3h (Schéma 49).[166] Cette méthode permet de former la chlorotriazine attendue **56** avec un rendement de 86% à partir de la forme tautomère cétonique qui est l'espèce réactive dans ce type de réaction de chloration.



55 **55** **56**

Schéma 49 : Chloration de l'hydroxy-triazine **55**

Cette méthode a donc été appliquée à notre substrat : la réaction de la 2-hydroxy-4,6-bis-(6-méthyl-pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine **22b**, dans les mêmes conditions, permet d'obtenir la 2-chloro-4,6-bis-(6-méthyl-pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine **22a** avec un rendement de 51% (Schéma 50).



22b **22b** **51%** **22a**

Schéma 50 : Obtention de la 2-chloro-4,6-bis-(6-méthyl-pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine **31**

Le mécanisme de formation de ce composé, proche d'une réaction de type Vilsmeier-Hack, commence par l'attaque de l'oxygène de l'amide portée par la triazine sur le phosphore très

oxophile du $POCl_3$. Après départ d'un ion chlorure et attaque de ce dernier sur la triazine, la diméthylaniline facilite le départ du proton présent sur l'azote de la triazine et permet la réaromatisation pour aboutir au produit chloré **22a** attendu (Schéma 51).

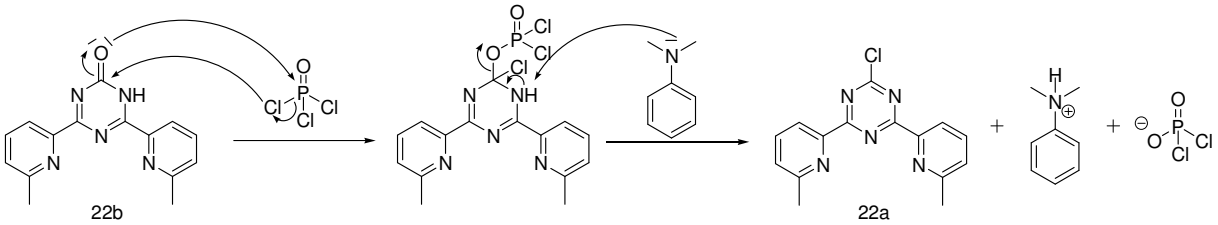


Schéma 51 : Mécanisme de formation de la chloro-triazine **22a**

Il faut noter que le rendement moyen obtenu peut être dû à un manque de stabilité de la triazine **22a** qui se dégrade assez rapidement lorsqu'elle est conservée à TA. Ce composé doit par conséquent être utilisé rapidement pour la suite de la synthèse.

La substitution nucléophile de la chlorotriazine **22a** par le méthanol a ensuite été réalisée dans des conditions similaires à celles décrites par Karapinar[139] (voir § 3.1) pour la synthèse de la 2-méthoxy-4,6-dichlorotriazine **23b**. Cependant, le temps de réaction nécessaire a du être optimisé : la réaction nécessite en effet 8h d'agitation pour obtenir la conversion totale du substrat de départ (contre 35 min dans le cas précédent). La méthoxytriazine **22i** est ainsi obtenue par réaction de la chlorotriazine **22a**, dans un mélange MeOH-H_2O (rapport 10 :1) en présence de $NaHCO_3$ pendant 8h à 35°C, avec un rendement de 85% (Schéma 52).

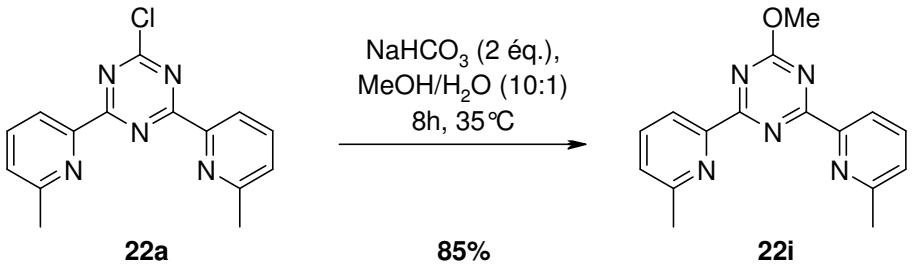


Schéma 52 : Substitution nucléophile sur la chloro-triazine **22a**

En s'inspirant de la littérature, d'autres substitutions nucléophiles auraient pu être réalisées à partir de la triazine **22a**, en particulier par une amine,[162,163] un thioéther[165] ou un halogène (Br ou I)[140] donnant accès à une plus grande variété d'intermédiaires dipyridyl-triazines. Faute de temps, nous n'avons pas testé ces synthèses.

3.5. Bilan des intermédiaires 2,4-bis-(6-méthyl-pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine synthétisés

Les différentes méthodes présentées précédemment ont ainsi permis d'obtenir neuf intermédiaires 2,4-bis-(6-méthyl-pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine originaux. Ces intermédiaires sont représentés dans la Figure 26.

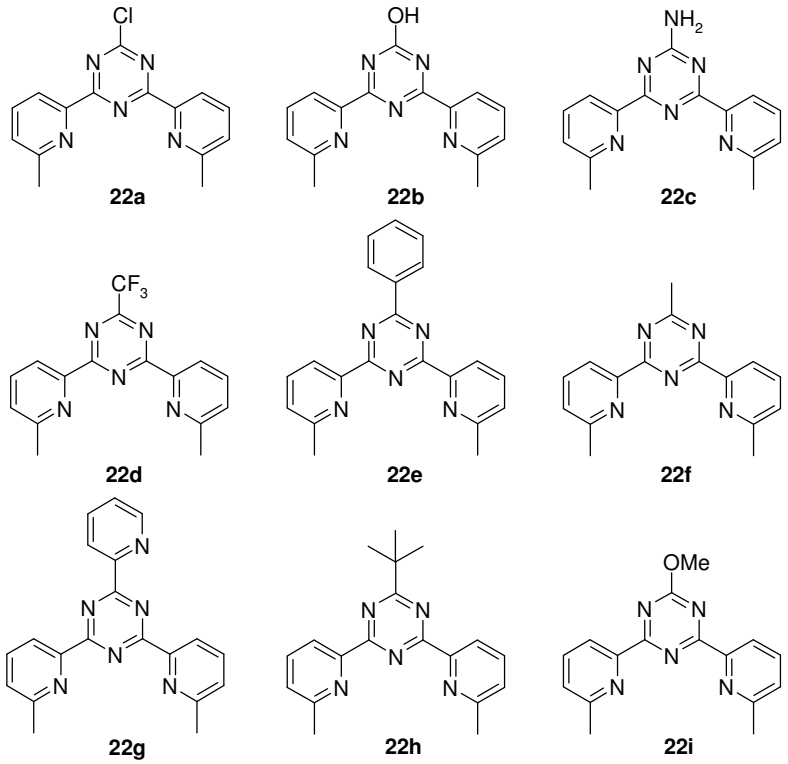


Figure 26 : Bilan des neufs intermédiaires triazine synthétisés

3.6. Oxydation des 2,4-bis-(6-méthyl-pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine

Les conditions d'oxydation testées pour introduire les fonctions acides carboxyliques en position 2 de la pyridine sont quasiment identiques à celles utilisées en série phénanthroline (§ 2.3). Elles sont rappelées dans le Schéma 53.

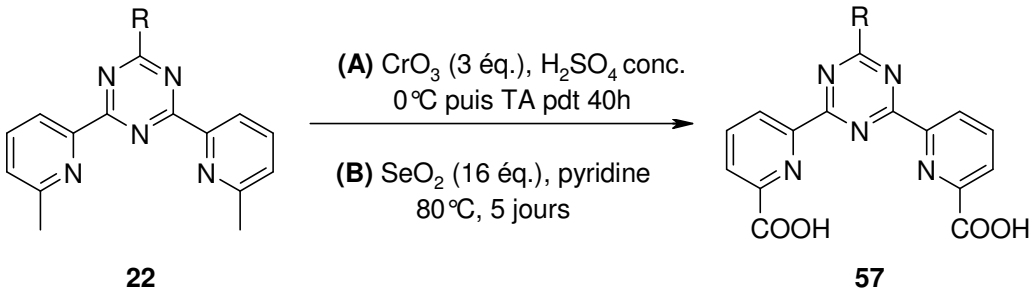


Schéma 53 : Oxydation des [1,3,5]-triazines

Quelques différences de conditions réactionnelles **(B)** ont été apportées en série triazine par rapport à la série phénanthroline : en effet, la température de réaction est abaissée à 80°C (contre 120°C précédemment) pour éviter la dégradation du produit de départ. De plus, il est nécessaire de doubler la quantité de SeO_2 pour obtenir une conversion totale du produit de départ. Les résultats obtenus pour les oxydations en série triazine sont présentés dans le Tableau 17.

Triazine de départ	**Produit final 57**	**Rendements**	
		conditions **(A)**: CrO_3 (3 éq.) / H_2SO_4 conc. 0°C puis TA pdt 40h	conditions **(B)** : SeO_2 (4 éq./CH_3) pyridine, reflux, 5 jours
22c (R = NH_2)	**57a**	76%	0 %
22e (R = Ph)	**57b**	0%	91 %
22d (R = CF_3)	**57c**	non réalisé	81%
22a (R = Cl)	-	0%	0%
22b (R = OH)	-	0%	non réalisé
22i (R = OMe)	-	non réalisé	0%
22f (R = Me), **22g** (R= pyr), **22h** (R = *t*Bu)	-	non réalisé	non réalisé

Tableau 17 : Résultats des oxydations en série triazine

Dans le cas où R = NH_2, seules les conditions de Jones[126] (conditions **(A)**) ont permis d'obtenir le diacide **57a** avec un rendement de 76%. En revanche pour R = Ph, seules les conditions d'Adamczyk[127] (conditions **(B)**) ont donné accès à la triazine **57b** avec un rendement de 91%. Pour R = CF_3, l'oxydation avec le dioxyde de sélénium (conditions **(B)**), testée dans un premier temps, a permis de former le diacide **57c** attendu avec un rendement de 81%. Les conditions **(A)** n'ont donc pas été tentées dans ce cas. En ce qui concerne les triazines **22a** (R = Cl), **22b** (R = OH) et **22i** (R = OMe), les différentes tentatives n'ont pas permis de former les diacides attendus. Dans le cas du composé **22a**, son manque de stabilité, déjà signalé au paragraphe 3.4, peut expliquer qu'aucun diacide ne se forme. En effet, au terme de la réaction qui est réalisée dans des conditions drastiques et longues, le produit de départ n'est pas récupéré, mais seuls des produits de dégradation non identifiés sont observés. Pour le cas où R = OH, par analogie avec le composé comportant un groupement NH_2, seules les conditions de Jones ont été testées mais cela n'a pas permis d'aboutir au produit désiré.

Lorsque R = OMe, l'oxydation en présence de SeO_2 ne forme pas le diacide attendu mais un produit non identifié qui contient encore les groupements méthyles en α de l'azote pyridinique. En revanche, le groupement méthyle du OMe n'est plus présent. Il semble qu'il y ait donc incompatibilité entre ces deux fonctions pour réaliser l'oxydation de ce composé et que seul le méthyle du OMe est affecté. Faute de temps, les conditions de Jones n'ont pas été testées. Pour la même raison, les oxydations n'ont pu être réalisées sur les triazines portant les groupements pyridine, *t*-Bu et Me.

A partir des neuf intermédiaires 2,4-bis-(6-méthyl-pyridin-2-yl)-[1,3,5]triazines présentés précédemment, trois diacides ont pu être obtenus et ont été engagés dans la dernière étape pour l'introduction des fonctions amide.

3.7. Introduction des amides

En série triazine, comme en série phénanthroline, deux conditions réactionnelles ont pu être utilisées pour introduire les fonctions amide sur les diacides carboxyliques **57a-c** décrits au paragraphe précédent.

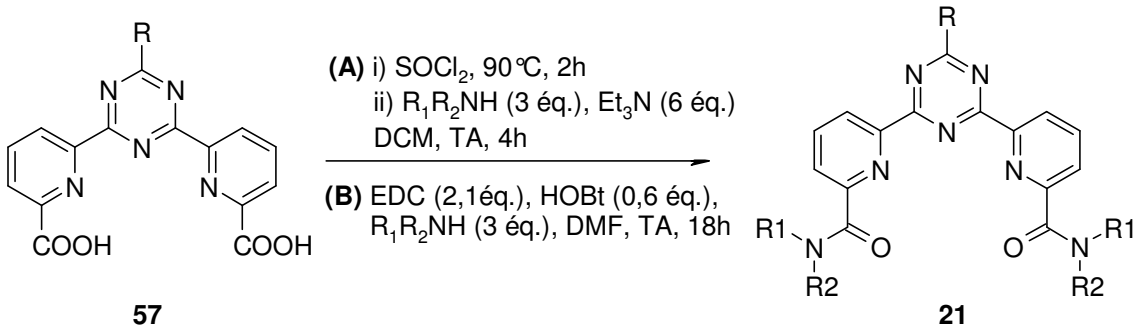
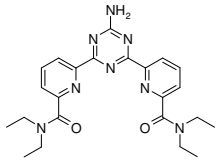
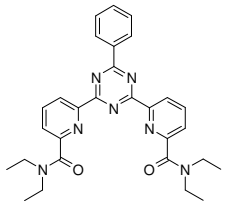
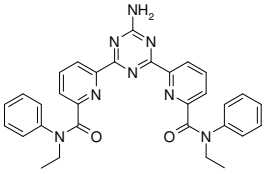
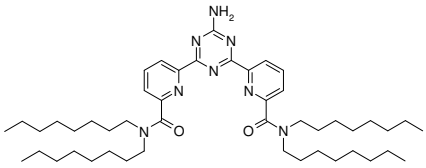
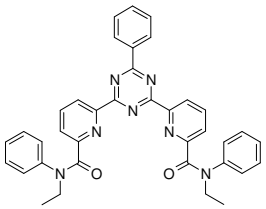
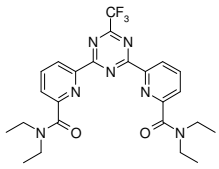
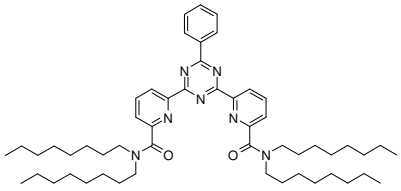
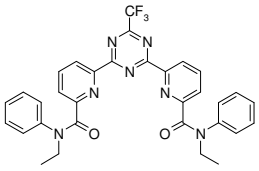


Schéma 54 : Introduction des fonctions amide en série triazine

Les conditions d'obtention des amides sont identiques à celles utilisées paragraphe 2-4. Trois amines différentes (la diéthylamine, la *N*-éthyaniline ou la dioctylamine) ont pu être introduites à partir des acides précédemment obtenus. Les huit ligands synthétisés sont représentés dans le Tableau 18 ainsi que les rendements obtenus en fonction des conditions utilisées.

Dans le cas des triazines NH_2, le passage par un intermédiaire chlorure d'acide (conditions **(A)**) n'a pas permis d'obtenir le diamide attendu (cas de **NH_2TzDiEt**). En revanche, les conditions de couplage peptidique permettent de former les produits attendus avec des rendements de 58% et 54% respectivement pour **NH_2TzDiEt** et **NH_2TzEtPh**. Le faible rendement de 10% obtenu pour **NH_2TzDiOct** est la conséquence d'une purification difficile :

en effet, la séparation entre le diamide et la dioctylamine de départ s'est avérée compliquée par chromatographie sur gel de silice à cause des fonctions chimiques constitutives de ces deux produits proches (chaîne dioctyl et groupement NH_2). En ce qui concerne les autres ligands triazines, ce sont les conditions **(A)** qui ont été utilisées pour obtenir les deux ligands de la série CF_3-triazine avec des rendements de 55% pour **CF_3TzDiEt** et 58% pour **CF_3TzEtPh** et les trois ligands de la série Ph-triazine avec des rendements de 44% pour **PhTzDiEt**, 59% pour **PhTzEtPh** et 56% pour **PhTzDiOct**.

Structure	Conditions et rd[t]	Structure	Conditions et rd[t]
 **NH_2TzDiEt**	**(A) 0%** **(B) 58%**	 **PhTzDiEt**	**(A) 44%**
 **NH_2TzEtPh**	**(B) 54%**		
 **NH_2TzDiOct**	**(B) 10%**	 **PhTzEtPh**	**(A) 59%**
 **CF_3TzDiEt**	**(A) 55%**	 **PhTzDiOct**	**(A) 56%**
 **CF_3TzEtPh**	**(A) 58%**		

(A) i) $SOCl_2$, 90°C, 2h, ii) R_1R_2NH (1,5 éq./COOH), Et_3N (6 éq./COOH), DCM, TA, 4h
(B) EDC (1,05 éq.COOH), HOBt (0,3 éq./COOH), R_1R_2NH (1,5 éq./COOH), DMF, TA, 18h

Tableau 18 : Bilan des ligands synthétisés en série triazine

3.8. Triazines : Autre stratégie

Pour réaliser la synthèse des triazines et parer aux difficultés rencontrées lors de l'optimisation de l'étape d'oxydation des fonctions méthyles en alpha de l'azote pyridinique, une stratégie alternative, dont la rétrosynthèse est décrite sur le Schéma 55, a été développée en parallèle. Le cycle triazine pourrait en effet être formé à partir de la condensation de 6-cyano-2-pyridinecarboxamide **58**, elles-mêmes obtenues en trois étapes à partir de l'acide picolinique commercial **59**. L'idée est ici de fonctionnaliser la pyridine par les fonctions amide avant la formation du cycle triazine, permettant ainsi d'éviter l'étape d'oxydation.

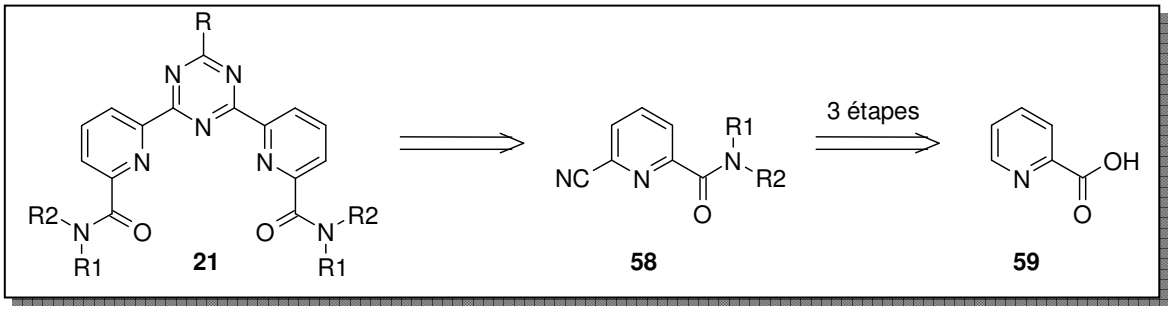


Schéma 55 : Retrosynthèse pour l'obtention des triazines

La synthèse des 6-cyano-2-pyridinecarboxamide **58** est décrite dans le Schéma 56.

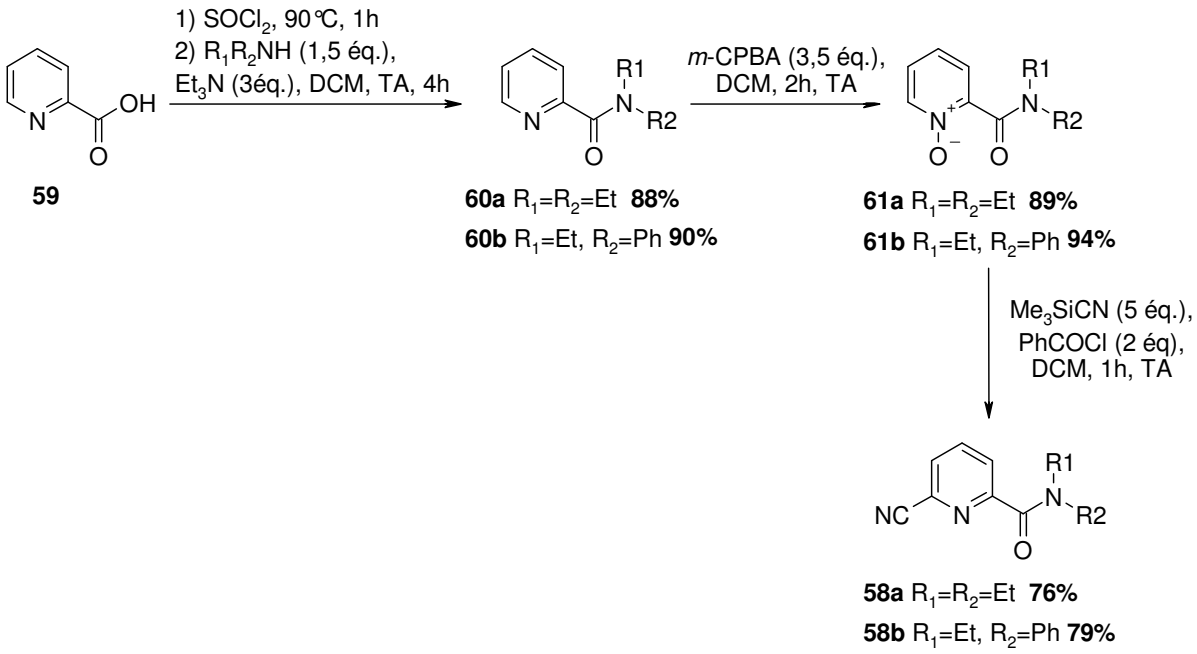


Schéma 56 : Synthèse des 6-cyano-2-pyridinecarboxamides **58a** et **58b**

Après formation du chlorure d'acide par réaction de l'acide picolinique **59** et de $SOCl_2$ pendant 1h à 90°C, puis évaporation du réactif en excès par distillation, le *N,N*-diéthyl-2-

pyridinecarboxamide **60a** et le *N*-éthyl-*N*-phényl-2-pyridinecarboxamide **60b** sont obtenus avec des rendements respectifs de 88% et 90% par action de l'amine correspondante en présence de triéthylamine pendant 4h à TA dans le dichlorométhane. La *N*-oxydation de l'azote pyridinique est ensuite réalisée selon le protocole de Bergbreiter,[167] utilisé sur un substrat semblable, par action du *m*-CPBA dans le dichlorométhane pendant 2h à TA et les produits attendus **61a** et **61b** sont obtenus avec des rendements de 89% et 94%. La fonction nitrile est ensuite introduite en utilisant un excès de Me_3SiCN en présence de PhCOCl tel que décrit par Fife[168] (dichlorométhane, T.A. pendant 1 heure) pour conduire aux 6-cyano-2-pyridinecarboxamides attendus **58a** et **58b**, avec des rendements de 76% et 79%, soit avec des rendements globaux de 60% et 67% sur les 3 étapes.

La formation de la triazine à partir de ces 6-cyano-2-pyridinecarboxamides **58** a été testée, selon la VOIE B lorsque R = NH_2 et R = Ph (voir Schéma 21, §3)

Dans le cas où R = NH_2, la voie de synthèse utilisée est semblable à celle décrite précédemment (Schéma 57).

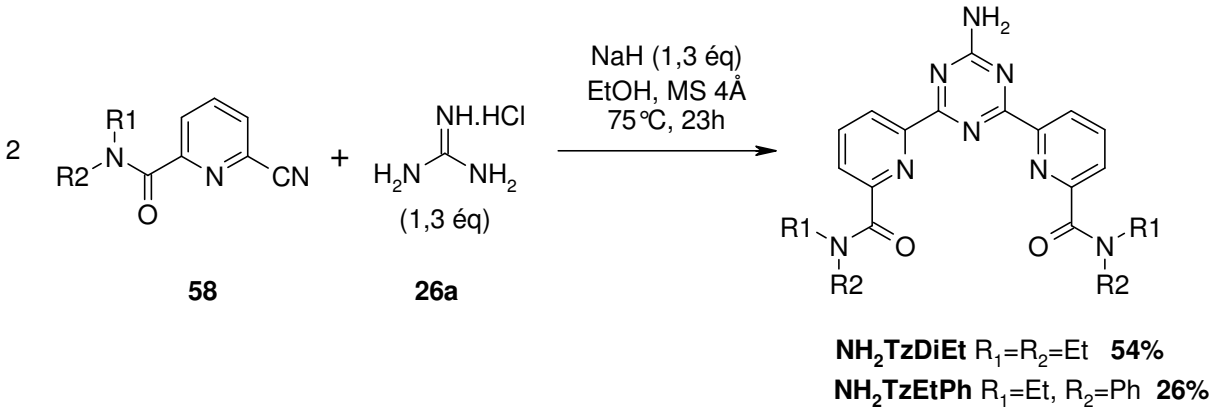


Schéma 57 : Synthèse alternative de la NH_2-Triazine

Deux équivalents de 6-cyano-2-pyridinecarboxamides **58** réagissent avec 1,3 équivalents de guanidine **26a** en présence d'hydrure de sodium dans l'éthanol sur tamis moléculaire à 75°C pendant 23h pour obtenir les triazines attendues **NH_2TzDiEt** et **NH_2TzEtPh** avec des rendements respectifs de 54% et 26%. Comme déjà observé dans le cas où les pyridines sont fonctionnalisées par des groupements méthyles (§3.2), l'utilisation de tamis moléculaire permet d'éviter l'hydrolyse des fonctions nitrile en amide primaire. Dans ce cas, il est indispensable d'utiliser ce tamis lorsque la réaction est effectuée dans l'éthanol. En effet, la réaction de condensation étant moins favorable en raison de l'encombrement stérique (en comparaison avec le cas où les pyridines sont fonctionnalisées par des fonctions méthyles),

l'hydrolyse des fonctions nitrile n'est pas négligeable et fait chuter le rendement de manière significative. La même réaction pourrait être envisagée dans le DMSO pour s'affranchir de l'utilisation de tamis moléculaire mais cette option n'a pas été retenue car cela n'influence pas les rendements comme cela a été montré dans le cas des fonctions méthyles (§ 3.2.1).

Cette stratégie a également été mise en œuvre dans le cas ou R = Ph. Comme pour R = NH_2, les conditions d'obtention des produits attendus sont identiques à celles utilisées lorsque la pyridine est fonctionnalisée par des fonctions méthyles (Schéma 58).

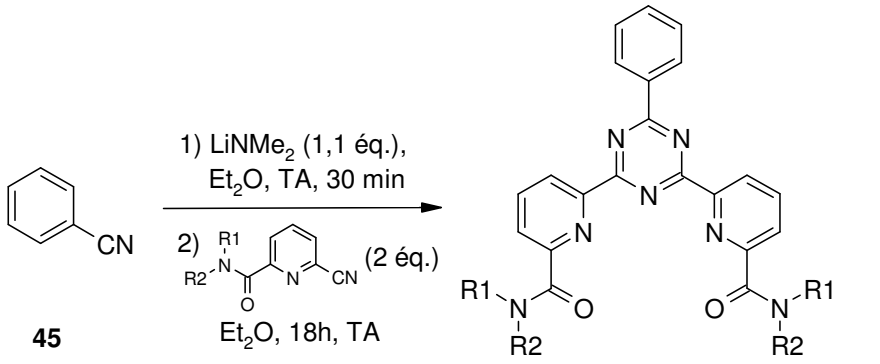


Schéma 58 : Synthèse alternative de la Ph-Triazine

Après formation *in situ* de la diméthylamine lithiée, par action de de *n*-BuLi et de $HNMe_2$ dans l'éther diéthylique pendant 20 min sous argon, le benzonitrile **45** est introduit. Après 30 min de réaction, deux équivalents de 6-cyano-2-pyridinecarboxamide **58** sont ajoutés à la solution jaune et après une nuit à température ambiante sous atmosphère d'argon, les produits attendus sont obtenus avec des rendements de 36% pour **PhTzDiEt** et de 22% pour **PhTzEtPh**. Cette chute de rendement observée avec l'augmentation de l'encombrement stérique sur la pyridine était prévisible (à comparer avec 82% dans le cas des fonctions méthyles). La cyano-pyridine qui n'a pas réagie peut-être récupérée en fin de réaction par chromatographie sur gel de silice.

3.8.1. Conclusion de la voie de synthèse alternative en série triazine

Cette méthode a donc permis de réaliser la synthèse de 4 nouveaux ligands bifonctionnels finaux. L'intérêt majeur de cette voie de synthèse est de s'affranchir de l'étape d'oxydation qui peut s'avérer problématique dans certains cas. En particulier, cette voie, développée ici pour la VOIE B (par condensation), pourrait être envisagée dans le cas de la méthode par

cyclisation (VOIE C). Cette alternative permettrait d'obtenir une grande variété de molécules bifonctionnelles et notamment celles dont le groupement R présente une incompatibilité avec l'étape d'oxydation (notamment les fonctions alkyles ou encore OMe). Cependant, cette étape présente le désavantage de débuter la synthèse depuis l'acide picolinique pour chaque amide désiré, ce qui impose de réaliser toutes les étapes pour introduire de la diversité au niveau des substituants des fonctions amide.

4 Bilan des synthèses des 14 nouveaux ligands bifonctionnels

Quatorze nouveaux ligands bifonctionnels ont donc pu être synthétisés selon les voies de synthèses décrites dans ce chapitre. Les deux figures suivantes (Figure 27 et Figure 28) présentent un bilan des ligands et des masses respectives obtenus. Pour chacune des molécules bifonctionnelles, le rendement global des voies de synthèse qui ont permis d'obtenir les meilleurs rendements ainsi que le nombre d'étapes sont récapitulés.

4.1. Série phénanthroline

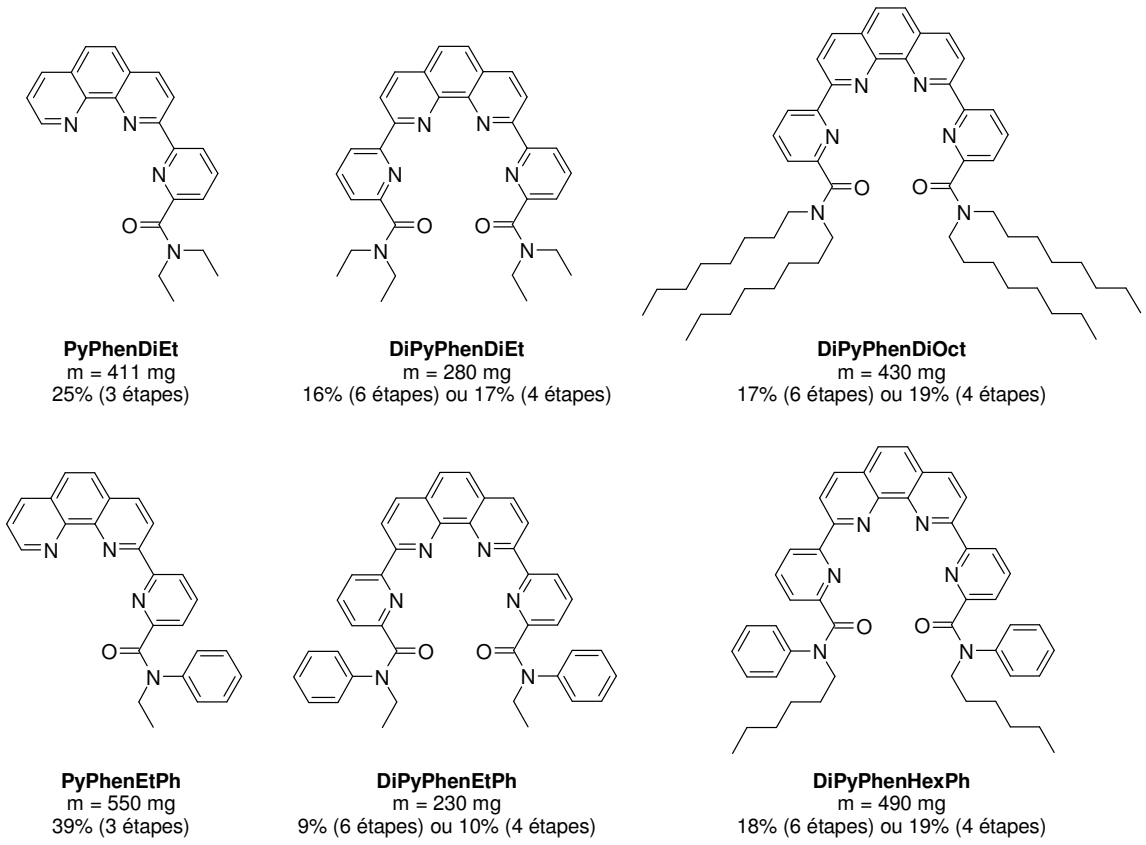


Figure 27 : Bilan des nouveaux ligands bifonctionnels synthétisés en série phénanthroline

4.2. Série s-triazine

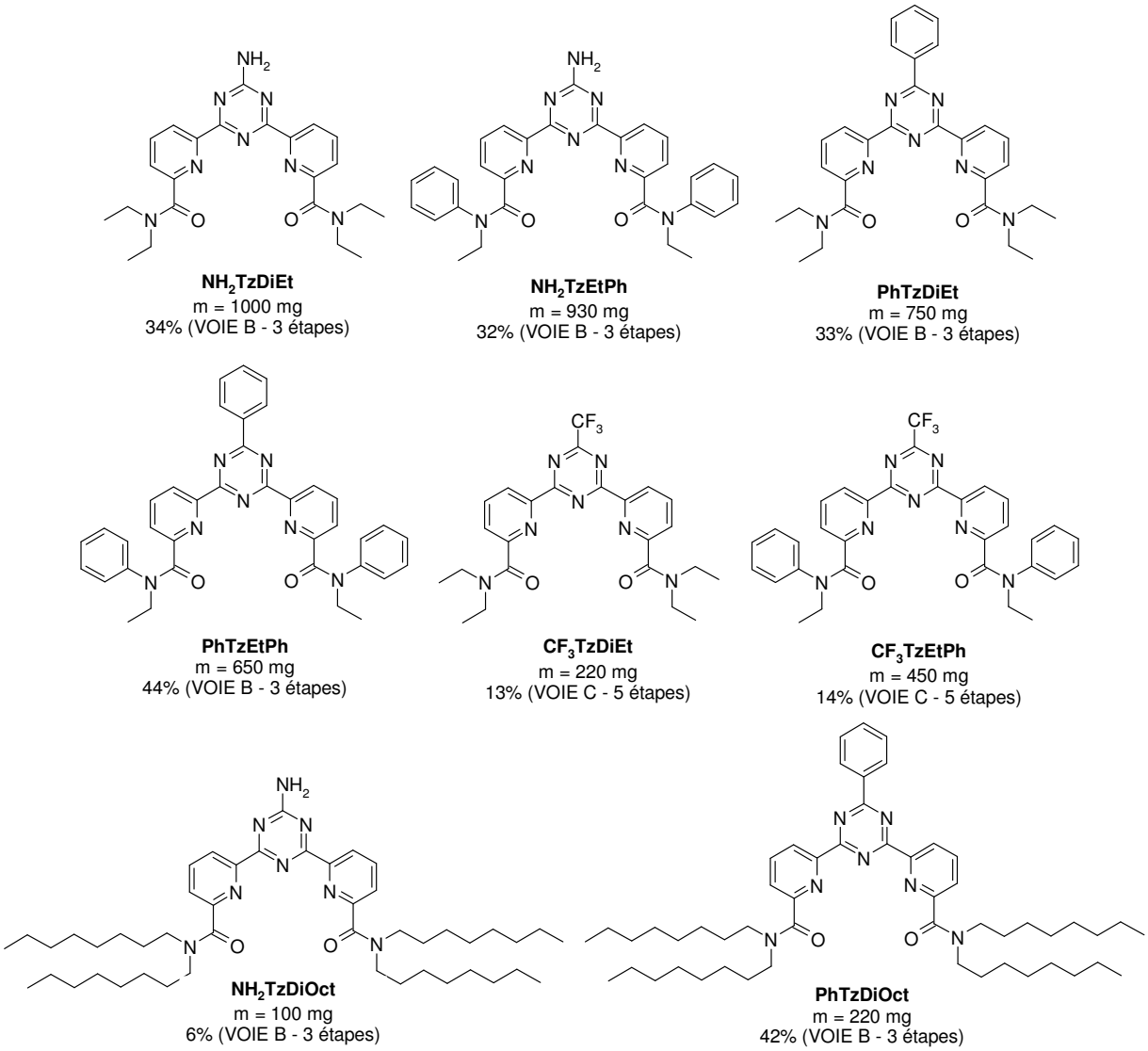


Figure 28 : Bilan des nouveaux ligands bifonctionnels synthétisés en série triazine

CHAPITRE III : COMPLEXATION EN PHASE HOMOGENE

Ce chapitre décrit les études réalisées en phase homogène (méthanol-eau) de complexation des actinides(III), (IV) et (V) par les différents ligands à chaîne courte synthétisés (voir Chapitre II). Dans ces études, nous avons choisi de caractériser les complexes formés à l'état solide ou en solution, et d'identifier le mode de coordination des différents cations métalliques avec les ligands étudiés. L'objectif final est de mieux comprendre l'effet des modifications structurales du ligand sur la complexation de différents actinides (notamment l'influence des motifs polyaromatiques et de la nature des groupements sur l'azote des fonctions amide et sur la triazine).

Après avoir vérifié le pouvoir complexant des ligands par spectroscopie infra-rouge, une approche conjointe de modélisation moléculaire et expérimentale a permis d'obtenir des informations sur les conformations stables des ligands libres et des complexes associés. Différentes techniques analytiques ont ensuite été employées afin d'étudier les complexes formés en solution :

- la stœchiométrie des complexes a été déterminée par ESI-MS.
- des études par spectrophotométrie UV-Visible ont permis de mesurer l'affinité des ligands vis-à-vis des cations actinide et lanthanide.
- des études structurales menées en solution et à l'état solide (respectivement par RMN et par DRX) ont permis une analyse plus fine de l'environnement du cation et des modes de coordination des ligands.

1 Vérification préliminaire du pouvoir complexant des ligands

Afin de vérifier le pouvoir complexant des ligands vis-à-vis des cations, une étude préliminaire par spectroscopie infra-rouge a été menée. Le néodyme a été choisi ici comme simulant des cations métalliques. Cette méthode a été mise au point sur des ligands de type terpyridine-diamide par C. Marie.[169] Elle consiste à déposer une goutte de solution de nitrate de néodyme(III) (0,2 mol/L dans l'acétonitrile) sur quelques milligrammes de ligand pur directement placés sur le cristal de l'accessoire ATR. Ce protocole conduit à l'analyse d'un composé solide puisque le diluant utilisé est volatil et s'évapore rapidement.

Pour chaque ligand étudié, un spectre de référence est enregistré avec le ligand seul. Dans tous les cas, d'importantes modifications spectrales sont observées lors de l'ajout de Nd^{3+} (exemples avec **NH_2TzDiEt**, Figure 29 et **DiPyPhenDiEt**, Figure 30).

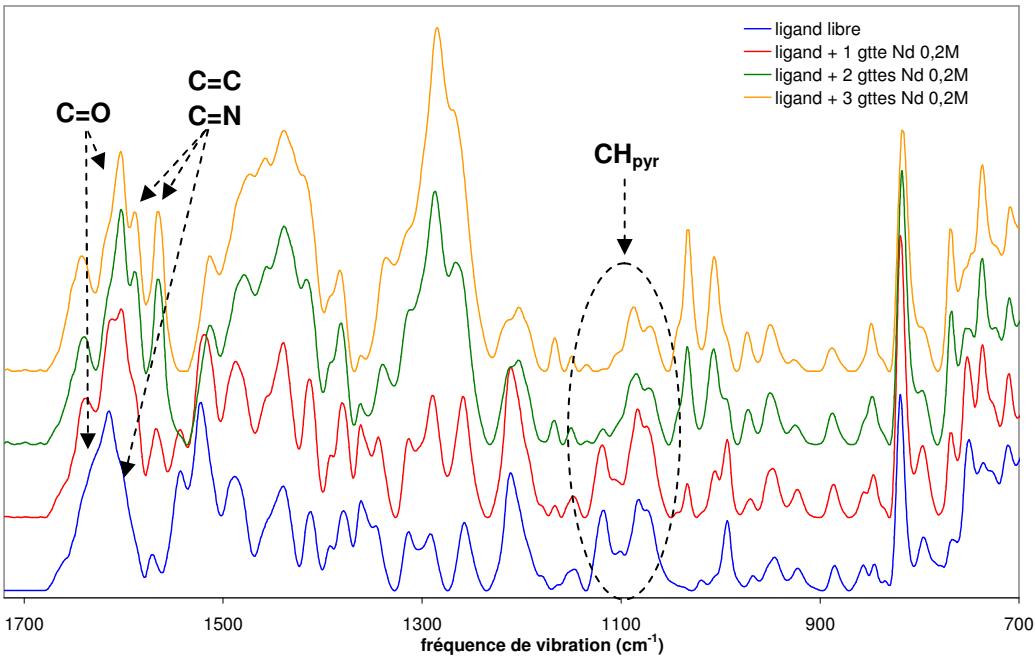


Figure 29 : Spectres infra-rouge du ligand **NH_2TzDiEt** seul et après dépôt de 1 à 3 gouttes de Nd^{3+} (0,2 mol/L dans l'acétonitrile). (Référence = air)

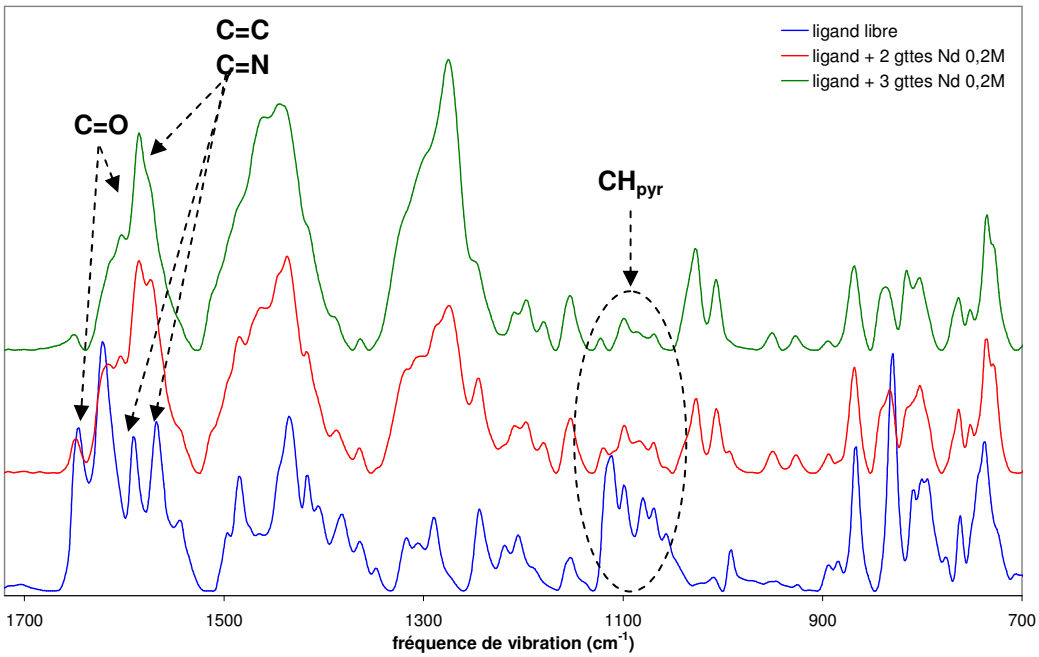


Figure 30 : Spectres infra-rouge du ligand **DiPyPhenDiEt** seul et après dépôt de 1 à 3 gouttes de Nd^{3+} (0,2 mol/L dans l'acétonitrile). (Référence = air)

L'analyse des données de la littérature sur les fréquences de vibration propres aux motifs amide,[170,171] pyridine,[169,172,173] triazine[95,174,175] et phénanthroline,[95,176] permet l'attribution

de certaines bandes caractéristiques des ligands. Une première analyse des modifications spectrales liées à l'ajout du cation, permet ainsi de noter l'apparition, la disparition ou le déplacement de ces bandes caractéristiques indiquant une complexation des ligands étudiés, par exemple:

- déplacement vers les fréquences de vibration plus faibles de la bande d'élongation C=O du ligand libre (1617 cm^{-1} pour **NH_2TzDiEt** et 1645 cm^{-1} pour **DiPyPhenDiEt**).
- éclatement des bandes de vibration des liaisons C=C et C=N des groupements pyridine et C=N de la triazine (entre 1650 et 1580 cm^{-1} pour **NH_2TzDiEt**).
- modification des bandes d'élongations C=N et C=C des groupements phénanthroline et pyridine (situées entre 1620 et 1540 cm^{-1} pour **DiPyPhenDiEt)**.
- modification et atténuation des bandes de vibration correspondant aux déformations des liaisons CH des cycles pyridines (entre 1050 et 1120 cm^{-1}).

Des modifications similaires sont observées pour les autres ligands étudiés (voir les spectres en annexe D). Ces premières observations nous indiquent que tous les atomes potentiellement coordinants semblent participer à la complexation (carbonyle de la fonction amide et azotes des cycles aromatiques).

La complexité des spectres, principalement due à la structure polycyclique des ligands, rend difficile l'attribution précise des bandes, notamment en milieu nitrate. Ces ions possèdent en effet différentes bandes de vibration en infra-rouge, leur nombre et leur fréquence étant dépendants du caractère ionique, monodenté ou bidenté de l'anion. Dans notre cas, les trois vibrations visibles dans la région d'étude vers 1500 cm^{-1}, 1300 cm^{-1} et 1050 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations ν_1, ν_4 et ν_2, caractéristiques des nitrates bidentés[177,178] (Figure 31).

Pour simplifier l'analyse, la même série d'expérience a été réalisée en milieu chlorure, de manière à s'affranchir des bandes particulières des ions nitrate. L'exemple de **NH_2TzDiEt** (Figure 31) permet d'illustrer la simplification obtenue avec la modification du contre-ion. Les bandes de vibration caractéristiques du complexe sont identiques. Ceci est également vrai pour les autres ligands testés (annexe D). Cependant, malgré la simplification du spectre, l'attribution individuelle des bandes reste compliquée.

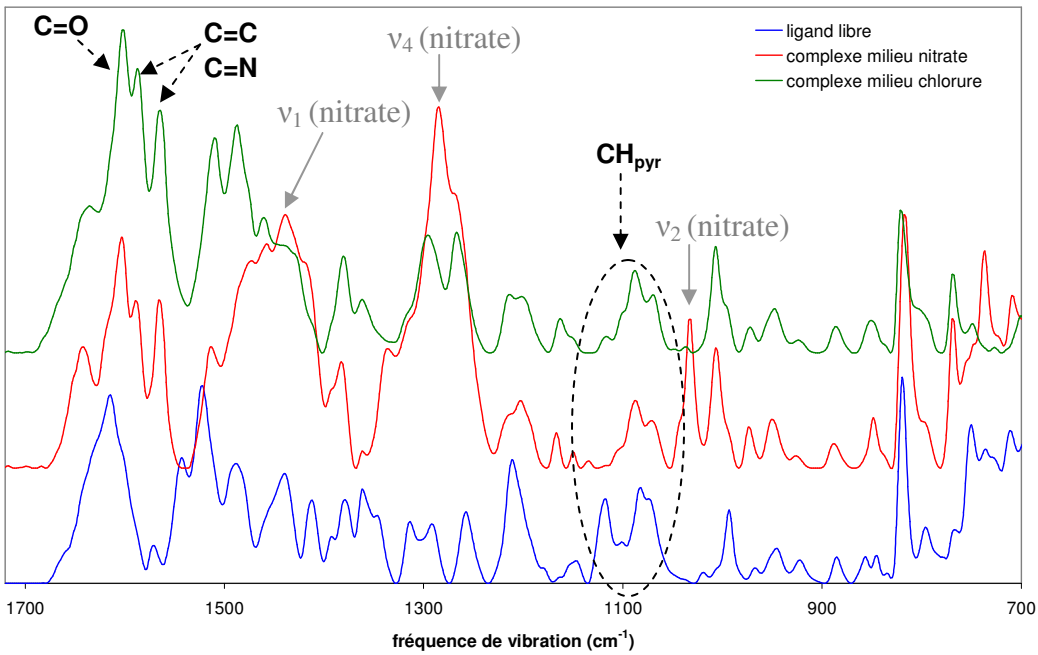


Figure 31 : Spectres infra-rouge du ligand **NH_2TzDiEt** seul et du complexe obtenu avec Nd(III) en milieu nitrate et en milieu chlorure.

Tous les ligands synthétisés complexent donc Nd(III). La modification de la fréquence de vibration de la bande C=O dans le complexe indique sa participation dans la liaison métal-ligand. Par ailleurs, on observe d'autres modifications, notamment des bandes C=C et C=N des cycles aromatiques polyazotés indiquant que les azotes des cycles sont également impliqués. Cependant, une attribution précise des bandes du ligand par comparaison avec les données de la littérature publiées sur des motifs plus simples (pyridine, triazine ou phénanthroline pris individuellement) est difficile de part la complexité des ligands étudiés.

2 Modélisation des propriétés des ligands et des complexes

Différentes propriétés des ligands et des complexes associés ont été étudiées à l'aide de la modélisation moléculaire :

- propriétés des ligands libres : identification des conformations stables en phase gaz puis en solution (eau ou méthanol), évaluation des charges électroniques atomiques partielles des atomes de la cavité de coordination des ligands et détermination de la mollesse de la cavité de coordination.

- propriétés des complexes : évaluation de la sélectivité An(III)/Ln(III) et étude des propriétés structurales des complexes avec Nd(III), Am(III) et Pu(IV).

- simulation des spectres FTIR : calculs des fréquences de vibration des ligands libres et des complexes de néodyme(III) associés.

2.1. Méthode et paramètres de calculs

Les calculs ont été réalisés par l'approche de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'optimisation de géométrie des différentes conformations des ligands libres et des complexes a été calculée par minimisation de l'énergie avec le logiciel Gaussian 03.[179] Un calcul analytique de fréquence est effectué pour s'assurer que la structure calculée est un point stationnaire de la surface d'énergie potentielle.

Les paramètres de calculs systématiquement utilisés sont :

- Fonctionnelle : B3LYP pour les atomes légers (C, N, O, H, F)
- Base atomique : 6-311+G(d,p).
- Les électrons de cœurs des atomes lourds sont décrits par des pseudopotentiels de Stuttgart à petit et grand cœur.
    - Sauf mention contraire, les calculs ont été réalisés avec des pseudopotentiels grand cœur, qui prennent en compte les effets relativistes. Les couches électroniques 5s, 5p, 5d, 6s des lanthanides et 6s, 6p, 6d, 7s, des actinides sont placés dans l'espace de valence. Les bases atomiques associées aux pseudopotentiels grand cœur sont les bases 7s6p5d2f contractées en 5s4p3d2f pour les lanthanides et 7s6p5d2f contractées en 5s4p4d2f pour les actinides.[180,181]
    - Les pseudopotentiels à petit cœur remplacent 60 électrons de cœur pour les actinides[182] et 28 électrons pour les lanthanides.[183] Les bases atomiques associées aux pseudopotentiels petit cœur sont les bases 14s13p10d8f contractées en 10s8p5d4f pour les lanthanides et 12s11p9d8f contractées en 8s7p6d4f pour les actinides.
- Les effets de solvant sont décrits de manière non discrète par un continuum diélectrique (modèle IEFPCM)[184] de constante diélectrique correspondant à celle de l'eau ou du méthanol. La cavité dans laquelle est placé le soluté dans le continuum est construite à partir des rayons UAHF.

2.2. Etude par DFT des propriétés des ligands libres

2.2.1. Analyse conformationelle

Famille des pyridyl-phénanthrolines

Les stabilités de différentes conformations du ligand *N,N*-diéthyl-6-[1,10]phénanthrolin-2-yl-pyridine-2-carboxamide (**PyPhenDiEt**) ont été évaluées. Les différentes conformations possibles dépendent du positionnement des atomes d'azote de la pyridine latérale, en *cis* ou *trans* par rapport aux deux azotes du cycle phénanthroline central (1er terme dans la notation des conformations), et du positionnement de l'oxygène de l'amide, en *cis* ou *trans* par rapport à l'azote de la pyridine (2nd terme de la notation) (Figure 32).

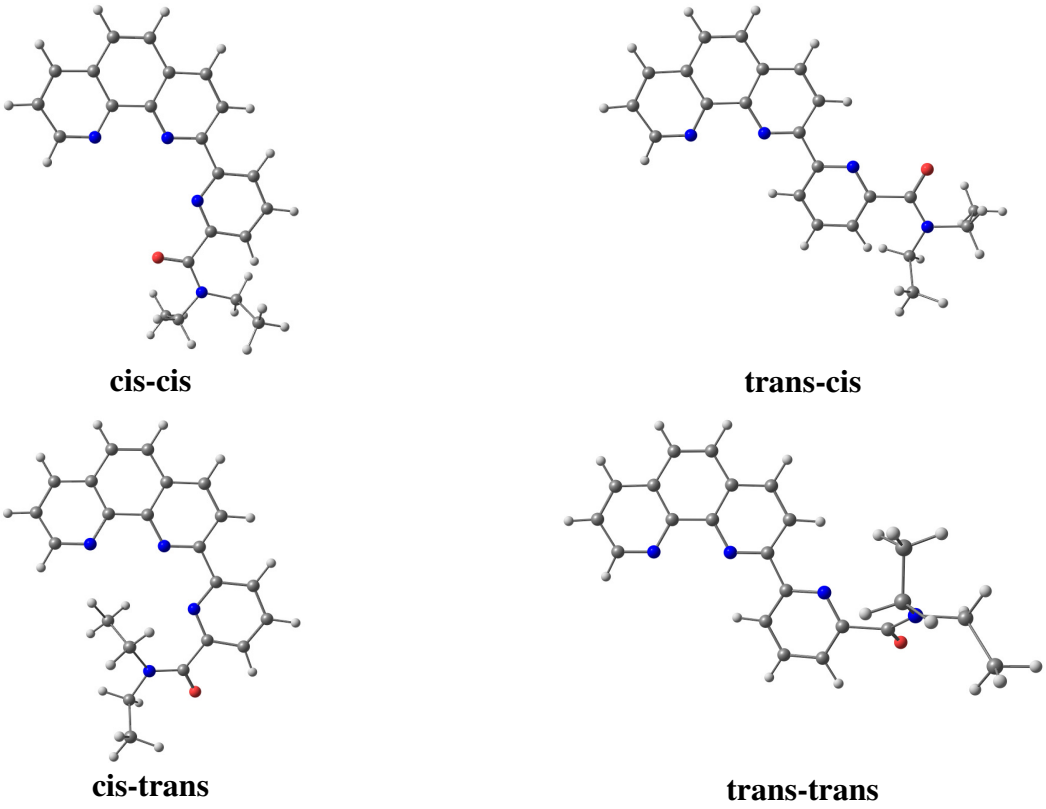
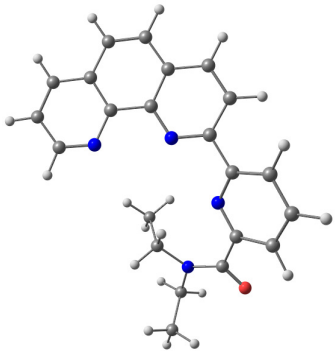


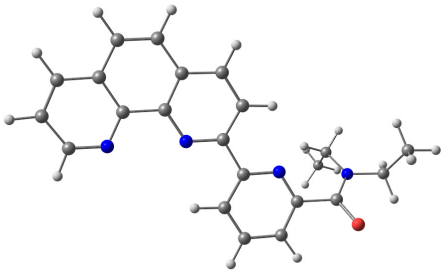
Figure 32 : Conformations possibles du composé
N,N-diéthyl-6-[1,10]phénanthrolin-2-yl-pyridine-2-carboxamide **PyPhenDiEt**

Dans tous les cas, après optimisation de géométrie, le carbonyle de la fonction amide se place toujours en *trans* par rapport à l'azote pyridinique. Les conformations privilégiées sont donc les conformations **cis-trans** et **trans-trans** (Figure 33).

Remarque : Pour des raisons de simplification de la notation, les amides seront toujours considérés trans et ne seront plus signalés dans le nom des conformations pour les autres ligands étudiés.



cis



trans

Figure 33 : Conformations stables pour le composé
N,N-diéthyl-6-[1,10]phénanthrolin-2-yl-pyridine-2-carboxamide **PyPhenDiEt**

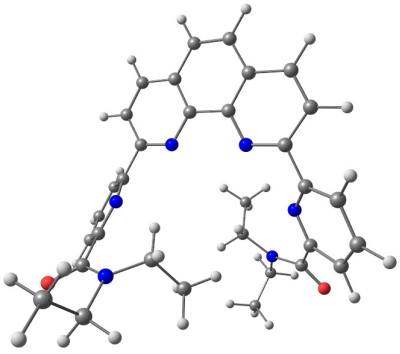
Les différences d'enthalpie libre ($\Delta(\Delta G)_{cis/trans} = \Delta G_{cis} - \Delta G_{trans}$), en phase gaz et en solution sont reportées dans le Tableau 19. La conformation la plus stable, quelque soit le milieu d'étude (en phase gaz, en solution aqueuse ou dans le méthanol) est donc la conformation **trans**.

	gaz	**eau**	**méthanol**
$\Delta(\Delta G)_{cis/trans}$	+22	+26	+25

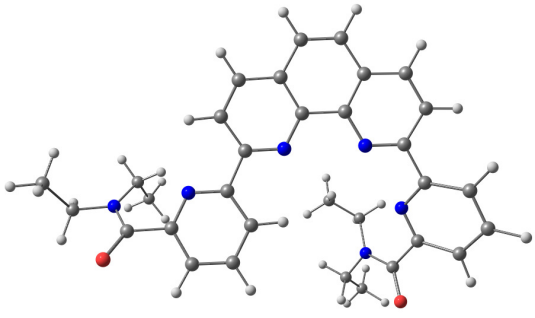
Tableau 19 : Différences d'enthalpie libre $\Delta(\Delta G)$ entre les conformations cis et trans (en $kJ.mol^{-1}$) pour le ligand **PyPhenDiEt**

Famille des dipyridyl-phénanthrolines

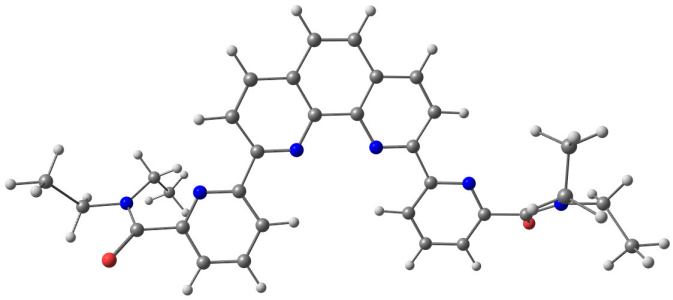
La même démarche a été adoptée pour le ligand *N,N*-diéthyl-6,6'-([1,10]phénanthrolin-2,9-diyl-)bis-2-pyridinecarboxamide (**DiPyPhenDiEt**). Les conformations les plus stables sont représentées dans la Figure 34. Comme précédemment, les carbonyles des fonctions amide se placent exclusivement en *trans* par rapport à l'azote pyridinique et ne seront donc pas signalés dans la dénomination des conformations. Les positions des deux pyridines par rapport au cycle phénanthroline seront en revanche différenciées.



cis-cis



cis-trans



trans-trans

Figure 34 : Conformations stables pour *N,N*-diéthyl-6,6'-([1,10]phénanthrolin-2,9-diyl-)bis-2-pyridinecarboxamide **DiPyPhenDiEt**

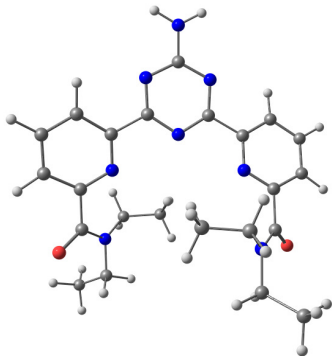
Dans ce cas également, la conformation **trans-trans** est la plus stable puisque la différence d'enthalpie libre est >10 kJ/mol (Tableau 20). Les autres conformations ont une probabilité d'existence quasiment nulle en solution ou en phase gaz.

	gaz	**eau**	**méthanol**
$\Delta(\Delta G)_{cis\text{-}cis/trans\text{-}trans}$	+48	+67	+64
$\Delta(\Delta G)_{cis\text{-}trans/trans\text{-}trans}$	+23	+28	+29

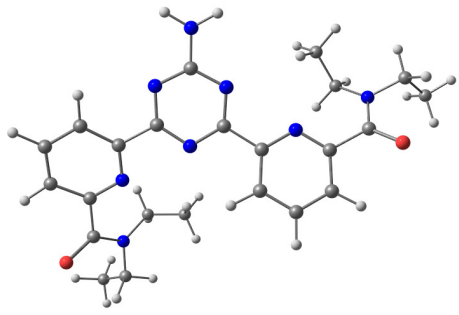
Tableau 20: Différences d'enthalpie libre $\Delta(\Delta G)$ entre les conformations cis-cis et cis-trans vis-à-vis de trans-trans (en kJ.mol^{-1}) pour les ligands **DiPyPhenDiEt**

Famille des R-dipyridyl-triazines

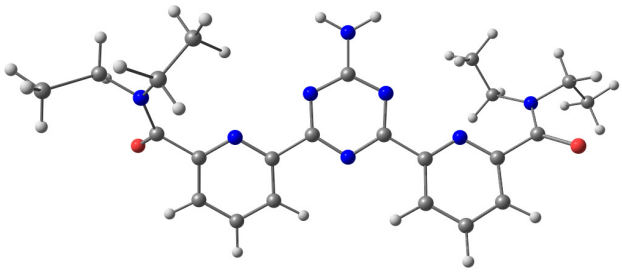
Dans le cas de la famille des triazines, des résultats similaires sont obtenus pour les trois substituants de la triazine R considérés (R=NH_2, Ph ou CF_3). Les structures des conformations les plus stables obtenues pour R = NH_2 sont données dans la Figure 35. Dans ce cas également, le calcul indique une position *trans* des fonctions amide vis-à-vis des azotes pyridiniques.



cis-cis



cis-trans



trans-trans

Figure 35 : Conformations stables pour
N,N-diéthyl-6,6'-(2-amino-[1,3,5]triazin-4,6-diyl-)bis-2-pyridine carboxamide **NH_2TzDiEt**

Les différences d'enthalpie libre pour les différents ligands en série triazine sont présentées dans le Tableau 21.

ligand		gaz	eau	méthanol
NH_2TzDiEt	$\Delta(\Delta G)_{cis\text{-}cis/trans\text{-}trans}$	+2	+14	+11
	$\Delta(\Delta G)_{cis\text{-}trans/trans\text{-}trans}$	+3	+2	+1
PhTzDiEt	$\Delta(\Delta G)_{cis\text{-}cis/trans\text{-}trans}$	+1	+14	+13
	$\Delta(\Delta G)_{cis\text{-}trans/trans\text{-}trans}$	-3	-2	-2
CF_3TzDiEt	$\Delta(\Delta G)_{cis\text{-}cis/trans\text{-}trans}$	+2	+15	+13
	$\Delta(\Delta G)_{cis\text{-}trans/trans\text{-}trans}$	0	0	0

Tableau 21 : Différences d'enthalpie libre $\Delta(\Delta G)$ entre les conformations cis-cis et cis-trans vis-à-vis de trans-trans (en kJ/mol) pour les ligands en série triazine

Pour tous les ligands en série triazine, les conformations **trans-trans** et **cis-trans** sont proches en énergie ($\Delta(\Delta G) \leq 3$ kJ/mol). Elles ont *a priori* une forte probabilité d'existence en solution ou en phase gaz. Cependant, les écarts énergétiques observés $\Delta(\Delta G)_{cis\text{-}cis/trans\text{-}trans}$ de l'ordre de 10 à 15 kJ/mol en solution permet de dire que la conformation **cis-cis**, bien que minoritaire, ne doit pas être négligée.

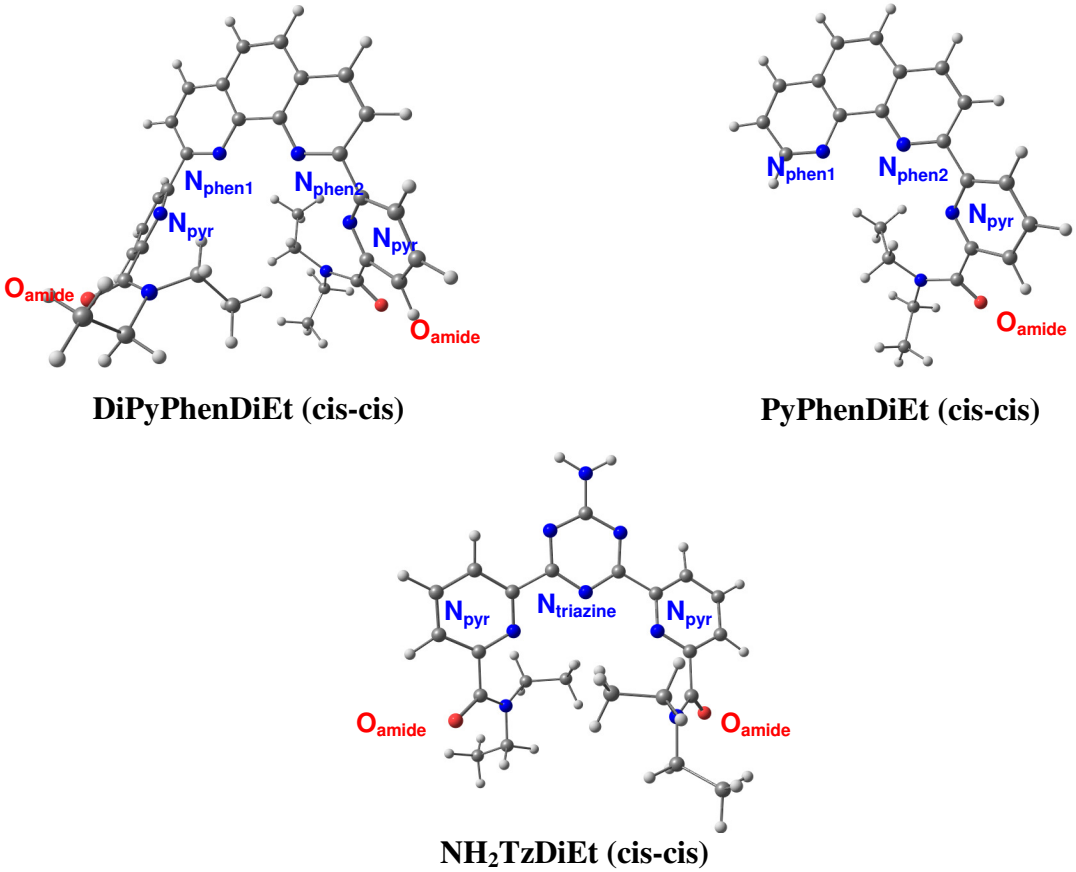
Conclusion

Dans tous les cas, la conformation stable du ligand libre n'est pas pré-organisée pour une complexation conjointe par les atomes d'oxygènes des fonctions amide et par les atomes d'azotes des cycles aromatiques. Ceci est particulièrement vrai dans le cas des ligands phénanthrolines. En revanche, la barrière énergétique pour passer d'une conformation **trans-trans** à **cis-cis** sera plus facilement franchie pour les ligands en série triazine.

2.2.2. Calculs des charges électroniques atomiques partielles

L'effet de la structure du ligand sur les valeurs des charges électroniques partielles portées par les atomes de la cavité de coordination est calculé par la méthode NBO (Natural Bond Orbital).[185] Les calculs ont été réalisés en phase gaz pour quelques ligands et conformations représentatifs :

- la conformation **cis-cis** représentative de la configuration lors de la complexation d'un élément. (Figure 36)
- la conformation **trans-trans** pour la famille des phénantrolines, étant donné la faible probabilité d'existence de leurs conformations **cis-cis** en solution.



DiPyPhenDiEt (cis-cis) **PyPhenDiEt (cis-cis)**

NH_2TzDiEt (cis-cis)

Figure 36 : Exemples de conformations considérées lors du calcul des charges éléctroniques atomiques

Pour les ligands en série phénanthroline (**DiPyPhenDiEt** et **PyPhenDiEt**), il existe peu de différences pour le calcul des charges électroniques entre les deux conformations considérées ($\leq 0{,}02$) (Tableau 22). Dans tous les cas, la charge la plus négative est portée par l'oxygène de l'amide (-0,65). Par ailleurs, ces calculs indiquent que les azotes des pyridines portent une charge plus négative que les azotes de la phénanthroline. Dans le cas du ligand **PyPhenDiEt**,

les faibles écarts observées entre les charges des azotes N_{phen1} et N_{phen2} montre que l'amido-pyridine n'a pas un effet attracteur très marqué.

ligand	conformation	N_{phen1}	N_{phen2}	N_{pyr}	O_{amide}
DiPyPhenDiEt	cis-cis	-0,41	-0,41	-0,45	-0,65
	trans-trans	-0,43	-0,43	-0,48	-0,63
PyPhenDiEt	cis	-0,43	-0,41	-0,45	-0,65
	trans	-0,42	-0,43	-0,47	-0,63

Tableau 22 : Charges électroniques partielles (calculées par NBO) des atomes de la cavité de coordination pour les ligands phénanthroline en phase gaz (e^-)

Pour les ligands en série triazine (**NH_2TzDiEt**, **PhTzDiEt** et **CF_3TzDiEt**), la charge la plus négative est également portée par l'oxygène de l'amide (Tableau 23). En revanche, la charge portée par l'azote central ($N_{triazine}$) est systématiquement plus négative que la charge portée par les azotes des pyridines quelque soit la nature du substituant de la triazine (NH_2, Ph ou CF_3). Un effet de ce substituant est observé avec le groupement donneur (NH_2) qui renforce la densité électronique de l'azote $N_{triazine}$ comparé à un groupement phényle qui joue ici un effet plutôt attracteur, comparable à celui du groupement CF_3. Par ailleurs, on note que la nature du groupement porté par la triazine n'a pas d'influence sur la charge de l'atome d'azote du cycle pyridine.

ligand	$N_{triazine}$	N_{pyr}	O_{amide}
NH_2TzDiEt	-0,51	-0,43	-0,64
PhTzDiEt	-0,47	-0,43	-0,64
CF_3TzDiEt	-0,46	-0,43	-0,64

Tableau 23 : Charges électroniques partielles (calculées par NBO) des atomes de la cavité de coordination pour les ligands triazine en phase gaz (e^-)

Ces calculs seront discutés ultérieurement. Ils permettront en effet, une analyse plus pertinente des résultats expérimentaux obtenus en complexation (§ 3.3.8)

2.2.3. Evaluation de la dureté des ligands

La séparation An(III)/Ln(III) est basée sur le principe HSAB qui définit les notions de dureté et de mollesse d'un ion ou d'une molécule (voir Chapitre I). Un ligand plus mou présenterait une sélectivité exacerbée vis-à-vis des actinides(III).

L'évaluation quantitative de la dureté de nos ligands η peut être déterminée en utilisant la relation $\eta = 1/2 \times (PI-AE)$ avec PI, le potentiel d'ionisation et AE, l'affinité électronique. Plus η est élevée, plus le ligand est considéré comme étant dur. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 24.

série	**Phénanthrolines**		**Triazines**		
ligand	**PyPhenDiEt**	**DiPyPhenDiEt**	**NH_2TzDiEt**	**PhTzDiEt**	**CF_3TzDiEt**
PI (eV)	7,41	7,32	7,40	7,46	7,67
AE (eV)	-0,31	-0,58	-0,60	-0,77	-1,17
dureté (eV)	3,86	3,95	4,00	4,12	4,42

Tableau 24 : Dureté η des ligands libres en phase gaz (eV)

Ces calculs permettent d'établir une échelle relative de dureté pour les différents ligands étudiés : **CF_3TzDiEt > PhTzDiEt > NH_2TzDiEt > DiPyPhenDiEt > PyPhenDiEt**. Comme précédemment, les résultats de ces calculs seront discutés ultérieurement lors de l'interprétation des résultats expérimentaux de complexation.

2.3. Etude par DFT des complexes d'actinides et de lanthanides

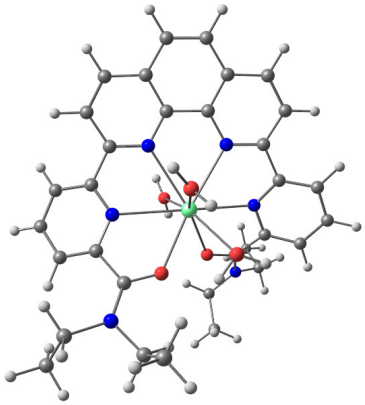
Pour les cinq ligands décrits dans le paragraphe précédent, les complexes obtenus avec Nd(III), Am(III) et Pu(IV) sont étudiés. Les géométries des différents complexes ont été optimisées en utilisant des paramètres de calculs identiques à ceux utilisés pour les ligands libres. Des pseudopotentiels relativistes sont utilisés pour décrire les cations métalliques. Dans tous les cas, une complexation du cation par tous les atomes de la cavité de coordination est supposée.

*Remarque : Des problèmes d'optimisation de géométrie ont été rencontrés pour **PyPhenDiEt**. Aucun résultat ne sera donc donné dans ce paragraphe pour ce ligand.*

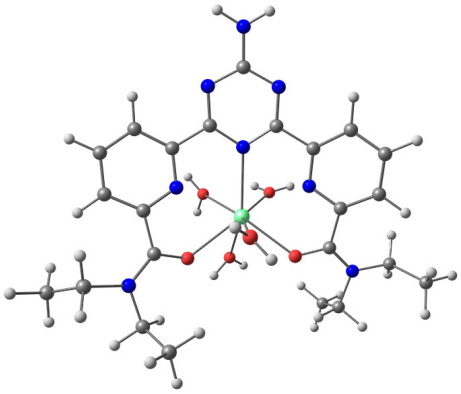
2.3.1. Complexes avec Nd(III) et Am(III)

Optimisation de géométrie et analyse structurale

Dans le complexe, la première sphère de coordination du cation est compléter par des molécules d'eau pour atteindre un nombre de coordination NC = 9. Deux exemples de structures optimisées avec Nd(III) sont représentés dans la Figure 37.



Nd-**DiPyPhenDiEt**



Nd-**NH_2TzDiEt**

Figure 37 : Structures optimisées des complexes Nd-**DiPyPhenDiEt** et Nd-**NH_2TzDiEt**

Pour chacun des complexes, les distances cation/atomes de la cavité de coordination et cation/oxygène des molécules d'eau sont indiquées dans le Tableau 25 ainsi que la charge électronique partielle portée par le métal, déterminée par une analyse NBO.

série		**Phénanthrolines**		**Triazines**					
ligand		**DiPyPhenDiEt**		**NH_2TzDiEt**		**PhTzDiEt**		**CF_3TzDiEt**	
cation M^{3+}		Nd	Am	Nd	Am	Nd	Am	Nd	Am
Charge du métal (e^-)		1,87	1,90	1,88	1,91	1,90	1,91	1,90	1,93
Distances (Å)	***M-$N_{central}$**	2,651	2,626	2,563	2,546	2,554	2,538	2,614	2,589
	***M-$N_{pyridine}$**	2,662	2,640	2,649	2,633	2,649	2,631	2,668	2,648
	***M-O_{amide}**	2,443	2,449	2,395	2,397	2,397	2,398	2,379	2,384
	***M-O_{eau}**	2,562	2,571	2,616	2,621	2,617	2,622	2,608	2,616

* moyenne des valeurs obtenues

Tableau 25 : Charges électroniques du cation et distances cation-ligand au sein du complexe

L'étude des distances cation-atomes de la cavité de coordination du ligand indique systématiquement les relations suivantes :

$$d(Nd\text{-}N_{central}) = d(Am\text{-}N_{central}) + (0{,}016 \text{ à } 0{,}025)$$

$$d(Nd\text{-}N_{pyridine}) = d(Am\text{-}N_{pyridine}) + (0{,}016 \text{ à } 0{,}022)$$

$$d(Nd\text{-}O_{amide}) = d(Am\text{-}O_{amide}) - (0{,}001 \text{ à } 0{,}006)$$

$$d(Nd\text{-}O_{eau}) = d(Am\text{-}O_{eau}) - (0{,}005 \text{ à } 0{,}009)$$

Ces observations indiquent que l'américium a une affinité plus importante avec la cavité azotée des ligands que le néodyme, ce qui n'est pas surprenant étant donné le caractère relativement « mou » des atomes d'azote. Cependant, cet effet est peu visible sur la charge du

cation qui dépend du transfert de charge. L'augmentation du transfert de charge ligand-cation (distances M-N_{ligand} plus faibles) est en effet, compensée par la diminution du transfert de charge du cation vers les molécules d'eau (distances M-O_{eau} plus grandes).

Sélectivité Am(III)/Nd(III) des ligands

Pour comparer la sélectivité des ligands vis-à-vis des actinides(III) par rapport aux lanthanides(III), le calcul de l'enthalpie libre $\Delta G_{éch}$ de la réaction d'échange décrite dans l'équilibre 1 ci-dessous, a été effectué.

$$Am(H_2O)_9 + LNd(H_2O)_n \xrightleftharpoons{\Delta G_{éch}} LAm(H_2O)_n + Nd(H_2O)_9 \qquad \text{équilibre 1}$$

série	Phénanthrolines	Triazines		
ligand	DiPyPhenDiEt	NH_2TzDiEt	PhTzDiEt	CF_3TzDiEt
$\Delta G_{éch}$	-16	-13	-20	-18

Tableau 26 : Enthalpie libre $\Delta G_{éch}$ de la réaction d'échange Am(III)/Nd(III) au sein des complexes (kJ/mol)

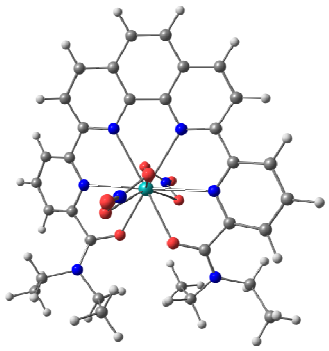
Les résultats obtenus (Tableau 26) indiquent une affinité supérieure des cinq ligands étudiés pour Am(III). Le ligand **PhTzDiEt** semble être le plus sélectif mais les différences sont faibles par rapport aux approximations de la méthode de calcul (DFT). De plus, les différences recherchées ici sont très fines principalement liées aux propriétés très proches des deux cations considérés (Nd(III) et Am(III)). Il serait donc illusoire de chercher à classer les différents ligands par cette approche.

2.3.2. Complexes avec Pu(IV)

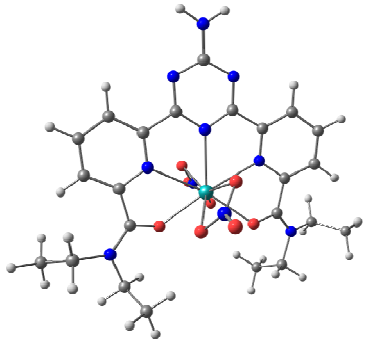
Les complexes de Pu(IV) des cinq ligands ont également été étudiés. Pour compléter la première sphère de coordination du cation, des molécules d'eau ou des ions nitrate sont considérés. Le but est de comparer, d'une part, l'affinité des différents ligands vis-à-vis de Pu(IV) et, d'autre part, de déterminer l'influence de la première sphère de coordination sur cette affinité.

Remarque : Les études expérimentales de complexation ont été réalisées dans MeOH/eau (voir § 3) en milieu chlorure pour Am(III) et Nd(III) et en milieu nitrate pour Pu(IV). En raison de la faible concentration en chlorure dans ces études, ces ions sont supposés non complexants, et n'intervenant donc pas en première sphère du cation. En revanche, dans le cas des ions nitrate, leur concentration dans le milieu est élevée (> 1,5M) et leur implication en première sphère est donc probable. C'est pourquoi ils sont pris en compte pour Pu(IV).

Des exemples de structures de complexes optimisées avec des nitrates bidentes sont représentés dans la Figure 38.



Pu-**DiPyPhenDiEt**



Pu-**NH_2TzDiEt**

Figure 38 : Structures optimisées des complexes Pu-**DiPyPhenDiEt** et Pu-**NH_2TzDiEt**

Pour chacun des ligands, l'énergie d'interaction par rapport à trois formes de Pu (Pu^{4+}, Pu_{aq}^{4+} et $Pu(NO_3)_2^{2+}$) a été évaluée pour déterminer l'influence de la substitution du cation sur son affinité pour la cavité de coordination du ligand. Les trois équilibres modèles correspondants (A, B et C) sont les suivants:

$$Pu^{4+} + L \xrightleftharpoons{\Delta E_{inter}} [PuL]^{4+} \qquad \text{équilibre A}$$

$$[Pu(H_2O)_n]^{4+} + L \xrightleftharpoons{\Delta E_{inter}} [Pu(H_2O)_nL]^{4+} \qquad \text{équilibre B}$$

$$[Pu(NO_3)_2]^{2+} + L \xrightleftharpoons{\Delta E_{inter}} [Pu(NO_3)_2L]^{2+} \qquad \text{équilibre C}$$

Pour chacun des équilibres et des complexes considérés, l'énergie d'interaction ΔE_{inter}, les distances cation/atomes de la cavité de coordination et la charge électronique partielle portée par le métal (déterminée par une analyse NBO) sont indiquées dans le Tableau 27.

série		**Phénanthroline**			**Triazine**								
ligand		**DiPyPhenDiEt**			**NH_2TzDiEt**			**PhTzDiEt**			**CF_3TzDiEt**		
équilibre		**A**	**B**	**C**	**A**	**B**	**C**	**A**	**B**	**C**	**A**	**B**	**C**
NC du métal (n)		6	8 (2)	10	5	8 (3)	9	5	8 (3)	9	5	8 (3)	9
charge du métal		2,84	2,65	2,43	2,94	2,63	2,41	2,90	2,62	2,41	2,91	2,64	2,42
d (Å)	***M-$N_{central}$**	2,454	2,525	2,765	2,378	2,465	2,512	2,352	2,441	2,511	2,431	2,518	2,550
	***M-$N_{pyridine}$**	2,488	2,544	2,743	2,508	2,568	2,580	2,505	2,560	2,579	2,505	2,583	2,592
	***M-O_{amide}**	2,211	2,301	2,424	2,200	2,282	2,348	2,212	2,290	2,348	2,179	2,268	2,337
ΔE_{inter} (kJ/mol)		-4123	-3045	-1346	-3807	-2429	-1290	-3848	-2453	-1283	-3659	-2294	-1215

* moyenne des valeurs obtenues, n = nombre de molécules d'eau

Tableau 27 : Charge électronique du cation, distances cation-ligand et énergie d'interaction au sein de quelques complexes avec Pu(IV)

Les résultats obtenus mettent en évidence l'importance de la prise en compte de l'environnement proche du cation pour cette approche : les distances, les charges et les calculs énergétiques dépendent en effet de l'équilibre considéré.

Les distances d(M-$N_{central}$), d(M-$N_{pyridine}$) et d(M-O_{amide}) en présence de nitrates et de molécules d'eau sont systématiquement plus longues, et de manière logique les énergies d'interaction E_{inter} plus faibles.

La comparaison des énergies d'interaction ΔE_{inter} obtenues pour les ligands en série triazine indique que :

- l'interaction du cation avec **CF_3TzDiEt** est systématiquement moins forte qu'avec les ligands **PhTzDiEt** et **NH_2TzDiEt**. La diminution des interactions électrostatiques est cohérente avec la diminution de la charge portée par l'atome d'azote central (§ 2.2.2).

- sans ajout de contre-ions nitrate, **PhTzDiEt** interagit plus fortement avec Pu^{4+} que **NH_2TzDiEt**. Ceci est attribué à un transfert de charges plus important indiqués, d'une part, par la charge portée par Pu, plus faible pour le ligand **PhTzDiEt**, et d'autre part, par la liaison cation-$N_{triazine}$ plus courte.

- En présence d'ions nitrate, la tendance est inversée et l'interaction Pu-**NH_2TzDiEt** est légèrement plus favorable. D'après ces calculs, une stabilité plus importante du cation Pu^{4+} avec **NH_2TzDiEt** est prévue en présence d'ions nitrate.

*<u>Remarque</u> : la comparaison directe avec le ligand **DiPyPhenDiEt** n'est pas possible en raison d'un nombre de coordination du ligand différent.*

2.3.3. Conclusion

Les calculs effectués indiquent donc une sélectivité Am(III)/Nd(III) pour tous nos ligands qui s'explique par une meilleure affinité de l'américium pour la cavité azotée, justifiant, de ce fait, le choix des ligands synthétisés et étudiés. En revanche, il est difficile de hiérarchiser les différents ligands en raison des précisions des calculs et des faibles différences de propriétés des deux cations.

L'étude réalisée sur Pu(IV) a permis de mettre en évidence l'importance de la prise en compte de l'environnement proche du cation, notamment en milieu nitrate, pour pouvoir déterminer et comparer l'affinité des cations pour les différents ligands étudiés.

2.4. Simulation des spectres FTIR

Lors des optimisations de géométrie décrites précédemment pour les ligands libres et les complexes, les fréquences de vibration de la molécule étudiée sont systématiquement calculées et permettent de s'assurer d'avoir atteint un minima en énergie. En effet, si une (ou plusieurs) fréquence(s) de vibration atteint (atteignent) des valeurs négatives, la molécule n'est pas dans un puits de potentiel.

Par ailleurs, le calcul analytique de fréquence est utile ici pour attribuer les bandes de vibrations expérimentales obtenues pour le ligand libre et les complexes correspondants. Les spectres des cinq ligands présentés précédemment ainsi que leurs complexes de Nd(III) ont été simulés. Seuls deux ligands seront présentés ici (**DiPyPhenDiEt** et **NH_2TzDiEt)**. Les spectres obtenus pour les autres ligands sont décrits en annexe D.

*Remarque : Les spectres infra-rouges des différentes conformations **trans-trans**, **cis-trans** et **cis-cis** ont été calculés pour tous les ligands libres. Quelques différences mineures peuvent être observées selon la conformation considérée mais elles n'ont aucune conséquence sur l'attribution des bandes de vibration. Seuls les spectres obtenus pour la conformation la plus stable **trans-trans** seront donc décrits.*

2.4.1. Fréquences de vibration associées au ligand DiPyPhenDiEt

Calcul des spectres théoriques

Les fréquences de vibration ainsi que leurs intensités sont calculées à partir de l'énergie potentielle associée aux liaisons considérées. Les spectres, ainsi que l'attribution des bandes principales sont illustrés pour le ligand **DiPyPhenDiEt** libre et le ligand complexé avec Nd(III) dans la Figure 39. Pour simplifier la figure, certaines attributions ont été volontairement omises (en particulier les modes de déformation CH des fonctions amide qui apparaissent à de nombreuses fréquences).

Remarque : Les spectres calculés se présentent sous forme de raies (chaque raie correspondant à une ou plusieurs vibrations). Dans le spectre expérimental, les raies obtenues ont une certaine largeur. Pour modéliser l'élargissement des raies et reproduire au mieux les bandes d'absorption du spectre expérimental, une fonction lorentzienne est appliquée avec une largeur à mi-hauteur que nous avons fixée arbitrairement à 15 cm^{-1}.

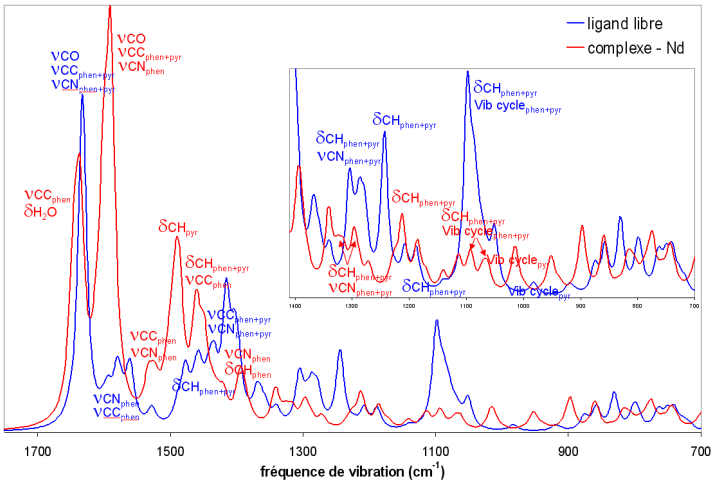


Figure 39 : Spectres IR calculés pour le ligand **DiPyPhenDiEt** (libre et complexé avec Nd(III))

La plupart des bandes de vibration du ligand libre sont affectées par la présence du cation. La comparaison des spectres du ligand libre et du complexe permet de mettre en évidence certaines modifications significatives :

- La bande d'élongation de la liaison C=O (1633 cm^{-1}) se déplace vers les fréquences de vibration plus faibles (1591 cm^{-1}) dans le complexe avec un décalage important (42 cm^{-1}).

- Les bandes correspondant aux vibrations des liaisons C=C et C=N des motifs phénanthroline et pyridine entre 1650 et 1500 cm^{-1} sont également déplacées vers les fréquences plus faibles.

- Les bandes attribuées aux vibrations de cycle et aux déformations C-H des aromatiques entre 1030 et 1150 cm^{-1} présentent une intensité plus faible pour le complexe.

En considérant une complexation du cation par tous les azotes et les oxygènes de la cavité de coordination, nous prévoyons donc par le calcul une modification des bandes correspondant aux cycles aromatiques (pyridine et phénanthroline) et à la fonction amide.

Comparaison spectres calculés / spectres expérimentaux

Pour pouvoir attribuer, d'une part, les bandes de vibrations observées, et d'autre part, conclure sur le mode de coordination, les spectres calculés et les spectres expérimentaux (obtenus en milieu chlorure) sont comparés (Figure 40).

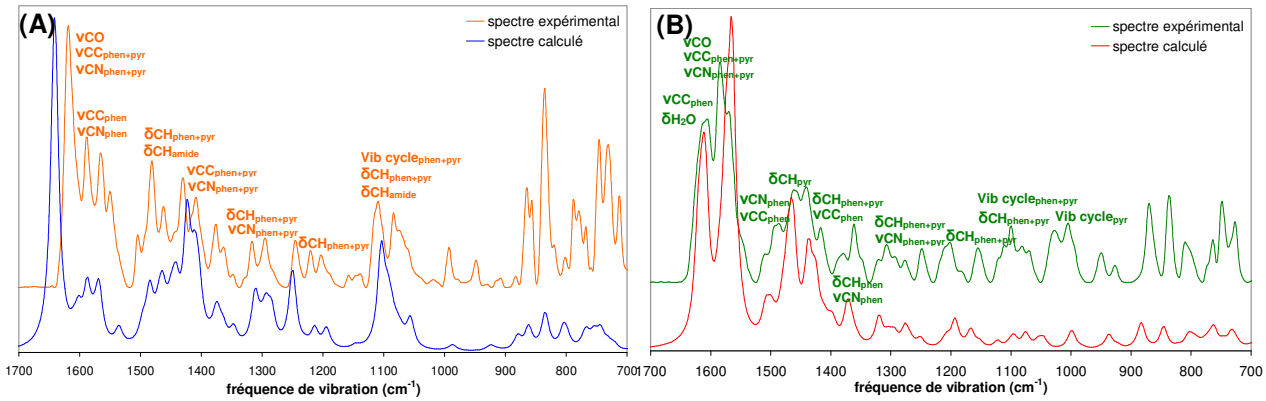


Figure 40 : Comparaison entre le spectre expérimental et le spectre calculé pour le ligand **DiPyPhenDiEt**
(A) ligand libre ; **(B)** complexe de Nd(III)

<u>Remarque</u> : Les spectres infra-rouge calculés présentent généralement un décalage en fréquence par rapport aux bandes expérimentales. Le décalage dépend des paramètres de calculs et de l'importance des effets anharmoniques non pris en compte. Pour s'en affranchir, un facteur correctif est appliqué aux fréquences de vibration. Des valeurs sont tabulées dans la littérature et sont dépendantes du système considéré (pour différentes molécules et/ou différentes fonctions chimiques).[186,187,188] Dans notre cas, le facteur correctif qui permet le meilleur ajustement est de 0,975 pour le ligand libre et de 0,984 pour le complexe (quelque soit le ligand considéré). Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les facteurs correctifs usuellement utilisés sur des systèmes proches (exemple du nicotinamide[186]).

Les spectres expérimentaux et calculés obtenus respectivement pour le ligand libre (**A**) et le complexe (**B**) sont en bon accord, avec une meilleure concordance pour les plus hautes fréquences (>1200 cm^{-1}). Les bandes de vibration observées expérimentalement peuvent donc être attribuées. Dans le cas du ligand libre, la bande CO est légèrement décalée dans le spectre calculé. Les effets de solvant ont en effet un impact important sur la fréquence de vibration de cette bande. La réalisation des calculs en phase gaz peut expliquer ce décalage. Le bon accord calcul/expérience, obtenu dans le cas du complexe, permet de conclure que l'hypothèse d'une implication de tous les atomes dans la coordination du cation est vraisemblable. Une absence de coordination de certains atomes aurait conduit à une position constante des vibrations associées.

2.4.2. Fréquences de vibration associées au ligand $NH_2TzDiEt$

La même méthode a été appliquée pour le ligand **NH_2TzDiEt**. Les modes de vibration du ligand libre en conformation **trans-trans** sont calculés et comparés avec les modes de vibration d'une structure optimisée du ligand complexé avec Nd(III).

Les spectres, ainsi que l'attribution des bandes principales, obtenus par le calcul pour le ligand libre et le complexe de Nd(III) sont présentés dans la Figure 41. Comme précédemment, les bandes de déformation CH des amides ne sont pas signalées.

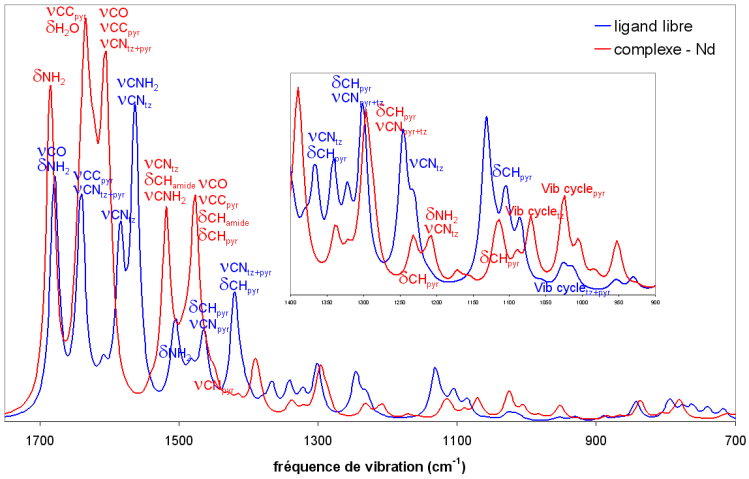


Figure 41 : Spectres IR calculés de **NH_2TzDiEt** et **NH_2TzDiEt**-Nd

Dans ce cas également, la plupart des bandes de vibration du ligand libre sont affectées par la présence du cation. Les modifications significatives suivantes sont observées :

- La bande d'élongation de la liaison C=O (1677 cm^{-1}) se déplace vers les fréquences de vibration plus faibles (1604 cm^{-1}) dans le complexe avec un décalage très important de 73 cm^{-1}.

- Les bandes correspondant aux vibrations du groupement NH_2 (1640 cm^{-1}) sont déplacées vers des fréquences plus élevées pour le complexe (1683 cm^{-1}).

- Les bandes correspondant aux vibrations des liaisons C=C et C=N des motifs pyridine entre 1650 et 1500 cm^{-1} sont également déplacées vers les fréquences plus faibles de même que les fréquences de vibration caractéristiques des liaisons C=N de la triazine.

- Les bandes entre 1030 et 1150 cm^{-1} attribuées aux vibrations de cycles et aux déformations CH des aromatiques présentent une intensité plus faible et sont déplacées vers les fréquences plus faibles pour le complexe.

La complexation du Nd(III) par les atomes d'azote des cycles aromatiques et par les fonctions amide a donc un impact sur la plupart des bandes de vibration caractéristiques du ligand.

Même si la comparaison entre les spectres calculés et expérimentaux est moins satisfaisante que pour le dérivé de la phénanthroline (Figure 42), la plupart des bandes caractéristiques

peuvent être attribuées sans ambigüité. Cette analyse permet de proposer un mode de coordination pentadente du ligand **NH_2TzDiEt** avec le cation Nd^{3+} (les trois atomes d'azote aromatiques et les deux atomes d'oxygène des fonctions amide).

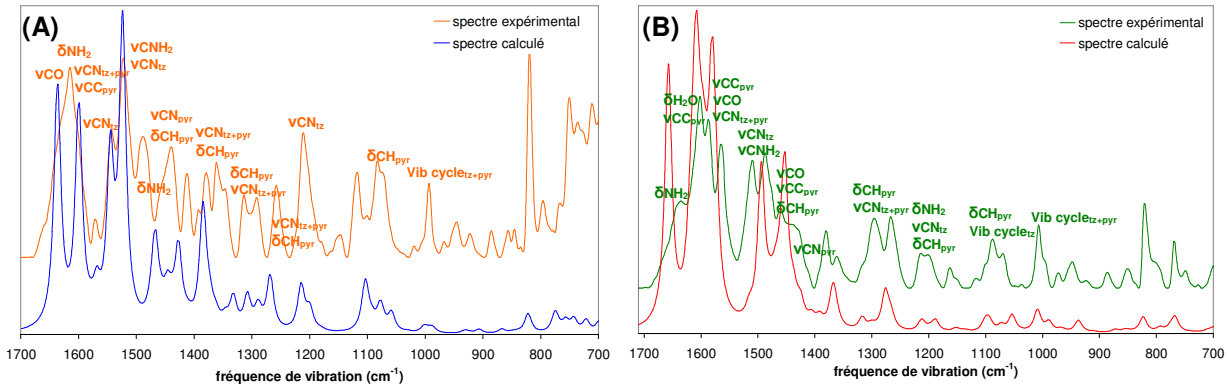


Figure 42 : Comparaison spectre expérimental / spectre calculé pour le ligand **NH_2TzDiEt**
A) ligand libre ; **B)** complexe de Nd(III)

2.4.3. Conclusion

La modélisation des spectres FTIR des différents ligands libres et de leurs complexes de Nd(III) permet donc de reproduire de manière satisfaisante les spectres expérimentaux. L'attribution des bandes montre l'implication probable de tous les atomes de la cavité de coordination dans la complexation du cation.

2.5. Bilan de la modélisation des propriétés des ligands et des complexes

Différentes propriétés des ligands ont ainsi été mises en évidence grâce à la modélisation (par DFT) :

- la conformation **trans-trans** est la plus stable pour tous les ligands libre en phase gaz ou en solution (eau ou méthanol).
- La structure du ligand impacte les charges électroniques atomiques partielles des atomes de la cavité de coordination et plus particulièrement les atomes d'azote des cycles triazine et phénanthroline.
- les ligands peuvent être classés selon leur dureté : **CF_3TzDiEt > PhTzDiEt > NH_2TzDiEt > DiPyPhenDiEt > PyPhenDiEt.**
- une sélectivité Am(III)/Nd(III) a été mise en évidence pour tous les ligands. Cependant, une hiérarchisation est difficile car les effets électroniques associés sont très fins.

- l'interaction de Pu(IV) avec les ligands en milieu nitrate est plus favorable pour le ligand **NH_2TzDiEt.**

Toutes ces données seront exploitées plus en détail ultérieurement car elles permettront une analyse plus pertinente des résultats expérimentaux obtenus en complexation (§ 3.3.8)

3 Etude de la complexation des cations en solution

Dans le but de comparer l'effet des modifications structurales apportées aux différents ligands (famille de squelette azoté, fonctionnalisation du squelette azoté et substitution de l'amide) sur leurs propriétés de coordination, une étude de complexation en solution avec différents cations a été réalisée. Les cations étudiés sont les lanthanides Eu(III) et Nd(III) et les actinides Am(III), Pu(IV) et Np(V). Les différentes étapes réalisées lors de cette étude sont décrites ci-dessous:

- identification des espèces présentes pour pouvoir écrire les équilibres thermodynamiques en jeu lors de la complexation
- détermination des constantes de protonation des ligands étant donné le caractère basique des ligands polyaromatiques azotés[65,68]
- détermination des constantes de stabilité des complexes en solution.

3.1. Sélection des conditions expérimentales

Les expériences ont été réalisées dans un milieu méthanol-eau 75:25 (en proportion volumique). Ce milieu a été choisi car il permet de solubiliser les ligands dont la limite de solubilité est faible dans l'eau ($< 10^{-4}$ mol/L). Par ailleurs, des études précédentes ont été réalisées dans ce milieu, avec d'autre ligands polyazotés, ce qui permettra une comparaison.[65,169,189]

Les différentes expériences ont été réalisées en milieu chlorure, car contrairement aux nitrates, les ions chlorure n'absorbent pas dans le domaine UV et sont très peu complexants des ions lanthanide et actinide en solution aqueuse. Comme mentionné au Chapitre I, il faut noter que l'addition de méthanol peut faciliter l'introduction des ions chlorure en sphère interne[37,38] mais les faibles concentrations de chlorure permettent de considérer ces ions comme non complexants.

Dans ce type d'étude, il est commun de fixer la force ionique de la solution. Cependant, elle n'a pas été maintenue constante par ajout de sels de fond car ces derniers interagissent avec les

ligands polyaromatiques azotés et entrainent des modifications spectrales en UV-Visible.[189] De plus, étant donné les faibles concentrations de cations utilisées dans les expériences ($<10^{-3}$mol/L), la force ionique est faible (<0,002 M).

3.2. Détermination de la stœchiométrie des complexes

La détermination de constantes de stabilité nécessite de connaitre la spéciation des espèces dans le milieu d'étude. Nous avons sélectionné la spectrométrie de masse à source d'ionisation électrospray (ESI-MS) pour étudier la spéciation en solution méthanol-eau des cations Eu(III), Am(III), Pu(IV) et Np(V), en présence de certains des ligands. L'ionisation électrospray est une technique douce qui permet d'observer les complexes ou les ligands libres sous forme chargée (en générale protonée). Des ions sont générés en phase gazeuse en nébulisant, par un flux d'azote, une solution sortant de l'extrémité d'un capillaire électriquement chargé. Le spectre obtenu est exprimé en masse/charge (m/z). Plusieurs études ont montré un bon accord entre la spéciation en solution et celle observée en phase gazeuse pour des complexes métalliques présents dans des solutions à l'équilibre thermodynamique.[190,191,192] Cette technique est présentée plus en détail dans l'annexe E.

Pour ces études par ESI-MS, nous avons sélectionné trois représentants parmi les ligands disponibles : un dérivé de triazine **NH_2TzDiEt**, un dérivé de phénanthroline mono-pyridine-amide **PyPhenDiEt** et un dérivé de phénanthroline di-pyridine-amide **DiPyPhenDiEt.** Pour chaque couple ligand-cation, deux solutions à des teneurs $C_{métal}/C_{ligand}$ différentes ont été préparées (rapport 1 :1 ou excès de cation). Les concentrations de ligand et de métal, ainsi que la nature du contre ion (chlorure ou nitrate) ont été fixées pour se rapprocher des conditions expérimentales retenues pour déterminer les constantes de stabilité par spectrophotométrie UV-Visible. Pour limiter la quantité d'américium utilisée, l'excès de cation a été fixé pour un rapport Am/L de 3 (contre Eu/L = 150 dans le cas de l'europium).

Les résultats obtenus avec les trois ligands étant similaires, nous ne décrirons dans cette partie que les spectres obtenus pour la molécule **DiPyPhenDiEt**. Les spectres enregistrés pour les autres ligands sont décrits dans l'annexe E.

3.2.1. Complexes formés avec Eu^{3+} et Am^{3+}

Le comportement en ESI-MS des ligands en présence d'europium(III) et d'américium(III) est similaire. Les spectres de masse correspondant aux complexes formés avec **DiPyPhenDiEt** sont représentés Figure 43 et Figure 44.

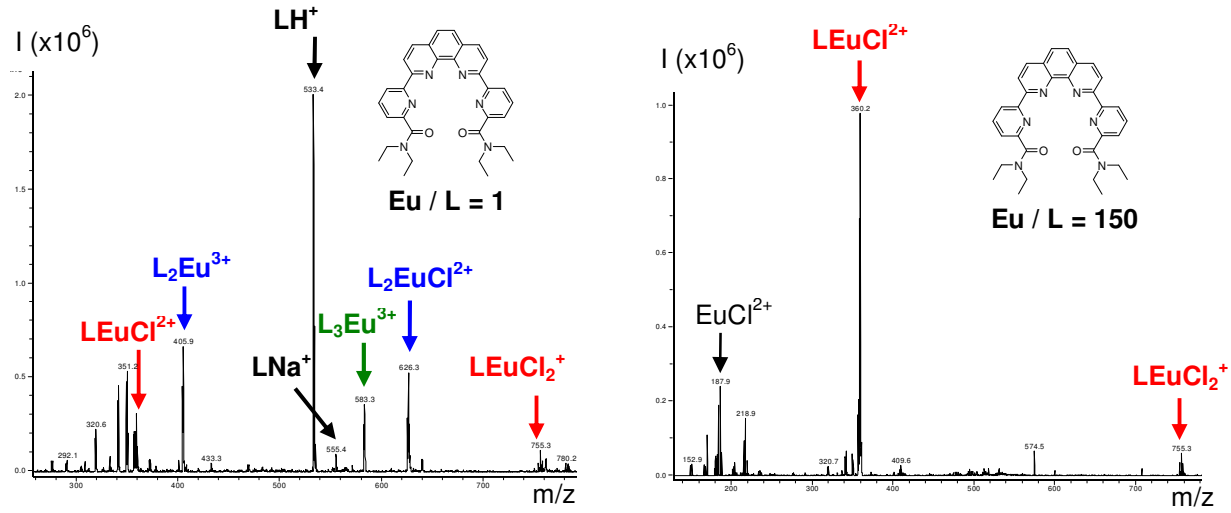


Figure 43 : Spectres ESI-MS obtenus dans MeOH-H_2O (75 :25), milieu chlorure avec **DiPyPhenDiEt,** en présence d'europium(III), tension de cône = 30V, TD50, C_{ligand} = 2,5.10^{-5} mol/L, pH=4-5

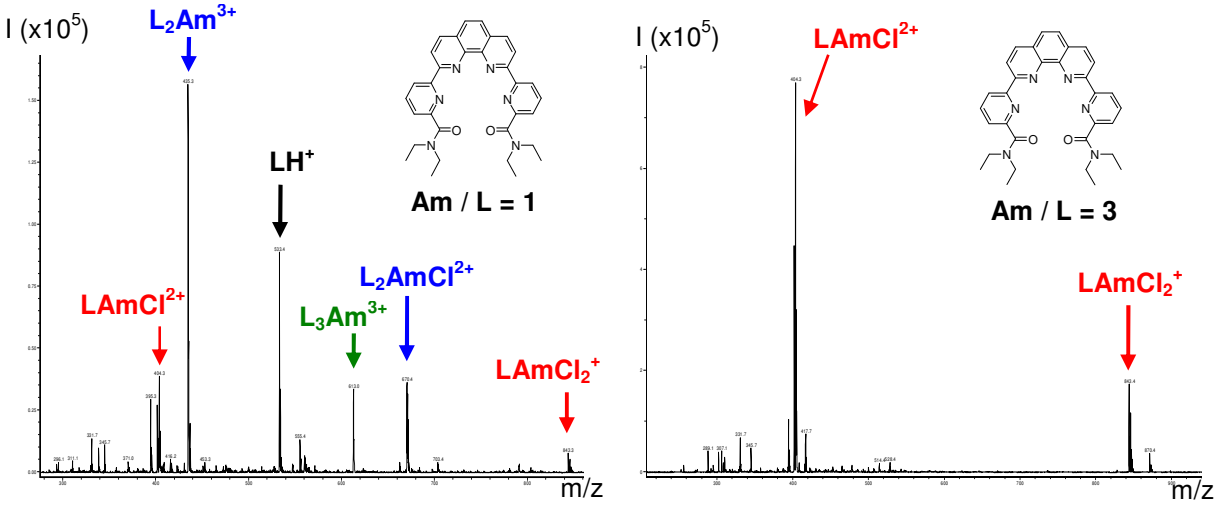


Figure 44 : Spectres ESI-MS obtenus dans MeOH-H_2O (75 :25), milieu chlorure avec **DiPyPhenDiEt,** en présence d'américium(III), tension de cône = 30V, TD50, C_{ligand} = 2,5.10^{-5} mol/L, pH=4-5

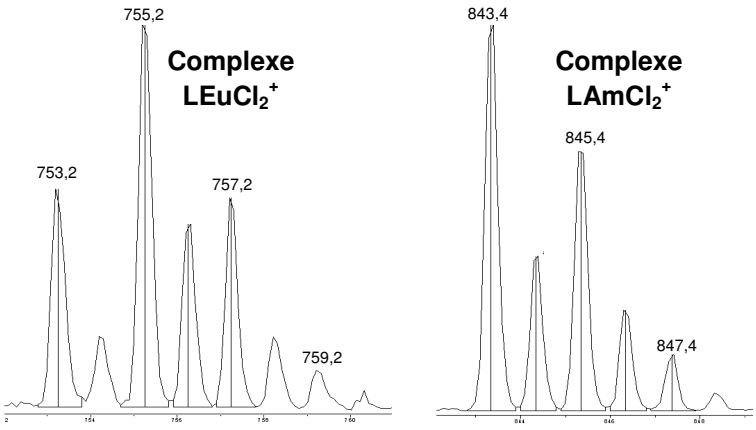


Figure 45 : Exemple de massifs isotopiques observés pour les complexes d'europium(III) et d'américium(III) avec **DiPyPhenDiEt**

Les complexes d'europium sont facilement identifiés grâce à l'abondance naturelle élevée des isotopes ^{151}Eu et ^{153}Eu de l'europium et des isotopes ^{35}Cl et ^{37}Cl des ions chlorure. Sur les spectres en présence d'américium(III), seuls l'isotope ^{241}Am et les isotopes naturels des ions chlorure sont visibles (Figure 45).

Lorsque le cation étudié est en proportion stœchiométrique par rapport au ligand, on observe des complexes de stœchiométries 1:1, 1:2 et 1:3, ainsi que du ligand libre protoné. En revanche, lorsque le cation est en excès par rapport au ligand, seuls des complexes de stœchiométrie 1:1 sont observés.

La présence de ligand non complexé pour les conditions où $C_L/C_M > 1$ peut être à l'origine de la formation des complexes de stœchiométrie supérieure. En effet, lors de la nébulisation, des réactions d'échange peuvent avoir lieu en phase gaz. Il est alors possible de former des complexes d'ordre supérieur par association entre un ligand libre et un des complexes présent en solution, ce qui peut s'expliquer par une affinité élevée du ligand vis-à-vis du cation. Ces complexes ne peuvent se former lorsque la teneur en ligand libre est faible.

Par ailleurs, des expériences de fragmentation MS^2 sur les complexes d'europium 1:2 et 1:3 (Figure 46) conduisent à la formation d'espèces de stœchiométrie inférieure (1:1 et 1:2 respectivement) par perte d'une molécule de ligand, indiquant alors la fragilité de ces espèces et leur faible probabilité d'existence en solution. En revanche, pour les espèces 1:1, aucune fragmentation du complexe n'est observée.

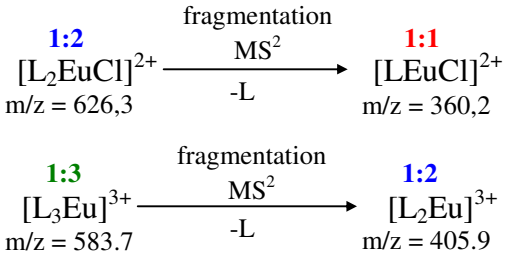


Figure 46 : Fragmentation MS^2 des espèces **DiPyPhenDiEt**-Eu par ESI-MS

De plus, les espèces de stœchiométries 1:2 et 1:3 disparaissent lorsque la tension de cône augmente, au profit des complexes 1:1 (graphiques présentés en annexe E), indiquant également que ces espèces sont probablement formées en phase gaz et non en solution.[193] **Le complexe de stœchiométrie 1:1 semble donc être le plus stable en solution.**

3.2.2. *Complexes formés avec NpO_2^+*

Le spectre de masse correspondant au complexe **DiPyPhenDiEt**-Np en milieu chlorure est représenté Figure 47.

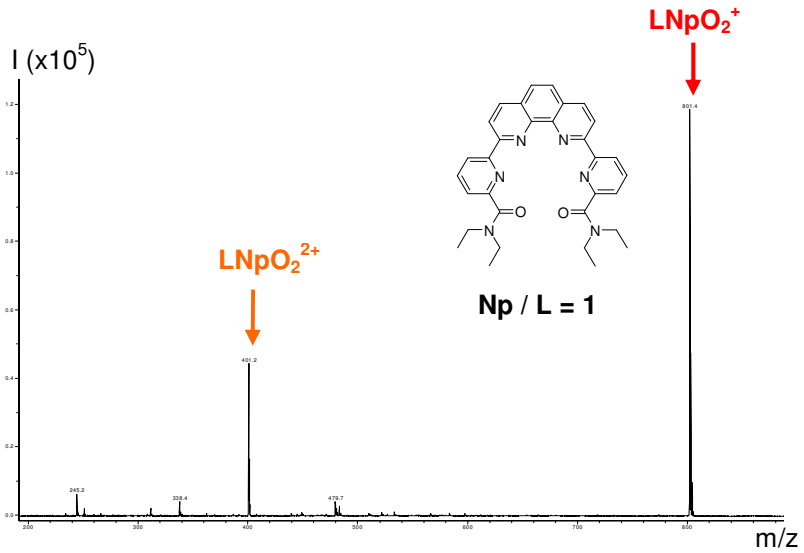


Figure 47 : Spectres ESI-MS obtenus dans MeOH-H_2O (75 :25), milieu chlorure avec **DiPyPhenDiEt,** en présence de neptunium(V), tension de cône = 30V, TD50, C_{ligand} = 2,5.10^{-5} mol/L, pH=4-5

Dans ce cas, seuls des complexes de stœchiométrie 1:1 sont observés. Cependant, on remarque la présence d'une espèce de Np(VI) (en orange sur la Figure 47) non présent dans la solution initiale analysée par spectroscopie UV-visible (absence de la bande caractéristique du Np(VI) à 1200 nm). Cette espèce de Np(VI) est également observée pour les autres ligands étudiés (annexe E). Lorsque l'on augmente la tension de cône (de 30V à 90V), l'intensité du complexe de Np(VI) diminue progressivement jusqu'à disparaitre pour des tensions de cône supérieures à 50V. Cette espèce est donc *a priori* moins stable que son équivalent avec Np(V). A notre connaissance, aucune donnée n'existe dans la littérature sur des études de complexes de Np(V) par ESI-MS. Cependant, sachant que le couple Np(V)/Np(VI) possède un potentiel d'oxydation relativement faible (+1,137V/ENH dans $HClO_4$ 1M, 25°C),[10] il parait raisonnable de supposer que Np(V) peut s'oxyder lors de son passage dans le capillaire électriquement chargé.

3.2.3. *Complexes formés avec Pu^{4+}*

Etude préliminaire de stabilité de Pu(IV)

Pour étudier la complexation de Pu(IV) en phase aqueuse, il est nécessaire de travailler à une acidité relativement élevée (>1M) pour éviter d'hydrolyser Pu(IV). Pour s'assurer de la stabilité de Pu(IV), une étude préliminaire par spectroscopie UV-Visible, dans MeOH-eau (75:25 %vol), en milieu acide nitrique ou acide chlorhydrique 1,5M a été réalisée (Figure 48).

Contrairement au milieu nitrate, pour lequel l'ajout de MeOH dans le milieu ne modifie quasiment pas le spectre UV-visible obtenu, l'ajout de MeOH en milieu chlorure a un effet non négligeable sur l'allure du spectre indiquant ainsi une moins bonne stabilité de Pu(IV) dans ces conditions. Le milieu nitrate est donc le milieu retenu pour les études de complexation (ESI-MS et UV-Visible).

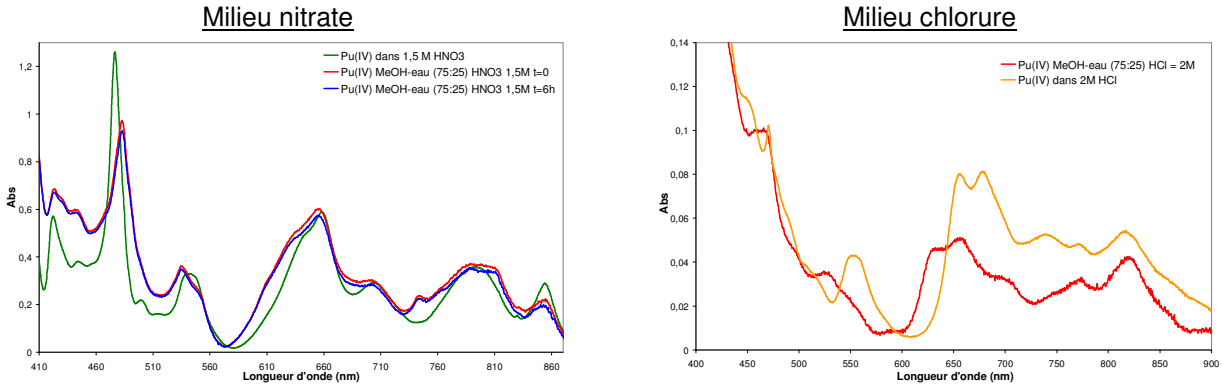


Figure 48 : Spectres obtenus pour Pu(IV) en milieu HNO_3 ou HCl dans MeOH-eau (75:25 %vol)

Résultats expérimentaux

Le spectre de masse correspondant au complexe **DiPyPhenDiEt**-Pu(IV) en milieu HNO_3 1,5M est représenté Figure 49.

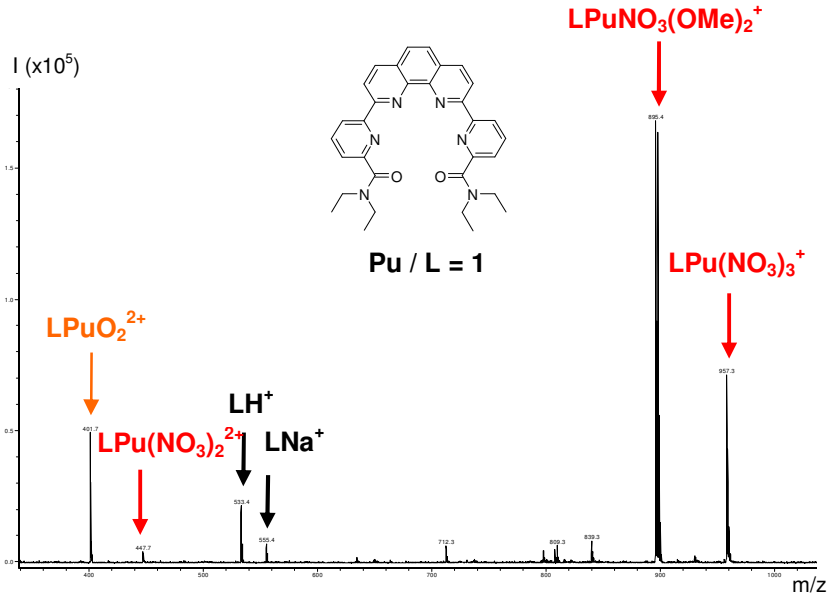


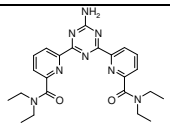
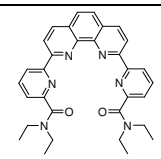
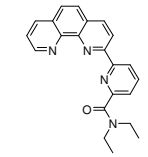
Figure 49 : Spectres ESI-MS obtenus dans MeOH/H_2O (75:25), milieu nitrate avec **DiPyPhenDiEt,** en présence de plutonium(IV), tension de cône = 30V, TD90, $C_{ligand} = 10^{-4}$ mol/L, [HNO_3] = 1,5 mol/L

Le spectre obtenu révèle la présence d'espèces exclusivement de stœchiométrie 1:1 ainsi que du ligand libre. Comme pour Np(V), on observe un complexe de plutonium de degré d'oxydation supérieur (dans ce cas, Pu(VI)). Comme précédemment, il existe peu de données

dans la littérature sur l'étude de complexes de Pu(IV) par ESI-MS[194,195] et aucune ne mentionne l'observation d'espèces oxydées en Pu(VI). La spectroscopie UV-Visible de la solution mère nous permet d'affirmer que seul du Pu(IV) est présent en solution avant l'analyse. Etant donné que le potentiel d'oxydation de Pu(IV) en Pu(VI) est relativement faible. (+1,043 V/ENH dans $HClO_4$ 1M, 25°C),[196] on suppose donc que cette espèce de Pu(VI) se forme également lors de l'étape d'ionisation.

3.2.4. Conclusion

Les différentes espèces observées par ESI-MS pour les ligands **NH_2TzDiEt**, **DiPyPhenDiEt** et **PyPhenDiEt** avec les différents cations étudiés sont récapitulées dans le Tableau 28.

	Espèces observés					
cation	**Eu(III)[a]**		**Am(III)[a]**		**Np(V)[a]**	**Pu(IV)[b]**
C_M/C_L	**1**	**150**	**1**	**3**	**1**	**1**
 **NH_2TzDiEt**	LH^+ $LEuCl_2^+$ $LEuCl^{2+}$ L_2EuCl^{2+} L_2Eu^{3+}	$LEuCl_2^+$ $LEuCl^{2+}$	LH^+ $LAmCl_2^+$ $LAmCl^{2+}$ L_2AmCl^{2+} L_2Am^{3+}	LH^+ $LAmCl_2^+$ $LAmCl^{2+}$	LH^+ $LNpO_2^+$ $LNpO_2^{2+}$	LH^+ $LPu(NO_3)_3^+$ $LPuO_2^{2+}$
 **DiPyPhenDiEt**	LH^+ $LEuCl_2^+$ $LEuCl^{2+}$ L_2EuCl^{2+} L_2Eu^{3+} L_3Eu^{3+}	$LEuCl_2^+$ $LEuCl^{2+}$	LH^+ $LAmCl_2^+$ $LAmCl^{2+}$ L_2AmCl^{2+} L_2Am^{3+} L_3Am^{3+}	$LAmCl_2^+$ $LAmCl^{2+}$	$LNpO_2^+$ $LNpO_2^{2+}$	LH^+ $LPu(NO_3)_3^+$ $LPu(NO_3)_2^{2+}$ $LPuNO_3(OMe)_2^+$ $LPuO_2^{2+}$
 **PyPhenDiEt**	LH^+	LH^+ $LEuCl_2^+$	LH^+ $LAmCl_2^+$ L_2AmCl^{2+} L_2Am^{3+}	LH^+ $LAmCl_2^+$ $LAmCl_2^+$ L_2AmCl^{2+}	LH^+ $LNpO_2^+$ $LNpO_2^{2+}$	n.d

Code couleur : ligand libre, stœchiométrie 1:1, stœchiométrie 1:2, stœchiométrie 1:3, degré d'oxydation du cation supérieur
Conditions : [a]MeOH-eau 75:25, milieu chlorure, C_{ligand} =2,5.10^{-5}M, [b]MeOH-eau 75:25, milieu nitrate, C_{Pu}=10^{-4}M, C_{H+}=1,5M
n.d. = non déterminé

Tableau 28 : Complexes observés en ESI-MS pour les différents cations et ligands étudiés à 30V

Les stœchiométries de complexe observées sont similaires pour **NH_2TzDiEt** et pour **DiPyPhenDiEt**, pour les quatre cations étudiés (à l'exception de l'absence de complexes de stœchiométrie 1:3 avec Eu(III) et Am(III)).

Le ligand **PyPhenDiEt** a un comportement plus singulier :

- avec Eu(III), seule une espèce de stœchiométrie 1:1 est visible mais pour une teneur en cation élevée ce qui suppose une affinité plus faible de ce ligand vis-à-vis de Eu(III).

- avec Am(III), deux stœchiométries sont observées (1:1 et 1:2) pour les deux conditions testées. Cependant, en excès d'américium, l'intensité du complexe 1:2 est faible et cette espèce disparait rapidement avec l'augmentation de la tension de cône appliquée, indiquant un complexe fragile et donc une existence en solution peu probable. Comme précédemment, la présence de ligand non complexé peut expliquer la formation d'une telle stœchiométrie lors de l'analyse.

- avec Np(V), le ligand **PyPhenDiEt** forme uniquement des complexes 1:1.

Cette étude par ESI-MS a permis d'identifier les complexes formés entre les ligands et les cations. Les plus stables **sont *a priori* de stœchiométrie 1:1 avec les lanthanides(III) et les actinides(III, IV et V)**. Pour les lanthanides(III) et les actinides(III), des complexes d'ordre supérieurs (1:2 et 1:3) sont observés lorsqu'il reste du ligand libre en solution, mais ces espèces sont peu stables et n'existent probablement pas en solution. Dans le cas de Pu(IV) et Np(V), il n'y a pas d'ambigüité sur la formation exclusive de complexes 1:1. En revanche, on observe la présence d'espèces oxydées (Np(VI) et Pu(VI)) probablement formées lors de l'analyse. Des études complémentaires devront être réalisées pour étudier ce phénomène.

3.3. Détermination des constantes de protonation et de complexation

Après avoir déterminé la spéciation probable des cations étudiés en solution en présence des ligands amido-polyazotés, ce paragraphe décrit les méthodes utilisées ainsi que les résultats expérimentaux obtenus pour la détermination des constantes de protonation et de complexation des ligands vis-à-vis des cations H^+, Eu^{3+}, Nd^{3+}, Am^{3+}, NpO_2^+ et Pu^{4+}. Dans chaque cas, un ou deux exemples de spectres d'absorption seront présentés. Les autres spectres sont rassemblés en annexe F.

3.3.1. Méthode d'étude

Technique d'analyse

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour déterminer des constantes de stabilité ligand-cation : on peut citer par exemple, la potentiométrie, la RMN ou la spectrophotométrie d'absorption UV-Visible. Nous avons sélectionné la spectrophotométrie UV-Visible car c'est une technique facile à mettre en œuvre. De plus, les ligands étudiés absorbent fortement dans l'UV (transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ entre 200 et 400 nm avec $\varepsilon \geq 10^4$ L.mol^{-1}.cm^{-1})[197] ce qui permet d'utiliser de faibles quantités de ligands et de cations.

Loi de Beer-Lambert

L'analyse de données spectrophotométriques repose sur la loi de Beer-Lambert. La mesure de la densité optique transmise A_λ après un passage du faisceau lumineux à travers une épaisseur donnée (l) d'une solution contenant un composé solubilisé à une concentration C dans une matrice non absorbante est régie par l'équation 1 :

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda.l.C \qquad \text{Equation 1}$$

- A_λ : densité optique de la solution étudiée, à la longueur d'onde λ
- l : épaisseur de la solution traversée (cm)
- C : concentration molaire du composé (mol/L)
- ε_λ : coefficient d'absorption molaire ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$)

La loi de Beer-Lambert étant additive, elle peut s'écrire selon l'Equation 2 pour un mélange contenant *n* espèces absorbantes :

$$A_\lambda = \sum \varepsilon^i_\lambda.l.C_i \qquad \text{Equation 2}$$

Cette loi n'est vérifiée que dans certaines conditions : la lumière doit être monochromatique, les concentrations doivent être faibles, la solution ne doit être ni fluorescente, ni hétérogène et l'échantillon ne doit pas donner lieu à des transformations photochimiques.

Les spectres d'absorption de solutions contenant deux espèces absorbantes X et Y avec [X] + [Y] = constante, peuvent présenter une ou plusieurs longueurs d'onde λ caractéristiques pour laquelle εX(λ) = εY(λ). Ces points π sont appelés **points isobestiques** (Figure 50).

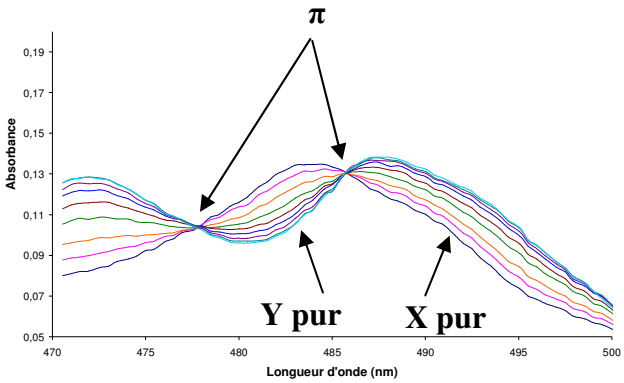


Figure 50 : Schéma de spectres présentant des points isobestiques

Lorsque tous les spectres enregistrés se croisent en un ou plusieurs points isobestiques, la présence de seulement deux espèces absorbantes en solution est probable. En revanche, l'absence de points d'intersection indique la présence vraisemblable d'au moins trois espèces absorbantes en solution.

Equilibres et constantes

Dans le cas où le cation est un proton, les équilibres successifs mis en jeu pour la protonation du ligand peuvent s'écrire de la manière suivante :

$$L + H_3O^+ \rightleftharpoons LH^+ + H_2O \qquad \text{avec } K_{1H} = \frac{[LH^+]}{[L][H_3O^+]}$$

$$LH^+ + H_3O^+ \rightleftharpoons LH_2^{2+} + H_2O \qquad \text{avec } K_{2H} = \frac{[LH_2^{2+}]}{[LH^+][H_3O^+]}$$

$$LH_{(i-1)}^{(i-1)+} + H_3O^+ \rightleftharpoons LH_i^{i+} + H_2O \qquad \text{avec } K_{iH} = \frac{[LH_i^{i+}]}{[LH_{(i-1)}^{(i-1)+}][H_3O^+]}$$

Les constantes apparentes d'acidité K_{iH} sont déterminées à partir des concentrations des espèces en solution à l'équilibre. En effet, comme la force ionique est faible ($<2.10^{-3}$ mol/L), on considère que les coefficients d'activité des espèces varient très peu et sont très proches de l'unité.

Dans le cas où le cation est un lanthanide ou un actinide de charge x, les équilibres mis en jeu peuvent s'écrire de façon similaire :

$$L + M^{x+} \rightleftharpoons LM^{x+} \qquad \text{avec } K_{1M} = \frac{[LM^{x+}]}{[L][M^{x+}]}$$

$$L + LM^{x+} \rightleftharpoons L_2M^{x+} \qquad \text{avec } K_{2M} = \frac{[L_2M^{x+}]}{[L][LM^{x+}]}$$

$$L + L_{(i-1)}M^{x+} \rightleftharpoons L_iM^{x+} \qquad \text{avec } K_{iM} = \frac{[L_iM^{x+}]}{[L][L_{(i-1)}M^{x+}]}$$

Les constantes K_{iM} sont également des constantes apparentes. Les résultats seront présentés en log β avec $\beta_i = \prod K_i$ soit $\beta_1 = K_1$ et $\beta_2 = K_1 \times K_2$.

Méthode numérique

L'exploitation mathématique des spectres expérimentaux s'appuie sur une résolution matricielle de la loi de Beer-Lambert. Ainsi, si *n* spectres sont acquis à *m* longueurs d'onde dans des conditions de concentrations différentes, pour *p* espèces absorbantes, la loi de Beer-Lambert s'écrit selon l'Equation 3 :

$$[A] = l \times [E] \times [C] \qquad \text{Equation 3}$$

- [A] : matrices *m*n* dont chaque colonne est un spectre expérimental
- l : longueur de la cuve
- [C] : matrice *p*n* dont les colonnes contiennent les concentrations de chaque espèce absorbante dans chaque échantillon
- [E] : matrice *m*p* dont les colonnes contiennent les spectres d'absorption propres aux différentes espèces

La méthode d'analyse de ces données consiste tout d'abord à déterminer le nombre d'espèces absorbantes, c'est-à-dire le nombre d'équilibres de protonation ou de complexation mis en jeu. Le nombre d'équilibres est la dimension *p* des matrices E et C. Les valeurs des constantes K_{iM} ou K_{iH} sont optimisées en utilisant le logiciel Hyperquad.[198] Les valeurs sont ajustées par une méthode des moindres carrés jusqu'à ce que le produit des deux matrices [E] et [C] reproduise au mieux la matrice des absorbances expérimentales.

Conditions d'études

Pour ce type d'étude, deux méthodes peuvent être mises en œuvre :

- Lorsque **le cation n'absorbe pas ou trop peu en UV-Visible** (cas de H^+, Eu^{3+} et Nd^{3+}), la détermination des constantes de protonation et de complexation s'effectue par ajouts croissants de cation pour une quantité fixée de ligand en suivant les modifications spectrales des bandes d'absorption du ligand dans l'UV (entre 200 et 400 nm). Cette méthode sera appelée par la suite « **Suivi du ligand** ».
- Lorsque **le cation absorbe fortement dans l'UV-Visible** (cas de Pu(IV), Am(III) et Np(V)), la méthode par « Suivi du ligand » reste applicable, puisque l'absorption des cations (dans le visible) ne se trouve pas dans le même domaine de longueur d'onde que celle des ligands (dans l'UV). Cependant, on peut également préparer des solutions par ajouts croissants de ligand pour une quantité fixée de cation en suivant les modifications spectrales des bandes d'absorption du cation dans le visible. Cette méthode sera appelée par la suite « **Suivi du cation** ».

Pour les expériences de complexation, la variation des bandes spectrales sera donc observée en fonction du rapport $C_{métal}/C_{ligand}$ (noté M/L) ou $C_{ligand}/C_{métal}$ (noté L/M).

Comme déjà mentionné précédemment, le milieu d'étude est un milieu MeOH/H_2O (75:25 %vol), en présence d'ions chlorure (à l'exception de l'étude menée avec Pu(IV)). La préparation des solutions mères de lanthanides, d'actinides ainsi que celle des échantillons ligand-cation sont détaillés dans l'annexe F. Toutes les expériences ont été effectuées à température ambiante contrôlée (21 ± 0,1°C).

Incertitudes sur la constante de stabilité calculée

Lors du calcul de la constante de stabilité par le logiciel Hyperquad, une incertitude correspondant à l'ajustement mathématique de la constante et représentative de la différence entre l'absorbance théorique et expérimentale est donnée. Une faible valeur de cette incertitude permet de confirmer la convergence des résultats et valide les hypothèses établies sur le nombre de protons ou, le cas échéant, sur la stœchiométrie du complexe formé. Dans tous les résultats présentés par la suite, la valeur maximale de cette incertitude est 0,05.

Les incertitudes qui seront indiquées dans les tableaux de résultats, pour les valeurs des constantes de stabilité, correspondent à la somme de cette incertitude « mathématique » et de l'incertitude liée à la préparation de l'échantillon. L'incertitude la plus pénalisante est obtenue pour la pesée du ligand lors de la préparation de la solution mère, du fait de la faible masse pesée (quelques mg). Les incertitudes liées aux autres équipements analytiques utilisés (densimètre, ICP-AES, etc…), ainsi que celles liées aux prélèvements par pipette (dont la précision a été vérifiée au préalable), sont négligeables.

3.3.2. Protonation des ligands

Les molécules polyazotées présentent généralement un caractère basique[65,68,199] qui ne doit pas être négligé notamment dans le cadre des procédés de retraitement du combustible usé. En effet, lorsque l'acidité augmente, la compétition entre l'extraction des cations et la protonation du ligand azoté peut induire une diminution des performances extractantes.

La détermination des constantes de protonation dans un mélange MeOH/H_2O (75:25 %vol) est effectuée par spectroscopie UV-Visible. Les spectres d'absorption du ligand **DiPyPhenDiEt** en fonction de la quantité d'ions H^+ ajoutés (C_{H+} de 10^{-7} à 0,5 mol/L) sont représentés sur la Figure 51.

A pH neutre, le spectre d'absorption UV de **DiPyPhenDiEt** présente quatre bandes d'absorption intense (à 245, 295, 306 et 326 nm). Ces bandes correspondent à des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des électrons des cycles aromatiques. La diminution du pH de la solution fait

apparaitre deux nouvelles bandes d'absorption à 283 et 364 nm dues à la protonation de la molécule et entraine la disparition des bandes à 245, 295 et 306 nm. D'autre part, on note la présence de points isobestiques à 320 et 345 nm, ce qui permet de conclure que seules deux espèces sont présentes en solution. Dans ce cas, le ligand n'est donc protoné qu'une fois.

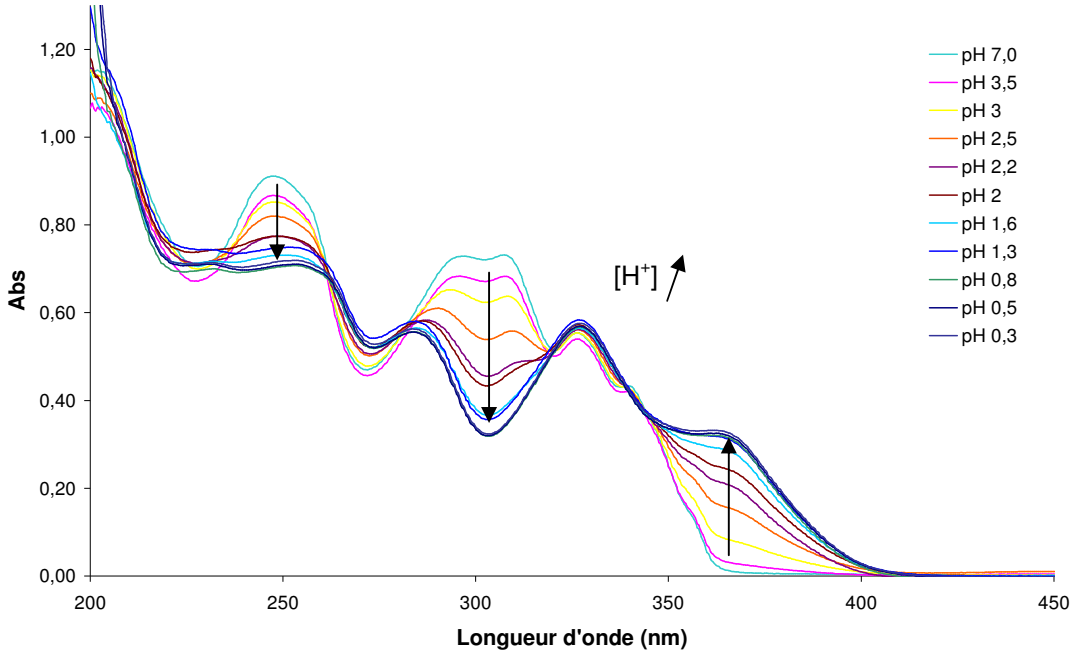
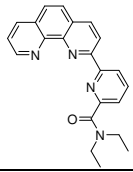
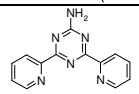
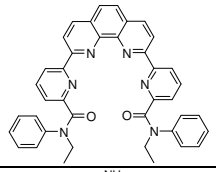
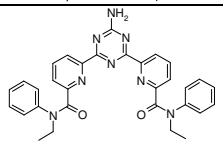
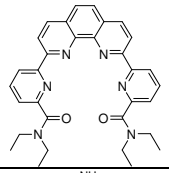
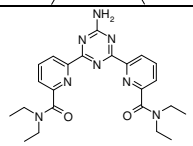
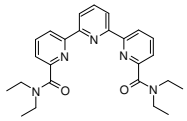
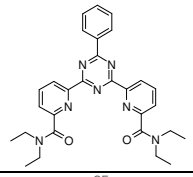
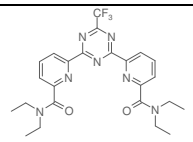


Figure 51 : Variation du spectre d'absorption de **DiPyPhenDiEt** en fonction du pH, C_{ligand} = 2,1.10^{-5} mol/L, milieu chlorure, MeOH/H_2O (75:25 %vol), cellule 1cm, 21°C

La même série d'expérience a été réalisée pour les autres ligands synthétisés. Les spectres obtenus présentent également des points isobestiques, nous permettant de conclure à la présence d'une seule espèce protonée dans tous les cas, dans la gamme de pH considérée. Les constantes de protonation associées sont calculées à partir des données spectrales (domaine 240 nm - 400 nm) par traitement mathématique avec le logiciel Hyperquad (Tableau 29). Les données enregistrées à une longueur d'onde inférieure à 240 nm n'ont pas été prises en compte dans le calcul de la constante car les ions chlorure absorbent dans cette région.

	Ligand		log K_{1H}
(1)	**PyPhenDiEt**		3,46 ± 0,03
(2)	*adptz*[65]		3,5
(3)	**DiPyPhenEtPh**		2,55 ± 0,07
(4)	**NH_2TzEtPh**		2,48 ± 0,04
(5)	**DiPyPhenDiEt**		2,45 ± 0,05
(6)	**NH_2TzDiEt**		2,39 ± 0,03
(7)	*tpy1*[169]		1,02
(8)	**PhTzDiEt**		-0,40 ± 0,04
(9)	**CF_3TzDiEt**		<0

Basicité croissante

Tableau 29 : Constantes de protonation log K_{1H} des ligands étudiés déterminés en milieu chlorure, MeOH-eau (75:25%vol), C_{ligand} = 2,1.10^{-5} mol/L, 21°C, 0<μ<1

Les constantes de protonation log K_{1H} obtenues pour les différents ligands étudiés sont toutes inférieures à 3,5. Une échelle relative de basicité dans MeOH/eau (75:25 %vol) peut alors être définie avec les résultats obtenus. Ces résultats indiquent une diminution de la basicité par introduction de fonctions amide sur le motif polyaromatique (exemples des entrées **(2)** et **(6)** avec $\Delta\log K_{1H}$=1,1). La même observation avait été mentionnée par C. Marie[169] pour les terpyridines. Dans le cas des cycles phénanthrolines, l'apport de la deuxième amido-pyridine

permet également de diminuer la basicité du ligand (entrées **(1)** et **(5)** avec $\Delta\log K_{1H}=1$). En revanche, la substitution sur l'azote de l'amide par un groupement diéthyle ou éthylphényle, n'a peu, voire pas d'effet, sur la basicité (entrées **(3)** et **(5)** ou **(4)** et **(6)**). En ce qui concerne, la substitution sur le motif triazine par divers groupements R, la basicité du ligand est fortement affectée par le caractère donneur ou attracteur du groupement en question. L'ordre observé concorde avec l'ordre logique attendu (basicité NH_2 **(6) >** Ph **(8)**). Cet effet avait déjà été observé sur des ligands pyridiniques pour lesquels l'ajout d'une fonction NH_2 augmentait la basicité du ligand par effet mésomère donneur.[200] Au contraire, l'ajout d'une fonction NO_2 diminuait fortement la basicité par effet mésomère attracteur et cette tendance est également valable dans le cas des effets inductifs électro-donneur ou électro-attracteur.

Remarque : On notera que la basicité du ligand ***CF_3TzDiEt*** *n'a pas pu être mesurée, les variations étant trop faibles. Ce comportement est logique du fait du caractère électroattracteur du groupement CF_3. Cependant les résultats obtenus pour ce ligand ainsi que pour son homologue* ***CF_3TzEtPh*** *ne seront pas exploités dans ce travail pour des raisons qui seront détaillées au paragraphe 3.3.7. De même, aucun résultat de complexation des actinides et des lanthanides impliquant l'un de ces deux ligands ne sera donné.*

Influence de la nature du solvant sur les constantes de protonation

Les constantes de protonation des ligands polyazotés **tpy**, **adptz** et **tptz** ont été évaluées dans la thèse de N. François pour différents pourcentages de méthanol (de 0 à 75% en volume).[65] Pour ces trois ligands, la variation est linéaire mais n'est pas identique selon le ligand considéré (Tableau 30). Cependant, l'ordre de basicité est conservée (**tpy > adptz > tptz**).

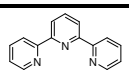
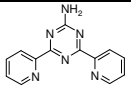
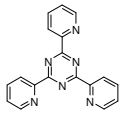
		log K_{1H} (MeOH/eau 75:25)	**log K_{1H} (eau)**
tpy		3,6	4,9
adptz		3,5	3,8
tptz		2,9	3,0

Tableau 30 : Constantes de protonation de ligands polyazotés dans MeOH/eau (75:25) et dans l'eau, milieu chlorure[65]

Rived *et al.* ont montré que pour différents ligands aromatiques azotés (de type pyridine), les valeurs des pK dans l'eau et dans le méthanol sont très proches.[201] En revanche, dans le

mélange méthanol/eau, le pK dépend de la composition de la sphère de solvatation. Dans le cas des ligands de type pyridine, la valeur est systématiquement plus faible dans le mélange (d'environ 2 en unité log), tout en conservant l'ordre de basicité obtenue dans les solvants purs,[202] ce qui est en accord avec les résultats obtenus pour **tpy**, **adptz** et **tptz**.

Les valeurs de pK de nos ligands dans l'eau pure n'ont pas pu être déterminées expérimentalement en raison de leur trop faible solubilité. Cependant, l'analyse des données publiées nous permet de prédire une affinité plus importante vis-à-vis du proton en phase aqueuse.

3.3.3. Complexation des lanthanides(III)

Les constantes de complexation avec Nd(III) et Eu(III) ont été déterminées par la méthode de suivi du ligand. Le pH de la solution est fixée à 5 pour limiter la protonation du ligand (exemple de **PyPhenDiEt** pour lequel 97% du ligand est présent sous sa forme libre à pH 5). La minimisation de la compétition proton / cation permet de simplifier la détermination des constantes de stabilité. Les spectres d'absorption des ligands **NH_2TzDiEt** et **DiPyPhenDiEt** en fonction de la quantité d'ions Eu^{3+} ajoutés (M/L de 0 à 150) sont représentés respectivement sur la Figure 52 et Figure 53.

Dans les deux exemples présentés, l'augmentation de la concentration en cation entraine l'apparition de nouvelles bandes liées à la formation du complexe. Comme dans le cas de la protonation, la présence de points isobestiques (303 nm pour **NH_2TzDiEt** et 261 nm, 270 nm et 324 nm pour **DiPyPhenDiEt**) indique l'existence de seulement deux espèces en solution et donc la formation probable d'un seul complexe. Les études précédentes d'ESI-MS nous permettent de considérer la présence unique du complexe de stœchiométrie 1:1 et donc de prendre en compte l'équilibre $L + Eu^{3+} \rightleftharpoons LEu^{3+}$ pour le calcul de la constante.

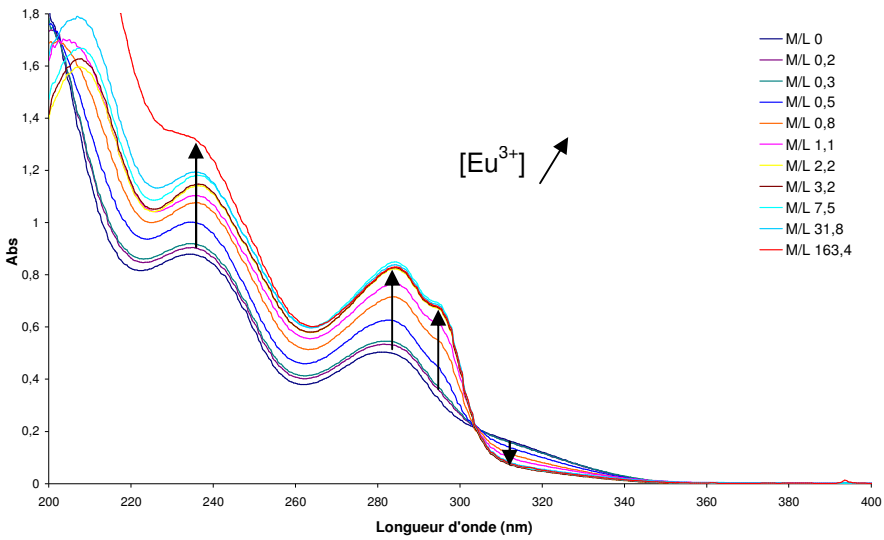


Figure 52 : Variations des spectres d'absorption de **NH_2TzDiEt** en fonction du rapport Eu^{3+}/L, C_{ligand} = 2,5.10^{-5}M, pH = 4 à 5, milieu chlorure, MeOH/H_2O (75:25 %vol.), cellule 1cm, 21°C, 0<μ<0,05

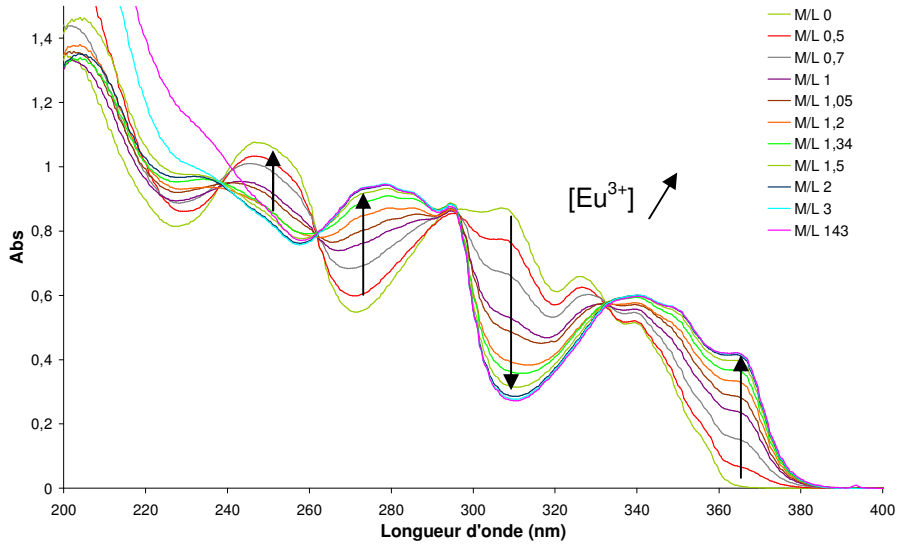


Figure 53 : Variations des spectres d'absorption de **DiPyPhenDiEt** en fonction du rapport Eu^{3+}/L, C_{ligand} = 2,5.10^{-5}M, pH = 4 à 5, milieu chlorure, MeOH/H_2O (75:25 %vol.), cellule 1cm, 21°C, 0<μ<0,05

Les spectres obtenus pour les autres ligands étudiés sont reportés en annexe F. Des évolutions similaires sont observées avec formation systématique de points isobestiques. En utilisant ces hypothèses, les valeurs des constantes de complexation ont été déterminées par analyse spectrales (240 nm - 400 nm) avec le logiciel Hyperquad (Tableau 31).

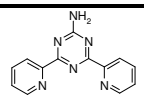
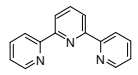
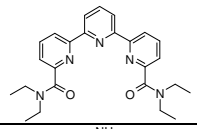
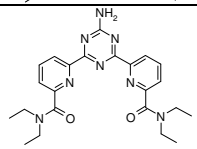
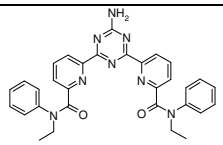
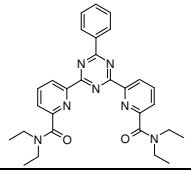
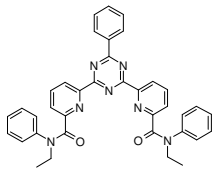
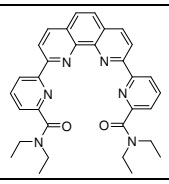
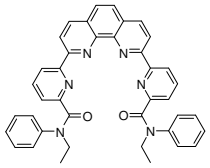
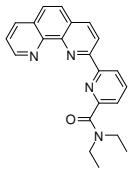
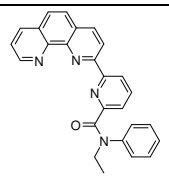
	Ligand		log β_{1Eu}	log β_{1Nd}
(1)	*adptz*[189]		4,5	4,6
(2)	*tpy*[65]		2,5	2,7
(3)	*tpy1*[169]		4,5	4,2
(4)	**NH_2TzDiEt**		5,48 ± 0,04	5,42 ± 0,06
(5)	**NH_2TzEtPh**		6,15 ± 0,09	6,19 ± 0,12
(6)	**PhTzDiEt**		4,42 ± 0,02	4,51 ± 0,02
(7)	**PhTzEtPh**		5,08 ± 0,02	5,02 ± 0,03
(8)	**DiPyPhenDiEt**		5,32 ± 0,05	5,26 ± 0,05
(9)	**DiPyPhenEtPh**		5,85 ± 0,06	6,13 ± 0,10
(10)	**PyPhenDiEt**		4,72 ± 0,02	4,70 ± 0,02
(11)	**PyPhenEtPh**		4,80 ± 0,07	4,92 ± 0,03

Tableau 31 : Constantes de complexation log β_{1M} avec Eu(III) et Nd(III) des ligands étudiés déterminés en milieu chlorure, MeOH-eau (75:25 %vol), $C_{ligand} = 2{,}5.10^{-5}$ mol/L, 21°C, $0<\mu<0{,}05$

Les constantes calculées sont relativement élevées (4,4< log β_{1M} <6,2) ce qui indique une forte affinité de ces ligands pour les lanthanides(III). Les diagrammes de répartition des espèces pour les ligands **PhTzDiEt** (log β_{1Eu} = 4,42) et **NH_2TzEtPh** (log β_{1Eu} = 6,15) sont représentés Figure 54, à titre d'illustration. Dans le cas de **PhTzDiEt**, 50% du ligand est complexé avec Eu(III) pour un rapport M/L de 1,8. Pour **NH_2TzEtPh**, on atteint 50% de complexe pour un rapport M/L de 0,5.

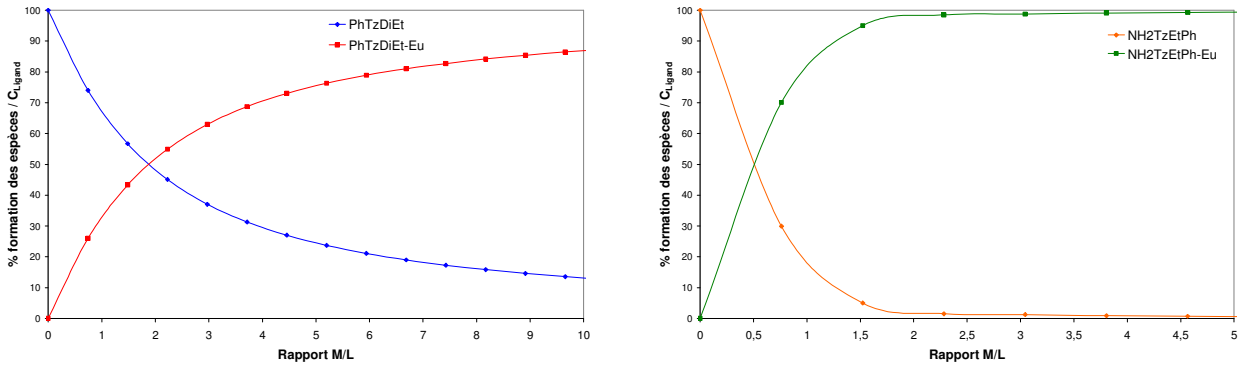


Figure 54 : Diagramme de répartition des espèces en fonction du rapport M/L pour les couples **PhTzDiEt**-Eu et **NH_2TzEtPh**-Eu (C_{ligand} = 2,5.10^{-5}M, pH = 5)

Les constantes de stabilité calculées pour Nd(III) et Eu(III) pour un même ligand sont comparables dans tous les cas (à 0,1 unité log près) (Tableau 31). Ce comportement a déjà été observé lors d'études précédentes.[35,199] Une variation non monotone des paramètres thermodynamiques, le long de la série des lanthanides, lors de leur complexation par le ligand **adptz**,[35] a été mise en évidence. Ce comportement est expliqué par la compétition entre deux facteurs : la variation du rayon ionique d'une part et le passage d'un nombre de coordination de 9 vers 8 d'autre part, le long de la série des lanthanides. Pour les deux lanthanides étudiés, les variations de rayon ionique et de nombre de coordination sont faibles étant donné leur proximité dans la classification.

Pour un même cation (par exemple Eu(III)), des variations significatives des constantes de complexation sont observées en fonction de la structure du ligand :

- La fonctionnalisation du motif polyaromatique par les amides permet d'augmenter de façon significative la constante de complexation (entrées **(1)** vs **(4)** avec $\Delta\log\beta_{1Eu}$=1 ou entrées **(8)** vs **(10)** avec $\Delta\log\beta_{1Eu}$=0,6). La même tendance a été observée pour **tpy** et **tpy1**. L'affinité élevée des cations lanthanides (acides durs) pour les atomes d'oxygène (bases dures) explique cette tendance.

- Contrairement à la protonation, la substitution de l'azote de l'amide par un phényle (à la place d'un groupe éthyle) joue un rôle et permet d'augmenter la constante de complexation d'un facteur 3 environ avec $\Delta\log \beta_{1Eu(EtPh/DiEt)} \approx 0,5$ (entrées **(4)** vs **(5)** par exemple). L'effet des phényles pourrait s'expliquer par le renforcement de la densité électronique sur l'amide par effet mésomère donneur du groupement phényle favorisant ainsi la délocalisation du doublet de l'azote vers la fonction carbonyle.

- Pour la famille des triazines, un effet du substituant sur le cycle triazine permet de moduler la complexation. En effet, un groupement donneur (de type NH_2), qui permet d'augmenter la densité électronique des azotes du motif polyaromatique, permet d'augmenter la constante par rapport à un groupement plus attracteur (comme Ph) (entrées **(4)** vs **(6)** ou entrées **(5)** vs **(7)** avec $\Delta\log\beta_{1Eu}=1$).

Remarque : l'incertitude mathématique associée au calcul de la constante de stabilité est faible lorsque l'on prend en compte un complexe de stœchiométrie 1:1 (<0,05). De plus, le calcul ne converge pas si l'on suppose des complexes d'ordre supérieur, confirmant ainsi les conclusions obtenues lors de l'étude ESI-MS. Les mêmes observations ont également été constatées pour les études de complexation avec les actinides(III), (IV) et (V) par la méthode de suivi du ligand.

3.3.4. Complexation de l'américium(III)

L'américium est l'actinide trivalent le plus couramment étudié. Bien que très irradiant, il est plus facilement manipulable que le curium(III). La solution mère de chlorure d'américium(III) a été purifiée et préparée selon le protocole décrit en Annexe F.

Compte tenu de l'absorption du cation Am^{3+} dans le domaine UV-Visible, les constantes de stabilité ont été déterminées par deux approches : le suivi du ligand et le suivi du cation.

Détermination des constantes de stabilité par la méthode de suivi du ligand

Les modifications du spectre d'absorption du ligand sont mesurées en fonction de la quantité d'ions Am^{3+} ajoutés. Les rapports M/L varient ici de 0 à 10 pour limiter la quantité d'américium utilisée. Pour tous les ligands étudiés, un rapport M/L de 10 est suffisant pour atteindre 100% de complexation (plus d'évolution du spectre).

Les spectres d'absorption des ligands **NH_2TzDiEt** et **DiPyPhenDiEt** en fonction de l'ajout d'américium sont représentés respectivement sur la Figure 55 et la Figure 56. Le spectre de

l'ion Am^{3+} aquo dans le mélange MeOH/eau (75:25 %vol) est également enregistré afin de corriger l'absorption intrinsèque de l'ion pour les fortes concentrations en Am(III) (Figure 55). Cependant, pour s'affranchir de l'incertitude liée à l'absorption de l'ion, les constantes de complexation sont calculées pour des longueurs d'onde supérieures à 250 nm (250 à 400 nm).

Comme dans le cas des lanthanides, l'augmentation de la concentration en cation entraine l'apparition de nouvelles bandes liées à la formation du complexe et la présence de points isobestiques indique la formation probable d'un seul complexe de stœchiométrie 1:1.

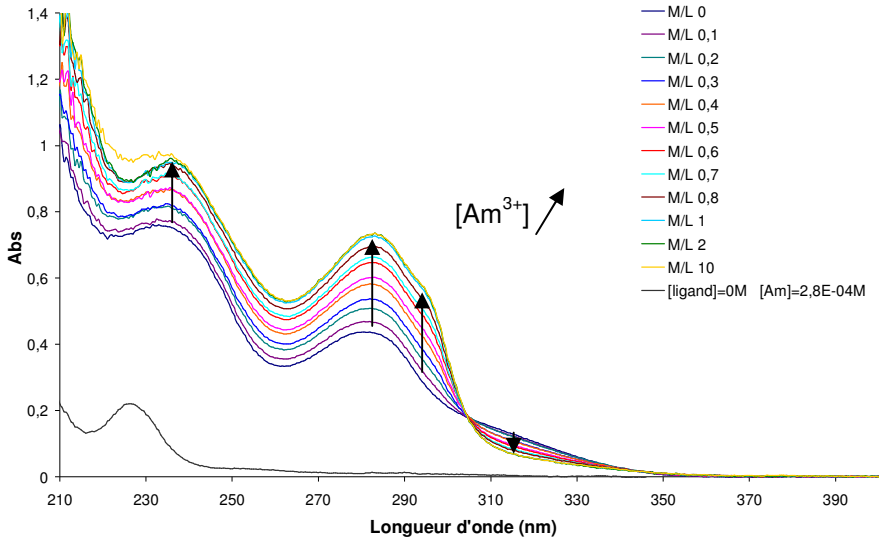


Figure 55 : Variations des spectres d'absorption de **NH_2TzDiEt** en fonction du rapport Am^{3+}/L, C_{ligand} = 2,5.10^{-5}M, pH = 4 à 5, milieu chlorure, MeOH/H_2O (75:25 %vol.), cellule 1cm, 21°C, spectres corrigés en Am^{3+}, 0<µ<2.10^{-3}

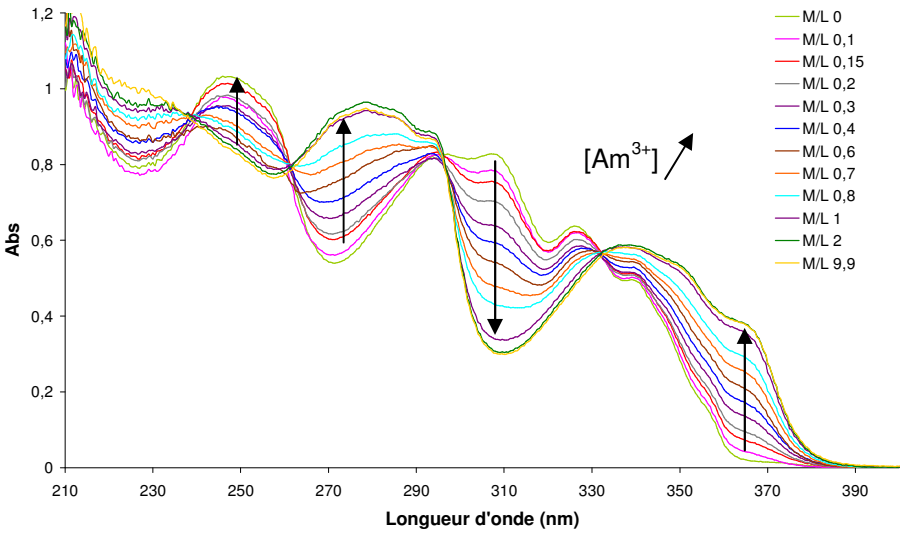


Figure 56 : Variations des spectres d'absorption de **DiPyPhenDiEt** en fonction du rapport Am^{3+}/L, C_{ligand} = 2,5.10^{-5}M, pH = 4 à 5, milieu chlorure, MeOH/H_2O (75:25 %vol.), cellule 1cm, 21°C, spectres corrigés en Am^{3+}, 0<µ<2.10^{-3}

Les spectres obtenus pour les autres ligands étudiés présentent également des points isobestiques (annexe F). Les constantes de stabilité calculées à l'aide du logiciel Hyperquad sont récapitulées dans le Tableau 32.

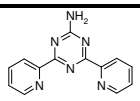
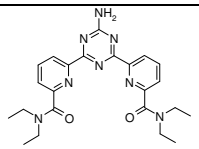
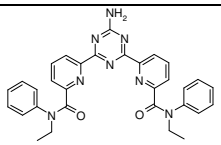
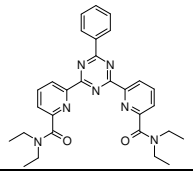
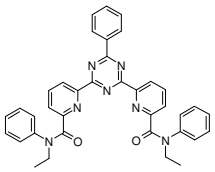
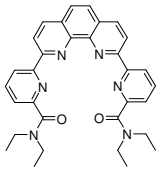
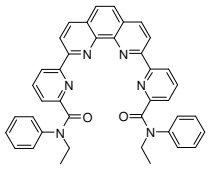
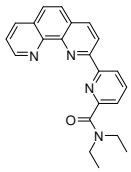
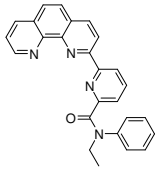
	Ligand		$\log \beta_{1Am}$
(1)	*adptz*[189]		5,8
(2)	**NH_2TzDiEt**		6,54 ± 0,24
(3)	**NH_2TzEtPh**		7,41± 0,14
(4)	**PhTzDiEt**		5,17 ± 0,04
(5)	**PhTzEtPh**		6,25 ± 0,13
(6)	**DiPyPhenDiEt**		6,83 ± 0,21
(7)	**DiPyPhenEtPh**		7,51 ± 0,23
(8)	**PyPhenDiEt**		6,04 ± 0,16
(9)	**PyPhenEtPh**		6,54 ± 0,09

Tableau 32 : Constantes de complexation log β_{1Am} avec Am(III) des ligands étudiés déterminés en milieu chlorure, MeOH-eau (75:25 %vol), $C_{ligand} = 2{,}5.10^{-5}$ mol/L, 21°C, $0<\mu<2.10^{-3}$

Comme dans le cas des lanthanides(III), les constantes obtenues sont élevées puisque $\log\beta_{1Am} > 5,1$. Le diagramme de répartition des espèces pour le ligand **PhTzDiEt**, qui présente la plus faible affinité avec Am(III), montre que pour un rapport M/L de 10, la solution contient 99,5% de complexe ce qui valide nos conditions expérimentales (Figure 57).

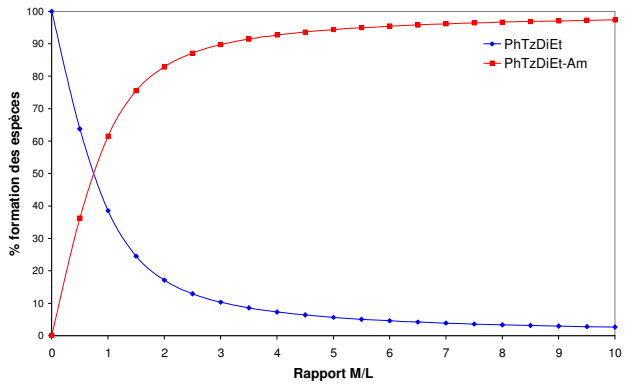


Figure 57 : Diagramme de répartition des espèces en fonction du rapport M/L pour le couple **PhTzDiEt**-Am ($C_{ligand} = 2,5.10^{-5}$M, pH = 5)

De plus, ce diagramme nous indique que 50% de complexe est formé pour un rapport M/L de 0,8. Or pour les complexes **PhTzDiEt**-Eu(III) ou **PhTzDiEt**-Nd(III), un rapport M/L de 1,8 était nécessaire pour atteindre 50% de formation du complexe, ce qui traduit ainsi une meilleure affinité de ce ligand pour Am(III) vis-à-vis des Ln(III). Cette observation est d'ailleurs valable pour tous les ligands étudiés puisque les constantes de stabilité obtenues pour Am(III) sont systématiquement supérieures à celles obtenues pour Eu(III) et Nd(III) ($0,7 < \Delta\log\beta_{1Am(III)/Ln(III)} < 1,7$). **Les ligands étudiés présentent donc une sélectivité Am(III)/Ln(III) en solution méthanol/eau.**

L'influence de la structure du ligand sur la complexation de l'américium est similaire aux observations commentées pour les lanthanides. Une augmentation significative de la constante est observée lorsque :

- le motif polyaromatique est fonctionnalisé par des fonctions amide (entrées **(1)** et **(2)** avec $\Delta\log\beta_{1Am}=0,7$)
- la fonction amide est substituée par un groupement phényl en remplacement d'un groupement éthyle (entrées **(2)** et **(3)** avec $\Delta\log\beta_{1Am}=0,95$).
- Le motif triazine est fonctionnalisé par un groupement électrodonneur NH_2 par rapport au groupement Ph (entrées **(2)** et **(4)** avec $\Delta\log\beta_{1Am}=1,3$).

Détermination des constantes de stabilité par la méthode de suivi du cation

Contrairement aux lanthanides qui possèdent un coefficient d'extinction molaire faible ($\varepsilon < 10$ $L.mol^{-1}.cm^{-1}$), il est possible d'étudier la complexation de l'américium en suivant l'évolution de la bande d'absorption caractéristique du cation à 503 nm (ε = 380 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$). De manière à obtenir un signal exploitable, la concentration initiale d'américium a été fixée à $3{,}3.10^{-4}$ M (soit 13 fois supérieure à la concentration initiale en ligand dans l'approche précédente).

Les variations des spectres d'absorption de l'américium(III) entre 490 nm et 530 nm en fonction de l'ajout des ligands **PhTzDiEt** et **PyPhenDiEt** sont représentées respectivement sur la Figure 58 et la Figure 59.

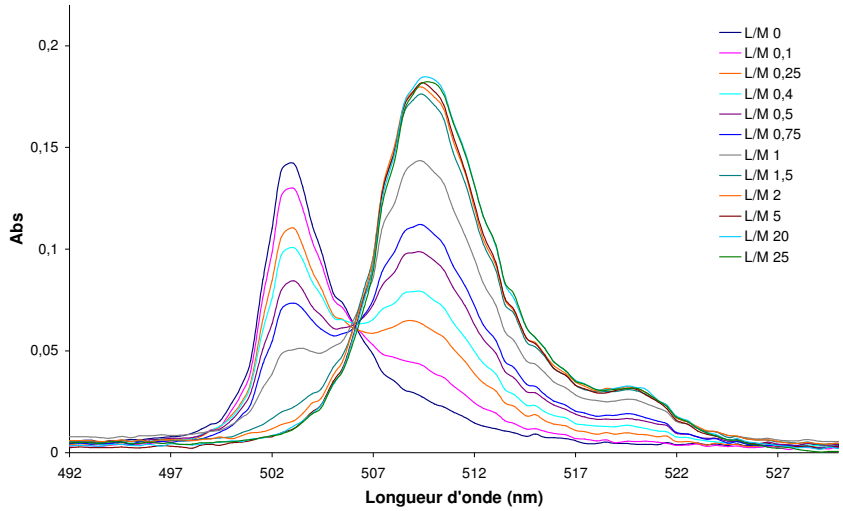


Figure 58 : Variations des spectres d'absorption de l'américium en fonction du rapport L/M avec L=**PhTzDiEt**, C_{Am} = $3{,}3.10^{-4}$M, pH = 4 à 5, milieu chlorure, MeOH/H_2O (75:25 %vol.), cellule 1cm, 21°C, μ = 2.10^{-3}

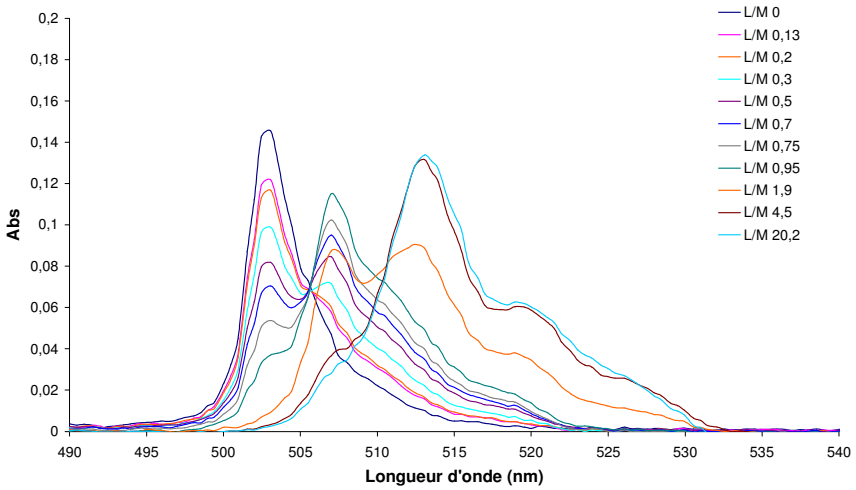


Figure 59 : Variations des spectres d'absorption de l'américium en fonction du rapport L/M avec L=**PyPhenDiEt**, C_{Am} = $3{,}3.10^{-4}$M, pH = 4 à 5, milieu chlorure, MeOH/H_2O (75:25 %vol.), cellule 1cm, 21°C, μ = 2.10^{-3}

Dans le cas du ligand **PhTzDiEt**, on observe la présence d'un point isobestique à 506 nm traduisant la présence d'un seul complexe. Des spectres similaires sont obtenus pour les autres ligands étudiés par cette méthode (**NH_2TzDiEt** et **DiPyPhenDiEt** en annexe F). En revanche, dans le cas du ligand **PyPhenDiEt**, il faut noter l'absence de ce point isobestique et l'apparition d'une troisième bande à 513 nm traduisant la formation vraisemblable d'un deuxième complexe.

Les constantes de stabilité obtenues par cette méthode sont calculées par le logiciel Hyperquad (Tableau 33). Par analogie avec la méthode de suivi du ligand, des complexes de stœchiométries 1:1 pour **NH_2TzDiEt**, **PhTzDiEt** et **DiPyPhenDiEt** sont supposés. Dans le cas du ligand **PyPhenDiEt**, on considère deux complexes de stœchiométrie 1:1 et 1:2.

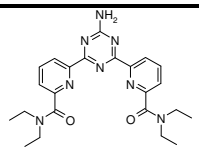
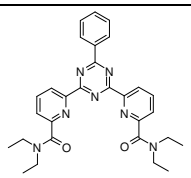
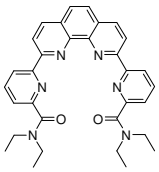
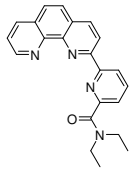
	Ligand		**log β_{1Am}**	**log β_{2Am}**	**$\Delta\log\beta_1$ / suivi du ligand**
(1)	**NH_2TzDiEt**		4,71 ± 0,04	Non observée	-1,8
(2)	**PhTzDiEt**		4,65 ± 0,03	Non observée	-0,5
(3)	**DiPyPhenDiEt**		4,32 ± 0,04	Non observée	-2,5
(4)	**PyPhenDiEt**		3,26 ± 0,12	5,92 ± 0,09	-

Tableau 33 : Constantes de complexation log β_{iAm} avec Am(III) déterminés en milieu chlorure, MeOH-eau (75:25 %vol) par la méthode de suivi du cation, $C_{Am} = 3{,}3.10^{-4}$M, 21°C, $\mu=2.10^{-3}$

Les différentes constantes de stabilité obtenues pour **NH_2TzDiEt**, **PhTzDiEt** et **DiPyPhenDiEt** sont proches (entrées **(1)**, **(2)** et **(3)** avec log $\beta_{1Am} \approx 4{,}5 \pm 0{,}2$). Ces valeurs sont surprenantes puisque, d'une part, les valeurs sont différentes de celles obtenues par la méthode de suivi du ligand avec des écarts parfois très importants et, d'autre part, la structure du ligand n'a pas ou peu d'influence sur la complexation. Or, si les équilibres mis en jeu sont les mêmes dans les conditions de suivi du ligand et de suivi du cation, les constantes devrait

être strictement identiques aux incertitudes près. De plus, un comportement différent du ligand **PyPhenDiEt** est observé puisqu'un deuxième complexe se forme en solution (entrée **(4)**).

Par ailleurs, des résultats antérieurs obtenus dans les mêmes conditions pour les ligand **tpy**[65] et **tpy1**[169] (Tableau 34) n'indiquent pas d'apport réellement significatif des fonctions amide sur la constante de stabilité ($\Delta\log\beta_{1Am}$=0,4) contrairement à ce qui avait été observé dans le cas de Eu(III) par la méthode de suivi du ligand ($\Delta\log\beta_{1Eu}$=2).

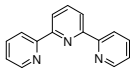
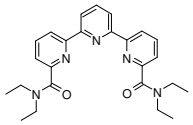
	Ligand		log β_{1Am}	log β_{1Eu}
(1)	*tpy*[65]		3,4	2,5
(2)	*tpy1*[169]		3,8	4,5

Tableau 34 : Constantes de complexation log β_{iM} avec Am(III) et Eu(III) déterminés en milieu chlorure, MeOH-eau (75:25 %vol) 21°C,

Discussion sur les méthodes par suivi du cation et par suivi du ligand

A notre connaissance, il n'existe pas, dans la littérature, de données comparatives sur la détermination de constantes de stabilité de complexes d'américium par ces deux méthodes.

La représentation des domaines de concentration utilisés pour les deux méthodes (suivi du ligand *vs* suivi du cation) permet de montrer que les domaines de concentrations balayées sont disjoints (Figure 60).

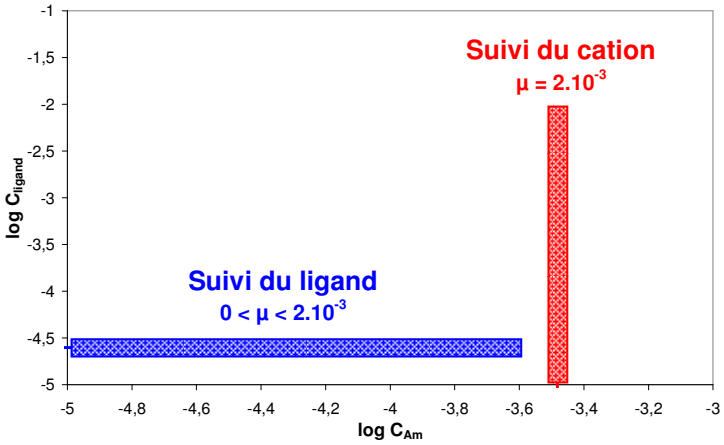


Figure 60 : Domaines de concentration étudiés lors de l'étude de la complexation de l'américium(III), pH = 5

Cette différence peut être à l'origine des écarts obtenus selon la méthode d'étude. En effet, les conditions expérimentales différentes peuvent avoir un impact sur :

[1] la force ionique qui peut modifier les coefficients d'activité des espèces et de ce fait la valeur de la constante de stabilité.

[2] les espèces en présence (c'est-à-dire les complexes formés)

Pour essayer de valider ou d'invalider ces deux hypothèses, des études supplémentaires ont été menées.

- Hypothèse **[1]** : effet de la force ionique

Pour évaluer l'influence de la force ionique sur la constante de stabilité dans notre système, une étude de complexation de l'europium(III), par spectrophotométrie UV-Visible dans les conditions de suivi du ligand, a été réalisée en milieu acide chlorhydrique (0,27M) avec une force ionique égale à 0,27. La constante de formation des complexes ligand-europium(III) en milieu acide est déterminée par le logiciel Hyperquad, en tenant compte de la protonation du ligand (Tableau 35).

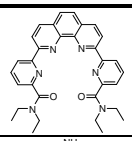
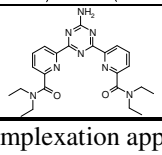
Ligand		**log β $_{1Eu}$ (pH = 0,5), μ = 0,27**	**log β$_{1Eu}$ (pH = 5), μ <0,002**
DiPyPhenDiEt		6,14 ± 0,08	5,32 ± 0,05
NH_2TzDiEt		5,95 ± 0,03	5,48 ± 0,04

Tableau 35 : Constantes de complexation apparentes log β_{1Eu} des ligands **DiPyPhenDiEt** et **NH_2TzDiEt** déterminés en milieu chlorure, MeOH-eau (75:25 %vol), C_{ligand} = 2,1.10^{-5} mol/L, 21°C

La constante en milieu acide est systématiquement supérieure à la constante obtenue à pH 5. Cependant, l'écart reste faible (< 0,8 sur le logarithme) alors que la force ionique est multipliée par 100. **En conclusion, si la force ionique joue un rôle, son influence dans les domaines testés reste mineure et ne peut pas expliquer les écarts obtenus**.

- Hypothèse **[2]** : formation de complexes de stœchiométries supérieures

Le spectre obtenu pour le ligand **PyPhenDiEt** nous indique la présence de plusieurs complexes (alors que seul le complexe de stœchiométrie 1:1 est présent dans la méthode précédente). Pour le ligand **PhTzDiEt**, en revanche, seul un complexe est formé.

Pour déterminer la spéciation dans les conditions de suivi du cation, une analyse par ESI-MS a été réalisée. Les spectres obtenus pour les ligands **PhTzDiEt** (Figure 61) et **PyPhenDiEt** (Figure 62) ont été enregistrés pour deux rapports C_L/C_{Am} (L/M=1 et L/M=4).

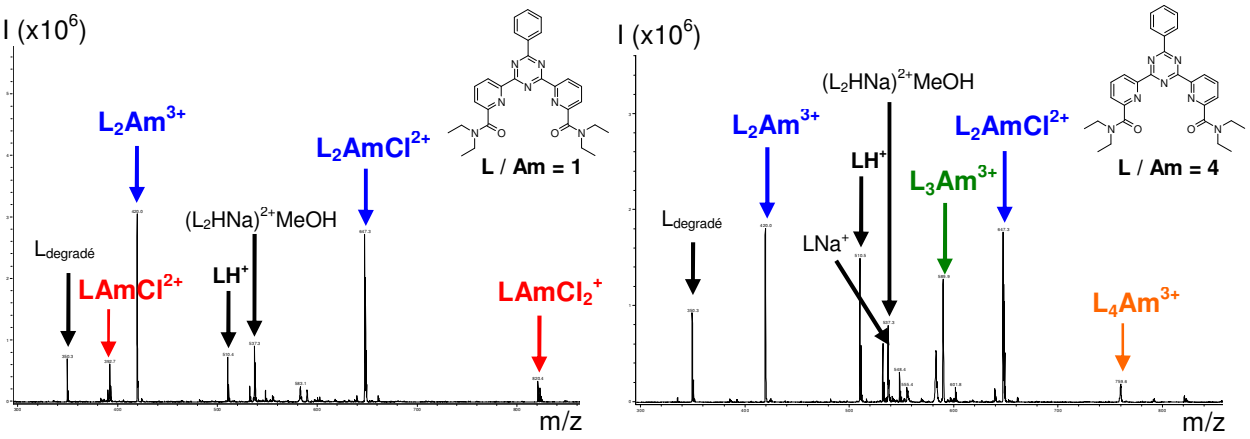


Figure 61 : Spectres ESI-MS obtenus dans MeOH-H_2O (75 :25), milieu chlorure avec **PhTzDIEt,** en présence d'américium(III), tension de cône = 30V, TD50, C_{Am} = 3,3.10^{-4} mol/L, pH=4-5, µ=2.10^{-3}

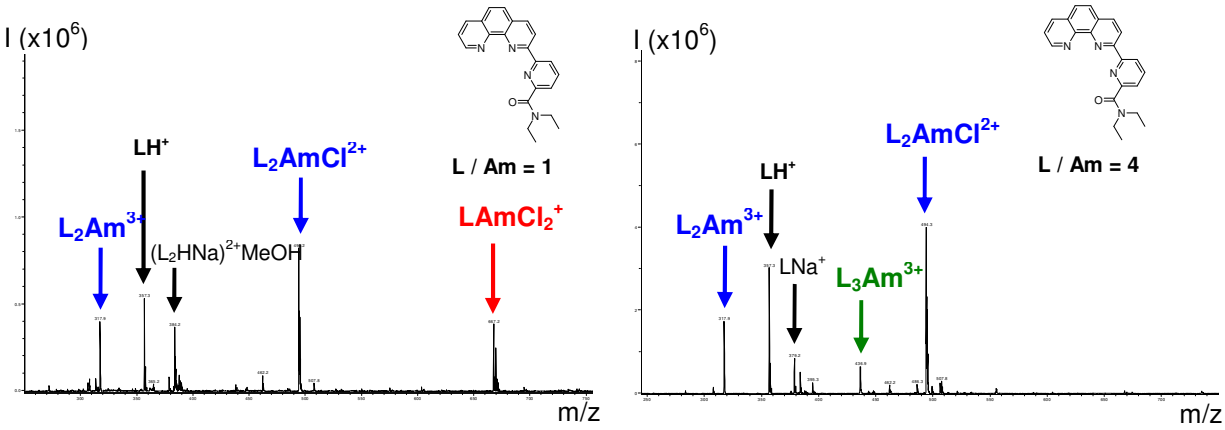


Figure 62 : Spectres ESI-MS obtenus dans MeOH-H_2O (75 :25), milieu chlorure avec **PyPhenDiEt,** en présence d'américium(III), tension de cône = 30V, TD50, C_{Am} = 3,3.10^{-4} mol/L, pH=4-5, µ=2.10^{-3}

Différentes stœchiométries de complexes sont visibles pour les deux ligands étudiés : les complexes 1:1 et 1:2 pour un rapport M/L = 1 et 1:2 et 1:3 (voire 1:4 pour **PhTzDiEt**) pour un rapport M/L = 4. La variation de la tension de cône appliquée indique que les complexes 1:3 et1:4 ne sont pas stables. En revanche, les espèces 1:1 et 1:2 obtenues pour les deux ligands sont stables pour des tensions de cônes élevées.

Contrairement à ce qui est observé en spectroscopie UV-visible, on ne voit donc pas de différence significative de comportement entre les deux ligands en ESI-MS. De plus, comme supposé au paragraphe 3.2.1, la présence de ligand libre en solution peut induire la formation de complexe d'ordre supérieur par association en phase gaz. **Cette étude ne permet donc pas**

de conclure sur les espèces en présence ici, mais il est clair que l'augmentation de la concentration a un impact sur les espèces formées (cas de **PyPhenDiEt**).

Pour expliquer les différences observées pour les deux méthodes, une hypothèse **[3]** impliquant la transition observée (bande de l'américium à 503 nm) peut être également avancée. En effet, les transitions *f-f* des lanthanides et des actinides, de nature dipôle électrique, sont interdites par les règles de sélection de Laporte.[9] Cependant, ces transitions peuvent être observées sous les effets de champs cristallins, donc sous l'effet de l'environnement du cation. Ces bandes sont donc sensibles à l'environnement direct du cation et en particulier dans le cas des actinides dont les orbitales 5f plus diffuses sont plus facilement modifiées par les effets de champs de ses voisins.[203] On peut donc supposer que **les effets mesurés par la méthode de suivi du cation ne sont pas exclusivement liés à la complexation en sphère interne par le ligand mais également à des effets de concentration qui peuvent modifier l'environnement proche du cation.** Par conséquent, la valeur de la constante associée pourrait ne pas être représentative de la formation du complexe.

Cette étude permet donc de conclure que la comparaison de résultats obtenus par deux méthodes différentes (suivi du ligand *vs* suivi du cation) n'est pas judicieuse. Il est cependant nécessaire de comprendre les raisons de ces différences significatives. Pour cela, la spectrométrie Laser Résolue en Temps (SLRT) pourrait être une technique intéressante. En effet, l'américium fluoresce (fluorescence faible mais exploitable)[25] et cette technique peut être utilisée pour déterminer les constantes de stabilité des complexes.[65,204] Par faute de temps, nous n'avons malheureusement pas pu la mettre en œuvre.

3.3.5. Complexation du neptunium(V)

Comme pour l'américium(III), la manipulation du neptunium(V) doit s'effectuer en boite à gants du fait de son rayonnement γ et α. La solution mère de chlorure de neptunyl(V) a été préparée selon le protocole donné en annexe F. Comme précédemment, les deux méthodes de détermination de constantes de stabilité ont été utilisées puisque le neptunium absorbe dans le visible.

Détermination des constantes de stabilité par la méthode de suivi du ligand

Les modifications du spectre d'absorption des ligands sont mesurées en fonction de la quantité d'ions NpO_2^+ ajoutée. Comme pour l'américium, les rapports C_M/C_L varient de 0 à

10 pour limiter les quantités de radioéléments utilisées. Les spectres d'absorption des ligands **NH_2TzDiEt** et **DiPyPhenDiEt** en fonction de l'ajout de cation sont représentés respectivement sur la Figure 63 et la Figure 64. Le spectre de l'ion NpO_2^+ dans la solution MeOH/eau (75:25 %vol) est également enregistré afin de corriger l'absorption intrinsèque de l'ion pour les fortes concentrations en Np(V) (Figure 63).

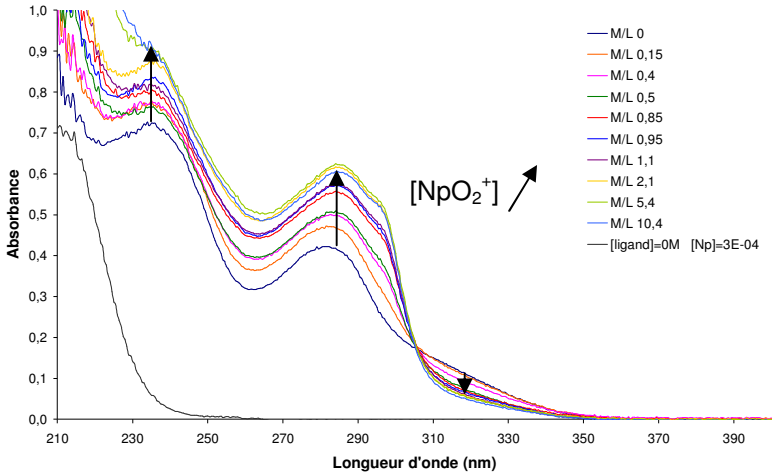


Figure 63 : Variations des spectres d'absorption de **NH_2TzDiEt** en fonction du rapport NpO_2^+/L, C_{ligand} = 2,5.10^{-5}M, pH = 4 à 5, milieu chlorure, MeOH/H_2O (75:25 %vol.), cellule 1cm, 21°C, spectres corrigés NpO_2^+, 0<μ<3.10^{-4}

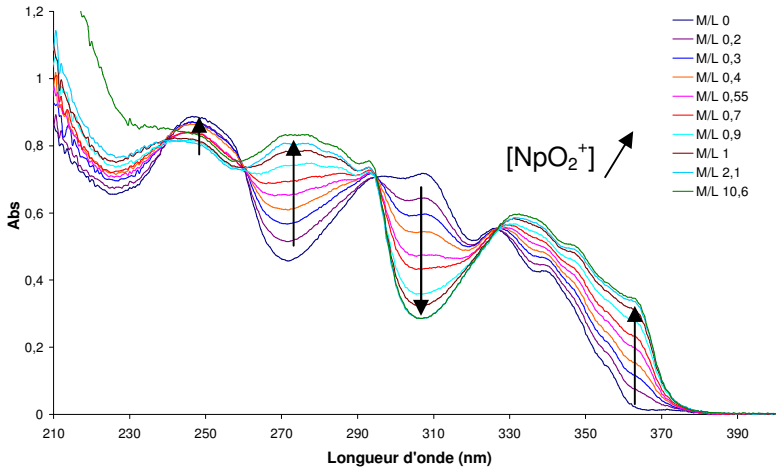


Figure 64 : Variations des spectres d'absorption de **DiPyPhenDiEt** en fonction du rapport NpO_2^+/L, C_{ligand} = 2,5.10^{-5}M, pH = 4 à 5, milieu chlorure, MeOH/H_2O (75:25%vol.), cellule 1cm, 21°C, spectres corrigés NpO_2^+, 0<μ<3.10^{-4}

L'augmentation de la concentration du cation entraine l'apparition de nouvelles bandes liées à la formation du complexe et la présence de points isobestiques indique la formation d'une seule espèce qui est de stœchiométrie 1:1 selon l'étude ESI-MS.

Les spectres obtenus pour les autres ligands étudiés présentent également des points isobestique (annexe F). Les constantes de stabilité calculées à l'aide du logiciel Hyperquad sont récapitulées dans le Tableau 36.

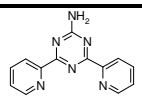
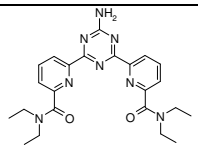
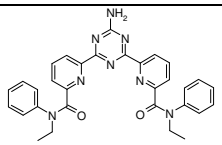
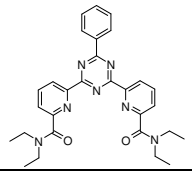
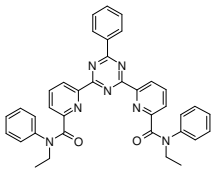
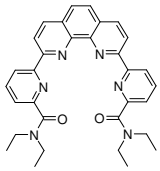
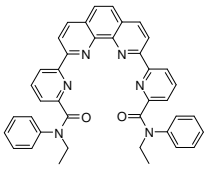
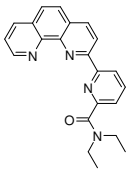
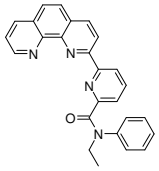
	Ligand		$\log \beta_{1NpO2}$	$\Delta\log \beta_{1Np/Ln}$
(1)	**adptz**		5,43 ± 0,04	0,9
(2)	**NH_2TzDiEt**		5,61 ± 0,08	0,1
(3)	**NH_2TzEtPh**		6,17 ± 0,1	0
(4)	**PhTzDiEt**		4,44 ± 0,03	0
(5)	**PhTzEtPh**		n.d.	n.d.
(6)	**DiPyPhenDiEt**		6,39 ± 0,08	1,0
(7)	**DiPyPhenEtPh**		6,73 ± 0,12	0,9
(8)	**PyPhenDiEt**		6,21 ± 0,11	1,5
(9)	**PyPhenEtPh**		6,59 ± 0,12	1,8

Tableau 36: Constantes de complexation log β_{1NpO2} avec Np(V) des ligands étudiés déterminés en milieu chlorure, MeOH-eau (75:25 %vol), C_{ligand} = 2,5.10^{-5}M, 21°C, 0<μ<3.10^{-4}

Les résultats des constantes de stabilité des complexes ligand-NpO_2^+ nous permettent de mettre en évidence deux tendances :

- A l'exception de **adptz**, les ligands en série triazine ont des constantes de stabilité relativement proches de celles obtenues avec les lanthanides(III) ($\Delta\log\beta_{1Np/Ln} \approx 0$).
- En revanche, les constantes mesurées pour les ligands en série phénanthroline ainsi que pour **adptz** sont plus élevées avec Np(V) qu'avec Ln(III) ($0,9 < \Delta\log\beta_{1M} < 1,8$).

Pour expliquer ce comportement, l'hypothèse d'une gêne stérique peut être invoquée : en effet, la taille du cation NpO_2^+ est plus importante que celles des cations Ln(III) ou Am(III) et, par conséquent, plus sensible à l'encombrement stérique. Or, les cavités de coordination des ligands **DiPyPhenDiEt** et **DiPyPhenEtPh** sont vraisemblablement plus larges que celles des ligands triazine, grâce à la présence du motif phénanthroline. De plus, la sélectivité Np/Ln est plus marquée dans le cas des ligands de type **PyPhen** (monoamide) beaucoup moins encombrés que les autres ligands étudiés. Le même constat peut-être fait avec le ligand **adptz**, qui est moins encombré que son homologue fonctionnalisé **NH_2TzDiEt**.

Outre l'influence de l'encombrement stérique, la structure du ligand sur la complexation du cation NpO_2^+ a également un effet notable. La constante augmente significativement lorsque :

- la fonction amide est substituée par un groupement phényle en remplacement d'un groupement éthyle (entrées **(2)** et **(3)** avec $\Delta\log\beta_{1NpO2}=0,5$).
- le motif triazine est fonctionnalisé par un groupement électrodonneur NH_2 par rapport au groupement Ph (entrées **(2)** et **(4)** avec $\Delta\log\beta_{1\ NpO2}=1,2$).

Détermination des constantes de stabilité par la méthode de suivi du cation

Le cation NpO_2^+ absorbe dans le visible à 978 nm (ε = 395 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$). Il est donc possible d'étudier la complexation de ce cation en suivant l'évolution de sa bande d'absorption lors de la complexation par un ligand.

Les variations des spectres d'absorption du neptunium(V) entre 960 nm et 1000 nm en fonction de l'ajout des ligands **PhTzDiEt** et **PyPhenDiEt** sont représentés respectivement sur la Figure 65 et la Figure 66.

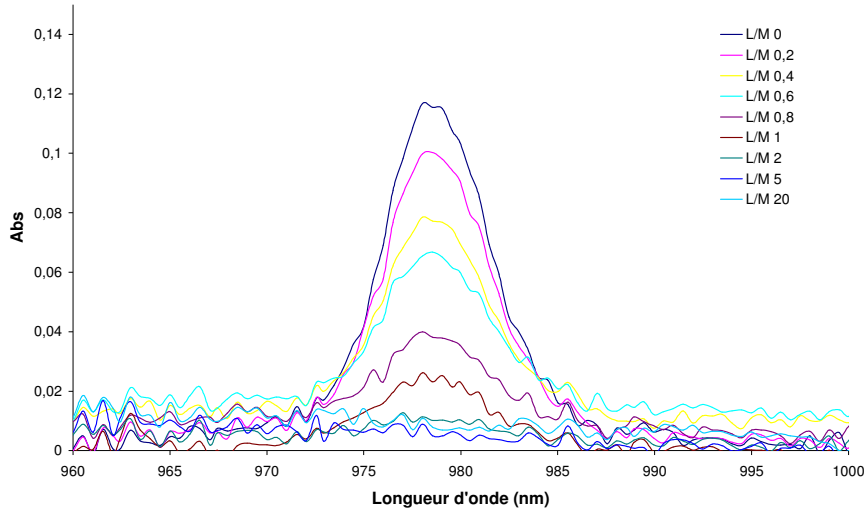


Figure 65 : Variations des spectres d'absorption de Np(V) en fonction du rapport L/NpO_2^+ avec **PhTzDiEt**, C_{NpO2+} = 2,4.10^{-4}M, pH = 4 à 5, milieu chlorure, MeOH/H_2O (75:25 %vol.), cellule 1cm, 21°C, μ = 2.10^{-3}

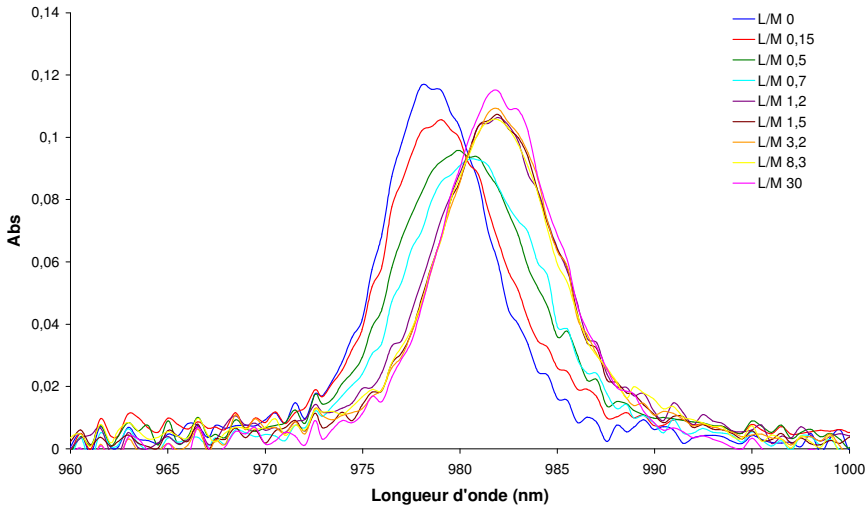


Figure 66 : Variations des spectres d'absorption de Np(V) en fonction du rapport L/NpO_2^+avec **PyPhenDiEt**, C_{NpO2+} = 2,4.10^{-4}M, pH = 4 à 5, milieu chlorure, MeOH/H_2O (75:25 %vol.), cellule 1cm, 21°C, μ = 2.10^{-3}

Dans le cas du ligand **PhTzDiEt**, la bande d'absorption du cation diminue progressivement avec l'ajout de ligand sans apparition de nouvelle bande. La même évolution est observée pour **NH_2TzDiEt** et **DiPyPhenDiEt** (annexe F). En revanche, pour **PyPhenDiEt**, une nouvelle bande apparait à 981 nm lors de l'ajout du ligand. Dans tous les cas, le degré d'oxydation du cation a été vérifié avant et après ajout du ligand. Le cation n'est pas oxydé en Np(VI) (absence de la bande caractéristique de Np(VI) à 1200 nm).

Matsika *et al.*[205] ont montré par des calculs théoriques que l'intensité de la bande d'absorption de Np(V) à 980 nm était dépendante de la symétrie de l'espèce de Np(V) considérée. Des résultats expérimentaux obtenus avec des diamides corroborent ces

observations :[206] si l'environnement du cation permet l'existence d'un centre d'inversion, les règles de sélection de Laporte s'appliquent et la transition 5f →5f associée est interdite. En revanche, si le centre d'inversion est détruit, les règles de sélection ne s'appliquent plus et la transition est permise. Nos résultats permettent de confirmer ces observations puisque les complexes symétriques de neptunium(V) formés avec les ligands **NH_2TzDiEt**, **PhTzDiEt** et **DiPyPhenDiEt** n'absorbent pas vers 980 nm, contrairement au complexe **PyPhenDiEt**-NpO_2^+ dissymétrique.

<u>Remarque</u> : Aucune constante de complexation n'a été déterminée par cette méthode étant donné l'absence de la bande du complexe sur la plupart des spectres obtenus.

3.3.6. Complexation du plutonium(IV)

Comme mentionné précédemment lors de l'étude ESI-MS (§3.2.3), le milieu d'étude de Pu(IV) est différent de celui utilisé pour les autres cations : contre-ion nitrate et concentration 1,5M en acide dans MeOH-eau (75:25 %vol).

En raison de la forte concentration en ions nitrate qui absorbent vers 300 nm, la méthode de suivi du ligand n'est pas applicable ici. Les modifications du spectre d'absorption du plutonium sont donc étudiées en fonction de la quantité de ligand ajoutée (méthode de suivi du cation). Pour couvrir un domaine exploitable, les conditions suivantes ont été retenues :

- $C_{Pu} = 4.10^{-3}$M ($\varepsilon_{470} = 45$ L.mol^{-1}.cm^{-1})
- $(C_L/C_{Pu})_{max} = 4$, rapport pour lequel la limite de solubilité des ligands en milieu méthanol-eau (75:25 %vol) est atteinte.

Les spectres d'absorption de Pu(IV) en fonction de l'ajout du ligand **NH_2TzDiEt** ainsi qu'un agrandissement de la zone 450-570 nm sont représentés sur la Figure 67.

L'augmentation de la concentration du ligand dans le milieu entraine l'apparition de nouvelles bandes liées à la formation du complexe. On remarque notamment que la bande à 483 nm subit un effet bathochrome (déplacement vers les grandes longueurs d'onde). Par ailleurs, la présence de points isobestiques à 478 nm, 485 nm, 618 nm et 748 nm indique la formation d'un seul complexe que l'on suppose de stœchiométrie 1:1 d'après l'étude ESI-MS. Dans le cas des ligands **NH_2TzEtPh**, **PhTzDiEt** et **DiPyPhenDiEt**, les spectres obtenus présentent également des points isobestiques (annexe F).

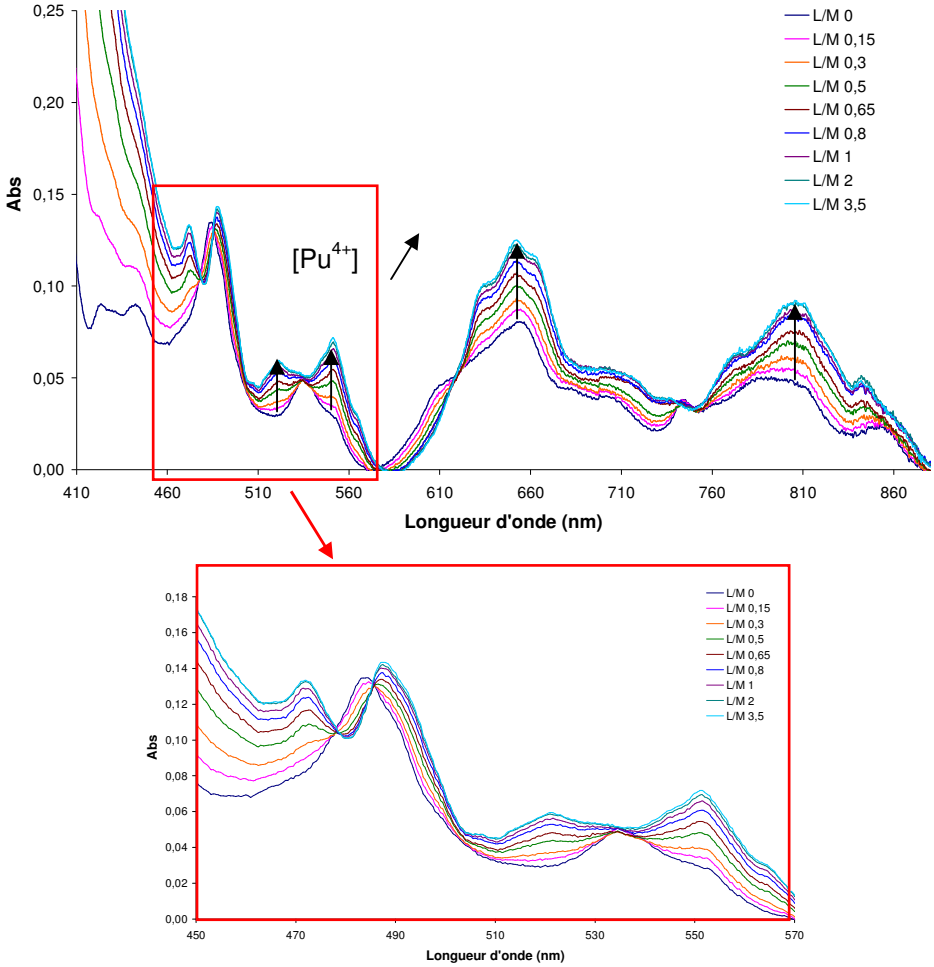


Figure 67 : Variations des spectres d'absorption de Pu(IV) en fonction du rapport **NH_2TzDiEt**/Pu, C_{Pu} = 4.10^{-3}M, [HNO_3]=1,5M, MeOH/H_2O (75:25 %vol.), cellule 1cm, 21°C, μ = 1,5

<u>Remarque</u> : L'absence de la bande caractéristique de Pu(VI) à 830 nm (ε = 550 L.mol^{-1}.cm^{-1}*) sur les spectres UV-Visible obtenus nous permet de confirmer l'absence d'oxydation dans la solution. Les espèces de Pu(VI) observées en ESI-MS (§ 3.2.3) proviennent donc des conditions analytiques.*

Des difficultés expérimentales ont été rencontrées avec les ligands **PhTzEtPh** et **PyPhenDiEt** pour lesquels un précipité se forme pour les rapports L/M > 0,5. Ce précipité, séché et analysé par FTIR, correspondrait au complexe ligand-Pu. Les constantes de stabilité n'ont donc pas pu être déterminées pour ces deux ligands.

Pour les autres ligands étudiés, les résultats des constantes de stabilité calculées à l'aide du logiciel Hyperquad sont indiqués dans le Tableau 37. Compte tenu de l'acidité du milieu , les constantes ont été calculées en considérant les constantes de protonation des ligands.

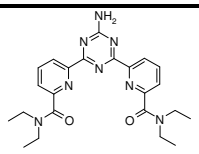
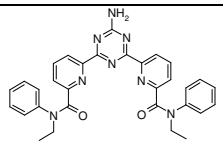
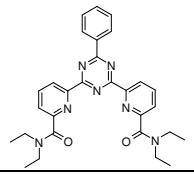
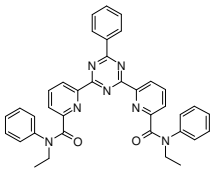
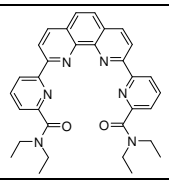
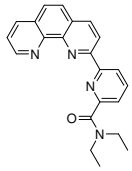
	Ligand		Log β_{1Pu}
(1)	**NH_2TzDiEt**		7,43 ± 0,21
(2)	**NH_2TzEtPh**		>10
(3)	**PhTzDiEt**		4,32 ± 0,13
(4)	**PhTzEtPh**		Précipitation du complexe
(5)	**DiPyPhenDiEt**		>10
(6)	**PyPhenDiEt**		Précipitation du complexe

Tableau 37 : Constantes de complexation log β_{1Pu} avec Pu(IV) des ligands étudiés déterminés en milieu nitrate, $[HNO_3]$=1,5M, MeOH-eau (75:25 %vol), $C_{Pu} = 4.10^{-3}$M, 21°C, μ = 1,5

*<u>Remarque</u> : Pour les ligands **NH_2TzEtPh** et **DiPyPhenDiEt**, le calcul des constantes de stabilité par le logiciel Hyperquad converge vers une valeur très élevée (log β_{1Pu} >290) indiquant une complexation très forte avec Pu(IV) mais qui n'a pas de réelle signification physique. Dans les conditions expérimentales utilisées ici, les diagrammes de répartition des espèces ne varient plus pour des constantes de complexation log β_{1Pu} supérieures à 10, ce qui nous a conduit à considérer cette valeur limite dans le Tableau 37.*

Les constantes calculées sont élevées pour les différents ligands étudiés (log β_{1Pu} > 4,3) ce qui indique une forte affinité pour le plutonium(IV). Ces valeurs ne peuvent pas être comparées à celles obtenues pour les autres cations en raison de l'utilisation de conditions expérimentales différentes et de la force ionique élevée.

Cependant, l'influence de la structure des ligands sur leur affinité pour le plutonium(IV) peut être analysée:

- la fonctionnalisation de l'amide par un phényle (à la place d'un éthyle) permet d'augmenter la constante de complexation (entrées **(1)** vs **(2)**).

- la fonctionnalisation du substituant de la triazine permet de moduler la complexation. La présence du groupement donneur NH_2 augmente en effet la constante par rapport au groupement plus attracteur phényle.

- contrairement aux cations Ln(III) et Am(III), pour lesquels les constantes de complexation des ligands **NH_2TzDiEt** et **DiPyPhenDiEt** sont très proches, on observe un écart indiquant une meilleure affinité des ligands de la famille phénanthroline pour Pu(IV) par rapport aux ligands en série triazine.

3.3.7. Cas particulier des ligands CF_3-triazine

Les études de complexation et de protonation des ligands **CF_3TzDiEt** et **CF_3TzEtPh** avec les différents cations actinides et lanthanides ont également été réalisées. Cependant, un comportement surprenant de ces ligands a été observé : en effet, les différents spectres UV-Visible obtenus en présence des différents cations, évoluent légèrement au cours du temps, ne permettant pas de déterminer une constante de complexation de façon précise. Par ailleurs, les constantes obtenues sont systématiquement supérieures aux valeurs attendues, c'est-à-dire supérieures aux valeurs obtenues avec les ligands Ph-triazine, pour lesquels l'effet attracteur du groupement phényle est comparable, voire légèrement moins important, que celui du groupement trifluorométhyle, comme l'a montré le calcul des charges électroniques partielles des atomes d'azote de la triazine (§ 2.2.2).

De manière à déterminer les raisons de cette évolution, un test de stabilité du ligand **CF_3TzDiEt** dans le solvant d'étude (MeOH-eau (75:25 %vol)) a été mené par RMN (les solvants utilisés sont deutérés). Un suivi cinétique des spectres ^{19}F (Figure 68) et ^{1}H (Figure 69) a été réalisé.

Pour t = 15 min, le spectre ^{19}F présente deux signaux singulets correspondants au ligand **CF_3TzDiEt** (-86,0 ppm) et à une espèce inconnue A (- 99,2 ppm). Une troisième espèce B apparait ensuite progressivement (-99,8 ppm). Cette évolution est également observée dans la région des aromatiques en RMN ^{1}H (de 7 à 9 ppm) : pour t = 15 min, deux groupes de trois

protons différents sont présents. Après 15h, un groupe supplémentaire de trois signaux apparait correspondant à l'espèce B. Les faibles écarts de déplacements chimiques ^{1}H pour les espèces A et B permettent de conclure que les deux espèces ont une structure proche.

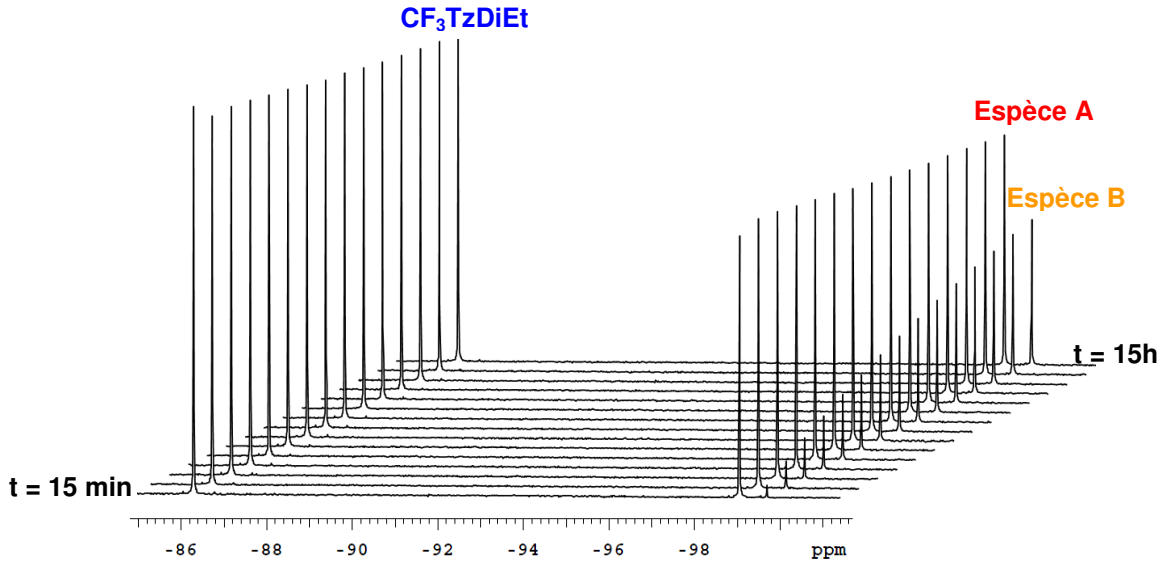


Figure 68 : Suivi cinétique de **CF_3TzDiEt** dans CD_3OD-D_2O (75:25 % vol) par RMN ^{19}F, C_{ligand} = 10^{-2}mol/L, de t_0=15min à t_{fin}=15h

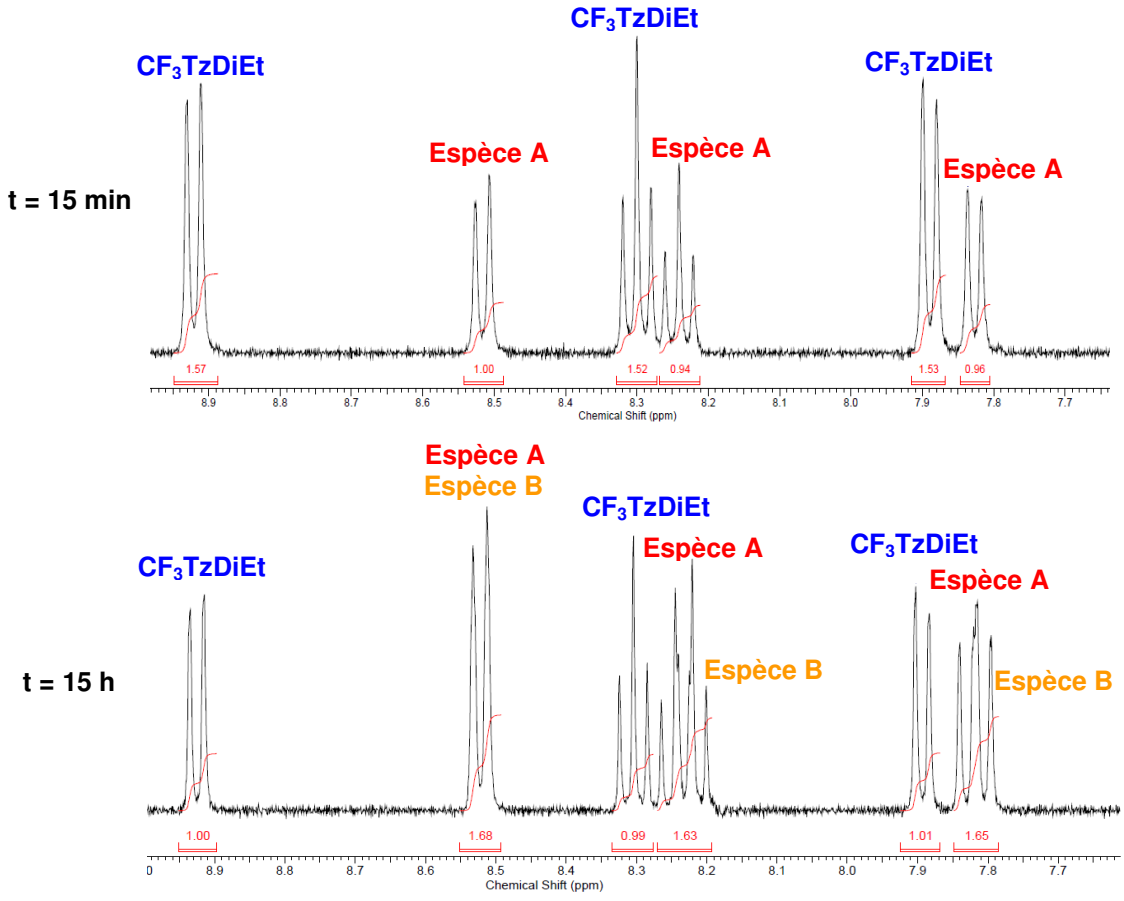


Figure 69 : Suivi cinétique de **CF_3TzDiEt** dans CD_3OD-D_2O (75:25 % vol) par RMN ^{1}H, C_{ligand} = 10^{-2}mol/L, de t_0=15min à t_{fin}=15h

Par ailleurs, les spectres RMN ^{1}H et ^{19}F du ligand, enregistré dans CD_3OD pur, indiquent la présence de seulement deux espèces. La seconde apparaissant progressivement, correspond probablement à l'espèce B. Cette dernière résulte donc de l'interaction entre le ligand et le méthanol alors que l'espèce A proviendrait probablement de l'interaction avec l'eau.

Pour pouvoir identifier les deux espèces formées, le ligand solubilisé dans MeOH-eau (75:25 % vol) a été analysé par ESI-MS (Figure 70). Le spectre obtenu présente 3 signaux correspondant à des composés mono-chargés (m/z = 502,4, 520,4 et 534,3). Ces résultats ainsi que les informations obtenues précédemment par l'étude RMN indiquent que les espèces A et B résultent donc probablement de l'attaque nucléophile d'une molécule d'eau ou de méthanol sur le carbone électrophile en α du groupement attracteur trifluorométhyle. Les structures probables de ces composés sont indiquées dans la Figure 70.

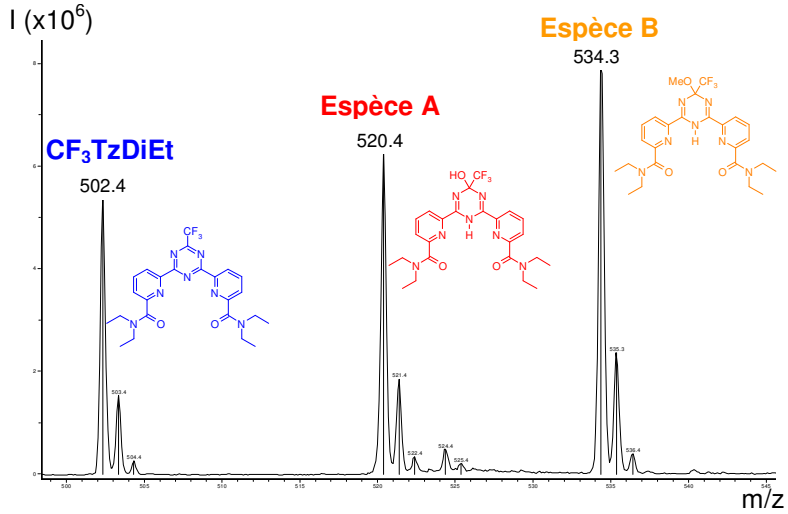


Figure 70 : Spectre ESI-MS obtenu pour **CF_3TzDiEt** dans CH_3OH-H_2O (75:25 % vol), 30V, $C_{ligand} = 10^{-2}$ mol/L

Etant donné la formation en proportions non négligeables de ces deux espèces dans le milieu d'étude, les constantes obtenues pour les différents cations avec ce ligand et son homologue **CF_3TzEtPh** sont donc biaisées et c'est pourquoi, les résultats obtenus n'ont malheureusement pas été exploités dans ce travail.

3.3.8. Conclusion

Cette étude en milieu homogène MeOH-eau (75:25 %vol) a permis de déterminer les constantes de protonation des différents ligands à chaînes courtes ainsi que les constantes de stabilité des complexes formés avec deux lanthanides (Eu(III) et Nd(III)) et trois actinides (Am(III), Np(V) et Pu(IV)). Tous les ligands présentent une affinité élevée pour les différents cations puisque les constantes de stabilité des complexes K_{1M} obtenues sont systématiquement supérieures à 10^4.

Deux méthodes de détermination des constantes de complexation ont été utilisées au cours de cette étude : méthode par suivi des bandes d'absorption du ligand et méthode par suivi des bandes d'absorption du cation. Les constantes obtenues pour un même système ligand-cation (cas de l'américium) a montré des écarts relativement importants dans les résultats obtenus, que l'on attribue d'une part à des effets de milieu liés aux différentes conditions expérimentales utilisées et, d'autre part, à des perturbations du spectre du cation liées à son environnement proche.

Dans le cadre de ce travail, la discussion des résultats sera exclusivement menée sur les données obtenues par la méthode de suivi du ligand pour laquelle la comparaison entre cations est possible. Le comportement du plutonium, dont les constantes ont été déterminées pour des conditions expérimentales différentes, sera discuté individuellement.

Bilan des résultats obtenus

L'objectif principal de cette étude était de comprendre l'effet de la modification de la structure des ligands sur leur affinité pour les différents cations étudiés et sur leur sélectivité actinide/lanthanide. Ces effets ont pu être mis en évidence pour les deux familles de ligands (famille triazine et famille phénanthroline).

L'affinité des ligands pour les cations Nd^{3+}, Eu^{3+}, Am^{3+} et NpO_2^+ augmente significativement lorsque (Figure 71) :

- le motif polyaromatique (triazine ou phénanthroline) est fonctionnalisé par des fonctions amide,
- une des chaînes éthyles sur l'azote du groupement amide est remplacée par un groupement phényle,
- la triazine est substituée par un groupement donneur (NH_2).

Remarquons quelques comportement singulier pour Np(V) :

- l'ajout de fonctions amide n'augmente pas l'affinité des ligands triazines pour ce cation.
- une affinité semblable, voire meilleure, des ligands **PyPhen** (monosubstitué) vis-à-vis de leurs homologues **DiPyPhen** (disubstitués) est observée.

En ce qui concerne **la sélectivité des ligands vis-à-vis des cations** Nd^{3+}, Eu^{3+}, Am^{3+} et NpO_2^+, les relations suivantes peuvent être établies (Figure 71) :

- $\log\beta_{Nd(III)} = \log\beta_{Eu(III)}$
- $\log\beta_{Am(III)} = \log\beta_{Ln(III)}$ + (0,8 à 1,7), avec un effet supérieur dans le cas des ligands phénanthroline (+1,3 à 1,7)
- en série triazine, $\log\beta_{Np(V)} = \log\beta_{Ln(III)}$
- en série phénanthroline et pour le ligand **adptz**, $\log\beta_{Np(V)} = \log\beta_{Ln(III)}$ + (0,9 à 1,8)

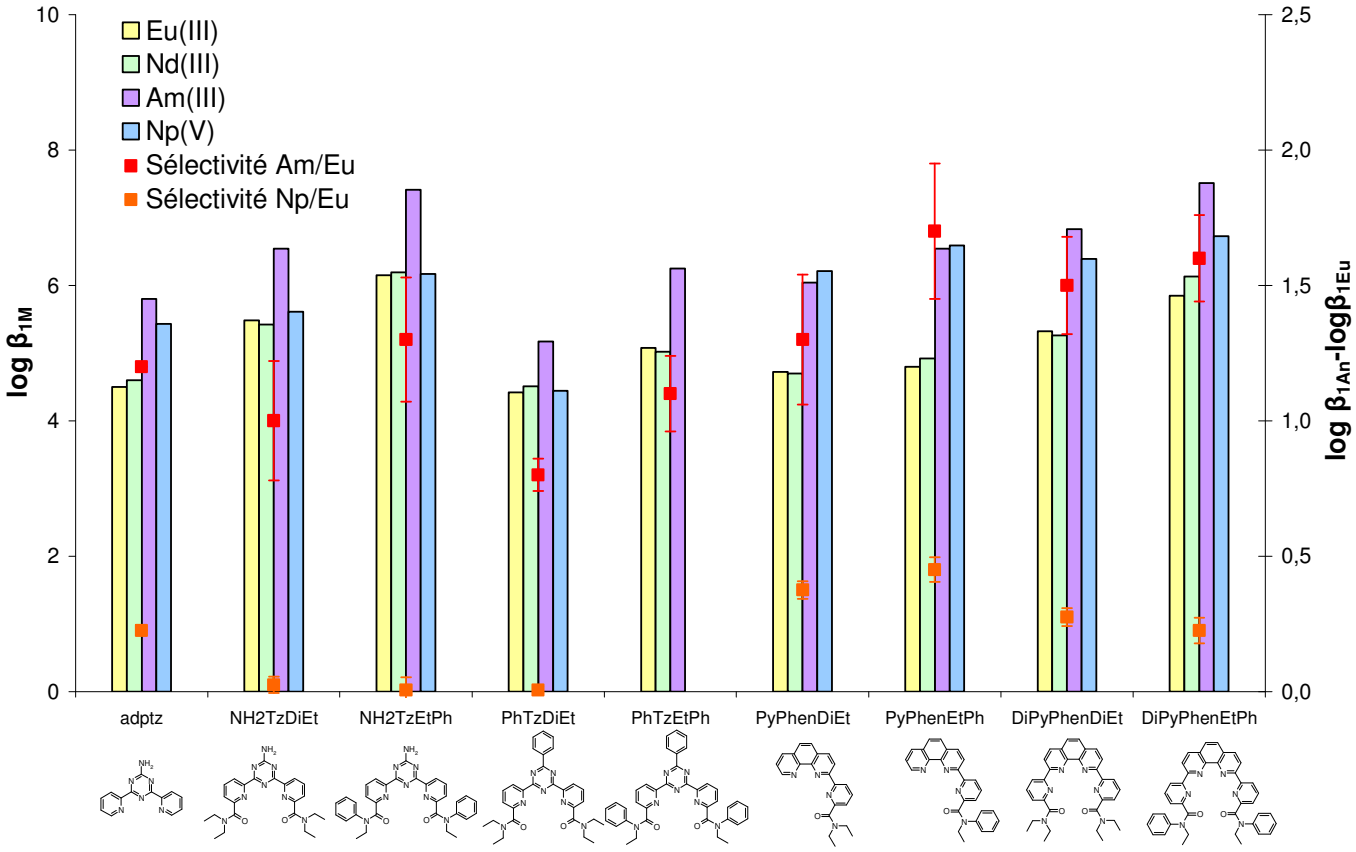


Figure 71 : Constantes de stabilité $\log\beta_{1M}$ calculées par la méthode de suivi des bandes d'absorption du ligand pour tous les ligands étudiés

Tous les ligands sont donc potentiellement intéressants puisqu'ils complexent fortement les cations et qu'ils sont sélectifs des An(III) vis-à-vis des Ln(III). Les ligands en série phénanthroline semblent être de meilleurs candidats puisque, d'une part, la sélectivité An(III)/Ln(III) est supérieure, et d'autre part, ces ligands sont également sélectifs de Np(V).

Interprétation des résultats

Afin d'essayer de rationaliser les différences d'affinité et de sélectivité observées pour les ligands étudiés, les charges électroniques atomiques partielles des atomes de la cavité de coordination (calculées au paragraphe 2.2.2) ainsi que les données de dureté des ligands (calculées au paragraphe 2.2.3) ont été comparées avec les résultats expérimentaux obtenus (Tableau 38).

Remarque : Les charges électroniques partielles des azotes des pyridines et des oxygènes des fonctions amide étant très proches pour tous les ligands, la comparaison sera effectuée exclusivement sur les charges électroniques portées par les atomes d'azotes des motifs centraux (notés en noir dans le Tableau 38).

ligand	N_{phen1}	N_{phen2}/ $N_{central}$	N_{pyr}	O_{amide}	log β_{1Eu}	log β_{1Am}	log β_{1NpO2}	Sélectivité Am/Eu
DiPyPhenDiEt	-0,41	-0,41	-0,45	-0,65	5,3	6,8	6,4	1,5
PyPhenDiEt	-0,43	-0,41	-0,45	-0,65	4,7	6,0	6,2	1,3
NH_2TzDiEt	-	-0,51	-0,43	-0,64	5,5	6,5	5,6	1,0
PhTzDiEt	-	-0,47	-0,43	-0,64	4,4	5,2	4,4	0,8
tpy1	-	-0,47	-0,47	-0,64	4,5[169]	-	-	-

Tableau 38 : Corrélation charges électroniques partielles des atomes d'azote de la cavité de coordination des ligands / constantes de stabilité des ligands vis-à-vis des cations Eu(III) et Am(III) et leur sélectivité

Les différences **d'affinité des ligands bifonctionnels** étudiés (familles triazine, phénanthroline et terpyridine) pour les différents cations sont corrélées avec leurs propriétés intrinsèques :

- **la charge électronique partielle portée par l'azote central des ligands** : pour une denticité comparable, l'augmentation de la charge de l'azote central d'un ligand induit une affinité supérieure de ce ligand pour les cations. Ainsi, le ligand **NH_2TzDiEt**, dont la charge électronique est renforcée par le caractère donneur du groupement NH_2, complexe plus fortement les cations que son homologue **PhTzDiEt**. De même, les ligands **tpy1** et **PhTzDiEt** qui portent la même charge sur l'azote central ont une affinité identique pour Eu(III).

- **le caractère polydente** : pour une charge électronique de l'azote central des ligands identique, l'augmentation du nombre d'atomes coordinants au sein du ligand favorise la complexation des cations. Ainsi, le ligand **DiPyPhenDiEt** (denticité = 6) possède

une affinité supérieure pour les cations étudiés (à l'exception de Np(V)) par rapport au ligand **PyPhenDiEt** (denticité = 4).

- le comportement singulier du cation Np(V) peut-être reliée à une sensibilité particulière de l'oxo-cation à **l'encombrement stérique des ligands** expliqué par la présence des deux atomes d'oxygènes dans le plan équatorial du cation. Le faible encombrement du ligand **PyPhenDiEt** lui confère ainsi une affinité supérieure vis-à-vis de ce cation par rapport aux autres ligands étudiés.

La présence d'un **groupement aryle sur la fonction amide a** également **un effet positif sur l'affinité des ligands pour les cations**. Cet effet a déjà été mis en évidence pour des composés organophosphorés de type dioxydes de diphosphine $R_2P(O)\text{-}CH_2\text{-}P(O)R_2$ [207,208,209,210] et s'expliquerait par une conjugaison π-π entre le groupement phényle et la fonction phosphoryle P=O renforçant la délocalisation des électrons. Cet effet positif a également été observé avec les ligands terpyridine-diamides.[169] Dans ce cas, par analogie avec les oxydes de phosphine, il a été supposé que **l'effet mésomère donneur des groupements phényles sur les fonctions amide favoriserait la délocalisation du doublet de l'azote vers la fonction carbonyle renforçant ainsi la délocalisation électronique globale de l'azote vers le métal** (Schéma 59).

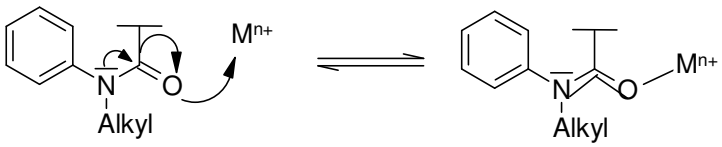


Schéma 59 : Renforcement de la liaison métal-ligand par délocalisation des électrons

Pour appuyer cette hypothèse, des calculs préliminaires par DFT ont été réalisés sur les ligands **NH_2TzEtPh**, **DiPyPhenEtPh** et **PyPhenEtPh**. Les premiers résultats indiquent que la présence du groupement phényle sur l'azote de la fonction amide n'influe pas sur la charge de l'atome d'oxygène du carbonyle ni sur les charges électroniques des atomes de la cavité azotée. En revanche, la présence de ce groupement augmente systématiquement et significativement la charge de l'azote de la fonction amide (-0,50), par comparaison avec les composés substitués par un diéthylamide (-0,46). Ce résultat est donc cohérant avec l'hypothèse d'une délocalisation des électrons liée à un **effet donneur du groupement phényle**. Pour appuyer cette hypothèse, des calculs de charges électroniques et d'énergie d'interaction ligand-cation supplémentaires seront réalisés sur des complexes de Nd(III).

La sélectivité An(III)/Ln(III) a été évaluée par le calcul de l'enthalpie libre d'échange Nd(III)/Am(III) au sein de nos ligands (§ 2.3.1). Cette sélectivité est souvent reliée au caractère « mou » des ligands polyazotés.

Comme le montre la Figure 72, une relation entre la dureté des ligands et leur sélectivité Am(III)/Ln(III) est observée mais elle n'est pas linéaire, ce qui suppose une dépendance de cette sélectivité à d'autres facteurs.

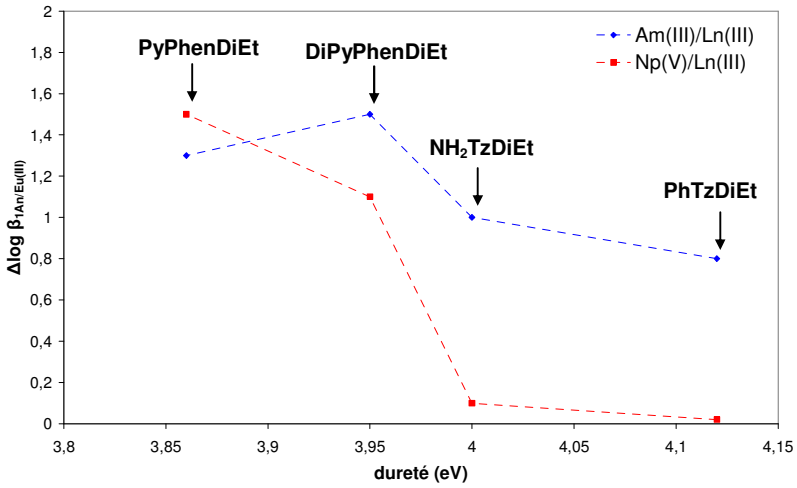


Figure 72 : Sélectivité An/Eu(III) en fonction de la dureté du ligand

- au sein d'une même famille, une **corrélation mollesse / sélectivité An(III)/Ln(III) ou An(V)/Ln(III)** semble observée (cas des triazines). Mais cet effet est faible et une troisième valeur aurait permis de confirmer cette tendance (données de **CF_3TzDiEt** malheureusement inexploitables).

- **la denticité** joue également un rôle : ainsi la sélectivité Am(III)/Ln(III) est supérieure pour le ligand **DiPyPhenDiEt** (denticité = 6) par rapport au ligand **PyPhenDiEt** (denticité = 4).

- l'effet le plus important semble être apporté par la **nature du motif polyaromatique** central : en effet, les ligands de la famille phénanthroline sont systématiquement plus sélectifs des actinides que les ligands de la famille triazine. Comme supposé par Cockrell[97] et Hancock[101,211] la préorganisation du motif phénanthroline et la position favorable des azotes (formation d'un cycle chélate à cinq chainons entre le cation et le motif phénanthroline) favorise une sélectivité pour les cations plus « mous » et dont la taille est d'environ 1Å (ce qui est le cas des actinides).

- comme déjà mentionné précédemment, la sélectivité Np(V)/Ln(III) est reliée à **l'encombrement stérique** du ligand.

Dans le cas du plutonium(IV), les constantes de stabilité obtenues sont très élevées et indiquent une forte affinité de tous les ligands pour ce cation. Malheureusement, la comparaison des résultats obtenus pour Pu(IV) avec les autres cations étudiés est impossible en raison de l'utilisation de conditions expérimentales différentes. Cependant, un effet de la structure des ligands a pu être mis en évidence. Comme prédit par le calcul en milieu nitrate, l'affinité du ligand **NH_2TzDiEt** pour Pu(IV) est supérieure à celle de **PhTzDiEt**. L'introduction du motif phénanthroline a également un effet favorable sur la complexation de Pu(IV).

4 Etude du mode de coordination des ligands

Pour affiner les résultats globaux obtenus par thermodynamique en solution, une étude à l'échelle moléculaire a été réalisée pour quelques représentants. Ainsi des expériences permettant un accès au mode de coordination du cation ont été réalisées :

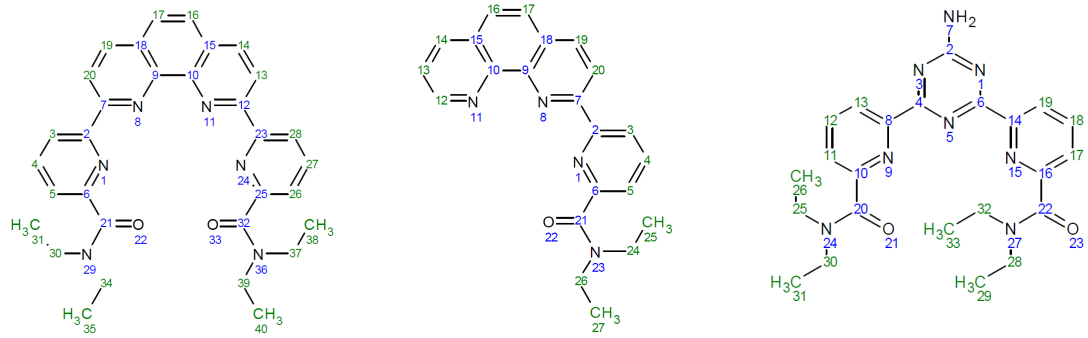
- par RMN en solution
- par diffraction des rayons X à partir de composés solides

4.1. Etude du mode de coordination en solution

Afin de déterminer expérimentalement le mode de coordination des différents ligands en milieu homogène, une étude RMN (^{1}H et ^{15}N) a été réalisée par C. Berthon et L. Guérin (laboratoire LILA), dans le diluant CD_3OD/D_2O (75:25 %vol) pour être représentatif des conditions expérimentales des études de complexation précédentes. Les concentrations de ligand utilisées sont de l'ordre de 10^{-2} mol/L pour des raisons de sensibilités de la technique analytique.

4.1.1. Localisation des sites de protonation

La localisation des sites de protonation des ligands a été déterminée par des expériences gHMBC ^{1}H-^{15}N (corrélations ^{1}H-^{15}N longues distances (J^2_{NH}, J^3_{NH}) avec le ligand libre et en présence d'acide chlorhydrique deutéré (0,32 mol/L). Pour cette étude trois ligands représentatifs des différentes structures possibles ont été étudiés : **DiPyPhenDiEt**, **PyPhenDiEt** et **NH_2TzDiEt** (Figure 73).



DiPyPhenDiEt **PyPhenDiEt** **NH_2TzDiEt**

Figure 73 : Structures des ligands étudiés pour la localisation du site de protonation par RMN

Les spectres de corrélation gHMBC ^{1}H-^{15}N du ligand **DiPyPhenDiEt** en milieu neutre et en milieu acide sont représentés dans la Figure 74. Les spectres obtenus pour les deux autres ligands sont rassemblés en annexe H.

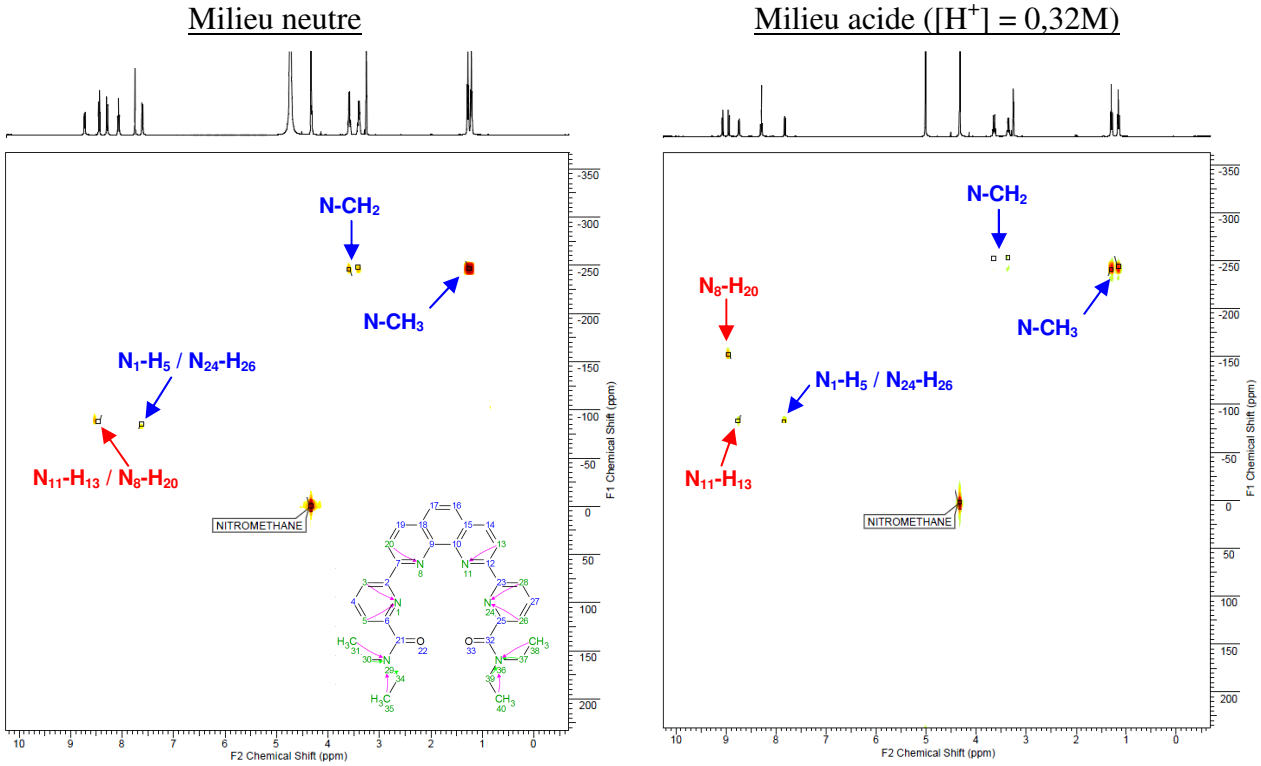


Figure 74 : Spectres de corrélation gHMBC ^{1}H-^{15}N de **DiPyPhenDiEt** en milieu neutre et en milieu acide ([DCl]=0,32M) à 25 °C dans CD_3OD/D_2O (75:25 %vol), $C_{\mathbf{DiPyPhenDiEt}} = 10^{-2}$ mol/L (référence = nitrométhane)

Les spectres en milieu acide indiquent une variation importante de plus de 68 ppm (-83,6 ppm à -152,07 ppm) pour un seul azote (N_8 ou N_{11}) du motif phénanthroline. Les azotes N_1 (ou N_{24}) des groupements pyridyles et N_{29} (ou N_{36}) des fonctions amide sont très peu affectés (moins de 2 ppm : -80,76 ppm à 82,06 ppm et -242,5 à -241 ppm respectivement). La protonation a donc lieu sur l'un des azotes du groupement phénanthroline (N_8 ou N_{11}).

Des modifications similaires sont obtenues pour le ligand **PyPhenDiEt** qui se protone exclusivement au niveau de l'azote de la phénanthroline N_{11} (Figure 73), c'est-à-dire du côté non substitué.

Le cas du ligand **NH_2TzDiEt** est plus difficile à étudier. En effet, seuls les azotes N_9 (ou N_{15}) du groupement pyridyle et N_{24} (ou N_{27}) des fonctions amide présentent des tâches de corrélation sur les spectres gHMBC ^{1}H-^{15}N. Les azotes N_1, N_3 et N_5 sont trop éloignés des protons de la molécule pour pouvoir observer une corrélation et les deux protons de la fonction NH_2 sont trop labiles pour présenter une tache de corrélation ^{1}J avec l'azote N_7. En présence d'acide, les variations de déplacements chimique des azotes N_{24} (ou N_{27}) et N_9 (ou N_{15}) ne sont respectivement que de 2 ppm (-241 ppm à -243 ppm) et de 9 ppm (-76 ppm à -85 ppm). Le site de protonation est donc très probablement localisé sur l'un des azotes de la triazine ou sur l'azote de la fonction amine.

Conclusion

Cette étude RMN a donc permis de déterminer les positions probables de protonation en milieu MeOH/H_2O, représentées dans la Figure 75.

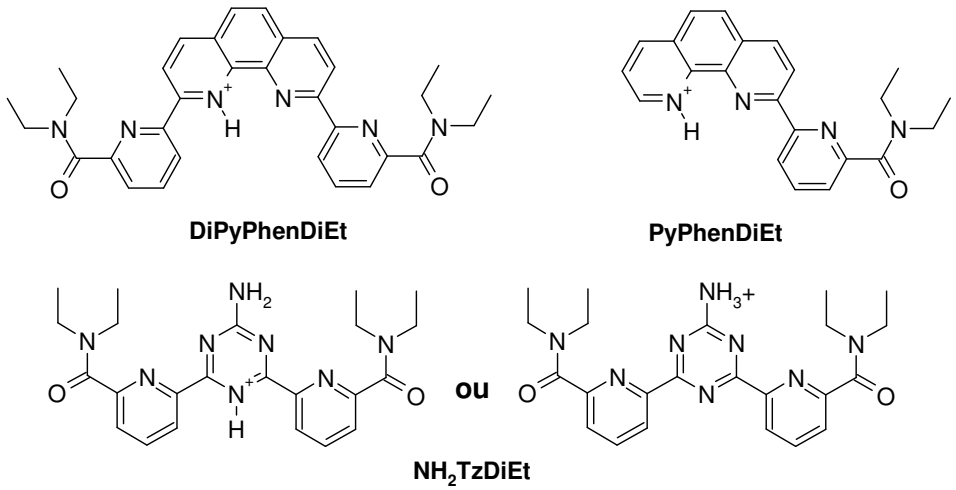


Figure 75 : Positions probables de protonation des ligands dans MeOH/H_2O (75:25 % vol)

Les calculs des charges électroniques partielles portées par les atomes d'azote des ligands a permis d'établir que $\delta N_{triazine} > \delta N_{pyridine} > \delta N_{phen}$ (§ 2.2.2). Or, dans le cas des ligands avec un squelette phénanthroline, la protonation a lieu systématiquement sur l'un des azotes du motif central. Par ailleurs aucune différence d'affinité pour le proton n'a été observée lorsque l'amide porte un groupement phényle ou un groupement éthyle (§ 3.3.2). Ces différents résultats permettent donc de supposer que la protonation n'est pas exclusivement liée à des paramètres électroniques. Un effet d'encombrement pourrait en effet expliquer l'affinité du

proton pour les azotes des phénanthrolines (plus facilement accessibles lorsque le ligand est dans sa conformation stable trans-trans). La présence de la fonction amide permet donc de diminuer la basicité, non pas par effet de délocalisation électronique, mais par un effet d'encombrement qui rend l'azote le plus chargé moins accessible.

Dans le cas des ligands porteur d'un squelette triazine, il est plus difficile de conclure étant donné l'incertitude sur la localisation exacte du proton.

4.1.2. Complexation avec néodyme(III)

Pour étudier la participation des atomes d'azote du ligand à la complexation du néodyme(III) en solution, la même démarche a été appliquée.

Malheureusement, aucune tâche de corrélation n'est visible sur les spectres des complexes, à cause de l'effet paramagnétique du cation. Pour les mêmes raisons, les expériences 2D NOESY, qui permettent de voir les corrélations entre deux noyaux à travers l'espace, ne sont pas exploitables. On ne peut donc pas conclure ici sur le mode de coordination du cation en solution.

Cependant, les spectres ^{1}H obtenus pour ces ligands permettent d'obtenir des informations sur leur comportement à 10^{-2} mol/L en présence de néodyme(III). Les cas de **NH_2TzDiEt** et **DiPyPhenDiEt** seront présentés.

Complexation par le ligand **NH_2TzDiEt**

Les spectres RMN ^{1}H de **NH_2TzDiEt** en présence de Nd(III) (rapport $C_{ligand}/C_{Nd} = 2$) en milieu CD_3OD/D_2O, présentent les signaux caractéristiques du ligand libre et du complexe formé (Figure 76). La présence des signaux caractéristiques des deux espèces indique qu'il n'y a pas d'échange rapide entre sa forme libre et complexée, ce qui permet de conclure que **NH_2TzDiEt** est un complexant fort de Nd(III). Les mesures d'intégration des signaux des deux espèces indiquent un rapport équimolaire entre le ligand libre et son complexe de Nd(III). Cette étude permet donc de confirmer que le complexe formé dans ce milieu est de stœchiométrie 1:1.

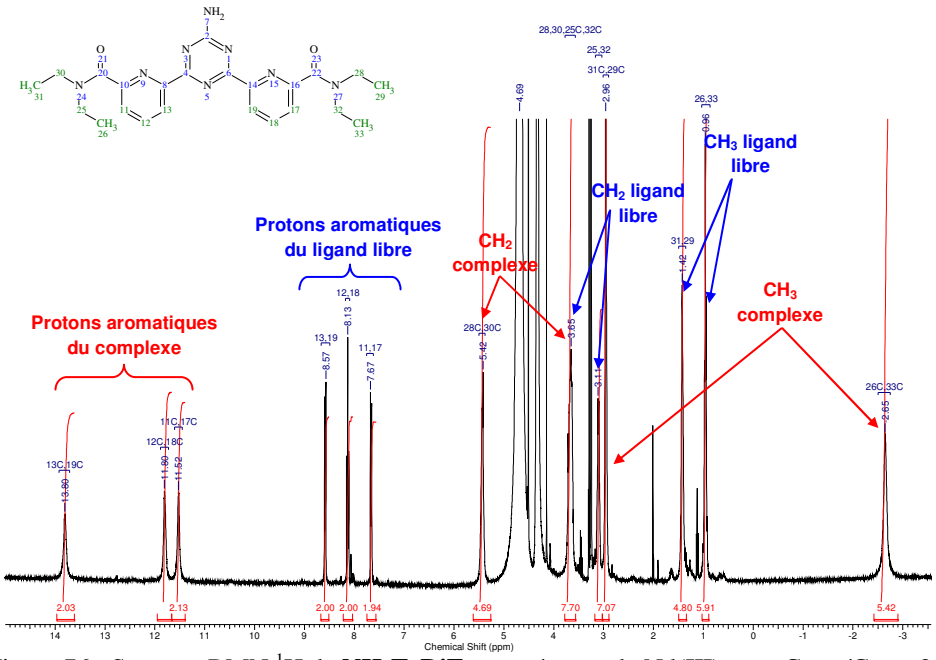


Figure 76 : Spectres RMN ^{1}H de **NH_2TzDiEt** en présence de Nd(III) avec C_{ligand}/C_{Nd} = 2 en milieu CD_3OD/D_2O (75/25) à 25°C, $C_{ligand} = 10^{-2}$ mol/L.

Complexation par le ligand **DiPyPhenDiEt**

Le spectre RMN ^{1}H du ligand **DiPyPhenDiEt** seul, en solution dans un mélange CD_3OD/D_2O, présente six signaux dans la zone aromatique et quatre dans la région aliphatique (Figure 77).

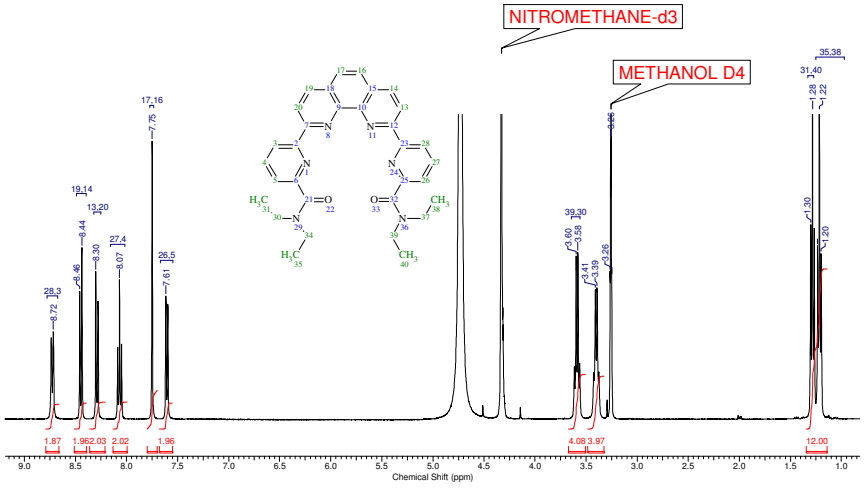


Figure 77: Attribution des signaux ^{1}H de **DiPyPhenDiEt** libre dans CD_3OD/D_2O (75:25 %vol) avec 10µL de nitrométhane, $C_{ligand} = 10^{-2}$ mol/L.

A 25°C, l'ajout de chlorure de néodyme dans le milieu (rapport C_{ligand}/C_{Nd} = 10 et 2, Figure 78) conduit à un spectre proton sur lequel on peut voir des signaux aromatiques élargis, correspondant au ligand libre, et une série de pics, également élargis, appartenant à un ou des complexes de Nd(III). Lorsque le rapport C_{ligand}/C_{Nd} est égal à 1, les déplacements chimiques

du ligand libre disparaissent complètement au profit de 10 autres déplacements chimiques plus déblindés, différents des signaux observés pour les rapports 10 et 2, et correspondant probablement à un seul complexe formé par **DiPyPhenDiEt** avec Nd(III).

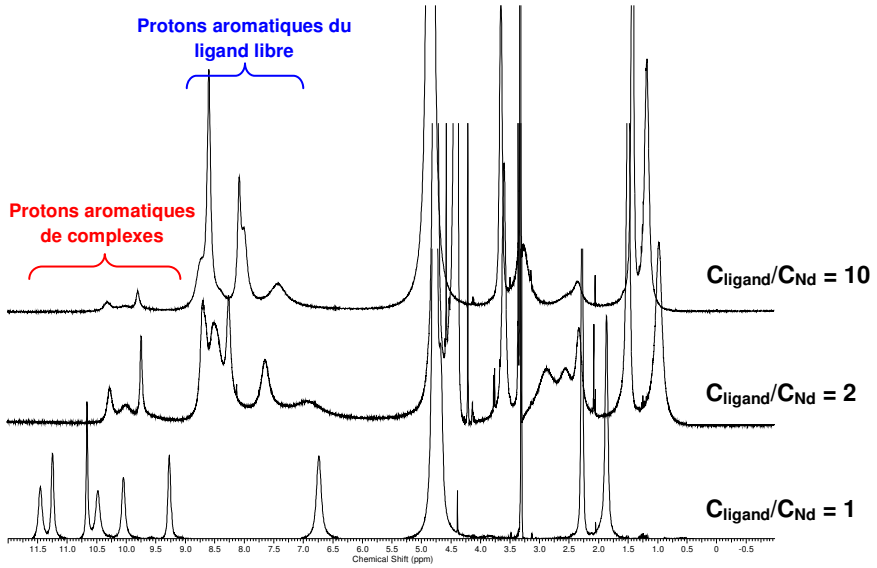


Figure 78: Evolution des spectres RMN ^{1}H de **DiPyPhenDiEt** en fonction du rapport C_{ligand}/C_{Nd} en milieu CD_3OD/D_2O (75:25 %vol) à 25°C, $C_{ligand} = 10^{-2}$ mol/L.

Pour un rapport C_{ligand}/C_{Nd} égal à 1, à 55°C (Figure 79), les déplacements chimiques du complexe ne varient pas avec la température (voir Figure 78 à 25°C). Ces résultats permettent de conclure que pour un mélange équimolaire ligand/cation, le complexe formé en solution est très stable et qu'il s'agit probablement du complexe de stœchiométrie 1:1.

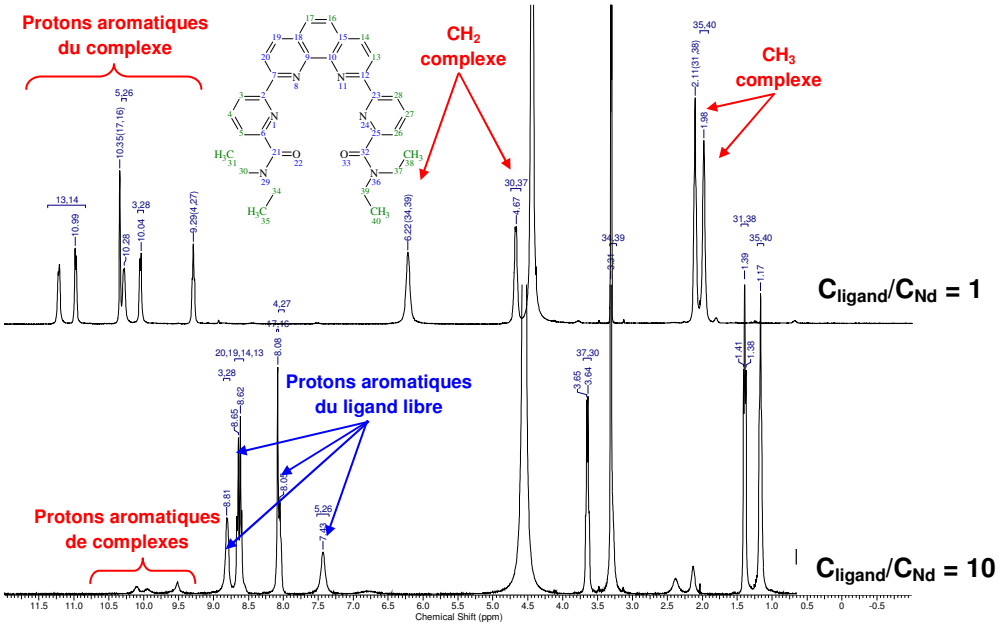


Figure 79 : Spectres RMN ^{1}H avec C_{ligand}/C_{Nd} =10 et 1 en milieu CD_3OD/D_2O (75:25 %vol) à 55°C, $C_{ligand} = 10^{-2}$ mol/L.

A cette même température (55°C), dans le cas où le ligand est en excès par rapport au cation (C_{ligand}/C_{Nd} = 10), le spectre proton contient les signaux caractéristiques du ligand libre (entre 7,5 et 9 ppm), qui ont une allure fine ici, et, comme précédemment, une série de pics élargis (entre 9 et 11 ppm) appartenant à un ou des complexes de Nd(III). L'allure fine des pics du ligand libre à haute température permet de conclure qu'il n'y a pas d'échange entre les formes libre et complexée du ligand, ce qui indique que **DiPyPhenDiEt** est un complexant fort du Nd(III).

Pour ce rapport C_{ligand}/C_{Nd} = 10, la diminution de la température jusqu'à -34°C (Figure 80) provoque une séparation des signaux larges correspondant aux formes complexées en une douzaine d'autres pics élargis. Ces résultats permettent de déduire qu'à 55°C, le ligand complexé au Nd(III) est en échange rapide intra-moléculaire ou intermoléculaire avec plusieurs formes de complexes mais pas avec sa forme libre.

En conclusion, il existe donc, dans ces conditions, plusieurs formes ou stœchiométries de complexe lorsque le ligand **DiPyPhenDiEt** est en excès par rapport à Nd(III).

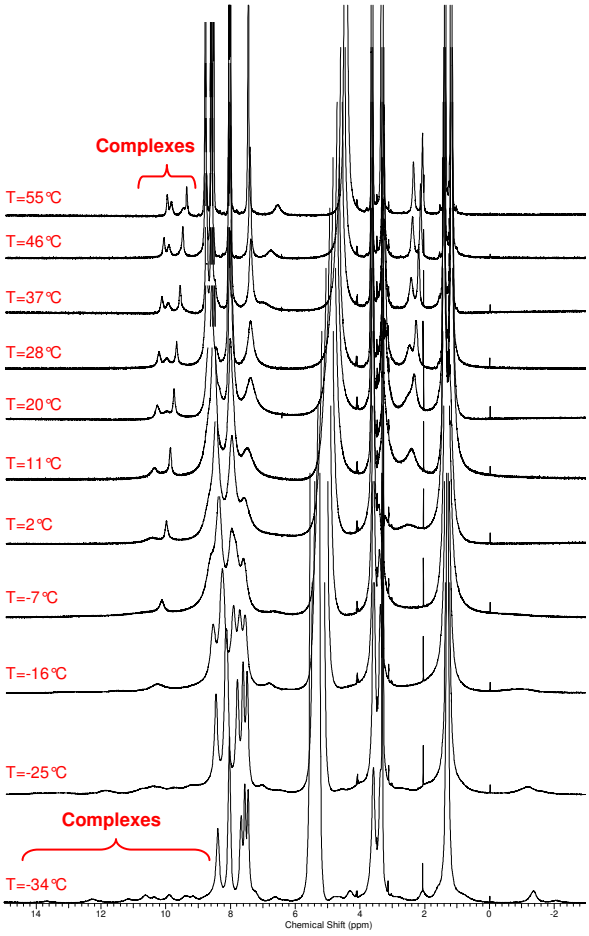


Figure 80: Spectres RMN ^{1}H de **DiPyPhenDiEt** à différentes températures C_{ligand}/C_{Nd} =10 en milieu CD_3OD/D_2O (75:25 %vol), $C_{ligand} = 10^{-2}$ mol/L.

Conclusion

Cette étude de complexation de Nd(III) par RMN a permis de confirmer que les ligands sont des complexants forts des cations éléments *f* puisqu'aucun échange entre le ligand libre et sa forme complexé n'est visible (pour un rapport 1:1 ou en excès de ligand).

Cependant, lorsque $C_{ligand}/C_{Nd} > 1$, les deux ligands **NH_2TzDiEt** et **DiPyPhenDiEt** ont un comportement différent :

- dans le cas de **NH_2TzDiEt**, le ligand libre et un seul complexe sont observés. Le complexe est probablement de stœchiométrie 1:1.
- dans le cas de **DiPyPhenDiEt**, plusieurs complexes de formes ou de stœchiométries différentes peuvent être observés et sont en échange rapide entre eux.

L'observation de ces échanges intra ou intermoléculaire au sein des complexes formés avec **DiPyPhenDiEt** peut s'expliquer par, d'une part, la faible probabilité d'existence des conformations cis-cis et cis-trans en solution pour ce ligand et d'autre part, par la concentration importante en ligand lors de ces expériences, favorisant ainsi la probabilité de rencontre entre ces différents complexes (lors de l'étude UV-Visible, un tel comportement n'a pas été observé en raison de la forte dilution du milieu (10^{-5} mol/L)).

4.2. Etude du mode de coordination en phase solide

Différents cristaux ont été obtenus avec différents cations (Eu^{3+}, NpO_2^+ et Pu^{4+}) et ligands (**NH_2TzDiEt**, **NH_2TzEtPh** et **DiPyPhenEtPh**). Afin de déterminer le mode de coordination des ligands à l'état solide, une résolution structurale de ces cristaux par diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée.

4.2.1. Complexes d'europium(III)

La réaction d'un équivalent de ligand **NH_2TzDiEt** avec un équivalent de nitrate d'europium hydraté $Eu(NO_3)_3{,}6H_2O$ dans le méthanol conduit, après évaporation lente du solvant à température ambiante, à la précipitation d'un solide monocristallin incolore $[Eu(\mathbf{NH_2TzDiEt})NO_3(H_2O)_2]^{2+}(^-NO_3)_2.(H_2O)_2$. Le complexe obtenu cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/m$ (Figure 81). La même procédure a été appliquée au ligand **DiPyPhenDiEt** mais en raison de la taille trop faible des cristaux, la structure n'a pu être résolue de manière satisfaisante.

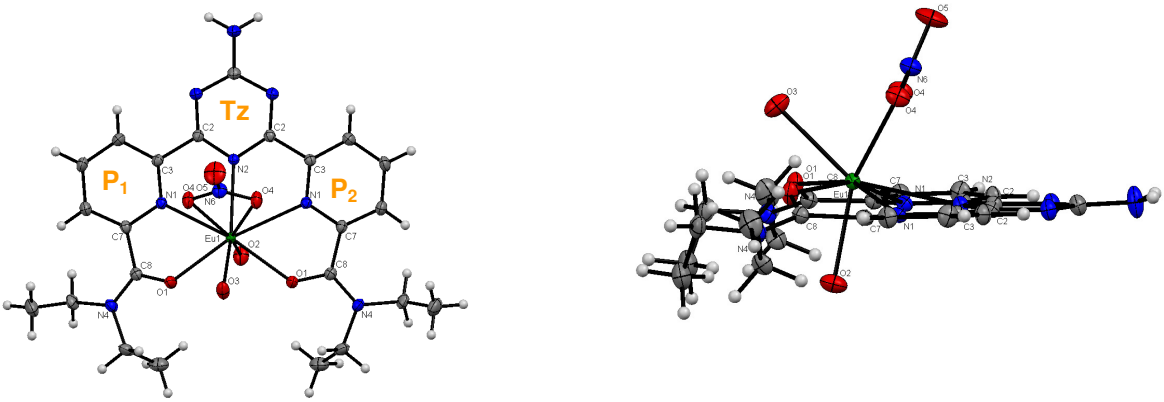


Figure 81 : Représentation ORTEP de la structure du complexe [Eu(**NH_2TzDiEt**)$NO_3(H_2O)_2]^{2+}(^-NO_3)_2.(H_2O)_2$

A partir de **NH_2TzEtPh** et **DiPyPhenEtPh**, la même procédure mais dans un mélange MeOH/CH_2Cl_2 (50:50 %vol) conduit à la formation de monocristaux incolores qui cristallisent dans les groupes d'espaces *P-1*. Les structures X des différents complexes obtenus sont représentés Figure 82 et Figure 83.

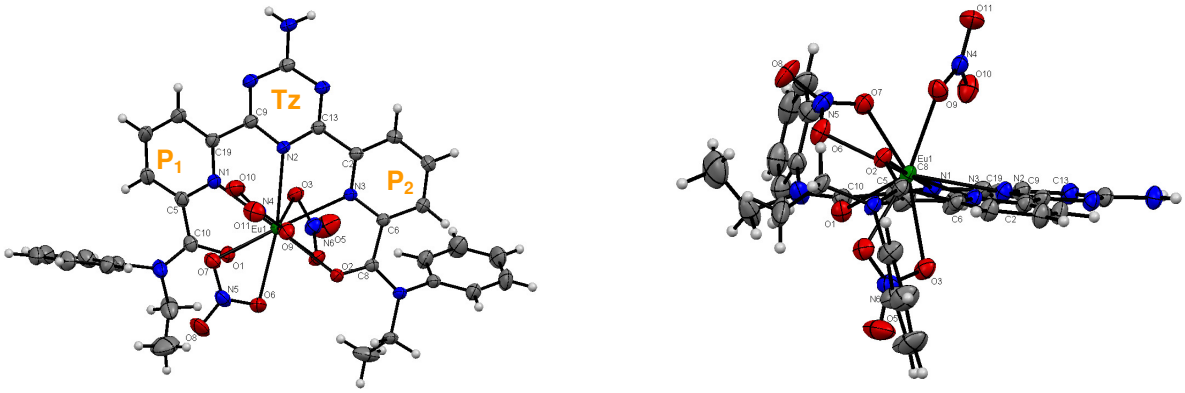


Figure 82 : Représentation ORTEP de la structure du complexe [Eu(**NH_2TzEtPh**)$(NO_3)_3$](MeOH)$_3$.H_2O

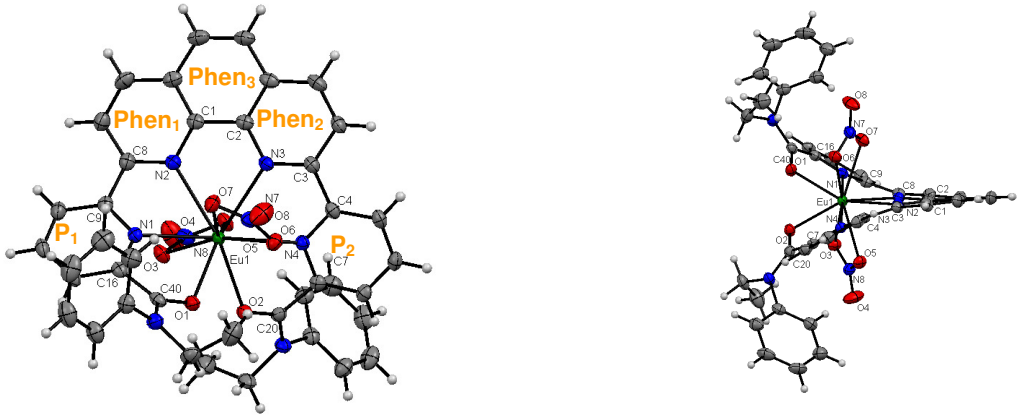


Figure 83: Représentation ORTEP de la structure du complexe [Eu(**DiPyPhenEtPh**)$(NO_3)_2]^+(^-NO_3)$.(MeOH)

<u>Remarque</u> : Les données cristallographiques complètes de l'ensemble des structures présentées dans cette partie sont reportées en Annexe G.

Au sein de chaque structure, l'europium est coordiné en sphère interne à tous les atomes d'azote des cycles azotés et aux deux atomes d'oxygène des fonctions amide. La première sphère de coordination est complétée par un ou plusieurs nitrates bidentes selon la méthode de synthèse des cristaux : dans le méthanol, Eu(III) est coordiné par un seul nitrate bidente et deux molécules d'eau. Le nombre de coordination est ainsi égal à 9. Dans un mélange $MeOH/CH_2Cl_2$, Eu(III) est coordiné en première sphère par deux nitrates bidentes et un nitrate monodentate pour **NH_2TzEtPh** et deux nitrates bidentes pour **DiPyPhenEtPh**. Le nombre de coordination de Eu(III) est ainsi égal à 10 dans les deux cas.

Dans le complexe $[Eu(\mathbf{NH_2TzDiEt})NO_3(H_2O)_2]^{2+}(^-NO_3)_2.(H_2O)_2$, les trois cycles aromatiques **P_1**, **P_2** et **Tz** sont orientés quasiment dans le même plan et le complexe est symétrique. Les angles dièdres formés sont de 2,6(2)° (**φP_1Tz = φP_2Tz**). En revanche, les fonctions carbonyle C=O(1) ne sont pas dans le plan des cycles aromatiques. Elles s'orientent du même côté du plan que le nitrate bidente et forment des angles de -20,3(2)° avec les pyridines voisines.

Dans le complexe $[Eu(\mathbf{NH_2TzEtPh})(NO_3)_3](MeOH)_3.H_2O$, le plan des aromatiques **P_1**, **P_2** et **Tz** est plus déformé et le complexe obtenu n'est pas symétrique. Les angles dièdres formés sont de 2,7(3)° (**φP_1Tz)** et de -3,6(3)° **(φP_2Tz**). Les fonctions carbonyles C=O(1) et C=O(2) ne s'orientent pas du même côté du plan et forment des angles de -19,1(4)° pour C=O(1) avec P_1 et de 26,7(3)° pour C=O(2) avec P_2.

Enfin, dans le complexe $[Eu(\mathbf{DiPyPhenEtPh})(NO_3)_2]^+(^-NO_3).(MeOH)$, le plan des aromatiques est également déformé. Les plans des cycles du groupement phénanthroline sont légèrement décalés (angle dièdre = 7,9(3)°). Les angles dièdres formés entre les pyridines et la phénanthroline sont de 7,8(3)° (**φP_1Phen_1)** et de 8,1(3)° **(φP_2Phen_2**). Les fonctions carbonyles C=O(1) et C=O(2) ne s'orientent pas du même côté du plan et forment des angles de -31.6(3)° pour C=O(1) avec P_1 et de 31,7(3)° pour C=O(2) avec P_2.

Les longueurs des liaisons europium-hétéroatome dans les complexes étudiés sont reportées dans le Tableau 39.

Dans les trois composés étudiés, les liaisons Eu-oxygène des fonctions amide sont plus courtes que les liaisons Eu-azote des cycles aromatiques ce qui pourrait traduire une interaction plus forte avec les atomes d'oxygène plus « durs » que les azotes d'après la théorie

HSAB. La même tendance a également été décrite pour le complexe [Nd(**tpy1**)$(NO_3)_3$](H_2O).[169]

[Eu(**NH_2TzDiEt**)$NO_3(H_2O)_2]^{2+}$ ($^-NO_3)_2.(H_2O)_2$		[Eu(**NH_2TzEtPh**)$(NO_3)_3$] $(MeOH)_3.H_2O$		[Eu(**DiPyPhenEtPh**)$(NO_3)_2]^+$ ($^-NO_3$).(MeOH)	
Liaisons	distances (Å)	liaisons	distances (Å)	liaisons	distances (Å)
Eu(1)-O(1)$_{amide}$	2,373(1)	Eu(1)-O(1)$_{amide}$	2,525(2)	Eu(1)-O(1)$_{amide}$	2,440(1)
Eu(1)-N(1)$_{pyridine}$	**2,627(1)**	**Eu(1)-N(1)$_{pyridine}$**	**2,612(2)**	**Eu(1)-N(1)$_{pyridine}$**	**2,573(2)**
Eu(1) N(2)$_{triazine}$	**2,537(2)**	**Eu(1) N(2)$_{triazine}$**	**2,610(3)**	**Eu(1) N(2)$_{phen}$**	**2,572(2)**
Eu(1)-O(2)$_{eau}$	2,370(2)	**Eu(1) N(3)$_{pyridine}$**	**2,641(2)**	**Eu(1) N(3)$_{phen}$**	**2,578(2)**
Eu(1)-O(3)$_{eau}$	2,452(2)	Eu(1)-O(2)$_{amide}$	2,560(2)	**Eu(1) N(4)$_{pyridine}$**	**2,585(2)**
Eu(1)-O(4)$_{nitrate}$	2,502(2)	Eu(1)-O(3)$_{nitrate}$	2,494(2)	Eu(1)-O(2)$_{amide}$	2,456(2)
		Eu(1)-O(4)$_{nitrate}$	2,501(2)	Eu(1)-O(3)$_{nitrate}$	2,526(2)
		Eu(1)-O(6)$_{nitrate}$	2,554(2)	Eu(1)-O(5)$_{nitrate}$	2,484(1)
		Eu(1)-O(7)$_{nitrate}$	2,546(2)	Eu(1)-O(6)$_{nitrate}$	2,512(2)
		Eu(1)-O(9)$_{nitrate\ mono}$	2,451(2)	Eu(1)-O(7)$_{nitrate}$	2,497(2)

Tableau 39 : Distances europium-hétéroatome dans les complexe [Eu(**NH_2TzDiEt**)$NO_3(H_2O)_2]^{2+}(^-NO_3)_2.(H_2O)_2$, [Eu(**$NH_2$TzEtPh**)$(NO_3)_3$]$(MeOH)_3.H_2O$ et [Eu(**DiPyPhenEtPh**)$(NO_3)_2]^+(^-NO_3)$.(MeOH)

Par ailleurs, dans le composé Eu(**NH_2TzDiEt**)$NO_3(H_2O)_2]^{2+}(^-NO_3)_2.(H_2O)_2$, la liaison Eu-N de la triazine est plus courte que la liaison Eu-N des pyridines indiquant également une interaction plus forte du cation avec l'azote porté par la triazine. Ces observations ne sont pas surprenantes si l'on considère les charges électroniques partielles des atomes de la cavité de coordination de ce ligand calculées au paragraphe 2.2.2 ($\delta_{amide}>\delta_{triazine}>\delta_{pyridine}$). En revanche dans le complexe [Eu(**NH_2TzEtPh**)$(NO_3)_3$]$(MeOH)_3.H_2O$, les distances Eu-$N_{pyridine}$ et Eu-$N_{triazine}$ sont équivalentes. Il faut cependant rester prudent sur la comparaison des structures obtenues dans MeOH pur ou dans MeOH/CH_2Cl_2, car les nombres de coordination du cation et la première sphère de coordination sont différents.

La comparaison de [Eu(**NH_2TzEtPh**)$(NO_3)_3$]$(MeOH)_3.H_2O$ et [Eu(**DiPyPhenEtPh**)$(NO_3)_2]^+$ ($^-NO_3$).(MeOH) (NC = 10 dans les deux cas) indique que les distances cation-hétéroatomes du ligand (azote et oxygène) sont plus courtes dans le cas du ligand phénanthroline que du ligand triazine, probablement à cause de la torsion plus importante du ligand **DiPyPhenEtPh** dans le complexe. A *priori*, cela n'est pas dû à une interaction électrostatique plus forte du cation avec le ligand phénanthroline puisque les charges électroniques calculées sont plus importantes dans le cas du ligand triazine. Cette tendance peut également s'expliquer par la présence d'un nitrate de plus dans la cavité de coordination du complexe [Eu(**NH_2TzEtPh**)$(NO_3)_3$]$(MeOH)_3.H_2O$ qui a une forte affinité avec le cation.

4.2.2. Complexes d'actinides (Plutonium(IV) et Neptunium(V))

La réaction d'un équivalent de **NH_2TzDiEt** avec un équivalent de $Pu(NO_3)_4$ (solubilisé en solution aqueuse) dans MeOH-eau (75:25 %vol) et en milieu acide nitrique 1,5M conduit, après évaporation lente du solvant à température ambiante, à la précipitation d'un solide jaune orangé monocristallin. La structure du complexe déterminée par diffraction des rayons X est représentée sur la Figure 84. Il s'agit du complexe $[Pu(\mathbf{NH_2TzDiEt})(NO_3)_2.H_2O]^{2+}$ $(^{-}NO_3)_2.(MeOH).(HNO_3)$qui cristallise dans le groupe d'espace *P-1*.

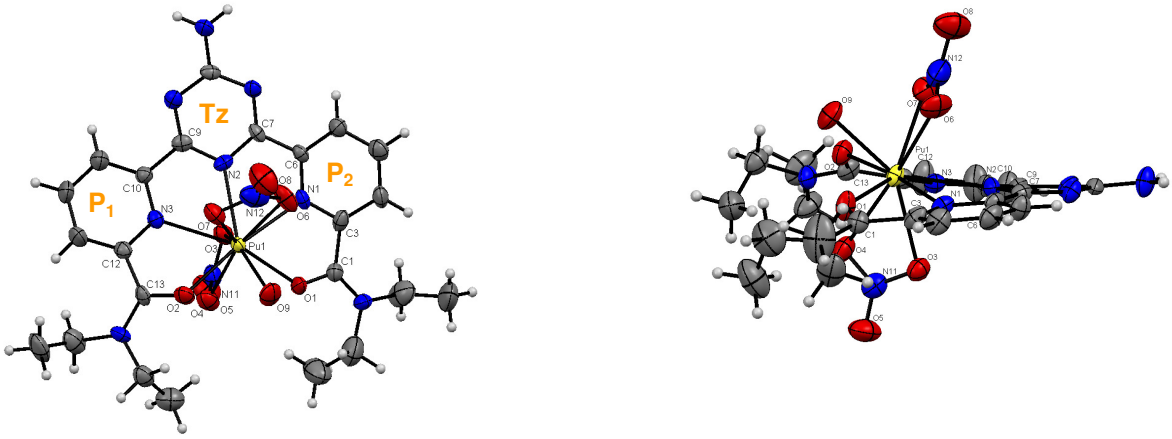


Figure 84 : Représentation ORTEP de la structure du complexe $[Pu(\mathbf{NH_2TzDiEt})(NO_3)_2.H_2O]^{2+}(^{-}NO_3)_2.(MeOH).(HNO_3)$

Dans cette structure, le plutonium est coordiné en sphère interne aux trois atomes d'azote des cycles aromatiques et aux deux atomes d'oxygène des fonctions amide. Deux nitrates bidentes et une molécule d'eau complètent la première sphère de coordination du plutonium(IV). Le nombre de coordination du cation est donc de 10. Les trois cycles aromatiques sont quasiment plans. Les angles dièdres formés sont de 4(1)° (**φP_1Tz)** et de 2(1)° (**φP_2Tz**). Les fonctions carbonyles C=O(1) et C=O(2) ne s'orientent pas du même côté du plan et forment des angles de -11(1)° pour C=O(1) avec P_1 et de 20(1) pour C=O(2) avec P_2.

Les longueurs de liaisons plutonium-hétéroatome dans le complexe sont reportées dans le Tableau 40 et comparées avec les longueurs europium-hétéroatomes obtenues pour le même ligand. Etant donné la présence d'un deuxième nitrate en première sphère de coordination du plutononium, il faut cependant rester prudent sur la comparaison.

Comme pour les complexes précédents, les liaisons Pu-oxygène des fonctions amide sont plus courtes que les liaisons Pu-azote des cycles aromatiques. De plus, la liaison Pu-azote de la triazine est plus courte que la liaison Pu-azote des pyridines, phénomène cohérent avec le calcul des charges électroniques partielles portées par les atomes de la cavité de coordination

du ligand. Par ailleurs, la comparaison des structures obtenues pour Eu(III) et Pu(IV) indique des liaisons cation-hétéroatomes plus courtes avec Pu(IV) pouvant indiquer des liaisons plus fortes pour le composé cristallisé avec le plutonium.

$[Eu(\mathbf{NH_2TzDiEt})NO_3(H_2O)_2]^{2+}$ $(^-NO_3)_2.(H_2O)_2$		$[Pu(\mathbf{NH_2TzDiEt})(NO_3)_2.H_2O]^{2+}$ $(^-NO_3)_2.(MeOH).(HNO_3)$	
liaisons	distances (Å)	Liaisons	distances (Å)
Eu(1)-O(1)$_{amide}$	2,373(1)	Pu(1)-O(1)$_{amide}$	2,302(7)
		Pu(1)-O(2)$_{amide}$	2,357(7)
Eu(1)-N(1)$_{pyridine}$	**2,627(1)**	**Pu(1)-N(1)$_{pyridine}$**	**2,588(8)**
Eu(1) N(2)$_{triazine}$	**2,537(2)**	**Pu(1) N(2)$_{triazine}$**	**2,507(8)**
		Pu(1)-N(3)$_{pyridine}$	**2,563(8)**
Eu(1)-O(4)$_{nitrate}$	2,502(2)	Pu(1)-O(3)$_{nitrate}$	2,496(9)
		Pu(1)-O(4)$_{nitrate}$	2,48(1)
		Pu(1)-O(5)$_{nitrate}$	2,496(9)
Eu(1)-O(2)$_{eau}$	2,370(2)	Pu(1)-O(6)$_{nitrate}$	2,48(1)
Eu(1)-O(3)$_{eau}$	2,452(2)	Pu(1)-O(9)$_{eau}$	2,375(8)

Tableau 40 : Distances cation-hétéroatome dans les complexes $[Eu(\mathbf{NH_2TzDiEt})NO_3(H_2O)_2]^{2+}(^-NO_3)_2.(H_2O)_2$, $[Pu(\mathbf{NH_2TzDiEt})(NO_3)_2.H_2O]^{2+}(^-NO_3)_2.(MeOH).(HNO_3)$

<u>Remarque</u> : A notre connaissance, il n'existe pas de données dans la littérature sur des structures cristallographiques de complexes ligands azotés - plutonium(IV).

Enfin, un dernier complexe a été obtenu par réaction d'un équivalent de **NH_2TzDiEt** avec un équivalent de $NpO_2(NO_3)$ en solution dans l'éthanol à 40°C pendant 10 min puis évaporation lente du solvant à température ambiante, conduisant à la précipitation d'un solide orangé monocristallin (synthèse réalisée par R. Copping). La structure du complexe déterminée par diffraction des rayons X est représentée sur la Figure 85. Il s'agit du complexe $[NpO_2(\mathbf{NH_2TzDiEt}).H_2O]^+(^-NO_3).(H_2O)_3.EtOH$ qui cristallise dans le groupe d'espace *P-1*.

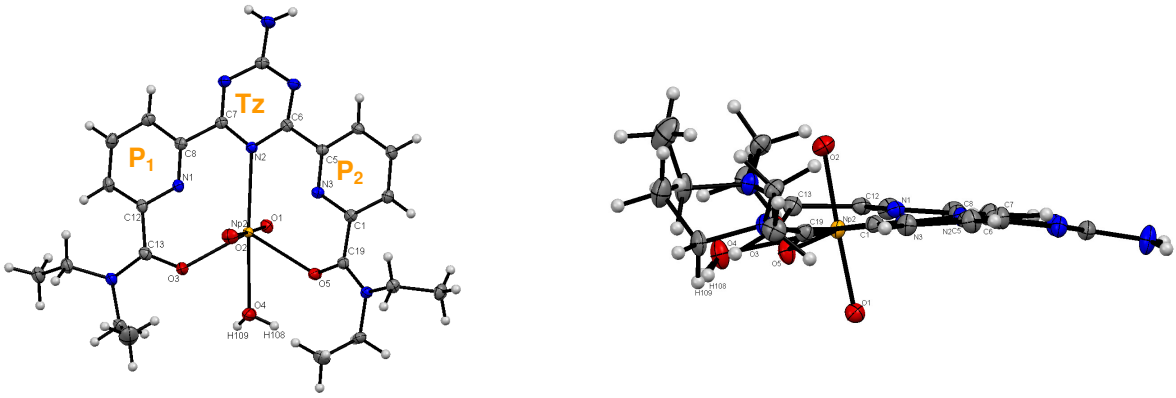


Figure 85 : Représentation ORTEP de la structure du complexe $[NpO_2(\mathbf{NH_2TzDiEt}).H_2O]^+(^-NO_3).(H_2O)_3.EtOH$

Dans cette structure, le neptunium est coordiné aux deux atomes d'oxygène des fonctions amide et aux trois atomes d'azote avec des distances N-Np relativement longue (d(Np-$N_{pyridine}$)>2,65Å). Une molécule d'eau complète la première sphère de coordination du neptunium(V). L'ion nitrate est présent en deuxième sphère. Les trois cycles aromatiques sont légèrement déformés. Les angles dièdres formés sont de 2,2(3)° (φ**P_1Tz)** et de 7,5(3)° (φ**P_2Tz**). Les fonctions carbonyles C=O(3) et C=O(5) s'orientent du même côté du plan et forment des angles de 16,7(2)° pour C=O(3) avec P_1 et de 23,7(3) pour C=O(5) avec P_2. Le groupement NpO_2 est quasiment linéaire est symétrique avec des distances Np-O de 1,824(1) et 1,811(1) et un angle O-Np-O de 178,1(9). Les valeurs correspondant au groupement NpO_2 sont comparables aux valeurs de la littérature obtenues pour le complexe de neptunium(V) $[NpO_2(NO_3)$**tpy**$(H_2O)]$.[212] Les longueurs de liaisons neptunium-hétéroatome dans le complexe sont reportées dans le Tableau 41.

$[NpO_2($**NH_2TzDiEt**$).H_2O]^+$ $(^-NO_3).(H_2O)_3.EtOH$	
liaisons	distances (Å)
$Np(1)\text{-}O(1)_{neptunyl}$	1,824(1)
$Np(1)\text{-}O(2)_{neptunyl}$	1,811(1)
$Np(1)\text{-}N(1)_{pyridine}$	**2,730(1)**
$Np(1)\ N(2)_{triazine}$	**2,648(2)**
$Np(1)\text{-}N(3)_{pyridine}$	**2,709(3)**
$Np(1)\text{-}O(3)_{amide}$	2,508(1)
$Np(1)\text{-}O(5)_{amide}$	2,530(2)
$Np(1)\text{-}O(4)_{eau}$	2,576(2)

Tableau 41 : Distances cation-hétéroatome dans les complexes $[NpO_2($**NH_2TzDiEt**$).H_2O]^+(^-NO_3).(H_2O)_3.EtOH$

Les liaisons Np-oxygène des fonctions amide et Np-azote du motif polyaromatique sont plus longues dans ce complexe que précédemment ce qui indique que les interactions métal-ligand sont moins fortes, en particulier les interactions atomes d'azote-cation. Les longueurs de liaisons $C\text{-}O_{amide}$ sont toujours plus courtes que les longueurs de liaisons $C\text{-}N_{aromatique}$ indiquant une interaction plus forte du cation avec les atomes d'oxygènes. Ces observations pourraient expliquer le manque de sélectivité de ce ligand pour Np(V) vis-à-vis des Ln(III) en solution, sélectivité apportée par les atomes d'azote (voir § 3.3.5).

4.3. Conclusion

L'étude de protonation en solution a montré que le site de protonation est probablement situé sur l'azote central du motif polyaromatique et que la fonction amide permet de diminuer la basicité des ligands en série phénanthroline en diminuant l'accessibilité des azotes

pyridiniques. Dans le cas des ligand en série triazine, les résultats obtenus ne permettent pas de conclure clairement.

L'étude des complexes de Nd(III) en solution a permis de confirmer que les ligands sont des complexants forts des cations éléments *f* et que les complexes formés sont de stœchiométrie 1:1. Mais des différences de comportement ont été observées entre les ligands **NH_2TzDiEt** et **DiPyPhenDiEt**, lorsque ces derniers sont en excès par rapport au cation. Il serait intéressant de mener des études complémentaires pour expliquer ce phénomène mais également pour tenter de déterminer le mode de coordination des cations en solution.

L'étude des complexes solides confirme que tous les atomes de la cavité de coordination des ligands participent à la complexation des cations dans les composés solides, que ce soit pour les lanthanides(III) (représentés par Eu(III)) ou pour les actinides (plutonium(IV) et neptunium(V). Les liaisons cation-O_{amide} sont systématiquement plus courtes que les liaisons cation-$N_{cavité}$ confirmant l'affinité supérieure de ces cations « durs » pour les atomes d'oxygène. Dans le cas du cation neptunyl(V), le complexe obtenu avec **NH_2TzDiEt** confirme la faible affinité de ce cation pour la cavité azoté du ligand. La synthèse d'un complexe de Np(V) avec un des ligands de la famille des phénanthrolines serait intéressante pour comparer la structure obtenue avec les tendances observées lors de l'étude de complexation (affinité supérieure des ligands de cette famille pour Np(V)).

CHAPITRE IV : EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

Quatre molécules à longues chaînes ont été synthétisées lors de la première partie de la thèse (Figure 86). Pour évaluer le potentiel de ces ligands en tant qu'extractants des actinides (U, Np, Pu, Am, Cm) et leur sélectivité vis-à-vis de l'europium (représentant les lanthanides), des tests d'extraction ont été réalisés à partir d'une phase aqueuse représentative (HNO_3 3M) et en diluant les molécules dans le *n*-octanol. Après un bref paragraphe résumant le principe de l'extraction liquide-liquide, les tests réalisés et les résultats obtenus seront présentés.

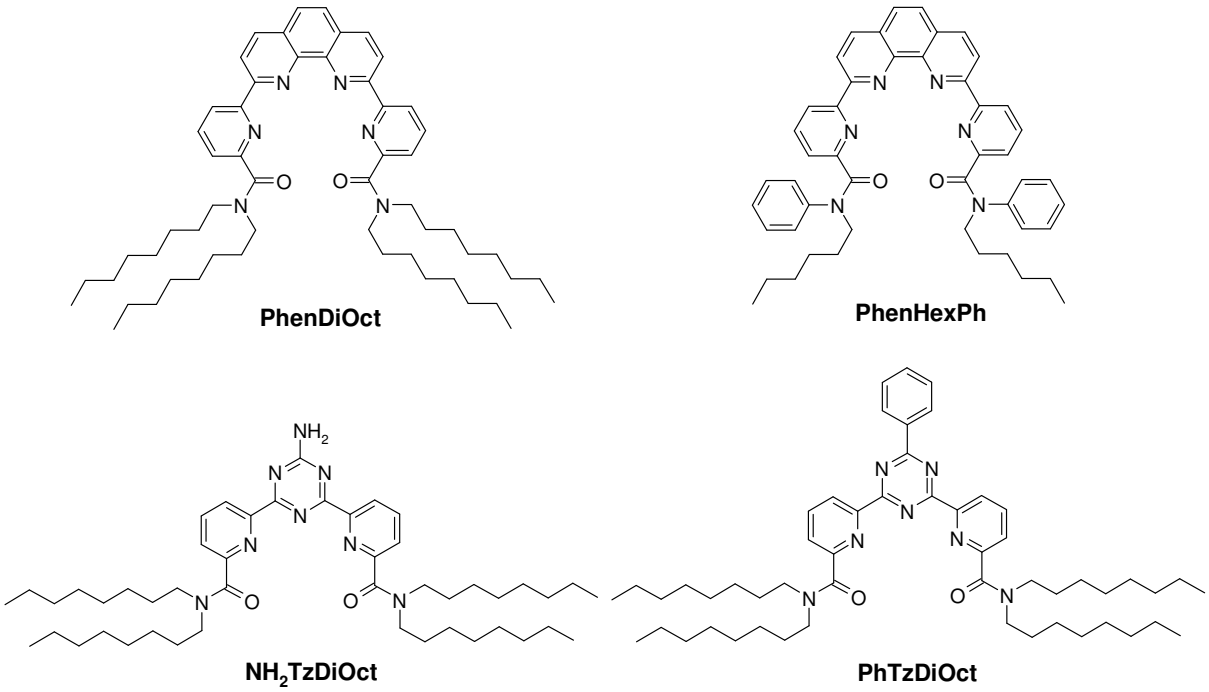


Figure 86 : Structure des ligands testés en extraction

1 L'extraction liquide-liquide

1.1. Principe

L'extraction liquide - liquide (ou extraction par solvant) est un procédé qui permet de faire passer un ou plusieurs solutés cibles d'une phase aqueuse vers une phase organique non miscibles par contact entre les deux phases. L'opération inverse de récupération du soluté en milieu aqueux est appelée "désextraction".

Dans le cadre des procédés d'extraction liquide-liquide développés pour le traitement du combustible nucléaire usé, une ou plusieurs molécules extractantes dissoutes dans un diluant organique constituent le solvant d'extraction. Les diluants classiquement utilisés sont des

alcanes à longues chaînes (dodécane ou équivalents ramifiés). Cette phase organique est mise en contact avec la solution aqueuse de dissolution (HNO_3 3-4 M) contenant les cations métalliques à séparer et éventuellement des sels ou des complexants hydrosolubles sélectifs permettant de favoriser la séparation, en retenant certains éléments en phase aqueuse. Les radionucléides sont extraits en phase organique par formation de complexes neutres, dissociés ou non selon la nature du diluant.

La performance d'un procédé d'extraction d'un soluté M par un extractant est évaluée par deux paramètres :

- Le **coefficient de distribution D_M,** défini comme le rapport entre les concentrations totales de M en phase organique et aqueuse. Ce coefficient D_M représente l'affinité de l'extractant vis-à-vis du métal M. Une extraction est dite efficace lorsque le coefficient de distribution est supérieur à 1.

$$D_M = C_M^{org} / C_M^{aq}$$

- Le **facteur de séparation $FS_{M/M'}$**, qui représente le rapport des coefficients de distribution des deux solutés M et M' mesurés dans les mêmes conditions.

$$FS_{M/M'} = D_M / D_{M'}$$

1.2. Classification des systèmes d'extraction

L'extraction d'un soluté peut être réalisée selon différents mécanismes. Parmi ces mécanismes, cinq systèmes principaux peuvent être recensés (liste non exhaustive) : extraction par simple partage, extraction par solvatation, extraction par échange cationique, extraction par mélange synergique et extraction par formation de paires d'ions.

1.2.1. Extraction par simple partage

Dans ce cas, le soluté conserve la même forme dans les deux phases et le partage est basé uniquement sur une différence d'affinité du soluté pour la phase aqueuse ou le diluant organique.

1.2.2. Extraction par solvatation

Dans le cas de l'extraction par solvatation, l'élément est extrait sous forme de complexes neutres dans la phase organique par extraction simultanée d'un anion dans les proportions stœchiométriques du point de vue de la neutralité. Le diluant d'extraction possédant une

constante diélectrique souvent plus faible que l'eau, les ions extraits s'associent en paire d'ion pour former des espèces neutres.

Dans le cas des procédés hydrométallurgiques mis en œuvre pour le retraitement du combustible usé, le cation métallique est souvent extrait avec l'anion nitrate (NO_3^-) présent en phase aqueuse (HNO_3 3M). Par exemple, le **TBP** (tri-*n*-butylphosphate), utilisé dans le procédé PUREX, permet d'extraire l'uranium(VI) à partir d'un milieu fortement acide selon l'équilibre 1.

$$UO_2^{2+} + 2NO_3^- + 2\overline{TBP} \leftrightarrows \overline{UO_2(NO_3^-)_2(TBP)_2} \qquad \text{équilibre 1}$$

(Par convention les espèces surlignées sont présentes en phase organique)

1.2.3. Extraction par échange cationique

Dans le cas de l'extraction par échange cationique, le passage de l'ion à extraire vers la phase organique s'accompagne d'un transfert d'une espèce de même charge de la phase organique vers la phase aqueuse. La plupart du temps, ces échangeurs de cations sont des composés ayant un caractère acide (acide carboxylique, acide sulfonique, acide dialkyl-phosphorique…). L'extraction s'effectue par échange du ou des protons de l'extractant **HA** (le proton est transféré en phase aqueuse) avec un cation métallique M^{n+}qui passe de la phase aqueuse vers la phase organique (équilibre 2).

$$M^{n+} + m\overline{HA} \leftrightarrows \overline{MA_n(HA)_{m-n}} + nH^+ \qquad \text{équilibre 2}$$

Un exemple d'un tel extractant intéressant pour l'extraction des lanthanides(III) est l'**HDEHP** (acide di-(2-éthylhexyl)-phosphorique). Il est notamment proposé dans le procédé DIAMEX-SANEX[74] (DIAMide Extraction – Selective ActiNide Extraction), pour séparer les actinides(III) des lanthanides(III) ou encore dans le procédé TALSPEAK (Trivalent Actinide - Lanthanide Separation by Phosphorus reagent Extraction from Aqueous Komplexes) où il est utilisé pour extraire sélectivement les lanthanides(III) à partir d'une phase aqueuse contenant de l'acide lactique et un acide polyamino-carboxylique (le **DTPA**) qui forme des complexes forts avec les actinides(III) et qui ne sont donc pas extraits.[213]

1.2.4. Extraction par mélange synergique

Certains procédés sont basés sur un mélange d'extractants (souvent un extractant neutre et un extractant acide) qui, combinés, exacerbent l'extraction. On parle alors de synergisme (à l'inverse on parle d'antagonisme). Comme cité dans le chapitre I, un exemple de synergisme concerne l'extraction des actinides(III) par des ligands polyaromatiques azotés en présence

d'un acide lipophile (acide α-bromocaprique). Dans ce cas, l'acide, sous sa forme anionique joue le rôle de contre-ion et permet d'améliorer la lipophilie du complexe extrait.

1.2.5. Extraction par formation de paires d'ions

L'extraction par formation de paires d'ions implique la formation d'un complexe entre une molécule ionique, plus ou moins hydrophobe, et une espèce de charge opposée. Ce complexe est plus hydrophobe que les molécules ioniques et donc mieux extrait en phase organique. Dans le cas d'extraction d'espèces anioniques (A^-), l'extractant doit être cationique hydrophobe, habituellement un cation alkylammonium ou phosphonium. L'extraction par un ligand ammonium quaternaire peut-être décrite selon l'équilibre 3.

$$A^- + \overline{R_3NH^+} \leftrightarrows \overline{R_3NH^+A^-} \qquad \text{équilibre 3}$$

1.3. Mode d'extraction des ligands étudiés

Dans le cadre de ce travail, le mécanisme d'extraction des différentes molécules lipophiles synthétisées est supposé être un mécanisme d'extraction par solvatation étant donné la neutralité des extractants proposés. Par analogie avec les terpyridines-diamides,[88] l'extraction des cations par le solvant est accompagnée de la co-extraction d'ions nitrate pour assurer la neutralité du milieu.

2 Tests sur les ligands synthétisés

2.1. Choix du diluant

Pour cette étude, le choix du diluant s'est porté sur le *n*-octanol. En effet, pour remédier à la trop faible solubilité des ligands dans les diluants aliphatiques de type dodécane (les plus classiquement utilisés dans les procédés hydrométallurgiques), ce diluant s'avère être la meilleur alternative puisqu'il permet de solubiliser les ligands à des teneurs de l'ordre de 10^{-2} mol/L qui sont les conditions requises pour nos études. Par ailleurs, le potentiel des molécules terpyridines-diamides a été évalué dans ce diluant, ce qui facilitera la comparaison.[88]

2.2. Tests préliminaires

Les molécules extractantes présentant un caractère polaire et/ou acido-basique plus ou moins prononcé peuvent extraire d'autres solutés que les actinides, notamment l'eau ou l'acide nitrique (exemples des monoamides[214,215]). Pour bien décrire le système d'extraction, il est nécessaire de quantifier ces teneurs afin de proposer, si besoin, des équilibres chimiques

associés. L'extraction de H_2O et HNO_3 a donc été mesurée pour quelques conditions représentatives.

2.2.1. Extraction d'eau par le n-octanol

L'extraction d'eau par le *n*-octanol a été déterminée par la méthode de dosage Karl Fisher après contact d'une phase organique *n*-octanol et différentes phases aqueuse représentatives (Tableau 42).

Composition des phases		**$[H_2O]_{org}$ (mol/L)**	**Précision**
Phase organique	**Phase aqueuse**		
n-octanol	-	0,02	5 %
n-octanol	H_2O pure	2,1	1,2 %
n-octanol	HNO_3 3M	2,7	1,3 %
n-octanol	HCl 3M	2,4	5 %
n-octanol + **PhTzDiOct** 0,01M	HNO_3 3M	2,5	2 %

Tableau 42 : Extraction d'eau par le *n*-octanol, équilibreé avec différentes phases aqueuses (conditions d'équilibre : 1h à 25°C, $V_{org}=V_{aq}$ = 1mL)

Les résultats obtenus sont en accord avec les données de Vu[204] qui avait mesuré 0,03 mol/L d'eau dans le *n*-octanol commercial et 2 mol/L lorsque le diluant est contacté à l'eau. Le *n*-octanol extrait donc une quantité non négligeable d'eau pendant l'extraction. Ce phénomène est accentué lorsque la phase aqueuse est acide et en particulier en présence d'acide nitrique. La présence de ligand ne modifie pas l'extraction d'eau de manière significative, ce qui parait logique compte tenu de sa teneur (0,01 mol/L). L'extraction d'eau est donc majoritairement liée à la nature du diluant.

2.2.2. Extraction d'acide par le n-octanol

L'extraction d'acide par le *n*-octanol a été évaluée par titrage acido-basique des phases aqueuses et organiques après contact entre une solution de *n*-octanol et une solution aqueuse acide 3M, en absence et en présence de l'extractant **PhTzDiOct** (Tableau 43).

Composition des phases		**$[HNO_3]_{org}$ (mol/L)**
Phase organique	**Phase aqueuse**	
n-octanol	HNO_3 3M	0,56
n-octanol	HCl 3M	0,26
n-octanol + ligand 0,01M	HNO_3 3M	0,58

Tableau 43 : Extraction d'acide par le *n*-octanol, contact phase aqueuse/phase organique 1h à 25°C, $V_{org}=V_{aq}$ = 1mL

La valeur obtenue pour l'extraction d'acide par le *n*-octanol à partir d'une phase aqueuse HNO_3 3M est identique à la littérature (0,56 mol/L).[216] L'extraction d'acide est plus marquée en présence d'acide nitrique qu'en présence d'acide chlorhydrique. En revanche, comme observé par Marie *et al*.,[88] la différence est peu significative en présence ou non de ligand en milieu nitrique en raison de la faible concentration en extractant.

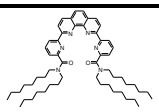
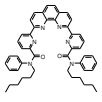
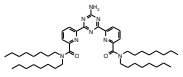
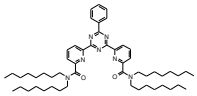
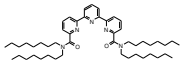
2.3. Tests d'extraction à partir de solutions multi-élémentaires

Les molécules lipophiles synthétisées extraient les cations métalliques en phase organique sous la forme d'un complexe neutre. Afin d'évaluer et de comparer les performances en extraction vis-à-vis des actinides et la sélectivité actinide(III)/lanthanide(III) de chacun de ces extractants, un premier test d'extraction liquide / liquide a été effectué.

Le protocole utilisé est identique pour chacun des ligands testés. Ce dernier est solubilisé à une teneur de 0,01 mol/L dans le *n*-octanol (phase organique) et est contacté avec une phase aqueuse HNO_3 3M contenant les radionucléides à extraire. La composition en radionucléides des différentes phases aqueuses testées est donnée ci-dessous :

- $^{239\text{-}240}$Pu(IV), ^{241}Am(III), ^{244}Cm(III) et ^{152}Eu(III) en traces (10^{-4} à 10^{-7}M)
- ^{237}Np(V) à $6{,}5.10^{-4}$ mol/L
- ^{238}U(VI) à 4.10^{-3} mol/L

Les coefficients de distribution obtenus pour chacun des ligands étudiés ainsi que pour **tpy2**[169] dans les mêmes conditions, sont donnés dans le Tableau 44.

Ligand		 **PhenDiOct**	 **PhenHexPh**	 **NH_2TzDiOct**	 **PhTzDiOct**	 **tpy2**
$[HNO_3]_{eq}$ (mol/L)		2,6	2,6	2,6	2,6	*n.d.*
D_M	**$^{239\text{-}240}$Pu(IV)**	**2,2** ± 0,1	**14,8** ± 0,3	**0,47** ± 0,01	**0,18** ± 0,01	*0,35*
	^{241}Am(III)	**0,17** ± 0,03	**1,8** ± 0,1	0,043 ± 0,01	0,042 ± 0,01	*0,005*
	^{244}Cm(III)	0,070 ± 0,001	**0,74** ± 0,04	0,013 ± 0,001	0,016 ± 0,001	*n.d.*
	^{152}Eu(III)	0,0063 ± 0,0005	0,091 ± 0,001	0,0035 ± 0,0002	0,0034 ± 0,0002	*0,001*
	^{237}Np(V)	11,0 ± 0,5	16,6 ± 0,5	n.d.	n.d.	*n.d.*
	^{238}U(VI)	1,9 ± 0,1	>2*	n.d.	n.d.	*n.d.*

* formation d'une troisième phase solide, $[U]_{aq,éq.}$ = 10% $[U]_{ini}$

Tableau 44 : Coefficients de distribution obtenus pour différents cations, [ligand] = 0,01M dans n-octanol, $[HNO_3]_{ini}$ = 3M, V_{org}=$V_{aq,}$ contact 1h à 25°C

Seuls les ligands phénanthroline ont été testés pour l'extraction de Np(V) et U(VI). Le temps de contact de 1h a été déterminé en tenant compte de la cinétique d'extraction mesurée pour les terpyridine-diamides pour lesquelles l'équilibre d'extraction est atteint après quelques minutes.[88]

2.3.1. Affinité des ligands vis-à-vis des cations métalliques

Les résultats obtenus montrent un ordre d'affinité comparable pour les quatre ligands étudiés :

$$D_{Pu(IV)} > D_{Am(III)} > D_{Cm(III)} > D_{Eu(III)}$$

Cet ordre d'affinité est classiquement observé pour d'autres systèmes (exemples des malonamides,[217] des **btbp**[218,219] ou de **tpy2**[88]). Ces différences d'affinité sont directement liées aux propriétés intrinsèques des cations :

- Pu(IV) > Am(III), corrélation liée à la charge du cation (l'extraction des cations résulte en effet essentiellement d'interactions électrostatiques)
- Am(III) > Cm(III), discrimination sur le rayon ionique du cation
- Am(III) > Eu(III), discrimination grâce à la covalence supérieure des liaisons métal-ligands azotés

Les ligands de la famille des phénanthrolines (**PhenDiOct** et **PhenHexPh**) présentent une affinité particulièrement élevée vis-à-vis de Pu(IV) puisque les coefficients de distribution obtenus atteignent respectivement 2,2 et 14,8, pour une concentration de 0,01 mol/L en ligand dans le *n*-octanol. Le ligand **PhenHexPh** est par ailleurs capables d'extraire Am(III) et Cm(III) avec des coefficients de distribution intéressants ($D_{Am} = 1,75$ et $D_{Cm} = 0,74$).

Les phénanthrolines sont également de bons extractants de l'uranium et du neptunium ($D_U \geq 2$ et $D_{Np} \geq 11$). Il faut noter que l'extraction d'uranium(VI) par **PhenHexPh** conduit à la formation d'une troisième phase solide attribuée au complexe U(VI)-ligand. Le coefficient de distribution est supposé supérieur à 2 en raison d'une meilleure affinité générale de ce ligand pour les actinides par comparaison avec **PhenDiOct**.

<u>Remarque</u> : La méthode des pentes[220] *qui consiste à déterminer les coefficients de distribution de chacun des cations obtenus pour différentes concentrations en extractant, permet de déterminer la stœchiométrie des complexes extraits. Cette méthode n'a pas été appliquée ici en raison de la faible quantité en extractant disponible et, dans le cas de **PhenHexPh**, pour des raisons de solubilité (limite de solubilité dans n-octanol = 0,01 mol/L).*

*Cependant, l'étude sur **tpy2**,[88] de structure proche, indique l'extraction des complexes de stœchiométrie 1:1 (avec M = Pu(IV), Am(III), Cm(III) et Eu(III)). Un comportement identique des ligands étudiés est vraisemblable.*

2.3.2. Effet de la structure du ligand sur l'extraction

Les différents résultats obtenus permettent de mettre en évidence une influence de la structure des ligands sur leurs performances en extraction.

Influence du motif polyaromatique central

L'affinité observée pour le squelette polyaromatique central suit l'ordre phénanthroline > triazine > pyridine. Les meilleures performances des ligands portant un squelette triazine vis-à-vis d'un squelette pyridine ont déjà été mises en évidence en extraction (**tptz** et **adptz** *vs* **tpy**).[64] L'affinité supérieures des ligands constitués d'un motif phénanthroline était attendue en raison de la préorganisation à la chélation[90] et de la denticité supérieure de ce motif.[221]

Il est intéressant de noter que les résultats obtenus en complexation suggèrent une affinité comparable des ligands amino-triazine (**NH_2TzDiEt**) et dipyridyl-phénanthroline (**DiPyPhenDiEt**) vis-à-vis de l'américium(III) alors que le ligand **DiPyPhenDiOct** extrait quatre fois plus efficacement Am(III) que le ligand **NH_2TzDiOct**. Ces résultats peuvent être vraisemblablement attribués à une concentration supérieure des ligands phénanthrolines à l'interface, favorisant alors l'extraction, comme suggéré par Lewis dans le cas du ligand **BTPhen**.[90]

Influence de la substitution du motif polyaromatique

Un effet favorable d'un groupement donneur (NH_2 comparé au groupement Ph) porté par le cycle triazine sur l'affinité des ligands est mis en évidence vis-à-vis de Pu(IV). En revanche, cet effet n'est pas visible lorsque l'extraction est faible (cas des actinides(III)). Les valeurs des charges électroniques partielles des atomes de la triazine, plus négatives dans le cas où le groupement est donneur (chapitre III, § 2.2.2), peuvent être reliées à cet effet.

Influence de la fonctionnalisation de l'amide

La comparaison des résultats obtenus pour **PhenDiOct** et **PhenHexPh** (en considérant que la différence de longueur de la chaîne alkyle (octyle ou hexyle) a peu d'impact sur les performances extractantes) permet de conclure que la présence de groupements phényle sur l'amide augmente l'affinité de la molécule pour les actinides. Comme indiqué au Chapitre III (§ 3.3.8), cet effet positif des groupements aryliques sur l'extraction des actinides a déjà été

mis en évidence pour des extractants organophosphorés bidentes de type dioxydes de diphosphine R2P(O)-CH2-P(O)R2[207,208,209,210] et pour les extractants terpyridine-diamides.[169] Il est nommé AAS (« Anomalous Aryl Strengthening ») et peut être expliqué par un effet mésomère donneur des groupements phényles sur les fonctions amide renforçant ainsi la délocalisation électronique globale de l'azote vers le métal.

2.3.3. Sélectivité des extractants étudiés

La Figure 87 présente les résultats obtenus pour les facteurs de séparation actinide/europium(III) de nos ligands.

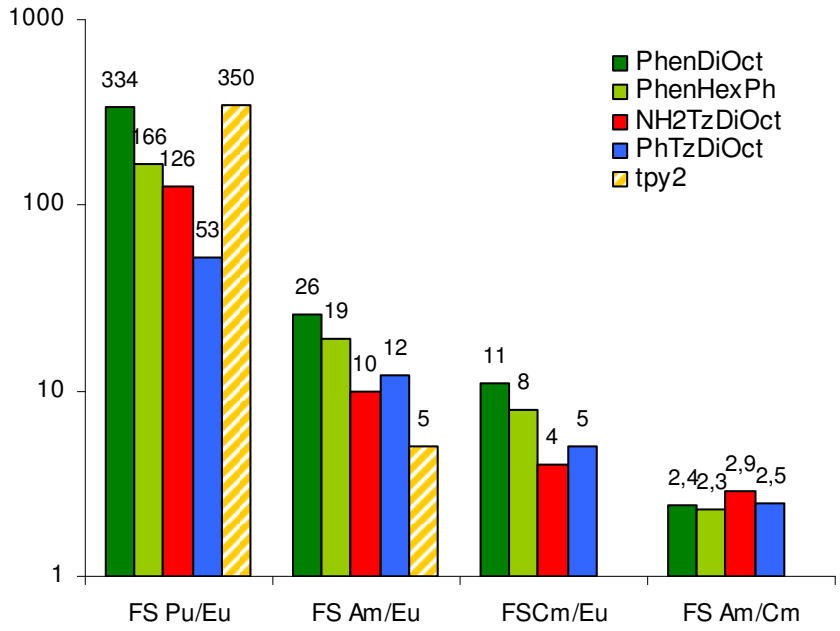


Figure 87: Facteurs de séparation An/Ln et Am/Cm obtenus ([ligand] = 0,01 mol/L dans le *n*-octanol) à partir d'une solution aqueuse acide HNO_3 3M

On observe une sélectivité supérieure à 50 pour la séparation Pu(IV)/Eu(III), comprise entre 10 et 20 pour la séparation Am(III)/Eu(III) et de 4 à 11 pour la séparation Cm(III)/Eu(III). Par ailleurs, les ligands semblent présenter un intérêt pour la séparation Am(III)/Cm(III) (FS ≈ 2,5). Même si les tepyridine-diamides (représentées par **tpy2**) présentent une sélectivité Pu(IV)/Eu(III) supérieure ($FS_{Pu(IV)/Eu(III)}$ = 350), la séparation Am(III)/Eu(III) est plus efficace pour nos ligands ($FS_{Am(III)/Eu(III)}$ > 10 contre 5 pour **tpy2**).

La comparaison des résultats obtenus indique que les ligands avec un squelette phénanthroline sont plus sélectifs que les ligands en série triazine, dans tous les cas. Les facteurs de séparation Am(III)/Eu(III) de l'ordre de 20 obtenus pour ces ligands sont d'ailleurs comparables au ligand **PTA**[84] (phénanthroline-amide présenté au Chapitre I, § 2.4.3), ce qui

confirme l'intérêt du squelette phénanthroline pour la séparation An(III)/Ln(III). Ce facteur de séparation reste faible par rapport au système **btbp/TBP** ($FS_{Am/Eu}$ = 100)[75] mais est tout de même suffisant pour une application dans un procédé de séparation.

2.3.4. Effet du contre ion sur l'extraction

L'effet du contre ion a été évalué en réalisant des tests d'extraction en milieu acide chlorhydrique. Des difficultés de mises en œuvre ayant été rencontrées pour l'analyse par spectrométrie α des phases aqueuses et organiques, seuls les résultats obtenus par spectrométrie γ sont présentés (cas de Am(III) et Eu(III)) (Tableau 45).

L'extraction de Am(III) et Eu(III) en milieu chlorhydrique est moins performante qu'en milieu nitrique pour les deux molécules testées (**PhenDiOct** et **PhTzDiOct**). Cette diminution des performances est d'ailleurs très marquée dans le cas de **PhenDiOct** avec $D_{Am,HCl} = D_{Am,HNO3} / 20$. L'extraction des actinides en milieu nitrique est en effet généralement favorisée grâce à une solubilité supérieure des anions nitrate en phase organique. Cependant, la sélectivité Am(III)/Eu(III) est conservée.

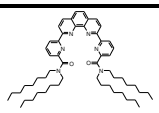
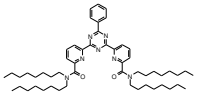
Ligand		 **PhenDiOct**	 **PhTzDiOct**
$[HCl]_{eq}$ (mol/L)		2,7	2,7
D_M	**$^{239-240}$Pu(IV)**	n.d.	n.d.
	^{241}Am(III)	$7{,}9.10^{-3}$	$1{,}05.10^{-2}$
	^{244}Cm(III)	n.d.	n.d.
	^{152}Eu(III)	$5{,}3.10^{-4}$	$9{,}7.10^{-4}$
$FS_{Am/Eu}$		15	10

Tableau 45 : Coefficients de distribution obtenus pour Am(III) et Eu(III), [ligand] = 0,01M dans n-octanol, $[HCl]_{ini}$ = 2,9M, $V_{org}=V_{aq,}$ contact 1h à 25°C

2.3.5. Conclusion

Avec une concentration en ligand de 0,01 mol/L en phase organique, il est ainsi possible de séparer les actinides(III) et (IV) des lanthanides(III) à forte acidité dans une phase organique peu polaire. Np(V) et U(VI) sont également efficacement extraits par les ligands phénanthrolines. Si les performances extractantes restent faibles pour la famille triazine, elles sont très prometteuses pour la famille des phénanthrolines. En effet, il existe très peu d'exemple d'extractants solvatants utilisés seuls et dans un solvant peu polaire pour

l'extraction groupée des actinides, à l'exception des terpyridines-diamides, et les résultats obtenus avec nos ligands constituent une réelle amélioration pour ce type de système.

La comparaison de ces résultat avec les données d'extraction de Yaita sur les phénanthroline-amides[84] (voir chapitre I) indique une sélectivité Am(III)/Eu(III) comparable de l'ordre de 20. La sélectivité serait donc induite par la présence du motif phénanthroline. En ce qui concerne les coefficients de distribution, la comparaison est plus difficile en raison des conditions différentes utilisées (notamment l'utilisation d'un solvant d'extraction polaire, le chloroforme). L'extraction groupée des actinides par un mélange **TBP/btbp** dans la cyclohexanone par Aneheim[75] permet d'obtenir des facteurs de séparation Pu(IV)/Eu(III) comparable à **PhenDiOct** (de l'ordre de 300). En revanche, la séparation Am(III)/Eu(III) est plus efficace dans leur cas mais nécessite l'utilisation d'un mélange d'extractant.

2.4. Evaluation de la désextraction

Pour envisager la mise en œuvre dans un procédé de séparation, il est nécessaire de vérifier l'efficacité de la désextraction de ces éléments pour, d'une part, les récupérer spécifiquement, et d'autre part, pour pouvoir recycler l'extractant dans un nouveau cycle d'extraction.

Quelques tests de désextraction ont été réalisés avec les ligands en série phénanthroline car ils présentent une bonne affinité avec les actinides. Après désextraction, les concentrations obtenues en phase aqueuse sont déterminées et comparées avec les quantités de radioéléments présents en phase organique avant extraction. Les résultats sont exprimés en % de désextraction qui représente le rapport $[M]_{aq}/[M]_{org,ini}$* 100.(Tableau 46)

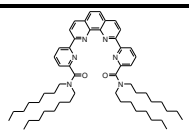
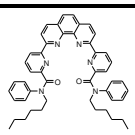
Ligand		 **PhenDiOct**		 **PhenHexPh**	
$[HNO_3]_{aq,ini}$ (mol/L)		0,01	0,1	0,01	0,1
$[HNO_3]_{aq,eq}$ (mol/L)		0,14	0,24	0,13	0,26
% Desex	**$^{239-240}$Pu(IV)**	31	31	8	7
	^{241}Am(III)	71	65	32	33
	^{244}Cm(III)	84	84	55	57
	^{152}Eu(III)	98	88	91	91

Tableau 46 : Désextraction des actinides en série phénanthroline à partir d'une solution multi-élémentaire Pu(IV), Am(III), Cm(III) et Eu(III) en traces dans *n*-octanol, 30 min, $V_{aq} = 5V_{org}$, $[HNO_3]_{ini}$ = 0,1M ou 0,01M

Les résultats obtenus avec HNO_3 0,1M et HNO_3 0,01M en phase aqueuse sont identiques, ce qui indique que l'acidité ne joue pas un rôle primordial ici. En revanche, on observe une différence de comportement en fonction du ligand. Comme attendu, la molécule **PhenHexPh**, meilleur extractant, retient plus fortement les éléments en phase organique que **PhenDiOct**. Cette observation est particulièrement vraie pour Pu(IV) qui n'est quasiment pas désextrait (8% seulement).

Ces résultats ne sont cependant pas rédhibitoires. En effet, en considérant qu'un seul cycle de désextraction a été réalisé ici, l'augmentation du nombre d'étages théoriques lors de la mise en œuvre dans un procédé, doit permettre de désextraire efficacement les éléments désirés dans ces conditions. Une autre possibilité à envisager est l'ajout d'un complexant spécifique des actinides en phase aqueuse de type acide polyaminocarboxylique (**HEDTA** ou **DTPA**) améliorant ainsi les taux de récupération sur une étape.

3 Conclusion

Les quatre molécules bifonctionnelles lipophiles synthétisées sont capables d'extraire les actinides à différents degrés d'oxydation à partir d'un milieu HNO_3 3M tout en étant sélectives des lanthanides(III). Les performances obtenues avec les dipyridyl-triazine-diamides et les dipyridyl-phénanthroline-diamides sont supérieures à celles obtenues pour les terpyridines-diamides dans les mêmes conditions.[169]

Ces ligands présentent également un intérêt pour la séparation Am(III)/Cm(III) puisque le facteur de séparation est de l'ordre de 2,5 dans tous les cas. Les propriétés très proches de ces deux éléments les rendent en effet difficilement séparables et les facteurs de séparation obtenus jusqu'à présent par des procédés hydrométallurgiques restent faibles (1,6 avec **DMDOHEMA**[222]) ou nécessitent l'utilisation de solutions aqueuses et organiques multi-composantes (2,6 avec le mélange d'extractant **DMDOHEMA / HDEHP** en phase organique et utilisation des complexants **TEDGA** et **HEDTA** en phase aqueuse).[223]

Même si les capacités extractantes des ligands de la famille des triazines vis-à-vis des actinides restent supérieures aux terpyridines-diamides, elles sont beaucoup moins intéressantes que les ligands de la famille phénanthroline. Cependant, les facteurs de séparation sont corrects ($FS_{Am(III)/Eu(III)} = 10$ et $FS_{Pu(IV)/Eu(III)} > 53$). Un effet non négligeable du groupement R porté par la triazine a également pu être mis en évidence sur l'extraction de

Pu(IV). En effet, l'extraction est 2,5 fois plus efficace sur cet élément lorsque R est un groupement NH_2 (électrodonneur) par rapport au cas où R est un groupement phényl.

Les dipyridyl-phénanthrolines-diamides, et en particulier **PhenHexPh**, ont des performances particulièrement intéressantes solubilisées seulement à 0,01 mol/L dans le *n*-octanol. Les actinides de degré d'oxydation (IV), (V) et (VI) sont les mieux extraits et en particulier le plutonium(IV) dont le coefficient de distribution s'élève à 14,8. Ces bonnes performances sont renforcées par de bons facteurs de séparation actinides/europium qui sont supérieurs à 10 pour Cm(III)/Eu(III) et supérieurs à 20 pour Am(III)/Eu(III). Il faut tout de même noter qu'une amélioration peut être envisagée au niveau de la solubilité de **PhenHexPh** puisque sa limite de solubilité est atteinte à 0,01 mol/L dans le *n*-octanol. L'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle de l'amide devrait favoriser la solubilisation et ainsi des tests à plus forte teneur en ligand pourraient être réalisés, améliorant de ce fait les performances extractantes.

Les bons résultats obtenus en extraction pour la famille des phénanthrolines ont permis de déposer un brevet portant sur l'utilisation de ces ligands pour l'extraction groupée des actinides dans le cadre du procédé GANEX.[224]

CONCLUSION GENERALE

Ces travaux de thèse ont permis l'étude de quatorze nouveaux ligands, élaborés dans le but de proposer de nouveaux extractants solvatants, potentiellement capables de séparer de façon groupée les actinides, présents à différents degrés d'oxydation dans les solutions de dissolution du combustible nucléaire usé.

Les molécules ont été construites par fonctionnalisation de motifs aromatiques azotés polydentes (partie devant induire une sélectivité actinides(III) / lanthanides(III)) par des groupes amide (permettant d'extraire tous les actinides à partir d'un milieu fortement acide). Les motifs 2-pyridyl-[1,10]phénanthroline (**pyphen**), 2,9-dipyridyl-[1,10]phénanthroline (**dipyphen**), 2-amino-4,6-dipyridyl-[1,3,5]triazine (**adptz**), 2-phényl-4,6-dipyridyl-[1,3,5]triazine (**phdptz**) et 2-trifluorométhyl-4,6-dipyridyl-[1,3,5]triazine (**tfdptz**) ont ainsi été choisis et fonctionnalisés par un ou deux groupements amide. Des voies de synthèses originales ont été développées et optimisées pour obtenir les molécules désirées.

Une approche fondamentale a ensuite été mise en œuvre pour étudier l'effet de la structure des différents ligands proposés sur les propriétés extractantes et complexantes de ces nouvelles molécules.

De nombreux outils expérimentaux ont été exploités pour étudier la complexation par les ligands des cations lanthanides(III) et actinides(III, IV et V) en milieu homogène méthanol/eau (75:25 % vol). Tous les ligands sont potentiellement intéressants puisqu'ils complexent fortement les cations étudiés en formant des complexes de stœchiométrie 1:1. Ils sont également sélectifs des An(III) vis-à-vis des Ln(III). Les ligands en série phénanthroline semblent être de meilleurs candidats puisque, d'une part, la sélectivité An(III)/Ln(III) est supérieure aux ligands en série triazine et, d'autre part, ces ligands sont également sélectifs de Np(V).

Grâce à une approche conjointe modélisation / expérimentation, **des relations entre la structure des ligands et leur affinité pour les cations ont été établies**, en rapprochant notamment les propriétés intrinsèques des ligands évaluées par DFT (conformations privilégiées en solution, dureté, charges électroniques des atomes de la cavité de coordination) avec les valeurs des constantes de stabilité déterminées expérimentalement. Ainsi, la fonctionnalisation du motif polyaromatique par des fonctions amide permet, d'une part d'augmenter significativement la stabilité des complexes grâce à l'affinité des cations « durs »

pour les atomes d'oxygène, et d'autre part, de diminuer la basicité des ligands. L'affinité des ligands pour les cations est également améliorée lorsque le motif polyaromatique est fonctionnalisé par un groupement donneur qui augmente les charges électroniques des atomes de la cavité. L'augmentation du nombre d'atomes coordinants joue également un rôle. Dans le cas du cation Np(V), l'encombrement stérique du ligand est déterminant pour permettre une complexation forte. S'agissant des **relations entre la structure et la sélectivité actinides/lanthanides**, l'implication de plusieurs paramètres a été mise en évidence. La mollesse et la taille de la cavité de coordination jouent un rôle mais la sélectivité est principalement apportée par le motif phénanthroline qui présente une affinité particulièrement élevée pour les actinides, probablement grâce à la pré-organisation rigide de sa structure. Les ligands synthétisés présentent également une affinité élevée pour le cation Pu(IV). Cette affinité est renforcée lorsque les charges électroniques de la cavité de coordination augmentent par effet d'un groupement donneur.

L'étude du mode de coordination des ligands menée à l'état solide (étude structurale par DRX) a permis de mettre en évidence un mode de coordination correspondant à la participation de tous les atomes de la cavité du ligand pour la complexation des lanthanides(III) et du plutonium(IV). Cependant, en solution, aucune preuve de ce mode de coordination n'a pu être apportée.

Enfin, l'étude en extraction liquide-liquide sur les ligands lipophiles a confirmé **l'intérêt des différentes familles (phénanthroline-diamides et triazine-diamides) pour la séparation groupée des actinides.** Parmi ces nouveaux ligands, les 6,6'-([1,10]phénanthrolin-2,9-diyl)bis-2-pyridine-diamides présentent des propriétés extractantes des actinides très intéressantes car ils sont capables d'extraire efficacement et sans agent synergique, les actinides (neptunium(V), uranium(VI), plutonium(IV), américium(III) et curium(III)) à partir d'une phase aqueuse acide (HNO_3 3M). Ces bonnes performances sont renforcées par de bons facteurs de séparation actinides/europium (>10). La présence du motif phénanthroline a permis d'augmenter significativement les performances extractantes par rapport aux ligands de type terpyridine-diamide, notamment du point de vue de l'extraction des actinides(III).

Ce travail a donc permis de démontrer l'intérêt des familles étudiées pour la séparation groupée des actinides, tout en apportant une meilleure compréhension des relations structures / propriétés complexantes et extractantes de tels ligands. L'utilisation du motif phénanthroline dans le design de molécules bifonctionnelles d'intérêt semble être une piste à privilégier pour les études futures dans ce domaine.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Baron, P., Masson, M., Rostaing, C., Boullis, B. Advanced separation processes for sustainable nuclear systems. *Conference Proceedings,* GLOBAL 2007, Boise, Idaho, USA, **2007**

[2] Seaborg, G.T. Overview of the actinide and lanthanide (the *f*) elements. *Radiochimica Acta.* **1993**, 61, (3-4), 115-122.

[3] Edelstein, N.M. Comparison of the electronic structure of the lanthanides and actinides. *Journal of Alloys and Compounds.* **1995**, 223, (2), 197-203.

[4] Nash, K.L. A review of the basic chemistry and recent developments in trivalent f-elements separations. *Solvent Extraction and Ion Exchange.* **1993**, 11, (4), 729-768.

[5] Choppin, G.R. Covalency in f-element bonds. *Journal of Alloys and Compounds.* **2002**, 344, (1-2), 55-59.

[6] Bünzli, J.C.G., Andre, N., Elhabiri, M., Muller, G., Piguet, C. Trivalent lanthanide ions: versatile coordination centers with unique spectroscopic and magnetic properties. *Journal of Alloys and Compounds.* **2000**, 303, 66-74.

[7] Shannon, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A.* **1976**, 32, 751-767.

[8] David, F. Thermodynamic properties of lanthanide and actinide ions in aqueous solution *Journal of the Less-Common Metals.* **1986**, 121, 27-42.

[9] Beitz, J.V. Similarities and differences in trivalent lanthanide- and actinide-ion solution absorption spectra and luminescence studies. *Handbook on the physics and chemistry of rare earth*. Elsevier. **1994**, (18) 159-195.

[10] Katz, J.F., Seaborg, G.T. *The Chemistry of Actinides Elements*. Ed. Chapman and Hall. Springer, **1986**.

[11] Burdick, G.W., Burdick, A., Deev, V., Duan, C.K., Reid, M.F. Simulation of two-photon absorption spectra of Eu^{2+}: CaF_2 by direct calculation. *Journal of Luminescence.* **2006**, 118, (2), 205-219.

[12] Garcia-Revilla, S., Rodriguez, F., Valiente, R. Absorption and photoluminescence of Eu^{3+}-doped 1-D $CsCdBr_3$ single crystal. *Journal of Luminescence.* **2008**, 128, (5-6), 937-940.

[13] Nakazawa, E. The lowest 4f-to-5d and charge-transfer transitions of rare earth ions in YPO_4 hosts. *Journal of Luminescence.* **2002**, 100, (1-4), 89-96.

[14] Reisfeld, R. Spectra and energy transfer of rare earths in inorganic glasses. *Structure and Bonding.* **1973**, 13, 53-98.

[15] Rizkalla, E.N., Choppin, G.R. Lanthanides and actinides hydration and hydrolysis. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*. K.A. Gschneidner, L. Eyring, G.R. Choppin and G.H. Lander. Elsevier. **1994**, (18) 529-558.

[16] Fourest, B., Duplessis, J., David, F. Comparison of diffusion coefficients and hydrated radii for some trivalent lanthanide and actinides ions in aqueous solution. *Radiochimica Acta.* **1984**, 36, (4), 191-195.

[17] Persson, I., D'Angelo, P., De Panfilis, S., Sandstrom, M., Eriksson, L. Hydration of lanthanoid(III) ions in aqueous solution and crystalline hydrates studied by EXAFS spectroscopy and crystallography: The myth of the "gadolinium break". *Chemistry-a European Journal.* **2008**, 14, (10), 3056-3066.

[18] Duvail, M., Spezia, R., Vitorge, P. A dynamic model to explain hydration behaviour along the lanthanide series. *Chemphyschem.* **2008**, 9, (5), 693-696.

[19] Helm, L., Merbach, A.E. Inorganic and bioinorganic solvent exchange mechanisms. *Chemical Reviews.* **2005**, 105, (6), 1923-1959.

[20] Rafik, B., Noureddine, O., Abderabbou, A., Habib, L. Self-diffusion coefficients of the trivalent f-element ion series in dilute and moderately dilute aqueous solutions: A comparative study between europium, gadolinium, terbium and berkelium. *Conference Proceedings,* Actinides 2009, San-Fransisco, California, USA, **2009**

[21] Antonio, M.R., Soderholm, L., Williams, C.W., Blaudeau, J.P., Bursten, B.E. Neptunium redox speciation. *Radiochimica Acta.* **2001**, 89, (1), 17-25.

[22] Conradson, S.D., Abney, K.D., Begg, B.D., Brady, E.D., Clark, D.L., den Auwer, C., Ding, M., Dorhout, P.K., Espinosa-Faller, F.J., Gordon, P.L., Haire, R.G., Hess, N.J., Hess, R.F., Keogh, D.W., Lander, G.H.,

Lupinetti, A.J., Morales, L.A., Neu, M.P., Palmer, P.D., Paviet-Hartmann, P., Reilly, S.D., Runde, W.H., Tait, C.D., Veirs, D.K., Wastin, F. Higher order speciation effects on plutonium L-3 X-ray absorption near edge spectra. *Inorganic Chemistry.* **2004**, 43, (1), 116-131.

[23] Kimura, T., Nagaishi, R., Kato, Y., Yoshida, Z. Luminescence study on preferential solvation of Europium(III) in water/non-aqueous solvent mixtures. *Journal of Alloys and Compounds.* **2001**, 323, 164-168.

[24] Tanaka, F., Kawasaki, Y., Yamashita, S. Preferential solvation of the Europium(III) ion in water non aqueous solvent mixtures - A luminescence lifetime study. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I.* **1988**, 84, 1083-1090.

[25] Kimura, T., Nagaishi, R., Kato, Y., Yoshida, Z. Luminescence study on solvation of americium(III), curium(III) and several lanthanide(III) ions in nonaqueous and binary mixed solvents. *Radiochimica Acta.* **2001**, 89, (3), 125-130.

[26] Pearson, R.G. Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical Society.* **1963**, 85, (22), 3533-3539.

[27] Pearson, R.G. Absolute electronegativity and hardness: Application to inorganic chemistry. *Inorganic Chemistry.* **1988**, 27, (4), 734-740.

[28] Pearson, R.G. Hard and soft acids and bases - The evolution of a chemical concept. *Coordination Chemistry Reviews.* **1990**, 100, 403-425.

[29] Berthet, J.C., Nierlich, M., Miquel, Y., Madic, C., Ephritikhine, M. Selective complexation of uranium(III) over lanthanide(III) triflates by 2,2':6',2''-terpyridine. X-Ray crystal structures of $[M(OTf)^3(terpy)^2]$ and $[M(OTf)^2(terpy)^2(py)][OTf]$ (M = Nd, Ce, U) and of polynuclear mu-oxo uranium(IV) complexes resulting from hydrolysis. *Dalton Transactions.* **2005**, (2), 369-379.

[30] Berthet, J.C., Riviere, C., Miquel, Y., Nierlich, M., Madic, C., Ephritikhine, M. Selective complexation of uranium(III) over cerium(III) and neodymium(III) by 2,2':6',2''-terpyridine - X-ray crystallographic evidence for uranium-to-ligand pi back-bonding. *European Journal of Inorganic Chemistry.* **2002**, (6), 1439-1446.

[31] Iveson, P.B., Riviere, C., Guillaneux, D., Nierlich, M., Thuery, P., Ephritikhine, M., Madic, C. Selective complexation of uranium(III) over cerium(III) by 2,6-bis(5,6-dialkyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridines: H-1 NMR and X-ray crystallography studies. *Chemical Communications.* **2001**, (16), 1512-1513.

[32] Guillaumont, D. Actinide(III) and lanthanide(III) complexes with nitrogen ligands: Counterions and ligand substituent effects on the metal-ligand bond. *Journal of Molecular Structure-Theochem.* **2006**, 771, (1-3), 105-110.

[33] Denecke, M.A., Rossberg, A., Panak, P.J., Weigl, M., Schimmelpfennig, B., Geist, A. Characterization and comparison of Cm(III) and Eu(III) complexed with 2,6-di(5,6-dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridine using EXAFS, TRFLS, and quantum-chemical methods. *Inorganic Chemistry.* **2005**, 44, (23), 8418-8425.

[34] Jensen, M.P., Bond, A.H. Comparison of covalency in the complexes of trivalent actinide and lanthanide cations. *Journal of the American Chemical Society.* **2002**, 124, (33), 9870-9877.

[35] Miguirditchian, M., Guillaneux, D., Guillaumont, D., Moisy, P., Madic, C., Jensen, M.P., Nash, K.L. Thermodynamic study of the complexation of trivalent actinide and lanthanide cations by ADPTZ, a tridentate N-donor ligand. *Inorganic Chemistry.* **2005**, 44, (5), 1404-1412.

[36] Jensen, M.P., Morss, L.R., Beitz, J.V., Ensor, D.D. Aqueous complexation of trivalent lanthanide and actinide cations by N,N,N',N'-tetrakis(2-pyridylmethyl)ethylenediamine. *Journal of Alloys and Compounds.* **2000**, 303, 137-141.

[37] McCain, D.C. NMR-study of $LaCl_3$ solutions in water-methanol mixed-solvents. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry.* **1980**, 42, (8), 1185-1188.

[38] Hamze, M., Meullemeestre, J., Schwing, M.J., Vierling, F. Spectroscopic study of rare-earth chlorocomplexes in methanol and mixed methanol water solvents. *Journal of the Less-Common Metals.* **1986**, 118, (1), 153-166.

[39] Suganuma, H., Hori, M. The inflection point of the variation of interionic distance between Sm3+ and Cl- in a methanol and water mixture. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.* **1999**, 240, 841-844.

[40] Suganuma, H., Nakamura, M., Katoh, T., Satoh, I., Omori, T. On the size variation of the primary solvation sphere of Nd^{3+} and Tm^{3+} in mixed system of methanol and water. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.* **1997**, 223, 167-172.

[41] Suganuma, H., Nakamura, M., Satoh, I., Omori, T. The variation of the stability constant of AmCl2+ in a mixed system of methanol and water. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.* **1998**, 237, 21-24.

[42] Arisaka, M., Suganuma, H. An inflection point in the solvation number around Sm3+ in the mixed system of methanol and water. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.* **1999**, 242, (2), 349-351.

[43] Silber, H.B., Bakhshandehfar, R., Contreras, L.A., Gaizer, F., Gonsalves, M., Ismail, S. Equilibrium studies of lanthanide nitrate complexation in aqueous methanol. *Inorganic Chemistry.* **1990**, 29, (22), 4473-4475.

[44] Grenthe, I., Williams, D.R. Thermodynamic properties of rare earth complexes. V. Free energy enthalpy and entropy changes for formation of rare earth acetate complexes in 5 volume per cent water/methanol. *Acta Chemica Scandinavica.* **1967**, 21, (2), 347-358.

[45] Silber, H.B. Europium(III) complexation reactions in water. *Inorganica Chimica Acta.* **1987**, 139, (1-2), 33-38.

[46] Silber, H.B., Ghajari, N., Maraschin, V. Eu(III) complexation constants with glutamine and serine in aqueous methanol. *Journal of Alloys and Compounds.* **2000**, 303, 112-115.

[47] Silber, H.B., Nguyen, Y. Lanthanide complexation with amino acids: Eu(III) with alanine in aqueous methanol. *Journal of Alloys and Compounds.* **1998**, 275, 811-814.

[48] Descouls, N., Morisseau, J.-C., Musikas, C., Procédé d'extraction de l'uranium VI et/ou du plutonium IV présents dans une solution aqueuse au moyen de *N*,*N*-dialkylamides., *Brevet* FR2591213-A1, **1985**.

[49] Condamines, N. Contribution à l'étude de l'extraction d'acides minéraux et de cations actinides aux degrés d'oxydation (IV) et (VI) par des *N*,*N*-dialkylamides. *Thèse de doctorat*, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, **1995**

[50] Gupta, K.K., Manchanda, V.K., Subramanian, M.S., Singh, R.K. Thermodynamics of extraction of uranium(VI) and plutonium(IV) with some long-chain aliphatic amides. *Radiochimica Acta.* **1999**, 85, (3-4), 103-106.

[51] Madic, C., Hudson, M.J., Liljenzin, J.O., Glatz, J.P., Nannicini, R., Facchini, A., Kolarik, Z., Odoj, R. Recent achievements in the development of partitioning processes of minor actinides from nuclear wastes obtained in the frame of the NEWPART European programme (1996-1999). *Progress in Nuclear Energy.* **2002**, 40, (3-4), 523-526.

[52] Madic, C., Testard, F., Hudson, M.J., Liljenzin, J.O., Christiansen, B., Ferrando, M., Facchini, A., Geist, A., Modolo, G., Gonzales-Espartero, A., Mendoza, J.D. Nouveaux procédés d'extraction par solvant pour les actinides mineurs - Rapport final. *Rapport CEA CEA-R-6066*, **2004**.

[53] Lumetta, G.J., Rapko, B.M., Garza, P.A., Hay, B.P., Gilbertson, R.D., Weakley, T.J.R., Hutchison, J.E. Deliberate design of ligand architecture yields dramatic enhancement of metal ion affinity. *Journal of the American Chemical Society.* **2002**, 124, (20), 5644-5645.

[54] Lumetta, G.J., Rapko, B.M., Hay, B.P., Garza, P.A., Hutchison, J.E., Gilbertson, R.D. A novel bicyclic diamide with high binding affinity for trivalent f-block elements. *Solvent Extraction and Ion Exchange.* **2003**, 21, (1), 29-39.

[55] Horwitz, E.P., Kalina, D.G., Diamond, H., Vandegrift, G.F., Schulz, W.W. The TRUEX Process - A process for the extraction of the transuranic elements from nitric-acid wastes utilizing modified PUREX solvent. *Solvent Extraction and Ion Exchange.* **1985**, 3, (1-2), 75-109.

[56] Horwitz, E.P., Schulz, W.W. The TRUEX Process - A vital tool for disposal of united-states defense nuclear waste. *New Separation Chemistry Techniques for Radioactive Waste and Other Specific Applications*. L. Cecille, M. Casarci and L. Pietrelli. Eslevier. **1991**, 21-29.

[57] Sasaki, Y., Sugo, Y., Suzuki, S., Tachimori, S. The novel extractants, diglycolamides, for the extraction of lanthanides and actinides in HNO_3-n-dodecane system. *Solvent Extraction and Ion Exchange.* **2001**, 19, (1), 91-103.

[58] Sasaki, Y., Tachimori, S. Extraction of actinides(III), (IV), (V), (VI), and lanthanides(III) by structurally tailored diamides. *Solvent Extraction and Ion Exchange.* **2002**, 20, (1), 21-34.

[59] Magnusson, D., Christiansen, B., Glatz, J.P., Malmbeck, R., Modolo, G., Serrano-Purroy, D., Sorel, C. Demonstration of a TODGA based Extraction Process for the Partitioning of Minor Actinides from a PUREX Raffinate. *Solvent Extraction and Ion Exchange.* **2009**, 27, (1), 26-35.

[60] Modolo, G., Asp, H., Schreinemachers, C., Vijgen, H. Development of a TODGA based process for partitioning of actinides from a PUREX raffinate part I: Batch extraction optimization studies and stability tests. *Solvent Extraction and Ion Exchange.* **2007**, 25, (6), 703-721.

[61] Zhu, Y.J., Chen, J., Jiao, R.Z. Extraction of Am(III) and Eu(III) from nitrate solution with purified Cyanex 301. *Solvent Extraction and Ion Exchange.* **1996**, 14, (1), 61-68.

[62] Peterman, D.R., Actinide Extraction Methods and Actinide Separation Compositions, *Brevet* WO2008/088576, **2008**.

[63] Kolarik, Z. Complexation and separation of lanthanides(III) and actinides(III) by heterocyclic N-donors in solutions. *Chemical Reviews.* **2008**, 108, (10), 4208-4252.

[64] Boubals, N., Drew, M.G.B., Hill, C., Hudson, M.J., Iveson, P.B., Madic, C., Russell, M.L., Youngs, T.G.A. Americium(III) and europium(III) solvent extraction studies of amide-substituted triazine ligands and complexes formed with ytterbium(III). *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions.* **2002**, (1), 55-62.

[65] François, N. Vers une interprétation des mécanismes de la séparation actinides(III)/lanthanides(III) par extraction liquide-liquide synérgique impliquant des ligands polyazotés. *Thèse de doctorat*, Université Henri Poincaré, Nancy I, **2000**

[66] Ekberg, C., Fermvik, A., Retegan, T., Skarnemark, G., Foreman, M.R.S., Hudson, M.J., Englund, S., Nilsson, M. An overview and historical look back at the solvent extraction using nitrogen donor ligands to extract and separate An(III) from Ln(III). *Radiochimica Acta.* **2008**, 96, (4-5), 225-233.

[67] Benay, G., Schurhammer, R., Desaphy, J., Wipff, G. Substituent effects on BTP's basicity and complexation properties with Ln(III) lanthanide ions. *New Journal of Chemistry.* **2011**, 35, (1), 184-189.

[68] Trumm, S., Wipff, G., Geist, A., Panak, P.J., Fanghanel, T. Optimising BTP ligands by tuning their basicity. *Radiochimica Acta.* **2011**, 99, (1), 13-16.

[69] Kolarik, Z., Mullich, U., Gassner, F. Selective extraction of Am(III) over Eu(III) by 2,6-ditriazolyl- and 2,6-ditriazinylpyridines. *Solvent Extraction and Ion Exchange.* **1999**, 17, (1), 23-32.

[70] Kolarik, Z., Mullich, U., Gassner, F. Extraction of Am(III) and Eu(III) nitrates by 2,6-di-(5,6-dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridines. *Solvent Extraction and Ion Exchange.* **1999**, 17, (5), 1155-1170.

[71] DeWeerd, W., Glatz, J.P., Malmbeck, R., Römer, K., Serrano-Purroy, D., Sätmark, B. PARTNEW (second half-yearly report): New solvent extraction processes for minor actinides. **2001**.

[72] Geist, A., Hill, C., Modolo, G., Foreman, M., Weigl, M., Gompper, K., Hudson, M.J. 6,6'-bis (5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-benzo-1,2,4-triazin-3-yl) 2,2'-bipyridine, an effective extracting agent for the separation of americium(III) and curium(III) from the lanthanides. *Solvent Extraction and Ion Exchange.* **2006**, 24, (4), 463-483.

[73] Miguirditchian, M., Baron, P., Séparation groupée des actinides à partir d'une phase aqueuse fortement acide, utilisant un extractant solvatant en milieu relargant, *Brevet* FR2907346, **2008**.

[74] Hérès, X., Miguirditchian, M., Baron, P., Chareyre, L., Séparation groupée des actinides à partir d'une phase aqueuse fortement acide, *Brevet* WO2007118904, **2007**.

[75] Aneheim, E., Ekberg, C., Fermvik, A., Foreman, M.R.S., Retegan, T., Skarnemark, G. A TBP/BTBP-based GANEX Separation Process. Part 1: Feasibility. *Solvent Extraction and Ion Exchange.* **2010**, 28, (4), 437-458.

[76] Cordier, P.-Y. Séparation par extraction liquide-liquide des actinides(III) de lanthanides(III) par de nouvelles molécules : les picolinamides. *Thèse de doctorat*, Université Blaise Pascal, Clermont Ferrand II, **1997**

[77] Cuillerdier, C., Musikas, C., Process for the selective extraction of actinides(III) by means of nitrogenous heterocyclic substituant amides, *Brevet* WO93/11113, **1993**.

[78] Alyapyshev, M.Y., Babain, V.A., Smirnov, I.V. Extractive properties of synergistic mixtures of dipicolinic acid diamides and chlorinated cobalt dicarbollide. *Radiochemistry.* **2004**, 46, (3), 270-271.

[79] Makrlik, E., Vanura, P., Selucky, P., Babain, V.A., Smirnov, I.V. Extractive distribution of microamounts of europium and americium in the two phase water - HCl - nitrobenzene - N,N,N',N'-tetraethyl-2,6-dipicolinamide - hydrogen dicarbollylcobaltate system. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.* **2009**, 279, (3), 743-747.

[80] Romanovskiy, V.N., Babain, V.A., Alyapyshev, M.Y., Smirnov, I.V., Herbst, R.S., Law, J.D., Todd, T.A. Radionuclide extraction by 2,6-pyridinedicarboxylamide derivatives and chlorinated cobalt dicarbollide. *Separation Science and Technology.* **2006**, 41, (10), 2111-2127.

[81] Babain, V.A., Alyapyshev, M.Y., Kiseleva, R.N. Metal extraction by N,N'-dialkyl-N,N'-diaryl-dipicolinamides from nitric acid solutions. *Radiochimica Acta.* **2007**, 95, (4), 217-223.

[82] Babain, V.A., Alyapyshev, M.Y., Smirnov, I.V., Shadrin, A.Y. Extraction of Am and Eu with N,N'-substituted Pyridine-2,6-dicarboxamides in fluorinated diluents. *Radiochemistry.* **2006**, 48, (4), 369-373.

[83] Paulenova, A., Alyapyshev, M.Y., Babain, V.A., Herbst, R.S., Law, J.D. Extraction of lanthanides with diamides of dipicolinic acid from nitric acid solutions. I. *Separation Science and Technology.* **2008**, 43, (9-10), 2606-2618.

[84] Yaita, T., Shiwaku, H., Suzuki, S., Okamoto, Y., Method for selective separation of trivalent and tetravalent actinoids from trivalent lanthanoide using donor-type extracting agent having functionnal group carrying active oxygen and nitrogen atoms, *Brevet* WO2008/081814, **2008**.

[85] Alyapyshev, M., Babain, V., Borisova, N., Eliseev, I., Kirsanov, D., Kostin, A., Legin, A., Reshetova, M., Smirnova, Z. 2,2'-Dipyridyl-6,6'-dicarboxylic acid diamides: Synthesis, complexation and extraction properties. *Polyhedron.* **2010**, 29, (8), 1998-2005.

[86] Alyapyshev, M.Y., Babain, V.A., Borisova, N.E., Kiseleva, R.N., Safronov, D.V., Reshetova, M.D. New systems based on 2,2'-dipyridyl-6,6'-dicarboxylic acid diamides for Am-Eu separation. *Mendeleev Communications.* **2008**, 18, (6), 336-337.

[87] Marie, C., Miguirditchian, M., Bisson, J., Guillaneux, D., Dubreuil, D., Compounds suitable for use as actinide ligands, synthesis and uses thereof, *Brevet* WO2011009814, **2011**.

[88] Marie, C., Miguirditchian, M., Guillaneux, D., Bisson, J., Pipelier, M., Dubreuil, D. New Bitopic Ligands for the Group Actinide Separation by Solvent Extraction. *Solvent Extraction and Ion Exchange.* **2011**, 29, (2), 292-315.

[89] Bencini, A., Lippolis, V. 1,10-Phenanthroline: A versatile building block for the construction of ligands for various purposes. *Coordination Chemistry Reviews.* **2010**, 254, (17-18), 2096-2180.

[90] Lewis, F.W., Harwood, L.M., Hudson, M.J., Drew, M.G.B., Desreux, J.F., Vidick, G., Bouslimani, N., Modolo, G., Wilden, A., Sypula, M., Vu, T.H., Simonin, J.P. Highly Efficient Separation of Actinides from Lanthanides by a Phenanthroline-Derived Bis-triazine Ligand. *Journal of the American Chemical Society.* **2011**, 133, (33), 13093-13102.

[91] Armaroli, N. Photoactive mono- and polynuclear Cu(I)-phenanthrolines. A viable alternative to Ru(II)-polypyridines? *Chemical Society Reviews.* **2001**, 30, (2), 113-124.

[92] Barbieri, A., Accorsi, G., Armaroli, N. Luminescent complexes beyond the platinum group: the d(10) avenue. *Chemical Communications.* **2008**, (19), 2185-2193.

[93] Leonard, J.P., Nolan, C.B., Stomeo, F., Gunnlaugsson, T. Photochemistry and photophysics of coordination compounds: Lanthanides. *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds II*. Springer. **2007**, (281) 1-43.

[94] Schmittel, M., Michel, C., Liu, S.X., Schildbach, D., Fenske, D. New sterically encumbered 2,9-diarylphenanthrolines for the selective formation of heteroleptic bis(phenanthroline)copper(I) complexes. *European Journal of Inorganic Chemistry.* **2001**, (5), 1155-1166.

[95] Zong, R.F., Thummel, R.P. 2,9-di-(2'-pyridyl)-1,10-phenanthroline: A tetradentate ligand for Ru(II). *Journal of the American Chemical Society.* **2004**, 126, (35), 10800-10801.

[96] Zong, R., Zhang, G., Eliseeva, S.V., Bunzli, J.C.G., Thummel, R.P. Eu(III) Complexes of Tetradentate Ligands Related to 2,9-Di(pyrid-2'-yl)-1,10-phenanthroline and 2,2'-Bi-1,10-phenanthroline. *Inorganic Chemistry.* **2010**, 49, (10), 4657-4664.

[97] Cockrell, G.M., Zhang, G., VanDerveer, D.G., Thummel, R.P., Hancock, R.D. Enhanced metal ion selectivity of 2,9-di-(pyrid-2-yl)-1,10-phenanthroline and its use as a fluorescent sensor for cadmium(II). *Journal of the American Chemical Society.* **2008**, 130, (4), 1420-1430.

[98] Amico, D.B.D., Calderazzo, F., Curiardi, M., Labella, L., Marchetti, F. Bis-qtpy (qtpy-2,2':6',2":6",2'"-quaterpyridine) metal complexes, $[M(qtpy)^{2}]_{2+}$. *Inorganic Chemistry.* **2004**, 43, (17), 5459-5465.

[99] Constable, E.C., Cathey, C.J., Hannon, M.J., Tocher, D.A., Walker, J.V., Ward, M.D. Heteroleptic ruthenium complexes containing 2,2':6',2":6",2'":6'",2""-quinquepyridine (qpy) and its derivatives. *Polyhedron.* **1998**, 18, (1-2), 159-173.

[100] Hamilton, J.M., Anhorn, M.J., Oscarson, K.A., Reibenspies, J.H., Hancock, R.D. Complexation of Metal Ions, Including Alkali-Earth and Lanthanide(III) Ions, in Aqueous Solution by the Ligand 2,2',6',2''-Terpyridyl. *Inorganic Chemistry.* **2011**, 50, (7), 2764-2770.

[101] Hancock, R.D., Melton, D.L., Harrington, J.M., McDonald, F.C., Gephart, R.T., Boone, L.L., Jones, S.B., Dean, N.E., Whitehead, J.R., Cockrell, G.M. Metal ion recognition in aqueous solution by highly preorganized non-macrocyclic ligands. *Coordination Chemistry Reviews.* **2007**, 251, (13-14), 1678-1689.

[102] Gephart, R.T., Williams, N.J., Reibenspies, J.H., De Sousa, A.S., Hancock, R.D. Complexation of Metal Ions of Higher Charge by the Highly Preorganized Tetradentate Ligand 2,9-Bis(hydroxymethyl)-1,10-Phenanthroline. A Crystallographic and Thermodynamic Study. *Inorganic Chemistry.* **2009**, 48, (17), 8201-8209.

[103] Hamilton, J.M., Whitehead, J.R., Williams, N.J., El Ojaimi, M., Thummel, R.P., Hancock, R.D. Metal Ion Complexing Properties of Dipyridoacridine, a Highly Preorganized Tridentate Homologue of 1,10-Phenanthroline. *Inorganic Chemistry.* **2011**, 50, (8), 3785-3790.

[104] Hu, Y.Z., Wilson, M.H., Zong, R.F., Bonnefous, C., McMillin, D.R., Thummel, R.P. A luminescent Pt(II) complex with a terpyridine-like ligand involving a six-membered chelate ring. *Dalton Transactions.* **2005**, (2), 354-358.

[105] Moore, J.J., Nash, J.J., Fanwick, P.E., McMillin, D.R. A superior polypyridine ligand for platinum(II) lumaphors . Methyl Substituents with a large stereoelectronic influence. *Inorganic Chemistry.* **2002**, 41, (24), 6387-6396.

[106] Hung, C.Y., Wang, T.L., Jang, Y.C., Kim, W.Y., Schmehl, R.H., Thummel, R.P. Dipyrido 4,3-b;5,6-b acridine derivatives and their ruthenium(II) complexes. *Inorganic Chemistry.* **1996**, 35, (20), 5953-5956.

[107] Chen, H.Y., Tagore, R., Das, S., Incarvito, C., Faller, J.W., Crabtree, R.H., Brudvig, G.W. General synthesis of di-mu-oxo dimanganese complexes as functional models for the oxygen evolving complex of photosystem II. *Inorganic Chemistry.* **2005**, 44, (21), 7661-7670.

[108] Le Marois, G. Complexes en solution de l'*o*-phénanthroline avec les ions des éléments 4f et 5f aux valences II, III, V, VI. *Thèse de doctorat*, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, **1979**

[109] Medlycott, E.A., Hanan, G.S., Abedin, T.S.M., Thompson, L.K. The effect of steric hindrance on the Fe(II) complexes of triazine-containing ligands. *Polyhedron.* **2008**, 27, (2), 493-501.

[110] Glaser, T., Lugger, T., Frohlich, R. Synthesis, crystal structures, and magnetic properties of a mono- and a dinuclear copper(II) complex of the 2,4,6-tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazine ligand. *European Journal of Inorganic Chemistry.* **2004**, (2), 394-400.

[111] Nastasi, F., Loiseau, F., Campagna, S., Medlycott, E.A., Santoni, M.P., Hanan, G.S. Synthesis and photophysical properties of naphthyl-, phenanthryl-, and pyrenyl-appended bis(pyridyl) triazine ligands and their Zn(II) and Ru(II) complexes. *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie.* **2009**, 87, (1), 254-263.

[112] Polson, M.I.J., Medlycott, E.A., Hanan, G.S., Mikelsons, L., Taylor, N.L., Watanabe, M., Tanaka, Y., Loiseau, F., Passalacqua, R., Campagna, S. Ruthenium complexes of easily accessible tridentate ligands based on the 2-aryl-4,6-bis(2-pyridyl)-s-triazine motif: Absorption spectra, luminescence properties, and redox behavior. *Chemistry-a European Journal.* **2004**, 10, (15), 3640-3648.

[113] Polson, M.I.J., Taylor, N.J., Hanan, G.S. Facile syntheses of tridentate ligands for room-temperature luminescence in ruthenium complexes. *Chemical Communications.* **2002**, (13), 1356-1357.

[114] Shao, P., Li, Y.J., Sun, W.F. Platinum(II) 2,4-di(2'-pyridyl)-6-(p-tolyl)-1,3,5-triazine complexes: Synthesis and photophysics. *Organometallics.* **2008**, 27, (12), 2743-2749.

[115] De Silva, C.R., Maeyer, J.R., Dawson, A., Zheng, Z.P. Adducts of lanthanide beta-diketonates with 2,4,6-tri(2-pyridyl)-1,3,5-triazine: Synthesis, structural characterization, and photoluminescence studies. *Polyhedron.* **2007**, 26, (6), 1229-1238.

[116] De Silva, C.R., Wang, R.Y., Zheng, Z.P. Highly luminescent Eu(III) complexes with 2,4,6-tri(2-pyridyl)-1,3,5-triazine ligand: Synthesis, structural characterization, and photoluminescence studies. *Polyhedron.* **2006**, 25, (17), 3449-3455.

[117] Thummel, R.P. The application of Friedländer and Fischer methodologies to the synthesis of organized polyaza cavities. *Synlett.* **1992**, (1), 1-12.

[118] Thummel, R.P., Chi-Ying, H., Tie-Lin, W., Zhiqiang, S. A Friedländer approach to novel 1,10-phenanthrolines and their use as ligands for Ru(II) and Cu(I). *Tetrahedron.* **1994**, 50, (36), 10685-10692.

[119] Oshige, E.S., Jones, P.B. Photoactivated artificial metalloesterases. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry.* **2007**, 192, (2-3), 142-151.

[120] Dietrich-Buchecker, C.O., Nierengarten, J.F., Sauvage, J.P., Armaroli, N., Balzani, V., Decola, L. Dicopper(I) Trefoil Knots and Related Unknotted Molecular-Systems - Influence of Ring Size and Structural Factors on Their Synthesis and Electrochemical and Excited-State Properties. *Journal of the American Chemical Society.* **1993**, 115, (24), 11237-11244.

[121] Dietrich-Buchecker, C., Colasson, B., Fujita, M., Hori, A., Geum, N., Sakamoto, S., Yamaguchi, K., Sauvage, J.P. Quantitative formation of [2]catenanes using copper(I) and palladium(II) as templating and assembling centers: The entwining route and the threading approach. *Journal of the American Chemical Society.* **2003**, 125, (19), 5717-5725.

[122] Zhang, G., Zong, R., Tseng, H.W., Thummel, R.P. Ru(II) complexes of tetradentate ligands related to 2,9-di(pyrid-2'-yl)-1,10-phenanthroline. *Inorganic Chemistry.* **2008**, 47, (3), 990-998.

[123] Yamada, M., Nakamura, Y., Kuroda, S., Shimao, I. Synthesis of 2,9-dichloro-1,10-phenanthroline from *N*,*N'*-annelated phenanthrolinediones. *Bulletin of the chemical society of Japan.* **1990**, 63, (9), 2710-2712.

[124] Petitjean, A., Kyritsakas, N., Lehn, J.M. Ion-Triggered Multistate Molecular Switching Device Based on Regioselective Coordination-Controlled Ion Binding. *Chemistry-a European Journal.* **2005**, 11, (23), 6818-6828.

[125] Schubert, U.S., Eschbaumer, C., Heller, M. Stille-Type Cross-Coupling - An efficient Way to Various Symmetrically and unsymmetrically Substituted Methyl-Bipyridines : Towar New ATRP Catalysts. *Organic Letters.* **2000**, 2, (21), 3373-3376.

[126] Cooper, G.H., Rickard, R.L. Improved Procedure for Oxidation of 5-Nitro-2-Methylpyridine to 5-Nitropyridine-2-Carboxylic Acid (5-Nitro-Alpha-Picolinic Acid). *Synthesis-International Journal of Methods in Synthetic Organic Chemistry.* **1971**, (1), 31.

[127] Adamczyk, M., Akireddy, S.R., Reddy, R.E. Nonproteinogenic amino acids: an efficient asymmetric synthesis of (S)-(-)-acromelobic acid and (S)-(-)-acromelobinic acid. *Tetrahedron.* **2002**, 58, (34), 6951-6963.

[128] Kaczmarek, L., Zagrodzki, B., Kamienski, B., Pietrzak, M., Schilf, W., Les, A. Synthesis and NMR study of new derivatives of [2,2'-bipyridyl)-3,3'-diol and [2,2'-bipyridyl]-3-ol. *Journal of Molecular Structure.* **2000**, 553, 61-72.

[129] Kleigrewe, N., Steffen, W., Blomker, T., Kehr, G., Frohlich, R., Wibbeling, B., Erker, G., Wasilke, J.C., Wu, G., Bazan, G.C. Chelate bis(imino)pyridine cobalt complexes: Synthesis, reduction, and evidence for the generation of ethene polymerization catalysts by Li^+ cation activation. *Journal of the American Chemical Society.* **2005**, 127, (40), 13955-13968.

[130] Potts, K.T., Winslow, P.A. Synthesis of 4-Methyl, 5-Methyl, and 6-Methyl-2,2'-Bipyridinyls. *Journal of Organic Chemistry.* **1985**, 50, (25), 5405-5409.

[131] Carpino, L.A., El-Faham, A. Efficiency in Peptide Coupling: 1-Hydroxy-7-azabenzotriazole vs 3,4-Dihydro-3-oxo-benzotriazine. *Journal of Organic Chemistry.* **1995**, 60, 3561-3564.

[132] Menicagli, R., Samaritani, S., Signore, G., Vaglini, F., Dalla Via, L. In Vitro Cytotoxic Activities of 2-Alkyl-4,6-diheteroalkyl-1,3,5-triazines: New Molecules in Anticancer Research. *Journal of Medicinal Chemistry.* **2004**, 47, (19), 4649-4652.

[133] Leriche, P., Piron, F., Ripaud, E., Frère, P., Allain, M., Roncali, J. Star-shaped triazine-tiophene conjugated systems. *Tetrahedron Letters.* **2009**, 50, 5673-5676.

[134] Achelle, S., Ramondec, Y., Marsais, F., Plé, N. Star- and Banana-Shaped Oligomers with a Pyrimidine Core: Synthesis and Light-Emitting Properties. *European Journal of Organic Chemistry.* **2008**, 3129-3140.

[135] Cooke, G., Cremiers de, A., Rotello, V.M., Tarbit, B., Vanderstraeten, P.E. Synthesis of 6-aryl-2,4-diamino-pyrimidines and triazines using palladium catalysed Suzuki cross-coupling reactions *Tetrahedron.* **2001**, 57, 2787-2789.

[136] Janietz, D., Bauer, M. A New Facile Synthesis of 2-Substituted 4,6-Diphenyl-1,3,5-triazines. *Synthesis.* **1993**, 33-34.

[137] Rewcastle, G.W., Shepherd, P.R., Chaussade, C., Denny, W.A., Gamage, S.A., Substituted pyrimidines and triazines and their use in cancer therapy, *Brevet* WO2009/120094, **2009**.

[138] Kuo, G.-H., DeAngelis, A., Emanuel, S., Wang, A., Zhang, Y., Connolly, P.J., Chen, X., Gruninger, R.H., Rugg, C., Fuentes-Pesquera, A., Middleton, S.A., Jolliffe, L., Murray, W.V. Synthesis and Identification of

[1,3,5]Triazine-pyridine Biheteroaryl as a Novel Series of Potent Cyclin-Dependent Kinase Inhibitors. *Journal of Medicinal Chemistry.* **2005**, 48, (14), 4535-4546.

[139] Karapinar, E., Phillips, D.A.S., Taylor, J.A. Reactivity, chemical selectivity and exhaust dyeing properties of dyes possessing a 2-chloro-4-methylthio-*s*-triazinyl reactive group. *Dyes and Pigments.* **2007**, 75, 491-497.

[140] Chakrabarti, J.K., Cockerill, A.F., Davies, G.L.O., Hotten, T.M., Rackham, D.M., Tupper, D.E. *s*-Triazines. Part V. Synthesis and Hydrolytic Stability of 2,4-Dihalogeno-6-heteroaryl-*s*-triazines. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transaction II.* **1974**, 861-865.

[141] Utimoto, K., Sakai, N., Obayashi, M., Nozaki, H. Reaction of Trialkylboranes with 2-bromo-6-lithiopyridine : Stereospecific alkylative Cleavage of Pyridine Ring. *Tetrahedron.* **1976**, 32, 769-771.

[142] Fernando, S.R.L., Maharoof, U.S.M., Deshayes, K.D., Kinstle, T.H., Ogarva, M.Y. A Negative Activation Energy for Luminescence Decay : Specific Solvation Effects on the Emission Properties of Bis(2,2'-bipyridine)-(3,5-dicarboxy-2,2'-bipyridine)ruthenium(II) Chloride. *Journal of the American Chemical Society.* **1996**, 118, 5783-5790.

[143] Bilingsley, K.L., Buchwald, S.L. A General and Efficient Method for the Suzuki-Miyaura Coupling of 2-pyridyl Nucleophiles. *Angewandte Chemie International Edition.* **2008**, 47, 4695-4698.

[144] Hodgson, P.B., Salingue, F.H. The preparation of a stable 2-pyridylboronate and its reactivity in the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction. *Tetrahedron Letters.* **2004**, 45, 685-687.

[145] Jones, N.A., Antoon, J.W., Bowie, A.L., Borak, B.J., Stevens, E.P. Synthesis of 2,2'-Bipyridyl-Type Compounds via the Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction. *Journal of Heterocyclic Chemistry.* **2007**, 44, 363-367.

[146] O'Neill, B.T., Yohannes, D., Bundesmann, M.W., Arnold, E.P. Total Synthesis of (±)-Cytisine. *Organic Letters.* **2000**, 2, (26), 4201-4204.

[147] Mahan, J.E., Turk, S.D., Polymerization of Aromatic Nitriles, *Brevet* US2598811, **1952**.

[148] Case, F.H., Koft, E. The Synthesis of Certain Substituted 1,3,5-Triazines Containing the Ferroin Group. *Journal of the American Chemical Society.* **1959**, 81, (4), 905-906.

[149] Case, F.H. Preparation of Triazines Related to 6-Cyano-2,2'-Bipyridine. *Journal of Organic Chemistry.* **1966**, 31, (7), 2398-2400.

[150] Russell, P.B., Hitchings, G.H. The Reaction of Aromatic Nitriles with Guanidine. *Journal of the American Chemical Society.* **1950**, 72, (11), 4922-4925.

[151] Wieprecht, T., Dubs, M.-J., Schlingloff, G., Use of metal complexes having bispyridylpyrimidine or bispyridyltriazine ligands as catalysts for reactions with peroxy compounds for bleaching coloured stains on hard surfaces, *Brevet* WO2005/105303, **2005**.

[152] Medlycott, E.A., Hanan, G.S. Minimal structural reorganisation in the electrochemical oxidation of a dinuclear, double helical Cu(I) complex of a triazine-based pentadentate ligand. *Chemical Communications.* **2007**, (46), 4884-4886.

[153] Mayer, H., Hamprecht, G., Verfahren zur Herstellung von 6-Trifluoromethyl-1,3,5-triazinen, *Brevet* EP0482477, **1992**.

[154] Mayer, H., Hamprecht, G., Verfahren zur Herstellung von Derivaten des 6-Trifluoromethyl-1,3,5-Triazins, *Brevet* DE4139624, **1993**.

[155] Riebel, H.-J., Lehr, S., Stelzer, U., Watanabe, Y., Dollinger, M., Seishi, I., Goto, T., Yanagi, A., Substituted 2,4-diamino-1,3,5-Triazines as Herbicides, *Brevet* WO98/15536, **1998**.

[156] Schäfer, B., Mayer, H., Verfahren zur Herstellung Unsymmetrisch Substitutiert Triazine, *Brevet* DE4335497, **1995**.

[157] Stamford, P.G.A., Schaefer, F.C., 2,4,6-trisubstituted-*s*-triazine and process for preparing same, *Brevet* US3169963, **1965**.

[158] Slee, D.H., Chen, Y., Zhang, X.H., Moorjani, M., Lanier, M.C., Lin, E., Rueter, J.K., Williams, J.P., Lechner, S.M., Markison, S., Malany, S., Santos, M., Gross, R.S., Jalali, K., Sai, Y., Zuo, Z.Y., Yang, C., Castro-Palomino, J.C., Crespo, M.I., Prat, M., Gual, S., Diaz, J.L., Saunders, J. 2-amino-N-pyrimidin-4-ylacetamides as A(2A) receptor antagonists: 1. Structure-activity relationships and optimization of heterocyclic substituents. *Journal of Medicinal Chemistry.* **2008**, 51, (6), 1719-1729.

[159] Funasaka, S., Mukaiyama, T. A Versatil, Practical, and Inexpensive Reagent, Pyridine-3-Carboxylic Anhydride (3-PCA), for condensation reactions. *Bulletin of the chemical society of Japan.* **2008**, 81, (1), 148-159.

[160] Goh, S.L., Francis, M.B., Fréchet, J.M.J. Self-Assembled oligonucleotide-polyester dendrimers. *Chemical Communications.* **2002**, 24, 2954-2955.

[161] Kocz, R., Roestamadji, J., Mobashery, S. A Convenient Triphosgene Mediated Synthesis of Symmetric Carboxylic Acid Anhydride. *Journal of Organic Chemistry.* **1994**, 59, 2913-2914.

[162] Uttamchandani, M., Walsh, D.P., Khersonsky, S.M., Huang, X., Yao, S.Q., Chang, Y.-T. Microarrays of Tagged Combinatorial Triazine Libraries in the Discovery of Small-Molecule Ligands o Human IgG. *Journal of Combinatorial Chemistry.* **2004**, 6, 862-868.

[163] Melato, S., Prosperi, D., Coghi, P., Basilico, N., Monti, D. A combinatorial Approach to 2,4,6-Trisubstituted Triazines with Potent Antimalarial Activity: Combining Conventional Synthesis and Microwave-Assistance. *Chemistry: Medicinal Chemistry.* **2008**, 3, 873-876.

[164] Hayashi, M., Yamasaki, T., Kobayashi, Y., Imai, Y., Watanabe, Y. Selective Synthesis of Mono- and Diphosphanyltriazines as Novel Ligands for Transition Metal Catalysts. *European Journal of Organic Chemistry.* **2009**, 4956-4962.

[165] Alfonso, C.A.M., Lourenço, N.M.T., Rosatella, A.d.A. Synthesis of 2,4,6-Tri-Substituted-1,3,5-Triazines. *Molecules.* **2006**, 11, 81-102.

[166] Robins, R.K., Revankar, G.R., O'Brien, D.E., Springer, R.H., Novinson, T., Albert, A., Senga, K., Miller, J.P., Streeter, D.G. Purine Analog Inhibitors of Xanthine Oxidase - Structure Activity Realtionships Proposes Binding of the Molybdenum Cofactor. *Journal of Heterocyclic Chemistry.* **1985**, 22, 601-634.

[167] Bergbreiter, D.E., Ortiz-Acosta, D. Recyclable polyisobutylene-supported pyridyl N-oxide allylation catalysts. *Tetrahedron Letters.* **2008**, 49, 5608-5610.

[168] Fife, W.K. Regioselective Cyanation of Pyridine-1-oxides with Trimethylsilanecarbonitrile : A modified Reissert-Henze Reaction. *Journal of Organic Chemistry.* **1983**, 48, 1375-1377.

[169] Marie, C. Synthèse et évaluation de nouvelles molécules polyfonctionnelles pour la séparation groupée des actinides. *Thèse de doctorat*, Université Nantes, **2009**

[170] Bellamy, L.J. *The infrared spectra of complex molecules*. Ed. Chapman and Hall. Springer, **1975**.

[171] Borba, A., Gomez-Zavaglia, A., Fausto, R. Molecular structure, vibrational spectra, quantum chemical calculations and photochemistry of picolinamide and isonicotinamide isolated in cryogenic inert matrixes and in the neat low-temperature solid phases. *Journal of Physical Chemistry A.* **2008**, 112, (1), 45-57.

[172] Ito, M., Hata, N. Infrared and Raman Spectra of Pyridine N-Oxide. *Bulletin of the chemical society of Japan.* **1955**, 28, (5), 353-355.

[173] Sinha, S.P. 2,2'-Dipyridyl complexes of rare earths I: Preparation, infra-red and some other spectroscopic data. *Spectrochimica Acta.* **1964**, 20, (5), 879-886.

[174] Ak, M., Toppare, L. Synthesis of star-shaped pyrrole and thiophene functionalized monomers and optoelectrochemical properties of corresponding copolymers. *Materials Chemistry and Physics.* **2009**, 114, (2-3), 789-794.

[175] Yu, G.P., Liu, C., Zhou, H.X., Wang, J.Y., Lin, E.C., Jian, X.G. Synthesis and characterization of soluble copoly(arylene ether sulfone phenyl-s-triazine)s containing phthalazinone moieties in the main chain. *Polymer.* **2009**, 50, (19), 4520-4528.

[176] Zheng, C., Ren, H.J., Cui, Z.F., Chen, F.H., Hong, G.Y. Synthesis and characterization of nano-scale Terbium (III)-trimesic acid (TMA)-1,10-phenanthroline(phen) luminescent complex. *Journal of Alloys and Compounds.* **2009**, 477, (1-2), 333-336.

[177] Topping, G. Infra-red assigments and force constants in metal-nitrato complexes. *Spectrochimica Acta.* **1965**, 21, (10), 1743-1751.

[178] Hester, R.E., Grossman, W.E. Vibrational analysis of bidentate nitrate and carbonate complexes. *Inorganic Chemistry.* **1966**, 5, (8), 1308-1312.

[179] Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Montgomery, J., Vreven, J.A.T., Kudin, K.N., Burant, J.C., Millam, J.M., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J.E.,

Hratchian, H.P., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Ayala, P.Y., Morokuma, K., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Zakrzewski, V.G., Dapprich, S., Daniels, A.D., Strain, M.C., Farkas, O., Malick, D.K., Rabuck, A.D., Raghavachari, K., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cui, Q., Baboul, A.G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B.B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R.L., Fox, D.J., Keith, T., Al-Laham, M.A., Peng, C.Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P.M.W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M.W., Gonzales, C., Pople, J.A. *Gaussian 03, Revision D.02*. Gaussian, Inc. : Wallingford CT, **2004**.

[180] Moritz, A., Cao, X., Dolg, M. Quasirelativistic energy-consistent 5f-in-core pseudopotentials for divalent and tetravalent actinide elements. *Theoretical Chemistry Accounts.* **2007**, 118, (5-6), 845-854.

[181] Dolg, M., Stoll, H., Savin, A., Preuss, H. Energy adjusted pseudopotentials for the rare-earth elements. *Theoretica Chimica Acta.* **1989**, 75, (3), 173-194.

[182] Cao, X.Y., Dolg, M., Stoll, H. Valence basis sets for relativistic energy-consistent small-core actinide pseudopotentials. *Journal of Chemical Physics.* **2003**, 118, (2), 487-496.

[183] Cao, X.Y., Dolg, M. Segmented contraction scheme for small-core lanthanide pseudopotential basis sets. *Journal of Molecular Structure-Theochem.* **2002**, 581, 139-147.

[184] Kuchle, W., Dolg, M., Stoll, H., Preuss, H. Energy-adjusted Pseudopotentials for the Actinides - Parameter Sets and Test Calculations for Thorium and Thorium Monoxide. *Journal of Chemical Physics.* **1994**, 100, (10), 7535-7542.

[185] Glendening, E.D., Badenhoop, J.K., Reed, A.E., Carpenter, J.E., Bohmann, J.A., Morales, C.M., F., W. *NBO 5.0.* University of Wisconsin, **2001**.

[186] Ramalingam, S., Periandy, S., Govindarajan, M., Mohan, S. FT-IR and FT-Raman vibrational spectra and molecular structure investigation of nicotinamide: A combined experimental and theoretical study. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* **2010**, 75, (5), 1552-1558.

[187] Arjunan, V., Rani, T., Mohan, S. Spectroscopic and quantum chemical electronic structure investigations of 2-(trifluoromethyl)aniline and 3-(trifluoromethyl)aniline. *Journal of Molecular Structure.* **2011**, 994, (1-3), 179-193.

[188] Scott, A.P., Radom, L. Harmonic vibrational frequencies: An evaluation of Hartree-Fock, Moller-Plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors. *Journal of Physical Chemistry.* **1996**, 100, (41), 16502-16513.

[189] Miguirditchian, M. Etude thermodynamique de la complexation des ions actinide(III) et lanthanide(III) par des ligands polyazotés en milieu homogène. *Thèse de doctorat*, Université Paris XI Orsay, **2004**

[190] Wang, H.J., Agnes, G.R. Kinetically labile equilibrium shifts induced by the electrospray process. *Analytical Chemistry.* **1999**, 71, (19), 4166-4172.

[191] Wang, H.J., Agnes, G.R. Evaluation of electrospray mass spectrometry as a technique for quantitative analysis of kinetically labile solution species. *Analytical Chemistry.* **1999**, 71, (17), 3785-3792.

[192] Colette, S., Amekraz, B., Madic, C., Berthon, L., Cote, G., Moulin, C. Trivalent lanthanide interactions with a terdentate bis(dialkyltriazinyl)pyridine ligand studied by electrospray ionization mass spectrometry. *Inorganic Chemistry.* **2003**, 42, (7), 2215-2226.

[193] Lyapchenko, N., Schroeder, G. Energy-resolved in-source collisionally induced dissociation for the evaluation of the relative stability of noncovalent complexes in the gas phase. *Rapid Communications in Mass Spectrometry.* **2005**, 19, (23), 3517-3522.

[194] Francis, A.J., Dodge, C.J., Gillow, J.B. Biotransformation of plutonium complexed with citric acid. *Radiochimica Acta.* **2006**, 94, (9-11), 731-737.

[195] Walther, C., Rothe, J., Brendebach, B., Fuss, M., Altmaier, M., Marquardt, C.M., Buechner, S., Cho, H.R., Yun, J.I., Seibert, A. New insights in the formation processes of Pu(IV) colloids. *Radiochimica Acta.* **2009**, 97, (4-5), 199-207.

[196] Lemire, R.J., Fuger, J., Nitsche, H., Potter, P., Rand, M.H., Rydberg, J., Spahiu, K., Sullivan, J.C., Ullman, W.J., Vitorge, P., Warner, H. *Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium*. Elsevier, **2001**.

[197] Sinha, S.P. Investigations on rare earth terpyridyl system. I. Preparation spectroscopic studies of terpyridyl complexes of lighter lanthanides. *Zeitschrift Fur Naturforschung Part a-Astrophysik Physik Und Physikalische Chemie.* **1965**, A 20, (4), 552-560.

[198] Gans, P., Sabatini, A., Vacca, A. Investigation of equilibria in solution. Determination of equilibrium constants with the HYPERQUAD suite of programs. *Talanta.* **1996**, 43, (10), 1739-1753.

[199] Marie, C., Miguirditchian, M., Guillaumont, D., Tosseng, A., Berthon, C., Guilbaud, P., Duvail, M., Bisson, J., Guillaneux, D., Pipelier, M., Dubreuil, D. Complexation of Lanthanides(III), Americium(III), and Uranium(VI) with Bitopic N,O Ligands: an Experimental and Theoretical Study. *Inorganic Chemistry.* **2011**, 50, (14), 6557-6566.

[200] Borowiak-Resterna, A., Szymanowski, J., Voelkel, A. Structure and nitrogen basicity of pyridine metal extractants. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.* **1996**, 208, (1), 75-86.

[201] Rived, F., Roses, M., Bosch, E. Dissociation constants of neutral and charged acids in methyl alcohol. The acid strength resolution. *Analytica Chimica Acta.* **1998**, 374, (2-3), 309-324.

[202] Rived, F., Canals, I., Bosch, E., Roses, M. Acidity in methanol-water. *Analytica Chimica Acta.* **2001**, 439, (2), 315-333.

[203] Petit, L., Borel, A., Daul, C., Maldivi, P., Adamo, C. A theoretical characterization of covalency in rare earth complexes through their absorption electronic properties: f-f transitions. *Inorganic Chemistry.* **2006**, 45, (18), 7382-7388.

[204] Vu, T.H. Etude par spectrométrie de fluorescence de la solvatation et de la complexation des ions Eu(III) et Cm(III) en milieu octanol et à l'interface avec l'eau. *Thèse de doctorat*, Université Louis Pasteur, Strasbourg, **2008**

[205] Matsika, S., Pitzer, R.M., Reed, D.T. Intensities in the spectra of actinyl ions. *Journal of Physical Chemistry A.* **2000**, 104, (51), 11983-11992.

[206] Tian, G.X., Xu, J.D., Rao, L.F. Optical absorption and structure of a highly symmetrical neptunium(V) diamide complex. *Angewandte Chemie-International Edition.* **2005**, 44, (38), 6200-6203.

[207] Kabachnik, M.I., Myasoedov, B.F., Mastryukova, T.A., Polikarpov, Y.M., Chmutova, M.K., Nesterova, N.P. Correlation analysis of "arylic strengthening" of the extraction capacity of bidentate organophosphorus extractants. *Russian Chemical Bulletin.* **1996**, 45, (11), 2484-2490.

[208] Sudarushkin, S.K., Morgalyuk, V.P., Tananaev, I.G., Gribov, L.A., Myasoedov, B.F. Dependence of the extraction capacity of neutral bidentate organophosphorus compounds on their structure: a quantum chemical study. *Russian Chemical Bulletin.* **2006**, 55, (4), 632-638.

[209] Turanov, A.N., Karandashev, V.K., Fedoseev, A.M., Rodygina, N.I., Baulin, V.E. Effect of the structure of -*o*-methyleneoxyphenyldiphosphine dioxides on their extractive power and selectivity in nitric acid solutions. *Radiochemistry.* **2005**, 47, (2), 177-180.

[210] Turanov, A.N., Karandashev, V.K., Yarkevich, A.N., Safronova, Z.V. Extraction of Am(III) and Eu(III) from nitric acid solutions with bidentate neutral organophosphorus compounds. *Radiochemistry.* **2003**, 45, (4), 353-357.

[211] Merrill, D., Hancock, R.D. Metal ion selectivities of the highly preorganized tetradentate ligand 1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxamide with lanthanide(III) ions and some actinide ions. *Radiochimica Acta.* **2011**, 99, (3), 161-166.

[212] Budantseva, N.A., Andreev, G.B., Fedoseev, A.M., Antipin, M.Y., Krupa, J.C. Synthesis and the crystal structure of aqua-dioxo-nitrato-(2,2',6',2''-terpyridine)-neptunium(V) $[NpO_2(NO_3)(Terpy)(H_2O)]$. *Crystallography Reports.* **2003**, 48, (1), 58-60.

[213] Nilsson, M., Nash, K.L. Review article: A review of the development and operational characteristics of the TALSPEAK process. *Solvent Extraction and Ion Exchange.* **2007**, 25, (6), 665-701.

[214] Berthon, L., Testard, F., Martinet, L., Zemb, T., Madic, C. Influence of the extracted solute on the aggregation of malonamide extractant in organic phases: Consequences for phase stability. *Comptes Rendus Chimie.* **2010**, 13, (10), 1326-1334.

[215] Prabhu, D.R., Mahajan, G.R., Nair, G.M. Di(2-ethyl hexyl)butyramide and di(2-ethyl hexyl)isobutyramide as extractants for uranium(VI) and plutonium(IV). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.* **1997**, 224, (1-2), 113-117.

[216] Geist, A. Extraction of Nitric Acid into Alcohol: Kerosene Mixtures. *Solvent Extraction and Ion Exchange.* **2010**, 28, (5), 596-607.

[217] Mahajan, G.R., Prabhu, D.R., Manchanda, V.K., Badheka, L.P. Substituted malonamides as extractants for partitioning of actinides from nuclear waste solutions. *Waste Management.* **1998**, 18, (2), 125-133.

[218] Foreman, M., Hudson, M.J., Geist, A., Madic, C., Weigl, M. An investigation into the extraction of americium(III), lanthanides and D-block metals by 6,6'-bis-(5,6-dipentyl-1,2,4 triazin-3-yl)-2,2'-bipyridinyl(C_5-BTBP). *Solvent Extraction and Ion Exchange.* **2005**, 23, (5), 645-662.

[219] Retegan, T., Ekberg, C., Dubois, I., Fermvik, A., Skarnemark, G., Wass, T.J. Extraction of actinides with different 6,60-bis(5,6-dialkyl- 1,2,4 -triazin-3-yl) 2,20 -bipyridines (BTBPs). *Solvent Extraction and Ion Exchange.* **2007**, 25, (4), 417-431.

[220] Mathur, J.N. Synergism of trivalent actinides and lanthanides. *Solvent Extraction and Ion Exchange*. **1983**, 1, (2), 349-412.

[221] Dam, H.H., Reinhoudt, D.N., Verboom, W. Multicoordinate ligands for actinide/lanthanide separations. *Chemical Society Reviews.* **2007**, 36, (2), 367-377.

[222] Modolo, G., Kluxen, P., Geist, A. Demonstration of the LUCA process for the separation of americium(III) from curium(III), californium(III), and lanthanides(III) in acidic solution using a synergistic mixture of bis(chlorophenyl)dithiophosphinic acid and tris(2-ethylhexyl)phosphate. *Radiochimica Acta.* **2010**, 98, (4), 193-201.

[223] Hérès, X., Baron, P., Augmentation du facteur de séparation antre l'américium et le curium et/ou entre des lanthanides dans une opération d'extraction liquide-liquide, *Brevet* FR2948384, **2011**.

[224] Bisson, J., Charbonnel, M.-C., Boubals, N., Miguirditchian, M., Guillaneux, D., Guillaumont, D., Marie, C., Dubreuil, D., Pipelier, M., Blot, V., Dérivés de la 2,9-dipyridyl-1,10-phénanthroline utiles comme ligands des actinides, leur procédé de synthèse et leurs utilisations, *Demande de brevet français* 11 52835, **2011**.

[225] Perrin, D.D., Amarego, W.L.F. *Purification of Laboratory Chemicals*. Pergamon Press, Oxford. **1988**.

[226] Frey, J., Kraus, T., Heitz, V., Sauvage, J.P. Synthesis of a bis-macrocycle containing two back-to-back rigidly connected 1,10-phenanthroline units as a central core and its incorporation in a handcuff-like catenane. *Chemistry-a European Journal.* **2007**, 13, (27), 7584-7594.

[227] Villacampa, M., Delacuesta, E., Avendano, C. Regioselective synthesis of 1,8-diazaanthracene-9,10-dione by tandem directed ortho-metalation metal-halogen exchange. *Tetrahedron.* **1995**, 51, (4), 1259-1264.

[228] Alderighi, L., Gans, P., Ienco, A., Peters, D., Sabatini, A., Vacca, A. Hyperquad simulation and speciation (HySS): a utility program for the investigation of equilibria involving soluble and partially soluble species. *Coordination Chemistry Reviews.* **1999**, 184, 311-318.

[229] Otwinowski, Z., Minor, W. Processing of X-ray diffraction data collected in oscillation mode. *Macromolecular Crystallography, Pt A*. **1997**, 276, 307-326.

[230] Sheldrick, G.M. A short history of SHELX. *Acta Crystallographica Section A.* **2008**, 64, 112-122.

[231] Janiak, C. A critical account on pi-pi stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions.* **2000**, (21), 3885-3896.

ANNEXE A: LISTE DES ABBREVIATIONS

AAS	« Anomalous Aryl Strengthening »
adptz	2,6-bis-(pyridin-2-yl)-4-amino-1,3,5-triazine
AM	Actinides Mineurs
An	Actinides
ATR	Attenuated Total Reflectant
bipy	2,2'-bipyridine
btbp	6,6'-bis(5,6-dialkyl-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridyl
btp	2,6-bis(1,2,4-triazin-3-yl)pyridine
BTPhen	2,9-bis(5,5,8,8-tetraméthyl-5,6,7,8-tetrahydro-1,2,4-benzotriazin-3-yl)-1,10-phénanthroline
CCD	Anion hexachlorodicarbollylcobaltate
CMPO	Carbamoylméthylphosphine
Cyanex 301	Acide bis(4,4-diméthylpentyl)dithiophosphinique
D2EHDMPA	*N,N*-di(2-éthyl)hexyl-2,2-diméthylpropanamide
DEHiBA	*N,N*-di(2-éthyl)hexyl-2-méthylpropanamide
DFT	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité
DHHA	*N,N*-dihexylhexylamide
DHOA	*N,N*-dihexyloctanamide
DIAMEX	« DIAMide Extraction »
DMDBTDMA	*N,N'*-diméthyl-*N,N'*-dibutyltétradécylmalonamide
DMDOHEMA	*N,N'*-diméthyl-*N,N'*-dioctylhexyléthoxymalonamide
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxide
DOPA	*N,N'*-dioctylpentanamide
DPPA	Diphenyl phosphoryl azide
dptz	dipyridyl-triazine
DRX	Diffraction des Rayons X
DTPA	Acide diéthylènetriaminepentaacétique
dipyphen	2,9-di-(2'-pyridyl)-1,10-phenanthroline
EDC	1-(3-diméthylaminopropyl)-3-éthylcarbodiimide
EDTA	Acide éthylènediaminetétraacétique
ESI-MS	Spectrométrie de Masse à Source d'ionisation Electrospray
ENH	Electrode normale à l'hydrogène

EtPhDPA	*N,N'*-diéthyl-*N,N'*-diphényldipicolinamide
EtPhDPDPA	Acide 2,2'-dipyridinyl-6,6'-dicarboxylique di(*N*-éthyl-*N*-phénylamide)
Et(p)TDPA	*N,N'*-diéthyl-*N,N'*-di(para-tolyl)-picolinamide
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
F-3	*méta*-nitrotrifluorotoluène
FTIR	Fourier Transformed InfraRed spectroscopy
GANEX	« Group Actinide Extraction »
HDEHP	Acide di(2-éthylhexyl)phosphorique
HEDTA	Hydroxyéthyléthylènediaminetriacétique
HOBt	1-Hydroxy-7-azabenzotriazole
HSAB	**«** Hard and Soft Acids and Bases »
ICP-AES	Spectrométrie d'Émission Atomique avec Plasma à Couplage Inductif
ITU	Institut for TransUranium Elements
IEFPCM	Integral Equation Formalism Polarizable Continuum Model
Ln	Lanthanides
***m*-CPBA**	Acide *m*-chloroperbenzoique
Mebtp	2,6-bis(5,6-diméthyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridine
MOx	« Mixed Oxides »
NBO	Natural Bond Orbital
NC	Nombre de Coordination
n.d.	non déterminé
***n*-Prbtp**	2,6-bis(5,6-di-*n*-propyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridine
***o*-CF3**	Acide bis(*ortho*-trifluorométhylphényl)dithiophosphinique
PF	Produits de Fission
phen	1,10-phénanthroline
PhMDPA	*N,N'*-diméthyl-*N,N'*-diphényldipicolinamide
PTA	*N*-octyl-*N*-phényl-1,10-phénanthroline-2-carboxamide
PUREX	« Plutonium and Uranium Refining by Extraction »
pyphen	2-(2'-pyridyl)-1,10-phenanthroline
qtpy	2,2':6',2":6",2-quaterpyridine
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
SANEX	**«** Selective ActiNide EXtraction »
SLRT	Spectrométrie Laser Résolue en Temps
TA	Température Ambiante

TALSPEAK	« Trivalent Actinide/Lanthanide Separation by Phosphorus reagent Extraction from Aqueous Komplexes »
TBDA	*N,N,N',N'*-tétrabutyldipicolinamide
TBP	Tri-*n*-butylphosphate
tb-tpyda	*N,N,N',N'*-tetrabutyl-6,6''-(2,2':6',2''-terpyridine)diamide
TODGA	*N,N,N',N'*-tétraoctyldiglycolamide
TOPO	Oxyde de trioctylphosphine
to-tpyda	*N,N,N',N'*-tetraoctyl-6,6''-(2,2':6',2''-terpyridine)diamide
TPH	TétraPropylène Hydrogéné
tpen	*N,N,N',N'*-tétrakis(2-pyridylméthyl)éthylènediamine
tptz	2,4,6-tri(2-pyridinyl)-1,3,5-triazine
tpy	2,2':6',2''-terpyridine
TRUEX	« Transuranic elements extraction »
UAHF	United Atom Topological Model
UOx	« Uranium Oxide »

ANNEXE B: SYNTHESE DES LIGANDS (LIGANDS'SYNTHESIS)

1. Solvents and reactants

Solvents were purified and dried by standard methods prior to use.[225] n-BuLi (2,5M in hexanes) and m-CPBA (70-75%, balance 3-Chlorobenzoic acid and water) were purchased from ACROS. NaH (60% dispersion in mineral oil) was purchased from ALDRICH and was washed with petroleum ether prior to use. NaOMe (1.05M) was prepared by adding metallic sodium (410 mg) by portion directly into distilled MeOH (17 mL) at 0°C.

2. Purification and analysis

Reaction Monitoring

All reactions were monitored by TLC on commercially available pre-coated plates (Kieselgel 60 F_{254}) and the products were visualized with a Mohr solution (10 g of $FeSO_4$ in 100 mL of H_2O).

Column Chromatography

Kieselgel 60, 230-400 mesh (Merck) or neutral alumina was used for column chromatography with compressed air.

Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

^1H and ^{13}C NMR spectra were recorded on a Bruker AC 300 MHz. Chemical shifts (δ) are given in ppm and coupling constants (J) in Hz with the following abbreviation for signal multiplicity: s (singlet), d (doublet), dd (doublet of doublets), dt (doublet of triplets), t (triplet), td (trilplet of doublets), q (quartet), qd (quartet of doublets), quint (quintuplet), st (sextuplet), m (multiplet), and further qualified as b (broad)…

Mass Spectroscopy

Mass spectra were measured by EI, ESI+, MALDI-TOF or CI with NH_3 on a quad. Hewlett Packard 5989A. HRMS were measured on a MS/MS ZABSpec TOF spectrometer from Micromass (Positive Electrospray, Solvent: MeOH) and were performed at the "Centre Commun de Spectrométrie de Masse", Université Claude Bernard Lyon 1, France.

Infrared

FTIR spectra were obtained in the 650-4000 cm^{-1} range on a Bruker Equinox 55 spectrometer set with an ATR crystal (Attenuated Total Reflection).

Melting Point

Melting points were measured by RCH (C. Reichert) microscope with a KOFLER heating plate.

3. General procedures

Procedure A - Phenanthroline Oxidation

To a solution of methylpyridinyl-phenanthroline in pyridine (0.1M) was added SeO_2 (4eq. per methyl functional group). After 5 days at reflux, the hot crude product was filtrated through a pad of celite which was washed with methanol. The filtrate was allowed to warm to r.t. and a part of solvents were evaporated. Then dichloromethane was added and the expected product was isolated by filtration.

Procedure B – Triazine Oxidation

To a solution of methylpyridinyl-triazine in pyridine (0.05M) was added SeO_2 (8eq. per methyl functional group). After 5 days at 80°C, the hot crude product was filtrated through a pad of celite which was washed with methanol. The filtrate was allowed to warm to r.t. and a part of solvents were evaporated. Then H_2O was added and the expected product was isolated by filtration and drying under vacuum.

Procedure C – Acid Chloride route to amides

Carboxylic acid was dissolved in $SOCl_2$ and the mixture was heated at 90°C for 2 hours. $SOCl_2$ was eliminated by evaporation and the obtained acid chloride was dissolved in freshly distilled dichloromethane. After cooling at 0°C, triethylamine (1.5eq. per acid functional group) and the corresponding amine (3eq. per acid functional group) were successively added and the mixture was stirred at r.t. until total consumption of the corresponding acid chloride controlled by TLC. The mixture was diluted in dichloromethane, washed with water, dried (Na_2SO_4), filtered and evaporated under reduced pressure. The expected amide was purified by flash chromatography on silica gel.

Procedure D – Peptide coupling route to amides

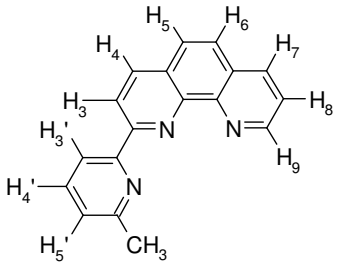
To a solution of carboxylic acid in DMF (0.05M) were successively added HOBt (0.3 eq. per acid functional group), the corresponding amine (3eq. per acid functional group) and EDC (1.05eq. per acid functional group). After 48h at r.t. DMF was evaporated and dichloromethane was added. The solution was washed 3 times with water, dried (Na_2SO_4) and evaporated under reduced pressure. The expected amide was purified by flash chromatography on silica gel.

Procedure E – Cyclisation of an imino-carboxamidine with an anhydride

To a vigorously stirred solution of carboxamidine at 0°C in Et_2O (0.3M) was added the anhydride (2.0 eq) in three portions. After 3 hours at r.t., the solvent was removed and the residue was dissolved in DCM, washed with NaOH (3M) and water, dried on Na_2SO_4, filtered and the solvent evaporated. The expected triazine was purified by flash chromatography on silica gel.

4. Procedures

2-(6-methylpyridin-2-yl)-[1,10]phenanthroline 3



$C_{18}H_{13}N_3$
M = 271 g/mol

To a solution of 2-bromo-6-methylpyridine (1.3 g, 7.7 mmol, 1.4 eq.) in freshly distilled THF (25 mL) at -78°C was added dropwise *n*-butyllithium (2.1 M in hexanes, 3.8 mL, 8.0 mmol, 1.5 eq.) The resulting brown mixture was stirred for 20 min at -78°C. A solution of anhydrous phenanthroline (1.0 g, 5.3 mmol, 1.0 eq.) in distilled THF (25 mL) at 0°C was added via cannula. After 3h at -78°C, the violet mixture was quenched with water (30 mL) and the aqueous phase was extracted with DCM. The combined organic layers were stirred for 2 h with MnO_2 (20 g), then filtered through a pad of celite, dried on Na_2SO_4 and concentrated under reduce pressure. The crude product was purified by chromatography on silica gel (eluant: EP/AcOEt 20:80). The expected phenanthroline **3** was obtained with 82% yield (1.24 g).

White powder

M.P: 172°C

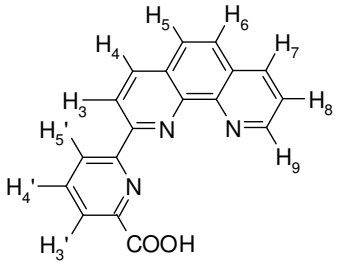
^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 9.24 (dd, ^3J = 4.4, ^4J = 2.0, 1H, H_9), 8.85 (d, ^3J = 8.4, 1H, H_3), 8.79 (d, ^3J = 7.8, 1H, $H_{3'}$), 8.33 (d, ^3J = 8.8, 1H, H_4), 8.25 (dd, ^3J = 8.0, ^4J = 2.0, 1H, H_7), 7.77 (m, 3H, H_6, H_5, $H_{4'}$), 7.63 (dd, ^3J = 8.0, ^3J = 4.4, 1H, H_8), 7.22 (d, ^3J = 7.8, 1H, $H_{5'}$), 2.68 (s, 3H, CH_3)

^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ 157.7 (Cq), 156.6 (Cq) 155.5 (Cq), 150.3 (C_9), 146.3 (Cq), 145.6 (Cq), 137.1 ($C_{4'}$), 136.8 (C_4), 136.2 (C_7), 129.0 (Cq), 128.7 (Cq), 126.6 (C_6), 126.5 (C_5), 123.7 ($C_{5'}$), 122.8 (C_8), 121.0 (C_3), 119.8 ($C_{3'}$), 24.7 (CH_3)

MS (EI), m/z (I %): 271 (M^+, 100%), 256 (M^+-CH_3, 44%), 179 (M^+-C_6H_7N, 26%)

HRMS (EI): calcd. for $C_{18}H_{13}N_3$ 271.1109; found 271.1109

6-[1,10]Phenanthrolin-2-yl-pyridine-2-carboxylic acid 2



$C_{18}H_{11}N_3O_2$
M = 301 g/mol

Carboxylic acid **2** was obtained by the general procedure **A** with 600 mg of phenanthroline **1** (2.2 mmol, 1.0 eq), 25 mL of pyridine and 730 mg of SeO_2 (6.6 mmol, 3.0 eq.) with 52% yield (0.34 g).

Orange powder

M.P. > 230°C

^{1}H NMR (DMSO): δ 9.20 (dd, ^3J = 4.4, ^4J = 2.0, 1H, H_9), 9.04 (dd, ^3J = 7.8, ^4J = 1.2, 1H, $H_{3'}$), 8.94 (d, ^3J = 8.4, 1H, H_3), 8.69 (d, ^3J = 8.4, 1H, H_4), 8.54 (dd, ^3J = 8.0, ^4J = 2.0, 1H, H_7), 8.28 (t, ^3J = 7.8, 1H, $H_{4'}$), 8.19 (dd, ^3J = 7.8, ^4J = 1.2, 1H, $H_{5'}$), 8.07 (m, 2H, H_5, H_6), 7.83 (dd, ^3J = 8.0, ^3J = 4.4, 1H, H_8)

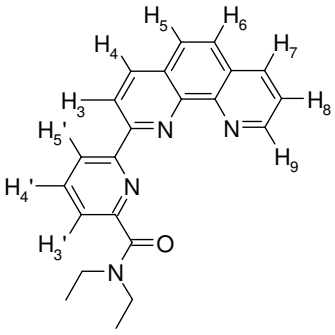
^{13}C NMR (DMSO): δ 165.9 (CO), 155.4 (Cq), 154.1 (Cq), 150.1 (C_9), 148.1 (Cq), 145.5 (Cq), 145.0 (Cq), 138.8 ($C_{4'}$), 137.5 (C_4), 136.3 (C_7), 128.8 (2Cq), 127.4 (C_5 or C_6), 126.4 (C_5 or C_6), 125.1 ($C_{5'}$), 124.5 ($C_{3'}$), 123.5 (C_8), 120.3 (C_3)

IR, ν (cm^{-1}): 1703 (C=O)

MS (CI), m/z (I %): 302 (MH^+, 100%), 256 (MH^+-COOH, 15%)

HRMS (ESI$^+$): calcd. for $C_{18}H_{12}N_3O_2$ 302.0930; found 302.0933

***N*,*N*-diethyl-6-[1,10]Phenanthrolin-2-yl-pyridine-2-carboxamide PyPhenDiEt**



Amide **PyPhenDiEt** was obtained by the general procedure **C** with 400 mg (1.3 mmol, 1.0 eq) of acid **2**, 2.5 mL of $SOCl_2$, 3.0 mL of DCM, 557 µL of Et_3N (4.0 mmol, 3.0 eq.) and 206 µL of diethylamine (2.0 mmol, 1.5 eq). The crude product was purified by flash chromatography on silica gel (eluent: AcOEt/MEOH 97:3). The expected product **PyPhenDiEt** was obtained with 32% yield (145 mg).

Whitish powder

M.P.: 164°C

^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 9.27 (dd, ^3J = 4.2, ^4J = 1.5, 1H, H_9), 9.08 (dd, ^3J = 8.1, ^4J = 1.8, 1H, $H_{3'}$), 8.80 (d, ^3J = 8.4, 1H, H_3), 8.37 (d, ^3J = 8.4, 1H, H_4), 8.31 (dd, ^3J = 8.1, ^4J = 1.8, 1H, $H_{5'}$), 8.01 (t, ^3J = 8.1, 1H, $H_{4'}$), 7.83 (m, 2H, H_4, H_5), 7.69 (m, 2H, H_7, H_8), 3.63 (q, ^3J = 7.2, 2H, CH_2), 3.45 (q, ^3J = 7.2, 2H, CH_2), 1.34 (t, ^3J = 7.2, 3H, CH_3), 1.23 (t, ^3J = 7.2, 3H, CH_3)

^{13}C NMR($CDCl_3$) : δ 168.6 (CO), 155.9 (Cq), 154.6 (Cq), 154.3 (Cq), 150.1 (C_9), 145.8 (Cq), 145.2 (Cq), 138.0 ($C_{4'}$), 137.0 ($C_{5'}$), 136.7 (C_4), 129.0 (Cq), 128.9 (Cq), 126.8 (C_6), 126.7 (C_5), 123.6 (C_8), 123.3 (C_7), 123.0 ($C_{3'}$), 121.2 (C_3), 43.3 (CH_2), 40.2 (CH_2), 14.5 (CH_3), 12.9 (CH_3).

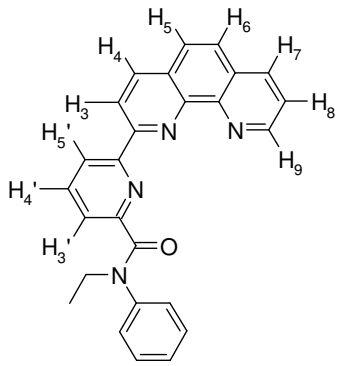
IR, ν (cm^{-1}): 1618 (C=O)

MS (EI), m/z (I %): 356 (M^+, 24%), 257 (M^+-$CONEt_2$, 100%)

HRMS (EI): calcd. for $C_{22}H_{20}N_4O$ 356.1637; found 356.1637

***N*-ethyl-*N*-phenyl-6-[1,10]Phenanthrolin-2-yl-pyridine-2-carboxamide PyPhenEtPh**

Amide **PyPhenEtPh** was obtained by the general procedure **C** with 488 mg (1.6 mmol, 1.0 eq.) of acid **2**, 3.0 mL of $SOCl_2$, 5.0 mL of DCM, 678 µL of Et_3N (4.9 mmol, 3.0 eq.) and 305 µL of *N*-ethylaniline (2.4 mmol, 1.5 eq.). The crude product was purified by flash chromatography on silica gel (eluent: AcOEt). The expected product **PyPhenEtPh** was obtained with 52% yield (340 mg).



$C_{26}H_{20}N_4O$
M = 404 g/mol

White powder

M.P.:182°C

^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 9.21 (dd, ^3J = 4.5, ^4J = 1.8, 1H, H_9), 8.87 (d, ^3J = 7.5, 1H, $H_{3'}$), 8.27 (dd, ^3J = 8.1, ^4J = 1.8, 1H, H_7), 8.21 (d, ^3J = 8.4, 1H, H_3), 8.10 (m, 1H, H_4), 7.86 (t, ^3J = 7.5, 1H, $H_{4'}$), 7.79 (m, 2H, H_5, H_6), 7.74 (d, ^3J = 7.5, 1H, $H_{5'}$), 7.65 (dd, ^3J = 8.1, ^3J = 4.5, 1H, H_8), 7.18 (m, 4H, $4H_{Phenyl}$), 7.07 (m, 1H, H_{Phenyl}), 4.09 (q, ^3J = 7.2, 2H, CH_2), 1.30 (t, ^3J = 7.2, 3H, CH_3)

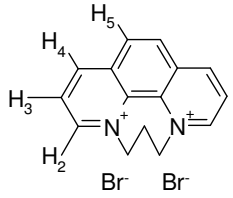
^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ 167.7 (CO), 155.6 (2Cq), 154.1 (Cq), 152.9 (Cq), 149.8 (C_9), 145.6 (Cq), 144.9 (2Cq), 137.3 ($C_{4'}$), 136.5 (C_7), 136.3 (C_3), 128.8 (Cq), 128.7 ($2C_{Phenyl}$), 127.4 ($2C_{Phenyl}$), 126.5 (C_5), 126.4 (C_6), 126.3 (C_{Phenyl}), 124.5 ($C_{5'}$), 123.0 ($C_{3'}$), 122.7 (C_8), 121.1 (C_4), 45.3 (CH_2), 12.7 (CH_3)

IR, ν (cm^{-1}): 1632 (C=O)

MS (EI), m/z (I %): 404 (M^+, 11%), 257 (M^+-CONEtPh, 100%)

HRMS (EI): calcd. for $C_{26}H_{20}N_4O$ 404.1637; found 404.1638

6,7-dihydro-5*H*-[1,4]diazepino[1,2,3,4-lmn][1,10]phenanthroline-4,8-diium bromide 18



$C_{15}H_{14}N_2Br_2$
M = 382 g/mol

To a solution of 1,10-phenanthroline (5.0 g, 25.2 mmol) in distilled nitrobenzene (26 mL) was slowly added 1,3-dibromopropane (12.6 mL, 113.4 mmol, 4.5 eq). The mixture was stirred at 120°C and during the reaction, a crystalline product was formed. After 4h, the mixture was allowed to cool to room temperature and the crystalline product was collected by filtration, washed with toluene and recristallised in H_2O/EtOH (1/5 v/v). After filtration and drying under vacuum, the pure phenanthroline **18** was obtained with 68% yield (6.6 g).

Yellow powder

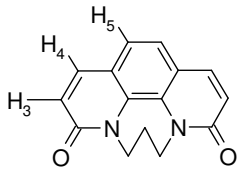
Analysis were in good agreement with those published[226]

M.P. > 230°C

^{1}H NMR (D_2O): δ 9.66 (dd, ^3J = 6.0, ^4J = 1.2, 2H, H_2), 9.44 (dd, ^3J = 8.4, ^4J = 1.2, 2H, H_4), 8.58 (s, 2H, H_5), 8.53 (dd, ^3J = 8.4, ^3J = 6.0, 2H, H_3), 5.14 (t, ^3J = 6.9, 4H, CH_2), 3.42 (quint, ^3J = 6.9, 2H, CH_2)

^{13}C NMR (D_2O): δ 150.8 ($2C_2$), 147.3 ($2C_4$), 134.1 (2Cq), 133.5 (2Cq), 130.2 ($2C_5$), 127.3 ($2C_3$), 60.4 ($2CH_2$), 30.9 (CH_2)

6,7-dihydro-3*H*-[1,4]diazepino[1,2,3,4-lmn][1,10]phenanthroline-3,9-dione 19



$C_{15}H_{12}N_2O_2$
M = 252 g/mol

To a solution of $K_3Fe(CN)_6$ (15.5 g, 47.1 mmol, 9.0 eq) in water (30 mL) was added NaOH (7.1 g, 34.0 eq) by portion. The mixture was cooled to 0°C in an ice/water bath. A solution of phenanthroline **18** (2.0 g, 5.2 mmol) in water (14 mL) was added dropwise, maintaining the temperature in the range 2-5°C. The mixture was stirred for 2h. It was then neutralised with 1M HCl in aqueous solution and extracted with dichloromethane, dried over $MgSO_4$, filtered and the solvent was evaporated under reduced pressure. The resulting crude product was purified by chromatography on silica gel (eluent: DCM/MeOH 98:2) to give the phenanthroline **19** with 42% yield (0.57 g).

Whitish powder

Analysis were in good agreement with those published[226]

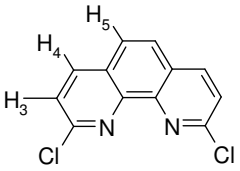
M.P. >230°C

^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 7.71 (d, ^3J = 9.3, 2H, H_4), 7.36 (s, 2H, H_5), 6.80 (d, ^3J = 9.3, 2H, H_3), 4.32 (m, 4H, CH_2), 2.46 (quint, ^3J = 6.6, 2H, CH_2)

^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ 126.3 (2Cq), 138.5 ($2C_4$), 138.4 (2Cq), 131.7 (2Cq), 122.8 ($2C_3$), 122.4 ($2C_5$), 45.4 ($2CH_2$), 25.4 (CH_2)

MS (EI), m/z (I %): 252 (M^+, 90%), 237 (MH^+-O, 100%)

2,9-Dichloro-[1,10]-phenanthroline 16



$C_{12}H_6N_2Cl_2$
M = 249 g/mol

Phenanthroline **19** (0.7 g, 2.9 mmol) was suspended in $POCl_3$ (9 mL) and PCl_5 (1.2 g, 5.8 mmol, 2.0 eq) was added. The mixture was degassed and refluxed (110°C) under argon for 18h. The excess $POCl_3$ was then distilled under reduced pressure and the remaining material was decomposed with ice. The resulting suspension was neutralized with aqueous ammonia solution (25%) with simultaneous cooling to 0°C. The brown precipitate was filtered and washed with Et_2O. The filtrate was extracted with CH_2Cl_2, dried over Na_2SO_4 and the solvent evaporated under reduced pressure to give a brown powder. The resulting crude product was purified by chromatography on silica gel (eluent: DCM/EP 90:10) to give the phenanthroline **16** with 80 % yield (0.6 g).

Whitish powder

Analysis were in good agreement with those published[226]

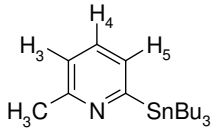
M.P.> 230°C

^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 8.21 (d, ^3J = 8.4, 2H, H_3), 7.83 (s, 2H, H_5), 7.65 (d, ^3J = 8.4, 2H, H_4)

^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ 151.9 (2Cq), 144.8 (2Cq), 138.7 ($2C_4$), 127.6 (2Cq), 126.2 ($2C_5$), 124.8 ($2C_3$)

MS (EI), m/z (I %): 250 ($^{37}Cl^{35}ClMH^+$, 34%), 248 ($2^{35}ClM^+$-H, 68%), 213 (M^+-Cl, 58%), 177 (M^+-2Cl, 100%)

2-methyl-6-(tributylstannyl)-pyridine 20



$C_{18}H_{33}NSn$
M = 382 g/mol

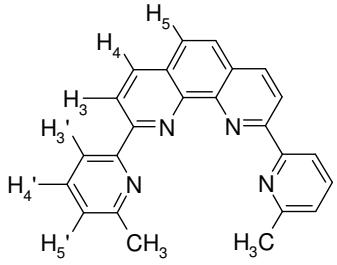
A solution of 2.5 M of *n*-butyllithium in hexanes (7.0 mL, 17.4 mmol) was added dropwise to 2-bromo-6-methylpyridine (3.0 g, 1.0 eq.) which was dissolved in distilled THF (40 mL) and cooled to -78°C under argon. After 1h reaction at -78 °C, Bu_3SnCl (4.8 mL, 1.0 eq.) was added dropwise to the red solution which was then stirred for 1h at -78°C and overnight at r.t. The solution was then hydrolysed with 10 mL of a saturated aqueous solution of NH_4Cl. The aqueous phase was then extracted with Et_2O and the resulting organic phases were washed with brine, dried over Na_2SO_4, filtered and the solvent evaporated under reduced pressure. The expected product **20** was obtained with 80% yield (6.0 g) after purification by distillation on a Kugelrohr (0.8 mbar, 210°C).

Colorless oil

^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 7.36 (t, ^3J = 7.7, 1H, H_4), 7.17 (d, ^3J = 7.7, 1H, H_3), 6.95 (dd, ^3J = 7.7, ^4J = 0.9, 1H, H_5), 2.54 (s, 3H, CH_3), 1.70-0.80 (m, 27H, Bu)

^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ 173.0 (Cq), 158.6 (Cq), 133.2 (C_4), 129.3 (C_3), 121.5 (C_5), 29.1 ($3CH_{2(Bu)}$), 24.9 (CH_3), 17.5 ($3CH_{2(Bu)}$), 13.7 ($3CH_{3(Bu)}$), 9.8 ($3CH_{2(Bu)}$)

2,9-Bis(6-methylpyridin-2-yl)-[1,10]phenanthroline 13



$C_{24}H_{18}N_4$
M = 362 g/mol

Procedure 1: A mixture of phenanthroline **16** (685 mg, 2.7 mmol), pyridine **20** (4.2 g, 4.0 eq), $Pd(PPh_3)_4$ (322 mg, 0.1 eq) and freshly distilled and degassed toluene (100 mL) was refluxed for 24h under argon. The solvent was evaporated and the residue was dissolved in CH_2Cl_2. The resulting solution was then filtered on celite and successively washed with water, with an aqueous solution of KF and with an aqueous saturated solution of $NaHCO_3$. The organic phase was dried with Na_2SO_4, filtered and the solvent evaporated. The crude product was then dissolved in a small amount of CH_2Cl_2 and the resulting white precipitate was filtered. The filtrate was evaporated and purified by chromatography on silica gel (eluent EP/AcOEt 50:50). The expected phenanthroline **13** is obtained with 85% yield (850 mg).

Procedure 2: To a solution of 2-bromo-6-methylpyridine (444 mg, 2.6 mmol, 1.4 eq.) in freshly distilled THF (20 mL) at -78°C was added dropwise *n*-butyllithium (2.3 M in hexanes, 1.2 mL, 2.8 mmol, 1.5 eq.) The resulting brown mixture was stirred for 20 min at -78°C. A solution of phenanthroline **3** (500 mg, 1.8 mmol, 1.0 eq.) at 0°C in distilled THF (20 mL) was added with a cannula. After 3h at -78°C, the violet mixture was quenched with water (30 mL) and the aqueous phase was extracted with DCM. The combined organic layers were stirred for

2 h with MnO_2 (20 g), then filtered through a pad of celite, dried on Na_2SO_4 and concentrated under reduce pressure. The crude product was purified by chromatography on silica gel (eluant: EP/AcOEt 20:80). The expected phenanthroline **13** was obtained with 82% yield (1.24 g).

White powder

M.P.: 223°C

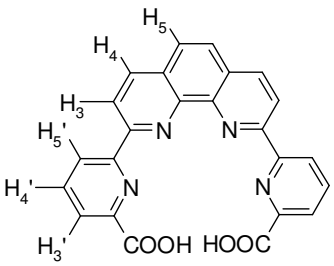
^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 8.96 (d, ^3J = 8.4, 2H, H_3), 8.91 (d, ^3J = 7.8, 2H, $H_{3'}$), 8.41 (d, ^3J = 8.4, 2H, H_4), 7.90 (t, ^3J = 7.8, 2H, $H_{4'}$), 7.86 (s, 2H, H_5), 7.29 (d, ^3J = 7.8, 2H, $H_{5'}$), 2.73 (s, 6H, $2CH_3$)

^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ 157.8 (2Cq), 156.1 (2Cq), 155.5 (2Cq), 145.6 (2Cq), 137.2 ($2C_{4'}$), 137.2 ($2C_4$), 129.0 (2Cq), 126.6 ($2C_5$), 123.8 ($2C_{5'}$), 120.6 ($2C_3$), 119.2 ($2C_{3'}$), 24.7 ($2CH_3$)

MS (EI), m/z (I %): 362 (M^+, 100%), 181 (M^+-2MePy, 27%)

HRMS (EI): calcd. for $C_{24}H_{18}N_4$ 362.1531; found 362.1533

6,6'-([1,10]Phenanthrolin-2,9-diyl-)bis-2-pyridine carboxylic acid 12



$C_{24}H_{14}N_4O_4$
M = 422 g/mol

Carboxylic acid **12** was obtained by the general procedure **A** with 790 mg of phenanthroline **13** (2.2 mmol, 1.0 eq), 60 mL of pyridine and 1.96 g of SeO_2 (8.0 mmol, 8.0 eq.) with 98% yield (0.91 g).

Yellow powder

M.P.>230°C

^{1}H NMR (DMSO): δ 9.21 (dd, ^3J = 7.6, ^4J = 0.8, 2H, $H_{3'}$), 9.00 (d, ^3J = 8.4, 2H, H_3), 8.72 (d, ^3J = 8.4, 2H, H_4), 8.33 (t, ^3J = 7.6, 2H, $H_{4'}$), 8.22 (d, ^3J = 7.6, 2H, $H_{5'}$), 8.12 (s, 2H, H_5)

^{13}C NMR (DMSO): δ 166.0 (2CO), 155.4 (2Cq), 154.1 (2Cq), 149.1 (2Cq), 145.0 (2Cq), 139.1 ($2C_{4'}$), 137.6 ($2C_4$), 129.2 (2Cq), 127.1 ($2C_5$), 125.3 ($2C_{5'}$), 124.6 ($2C_{3'}$), 120.5 ($2C_3$)

IR, ν (cm^{-1}): 1708 (C=O)

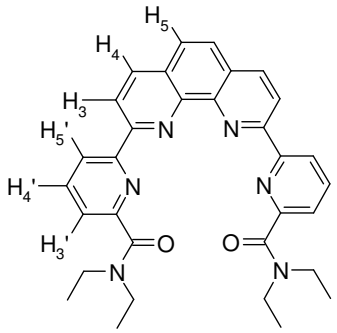
MS (CI), m/z (I %): 422 (M^+, 6%), 378 (M^+-COO, 48%), 334 (M^+-2COO)

HRMS (ESI^+): calcd. for $C_{24}H_{15}N_4$ 423.1091; found 423.1093

***N*,*N*-diethyl-6,6'-([1,10]Phenanthrolin-2,9-diyl-)bis-2-pyridinecarboxamide**

DiPyPhenDiEt

Diamide **DiPyPhenDiEt** was obtained by the general procedure **C** with 298 mg (0.7 mmol, 1.0 eq) of acid **12**, 6.0 mL of $SOCl_2$, 8.0 mL of DCM, 594 µL of Et_3N (4.26 mmol, 6.0 eq) and 220 µL of *N,N*-dietylamine (2.1 mmol, 3.0 eq). The crude product was purified by



$C_{32}H_{32}N_6O_2$
M = 532 g/mol

chromatography on silica gel (eluent : EP/AcOEt 20:80). The expected product **DiPyPhenDiEt** was obtained pure with 52% yield (210 mg).

Whitish powder

M.P.: 201°C

^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 9.11 (dd, ^3J = 7.8,^4J = 0.6, 2H, $H_{3'}$), 8.88 (d, ^3J = 8.4, 2H, H_3), 8.42 (d, ^3J = 8.4, 2H, H_4), 8.10 (t, ^3J = 7.8, 2H, $H_{4'}$), 7.89 (s, 2H, H_5), 7.72 (dd, ^3J = 7.8, ^4J = 0.6, 2H, $H_{5'}$), 3.65 (q, ^3J = 6.9, 4H, $2CH_2$), 3.47 (q, ^3J = 6.9, 4H, $2CH_2$),1.34 (t, ^3J = 6.9, 6H, $2CH_3$), 1.27 (t, ^3J = 6.9, 6H, $2CH_3$)

^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ 168.2 (2CO), 155.1 (2Cq), 154.2 (2Cq), 154.1 (2Cq), 145.0 (2Cq), 137.6 ($2C_{4'}$), 136.9 ($2C_4$), 128.8 (2Cq), 126.5 ($2C_5$), 123.3 ($2C_{5'}$), 122.2 ($2C_{3'}$), 120.5 ($2C_3$), 42.9 ($2CH_2$), 39.9 ($2CH_2$), 14.1 ($2CH_3$), 12.5 ($2CH_3$)

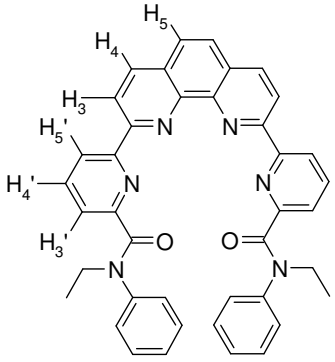
IR, ν (cm^{-1}): 1612 (C=O)

MS (EI), m/z (I %): 532 (M^+, 42%), 334 (M^+-$CONEt_2$, 100%)

HRMS (EI): calcd. for $C_{32}H_{32}N_6O_2$ 532.2587; found 532.2587

N-ethyl-*N*-phenyl-6,6'-([1,10]Phenanthrolin-2,9-diyl-)bis-2-pyridinecarboxamide

DiPyPhenEtPh



$C_{40}H_{32}N_6O_2$
M = 628 g/mol

Diamide **DiPyPhenEtPh** was obtained by the general procedure **C** with 500 mg (1.2 mmol, 1.0 eq) of acid **12**, 10.0 mL of $SOCl_2$, 12.0 mL of DCM, 991 µL of Et_3N (7.1 mmol, 6.0 eq) and 447 µL of *N*-ethylaniline (3.5 mmol, 3.0 eq). The crude product was purified by chromatography on silica gel (eluent : EP/AcOEt 40:60). The expected product **DiPyPhenEtPh** was obtained pure with 31% yield (230 mg).

Whitish powder

M.P. >230°C

^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 8.90 (d, ^3J = 7.8, 2H, $H_{3'}$), 8.35 (m, 4H, H_3, H_4), 7.95 (t, ^3J = 7.8, 2H, $H_{4'}$), 7.86 (s, 2H, H_5), 7.77 (d, ^3J = 7.8, 2H, $H_{5'}$), 7.16 (m, 8H, H_{Phenyl}), 7.03 (m, 2H, H_{Phenyl}), 4.11 (q, ^3J = 7.2, 4H, CH_2), 1.31 (t, ^3J = 7.2, 6H, CH_3)

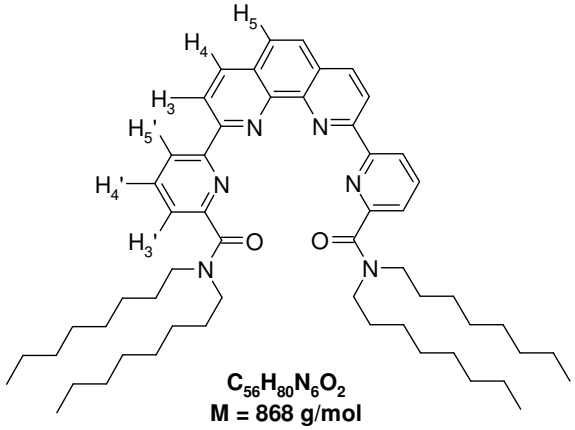
^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ 167.8 (2CO), 155.2 (2Cq), 154.2 (2Cq), 153.1 (2Cq), 145.2 (2Cq), 143.4 (2Cq), 137.4 ($2C_{4'}$), 136.6 ($2C_3$ or 2 C_4), 129.0 (2Cq), 128.8 ($4C_{Phenyl}$), 127.7 ($4C_{Phenyl}$), 126.6 ($2C_5$), 126.5 ($2C_{Phenyl}$), 124.6 ($2C_{5'}$), 122.3 ($2C_{3'}$), 120.8 ($2C_3$ or $2C_4$), 45.5 ($2CH_2$), 12.8 ($2CH_3$)

IR, ν (cm^{-1}): 1627 (C=O)

MS (EI), m/z (I %): 628 (M^+, 21%), 418 (M^+-CONEtPh, 14%), 334 (M^+-2CONEtPh, 100%)

HRMS (EI): calcd. for $C_{40}H_{32}N_6O_2$ 628.2587; found 628.2587

***N*,*N*-dioctyl-6,6'-([1,10]Phenanthrolin-2,9-diyl-)bis-2-pyridine-carboxamide**
DiPyPhenDiOct



Diamide **DiPyPhenDiOct** was obtained by the general procedure **C** with 395 mg (0.9 mmol, 1.0 eq) of acid **12**, 8.0 mL of $SOCl_2$, 10.0 mL of DCM, 784 µL of Et_3N (5.6 mmol, 6.0 eq) and 1,06 mL of *N*,*N*-dioctylamine (2.8 mmol, 3.0 eq). The crude product was purified by chromatography on silica gel (eluent: EP/AcOEt 40:60). The expected product **DiPyPhenDiOct** was obtained pure with 58% yield (475 mg).

Yellow oil

^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 9.12 (d, ^3J = 7.8, 2H, $H_{3'}$), 8.84 (d, ^3J = 8.4, 2H, H_3), 8.38 (d, ^3J = 8.4, 2H, H_4), 8.08 (t, ^3J = 7.8, 2H, $H_{4'}$), 7.87 (s, 2H, H_5), 7.69 (d, ^3J = 7.8, 2H, $H_{5'}$), 3.56 (q, ^3J = 7.8, 4H, $2CH_2$), 3.38 (q, ^3J = 7.8, 4H, $2CH_2$), 1.73 (m, 8H, $4CH_2$), 1.37 (m, 20H, $10CH_2$), 1.27 (m, 20H, $10CH_2$), 1.09 (t, ^3J = 6.9, 6H, $2CH_3$), 0.74 (t, ^3J = 6.9, 6H, $2CH_3$)

^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ 168.8 (2CO), 155.6 (2Cq), 154.7 (2Cq), 154.6 (2Cq), 145.6 (2Cq), 137.9 ($2C_{4'}$), 137.0 ($2C_4$), 129.2 (2Cq), 126.8 ($2C_5$), 123.7 ($2C_{5'}$), 122.4 ($2C_{3'}$), 120.8 ($2C_3$), 49.1 ($2CH_2$), 46.0 ($2CH_2$), 31.8 ($2CH_2$), 31.6 ($2CH_2$), 29.4 ($2CH_2$), 29.3 ($2CH_2$), 29.2 ($4CH_2$), 29.1 ($2CH_2$), 27.6 ($2CH_2$), 27.1 ($2CH_2$), 26.7 ($2CH_2$), 22.6 ($2CH_2$), 22.5 ($2CH_2$), 14.1 ($2CH_3$), 13.9 ($2CH_3$)

IR, ν (cm^{-1}): 1638 (C=O)

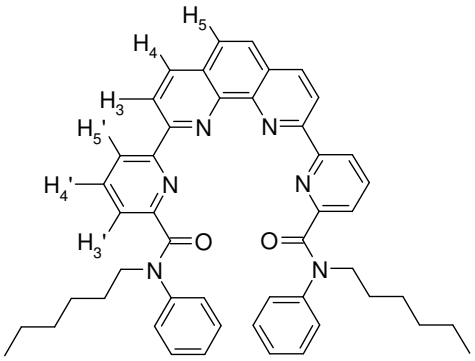
MS (EI), m/z (I %): 868 (M^+, 34%), 601 (M^+-$CONOct_2$, 17%), 334 (M^+-$2CONOct_2$, 100%)

HRMS (MALDI): calcd. for $C_{56}H_{80}N_6O_2Na$ 891.6235; found 891.6237

***N*-hexyl-*N*-phenyl-6,6'-([1,10]Phenanthrolin-2,9-diyl-)bis-2-pyridinecarboxamide**
DiPyPhenHexPh

Diamide **DiPyPhenHexPh** was obtained by the general procedure **C** with 500 mg (1.2 mmol, 1.0 eq) of acid **12**, 10.0 mL of $SOCl_2$, 12.0 mL of DCM, 719 mg of Et_3N (7.1 mmol, 6.0 eq) and 642 mg de *N*-hexylaniline (3.5 mmol, 3.0 eq). The crude product was purified by chromatography on silica gel (eluent: DCM/MeOH 98:2). The expected product **DiPyPhenHexPh** was obtained pure with 58 % yield (508 mg).

Whitish powder



$C_{48}H_{48}N_6O_2$
M = 740 g/mol

M.P.:168°C

^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 8.85 (d, ^3J = 7.2, 2H, $H_{3'}$), 8.20 (m, 4H, H_3, H_4), 7.91 (m, 2H, $H_{4'}$), 7.79 (s, 2H, H_5), 7.75 (d, ^3J = 7.2, 2H, $H_{5'}$), 7.15 (m, 8H, H_{Phenyl}), 7.01 (m, 2H, H_{Phenyl}), 4.01 (m, 4H, $2CH_2$), 1.70 (m, 4H, $2CH_2$), 1.31 (m, 12H, $6CH_2$), 0.88 (m, 6H, $2CH_3$)

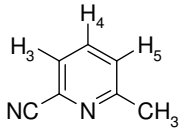
^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ 168.0 (2CO), 155.1 (2Cq), 154.0 (2Cq), 153.2 (2Cq), 145.1 (2Cq), 143.6 (2Cq), 137.4 ($2C_{4'}$), 136.7 ($2C_3$ or $2C_4$), 129.0 (2Cq), 128.7 ($4C_{Phenyl}$), 127.6 ($4C_{Phenyl}$), 126.6 ($2C_5$), 126.4 ($2C_{Phenyl}$), 124.6 ($2C_{5'}$), 122.2 ($2C_{3'}$), 120.8 ($2C_3$ or $2C_4$), 50.5 ($2CH_2$), 31.5 ($2CH_2$), 27.5 ($2CH_2$), 26.6 ($2CH_2$), 22.5 ($2CH_2$), 14.0 ($2CH_3$)

IR, ν (cm^{-1}): 1645 (C=O)

MS (EI), m/z (I %): 740 (M^+, 14%), 334 (M^+-2CONHexPh, 100%)

HRMS (MALDI): calcd. for $C_{48}H_{48}N_6O_2Na$ 763.3731; found 763.3727

2-cyano-6-methylpyridine 25



$C_7H_6N_2$
M = 118 g/mol

To a solution of *N*-oxide-2-methylpyridine (10.5 g, 96.2 mmol) in DCM (250 mL) was added Me_3SiCN (12.4 g, 125.1 mmol, 1.3 eq) and the mixture was stirred at r.t. during 20 min. Me_2NCOCl (13.5 g, 1.3 eq) was then added dropwise and the resulting mixture was stirred at r.t. during 24h. A solution of 10% aqueous K_2CO_3 (200 mL) was then added to the mixture and the aqueous phase was extracted with DCM. The organic phases were dried over $MgSO_4$, filtered and the solvent evaporated. The crude product was then purified by chromatography on silica gel (eluent: EP/AcOEt 80:20) to yield 76% of the expected cyano-pyridine **25** (8.63 g).

White powder

Analysis were in good agreement with those published[168]

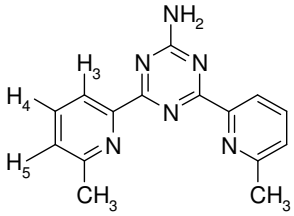
M.P.: 74°C

^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 7.70 (t, ^3J = 7.5, 1H, H_4), 7.51 (d, ^3J = 7.5, 1H, H_3), 7.37 (d, ^3J = 7.5, 1H, H_5), 2.60 (s, 3H, CH_3)

^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ 160.4 (Cq), 136.8 (C_4), 132.9 (Cq), 126.6 (C_5), 125.5 (C_3), 117.1 (CN), 24.2 (CH_3)

MS (EI), m/z (I %): 118 (M^+, 100%), 91 (M^+-CN, 77%), 76 (M^+-CN-CH_3, 26%)

2-amino-4,6-Bis(6-methylpyridin-2-yl)-[1,3,5]triazine 22c



$C_{15}H_{14}N_6$
M = 278 g/mol

To a solution of 2-cyano-6-methylpyridine **25** (0.60 g, 5.1 mmol, 2.0 eq.) and guanidine hydrochloride (350 mg, 3.7 mmol, 1.4 eq) in freshly distilled EtOH (10 mL) was added NaH by portion (2.5 mmol, 1.0 eq). The mixture was then stirred for 2h at r.t. and refluxed for 24 h under an Ar atmosphere. After cooling of the mixture to r.t., the expected product was isolated by filtration and washed with water. The pure triazine **22c** was obtained in 77% yield (0.79 g).

White powder

M.P.>230°C

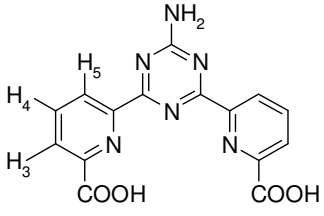
^{1}H NMR (DMSO): δ 8.34 (d, ^3J = 7.8, 2H, H_3), 8.13 (s, 2H, NH_2), 7.97 (t, ^3J = 7.8, 2H, H_4), 7.52 (d, ^3J = 7.8, 2H, H_5), 2.59 (s, 6H, $2CH_3$)

^{13}C NMR (DMSO): δ 170.1 (2Cq), 167.8 (NH_2-CqTz), 158.5 (2Cq), 152.4 (2Cq), 137.9 ($2C_4$), 126.2 ($2C_5$), 121.0 ($2C_3$), 24.0 ($2CH_3$)

MS (EI), m/z (I %): 278 (M^+, 100%)

HRMS (EI): calcd. for $C_{15}H_{14}N_6$ 278.1280; found 278.1279

6,6'-(2-amino-[1,3,5]triazin-4,6-diyl-)bis-2-pyridine carboxylic acid 57a



$C_{15}H_{10}N_6O_4$
M = 338 g/mol

To a solution of triazine **22c** (0.35 g, 1.3 mmol) in concentrated H_2SO_4 (10 mL) cooled to 0°C was added CrO_3 (0.80 g, 8.1 mmol, 6.0 eq.) in 0.10 g portion over 3h. After complete addition of CrO_3, the mixture was stirred for 8h at 0-5°C, and 36 h at r.t. The viscous reaction solution was then poured onto ice with stirring. The precipitated product was finally isolated by filtration, washed with water and dried under vacuum to yield 61% (0.26 g) of the triazine **57a.**

Yellow powder

M.P.>230°C

^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 8.67 (dd, ^3J = 6.8, ^4J = 1.6, 2H, H_5), 8.23 (m, 4H, H_3, H_4), 8.14 (s, 2H, NH_2)

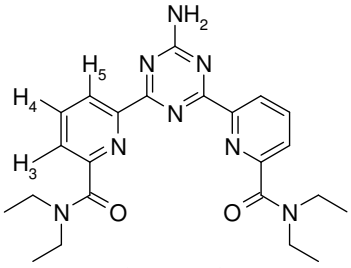
^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ 170.2 (2Cq), 167.9 (NH_2-CqTz), 166.0 (2CO), 153.6 (2Cq), 148.7 (2Cq), 138.6 ($2C_3$ or $2C_4$), 126.9 ($2C_5$), 126.7 ($2C_3$ or $2C_4$)

IR, ν (cm^{-1}): 3451 (NH), 3062 (OH), 1734 (C=O)

MS (CI), m/z (I %): 338 (M^+, 100%), 294 (MH^+-COOH, 35%)

HRMS (MALDI):calcd. for $C_{15}H_{10}N_6O_4Na$ 361.0656; found 361.0653

***N*,*N*-diethyl-6,6'-(2-amino-[1,3,5]triazin-4,6-diyl-)bis-2-pyridine carboxamide 21a**



$C_{23}H_{28}N_8O_2$
M = 448 g/mol

Procedure 1: Diamide **21a** was obtained by the general procedure **D** with 500 mg (1.5 mmol, 1.0 eq) of acid **57a**, 609 mg (3.1 mmol, 2.1 eq) of EDC, 139 mg (0.9 mmol, 0.6 eq) of HOBt, 458 µL of *N*,*N*-diethylamine (4.4 mmol, 6.0 eq) in 40 mL of dry DMF. The crude product was purified by chromatography on silica gel (eluent: AcOEt/MeOH 95:5). The expected product **21a** was obtained pure with 59% yield (392 mg).

Procedure 2: A solution of guanidine hydrochloride (226 mg, 2.38 mmol, 1.3 eq) in freshly distilled EtOH (6mL) was added dropwise to NaH (2.38 mmol, 1.3 eq) at 0°C and stirred for 20 min. The NaH/Guanidine mixture was then added to a solution of *N*,*N*-diethyl-6-cyano-pyridine-2-carboxamide **58a** (0.74 g, 3.6 mmol, 2.0 eq.) in EtOH (8 mL) on molecular sieves (4Å) and the resulted mixture was then stirred 2 h at r.t. After removal of the molecular sieve, the mixture was refluxed for 24 days under an Ar atmosphere. After cooling to r.t., DCM was added and the mixture was washed with water, dried on Na_2SO_4 and the solvent evaporated. The expected product was then isolated by chromatography on silica gel (eluent: AcOEt/MeOH 95:5) with 54% yield (441 mg).

White powder

M.P.196°C

^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 8.65 (dd, ^3J = 7.6,^4J = 0.8, 2H, H_3), 7.97 (t, ^3J = 7.6, 2H, H_4), 7.76 (dd, ^3J = 7.6, ^4J = 0.8, 2H, H_5), 7.35 (m, 2H, NH_2), 3.62 (q, ^3J = 7.2, 4H, $2CH_2$), 3.46 (q, ^3J = 7.2, 4H, $2CH_2$), 1.33 (t, ^3J = 7.2, 6H, $2CH_3$), 1.30 (t, ^3J = 7.2, 6H, $2CH_3$)

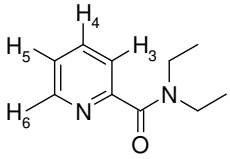
^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ 170.9 (2Cq), 168.2 (2CO and NH_2-CqTz), 154.9 (2Cq), 152.8 (2Cq), 137.6 ($2C_4$), 125.1 ($2C_3$), 124.9 ($2C_5$), 43.6 ($2CH_2$), 40.5 ($2CH_2$), 14.4 ($2CH_3$), 12.9 ($2CH_3$)

IR, ν (cm^{-1}): 3377 (N-H), 1614 (C=O)

MS (CI), m/z (I %): 466 ($M+NH_4^+$, 30%), 449 (MH^+, 100%)

HRMS (EI): calcd. for $C_{23}H_{28}N_8O_2$ 448.2335; found 448.2336

***N*,*N*-diethyl-2-pyridinecarboxamide 60a**



$C_{10}H_{14}N_2O$
M = 178 g/mol

Amide **60a** was obtained by the general procedure **C** with 1.0 g (8.1 mmol, 1.0 eq) of picolinic acid, 11.0 mL of $SOCl_2$, 12.0 mL of DCM, 3.39 mL of Et_3N (24.3 mmol, 3.0 eq) and 1.35 mL of diethylamine (12.1 mmol, 1.5 eq). The crude product was purified by chromatography on silica gel (eluent: EP/AcOEt 30:70). The expected product **60a** was obtained pure with 88 % yield (1.27 g).

Yellow oil

Analysis were in good agreement with those published[227]

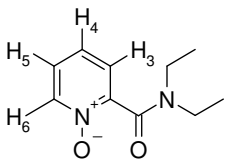
^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 8.57 (ddd, ^3J = 4.8, ^4J = 1.5, ^5J = 0.6, 1H, H_6), 7.77 (td, ^3J = 7.8, ^4J = 1.5, 1H, H_4), 7.56 (dt, ^3J = 7.8, ^4J = 0.6, 1H, H_3), 7.31 (ddd, ^3J = 7.8, ^3J = 4.8, ^4J = 0.6, 1H, H_5), 3.56 (q, ^3J = 7.2, 2H, CH_2), 3.36 (q, ^3J = 7.2, 2H, CH_2), 1.26 (t, ^3J = 7.2, 3H, CH_3), 1.14 (t, ^3J = 7.2, 3H, CH_3)

^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ 168.4 (CO), 155.1 (Cq), 148.2 (C_6), 136.7 (C_4), 123.9 (C_5), 122.8 (C_3), 43.0 (CH_2), 39.9 (CH_2), 14.1 (CH_3), 12.7 (CH_3)

MS (EI), m/z (I %): 179 (MH^+, 12%), 106 (MH^+-NEt_2, 16%), 78 ($C_5H_5N^+$, 96%), 72 (NEt_2^+, 100%)

N,*N*-diethyl-2-pyridinecarboxamide-1-oxide 61a

To a solution of pyridine **60a** (1.7 g, 9.5 mmol) in DCM (60 mL) was added dropwise a *m*-CPBA solution (7.8 g, 35.8 mmol) in DCM (100 mL) and the mixture was stirred at r.t. during 2 h. A solution of 10% aqueous Na_2CO_3 (100 mL) was then added to the mixture and the aqueous phase was extracted with DCM. The organic phases were dried on $MgSO_4$, filtered and the solvent evaporated. The crude product was then purified by chromatography on silica gel (eluent: DCM/MeOH 95:5) to yield 84% of the expected pyridine-1-oxide **61a** (1.56 g).



$C_{10}H_{14}N_2O_2$
M = 194 g/mol

Yellow oil

^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 8.20 (m, 1H, H_6), 7.32 (m, 3H, H_3, H_4, H_5), 3.57 (m, 2H, CH_2), 3.18 (m, 2H, CH_2), 1.27 (t, ^3J = 7.2, 3H, CH_3), 1.12 (t, ^3J = 7.2, 3H, CH_3)

^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ 162.1 (CO), 146.0 (Cq), 139.6 (C_6), 125.9 (C_4), 125.5 (C_5), 124.9 (C_3), 42.4 (CH_2), 39.5 (CH_2), 14.2 (CH_3), 12.6 (CH_3)

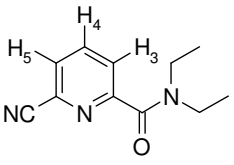
IR, ν (cm^{-1}): 1623 (C=O), 835 (N-O)

MS (EI), m/z (I %): 195 (MH^+, 100%)

HRMS (CI): calcd. for $C_{10}H_{15}N_2O_2$ 195.1134; found 195.1142

N,*N*-diethyl-6-cyano-2-pyridinecarboxamide 58a

To a solution of pyridine **61a** (1.4 g, 7.2 mmol) in DCM (60 mL) was added dropwise Me_3SiCN (3.6 g, 5.0 eq) and the mixture was stirred at r.t. during 20 min. PhCOCl (2.0 g, 2.0 eq) was then added dropwise and the resulting mixture was stirred during 1h. A solution of 10% aqueous K_2CO_3 (80 mL) was then added to the mixture and the aqueous phase was extracted with DCM. The organic phases were dried on $MgSO_4$, filtered and the solvent evaporated. The crude product was then purified by chromatography on florisil (eluent: DCM/MeOH 98:2) to yield 76% of the expected cyano-pyridine **58a** (1.11 g).



$C_{11}H_{13}N_3O$
M = 203 g/mol

White powder

M.P.: 68°C

^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 7.93 (t, ^3J = 7.8, 1H, H_4), 7.88 (dd, ^3J = 7.8, ^4J = 1.2, 1H, H_5), 7.73 (dd, ^3J = 7.8, ^4J = 1.2, 1H, H_3), 3.56 (q, ^3J = 7.2, 2H, CH_2), 3.39 (q, ^3J = 7.2, 2H, CH_2), 1.27 (t, ^3J = 7.2, 3H, CH_3), 1.24 (t, ^3J = 7.2, 3H, CH_3)

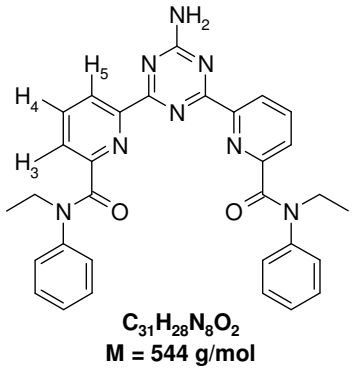
^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ 166.1 (CO), 156.3 (Cq), 138.1 (C_4), 132.0 (Cq), 128.8 (C_5), 127.0 (C_3), 116.7 (CN), 43.5 (CH_2), 40.7 (CH_2), 14.2 (CH_3), 12.7 (CH_3)

IR, ν (cm^{-1}): 1616 (C=O)

MS (EI), m/z (I %): 203 (M^+, 10%)

HRMS (EI): calcd. for $C_{11}H_{13}N_3O$ 203.1059; found 203.1054

***N*-ethyl-*N*-phenyl-6,6'-(2-amino-[1,3,5]triazin-4,6-diyl-)bis-2-pyridine carboxamide 21b**



Procedure 1: Diamide **NH_2TzEtPh** was obtained by the general procedure **D** with 350 mg (1.0 mmol, 1.0 eq) of acid **57a**, 425 mg (2.2 mmol, 2.1 eq) of EDC, 100 mg (0.6 mmol, 0.6 eq) of HOBt, 389 µL of *N*-ethylaniline (3.1 mmol, 6.0 eq) in 30 mL of dry DMF. The crude product was purified by chromatography on silica gel (eluent: AcOEt/MeOH 95:5). The expected product **NH_2TzEtPh** was obtained with 54% yield (248 mg).

Procedure 2: A solution of guanidine hydrochloride (150 mg, 1.5 mmol, 1.3 eq) in freshly distilled EtOH (4mL) was added dropwise to NaH (1.5 mmol, 1.3 eq) at 0°C and stirred for 20 min. The NaH/Guanidine mixture was then added to a solution of *N*-ethyl-*N*-phenyl-6-cyanopyridine-2-carboxamide **58b** (0.60 g, 2.4 mmol, 2.0 eq.) in EtOH (6 mL) on molecular sieves (4Å) and the resulted mixture was then stirred 2 h at r.t. After removal of the molecular sieve, the mixture was refluxed for 24 days under an Ar atmosphere. After cooling to r.t., DCM was added and the mixture was washed with water, dried on Na_2SO_4 and the solvent evaporated. The expected product was isolated by chromatography on silica gel (eluent: AE/MeOH 95:5) with 26% yield (169 mg).

White powder

M.P. >230°C

^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 8.44 (b, 2H, H_5), 8.11 (b, 2H, NH_2), 7.70 (b, 2H, H_4), 7.43 (b, 2H, H_3), 7.17 (b, 8H, H_{Phenyl}), 7.09 (b, 2H, H_{Phenyl}), 4.09 (q, ^3J = 7.2, 4H, $2CH_2$), 1.30 (t, ^3J = 7.2, 6H, $2CH_3$)

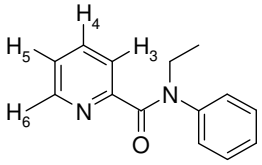
^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ 170.5 (2Cq), 168.2 (NH_2-Cq), 168.1 (2CO), 154.2 (2Cq), 153.2 (2Cq), 142.5 (2Cq), 136.6 ($2C_4$), 129.0 ($4C_{Phenyl}$), 128.1 ($4C_{Phenyl}$), 126.9 ($2C_{Phenyl}$), 125.6 ($2C_3$), 124.7 ($2C_5$), 45.2 ($2CH_2$), 12.9 ($2CH_3$)

IR, ν (cm^{-1}): 3321 (N-H), 1630 (C=O)

MS (EI), m/z (I %): 544 (M^+, 53%), 397 (MH^+-CONEtPh, 53%), 250 (MH_2^+-2CONEtPh, 100%)

HRMS (ESI$^+$): calcd. for $C_{31}H_{28}N_8O_2Na$ 567.2233; found 567.2232

N-ethyl-*N*-phenyl-2-pyridinecarboxamide 60b



$C_{14}H_{14}N_2O$
M = 226 g/mol

Amide **60b** was obtained by the general procedure **C** with 1.1 g (8.9 mmol, 1.0 eq) of picolinic acid, 12.0 mL of $SOCl_2$, 15.0 mL of DCM, 3,73 mL of Et_3N (26.8 mmol, 3.0 eq) and 1.68 mL of *N*-ethylaniline (13.4 mmol, 1.5 eq). The crude product was purified by chromatography on silica gel (eluent: EP/AcOEt 30:70). The expected product **60b** was obtained pure with 90 % yield (1.82 g).

White powder

M.P.:86°C

^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 8.34 (b, 1H, H_6), 7.56 (b, 1H, H_4), 7.40 (b, 1H, H_3), 7.14 (m, 6H, H_5, $5H_{Phenyl}$), 4.00 (q, ^3J = 7.2, 2H, CH_2), 1.24 (t, ^3J = 7.2, 3H, CH_3)

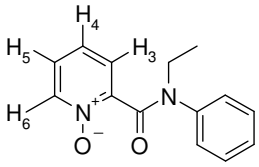
^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ 168.2 (CO), 154.6 (Cq), 148.4 (C_6), 142.6 (Cq), 136.2 (C_4), 128.9 ($2C_{Phenyl}$), 127.9 ($2C_{Phenyl}$), 126.7 (C_{Phenyl}), 123.7 (C_5), 123.5 (C_3), 44.0 (CH_2), 12.9 (CH_3)

IR, ν (cm^{-1}): 1641 (C=O)

MS (EI), m/z (I %): 226 (M^+, 14%), 120 (NEtPh, 100%)

HRMS (EI): calcd. for $C_{14}H_{14}N_2O$ 226.1106 found 226.1103

N-ethyl-*N*-phenyl-2-pyridinecarboxamide-1-oxide 61b



$C_{14}H_{14}N_2O_2$
M = 242 g/mol

To a solution of pyridine **60b** (5.0 g, 22.1 mmol) in DCM (130 mL) was added dropwise a *m*-CPBA solution (13.6 g, 44.2 mmol) in DCM (170 mL) and the mixture was stirred at r.t. during 2 h. A solution of 5% aqueous Na_2CO_3 (220 mL) was then added to the mixture and the aqueous phase was extracted with DCM. The organic phases were dried on $MgSO_4$, filtered and the solvent evaporated. The crude product was then purified by chromatography on silica gel (eluent: DCM/MeOH 95:5) to yield 94% of the expected pyridine-1-oxide **61b** (5.1 g).

White powder

M.P. 169°C

^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 7.97 (m, 1H, H_6), 7.34 (m, 2H, H_{Phenyl}), 7.20 (m, 3H, H_{Phenyl}), 7.03 (m, 3H, H_3, H_4, H_5), 3.98 (m, 2H, CH_2), 1.25 (t, ^3J = 7.2, 3H, CH_3)

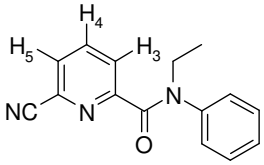
^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ 161.9 (CO), 145.9 (Cq), 140.5 (Cq), 139.4 (C_6), 129.1 ($2C_{Phenyl}$), 128.2 (C_{Phenyl}), 126.9 ($2C_{Phenyl}$), 125.5 (C_3 or C_4 or C_5), 124.7 (C_3 or C_4 or C_5), 124.6 (C_3 or C_4 or C_5), 43.9 (CH_2), 12.8 (CH_3)

IR, ν (cm^{-1}): 1645 (C=O), 835 (N-O)

MS (EI), m/z (I %): 243 (MH^+, 100%)

HRMS (CI): calcd. for $C_{14}H_{15}N_2O_2$ 243.1134; found 243.1134

***N*-ethyl-*N*-phenyl-6-cyano-2-pyridinecarboxamide 58b**



$C_{15}H_{13}N_3O$
M = 251 g/mol

To a solution of pyridine **61b** (0.50 g, 2.1 mmol) in DCM (15 mL) was added dropwise Me_3SiCN (1.02 g, 5.0 eq) and the mixture was stirred at r.t. during 20 min. PhCOCl (0.58 g, 2.0 eq) was then added dropwise and the resulting mixture was stirred during 1h. A solution of 10% aqueous K_2CO_3 (80 mL) was then added to the mixture and the aqueous phase was extracted 3 times with DCM. The organic phases were dried on $MgSO_4$, filtered and the solvent evaporated. The crude product was then purified by chromatography on florisil (eluent: DCM/MeOH 98:2) to yield 98% of the expected cyano-pyridine **58b** (0.52 g).

White powder

M.P.:98°C

^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 7.71 (t, ^3J = 7.8, 1H, H_4), 7.63 (d, ^3J = 7.8, 1H, H_5), 7.47 (d, ^3J = 7.8, 1H, H_3), 7.20 (m, 3H, H_{Phenyl}), 7.03 (d, ^3J = 7.2, 2H, H_{Phenyl}), 3.98 (q, ^3J = 7.2, 2H, CH_2), 1.24 (t, ^3J = 7.2, 3H, CH_3)

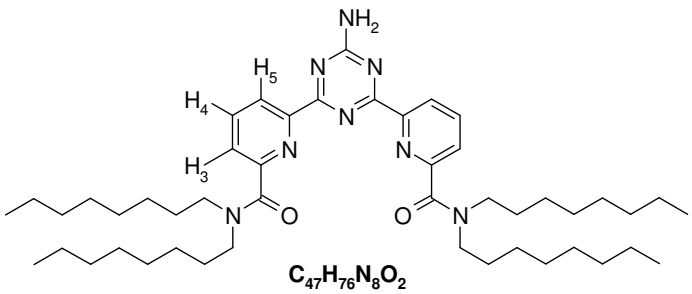
^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ 166.1 (CO), 156.0 (Cq), 141.8 (Cq), 137.3 (C_4), 132.3 (Cq), 129.1 ($2C_{Phenyl}$), 128.2 ($2C_{Phenyl}$, C_3), 127.4 (C_{Phenyl}), 126.6 (C_5), 116.4 (CN), 45.2 (CH_2), 12.7 (CH_3)

IR, ν (cm^{-1}): 1637 (C=O)

MS (CI), m/z (I %): 269 ($M+NH_4^+$, 27%), 252 (MH^+, 100%)

HRMS (CI): calcd. for $C_{15}H_{14}N_3O$ 252.1137; found 252.1139

***N*,*N*-dioctyl-6,6'-(2-amino-[1,3,5]triazin-4,6-diyl-)bis-2-pyridine carboxamide 21c**



$C_{47}H_{76}N_8O_2$
M = 785 g/mol

Diamide **NH_2TzDiOct** was obtained by the general procedure **D** with 500 mg (1.5 mmol, 1.0 eq) of acid **57a**, 608 mg (2.2 mmol, 2.1 eq) of EDC, 139 mg (0.6 mmol, 0.6 eq) of HOBt, 1.34 mL of Oct_2NH (3.1 mmol, 6.0 eq) in 16 mL of dry DMF. The crude

product was purified by chromatography on silica gel (eluent: EP/AcOEt 60:40). The expected product **NH_2TzDiOct** was obtained pure with 10% yield (118 mg).

Yellow oil

^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 8.67 (dd, ^3J = 7.8, ^4J = 0.9, 2H, H_3), 7.96 (t, ^3J = 7.8, 2H, H_4), 7.75 (dd, ^3J = 7.8, ^4J = 0.9, 2H, H_5), 6.95 (b, 2H, NH_2), 3.52 (m, 4H, $2CH_2$), 3.41 (m, 4H, $2CH_2$), 1.71 (m, 8H, $4CH_2$), 1.31 (m, 20H, $10CH_2$), 1.09 (m, 20H, $10CH_2$), 0.87 (t, ^3J = 6.9, 6H, $2CH_3$), 0.77 (t, ^3J = 6.9, 6H, $2CH_3$)

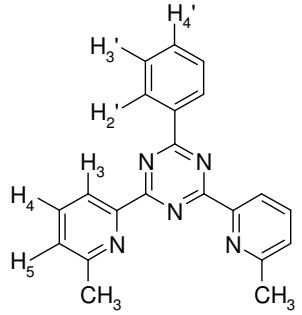
^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ 170.9 (2Cq), 168.4 (2CO), 168.2 (NH_2-CqTz), 155.2 (2Cq), 152.7 (2Cq), 137.6 ($2C_4$), 125.3 ($2C_3$), 124.9 ($2C_5$), 49.2 ($2CH_2$), 46.4 ($2CH_2$), 31.8 ($2CH_2$), 31.7 ($2CH_2$), 29.7 ($2CH_2$), 29.4 ($2CH_2$), 29.3 ($2CH_2$), 29.1 ($2CH_2$), 28.9 ($2CH_2$), 27.6 ($2CH_2$), 27.3 ($2CH_2$), 26.8 ($2CH_2$), 22.6 ($2CH_2$), 22.5 ($2CH_2$), 14.1 ($2CH_3$), 14.0 ($2CH_3$)

IR, ν (cm^{-1}): 3367 (N-H), 1618 (C=O)

MS (EI), m/z (I %): 785 (M^+, 32%), 518 (MH^+-$CONOct_2$, 22%), 250 (MH_2^+- $2CONOct_2$, 46%)

HRMS (MALDI): calcd. for $C_{47}H_{76}N_8O_2Na$; 807.5983 found 807.5960

2-phenyl-4,6-bis(6-methylpyridin-2-yl)-[1,3,5]triazine 22e



$C_{21}H_{17}N_5$
M = 339 g/mol

Procedure 1: To a solution of *N*,*N*-diméthylamine (2M in THF, 4.2 mL) in freshly distilled Et_2O (36 mL) was added *n*-BuLi (2.4 M in *n*-hexanes, 3.5 mL, 8.4 mmol, 2.0 eq.) under an Ar atmosphere. The white suspension was stirred at r.t. during 20 min. Benzonitrile (7.6 mmol, 1.0 eq) was then added dropwise and the resulting yellow solution was stirred during 30 min. 2-cyano-6-methylpyridine (1.8 g, 8.4 mmol, 2.0 eq.) was finally added as a solid and the resulting red mixture was stirred at r.t. during 24h. The mixture was quenched with water and the aqueous phase was extracted with DCM, dried on Na_2SO_4, filtered and the solvent evaporated. The crude mixture was purified by flash chromatography on silica gel (eluent: AcOEt) to yield 82 % of the desired triazine **22e** (2.12g).

Procedure 2: Phenyl-triazine **22e** was obtained by the general procedure **E** with 200 mg of imino-carboxamidine **26** (0.73 mmol), 365 mg of benzoic anhydride (1.58 mmol, 2.0 eq) in Et_2O (3 mL). The crude product was purified on flash chromatography (eluent: EP/AcOEt 10:90) to yield 93% of the expected triazine **22e** (231 mg).

White powder

M.P.:176°C

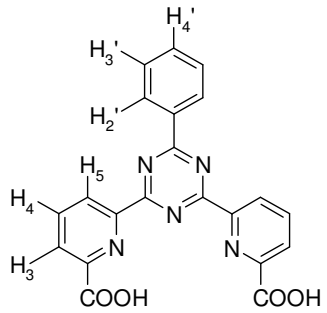
^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 8.81 (dd, ^3J = 6.0, ^4J = 1.5, 2H, $H_{2'}$), 8.64 (d, ^3J = 7.8, 2H, H_3), 7.84 (t, ^3J = 7.8, 2H, H_4), 7.60 (m, 3H, $H_{3'}$, $H_{4'}$), 7.39 (d, ^3J = 7.8, 2H, H_5), 2.79 (s, 6H, $2CH_3$)

^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ 172.6 (Ph-CqTz), 171.7 (2Cq), 159.4 (2Cq), 152.8 (2Cq), 137.1 ($2C_4$), 135.5 (Cq-Ph), 132.9 ($C_{4'}$), 129.3 ($2C_{2'}$), 128.6 ($2C_{3'}$), 126.2 ($2C_5$), 122.2 ($2C_3$), 24.6 ($2CH_3$)

MS (EI), m/z (I %): 339 (M^+, 100%), 221 (M^+-Ph-C$(NH)_2$, 19%), 119 (Ph-C$(NH)_2$, 54%)

HRMS (EI): calcd. for $C_{21}H_{17}N_5$ 339.1484; found 339.1485

6,6'-(2-phenyl-[1,3,5]triazin-4,6-diyl-)bis-2-pyridine carboxylic acid 57b



$C_{21}H_{13}N_5O_4$
M = 399 g/mol

Carboxylic acid **57b** was obtained by the general procedure **B** with 600 mg of triazine **22e** (1.8 mmol, 1.0 eq), 45 mL of pyridine and 3.20 g of SeO_2 (28.3 mmol, 16.0 eq.) in 91% yield (0.62 g).

White powder

M.P. > 230°C

^{1}H NMR (DMSO): δ 8.93 (m, 2H, $H_{2'}$), 8.76 (dd, ^3J = 8.1, ^4J = 1.5, 2H, H_5), 8.32 (m, 4H, H_3 and H_4), 7.73 (m, 3H, $H_{3'}$ and $H_{4'}$)

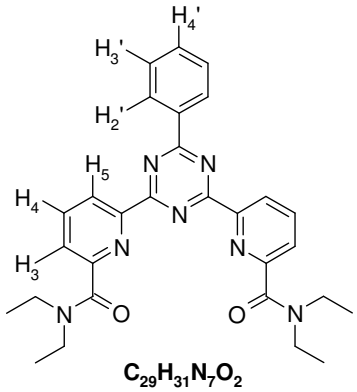
^{13}C NMR (DMSO): δ 171.9 (Ph-CqTz), 170.9 (2CO), 166.0 (2Cq), 153.0 (2Cq), 149.2 (2Cq), 138.9 ($2C_3$ or $2C_4$), 134.9 (Cq-Ph), 133.4 ($C_{4'}$), 129.1 ($2C_{3'}$), 128.9 ($2C_5$), 127.8 ($2C_{2'}$), 127.3 ($2C_3$ or $2C_4$).

IR, ν (cm^{-1}): 3344 (O-H), 1710 (C=O)

MS (EI), m/z (I %): 399 (M^+, 42%), 355 (M^+-COO, 45%), 311 (M^+-2COO)

HRMS (MALDI): calcd. for $C_{21}H_{13}N_5O_4Na$; 422.0860 found 442.0850

***N*,*N*-diethyl-6,6'-(2-phenyl-[1,3,5]triazin-4,6-diyl-)bis-2-pyridine carboxamide PhTzDiEt**



$C_{29}H_{31}N_7O_2$
M = 509 g/mol

Procedure 1: Diamide **PhTzDiEt** was obtained by the general procedure **C** with 540 mg (1.4 mmol, 1.0 eq) of acid **23**, 15.0 mL of $SOCl_2$, 17.0 mL of DCM, 1.14 mL of Et_3N (8.2 mmol, 6.0 eq) and 423 µL of diethylamine (4.1 mmol, 3.0 eq). The crude product was purified by chromatography on silica gel (eluent: EP/AcOEt 30:70). The expected product **PhTzDiEt** was obtained pure with 44% yield (308 mg).

Procedure 2: To a solution of *N*,*N*-dimethylamine (2M in THF, 1.35 mL, 2.7 mmol, 1.1 eq.) in freshly distilled Et_2O (10 mL) was added *n*-BuLi (2.3 M in *n*-hexanes 1.2 mL, 2.7 mmol, 1.1 eq.) under an Ar atmosphere. The white suspension was stirred at r.t. during 20 min. Benzonitrile (2.5 mmol, 1.0 eq) was then added dropwise and the resulting yellow solution stirred during 30 min. *N*,*N*-diethyl-6-cyano-2-pyridinecarboxamide **58a** (1.0 g, 5.0 mmol, 2.0 eq.) was finally added as a solid and the resulting brown mixture was stirred at r.t. during 24h. The mixture was washed with water and the aqueous phase was extracted with DCM, dried on

Na_2SO_4, filtered and the solvent evaporated. The crude mixture was purified by flash chromatography on silica gel (eluent: EP/AcOEt 30:70) to yield 36% of the desired triazine **PhTzDiEt** (0.45g).

White powder

M.P.: 194°C

^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 8.80 (m, 4H, H_3, $H_{2'}$), 8.05 (t, ^3J = 7.8, 2H, H_4), 7.96 (dd, ^3J = 7.8, ^4J = 0.8, 2H, H_5), 7.61 (m, 3H, $H_{3'}$, $H_{4'}$), 3.62 (q, ^3J = 7.2, 8H, 4CH_2), 1.33 (t, ^3J = 7.2, 6H, 2CH_3), 1.49 (t, ^3J = 7.2, 6H, 2CH_3)

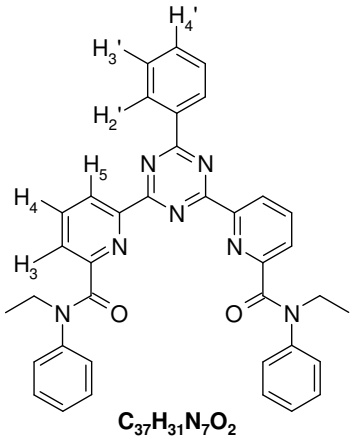
^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ 173.1 (Ph-CqTz), 171.4 (2Cq), 167.7 (2CO), 155.3 (2Cq), 152.0 (2Cq), 137.9 (2C_4), 135.6 (Cq-Ph), 133.0 ($C_{4'}$), 129.3 (2$C_{2'}$), 128.7 (2$C_{3'}$), 126.6 (2C_5), 125.4 (2C_3), 43.8 (2CH_2), 41.0 (2CH_2), 14.7 (2CH_3), 12.9 (2CH_3)

IR, ν (cm^{-1}): 1637 (C=O)

MS (EI), m/z (I %): 509 (M^+, 100%), 410 (M^+-$CONEt_2$, 37%), 311 (M+-2$CONEt_2$, 22%)

HRMS (EI): calcd. for $C_{29}H_{31}N_7O_2$ 509.2539; found 509.2536

N-ethyl-*N*-phenyl-6,6'-(2-phenyl-[1,3,5]triazin-4,6-diyl-)bis-2-pyridine carboxamide **PhTzEtPh**



$C_{37}H_{31}N_7O_2$
M = 605 g/mol

Procedure 1: Diamide **PhTzEtPh** was obtained by the general procedure **C** with 500 mg (1.2 mmol, 1.0 eq) of acid **57b**, 14.0 mL of $SOCl_2$, 16.0 mL of DCM, 1.05 mL of Et_3N (7.5 mmol, 6.0 eq) and 482 µL of N-ethylaniline (3.7 mmol, 3.0 eq). The crude product was purified by chromatography on silica gel (eluent: EP/AcOEt 20:80). The expected product **PhTzEtPh** was obtained pure with 59% yield (450 mg).

Procedure 2: To a solution of *N*,*N*-dimethylamine (2M in THF, 0.55 mL, 1.1 mmol, 1.1 eq.) in freshly distilled Et_2O (8 mL) was added *n*-BuLi (2.2 M in *n*-hexanes 0.5 mL, 1.1 mmol, 1.1 eq.) under an Ar atmosphere. The white suspension was stirred at r.t. during 20 min. Benzonitrile (1.0 mmol, 1.0 eq) was then added dropwise and the resulting yellow solution stirred during 30 min. *N*-ethyl-*N*-phenyl-6-cyano-2-pyridinecarboxamide **58b** (0.5 g, 2.0 mmol, 2.0 eq.) was finally added as a solid and the resulting brown mixture was stirred at r.t. during 24h. The mixture was washed with water and the aqueous phase was extracted with DCM, dried on Na_2SO_4, filtered and the solvent evaporated. The crude mixture was purified by flash chromatography on silica gel (eluent: EP/AcOEt 20:80) to yield 22 % of the desired triazine **PhTzEtPh** (0.11g).

White powder

M.P.: 204°C

^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 8.75 (d, ^3J = 7.2, 2H, $H_{2'}$), 8.58 (b, 2H, H_3), 7.89 (b, 2H, H_4), 7.80 (b, 2H, H_5), 7.64 (m, 3H, $H_{3'}$, $H_{4'}$), 7.17 (b, 8H, H_{Phenyl}), 6.99 (b, 2H, H_{Phenyl}), 4.08 (q, ^3J = 7.2, 4H, $2CH_2$), 1.30 (b, 6H, $2CH_3$)

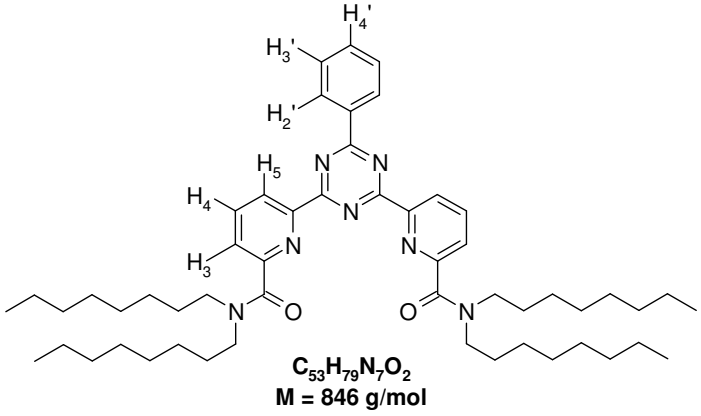
^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ 172.8 (Ph-CqTz), 170.7 (2Cq), 167.8 (2CO), 154.9 (2Cq), 152.0 (2Cq), 142.7 (2Cq), 137.2 ($2C_4$), 135.5 (Cq-Ph), 133.0 ($C_{4'}$), 129.4 ($2C_{2'}$), 128.8 ($4C_{Phenyl}$), 128.5 ($4C_{Phenyl}$), 128.1 ($2C_{3'}$), 126.7 ($2C_{Phenyl}$), 126.5 ($2C_5$), 125.0 ($2C_3$), 45.2 ($2CH_2$), 12.8 ($2CH_3$)

IR, ν (cm^{-1}): 1641 (C=O)

MS (EI), m/z (I %): 605 (M^+, 100%), 458 (M^+-CONEtPh, 29%), 311 (M^+-2CONEtPh, 64%)

HRMS (EI): calcd. for $C_{37}H_{31}N_7O_2$ 605.2539; found 605.2539

N,*N*-dioctyl-6,6'-(2-phenyl-[1,3,5]triazin-4,6-diyl-)bis-2-pyridine carboxamide PhTzDiOct



Diamide **PhTzDiOct** was obtained by the general procedure **C** with 200 mg (0.5 mmol, 1.0 eq) of acid **57b**, 6.0 mL of $SOCl_2$, 10.0 mL of DCM, 418 µL of Et_3N (3.0 mmol, 6.0 eq) and 452 µL of *N*,*N*-dioctylamine (1.5 mmol, 3.0 eq). The crude product was purified by chromatography on silica gel (eluent: EP/AcOEt 30:70). The expected product **PhTzDiOct** was obtained pure with 56% yield (236 mg).

Yellow oil

^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 8.80 (m, 4H, H_3 et $H_{2'}$), 8.03 (t, ^3J = 7.8, 2H, H_4), 7.92 (dd, ^3J = 7.8, ^4J = 0.9, 2H, H_5), 7.60 (m, 3H, $H_{3'}$, $H_{4'}$), 3.60 (m, 8H, $4CH_2$), 1.78 (m, 8H, $4CH_2$), 1.32 (m, 20H, $10CH_2$), 1.06 (m, 20H, $10CH_2$), 0.88 (t, ^3J = 6.9, 6H, $2CH_3$), 0.72 (t, ^3J = 6.9, 6H, $2CH_3$)

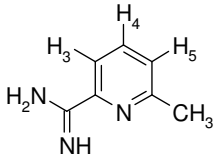
^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ 173.1 (Ph-CqTz), 171.2 (2Cq), 167.8 (2CO), 155.5 (2Cq), 151.8 (2Cq), 137.9 ($2C_4$), 135.5 (Cq-Ph), 133.1 ($C_{4'}$), 129.4 ($2C_{2'}$), 128.7 ($2C_{3'}$), 126.6 ($2C_5$), 125.3 ($2C_3$), 49.3 ($2CH_2$), 46.8 ($2CH_2$), 31.8 ($2CH_2$), 31.6 ($2CH_2$), 29.5 ($2CH_2$), 29.3 ($2CH_2$), 29.1 ($4CH_2$), 29.0 ($2CH_2$), 27.6 ($2CH_2$), 27.3 ($2CH_2$), 26.8 ($2CH_2$), 22.6 ($2CH_2$), 22.4 ($2CH_2$), 14.1 ($2CH_3$), 14.0 ($2CH_3$)

IR, ν (cm^{-1}): 1642 (C=O)

MS (EI), m/z (I %): 846 (M+, 100%), 580 (M^+-$CONOct_2$, 25%), 311 (M^+-$2CONOct_2$, 24%)

HRMS (MALDI): calcd. for $C_{53}H_{79}N_7NaO_2$ 868.6187; found 868.6195

6-methyl-2-pyridinecarboxamidine 54



$C_7H_9N_3$
M = 136 g/mol

To a solution of NaOMe (8.9 mmol, 1.05 eq.) in MeOH (17 mL) was added 2-cyano-6-methylpyridine **25** (2.0 g, 17.0 mmol). After 3h at r.t., NH_4Cl (498 mg, 9.3 mmol, 1.1 eq) was added by portions and the mixture stirred for an additional 72 h. The NaCl formed was then filtered and the solvent evaporated. To the resulting crude product was added Et_2O and the precipitate was filtered and dried to yield 70% of the expected carboxamidine **54** (1.62 g).

White powder

M.P.: 85°C

^{1}H NMR (DMSO): δ 8.07 (d, ^3J = 7.8, 1H, H_3), 7.90 (t, ^3J = 7.5, 1H, H_4), 7.48 (d, ^3J = 7.5, 1H, H_5), 2.55 (s, 3H, CH_3)

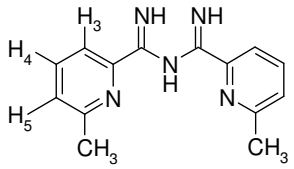
^{13}C NMR (DMSO): δ 160.9 (Cq), 157.6 (Cq), 146.9 (Cq), 137.7 (C_4), 126.2 (C_5), 119.0 (C_3), 23.9 (CH_3)

IR, ν (cm^{-1}): 3435 (NH)

MS (CI), m/z (I %): 136 (MH^+-HCl, 100%)

HRMS (ESI+): Calcd. for $C_7H_9N_3$ 136.0869; found 136.0867

2,4-bis(6-methyl-pyridin-2-yl)-1,3,5-triazapentadiene 28



$C_{14}H_{15}N_5$
M = 253 g/mol

Procedure 1: To a solution of 2-cyano-6-methylpyridine **25** (3.5 g, 29.6 mmol, 2.0 eq.) and urea (1.2 g, 19.3 mmol, 1.3 eq) in DMSO (25 mL) was added NaH (1.3 eq) by portion. The mixture was then stirred for 2h at r.t. and heated at 75°C for 48 h under an Ar atmosphere. After cooling of the mixture to r.t. and filtration of the white powder, the filtrate was evaporated, dissolved in DCM, washed 3 times with water, dried on Na_2SO_4 and the solvent evaporated. The crude product was purified by chromatography on silica gel (eluent: EP/AcOEt 80:20). The expected product **28** was obtained with 33% yield (1.23 g).

Procedure 2: To a solution of 2-cyano-6-methylpyridine **25** (344 mg, 2.91 mmol, 1.0 eq.) and 6-methyl-2-pyridinecarboxamidine **54** (500 mg, 2.91 mmol, 1.0 eq) in DMSO (6 mL) was added NaH (1.5 eq) by portion. After stirring overnight at r.t., DCM was added and the mixture was washed with water, dried on Na_2SO_4, filtered and the solvent evaporated. The crude product was purified by chromatography on silica gel (eluent: EP/AcOEt 80:20). The expected product **28** was obtained with 62% yield (456 mg).

White powder

M.P.:119°C

^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 11.33 (b, 1H, NH), 9.56 (b, 2H, 2NH), 8.36 (d, ^3J = 7.8, 2H, H_3), 7.72 (t, ^3J = 7.8, 2H, H_4), 7.23 (d, ^3J = 7.8, 2H, H_5), 2.66 (s, 6H, $2CH_3$)

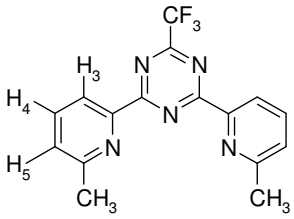
^{13}C NMR (DMSO): δ 165.1 (2Cq), 157.4 (2Cq), 151.5 (2Cq), 137.1 ($2C_4$), 124.7 ($2C_5$), 118.9 ($2C_3$), 24.4 ($2CH_3$)

IR, ν (cm^{-1}): 3412 (NH)

MS (EI), m/z (I %): 253 (M^+, 23%), 252 (M^+-H, 73%), 119 (M^+-CNMePyr, 100%)

HRMS (MALDI): Calcd for $C_{14}H_{16}N_5$ 254.1400; found 254.1408

2-trifluoromethyl-4,6-bis(6-methylpyridin-2-yl)-[1,3,5]triazine 22d



$C_{16}H_{12}N_5F_3$
M = 331 g/mol

Trifluoromethyl-triazine **22d** was obtained by the general procedure **E** with 700 mg of imino-carboxamidine **28** (2.8 mmol), 1.1 g trifluoroacetic anhydride (0.78 mL, 2 eq) in Et_2O (5 mL). The crude product was purified on flash chromatography (eluent: EP/AcOEt 20:80) to yield 86% of the expected triazine **22d** (800 mg).

Whitish powder

M.P.: 174°C

^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 8.56 (d, ^3J = 7.6, 2H, H_3), 7.83 (t, ^3J = 7.6, 2H, H_4), 7.42 (d, ^3J = 7.6, 2H, H_5), 2.77 (s, 6H, CH_3)

^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ 173.0 (2Cq), 166.8 (q, ^{CF}J = 38.2, CF_3-CqTz), 160.0 (2Cq), 151.0 (2Cq), 137.4 ($2C_4$), 127.3 ($2C_5$), 123.0 ($2C_3$), 118.8 (q, ^{CF}J = 275.3, CF_3), 24.4 ($2CH_3$)

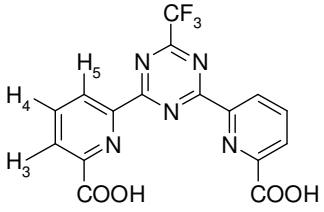
^{19}F NMR ($CDCl_3$): δ -71.91 (s, CF_3)

IR, ν (cm^{-1}): 1215-1091 (CF_3)

MS (EI), m/z (I %): 331 (M^+, 58%)

HRMS (MALDI): Calcd. for $C_{16}H_{12}N_5F_3Na$ 354.0937; found 354.0952

6,6'-(2-trifluoromethyl-[1,3,5]triazin-4,6-diyl-)bis-2-pyridine carboxylic acid 57c



$C_{16}H_8N_5F_3O_4$
M = 391 g/mol

Carboxylic acid **57c** was obtained by the general procedure **B** with 500 mg of triazine **22d** (1.5 mmol, 1.0 eq), 37 mL of pyridine and 2.68 g of SeO_2 (24.2 mmol, 16.0 eq.) with 81% yield (473 mg).

Whitish powder

M.P. > 230°C

^{1}H NMR (DMSO): δ 8.88 (dd, ^3J = 6.4, ^4J = 2.4, 2H, H_5), 8.34 (m, 4H, H_3, H_4)

^{13}C NMR (DMSO): δ 171.8 (2Cq), 165.0 (2Cq), 164.4 (q, ^{CF}J = 37.0, CF_3-CqTz), 151.6 (2Cq), 149.6 (2Cq), 139.2 ($2C_3$ or $2C_4$), 128.1 ($2C_5$), 127.9 ($2C_3$ or $2C_4$), 119.0 (q, ^{CF}J = 275.0, CF_3)

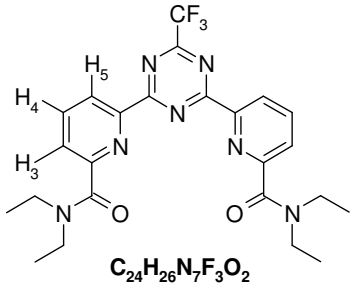
^{19}F NMR (DMSO): δ -70.66 (s, CF_3)

IR, ν (cm^{-1}): 3362 (O-H), 1714 (C=O), 1257-1078 (CF_3)

MS (CI), m/z (I %): 409 ($M+NH_4^+$, 100%), 392 ($M+H^+$, 18%)

HRMS (MALDI): calcd. for $C_{16}H_8N_5O_4F_3Na$ 414.0421; found 414.0421

N,*N*-diethyl-6,6'-(2-trifluoromethyl-[1,3,5]triazin-4,6-diyl-)bis-2-pyridine carboxamide CF_3TzDiEt



$C_{24}H_{26}N_7F_3O_2$
M = 501 g/mol

Diamide **CF_3TzDiEt** was obtained by the general procedure **C** with 400 mg (1.0 mmol, 1.0 eq) of acid **57c**, 11.0 mL of $SOCl_2$, 15.0 mL of DCM, 853 µL of Et_3N (6.1 mmol, 6.0 eq) and 317 µL of diethylamine (3.1 mmol, 3.0 eq). The crude product was purified by chromatography on silica gel (eluent: EP/AcOEt 30:70). The expected product **CF_3TzDiEt** was obtained with 58 % yield (290 mg).

Whitish powder

M.P.: 165°C

^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 8.78 (dd, ^3J = 7.8, ^4J = 1.8, 2H, H_3), 8.04 (m, 4H, H_4, H_5), 3.57 (m, 8H, $4CH_2$), 1.46 (t, ^3J = 7.2, 6H, $2CH_3$), 1.31 (t, ^3J = 7.2, 6H, $2CH_3$)

^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ 172.7 (2Cq), 167.1 (2CO), 166.3 (q, ^{CF}J = 38.4, CF_3-CqTz), 155.5 (2Cq), 149.9 (2Cq), 138.2 ($2C_4$), 127.8 ($2C_5$), 126.0 ($2C_3$), 118.9 (q, ^{CF}J = 276.5, CF_3), 44.0 ($2CH_2$), 41.1 ($2CH_2$), 14.3 ($2CH_3$), 12.7 ($2CH_3$)

^{19}F NMR ($CDCl_3$): δ -72.04 (s, CF_3)

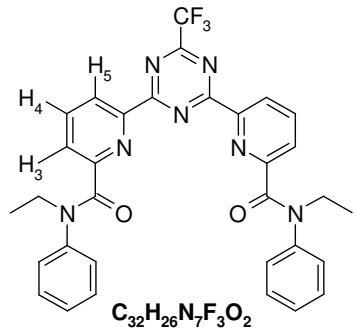
IR, ν (cm^{-1}): 1623 (C=O), 1203-1070 (CF_3)

MS (CI), m/z (I %): 519 ($M+NH_4^+$, 60%), 502 (MH^+, 15%)

HRMS (MALDI): calcd. for $C_{24}H_{27}F_3N_7O_2$ 502.2173: found 502.2175

N-ethyl-*N*-phenyl-6,6'-(2-trifluoromethyl-[1,3,5]triazin-4,6-diyl-)bis-2-pyridine carboxamide CF_3TzEtPh

Diamide **CF_3TzEtPh** was obtained by the general procedure **C** with 500 mg (1.0 mmol, 1.0 eq) of acid **57c**, 14.0 mL of $SOCl_2$, 20.0 mL of DCM, 1.07 mL of Et_3N (7.7 mmol, 6.0 eq) and 492 µL of N-ethylaniline (3.8 mmol, 3.0 eq). The crude product was purified by



chromatography on silica gel (eluent: EP/AcOEt 50:50). The expected product **CF_3TzEtPh** was obtained with 71 % yield (540 mg).

Whitish powder

M.P.: 178°C

^{1}H NMR ($CDCl_3$): 8.54 (b, 2H, H_3), 7.89 (b, 4H, H_1, H_2), 7.16 (b, 8H, H_4, H_5), 6.98 (m, 2H, H_6), 4.05 (q, ^3J = 6.9, 4H, $2CH_2$), 1.29 (t, ^3J = 6.9, 6H, $2CH_3$)

^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ 172.0 (2Cq), 167.2 (2CO), 165.8 (q, ^{CF}J = 38.6, CF_3-CqTz), 155.1 (2Cq), 149.9 (2Cq), 142.5 (2Cq), 137.6 ($2C_2$), 129.2 ($4C_4$ or $4C_5$), 128.7 ($4C_4$ or $4C_5$), 128.2 ($2C_1$), 127.4 ($2C_6$), 126.7 ($2H_3$), 119.1 (q, ^{CF}J = 264.8, CF_3), 45.3 ($2CH_2$), 12.7 ($2CH_3$)

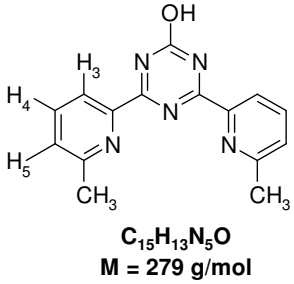
^{19}F NMR ($CDCl_3$): δ -71.69 (s, CF_3)

IR, ν (cm^{-1}): 1632 (C=O), 1215-1078 (CF_3)

MS (EI), m/z (I %): 597 (M^+, 9%), 303 (M^+-2CONEtPh, 7%), 120 (NEtPh, 100%)

HRMS (MALDI): calcd. for $C_{32}H_{26}F_3N_7O_2Na$ 620.1992; found 620.1995

4,6-bis-(6-methylpyridin-2-yl)-[1,3,5]triazin-2-ol 22b



To a solution of 2-cyano-6-methylpyridine **25** (3.5 g, 29.6 mmol, 2.0 eq.) and urea (1.2 g, 19.3 mmol, 1.3 eq) in DMSO (25 mL) was added NaH (1.3 eq) by portion. The mixture was then stirred for 2h at r.t. and heated at 75°C for 48 h under an Ar atmosphere. After cooling to r.t., the expected product was isolated by filtration of the reaction mixture. The triazine **22b** was obtained in 54% yield (2.23 g).

White powder

M.P.> 230°C

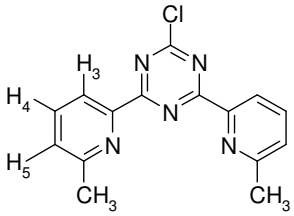
^{1}H NMR (DMSO): δ 8.34 (d, ^3J = 7.8, 2H, H_3), 7.86 (t, ^3J = 7.8, 2H, H_4), 7.38 (d, ^3J = 7.8, 2H, H_5), 2.54 (s, 6H, CH_3)

^{13}C NMR (DMSO): δ 169.6 (2Cq), 168.9 (OH-CqTz), 158.0 (2Cq), 154.2 (2Cq), 137.8 ($2C_5$), 125.4 ($2C_4$), 120.1 ($2C_3$), 23.7 ($2CH_3$)

MS (CI), m/z (I %): 280 (MH^+, 35%); 279 (M^+, 100%)

HRMS (MALDI): Calcd. for $C_{15}H_{13}N_5ONa$ 302.1012 found 302.1007

2-Chloro-4,6-bis-(6-methylpyridin-2-yl)-[1,3,5]triazine 22a



$C_{15}H_{12}N_5Cl$
M = 297.5 g/mol

Triazine **22a** (1.5 g, 5.4 mmol, 1.0 eq.), $POCl_3$ (12.5 mL) and *N*,*N*-diethylaniline (1.7 mL, 2.0 eq) were refluxed for 3h. $POCl_3$ was then evaporated under vaccum and the resulting crude product was hydrolyzed with ice and water and neutralized with NaOH (1M). The aqueous phase was extracted with DCM. The organic phases were dried on Na_2SO_4, filtered and the solvent evaporated. The crude product was then purified on flash chromatography (eluent: EP/AcOEt 20:80) to yield 51% of the expected triazine **22a** (0.82 g).

White powder

M.P. >230°C

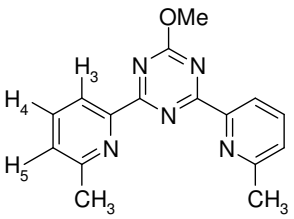
^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 8.53 (d, ^3J = 7.8, 2H, H_3), 7.82 (t, ^3J = 7.8, 2H, H_4), 7.41 (d, ^3J = 7.8, 2H, H_5), 2.76 (s, 6H, CH_3)

^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ 173.4 (Cl-CqTz), 173.1 (2Cq), 159.9 (2Cq), 151.1 (2Cq), 137.3 ($2C_4$), 127.1 ($2C_5$), 122.8 ($2C_3$), 24.7 ($2CH_3$)

MS (EI), m/z (I %): 299 (^{37}Cl-M^+, 14%), 297 (^{35}Cl-M^+, 40%), 262 (M^+-Cl, 8%)

HRMS (EI): unstable product, degradation before analysis

2-methoxy-4,6-bis-(6-methyl-pyridin-2-yl)-[1,3,5]triazine 22i



$C_{16}H_{15}N_5O$
M = 293 g/mol

To a solution of chloro-triazine **22a** (200 mg, 0.67 mmol) in MeOH (2.0 mL) and H_2O (0.2 mL) was added $NaHCO_3$ (112 mg, 1.43 mmol, 2.0 eq). The reaction mixture was heated at 35°C overnight. The solvent was then evaporated, the residue dissolved in DCM and washed with water. After drying on Na_2SO_4, filtration and evaporation of the solvent, the crude product was purified by flash chromatography (eluent: AcOEt) to yield 85 % of the expected triazine **22i** (175 mg).

White powder

M.P.:133°C

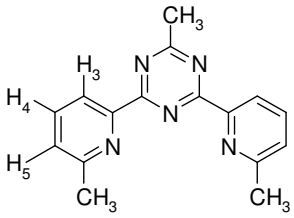
^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 8.47 (d, ^3J = 7.6, 2H, H_3), 7.79 (t, ^3J = 7.6, 2H, H_4), 7.37 (d, ^3J = 7.6, 2H, H_5), 4.25 (s, 3H, OMe), 2.76 (s, 6H, CH_3)

^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ 173.0 (2Cq), 171.9 (MeO-CqTz), 159.2 (2Cq), 151.8 (2Cq), 137.1 ($2C_4$), 126.4 ($2C_5$), 121.8 ($2C_3$), 55.1 (O-CH_3), 24.0 ($2CH_3$)

MS (EI), m/z (I %): 293 (M^+, 100%), 263 (M^+-OMe)

HRMS (MALDI): Calcd for $C_{17}H_{15}N_5ONa$ 316.1169; found 316.1168

2-methyl-4,6-bis(6-methylpyridin-2-yl)-[1,3,5]triazine 22f



$C_{16}H_{15}N_5$
M = 277 g/mol

Methyl-triazine **22f** was obtained by the general procedure **E** with 200 mg of imino-carboxamidine **28** (0.73 mmol), 149 mg of acetic anhydride (0.14 mL, 2 eq) in Et_2O (3 mL). The crude product was purified on flash chromatography (eluent: EP/AcOEt 10:90) to yield 95% of the expected triazine **22f** (183 mg).

White powder

M.P.: 171°C

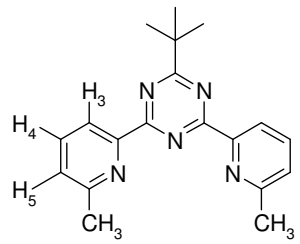
^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 8.47 (d, ^3J = 7.8, 2H, H_3), 7.74 (t, ^3J = 7.8, 2H, H_4), 7.31 (d, ^3J = 7.8, 2H, H_5), 2.89 (s, 3H, CH_3), 2.76 (s, 6H, CH_3)

^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ 178.6 (CH_3-CqTz), 170.9 (2Cq), 159.4 (2Cq), 152.5 (2Cq), 137.1 ($2C_4$), 126.2 ($2C_5$), 122.0 ($2C_3$), 26.4 (CH_3), 24.6 ($2CH_3$)

MS (EI), m/z (I %): 277 (M^+, 24%)

HRMS (MALDI): Calcd for $C_{16}H_{16}N_5$ 278.1400; found 278.1399

2-*tert*-butyl-4,6-Bis(6-methylpyridin-2-yl)-[1,3,5]triazine 22h



$C_{19}H_{21}N_5$
M = 319 g/mol

t-Bu-triazine **22h** was obtained by the general procedure **E** with 330 mg of imino-carboxamidine **28** (1.17 mmol), 438 mg of trimethylacetic anhydride (0.5 mL, 2 eq) in Et_2O (5 mL). The crude product was purified on flash chromatography (eluent: EP/AcOEt 10:90) to yield 90% of the expected triazine **22h** (336 mg).

White powder

M.P.: 204°C

^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 8.48 (d, ^3J = 7.8, 2H, H_3), 7.77 (t, ^3J = 7.8, 2H, H_4), 7.33 (d, ^3J = 7.8, 2H, H_5), 2.75 (s, 6H, CH_3), 1.54 (s, 9H, CH_3)

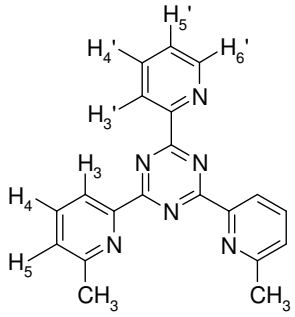
^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ 186.7 (*t*Bu-CqTz), 171.2 (2Cq), 159.3 (2Cq), 153.1 (2Cq), 137.0 ($2C_4$), 126.0 ($2C_5$), 122.0 ($2C_3$), 40.0 (C-$(CH_3)_3$), 29.0 ($3CH_3$), 24.6 ($2CH_3$)

MS (EI), m/z (I %): 319 (M^+, 17%), 304 (M^+-CH_3, 35%)

HRMS (MALDI): Calcd for $C_{19}H_{22}N_5$ 320.1870; found 320.1870

2-(pyridin-2'-yl)-4,6-Bis(6-methylpyridin-2-yl)-[1,3,5]triazine 22g

Pyridyl-triazine **22g** was obtained by the general procedure **E** with 280 mg of imino-carboxamidine **28** (0.98 mmol), 450 mg of pyridine-2-carboxylic anhydride (1.97 mmol, 2.0 eq) in Et_2O (4 mL). The crude product was purified on flash chromatography (eluent: AcOEt) to yield 82% of the expected triazine **22g** (273 mg).



$C_{20}H_{16}N_6$
M = 340 g/mol

White powder

M.P.: 221°C

^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 8.94 (d, ^3J = 4.5, 1H, $H_{6'}$), 8.84 (d, ^3J = 7.8, 1H, $H_{3'}$), 8.69 (d, ^3J = 7.8, 2H, H_3), 7.97 (td, ^3J = 7.8, ^4J = 1.5, 2H, $H_{4'}$), 7.85 (d, ^3J = 7.8, 2H, H_4),7.54 (dd, ^3J = 7.8, ^4J = 4.5, 1H, $H_{5'}$), 7.41 (d, ^3J = 7.8, 2H, H_5), 2.80 (s, 6H, CH_3)

^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ 172.0 (2Cq), 171.6 (Pyr-CqTz), 159.5 (2Cq), 152.9 (Cq-Pyr), 152.1(2Cq), 150.3 ($C_{6'}$), 137.4 ($2C_4$), 137.1 ($C_{4'}$), 126.8 ($2C_5$), 126.6 ($C_{5'}$), 125.1 ($C_{3'}$), 122.5 ($2C_3$), 24.2 ($2CH_3$)

MS (EI), m/z (I %): 340 (M^+, 26%)

HRMS (MALDI): Clcd for $C_{20}H_{16}N_6Na$ 363.1329; found 363.1341

ANNEXE C: OUTILS ANALYTIQUES

1. Spectromètre alpha

Le spectromètre alpha utilisé pour déterminer l'activité des solutions d'américium-241, de curium-244, de plutonium-239-240 et de neptunium-237 est de marque CANBERRA. Il est composé d'un détecteur au silicium à jonction implantée et passivée. Ces détecteurs minces à haut pouvoir de résolution sont utilisés car les particules alpha pénètrent très faiblement dans la matière. Le détecteur est formé par la juxtaposition d'un semi-conducteur de type P avec un semi-conducteur de type N. La particule ionisante émise par l'échantillon analysé, apporte de l'énergie aux électrons du milieu en accroissant temporairement la population des porteurs de charge mobiles responsables de la conduction. Un circuit extérieur relié à une résistance impose un champ électrique qui permet de collecter l'accumulation de charge et de mesurer ainsi l'impulsion électrique résultante, proportionnelle à l'activité de l'échantillon à analyser. Le signal recueilli est amplifié et transmis à un ordinateur qui reconstruit le spectre selon l'amplitude du signal. L'étalonnage en énergie est réalisé grâce à une source étalon alpha 3 pics, mélange de ^{239}Pu (5,156 MeV), de ^{241}Am (5,484 MeV) et de ^{244}Cm (5,802 MeV). L'étalonnage en efficacité est effectué grâce à une source monoélémentaire étalon de ^{239}Pu dans la géométrie utilisée pour le comptage des échantillons correspondant à nos dépôts.

Les échantillons à analyser sont préparés par des dépôts de 10 µL d'une solution diluée de la solution à analyser sur des disques en inox. Le dépôt s'effectue sous sorbonne active par calcination progressive au moyen de deux épiradiateurs. Les disques sont ensuite comptés, après étalonnage, dans une chambre à vide dans une configuration géométrique fixée (environ 10 MBq/L par échantillon).

2. Spectromètre gamma

Le spectromètre gamma utilisé pour le dosage des solutions d'américium-241 et d'europium-152 est de marque CANBERRA. L'appareil est constitué d'un détecteur au germanium pur dont l'efficacité relative est 20%. Le principe de la détection des photons γ est le suivant : un photon cède une partie ou la totalité de son énergie à un ou plusieurs électrons du germanium du détecteur. Les électrons vont créer des lacunes électroniques dans le semi-conducteur dont la quantité est proportionnelle à l'énergie cédée par le photon γ. Les charges alors créées sont rapidement collectées sur une capacité qui se décharge au travers d'une résistance. La tension aux bornes de celle-ci produit une impulsion dont l'intégrale est proportionnelle à l'énergie initiale du photon γ. Afin d'obtenir une bonne résolution en énergie, les semi-conducteurs au germanium sont refroidis avec de l'azote liquide. La calibration du spectromètre en énergie est réalisée grâce à une solution multiélémentaire, mélange de dix radionucléides provenant de CERCA LEA, permettant de couvrir la gamme 50 à 400 keV. La calibration en efficacité est réalisée à partir de la même source étalon CERCA LEA, diluée et conditionnée dans une géométrie comparable à celle que nous avons utilisée pour déterminer l'activité des solutions.

Chaque échantillon à analyser (500 µL) est conditionné sous sorbonne active dans des tubes en nalgène. De manière générale, les solutions initiales analysées ont des activités proches de 10 MBq/L par élément dosé.

3. Fluorescence X

La fluorescence X est une méthode qui permet de déterminer la concentration d'un émetteur de rayons X (ici ^{238}U). Un échantillon est placé près d'une source d'américium-241. Celle-ci émet des rayons X, dits primaires. Lorsque ces derniers entrent en contact avec des atomes de l'échantillon, ils provoquent l'excitation d'électrons. Ceux-ci, en se désexcitant peuvent émettre un rayonnement X dit secondaire qui a une énergie caractéristique de l'atome dont il provient. L'abscisse du spectre obtenu est une énergie. Une fois étalonné pour un élément et une matrice donnés, l'aire des pics est proportionnelle à la concentration de l'élément. La gamme classique de concentration utilisée est comprise entre 20 mg/L et 1000 mg/L.

4. ICP-AES

L'appareil ICP-AES (Induced Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy) utilisé pour doser les solutions de lanthanides et de produits de fission est de type JOBIN YVON ACTIVA-M. L'appareil est équipé d'un passeur d'échantillons. La solution à doser est aspirée à l'aide d'une pompe péristaltique. Un gaz plasmagène, généralement de l'argon, est injecté parallèlement au liquide de façon à produire un spray en sortie du nébuliseur. Ce mélange est envoyé vers le plasma constitué d'argon et dont la température est voisine de 10000 K. L'échantillon est alors ionisé et les atomes sont excités au centre du plasma. Le retour à l'état fondamental se fait par émission de photons de longueur d'onde caractéristique de l'élément. Un système optique composé d'un réseau capteur CCD permet de récupérer la longueur d'onde choisie pour le dosage de l'élément. L'intensité lumineuse détectée permet de remonter à la concentration. Un étalonnage est indispensable avant chaque analyse. Typiquement, cinq solutions sont utilisées (1, 5, 10, 20 et 50 mg/L) pour construire la droite d'étalonnage. La gamme de sensibilité de l'appareil pour les cations considérés est 0,5 - 100 mg/L. Les étalons utilisés sont de marque ALDRICH et de concentration 1 ou 10 g/L en élément dans 2% de HNO_3 en volume. Les solutions analysées sont diluées dans l'acide nitrique 0,3 mol/L.

5. Densimètre

Le densimètre utilisé pour déterminer la densité des solutions mères de cation pour les expériences de spectrophotométrie est un DMA48 de marque Anton Paar. L'échantillon à analyser (environ 1,5 mL) est introduit par le biais d'une seringue dans le tube d'oscillation en U et est porté à la température de mesure choisie (soit 21 °C). La présence de deux thermomètres de platine Pt 100 assure une précision de température de 0,01 °C. La mesure de la densité accessible entre 0 et 3 $g.cm^{-3}$ est précise à 10^{-5} $g.cm^{-3}$. Après chaque analyse, le tube de densimètre est soigneusement lavé à l'éthanol absolu et séché à l'air. Le densimètre est ensuite opérationnel lorsque la densité de l'air mesurée à 20 °C est 0,0012 $g.cm^{-3}$.

6. Spectromètre de masse à ionisation électrospray (ESI-MS)

L'appareil utilisé est un spectromètre de masse Brucker Esquire LC. Son fonctionnement est décrit en Annexe E.

7. Spectrophotomètre UV-visible

Le spectrophotomètre UV-visible à double faisceau utilisé dans le cadre de ces travaux est de type VARIAN Cary 500. Pour les études en inactif (protonation et complexation des lanthanides), les solutions à analyser sont placées dans des cellules en quartz à 2 faces QS HELLMA de trajet optique 1 cm à température ambiante, soit 21 °C (le porte-cuve est thermostaté). Pour les études en actif (complexation des actinides), la cuve utilisée est identique mais l'acquisition se fait en boite à gant par l'intermédiaire de fibres optiques, reliées au détecteur de l'appareil. Les spectres sont visualisés par le logiciel de traitement Carywin UV scan Application 3.00(182).

8. Spectromètre IR

Les spectres infra-rouge présentés dans le Chapitre III ont été enregistrés sur un spectromètre de type Bruker Equinox 55, avec une résolution de 4 cm^{-1}, 64 scans/spectre et après enregistrement d'un blanc sur l'air. L'appareil est équipé d'un cristal ATR (Attenuated Total Reflection) sur lequel l'échantillon à analyser est directement déposé.

9. Spectromètre RMN

Les spectres RMN ont été enregistrés par L. Guérin et C. Berthon avec un spectromètre VARIAN UNITY Inova 400 MHz. Deux sondes différentes ont été utilisées :

- une sonde dite « inverse » (sonde HCX) triple résonances de 5mm (détection 1H, canal 13C fixe et canal X large bande c'est-à-dire du 31P à 15N) avec un gradient Z.
- une sonde « auto-switchable » (sonde ASW) double résonance (détection large bande c'est-à-dire du 31P à 15N et canal haute fréquence pour le découplage 1H et 19F) avec un gradient Z.

ANNEXE D: FTIR - MODELISATION MOLECULAIRE

1. Spectres FTIR expérimentaux

La solution de nitrate de néodyme(III) 0,2M est préparée par dissolution de 88 mg de $Nd(NO_3)_3$, $6H_2O$ dans l'acétonitrile (1 mL). La solution de chlorure de néodyme(III) 0,2M est préparée par dissolution de 95 mg de $NdCl_3$, $6H_2O$ dans du méthanol (1,5 mL) car ce sel est insoluble dans l'acétonitrile.

Quelques milligrammes de ligand pur (< 10 mg) sont placés directement sur le cristal de l'accessoire ATR. Le dépôt successif de gouttes de solution de néodyme(III) sur le ligand et l'analyse des spectres obtenus indique une disparition progressive des bandes de vibrations du ligand libre et l'apparition de nouvelles bandes correspondant au complexe formé. Dans tous les cas, 3 à 4 gouttes de solution de néodyme sont suffisantes pour observer une disparition totale des bandes caractéristiques du ligand libre.

Les spectres FTIR expérimentaux obtenus pour les différents ligands étudiés sont regroupés dans cette partie.

Spectres en milieu nitrate

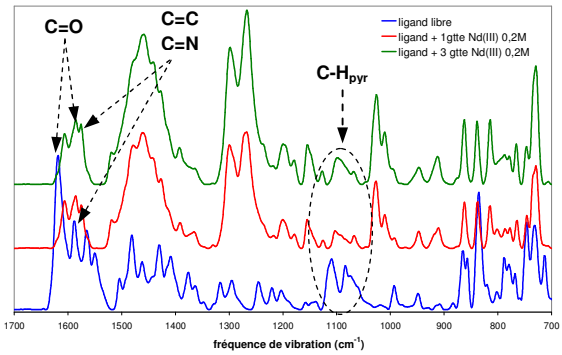


Figure 88 : Complexation de Nd(III) par **PyPhenDiEt** en milieu nitrate

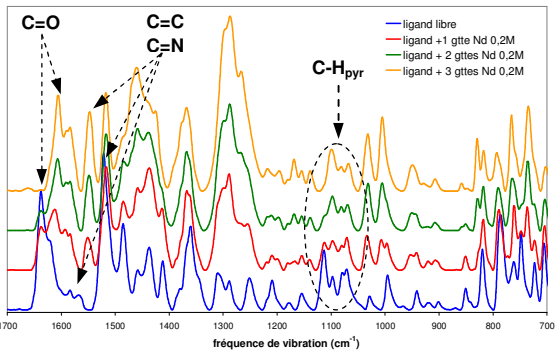


Figure 89 : Complexation de Nd(III) par **PhTzDiEt** en milieu nitrate

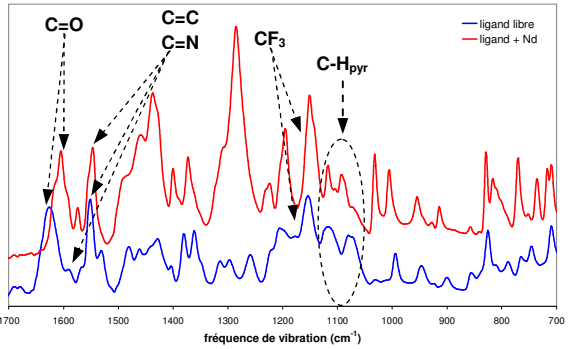


Figure 90 : Complexation de Nd(III) par **CF_3TzDiEt** en milieu nitrate

Spectres en milieu chlorure

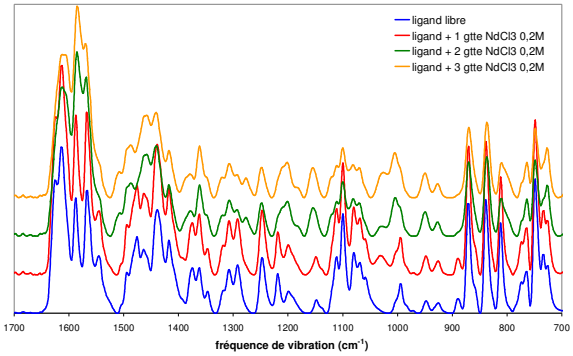


Figure 91 : Complexation de Nd(III) par **DiPyPhenDiEt** en milieu chlorure

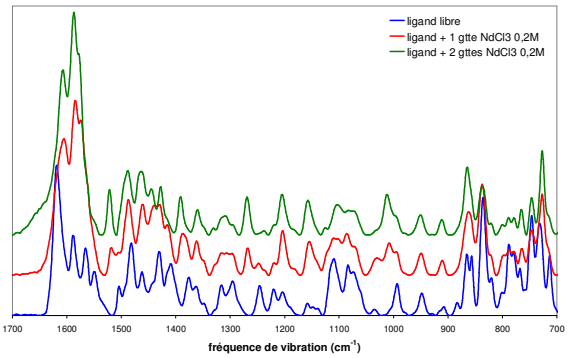


Figure 92 : Complexation de Nd(III) par **PyPhenDiEt** en milieu chlorure

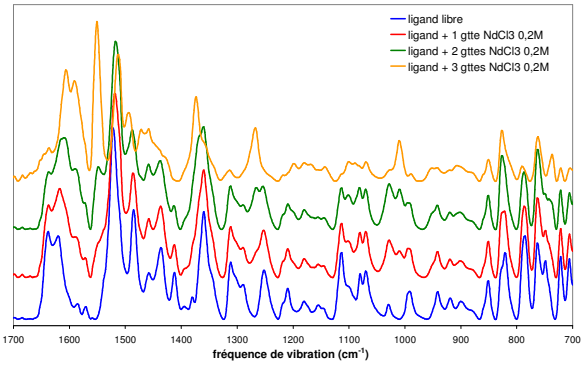


Figure 93 : Complexation de Nd(III) par **PhTzDiEt** en milieu chlorure

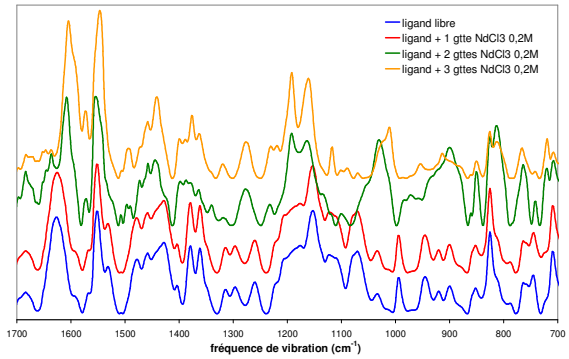


Figure 94 : Complexation de Nd(III) par **CF_3TzDiEt** en milieu chlorure

2. Spectres FTIR calculés

Dans ce paragraphe seront décrits les spectres calculés ainsi que l'attribution des bandes de vibration des spectres expérimentaux pour les trois ligands non décrits dans la chapitre III (**PyPhenDiEt**, **PhTzDiEt** et **CF_3TzDiEt**). Pour chaque ligand, les structures du ligand libre et du complexe de Nd(III) utilisées pour le calcul des spectres seront données.

Ligand PyPhenDiEt

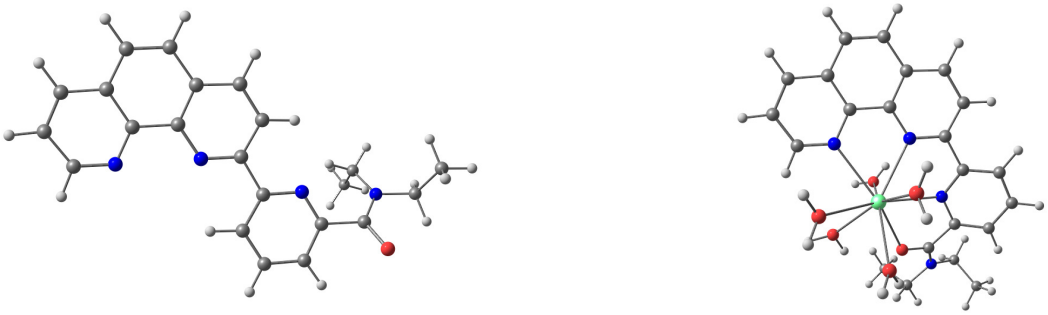


Figure 95 : Structures du ligand libre et du complexe utilisées pour le calcul des spectres FTIR pour **PyPhenDiEt**

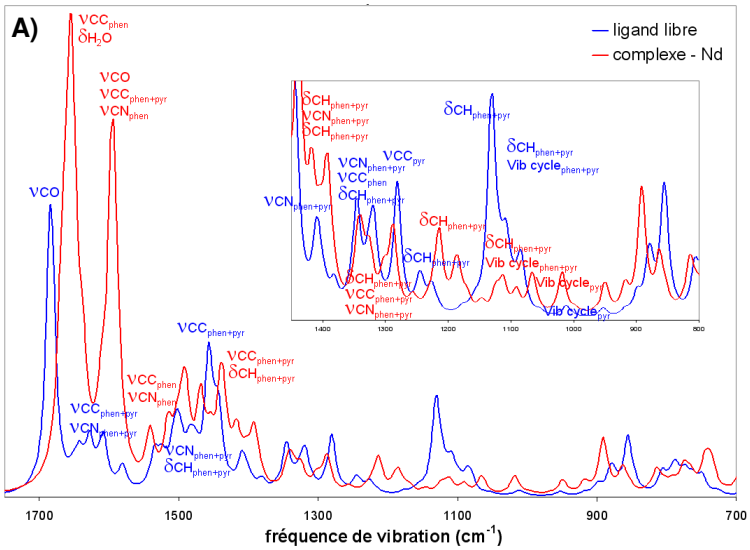


Figure 96 : Spectres FTIR calculés pour le ligand **PyPhenDiEt** et le complexe **PyPhenDiEt**-Nd

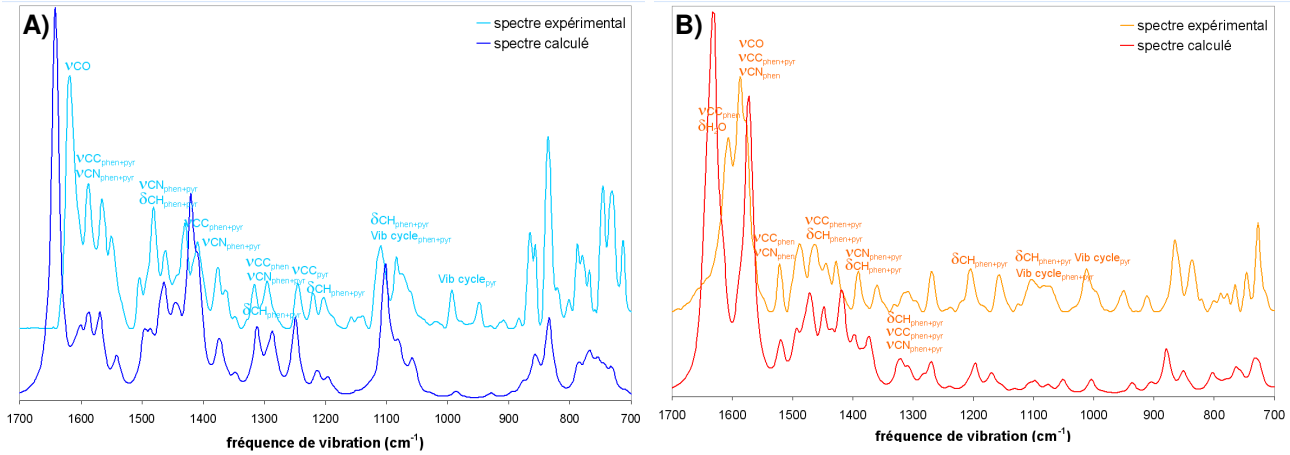


Figure 97 : Comparaison spectre expérimental / spectre calculé pour le ligand **PyPhenDiEt**
A) ligand libre ; **B)** complexe de Nd(III)

Ligand PhTzDiEt

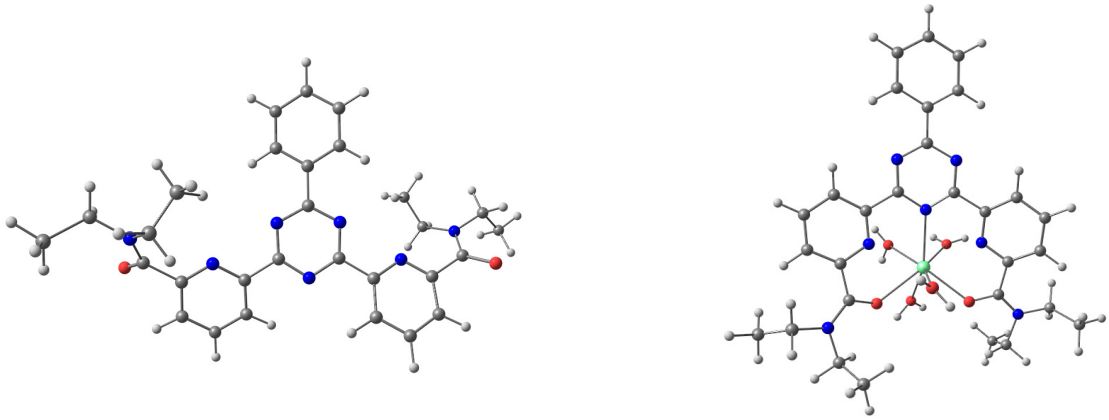


Figure 98 : Structures du ligand libre et du complexe utilisées pour le calcul des spectres FTIR pour **PhTzDiEt**

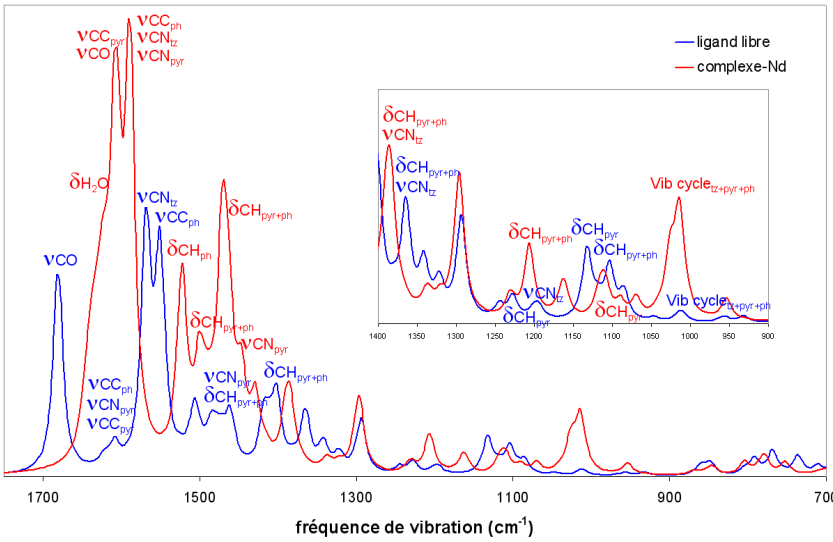


Figure 99 : Spectres FTIR calculés pour le ligand **PhTzDiEt** et le complexe **PhTzDiEt** –Nd

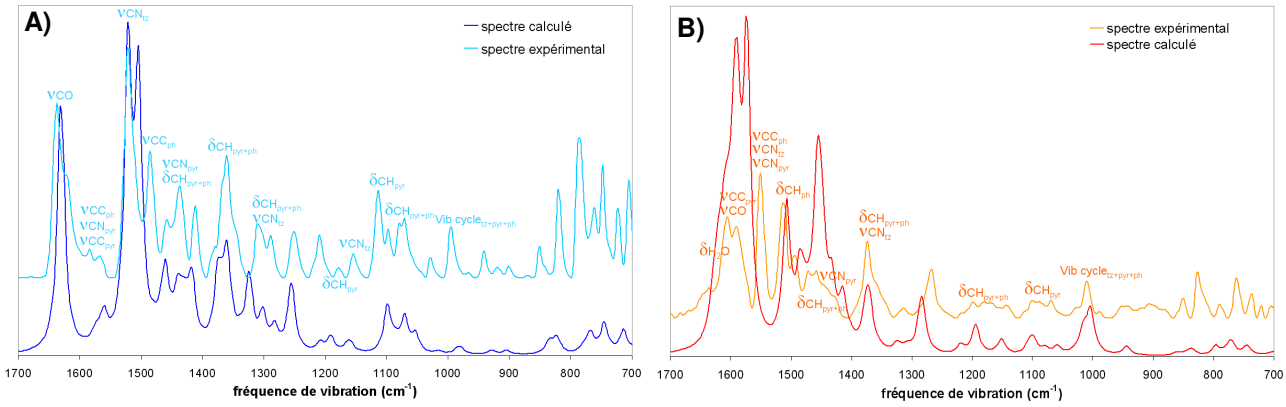


Figure 100 : Comparaison spectre expérimental / spectre calculé pour le ligand **PhTzDiEt**
A) ligand libre ; **B)** complexe de Nd(III)

Ligand CF_3TzDiEt

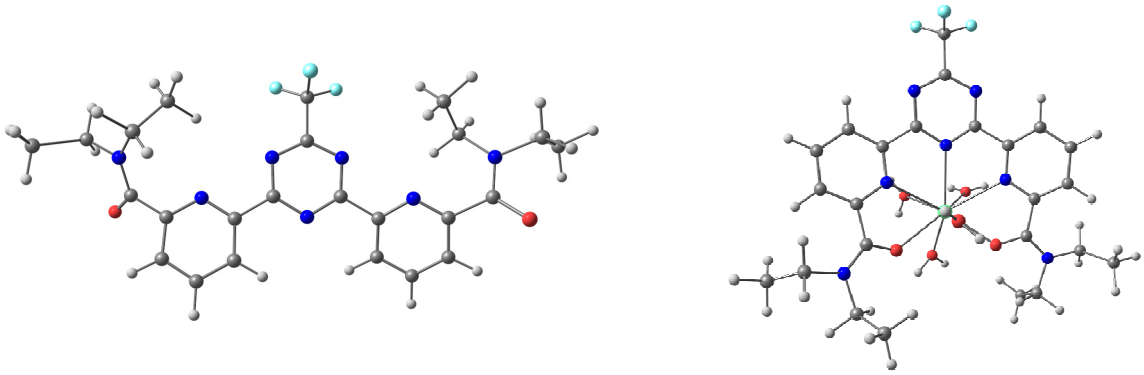


Figure 101 : Structures du ligand libre et du complexe utilisées pour le calcul des spectres FTIR pour **CF_3TzDiEt**

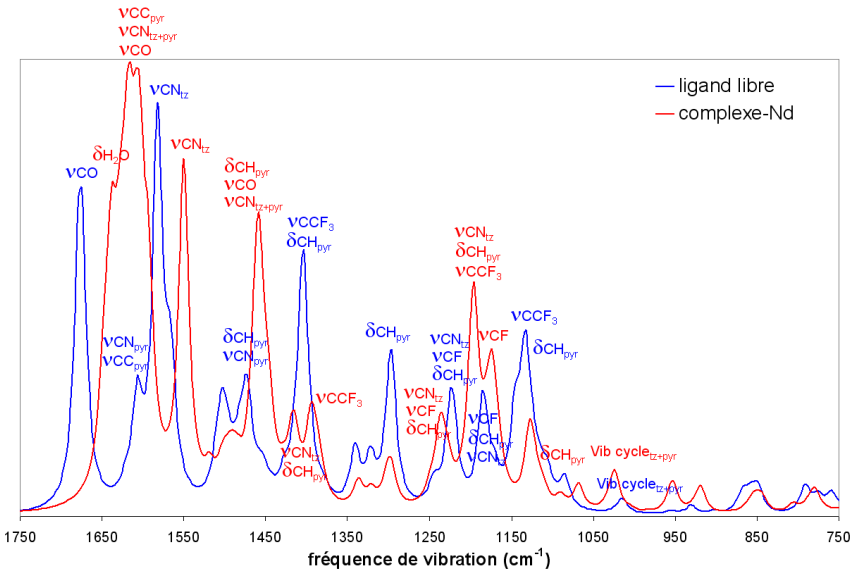


Figure 102 : Spectres FTIR calculés pour le ligand **CF_3TzDiEt** et le complexe **CF_3TzDiEt** –Nd

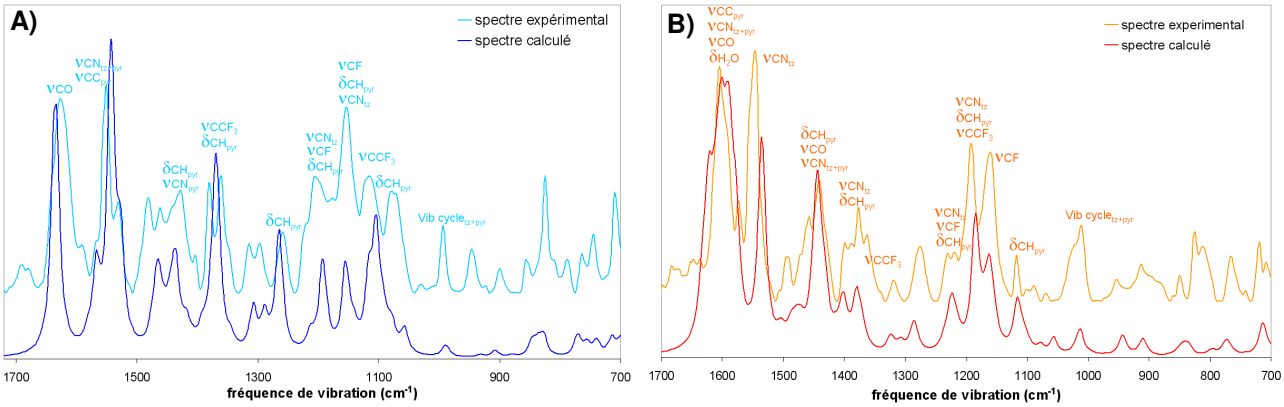


Figure 103 : Comparaison spectre expérimental / spectre calculé pour le ligand **CF_3TzDiEt**
A) ligand libre ; **B)** complexe de Nd(III)

ANNEXE E: COMPLEXATION EN SOLUTION - SPECTROMETRIE DE MASSE A IONISATION ELECTROSPRAY

1. Description de la technique

La spectrométrie de masse permet d'identifier les espèces d'une solution après leur ionisation et leur transfert en phase gazeuse, en fonction de leur rapport masse/charge (m/z).

L'appareil utilisé est un spectromètre de masse Brucker Esquire LC (Schéma 60) constitué :

- d'une source d'ionisation électrospray,
- d'un analyseur du type piège à ions quadripolaire (ou trappe ionique) qui assure la séparation des ions suivant leur rapport m/z,
- d'un détecteur qui mesure l'abondance relative de chaque ion.

La technique d'ionisation par électronébulisation (électrospray ionisation ou ESI) est considérée comme une méthode d'ionisation douce qui permet d'analyser des complexes en solution en préservant les interactions métal-ligand. L'appareil a été nucléarisé pour pouvoir travailler sur les actinides.

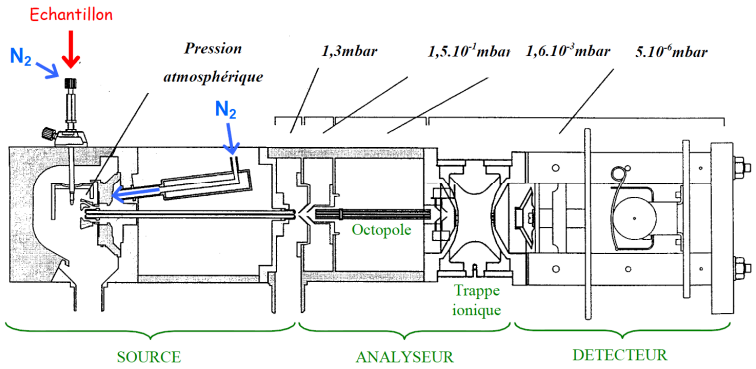


Schéma 60 : Principe du spectromètre de masse Brucker Esquire LC

La source d'ionisation électrospray – Principe de l'ionisation

L'électrospray est un mode d'ionisation à pression atmosphérique. L'échantillon est introduit, dans l'appareil, au moyen d'un pousse seringue par l'intermédiaire d'une aiguille qui est portée à un potentiel de plusieurs kilovolts (typiquement 3 à 5 kV pour la détection d'ions positifs) (Schéma 61).

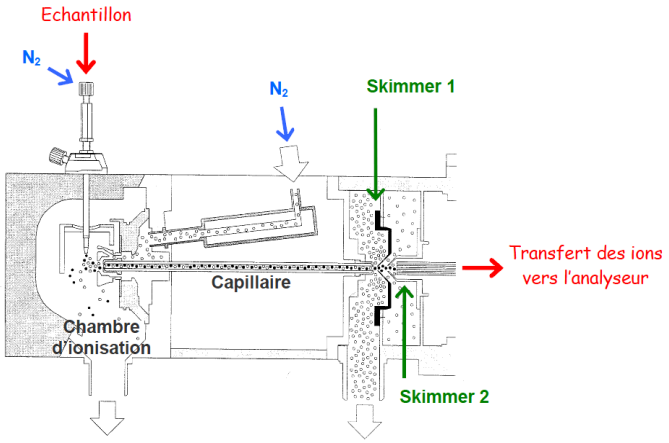


Schéma 61 : Interface électrospray du spectromètre Brucker Esquire LC

Le champ électrique intense appliqué à la sortie de l'aiguille de nébulisation provoque la formation d'un nuage de gouttelettes chargées positivement ou négativement selon le mode d'ionisation. Celui-ci est canalisé par une contre électrode qui permet de diriger le faisceau ionique vers l'interface de l'analyseur. Un flux d'azote chaud à contre-courant du trajet des ions conduit à l'évaporation progressive du solvant. Le premier effet est la diminution de la taille des gouttelettes accompagnée d'une augmentation de la densité de charge au sein de la solution. Lorsque les forces de répulsions électrostatiques sont égales aux forces de tension de surfaces, la gouttelette devient instable et explose en formant des gouttelettes de seconde génération, beaucoup plus petites et ainsi de suite sur plusieurs générations. Après plusieurs étapes de désintégration, la densité de charge de la gouttelette devient telle que le champ électrique local, très intense conduit à la désorption des ions. Cela se traduit par la production d'ions en phase gazeuse physiquement intacts et pouvant porter plusieurs charges (Schéma 62).

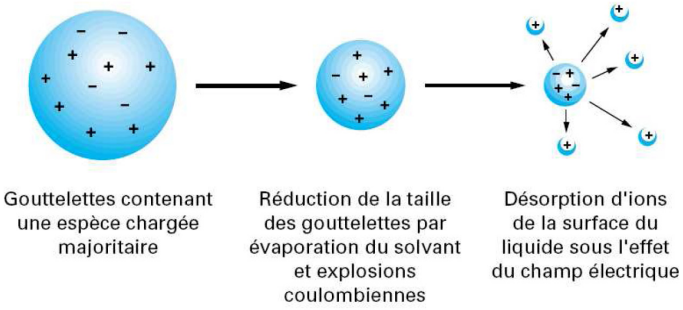


Schéma 62 : Processus d'ionisation

La nébulisation de la solution est liée à la fois au champ électrique et au flux d'azote chaud coaxial à contre courant dans le capillaire. Ce flux permet également de faciliter la désolvatation des espèces chargées. La taille des gouttelettes diminue ensuite avec l'évaporation du solvant par explosions coulombiennes successives (division spontanées de la gouttelette chargée en gouttelettes plus petites, provoquées par une charge spécifique très élevée). Au delà d'une certaine limite, la valeur du champ électrique est telle qu'il y a éjection

de molécules chargées. Les ions ainsi formés sont ensuite guidés à l'aide de potentiels électriques appliquées sur deux cônes d'échantillonnage successifs, appelés skimmers. En modulant le premier potentiel de cône (skimmer 1), il est possible de faire varier l'énergie des collisions et ainsi provoquer une fragmentation plus ou moins importante en fonction de la tension appliquée. Ceci permet d'évaluer la stabilité relative des espèces ionisées.

L'analyseur : piège à ions quadripolaire

L'interface de transmission, constituée de lentilles de focalisation et de multipôles va focaliser le jet d'ions sur une trajectoire z. Ensuite la trappe à ions constituée d'une électrode d'entrée, d'une électrode de sortie ainsi que d'une électrode annulaire va permettre de :

(1) piéger des ions (piégeage)

(2) mesurer la masse des ions accumulés (éjection)

(3) isoler un ion (isolation)

(4) fragmenter un ion (fragmentation)

Pour réaliser un spectre de masse simple (MS), les étapes **(1)** et **(2)** sont enchainées. La détection des espèces ionisées en phase gazeuse est rendue possible par un balayage en amplitude d'une tension RF (radio-fréquence) sur l'électrode circulaire. Ceci a pour effet d'éjecter successivement les ions de l'analyseur vers le détecteur.

Pour réaliser un spectre MS^n, les étapes **(4)** et **(2)** sont ajoutées et enchainées n fois. Ces spectres permettent d'obtenir des informations sur la structure moléculaire d'un composé et également de préciser la stabilité d'un composé ionisé.

Le détecteur

Le détecteur du spectromètre de masse transforme un courant ionique très faible (de l'ordre de 10^{-13} à 10^{-17} A) arrivant de l'analyseur en un signal mesurable. Le courant ionique est donc amplifié par un multiplicateur d'électrons, constitué de plaques dynodes.

Conditions expérimentales

Pour notre étude, les spectres de masse ont été obtenus en mode d'ionisation positif avec une tension de 4kV appliquée au capillaire. Un débit d'azote de 5L/min a été utilisé à la fois pour la désolvatation et pour la nébulisation avec une pression de 5 psi. Les échantillons sont injectés avec un débit de 90µL/h dans la source électrospray, à l'aide d'un pousse-seringue (Cole Palmer). Les solutions injectées ont été préparées selon les conditions utilisées pour l'étude UV-visible (voir en annexe D). La température de la source est de 250°C et la tension de cône comprise entre 20 et 90 V. Les spectres ont été acquis sur une gamme de rapport m/z variant de 45 à 2200 avec un « trap drive » égal à 50 ou 90 selon les cas.

2. Spectres expérimentaux et variation de la tension de cône

Dans cette annexe seront présentés les spectres non décrits au chapitre III. Pour les systèmes ligand-europium, ligand-américium et ligand-neptunium, les espèces observées et leur abondance en fonction de la tension de cône appliquée seront également présentées.

<u>Remarque</u> : des espèces avec Zn^{2+} (ou Fe^{2+} dans le cas du Pu(IV)) sont parfois observées. Leur apparition n'étant pas systématique, on suppose une pollution lors de l'analyse.

<u>Spectres ESI-MS (méthode de suivi du ligand)</u>

<u>Complexes d'europium(III)</u>

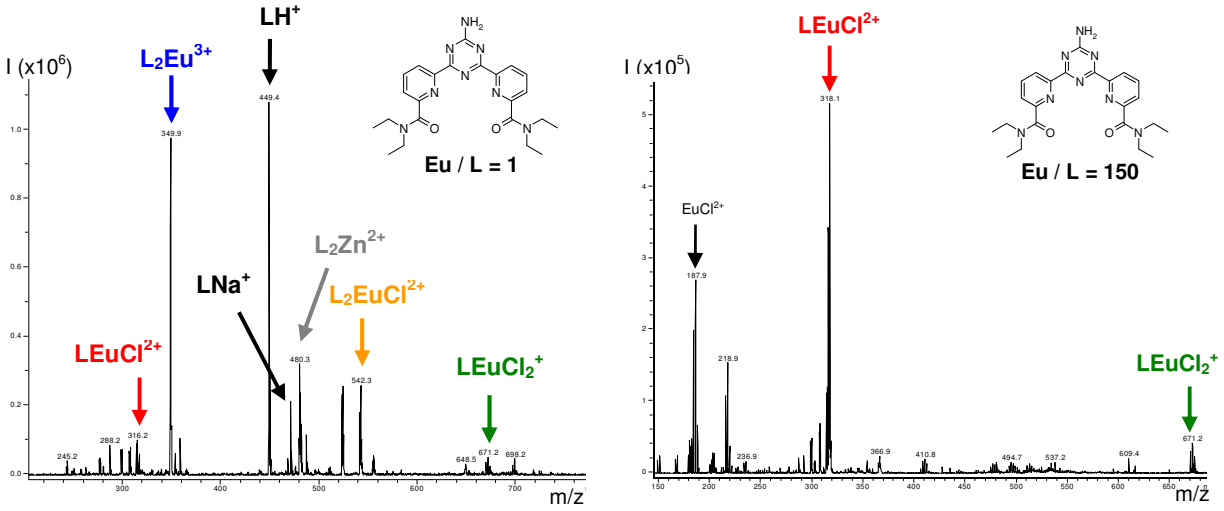


Figure 104 : Spectres ESI-MS obtenus dans MeOH/H_2O (75 :25), milieu chlorure avec **NH_2TzDiEt**, en présence d'europium(III), tension de cône 30V, TD50, C_{ligand} = 2,5.10^{-5}M, pH =4-5

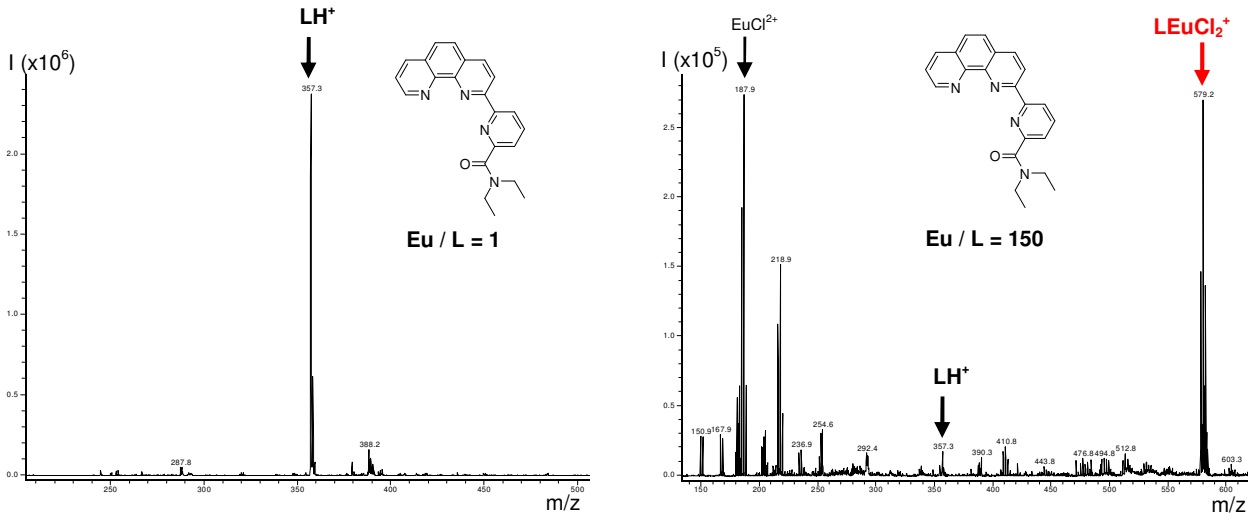


Figure 105 : Spectres ESI-MS obtenus dans MeOH/H_2O (75 :25), milieu chlorure avec **DiPyPhenDiEt**, en présence d'europium(III), tension de cône 30V, TD50, C_{ligand} = 2,5.10^{-5}M, pH =4-5

Complexes d'américium(III)

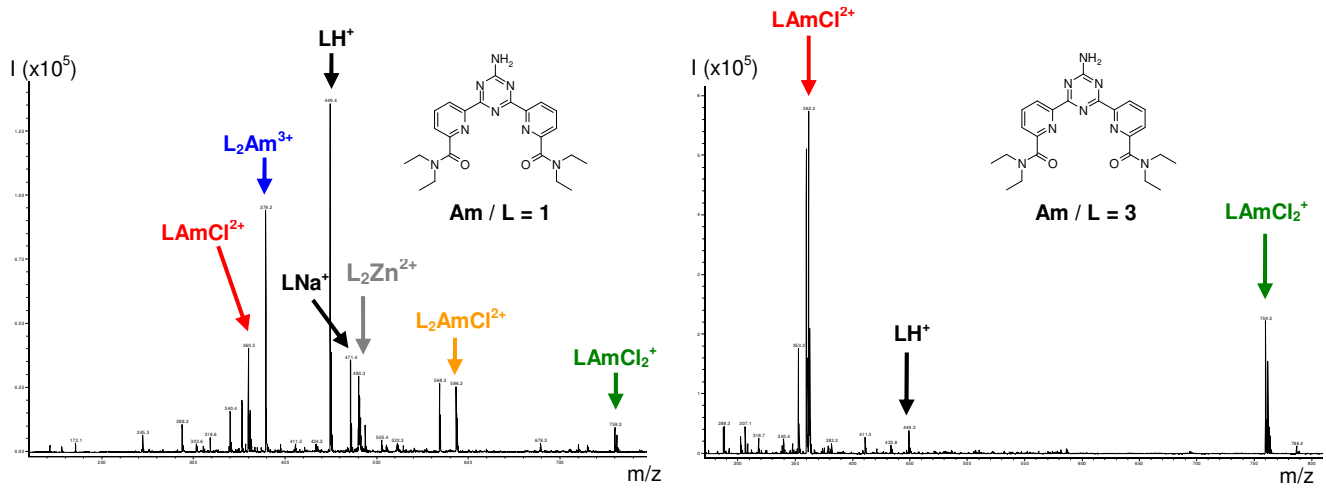


Figure 106 : Spectres ESI-MS obtenus dans MeOH/H_2O (75 :25), milieu chlorure avec **NH_2TzDiEt**, en présence d'américium(III), tension de cône 30V, TD50, C_{ligand} = 2,5.10^{-5}M, pH =4-5,

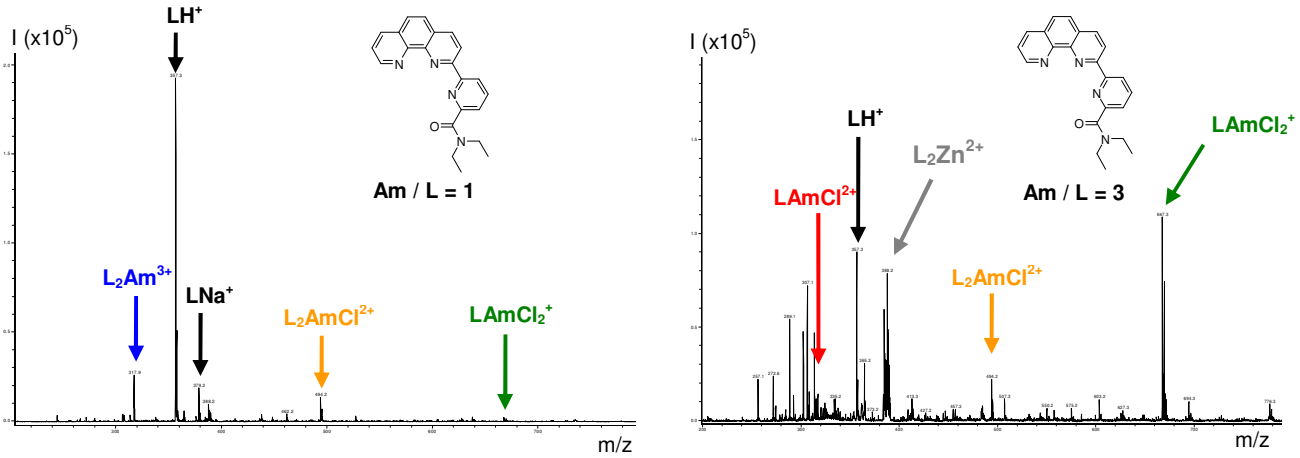


Figure 107 : Spectres ESI-MS obtenus dans MeOH/H_2O (75 :25), milieu chlorure avec **PyPhenDiEt**, en présence d'américium(III), tension de cône 30V, TD50, C_{ligand} = 2,5.10^{-5}M, pH =4-5

Complexes de neptunium(V)

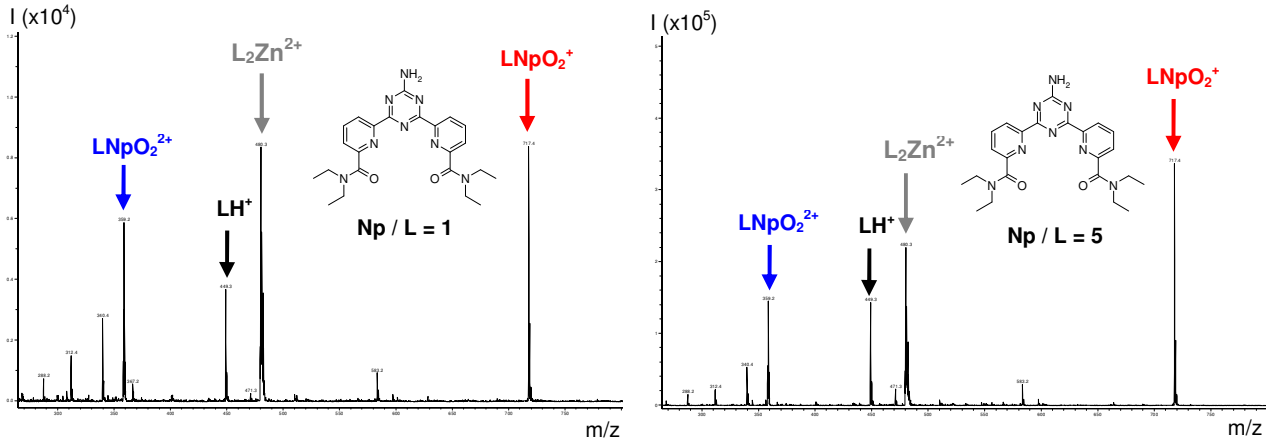


Figure 108 : Spectres ESI-MS obtenus dans MeOH/H_2O (75 :25), milieu chlorure avec **NH_2TzDiEt**, en présence de neptunium(V), tension de cône 30V, TD50, C_{ligand} = 2,5.10^{-5}M, pH =4-5

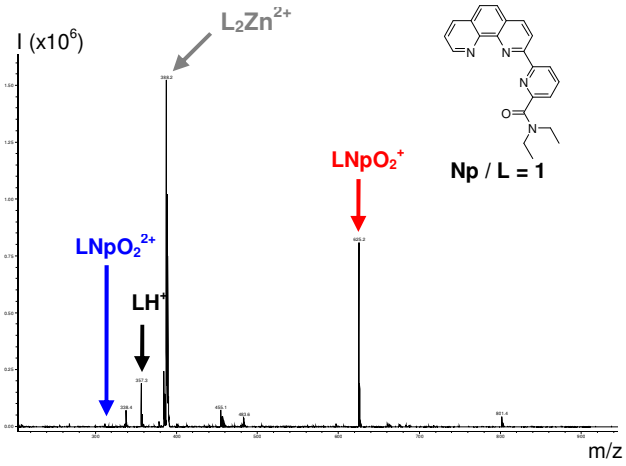


Figure 109 : Spectre ESI-MS obtenu dans MeOH/H_2O (75 :25), milieu chlorure avec **PyPhenDiEt**, en présence de neptunium(V), tension de cône 30V, TD50, C_{ligand} = 2,5.10^{-5}M, pH =4-5

Variation de la tension de cône (méthode de suivi du ligand)

Complexes d'europium(III)

complexe		$LEuCl^{2+}$	L_2Eu^{3+}	L_2EuCl^{2+}	$LEuCl_2^{+}$
m/z		318,1	349,9	542,3	671,2
tension de cône (V)		Intensité			
	20	76053	420452	124613	31371
	30	87323	752748	220481	61044
	40	60710	442541	188547	105144
	50	120238	108920	147799	138419
	60	109896	88490	118174	180955
	70	110011	119989	183367	393350
	80	46853	86765	84866	491545
	90	32201	74808	60264	435020

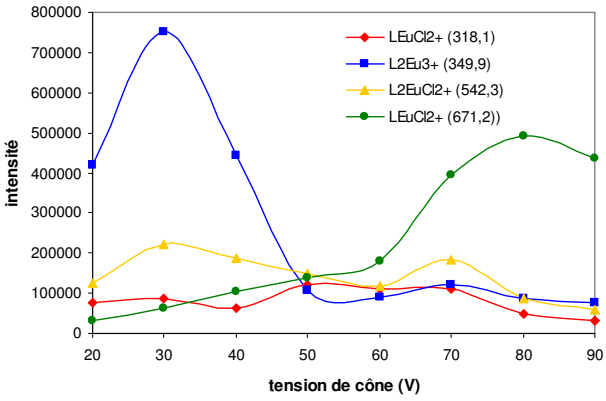


Figure 110 : Variation de l'intensité des signaux ESI-MS des espèces **NH_2TzDiEt**-Eu^{3+} en fonction de la tension de cône (L = **NH_2TzDiEt**), C_{Eu}/C_{Ligand} = 1

complexe		$LEuCl^{2+}$	L_2Eu^{3+}	L_3Eu^{3+}	L_2EuCl^{2+}	$LEuCl_2^{+}$
m/z		360	405	582,3	626	755
tension de cône (V)		Intensité				
	20	187998	566230	105496	283163	69963
	30	310799	664803	356112	523676	113021
	40	561109	281986	718405	755742	216206
	50	604453	221038	442505	287452	245383
	60	552676	99372	223513	166313	248808
	70	450221	49970	156962	161540	281068
	80	290233	63247	111229	128611	278142
	90	186299	48346	67033	80750	349438

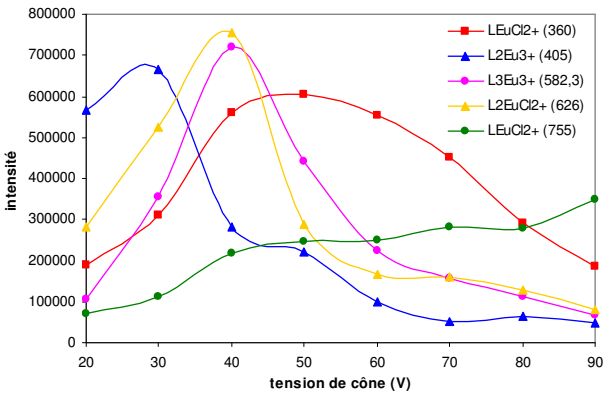


Figure 111 : Variation de l'intensité des signaux ESI-MS des espèces **DiPyPhenDiEt**-Eu^{3+} en fonction de la tension de cône (L = **DiPyPhenDiEt**), C_{Eu}/C_{Ligand} = 1

Complexes d'américium(III)

complexe		$LAmCl^{2+}$	L_2Am^{3+}	L_2AmCl^{2+}	$LAmCl_2^{+}$
m/z		362	379	586	759
tension de cône (V)		Intensités			
	20	120422	581978	152226	51794
	30	207295	1179370	301922	101888
	40	182770	770765	274776	198310
	50	261692	296771	147463	298451
	60	262670	188908	94284	344888
	70	100337	82315	141279	319198
	80	65856	41745	19222	306842
	90	24501	37656	42374	217907

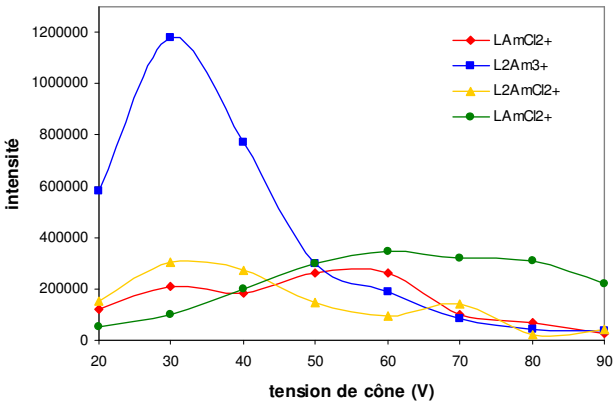


Figure 112 : Variation de l'intensité des signaux ESI-MS des espèces **NH_2TzDiEt**-Am^{3+} en fonction de la tension de cône (L = **NH_2TzDiEt**), C_{Am}/C_{Ligand} = 1

complexe		$LAmCl^{2+}$	L_2Am^{3+}	L_3Am^{3+}	L_2AmCl^{2+}	$LAmCl_2^{+}$
m/z		404	435	612,3	670	843
tension de cône (V)		Intensité				
	20	201826	828856	184560	186170	46134
	30	387022	1563511	336154	362033	77675
	40	691459	1743820	418222	336479	83328
	50	451696	1047140	266999	75453	25652
	60	693159	708224	149538	133635	140081
	70	841705	631777	168755	136463	287489
	80	538173	356579	83684	95290	306238
	90	588636	283563	42329	60088	302176

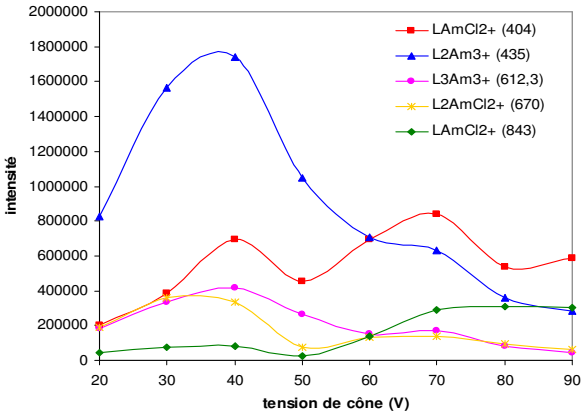


Figure 113 : Variation de l'intensité des signaux ESI-MS des espèces **DiPyPhenDiEt**-Am^{3+} en fonction de la tension de cône (L = **DiPyPhenDiEt**), C_{Am}/C_{Ligand} = 1

complexe		L_2Am^{3+}	L_2AmCl^{2+}	$LAmCl_2^{+}$
m/z		317,67	494	667
tension de cône (V)		Intensité		
	20	213967	80423	11440
	30	260012	134563	23271
	40	56140	186732	72587
	50	44873	129487	112279
	60	25071	22337	138030
	70	14825	18768	122942
	80	0	9647	118353
	90	0	0	92948

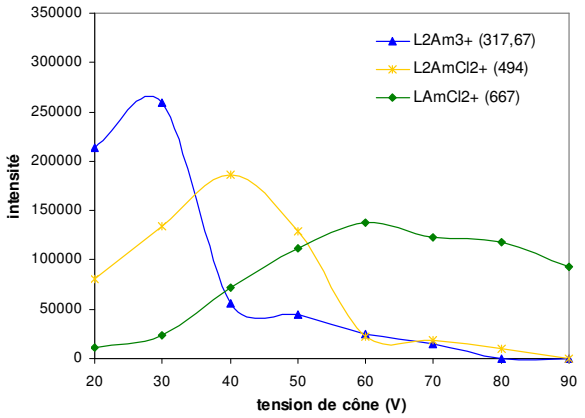


Figure 114 : Variation de l'intensité des signaux ESI-MS des espèces **PyPhenDiEt**-Am^{3+} en fonction de la tension de cône (L = **PyPhenDiEt**), C_{Am}/C_{Ligand} = 1

Complexes de neptunium(V)

complexe		$LNpO_2^{2+}$	$LNpO_2^{+}$
m/z		359,2	717,4
tension de cône (V)		Intensité	
	20	42214	91329
	30	59937	103758
	40	30031	220940
	50	1591	263465
	60	0	275240
	70	0	233248
	80	0	152122
	90	0	102833

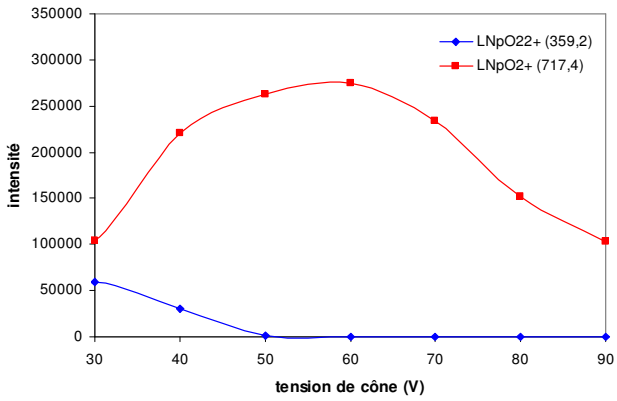


Figure 115 : Variation de l'intensité des signaux ESI-MS des espèces **NH_2TzDiEt**- NpO_2^+ en fonction de la tension de cône (L = **NH_2TzDiEt**), C_{NpO2+}/C_{Ligand} = 1

complexe		$LNpO_2^{2+}$	$LNpO_2^{+}$
m/z		401,2	801,4
tension de cône (V)		Intensité	
	30	415729	641724
	60	0	2681300
	90		2223370

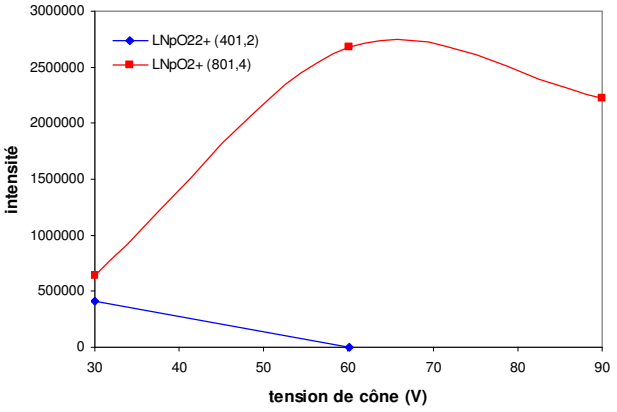


Figure 116 : Variation de l'intensité des signaux ESI-MS des espèces **DiPyPhenDiEt**- NpO_2^+ en fonction de la tension de cône (L = **DiPyPhenDiEt**), C_{NpO2+}/C_{Ligand} = 1

complexe		$LNpO_2^{2+}$	$LNpO_2^{+}$
m/z		312,6	625,2
tension de cône (V)		Intensité	
	20	12566	449899
	30	13769	807600
	50	5922	1388968
	60	1559	1359753
	70	0	1050762
	90	0	337068

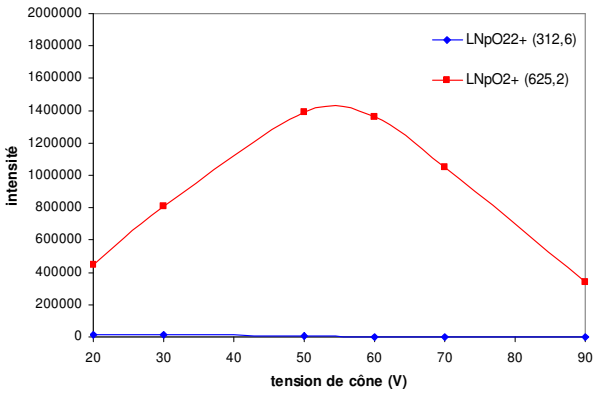


Figure 117 : Variation de l'intensité des signaux ESI-MS des espèces **PyPhenDiEt**- NpO_2^+ en fonction de la tension de cône (L = **PyPhenDiEt**), C_{NpO2+}/C_{Ligand} = 1

Spectres ESI-MS (méthode de suivi du cation)

Complexes de plutonium(IV)

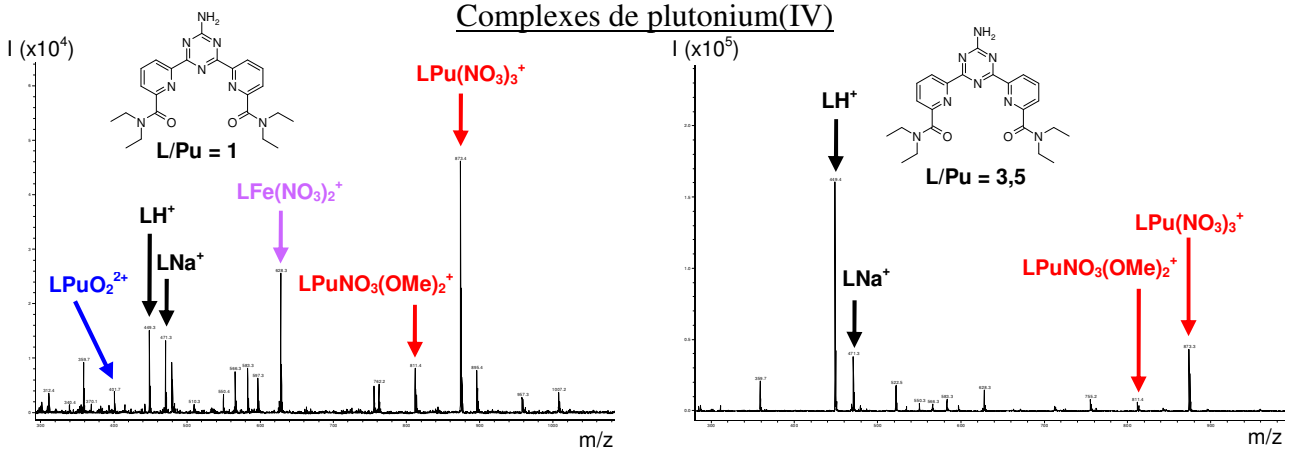


Figure 118 : Spectres ESI-MS obtenus dans MeOH/H_2O (75:25), milieu nitrate avec **NH_2TzDiEt,** en présence de plutonium(IV), tension de cône = 30V, TD90, C_{ligand} = 10^{-4} mol/L, [HNO_3] = 1,5 mol/L

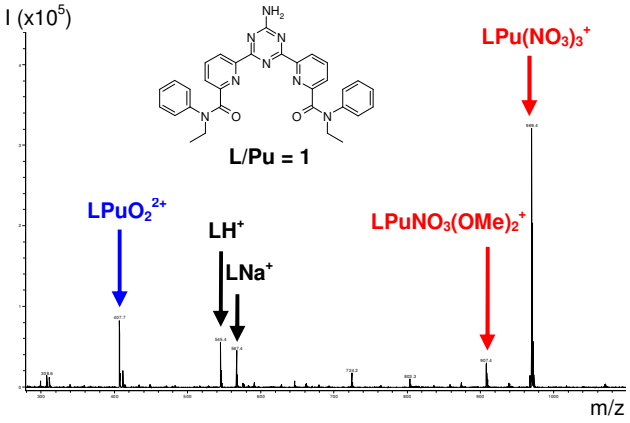


Figure 119 : Spectre ESI-MS obtenu dans MeOH/H_2O (75:25), milieu nitrate avec **NH_2TzEtPh,** en présence de plutonium(IV), tension de cône = 30V, TD90, C_{ligand} = 10^{-4} mol/L, [HNO_3] = 1,5 mol/L

Variation de la tension de cône (méthode de suivi du cation)

Complexes d'américium(III)

complexe		$LAmCl^{2+}$	L_2Am^{3+}	L_2AmCl^{2+}	$LAmCl_2^+$
m/z		392,5	419,7	647	820
tension de cône (V)		Intensités			
	20	300488	1389921	1288591	134539
	30	610796	3050558	2716112	335483
	40	828181	3017985	3283207	629960
	50	2915790	1250597	1775504	1037888
	60	3825747	709214	629572	1324475
	70	2706693	454642	234219	1635600
	80	1232603	403733	107959	1730704
	90	566911	275176	51139	1740623

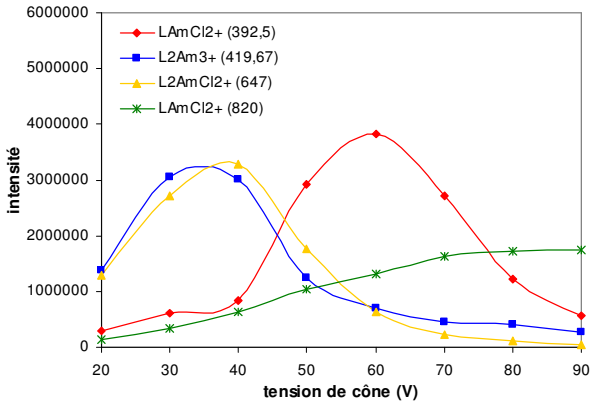


Figure 120 : Variation de l'intensité des signaux ESI-MS des espèces **PhTzDiEt**-Am^{3+} en fonction de la tension de cône (L = **PhTzDiEt**), C_{Ligand}/C_{Am} = 1

complexe		$LAmCl^{2+}$	L_2Am^{3+}	L_3Am^{3+}	L_2AmCl^{2+}	$LAmCl_2^{+}$
m/z		392,5	419,7	589,3	647	820
tension de cône (V)		Intensité				
	20	6464	420033	746925	387479	6290
	30	30302	1803408	1276187	1766648	67373
	40	120568	3578980	1710782	3331249	170600
	50	576291	4555347	1611789	4356398	359563
	60	1228561	5104472	1432580	3451189	333280
	70	1819596	5003309	1333758	2549435	459939
	80	2392195	4861432	1147027	1429320	606609
	90	2443049	4430254	605076	892663	661911

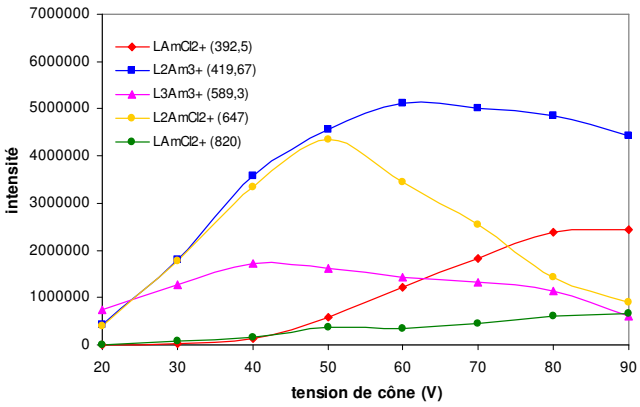


Figure 121 : Variation de l'intensité des signaux ESI-MS des espèces **PhTzDiEt**-Am^{3+} en fonction de la tension de cône (L = **PhTzDiEt**), $C_{Ligand}/C_{Am} = 4$

complexe		L_2Am^{3+}	L_2AmCl^{2+}	$LAmCl_2^{+}$
m/z		317,7	494	667
tension de cône (V)		Intensité		
	20	333519	424793	149981
	30	399510	822373	386137
	40	0	1011284	694890
	50	0	659491	899891
	60	0	104006	1063323
	70	0	43214	1054673
	80	0	15511	882534
	90	0	10323	838478

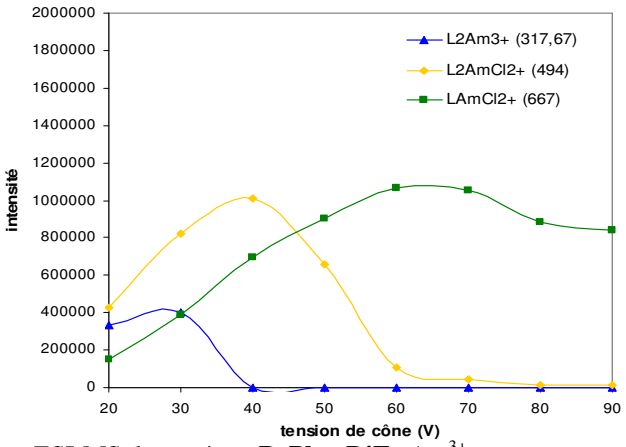


Figure 122 : Variation de l'intensité des signaux ESI-MS des espèces **PyPhenDiEt**-Am^{3+} en fonction de la tension de cône (L = **PyPhenDiEt**), $C_{Ligand}/C_{Am} = 1$

complexe		L_2Am^{3+}	L_3Am^{3+}	L_2AmCl^{2+}	$LAmCl_2^{+}$
m/z		317,7	436,3	494	667
tension de cône (V)		Intensités			
	20	578209	711954	1843899	0
	30	1734276	648196	4000996	0
	40	1524765	1105288	4960549	427279
	50	1258647	656866	4385179	681539
	60	1378073	277274	2073987	768100
	70	1024741	89000	910737	921375
	80	698392	0	304752	900358
	90	327085	0	74758	960623

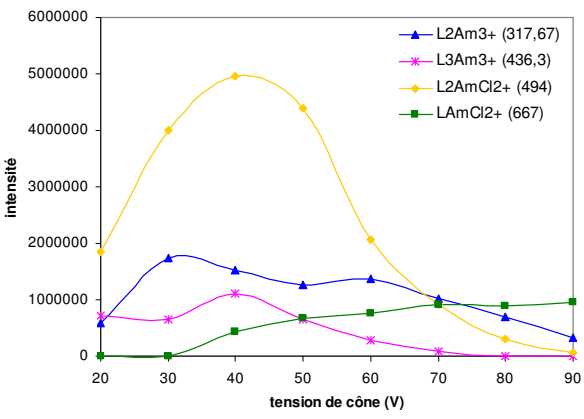


Figure 123 : Variation de l'intensité des signaux ESI-MS des espèces **PyPhenDiEt**-Am^{3+} en fonction de la tension de cône (L = **PyPhenDiEt**), $C_{Ligand}/C_{Am} = 4$

ANNEXE F : COMPLEXATION EN SOLUTION – SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE

1. Préparation des solutions

Solutions mères d'acide chlorhydrique

Cinq solutions d'acide chlorhydrique de concentration décroissante (5M, 3M, 1M, 10^{-2}M, 10^{-4}M) ont été préparées dans le but de réaliser une gamme de pH. L'acidité des solutions est déterminée par dosage potentiométrique par la soude 0,1M avec un titroprocesseur automatique pour les solutions supérieures à 10^{-2}M, et par mesure de pH pour la solution 10^{-4}M.

Remarque : les concentrations finales en proton dans les solutions MeOH/H_2O sont calculées à partir des concentrations des solutions mères précisément dosées.

Solutions mères de lanthanide(III)

Une solution mère de chlorure de lanthanide 0,1M a été préparée pour Nd(III) et Eu(III) par dissolution d'une masse m de chlorure de lanthanide(III) dans 100 mL d'eau. Cette solution a ensuite été diluée 10 et 100 fois dans l'eau distillée afin d'obtenir une gamme de concentration pour les expériences de complexation. Ces trois solutions ont été précisément dosées par ICP-AES et leur densité déterminée à 21 °C à l'aide d'un densimètre.

Solutions mères d'actinides

Américium(III)

Dans un flacon de 10 mL est pesée une masse connue m d'oxyde d'américium AmO_2 d'environ 20 mg. L'américium est dissous dans l'acide nitrique. La solution de couleur brun très foncé est agitée pendant au moins 24 heures pour dissoudre complètement l'américium. La solution finale est de couleur orangée. Il est nécessaire de chauffer légèrement la solution pour aider la dissolution. Le pH acide (<1) est ensuite ajusté à 1 avec de la soude 5M et 1M. Puis la solution est passée sur une colonne contenant une résine cationique du type DOWEX 50-X4, lavée au préalable plusieurs fois avec une solution d'HCl 0,1M. À pH 1, l'américium(III) se fixe en haut de la colonne. La résine est lavée plusieurs fois avec une solution de HCl 0,1M afin d'éliminer les impuretés organiques ou anioniques. L'Am(III) est élué avec quelques mL d'une solution de HCl 5M en vérifiant avec un contrôle radiométrique que tout l'américium a été éliminé de la colonne. Le pH de la solution est ensuite élevé à environ 12 avec de la soude 10M. L'hydroxyde d'américium(III) $Am(OH)_3$ précipite. L'échantillon est centrifugé et le précipité jaune-orangé est lavé plusieurs fois à l'eau. Le précipité est redissous dans environ 3 mL de HCl 0,1M ce qui conduit à une solution de pH voisin de 2 après dissolution. 1 mL de cette solution est prélevé et ajouté à 9 mL d'une solution de HCl 0,1 M. Le pH des 2 solutions est ajusté à 3,5 par ajout de quelques microlitres

d'une solution d'hydroxyde de tétraméthylammonium 0,1M. Les deux solutions sont analysées par spectrophotométrie UV-visible (ε_{503nm} = 390 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$) et dosées par comptage alpha et gamma. Les concentrations en Am(III) obtenues sont respectivement $1{,}11.10^{-2}$ mol/L et $1{,}13.10^{-3}$ mol/L.

Neptunium(V)

Remarque : La solution mère de neptunium(V) a été préparée par Roy Copping.

A une solution mère de ^{237}Np (750 mg) contenant du Np(V) et du Np(VI) (déterminé par spectroscopie UV-visible), est ajouté de la soude (6M, 1 mL). Le précipité marron formé est centrifugé et lavé 5 fois à l'eau distillée. Le solide marron est ensuite redissout dans 15 mL d'HCl 1M. Une solution de $NaNO_2$ (2M) est ajoutée avec agitation jusqu'à l'arrêt du dégagement gazeux. La réduction totale du Np(VI) en Np(V) est vérifiée par spectroscopie UV-visible (disparition de la bande à 1223 cm^{-1} et augmentation de la bande à 980 cm^{-1}). Quelques gouttes de NaOH (6M) sont ajoutées à la solution jusqu'à l'apparition d'un fin précipité vert qui est éliminé par centrifugation. Une analyse par spectrométrie alpha indique une teneur de 695,2 mg de ^{237}Np et une élimination complète de ^{239}Pu et de ^{241}Am. Après avoir ajouté NaOH (6M) goutte à goutte à la solution, le précipité vert formé de $NpO_2(OH).xH_20$ est récupéré par centrifugation après élimination du surnageant incolore. Le solide vert est lavé 5 fois avec de l'eau distillée et redissous dans HCl 1M (22 mL). La concentration en ^{237}Np de la solution ainsi obtenue est 0,1 mol/L.

42 µL de cette solution sont dilués dans 3,56 mL d'eau distillée. Le pH de la solution est ensuite ajusté à 3 par ajout de quelques gouttes d'hydroxyde de tétraméthylammonium (0,1 M). La concentration finale en ^{237}Np de la solution est de $1{,}38.10^{-3}$ mol/L. (vérifiée par spectroscopie UV-visible et par spectrométries alpha et gamma).

Plutonium(IV)

Remarque : La solution mère de Plutonium a été purifiée par N. Boubals.

A une solution mère de plutonium-239 à environ 38 g/L dans HNO_3 4,2 M est ajouté de l'acide nitrique 11M jusqu'à atteindre une acidité de 7M (acidité vérifiée par dosage potentiométrique par NaOH 0,1M). Le volume total après ajustement de l'acidité est 12mL. La solution est ensuite éluée sur une résine cationique de type DOWEX avec un débit faible (goutte à goutte lent) pour fixer le plutonium sur la résine (la solution fixée a une couleur verte caractéristique). Après un rinçage de la colonne avec une solution HNO_3 7M (3 fois 5 mL), le plutonium est élué avec une solution HNO_3 3M (5 mL) puis une solution HNO_3 0,5M (10 mL) jusqu'à ce que la couleur marron de l'éluat disparaisse. La concentration de la solution obtenue est vérifiée par spectroscopie UV-visible et par spectrométries alpha et gamma. La solution contient 5.10^{-2} mol/L de ^{239}Pu et une quantité en ^{241}Am résiduel négligeable ($1{,}2.10^{-5}$ mol/L). La solution est conservée en milieu acide nitrique 1,5M. Par spectroscopie UV-visible, le spectre caractéristique du Pu(IV) est observé. Les bandes caractéristiques du plutonium aux degrés d'oxydation (VI) et (III) ne sont pas visibles.

Préparation des solutions (méthode de suivi du ligand)

Plusieurs solutions MeOH/H_2O (75:25 %vol.) avec des quantités croissantes d'acide ou de cation métallique pour une quantité fixe de ligand ont été préparées en suivant le protocole décrit par M. Miguirditchian[189] (protocole identique à celui utilisé par N. François[65]).

Dans une fiole jaugée de 10mL sont ajoutés successivement :

- 500 µL de solution mère de ligand à 5.10^{-4} mol/L,
- x µL de solution mère de cation,
- (2500-x) µL d'eau distillée,
- du méthanol jusqu'au trait de jauge.

Tous les ajouts ont été pesés précisément et les volumes sont corrigés grâce aux mesures de densité réalisées sur chaque solution à l'aide d'un densimètre. La correction des volumes ajoutés permet d'obtenir une plus grande précision sur les valeurs des concentrations et de tenir compte de la contraction volumique entre le méthanol et l'eau. Chaque solution est analysée dans la journée.

Remarque : Pour les solutions actives (solutions avec Am(III) et Np(V)), un volume total de 2mL est utilisé pour limiter les quantités utilisées. Le cation est ajouté en dernière étape en boite à gant.

Préparation des solutions (méthode de suivi du cation)

Plusieurs solutions MeOH/H_2O (75:25 %vol) de 2mL avec des quantités croissantes de ligand pour une quantité fixe de cation ont été préparées selon un protocole similaire à la méthode de suivi du cation. Les solutions mères de ligand sont concentrées à environ 10^{-2} mol/L

Pour le cas particulier de Pu(IV), les solutions ont été préparées selon le protocole suivant :

- x µL de solution mère de ligand à 10^{-2} mol/L,
- (750-x) µL de MeOH,
- 210 µL d'acide nitrique 7M
- 40 µL de la solution mère de Pu(IV) 5.10^{-2} mol/L dans HNO_3 1,5 M

Comme précédemment, tous les ajouts sont pesés précisément. Chaque solution est analysée dans la journée.

2. Résultats

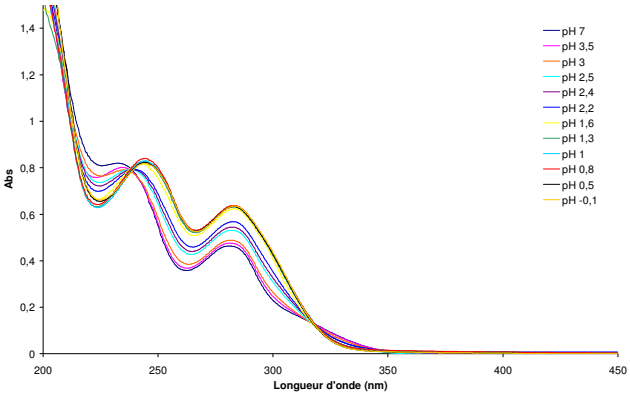
Dans cette annexe sont regroupés pour chaque couple cation-ligand étudié : les tableaux des concentrations de ligand et de cation de chaque échantillon, les variations des spectres d'absorption du ligand (par la méthode de suivi du ligand) ou du cation (par la méthode de suivi du cation) à 21°C dans MeOH/H_2O (75:25), les constantes de stabilité calculées par le

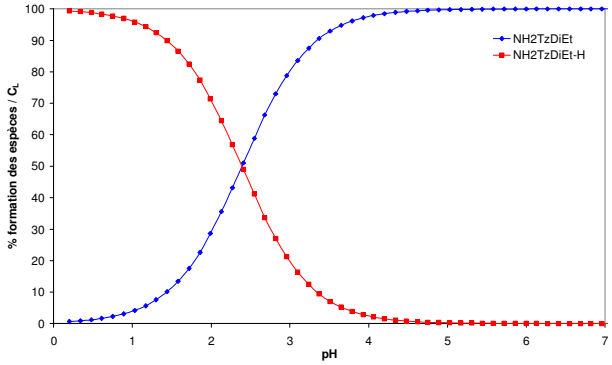
logiciel Hyperquad[198] et les diagrammes de répartition des espèces (en %) calculés par le logiciel Hyss2006[228] dans le domaine de concentration des études.

Protonation

Protonation de $NH_2TzDiEt$

Solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
[ligand] (mol/L)	2,84E-05	2,71E-05	2,62E-05	2,54E-05	2,74E-05	2,64E-05	2,55E-05	2,57E-05	2,64E-05	2,59E-05	2,59E-05	2,61E-05
[H+] (mol/L)	8,36E-08	3,18E-04	9,92E-04	2,81E-03	3,78E-03	6,20E-03	2,47E-02	5,33E-02	9,75E-02	1,53E-01	2,95E-01	1,25E+00
pH	7,08	3,50	3,00	2,55	2,42	2,21	1,61	1,27	1,01	0,81	0,53	-0,10

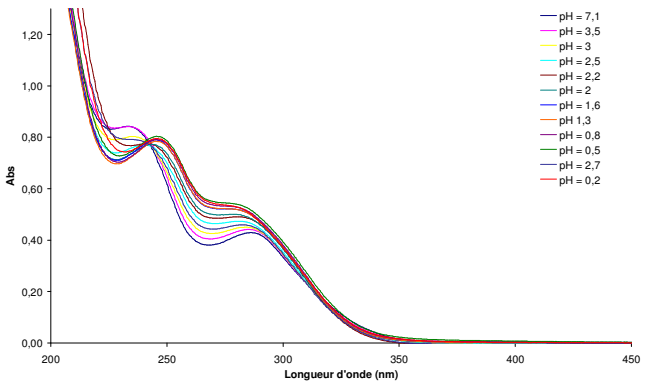


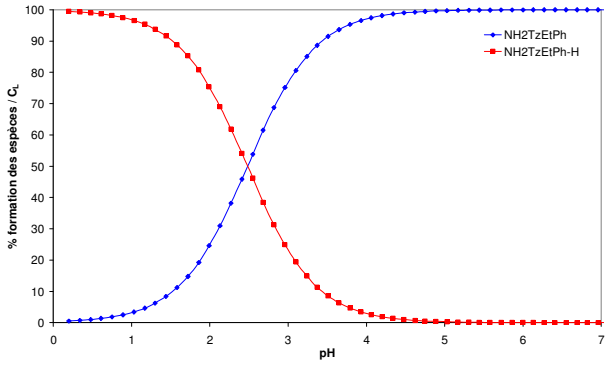


log K_{1H} = 2,39 ± 0,03

Protonation de $NH_2TzEtPh$

Solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
[ligand] (mol/L)	2,18E-05	2,19E-05	2,17E-05	2,15E-05	2,17E-05	2,18E-05	2,18E-05	2,16E-05	2,17E-05	2,17E-05	2,18E-05
[H+] (mol/L)	8,31E-08	0,0003	0,001	0,003	0,006	0,01	0,02	0,05	0,15	0,31	0,62
pH	7,1	3,5	3	2,5	2,2	2	1,6	1,3	0,8	0,5	0,2

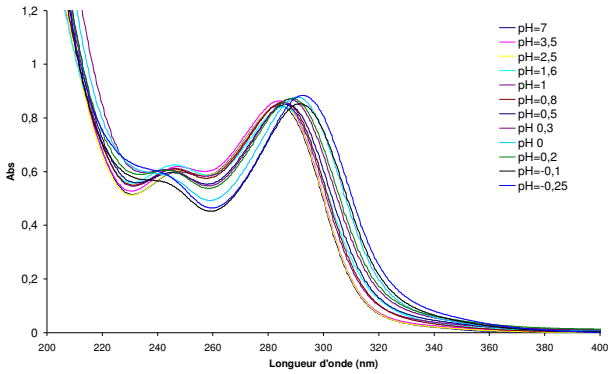


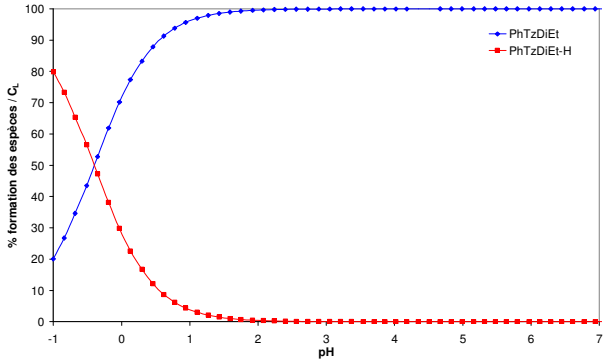


log K_{1H} = 2,48 ± 0,04

Protonation de **PhTzDiEt**

Solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
[ligand] (mol/L)	2,38E-05	2,39E-05	2,36E-05	2,38E-05	2,35E-05	2,40E-05	2,35E-05	2,38E-05	2,34E-05	2,40E-05	2,39E-05	2,38E-05	2,40E-05
[H+] (mol/L)	8,44E-08	3,10E-04	2,80E-03	2,37E-02	9,82E-02	1,53E-01	3,13E-01	4,94E-01	6,21E-01	9,93E-01	1,24E+00	1,50E+00	2,40E+00
pH	7,1	3,5	2,5	1,6	1	0,8	0,5	0,3	0,2	0	-0,1	-0,2	-0,4

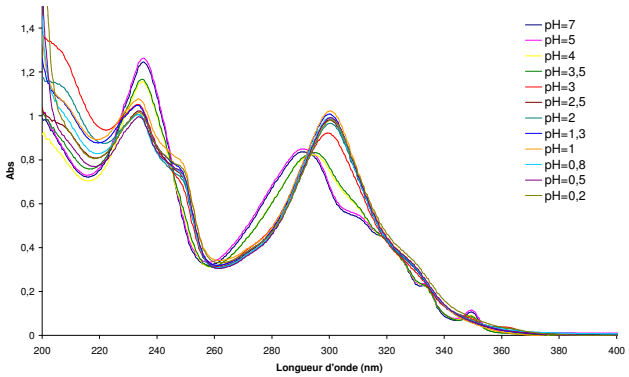


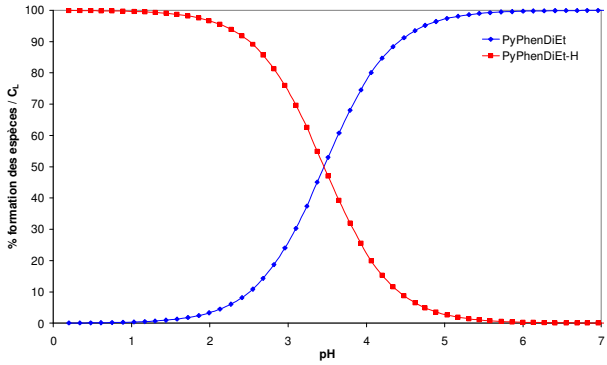


log K_{1H} = -0,40 ± 0,04

Complexation par **PyPhenDiEt**

Solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
[ligand] (mol/L)	2,65E-05	2,74E-05	2,67E-05	2,67E-05	2,62E-05	2,67E-05	2,67E-05	2,68E-05	2,72E-05	2,62E-05	2,65E-05	2,66E-05
[H_+] (mol/L)	7,13E-08	9,51E-06	9,84E-05	3,12E-04	9,83E-04	3,33E-03	9,63E-03	5,31E-02	9,81E-02	1,54E-01	3,15E-01	6,19E-01
pH	7,1	5,0	4,0	3,5	3,0	2,5	2,0	1,3	1,0	0,8	0,5	0,2

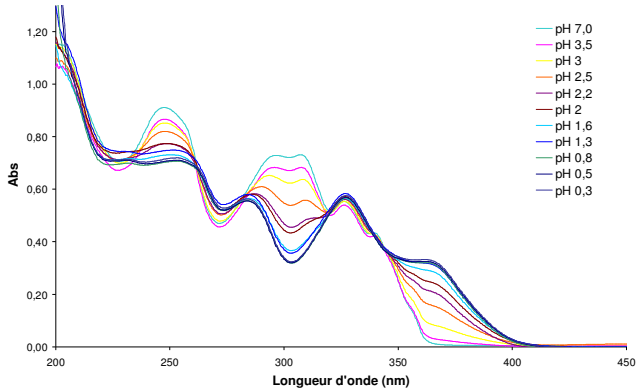


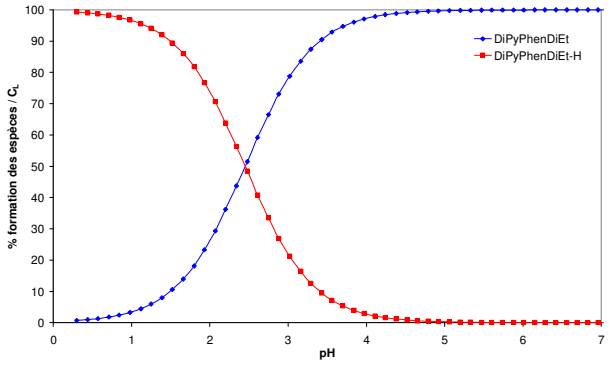


log K_{1H} = 3,46 ± 0,03

Complexation par **DiPyPhenDiEt**

Solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
[ligand] (mol/L)	2,06E-05	2,01E-05	2,05E-05	2,04E-05	2,10E-05	2,04E-05	2,03E-05	2,05E-05	2,06E-05	2,01E-05	2,03E-05
[H_+] (mol/L)	8,35E-08	3,11E-04	9,90E-04	2,82E-03	6,14E-03	9,46E-03	2,47E-02	5,28E-02	1,55E-01	3,16E-01	4,92E-01
pH	7,1	3,5	3,0	2,5	2,2	2,0	1,6	1,3	0,8	0,5	0,3

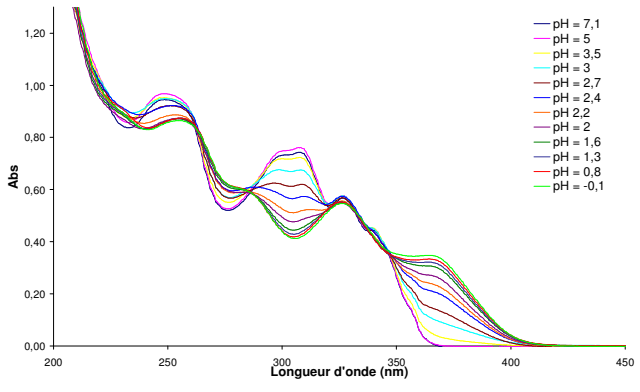


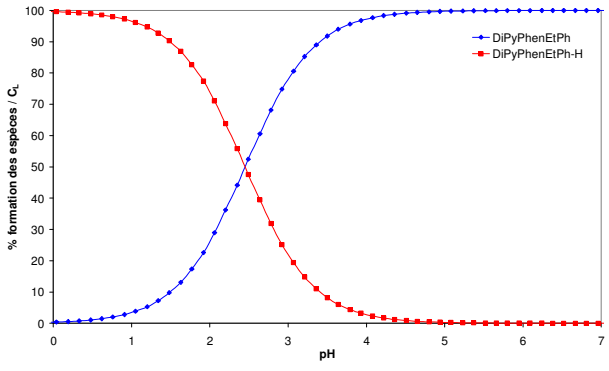


log K_{1H} = 2,45 ± 0,05

Complexation par **DiPyPhenEtPh**

Solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
[ligand] (mol/L)	2,71E-05	2,72E-05	2,66E-05	2,71E-05	2,76E-05	2,76E-05	2,74E-05	2,71E-05	2,71E-05	2,74E-05	2,72E-05	2,72E-05
[H_+] (mol/L)	7,99E-08	9,44E-06	3,08E-04	9,67E-04	1,88E-03	3,80E-03	6,11E-03	1,01E-02	2,49E-02	4,95E-02	1,55E-01	1,25E+00
pH	7,1	5,0	3,5	3,0	2,7	2,4	2,2	2,0	1,6	1,3	0,8	-0,1



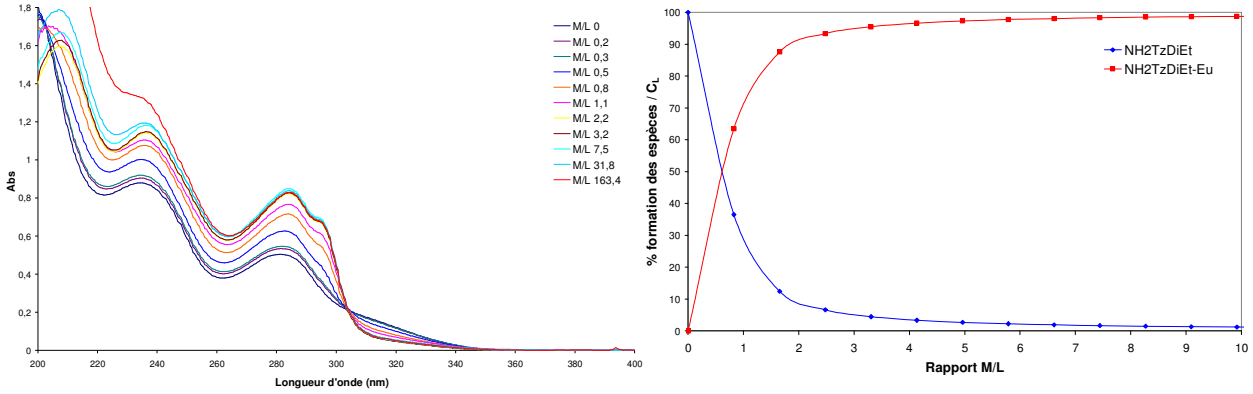


log K_{1H} = 2,55 ± 0,07

Complexation de l'europium(III)

Complexation par $NH_2TzDiEt$

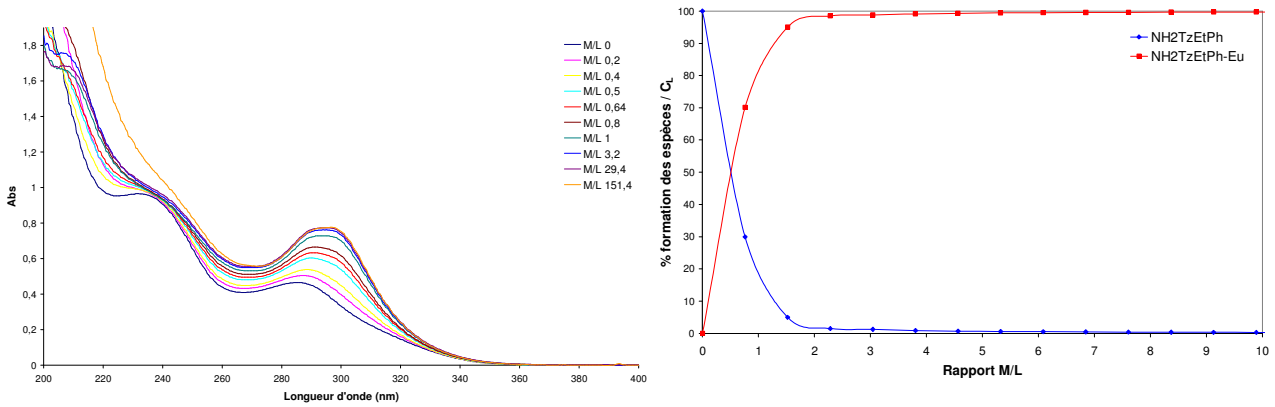
Solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
[ligand] (mol/L)	3,06E-05	3,07E-05	3,07E-05	3,23E-05	3,25E-05	3,05E-05	3,07E-05	3,06E-05	3,12E-05	3,05E-05	3,04E-05
[Eu] (mol/L)	0,00	6,86E-06	9,77E-06	1,67E-05	2,66E-05	3,36E-05	6,69E-05	9,83E-05	2,35E-04	9,70E-04	4,96E-03
Eu/L	0,0	0,2	0,3	0,5	0,8	1,1	2,2	3,2	7,5	31,8	163,4



log K_{1Eu} = 5,48 ± 0,04

Complexation par $NH_2TzEtPh$

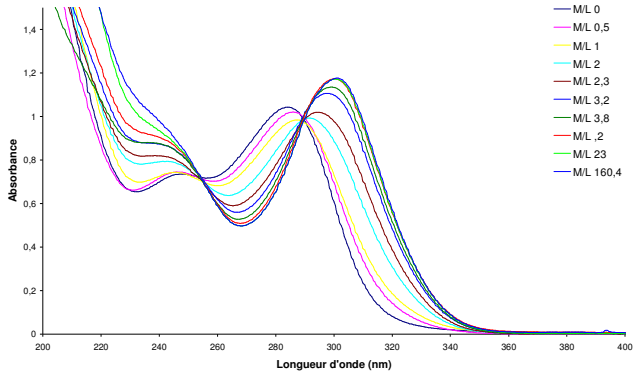
Solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
[ligand] (mol/L)	2,74E-05	2,78E-05	2,79E-05	2,76E-05	2,76E-05	2,78E-05	2,78E-05	2,77E-05	2,82E-05	2,77E-05
[Eu] (mol/L)	0,00	5,82E-06	1,07E-05	1,38E-05	1,78E-05	2,25E-05	2,84E-05	8,91E-05	8,30E-04	4,19E-03
Eu/L	0,0	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0	3,2	29,4	151,4

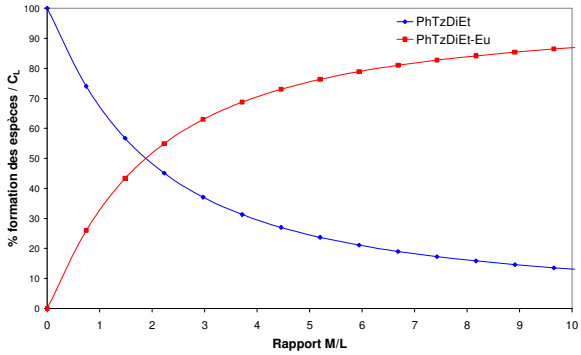


log K_{1Eu} = 6,15 ± 0,09

Complexation par **PhTzDiEt**

Solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
[ligand] (mol/L)	2,76E-05	2,80E-05	2,73E-05	2,76E-05	2,76E-05	2,75E-05	2,78E-05	2,70E-05	2,57E-05	2,55E-05
[Eu] (mol/L)	0,00E+00	1,37E-05	2,77E-05	5,47E-05	6,42E-05	8,76E-05	1,07E-04	1,94E-04	5,88E-04	4,09E-03
Eu/L	0,0	0,5	1,0	2,0	2,3	3,2	3,8	7,2	22,9	160,4

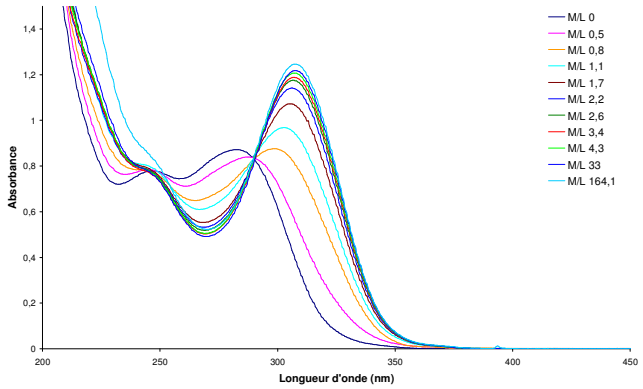


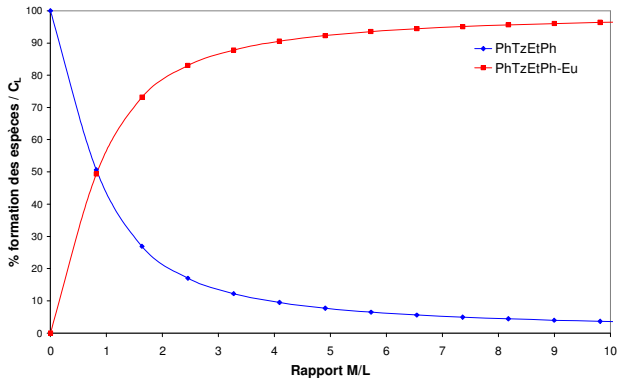


log K_{1Eu} = 4,42 ± 0,02

Complexation par **PhTzEtPh**

Solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
[ligand] (mol/L)	2,52E-05	2,50E-05	2,53E-05	2,53E-05	2,50E-05	2,55E-05	2,51E-05	2,51E-05	2,53E-05	2,49E-05	2,52E-05
[Eu] (mol/L)	0,00E+00	1,34E-05	1,97E-05	2,77E-05	4,25E-05	5,54E-05	6,47E-05	8,72E-05	1,07E-04	8,36E-04	4,09E-03
Eu/L	0,0	0,5	0,8	1,1	1,7	2,2	2,6	3,4	4,3	33,0	164,1

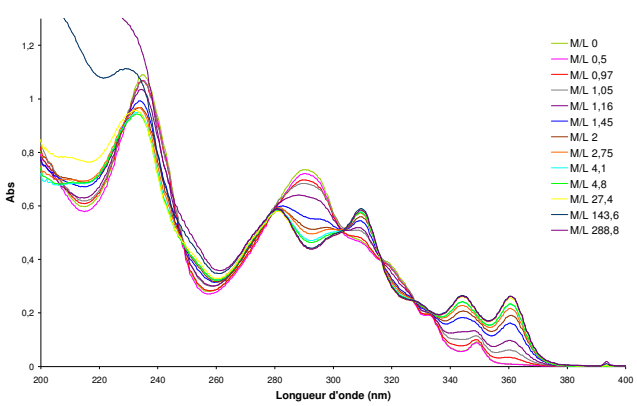


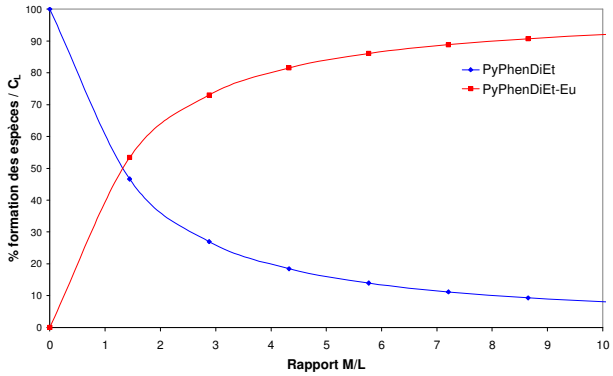


log K_{1Eu} =5,08 ± 0,02

Complexation par **PyPhenDiEt**

Solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
[ligand] (mol/L)	2,38E-05	2,39E-05	2,39E-05	2,44E-05	2,41E-05	2,40E-05	2,39E-05	2,40E-05	2,40E-05	2,40E-05	2,39E-05	2,40E-05	2,38E-05
[Eu] (mol/L)	0,00	1,16E-05	2,31E-05	2,54E-05	2,80E-05	3,47E-05	4,69E-05	6,62E-05	9,80E-05	1,15E-04	6,58E-04	3,43E-03	6,92E-03
Eu/L	0,00	0,5	0,97	1,05	1,16	1,45	2,0	2,75	4,1	4,8	27,4	143,6	288,8

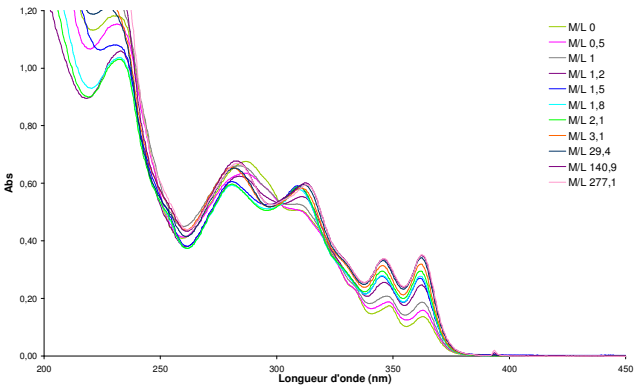


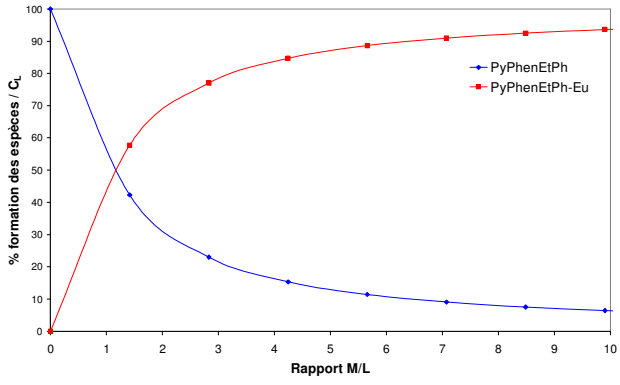


log K_{1Eu} = 4,72 ± 0,02

Complexation par **PyPhenEtPh**

Solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
[ligand] (mol/L)	2,57E-05	2,57E-05	2,60E-05	2,52E-05	2,58E-05	2,56E-05	2,58E-05	2,57E-05	2,58E-05	2,63E-05	2,55E-05
[Eu] (mol/L)	0,00E+00	1,25E-05	2,49E-05	3,13E-05	3,79E-05	4,70E-05	5,48E-05	7,89E-05	7,57E-04	3,63E-03	7,30E-03
Eu/L	0,00	0,49	0,96	1,24	1,47	1,83	2,12	3,07	29,40	140,89	277,13

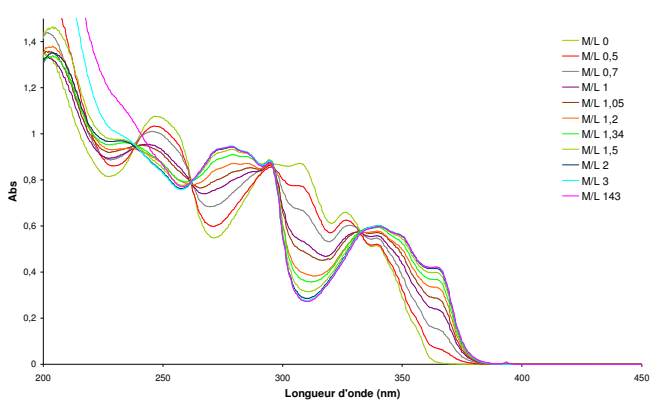


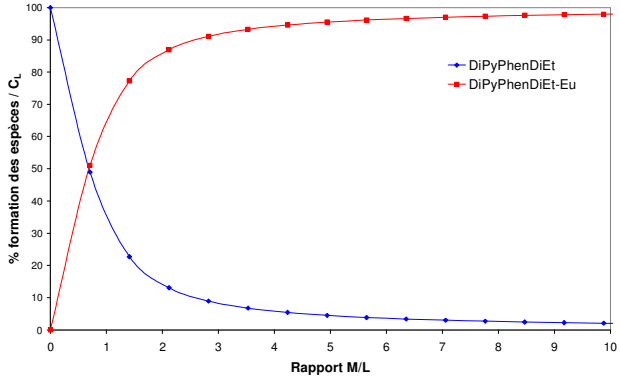


log K_{1Eu} = 4,80 ± 0,07

Complexation par **DiPyPhenDiEt**

Solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
[ligand] (mol/L)	2,53E-05	2,58E-05	2,58E-05	2,55E-05	2,58E-05	2,54E-05	2,58E-05	2,57E-05	2,54E-05	2,56E-05	2,52E-05
[Eu] (mol/L)	0,00E+00	1,25E-05	1,75E-05	2,51E-05	2,69E-05	3,04E-05	3,45E-05	3,77E-05	5,06E-05	7,64E-05	3,60E-03
Eu/L	0,00	0,5	0,7	1,0	1,05	1,2	1,34	1,5	2,0	3,0	143,0

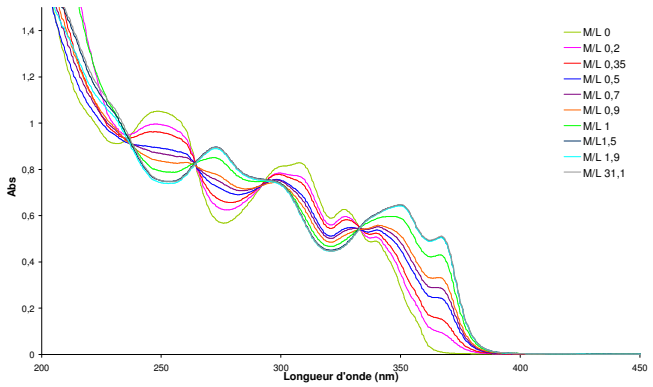


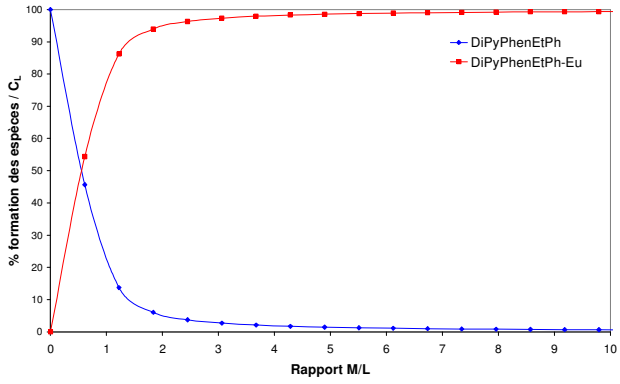


log K_{1Eu} = 5,32 ± 0,05

Complexation par **DiPyPhenEtPh**

Solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
[ligand] (mol/L)	2,44E-05	2,45E-05	2,45E-05	2,45E-05	2,43E-05	2,45E-05	2,47E-05	2,44E-05	2,42E-05	2,43E-05
[Eu] (mol/L)	0,00E+00	4,65E-06	8,61E-06	1,25E-05	1,64E-05	2,12E-05	2,39E-05	3,63E-05	4,65E-05	7,50E-04
Eu/L	0,00	0,2	0,35	0,5	0,7	0,9	1,0	1,5	1,9	31,1



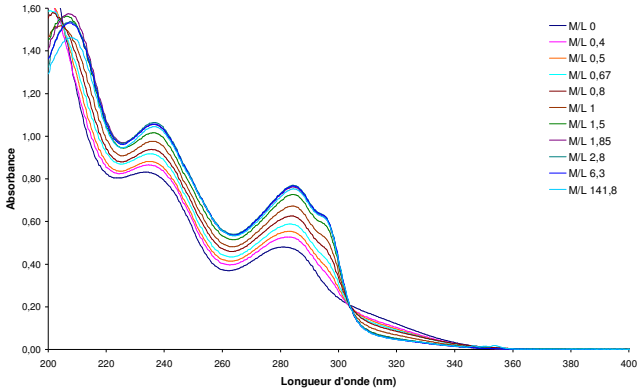


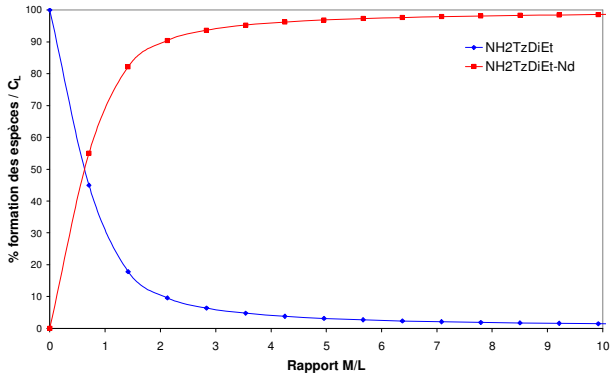
log K_{1Eu} = 5,85 ± 0,06

Complexation du néodyme(III)

Complexation par $NH_2TzDiEt$

Solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
[ligand] (mol/L)	2,98E-05	2,96E-05	2,98E-05	2,94E-05	2,95E-05	2,93E-05	2,91E-05	2,96E-05	3,03E-05	3,10E-05	2,95E-05
[Nd] (mol/L)	0,0	1,15E-05	1,45E-05	1,96E-05	2,31E-05	2,91E-05	4,33E-05	5,46E-05	8,42E-05	1,96E-04	4,18E-03
Nd/L	0,0	0,4	0,5	0,7	0,8	1,0	1,5	1,85	2,8	6,3	141,8

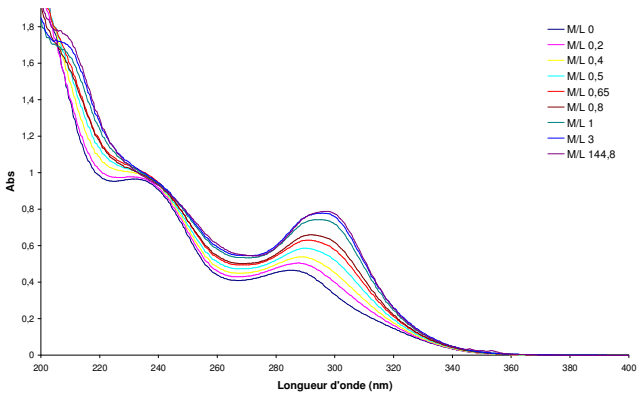


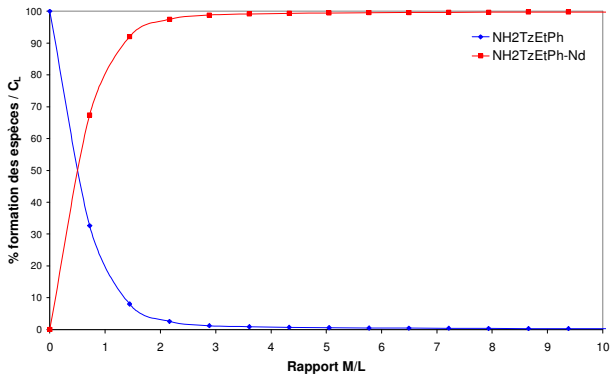


log K_{1Nd} = 5,42 ± 0,06

Complexation par $NH_2TzEtPh$

Solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9
[ligand] (mol/L)	2,74E-05	2,80E-05	2,79E-05	2,81E-05	2,82E-05	2,79E-05	2,81E-05	2,81E-05	2,79E-05
[Nd] (mol/L)	0,00E+00	5,52E-06	1,09E-05	1,37E-05	1,74E-05	2,21E-05	2,87E-05	8,43E-05	4,04E-03
Nd/L	0,0	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0	3,0	144,8

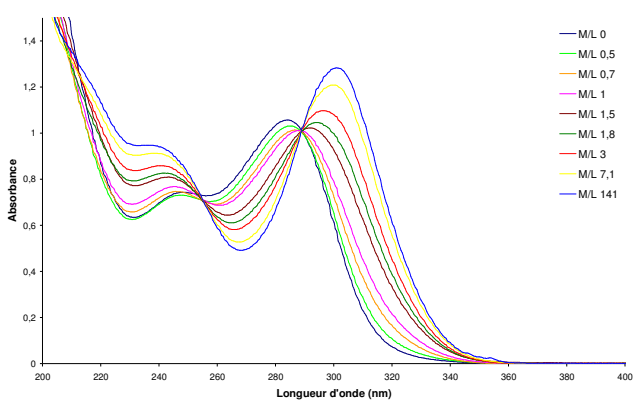


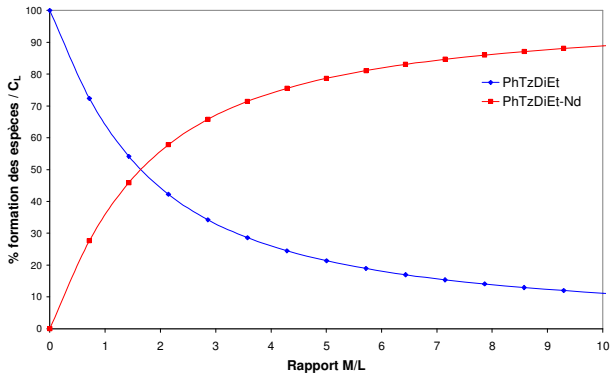


log K_{1Nd} = 6,19 ± 0,12

Complexation par **PhTzDiEt**

Solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9
[ligand] (mol/L)	2,66E-05	2,73E-05	2,72E-05	2,75E-05	2,71E-05	2,73E-05	2,75E-05	2,60E-05	2,74E-05
[Nd] (mol/L)	0,00E+00	1,33E-05	1,95E-05	2,72E-05	4,05E-05	4,80E-05	8,18E-05	1,87E-04	3,86E-03
Nd/L	0,0	0,5	0,7	1,0	1,5	1,8	3,0	7,2	140,8

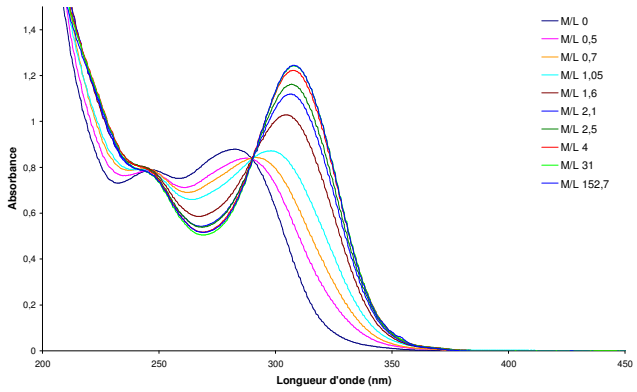


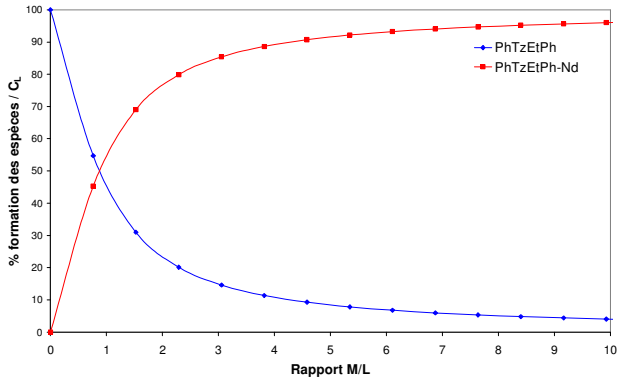


log K_{1Nd} = 4,51 ± 0,02

Complexation par **PhTzEtPh**

Solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
[ligand] (mol/L)	2,52E-05	2,50E-05	2,54E-05	2,51E-05	2,54E-05	2,53E-05	2,55E-05	2,54E-05	2,54E-05	2,54E-05
[Nd] (mol/L)	0,0	1,29E-05	1,89E-05	2,64E-05	4,07E-05	5,30E-05	6,32E-05	1,03E-04	7,85E-04	3,88E-03
Nd/L	0,0	0,5	0,7	1,1	1,6	2,1	2,5	4,0	30,9	152,7

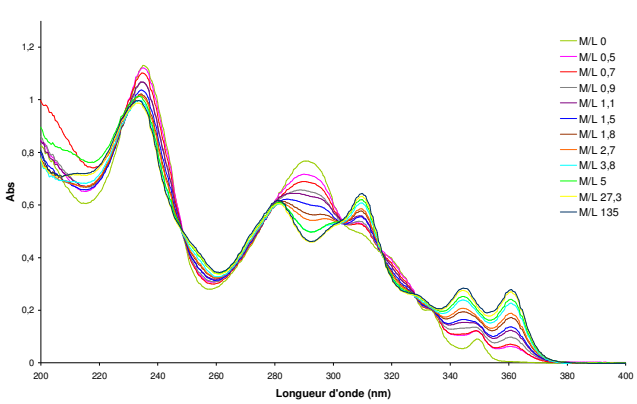


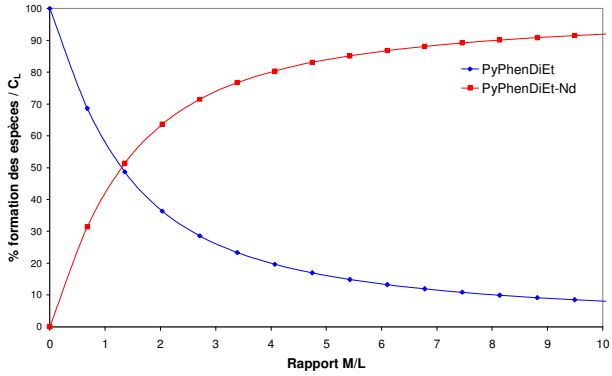


log K_{1Nd} =5,02 ± 0,03

Complexation par **PyPhenDiEt**

Solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
[ligand] (mol/L)	2,50E-05	2,54E-05	2,53E-05	2,50E-05	2,54E-05	2,49E-05	2,51E-05	2,51E-05	2,53E-05	2,53E-05	2,53E-05	2,51E-05
[Nd] (mol/L)	0,00	1,22E-05	1,81E-05	2,33E-05	2,90E-05	3,62E-05	4,52E-05	6,87E-05	9,63E-05	1,21E-04	6,90E-04	3,39E-03
Nd/L	0,0	0,5	0,7	0,9	1,1	1,5	1,8	2,7	3,8	5,0	27,3	135,0

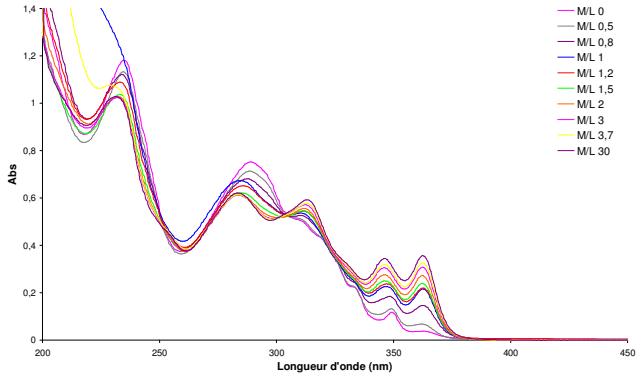


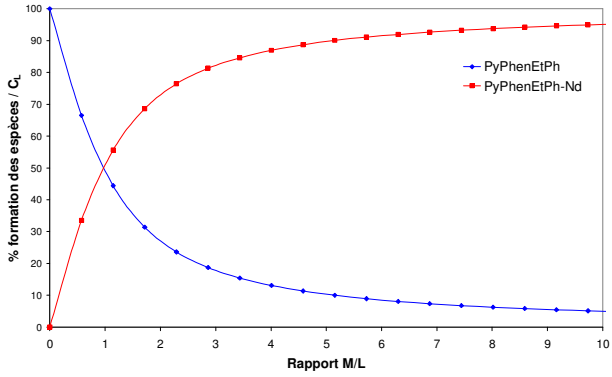


log K_{1Nd} = 4,70 ± 0,02

Complexation par **PyPhenEtPh**

Solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
[ligand] (mol/L)	2,55E-05	2,59E-05	2,55E-05	2,57E-05	2,53E-05	2,54E-05	2,55E-05	2,56E-05	2,58E-05	2,57E-05
[Nd] (mol/L)	0,00E+00	1,22E-05	1,88E-05	2,45E-05	3,03E-05	3,74E-05	4,87E-05	7,15E-05	9,07E-05	7,30E-04
Nd/L	0,0	0,5	0,7	1,0	1,2	1,5	1,9	2,8	3,6	28,6

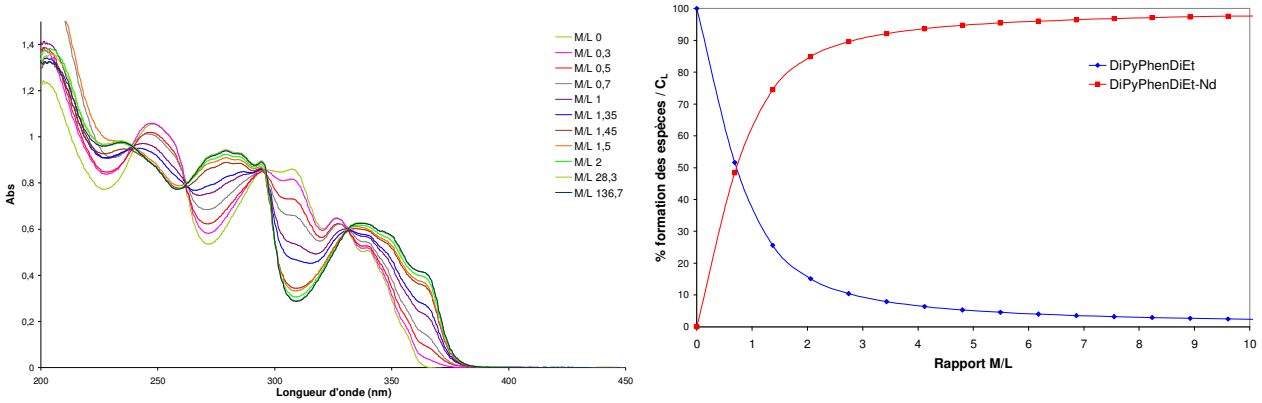




log K_{1Nd} = 4,92 ± 0,03

Complexation par **DiPyPhenDiEt**

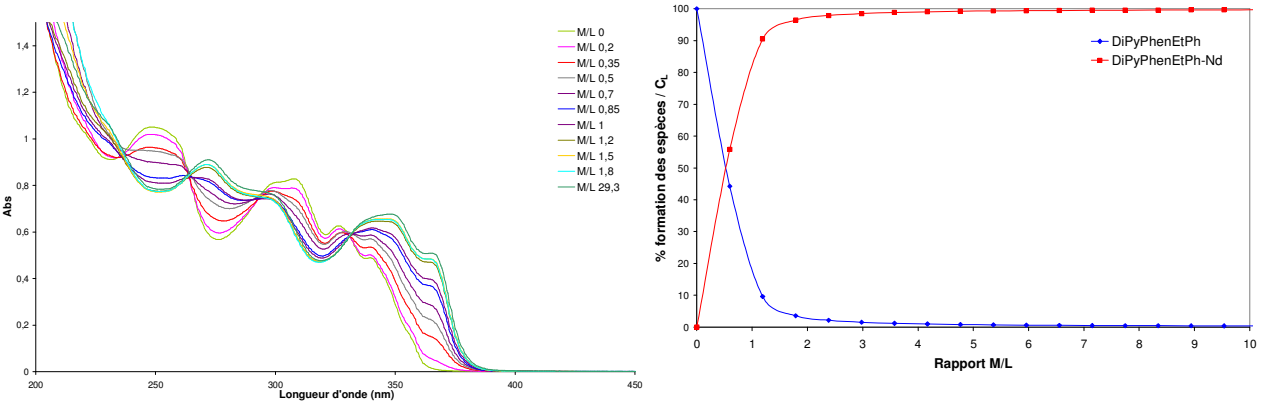
Solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
[ligand] (mol/L)	2,53E-05	2,56E-05	2,55E-05	2,56E-05	2,56E-05	2,55E-05	2,55E-05	2,54E-05	2,56E-05	2,56E-05	2,56E-05
[Nd] (mol/L)	0,00E+00	6,55E-06	1,22E-05	1,73E-05	2,47E-05	3,40E-05	3,69E-05	3,88E-05	4,94E-05	7,25E-04	3,50E-03
Nd/L	0,00	0,3	0,5	0,7	1,0	1,35	1,45	1,5	2,0	28,3	136,7



log K_{1Nd} = 5,26 ± 0,05

Complexation par **DiPyPhenEtPh**

Solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
[ligand] (mol/L)	2,44E-05	2,44E-05	2,45E-05	2,48E-05	2,47E-05	2,45E-05	2,45E-05	2,44E-05	2,46E-05	2,46E-05	2,48E-05
[Nd] (mol/L)	0,00E+00	4,60E-06	8,22E-06	1,23E-05	1,63E-05	2,00E-05	2,34E-05	2,94E-05	3,58E-05	4,45E-05	7,27E-04
Nd/L	0,0	0,2	0,35	0,5	0,7	0,85	1,0	1,2	1,5	1,8	29,3

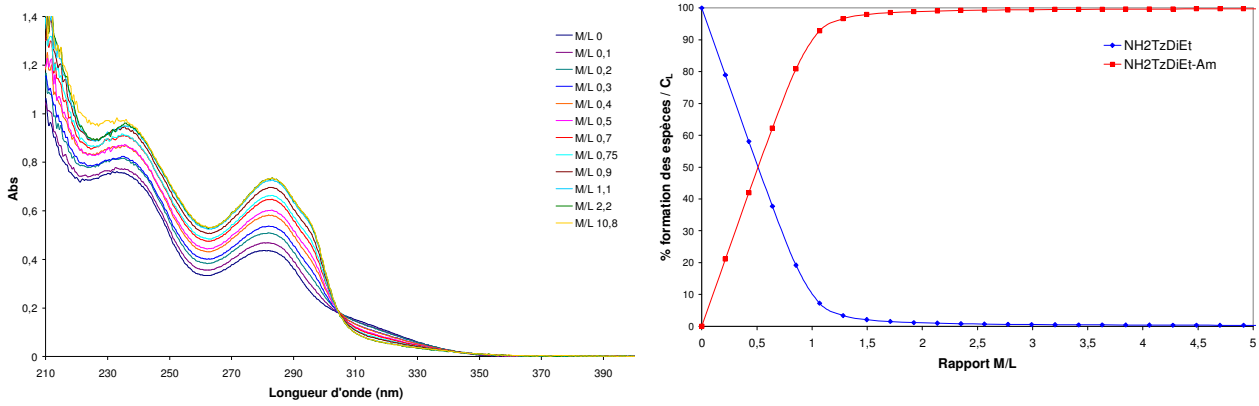


log K_{1Nd} = 6,13 ± 0,10

Complexation de l'américium(III) (Suivi du ligand)

Complexation par $NH_2TzDiEt$

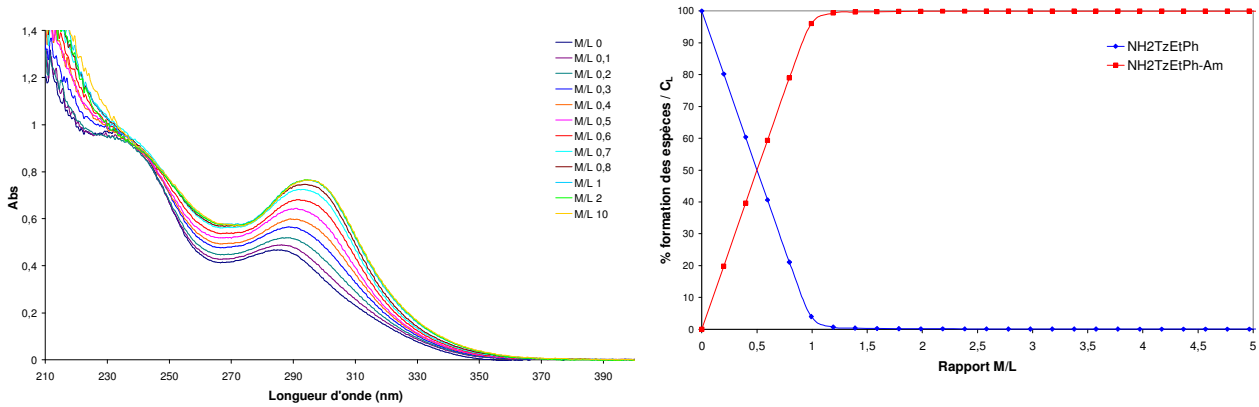
Solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
[ligand] (mol/L)	2,67E-05	2,65E-05	2,68E-05	2,59E-05	2,70E-05	2,67E-05	2,40E-05	2,62E-05	2,64E-05	2,59E-05	2,60E-05	2,61E-05
[Am] (mol/L)	0,00	2,83E-06	5,65E-06	8,48E-06	1,13E-05	1,41E-05	1,70E-05	1,98E-05	2,26E-05	2,83E-05	5,65E-05	2,83E-04
Am/L	0,00	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,7	0,75	0,9	1,1	2,2	10,8



$\log K_{1Am} = 6,54 \pm 0,24$

Complexation de $NH_2TzEtPh$

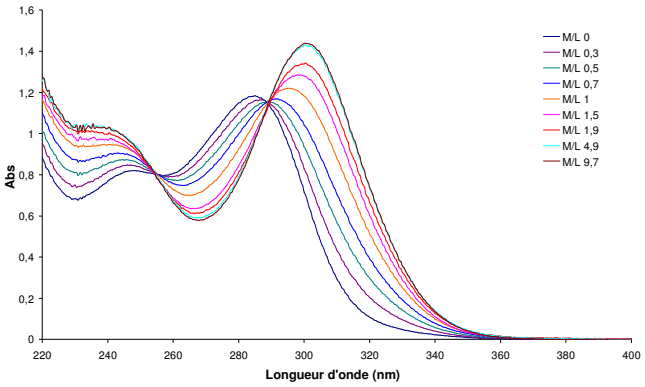
Solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
[ligand] (mol/L)	2,87E-05	2,82E-05	2,83E-05	2,93E-05	2,85E-05	2,85E-05	2,88E-05	2,88E-05	2,85E-05	2,85E-05	2,83E-05	2,84E-05
[Am] (mol/L)	0,00	2,83E-06	5,65E-06	8,48E-06	1,13E-05	1,41E-05	1,70E-05	1,98E-05	2,26E-05	2,83E-05	5,65E-05	2,83E-04
Am/L	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	1	2	9,9

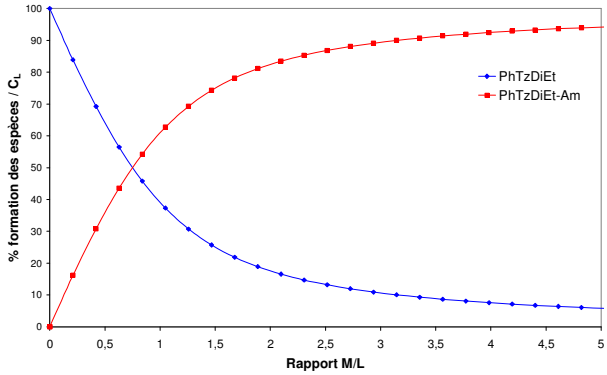


$\log K_{1Am} = 7,41 \pm 0,14$

Complexation de **PhTzDiEt**

Solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9
[ligand] (mol/L)	2,90E-05	2,90E-05	2,89E-05	2,87E-05	2,91E-05	2,87E-05	2,90E-05	2,88E-05	2,91E-05
[Am] (mol/L)	0,00	8,48E-06	1,41E-05	1,98E-05	2,83E-05	4,24E-05	5,65E-05	1,41E-04	2,83E-04
Am/L	0,00	0,3	0,5	0,7	1	1,5	1,9	4,9	9,7

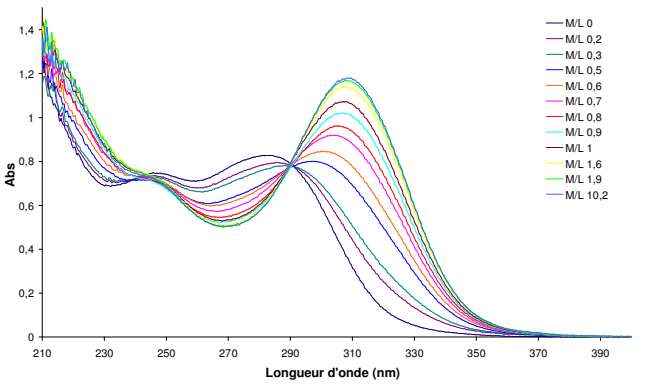


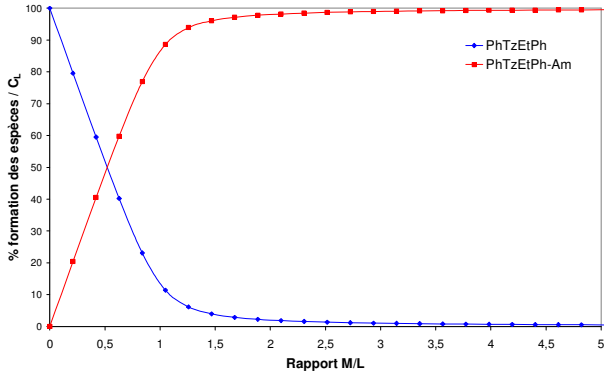


log K_{1Am} = 5,17 ± 0,04

Complexation de **PhTzEtPh**

Solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
[ligand] (mol/L)	2,71E-05	2,69E-05	2,72E-05	2,68E-05	2,72E-05	2,73E-05	2,68E-05	2,72E-05	2,67E-05	2,68E-05	2,76E-05	2,78E-05
[Am] (mol/L)	0,00	5,65E-06	8,48E-06	1,41E-05	1,70E-05	1,98E-05	2,26E-05	2,54E-05	2,83E-05	4,24E-05	5,37E-05	2,83E-04
Am/L	0,00	0,21	0,31	0,53	0,62	0,72	0,84	0,93	1,06	1,58	1,94	10,17

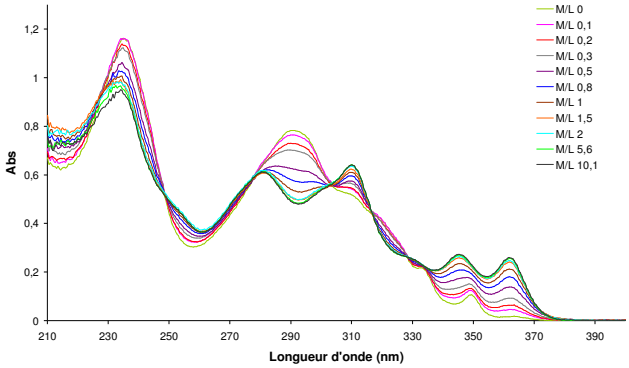


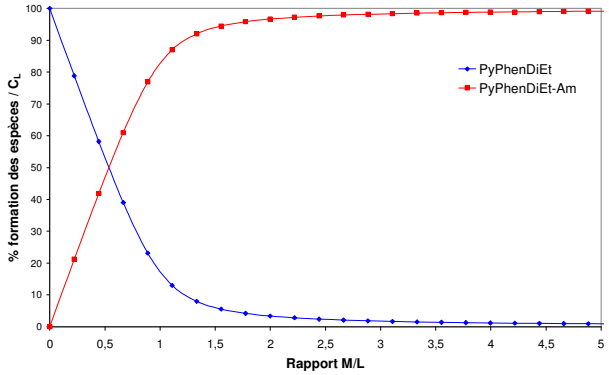


log K_{1Am} = 6,25 ± 0,13

Complexation de **PyPhenDiEt**

Solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
[ligand] (mol/L)	2,56E-05	2,59E-05	2,52E-05	2,50E-05	2,56E-05	2,53E-05	2,52E-05	2,50E-05	2,60E-05	2,51E-05	2,60E-05
[Am] (mol/L)	0,00	2,83E-06	5,65E-06	8,48E-06	1,41E-05	1,98E-05	2,54E-05	3,96E-05	5,09E-05	1,41E-04	2,54E-04
Am/L	0	0,1	0,2	0,3	0,5	0,8	1	1,5	2	5,6	10,1

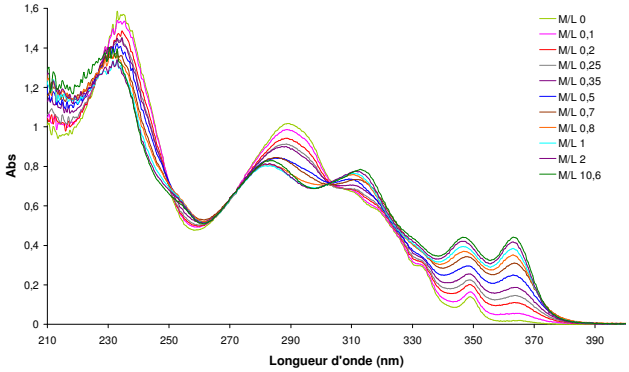


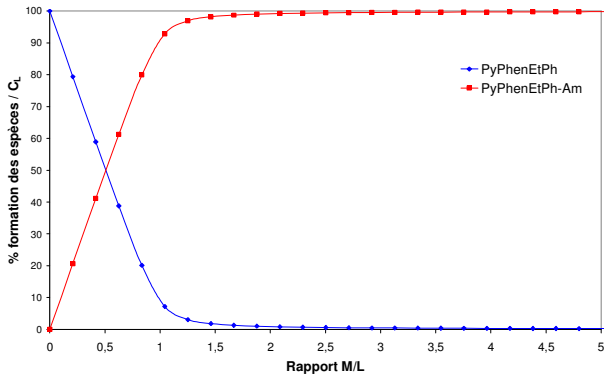


log K_{1Am} = 6,04 ± 0,16

Complexation de **PyPhenEtPh**

Solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
[ligand] (mol/L)	3,33E-05	3,32E-05	3,21E-05	3,23E-05	3,27E-05	3,32E-05	3,20E-05	3,25E-05	3,27E-05	3,26E-05	3,29E-05
[Am] (mol/L)	0,00E+00	3,39E-06	5,65E-06	8,48E-06	1,13E-05	1,70E-05	2,15E-05	2,54E-05	3,39E-05	6,78E-05	3,39E-04
Am/L	0,00	0,10	0,2	0,25	0,35	0,5	0,7	0,8	1	2	10,6

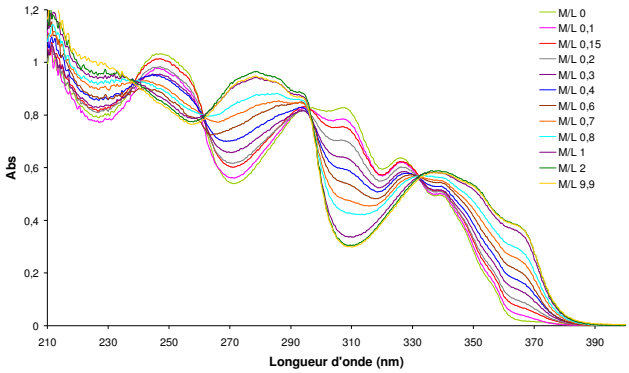


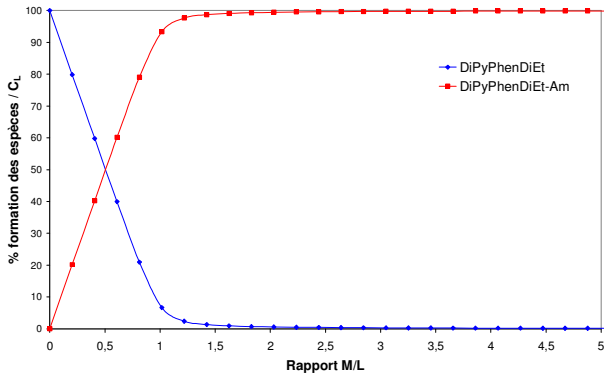


log K_{1Am} = 6,54 ± 0,09

Complexation de **DiPyPhenDiEt**

Solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
[ligand] (mol/L)	2,46E-05	2,60E-05	2,53E-05	2,49E-05	2,48E-05	2,49E-05	2,58E-05	2,52E-05	2,52E-05	2,52E-05	2,50E-05	2,46E-05
[Am] (mol/L)	0,00E+00	2,83E-06	3,96E-06	5,65E-06	8,48E-06	1,13E-05	1,41E-05	1,70E-05	1,98E-05	2,54E-05	5,09E-05	2,54E-04
Am/L	0,0	0,1	0,15	0,2	0,3	0,4	0,6	0,7	0,8	1,0	2,0	9,9

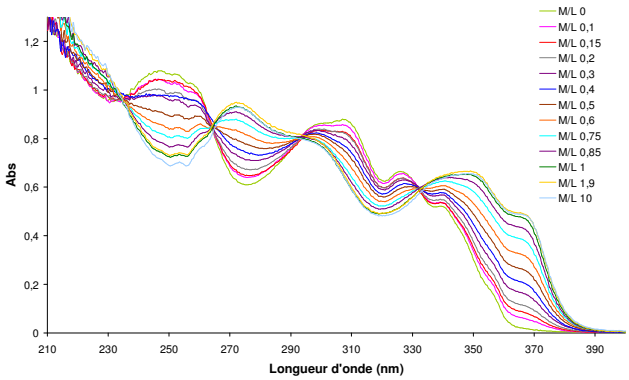


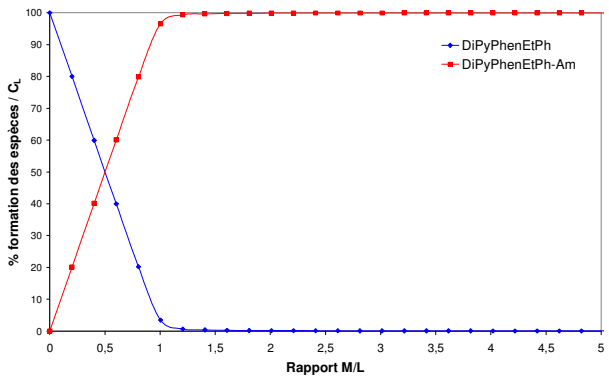


log K_{1Am} = 6,83 ± 0,21

Complexation de **DiPyPhenEtPh**

Solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
[ligand] (mol/L)	2,31E-05	2,29E-05	2,30E-05	2,31E-05	2,31E-05	2,33E-05	2,26E-05	2,25E-05	2,26E-05	2,26E-05	2,23E-05	2,24E-05	2,23E-05
[Am] (mol/L)	0,00	2,26E-06	3,39E-06	4,52E-06	6,78E-06	9,04E-06	1,13E-05	1,41E-05	1,70E-05	1,98E-05	2,26E-05	4,52E-05	2,26E-04
Am/L	0,0	0,1	0,15	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,75	0,85	1,0	1,9	10,0



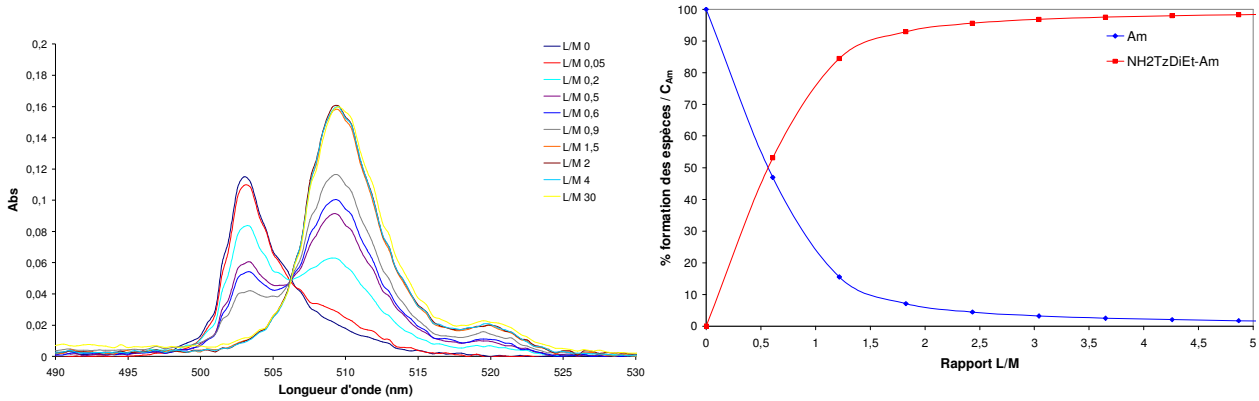


log K_{1Am} = 7,51 ± 0,23

Complexation de l'américium(III) (Suivi du cation)

Complexation par NH_2TzDiEt

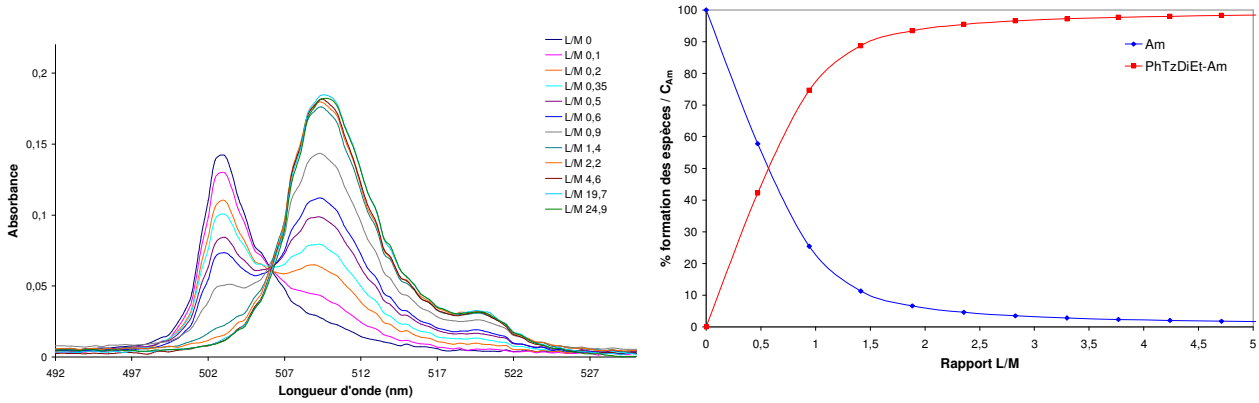
Solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
[ligand] (mol/L)	0,0	1,42E-05	6,52E-05	1,51E-04	1,70E-04	2,54E-04	4,28E-04	5,50E-04	1,16E-03	8,67E-03
[Am] (mol/L)	2,86E-04	2,84E-04	2,83E-04	2,82E-04	2,85E-04	2,82E-04	2,86E-04	2,91E-04	3,04E-04	2,73E-04
L/Am	0,0	0,05	0,2	0,5	0,60	0,90	1,4	1,9	4,0	28,5



log K_{1Am} = 4,71 ± 0,03

Complexation par PhTzDiEt

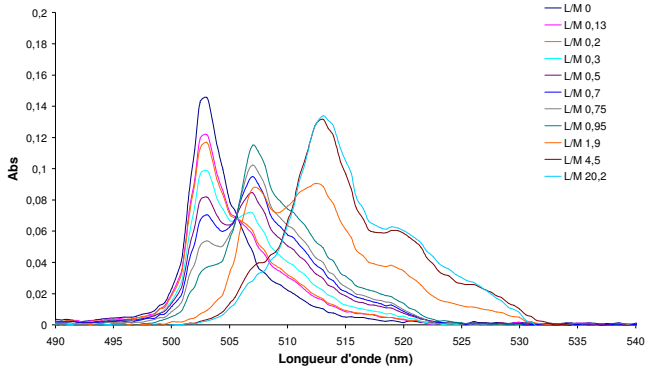
Solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
[ligand] (mol/L)	0,00E+00	2,04E-05	7,46E-05	1,17E-04	1,76E-04	2,10E-04	2,93E-04	4,87E-04	7,45E-04	1,60E-03	6,84E-03	7,89E-03
[Am] (mol/L)	3,35E-04	3,39E-04	3,36E-04	3,39E-04	3,35E-04	3,38E-04	3,33E-04	3,37E-04	3,33E-04	3,46E-04	3,48E-04	3,17E-04
L/Am	0,0	0,1	0,2	0,35	0,5	0,6	0,9	1,4	2,2	4,6	19,7	24,9

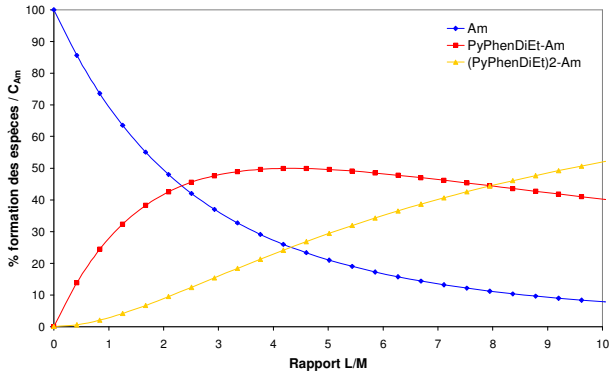


log K_{1Am} = 4,65 ± 0,02

Complexation par **PyPhenDiEt**

Solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
[ligand] (mol/L)	0,00E+00	4,48E-05	6,60E-05	1,08E-04	1,55E-04	2,34E-04	2,39E-04	3,17E-04	6,45E-04	1,60E-03	6,90E-03
[Am] (mol/L)	3,57E-04	3,32E-04	3,32E-04	3,32E-04	3,33E-04	3,35E-04	3,34E-04	3,38E-04	3,36E-04	3,54E-04	3,41E-04
L/Am	0,0	0,13	0,2	0,3	0,5	0,7	0,75	0,95	1,9	4,5	20,2



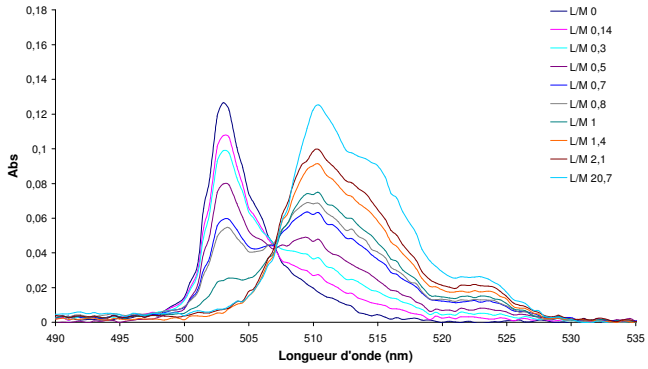


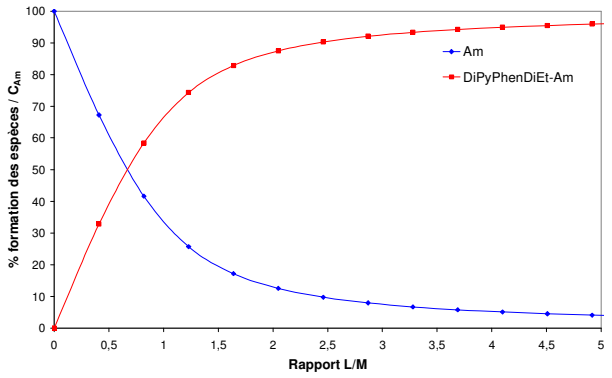
log K_{1Am} = 3,26 ± 0,12

log K_{2Am} = 5,92 ± 0,09

Complexation par **DiPyPhenDiEt**

Solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
[ligand] (mol/L)	0,00E+00	4,08E-05	7,93E-05	1,39E-04	1,98E-04	2,39E-04	2,89E-04	3,91E-04	6,00E-04	5,84E-03
[Am] (mol/L)	2,86E-04	2,96E-04	2,88E-04	2,87E-04	2,87E-04	2,89E-04	2,79E-04	2,84E-04	2,90E-04	2,82E-04
L/Am	0,00	0,14	0,3	0,5	0,7	0,8	1	1,4	2,1	20,7



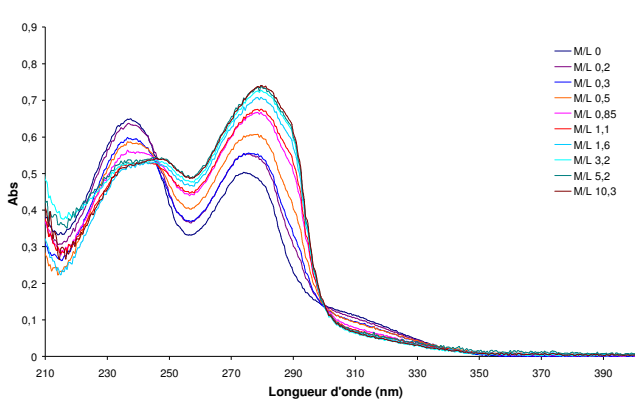


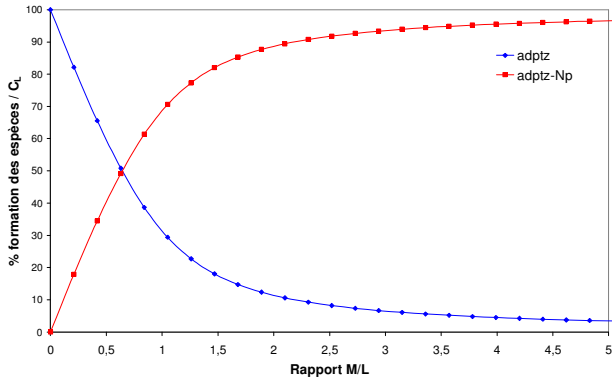
log K_{1Am} = 4,32 ± 0,02

Complexation du neptunium(V)

Complexation par **adptz**

Solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
[ligand] (mol/L)	2,59E-05	2,61E-05	2,51E-05	2,60E-05	2,59E-05	2,54E-05	2,57E-05	2,60E-05	2,63E-05	2,66E-05
[Np] (mol/L)	0,00E+00	5,53E-06	8,35E-06	1,39E-05	2,23E-05	2,77E-05	4,12E-05	8,24E-05	1,37E-04	2,73E-04
Np/L	0,00	0,2	0,3	0,5	0,85	1,1	1,6	3,2	5,2	10,3

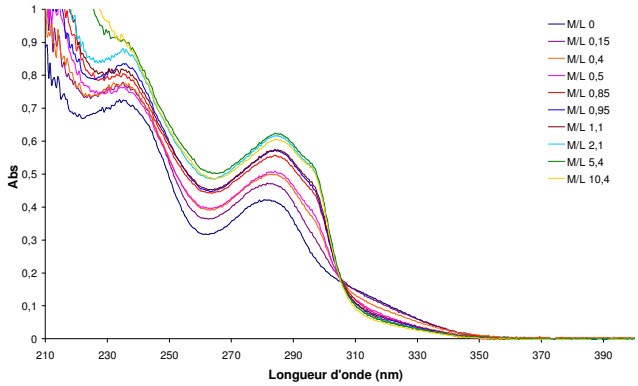


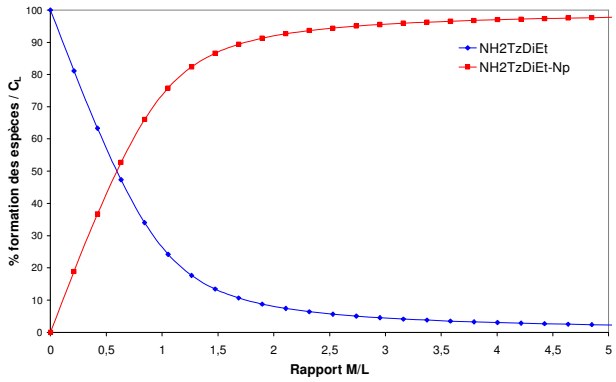


log K_{1Np} = 5,43 ± 0,04

Complexation par **NH_2TzDiEt**

Solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
[ligand] (mol/L)	2,60E-05	2,59E-05	2,56E-05	2,58E-05	2,61E-05	2,55E-05	2,62E-05	2,62E-05	2,66E-05	2,53E-05	2,64E-05
[Np] (mol/L)	0,0	4,15E-06	6,84E-06	1,11E-05	1,37E-05	2,19E-05	2,49E-05	2,78E-05	5,52E-05	1,36E-04	2,74E-04
Np/L	0,00	0,15	0,3	0,4	0,5	0,85	0,95	1,1	2,1	5,4	10,4

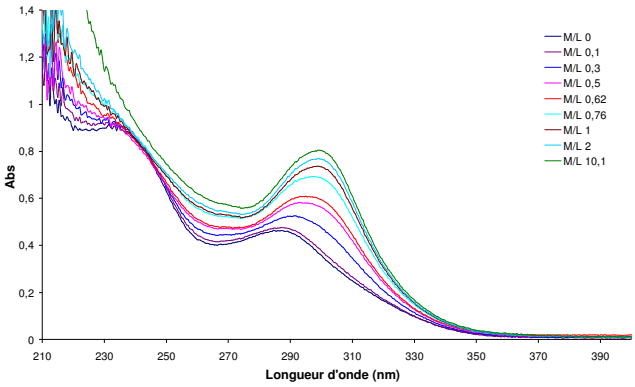


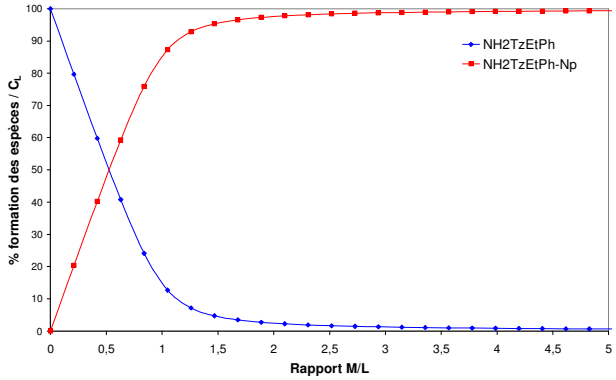


log K_{1Np} = 5,61 ± 0,01

Complexation par **$NH_2TzEtPh$**

Solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
[ligand] (mol/L)	2,64E-05	2,68E-05	2,69E-05	2,68E-05	2,58E-05	2,71E-05	2,63E-05	2,69E-05	2,73E-05	2,71E-05	2,76E-05
[Np] (mol/L)	0,0	2,77E-06	5,57E-06	8,29E-06	1,09E-05	1,39E-05	1,66E-05	2,06E-05	2,76E-05	5,57E-05	2,78E-04
Np/L	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,76	1	2	10,1

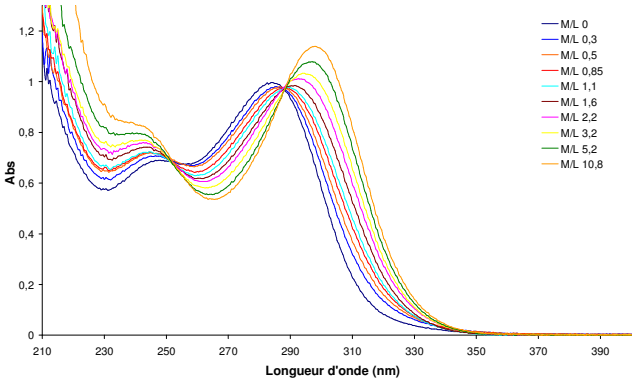


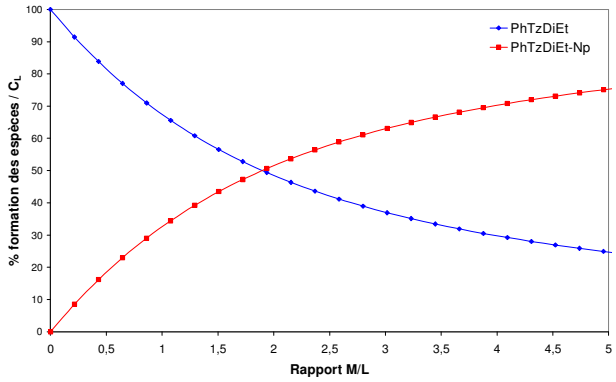


log K_{1Np} = 6,17 ± 0,02

Complexation par **PhTzDiEt**

Solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
[ligand] (mol/L)	2,54E-05	2,58E-05	2,59E-05	2,62E-05	2,63E-05	2,64E-05	2,57E-05	2,60E-05	2,67E-05	2,59E-05
[Np] (mol/L)	0,0	8,27E-06	1,38E-05	2,23E-05	2,79E-05	4,22E-05	5,59E-05	8,38E-05	1,40E-04	2,80E-04
Np/L	0,00	0,3	0,5	0,85	1,1	1,6	2,2	3,2	5,2	10,8

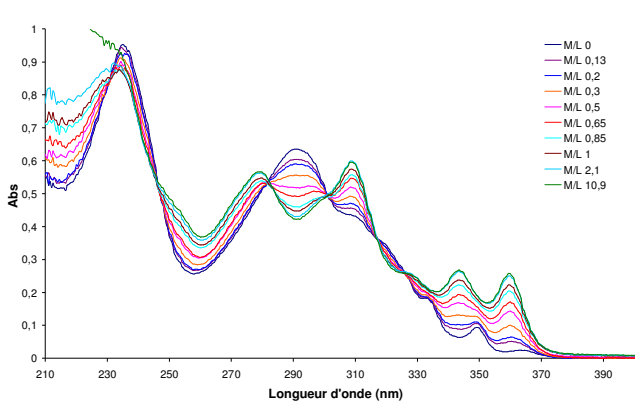


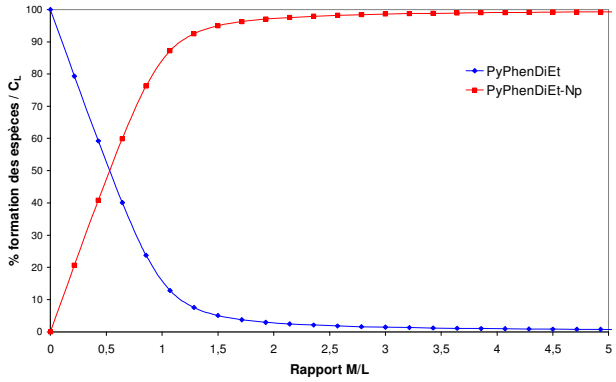


log K_{1Np} = 4,44 ± 0,01

Complexation par **PyPhenDiEt**

Solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
[ligand] (mol/L)	2,17E-05	2,13E-05	2,17E-05	2,13E-05	2,12E-05	2,10E-05	2,11E-05	2,11E-05	2,17E-05	2,07E-05
[Np] (mol/L)	0,00	2,76E-06	4,17E-06	6,90E-06	1,11E-05	1,41E-05	1,81E-05	2,22E-05	4,47E-05	2,25E-04
Np/L	0	0,13	0,2	0,3	0,5	0,65	0,85	1	2,1	10,9

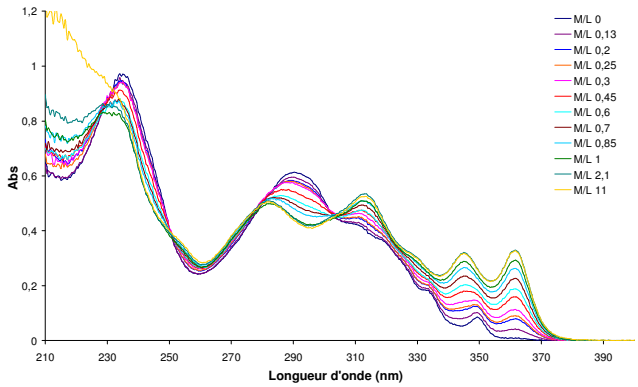


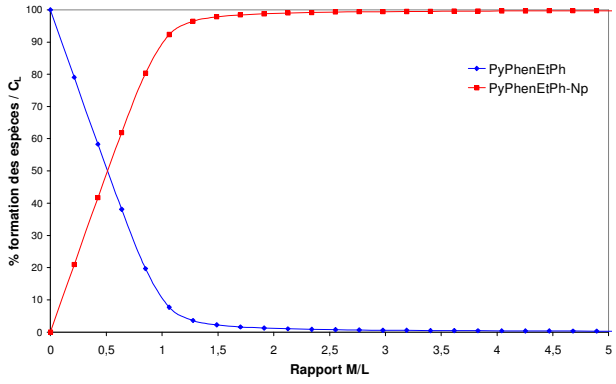


log K_{1Np} = 6,21 ± 0,02

Complexation par **PyPhenEtPh**

Solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
[ligand] (mol/L)	2,16E-05	2,16E-05	2,25E-05	2,25E-05	2,21E-05	2,23E-05	2,27E-05	2,26E-05	2,19E-05	2,20E-05	2,20E-05	2,12E-05
[Np] (mol/L)	0,00E+00	2,80E-06	4,18E-06	5,59E-06	7,05E-06	9,90E-06	1,28E-05	1,55E-05	1,82E-05	2,28E-05	4,63E-05	2,34E-04
Np/L	0,00	0,13	0,2	0,25	0,3	0,45	0,6	0,7	0,85	1	2,1	11

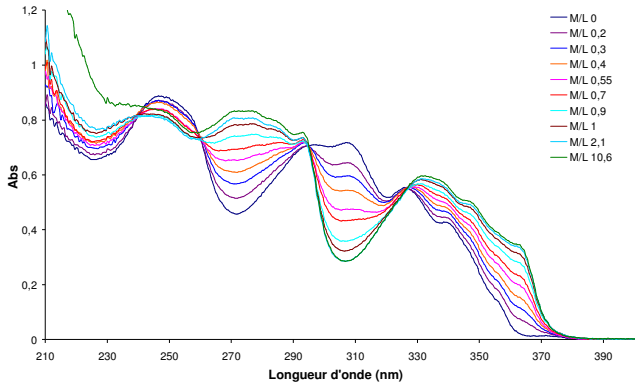


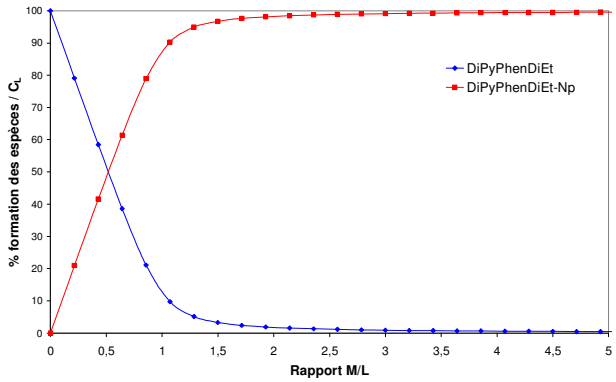


log K_{1Np} = 6,59 ± 0,03

Complexation par **DiPyPhenDiEt**

Solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
[ligand] (mol/L)	2,22E-05	2,27E-05	2,28E-05	2,27E-05	2,25E-05	2,28E-05	2,26E-05	2,28E-05	2,23E-05	2,28E-05
[Np] (mol/L)	0,00E+00	4,18E-06	6,97E-06	9,76E-06	1,25E-05	1,54E-05	1,95E-05	2,35E-05	4,77E-05	2,41E-04
Np/L	0,00	0,2	0,3	0,4	0,55	0,7	0,9	1	2,1	10,6

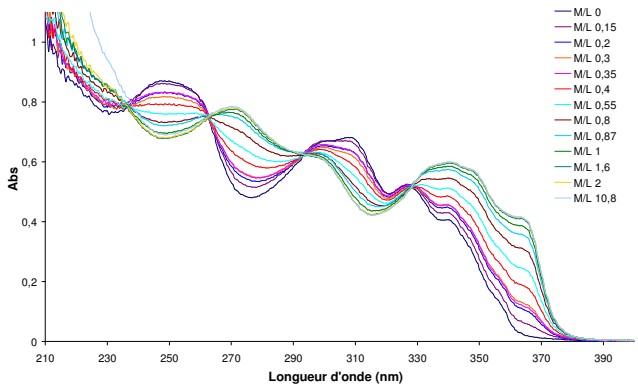


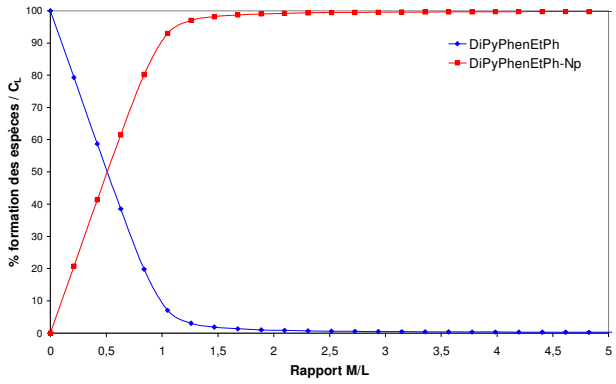


log K_{1Np} = 6,39 ± 0,05

Complexation par **DiPyPhenEtPh**

Solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
[ligand] (mol/L)	2,04E-05	1,94E-05	2,08E-05	1,96E-05	2,05E-05	1,95E-05	1,99E-05	2,02E-05	2,09E-05	2,03E-05	1,97E-05	2,12E-05	1,99E-05
[Np] (mol/L)	0,00E+00	2,74E-06	4,23E-06	5,54E-06	7,06E-06	8,32E-06	1,12E-05	1,55E-05	1,82E-05	2,11E-05	3,24E-05	4,26E-05	2,15E-04
Np/L	0,00	0,15	0,2	0,3	0,35	0,4	0,55	0,8	0,87	1	1,6	2	10,8

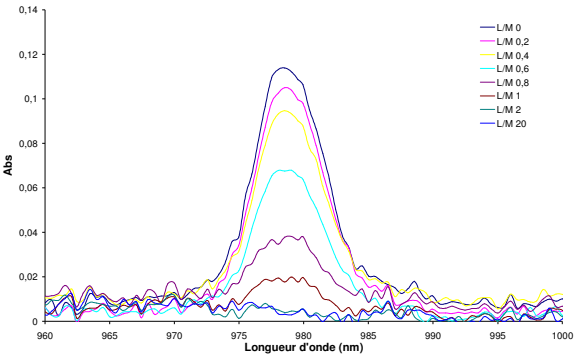




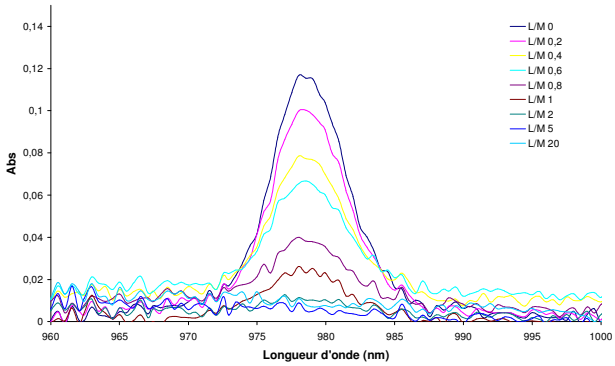
log K_{1Np} = 6,73 ± 0,05

Complexation du neptunium(V) (Suivi du cation)

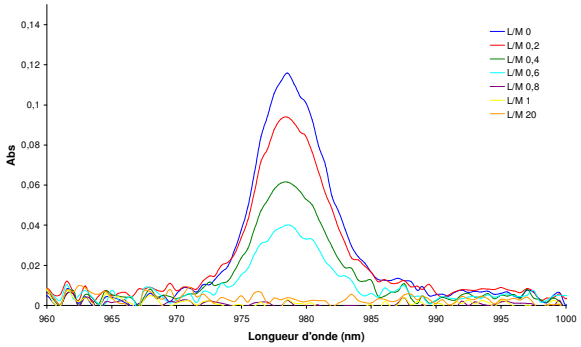
Complexation par NH_2TzDiEt



Complexation par PhTzDiEt

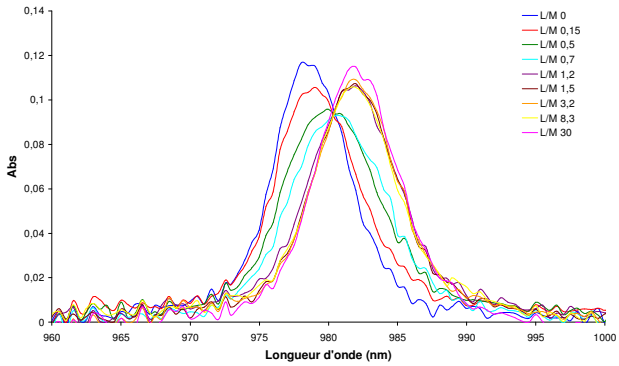


Complexation par DiPyPhenDiEt



Complexation par PyPhenDiEt

Solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9
[ligand] (mol/L)	0,00	3,29E-05	1,23E-04	1,77E-04	2,93E-04	3,81E-04	7,74E-04	2,05E-03	7,96E-03
[Np] (mol/L)	2,46E-04	2,49E-04	2,48E-04	2,44E-04	2,45E-04	2,50E-04	2,48E-04	2,45E-04	2,65E-04
L/Np	0	0,15	0,5	0,7	1,2	1,5	3,1	8,3	30

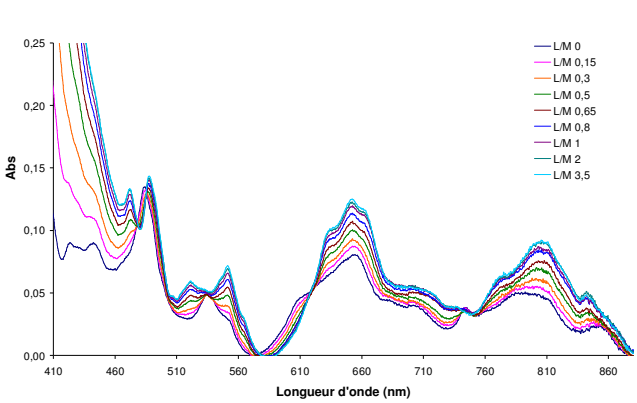


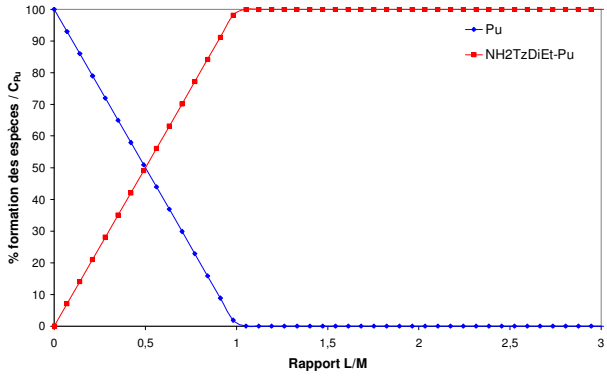
$\log K_{1Np} = 5,17 \pm 0,09$

Complexation du plutonium(IV)

Complexation par **$NH_2TzDiEt$** ($[HNO_3]$ = 1,5M)

Solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9
[ligand] (mol/L)	0,0	5,86E-04	1,21E-03	2,00E-03	2,63E-03	3,23E-03	4,00E-03	8,11E-03	1,42E-02
[Pu] (mol/L)	4,06E-03	4,04E-03	3,99E-03	4,01E-03	4,00E-03	4,04E-03	4,12E-03	4,11E-03	4,11E-03
L/Pu	0	0,15	0,3	0,5	0,65	0,8	1	2	3,5

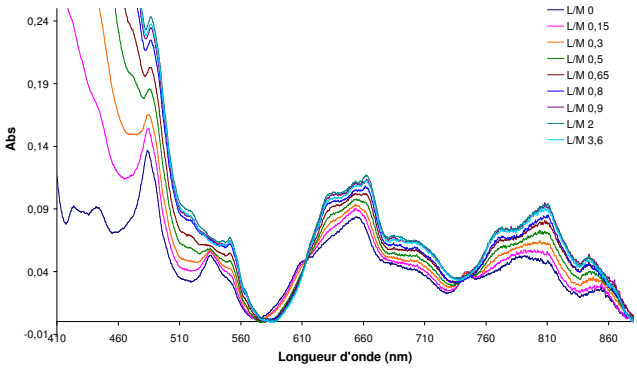


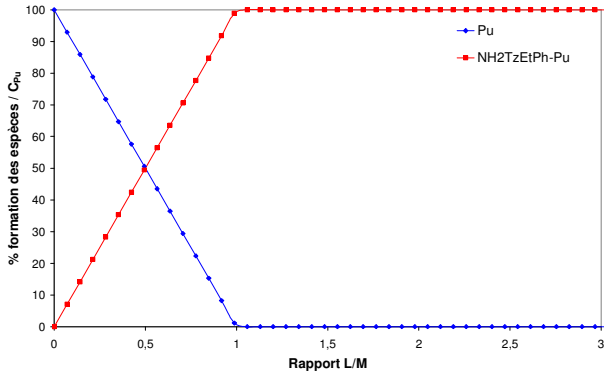


log K_{1Pu} = 7,43 ± 0,05

Complexation par **$NH_2TzEtPh$** ($[HNO_3]$ = 1,5M)

Solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9
[ligand] (mol/L)	0,0	5,83E-04	1,13E-03	1,96E-03	2,67E-03	3,29E-03	3,73E-03	8,05E-03	1,43E-02
[Pu] (mol/L)	4,04E-03	4,04E-03	4,02E-03	4,05E-03	4,03E-03	4,04E-03	4,16E-03	4,10E-03	4,00E-03
L/Pu	0,00	0,15	0,3	0,5	0,65	0,8	0,9	2	3,6

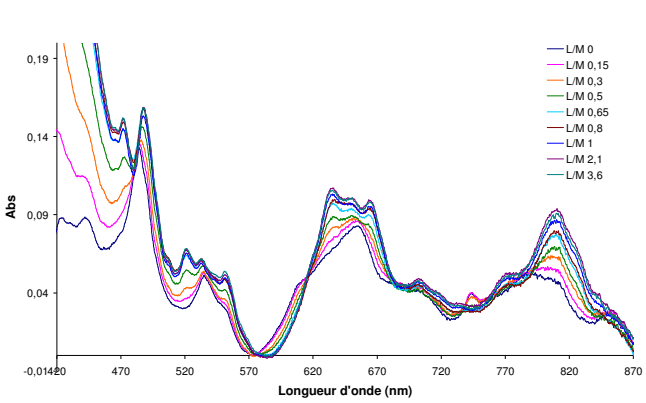


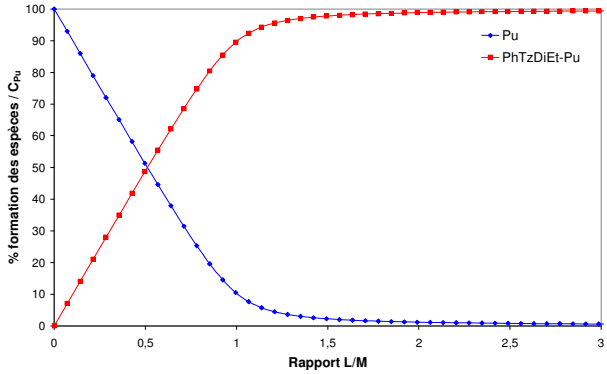


log K_{1Pu} > 10

Complexation par **PhTzDiEt** ([HNO_3] = 1,5M)

Solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9
[ligand] (mol/L)	0,0	5,54E-04	1,23E-03	2,02E-03	2,75E-03	3,27E-03	4,13E-03	8,41E-03	1,44E-02
[Pu] (mol/L)	4,01E-03	4,07E-03	4,02E-03	4,02E-03	4,12E-03	4,00E-03	3,99E-03	4,01E-03	3,96E-03
L/Pu	0,00	0,15	0,30	0,50	0,65	0,8	1	2,1	3,6

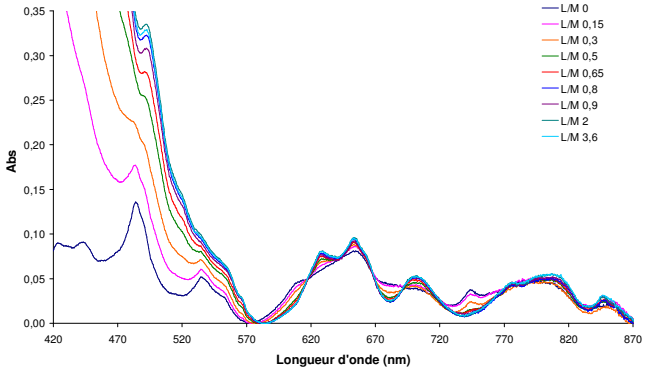


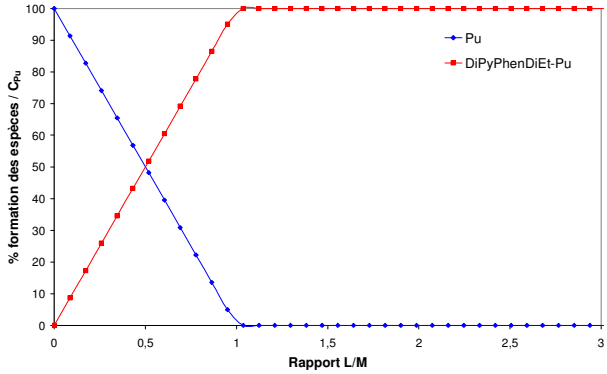


log K_{1Pu} = 4,32 ± 0,13

Complexation par **DiPyPhenDiEt** ([HNO_3] = 1,5M)

Solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9
[ligand] (mol/L)	0,00E+00	6,08E-04	1,16E-03	2,09E-03	2,70E-03	3,31E-03	4,07E-03	8,09E-03	1,75E-02
[Pu] (mol/L)	4,01E-03	4,03E-03	4,01E-03	4,32E-03	4,02E-03	4,02E-03	4,11E-03	4,13E-03	4,11E-03
L/Pu	0,00	0,15	0,3	0,5	0,65	0,8	0,9	2	3,6





log K_{1Pu} > 10

ANNEXE G: DIFFRACTION DES RAYONS X

1. Synthèse des monocristaux

Les monocristaux ont été obtenus par dissolution d'un équivalent de ligand et d'un équivalent de nitrate de cation dans 1 mL de solvant puis évaporation lente de la solution obtenue. Les conditions spécifiques utilisées pour chaque synthèse ainsi que les formules des complexes obtenus sont détaillées dans le tableau ci-dessous :

ligand	masse de ligand	cation	Solvant	formule	description du monocristal
NH_2TzDiEt	25,2 mg	Eu^{3+}	MeOH	$[Eu(\mathbf{NH_2TzDiEt})NO_3(H_2O)_2]^{2+}(^-NO_3)_2.(H_2O)_2$	Blocs incolores
NH_2TzEtPh	20,8 mg	Eu^{3+}	MeOH/DCM (1:1)	$[Eu(\mathbf{NH_2TzEtPh})(NO_3)_3](MeOH)_3.H_2O$	Prismes incolores
DiPyPhenDiEt	20,6 mg	Eu^{3+}	MeOH	-	-
DiPyPhenEtPh	5 mg	Eu^{3+}	MeOH/DCM (1:1)	$[Eu(\mathbf{DiPyPhenEtPh})(NO_3)_2]^+(^-NO_3).(MeOH)$	Blocs jaunes
NH_2TzDiEt	1,5 mg	Pu^{4+}	MeOH/H_2O (3:1) HNO_3 1,5M	$Pu(\mathbf{NH_2TzDiEt})(NO_3)_2.H_2O]^{2+}(^-NO_3)_2.(MeOH).(HNO_3)$	Prismes jaunes
NH_2TzDiEt	3,4 mg	NpO_2^+	EtOH	$[NpO_2(\mathbf{NH_2TzDiEt}).H_2O]^+(^-NO_3).(H_2O)_3.EtOH$	Baguettes orange

2. Méthode d'analyse et de résolution structurale

<u>Remarque</u> : L'analyse et la résolution structurale des monocristaux ont été effectuées au LN1 par R. Copping.

Les données ont été enregistrées sur un diffractomètre Nonius Kappa-CCD muni d'un détecteur bidimensionnel et utilisant une source monochromatique (radiation MoKα). Les cristaux ont été enrobés dans une couche protectrice d'huile « Paratone » (Hampton Research), introduits dans des capillaires en verre de Lindemann et refroidis à la température de 150(2) K, au moyen d'un cryostat à flux d'azote Oxford Cryosystems. Pour tous les cristaux, les paramètres de maille ont été déterminés à partir de dix images (balayage en φ, pas de 1 ou 2°) et affinés ensuite sur l'ensemble des réflexions. Les données ont été traitées et corrigées des effets de Lorentz-polarisation au moyen du programme HKL2000.[229] Les structures ont été résolues par méthodes directes ou par interprétation de la fonction de Patterson avec SHELXS-97, complétées par synthèse de Fourier-différence et affinées par moindres carrés sur *F*2 (matrice complète) avec SHELXL-97.[230] Les effets d'absorption ont été corrigés empiriquement au moyen du programme SCALEPACK.[231]

3. Données cristallographiques

Les résultats d'ajustement des structures ainsi que les coordonnées atomiques (x,y,z) et les facteurs d'agitation thermique équivalents sont reportés dans les tableaux suivants.

Composés	$[Eu(\mathbf{NH_2TzDiEt})NO_3(H_2O)_2]^{2+}$ $(^-NO_3)_2.(H_2O)_2$	$[Eu(\mathbf{NH_2TzEtPh})(NO_3)_3]$ $(MeOH)_3.H_2O$	$[Eu(\mathbf{DiPyPhenEtPh})(NO_3)_2]^+$ $(^-NO_3).(MeOH)$	$Pu(\mathbf{NH_2TzDiEt})(NO_3)_2.H_2O]^{2+}$ $(^-NO_3)_2.(MeOH).(HNO_3)$	$[NpO_2(\mathbf{NH_2TzDiEt}).H_2O]^+$ $(^-NO_3).(H_2O)_3.EtOH$
formule chimique	$C_{23}H_{32}EuN_{11}O_{15}$	$C_{34}H_{42}EuN_{11}O_{15}$	$C_{41}H_{36}EuN_9O_{12}$	$C_{24}H_{35}N_{13}O_{20}Pu$	$C_{25}H_{42}N_9NpO_{12}$
M (g/mol)	854,56	996,73	998,75	1064,61	897,68
Température (K)	150(2)	150(2)	150(2)	200(2)	150(2)
Longueur d'onde (Å)	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
Système, Groupe d'espace	Monoclinique, $P2_1/m$	Triclinique ; P-1	Triclinique, P-1	Triclinique, P-1	Triclinique, P-1
a (Å)	7.4453(4)	12,6912(9)	11,2269(8)	10,454(6)	11,1915(14)
b (Å)	17.3138(10)	13,6253(10)	13,4048(10)	12,400(7)	12,5491(16)
c (Å)	13.9123(8)	14,1175(10)	15,4863(18)	15,077(8)	13,0144(16)
α (Å)	90.00	61,42	105,0460(10)	76,180(4)	117,2840(10)
β (Å)	101,53	85,7530(10)	94,4670(10)	80,758(4)	91,6570(10)
γ (Å)	90,00	74,1110(10)	109,3940(10)	78,083(4)	91,7650(10)
Volume ($Å^3$)	1757,21(17)	2057,1(3)	2088,3(3)	1844,2(18)	1621,8(4)
Z, Densité calculée ($g.cm^{-3}$)	2, 1,615	2, 1,617	2, 1,588	1, 1,904	2, 1,838
Coefficient d'absorption	1,865	1,605	1,576	1,885	3,278
F(000)	860	1014	1008	1035	888
Taille du cristal (mm)	0,4*0,2*0,2	0,2*0,1*0,05	0,41*0,34*0,12	0,1*0,08*0,06	0,2*0,05*0,05
Limites en θ (°)	4,92 à 26,87	4,88 à 26,80	5,09 à 26,78	4,81 à 20,80	4,96 à 26,81
Limites h ;k ;l	-9, -21, -17	-15, -16, -17	-13, -15, -18	-9, -12, -15	-13, -14, -15
Nombres de reflexion	14751	17248	15867	9239	13039
Réflexion indépendantes	3684	7911	6913	3739	5761
Paramètres restreints	0	0	0	0	0
Nombre de variables	250	525	572	525	470
Goodness-of-fit	1,125	1,075	1,062	1,023	1,080
Indices R finaux [I>2σ(I)]	R1=0,0169, wR2=0,0427	R1=0,0304, wR2=0,0790	R1=0,0208, wR2=0,0472	R1=0,0503, wR2=0,1116	R1=0,0133, wR2=0,0312

Tableau 47: Paramètres structuraux relatifs à la résolution structurale des différents complexes synthétisés

[Eu(**NH$_2$TzDiEt**)NO$_3$(H$_2$O)$_2$]$^{2+}$(NO$_3$)$_2$.(H$_2$O)$_2$				
	x	**y**	**z**	**U(eq)**
Eu	0,427245(16)	0,7500	0,112005(8)	0,01210(5)
C1	0,0331(4)	0,7500	-0,24193(19)	0,0190(5)
C2	0,1529(2)	0,68464(10)	-0,10311(13)	0,0150(3)
C3	0,1982(2)	0,61064(10)	-0,04908(13)	0,0151(3)
C4	0,1629(3)	0,53949(11)	-0,09586(13)	0,0190(4)
C5	0,2160(3)	0,47347(11)	-0,04165(14)	0,0214(4)
C6	0,2992(3)	0,47977(11)	0,05688(14)	0,0195(4)
C7	0,3261(2)	0,55284(10)	0,09877(13)	0,0153(3)
C8	0,4251(2)	0,57243(10)	0,20195(13)	0,0162(3)
C9	0,3554(3)	0,44806(11)	0,27989(15)	0,0225(4)
C10	0,4888(3)	0,38175(13)	0,27651(17)	0,0340(5)
C11	0,5450(3)	0,55323(12)	0,37314(14)	0,0241(4)
C12	0,4273(3)	0,60336(14)	0,42531(15)	0,0327(5)
N1	0,2791(2)	0,61772(8)	0,04598(11)	0,0143(3)
N2	0,2046(3)	0,7500	-0,05186(15)	0,0142(4)
N3	0,0687(2)	0,68034(9)	-0,19603(11)	0,0184(3)
N4	0,4429(2)	0,52448(9)	0,27735(11)	0,0187(3)
N5	-0,0420(4)	0,7500	-0,33636(18)	0,0299(6)
N6	0,6592(3)	0,7500	-0,03514(17)	0,0220(5)
N7	0,0119(2)	0,09331(10)	0,69718(12)	0,0214(3)
O1	0,49453(18)	0,63910(7)	0,21304(9)	0,0201(3)
O2	0,1726(3)	0,7500	0,19052(16)	0,0278(4)
O3	0,7475(3)	0,7500	0,19972(16)	0,0265(4)
O4	0,60043(19)	0,68756(8)	-0,00387(10)	0,0230(3)
O5	0,7638(3)	0,7500	-0,09176(19)	0,0426(6)
O6	0,0175(2)	0,02576(9)	0,66834(13)	0,0379(4)
O7	0,0551(2)	0,14806(9)	0,64824(12)	0,0342(4)
O8	-0,0353(2)	0,10657(10)	0,77740(11)	0,0353(4)
O9	0,0865(3)	0,11006(11)	0,45086(13)	0,0401(4)

[Eu(**NH$_2$TzEtPh**)(NO$_3$)$_3$](MeOH)$_3$.H$_2$O				
	x	**y**	**z**	**U(eq)**
Eu	0,223959(12)	-0,011382(12)	0,249441(11)	0,02176(6)
C1	0,0004(2)	0,1600(3)	0,2833(2)	0,0216(6)
C2	-0,0245(3)	0,1905(3)	0,4402(2)	0,0285(7)
C3	-0,0312(2)	0,1946(2)	0,1685(2)	0,0223(6)
C4	0,0178(3)	0,1481(3)	0,0319(2)	0,0235(6)
C5	0,5852(3)	-0,1776(3)	0,1742(3)	0,0348(7)
C6	0,2728(3)	-0,0380(3)	0,0131(2)	0,0252(6)
C7	0,4924(3)	-0,1324(3)	0,2142(2)	0,0264(6)
C8	0,6533(3)	-0,2705(3)	0,4034(3)	0,0306(7)
C9	-0,0757(3)	0,3575(3)	0,2535(2)	0,0253(6)
C10	0,1022(3)	0,0788(3)	-0,0070(2)	0,0234(6)
C11	0,4930(3)	-0,1064(3)	0,3068(3)	0,0271(6)
C12	-0,1326(3)	0,2667(3)	0,1145(3)	0,0274(6)
C13	0,1601(3)	0,0211(3)	-0,1320(2)	0,0264(6)
C14	0,4713(3)	-0,1423(3)	0,0281(3)	0,0340(7)
C15	-0,1571(3)	0,2790(3)	0,0148(3)	0,0316(7)
C16	-0,0049(3)	0,4124(3)	0,1811(3)	0,0366(8)
C17	-0,0805(3)	0,2194(3)	-0,0279(3)	0,0290(7)
C18	0,3825(3)	-0,0963(3)	0,0718(2)	0,0261(6)
C19	0,0834(4)	0,1982(5)	0,4696(3)	0,0547(11)
C20	0,6139(3)	-0,3665(3)	0,4413(3)	0,0361(8)
C21	-0,1792(3)	0,4203(3)	0,2599(3)	0,0342(7)
C22	0,7650(3)	-0,2805(3)	0,3907(3)	0,0403(8)
C23	0,6879(4)	-0,4740(3)	0,4670(3)	0,0485(10)
C24	-0,2123(3)	0,5390(3)	0,1925(3)	0,0462(9)
C25	0,5932(4)	-0,1117(4)	0,4516(4)	0,0519(11)
C26	0,8365(3)	-0,3877(4)	0,4163(3)	0,0499(10)
C27	-0,0396(4)	0,5314(3)	0,1126(3)	0,0484(10)
C28	0,7973(4)	-0,4839(4)	0,4545(3)	0,0514(11)
C29	-0,1431(4)	0,5946(3)	0,1186(3)	0,0498(10)
C30	0,5671(6)	-0,1786(6)	0,5628(5)	0,0803(17)
C31	0,5738(3)	-0,1835(3)	0,0806(3)	0,0391(8)
C100	0,5518(11)	0,3217(12)	0,1085(11)	1,175(5)
C101	0,4712(8)	0,5078(9)	0,2080(8)	0,123(3)
C102	0,2087(8)	0,4795(8)	0,2773(8)	0,125(3)
N1	0,3920(2)	-0,0921(2)	0,1639(2)	0,0243(5)
N2	0,1962(2)	0,0167(2)	0,0558(2)	0,0240(5)
N3	0,0432(2)	0,1354(2)	0,12872(19)	0,0218(5)
N4	0,3056(2)	-0,1989(3)	0,4722(2)	0,0326(6)
N5	0,1272(2)	-0,2130(2)	0,2824(2)	0,0285(6)
N6	0,2665(2)	0,2152(2)	0,1639(2)	0,0333(6)
N7	0,2611(2)	-0,0390(2)	-0,0787(2)	0,0274(5)
N8	0,0788(2)	0,0841(2)	-0,0993(2)	0,0262(5)
N9	0,1401(2)	0,0198(2)	-0,2222(2)	0,0297(6)
N10	0,5792(2)	-0,1592(2)	0,3795(2)	0,0346(6)
N11	-0,0407(2)	0,2335(2)	0,32255(19)	0,0234(5)
O1	0,41449(18)	-0,02769(19)	0,30661(19)	0,0300(5)
O2	0,05989(18)	0,06021(18)	0,33873(16)	0,0250(4)
O3	0,2510(2)	-0,0980(2)	0,45412(18)	0,0361(5)
O4	0,3205(2)	-0,2170(2)	0,39153(18)	0,0326(5)
O5	0,3423(2)	-0,2760(3)	0,5633(2)	0,0507(7)
O6	0,0911(2)	-0,1266(2)	0,3016(2)	0,0335(5)
O7	0,2099(2)	-0,2135(3)	0,2298(2)	0,0429(6)
O8	0,0797(2)	-0,2887(2)	0,3145(2)	0,0433(6)
O9	0,22410(19)	0,1699(2)	0,25388(18)	0,0312(5)
O10	0,2818(2)	0,1606(2)	0,11001(18)	0,0329(5)
O11	0,2885(3)	0,3070(3)	0,1300(3)	0,0611(9)
O100	0,6140(4)	0,3325(4)	0,1836(4)	0,0941(13)
O101	0,4938(12)	0,5320(13)	0,2759(12)	0,285(6)
O102	0,2693(7)	0,5538(8)	0,2340(7)	0,160(3)
O103	0,7349(3)	0,1103(3)	0,3233(3)	0,0661(9)

[Eu(**DiPyPhenEtPh**)(NO$_3$)$_2$]$^{+}$(NO$_3$)$^{-}$.(MeOH)				
	x	**y**	**z**	**U(eq)**
Eu	0,456248(10)	0,154450(8)	0,282163(7)	0,01801(4)
C1	0,3750(2)	0,38292(18)	0,28668(15)	0,0224(5)
C2	0,3641(2)	0,37453(17)	0,37694(15)	0,0217(5)
C3	0,3954(2)	0,29182(18)	0,48616(14)	0,0222(5)
C4	0,4600(2)	0,22193(18)	0,51378(14)	0,0216(5)
C5	0,4641(2)	0,20362(18)	0,59817(15)	0,0253(5)
C6	0,5457(2)	0,15297(18)	0,62151(15)	0,0260(5)
C7	0,6091(2)	0,14077(17)	0,47738(14)	0,0213(5)
C8	0,4049(2)	0,30540(19)	0,14188(15)	0,0236(5)
C9	0,4024(2)	0,20158(19)	0,07620(15)	0,0231(5)
C10	0,3895(2)	0,39229(19)	0,11345(16)	0,0294(5)
C11	0,3610(2)	0,4727(2)	0,17295(17)	0,0313(5)
C12	0,3474(2)	0,46735(18)	0,26113(16)	0,0260(5)
C13	0,6231(2)	0,12398(18)	0,56179(15)	0,0243(5)
C14	0,3755(2)	0,0802(2)	-0,07303(15)	0,0290(5)
C15	0,3459(2)	-0,0087(2)	-0,03821(15)	0,0262(5)
C16	0,3522(2)	0,01436(18)	0,05541(15)	0,0225(5)
C17	0,4025(2)	0,1860(2)	-0,01624(15)	0,0283(5)
C18	0,3041(2)	0,54086(19)	0,32445(17)	0,0314(6)
C19	0,2904(2)	0,53102(19)	0,40759(17)	0,0302(5)
C20	0,6715(2)	0,10245(18)	0,39965(15)	0,0222(5)
C21	0,0629(2)	-0,1365(2)	0,02197(18)	0,0334(6)
C22	-0,0404(3)	-0,1570(2)	-0,04403(19)	0,0405(6)
C23	-0,0652(3)	-0,2396(2)	-0,12552(19)	0,0440(7)
C24	0,0106(3)	-0,3024(2)	-0,14118(18)	0,0417(7)
C25	0,1159(2)	-0,2819(2)	-0,07660(16)	0,0337(6)
C26	0,8815(2)	0,1801(2)	0,49396(16)	0,0265(5)
C27	0,9059(2)	0,2926(2)	0,50939(17)	0,0306(5)
C28	0,3207(2)	0,44808(18)	0,43722(16)	0,0256(5)
C29	0,3482(2)	0,35911(19)	0,54908(15)	0,0264(5)
C30	0,3109(2)	0,4362(2)	0,52400(16)	0,0290(5)
C31	0,9479(2)	0,1450(2)	0,55140(17)	0,0333(6)
C32	0,8395(2)	0,0467(2)	0,33831(16)	0,0324(6)
C33	0,8976(3)	0,1224(3)	0,2834(2)	0,0467(7)
C34	0,1418(2)	-0,19742(19)	0,00389(16)	0,0280(5)
C35	0,2513(3)	-0,2547(2)	0,11935(17)	0,0342(6)
C36	0,1703(3)	-0,2520(2)	0,19273(19)	0,0446(7)
C37	0,9941(2)	0,3696(2)	0,58448(18)	0,0371(6)
C38	1,0377(2)	0,2233(2)	0,62566(18)	0,0381(6)
C39	1,0603(2)	0,3348(2)	0,64179(18)	0,0385(6)
C40	0,3354(2)	-0,06807(18)	0,10733(15)	0,0227(5)
C41	0,8550(4)	0,5581(3)	0,0616(3)	0,0901(15)
N1	0,38419(17)	0,11715(15)	0,11125(12)	0,0209(4)
N2	0,40447(17)	0,30375(15)	0,22797(12)	0,0216(4)
N3	0,39880(17)	0,29686(14)	0,40146(12)	0,0206(4)
N4	0,52662(17)	0,18530(14)	0,45300(12)	0,0201(4)
N5	0,25250(19)	-0,17169(15)	0,07180(13)	0,0264(4)
N6	0,78953(18)	0,10132(16)	0,41545(12)	0,0248(4)
N7	0,19007(19)	0,03422(16)	0,29431(13)	0,0263(4)
N8	0,70806(18)	0,31106(15)	0,27566(13)	0,0262(4)
N9	0,6184(2)	0,67382(19)	0,18247(14)	0,0371(5)
O1	0,40358(15)	-0,03494(12)	0,18447(10)	0,0237(3)
O2	0,60662(15)	0,06879(12)	0,32165(10)	0,0235(3)
O3	0,64229(15)	0,23001(13)	0,20596(10)	0,0262(3)
O4	0,80991(18)	0,37881(16)	0,27402(13)	0,0499(5)
O5	0,65934(15)	0,31710(13)	0,34780(10)	0,0273(4)
O6	0,28499(15)	0,03859(13)	0,34836(10)	0,0259(3)
O7	0,21797(15)	0,08912(13)	0,23832(11)	0,0277(4)
O8	0,08027(17)	-0,02014(17)	0,29568(14)	0,0446(5)
O9	0,6734(2)	0,6525(2)	0,24301(14)	0,0623(6)
O10	0,5744(3)	0,7491(2)	0,20016(14)	0,0630(7)
O11	0,6003(2)	0,61524(16)	0,10093(12)	0,0442(5)
O12	0,7319(3)	0,4748(2)	0,03675(19)	0,0772(8)

Tableau 48 : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents ($Å^2$) pour les complexes d'europium

[Pu(**NH_2TzDiEt**)$(NO_3)_2$].$(NO_3)_2$					[NpO_2(**NH_2TzDiEt**).H_2O].NO_3				
	x	**y**	**z**	**U(eq)**		**x**	**y**	**z**	**U(eq)**
Pu	0,73283(3)	0,70712(3)	0,71898(3)	0,0256(2)	Np	0,686174(6)	0,128958(6)	0,310612(6)	0,01285(3)
C1	0,4817(11)	0,8422(9)	0,8329(8)	0,032(3)	C1	0,44699(17)	0,13426(16)	0,12283(16)	0,0152(4)
C2	0,3864(11)	1,0263(9)	0,7196(9)	0,040(3)	C2	0,34394(17)	0,10384(17)	0,05203(16)	0,0183(4)
C3	0,4838(11)	0,9322(9)	0,7441(8)	0,034(3)	C3	0,26374(17)	0,01605(18)	0,04908(17)	0,0200(4)
C4	0,4087(12)	1,0979(10)	0,6364(9)	0,042(3)	C4	0,28973(17)	-0,04061(17)	0,11527(16)	0,0180(4)
C5	0,5247(11)	1,0750(9)	0,5782(8)	0,037(3)	C5	0,39704(16)	-0,00846(16)	0,18110(15)	0,0147(4)
C6	0,6130(10)	0,9775(8)	0,6052(7)	0,025(3)	C6	0,43254(16)	-0,07383(16)	0,24691(15)	0,0145(4)
C7	0,7367(10)	0,9480(9)	0,5492(8)	0,027(3)	C7	0,55729(16)	-0,09782(16)	0,37217(15)	0,0147(4)
C8	0,8870(11)	0,9883(9)	0,4268(7)	0,028(3)	C8	0,66439(16)	-0,05839(16)	0,45318(16)	0,0151(4)
C9	0,9358(11)	0,8318(8)	0,5372(8)	0,028(3)	C9	0,69448(18)	-0,12152(17)	0,51377(17)	0,0197(4)
C10	1,0273(10)	0,7312(9)	0,5782(7)	0,030(3)	C10	0,79833(18)	-0,08580(18)	0,58326(17)	0,0211(4)
C11	1,1568(11)	0,7057(10)	0,5407(9)	0,045(3)	C11	0,86669(18)	0,01273(17)	0,59263(16)	0,0194(4)
C12	1,0502(10)	0,5665(9)	0,6927(7)	0,030(3)	C12	0,82836(16)	0,07298(16)	0,53171(16)	0,0161(4)
C13	0,9721(11)	0,4982(8)	0,7687(8)	0,031(3)	C13	0,89460(17)	0,17601(17)	0,52529(16)	0,0177(4)
C14	0,9321(12)	0,3487(10)	0,8990(9)	0,044(3)	C14	0,40043(17)	-0,22994(17)	0,28576(16)	0,0176(4)
C15	1,1625(12)	0,3893(10)	0,8522(10)	0,054(4)	C15	1,10678(19)	0,2260(2)	0,74959(19)	0,0267(5)
C16	1,2351(13)	0,2831(10)	0,8218(12)	0,067(4)	C16	0,98701(18)	0,26733(18)	0,72741(16)	0,0216(4)
C17	1,2338(12)	0,6060(11)	0,5799(9)	0,054(4)	C17	1,03116(19)	0,34719(19)	0,58853(19)	0,0262(5)
C18	0,1683(14)	0,9585(15)	0,9239(12)	0,095(6)	C18	0,9535(3)	0,4538(2)	0,6203(2)	0,0431(6)
C19	0,4099(15)	0,7512(14)	0,9840(11)	0,077(5)	C19	0,54697(17)	0,22018(16)	0,12861(15)	0,0155(4)
C20	0,5212(17)	0,7331(15)	1,0396(11)	0,085(5)	C20	0,42097(17)	0,35082(17)	0,07390(16)	0,0187(4)
C21	0,3149(15)	0,9555(11)	0,9290(11)	0,068(4)	C21	0,64295(18)	0,36944(18)	0,08771(17)	0,0207(4)
C22	0,8747(14)	0,4041(11)	0,9813(9)	0,062(4)	C22	0,6790(2)	0,4753(2)	0,2041(2)	0,0316(5)
C23	0,571(2)	0,356(2)	0,6663(16)	0,145(10)	C23	0,39091(19)	0,31788(19)	-0,05210(17)	0,0234(4)
C24	1,1793(12)	0,5347(10)	0,6552(9)	0,052(4)	C24	0,3127(2)	0,4314(2)	0,4806(2)	0,0372(6)
N1	0,5910(8)	0,9066(7)	0,6865(6)	0,028(2)	C25	0,3522(2)	0,4252(2)	0,3693(2)	0,0353(5)
N2	0,8142(8)	0,8488(7)	0,5844(6)	0,029(2)	N1	0,72888(14)	0,03646(14)	0,46076(13)	0,0150(3)
N3	0,9759(8)	0,6652(7)	0,6549(6)	0,028(2)	N2	0,53227(14)	-0,03246(13)	0,31653(13)	0,0145(3)
N4	0,7660(8)	1,0175(7)	0,4726(6)	0,030(2)	N3	0,47494(13)	0,07722(13)	0,18659(13)	0,0144(3)
N5	0,9778(9)	0,8976(7)	0,4608(7)	0,031(2)	N4	0,53410(14)	0,30220(14)	0,09148(14)	0,0166(3)
N6	0,9190(9)	1,0512(7)	0,3461(7)	0,042(3)	N5	0,97117(14)	0,25224(14)	0,60853(14)	0,0181(3)
N7	0,9738(15)	0,7397(11)	0,3313(9)	0,062(3)	N6	0,36370(14)	-0,16877(14)	0,22854(14)	0,0174(3)
N8	0,7375(18)	0,0911(11)	0,7887(14)	0,087(5)	N7	0,49677(14)	-0,19482(14)	0,36102(14)	0,0178(3)
N9	1,0215(9)	0,4158(7)	0,8334(6)	0,034(2)	N8	0,33859(17)	-0,32936(16)	0,26605(18)	0,0243(4)
N10	0,4035(9)	0,8522(7)	0,9071(7)	0,038(2)	N9	0,00768(16)	0,30784(16)	0,06535(15)	0,0273(4)
N11	0,8528(9)	0,7845(9)	0,8504(8)	0,040(3)	O1	0,75574(12)	-0,00215(12)	0,20176(11)	0,0182(3)
N12	0,6505(13)	0,6609(10)	0,5595(9)	0,063(3)	O2	0,61373(13)	0,25601(12)	0,41938(12)	0,0244(3)
N13	0,2608(11)	0,6978(10)	0,7754(7)	0,047(3)	O3	0,87626(13)	0,18440(13)	0,43447(12)	0,0244(3)
O1	0,5664(7)	0,7531(6)	0,8307(5)	0,038(2)	O4	0,84480(15)	0,26752(14)	0,28576(14)	0,0259(3)
O2	0,8481(8)	0,5230(6)	0,7682(5)	0,038(2)	O5	0,64706(12)	0,20593(12)	0,16454(12)	0,0197(3)
O3	0,8305(7)	0,8456(6)	0,7710(6)	0,038(2)	O6	0,11390(14)	0,29430(17)	0,08571(17)	0,0433(4)
O4	0,8354(8)	0,6834(7)	0,8616(6)	0,046(2)	O7	-0,07116(14)	0,22784(14)	0,04544(14)	0,0356(4)
O5	0,8893(10)	0,8203(8)	0,9064(7)	0,062(3)	O8	-0,01919(17)	0,40457(17)	0,06752(19)	0,0542(5)
O6	0,5825(9)	0,7425(7)	0,5998(6)	0,054(2)	O9	0,18997(15)	0,53888(16)	0,06169(15)	0,0301(4)
O7	0,7626(8)	0,6071(6)	0,5898(6)	0,044(2)	O10	0,08542(15)	0,21004(17)	0,26089(15)	0,0317(4)
O8	0,6059(11)	0,6317(8)	0,4965(8)	0,075(3)	O11	0,40314(16)	0,53419(13)	0,37972(13)	0,0321(4)
O9	0,5906(7)	0,5720(6)	0,7643(6)	0,049(2)	O12	0,00085(16)	0,02405(16)	0,83908(18)	0,0364(4)
O10	0,9661(11)	0,8282(9)	0,2681(8)	0,085(3)					
O11	1,0844(10)	0,6735(9)	0,3369(8)	0,078(3					
O12	0,8222(14)	0,1162(11)	0,8359(9)	0,106(4)					
O13	0,6384(14)	0,0642(11)	0,8348(10)	0,104(4)					
O14	0,7720(13)	0,0992(10)	0,7064(10)	0,094(4)					
O15	0,3104(9)	0,7784(7)	0,7252(7)	0,060(3)					
O16	0,1386(9)	0,7108(8)	0,7939(6)	0,066(3)					
O17	0,3306(8)	0,6083(7)	0,8072(6)	0,055(2)					
O18	0,6498(10)	0,3598(8)	0,7429(8)	0,076(3)					
O19	0,0000	0,5000	0,5000	0,083(4)					
O20	0,8787(10)	0,7177(9)	0,3890(9)	0,079(3)					

Tableau 49 : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents ($Å^2$) pour les complexes d'actinide

ANNEXE H: COMPLEXATION EN SOLUTION - RMN

Dans cette annexe sont représentés les spectres RMN des expériences gHMBC ^{1}H-^{15}N (corrélations ^{1}H-^{15}N longues distances (J^{2}_{NH}, J^{3}_{NH}) obtenus pour les ligands **PyPhenDiEt** et **NH_2TzDiEt** (ligand libre et ligand en présence d'acide chlorhydrique deutéré à 0,32 mol/L).

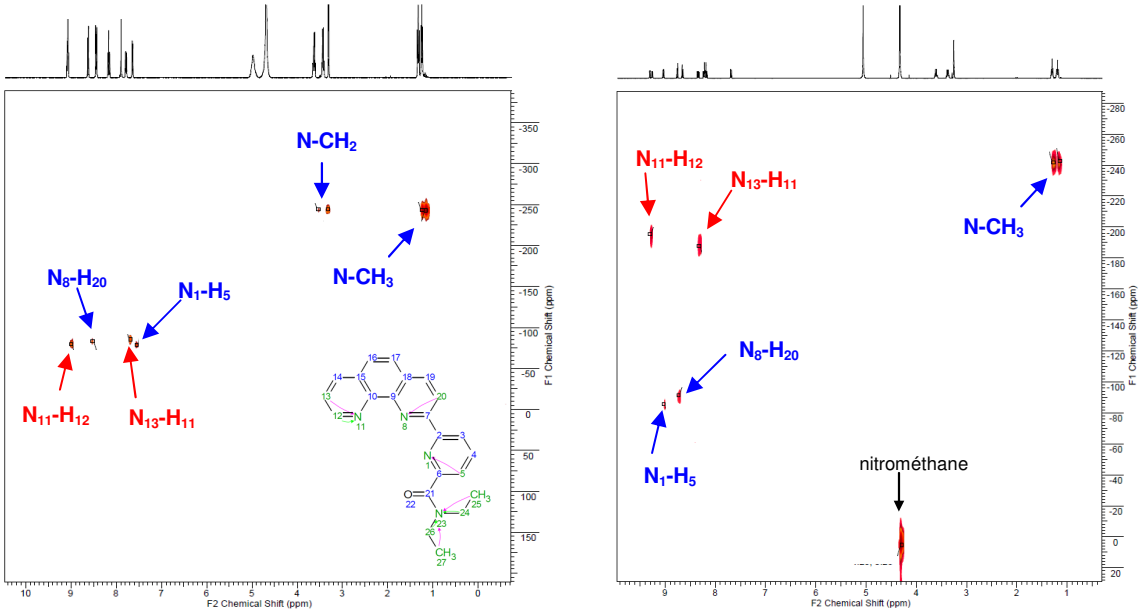
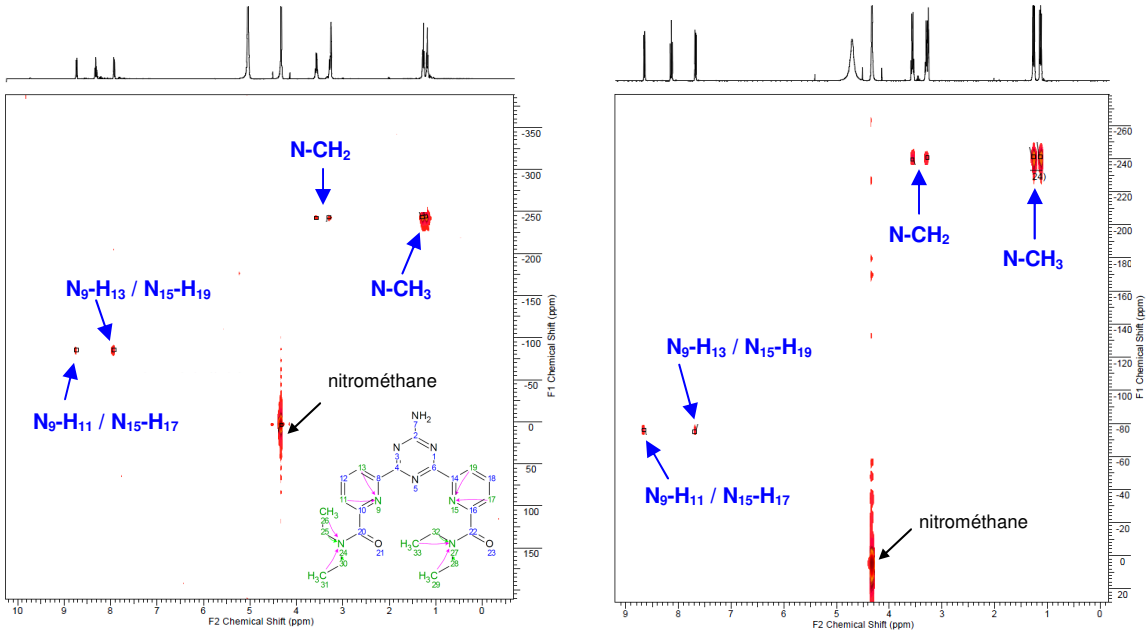


Figure 124 : Spectres de corrélation gHMBC ^{1}H-^{15}N de **PhenDiEt** en milieu neutre et en milieu acide ([DCl]=0,32M) à 25 °C dans CD_3OD/D_2O (75:25 %vol), $C_{\mathbf{PyPhenDiEt}} = 10^{-2}$ mol/L (référence = nitrométhane)



Spectres de corrélation gHMBC ^{1}H-^{15}N de **NH_2TzDiEt** en milieu neutre et en milieu acide ([DCl]=0,32M) à 25 °C dans CD_3OD/D_2O (75:25 %vol), $C_{\mathbf{NH2TzDiEt}} = 10^{-2}$ mol/L (référence = nitrométhane)

ANNEXE I: TESTS D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

1. Procédure générale

Les tests d'extraction ont été réalisés dans les conditions suivantes :

- phase aqueuse : milieu HNO_3 3M contenant les cations à extraire
- phase organique : molécule extractante dissoute à 0,01 mol/L dans le *n*-octanol
- $V_{aq}/V_{org} = 1$
- Agitation mécanique 1h à 25°C

Après centrifugation (5 min), les deux phases sont séparées pour être analysées.

Les coefficients de distribution D_M sont calculés à partir des valeurs des concentrations finales en cation dans la phase aqueuse et organique mesurées :

- par spectrométrie gamma pour les éléments ^{241}Am et ^{152}Eu
- par spectrométrie alpha pour les éléments $^{239\text{-}240}$Pu, ^{241}Am, ^{244}Cm et ^{237}Np
- par fluorescence X pour ^{238}U

Pour chaque élément, un bilan de matière (en pourcentage) est effectué selon l'équation suivante :

$$\textbf{Ecart de bilan (\%)} = \left(\left| [M]_{ini} - [M]_{aq,eq} - [M]_{org,eq} \right| / [M]_{ini} \right) \textbf{X 100}$$

Remarque : Les solutions organiques ne sont pas pré-équilibrées au préalable. L'acidité finale de la solution aqueuse est donc vérifiée par dosage acido-basique avec de la soude 0,1M

2. Résultats

Extraction des éléments ^{241}Am, ^{152}Eu, $^{239\text{-}240}$Pu, et ^{244}Cm en traces

Un test a été effectué avec une solution multiélémentaire (^{241}Am, ^{152}Eu, $^{239\text{-}240}$Pu, et ^{244}Cm en traces). Pour chaque ligand, deux essais d'extraction sont réalisés en parallèle.

- $V_{org}=V_{aq}=750$ µL (série phénanthroline) et $V_{org}=V_{aq}=900$ µL (série triazine)
- Prélèvement de 500 µL dans chaque phase après centrifugation pour une analyse sans dilution supplémentaire.

Les résultats des comptages α et γ ainsi que les valeurs des coefficients de distributions correspondants sont rassemblées dans le Tableau 50. Les valeurs indiquées sont les moyennes obtenues pour les deux essais réalisés en parallèle.

Ligand	PhenDiOct	PhenHexPh	NH_2TzDiOct	PhDiOct
$[HNO_3]_{ini}$ (mol/L)	3,05	3,05	2,96	3,02
$[HNO_3]_{eq}$ (mol/L)	2,6	2,6	2,6	2,6
$A(^{239-240}Pu)_{ini}$ (kBq/L)	13396	13396	14712	13884
$A(^{239-240}Pu)_{aq,eq}$ (kBq/L)	4127	851	9769	12217
$A(^{239-240}Pu)_{org,eq}$ (kBq/L)	8950	12595	4609	2154
écart de bilan (%)	2%	0,4%	2%	4%
D_{Pu}	**2,2 ± 0,1**	**14,8 ± 0,3**	**0,47 ± 0,01**	**0,18 ± 0,01**
$A(^{241}Am)_{ini}$ (kBq/L)	17068	17068	16951	17315
$A(^{241}Am)_{aq,eq}$ (kBq/L)	15742	6339	16760	17131
$A(^{241}Am)_{org,eq}$ (kBq/L)	2632	11082	739	711
écart de bilan (%)	8%	2%	3%	3%
D_{Am}	**0,17 ± 0,03**	**1,8 ± 0,1**	**0,043 ± 0,01**	**0,042 ± 0,01**
$A(^{244}Cm)_{ini}$ (kBq/L)	6593	6593	11328	6399
$A(^{244}Cm)_{aq,eq}$ (kBq/L)	6172	3891	11964	6797
$A(^{244}Cm)_{org,eq}$ (kBq/L)	435	2875	154	109
écart de bilan (%)	0,2%	3%	7%	8%
D_{Cm}	**0,07 ± 0,001**	**0,74 ± 0,04**	**0,013 ± 0,001**	**0,016 ± 0,001**
$A(^{152}Eu)_{ini}$ (kBq/L)	7588	7588	6080	7549
$A(^{152}Eu)_{aq,eq}$ (kBq/L)	8134	7201	6449	8077
$A(^{152}Eu)_{org,eq}$ (kBq/L)	51	655	23	28
écart de bilan (%)	8%	3%	6%	7%
D_{Eu}	**0,0063 ± 0,0005**	**0,091 ± 0,001**	**0,0035 ± 0,0002**	**0,0034 ± 0,0002**

Tableau 50 : Extraction directe de Pu(IV), Am(III), Cm(III) et Eu(III) à l'état de traces à partir de HNO_3 3M dans le *n*-octanol ([ligand]=0,01 mol/L)

Extraction de Np(V) par les phénanthrolines

Préparation de la solution de ^{237}Np(V)

Une solution de ^{237}Np(V) est préparée à partir d'une solution mère à 0,1M dans HCl 1M (purifiée et préparée par Roy Copping). La solution est diluée 170 fois dans HNO_3 3M pour obtenir la concentration désirée. Un dosage par spectrométrie α a permis de déterminer la concentration de la solution [Np] = $5{,}8.10^{-4}$ mol/L (4,78 MeV).

Tests d'extraction

Pour chaque ligand, deux essais sont réalisés en parallèle dans les conditions suivantes:

- Phase aqueuse : Np(V) à $5{,}8.10^{-4}$ mol/L dans HNO_3 3M
- $V_{org}=V_{aq}=300$ µL
- Chaque phase est analysée sans dilution par spectrométrie α après centrifugation.

Les résultats des comptages α ainsi que les valeurs des coefficients de distributions correspondants sont rassemblées dans le Tableau 51. Les valeurs indiquées sont les moyennes des deux essais réalisés en parallèle.

Ligand	PhenDiOct	PhenHexPh
$[HNO_3]_{ini}$ (mol/L)	3,05	
$[HNO_3]_{eq}$ (mol/L)	2,5	2,5
$A(^{237}Np)_{ini}$ (kBq/L)	4284	
$A(^{237}Np)_{aq,eq}$ (kBq/L)	338	233
$A(^{237}Np)_{org,eq}$ (kBq/L)	3724	3868
écart de bilan (%)	5%	4%
D_{Np}	**11,0 ± 0,5**	**16,6 ± 0,5**

Tableau 51 : Extraction de Np(V) $5{,}8.10^{-4}$ mol/L à partir de HNO_3 3M dans le *n*-octanol ([ligand]=0,01 mol/L)

Extraction de U(VI) par les phénanthrolines

Pour chaque ligand, deux essais sont réalisés en parallèle dans les conditions suivantes:

- Phase aqueuse : U(VI) à $4{,}5.10^{-3}$ mol/L dans HNO_3 3M.
- $V_{org}=V_{aq}=950$ µL.
- Prélèvement d'échantillons de 500 µL dans chaque phase après centrifugation.
- Dilution : 500 µL dans 4,5 mL de HNO_3 1M pour les phases aqueuses et 500 µL dans 4,5 mL de **DEHIBA** 1M dans le TPH pour les phases organiques (le dosage par FX est fortement dépendant de la matrice. Une méthode de dosage mise au point dans **DEHIBA** 1M dans le TPH est disponible au laboratoire. C'est pourquoi, elle a été utilisée).

Les résultats des dosages par fluorescence X ainsi que les valeurs des coefficients de distribution correspondants sont rassemblés dans le Tableau 52.

Ligand	PhenDiOct	PhenHexPh
$[HNO_3]_{ini}$ (mol/L)	2,85	
$[HNO_3]_{eq}$ (mol/L)	2,6	2,5
$A(^{238}U)_{ini}$ (mg/L)	1056	
$A(^{238}U)_{ini}$ (mol/L)	0,0044	
$A(^{238}U)_{aq,eq}$ (mg/L)	337	116
$A(^{238}U)_{org,eq}$ (mg/L)	647	<10 (bruit de fond)
écart de bilan (%)	7%	-
D_U	**1,9 ± 0,1**	***>2***

Tableau 52 : Extraction de U(VI) $4{,}4.10^{-3}$ mol/L à partir de HNO_3 3M dans le *n*-octanol ([ligand]=0,01 mol/L)